

明 細 書

発明の名称：

有機樹脂被覆用表面処理鋼板及びその製造方法、並びに有機樹脂被覆鋼板及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機樹脂被覆用表面処理鋼板及びその製造方法、並びに有機樹脂被覆鋼板及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 亜鉛系めっき鋼板は、自動車、家電、建材などの分野で広く利用されている。従来、耐食性を向上させる目的で、亜鉛系めっき鋼板の表面に、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た表面処理鋼板が広く用いられてきた。しかしながら、最近の地球環境問題から、クロメートフリーの表面処理を施した亜鉛系めっき鋼板（以下、「クロメートフリー処理鋼板」と呼称する。）を採用することへの要請が高まっており、種々のクロメートフリー処理鋼板が開発及び実用化されている。

[0003] クロメートフリー処理鋼板は、自動車、家電、建材など種々の用途で用いられることを考慮すると、耐食性に加え、耐黒変性や、表面処理液の貯蔵安定性に優れることも求められている。

[0004] 特許文献1には、特定のビスフェノール骨格を有する樹脂化合物と、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョンと、特定の反応性官能基を有するシランカップリング剤と、有機チタンキレート化合物と、4価のバナジウム化合物と、モリブデン酸化合物と、フッ素化合物と、水とを、特定の割合で含有し、かつpHが4～5である表面処理液を、亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥させて、片面当たりの付着量が0.2～1.8g/m²となる表面処理皮膜を形成することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-67369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の表面処理鋼板の製造方法は、耐食性及び耐黒変性に優れた表面処理鋼板を製造可能であり、表面処理液の貯蔵安定性にも優れる点では好ましいものである。しかしながら、特許文献1では、(i)表面処理鋼板上に厚さ60 μ m以上の有機樹脂皮膜又は伸びが小さい有機樹脂皮膜を形成した際の耐食性、(ii)表面処理鋼板上に前記有機樹脂皮膜を形成し、その後厳しい加工を施した際の、有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との密着性及び表面処理皮膜とめっき層との密着性については検討されていなかった。有機樹脂皮膜を表面処理鋼板上に形成する主な目的は、意匠性および耐久性の付与であり、膜厚を確保することが有効である。適正な膜厚は有機樹脂皮膜の種類や使用される環境にもよるが、60 μ m以上が多い。本発明者らが検討したところ、特許文献1に記載の表面処理鋼板の製造方法では、上記(i)及び(ii)に関して改善の余地があることが判明した。

[0007] そこで本発明は、上記課題に鑑み、表面処理皮膜にクロム化合物を含まず、耐黒変性に加え、(i)表面処理鋼板上に厚さ60 μ m以上の有機樹脂皮膜又は伸びが小さい有機樹脂皮膜を形成した際の耐食性、(ii)表面処理鋼板上に前記有機樹脂皮膜を形成し、その後厳しい加工を施した際の、有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との密着性及び表面処理皮膜とめっき層との密着性に優れた表面処理鋼板を製造可能で、さらに表面処理液の貯蔵安定性にも優れた、有機樹脂被覆用表面処理鋼板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

[0008] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、
(A) 特定のビスフェノール骨格を有する樹脂化合物と、カチオン性ウレ

タン樹脂エマルジョンと、特定の反応性官能基を有するシランカップリング剤と、有機チタンキレート化合物と、4価のバナジウム化合物と、モリブデン酸化合物と、フッ素化合物と、水とを、特定の割合で含有し、かつpHが4～5である表面処理液を用いること、その際、前記特定の割合において、特にフッ素化合物の含有量を意図的に多く設定すること、及び

(B) 当該表面処理液を亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥させて、表面処理皮膜を形成し、その際、片面当たりの付着量を $0.005 \sim 0.18 \text{ g/m}^2$ という少量に設定すること、
の組み合わせによって、上記(i)及び(ii)の特性を改善することができ、上記課題を解決できることを見出した。

[0009] 本発明は、このような知見に基づき完成されたものであり、その要旨構成は以下のとおりである。

[1] 下記の一般式(1)で表されるビスフェノール骨格を有する樹脂化合物(A)と、

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一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(B)と、

活性水素含有アミノ基、エポキシ基、メルカプト基及びメタクリロキシ基から選ばれる少なくとも一種の反応性官能基を有するシランカップリング剤(C)と、

有機チタンキレート化合物(D)と、

4価のバナジウム化合物(E)と、

モリブデン酸化合物(F)と、

フッ素化合物(G)と、

水(H)と

を、下記(1)～(6)の条件を満足する範囲で含有し、かつpHが4～5である表面処理液を、亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥させて、片面当たりの付着量が $0.005 \sim 0.18 \text{ g/m}^2$ となる表面処理皮膜を形成す

ることを特徴とする有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法。

記

(1) 前記樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s)、及び前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s) の比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.10～0.30

(2) 前記樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s)、及び前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.60～0.85

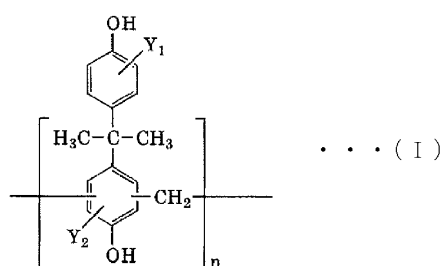
(3) 前記有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算質量 (D_{Ti}) に対する、前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の比 $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$ が 50～70

(4) 前記有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算質量 (D_{Ti}) に対する、前記4価のバナジウム化合物 (E) のバナジウム換算質量 (E_v) の比 $\{(E_v) / (D_{Ti})\}$ が 0.30～0.50

(5) 前記樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s)、及び前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記モリブデン酸化合物 (F) のモリブデン換算質量 (F_{Mo}) の比 $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.003～0.030

(6) 前記樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s)、及び前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記フッ素化合物 (G) のフッ素換算質量 (G_F) の比 $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.101～0.200

[化1]

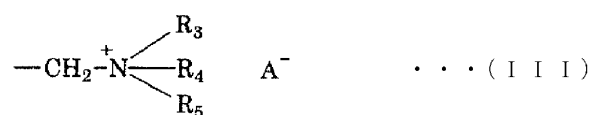


式(Ⅰ)中、ベンゼン環に結合している Y_1 及び Y_2 は、それぞれ互いに独立に、水素原子、又は、以下の一般式(Ⅱ)若しくは(Ⅲ)により表されるZ基であり、1ベンゼン環当たりのZ基の置換数の平均値は0.2～1.0であり、 n は2～50の整数を表す。

[化2]



[化3]



式(Ⅱ)及び(Ⅲ)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び 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、又は炭素数1～10のヒドロキシアルキル基であり、 A^- は水酸イオン又は酸イオンを表す。

[0010] [2] 前記表面処理液の乾燥を、最高到達板温が50～180℃の条件で行う、上記[1]に記載の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法。

[0011] [3] 上記[1]又は[2]に記載の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法により製造された有機樹脂被覆用表面処理鋼板。

[0012] [4] 上記[1]又は[2]に記載の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法と、

前記有機樹脂被覆用表面処理鋼板の前記表面処理皮膜上に、有機樹脂皮膜

を形成する工程と、

を有する有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[0013] [5] 前記有機樹脂皮膜は、前記表面処理皮膜上に有機樹脂フィルムをラミネートすることにより形成される、上記[4]に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[0014] [6] 前記有機樹脂フィルムは60 μ m以上の厚さを有する、上記[5]に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[0015] [7] 前記有機樹脂フィルムは、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリエステル系フィルム、及びフッ素樹脂系フィルムから選択される1つ以上のフィルムである、上記[5]又は[6]に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[0016] [8] 上記[4]～[7]のいずれか一項に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法により製造された有機樹脂被覆鋼板。

