

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6024053号
(P6024053)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 2 3 C 22/12	(2006.01)	C 2 3 C	22/12
C 2 3 C 22/18	(2006.01)	C 2 3 C	22/18
C 2 3 C 22/20	(2006.01)	C 2 3 C	22/20

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-508839 (P2013-508839)	(73) 特許権者	000109657
(86) (22) 出願日	平成24年3月30日 (2012.3.30)		ディップソール株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/058561		東京都中央区八重洲2-7-12
(87) 国際公開番号	W02012/137680	(74) 代理人	100092093
(87) 国際公開日	平成24年10月11日 (2012.10.11)		弁理士 辻居 幸一
審査請求日	平成27年3月2日 (2015.3.2)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	特願2011-81758 (P2011-81758)		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成23年4月1日 (2011.4.1)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		(74) 代理人	100123777
			弁理士 市川 さつき

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3価クロム化成皮膜用仕上げ剤及び黒色3価クロム化成皮膜の仕上げ方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 3価クロム源、(2) リン酸イオン源、(3) 亜鉛イオン源、(4) 3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、(5) 尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤、並びに(6) ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項2】

ポリビニルアルコール及びその誘導体がポリビニルアルコール又はスルホン酸変性ポリビニルアルコールである、請求項1記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項3】

さらに、カビ抑制成分を含有する請求項1又は2記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項4】

リン酸イオン源がリンの酸素酸又はその塩である、請求項1～3のいずれか1項記載の仕上げ剤組成物。

【請求項5】

3価クロム源とリン酸イオン源がリン酸クロムである、請求項1～4のいずれか1項記載の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

10

20

【請求項 6】

キレート剤がモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸及びそれらの塩からなる群より選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項 7】

キレート剤がシュウ酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸及びリンゴ酸からなる群より選択される、請求項 6 記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項 8】

カビ抑制成分がイソチアゾリン系化合物である、請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

10

【請求項 9】

pH が 2.5 ~ 8 の範囲にある請求項 1 記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項 10】

さらに、アルミニウム、珪素、モリブデン、マンガン及びコバルトからなる群から選択される金属イオンを含有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項 11】

さらに、界面活性剤を含有する請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

【請求項 12】

ハロゲンイオン、硫酸イオン及びスルホン酸イオンを含有しない、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤。

20

【請求項 13】

黒色 3 価クロム化成皮膜を有する基体に対して、その黒色 3 価クロム化成皮膜に、水溶液の形態にある請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の 3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤を付着させ、次で乾燥することを特徴とする黒色 3 価クロム化成皮膜の仕上げ方法。

【請求項 14】

黒色 3 価クロム化成皮膜への仕上げ剤の付着を 10 ~ 80 で行う、請求項 13 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤、特に擦れキズ、シミが少なく、光沢及び耐食性に優れた 6 価クロムフリー耐食性皮膜形成用の仕上げ剤、これを用いる仕上げ方法及び 6 価クロムフリー耐食性皮膜を有する金属物品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、金属表面の防食方法として、亜鉛や亜鉛合金めっきを行なう方法が比較的多く使用されているが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後クロム酸処理、いわゆるクロメート処理が広範囲に採用されている。ここで行われているクロム酸処理によるクロメート皮膜の形成には、6 価クロムが主要成分として用いられている。しかしながら、近年、6 価クロムが人体や環境に悪い影響を与えることが指摘され、6 価クロムの使用を規制する動きが活発になってきている。特に、産業界において、6 価クロメートの代替技術が強く求められている。

40

このような状況下において、6 価クロムフリーであって、3 価クロム化成皮膜を形成する方法が提案されている（例えば、米国特許第 5,415,702 号、特開 2003-166074 号及び特開 2003-166075 号）。この方法により形成した 3 価クロム化成皮膜は、耐食性に優れているものの、従来の黒色の 6 価クロメートに比べ、やや光沢が不足した外観であった。そこで、より優れた光沢を得るためには、樹脂皮膜や珪酸塩被膜などを 3 価クロム化成皮膜表面に再度厚くオーバーコーティングする必要があった。しか

