

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-120469
(P2005-120469A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/34	C 2 3 C 22/34	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/14	B 0 5 D 7/14	4 J 0 3 8
B 0 5 D 7/24	B 0 5 D 7/24	3 0 1 F
C 0 9 D 5/02	C 0 9 D 5/02	4 K 0 2 6
C 0 9 D 5/08	C 0 9 D 5/08	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-273500 (P2004-273500)	(71) 出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成16年9月21日(2004.9.21)	(74) 代理人	100091856 弁理士 坂口 昇造
(31) 優先権主張番号	特願2003-334602 (P2003-334602)	(72) 発明者	中村 充 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日 本パーカライジング株式会社内
(32) 優先日	平成15年9月26日(2003.9.26)	(72) 発明者	河上 克之 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日 本パーカライジング株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	和田 泰幸 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日 本パーカライジング株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 金属材料表面処理用組成物および表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 金属材料の表面に耐食性、耐指紋性、耐黒変性、塗料密着性などに優れた皮膜を形成し得る表面処理用組成物および表面処理方法の提供

【解決手段】 水性媒体と、下記成分：

(A) Mnイオン、Coイオン、Znイオン、Mgイオン、Niイオン、Tiイオン、VイオンおよびZrイオンから選ばれる金属イオン、

(B) 少なくとも4個のフッ素原子と、Ti、Zr、Si、Hf、AlおよびBから選ばれる元素を有するフルオロ酸、

(C) 活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基およびメタクリロキシ基から選ばれる反応性官能基を有するシランカップリング剤、および

(D) カチオン性もしくはノニオン性の、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂から選ばれる樹脂を樹脂成分とする水系エマルジョン樹脂

とを含有する金属材料表面処理用組成物、およびそれを用いる金属材料の表面処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性媒体と、この水性媒体中に溶解もしくは分散された下記成分：

(A) マンガンイオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、ニッケルイオン、チタンイオン、バナジウムイオンおよびジルコニウムイオンよりなる群から選ばれる 2 個以上の金属イオン、

(B) 少なくとも 4 個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ハフニウム、アルミニウムおよびホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 個の元素を有するフルオロ酸、

(C) 活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基およびメタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 個の反応性官能基を有するシランカップリング剤、および

(D) カチオン性もしくはアニオン性の、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂よりなる群から選ばれる樹脂を樹脂成分とする水系エマルジョン樹脂

とを含有する金属材料表面処理用組成物。

【請求項 2】

前記金属イオン (A) を、金属材料表面処理用組成物の成分 (A) ~ (D) の全固形分に対して 0.01 ~ 10 質量% 含有する請求項 1 記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 3】

前記フルオロ酸 (B) を金属材料表面処理用組成物の成分 (A) ~ (D) の全固形分に対して 0.1 ~ 15 質量% 含有する請求項 1 または 2 記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 4】

前記シランカップリング剤 (C) と前記水系エマルジョン樹脂 (D) との固形分質量比 (C) : (D) が 1 : 100 ~ 10 : 1 である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 5】

前記シランカップリング剤 (C) が (a) 少なくとも 1 個の活性水素含有アミノ基を有する少なくとも 1 種の第 1 のシランカップリング剤と、(b) 少なくとも 1 個のエポキシ基を有する少なくとも 1 種の第 2 のシランカップリング剤からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 6】

前記第 1 のシランカップリング剤 (a) に含まれる活性水素含有アミノ基と、前記第 2 のシランカップリング剤 (b) に含まれるエポキシ基との当量比が 3 : 1 ~ 1 : 3 である請求項 5 記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 7】

前記第 1 のシランカップリング剤 (a) と前記第 2 のシランカップリング剤 (b) の合計量と、前記水系エマルジョン樹脂 (D) との固形分質量比 [(a) + (b)] : (D) が 1 : 100 ~ 10 : 1 である請求項 5 または 6 記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 8】

金属材料が鉄板、亜鉛含有金属めっき鋼板、スズめっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板またはアルミニウム合金板である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属材料表面処理用組成物。

【請求項 9】

pH 2.0 ~ 6.5 に調整され、必要に応じ水性媒体で希釈された、作業用組成物としての請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の金属材料表面処理用組成物を金属材料表面に塗布し、乾燥させて 0.01 ~ 5.0 g/m² の乾燥質量を有する皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属材料の表面に高い耐食性を付与することができると共に、耐指紋性、耐黒変性、塗料密着性などに優れた皮膜を形成することができる表面処理用組成物および表面処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

亜鉛含有金属めっき鋼板、アルミニウム板等の金属材料は、自動車、建材並びに家電関係の広い分野に使用されている。しかし、これらの金属材料に用いられる亜鉛やアルミニウムは、大気中で腐食していわゆる白錆と言われる腐食生成物を生成させ、これが金属材料の外観を低下させ、更に塗料密着性にも悪影響を及ぼすという欠点を有している。

【0003】

そこで耐食性および塗料密着性を改善するために、金属材料の表面にクロム酸、重クロム酸またはその塩類を主成分として含む処理液によりクロメート処理を施すことが一般に行われている。