発明の効果

[0017] 本発明の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法は、表面処理皮膜にクロム化合物を含まず、耐黒変性に加え、(i)表面処理鋼板上に厚さ60 μ m以上の有機樹脂皮膜又は伸びが小さい有機樹脂皮膜を形成した際の耐食性、(ii)表面処理鋼板上に前記有機樹脂皮膜を形成し、その後厳しい加工を施した際の、有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との密着性及び表面処理皮膜とめっき層との密着性に優れた表面処理鋼板を製造可能であり、さらに表面処理液の貯蔵安定性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0018] [亜鉛系めっき鋼板]

本発明で使用する亜鉛系めっき鋼板は、冷延鋼板をベースとした電気Znめっき鋼板、溶融Znめっき鋼板、Zn-Alめっき鋼板、Zn-Al-Mgめっき鋼板、Zn-Mgめっき鋼板、Zn-Feめっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板などを用いることができる。めっき方法は、電気めっき、溶融めっきのいずれでも構わない。また、上記の亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛系め

き鋼板の耐黒変性を向上させる目的で、めっきにNiやCoを微量添加したり、Ni、Co、Feを含む酸やアルカリ性の水溶液を用いて、亜鉛系めっき鋼板表面にこれらの金属を析出せたりしたものでもよい。上記の亜鉛系めっき鋼板のめっき付着量は、耐食性確保の観点から片面当たり5 g/m²以上であることが望ましい。

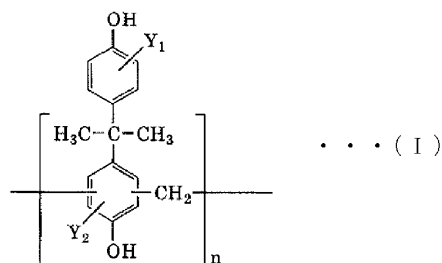
[0019] [表面処理液]

本発明で使用する表面処理液は、特定のビスフェノール骨格を有する樹脂化合物(A)と、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(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、有機チタンキレート化合物(D)と、4価のバナジウム化合物(E)と、モリブデン酸化合物(F)と、フッ素化合物(G)と、水と、を含有する。

[0020] <樹脂化合物(A)>

表面処理液に含まれる樹脂化合物(A)は、下記の一般式(I)で表されるビスフェノール骨格を有する。

[化4]



式(I)中、ベンゼン環に結合しているY₁及びY₂は、それぞれ互いに独立に、水素原子、又は、以下の一般式(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であり、nは2～50の整数を表す。

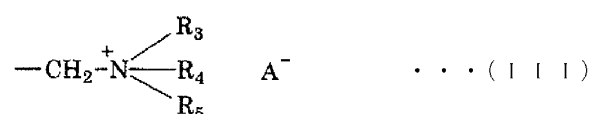
[0021] ここで、Z基の置換数の平均値とは、全Z基導入数を全ベンゼン環数(即ち2n)で除算した数値のことである。本発明において、Y₁及びY₂の少なくとも一方としてZ基が選択される場合には、樹脂化合物(A)が第2アミ

ノ基、第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一種のカチオン性官能基を有することになるため、表面処理液に対してより安定に溶解することができる。Z基の置換数の平均値が0.2未満では、表面処理液の安定性が低下し、1.0を超えると、上記(i)に示す耐食性と、上記(ii)に示す密着性(特に沸水試験後における密着性)が劣化する。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、上記(i)に示す耐食性が不十分となる。一方、nが50を超えると、水溶性の低下、増粘などにより、表面処理液中での樹脂化合物(A)の安定性が低下し、貯蔵安定性が不十分となる。好ましくは、nは2~10である。

[0022] [化5]



[化6]



式(I I)及び(I I I)中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅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、又は炭素数1~10のヒドロキシアルキル基である。アルキル基又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、表面処理液中で不安定となる。R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅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。A⁻は水酸イオン又は酸イオンを表す。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。

[0023] 一般式(I)で表される樹脂化合物(A)はビスフェノール-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が、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。

[0024] <カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B)>

表面処理液に含まれるカチオン性ウレタン樹脂エマルション (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一種のカチオン性官能基を有するものである限り、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、及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 級アンモニウム塩基であれば、特に限定はしない。

[0025] <シランカップリング剤 (C)>

表面処理液に含まれる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、メルカプト基及びメタクリロキシ基から選ばれる少なくとも一種の反応性官能基を有するものであれば特に限定されない。特にアルコキシ基を 3 つ持つトリアルコキシシランが好ましい。具体例を挙げると、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、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、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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。

[0026] <有機チタンキレート化合物 (D)>

表面処理液に含まれる有機チタンキレート化合物 (D) は、特に限定されないが、チタンアセチルアセトネート、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ネート、チタンエチルアセトアセテートなどを挙げることができる。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、上記 (i) に示す耐食性を向上させる効果を発揮しないため好ましくない。なお、有機チタンキレート化合物 (D) 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は添加しない方が好ましい。

[0027] <4価のバナジウム化合物(E)>

表面処理液に含まれる4価のバナジウム化合物(E)は、特に限定されないが、硫酸バナジル、二塩化バナジル、リン酸バナジル、シュウ酸バナジル、バナジルアセチルアセトネートなどを挙げることができる。耐食性を向上させる効果をより高く得る観点から、4価のバナジウム化合物(E)としては、 VO^{2+} (バナジル) イオンを生じるバナジウム化合物が好ましい。5価のバナジウム化合物(例えば、メタバナジン酸アンモニウム)は水溶性が高すぎるため、皮膜からの溶出性が高く、上記(i i)に示す密着性(特に沸水試験後における密着性)が不十分となるため、本発明では使用しない。

[0028] <モリブデン酸化合物(F)>

表面処理液に含まれるモリブデン酸化合物(F)は、特に限定されないが、モリブテン酸、モリブテン酸アンモニウム、モリブテン酸ナトリウム、モリブテン酸カリウム、モリブテン酸マグネシウム、モリブテン酸亜鉛などを挙げることができ、また、リンモリブテン酸、リンモリブテン酸アンモニウム、リンモリブテン酸ナトリウムなどを挙げることができる。本発明では、これらのうちから選んだ一種以上を使用することが好ましい。

[0029] <フッ素化合物(G)>

表面処理液に含まれるフッ素化合物(G)は、特に限定されないが、フッ化水素酸、硅フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、フッ化ソーダ、ジルコンフッ化水素酸などの酸及びこれらの塩が挙げられる。本発明では、これらのうちから選んだ一種以上を使用することが好ましい。

[0030] $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}] : 0.10 \sim 0.30$

表面処理液においては、樹脂化合物(A)の固形分質量(A_s)、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(B)の固形分質量(B_s)、及びシランカップ

リング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (B) の固形分質量 (B_s) の比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.10~0.30 であることが必要である。上記質量比が 0.10 未満であると、ウレタン樹脂の割合が少なすぎ、表面処理皮膜が硬くなる傾向にある。その結果、表面処理鋼板の上層に有機樹脂皮膜を形成した後に加工が加わると、表面処理皮膜が破壊され、その部分を起点として表面処理皮膜とその上に形成された有機樹脂皮膜の剥離が起きる。つまり、上記 (ii) に示す密着性 (特に沸水試験後における密着性) が劣化する。よって、上記質量比は 0.10 以上とし、好ましくは 0.12 以上とする。一方、上記質量比が 0.30 を超えると、上記 (ii) に示す密着性 (特に沸水試験後における密着性) に劣る。よって、上記質量比は 0.30 以下とし、好ましくは 0.28 以下とする。

[0031] $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}] : 0.60 \sim 0.85$