50

しながら、これらのオーバーコーティングを施した場合は、絶縁性や締め付け性に問題が生じる場合がある。また、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、及び3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤を含有した3価クロム化成皮膜用仕上げ剤（例えば、特開2005-23372号）で処理した場合は、絶縁性や締め付け性に問題は生じないが、この皮膜は例えば仕上げ処理における乾燥工程などにおいて、品物同士の接触により多数の擦れキズや、液溜まりなどに起因する緑シミや白シミなどのシミが発生する問題が生じる場合がある。また、仕上げ剤にカビが発生する問題が生じる場合もある。

【発明の概要】

【0003】

本発明は、絶縁性が低く、締め付け性に問題のない、優れた光沢と高耐食性を有し、かつキズとシミが少ない3価クロム化成皮膜、特に、黒色3価クロム化成皮膜を得ることができる3価クロム化成皮膜用水溶性仕上げ剤を提供することを目的とする。

10

本発明は、又、上記3価クロム化成皮膜を得るための仕上げ方法を提供することを目的とする。

本発明は、又、6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品を提供することを目的とする。

【0004】

本発明は、3価クロム化成皮膜を有する基体に対して、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びにポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物、及び/又は尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素並びにそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤を含有する仕上げ剤水溶液を付着させると、3価クロム化成皮膜上に仕上げ層が形成され、これにより上記課題を解決できるとの知見に基づいてなされたのである。

20

すなわち、本発明は、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びにポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される非イオン性の水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

30

本発明は、又、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びに尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素並びにそれらの誘導体から選ばれるシミ防止剤を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

本発明は、又、3価クロム源、リン酸イオン源、亜鉛イオン源、3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤、並びに前記非イオン性の水溶性高分子化合物、及び前記しみ防止剤を含有することを特徴とする3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

本発明は、又、3価クロム錯体、リン酸イオン、亜鉛イオン、非イオン性の水溶性高分子及び/又はシミ防止剤、並びに水含有し、水溶液の形態にあり、非イオン性の水溶性高分子化合物がポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択され、シミ防止剤が尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体から選ばれる、3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を提供する。

40

本発明は、又、黒色3価クロム化成皮膜を有する基体に対して、その黒色3価クロム化成皮膜に、水溶液の形態にある前記3価クロム化成皮膜用仕上げ剤を付着させ、次で乾燥することを特徴とする黒色3価クロム化成皮膜の仕上げ方法を提供する。

本発明は、又、金属基体、その上に設けられた黒色3価クロム化成皮膜及びその上に設けられた仕上げ層を有する6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品であって、仕上げ層が3価クロム、亜鉛及びリン元素を含有し、3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計を100重量部としたときに、3価クロムが10~40重量部、亜鉛が20~75重量部

50

、リンが3～40重量部であることを特徴とする金属物品を提供する。

【0005】

3価クロム化成皮膜の耐食性と光沢のある外観を得るためには、3価クロム化成皮膜のバリアー皮膜を、緻密かつ厚くする必要があり。しかしながら、3価クロム化成皮膜の場合、化成処理反応だけで6価クロメートに匹敵するような厚みのバリアー皮膜を形成させることは困難である。

ところが、本発明によれば、亜鉛、亜鉛合金めっき上に擦れキズ、シミ、特に液溜まりに起因する緑シミの少ない低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなく光沢、耐食性の優れた6価クロムフリー耐食性皮膜、特に黒色の3価クロム化成皮膜を形成することができるため、今後、電子機器などの種々の分野で幅広く利用されることが期待できる。

10

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる3価クロム源としては、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、リン酸クロム、酢酸クロム等の3価クロム塩等が挙げられる。また、クロム酸や重クロム酸塩等の6価クロムを、還元剤にて3価に還元して3価クロムとしてもよい。これらの3価クロム源は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、クロム濃度に換算して0.1g/L～20g/Lが好ましく、より好ましくは0.3g/L～10g/Lである。

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いるリン酸イオン源としては、リン酸、亜リン酸等のリンの酸素酸、及びそれらの塩、特にアルカリ塩等が挙げられる。これらのリン酸イオン源は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、0.3～70g/Lであるのが好ましく、より好ましくは、1～40g/Lである。