しかしながら、金属材料表面を処理するのに使用されるクロメート処理液中の6価クロムには、人体に直接的な悪い影響を及ぼす欠点があるため、近年の環境保全に対する意識の高まりの中、クロメート処理は敬遠されがちである。また、6価クロムを含む排水には、水質汚濁防止法に規定されている特別な処理を施す必要があり、これが全体的としてかなりのコストアップの原因になっている。また、クロメート処理を施した金属材料は、それがクロム含有の産業廃棄物となった時に、リサイクルができないという大きな欠点を有し、このことは社会的に問題になっている。

【0004】

一方、クロメート処理以外の金属材料表面処理方法としては、多価フェノールカルボン酸であるタンニン酸を含有する表面処理用組成物による処理が良く知られている。タンニン酸の水溶液によって金属材料を処理すると、タンニン酸と金属材料との反応によって形成される保護皮膜が、腐食物質の侵入に対しバリアーとなるので、耐食性が向上すると考えられている。

ところが、近年、製品の高品質化に伴い、皮膜自体の高耐食性が要求されており、そのため、タンニン酸単独若しくは無機成分を併用して得られる皮膜は耐食性が不十分であるので、現状における実用化は不可能である。

【0005】

そこで、耐食性を向上させる処理方法として、特許文献1に、水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性のアルキド樹脂およびまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなるシリカ複合体の水溶液を金属表面に塗布する方法が開示されている（特許文献1の特許請求の範囲参照）。

また、ヒドロキシピロンもしくはその誘導体を溶解した水溶液、またはかかる水溶液に水溶性高分子化合物を添加した水溶液を金属表面に塗布乾燥し、防錆皮膜を形成させる、金属の表面処理方法が、特許文献2に、開示されている（特許文献2の特許請求の範囲参照）。

さらにヒドロキシスチレン系の水溶性または自己水分散性高分子からなる金属表面処理用添加剤、およびかかる水溶性または自己水分散性高分子とTi、Zr、Hf、Zn、Ni、Co、Cr、Mn、Al、CaおよびMgから選ばれる金属イオンとを必須成分として含有する金属表面処理用水溶液が、特許文献3に、開示されている（特許文献3の特許請求の範囲参照）。かかる金属表面処理用添加剤および金属表面処理用水溶液はクロメート処理およびノンクロメート処理に用いられ、いずれの場合にも耐食性および塗料密着性が向上するとされている（特許文献3の産業上の利用分野および実施例参照）。

しかしながら、上記のいずれの方法も、クロメート皮膜に代替できるような高い耐食性を付与する皮膜を形成し得るものではない。

10

20

30

40

50

【0006】

このような問題点の解決方法として、本出願人は、特許文献4で、水性媒体と、(A)特定の2価以上の金属イオン、(B)特定のフルオロ酸、リン酸および酢酸から選ばれる酸成分、(C)特定の反応性官能基を有するシランカップリング剤および(D)特定の水溶性重合体とを含有する金属材料用表面処理組成物(特許文献4の特許請求の範囲参照)を提案し、特許文献5で、(A)特定の水溶性樹脂もしくは水系エマルジョン樹脂と(B)特定の樹脂化合物と(C)特定の金属化合物とを含有し、任意成分として(D)特定の酸および/または(E)シランカップリング剤を含有していてもよい金属表面処理剤(特許文献5の特許請求の範囲参照)を提案した。

これらの金属表面処理組成物を用いる場合には、耐食性は概ね大幅に向上するが、耐黒変性については未だ十分とは言えなかった。

10

【0007】

従って、現状においても耐食性に優れた金属材料用のノンクロム系表面処理剤および処理方法の開発が強く要望されているのである。

【特許文献1】特開昭53-121034号公報

【特許文献2】特開昭54-56037号公報

【特許文献3】特開平1-177380号公報

【特許文献4】特開平11-106945号公報

【特許文献5】特開2003-13252号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、従来技術の有する前記問題点を解決して、耐食性に優れた皮膜を金属材料表面に形成することができ、さらに耐指紋性、耐黒変性および塗料密着性に優れたノンクロム系の金属材料表面処理用組成物およびそれを用いる金属材料の表面処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らはこれらの従来技術の抱える問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の2価以上の金属イオンと、特定のフルオロ酸と、特定のシランカップリング剤と、特定の水系エマルジョン樹脂とを含む水性表面処理用組成物を用いて金属材料の表面を処理することにより、耐食性に優れた皮膜が形成できると共に、耐指紋性、耐黒変性および塗料密着性に優れた皮膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0010】

すなわち、本発明は、水性媒体と、この水性媒体に溶解もしくは分散された下記成分：
(A)マンガンイオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、ニッケルイオン、チタンイオン、バナジウムイオンおよびジルコニウムイオンよりなる群から選ばれる2価以上の金属イオン、

(B)少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ハフニウム、アルミニウムおよびホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも1個の元素を有するフルオロ酸、

40

(C)活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基およびメタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個の反応性官能基を有するシランカップリング剤、および

(D)カチオン性もしくはアニオン性の、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂よりなる群から選ばれる樹脂を樹脂成分とする水系エマルジョン樹脂