表面処理液においては、樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (B) の固形分質量 (B_s)、及びシランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.60~0.85 であることが必要である。上記質量比が 0.60 未満であると、上記 (ii) に示す密着性 (特に沸水試験後における密着性) に劣る。よって、上記質量比は 0.60 以上とし、好ましくは 0.65 以上とする。一方、上記質量比が 0.85 を超えると、表面処理液の貯蔵安定性が低下する。よって、上記質量比は 0.85 以下とし、好ましくは 0.80 以下とする。

[0032] $\{(C_s) / (D_{Ti})\} : 50 \sim 70$

表面処理液においては、有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算質量 (D_{Ti}) に対する、シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の比 $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$ が 50~70 であることが必要である。上記質量比が 50 未満であると、上記 (i) に示す耐食性と、上記 (ii) に示す密着性

(特に沸水試験後における密着性)が劣化する。よって、上記質量比は50以上とし、好ましくは55以上とする。一方、上記質量比が70を超えると、表面処理皮膜の溶出性が高まり、上記(i i)に示す密着性(特に沸水試験後における密着性)に劣る。よって、上記質量比は70以下とし、好ましくは65以下とする。

[0033] なお、本発明において各種質量比を計算する上で、シランカップリング剤(C)の固形分質量(C_s)は、アルコキシシラン($R-Si(-OR_1)_3$)が加水分解し、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ときに、その殆どが加水分解し、加水分解により生じたアルコールは、表面処理液を塗布乾燥して表面処理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。

[0034] $\{(E_v) / (D_{Ti})\} : 0.30 \sim 0.50$

表面処理液においては、有機チタンキレート化合物(D)のチタン換算質量(D_{Ti})に対する、4価のバナジウム化合物(E)のバナジウム換算質量(E_v)の比 $\{(E_v) / (D_{Ti})\}$ が0.30~0.50であることが必要である。上記質量比が0.30未満であると、上記(i)に示す耐食性が劣化する。よって、上記質量比は0.30以上とし、好ましくは0.35以上とする。一方、上記質量比が0.50を超えると、上記(i i)に示す密着性(特に沸水試験後における密着性)に劣る。よって、上記質量比は0.50以下とし、好ましくは0.48以下とする。

[0035] $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}] : 0.003 \sim 0.030$

表面処理液においては、樹脂化合物(A)の固形分質量(A_s)、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン(B)の固形分質量(B_s)、及びシランカップリング剤(C)の固形分質量(C_s)の合計に対する、モリブデン酸化合物(F)のモリブデン換算質量(F_{Mo})の比 $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が0.003~0.030であることが必要である。上記質量比が0.003未満であると、耐黒変性が劣化する。よって、上記質量比は0

． 0.03 以上とし、好ましくは 0.06 以上とする。一方、上記質量比が 0.30 を超えると、表面処理液の貯蔵安定性が低下する。よって、上記質量比は 0.30 以下とする。

[0036] $[(G_F) / \{(A_S) + (B_S) + (C_S)\}] : 0.101 \sim 0.200$

表面処理液においては、樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_S)、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (B) の固形分質量 (B_S)、及びシランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_S) の合計に対する、フッ素化合物 (G) のフッ素換算質量 (G_F) の比 $[(G_F) / \{(A_S) + (B_S) + (C_S)\}]$ が 0.101～0.200 であることが必要である。上記質量比が 0.101 未満であると、上記 (i) に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）に劣る。よって、上記質量比は 0.101 以上とし、好ましくは 0.105 以上とする。一方、上記質量比が 0.200 を超えると、表面処理皮膜の可溶成分が増加するため、上記 (i) に示す耐食性と、上記 (i) に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）が劣化する。よって、上記質量比は 0.200 以下とする。

[0037] pH : 4～5

表面処理液の pH は 4～5 とする。pH が 4 未満であると、亜鉛系めっき鋼板のめっき層からの亜鉛の溶出が多くなり、上記 (i) に示す耐食性が劣化する。一方、pH が 5 を超えると、表面処理液の貯蔵安定性が得られなくなる。

[0038] ここに、pH を 4～5 に調整する際に使用する酸性剤としては、リン酸（オルトリン酸）、酢酸、蟻酸、フッ酸、弗化物などが好ましい。酢酸、蟻酸は弱酸であるため pH 調整には好適である。さらに、これらは揮発性が高く、表面処理液の乾燥時に揮発して、表面処理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く好ましい。一方、pH が低くなりすぎた場合など、pH を 4～5 に調整する際に使用するアルカリ性剤としては、アンモニア水や沸点が 100℃ 以下のアミン類が好ましい。

[0039] <水>

表面処理液に含まれる水は、樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（B）、シランカップリング剤（C）、及び有機チタンキレート化合物（D）の各成分、並びにpH調整に使用する酸成分又はアルカリ成分に対して影響が少ないものが好ましい。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、塗装性を低下させたりすることがある。そのため、使用する水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、さらに好ましくは $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。

[0040] <固形分濃度>

表面処理液の固形分濃度は、 110°C 、2時間で乾燥した時の固形分濃度として0.05～5質量%であることが好ましい。というのは、固形分濃度を0.05～5質量%の範囲とすると、後述する表面処理皮膜の付着量の確保が容易となる以外に、表面処理液の安定性が確保できるためである。

[0041] <その他の成分>

表面処理液には、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、表面処理液の表面張力を下げ、亜鉛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。表面処理液には、耐黒変性をさらに向上させる目的で、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。表面処理液において、これら消泡剤、濡れ性向上剤、及び硝酸塩を含むその他の成分は、固形分量として7質量%以下とする。

[0042] [有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法]

本発明の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法は、上記の表面処理液を

亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥させて、片面当たりの付着量が0.005～0.18 g/m²となる表面処理皮膜を形成する工程を含み、これにより、表面処理皮膜にクロム化合物を含まず、耐黒変性に加え、上記（i）に示す耐食性と上記（i i）に示す密着性に優れた有機樹脂被覆用表面処理鋼板を製造することができる。

[0043] 表面処理液を亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布する方法としては、塗布法、浸漬法、スプレー法のいずれでもよい。塗布法としては、ロールコーター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、ダイコーター、バーコーターなどいずれの方法でもよい。また、表面処理液の塗布後に、エアナイフ法やロール絞り法によって、塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

[0044] 最高到達板温：50～180℃

表面処理液を塗布した後は、通常水洗することなく加熱乾燥を行う。加熱乾燥手段としては、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。表面処理液と亜鉛系めっき鋼板表面が接触した際、亜鉛系めっき層の表層にめっき成分と表面処理液中の反応性成分であるフッ素化合物（G）が反応し、めっき成分とフッ化物などとの反応層が生成するとともに、表面処理液が乾燥することにより、表面処理皮膜が形成される。その結果、めっき層と表面処理皮膜との密着性が向上すると発明者らは推測している。この時、（G）の量が多いと、めっき層と表面処理皮膜との界面での反応で消費されなかったフッ素化合物が表面処理皮膜中に残存し、表面処理皮膜の成膜が不十分な領域が形成され、有機樹脂皮膜を形成した際の耐食性および沸水試験後の有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との密着性が低下してしまう。しかし、めっき層と表面処理液との界面での反応で消費されなかった反応性成分が、可溶成分として表面処理皮膜中に適度に残存させることで、有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との界面に混合層を形成することが可能となり、有機樹脂皮膜と表面処理皮膜の密着性を向上できると発明者らは推測している。また、表面処理皮膜には、濡れ性向上剤に由来する水溶性溶剤、及