20

本発明では、3価クロム源及びリン酸イオン源として、リン酸クロムを用いることができる。ここで、リン酸クロムとしては、 $Cr(H_nPO_4)_{(3/3-n)}$ の構造式(式中、nは1～2)を有するものを用いると高温高湿下での耐久性が得られるので好ましく、特にnが1のものが最も好ましい。

【0007】

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる亜鉛イオン源としては、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛及び各種有機カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられるが、酸化亜鉛、炭酸亜鉛が好ましい。これらの亜鉛イオン源は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、亜鉛濃度に換算して0.1g/L～30g/Lが好ましく、より好ましくは0.5g/L～20g/Lである。

30

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる3価クロムと錯体を形成することができるキレート剤としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸やトリカルボン酸等の多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸(例えば、グリシン)又はそれらの塩が挙げられる。これらのうち、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸が好ましい。これらのキレート剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。その濃度は水溶液中に0.5～100g/L含有させるのが好ましく、より好ましくは1～50g/Lである。

3価クロムに対するキレート剤のモル比は、耐食性、仕上り外観(処理外観)に影響するため、0.2～2であるのが好ましい。さらに好ましくは、0.5～1である。亜鉛に対するキレート剤のモル比は、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.7～1である。

40

【0008】

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いる非イオン性の水溶性高分子化合物はポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアルキレングリコール及びその誘導体並びにセルロースエーテル及びその誘導体からなる群より選択される。

ポリビニルアルコール及びそれらの誘導体としては、ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、日本合成化学のPVA NL05、GM-13、ゴーセランL3266等が挙げられるが、これに限定されるものではない

50

。ポリビニルピロリドン及びその誘導体としては、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル・ビニルピロリドン共重合体などが挙げられる。例えば、日本触媒のK-30、K-30W、K-90等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

ポリアルキレングリコール及びその誘導体としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びそれらのエーテル誘導体等が挙げられる。例えば、日油(株)のPEG-200、PEG-1000及びPEG-4000、日油(株)のユニオールD-700及びD-2000、並びに日油(株)のユニオールTG-1000等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0009】

セルロースエーテル及びその誘導体としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルプロピルセルロース等が挙げられる。例えば、信越化学のメトロースSM・SH・SHタイプ等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

これらの非イオン性の水溶性高分子化合物は、1種あるいは2種以上を組合せて使用することができる。非イオン性の水溶性高分子化合物の濃度は、0.01g/L~50g/Lが好ましく、より好ましくは0.1g/L~10g/Lである。ただし、50g/Lを越えても性能上問題はないが、それ以上の効果も期待できない。

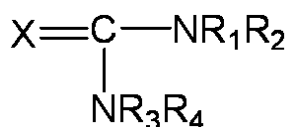
これらの非イオン性の水溶性高分子化合物の添加は、特に擦れキズの防止に寄与し、従って3価クロム化成被膜の外観の向上に加えて耐食性も向上する。本発明の3価クロム化成皮膜用仕上げ剤により、低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなく擦れキズのない光沢、耐食性の優れた6価クロムフリー耐食性化成皮膜、特に黒色の3価クロム化成皮膜を形成することができる。

【0010】

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤で用いるシミ防止剤は尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体からなる群より選択される。

尿素、チオ尿素、2酸化チオ尿素及びそれらの誘導体としては、例えば下記一般式で表される化合物などが挙げられる。

【化1】



(式中、XはO、S又はSO₂Hであり、R₁~R₄はそれぞれ独立して水素原子、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、アラルキル基又はアリール基である。)

R₁~R₄の鎖状炭化水素基としては、好ましくは炭素原子数1~8の鎖状炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数1~8のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、直鎖状ないし分岐鎖状のプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

環状炭化水素基としては、好ましくは炭素原子数3~8の環状炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数5~6の環状炭化水素基であり、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アラルキル基としては、好ましくはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。これらのフェニル基にはアルキル基等が置換していてもよい。

アリール基としては、好ましくはフェニル基、トルイル基、低級アルコキシフェニル基等が挙げられる。

R₁~R₄は、より好ましくはそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1~3のアルキル基である。

