

(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2012-126131

(P2012-126131A)

(43) 公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/09 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 O 4 Z	4 D O 7 5
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 A	4 F 1 O O
B 0 5 D 7/14 (2006.01)	B 0 5 D 7/14 A	4 K O 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2011-255327 (P2011-255327)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22) 出願日	平成23年11月22日 (2011.11.22)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2010-260407 (P2010-260407)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成22年11月22日 (2010.11.22)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100113918 弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロメートフリー塗装めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】環境負荷性の高い6価クロムを含まず、意匠性（加工部を含む着色性、隠蔽性）、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れた安価なクロメートフリー塗装めっき鋼板を提供する。

【解決手段】本発明は、めっき層中にNi、Coから選ばれる少なくとも1種を0.01～1質量%含有するZn系合金めっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂（A）からなる造膜成分と、シリカ粒子（B）とを含んでなる塗膜（α）が形成されており、前記有機樹脂（A）が、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A1）を必須成分として含むことを特徴とする、クロメートフリー塗装めっき鋼板である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

めっき層中に Ni、Co から選ばれる少なくとも 1 種を 0.01 ~ 1 質量% 含有する Zn 系合金めっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂 (A) からなる造膜成分と、シリカ粒子 (B) とを含んでなる塗膜 (α) が形成されているクロメートフリー塗装めっき鋼板であって、

前記有機樹脂 (A) が、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂 (A1) を必須成分として含むことを特徴とする、クロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 2】

前記塗膜 (α) の膜厚が、2 ~ 10 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 3】

前記有機樹脂 (A) が、硬化剤 (C) で硬化された樹脂であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 4】

前記シリカ粒子 (B) が、平均粒子径 5 ~ 50 nm の球状シリカ粒子 (B1) と平均粒子径 0.3 ~ 5 μm の球状シリカ粒子 (B2) とを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 5】

前記塗膜 (α) が、アクリル樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂粒子 (D) を更に含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 6】

前記樹脂粒子 (D) の平均粒子径が 1 ~ 5 μm であることを特徴とする、請求項 5 に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 7】

前記塗膜 (α) が、着色顔料 (E) を更に含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 8】

前記着色顔料 (E) が、カーボンブラック (E1) を含有することを特徴とする、請求項 7 に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 9】

前記着色顔料 (E) が、二酸化チタン (E2) を含有することを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 10】

前記ポリエステル樹脂 (A1) が、構造中に、更にビスフェノール基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 11】

前記有機樹脂 (A) が、ウレア基を含有するポリウレタン樹脂 (A2) を更に含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 12】

前記塗膜 (α) が、ポリエチレン樹脂粒子 (F) を更に含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 13】

前記前記ポリエチレン樹脂粒子 (F) の平均粒子径が、0.5 ~ 3 μm であることを特徴とする、請求項 12 に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【請求項 14】

前記塗膜 (α) の下層に下地処理層 (β) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の前記塗膜 (α) が、水系溶媒を用いて塗布し、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー塗装めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、環境負荷性の高い 6 価クロムを含まない塗膜 (α) が、Zn 系合金めっき鋼板の少なくとも片面に形成された、加工性、耐食性、耐傷付き性等に極めて優れる安価な意匠性クロメートフリー塗装めっき鋼板に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

家電用、建材用、自動車用などに、従来の成形加工後に塗装されていたポスト塗装製品に代わって、着色した有機皮膜を被覆したプレコート金属板や金属表面の持つメタリック感をそのまま生かしたクリアプレコート金属板等が使用されるようになってきた。これらの意匠性金属板は、防錆処理を施した鋼板やめっき鋼板に着色した有機皮膜を被覆したり、金属光沢を呈する金属板にクリア塗膜を施したりしたもので、美しい外観を有しながら、加工性を有し、耐食性が良好であるという特性を有している。

【0003】

例えば、特許文献 1 には皮膜の構造を規定することによって加工性と耐汚染性、硬度に優れたプレコート鋼板を得る技術が開示されている。一方、特許文献 2 には、特定のクロメート処理液を用いることで端面耐食性を改善したプレコート鋼板が開示されている。これらのプレコート鋼板は、めっき皮膜、クロメート処理皮膜、クロム系防錆顔料を添加したプライマー (下塗り) 皮膜の複合効果によって、耐食性ととも、加工性、塗料密着性を有し、加工後塗装を省略して、生産性や品質改良を目的とするものである。

20

【0004】

しかしながら、クロメート処理皮膜およびクロム系防錆顔料を含む有機皮膜から溶出する可能性のある 6 価クロムの環境への負荷を考慮し、最近ではノンクロム防錆処理、ノンクロム有機皮膜に対する要望が高まっている。これに対し、例えば、特許文献 3 や特許文献 4 に、耐食性に優れたノンクロム系プレコート鋼板が開示されており、すでに実用化されている。

30

【0005】

これらのプレコート鋼板に用いられる塗装は、塗装膜厚が 10 μm 以上の厚いものである。その上、大量の溶剤系塗料を使用するため、インシネレーターや臭気対策設備等の専用の塗装設備が必要であり、塗装専用ラインで製造されることが一般的である。すなわち、塗装の原板となる鋼板の製造工程の他に余分な塗装工程を通るため、塗装に要する材料費の他にも多くの費用がかかる。したがって、得られるプレコート鋼板は高価なものになる。

【0006】

しかしながら、ユーザーニーズの多様化により、家電や内装建材等の日常使用条件での耐久性を有すれば十分に目的を達する分野での意匠性鋼板の需要もあり、より低価格の製品が求められている。すなわち、従来の高価なプレコート鋼板だけでは多様化した需要に応えるのに十分ではない。

40

【0007】

このようなニーズに対して、安価に製造ができる意匠性金属板として、例えば、特許文献 5 に厚さ 5 μm 以下の着色樹脂層を設けた着色鋼板が、特許文献 6 には特定の粗度を有する鋼板表面に発色皮膜を有する着色鋼板が開示されている。しかしながら、これらの着色鋼板はクロメート処理皮膜を設けることで耐食性を担保する設計となっているため、昨今のノンクロム化ニーズに応えることができない。加えて、取り扱い時やプレス成形加工時に入る傷に対する耐性やプレス成形加工し、着色層が伸ばされた部位の隠蔽性まで考慮

50

した設計にはなっていないため、傷入り部や成形加工部の外観が著しく低下するという課題も有していた。

【0008】

一方、特許文献7には、意匠性に優れた耐熱クリアプレコート金属板が開示されている。ここで使用されているクリア塗膜の膜厚は $10\mu\text{m}$ 以下で比較的薄く、且つノンクロム仕様ではあるが、クリア塗膜を形成するための塗料に溶剤系塗料を用いているため、専用の塗装設備が必要である。加えて、意匠性や加工性には優れるが、耐傷付き性が十分ではないという課題も有していた。

【0009】

塗装金属板の耐食性、耐傷付き性の向上は基板の金属板に対するめっきを改良する観点からも従来検討されている。特許文献8には、耐傷付き性や耐食性を高めるために、めっき層表面のマイクロピッカース硬度が80以上の亜鉛系合金めっき鋼板の上層に有機樹脂皮膜が $0.01\sim 3\mu\text{m}$ の膜厚で形成されている表面処理鋼板が開示されている。ピッカース硬度80以上を達成するために、めっき層中にNiを9~15mass%含有するZn-Ni合金めっき鋼板が提案されている。しかしながら、この表面処理鋼板は耐傷付き性や耐食性には優れるが、意匠性や加工性を考慮した設計にはなっていないため、意匠用途に用いるには、意匠性や加工性が充分ではないという課題を有していた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

20

【特許文献1】特開平8-168723号公報

【特許文献2】特開平3-100180号公報

【特許文献3】特開2000-199075号公報

【特許文献4】特開2000-262967号公報

【特許文献5】特開平5-16292号公報

【特許文献6】特開平2-93093号公報

【特許文献7】特開2008-149608号公報

【特許文献8】特開2005-89848号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0011】

本発明は、前記現状に鑑み、環境負荷性の高い6価クロムを含まず、加工性、耐食性、耐傷付き性等に極めて優れる安価な意匠性クロメートフリー塗装めっき鋼板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

塗装Znめっき鋼板に要求される加工性、耐傷付き性、耐食性等の諸性能を改善するために、従来その上層に被覆してある塗装塗膜の高性能化からのアプローチが主になされてきた。しかしながら、加工性と耐傷付き性、耐食性は一般的には技術的に相反する性能であり、上層の塗装塗膜のみの検討ではそれらの性能を高次元で両立させることは困難であった。そこで、本発明者らは、下地となるZnめっき層にも着目し、Znめっき層中にNi、Coから選ばれる少なくとも1種を、従来の添加量に比べて極微量含有させたZn系合金めっき層とすることで、従来上層の塗装塗膜のみの検討では達成し得なかった加工性と耐傷付き性、耐食性の高次元での両立が可能であるとの知見を得た。

40

【0013】

下地のZnめっき層にNi、Coから選ばれる少なくとも1種を含有させると、その含有量の増大に伴い、めっき層の硬度が高まり、めっき層の耐傷付き性が向上する。特に $10\mu\text{m}$ 以下の塗装塗膜の膜厚が薄い領域では、下地めっき層表面の硬度の影響を受けやすく、めっき層表面の硬度アップによる耐傷付き性向上効果が顕著なものになる。具体的には、下地のめっき層を、Ni、Coから選ばれる少なくとも1種を0.01質量%以上含有

50

するZn系合金めっきとすることで、有意な耐傷付き性向上効果が得られることが判った。前記合金元素含有量の下限である0.01質量%という極微量ではめっき層自身の耐傷付き性の向上効果は単独では有意なものとは言い難いが、その上層にスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂を必須成分とする有機樹脂を造膜成分とする塗装塗膜を設けることにより、良好な下地めっき層との密着性や適度な潤滑性等が付与され、更に塗装塗膜中にシリカ粒子を添加することによって塗装塗膜の耐傷付き性が向上し、めっき層の硬度アップと塗装塗膜層による密着性、潤滑性付与、塗装塗膜の耐傷付き性向上等の相乗効果により、有意な耐傷付き性効果が得られたものと推定される。

【0014】

一方、下地めっき層の硬度が高まるにつれて、めっき層は脆くなる傾向があり、めっき層の硬度が高すぎると加工性が極端に低下する。下地のZn系合金めっき層へのNi、Coから選ばれる少なくとも1種の含有量を1.0質量%以下に抑えれば加工性に大きな悪影響は及ぼさないことが判った。伸びと強度とのバランスに優れるポリエステル樹脂を必須成分とする有機樹脂を造膜成分とする塗装塗膜を上層に設けることによって、めっき層の割れ等による加工性の低下を補う効果が得られ、前記合金元素含有量を1.0質量%まで上限を引き上げることが可能になったと推定される。