とを含有する金属材料表面処理用組成物に関する。

【0011】

本発明はまた、pH2.0~6.5に調整され、必要に応じ水性媒体で希釈された、作

50

業用組成物としての上記金属材料表面処理用組成物を金属材料表面に塗布し、乾燥させて $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の乾燥質量を有する皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の表面処理方法に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のクロムを含まない金属材料表面処理用組成物および金属材料の表面処理方法を用いることにより、金属材料の表面に耐食性をはじめ、耐指紋性、耐黒変性、塗料密着性などにも優れた皮膜を形成させることができる。かかる本発明は、環境保全やリサイクル性などの社会問題に対する対策案としても、極めて有効で実用上の価値が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の金属材料表面処理用組成物は、特定の2価以上の金属イオン(A)と、特定のフルオロ酸(B)と、特定の反応性官能基を有するシランカップリング剤(C)と、カチオン性もしくはアニオン性の、特定の樹脂を樹脂成分とする水系エマルジョン樹脂(D)とが水性媒体中に溶解もしくは分散されている溶液もしくは分散液である。

【0014】

本発明に用いられる2価以上の金属イオン(A)は、マンガンイオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、ニッケルイオン、チタンイオン、バナジウムイオンおよびジルコニウムイオンよりなる群から選ばれる2価以上の金属イオンである。かかる金属イオンは1種からなっても2種以上からなってもよい。上記以外の金属イオンでは、高い耐食性は得られない。上記金属イオンの供給源は特に限定されず、例えば炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、フッ化物、酸化物、金属等が挙げられる。具体的には、炭酸塩としては炭酸マンガン(II)、炭酸コバルト(II)、塩基性炭酸コバルト(II)、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ヒドロキシ炭酸マグネシウム、炭酸ニッケル(II)、塩基性炭酸ニッケル(II)、酸性炭酸ニッケル(II)、塩基性炭酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウムなど、リン酸塩としてはリン酸マンガン(II)、リン酸マンガン(III)、リン酸コバルト(II)、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸ニッケル(II)、ピロリン酸ニッケル、オキシリン酸ジルコニウム、ピロリン酸ジルコニウム、リン酸二水素ジルコニウムなど、硝酸塩としては硝酸マンガン(II)、硝酸コバルト(II)、塩基性硝酸コバルト(II)、硝酸コバルト(III)、硝酸亜鉛、硝酸マグネシウム、硝酸ニッケル(II)、塩基性硝酸ニッケル、硝酸チタン、硝酸ジルコニウムなど、硫酸塩としては硫酸マンガン(II)、硫酸マンガン(III)、硫酸マンガン(V)、硫酸コバルト(II)、硫酸コバルト(III)、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸ニッケル(II)、硫酸チタン(III)、硫酸チタン(V)、硫酸バナジウム(II)、硫酸バナジウム(III)、硫酸ジルコニウム(V)など、酢酸塩としては酢酸マンガン(II)、酢酸マンガン(III)、酢酸コバルト(II)、酢酸コバルト(III)、酢酸亜鉛、塩基性酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、硫酸ニッケル(II)、硫酸ニッケル(III)など、フッ化物としてはフッ化マンガン(II)、フッ化マンガン(III)、フッ化コバルト(II)、フッ化コバルト(III)、フッ化亜鉛、フッ化マグネシウム、フッ化ニッケル(II)、フッ化チタン(III)、フッ化チタン(V)、フッ化バナジウム(III)、フッ化バナジウム(V)、フッ化バナジウム(V)、フッ化ジルコニウムなど、酸化物としては酸化マンガン(II)、四酸化三マンガン、酸化マンガン(III)、酸化マンガン(V)、三酸化マンガン、酸化コバルト(II)、酸化コバルト(III)、四酸化三コバルト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ニッケル(II)、四酸化三ニッケル、酸化ニッケル(III)、酸化チタン(V)、酸化バナジウム(II)、酸化バナジウム(III)、酸化バナジウム(V)、酸化バナジウム(V)、酸化ジルコニウムなど、金属としては金属マンガン、金属コバルト、金属亜鉛、金属マグネシウム、金属ニッケル、金属チタン、金属バナジウムおよび金属ジルコニウムが挙げられる。これらは無水物であっても存在する場合の水和物であってもよい。

10

20

30

40

50

【0015】

また、本発明の表面処理用組成物中の2価以上の金属イオン(A)の含量(固形分含量)は、表面処理用組成物の成分(A)~(D)の全固形分に対して0.01~10質量%であることが好ましく、0.1~5質量%であることがより好ましい。この含量が0.01質量%未満である場合、得られる皮膜の成膜性が十分でなく、耐食性が低下することがある。また、カチオン成分が10質量%を超えると、表面処理用組成物の安定性が低下する傾向になる。

【0016】

本発明の表面処理用組成物中のフルオロ酸(B)は、少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ハフニウム、アルミニウムおよびホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも1個の元素を有するフルオロ酸である。かかるフルオロ酸は1種からなっているとしても2種以上からなっているともよい。