【0011】

しみ防止剤の具体例としては、例えば尿素、N-メチル尿素、N-エチル尿素、N-ブチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、フェニル尿素、ベンジル尿素、エトキシフェニル尿

10

20

30

40

50

素、チオ尿素、N - メチルチオ尿素、N - エチルチオ尿素、N , N ' - ジメチルチオ尿素、フェニルチオ尿素、ベンジルチオ尿素、エトキシフェニルチオ尿素、2 酸化チオ尿素、N - メチルチオ尿素ジオキシド、N - エチルチオ尿素ジオキシドなどが挙げられる。

これらのシミ防止剤は、1 種あるいは2 種以上を組合せて使用することができる。シミ防止剤の濃度は、0 . 0 1 g / L ~ 3 0 g / L が好ましく、より好ましくは0 . 1 g / L ~ 1 5 g / L である。

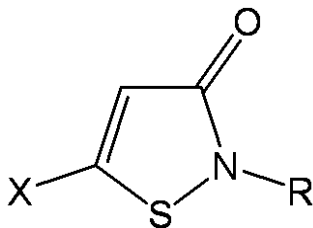
これらのシミ防止剤の添加は、特にシミの防止、とりわけに液溜まりに起因する緑シミの防止に寄与し、加えて耐食性も向上する。本発明の3 価クロム化成皮膜用仕上げ剤により、低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなくシミのない光沢、耐食性の優れた6 価クロムフリー耐食性化成皮膜、特に黒色の3 価クロム化成皮膜を形成することができる。

さらに、本発明においては、前記非イオン性の水溶性高分子化合物に加えて前記シミ防止剤を併用添加することにより、低絶縁性で、かつ締め付け性を損なうことなく擦れキズ及びシミのない光沢、耐食性の優れた6 価クロムフリー耐食性化成皮膜、特に黒色の3 価クロム化成皮膜を形成することができる。非イオン性の水溶性高分子化合物に加えてしみ防止剤を併用添加する場合、各々の添加濃度は前記添加濃度の範囲であって、また合計濃度としては、0 . 0 1 g / L ~ 5 0 g / L が好ましく、より好ましくは0 . 1 g / L ~ 1 5 g / L である。

【0012】

本発明の3 価クロム皮膜用仕上げ剤は、好ましくはさらにカビ抑制成分を含有する。上記仕上げ剤にカビ抑制成分を含有することにより、バクテリアが抑制され、カビが発生せずに長期間使用できる。カビ抑制成分としては、好ましくはイソチアゾリン系化合物である。イソチアゾリン系化合物として、好ましくは下記一般式で表わされるイソチアゾリン系化合物である。

【化2】



(式中、R は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、X は水素原子、Cl 原子又は Br 原子を表す。)

これらのカビ抑制成分は、1 種あるいは2 種以上を組合せて使用することができる。カビ抑制成分の濃度は、0 . 0 1 g / L ~ 5 0 g / L が好ましく、より好ましくは0 . 1 g / L ~ 5 g / L である。ただし、50g/L を越えても性能上問題はないが、経済上好ましくない。

【0013】

本発明の3 価クロム皮膜用仕上げ剤は、さらに水を含み、水溶液の形態にあるのがよい。この際、水溶液の pH は、2 . 5 ~ 8 にするのが好ましい。より好ましくは、3 ~ 7 であり、最も好ましくは4 ~ 6 である。この範囲に pH を調整するために、水酸化アルカリ、アンモニア水又はアミン類などのアルカリ剤を用いるのが好ましい。

本発明の3 価クロム皮膜用仕上げ剤は、さらに、得られる皮膜の耐食性を高めるためには、アルミニウム、珪素、モリブデン、マンガン及びコバルトからなる群から選ばれる金属イオンを添加するのがよい。これらの金属イオンは、1 種あるいは2 種以上を組合せて使用することができる。その濃度は、0 . 1 g / L ~ 3 0 g / L が好ましく、より好ましくは0 . 5 g / L ~ 5 g / L である。