【0015】

また、下地のZn系合金めっき層に含まれるNi、Coから選ばれる少なくとも1種は予想以上の耐食性向上効果も有しており、含有量の下限濃度である0.01質量%の極微量領域でも有意な耐食性向上効果が得られることが判った。これはZnめっきよりもNi、Coから選ばれる少なくとも1種を含有させたZn系合金めっきの方が初期腐食生成物を安定に保持する効果が高いことによるもの、且つ、極微量のNi、Coが添加されたZn系合金めっき層の上に、ポリエステル樹脂を必須成分として含む有機樹脂を造膜成分とする、シリカ粒子を含んでなる塗装塗膜をさらに併用することで、相乗的に初期腐食性生物の保持性が高まったことによるものと推定される。特に10μm以下の塗装塗膜の膜厚が薄い領域では、下地めっき層の耐食性の影響を受けやすく、下地めっき層による耐食性向上効果が顕著なものになる。

【0016】

すなわち、本発明の主旨とするところは、次の通りである。

【0017】

(1)めっき層中にNi、Coから選ばれる少なくとも1種を0.01~1質量%を含有するZn系合金めっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂(A)からなる造膜成分と、シリカ粒子(B)とを含んでなる塗膜(α)が形成されているクロメートフリー塗装めっき鋼板であって、

前記有機樹脂(A)が、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)を必須成分として含むことを特徴とする、クロメートフリー塗装めっき鋼板。

【0018】

(2)前記塗膜(α)の膜厚が、2~10μmであることを特徴とする、(1)に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【0019】

(3)前記有機樹脂(A)が、硬化剤(C)で硬化された樹脂であることを特徴とする(1)または(2)に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【0020】

(4)前記シリカ粒子(B)が、平均粒子径5~50nmの球状シリカ粒子(B1)と平均粒子径0.3~5μmの球状シリカ粒子(B2)とを含有することを特徴とする、(1)~(3)のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【0021】

(5)前記塗膜(α)が、アクリル樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂粒子(D)を更に含有することを特徴とする(1)~(4)のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

(6) 前記樹脂粒子 (D) の平均粒子径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、(5) に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 3 】

(7) 前記塗膜 (α) が、着色顔料 (E) を更に含有することを特徴とする、(1) ~ (6) のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 4 】

(8) 前記着色顔料 (E) が、カーボンブラック (E 1) を含有することを特徴とする、(7) に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 5 】

(9) 前記着色顔料 (E) が、二酸化チタン (E 2) を含有することを特徴とする、(7) または (8) に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 6 】

(1 0) 前記ポリエステル樹脂 (A 1) が、構造中に、更にビスフェノール基を含むことを特徴とする、(1) ~ (9) のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

(1 1) 前記有機樹脂 (A) が、ウレア基を含有するポリウレタン樹脂 (A 2) を更に含むことを特徴とする、(1) ~ (1 0) のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 7 】

(1 2) 前記塗膜 (α) が、ポリエチレン樹脂粒子 (F) を更に含有することを特徴とする (1) ~ (1 1) のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 8 】

(1 3) 前記前記ポリエチレン樹脂粒子 (F) の平均粒子径が、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、(1 2) に記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 2 9 】

(1 4) 前記塗膜 (α) の下層に下地処理層 (β) を有することを特徴とする、(1) ~ (1 3) のいずれか一つに記載のクロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 0 0 3 0 】

(1 5) (1) ~ (1 4) のいずれか一つに記載の前記塗膜 (α) が、水系溶媒を用いて塗布し、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー塗装めっき鋼板。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

本発明の意匠性クロメートフリー塗装めっき鋼板は、環境負荷性の高い6価クロムを含まず、安価で、且つ、加工性、耐食性、耐傷付き性等に極めて優れている。このため、安価な高意匠、高付加価値環境対応型素材として非常に有望であり、各産業分野への寄与は非常に大きい。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 2 】

本発明のクロメートフリー塗装めっき鋼板は、めっき層中に Ni、Co から選ばれる少なくとも1種を $0.01 \sim 1$ 質量%を含有する Zn 系合金めっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂 (A) からなる造膜成分と、シリカ粒子 (B) とを含んでなる塗膜 (α) が形成されており、前記有機樹脂 (A) がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂 (A 1) を必須成分として含むことを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

本発明のクロメートフリー塗装めっき鋼板は、Zn 系合金めっき鋼板を下地とする塗装鋼板である。めっき層に Zn めっきを使用する場合に比べて、Ni、Co から選ばれる少なくとも1種を $0.01 \sim 1$ 質量%の極微量含有する Zn 系合金めっき層を使用した場合、耐食性、耐傷付き性が格段に向上する。耐傷付き性の向上に関しては、上述したように

10

20

30

40

50

、Ni、Coの少なくとも1種を、0.01～1質量%の極微量含有することによって、めっき層の硬度が有意に向上する効果によるものと考えられる。また、耐食性の向上に関しては、0.01～1質量%の極微量の添加範囲においても、Ni、Coの少なくとも1種を含有させたZn系合金めっきの方が初期腐食生成物を安定に保持する効果が高いことが寄与していると考えられる。

【0034】

更に、Ni、Coから選ばれる少なくとも1種を極微量含有するZn系合金めっき層の上を、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂を必須成分として含む有機樹脂を造膜成分とし、シリカ粒子を含んでなる塗膜(α)で被覆することで、これらの効果は格段と向上する。これは、耐食性については、ポリエステル樹脂中に含まれるスルホン酸基が、めっき層表面と化学結合し、めっき腐食生成物の生成を抑制する効果や、上述したZn系合金めっき鋼板のめっき初期腐食生成物が、合金化元素であるNiまたは/及びCoの作用によって強力に保持(化学的な保持効果)される効果に加え、前記塗膜(α)の腐食因子の透過抑制効果(物理的なバリアー効果)と前記初期腐食生成物を強力に保持する効果によって、めっき鋼板の腐食が抑制され、耐食性が相乗的に向上する効果によるものと推定される。耐傷付き性については、Niまたは/及びCoを含有するZn系合金めっきとすることでめっき層表面の硬度が高くなる効果に加え、前記塗膜(α)による良好な下地めっき層との密着性付与効果や潤滑性付与効果等の相乗効果によるものと推定される。

【0035】

上記Ni、Coから選ばれる少なくとも1種を極微量含有するZn系合金めっき層は、下限3g/m²、上限40g/m²の付着量で、下限0.01質量%、上限1.0質量%のめっき中のNiまたは/及びCo含有率で形成されたものである。付着量および組成がそれぞれ下限付着量3g/m²未満、且つ下限のNiまたは/及びCo含有率0.01質量%未満であると、耐食性や耐傷付き性が低下する。一方、付着量および組成がそれぞれ上限付着量40g/m²超、且つ上限のNiまたは/及びCo含有率1.0質量%超であると、加工性が低下し、経済的にも不利である。

【0036】

上記Ni、Coから選ばれる少なくとも1種を極微量含有するZn系合金めっきの鋼板へのめっき方法としては、電気めっき法、溶融めっき法、蒸着めっき法、置換めっき、溶融塩電解めっき法等の所定のめっき組成およびめっき付着量が確保できれば、どの方法を使用しても良い。

【0037】

本発明のクロメートフリー塗装めっき鋼板のZn系合金めっき層を被覆する塗膜(α)は、水系溶媒を用いて水系塗料組成物として塗布、加熱乾燥することで形成されることが好ましい。ここで水系溶媒とは、水が溶媒の主成分である溶媒であることを意味する。本発明の水系溶媒中に占める水の量は50質量%であることが好ましい。本発明における水系溶媒中に含まれる水以外の溶媒は有機溶剤でもよいが、労働安全衛生法の有機溶剤中毒予防規則で定義される有機溶剤含有物(労働安全衛生法施行令の別表第六の二に掲げられた有機溶剤を重量の5%を超えて含有するもの)には該当しないものであることがより好ましい。このような水系溶媒を用いることによって、有機溶剤系塗料を使用するための塗装専用ラインを余分に通板する必要がなくなるために、製造コストを大幅に削減することが可能である上に、揮発性有機化合物(VOC)の排出も大幅に抑制できる等の環境面におけるメリットもある。

【0038】

前記塗膜(α)の塗膜厚みは特に限定されないが、2～10μmであることが好ましく、より好ましくは3～7μmである。2μm未満であると、十分な意匠性(隠蔽性)や耐食性が得られない場合がある。10μm超であると、経済的に不利であるばかりか、前記塗膜(α)が水系塗料組成物から形成される場合等にワキ等の塗膜欠陥が発生することがあり、工業製品として必要な外観を安定して得る事ができない場合がある。

【0039】

10

20

30

40

50

前記塗膜(α)の厚みは、塗膜の断面観察や電磁膜厚計等の利用により測定できる。その他に、単位面積当りに付着した塗膜の質量を、塗膜の比重または塗布溶液の乾燥後比重で除算して算出してもよい。塗膜の付着質量は、塗装前後の質量差、塗装後の塗膜を剥離した前後の質量差、または、塗膜を蛍光X線分析して予め皮膜中の含有量が分かっている元素の存在量を測定する等、既存の手法から適切に選択すればよい。塗膜の比重または塗布溶液の乾燥後比重は、単離した塗膜の容積と質量を測定する、適量の塗布溶液を容器に取り乾燥させた後の容積と質量を測定する、または、塗膜構成成分の配合量と各成分の既知の比重から計算する等、既存の手法から適切に選択すればよい。

【0040】

上記した各種測定方法の中でも、比重等が異なる塗膜でも簡便に精度よく測定できることから、塗膜の断面観察の利用が好適である。

10

【0041】

前記塗膜(α)の断面観察の方法としては特に制限はないが、常温乾燥型エポキシ樹脂中に塗装金属板を塗膜厚み方向と垂直に埋め込み、その埋め込み面を機械研磨した後に、SEM(走査型電子顕微鏡)で観察する方法や、FIB(集束イオンビーム)装置を用いて、塗装金属板から塗膜の垂直断面が見えるように厚さ50~100nmの観察用試料を切り出し、塗膜断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察する方法等が好適に使用可能である。

【0042】

前記塗膜(α)の造膜成分は、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)を必須成分として含む有機樹脂(A)からなる。

20

前記造膜成分の含有量(有機樹脂(A)と、硬化剤(C)を含有する場合は当該硬化剤との合計量)は、前記塗膜(α)中の55~80質量%であることが好ましい。55質量%未満であると、加工性が低下する場合があります、80質量%超であると、耐傷付き性が低下する場合があります。