かかるフルオロ酸の具体例としてはヘキサフルオロチタン酸(H_2TiF_6)、ヘキサフルオロジルコニウム酸(H_2ZrF_6)、ヘキサフルオロケイ酸(H_2SiF_6)、ヘキサフルオロハフニウム酸(H_2HfF_6)、ヘキサフルオロアルミニウム酸(H_3AlF_6)、テトラフルオロホウ酸(HF_4)等が挙げられる。

【0017】

該表面処理用組成物中のフルオロ酸(B)の含量(固形分含量)は成分(A)~(D)の全固形分に対して0.1~15質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましい。このフルオロ酸によって表面処理用組成物のpHを2.0~6.5に調整することが好ましい。フルオロ酸が成分(A)~(D)の全固形分に対して0.1質量%未満の場合、pHを上記範囲内に調整できず、その結果、成膜性が悪くなって耐食性が低下する傾向になる。また、フルオロ酸が成分(A)~(D)の全固形分に対して15質量%を超えると、表面処理用組成物の安定性が低下する場合がある。

【0018】

本発明の表面処理用組成物中のシランカップリング剤(C)は、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基およびメタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個の反応性官能基を有するシランカップリング剤であれば、特に構造は限定されない。かかるシランカップリング剤は1種からなっているとしても2種以上からなっているともよい。かかるシランカップリング剤としては、例えば、以下の(i)~(v)に挙げるようなものを使用することができる。

(i) 活性水素含有アミノ基を有するもの：N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、

(ii) エポキシ基を有するもの：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、

(iii) ビニル基を有するもの：ビニルトリエトキシシラン、

(iv) メルカプト基を有するもの：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、

(v) メタクリロキシ基を有するもの 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン。

【0019】

本発明に用いられるシランカップリング剤(C)は、少なくとも1個の活性水素含有アミノ基を有するシランカップリング剤(a)と、少なくとも1個のエポキシ基を有するシランカップリング剤(b)からなることが好ましい。かかるシランカップリング剤(a)およびシランカップリング剤(b)はそれぞれ1種からなっているとしても2種以上からなっているともよい。

【0020】

また、本発明の表面処理用組成物中のシランカップリング剤の反応性官能基が活性水素含有アミノ基とエポキシ基からなる場合、活性水素含有アミノ基とエポキシ基との当量比

10

20

30

40

50

は3：1～1：3の範囲であることが好ましい。この活性水素含有アミノ基とエポキシ基との当量比が3：1を超えて活性水素含有アミノ基が多いと、形成される皮膜の成膜性が低下し、耐食性、耐指紋性、耐黒変性、塗料密着性が不十分になる傾向になる。またこの当量比が1：3よりも活性水素含有アミノ基が少ない場合、形成される皮膜の耐食性、耐指紋性、耐黒変性、塗料密着性等の性能が飽和してしまいシランカップリング剤が経済的に無駄になる。

【0021】

次に本発明の表面処理用組成物中の水系エマルジョン樹脂(D)は、カチオン性もしくはノニオン性の、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂よりなる群から選ばれる樹脂を樹脂成分とする水系エマルジョン樹脂である。かかる水系エマルジョン樹脂は1種からなっているも2種以上からなっているもよい。これらの水系エマルジョン樹脂は分子構造中に、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、第4アンモニウム基等のカチオン性官能基の少なくとも1種を有するか、ポリオキシエチレン鎖、水酸基、第1アミド基、第2アミド基、第3アミド基等のノニオン性官能基の少なくとも1種を有するか、またはかかるカチオン性官能基の少なくとも1種とかかるノニオン性官能基の少なくとも1種とを有する。

10

【0022】

かかる樹脂はまた水溶性もしくは水分散性であることを要する。すなわち、該水系エマルジョン樹脂(D)は前記カチオン性官能基および/またはノニオン性官能基を親水基として水に可溶化もしくは自己分散したエマルジョン樹脂、あるいはカチオン性および/またはノニオン性界面活性剤を用いて水に可溶化または強制分散した水系エマルジョン樹脂である。

20

しかしながら、該水系エマルジョン樹脂(D)は、可溶化剤、乳化分散剤として界面活性剤を使用しないソープフリー、あるいはその使用量を極力抑えたものが好ましい。

【0023】

水系エマルジョン樹脂(D)は、形成される皮膜に優れた耐アルカリ性を付与するために、カチオン性もしくはノニオン性であることが必要である。また、カチオン性もしくはノニオン性であると、一般に、2価以上の金属イオン(A)、フルオロ酸(B)およびシランカップリング剤(C)との相溶性も優れるため好ましい。

【0024】

水系エマルジョン樹脂(D)としては重量平均分子量として1,000～1,000,000のものを用いるのが好ましく、2,000～500,000のものを用いるのがより好ましい。前記分子量が1,000未満では皮膜形成性が不十分になる恐れがあり、1,000,000を超えると表面処理用組成物の安定性が低下する恐れがある。

30

【0025】

前記カチオン性もしくはノニオン性のウレタン樹脂としては、ポリエステルポリ(特にジ)オール、ポリエーテルポリ(特にジ)オール、ポリカーボネートポリ(特にジ)オール等のポリ(特にジ)オールと脂肪族ポリ(特にジ)イソシアネートおよび/または芳香族ポリ(特にジ)イソシアネート化合物との縮重合物であるウレタン樹脂において、ポリオールの一部として、N、N-ジメチルアミノジメチロールプロパンなどの置換アミノ基を有するポリオール、ポリエチレングリコールのようなポリオキシエチレン鎖を有するポリオールなどを用いることによって得られるポリウレタンなどが例示される。