【0014】

また、下記の界面活性剤や水溶性樹脂を本発明の3 価クロム皮膜用仕上げ剤に添加すると、仕上げた皮膜の外観の均一性とさらに光沢性を高めることができるので好ましい。

添加する界面活性剤としては、エーテル系非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。その濃度は、0.01g/L ~ 100g/Lが好ましく、より好ましくは1g/L ~ 50g/Lである。

添加する水溶性樹脂としては、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、水溶性メラミン樹脂、エマルジョン型ワックス等があげられる。その濃度は、0.01g/L ~ 100g/Lが好ましく、より好ましくは1g/L ~ 50g/Lである。尚、水溶性樹脂を添加する場合は、仕上げ剤組成物のpHを7 ~ 8にするのが好ましい。

また、本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤の液切れを促進し、乾燥シミを防止するために、シリコンを添加することもできる。その濃度は、1 ~ 1000ppmが好ましく、より好ましくは10 ~ 100ppmである。

10

【0015】

本発明の3価クロム皮膜用仕上げ剤は、好ましくはハロゲンイオン、硫酸イオン及びスルホン酸イオンを含有しない。これにより、高温高湿度で発生する白色生成物が抑制される。

【0016】

本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。これらのうち、亜鉛や亜鉛合金製のものや、表面に亜鉛や亜鉛合金めっき皮膜を形成させたものが好ましい。ここで、亜鉛や亜鉛合金めっき皮膜は、常法により容易に形成することができる。

20

例えば、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリノーシアン浴、アルカリシアン浴等のアルカリ浴のいずれかを用いて亜鉛めっき皮膜を形成するのがよい。ここでは、特に、アルカリノーシアンめっき浴(Dipsol製NZ-98浴、NZ-87浴など)を用いるが好ましい。

また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金めっき、亜鉛-ニッケル合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき等が挙げられる。亜鉛や亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、1μm以上であるのが好ましく、より好ましくは5 ~ 25μmである。

【0017】

本発明で対象とする3価クロム化成皮膜(好ましくは黒色3価クロム化成皮膜)を有する基体は、上記基体、特に亜鉛や亜鉛系合金めっき層を有する基体を、水洗した後、3価クロム化成処理を行い、3価クロム化成皮膜を形成させることにより得ることができる。

30

3価クロム化成皮膜は、米国特許第5,415,702号明細書、特開2003-166074号公報や特開2003-166075号公報などに記載の種々の3価クロム化成処理液を用いて行うことができるが、国際公開第2003/076686号に記載の黒色3価クロム化成処理液、つまり、硝酸イオンと3価クロムのモル比($\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$)が0.5未満であり、3価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色3価クロム化成処理溶液を用いるのが好ましい。

40

【0018】

例えば、亜鉛や亜鉛系合金めっき層を有する基体を3価クロム化成処理溶液に、例えば10 ~ 80、より好ましくは40 ~ 60の液温で5 ~ 600秒間浸漬して3価クロム化成処理するのが好ましく、より好ましくは30 ~ 120秒間浸漬する。

このようにして、3価クロム化成皮膜を、0.1 ~ 0.3μm程度の厚みで亜鉛や亜鉛系合金めっき層上に設けるのがよい。

本発明では、3価クロム化成皮膜、特に黒色3価クロム化成皮膜を有する基体を、水洗した後又は水洗することなしに、その3価クロム化成皮膜に、水溶液の形態にある本発明

50

の仕上げ剤組成物に接触させ（好ましくは、仕上げ剤組成物に浸漬し）、仕上げ剤組成物を付着させ、次いで乾燥、好ましくは水洗なしに脱水乾燥して、3価クロム化成皮膜上に仕上げ層を形成させることができる。

【0019】

接触温度（好ましくは、浸漬温度）は、10～80 が好ましく、より好ましくは45～55 である。

接触時間（好ましくは、浸漬時間）は、3～30秒が好ましく、より好ましくは3～5秒である。

乾燥温度は、50～200 が好ましく、より好ましくは80～120 である。

乾燥時間は、5分～60分が好ましく、より好ましくは10分～20分である。

この仕上げ処理により、3価クロム化成皮膜上に、3価クロム、亜鉛及びリン元素を含有し、例えば3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計を100重量部としたときに、3価クロムが10～40重量部、亜鉛が20～75重量部、リンが3～40重量部である仕上げ層を設けることができる。3価クロム/亜鉛/リンの最適の重量比は、(20～25)/(60～50)/(20～25)である。ここで、仕上げ層中の3価クロム、亜鉛及びリン元素の合計が30～75重量%であるのが好ましい。