【0043】

前記有機樹脂(A)はスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂を必須成分として含む。スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)を含むことで、加工性、耐食性、耐傷付き性を高次元で両立させることができる。ポリエステル樹脂の構造中に含まれるエステル基は適度の凝集エネルギーを有しているため、塗膜のフィルム物性(伸びと強度のバランス)を高次元に高めることができる。すなわち、ポリエステル樹脂を前記塗膜(α)の造膜成分として適用することは、加工性と耐傷付き性を高次元で両立する上で非常に有効である。加えて、ポリエステル樹脂に含まれるスルホン酸基は、基材であるめっき鋼板(下地処理がある場合は下地処理層)との密着性向上にも寄与するため、加工性や耐傷付き性を高める上で好適である。また、前記塗膜(α)を形成するための塗料組成物が水系である場合、スルホン酸基は高い親水性を有しているため、ポリエステル樹脂の水系塗料組成物中での安定性を高める(塗料組成物の固化、凝集物の発生等を防止する)上でも好適である。特に後述する硬化剤(C)を併用する場合においては、塗料組成物のpH変動が大きくなり、塗料組成物の安定性が低下する場合がありますが、スルホン酸基を含むポリエステル樹脂を用いる場合は、塗料組成物のpH変動の影響を受けにくく、塗料安定性の低下を抑制することができる。なお、スルホン酸基を含むポリエステル樹脂は有機溶剤に溶解し難い(一部の極性溶剤にしか溶解しない)という特徴を有しているため、該樹脂は有機溶剤を溶媒とする有機溶剤系塗料組成物では使用することが困難な場合がある。したがって、塗膜を形成するための塗料組成物は水系であることが好ましい。塗膜を形成するための塗料組成物が水系であり、且つ後述する着色顔料(E)を含有し、着色顔料が後述するカーボンブラック(E1)のような疎水表面を持つ顔料である場合、顔料を水系溶媒中で均一に分散させ、形成された前記塗膜(α)に優れた意匠性を付与させる上でも、スルホン酸基を含有することは好適である。また、硬化剤を用いる場合は、スルホン酸基含有化合物等の硬化触媒を併用することが一般的であるが、このような硬化触媒は塗膜の耐食性を低下させる懸念がある。これに対して、スルホン酸基を含むポリエステル樹脂は硬化

30

40

50

触媒を用いなくても、低温乾燥硬化が可能であるため、硬化触媒を添加する必要がなく、硬化触媒添加による耐食性低下の懸念もない。

【 0 0 4 4 】

前記ポリエステル樹脂（ A 1 ）の含有量は前記有機樹脂（ A ）中の 1 0 ～ 1 0 0 質量 % であることが好ましく、より好ましくは 4 0 ～ 1 0 0 質量 % である。 1 0 質量 % 未満であると、加工性が低下する恐れがある。

【 0 0 4 5 】

前記ポリエステル樹脂（ A 1 ）は構造中に、更にビスフェノール構造を含むことが好ましい。ビスフェノール構造は高い凝集エネルギーを持つ上に、耐水性にも優れるため、ビスフェノール構造を含むことは耐傷付き性、耐食性を向上させる上で好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

前記ポリエステル樹脂（ A 1 ）としては、構造中にスルホン酸基を含有していれば特に制限はなく、例えば、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分からなるポリエステル原料を縮重合し、得ることができる。また、そこで得たポリエステル樹脂を水に溶解もしくは分散することで水系化することもできる。

【 0 0 4 7 】

前記ポリカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、無水コハク酸、乳酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニル無水コハク酸、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジカルボン酸、無水エンド酸等の 1 種または複数種を挙げることができる。

20

【 0 0 4 8 】

前記ポリオール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 2 - プロパンジオール、トリエチレングリコール、 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、 2 - ブチル - 2 - エチル 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、 2 - メチル - 1 , 4 - ブタンジオール、 2 - メチル - 3 - メチル - 1 , 4 - ブタンジオール、 1 , 5 - ペンタンジオール、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 1 , 6 - ヘキサジオール、 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、 1 , 3 - シクロヘキサジメタノール、 1 , 2 - シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール - A、ダイマージオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の 1 種または複数種を挙げることができる。

30

【 0 0 4 9 】

ポリエステル樹脂に前記スルホン酸基を導入する方法としては特に制限はないが、例えば、 5 - スルホイソフタル酸、 4 - スルホナフタレン - 2、 7 - ジカルボン酸、 5 (4 - スルホフェノキシ) イソフタル酸等のジカルボン酸類、または 2 - スルホ - 1 , 4 - ブタンジオール、 2 , 5 - ジメチル - 3 - スルホ - 2 , 5 - ヘキシルジオール等のグリコール類をポリエステル原料として使用する方法が挙げられる。

40

【 0 0 5 0 】

前記スルホン酸基は - S O₃H で表される官能基を指し、それがアルカリ金属類、アンモニアを含むアミン類等で中和されたものであっても構わない。中和する場合は、すでに中和されたスルホン酸基を樹脂中に組み込んでもよいし、スルホン酸基を樹脂中に組み込んだ後に中和してもよい。特に L i、N a、K などのアルカリ金属類で中和されたスルホン酸金属塩基が、基材との密着性を高める上や疎水表面を持つ着色顔料の分散性を高める上で特に好ましく、スルホン酸 N a 塩基が更に好ましい。

【 0 0 5 1 】

前記スルホン酸基を含有するジカルボン酸またはグリコールの使用量は、全ポリカルボ

50

ン酸成分または全ポリオール成分に対し、0.1～10モル%含有することが好ましい。0.1モル%未満であると、密着性の向上効果が得られない場合がある。また、水系溶媒を使用する場合、水に対する溶解性または分散性が低下する場合や、更に、着色顔料を使用する場合、着色顔料の分散性が低下し、意匠性が低下する場合がある。10モル%超であると、耐食性が低下する場合がある。性能のバランスを考慮すると、0.5～7モル%の範囲にあるのがより好ましい。

【0052】

前記ビスフェノール構造を導入する場合の方法としては特に制限はないが、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加物などのグリコール類をポリエステル原料として使用する方法が挙げられる。

10

【0053】

前記ビスフェノール構造を含有するグリコールの使用量は、全ポリオール成分に対し、1～40モル%含有することが好ましい。1モル%未満であると、耐傷付き性、耐食性の向上効果が得られない場合がある。40モル%超であると、加工性が低下する場合がある。性能のバランスを考慮すると、5～30モル%の範囲にあるのがより好ましい。

【0054】

前記塗膜(α)の造膜成分である前記有機樹脂(A)は、前記ポリエステル樹脂(A1)以外にウレア基を含有するポリウレタン樹脂(A2)を更に含むことが、耐食性、耐傷付き性を向上させる上で好ましい。加工性と耐傷付き性、耐食性を両立するためには、塗膜の伸びと強度の両者に優れ、且つ基材である金属板(下地処理がある場合は下地処理層)との密着性を高めることが重要であるが、非常に高い凝集エネルギーを持つウレア基を含有するポリウレタン樹脂(A2)を、前記ポリエステル樹脂(A1)と混合して使用することで伸びと強度の両者に優れ、且つ基材との密着性にも優れる塗膜設計が可能である。

20

【0055】

前記有機樹脂(A)に前記ポリエステル樹脂(A1)とともに前記ポリウレタン樹脂(A2)を含む場合、前記ポリエステル樹脂(A1)と前記ポリウレタン樹脂(A2)の合計の含有量は、前記有機樹脂(A)中の60～100質量%であることが好ましく、より好ましくは80～100質量%である。60質量%未満であると、加工性、耐傷付き性、耐食性の改善効果が得られなくなる場合がある。

30

【0056】

また、前記ポリエステル樹脂(A1)と前記ポリウレタン樹脂(A2)の固形分質量比(A1)/(A2)は、25/75～90/10であることが好ましく、50/50～75/25であることが更に好ましい。25/75未満であると加工性が低下する場合があり、90/10超であると耐食性、耐傷付き性の改善効果が得られない場合がある。

【0057】

前記ポリウレタン樹脂(A2)としては、構造中にウレア基を含んでいれば特に制限はないが、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させ、その後に更にアミノ基を含有する鎖伸長剤によって鎖伸長して得られるもの等を挙げることができる。前記ポリオール化合物としては、1分子当たり2個以上のヒドロキシ基を含有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリウレタンポリオール、またはそれらの混合物が挙げられる。前記ポリイソシアネート化合物としては、1分子当たり2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であれば特に限定されず、例えば、脂肪族イソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、またはそれらの混合物が挙げられる。前記鎖伸長剤としては、分子内に1個以上のアミノ基を含有する化合物であれば特に限定されず、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリ

40

50

アミン、ジブロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミンや、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミンや、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミンや、ヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のヒドラジン類や、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール、3-アミノプロパンジオール等のアルカノールアミン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で、または2種類以上の混合物で使うことができる。

【0058】

前記塗膜(α)の造膜成分である前記有機樹脂(A)は、前記ポリエステル樹脂(A1)以外にアクリル樹脂を更に含むことが、基材であるめっき鋼板(下地処理がある場合は下地処理層)との密着性や耐傷付き性を高める上で好ましい。加えて、前記塗膜(α)を形成するための塗料組成物が水系で、更に後述する着色顔料(E)を含有し、着色顔料が後述するカーボンブラック(E1)のような疎水表面を持つ顔料である場合、顔料を水系溶媒中で均一に分散させ、形成された前記塗膜(α)に優れた意匠性を付与させる上でも、アクリル樹脂を含有することは好適である。

【0059】

前記アクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等のエチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体の単独もしくは2種以上を共重合したものや、それに更に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸単量体；マレイン酸エチル、マレイン酸ブチル、イタコン酸エチル、イタコン酸ブチル等のエチレン系不飽和ジカルボン酸のモノエステル単量体；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとε-カプロラクトンとの反応物等のヒドロキシル基含有エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ブチルアミノエチル等のエチレン系不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル単量体；アミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸アミノアルキルアミド単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メトキシブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のその他のアミド基含有エチレン系不飽和カルボン酸単量体；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の不飽和脂肪酸グリシジルエステル単量体；(メタ)アクリロニトリル、α-クロルアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和脂肪族カルボン酸ビニルエステル単量体；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体等を単独もしくは2種以上共重合したものを使用することができる。これらの単量体の重合方法としては特に限定されず、例えば、これらの単量体を水溶液中で重合開始剤を用いてラジカル重合する方法を挙げることができる。前記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。ここで、(メタ)アクリルという表現は、アクリルまたはメタクリルを意味する。

【0060】

前記アクリル樹脂の含有量は、前記有機樹脂(A)中の0.5~20質量%であることが好ましい。0.5質量%未満であると、意匠性、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、20質量%超であると、耐食性や加工性が低下する場合がある。

