

明細書

[発明の名称] 溶融亜鉛系めっき鋼板及びその製造方法

[技術分野]

[0001]

本発明は、溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法に関し、特に、均一な表面外観を有し、導電性と耐食性に優れた、クロメートフリーの表面処理皮膜を有する溶融亜鉛系めっき鋼板を提供することが可能な製造方法に関する。

[背景技術]

[0002]

家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から溶融亜鉛めっき鋼板が用いられてきた。しかし、スパングル模様やドロスの付着により、電気亜鉛めっき鋼板のような均一な表面外観が得られないため、表面外観が重視される家電製品の筐体等の用途には電気亜鉛めっき鋼板が主に用いられ、溶融亜鉛めっき鋼板はほとんど用いられていない。しかし、溶融亜鉛めっき鋼板は、冷間圧延後の焼鈍工程とめっき工程を1ラインで製造することができるため、冷間圧延後の焼鈍工程と電気亜鉛めっき工程を別のラインで行う電気亜鉛めっき鋼板と比較して、低コストで製造可能となる。したがって、上記課題をクリアすることができれば、家電製品の筐体等の用途として電気亜鉛めっき鋼板よりも低コストな材料となる。

[0003]

一方で、近年、溶融亜鉛めっき鋼板のめっき表面に対して所定の粗さを付与することにより、表面外観を向上させる技術が開発されてきている。例えば、特許文献1には、溶融亜鉛めっき皮膜の表面の中心線平均粗さ R_a および平均山間隔 S_m を所定範囲とすることにより、自動車用途に要求される均一な表面外観を得る、とくに「ざらつき感」を低減する技術が開示されている。また、特許文献2には、めっき面の W_{ca} （ろ波中心線うねり高さ）、 PPI （所定範囲内の凸部ピーク数）などの粗さパラメータを所定範囲とすることにより、塗装後の鮮映性を向上させる技術が開示されている。

[0004]

上記特許文献1, 2では、熔融亜鉛めっき鋼板の導電性や耐食性に関する言及はない。耐食性に関しては、化成処理皮膜でめっき表面を被覆して耐白錆性などを確保する技術があり、かつては、クロム酸、重クロム酸またはその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理を施して、耐食性を得ていた。

[0005]

クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであるが、この6価クロムは処理工程においてクロードシステムで処理され、完全に還元・回収されて自然界に放出されておらず、また、有機皮膜によるシーリング作用によってクロメート皮膜中からクロム溶出もほぼゼロにできるため、実質的には6価クロムによって環境や人体が汚染されることはない。しかしながら、最近の地球環境問題から、6価クロム自体の使用を自主的に削減し、製品中にできるだけ6価クロムを含ませないようにする傾向にある。

[0006]

このようなことから、亜鉛めっき鋼板の白錆の発生を防止するためにクロメート処理によらない処理技術、所謂クロムフリー技術が数多く提案されており、例えば、無機化合物、有機化合物、有機高分子材料、あるいはこれらを組み合わせた組成物を用いて亜鉛系めっき鋼板に表面処理皮膜を形成させる技術がある。

[0007]

しかしながら、これまでのクロムフリー技術では、亜鉛系めっき鋼板上に上面処理皮膜を形成した表面処理熔融亜鉛系めっき鋼板の導電性と耐食性を両立させることは難しかった。典型的なクロムフリー表面処理剤は、めっき鋼板表面の亜鉛と緻密な反応層を形成して、耐食性を付与するものである。このため、表面外観を考慮して適度な凹凸を設けた熔融亜鉛めっき鋼板に対して、クロムフリー表面処理を行うにあたり、めっき表面との反応性が高い表面処理剤を用いると、めっき表面に厚い皮膜が形成されるため、耐食性については優れているものの導電性が十分に得られない。一方、めっきとの反応性の低い表面処理剤を用いると、

特に凸部において薄く形成されるため、導電性については優れているものの耐食性が十分に得られない。

[0008]

このように、従来、家電製品の筐体等に適用可能なほどの均一な表面外観と、優れた導電性および耐食性の全てを満足する溶融亜鉛めっき鋼板は得られていない。本発明は、この課題を解決するものである。

[0009]

なお、従来のクロムフリー表面処理剤について、今まで認識していなかった以下のような課題も新たに確認されてきている。

[0010]

第一の課題は、表面処理亜鉛めっき鋼板の加工部における耐食性の改善である。表面処理亜鉛めっき鋼板は、加工（切断、折り曲げ加工、部品の溶接）されて製品になる。表面処理亜鉛めっき鋼板に折り曲げ加工を施す際、曲げ加工部の表側ではめっきが伸ばされる。ここで、上記折り曲げ加工に伴い表面処理皮膜も伸ばされるため、表面処理皮膜が損傷を受けて亜鉛系めっき表面が露出し、この露出部における耐食性の劣化が問題となる。特に曲げ加工の場合、押し出し加工のような局所的な損傷ではなく、皮膜およびめっきの損傷が連続的に起きるため、加工部における耐食性を得ることが非常に難しい。

[0011]

第二の課題は、表面処理皮膜の耐溶剤性を確保することである。上記加工工程において、皮膜表面の油分の付着汚れやマジックで書いた記号を溶剤で拭き取る場合がある。その際、溶剤により表面処理皮膜が剥離したり、白っぽく変色（白化）する現象がたびたび観察された。表面処理皮膜が剥離した場合には（表面処理）亜鉛めっき鋼板の耐食性が得られず、また、表面処理皮膜が白化すると外観品質が低下する。

[0012]

第三の課題は、表面処理皮膜の塗装性を確保することである。上記の如く加工された表面処理亜鉛めっき鋼板は、一旦、アルカリ洗浄剤などで表面を洗浄し

(アルカリ脱脂)、表面を清浄にしてから塗装されることがある。そのため、アルカリ脱脂後の上塗り塗装性が求められる場合があるが、係る特性について検討した公知文献は、現状では見当たらない。

[0013]

第四の課題は、表面処理皮膜の耐食性と、表面処理剤の貯蔵安定性との両立を図ることである。最近のクロムフリー技術では、亜鉛めっき鋼板に塗布、乾燥して表面処理皮膜を形成する、所謂、塗布型タイプがもっとも多く採用されている。このように形成した表面処理皮膜にバリアー効果を付与する上では、表面処理皮膜に所定の耐水性が求められる。水に容易に再溶解する表面処理皮膜では、耐食性（バリアー効果）を確保することが困難となるためである。その一方で、各々の原料を所定の割合で配合して1液に調製した表面処理剤を安定的に貯蔵保管できることは工業的に重要であり、夏場を想定すれば35～40℃で保管しても長期にわたり変質することなく安定的に貯蔵保管できることが望まれる。この貯蔵安定性には表面処理剤が増粘やゲル化、沈殿発生などを生じないこと、すなわち、表面処理剤が所定の水溶性を有することが必要となり、更には、保管後でも長期間に亘り調製時の品質を維持できることが求められる。

[0014]

ここで、クロムフリーに関する従来技術をいくつか具体的に挙げる。特許文献3には、水分散性シリカとアルキド樹脂とトリアルコキシシラン化合物とを含む水溶液を金属表面に塗布し、乾燥して、皮膜を形成させる方法が開示されている。また、特許文献4および5には、ヒドロキシピロン化合物誘導体からなる水溶性樹脂を使用して、金属材料に耐食性を付与することを目的とした表面処理方法、およびヒドロキシスチレン化合物の水溶液または水分散性重合体を用いて金属材料に耐食性を付与する方法が開示されている。更に、特許文献6には、水系樹脂とコロイダルシリカとバナジン酸アンモニウムを特定比率で配合した表面処理剤を使用する技術が開示されている。しかしながら、これらの何れの技術も、クロメート皮膜を代替できるような耐食性を付与する皮膜を開発するまでには至っていない。

[0015]

特許文献7には、有機樹脂とチオカルボニル基含有化合物とを含む表面処理皮膜の技術が開示されているが、アルカリ脱脂後の耐食性は十分とはいえない。特許文献8には、ケイ酸リチウム水溶液に有機樹脂、シランカップリング剤、固体潤滑剤を含有させた処理液で金属板表面を処理する技術が開示されているが、無機成分が硬い高分子を形成し易いため、折り曲げ加工などの加工部の耐食性が不十分となる。また、アルカリ金属を含むため、塗装の二次密着性に劣る。特許文献9には、カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂とエチレンー不飽和カルボン酸共重合体水分散液とシリカ粒子とシランカップリング剤とを特定比率で含む樹脂水性液を使用して樹脂皮膜を形成する技術が開示されているが、耐溶剤性や加工部耐食性は不十分である。特許文献10には、ウレタン系樹脂、潤滑剤、無機コロイド化合物とシランカップリング剤を特定の割合で含む皮膜を有する鋼板が開示されているが、電着塗装を前提として設計されたものであり、電着塗装性には優れるものの、加工部耐食性などは十分に得られていない。

[0016]

特許文献11には、シランカップリング剤とウレタン樹脂を混合し、pH2.5～4.5に調整された表面処理液が開示されているが、アルカリ脱脂後の耐食性に劣り、耐溶剤性も十分ではない。特許文献12には、水性分散樹脂とシリカ粒子と有機チタネートを特定の割合で含む処理液を使用して皮膜を形成する技術が開示されているが、加工部の耐食性は十分ではない。特許文献13および14には、特定の水性のエポキシ樹脂分散体とウレタン樹脂分散体とシランカップリング剤とリン酸および／またはリン酸化合物と1分子中にフッ素を1～5個有する化合物を含有する処理液を使用して皮膜を形成する技術が開示されているが、耐アルカリ性が多少不足するためアルカリ脱脂後の耐食性や塗装性には改善の余地がある。

[0017]