び、樹脂化合物（A）やカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（B）に由来する界面活性剤なども含まれることから、有機樹脂皮膜を形成する処理液が溶剤系であっても、反応性成分が微量ではあるが、有機樹脂側に混入すると考えられる。上記効果を得るために、最高到達板温は50℃以上とすることが好ましい。50℃未満の場合、表面処理皮膜中に残存する反応性成分が過剰となる結果、表面処理皮膜の成膜が不十分となり、有機樹脂皮膜を形成した後に加工が加わると表面処理皮膜が破壊され、その部分を起点として表面処理皮膜とその上に形成された有機樹脂皮膜の剥離が起き易くなる。好ましくは70℃以上である。一方、180℃を超えると表面処理皮膜中に残存する反応性成分が少なくなり、その上に形成される有機樹脂皮膜との界面混合層が形成されず、表面処理皮膜と有機樹脂皮膜との界面における密着性向上効果が低下する。よって、最高到達板温は好ましくは180℃以下、より好ましくは140℃以下、さらに好ましくは110℃以下とする。また、最高到達板温での保持時間は、15秒未満であることが望ましい。

[0045] 表面処理皮膜の片面当たりの付着量：0.005～0.18 g/m²

本発明において、表面処理皮膜の片面当たりの付着量は0.005～0.18 g/m²とする必要がある。付着量が0.005 g/m²未満の場合、上記（i）に示す耐食性と、上記（i i）に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）が劣化する。よって、付着量は0.005 g/m²以上とし、好ましくは0.010 g/m²以上とする。一方、付着量が0.18 g/m²を超えると、有機樹脂皮膜を形成した後に加工が加わると表面処理皮膜が破壊され、その部分を起点として表面処理皮膜とその上に形成された有機樹脂皮膜の剥離が起きる。つまり、上記（i i）に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）が劣化する。よって、付着量は0.18 g/m²以下とし、好ましくは0.14 g/m²以下とする。

[0046] なお、上記の表面処理皮膜は、亜鉛系めっき鋼板の片面に実施してもよく、両面に実施してもよい。

[0047] [本発明の作用]

本発明で用いる表面処理液において、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。

[0048] 本発明で用いる表面処理液は、樹脂化合物（A）、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（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表面処理皮膜の骨格が形成される。

[0049] 樹脂化合物（A）は、フェノールの骨格としてビスフェノールを有するため、極性溶剤に対して溶け難くなる（耐溶剤性の付与）とともに、上記（i）に示す耐食性を向上させる。

[0050] しかしながら、上記樹脂化合物（A）は表面処理皮膜を硬くする傾向がある。その結果、有機樹脂皮膜を形成した後に加工が加わると、表面処理皮膜が破壊され、その部分を起点として表面処理皮膜とその上に形成された有機樹脂皮膜の剥離が起きる。そこで、本発明においては、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（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ることができるため、加工が加わることによる表面処理皮膜の破壊を防ぐことができる。

[0051] カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（B）は上記効果を有する一方、有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との密着性及び表面処理皮膜とめっき層との密着性は弱い。従って、有機樹脂皮膜を形成した際の有機樹脂皮膜との密着性及び表面処理皮膜とめっき層との密着性が不足するため、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（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を生じるため、亜鉛系めっき鋼板表面と結合を生じ、有機樹脂皮膜を形成した際の表面処理皮膜とめっき層との密着性向上に寄与する。また、シランカップリング剤は、有機官能基を有するため、有機樹脂皮膜との密着性向上にも寄与する。さらに、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（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）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： $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ）。これにより、極めて安定な構造となり、上

記 (i) に示す耐食性と、上記 (i i) に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）が向上する。

[0052] 従って、表面処理液の主成分である樹脂化合物 (A)、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (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、本発明のように表面処理皮膜の付着量が少ない場合において、有機樹脂被覆後の耐食性が確保できない。そこで、本発明で用いる表面処理液では、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、表面処理液を乾燥して表面処理皮膜を形成する際、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、表面処理皮膜の付着量が少ない場合においても、有機樹脂被覆後の耐食性が確保される。

[0053] 上記効果を得るためには、前述したとおり、シランカップリング剤 (C) の量に応じて決定される所定量の有機チタンキレート化合物 (D) が必要となる。(D) の量が少ない場合には所望の効果が得られず、(D) の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表面処理皮膜になり、有機樹脂皮膜を形成した後に加工が加わると、表面処理皮膜が破壊され、その部分を起点として表面処理皮膜とその上に形成された有機樹脂皮膜の剥離が起きる。つまり、上記 (i i) に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）が劣化する。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、表面処理皮膜形成時に促進されると理想的であるが、表面処理液の貯蔵時においてもポリシロキサン化を促進するため、(D) 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。

[0054] また、本発明における表面処理液では、4 価のバナジウム化合物 (E) も必須成分とする。本発明において、4 価のバナジウム化合物 (E) は、めっき中の亜鉛を不動態化する等、腐食のインヒビターとして働くものと推測される。特に酸素を一つ持ったバナジルイオン $[VO^{2+}]$ は、湿潤環境下でも

溶出し難く、表面処理皮膜中に留まりながらインヒビター効果を発揮するため、表面処理皮膜やめっき表面自体にキズが入った場合でも、その部分の耐食性の劣化を防止するものと推測される。なお、かかる効果は、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、同様にカチオンとして存在するTiとの相乗効果により達成されるものと、発明者らは推測している。

[0055] さらに、本発明で用いる表面処理液では、モリブデン酸化合物（F）も必須成分とする。亜鉛系めっき鋼板では、電気めっき鋼板であるか溶融めっき鋼板であるかに関係なく、腐食環境下でめっき表面が黒くなる黒変現象が発生し易い。特に溶融亜鉛系めっき鋼板では、耐食性の向上、あるいはめっき層と下地鋼板との密着性を向上させるためにMgやAlを添加すると、これらの元素がめっき層と下地鋼板との界面やめっき層の表層に濃化して黒変を促進し、純亜鉛めっき鋼板に比べてより黒くなる。亜鉛系めっき鋼板における黒変現象の原因は未だ明らかではないが、めっき層の最表面に生成している酸化亜鉛が酸素を奪われて酸素欠乏型の酸化亜鉛に変化する、あるいは亜鉛の腐食（酸化）の過程で十分に酸素が供給されなかったことにより酸素欠乏型の酸化亜鉛がめっき表面に生成し、これらが黒く見えているといわれている。

[0056] 本発明では、モリブデン酸化合物（F）を表面処理皮膜中に導入することにより、優れた耐黒変性を得ることができる。モリブデンは遷移金属であり、酸素と結合してモリブデン酸化物（ MoO_2 、 MoO_3 ）やモリブデン酸（ MoO_4^{2-} ）が生成する。本発明では、モリブデン酸（ MoO_4^{2-} ）の一部が、高温高湿下あるいは腐食環境下において、モリブデンの酸化物（ MoO_2 、 MoO_3 ）に変化することで、亜鉛めっき層の表面に適度に酸素が供給されるため、酸素欠乏型の酸化亜鉛が形成しにくくなると考えられる。このようなメカニズムにより、耐黒変性が向上したものと発明者らは推定している。

[0057] 本発明で用いる表面処理液では、フッ素化合物（G）も必須成分とすることが重要である。というのは、フッ素化合物（G）の添加により、表面処理

液と亜鉛系めっき鋼板表面が接触した際、亜鉛系めっき層の表層にめっき成分とフッ化物などとの反応層が生成し、めっき層と表面処理皮膜との密着性が向上するためであると発明者らは推測している。この時、(G)の量が少ないと、反応層がめっき表層に均一に生成されず、有機樹脂皮膜を形成した際に、めっき層と表面処理皮膜との界面で表面処理皮膜が剥離してしまう。一方、(G)の量が多いと、めっき層と表面処理皮膜との界面での反応で消費されなかったフッ素化合物が表面処理皮膜中に残存し、有機樹脂皮膜を形成した際の耐食性および沸水試験後の有機樹脂皮膜と表面処理皮膜との密着性が低下してしまう。しかし、表面処理皮膜の付着量を下げ、さらに乾燥温度を低く（あるいは時間を短く）することで、めっき層表面に反応層を薄く均一に形成することと、表面処理皮膜中に未反応のフッ素化合物を適量残存させることができる。このため、上記(i)に示す耐食性と、上記(ii)に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）を確保することができる。この時、F⁻イオンを生じやすいフッ化水素酸およびその塩、フッ化アンモニウム、フッ化ソーダが、特に、表面処理皮膜とめっき層との密着性の向上効果が大きく、皮膜中に適度に可溶成分が残りやすいため好ましい。