【0061】

前記塗膜(α)にはシリカ粒子(B)が含まれていることを要する。前記シリカ粒子(B)は耐食性、耐傷付き性を向上させる効果を有しているが、前記塗膜(α)には平均粒

10

20

30

40

50

子径 5 ~ 50 nm の球状シリカ粒子 (B1) と平均粒子径 0.3 ~ 5 μm の球状シリカ粒子 (B2) の両方を含有することが好ましい。特に平均粒子径 5 ~ 50 nm の微粒子として含有されている前記球状シリカ粒子 (B1) は耐食性を向上させる効果が大きく、平均粒子径 0.3 ~ 5 μm の比較的大きい粒子として含有されている前記球状シリカ粒子 (B2) は耐傷付き性を向上させる効果が大きい。それぞれ異なる特徴を有する粒子径の異なる球状粒子を同時に含有することで、耐食性、耐傷付き性は相乗的に向上する。本発明における「球状」とは真球のみならず、球に近似した形状のことを指し、楕円体も含まれる。ただし、楕円体の場合は長径に対する短径の比が 0.7 以上であることが加工性、耐食性、耐傷付き性の観点から好ましく、0.8 以上であることがより好ましい。また、平均粒子径 0.3 ~ 5 μm の比較的大きい粒子として含有されている前記球状シリカ粒子 (B2) は、塗装めっき鋼板の艶を落とす効果も有しており、それにより前記塗膜 (α) に傷が多少入っても目立ちにくくなるなどの利点も有している。前記塗膜 (α) に後述する着色顔料 (E) を更に含有する着色塗膜の場合、その効果は特に大きい。前記球状シリカ粒子 (B1) の平均粒子径を 5 nm 未満にすることは、粒子の安定性 (粒子の凝集や塗料組成物のゲル化等の問題が生じる) の観点から技術的に困難であり、平均粒子径が 50 nm 超であると耐食性の向上効果が小さい。より好ましい平均粒子径の範囲は 8 ~ 30 nm である。前記球状シリカ粒子 (B2) の平均粒子径が 0.3 μm 未満であると耐傷付き性の向上効果が小さく、5 μm 超であると、加工性や耐食性が低下する。また塗料組成物中での分散安定性も劣る (沈降等が生じる)。より好ましい平均粒子径の範囲は 0.5 ~ 3 μm である。

10

20

【0062】

前記シリカ粒子 (B) の種類としては特に限定されず、例えば、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどのシリカ粒子を挙げることができる。市販品としては、例えば、スノーテックス O、スノーテックス N、スノーテックス C、スノーテックス IPA-ST (日産化学工業)、アデライト AT-20N、AT-20A (旭電化工業)、アエロジル 200 (日本アエロジル)、機能性球状シリカ HPS シリーズ (東亜合成)、Nipsil シリーズ (東ソー・シリカ) 等を挙げることができる。

【0063】

前記球状シリカ粒子 (B1) の含有量は、前記塗膜 (α) 中に 3 ~ 30 質量% であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 20 質量% である。3 質量% 未満であると、耐食性、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、30 質量% 超であると、耐食性、加工性が低下する場合がある。

30

【0064】

前記球状シリカ粒子 (B2) の含有量は、前記塗膜 (α) 中に 3 ~ 20 質量% であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 15 質量% である。3 質量% 未満であると、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、20 質量% 超であると、耐食性、加工性が低下する場合がある。

【0065】

前記球状シリカ粒子 (B1) と前記球状シリカ粒子 (B2) の含有量の合計 (前記シリカ粒子 (B) の含有量) は、前記塗膜 (α) 中に 10 ~ 40 質量% であることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 30 質量% である。10 質量% 未満であると、耐食性、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、40 質量% 超であると、耐食性、加工性が低下する場合がある。前記球状シリカ粒子 (B1) と前記球状シリカ粒子 (B2) との塗膜中の含有割合は質量比で 30 / 70 ~ 80 / 20 の割合で含有することが好ましい。また、前記塗膜 (α) 中に含有されている前記球状シリカ粒子 (B1) と前記球状シリカ粒子 (B2) の数平均粒子径の比は 1 / 350 ~ 1 / 16 であることが好ましい。

40

【0066】

前記塗膜 (α) の造膜成分である前記有機樹脂 (A) は、前記有機樹脂 (A) を硬化可能な硬化剤 (C) で硬化されていることが、耐傷付き性や耐食性を改善する上で好ましい。前記硬化剤 (C) は、前記有機樹脂 (A) を硬化させるものであれば特に制限はないが

50

、例えば、メラミン樹脂やポリイソシアネート化合物を挙げることができる。メラミン樹脂はメラミンとホルムアルデヒドとを縮合して得られる生成物のメチロール基の一部またはすべてをメタノール、エタノール、ブタノールなどの低級アルコールでエーテル化した樹脂である。ポリイソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等を挙げることができる。また、そのブロック化物は、前記ポリイソシアネート化合物のブロック化物であるヘキサメチレンジイソシアネートのブロック化物、イソホロンジイソシアネートのブロック化物、キシリレンジイソシアネートのブロック化物、トリレンジイソシアネートのブロック化物等を挙げることができる。これらの硬化剤は１種で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 6 7 】

前記硬化剤（Ｃ）の含有量は、前記有機樹脂（Ａ）１００質量％に対し、５～３５質量％であることが好ましい。５質量％未満であると、焼付硬化が不十分で、耐食性、耐傷付き性の改善効果が得られない場合があり、３５質量％超であると、焼付硬化が過剰になり、耐食性、加工性が低下する場合がある。

【 0 0 6 8 】

耐傷付き性の観点から、前記硬化剤（Ｃ）にはメラミン樹脂を含有することが好ましい。メラミン樹脂の含有量は、前記硬化剤（Ｃ）中に３０～１００質量％であることが好ましい。３０質量％未満であると、耐傷付き性の改善効果が得られない場合がある。

【 0 0 6 9 】

前記塗膜（α）は、アクリル樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも１種の樹脂粒子（Ｄ）を更に含有することが好ましい。前記樹脂粒子（Ｄ）は耐傷付き性を向上させる効果、塗装金属板の艶を落とし、傷が多少入っても目立ちにくくする効果を有している。

20

【 0 0 7 0 】

前記アクリル樹脂の種類としては特に限定はされず、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリメタクリル酸ブチル、非架橋ポリメタクリル酸メチル、非架橋ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸アルキルなどを挙げることができる。耐傷付き性と加工性を高次元で両立させる上では架橋ポリメタクリル酸メチルが特に好ましい。

【 0 0 7 1 】

前記シリコン樹脂の種類としては特に限定はされず、例えば、ジメチルポリシロキサン、ポリオルガノシルセスキオキサンなどが挙げられる。耐傷付き性と加工性を高次元で両立させる上ではポリオルガノシルセスキオキサンが特に好ましい。

30

【 0 0 7 2 】

前記樹脂粒子（Ｄ）の平均粒子径は特に限定はされないが、前記塗膜（α）中に前記樹脂粒子（Ｄ）が平均粒子径１～５μmの球状粒子として分散されていることが好ましい。平均粒子径が１μm未満であると、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、平均粒子径が５μm超であると、塗料組成物中での分散安定性を担保することが難しく、粒子が沈降し、固形化する等の不具合を生じる場合がある。加えて、加工性も低下する場合がある。

40

【 0 0 7 3 】

前記塗膜（α）中に分散されている前記樹脂粒子（Ｄ）の平均粒子径が $c\ \mu\text{m}$ 、前記塗膜（α）の厚みを $b\ \mu\text{m}$ としたとき、 $0.3 \leq c/b \leq 1.2$ を満足することが好ましい。 c/b が０．３未満であると、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、 c/b が１．２超であると、耐食性、加工性が低下する場合がある。

【 0 0 7 4 】

前記樹脂粒子（Ｄ）の含有量は、前記塗膜（α）中に０．５～１５質量％であることが好ましく、より好ましくは１～１０質量％である。０．５質量％未満であると、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、１５質量％超であると、耐食性、加工性が低下する場合がある。

50

【 0 0 7 5 】

前記塗膜 (α) には着色顔料 (E) を更に含有することができる。着色顔料 (E) の種類としては特に限定はされず、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、酸化鉛、コールドダスト、タルク、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー等の着色無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン、ペリレン、アンスラピリミジン、カルバゾールバイオレット、アントラピリジン、アゾオレンジ、フラバンスロンイエロー、イソインドリンイエロー、アゾイエロー、インダスロンブルー、ジプロムアンザスロンレッド、ペリレンレッド、アゾレッド、アントラキノレッド、等の着色有機顔料；アルミニウム粉、アルミナ粉、ブロンズ粉、銅粉、スズ粉、亜鉛粉、リン化鉄、金属コーティングマイカ粉、二酸化チタンコーティングマイカ粉、二酸化チタンコーティングガラス粉等の光輝材等を挙げることができる。

10

【 0 0 7 6 】

前記塗膜 (α) に濃色系の着色をする場合や膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以下の薄膜で優れた意匠性を付与する場合には、前記着色顔料 (E) にカーボンブラック (E 1) を含有することが好ましい。前記カーボンブラック (E 1) の種類としては、特に限定されず、例えば、ファーンズブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等、公知のカーボンブラックを使用することができる。また、公知のオゾン処理、プラズマ処理、液相酸化処理されたカーボンブラックも使用することができる。使用するカーボンブラックの粒子径は塗布溶液中での分散性や塗膜品質、塗装性に問題が無い範囲であれば特に制約は無く、具体的には一次粒子径で $10 \sim 120 \text{ nm}$ のものの使用が可能である。薄膜での意匠性や耐食性を考慮すると、一次粒子径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の微粒子カーボンブラックを使用することが好ましい。これらのカーボンブラックを水系溶媒中に分散する場合、分散過程で凝集が起こるため、一次粒子径のまま分散することは一般的に難しい。すなわち、実際には一次粒子径よりも大きな粒子径を持った二次粒子の形態で塗布溶液中では存在し、該塗布溶液から形成する前記塗膜 (α) 中でも同様の形態で存在する。薄膜での意匠性や耐食性を担保するためには、前記塗膜 (α) 中に分散する前記カーボンブラック (E 1) の粒子径が重要であり、その数平均粒子径が $20 \sim 300 \text{ nm}$ にあることが好ましい。

20

【 0 0 7 7 】

前記カーボンブラック (E 1) の前記塗膜 (α) 中の含有量を d 質量%、前記塗膜 (α) の厚みを $b \mu\text{m}$ としたとき、 $d \geq 15$ 、 $b \geq 10$ 、 $d \times b \geq 20$ を満足することが好ましい。意匠性 (隠蔽性) を担保するためには、前記塗膜 (α) 中に含まれるカーボンブラックの絶対量を一定量以上確保することも肝要である。カーボンブラックの絶対量は、塗膜中に含まれるカーボンブラックの含有量 (d 質量%) と塗膜厚み ($b \mu\text{m}$) の積によって表すことができる。すなわち、 $d \times b$ が 20 未満であると、意匠性 (隠蔽性) が低下する場合がある。また、 d が 15 超であると、塗膜の造膜性が低下し、耐食性や加工性が低下する場合がある。