特許文献15には、特定の樹脂化合物とバナジウム化合物と特定金属を含む金属化合物とを含有する処理液を使用して皮膜を形成する技術が開示されているが、

耐アルカリ性が不十分なためアルカリ脱脂後の耐食性が得られず、また加熱時に黄変し易い等の問題が解決されていない。特許文献16には、特定樹脂化合物とカチオン性官能基を有するカチオンウレタン樹脂と反応性官能基を有するシランカップリング剤とTi化合物と酸化合物を特定の割合で含む処理剤を使用して皮膜を形成する技術が開示されている。この技術によると、耐食性や耐指紋性に優れた皮膜が得られるものの、アルカリ脱脂後の耐食性、加工部の耐食性、耐溶剤性に関しては検討されておらず、これらの特性は改善の余地がある。特許文献17には、カチオン性およびノニオン性ウレタン樹脂から選ばれる少なくとも1種の水系樹脂と特定の樹脂化合物と特定の金属を含む金属化合物と水とを含む表面処理剤に関する技術が開示されているが、やはり耐アルカリ性、加工部の耐食性、耐溶剤性に関しては検討されておらず、これらの特性は十分に得られていない。特許文献18には、カチオン性ウレタンとカチオン性フェノール系重縮合物とチタンと特定の金属を含む化合物を特定の割合で含む表面処理剤を用いる技術が開示されているが、耐溶剤性や塗装性に関しては検討されておらず、これらの特性は十分なものでなかった。

[0018]

更に、シランカップリング剤を含む従来技術の表面処理剤は、何れも貯蔵安定性に劣る傾向にある。そのため、貯蔵後に表面処理剤の外観上は問題なくとも所望の特性が得られないことが多く、また、従来技術においては上記課題に関して全く検討されていない。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0019]

[特許文献1]特開2004- 27263号公報

[特許文献2]特開2006- 61953号公報

[特許文献3]特開昭53-121034号公報

[特許文献4]特公昭57-44751号公報

[特許文献5]特開平1-177380号公報

[特許文献6]特開平11-310757号公報

[特許文献7]特開2000-248369号公報

[特許文献8]特開平11-58599号公報

[特許文献9]特開2006-43913号公報

[特許文献10]特許第3573307号公報

[特許文献11]特開2001-59184号公報

[特許文献12]特開2003-155451号公報

[特許文献13]特開2006-82365号公報

[特許文献14]特開2004-238716号公報

[特許文献15]特開2001-181860号公報

[特許文献16]特許第3883831号公報

[特許文献17]特許第4078044号公報

[特許文献18]特開2006-152436号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0020]

本発明は、上記現状を鑑みなされたものであり、均一な表面外観を有し、導電性と耐食性に優れた、クロメートフリーの表面処理皮膜を有する溶融亜鉛系めっき鋼板及びその製造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]

[0021]

上記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討したところ、以下の知見を得た。まず、溶融亜鉛系めっき鋼板に適切な粗さを付与することにより、表面外観のみならず、導電性を向上させることができることを見出した。さらに、所定の表面処理剤、すなわち、特定の樹脂化合物と特定のカチオン性を有するウレタン樹脂と特定の官能基を有するシランカップリング剤と特定の有機Tiキレート化合物と4価のバナジル化合物を特定の割合で含む表面処理剤を用いて、亜鉛系めっき鋼板の表面を処理することにより、導電性と耐食性を両立させることができ

ることを見出した。なお、上記知見による、導電性と耐食性への作用は後述する。本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨構成は以下の通りである。

[0022]

(1) (A) 下記一般式 (I) で表されるビスフェノール骨格を有する樹脂化合物 (以下「樹脂化合物 (A)」という。) と、

(B) 第1～3アミノ基及び第4アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも1種のカチオン性官能基を有するカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (以下「カチオン性ウレタン (B)」という。) と、

(C) 活性水素含有アミノ基、エポキシ基、メルカプト基およびメタクリロキシ基から選ばれた少なくとも1種の反応性官能基を有する1種以上のシランカップリング剤と、

(D) 有機チタンキレート化合物と、

(E) 4価のバナジル化合物と、

(F) 水と、を含み、

カチオン性ウレタン (B) の固形分含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびシランカップリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比 $[(b) / \{(a) + (b) + (c)\}]$ で0.10～0.30であり、

シランカップリング剤 (C) の固形分含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびシランカップリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比 $[(c) / \{(a) + (b) + (c)\}]$ で0.60～0.85であり、

シランカップリング剤 (C) の固形分含有量が、有機チタンキレート化合物

(D) のチタン換算含有量に対する質量比 $\{(c) / Ti\}$ で50～70であり、

4価のバナジル化合物 (E) のバナジウム換算含有量が、有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算含有量に対する質量比 (V / Ti) で0.30～0.50であり、

且つpHが4～5である表面処理剤を、

Raが0.5～2.0 μ mであり、かつ、PPIが150以上である溶融亜鉛系めっき鋼板に塗布し、

到達板温50～180℃で乾燥して、前記鋼板表面に付着量が0.2～1.0g/m²である表面処理皮膜を形成することを特徴とする溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

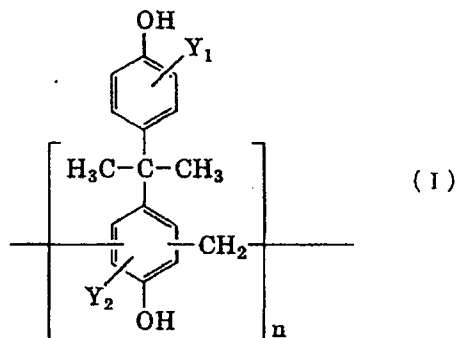
ここで、Ra：JIS B 0601-1994に準拠した算術平均粗さ、

PPI：JIS B 0601-1994に準拠した粗さ曲線から求められるSAE J 911に準拠した25.4mm (1 inch)あたりの山数 (peaks per inch) を示し、

各式中、(a)は樹脂化合物(A)の固形分含有量、(b)はカチオン性ウレタン(B)の固形分含有量、(c)はシランカップリング剤(C)の固形分合計量、Tiは有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算含有量、Vは4価のバナジル化合物(E)のバナジウム換算含有量を各々示す。

記

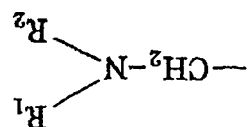
[化1]



式(I)中、ベンゼン環に結合しているY₁およびY₂は、それぞれ互いに独立に水素原子、または下記一般式(II)若しくは(III)により表されるZ基であり、1ベンゼン環当たりのZ基の置換数の平均値は0.2～1.0である。nは2～50の整数を表す。

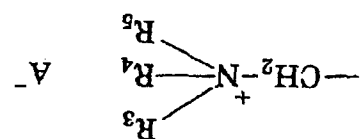
記

[化2]



(II)

[化3]



(III)

式 (I I) および (I I I) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それぞれ互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を表し、 A^- は水酸イオンまたは酸イオンを表す。

[0023]

(2) 前記表面処理剤はワックス (W) を更に取り込み、

該ワックス (W) の固形分含有量が、前記表面処理皮膜に対する質量比で0.01～0.10である上記 (1) に記載の溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0024]

(3) 上記 (1) または (2) に記載の溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法を用いて製造された溶融亜鉛系めっき鋼板。

[発明の効果]

[0025]

本発明によれば、めっき表面について R_a 、 P I I を所定範囲としたことにより、均一な表面外観のみならず、導電性を向上させることもできる。めっき表面と反応性の低い表面処理剤を用いているので、凸部に形成される表面処理皮膜の厚さが薄くなる結果、導電性を高めることができる。しかも、本発明で用いる表面処理剤は、緻密な皮膜を形成可能なシラソリソグ剤を含むため、凸部において皮膜が薄くても十分な耐食性を得ることができる。このようにして、表面外観、導電性、耐食性の全てを満足する溶融亜鉛系めっき鋼板を得ることができる。

[図面の簡単な説明]

[0026]

[図1] P P I の求め方を説明するための模式図である。

[図2] 本発明により得られる溶融亜鉛系めっき鋼板の凹凸形状を模式的に示した図である。

[発明を実施するための形態]

[0027]

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

[0028]

<処理基板>

本発明において、表面処理鋼板のベースとなる鋼板（処理基板）は、家電、建材、自動車部品用の溶融亜鉛系めっき鋼板である。処理基板の鋼種はとくに限定されるものではなく、低炭素鋼、極低炭素鋼、I F 鋼、各種合金元素を添加した高張力鋼板等の種々の鋼板を用いることができる。また、熱延鋼板、冷延鋼板のいずれも用いることができるが、家電製品等に適用する場合には冷延鋼板であることが好ましい。

[0029]

本明細書において「溶融亜鉛系めっき鋼板」とは、溶融亜鉛めっき鋼板（G I 鋼板）のみならず、溶融亜鉛めっき浴に A l や M g を含有させて溶融めっきすることで得られる溶融亜鉛合金めっき鋼板（G F 鋼板、G L 鋼板など）も含む。さらに、鋼板の耐黒変性を向上する目的で、めっきに N i や C o を微量添加したり、N i , C o , F e を含む酸やアルカリ性の水溶液を用いて、鋼板表面にこれらの金属を析出させたものであってもよい。なお、電気亜鉛めっき鋼板については、均一めっきが可能で表面外観がさほど問題とならず、本発明の効果が顕著ではないため、本発明の対象からは外すこととする。また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（G A 鋼板）は、積極的に粗さを付与しなくても、めっき皮膜の構造自体によって微視的凹凸が形成され、外観や導電性を確保できるため、本発明の対象からは

外すこととする。本発明によれば、電気亜鉛めっき鋼板と同等レベルの優れた表面外観が得られるため、家電製品の筐体等にも好適に用いることができる。

[0030]

<熔融亜鉛系めっき鋼板表面の粗さ>

熔融めっき後、調質圧延を施してめっき表面（表面処理剤による処理前）を、 R_a が0.5～2.0 μm であり、かつ、PPIが150以上とすることにより、均一な表面外観および優れた導電性を得ることができる。

[0031]

R_a は、以下の式で表される算術平均粗さであり、JIS B0601:1994に準拠して求めた。ここで、 $f(x)$ は、三次元表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製、触針先端半径 $R: 2 \mu\text{m}$ ）を用いて測定した断面曲線からカットオフ値0.8mmのフィルタによって、長波長成分を遮断して得た粗さ曲線である。また、 L は基準長さを表す。

[数1]

$$R_a = (1/L) \int_0^L f(x) dx$$

[0032]

PPIは、JIS B0601-1994に準拠した粗さ曲線から、SAE J911に準拠して求めた。三次元表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製、触針先端半径 $R: 2 \mu\text{m}$ ）を用いて測定した断面曲線からカットオフ値0.8mmのフィルタによって、長波長成分を遮断して得た粗さ曲線の一例を図1に示す。図1において、粗さ曲線の平均線から正負、両方向に一定の基準レベル H を設け、負の基準レベルを超えて、その後正方向に戻り、更に正の基準レベルを超えたとき、1カウントとする。このカウントを評価長さ L_n に達するまで繰り返し、数えた個数で表示したものをPPIと定義する。ここで、 L_n は1inch (=25.4mm)、 $2H$ （ピークカウントレベル：正負の基準レベル間の幅）=50 μinch (=1.27 μm) とする。