40

【0026】

前記カチオン性もしくはノニオン性のアクリル樹脂としては、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレートなどの(ジ)アルキルアミノ(メタ)アクリレートのような置換アミノ基を有するカチオン性モノマー、および/またはポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のポリオキシエチレン鎖や水酸基などの親水基を有するノニオン性モノマーと、(メタ)アクリルエステル等のアクリルモノマー、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの付加重合性不飽和モノマーとの共重合アクリル樹脂などが例示される。

50

【0027】

前記カチオン性もしくはノニオン性のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物またはその他のジグリシジルエーテル化合物に、エチレンジアミン等のジアミンを作用させて、カチオン化して得られるエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ化合物またはその他のジグリシジルエーテル化合物の側鎖にポリエチレングリコールを付加させたノニオン性エポキシ樹脂などが例示される。

【0028】

前記カチオン性もしくはノニオン性のポリエステル樹脂としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのポリオール成分とテレフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステル樹脂において、グリコール成分を過剰に作用させカルボキシル基を残さずエステル化したポリエステル樹脂などが挙げられる。

10

【0029】

前記カチオン性もしくはノニオン性のポリアミド樹脂としては、ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合、例えばアジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸と、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のジアミンとの重縮合、ラクタムの開環重合、またはアミノカルボン酸の重縮合によって得られるナイロンなどが挙げられる。

【0030】

本発明の表面処理用組成物中において、シランカップリング剤(C)と水系エマルジョン樹脂(D)との固形分質量比は、1:100~10:1であることが好ましく、1:10~5:1であることがより好ましい。この質量比が1:100よりシランカップリング剤の比率が低い場合には、形成される皮膜と基体表面との接着力が低下するため、皮膜の耐食性および基体との密着性が低下する傾向になる。またこの質量比が10:1を超えてシランカップリング剤の比率が高い場合には、得られる表面処理用組成物の成膜性が低下するため、得られる皮膜の耐食性が不十分になる傾向になる。

20

【0031】

また、本発明の表面処理用組成物中には、任意成分として、充填剤、潤滑剤等の添加剤が配合されていても構わない。充填剤としてはジルコニアゾル、アルミナゾル、シリカゾル等を用いることができ、潤滑剤としてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等を用いることができる。上記添加剤は水性媒体と必須成分(A)~(D)とから表面処理用組成物を調製した後に配合してもよいし、調製する前に配合(すなわち、水性媒体と必須成分(A)~(D)と添加剤とから表面処理用組成物を調製)してもよい。

30

【0032】

本発明の表面処理用組成物中の水性媒体は通常水であるが、例えば水系エマルジョン樹脂(D)中の樹脂の可溶化を促進するため等の目的で少量(例えば5容量%以下)のメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール等の有機溶媒を含有していてもよい。

【0033】

本発明の表面処理用組成物は建浴用組成物(濃縮液)および作業用組成物(希釈液)の両方を包含する。建浴用組成物における全固形分濃度は10~40質量%であるのが好ましく、15~30質量%であるのがより好ましい。作業用組成物における全固形分濃度は1~40質量%であるのが好ましく、5~30質量%であるのがより好ましい。また、建浴用組成物および作業用組成物のいずれにおいても全固形分に占める成分(A)~(D)の全固形分の割合は50質量%以上であるのが好ましく、80質量%以上であるのがより好ましい。

40

【0034】

本発明の表面処理用組成物の製造には特別な配慮は不要であり常法に従って、例えば単に成分(A)~(D)および必要に応じ任意成分としての添加剤を水性媒体に溶解もしくは分散させるか、または成分(A)~(D)を水性媒体に溶解もしくは分散させて表面処理用組成物を製造した後、必要に応じ任意成分としての添加剤を配合することにより製造することができる。

50

【0035】

また、本発明の表面処理用組成物を作業用組成物として用いる場合のpHは、2.0～6.5の範囲に調整されることが好ましく、2.5～5.0の範囲に調整されることがより好ましい。その際、pH調整剤としては、表面処理用組成物のpHを上げる場合、アンモニウム水、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩等を用い、表面処理用組成物のpHを下げる場合、本発明に用いているフルオロ酸(B)で調整することが好ましい。pHが2.0未満では、基体表面との反応性が過多になるので、得られる皮膜の成膜性が不良になり、皮膜の耐食性、耐指紋性、耐黒変性および塗料密着性が不十分になる傾向になる。また該pHが、6.5を超えると、水系エマルジョン樹脂(D)が表面処理用組成物から沈殿析出しやすくなるため、表面処理用組成物の寿命が短くなる傾向になる。

10

【0036】

本発明はまた、pH2.0～6.5に調整され、必要に応じ水性媒体で希釈された、作業用組成物としての上記金属材料表面処理用組成物を金属材料表面に塗布し、乾燥させて0.01～5.0g/m²、好ましくは0.1～3.0g/m²の乾燥質量を有する皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の表面処理方法に関する。乾燥後の皮膜質量が0.01g/m²未満の場合、金属材料を被覆することが困難になり、耐食性、耐指紋性、耐黒変性および塗料密着性が不十分になる。また乾燥後の皮膜質量が5.0g/m²