[0058] [有機樹脂被覆鋼板及びその製造方法]

本発明の有機樹脂被覆鋼板は、以上述べたような表面処理鋼板の表面処理皮膜上に有機樹脂皮膜を形成したものである。この有機樹脂皮膜の形成方法は任意であり、例えば、塗料組成物を塗布・乾燥させる方法や、有機樹脂フィルムをラミネートする方法などを適用することができる。塗料組成物としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの混合物が好適である。有機樹脂フィルムとしては、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリエステル系フィルム、及びフッ素樹脂系フィルムから選択される1つ以上のフィルム、又は、これらを二種以上積層した積層フィルムが好ましい。有機樹脂皮膜の厚さは60 μm 以上であることが好ましく、100 μm 以上であることがさらに好ましい。上限は特に限定されないものの、当該厚さは600 μm 以下

であることが好ましい。

[0059] また、本発明の有機樹脂被覆鋼板は、上記（i）に示す耐食性と、上記（i i）に示す密着性（特に沸水試験後における密着性）に優れる。

[0060] なお、有機樹脂皮膜には、非クロム系防錆添加剤、固形潤滑剤、着色顔料などをはじめとする種々の添加剤を配合することができる。

実施例

[0061] 表面処理液の成分としては、表1（表1 a及び表1 b）に示す樹脂化合物（A）、表2に示すウレタン樹脂エマルジョン（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）、表6に示すモリブデン酸化合物（F）、表7に示すフッ素化合物（G）を用いた。また、表8に示す種々の亜鉛系めっき鋼板を用意した。

[0062] 表1～7に記載の各成分を表9－1及び表9－2に示す配合割合で混合し、酢酸又はアンモニアでpHを表9－2に示す値に調整後、110℃、2時間で乾燥した時の固形分濃度が表10に示す値になるように脱イオン水を添加して、種々の水準の表面処理液を調製した。なお、上記の脱イオン水としては、電気伝導度が10 μ S/cmのイオン交換水を使用した。なお、表9－2に示す質量比（X1）～（X6）は、それぞれ請求項1に規定する質量比（1）～（6）を意味する。

[0063] 表10に示す種類の亜鉛系めっき鋼板の片面に、各水準の表面処理液をロールコーターにより塗布し、水洗することなく、最高到達板温（PMT）が表10に示す値となるように加熱乾燥して、各水準の表面処理鋼板を製造した。表面処理皮膜の片面当たりの付着量は、塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）及び表面処理液の固形分濃度により、表10に示す値に調整した。なお、表面処理皮膜の付着量は、蛍光X線分析装置により、表面処理皮膜中に配合したシランカップリング剤（C）のSi量を定量し、このSi量から換算して求めた。

[0064] さらに、表11に示す有機樹脂フィルム又は塗料を用意した。表11中の

R 1 は、伸びの大きい膜厚 $200\ \mu\text{m}$ のポリ塩化ビニルフィルム、R 2 は伸びの小さい膜厚 $100\ \mu\text{m}$ のポリエステル系フィルム、R 3 は伸びの小さい膜厚 $100\ \mu\text{m}$ のポリオレフィン系フィルムである。各水準において、表面処理皮膜上に接着剤を乾燥膜厚が $3\ \mu\text{m}$ となるように塗布して接着剤層を形成した後、加熱乾燥（最高到達板温 80°C ）した。続いて、接着剤層上に、表 10 に示す種類の有機樹脂フィルムを 210°C で熱圧着することにより、各フィルム（有機樹脂皮膜）を接着させて、有機樹脂被覆鋼板を作製した。また、R 4 はポリオレフィン系塗料組成物であり、表面処理皮膜上に塗布した後、 150°C で 30 分間乾燥して、有機樹脂被覆鋼板を作製した。

[0065] 各水準の表面処理鋼板から採取したサンプルに対して、以下の（１）に示す耐黒変性の評価を行った。また、各水準の有機樹脂被覆鋼板から採取したサンプルに対して、以下の（２）～（６）に示す耐食性及び密着性の評価を行った。さらに、各水準の表面処理液に対して、以下の（７）に示す貯蔵安定性の評価を行った。その結果を表 12 に示す。

[0066] （１）耐黒変性

各サンプルを温度： 50°C 、相対湿度： 95% の雰囲気中に制御された恒温恒湿機に 24 時間静置した際の明度（L 値）の変化（ $\Delta L = \text{試験後の L 値} - \text{試験前の L 値}$ ）を算出した。評価基準は以下のとおりである。L 値は、日本電色工業（株）製の SR2000 を使用し、SCE モード（正反射光除去）で測定を行った。

◎： $-6 \leq \Delta L$

○： $-10 \leq \Delta L < -6$

△： $-14 \leq \Delta L < -10$

×： $\Delta L < -14$

[0067] （２）有機樹脂被覆鋼板の耐食性

$50\text{mm} \times 100\text{mm}$ のサンプル表面にクロスカットを入れ、JIS-Z-2371-2000 の規定に準拠して塩水噴霧試験を 1000 時間行った。クロスカットからの片側腐食幅を測定した。その評価基準は以下のとおり。

である。

- ◎：カット部からの平均腐食幅が5 mm未満
- ：カット部からの平均腐食幅が5 mm以上、10 mm未満
- △：カット部からの平均腐食幅が10 mm以上、15 mm未満
- ×：カット部からの平均腐食幅が15 mm以上

[0068] (3) 有機樹脂被覆鋼板の密着性 1

サンプル表面にカッターナイフで、後述のエリクセン加工時の中心部に5 mm四方のマス目ができるように（井型に）、亜鉛系めっき鋼板まで到達する切り込みを入れ、エリクセン試験機で6 mmに張り出した後、5 mmマス内の有機樹脂皮膜の剥離面積を測定した。

- ◎：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

[0069] (4) 沸水試験後の有機樹脂被覆鋼板の密着性 1

各サンプルを沸騰水中に2時間浸漬して引き上げた。その後、各サンプルについて、上記（3）と同様の方法で剥離面積を測定した。

- ◎：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

[0070] (5) 有機樹脂被覆鋼板の密着性 2

サンプル表面にカッターナイフで、後述のエリクセン加工時の中心部に5 mm四方のマス目ができるように（井型に）、亜鉛系めっき鋼板まで到達する切り込みを入れ、エリクセン試験機で8 mmに張り出した後、5 mmマス内の有機樹脂皮膜の剥離面積を測定した。

- ◎：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

[0071] (6) 沸水試験後の有機樹脂被覆後密着性 2

各サンプルを沸騰水中に 2 時間浸漬して引き上げた。その後、各サンプルについて、上記 (5) と同様の方法で剥離面積を測定した。

◎ : 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

[0072] (7) 貯蔵安定性

各水準の表面処理液を 40℃ の恒温槽に 30 日間保管した後、各表面処理液の外観を目視によって調べ、評価した。評価基準は次のとおりである。

◎ : 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

[0073]

[表1a]