[0033]

本発明においては、鋼板表面に、 R_a が $0.5 \sim 2.0 \mu m$ となるような比較的小さな凸部を、 $PP I$ が 150 以上となるように多数形成することを意味している。こうすることで、均一な表面外観のみならず優れた導電性を得ることができるのである。すなわち、本発明で使用する溶融亜鉛系めっき鋼板は、上記2つのパラメータがともに上記所定範囲内に入っていることが必要であり、1つでも範囲外となると、表面外観または導電性のいずれかまたは両方が劣ることになる。

[0034]

ここで、 R_a が $0.5 \mu m$ 未満となると、表面処理皮膜形成後の凸部における皮膜の膜厚が厚くなり、薄膜部が形成されにくくなる結果、導電性が得られなくなる。また、スパングル模様が見えやすくなる結果、不均一な外観となる。一方、 $2.0 \mu m$ を超えても、凸部の薄膜化効果はほぼ一定のため、導電性レベルの向上は見られない。また、後述する調質圧延において使用するワークロールの加工において、 $PP I 150$ 以上を得ることが難しくなる。より好ましくは、 $R_a 1.8 \mu m$ 未満であれば、 $PP I 150$ 以上を安定して製造可能となる。 $PP I$ が 150 未満の場合、表面処理皮膜厚の薄くなる凸部が少なく、導電性が安定して得られにくいため好ましくない。より好ましくは、 $PP I 300$ 以下である。 $PP I$ が 300 以下であれば、皮膜厚の薄い凸部の数が適度であり、耐食性が劣化することがない。そこで、上記のような数値範囲とする。

[0035]

なお、本発明においては、上記の通り表面処理剤による処理前の溶融亜鉛系めっき鋼板の表面粗さを調整することが特徴の1つであり、処理原板の粗さは特に限定されない。また、詳細は後述するが、 R_a 、 $PP I$ の制御は、調質圧延時のワークロールの表面形状、伸び率、圧延油等の調質圧延条件で行うことができる。

[0036]

<表面処理剤>

次に、本発明で用いる表面処理剤について説明する。この表面処理剤は、
(A) 下記一般式(I)で表される樹脂化合物と、(B) カチオン性ウレタンと、
(C) 活性水素含有アミノ基、エポキシ基、メルカプト基およびメタクリロキシ

基から選ばれた少なくとも1種の反応性官能基を有する1種以上のシランカップリング剤と、(D)有機チタンキレート化合物と、(E)4価のバナジル化合物と、(F)水と、を含み、カチオン性ウレタン(B)の固形分含有量が、樹脂化合物(A)、カチオン性ウレタン(B)およびシランカップリング剤(C)の固形分合計量に対する質量比 $[(b) / \{(a) + (b) + (c)\}]$ で0.10~0.30であり、シランカップリング剤(C)の固形分含有量が、樹脂化合物(A)、カチオン性ウレタン(B)およびシランカップリング剤(C)の固形分合計量に対する質量比 $[(c) / \{(a) + (b) + (c)\}]$ で0.60~0.85であり、シランカップリング剤(C)の固形分含有量が、有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算含有量に対する質量比 $\{(c) / Ti\}$ で50~70であり、4価のバナジル化合物(E)のバナジウム換算含有量が、有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算含有量に対する質量比 (V / Ti) で0.30~0.50であり、且つpHが4~5であることを特徴とする。なお、各式中、(a)は樹脂化合物(A)の固形分含有量、(b)はカチオン性ウレタン(B)の固形分含有量、(c)はシランカップリング剤(C)の固形分合計量、Tiは有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算含有量、Vは4価のバナジル化合物(E)のバナジウム換算含有量を各々示す。

なお、本明細書において、「固形分」とは、110℃×2時間の乾燥後の加熱残分をいう。

[0037]

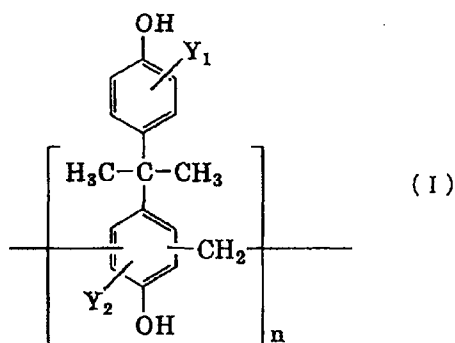
上述の表面粗さを有する溶融亜鉛系めっき鋼板に対して、この表面処理剤で表面処理皮膜を形成することによって、導電性をより向上させることができ、しかも耐食性を損ねることもないという顕著な効果を奏する。さらに、この表面処理剤を用いれば、製造プロセス中に導入される折り曲げ加工部の耐食性、耐溶剤性、塗装性（特にアルカリ脱脂後の塗装性）に優れた皮膜の形成が可能となり、従来品に比してより実用性に富んだクロムフリーめっき鋼板が得られる。さらに、この表面処理剤は、貯蔵安定性にも優れており、貯蔵後も同様な皮膜を形成できるため、工業的に極めて有益である。

[0038]

本発明で用いる表面処理剤において、ビスフェノール骨格を有する樹脂化合物 (A) は下式一般式 (I) により表される。

[0039]

[化4]



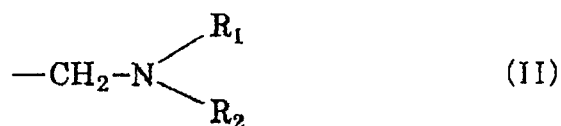
式 (I) 中、ベンゼン環に結合している Y_1 および Y_2 は、それぞれ互いに独立に水素原子、または下記一般式 (I I) 若しくは (I I I) により表される Z 基であり、1 ベンゼン環当たりの Z 基の置換数の平均値は 0.2 ~ 1.0 である。n は 2 ~ 50 の整数を表す。

[0040]

ここで、Z 基の置換数の平均値とは、全 Z 基導入数を全ベンゼン環数 (即ち $2n$) で除算した数値のことである。本発明において、 Y_1 , Y_2 として Z 基を選択する場合には、樹脂化合物 (A) が第 1 ~ 第 3 アミノ基、及び第 4 級アンモニウム塩基のカチオン性官能基を有することになるため、本発明が対象とする酸性 (pH が 4 ~ 5) の表面処理剤に対してより安定に溶解することが可能となる。また、本発明においては、平均重合度 n を 2 ~ 50 とする。n が 2 未満では耐食性付与効果が不十分となり、一方 50 を超えると水溶性の低下、増粘などにより、処理剤中での安定性が低下し、貯蔵安定性が不十分となる。

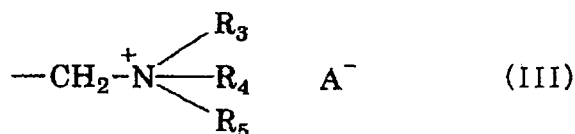
[0041]

[化5]



[0042]

[化6]



式 (II) および (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それぞれ互いに独立に水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のヒドロキシアルキル基を表す。アルキル基またはヒドロキシアルキル基の炭素数が 10 を超えると、樹脂化合物 (A) を十分に水溶化することができず、処理剤中での不安定となり適用できない。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソブチルなどを挙げることができる。

[0043]

A^- は水酸イオンまたは酸イオンを表す。酸イオンの具体例としては、酢酸イオン、リン酸イオン、蟻酸イオンなどを挙げることができる。

[0044]

一般式 (I) で表される樹脂化合物 (A) は、ビスフェノールーホルマリン縮合物であり、その合成方法は限定されるものではない。樹脂化合物 (A) は、例えば、アルカリ触媒存在下、ビスフェノール A にホルマリンとアミンを作用させることにより得ることができる。

[0045]

本発明で用いる表面処理剤において、カチオン性ウレタン (B) は、第 1～3 アミノ基及び第 4 級アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも 1 種のカチオン性

官能基を有するものであれば、構成されるモノマー成分であるポリオール、イソシアネート成分および重合方法を特に限定するものではない。カチオン性官能基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリメチルアミノ基、トリエチルアミノ基などが挙げられるが、第1～3アミノ基、又は第4アンモニウム塩基であれば、本発明の性能を損なわない限り限定されない。

[0046]

本発明で用いる表面処理剤において、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、メルカプト基およびメタクリロキシ基から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有し、更にアルコキシを3つもつトリアルコキシシランが好ましい。これらの1種以上のシランカップリング剤であれば特に限定されるものではないが、具体例を挙げると、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メトキシシラン、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）エチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが使用できる。

[0047]

本発明で用いる表面処理剤において、有機チタンキレート化合物 (D) としては、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテートなどが挙げられる。硝酸チタン、硫酸チタン、酢酸チタン、リン酸チタン、炭酸チタンなどの無機塩類では、本発明の処理剤中に安定に溶解できないか、もしくは耐食性向上効果を発揮しないため好ましくない。チタンフッ化水素酸には効果が認められるが、チタンフッ化水素酸を採用する場合には、弗素の含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびシランカップリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比で0.8質量%以下となるように配合することが好ましい。0.8質量%以下であれば加工部の耐食性が低下することがない。なお、有機チタンキレート化合物を水に溶解して使用する際、チタンはキレート錯体として溶けている

ため、この錯体に影響を与えるような極性の高い水溶性溶剤や過酸化物を本発明の処理剤中に添加しない方が好ましい。

[0048]

本発明で用いる表面処理剤において、4価のバナジル化合物 (E) は特に限定されないが、具体的には、硫酸バナジル、二塩化バナジル、リン酸バナジル、シユウ酸バナジル、バナジルフセチルフセトネートなどが挙げられる。5価のバナジウム化合物は水溶性が高いために皮膜からの溶出性も高く、耐食性向上効果が少ない。また、本発明における表面処理剤で使用する4価のバナジル化合物としては、 VO^{2+} (バナジル) イオンとなるバナジル化合物が最も耐食性向上効果が高く最も好ましい。

[0049]

本発明で用いる表面処理剤においては、カチオン性ウレタン (B) の固形分含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびソルカツプリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比 $[(b) / \{ (a) + (b) + (c) \}]$ で0.10～0.30とする。より好ましくは0.12～0.28である。0.10未満であると、ウレタン樹脂の割合が少なすぎて曲げ加工部の耐食性、耐熱性、および表面処理剤の貯蔵安定性が劣化する。また、0.30を超えると耐溶性が劣る。