30

【 0 0 7 8 】

前記塗膜 (α) に淡彩系の着色をする場合は、前記着色顔料 (E) に二酸化チタン (E 2) を含有することが好ましい。前記二酸化チタン (E 2) の前記塗膜 (α) 中の含有量は $5 \sim 30$ 質量%であることが好ましい。 5 質量%未満であると、意匠性 (隠蔽性) が低下する場合があり、 30 質量%超であると加工性や耐食性が低下する場合がある。一般的に、前記塗膜 (α) が前記カーボンブラック (E 1) を含有し、濃色系の着色をされている場合、着色がない場合や淡彩系の着色をされている場合よりも、傷が入ったときに目立ち易いという特徴を有している。前記二酸化チタン (E 2) は耐傷付き性を底上げする効果を有している上に、外観を淡彩色に近づけ、傷を目立ちにくくする効果も有している。したがって、特に膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以下の薄膜で着色時の意匠性 (隠蔽性)、加工性、耐食性を担保しながら、耐傷付き性を向上させるには、前記塗膜 (α) 中に前記カーボンブラック (E 1) と前記二酸化チタン (E 2) の双方を含有することが好ましい。この場合、前記カーボンブラック (E 1) に対する前記二酸化チタン (E 2) の割合は質量比で $0 \sim$

40

50

5 / 9 . 5 ~ 3 / 7 の割合で含有することが好ましい。

【0079】

本発明の塗膜(α)には更に潤滑剤を含有することが好ましい。潤滑剤を含有させることで、耐傷付き性が向上する。潤滑剤としては特に制限されず、公知の潤滑剤が使用できるが、フッ素樹脂系、ポリオレフィン樹脂系から選ばれる少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0080】

フッ素樹脂系としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(10) (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)などが使用可能である。これらのうち1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても良い。

【0081】

前記ポリオレフィン樹脂系としては特に限定されず、パラフィン、マイクロクリスタリン、ポリエチレン等の炭化水素系のワックス、及びこれらの誘導体等を挙げることができるが、ポリエチレン樹脂(F)であることが好ましい。前記誘導体としては特に限定されず、例えば、カルボキシル化ポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン等を挙げることができる。これらのうち1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても良い。前記(20) ポリエチレン樹脂(F)を使用する場合、前記塗膜(α)中に平均粒子径0.5~3μmの粒子で分散されていることが、耐食性や耐傷付き性の観点から好ましい。

【0082】

前記ポリエチレン樹脂の含有量は、前記塗膜(α)中に0.5~10質量%であることが好ましく、より好ましくは1~7質量%である。0.5質量%未満であると、潤滑性向上効果が小さく、耐傷付き性向上効果が得られない場合があり、10質量%超であると、耐食性や加工性が低下する場合がある。

【0083】

前記ポリエチレン樹脂粒子(F)の平均粒子径は特に限定はされないが、0.5~3μmの球状粒子であることが好ましい。平均粒子径が0.5μm未満であると、耐傷付き性の向上効果が得られない場合があり、平均粒子径が3μm超であると、耐食性が低下する場合がある。

【0084】

一般に、薄い塗膜中に含まれる粒子の形状や大きさを特定することは極めて困難である。とは言え、塗膜の形成に用いる塗料(塗膜の構成成分を含有している溶液又は分散液(着色組成物))中に含まれている粒子状成分は、塗膜の形成過程で何らかの物理的又は化学的变化(例えば、粒子どうしの結合や凝集、塗料溶媒への有意の溶解、他の構成成分との反応など)を被らない限り、塗膜形成後においても、塗料中に存在していたときの形状や大きさを保持していると見なすことができる。本発明で用いる粒子状成分であるシリカ粒子(B)、アクリル樹脂、シリコーン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂粒子(D) (40) 、着色顔料(E)、ポリエチレン樹脂粒子(F)は、本発明の塗膜の形成に用いる塗料の水系溶媒には有意に溶解せず、且つ溶媒や他の塗膜構成成分と反応しないように選ばれる。また、これらの粒子状成分の塗料中での存在形態の保持性を高める目的で、必要に応じて、予め公知の界面活性剤や水溶性樹脂等の分散剤で水系溶媒中に分散したものを塗料の原料として使用することもできる。従って、本発明において規定している塗膜に含まれるこれらの粒子状成分の粒子径は、塗膜の形成に用いた塗料中でのそれらの粒子径でもって表すことができる。

【0085】

具体的に言えば、シリカ粒子(B)のうちの平均粒子径5~50nmの球状シリカ粒子(B1)、着色顔料(B)のカーボンブラック(B1)や二酸化チタン(B2)などの比(50)

較的微細な粒子の径は、動的光散乱法（ナノトラック法）によって測定できる。動的散乱法によれば、温度と粘度と屈折率が既知の分散媒中の微粒子の径を簡単に求めることができる。本発明で用いる粒子状成分は、塗料の溶媒に有意に溶解せず、且つ溶媒や他の塗膜構成成分と反応しないように選ばれるので、所定の分散媒中で粒子径を測定して、それを塗料中における粒子状成分の粒子径として採用することができる。動的光散乱法では、分散媒中に分散しブラウン運動している微粒子にレーザー光を照射して粒子からの散乱光を観測し、光子相関法により自己相関関数を求め、キュムラント法を用いて粒子径を測定する。動的光散乱法による粒径測定装置として、例えば、大塚電子社製のF P A R - 1 0 0 0を使用することができる。本発明では、測定対象の粒子を含有する分散体サンプルを25で測定してキュムラント平均粒子径を求め、合計5回の測定の平均値を当該粒子の平均粒子径とする。動的光散乱法による平均粒子径の測定については、例えば、ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス（J o u r n a l o f C h e m i c a l P h y s i c s）第57巻11号（1972年12月）第4814頁、に記載されている。

10

20

30

40

50

【0086】

一方、シリカ粒子（B）のうちの平均粒子径が0.3～5μmの球状シリカ粒子（B2）、アクリル樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂粒子（D）、ポリエチレン樹脂粒子（F）などの、比較的大きな粒子の径としては、レーザー回折・散乱法（マイクロトラック法）によって測定した粒度分布における積算値50%での粒子径を採用することができる。レーザー回折・散乱法は、粒子に光を照射したときに散乱される散乱光量とパターンが粒子径によって異なることを利用して、サブミクロン領域から数ミリメートル程度の粒子径を測定するのに広く用いられている。この場合も、本発明で用いる粒子状成分は、塗料の水系溶媒に有意に溶解せず、且つ溶媒や他の塗膜構成成分と反応しないように選ばれるので、測定した粒子径を塗料中における粒子状成分の粒子径として採用することができる。レーザー回折・散乱法による測定には、例えば、日機装社製のマイクロトラック粒度分析計などを使用することができる。本発明では、合計5回の測定の平均値を当該粒子の平均粒子径とする。

【0087】

また、前記塗膜（α）中に、シリカ粒子（B）、アクリル樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂粒子（D）、着色顔料（E）、ポリエチレン樹脂粒子（F）のうちの少なくとも1種が粒子状成分として存在する場合、着色塗膜（α）を断面から観察し、直接その形状や粒子径を測定することも可能である。粒子が真球状ではない場合は、その粒子の長径、短径を各々測定し、その平均値を粒子径として採用することができる。塗膜（α）の断面観察の方法としては特に制限はないが、常温乾燥型エポキシ樹脂中に塗装金属板を塗膜厚み方向と垂直に埋め込み、その埋め込み面を機械研磨した後に、SEM（走査型電子顕微鏡）で観察する方法や、FIB（集束イオンビーム）装置を用いて、塗装金属板から塗膜の垂直断面が見えるように厚さ50nm～100nmの観察用試料を切り出し、塗膜断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察する方法等が好適に使用可能である。

【0088】

本発明の前記塗膜（α）は、水系溶媒を用いて水系塗料組成物として塗布、加熱乾燥することで形成されることが好ましい。前記水系塗料組成物の塗布方法に特に制限はないが、公知のロールコート、カーテンコート、スプレー塗布、バーコート、浸漬、静電塗布等を適宜使用することができる。

【0089】

前記水系塗料組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、水中に各々の塗膜（α）形成成分を添加し、ディスパーで攪拌し、溶解もしくは分散する方法が挙げられる。各々の塗膜（α）形成成分の溶解性、もしくは分散性を向上させるために、必要に応じて、公知の親水性溶剤等を添加してもよい。

【0090】

焼付乾燥方法は特に制限はなく、あらかじめ金属板を加熱しておくか、塗布後に金属板

を加熱するか、或いはこれらを組み合わせて乾燥を行ってもよい。加熱方法に特に制限はなく、熱風、誘導加熱、近赤外線、直火等を単独もしくは組み合わせて使用することができる。焼付乾燥温度については、めっき鋼板の到達板温度で150 ~ 250 であることが好ましく、170 ~ 240 であることが更に好ましく、180 ~ 230 であることが最も好ましい。到達温度が150 未満であると、焼付硬化が不十分で、加工性、耐食性、耐傷付き性が低下する場合があります、250 超であると、前記塗膜(α)の焼付硬化が過剰になり、耐食性、加工性が低下する場合があります。焼付乾燥時間は1 ~ 60 秒であることが好ましく、3 ~ 20 秒であることが更に好ましい。1 秒未満であると、焼付硬化が不十分で、耐食性、耐傷付き性が低下する場合があります、60 秒超であると、生産性が低下する。

10

【0091】

本発明のクロメートフリー塗装めっき鋼板は、前記塗膜(α)の下層に下地処理層(β)を有することもできる。前記下地処理層(β)は特に限定されるものではないが、シランカップリング剤、有機樹脂、ポリフェノール化合物から選ばれる少なくとも1種を含む下地処理層(β)を設けることで、下地金属板との密着性を更に高め、耐食性を更に高めることができる。また、シランカップリング剤、有機樹脂、ポリフェノール化合物をすべて含む下地処理層(β)を設けることで、下地金属板との密着性を特に高め、耐食性を特に高めることができる。

【0092】

前記下地塗膜層(β)に含まれるシランカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、信越化学工業社、東レ・ダウコーニング社、チッソ社、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社等から販売されているビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。前記シランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0093】

前記下地処理層(β)に含まれる有機樹脂は特に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等、公知の有機樹脂を使用することができる。下地めっき鋼板との密着性を更に高めるためには、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂の少なくとも1種を使用することが好ましく、前記塗膜(α)中に含まれる前記ポリエステル樹脂(A1)との相溶性を高め、密着性を高める意味では、前記下地処理層(β)にポリエステル樹脂を含有することが特に好ましい。

40

【0094】

前記下地処理層(β)に含まれるポリフェノール化合物はベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物、またはその縮合物のことを指す。前記ベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物としては、例えば、没食子酸、ピロガロール、カテコール等を挙げることができる。ベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物の縮合物としては特に限定されず、例えば、通常タンニン酸と呼ばれる植物界に広く分布するポリフェノール化合物等を挙げることができる。

【0095】

50

タンニン酸は、広く植物界に分布する多数のフェノール性水酸基を有する複雑な構造の芳香族化合物の総称である。前記タンニン酸は、加水分解性タンニン酸でも縮合型タンニン酸でもよい。前記タンニン酸としては特に限定されず、例えば、ハマメリタンニン、カキタンニン、チャタンニン、五倍子タンニン、没食子タンニン、ミロバランタンニン、ジビジビタンニン、アルガロピラタンニン、パロニアタンニン、カテキンタンニン等を挙げることができる。前記タンニン酸としては、市販のもの、例えば、「タンニン酸エキスA」、「Bタンニン酸」、「Nタンニン酸」、「工用タンニン酸」、「精製タンニン酸」、「Hiタンニン酸」、「Fタンニン酸」、「局タンニン酸」（いずれも大日本製薬株式会社製）、「タンニン酸：AL」（富士化学工業株式会社製）等を使用することもできる。