No.	Y1		Y2		Z基の 置換数の 平均	n
	Z基：一般式(Ⅱ)		Z基：一般式(Ⅱ)			
	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	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	0.5	5
A5	<u>-C₁₂H₂₃</u>	メチル	水素	水素	0.5	5
A6	<u>-C₁₂H₂₂OH</u>	メチル	水素	水素	0.5	5
A7	水素	水素	メチル	エチル	0.1	5
A8	水素	水素	メチル	エチル	1.2	5
A9	水素	水素	メチル	エチル	0.4	80

※Z基として一般式(Ⅱ)で表される基を用いた。

[0074] [表1b]

No.	Y1					Y2					Z基の 置換数の 平均	n
	Z基：一般式(Ⅲ)					Z基：一般式(Ⅲ)						
	R3	R4	R5	R3	R4	R5	R3	R4	R5			
A10	水素	水素	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル	エチル	メチル	0.4	5	
A11	エチル	メチル	水素	水素	水素	水素	水素	プロピル	水素	0.7	3	
A12	エチル	プロピル	メチル	メチル	水素	水素	水素	エチル	メチル	0.4	10	
A13	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	0.5	5	
A14	$-C_{12}H_{23}$	メチル	水素	水素	水素	水素	水素	水素	水素	0.5	5	
A15	$-C_{12}H_{22}OH$	メチル	水素	水素	水素	水素	水素	水素	水素	0.5	5	
A16	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	0.1	5	
A17	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	1.2	5	
A18	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	水素	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	水素	0.5	70	

※Z基として一般式(Ⅲ)で表される基を用いた。

[0075] [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)
<u>B4</u>	<u>アデカボンタイターUX-206</u>	<u>ノニオン</u>	(株)ADEKA
<u>B5</u>	<u>ハイドランAP-10</u>	<u>アニオン</u>	(株)DIC

[0076] [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
<u>C5</u>	<u>ビニルトリメトキシシラン</u>

[0077] [表4]

表4 チタン化合物(D)

No.	チタン化合物(D)
D1	チタンアセチルアセトネート(Ti: 12.5質量%)
D2	チタンテトラアセチルアセトネート(Ti: 10.8質量%)
<u>D3</u>	<u>硝酸チタン(Ti: 16.2質量%)</u>
<u>D4</u>	<u>チタンフッ化水素酸(Ti: 29.2質量%)</u>

[0078] [表5]

表5 バナジウム化合物(E)

No.	バナジウム化合物(E)
E1	シュウ酸バナジル(V: 32.9質量%)
E2	バナジルアセチルアセトネート(V: 19.2質量%)
E3	硫酸バナジル(V: 31.2質量%)
<u>E4</u>	<u>メタバナジン酸アンモニウム(V: 43.5質量%)</u>

[0079] [表6]

表6 モリブデン酸化合物(F)

No.	モリブデン酸化合物(G)
F1	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
F2	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
F3	$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

[0080] [表7]

表7 フッ素化合物(G)

No.	フッ素化合物(G)
G1	フッ化水素酸
G2	珪フッ化水素酸
G3	チタンフッ化水素酸
G4	酸性フッ化アンモニウム
G5	フッ化ソーダ

[0081] [表8]

表8 亜鉛系めっき鋼板

No.	処理原板(めっき鋼板)	めっき付着量 (g/m^2)
Z1	溶融Zn-4.5mass%Al-0.6mass%Mg-0.04mass%Ni合金めっき鋼板	90
Z2	溶融Zn-4.5mass%Al-0.9mass%Mg-0.04mass%Ni合金めっき鋼板	60
Z3	溶融Zn-4.5mass%Al-0.6mass%Mg合金めっき鋼板	40
Z4	溶融Zn-1.5mass%Al-5.0mass%Mg合金めっき鋼板	90
Z5	溶融Zn-0.2mass%Alめっき鋼板	90

* めっきは両面に施しているが、上記は片面あたりのめっき付着量を示す。

[0082]

[表9-1]

表9-1

No.	区分	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)		(G)	
		種類 表1	固形分量 質量%	種類 表2	固形分量 質量%	種類 表3	固形分量 質量%	種類 表4	T換算 質量%	種類 表5	V換算 質量%	種類 表6	Mo換算 質量%	種類 表7	F換算 質量%
1	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
2	発明例	A1	10.0	B1	10.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
3	発明例	A1	11.0	B1	9.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
4	比較例	A1	14.0	B1	6.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
5	発明例	A1	0.5	B1	21.5	C1	58	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
6	発明例	A1	0.5	B1	23.5	C1	56	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
7	比較例	A1	0.1	B1	25.9	C1	55	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
8	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D3	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
9	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D4	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
10	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	-	0.00	F2	0.6	G4	9.0
11	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E4	0.40	F2	0.6	G4	9.0
12	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C2C3=1:1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
13	発明例	A2	4.0	B1	16.0	C2	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	9.0
14	発明例	A3	4.0	B1	16.0	C2	60	D2	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	9.0
15	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C3	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	9.0
16	比較例	A1	19.0	B1	19.0	C1	45	D1	0.75	E2	0.30	F2	0.6	G4	9.0
17	発明例	A1	12.0	B1	19.0	C1	52	D1	0.85	E2	0.34	F2	0.6	G4	9.0
18	発明例	A1	4.0	B1	11.0	C1	68	D1	1.10	E2	0.44	F2	0.6	G4	9.0
19	比較例	A1	1.0	B1	10.0	C1	72	D1	1.20	E2	0.48	F2	0.6	G4	9.0
20	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	0.80	E2	0.32	F2	0.6	G4	9.0
21	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	0.88	E2	0.35	F2	0.6	G4	9.0
22	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.15	E2	0.46	F2	0.6	G4	9.0
23	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.25	E2	0.50	F2	0.6	G4	9.0
24	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.24	F2	0.6	G4	9.0
25	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.33	F2	0.6	G4	9.0
26	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.49	F2	0.6	G4	9.0
27	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.55	F2	0.6	G4	9.0
28	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.3	G4	9.0
29	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.1	G4	9.0
30	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	-	0.0	G4	9.0
31	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	2.6	G4	9.0
32	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	9.0

表9-1(続き1)

No.	区分	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)		(G)	
		種類	固形分量 質量%	種類	固形分量 質量%	種類	固形分量 質量%	種類	T換算 質量%	種類	V換算 質量%	種類	Mo換算 質量%	種類	F換算 質量%
		表1		表2		表3		表4		表5		表6		表7	
33	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	8.4
34	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	8.2
35	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	8.1
36	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	6.0
37	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	14.0
38	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G4	17.0
39	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G1	9.0
40	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G2	9.0
41	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G3	9.0
42	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E2	0.40	F2	0.6	G5	9.0
43	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G4	9.0
44	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G4	9.0
45	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G4	9.0
46	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G4	9.0
47	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G4	9.0
48	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G4	9.0
49	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
50	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
51	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
52	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
53	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
54	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
55	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
56	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
57	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
58	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
59	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
60	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
61	尧明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
62	尧明例	A4	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
63	比較例	A5	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
64	比較例	A6	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0

表9-1(続き2)

No.	区分	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)		(F)		(G)	
		種類	固形分量 質量%	種類	固形分量 質量%	種類	固形分量 質量%	種類	T換算 質量%	種類	V換算 質量%	種類	Mo換算 質量%	種類	F換算 質量%
65	比較例	表1 A7	4.0	表2 B1	16.0	表3 C1	60	表4 D1	1.00	表5 E1	0.40	表6 F1	0.6	表7 G1	9.0
66	比較例	A8	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
67	比較例	A9	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
68	発明例	A10	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	0.94	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
69	発明例	A11	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
70	発明例	A12	10.0	B1	10.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
71	発明例	A13	4.0	B1	16.0	C1	50	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
72	比較例	A14	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
73	比較例	A15	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
74	比較例	A16	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
75	比較例	A17	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
76	比較例	A18	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
77	発明例	A1	4.0	B2	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
78	発明例	A1	4.0	B3	16.0	C1	60	D1	1.07	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
79	比較例	A1	4.0	B4	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
80	比較例	A1	4.0	B5	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
81	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C4	64	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
82	比較例	A1	4.0	B1	16.0	C5	60	D1	1.00	E1	0.40	F1	0.6	G1	9.0
83	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
84	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
85	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
86	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
87	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E3	0.40	F2	0.6	G4	9.0
88	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F3	0.6	G4	9.0
89	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
90	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
91	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
92	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
93	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
94	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
95	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0
96	発明例	A1	4.0	B1	16.0	C1	60	D1	1.00	E1	0.40	F2	0.6	G4	9.0