[0050]

また、本発明で用いる表面処理剤においては、ソルカツプリング剤 (C) の固形分含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびソルカツプリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比 $[(c) / \{ (a) + (b) + (c) \}]$ で0.60～0.85とする。より好ましくは0.65～0.80である。0.60未満では耐溶性が劣り、0.85を超えると加工部の耐食性や表面処理剤の貯蔵安定性が低下する。

[0051]

本発明で用いる表面処理剤においては、ソルカツプリング剤 (C) の固形分含有量が、有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算含有量に対する質量比

{(c)/Ti}で50～70とする。より好ましくは55～65である。50未満であると加工部の耐食性や貯蔵安定性が劣り、70を超えると皮膜の溶出性が高まり、アルカリ脱脂後の塗装性が低下する。

[0052]

なお、上記の質量比を計算する上で、シランカップリング剤(C)の質量はアルコキシシラン($R-Si(-OR_1)_3$)が加水分解して、シラノール($R-Si(-OH)_3$)になった状態の質量とする。これはシランカップリング剤を水に溶かした時に殆どが加水分解し、加水分解により生じたアルコールは本発明の処理剤を塗布乾燥して皮膜を形成する際に揮発し、有効成分としては作用しないためである。

[0053]

本発明で用いる表面処理剤においては、4価のバナジル化合物(E)のバナジウム換算含有量が、有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算含有量に対する質量比(V/Ti)で0.30～0.50とする。より好ましくは0.35～0.48である。0.30未満であると耐食性が劣り、0.50を超えるとアルカリ脱脂後の塗装性が低下する。

[0054]

本発明で用いる表面処理剤は、pHを4～5とする。pH4が未満では、表面処理を施される亜鉛系めっき鋼板より亜鉛の溶出が多くなり、耐食性が低下する。一方、pHが5を超えると表面処理剤の安定性が得られなくなる。pHを4～5に調整する際に使用する酸性分としてはリン酸、酢酸、蟻酸、フッ酸、弗化物などが好ましく、硫酸、硝酸などの強酸は好ましくない。硫酸や硝酸を使用すると、pH調整の際にpHショック(局部的で急激なpH変化)により、カチオンフェノールやカチオンウレタンが表面処理剤中でゲル状物となる傾向が観られ、また、これに伴い形成される塩の溶出性が高く、耐食性を低下させてしまうからである。酢酸、蟻酸は弱酸であるためpH調整には好適である。また、これらは揮発性が高く、表面処理剤の乾燥時に揮発して、皮膜中の残存が少なくなるため、過剰に添加したとしても性能低下が少ない点でも好ましい。リン酸を使用する場合、そ

の含有量は、樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン（B）およびシランカップリング剤（C）の固形分合計量に対して8質量%以下であることが好ましく、6質量%以下がより好ましい。リン酸は耐食性を向上させるが、8質量%を超えると貯蔵安定性の劣化が懸念される。また、フッ酸や弗化物を使う場合には、弗素の含有量が、樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン（B）およびシランカップリング剤（C）の固形分合計量に対して0.8質量%以下となるように配合することが好ましい。上記含有量が0.8質量%を超えると、亜鉛系めっきに対するエッチング性が強くなり、加工部の耐食性を低下させる。一方、pHが低くなりすぎた場合などにpHを4～5に調整する際に使用するアルカリ成分としては、アンモニア水や沸点が100℃以下のアミンが好ましい。NaOHやKOHの強アルカリを使用するとpHショックでゲル状物を形成したり、貯蔵安定性を低下させる。

[0055]

本発明においては、皮膜の潤滑性を確保する目的で、表面処理剤にワックス（W）を含有することができる。ワックス（W）は、ワックス（W）の固形分含有量が、表面処理皮膜に対する質量比で0.01～0.10となるように配合することが好ましい。上記含有量が0.01以上であれば潤滑性が十分となり、0.10以下であれば潤滑性を確保でき、製造した表面処理鋼板をコイルで保管する際に、コイル潰れが発生することがなく、さらにコストアップや耐食性の低下もない。ワックス（W）は、融点70～120℃のものの少なくとも1種以上を使用することが好ましく、具体例としてはポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどが挙げられる。融点が70℃以上で潤滑性が得られ、融点が120℃以下とすると硬過ぎることがなく潤滑性が得られる。ワックス（W）は乳化剤で水に安定に分散したエマルションが好ましく、粒径が0.08～0.30 μm のものが好ましい。粒径が0.08 μm 以上で潤滑性の効果が得られ、また乳化剤の使用量が増えることがないために耐アルカリ性や塗装性が低下しない。一方、0.30 μm

以下の粒径とするとワックス（W）の比重が低くなることに起因した処理剤中での浮上分離が生じることがなく、貯蔵安定性に優れるので好ましい。

[0056]

本発明で使用する水（F）は、樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン（B）、シランカップリング剤（C）、有機チタンキレート化合物（D）、4価のバナジル化合物（E）の各成分、およびpH調整に使用する酸成分やアルカリ成分に対して影響が少ないものが好ましい。例えば、水に不純物として含まれるMg、Ca、Siなどの硬度上昇成分は、本発明の樹脂化合物（A）やカチオン性ウレタン（B）の溶解性や分散性を低下させるため、これら（A）、（B）の凝集物を発生させる要因となり得る。また、水に不純物として含まれるNaやClなどは、皮膜中に残存した場合に耐食性を低下させたり、塗装密着性を低下させることがある。そのため、使用する水（F）は不純物が少ないものが好ましく、例えばその電気伝導度が $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満であることが好ましい。より好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。

[0057]

本発明で用いる表面処理剤には、必要に応じて消泡剤や濡れ性向上剤を添加してもよい。消泡剤の種類は特に限定されず、例えばシリコーン系や脂肪酸系のエマルジョンタイプなどが使用できる。濡れ性向上剤とは、表面処理剤の表面張力を下げ、熔融亜鉛系めっき鋼板に対する濡れ性を向上させ、外観均一性を向上させるものである。濡れ性向上剤としては水溶性溶剤、例えば、エタノール、トールエン、ブチルセロソルブなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。またアセチレンを含む濡れ性向上剤などは、消泡効果も合わせ持つため好適である。さらに、本発明で用いる表面処理剤には、耐黒変性を向上させる目的で、硝酸ニッケル、硝酸アンモニウムなどの硝酸塩を加えてもよい。先述のとおり硝酸はpHショックを与えるが、硝酸塩であればpHショックを与えない。

[0058]

<表面処理剤を用いた熔融亜鉛系めっき鋼板の製造方法>

（1）粗さ付与工程

処理原板を通常の連続式溶融亜鉛めっきラインに通板し、溶融亜鉛めっきを施した後に、調質圧延を行い、めっき鋼板表面の表面粗さを調整する。亜鉛めっき皮膜の片面当たりの付着量は、家電用途を考えた場合、使用環境は厳しくないため、 5 g/m^2 以上あればよい。めっき後の表面粗さの調整は、溶融亜鉛めっきラインのめっき工程の後に設置されている調質圧延（スキンパス）のワークロールの表面粗さ、伸び率、圧延油などの調質圧延条件を調整すればよい。ワークロールの表面粗さの調整方法は、とくに限定されるものではないが、ショットダル加工、レーザーダル加工、放電ダル加工等が適用できる。

[0059]

調質圧延には、ショットダル加工、レーザーダル加工、放電ダル加工等でワークロールの R_a を $0.8\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 PPI を150以上に調整したワークロールを用いることが好ましい。伸び率は、 $0.5\sim 1.5\%$ とすることが好ましい。調質圧延時は、ドライでもウェットでも粗さが付与できれば問題ない。

このようにして、 R_a が $0.5\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、 PPI が150以上であり、かつ、 Wca が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である溶融亜鉛系めっき鋼板を得る。

[0060]

(2) 表面処理皮膜の形成工程

上記の表面処理剤を上記のように粗さを付与した溶融亜鉛系めっき鋼板に塗布し、到達板温 $50\sim 180^\circ\text{C}$ で乾燥して、めっき表面に化成皮膜を形成する。鋼板表面に片面あたりの付着量で $0.2\sim 1.0\text{ g/m}^2$ の表面処理皮膜を形成させることが好ましい。付着量が 0.2 g/m^2 未満では十分な耐食性が得られず、 1.0 g/m^2 を超えると付着量の効果は飽和し、経済的に不利であるばかりか塗装性および導電性を低下させる。本発明の表面処理剤をめっき鋼板に塗布する方法としては、ロールコーター（3ロール方式、2ロール方式等）スクイズコーター、ダイコーターなど、いずれの方法でもよい。また、スクイズコーター等による塗布処理、あるいは浸漬処理、スプレー処理の後にエアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調節、表面外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

[0061]

表面処理剤をめっき鋼板にコーティング（塗布）した後は、好ましくは水洗することなく、加熱乾燥を行う。乾燥手段としては、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。乾燥は、めっき鋼板自体の到達板温が50～180℃の範囲で行う。到達板温が50℃より低いと皮膜中に水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、到達板温が180℃を超えると非経済的であるばかりでなく皮膜が硬くて脆くなり、加工部の耐食性が低下する。

[0062]

上記方法により形成された表面処理皮膜を有する本発明のめっき鋼板は、更にその表面に樹脂皮膜をコーティングして、さらに高度な耐食性を得ることも可能である。

[0063]

なお、本発明の表面処理剤により形成される表面処理皮膜は、めっき鋼板の片面、両面のいずれに実施してもよい。

[0064]

<本発明の作用>

めっき表面の粗さを上記の通りに規定することの作用効果は、すでに述べたとおりである。本発明においては、上述の表面粗さを有する溶融亜鉛系めっき鋼板に対して、上述の表面処理剤で表面処理皮膜を形成することによって初めて、導電性をより向上させることができ、しかも耐食性を損ねることもないという顕著な効果を奏する。本発明者らは、この効果が以下の作用によるものと推測している。本発明で用いる表面処理剤は、亜鉛めっき表面との反応性が低いため、図2に示すように粗さを有するめっき表面2のうち、凸部2Aにおいては薄く、凹部2Bにおいては厚く表面処理皮膜3が形成される。凸部2Aでの皮膜3が薄くなることによって、導電性が向上する。このような場合、通常は凸部において耐食性が劣化しがちである。しかし、本発明で用いる表面処理剤は、シランカップリング剤を主とする表面処理剤であるために、ポリシロキサン化により緻密な皮膜が形成され、凸部2Aにおいて皮膜が薄くても十分な耐食性を得ることができるのである。