尚、仕上げ層の厚みは、任意とすることができるが、0.05～0.3 μm程度であるのが好ましい。

【0020】

また、潤滑性付与などの目的によっては、本発明の3価クロム化成皮膜上にさらにオーバーコート処理を施すこともできる。オーバーコートは、珪酸塩、リン酸塩等の無機皮膜は勿論の事、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の有機皮膜や、シリコンオイル、ワックス、防錆油なども有効である。

本発明では、金属基体、その上に設けられた3価クロム化成皮膜、及びその上に設けられた上記仕上げ層を有する6価クロムフリーの耐食性皮膜を有する金属物品を提供する。この金属物品は、ねじやボルトなどの金属部材や自動車用部品などの金属製品として好適に用いることができる。

次に本発明を実施例により詳細に説明する。

【実施例】

【0021】

(実施例1)

Dipsol製 NZ-87浴を使用し、M8のボルトにジンケート亜鉛めっきを厚さ8 μm施したものを、黒色3価クロム化成処理剤ディップソール(株)製 ZTB-447S123C3タイプ(ZTB-447S1:50 mL/L、ZTB-447S2:20 mL/L及びZTB-447S3:7 mL/L)で処理(30 で40秒間)後、表1に示す仕上げ剤に50 で5秒間浸漬し、遠心脱水した後、120 で乾燥した。

【0022】

10

20

30

【表 1】

表 1

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr ³⁺ (g/L)	5	5	10	5	5	5	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	10	20	10	5	10	10	20	10	10
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	15	30	30	15	15	12	30	15	15
シュウ酸 (g/L)					15				24	
マロン酸 (g/L)					15			24		
クエン酸 (g/L)	25	25	50	25		25	25			25
PVA NL05 (g/L)	0.5				0.5	0.5				
PVA GM14 (g/L)				0.5				0.5	0.5	0.5
ゴーゼラン L3266 (g/L)			0.5				0.5			
尿素 (g/L)			5		5			5		
チオ尿素 (g/L)		5					5			5
二酸化チオ 尿素 (g/L)				5		5			5	
イソチアゾ リン (g/L)			0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
追加金属 イオン					Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺ Si ⁴⁺	Co ²⁺ Al ³⁺	Co ²⁺	
その他の 添加剤					界面活性 剤				シリコー ン	アクリル 樹脂
処理液のpH	3.0	5.0	4.0	5.0	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0	7.5

表中、Cr³⁺はリン酸クロムを使用した。Zn²⁺は酸化亜鉛を使用した。イソチアゾリンはChemicea社製ZONEN-Cを使用した。Si⁴⁺はコロイダルシリカを使用した。Co²⁺は炭酸コバルト(No. 5、6、7及び8)又は硝酸コバルト(No. 9)を使用した。Al³⁺はリン酸アルミニウムを使用した。追加金属イオンの濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ(No. 1、3、5、6、7及び10)又はアンモニア水(No. 2、4、8及び9)で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」(三洋化成株式会社製)を20g/L、シリコーンは、東レ・ダウコーニング(株)製L-720を10ppm、アクリル樹脂は、日本触媒社製アクアリックLシリーズDLを30g/L使用した。残部は水である。

【0023】

(実施例2)

M8のボルトに鉄合金めっき(Fe:0.5重量%)を厚さ8μm施したものを、黒色3価クロム化成処理剤(ディップソール(株)製ZTB-447A(200mL/L)及びZTB-447K(8mL/L))で処理(50で60秒間)後、表2に示す仕上げ剤に50で5秒間浸漬し、遠心脱水した後、120で乾燥した。