【0096】

10

前記ポリフェノール化合物は1種で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。

【0097】

前記下地処理層(β)に含まれるシランカップリング剤、有機樹脂、ポリフェノール化合物から選ばれる少なくとも1種の含有量は特に限定されないが、下地処理層100質量%中に10質量%以上含有することが好ましい。10質量%未満の場合、含有量が少なく密着性や耐食性の向上効果が得られない場合がある。

【0098】

前記下地処理層(β)の付着量は特に限定されるものではないが、10~1000mg/m²の範囲にあることが好ましい。10mg/m²以下では十分な下地処理層(β)の効果が得られず、1000mg/m²を超えると下地処理層(β)が凝集破壊しやすくなり密着性が低下する場合がある。安定した効果と経済性から、より好ましい付着量範囲は50~500mg/m²である。

20

【0099】

前記下地処理層(β)の形成方法に特に制限はないが、下地処理層(β)を形成するためのコーティング剤を金属板の少なくとも片面に塗布し、加熱乾燥することで形成される。前記コーティング剤の塗布方法に特に制限はないが、公知のロールコート、スプレー塗布、バーコート、浸漬、静電塗布等を適宜使用することができる。焼付乾燥方法に特に制限はなく、あらかじめ金属板を加熱しておくか、塗布後に金属板を加熱するか、或いはこれらを組み合わせて乾燥を行ってもよい。加熱方法に特に制限はなく、熱風、誘導加熱、近赤外線、直火等を単独もしくは組み合わせて使用することができる。焼付乾燥温度については、到達温度で60~150であることが好ましく、70~130であることが更に好ましい。到達温度が60未満であると、乾燥が不十分で、基材との密着性や耐食性が低下する場合があり、150超であると、基材との密着性が低下する場合がある。

30

【実施例】

【0100】

以下、本発明の実施例について説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0101】

40

(1) Zn系合金めっき鋼板

原板は、板厚0.5mmの冷延鋼板を用いた。表1に示すめっき浴組成、めっき条件で電気めっきを行った。得られた各々のZn系合金めっき層中のCoまたは/及びNiの含有率(質量%)も表1に示す。

【0102】

【表 1】

表 1

No.	めっき浴組成					めっき浴 温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	めっき 付着量 (g/m ²)	合金元素	
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O (g/l)	CoSO ₄ ·7H ₂ O (g/l)	NiSO ₄ ·6H ₂ O (g/l)	Na ₂ SO ₄ (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)				種類	含有量 (%)
A1	300	0	0	50	15	50	70	20	—	0
A2	300	2	0	50	15	50	70	20	Co	0.01
A3	300	5	0	50	15	50	70	20	Co	0.05
A4	300	10	0	50	15	50	70	20	Co	0.11
A5	300	30	0	50	15	50	70	20	Co	0.32
A6	300	50	0	50	15	50	70	20	Co	0.54
A7	300	90	0	50	15	50	70	20	Co	0.96
A8	300	120	0	50	15	50	70	20	Co	1.28
A9	300	0	2	50	15	50	70	20	Ni	0.25
A10	300	0	5	50	15	50	70	20	Ni	0.63
A11	300	0	10	50	15	50	70	20	Ni	0.99
A12	300	0	30	50	15	50	70	20	Ni	1.22
A13	200	0	250	50	15	50	70	20	Ni	12.2
A14	300	10	5	50	15	50	70	20	Co+Ni	0.09+0.55

10

20

30

40

【0103】

(2) 下地処理層

下地処理層を形成するためのコーティング剤は、有機樹脂(表2)、シランカップリン

50

グ剤（表 3）、ポリフェノール化合物（表 4）を表 5 に示す配合量で配合し、塗料用分散機を用いて攪拌することで調製した。上記（1）で準備した Zn 系合金めっき鋼板の表面に該コーティング剤を 100 mg/m^2 の付着量になるようにロールコーターで塗装し、到達板温度 70°C の条件で乾燥させることで、必要に応じて下地処理層（E 1～E 9）を形成させた。

【 0 1 0 4 】

【 表 2 】

表 2

No.	有機樹脂
B1	水性ポリエステル樹脂（東洋紡績社製パイドールMD-1200）
B2	水性エポキシ樹脂（旭電化工業社製アデカレジノEM0436FS-12）
B3	水性フェノール樹脂（住友ベークライト社製PR-NPK-261）
B4	水性アクリル樹脂（日本エヌエスシー社製カネノールKD-5）

10

【 0 1 0 5 】

【 表 3 】

表 3

No.	シランカップリング剤
C1	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
C2	3-アミノプロピルトリエトキシシラン

20

【 0 1 0 6 】

【 表 4 】

表 4

No.	ポリフェノール化合物
D1	タンニン酸（富士化学工業社製タンニン酸AL）

30

【 0 1 0 7 】

【表 5】

表 5

No.	有機樹脂		シラカップリング剤		ポリフェノール化合物		その他成分	
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)
E1	B1	100						
E2			C1	100				
E3					D1	100		
E4	B1	40	C1	30	D1	30		
E5	B2	40	C1	30	D1	30		
E6	B3	40	C1	30	D1	30		
E7	B4	40	C1	30	D1	30		
E8	B1	40	C2	30	D1	30		
E9	B1	30	C1	25	D1	25	* シカ	20

* シカ：スノーテックスN（日産化学工業社製）

【0108】

(3) 塗膜

塗膜を形成するための塗料組成物は、有機樹脂（A）の水分散体（下記製造例1～5および表6）、硬化剤（C）（表7）、着色顔料（E）（表8）、シリカ粒子（B）（表9）、樹脂粒子（E）（表10）、ポリエチレン樹脂粒子（F）（表11）を表12に示す配合量で配合し、塗料用分散機を用いて攪拌することで調製した。製造例中、単に部とあるのは質量部を示し、単に%とあるのは質量%を示す。（2）で形成した下地処理層（下地処理層がない場合は金属板）の上層に、上記塗料組成物を所定の膜厚になるようにロールコーターで塗装し、所定の到達板温度になるように加熱乾燥し、塗膜を形成させた。

【0109】

<有機樹脂製造例1>

攪拌機、コンデンサー、温度計を具備した反応容器にテレフタル酸199部、イソフタル酸232部、アジピン酸199部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸33部、エチレングリコール312部、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール125部、1,5-ペンタンジオール187部、テトラブチルチタネート0.41部を仕込み、160 から230 まで4時間かけてエステル化反応を行った。次いで系内を徐々に減圧していき、20分かけて5mmHgまで減圧し、さらに0.3mmHg以下の真空下、260 にて40分間重縮合反応を行った。得られた共重合ポリエステル樹脂100部に、ブチルセロソルブ20部、メチルエチルケトン42部を投入した後、80 で2時間攪拌溶解を行い、更に213gのイオン交換水を投入し、水分散を行った。その後、加熱しながら溶剤を留去、200メッシュのナイロンメッシュでろ過し、固形分濃度30%のポリエステル樹脂水分散体（F1）を得た。

【0110】

<有機樹脂製造例2>

攪拌機、コンデンサー、温度計を具備した反応容器にテレフタル酸199部、イソフタル酸232部、アジピン酸199部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸33部、エチレングリコール250部、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール125部、1,5-ペンタンジオール187部、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物62部、テトラブチルチタネート0.41部を仕込み、160 から230 まで4時間かけてエステル化反応を行った。次いで系内を徐々に減圧していき、20分かけて5mmHgまで減圧し、さらに0.3mmHg以下の真空下、260 にて40分間重縮合反応を行った。得られた共重合ポリエステル樹脂100部に、ブチルセロソルブ20部、メチルエチルケト

ン 4 2 部を投入した後、8 0 で 2 時間攪拌溶解を行い、更に 2 1 3 g のイオン交換水を投入し、水分散を行った。その後、加熱しながら溶剤を留去、2 0 0 メッシュのナイロンメッシュでろ過し、固形分濃度 3 0 % のポリエステル樹脂水分散体 (F 2) を得た。

【 0 1 1 1 】

< 有機樹脂製造例 3 >

テトラメチレングリコールおよびエチレングリコールから合成された平均分子量 9 0 0 のポリエーテルポリオール 2 3 0 部、2 , 2 - ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 1 5 部を N - メチル 2 - ピロリドン 1 0 0 部に加え、8 0 に加温して溶解させた。その後、ヘキサメチレンジイソシアネート 1 0 0 部に加え、1 1 0 に加温して 2 時間反応させ、トリエチルアミンを 1 1 部加えて中和した。この溶液をエチレンジアミン 5 部とイオン交換水 5 7 0 部とを混合した水溶液に強攪拌下において滴下して、固形分濃度 3 0 % のポリウレタン樹脂水分散体 (F 3) を得た。

10

【 0 1 1 2 】

< 有機樹脂製造例 4 >

テトラメチレングリコールおよびエチレングリコールから合成された平均分子量 9 0 0 のポリエーテルポリオール 8 0 部、平均分子量 7 0 0 のビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 1 2 0 部、および 2 , 2 - ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 1 2 部を N - メチル 2 - ピロリドン 1 0 0 部に加え、8 0 に加温して溶解させた。その後、ヘキサメチレンジイソシアネート 1 0 0 部に加え、1 1 0 に加温して 2 時間反応させ、トリエチルアミンを 1 1 部加えて中和した。この溶液をエチレンジアミン 5 部とイオン交換水 5 7 0 部とを混合した水溶液に強攪拌下において滴下して、固形分濃度 3 0 % のポリウレタン樹脂水分散体 (F 4) を得た。

20

【 0 1 1 3 】

【 表 6 】

表 6

No.	有機樹脂 (A)
F1	水性ポリエステル樹脂 (製造例 1 、エステル基、スルホン酸 Na 基含有)
F2	水性ポリエステル樹脂 (製造例 2 、エステル基、ビスフェノール骨格、スルホン酸 Na 基含有)
F3	水性ポリウレタン樹脂 (製造例 3 、ウレタン基、ウレア基、カルボキシル基含有)
F4	水性ポリウレタン樹脂 (製造例 4 、ウレタン基、ウレア基、ビスフェノール骨格、カルボキシル基含有)
F5	水性ポリウレタン樹脂 (第一工業製薬社製スパーフレックス 620 、カチオン性官能基含有)
F6	水性アクリル樹脂 (ジョンソン・ポリマー社製ジョンクリル J-61)
F7	水性ポリオレフィン樹脂 (東邦化学工業社製 HYTEC S-3121)

30

【 0 1 1 4 】

40

【 表 7 】

表 7

No.	硬化剤 (C)
G1	メラミン樹脂 (日本サテックインダストリーズ社製サイマル 303)
G2	メラミン樹脂 (日本サテックインダストリーズ社製サイマル 325)
G3	イソシアネート化合物 (三井化学社製タネート WD-725)