[0065]

次に、表面処理剤の各成分は以下のような作用を持つと推測しているが、本発明はこれらの推測により何ら制限されるものではない。本発明の表面処理剤は、樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン（B）、シランカップリング剤（C）が主成分であり、これらの主成分により皮膜の骨格が形成される。

[0066]

カチオン性官能基（一般式（I I）または（I I I））を有する樹脂化合物（A）を含む表面処理剤のpHを弱酸性に調整することにより、表面処理剤は安定性を増し、貯蔵安定性が確保される。また、カチオン性を付与することにより、樹脂化合物（A）はアルカリには溶けなくなるため、皮膜はアルカリに対して耐性を有するようになる。更に、樹脂化合物（A）のフェノールの骨格としてビスフェノールを選択することにより、極性溶剤に対して溶け難くなり（耐溶剤性の付与）、密着性、耐食性が向上する。

[0067]

しかしながら、上記樹脂化合物（A）は加熱により黄色味を帯び易い上（耐熱黄変の低下）、硬い皮膜となり易い。そこで、カチオン性ウレタン（B）を配合することにより、フェノール樹脂の硬さを和らげ、加工部の耐食性を確保する。

[0068]

カチオン性ウレタン（B）は上記効果を有する一方、極性溶剤に対して皮膜を剥離し易くしてしまう。そこで、（極性溶剤に対する）耐溶剤性および耐黄変性を担保する目的で、シランカップリング剤（C）を配合する。シランカップリング剤（C）は、末端のアルコキシ基が加水分解して活性なシラノール基（Si-OH）を生じるため、素材（亜鉛系めっき鋼板）や上塗り塗膜との密着性向上に寄与する。更に、シランカップリング剤（C）の一部は脱水縮合してシロキサン結合（Si-O-Si）を生じ、これが連続してポリマー化する（ポリシロキサン化：-Si-O-Si-O-Si-）。これにより、非常に安定な構造となり、皮膜に耐食性、耐溶剤性、耐黄変性を付与することができる。

[0069]

以上のように、主成分である樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン（B）、シランカップリング剤（C）を適正な割合で使用するにより、バランス良く各種の性能を得ることができるものと考えられる。しかしながら、上記主成分のみでは従来の課題、並びに、このたび新たに確認された課題を解決する満足なものとは得られない。これらの課題を解決すべく、本発明の表面処理剤では上記主成分に加え、有機チタンキレート化合物（D）を必須成分とする。有機チタンキレート化合物（D）は、表面処理剤を乾燥して皮膜を形成する際、ポリシロキサン化を促進する触媒として働くものと推測される。これにより、皮膜の耐アルカリ性が飛躍的に向上し、アルカリ脱脂後の耐食性が向上するとともに耐溶剤性や塗装性も向上する。

[0070]

上記効果を得るためには、シランカップリング剤（C）の含有量に応じて決定される所定含有量の有機チタンキレート化合物（D）が必要となる。その含有量が少ない場合には所望の効果が得られず、その含有量が過剰な場合にはポリシロキサンが増加しすぎて硬くて脆い皮膜になり、加工部の耐食性が低下する。また、有機チタンキレート化合物（D）によるポリシロキサン化は、皮膜形成時に促進されると理想的であるが、表面処理剤の貯蔵時においてもポリシロキサン化を促進するため、その含有量が過剰な場合には、貯蔵安定性（増粘・ゲル化の抑制）が低下し、貯蔵後に貯蔵前と同様の品質が得られなくなる。

[0071]

また、本発明の表面処理剤では4価のバナジル化合物（E）も必須成分とする。本発明において、4価のバナジル化合物（E）は腐食のインヒビター（例えば亜鉛の不動態化）として作用するものと推測される。特に酸素を一つもったバナジル〔VO²⁺〕イオンは湿潤環境下でも溶出し難く、皮膜中に留まりながらインヒビター効果を発揮する。そのため、めっき鋼板が折り曲げ加工のような強加工を受け、表面処理皮膜やめっき表面自体が延性損傷した部分の耐食性やアルカリ脱脂後の耐食性を向上するものと推測される。なお、係る効果は、カチオン性官能

基を有する皮膜骨格が適正であることを前提とし、更に同様にカチオンとして存在するT iとの相乗効果により達成されるものと本発明者らは推測している。

[実施例]

[0072]

(実施例1)

熔融亜鉛系めっきによって亜鉛系めっき皮膜を形成した後、 $R_a = 2.1 \mu m$ 、 $PP I = 250$ の放電加工ロールを用い、伸び率=1%、また圧延油は不使用とするという条件で調質圧延を行い、めっき表面の粗さを $R_a = 0.7 \mu m$ 、 $PP I = 170$ に調整し、表7に示すめっき鋼板を作製した。

[0073]

表1(表1aおよび表1b)に示す樹脂化合物(a)、表2に示すウレタン(b)、表3に示すシランカップリング剤(c)、表4に示すチタン化合物(d)、表5に示すバナジウム化合物(e)、および表6にワックス(w)エマルジョンを適宜混合して表面処理剤を調製した。具体的には、表面処理剤を表8の組成になるように配合し、酸性分としてはリン酸、酢酸、蟻酸、フッ酸、弗化物を、アルカリ性分としてはアンモニアを用いて表8に示すpHに調整後、 $110^\circ C \times 2$ 時間の乾燥固形分が10質量%になるように脱イオン水で調製した。他の表面処理剤についても全てpHを酢酸とアンモニアで調整し、乾燥固形分を10質量%に調製した。なお、上記の脱イオン水としては、電気伝導度が $10 \mu S/cm$ のイオン交換水を使用した。

[0074]

めっき表面の粗さを $R_a = 0.7 \mu m$ 、 $PP I = 170$ に調整しためっき鋼板の片面に表8に示す表面処理剤をロールコーターにより塗布し、水洗することなく表8に示す各温度で加熱乾燥して、表面処理皮膜を有するめっき鋼板を製造した。表面処理皮膜の片面当たりの付着量は、表面処理剤の固形分(加熱残分)、または塗布条件(ロールの圧下力、回転速度など)により調整した。付着量は配合したシランカップリング剤(C)のSiを蛍光X線分析装置により定量し、そこから換算した。

[0075]

これらのめっき鋼板に対して、表面外観、導電性、耐食性を評価した。耐食性については、平面部耐食性、曲げ加工部耐食性、アルカリ脱脂後の耐食性を評価した。さらに、耐熱変色性、塗装性、アルカリ脱脂後の塗装性、耐溶剤性、貯蔵安定性、潤滑性の各試験も行った。これらの結果を表8に示す。なお、品質性能の評価は、以下の条件で行った。

[0076]

(1) 表面外観

各サンプルの表面外観を目視によって調べ、評価した。評価基準は次の通りである。

○：外観良好

△：ムラ・スパングル模様が少し見える

×：ムラ・スパングル模様が明確に見える

[0077]

(2) 導電性

各サンプルの導電性は、JIS K 7194：1994に準拠して測定した。装置には、ロレスタGP（三菱化学製）を用い、プローブには、ASPプローブを用いた。測定は、10箇所について行い、0.1mΩ以下を示す確率を導電性発現率と定義した。評価基準は次の通りである。

○：導電性発現率が100%

△：導電性発現率が50%以上、100%未満

×：導電性発現率が50%未満

[0078]

(3) 耐食性

各サンプルについて塩水噴霧試験（JIS-Z-2371-2000）を行い、72時間経過後の白錆発生面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、30%未満

△：白錆発生面積率30%以上、50%未満
×：白錆発生面積率50%以上

[0079]

(4) 加工部の耐食性

各サンプルを直径2mmの棒（ステンレス製）を挟み込むようにして180℃

曲げて、万力を用いて絞め込んだ。この曲げたサンプルについて塩水噴霧試験（JIS-Z-2371-2000）を行い、24時間経過後の曲げ加工部外（表）側の白錆発生状態を評価した。評価基準は次の通りである。

◎：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、30%未満

△：白錆発生面積率30%以上、50%未満

×：白錆発生面積率50%以上

[0080]

(5) アルカリ脱脂後の耐食性

アルカリ脱脂剤CL-N364S（日本パーカライジング（株）製）を20g

／1の濃度で純水に溶解し、60℃に加温した。このアルカリ溶液に各サンプル

を2分間浸漬し、取り出して水洗して乾燥した。各サンプルについて塩水噴霧試験

（JIS-Z-2371-2000）を行い、72時間経過後の白錆発生面積率で評価した。評価基準は上記（3）に示した通りである。

[0081]

(6) 耐熱変色性

各サンプルを赤外線イメージ炉にて30秒で板温500℃に加熱し、30秒間

保持した後、室温まで自然放冷した時の表面外観を目視観察した。その評価基準

は以下の通りである。

◎：変色なし

○：極僅かに褐色味あり

△：淡い褐色に変色

×：褐色に変色

[0082]

(7) 塗装性

各サンプルについてメラミンアルキッド系塗料であるデリコン（登録商標）#700（大日本塗料（株）製）を塗装し、130℃で30分間焼付け、膜厚30μmの塗膜を形成した後、沸騰水に2時間浸漬し、直ちに、碁盤目（10×10個、1mm間隔）の鋼素地まで達するカットを入れた。更にエリクセン押し出し機にてカット部が外（表）側となる様に5mm押し出し加工を施し、接着テープによる貼着・剥離を行い、塗膜の剥離面積を測定した。評価の基準は以下の通りである。なお、エリクセン押し出し条件は、JIS-Z-2247-2006に準拠し、ポンチ径：20mm、ダイス径：27mm、絞り幅：27mmとした。

◎：剥離なし

○+：剥離面積3%未満

○：剥離面積3%以上、10%未満

○-：剥離面積10%以上、20%未満

△：剥離面積20%以上、50%未満

×：剥離面積50%以上

[0083]

(8) アルカリ脱脂後の塗装性

上記（5）と同様のアルカリ脱脂を行い、その各サンプルに上記（7）と同様の塗装性試験を行った。評価基準も同じである。

[0084]

(9) 耐溶剤性

各サンプルの表面にメタノールを染み込ませたガーゼを4.90N（500gf）の荷重をかけて押し付け、その荷重のまま10回往復するように擦った。その擦った痕を目視にて評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：痕跡なし。