を超えると、塗料密着性が低下する。

【0037】

該表面処理用組成物を塗布する方法には、特に限定はなく、例えば浸漬方法、スプレー方法およびロールコート法などを用いることができる。また、処理温度、処理時間についても特に限定はない。

20

金属材料表面上に形成された表面処理用組成物層の乾燥は加熱下に行うことが好ましく、加熱温度としては50～250℃が好ましい。その後、必要に応じて水冷を行ってもよい。

【0038】

本発明の表面処理用組成物を塗布する金属材料は、特に制限されず、例えば鉄板、亜鉛含有金属めっき鋼板、スズめっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板およびアルミニウム合金板等が挙げられる。該金属材料の種類のみならず、寸法、(上記では板状体が例示されているが)形状などにも特に制限はない。

30

【0039】

本発明の表面処理用組成物で処理された金属材料の耐食性、耐指紋性、耐黒変性、および塗料密着性が著しく増進される作用機構について説明するが、かかる作用機構は1つの推定であって本発明はかかる推定に縛られるものではない。まず、金属材料表面を表面処理用組成物に接触させると、表面処理用組成物中のフルオロ酸により、金属表面のエッチングが起きる。エッチングにより金属材料表面から溶出してきた金属イオンおよび表面処理用組成物中の2価以上の金属イオンと水系エマルジョン樹脂との反応、並びにエッチングによる界面のpH上昇により難溶性の樹脂皮膜が界面に形成される。この難溶性の樹脂皮膜はバリア効果を発揮し、それにより金属材料の耐食性、耐指紋性および耐黒変性が向上するものと考えられる。ただし、このままでは金属材料と皮膜との密着性が低いため、シランカップリング剤を併用する。すなわち、シランカップリング剤中の官能基(メトキシ基、エトキシ基など)が加水分解を受け金属材料表面とオキサン結合を形成し、さらにシランカップリング剤の有する反応性官能基が水系エマルジョン樹脂中の樹脂および上記樹脂皮膜の上に通常形成される有機塗料皮膜と反応するため、金属材料と上記樹脂皮膜および有機塗料皮膜との密着性を向上させるものと推定される。

40

【実施例】

【0040】

次に実施例および比較例を掲げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例により限定されるものではない。下記実施例および比較例に用いられる金属材料

50

、その表面清浄化方法および本発明の表面処理用組成物について下記に説明する。

【0041】

1. 供試板

・冷延鋼板 (SPC)

市販品、板厚 0.6 mm

JIS G314

・亜鉛含有金属めっき鋼板

(A)市販品、板厚 0.6 mm 両面電気亜鉛めっき鋼板 (EG) 目付量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$

(B)市販品、板厚 0.6 mm 溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) 目付量 $40 \text{ g} / \text{m}^2$

・アルミニウム板 (AL) : 市販品、板厚 0.8 mm JIS A5052

10

【0042】

2. 供試板の清浄化方法

上記供試板の表面をアルカリ性脱脂剤 (登録商標: ファインクリーナー 4336、日本パーライジング (株) 製) の水溶液 (薬剤濃度: $20 \text{ g} / \text{L}$) を用いて、処理温度: 60、処理時間: 20 秒の条件でスプレー処理し、表面に付着しているゴミや油を除去した。次に表面に残存しているアルカリ分を水道水により洗浄し、供試板の表面を清浄化した。

【0043】

3. 表面処理用組成物

本実施例および比較例で用いた表面処理用組成物を表 1 に示す。

20

【0044】

【表 1】

表1 表面処理用組成物⁴⁾

番号	金属イオン(A)		フッ素酸(B)		シランカップリング剤(C)			水系エマルジョン樹脂(D)	
	種類	配合量 ³⁾	種類	配合量 ³⁾	種類 ¹⁾	配合比 (モル比)	配合量 ³⁾	種類 ²⁾	配合量 ³⁾
実施例1	マンガン	6	H ₂ ZrF ₆	5	c1	—	20	d1	69.0
実施例2	ジルコニウム	0.5	H ₂ TiF ₆	1	c2:c3	1:2	20	d2	78.5
実施例3	チタン	1	H ₂ ZrF ₆	1	c2:c3	1:2	20	d3	78.0
実施例4	バナジウム	0.5	H ₂ ZrF ₆	2	c2:c3	1:2	20	d1	77.5
実施例5	バナジウム	1	H ₂ TiF ₆	2	c2:c3	2:1	40	d4	57.0
実施例6	亜鉛	5	H ₂ SiF ₆	0.5	c2:c4	1:1	10	d4	84.5
実施例7	ニッケル	5	H ₂ ZrF ₆	5	c2	—	40	d3	50.0
実施例8	ジルコニウム	5	H ₂ TiF ₆	1	c3	—	40	d4	54.0
実施例9	ジルコニウム	3	H ₂ TiF ₆	1	c3	—	20	d5	76.0
実施例10	バナジウム	1	H ₂ TiF ₆	2	c2:c3	1:2	20	d1	77.0
実施例11	バナジウム	1	H ₂ ZrF ₆	2	c2:c3	1:2	10	d3	87.0
比較例1	—	—	—	—	c2:c3	1:1	20	d4	80.0
比較例2	バナジウム	1	—	—	c2:c3	1:1	10	d4	89.0
比較例3	バナジウム	1	H ₂ TiF ₆	2	—	—	—	d3	97.0
比較例4	マンガン	5	H ₂ ZrF ₆	2	c2:c3	1:1	93	—	—
比較例5	ジルコニウム	5	—	—	—	—	—	d3	95.0
比較例6	ニッケル	1	H ₂ SiF ₆	0.5	c2:c3	1:1	19.7	d6	78.8
比較例7	バナジウム	5	—	—	c1	—	5	d6:d5	66.5:23.5
比較例8	樹脂クロマト ⁵⁾								