50

【 0 1 1 5 】

【 表 8 】

表 8

No.	着色顔料 (E)
H1	カーボンブラック (三菱化学社製MCF#980、粒子径16nm)
H2	カーボンブラック (三菱化学社製MA100、粒子径24nm)
H3	酸化チタン (石原産業社製R-780、粒子径240nm)

10

【 0 1 1 6 】

【 表 9 】

表 9

No.	シリカ粒子 (B)
J1	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製スノーテックスN、粒子径15nm)
J2	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製スノーテックスNXS、粒子径5nm)
J3	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製スノーテックスXL、粒子径50nm)
J4	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製スノーテックスYL、粒子径65nm)
J5	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製MP-1040、粒子径0.1 μm)
J6	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製MP-2040、粒子径0.2 μm)
J7	球状シリカ粒子 (コロイダルシリカ、日産化学工業社製MP-4540、粒子径0.45 μm)
J8	球状シリカ粒子 (東亜合成社製HPS-0500、粒子径0.5 μm)
J9	球状シリカ粒子 (東亜合成社製HPS-1000、粒子径1 μm)
J10	球状シリカ粒子 (東亜合成社製HPS-2000、粒子径2 μm)
J11	球状シリカ粒子 (東亜合成社製HPS-3500、粒子径3.5 μm)
J12	球状シリカ粒子 (東海化学工業所社製シャークル100-type、粒子径5 μm)
J13	球状シリカ粒子 (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製HS-302、粒子径6.8 μm)
J14	不定形シリカ粒子 (東ソー・シリカ社製Nipsil、粒子径2.5 μm)

20

30

【 0 1 1 7 】

【 表 1 0 】

表 1 0

No.	樹脂粒子 (E)
K1	球状アクリル樹脂粒子 (積水化成工業社製SSX-101、粒子径1 μm)
K2	球状アクリル樹脂粒子 (積水化成工業社製SSX-102、粒子径2 μm)
K3	球状アクリル樹脂粒子 (積水化成工業社製SSX-105、粒子径5 μm)
K4	球状アクリル樹脂粒子 (積水化成工業社製SSX-108、粒子径8 μm)
K5	球状シリコン樹脂粒子 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ 社製トスパール120、粒子径2 μm)

40

【 0 1 1 8 】

50

【表 1 1】

表 1 1

No.	ポリエチレン樹脂粒子 (F)
L1	ポリエチレン (三井化学社製ケミハ°-BW950、粒子径0.6 μm)
L2	ポリエチレン (三井化学社製ケミハ°-BXWF3001、粒子径0.15 μm)
L3	ポリエチレン (三井化学社製ケミハ°-BWF640、粒子径1.0 μm)
L4	ポリエチレン (三井化学社製ケミハ°-BWF700、粒子径1.0 μm)
L5	ポリエチレン (三井化学社製ケミハ°-BW500、粒子径2.5 μm)
L6	ポリエチレン (三井化学社製ケミハ°-BW400、粒子径4.0 μm)

10

【0 1 1 9】

【表 1 2 - 1】

No.	Zn系 合金 めっき 鋼板	下地 処理 層 (β)	塗膜 (α)	塗膜 (α)																シリカ粒子 (B)	ポリシリル樹脂 粒子 (F)		膜厚 (μm)	到達 板温 (℃)
				有機樹脂 (A)				硬化剤 (C)		(A) + (C) / (α) (%)	着色顔料 (E)		樹脂粒子 (D)		#3 種類 量 (%)	#3 種類 量 (%)								
				#1 種類 量 (%)	#1 種類 量 (%)	#1 種類 量 (%)	#1 種類 量 (%)	#2 種類 量 (%)	#3 種類 量 (%)		#3 種類 量 (%)	#3 種類 量 (%)	#3 種類 量 (%)											
実施例1	A2		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例2	A3		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例3	A4		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例4	A5		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例5	A6		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例6	A7		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例7	A9		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例8	A10		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例9	A11		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例10	A14		N1	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例11	A6		N2	F1	100				G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例12	A6		N3	F2	100				G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例13	A6		N4	F1	90	F3	10		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例14	A6		N5	F1	75	F3	25		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例15	A6		N6	F1	25	F3	75		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例16	A6		N7	F1	10	F3	90		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例17	A6		N8	F2	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例18	A6		N9	F1	50	F4	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例19	A6		N10	F2	50	F4	50		G1	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例20	A6		N11	F1	50	F3	50				77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例21	A6		N12	F1	90			F6	10	G1	20	77		J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例22	A6		N13	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	77		J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例23	A6		N14	F1	45	F4	45	F6	10	G1	20	77		J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例24	A6		N15	F1	45	F3	45	F6	10			77		J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例25	A6		N16	F1	50	F3	50		G2	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例26	A6		N17	F1	50	F3	50		G3	20	77			J1	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例27	A6		N18	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	20			L4	3	4	200			
実施例28	A6		N19	F1	50	F3	50		G1	20	77					J9	20	L4	3	4	200			
実施例29	A6		N20	F1	50	F3	50		G1	20	77			J2	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例30	A6		N21	F1	50	F3	50		G1	20	77			J3	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例31	A6		N22	F1	50	F3	50		G1	20	77			J4	15	J9	5	L4	3	4	200			
実施例32	A6		N23	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J5	5	L4	3	4	200			
実施例33	A6		N24	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J6	5	L4	3	4	200			
実施例34	A6		N25	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J7	5	L4	3	4	200			
実施例35	A6		N26	F1	50	F3	50		G1	20	77			J1	15	J8	5	L4	3	4	200			

表 1 2

表 1 2

【表 1 2 - 2】

No.	Zn系 合金 めっき 鋼板	下地 処理 層 (β)	塗膜 (α)	塗膜 (α)										到達 板温 (℃)												
				有機樹脂 (A)					硬化剤 (C)		(A) + (C) /(α)		着色顔料 (B)		シリカ粒子 (D)			膜厚 (μm)								
				種類	*1 量 (%)	種類	*1 量 (%)	種類	*1 量 (%)	種類	*2 量 (%)	(A) + (C) /(α)	種類		*3 量 (%)	種類	*3 量 (%)		種類	*3 量 (%)	*3 種類	*3 量 (%)				
実施例36	A6		N27	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J10	5			L4	3	4	200		
実施例37	A6		N28	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J11	5					L4	3	4	200
実施例38	A6		N29	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J12	5					L4	3	4	200
実施例39	A6		N30	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J13	5					L4	3	4	200
実施例40	A6		N31	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J14	5					L4	3	4	200
実施例41	A6		N32	F1	50	F3	50			G1	20	74			J1	15	J9	5			K1	3	L4	3	4	200
実施例42	A6		N33	F1	50	F3	50			G1	20	74			J1	15	J9	5			K2	3	L4	3	4	200
実施例43	A6		N34	F1	50	F3	50			G1	20	74			J1	15	J9	5			K3	3	L4	3	4	200
実施例44	A6		N35	F1	50	F3	50			G1	20	74			J1	15	J9	5			K4	3	L4	3	4	200
実施例45	A6		N36	F1	50	F3	50			G1	20	74			J1	15	J9	5			K5	3	L4	3	4	200
実施例46	A6		N37	F1	50	F3	50			G1	20	80			J1	15	J9	5							4	200
実施例47	A6		N38	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L1	3	4	200
実施例48	A6		N39	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L2	3	4	200
実施例49	A6		N40	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L3	3	4	200
実施例50	A6		N41	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L5	3	4	200
実施例51	A6		N42	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L6	3	4	200
実施例52	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	1	200
実施例53	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	2	200
実施例54	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	3	200
実施例55	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	7	200
実施例56	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	10	200
実施例57	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	12	200
実施例58	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	140
実施例59	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	150
実施例60	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	170
実施例61	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	180
実施例62	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	230
実施例63	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	240
実施例64	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	250
実施例65	A6		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	260
実施例66	A6	E4	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例67	A10	E4	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例68	A14	E4	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例69	A6	E1	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例70	A6	E2	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例71	A6	E3	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例72	A6	E5	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例73	A6	E6	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例74	A6	E7	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例75	A6	E8	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200
実施例76	A6	E9	N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5					L4	3	4	200

【表 1 2 - 3】

No.	Zn系 合金 めっき 鋼板	下地 処理 層 (β)	塗膜 (α)	有機樹脂 (A)										硬化剤 (C)		(A) + (C) /(α) (%)		シリカ粒子 (B)						樹脂粒子 (D)		膜厚 (μm)	到達 板温 (°C)
				有機樹脂 (A)				硬化剤 (C)		(A) + (C) /(α) (%)	着色顔料 (E)		+3 種類	+3 量 (%)	+3 種類	+3 量 (%)	+3 種類	+3 量 (%)	+3 種類	+3 量 (%)							
				+1 種類	+1 量 (%)	+1 種類	+1 量 (%)	+2 種類	+2 量 (%)		+3 種類	+3 量 (%)									+3 種類	+3 量 (%)	+3 種類	+3 量 (%)	+3 種類		
実施例77	A6		N1	F1	50	F3	50					80			J1	15	J9	5						4	200		
実施例78	A2	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例79	A3	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例80	A4	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例81	A5	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例82	A6	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例83	A7	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例84	A9	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例85	A10	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例86	A11	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例87	A14	E4	N43	F1	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例88	A6	E4	N44	F1	100					G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例89	A6	E4	N45	F2	100					G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例90	A6	E4	N46	F1	90	F3	10			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例91	A6	E4	N47	F1	75	F3	25			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例92	A6	E4	N48	F1	25	F3	75			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例93	A6	E4	N49	F1	10	F3	90			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例94	A6	E4	N50	F2	50	F3	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例95	A6	E4	N51	F1	50	F4	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例96	A6	E4	N52	F2	50	F4	50			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例97	A6	E4	N53	F1	50	F3	50								J1	15	J9	5						4	200		
実施例98	A6	E4	N54	F1	90					G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例99	A6	E4	N55	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例100	A6	E4	N56	F1	45	F4	45			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例101	A6	E4	N57	F1	45	F3	45								J1	15	J9	5						4	200		
実施例102	A6	E4	N58	F1	45	F3	45			G2	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例103	A6	E4	N59	F1	45	F3	45			G3	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例104	A6	E4	N60	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例105	A6	E4	N61	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J9	5						4	200		
実施例106	A6	E4	N62	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J9	5						10	200		
実施例107	A6	E4	N63	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J9	5						5	200		
実施例108	A6	E4	N64	F1	45	F3	45			G1	20				J1	20								4	200		
実施例109	A6	E4	N65	F1	45	F3	45			G1	20				J2	15	J9	5						4	200		
実施例110	A6	E4	N66	F1	45	F3	45			G1	20				J3	15	J9	5						4	200		
実施例111	A6	E4	N67	F1	45	F3	45			G1	20				J4	15	J9	5						4	200		
実施例112	A6	E4	N68	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J5	5						4	200		
実施例113	A6	E4	N69	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J6	5						4	200		
実施例114	A6	E4	N70	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J7	5						4	200		
実施例115	A6	E4	N71	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J8	5						4	200		
実施例116	A6	E4	N72	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J10	5						4	200		
実施例117	A6	E4	N73	F1	45	F3	45			G1	20				J1	15	J11	5						4	200		