【0024】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

No.	1	2	3	4
Cr ³⁺ (g/L)	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	20	10	5
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	30	30	15
シュウ酸 (g/L)				15
マロン酸 (g/L)				15
クエン酸 (g/L)	25	50	25	
PVA NL05 (g/L)	0.5		0.5	0.5
PVA GM14 (g/L)				
ゴーセラ L3266 (g/L)		0.5		
尿素 (g/L)	5		5	
チオ尿素 (g/L)		5		5
二酸化チオ 尿素 (g/L)				
イソチアゾ リン (g/L)		0.25	0.25	0.25
追加金属 イオン				Co ²⁺
その他の 添加剤				界面活性剤
処理液のpH	4.0	4.0	4.0	4.0

表中、Cr³⁺はリン酸クロムを使用した。Zn²⁺は酸化亜鉛を使用した。イソチアゾリンはChemicea社製ZONEN-Cを使用した。Co²⁺は硝酸コバルトを使用した。追加金属イオンの濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ(No. 1、2及び4)又はアンモニア水(No. 3)で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」(三洋化成株式会社製)を20g/L使用した。残部は水である。

【0025】

(実施例3)

M8のボルトに亜鉛ニッケル合金めっき(Ni:15重量%)を厚さ8μm施したものを、黒色3価クロム化成処理剤ディップソール(株)製IZB-256(IZB-256AY:150mL/L及びIZB-256BY:50mL/L)で処理(25℃で45秒間)後、表3に示す仕上げ剤に50℃で5秒間浸漬し、遠心脱水した後、120℃で乾燥した。

【0026】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

No.	1	2	3	4
Cr ³⁺ (g/L)	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	20	10	5
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	30	30	15
シュウ酸 (g/L)				15
マロン酸 (g/L)				15
クエン酸 (g/L)	25	50	25	
PVA NL05 (g/L)	0.5		0.5	0.5
PVA GM14 (g/L)				
ゴーセラ L3266 (g/L)		0.5		
尿素 (g/L)	5		5	
チオ尿素 (g/L)		5		5
二酸化チオ 尿素 (g/L)				
イソチアゾ リン (g/L)		0.25	0.25	0.25
追加金属 イオン				Co ²⁺
その他の 添加剤				界面活性剤
処理液のpH	4.0	4.0	4.0	5.0

表中、Cr³⁺はリン酸クロムを使用した。Zn²⁺は酸化亜鉛を使用した。イソチアゾリンはChemicea社製ZONEN-Cを使用した。Co²⁺は硝酸コバルトを使用した。追加金属イオンの濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ(No. 1、2及び4)又はアンモニア水(No. 3)で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」(三洋化成株式会社製)を20g/L使用した。残部は水である。

【0027】

(比較例1)

比較例としてM8のボルトに、実施例1と同様に亜鉛めっきを厚さ8μm施したものに、黒色6価クロメート処理(25で60秒間)を行った。

黒色6価クロメートはディップソール(株)製ZB-535A(200ml/L)及びZB-クロ50B(10ml/L)を使用した。

【0028】

(比較例2)

比較例としてM8のボルトに8μm亜鉛めっきを施したものに、黒色3価クロメート処理を行った後、実施例1のNo. 1~No. 4の仕上げ剤からポリビニルアルコール、シミ防止剤及びカビ防止成分を抜いた表4記載の仕上げ剤で仕上げ処理を行った。黒色3価

10

20

30

40

50

クロム化成処理はディップソール(株)製ZTB-447A(200ml/l)及びZTB-447K(8ml/l)を使用した(処理条件は、50で60秒間)。

【0029】

【表4】

表4

No.	1	2	3	4
Cr ³⁺ (g/L)	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	20	10	5
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	30	30	15
シュウ酸 (g/L)				15
マロン酸 (g/L)				15
クエン酸 (g/L)	25	50	25	
PVA NL05 (g/L)				
PVA GM14 (g/L)				
ゴーセラ L3266 (g/L)				
尿素 (g/L)				
チオ尿素 (g/L)				
二酸化チオ 尿素 (g/L)				
イソチアゾ リン (g/L)				
追加金属 イオン				Co ²⁺
その他の 添加剤				界面活性剤
処理液のpH	4.0	4.0	4.0	5.0