○+：上から見ると痕跡が見えないが、斜めから見ると僅かに見える。

○：上から見ると痕跡が見ないが、斜めから見ると明らかに見える。

○ー：上から見て僅かに痕跡が見える。

△：上から見て痕跡が明らかに見える。

×：皮膜が剥離している。

[0085]

(10) 貯蔵安定性

表8に示した各表面処理剤を40℃の恒温槽に30日間保管した。取り出して、各表面処理剤の外観を目視によって調べ、評価した。評価基準は次の通りである。更に、上記条件で保管した表面処理剤を使用して製造した表面処理皮膜を有するめっき鋼板について上記した(3)～(5)の試験を行った。

◎：変化なし

○：極微量の沈殿が見られる

△：微量の沈殿が見られる、もしくはやや粘度が高くなった

×：多量の沈殿が見られる、もしくはゲル化した

[0086]

(11) 潤滑性

各サンプルより直径100mmの円板状の試験片を切り出し、ポンチ径：50mm、ダイス径51.91mm、しわ押さえ力：1トンの条件でカップ状に成型した。成型品の絞り加工を受けた面（カップの側面外側）の外観を目視によって調べ、傷つき程度および黒化程度を評価した。評価基準は次の通りである。

◎：全面に渡って殆ど変化なく、外観が均一

○+：極僅かに黒化が発生したが、外観は均一

○：傷つきおよび黒化が少し発生し、外観が明らかに不均一

○ー：局部的に傷つきおよび黒化が発生し、外観が明らかに不均一

△：コーナー部を中心に傷つきおよび黒化が激しく発生

×：成型できずに割れた

[0087]

[表1a]

表1a 樹脂化合物(a)

No.	Z基:一般式(II)				Z基の 置換数の 平均	n
	Y1		Y2			
	R1	R2	R1	R2		
A1	水素	水素	メチル	エチル	0.4	5
A2	エチル	メチル	水素	プロピル	0.7	3
A3	エチル	プロピル	水素	エチル	0.4	10
A4	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	0.5	5
A5	水素	水素	メチル	エチル	<u>0.1</u>	5
A6	水素	水素	メチル	エチル	<u>1.2</u>	5
A7	水素	水素	メチル	エチル	0.4	<u>80</u>
A8	<u>-C₁₂H₂₃</u>	メチル	水素	水素	0.5	5
A9	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	<u>0.1</u>	5
A10	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	<u>1.2</u>	5
A11	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	ヒドキシエチル	0.5	<u>70</u>
A12	<u>-C₁₂H₂₂OH</u>	メチル	水素	水素	0.5	5

※Z基として一般式(II)で表される基を用いた。

[0088]

[表1b]

表1b 樹脂化合物(a)

No.	Z基:一般式(III)						Z基の 置換数の 平均	n
	Y1			Y2				
	R3	R4	R5	R3	R4	R5		
A13	水素	水素	メチル	メチル	エチル	メチル	0.4	5
A14	エチル	メチル	水素	水素	プロピル	水素	0.7	3
A15	エチル	プロピル	メチル	水素	エチル	メチル	0.4	10
A16	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	0.5	5
A17	水素	水素	メチル	メチル	エチル	メチル	<u>0.1</u>	5
A18	水素	水素	メチル	メチル	エチル	メチル	<u>1.2</u>	5
A19	水素	水素	メチル	メチル	エチル	メチル	0.4	<u>80</u>
A20	-C ₁₂ H ₂₃	メチル	水素	水素	水素	水素	0.5	5
A21	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	<u>0.1</u>	5
A22	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	<u>1.2</u>	5
A23	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	0.5	<u>70</u>
A24	-C ₁₂ H ₂₂ OH	メチル	水素	水素	水素	水素	0.5	5

※Z基として一般式(III)で表される基を用いた。

[0089]

[表2]

表2 ウレタン樹脂(b)

No.	ウレタン樹脂(b)	イオン性	製造元
B1	アデカボンタイターHUX-670	カチオン	(株)ADEKA
B2	スーパーフレックス600	カチオン	第一工業製薬(株)
B3	パーマリンUC-20	カチオン	三洋化成工業(株)
B4	アデカボンタイターUX-206	ノニオン	(株)ADEKA
B5	ハイドランAP-10	アニオン	(株)DIC

[0090]

[表3]

表3 シランカップリング剤(c)

No.	シランカップリング剤(c)
C1	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
C2	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
C3	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
C4	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
C5	ビニルトリメトキシシラン

[0091]

[表4]

表4 チタン化合物(d)

No.	Ti化合物(d)
D1	チタンアセチルアセトナート(Ti:12.5%)
D2	チタンテトラアセチルアセトナート(Ti:10.8%)
D3	硝酸チタン(Ti:16.2%)
D4	チタンフッ化水素酸(Ti:29.2%)

[0092]

[表5]

表5 バナジウム化合物(e)

No.	V化合物(e)
E1	シュウ酸バナジル(V:32.9%)
E2	バナジリアセチルアセトネート(V:19.2%)
E3	硫酸バナジル(V:31.2%)
E4	メタバナジン酸アンモニウム(V:43.5%)

[0093]

[表6]

表6 ワックス(w)エマルジョン

No.	ワックス種(w)	融点(°C)	分散品の固形分(%)	粒径(μm)
W1	酸化ポリエチレンワックス	115	20	0.1
W2	マイクロクリスタリンワックス	90	20	0.1
W3	パラフィンワックス	50	20	0.1

※上記ワックスを乳化剤で強制乳化したものを使用した。

[0 0 9 4]

[表 7]

表7めっき鋼板

No.	めっき鋼板	めっき付着量(g/m^2)
GI	溶融亜鉛めっき鋼板	45
GF	溶融Zn-5mass%Al-0.5mass%Mg合金めっき鋼板	45
GL	溶融Zn-5.5mass%Al合金めっき鋼板	45

※めっきは両面に施しているが、上記は片側のめっき付着量を示す。

[0095]

[表8-1]

表8-1 No.	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		(w)		その他	
	種類	表1 質量部	種類	表2 質量部	種類	表3 質量部	種類	表4 質量部	種類	表5 質量部	種類	表6 質量部	種類	質量部
1	発明例1	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
2	発明例2	A1	10	B1	10	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
3	発明例3	A1	11	B1	9	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
4	比較例1	A1	14	B1	6	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
5	発明例4	A1	0.5	B1	19.5	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
6	発明例5	A1	0.5	B1	21.5	C1	58	D1	1	E1	0.4	0	-	0
7	発明例6	A1	0.5	B1	23.5	C1	56	D1	1	E1	0.4	0	-	0
8	比較例2	A1	0.1	B1	25.9	C1	55	D1	1	E1	0.4	0	-	0
9	比較例3	A1	4	B1	16	C1	60	D3	1	E1	0.4	0	-	0
10	比較例4	A1	4	B1	16	C1	60	D4	1	E1	0.4	0	-	0
11	比較例5	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	-	0	0	-	0
12	比較例6	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E4	0.4	0	-	0
13	比較例7	A1	29	B1	6	C1	65	D4	1.134	-	0	0	硝酸	10
14	比較例8	A1	29	B1	6	C1	65	D4	1.134	-	0	0	オハルトリン酸	10
15	比較例9	A1	20	B1	40	C2:C3=1:1	20	D4	1	E1	0.4	0	-	0
16	発明例7	A2	4	B1	16	C2	60	D1	1	E2	0.4	0	-	0
17	発明例8	A3	4	B1	16	C2	60	D2	1	E3	0.4	0	-	0
18	発明例9	A1	4	B1	19	C2:C3=1:1	60	D1	1	E3	0.4	0	-	0
19	比較例10	A1	19	B1	19	C1	45	D1	0.75	E2	0.3	0	-	0
20	発明例10	A1	12	B1	19	C1	52	D1	0.85	E2	0.34	0	-	0
21	発明例11	A1	4	B1	11	C1	68	D1	1.1	E2	0.44	0	-	0
22	比較例11	A1	1	B1	10	C1	72	D1	1.2	E2	0.48	0	-	0
23	比較例12	A1	4	B1	16	C1	60	D1	0.8	E2	0.32	0	-	0
24	発明例12	A1	4	B1	16	C1	60	D1	0.88	E2	0.35	0	-	0
25	発明例13	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1.15	E2	0.46	0	-	0
26	比較例13	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1.25	E2	0.5	0	-	0
27	比較例14	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.24	0	-	0
28	発明例14	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.33	0	-	0
29	発明例15	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.49	0	-	0
30	比較例15	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.55	0	-	0
31	発明例16	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.4	0.06	-	0
32	発明例17	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.4	0.06	-	0
33	発明例18	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.4	0.06	-	0
34	発明例19	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.4	0.1	-	0
35	発明例20	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E2	0.4	0.01	-	0
36	比較例16	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
37	比較例17	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
38	発明例21	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0
39	発明例22	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	0	-	0

[0096]

[表8-2]

No.	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		(w)		その他	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
40	比較例18	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
41	比較例19	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
42	比較例20	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
43	発明例23	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
44	発明例24	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
45	比較例21	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
46	比較例22	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
47	発明例25	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
48	発明例26	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
49	比較例23	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
50	比較例27	A4	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
51	比較例23	A5	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
52	比較例24	A6	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
53	比較例25	A7	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
54	比較例26	A8	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
55	比較例27	A9	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
56	比較例28	A10	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
57	比較例29	A11	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
58	比較例30	A12	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
59	発明例28	A13	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
60	発明例29	A14	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
61	発明例30	A15	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
62	発明例31	A16	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
63	比較例31	A17	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
64	比較例32	A18	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
65	比較例33	A19	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
66	比較例34	A20	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
67	比較例35	A21	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
68	比較例36	A22	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
69	比較例37	A23	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
70	比較例38	A24	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
71	発明例32	A1	4	B2	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
72	発明例33	A1	4	B3	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
73	比較例39	A1	4	B4	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
74	比較例40	A1	4	B5	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
75	発明例34	A1	4	B1	16	C4	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
76	比較例41	A1	4	B1	16	C5	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0
77	発明例35	A1	4	B1	16	C1	60	D1	1	E1	0.4	-	-	0

*)I)としての質量部、*2)としての質量部、*3)ワックス以外の表面処理皮膜全量に対するワックスの質量比

[0097]

[表8-3]