表 1 の注

注 1) c 1 : -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

c 2 : -アミノプロピルトリメトキシシラン

c 3 : -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

c 4 : -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

注 2) d 1 : カチオン変性エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型、分子量 30,000、エマルジョン粒子径 0.15 μm)

d 2 : ノニオン性水溶性ポリエステル樹脂 (テレフタル酸型、分子量 10,000、エマルジョン粒子径 0.1 μm)

d 3 : カチオン性ポリウレタン樹脂 (ポリエーテルポリオール - 脂肪族ポリイソシアネート型、分子量 20,000、エマルジョン粒子径 0.01 μm) 10

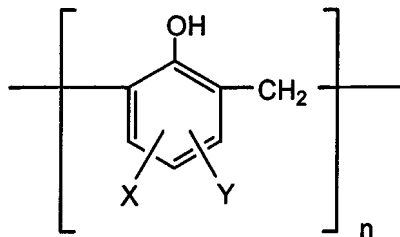
d 4 : カチオン性アクリル樹脂 (N-メチルアミノエチルメタクリレート、分子量 50,000、エマルジョン粒子径 0.3 μm)

d 5 : ノニオン性水系ポリウレタン樹脂 (ポリエステルポリオール - 脂肪族ポリイソシアネート型、分子量 15,000、エマルジョン粒子径 0.08 μm)

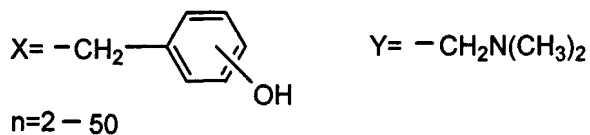
d 6 : 下記繰返し単位からなる水溶性重合体

【0046】

【化 1】



20



30

【0047】

注 3) 各固形分の成分 (A) ~ (D) の全固形分に対する割合 (%) である。

注 4) 表面処理用組成物中の全固形分 (= 成分 (A) ~ (D) の全固形分) 濃度は 20 質量% に調整した。水性媒体は水である。

注 5) クロメート : TOP - 5241 (日本パーカライジング (株) 製)

【0048】

4. 供試板の処理方法

表 2 に供試板の処理方法を示した。なお、表面処理用組成物の塗布はロールコート法によって行った。

40

【0049】

【表 2】

表2 供試板の処理方法

	供試板	皮膜量(g/m ²)	到達板温(°C) ¹⁾
実施例1	EG	0.9	110
実施例2	EG	0.8	110
実施例3	GI	0.6	80
実施例4	GI	0.6	80
実施例5	EG	0.8	180
実施例6	EG	1.2	180
実施例7	GI	0.8	110
実施例8	GI	0.6	80
実施例9	AL	1.0	80
実施例10	SPC	1.0	180
実施例11	EG	0.8	150
比較例1	EG	0.9	100
比較例2	EG	1.2	100
比較例3	GI	0.6	180
比較例4	GI	0.6	150
比較例5	EG	0.8	80
比較例6	EG	0.8	80
比較例7	EG	0.8	80
比較例8	GI	0.7	80

注1) 乾燥時の到達板温である。

【 0 0 5 0 】

5 . 評価試験方法

前記実施例および比較例により得られた表面処理供試板の性能を下記方法により評価した。

5 . 1 . 耐食性

a) 耐食性 (1) (SST)

供試板が亜鉛含有金属めっき鋼板 (EG、GI) およびアルミニウム板 (AL) の場合 : 表面処理供試板を塩水噴霧試験 (J I S Z 2 3 7 1) に付し、目視による観察において、白錆発生面積が 5 % に達するまでの時間で評価を行った。

b) 耐食性 (2) (HCT)

供試板が冷延鋼板の場合 : 表面処理供試板を温度 5 0 - 湿度 9 5 % の雰囲気条件下に保持し、目視による観察において、発錆面積が 5 % に達するまでの時間で評価を行った。

【 0 0 5 1 】

5 . 2 . 塗料密着性

表面処理供試板に、下記条件下で塗装を施して塗装板を得、塗料密着性試験を実施した。

< 塗装条件 > アルキッド系塗料 (大日本塗料 (株) 商標名デリコン # 7 0 0) 塗装 : パーコート法、焼き付け条件 : 1 4 0 × 2 0 分
2 5 μ m の塗膜を形成