[表9-2]

表9-2		No.	区分	pH	表面処理液の質量比					
					(X1)	(X2)	(X3)	(X4)	(X5)	(X6)
		1	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		2	発明例	4.5	0.13	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		3	発明例	4.5	0.11	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		4	比較例	4.5	0.08	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		5	発明例	4.5	0.27	0.73	58	0.40	0.008	0.113
		6	発明例	4.5	0.29	0.70	56	0.40	0.008	0.113
		7	比較例	4.5	0.32	0.68	55	0.40	0.007	0.111
		8	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		9	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		10	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.00	0.008	0.113
		11	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		12	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		13	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		14	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		15	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
		16	比較例	4.5	0.23	0.54	60	0.40	0.007	0.108
		17	発明例	4.5	0.23	0.63	61	0.40	0.007	0.108
		18	発明例	4.5	0.13	0.82	62	0.40	0.007	0.108
		19	比較例	4.5	0.12	0.87	60	0.40	0.007	0.108
		20	比較例	4.5	0.20	0.75	75	0.40	0.008	0.113
		21	発明例	4.5	0.20	0.75	68	0.40	0.008	0.113
		22	発明例	4.5	0.20	0.75	52	0.40	0.008	0.113
		23	比較例	4.5	0.20	0.75	48	0.40	0.008	0.113
		24	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.24	0.008	0.113
		25	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.33	0.008	0.113
		26	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.49	0.008	0.113
		27	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.55	0.008	0.113
		28	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.004	0.113
		29	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.001	0.113
		30	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.000	0.113
		31	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.033	0.113
		32	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113

表9-2(続き2)

No.	区分	pH	表面処理液の質量比					
			(X1)	(X2)	(X3)	(X4)	(X5)	(X6)
33	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.105
34	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.103
35	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.101
36	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.075
37	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.175
38	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.213
39	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
40	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
41	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
42	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
43	比較例	3.0	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
44	比較例	3.4	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
45	発明例	4.0	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
46	発明例	5.0	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
47	比較例	5.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
48	比較例	6.0	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
49	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
50	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
51	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
52	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
53	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
54	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
55	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
56	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
57	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
58	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
59	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
60	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
61	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
62	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
63	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
64	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113

表9-2(続き2)

No.	区分	pH	表面処理液の質量比					
			(X1)	(X2)	(X3)	(X4)	(X5)	(X6)
65	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
66	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
67	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
68	発明例	4.5	0.20	0.75	64	0.43	0.008	0.113
69	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
70	発明例	4.5	0.13	0.75	60	0.40	0.008	0.113
71	発明例	4.5	0.23	0.71	50	0.40	0.009	0.129
72	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
73	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
74	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
75	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
76	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
77	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
78	発明例	4.5	0.20	0.75	56	0.37	0.008	0.113
79	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
80	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
81	発明例	4.5	0.19	0.76	64	0.40	0.007	0.107
82	比較例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
83	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
84	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
85	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
86	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
87	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
88	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
89	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
90	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
91	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
92	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
93	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
94	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
95	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113
96	発明例	4.5	0.20	0.75	60	0.40	0.008	0.113

[0084]

[表10]

No.	区分	めっき 銅板	PMT °C	付着量 g/m ²	固形分濃度 %	有機樹脂 フィルム/塗料		備考
						表11	表11	
1	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	R1	
2	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
3	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
4	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
5	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
6	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
7	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
8	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
9	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
10	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
11	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
12	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
13	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
14	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
15	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
16	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
17	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
18	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
19	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
20	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
21	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
22	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
23	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
24	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
25	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
26	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
27	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
28	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
29	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
30	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
31	比較例	Z1	100	0.03	0.3		R1	
32	発明例	Z1	100	0.03	0.3		R1	

表10

表10(続き1)

No.	区分	めっき 鋼板	PMT	付着量	固形分濃度	有機樹脂 フィルム/塗料	備考
		表8	℃	g/m ²	%	表11	
33	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
34	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
35	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
36	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	特許文献1の実施例組成
37	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
38	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
39	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
40	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
41	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
42	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
43	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
44	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
45	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
46	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
47	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
48	比較例	Z1	—	—	—	R1	表面処理液がゲル化したため試験を中止
49	比較例	Z1	100	0.003	0.03	R1	
50	発明例	Z1	100	0.008	0.08	R1	
51	発明例	Z1	100	0.01	0.2	R1	
52	発明例	Z1	100	0.10	0.2	R1	
53	発明例	Z1	100	0.14	1.5	R1	
54	発明例	Z1	100	0.18	1.8	R1	
55	比較例	Z1	100	0.23	2.3	R1	
56	発明例	Z1	40	0.03	0.3	R1	
57	発明例	Z1	60	0.03	0.3	R1	
58	発明例	Z1	70	0.03	0.3	R1	
59	発明例	Z1	110	0.03	0.3	R1	
60	発明例	Z1	140	0.03	0.3	R1	
61	発明例	Z1	220	0.03	0.3	R1	
62	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
63	比較例	Z1	—	—	—	R1	未溶解物を生じたため試験を中止
64	比較例	Z1	—	—	—	R1	

表10(続き2)

No.	区分	めっき 銅板	PMT °C	付着量 g/m ²	固形分濃度 %	有機樹脂 フィルム/塗料	備考
65	比較例	表8 Z1	-	-	-	表11 R1	未溶解物を生じたため試験を中止
66	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
67	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
68	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
69	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
70	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
71	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
72	比較例	Z1	-	-	-	R1	未溶解物を生じたため試験を中止
73	比較例	Z1	-	-	-	R1	未溶解物を生じたため試験を中止
74	比較例	Z1	-	-	-	R1	未溶解物を生じたため試験を中止
75	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
76	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
77	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
78	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
79	比較例	Z1	-	-	-	R1	ウレタン樹脂が凝集したため試験を中止
80	比較例	Z1	-	-	-	R1	ウレタン樹脂が凝集したため試験を中止
81	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
82	比較例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
83	発明例	Z2	100	0.03	0.3	R1	
84	発明例	Z3	100	0.03	0.3	R1	
85	発明例	Z4	100	0.03	0.3	R1	
86	発明例	Z5	100	0.03	0.3	R1	
87	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
88	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R1	
89	発明例	Z1	100	0.03	0.05	R1	
90	発明例	Z1	100	0.03	1.0	R1	
91	発明例	Z1	100	0.03	5.0	R1	
92	発明例	Z1	100	0.03	5.2	R1	
93	発明例	Z1	100	0.03	5.2	R1	
94	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R2	
95	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R3	
96	発明例	Z1	100	0.03	0.3	R4	

[表11]

表11 有機樹脂皮膜

No.	フィルム又は塗料	膜厚
R1	ポリ塩化ビニルフィルム	200 μ m
R2	ポリエステル系フィルム	100 μ m
R3	ポリオレフィン系フィルム	100 μ m
R4	ポリオレフィン系塗料	60 μ m

[0086]

[表12]