表8-3

No.		pH	(X1)	(X2)	(X3)	(X4)	めっき 鋼板	乾燥温度 °C	付着量 g/m ²	備考
1	発明例1	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
2	発明例2	4.5	0.13	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
3	発明例3	4.5	0.11	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
4	比較例1	4.5	0.08	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
5	発明例4	4.5	0.24	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
6	発明例5	4.5	0.27	0.73	58	0.40	GI	100	0.5	
7	発明例6	4.5	0.29	0.70	56	0.40	GI	100	0.5	
8	比較例2	4.5	0.32	0.68	55	0.40	GI	100	0.5	
9	比較例3	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
10	比較例4	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
11	比較例5	4.5	0.20	0.75	60	0.00	GI	100	0.5	
12	比較例6	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
13	比較例7	4.5	0.06	0.65	57	0.00	GI	100	0.5	特許第3883831号参考
14	比較例8	4.5	0.06	0.65	57	0.00	GI	100	0.5	
15	比較例9	4.5	0.50	0.25	20	0.40	GI	100	0.5	特開2006-152436号参考
16	発明例7	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
17	発明例8	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
18	発明例9	4.5	0.23	0.72	60	0.40	GF	100	0.5	
19	比較例10	4.5	0.23	0.54	60	0.40	GI	100	0.5	
20	発明例10	4.5	0.23	0.63	61	0.40	GI	100	0.5	
21	発明例11	4.5	0.13	0.82	62	0.40	GI	100	0.5	
22	比較例11	4.5	0.12	0.87	60	0.40	GI	100	0.5	
23	比較例12	4.5	0.20	0.75	75	0.40	GI	100	0.5	
24	発明例12	4.5	0.20	0.75	68	0.40	GI	100	0.5	
25	発明例13	4.5	0.20	0.75	52	0.40	GI	100	0.5	
26	比較例13	4.5	0.20	0.75	48	0.40	GI	100	0.5	
27	比較例14	4.5	0.20	0.75	60	0.24	GI	100	0.5	
28	発明例14	4.5	0.20	0.75	60	0.33	GI	100	0.5	
29	発明例15	4.5	0.20	0.75	60	0.49	GI	100	0.5	
30	比較例15	4.5	0.20	0.75	60	0.55	GI	100	0.5	
31	発明例16	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
32	発明例17	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
33	発明例18	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
34	発明例19	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
35	発明例20	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
36	比較例16	3.0	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
37	比較例17	3.4	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
38	発明例21	4.0	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
39	発明例22	5.0	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	

[0098]

[表8-4]

表8-4

No.		pH	(X1)	(X2)	(X3)	(X4)	めっき 鋼板	乾燥温度 ℃	付着量 g/m ²	備考
40	比較例18	5.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
41	比較例19	6.0	0.20	0.75	80	0.40	GI	-	-	
42	比較例20	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.1	
43	発明例23	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	1.0	
44	発明例24	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.2	
45	比較例21	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	1.3	
46	比較例22	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	40	0.5	
47	発明例25	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	60	0.5	
48	発明例26	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	140	0.5	
49	比較例23	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	220	0.5	
50	発明例27	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
51	比較例23	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
52	比較例24	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
53	比較例25	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
54	比較例26	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
55	比較例27	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
56	比較例28	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
57	比較例29	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
58	比較例30	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
59	発明例28	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
60	発明例29	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
61	発明例30	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
62	発明例31	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
63	比較例31	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
64	比較例32	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
65	比較例33	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
66	比較例34	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
67	比較例35	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
68	比較例36	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
69	比較例37	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
70	比較例38	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
71	発明例32	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
72	発明例33	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
73	比較例39	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
74	比較例40	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	-	-	
75	発明例34	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
76	比較例41	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	
77	発明例35	4.5	0.20	0.75	60	0.40	GI	100	0.5	

(※) X1=(b)/(a+b+c)、X2=(c)/(a+b+c)、X3=(c)/Ti、X4=V/Ti

[0099]

[表8-5]

表8-5 No.	表面外観		導電性		耐食性		耐熱変色性		塗装性		耐溶剤性		貯蔵安定性(10)			潤滑性 (11)
	(1)	(2)	(3)	(4)		(5)	(6)	(7)	(8)		(9)	外觀	耐食性		脱脂後	
				平面部	曲げ部				脱脂後	脱脂後						
1	発明例1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
2	発明例2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
3	発明例3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
4	比較例1	○	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	×	○	×
5	発明例4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
6	発明例5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
7	発明例6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
8	比較例2	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
9	比較例3	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	△
10	比較例4	○	○	○	×	○	○	○	○	△	○	○	○	×	×	△
11	比較例5	○	○	○	×	○	○	○	○	△	○	○	○	×	×	△
12	比較例6	○	○	○	△	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	△
13	比較例7	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
14	比較例8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
15	比較例9	○	○	○	×	△	○	○	○	○	×	○	○	×	×	△
16	発明例7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
17	発明例8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
18	発明例9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
19	比較例10	○	○	○	○	○	△	○	△	○	×	○	○	○	○	△
20	発明例10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
21	発明例11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
22	比較例11	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
23	比較例12	○	○	△	△	○	○	○	○	×	○	○	△	×	×	△
24	発明例12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
25	発明例13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
26	比較例13	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	△
27	比較例14	○	○	×	×	×	○	○	○	○	○	△	○	×	×	△
28	発明例14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
29	発明例15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
30	比較例15	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	△
31	発明例16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
32	発明例17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
33	発明例18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
34	発明例19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
35	発明例20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
36	比較例16	○	○	△	×	○	×	○	△	○	○	○	×	×	×	△
37	比較例17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
38	発明例21	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
39	発明例22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

[0100]

[表8-6]

表8-6

No.	表面外観		導電性	耐食性			耐熱変色性	塗装性		耐溶剤性	貯蔵安定性(10)				潤滑性
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	外観	平面部	耐食性 曲げ部	脱脂後	(11)	
40 比較例18	○	○	△	△	△	◎	◎	○	◎	◎	△	△	△	△	
41 比較例19						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
42 比較例20	○	○	×	×	×	◎	◎	○ー	◎	◎	×	×	×	△	
43 発明例23	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
44 発明例24	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
45 比較例21	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎	◎	△	
46 比較例22	○	○	◎	◎	×	◎	○	×	△	◎	◎	◎	×	△	
47 発明例25	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
48 発明例26	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
49 比較例23	○	○	◎	△	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	
50 発明例27	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
51 比較例23						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
52 比較例24	○	○	△	×	×	◎	○	×	◎	◎	×	×	×	△	
53 比較例25	○	○	◎	△	○	処理液がゲル化したため試験を中止した。 処理液がゲル化したため試験を中止した。 処理液がゲル化したため試験を中止した。	◎	◎	◎	×	ゲル化したため試験を中止した。				
54 比較例26															
55 比較例27															
56 比較例28	○	○	△	×	×	◎	○	×	◎	◎	×	×	×	△	
57 比較例29	○	○	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	×	ゲル化したため試験を中止した。				
58 比較例30						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
59 発明例28	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
60 発明例29	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
61 発明例30	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
62 発明例31	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
63 比較例31						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
64 比較例32	○	○	△	×	×	◎	○	×	◎	◎	×	×	×	△	
65 比較例33	○	○	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	×	ゲル化したため試験を中止した。				
66 比較例34						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
67 比較例35						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
68 比較例36	○	○	△	×	×	◎	○	×	◎	◎	×	×	×	△	
69 比較例37	○	○	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	×	ゲル化したため試験を中止した。				
70 比較例38						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
71 発明例32	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
72 発明例33	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
73 比較例39						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
74 比較例40						処理液がゲル化したため試験を中止した。									
75 発明例34	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
76 比較例41	○	○	◎	△	×	◎	○	△	○	◎	○	×	×	△	
77 発明例35	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	△	

[0101]

表8に示すように、めっき表面粗さを本発明の範囲内とした熔融亜鉛系めっき鋼板について、本発明の範囲内の表面処理剤を用いた場合は、表面外観、導電性、耐食性のいずれにも優れた性能を発揮している。一方で、めっき表面粗さは本発明の範囲内であっても、用いる表面処理剤が本発明の範囲外である場合、導電性と耐食性とを両立させることが困難となる。

[0102]

さらに、表8に示すように、本発明の範囲内の表面処理剤を用いて製造した試験板は、何れも優れた耐食性（平面部、加工部、脱脂後）、耐熱変色性、塗装性（そのまま、脱脂後）、耐溶剤性を有する。また、本発明の範囲内の表面処理剤は、貯蔵後においても貯蔵前と同様の優れた品質を維持している。

[0103]

一方、表面処理剤が本発明の範囲外である比較例1（No. 4）は、カチオン性ウレタン（B）の含有量が本発明の範囲に満たないため、曲げ部耐食性が全く得られず、貯蔵後では耐食性が低下していた。また、耐熱変色性にも劣る。比較例2（No. 8）および比較例9（No. 15）は、カチオン性ウレタン（B）の含有量が本発明の範囲を超えるため、アルカリ脱脂後の品質に劣り、耐溶剤性も満足ではなかった。特に、比較例9（No. 15）は、曲げ加工部の耐食性が得られなかった。比較例3（No. 9）、比較例4（No. 10）、比較例7（No. 13）、比較例8（No. 14）および比較例9（No. 15）は、本発明の有機チタンキレート化合物（D）が配合されていないため、曲げ加工部やアルカリ脱脂後の品質が得られなかった。

[0104]

4価のバナジル化合物（E）を配合しない比較例5（No. 11）、比較例7（No. 13）および比較例8（No. 14）は、曲げ加工部の耐食性が得られず、貯蔵後の品質も低下していた。比較例6（No. 12）は、5価のバナジル化合物を使用したため曲げ加工部やアルカリ脱脂後の耐食性が得られず更にアルカリ脱脂後の塗装性が低下した。尚、比較例7（No. 13）は特許第3883831号を、比較例9（No. 15）は特開2006-152436号を参考に試験したものである。

[0105]

比較例 10 (No. 19) は、シランカップリング剤 (C) の含有量が本発明の範囲に満たないため、耐溶剤性が劣り、一方、比較例 11 (No. 22) は、上記含有量が本発明の範囲を超えるため、曲げ加工部の耐食性が得られず、貯蔵後の液は耐食性を発揮しなかった。比較例 12 (No. 23) は、有機チタンキレート化合物 (D) のチタンに対するシランカップリング剤 (C) の含有量が本発明の範囲を超えるためアルカリ脱脂後の耐食性や塗装性に劣り、一方、比較例 13 (No. 25) は、上記含有量が本発明の範囲に満たないため曲げ加工部の耐食性が得られず、貯蔵後の液は耐食性を発揮しなかった。