5 . 2 . 1 . 一次密着性

(1) 碁盤目テスト : 塗装板の塗膜に鋼板素地に達するまでの 1 m m 角の碁盤目を N T カッターで 1 0 0 個入れた後、セロハンテープにて剥離を行い、塗膜の残存個数にて評価した。

(2) 碁盤目エリクセンテスト : 塗装板の塗膜に鋼板素地に達するまでの 1 m m 角の碁盤

10

20

30

40

50

目をNTカッターで100個入れ、エリクセン試験機で5mm押し出した後、この凸部をセロハンテープにて剥離し、塗料の残存個数にて評価した。

5.2.2. 二次密着性

塗装板を沸騰した純水に2時間浸漬後、一次密着性と同様の評価を行った。

【0052】

5.3. 耐指紋性

表2で得られた処理板に指を押しつけ、指紋の痕跡状態を目視により評価した。なお、評価結果を次の通りである。

：指紋の痕跡が全く残らない。

：指紋の痕跡が極僅かに残る。

：指紋の痕跡が軽度に残る。

x：指紋の痕跡が鮮明に残る。

【0053】

5.4. 耐黒変性

表2で得られた処理板から試験板を複数切り出し、2つの試験板を塗装面が向き合うように対面させ1対としたものを、5～10対重ねて、ビニールコート紙にて梱包後、角の4ヶ所をボルト締めにして、トルクレンチで、6.96N・mの目盛りまで荷重をかけ、そして、70、98%の相対湿度の湿潤箱内に240時間保持した後、取り出して、重ね合わせ部の黒変状態を目視にて判定した。なお、判定基準は次の通りである。

5：黒変なし

4：極めて軽度に灰色化

3：黒変25%未満

2：黒変25～50%未満

1：黒変50%以上

【0054】

上記試験評価結果を表3に示した。

【0055】

10

20

【表 3】

表3 評価試験結果

番号	耐食性		塗料密着性 ¹⁾				耐指紋性	耐黒変性
	(1) SST	(2) HCT	一次密着性		二次密着性			
			基盤目	基盤目 エリクセン	基盤目	基盤目 エリクセン		
実施例1	144hr	—	100	98	100	99	○	5
実施例2	192hr	—	100	98	100	98	◎	5
実施例3	192hr	—	100	98	100	100	◎	4
実施例4	192hr	—	100	100	100	100	◎	4
実施例5	240hr	—	100	100	100	100	○	5
実施例6	240hr	—	100	100	100	100	◎	5
実施例7	144hr	—	98	96	96	98	○	4
実施例8	192hr	—	100	100	100	100	○	4
実施例9	360hr	—	100	100	100	100	◎	4
実施例 10	—	720hr	100	100	100	100	—	—
実施例11	240hr	—	100	100	100	100	◎	5
比較例1	12hr	—	91	15	20	5	◎	3
比較例2	24hr	—	85	31	45	5	◎	4
比較例3	24hr	—	48	35	20	10	○	3
比較例4	24hr	—	98	95	89	85	×	3
比較例5	12hr	—	51	35	10	6	◎	2
比較例6	192hr	—	100	100	100	100	○	3
比較例7	192hr	—	98	96	100	100	○	3
比較例8	240hr	—	100	100	100	100	◎	5

注 1) 基盤目残存個数

【 0 0 5 6 】

表 3 の結果から明らかなように、金属成分 (A) およびフルオロ酸 (B) を含まない比較例 1、およびフルオロ酸 (B) を含まない比較例 2 は、耐食性が劣っており、シランカップリング剤 (C) を含まない比較例 3 は耐食性が劣っていた。また、水系エマルジョン樹脂 (D) を含まない比較例 4 は、耐食性の他、耐指紋性が著しく劣っていた。フルオロ酸 (B) およびシランカップリング剤 (C) を含まない比較例 5 は、耐食性および耐黒変性が劣っていた。本出願人がこれまで提案した特許文献 4 および特許文献 5 に記載の表面処理用組成物に相当する比較例 6 および比較例 7 は、耐食性、耐指紋性は良好であるが、耐黒変性が劣っていた。これらと比較して本発明の表面処理用組成物を用いた実施例 1 ~ 11 は、良好な耐食性、塗料密着性、耐指紋性および耐黒変性を示しており、比較例 8 における樹脂クロメートとほぼ同等 ~ 同等の性能が得られた。

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 201/00

F I

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 201/00

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4D075 BB24Z BB91Z BB92Z CA13 CA33 CA34 DA06 DB02 DB04 DB05
DB07 DC03 DC11 DC18 EA06 EA13 EB20 EB22 EB33 EB34
EB35 EB38 EB39 EB56 EC01 EC07 EC45 EC54
4J038 CG141 CH121 CH141 CH201 CJ251 DB061 DB471 DD051 DG051 DG121
DG131 DH001 GA01 GA07 GA09 GA13 HA066 HA226 JC30 MA08
MA10 MA14 NA03 NA12 PC02
4K026 AA02 AA07 AA09 AA11 BA01 BB06 BB08 BB10 CA13 CA28
CA37 CA39

【要約の続き】