表中、Cr³⁺はリン酸クロムを使用した。Zn²⁺は酸化亜鉛を使用した。Co²⁺は炭酸コバルトを使用した。金属イオン濃度は1g/Lとした。pHは苛性ソーダ(No.1、2及び4)又はアンモニア水(No.3)で調整した。界面活性剤は、エーテル系非イオン界面活性剤「セドランFF200」(三洋化成株式会社製)を20g/L使用した。残部は水である。

【0030】

実施例1~3並びに比較例1及び2で得られた化成処理皮膜の処理外観、塩水噴霧試験の結果及び室温放置1ヶ月の仕上げ剤のカビ発生状況をまとめて表5に示す。

表5に示されるように、ポリビニルアルコールを含んだ実施例1のNo.1及び3~10の皮膜は、ポリビニルアルコールを含まない比較例2のNo.1、3及び4の皮膜と比較し、キズの少ない光沢外観が得られ、耐食性も良好であった。実施例2及び3のNo.1~4も、キズ及び溜まりシミの少ない光沢外観が得られ、耐食性はさらに優れていた。

室温放置1ヶ月の仕上げ剤のカビ発生状況は、カビ防止成分を含まない比較例2のNo.1~No.4は、全てカビが発生したが、カビ防止成分を含有した実施例1のNo.3~

10

20

30

40

50

10、実施例2及び3のNo2～4では全く発生は認められなかった。

【0031】

【表5】

表5

No.	耐食性 塩水噴霧試験 (白錆発生時間) (Hrs)	室温放置1ヶ月 カビ発生状況	処理外観
実施例1-1	168	発生有り	擦れキズなし、シミ有り光沢黒
実施例1-2	144	発生有り	擦れキズあり、シミなし光沢黒
実施例1-3	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-4	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-5	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-6	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-7	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-8	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-9	168	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例1-10	168	発生有り	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例2-1	192	発生有り	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例2-2	192	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例2-3	192	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例2-4	192	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例3-1	240	発生有り	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例3-2	240	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例3-3	240	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
実施例3-4	240	発生無し	擦れキズなし、シミなし光沢黒
比較例1	96	発生無し	擦れキズなし、光沢黒
比較例2-1	120	発生有り	擦れキズ有り、シミ有り光沢黒
比較例2-2	120	発生有り	擦れキズ有り、シミ有り光沢黒
比較例2-3	120	発生有り	擦れキズ有り、シミ有り光沢黒
比較例2-4	120	発生有り	擦れキズ有り、シミ有り光沢黒

【0032】

(耐蝕性試験方法)

JIS Z 2371に従う塩水噴霧試験を行い、白錆発生までの時間で評価した。

(かび発生試験・評価方法)

仕上げ剤を室温で1か月自然放置し、カビの発生を目視で<発生あり、なし>と判定した。

(処理外観評価方法)

(擦れキズ試験・評価方法)

実施例1～3並びに比較例1及び2と同様に処理したM10×60mmフランジボルト70本を1m上空から3回落下させ、擦りキズを目視で<擦りキズあり、なし>と判定した。

(シミ試験・評価方法)

10

20

30

40

50

頭部に凹みのあるボルトに3価黒色化成処理まで施した後、頭部に仕上げ液を滴下し、液溜まりをつくり、そのまま80℃で10分間乾燥し、シミの発生を目視で<シミあり、なし>と判定した。

(光沢試験・評価方法)

処理品の外観色と光沢を目視で、例えば光沢のある黒色を光沢黒と判定した。

フロントページの続き

- (72)発明者 井上 学
千葉県流山市西初石5 - 59 - 1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内
- (72)発明者 小池 卓
千葉県流山市西初石5 - 59 - 1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内
- (72)発明者 樫尾 竜太
千葉県流山市西初石5 - 59 - 1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開2005 - 023372 (JP, A)
国際公開第2009 / 145183 (WO, A1)
特開2007 - 268387 (JP, A)
特開2004 - 093784 (JP, A)
特開2001 - 009362 (JP, A)
特開2003 - 166074 (JP, A)
国際公開第2011 / 000969 (WO, A1)
特開昭52 - 065139 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22 / 00 - 22 / 86