表12	No.	区分	性能評価						
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
			耐黒変性	耐食性	密着性1	沸水後密着性1	密着性2	沸水後密着性2	貯蔵安定性
	1	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	2	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	4	比較例	◎	◎	◎	◎	△	×	×
	5	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	6	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	7	比較例	◎	◎	◎	△	△	×	◎
	8	比較例	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	9	比較例	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	10	比較例	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	11	比較例	◎	◎	◎	△	◎	×	△
	12	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	13	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	16	比較例	◎	◎	◎	△	◎	×	◎
	17	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	18	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	19	比較例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	20	比較例	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
	21	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	22	発明例	◎	△	◎	◎	◎	△	◎
	23	比較例	◎	×	◎	△	△	×	◎
	24	比較例	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	25	発明例	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
	26	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	27	比較例	◎	◎	◎	△	◎	×	◎
	28	発明例	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	29	比較例	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	30	比較例	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	31	比較例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	32	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表12(続き1)

No.	区分	性能評価						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
		耐黒変性	耐食性	密着性1	沸水後密着性1	密着性2	沸水後密着性2	耐腐安定性
33	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
34	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
35	発明例	◎	◎	◎	◎	○	△	◎
36	比較例	◎	◎	◎	○	△	×	◎
37	発明例	◎	◎	◎	○	◎	○	◎
38	比較例	◎	×	◎	△	○	×	◎
39	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
40	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
41	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
42	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
43	比較例	◎	×	◎	◎	○	△	◎
44	比較例	◎	×	◎	◎	◎	○	◎
45	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
46	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
47	比較例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
48	比較例			表面処理液がゲル化したため試験を中止				
49	比較例	△	×	○	△	△	×	◎
50	発明例	○	△	◎	◎	○	△	◎
51	発明例	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
52	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
53	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
54	発明例	◎	◎	◎	○	○	△	◎
55	比較例	◎	◎	○	△	△	×	◎
56	発明例	◎	◎	◎	○	○	△	◎
57	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
58	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
59	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
60	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
61	発明例	◎	△	○	○	△	△	◎
62	発明例	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
63	比較例			未溶解物を生じたため試験を中止				
64	比較例			未溶解物を生じたため試験を中止				

No.		区分	性能評価							
			(1)	(2)	(3)	(4)		(5)	(6)	(7)
			耐黒変性	耐食性	密着性1	沸水後密着性1	密着性2	沸水後密着性2	貯蔵安定性	
未溶解物を生じたため試験を中止										
65	比較例	○		○	△		△	×	◎	
66	比較例	○	×		◎		◎		×	
67	比較例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
68	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
69	発明例	○	◎	◎	◎		◎		◎	
70	発明例	◎	◎	◎	◎		◎	○	◎	
71	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
未溶解物を生じたため試験を中止										
72	比較例									
未溶解物を生じたため試験を中止										
74	比較例									
75	比較例	○	×	◎	△		△	×	◎	
76	比較例	○	◎	◎	◎		◎		×	
77	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
78	発明例	◎	◎	◎	◎		◎	○	◎	
ウレタン樹脂が凝集したため試験を中止										
79	比較例									
ウレタン樹脂が凝集したため試験を中止										
80	比較例									
81	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
82	比較例	○	△	○	△		△	×	◎	
83	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
84	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
85	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
86	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
87	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
88	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
89	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
90	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
91	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
92	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		○	
93	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		○	
94	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
95	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	
96	発明例	◎	◎	◎	◎		◎		◎	

表12(続き2)

[0087] 表12に示したとおり、本発明例では、いずれも優れた耐黒変性、有機樹脂被覆後の耐食性及び密着性、並びに貯蔵安定性を有している。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明の製造方法により製造された表面処理皮膜付き亜鉛系めっき鋼板は、自動車、家電、建材などの分野で広く利用することができる。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記的一般式（I）で表されるビスフェノール骨格を有する樹脂化合物（A）と、

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一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（B）と、

活性水素含有アミノ基、エポキシ基、メルカプト基及びメタクリロキシ基から選ばれる少なくとも一種の反応性官能基を有するシランカップリング剤（C）と、

有機チタンキレート化合物（D）と、

4価のバナジウム化合物（E）と、

モリブデン酸化合物（F）と、

フッ素化合物（G）と、

水（H）と

を、下記（1）～（6）の条件を満足する範囲で含有し、かつpHが4～5である表面処理液を、亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥させて、片面当たりの付着量が $0.005 \sim 0.18 \text{ g/m}^2$ となる表面処理皮膜を形成することを特徴とする有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法。

記

（1）前記樹脂化合物（A）の固形分質量（ A_s ）、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（B）の固形分質量（ B_s ）、及び前記シランカップリング剤（C）の固形分質量（ C_s ）の合計に対する、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（B）の固形分質量（ B_s ）の比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が $0.10 \sim 0.30$

（2）前記樹脂化合物（A）の固形分質量（ A_s ）、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン（B）の固形分質量（ B_s ）、及び前記

シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.60~0.85

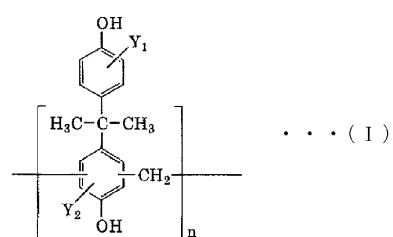
(3) 前記有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算質量 (D_{Ti}) に対する、前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の比 $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$ が 50~70

(4) 前記有機チタンキレート化合物 (D) のチタン換算質量 (D_{Ti}) に対する、前記4価のバナジウム化合物 (E) のバナジウム換算質量 (E_v) の比 $\{(E_v) / (D_{Ti})\}$ が 0.30~0.50

(5) 前記樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s)、及び前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記モリブデン酸化合物 (F) のモリブデン換算質量 (F_{Mo}) の比 $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.003~0.030

(6) 前記樹脂化合物 (A) の固形分質量 (A_s)、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルション (B) の固形分質量 (B_s)、及び前記シランカップリング剤 (C) の固形分質量 (C_s) の合計に対する、前記フッ素化合物 (G) のフッ素換算質量 (G_F) の比 $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ が 0.101~0.200

[化1]



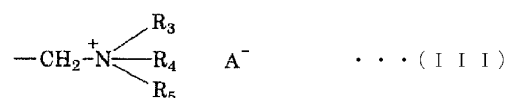
式 (I) 中、ベンゼン環に結合している Y_1 及び Y_2 は、それぞれ互いに独立に、水素原子、又は、以下の一般式 (II) 若しくは (I

(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 であり、n は 2 ~ 50 の整数を表す。

[化2]



[化3]



式 (I I) 及び (I I I) 中、R₁、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ 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、又は炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基であり、A⁻ は水酸イオン又は酸イオンを表す。

[請求項2] 前記表面処理液の乾燥を、最高到達板温が 50 ~ 180℃ の条件で行う、請求項 1 に記載の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法。

[請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法により製造された有機樹脂被覆用表面処理鋼板。

[請求項4] 請求項 1 又は 2 に記載の有機樹脂被覆用表面処理鋼板の製造方法と、

前記有機樹脂被覆用表面処理鋼板の前記表面処理皮膜上に、有機樹脂皮膜を形成する工程と、
を有する有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[請求項5] 前記有機樹脂皮膜は、前記表面処理皮膜上に有機樹脂フィルムをラミネートすることにより形成される、請求項 4 に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[請求項6] 前記有機樹脂フィルムは 60 μm 以上の厚さを有する、請求項 5 に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[請求項7] 前記有機樹脂フィルムは、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリオレフィ

ン系フィルム、ポリエステル系フィルム、及びフッ素樹脂系フィルムから選択される1つ以上のフィルムである、請求項5又は6に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法。

[請求項8] 請求項4～7のいずれか一項に記載の有機樹脂被覆鋼板の製造方法により製造された有機樹脂被覆鋼板。