[0106]

比較例 14 (No. 27) は、有機チタンキレート化合物 (D) のチタンに対する 4 価のバナジル化合物 (E) のバナジウムの含有量が本発明の範囲に満たないため耐食性を発揮せず、一方、比較例 15 (No. 30) は、上記含有量が本発明の範囲を超えるためアルカリ脱脂後の耐食性と塗装性が劣った。適正な pH に調整していない比較例 16 (No. 36)、比較例 17 (No. 37)、および比較例 18 (No. 40) は耐食性が得られず、貯蔵安定性にも劣った。pH が高い比較例 19 (No. 41) では薬剤がゲル化して試験ができなかった。

[0107]

比較例 20 (No. 42) では皮膜の付着量が本発明の範囲に満たないため、十分な耐食性が得られない。一方、比較例 21 (No. 45) では皮膜の付着量が本発明の範囲を超えるため導電性が低下した。

[0108]

樹脂化合物 (A) に関し、比較例 24 (No. 51)、比較例 28 (No. 55)、比較例 32 (No. 63) および比較例 36 (No. 67) は Z 基の置換数の平均値が本発明の範囲に満たないため、また、比較例 27 (No. 54)、比較例 31 (No. 58)、比較例 35 (No. 66) および比較例 39 (No. 70) は Z 基のアルキル基の炭素数が本発明の範囲を超えるため、表面処理剤の作成段階で未溶解物が生じた。比較例 25 (No. 52)、比較例 29 (No. 56)、比較例 33 (No. 64) および比較例 37 (No. 6

8) は、Z 基の置換数の平均値が本発明の範囲を超えるため、表面処理剤の貯蔵後において貯蔵前と同様の品質を維持することができなかった。比較例 26 (No. 53)、比較例 30 (No. 57)、比較例 34 (No. 65) および比較例 38 (No. 69) は、Z 基の平均重合度が本発明の範囲を超えるため、貯蔵後の表面処理剤がゲル化した。

[0109]

比較例 40 (No. 73) はウレタン樹脂がノニオン性であるため、また、比較例 41 (No. 74) はウレタン樹脂がアニオン性であるため、表面処理剤の作成段階でウレタン樹脂が凝集した。比較例 42 (No. 76) は、シランカップリング剤が本発明の範囲外であるため、十分な耐食性が得られなかった。

[0110]

また、本発明の範囲内の表面処理剤を用いた場合であっても、乾燥条件が本発明の範囲を外れると所望の効果が得られない。比較例 22 (No. 46) および比較例 23 (No. 49) は、何れも本発明の範囲内の表面処理剤であるため、優れた耐熱変色性および貯蔵安定性（外観）を示す。しかし、比較例 22 (No. 46) では乾燥温度が本願の請求項 1 に係る発明の範囲に満たないため、十分な耐食性が得られない。一方、比較例 24 (No. 49) では乾燥温度が本願の請求項 1 に係る発明の範囲を超えるため、曲げ加工部の耐食性や塗装性が低下した。

[0111]

(実施例 2)

次に、表 7 に示す溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) のめっき表面の粗さを種々に変更して、本発明の範囲内である表面処理剤 (No. 1 および No. 31 の組成) を用いて、実施例 1 と同様に皮膜を形成し、表面外観、導電性、耐食性について評価した。評価方法および評価基準は、実施例 1 と同様である。Ra, PPI の値と、評価結果を表 9 に示す。

[0112]

[表9-1]

表9-1

表面処理剤 種類: No.1 (発明例1)		めっき表面の粗さ		表面外観	導電性	耐食性		
		Ra	PPI	(1)	(2)	(3) 平面部	(4) 曲げ部	(5) 脱脂後
No.		μm						
78	比較例	0.4	170	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
79	発明例	0.5	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
80	発明例	0.7	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
81	発明例	1.2	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
82	発明例	2.0	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
83	比較例	2.2	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	Δ	Δ	Δ
84	比較例	0.7	140	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
85	発明例	0.7	150	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
86	発明例	0.7	200	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
87	発明例	0.7	300	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
88	比較例	0.4	140	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
89	比較例	2.2	140	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
90	比較例	0.2	50	$\times$	$\times$	$\odot$	$\odot$	$\odot$

[0113]

[表9-2]

表9-2

表面処理剤 種類: No.31 (発明例16)		めっき表面の粗さ		表面外観	導電性	耐食性		
		Ra	PPI	(1)	(2)	(3) 平面部	(4) 曲げ部	(5) 脱脂後
No.		μm						
91	比較例	0.4	170	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
92	発明例	0.5	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
93	発明例	0.7	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
94	発明例	1.2	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
95	発明例	2.0	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
96	比較例	2.2	170	$\bigcirc$	$\bigcirc$	Δ	Δ	Δ
97	比較例	0.7	140	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
98	発明例	0.7	150	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
99	発明例	0.7	200	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
100	発明例	0.7	300	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
101	比較例	0.4	140	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$
102	比較例	2.2	140	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
103	比較例	0.2	50	$\times$	$\times$	$\odot$	$\odot$	$\odot$

[0114]

表9に示すように、めっき表面粗さを本発明の範囲内とした場合は、表面外観、導電性、耐食性のいずれにも優れた性能を発揮している。一方で、めっき表面の粗さが本発明の範囲外である場合、(Raが0.5 μm 未満、PPIが150未満)の場合、表面外観が損なわれるばかりか導電性も低下する。さらに、Raが2.0 μm を超えた場合、耐食性が低下してしまう。

[産業上の利用可能性]

[0115]

本発明によれば、めっき表面についてR_a、P I Iを所定範囲としたことにより、均一な表面外観のみならず、導電性を向上させることもできる。そして、所定の表面処理剤を用いることで、導電性、耐食性を両立させ、その結果、表面外観、導電性、耐食性の全てを満足する溶融亜鉛めっき鋼板を得ることができる。

[符号の説明]

[0116]

- 1 溶融亜鉛系めっき鋼板
- 2 めっき層
- 3 表面処理皮膜

請求の範囲

[請求項 1]

(A) 下記一般式 (I) で表されるビスフェノール骨格を有する樹脂化合物
(以下「樹脂化合物 (A)」という。) と、

(B) 第 1 ～ 3 アミノ基及び第 4 アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも 1 種のカチオン性官能基を有するカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (以下「カチオン性ウレタン (B)」という。) と、

(C) 活性水素含有アミノ基、エポキシ基、メルカプト基およびメタクリロキシ基から選ばれた少なくとも 1 種の反応性官能基を有する 1 種以上のシランカップリング剤と、

(D) 有機チタンキレート化合物と、

(E) 4 価のバナジル化合物と、

(F) 水と、を含み、

カチオン性ウレタン (B) の固形分含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびシランカップリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比 $[(b) / \{(a) + (b) + (c)\}]$ で 0.10 ～ 0.30 であり、

シランカップリング剤 (C) の固形分含有量が、樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン (B) およびシランカップリング剤 (C) の固形分合計量に対する質量比 $[(c) / \{(a) + (b) + (c)\}]$ で 0.60 ～ 0.85 であり、

シランカップリング剤 (C) の固形分含有量が、有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算含有量に対する質量比 $\{(c) / Ti\}$ で 50 ～ 70 であり、

4 価のバナジル化合物 (E) のバナジウム換算含有量が、有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算含有量に対する質量比 (V / Ti) で 0.30 ～ 0.50 であり、

且つ pH が 4 ～ 5 である表面処理剤を、

Ra が 0.5 ～ 2.0 μm であり、かつ、PPI が 150 以上である溶融亜鉛系めっき鋼板に塗布し、

到達板温 50～180℃で乾燥して、前記鋼板表面に付着量が 0.2～1.0 g/m²である表面処理皮膜を形成することを特徴とする溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

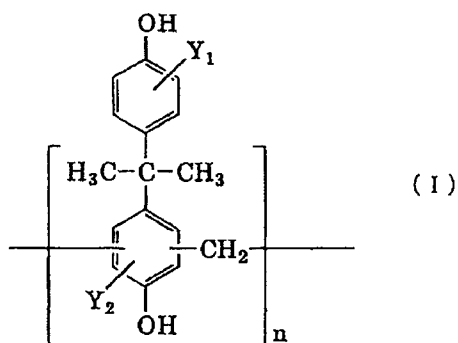
ここで、Ra：JIS B 0601-1994に準拠した算術平均粗さ、

PPI：JIS B 0601-1994に準拠した粗さ曲線から求められるSAE J 911に準拠した25.4mm (1 inch)あたりの山数 (peaks per inch) を示し、

各式中、(a)は樹脂化合物(A)の固形分含有量、(b)はカチオン性ウレタン(B)の固形分含有量、(c)はシランカップリング剤(C)の固形分合計量、Tiは有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算含有量、Vは4価のバナジル化合物(E)のバナジウム換算含有量を各々示す。

記

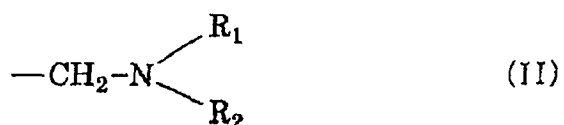
[化1]



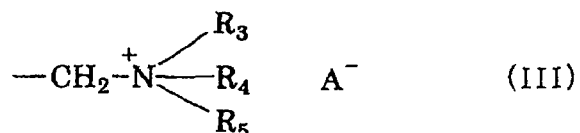
式(I)中、ベンゼン環に結合しているY₁およびY₂は、それぞれ互いに独立に水素原子、または下記一般式(II)若しくは(III)により表されるZ基であり、1ベンゼン環当たりのZ基の置換数の平均値は0.2～1.0である。nは2～50の整数を表す。

記

[化2]



[化 3]



式 (I I) および (I I I) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それぞれ互いに独立に水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 1 ～ 10 のヒドロキシアルキル基を表し、 A^- は水酸イオンまたは酸イオンを表す。

[請求項 2]

前記表面処理剤はワックス (W) を更に含み、

該ワックス (W) の固形分含有量が、前記表面処理皮膜に対する質量比で 0.01 ～ 0.10 である請求項 1 に記載の熔融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[請求項 3]

請求項 1 または 2 に記載の熔融亜鉛系めっき鋼板の製造方法を用いて製造された熔融亜鉛系めっき鋼板。