【表 1 2 - 4】

No.	Zn系 合金 めっき 銅板	下地 処理 層 (β)	塗膜 (α)	有機樹脂 (A)										硬化剤 (C)		(A) + (C) /(α) (%)		着色顔料 (E)				シリカ粒子 (B)				樹脂粒子 (D)		膜厚 (μm)	到達 板温 (℃)
				1			1			1			#2 種類	#2 量 (%)	#3 種類	#3 量 (%)	#3 種類	#3 量 (%)	#3 種類	#3 量 (%)	#3 種類	#3 量 (%)	#3 種類	#3 量 (%)					
				種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類													量 (%)	種類	量 (%)		
実施例118	A6	E4	N74	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J12	5			L4	3	4	200					
実施例119	A6	E4	N75	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J13	5			L4	3	4	200					
実施例120	A6	E4	N76	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J14	5			L4	3	4	200					
実施例121	A6	E4	N77	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G4	H2	10	J1	15	J9	5	K1	3	L4	3	4	200					
実施例122	A6	E4	N78	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G4	H2	10	J1	15	J9	5	K2	3	L4	3	4	200					
実施例123	A6	E4	N79	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G4	H2	10	J1	15	J9	5	K3	3	L4	3	4	200					
実施例124	A6	E4	N80	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G4	H2	10	J1	15	J9	5	K4	3	L4	3	4	200					
実施例125	A6	E4	N81	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G4	H2	10	J1	15	J9	5	K5	3	L4	3	4	200					
実施例126	A6	E4	N82	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5					4	200					
実施例127	A6	E4	N83	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L1	3	4	200					
実施例128	A6	E4	N84	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L2	3	4	200					
実施例129	A6	E4	N85	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L3	3	4	200					
実施例130	A6	E4	N86	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L5	3	4	200					
実施例131	A6	E4	N87	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L6	3	4	200					
実施例132	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	1	200					
実施例133	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	2	200					
実施例134	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	3	200					
実施例135	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	7	200					
実施例136	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	10	200					
実施例137	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	12	200					
実施例138	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	140					
実施例139	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	150					
実施例140	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	170					
実施例141	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	180					
実施例142	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	230					
実施例143	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	240					
実施例144	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	250					
実施例145	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	260					
実施例146	A6		N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例147	A10		N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例148	A14		N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例149	A6	E1	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例150	A6	E2	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例151	A6	E3	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例152	A6	E5	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例153	A6	E6	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例154	A6	E7	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例155	A6	E8	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例156	A6	E9	N55	F1	45	F3	45	F6	10	G1	20	G7	H2	10	J1	15	J9	5			L4	3	4	200					
実施例157	A6	E4	N55	F1	45	F3	45	F6	10			70	H2	10	J1	15	J9	5					4	200					
比較例1	A1		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5			L4	3	4	200					

【表 1 2 - 5】

No.	Zn系 合金 めっき 鋼板	下地 処理 層(β)	塗膜 (α)	塗膜 (α)																	膜厚 (μm)	到達 板温 (℃)	
				有機樹脂 (A)				硬化剤 (C)		(A) + (C) /(α)	着色顔料 (E)		シリカ粒子 (B)				樹脂粒子 (D)		ポリアリソ/樹脂 粒子 (F)				
				#1 種類	#1 種類	#1 種類	#1 種類	#2 種類	#3 種類		#3 種類	#3 種類	#3 種類	#3 種類	#3 種類	#3 種類	#3 種類	#3 種類	#3 種類				
																				#1 量 (%)			#1 量 (%)
比較例2	A8		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例3	A12		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例4	A13		N1	F1	50	F3	50			G1	20	77			J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例5	A6		N88	F1	50	F3	50			G1	20	97								L4	3	4	200
比較例6	A6		N89	F3	100					G1	20	77			J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例7	A6		N90	F7	100					G1	20	77			J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例8	A1	E4	N55	F1	50	F3	50	F6	10	G1	20	67	H2	10	J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例9	A8	E4	N55	F1	50	F3	50	F6	10	G1	20	67	H2	10	J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例10	A12	E4	N55	F1	50	F3	50	F6	10	G1	20	67	H2	10	J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例11	A13	E4	N55	F1	50	F3	50	F6	10	G1	20	67	H2	10	J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例12	A6	E4	N91	F1	50	F3	50	F6	10	G1	20	87	H2	10						L4	3	4	200
比較例13	A6	E4	N55	F3	90			F6	10	G1	20	67	H2	10	J1	15	J9	5		L4	3	4	200
比較例14	A6	E4	N55	F7	90			F6	10	G1	20	67	H2	10	J1	15	J9	5		L4	3	4	200

*1 有機樹脂 (A) 中に含まれる割合、*2 有機樹脂 (A) 100質量%に対する割合、*3 着色塗膜 (α) 中に含まれる割合

*1 有機樹脂(A) 中に含まれる割合、*2 有機樹脂(A) 100質量%に対する割合、*3 着色塗膜(α) 中に含まれる割合

【0 1 2 4】

(4) 塗装めっき鋼板

上記(1)～(3)で作製した塗装めっき鋼板の塗膜構成および塗膜の膜厚、到達板温

10

20

30

40

50

度を表 1 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

(5) 評価試験

上記 (4) で得られた塗装めっき鋼板 (試験板) について、加工性、耐食性、耐傷付き性を下記に示す評価方法および評価基準にて評価した。その評価結果を表 1 3 に示す。

【 0 1 2 6 】

(加工性)

試験板に 1 8 0 ° 折り曲げ加工を施し、折り曲げ部外側の外観を下記の評価基準で評価した。折り曲げ加工は 2 0 雰囲気中で、1 . 0 mm のスペーサーを間に挟んで実施した (一般に 2 T 曲げと呼ばれる) 。

5 : 塗膜に亀裂等の不具合がなく、均一な外観である。塗膜が着色されている場合、均一な着色外観であり、色落ちも認められない。

4 : 塗膜に極僅かの亀裂が認められるが、ほぼ均一な外観である。塗膜が着色されている場合、やや色落ちが認められるが、ほぼ均一な着色外観である。(試験前の試験板を横に並べて何とか分かるレベル) 。

3 : 塗膜に僅かの亀裂が認められたため、やや不均一な外観である。塗膜が着色されている場合、やや色落ちが認められるが、ほぼ均一な着色外観である。(試験前の試験板を横に並べると容易に分かるレベル) 。

2 : 塗膜に亀裂が認められ、不均一な外観である。塗膜が着色されている場合、色落ちが認められる (試験板のみ見て何とか分かるレベル) 。

1 : 塗膜に亀裂が認められ、不均一な外観である。塗膜が着色されている場合、色落ちが著しい (試験板のみ見て容易に分かるレベル) 。

【 0 1 2 7 】

(耐食性)

試験板の端面をテープシールした後、J I S Z 2 3 7 1 に準拠した塩水噴霧試験 (S S T) を 1 2 0 時間行い、錆発生状況を観察し、下記の評価基準で評価した。

5 : 錆発生なし。

4 : 錆発生面積が 1 % 未満。

3 : 錆発生面積が 1 % 以上、2 . 5 % 未満。

2 : 錆発生面積が 2 . 5 % 以上、5 % 未満。

1 : 錆発生面積が 5 % 以上。

【 0 1 2 8 】

(耐傷付き性)

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準拠して、試験板表面の塗膜に 4 5 ° の角度で鉛筆芯で 5 回線を引き、消しゴムで線を消した後に、2 回以上傷が入らない鉛筆硬度を測定した。鉛筆硬度が H 以上を、傷が目立たず、すなわち耐傷付き性が良好であると評価した。鉛筆は三菱鉛筆社製のユニ鉛筆を使用し、2 0 、4 . 9 0 3 N (5 0 0 g f) の荷重条件にて試験を行った。

【 0 1 2 9 】

10

20

30

【表 1 3 - 1】

表 1 3

No.	加工性	耐食性	鉛筆 硬度	備考
実施例1	5	3	H	
実施例2	5	4	2H	
実施例3	5	5	3H	
実施例4	5	5	4H	
実施例5	4	5	4H	
実施例6	3	5	4H	
実施例7	5	5	3H	
実施例8	4	5	4H	
実施例9	3	5	4H	
実施例10	4	5	4H	
実施例11	4	3	3H	
実施例12	4	4	4H	
実施例13	4	4	3H	
実施例14	4	5	4H	
実施例15	3	5	4H	
実施例16	3	5	4H	
実施例17	4	5	4H	
実施例18	4	5	4H	
実施例19	4	5	4H	
実施例20	5	3	3H	
実施例21	4	3	4H	
実施例22	4	5	5H	
実施例23	4	5	5H	
実施例24	5	3	4H	
実施例25	4	5	4H	
実施例26	4	4	3H	
実施例27	4	5	2H	

10

20

30

【表 1 3 - 2】

No.	加工性	耐食性	鉛筆 硬度	備考
実施例28	4	3	4H	
実施例29	4	5	4H	
実施例30	4	5	4H	
実施例31	4	4	4H	
実施例32	4	5	2H	
実施例33	4	5	2H	
実施例34	4	5	3H	
実施例35	4	5	4H	
実施例36	4	5	4H	
実施例37	4	5	3H	
実施例38	4	5	3H	
実施例39	3	4	3H	塗料沈降
実施例40	4	4	3H	
実施例41	4	5	5H	
実施例42	4	5	6H	
実施例43	4	5	6H	
実施例44	4	4	6H	塗料沈降
実施例45	4	5	6H	
実施例46	4	5	2H	
実施例47	4	5	3H	
実施例48	4	5	3H	
実施例49	4	5	4H	
実施例50	4	5	4H	
実施例51	4	4	3H	
実施例52	3	3	2H	
実施例53	4	4	3H	
実施例54	4	5	4H	
実施例55	5	5	4H	
実施例56	5	5	4H	
実施例57	4	5	4H	
実施例58	3	3	2H	
実施例59	4	4	3H	
実施例60	4	5	4H	
実施例61	4	5	4H	
実施例62	4	5	4H	

10

20

30

40

【表 1 3 - 3】

No.	加工性	耐食性	鉛筆 硬度	備考
実施例63	4	5	4H	
実施例64	3	4	4H	
実施例65	3	3	4H	
実施例66	5	5	5H	
実施例67	5	5	5H	
実施例68	5	5	5H	
実施例69	4	5	4H	
実施例70	4	5	4H	
実施例71	4	5	4H	
実施例72	5	5	4H	
実施例73	5	5	4H	
実施例74	5	5	4H	
実施例75	5	5	4H	
実施例76	5	5	6H	
実施例77	5	3	H	
実施例78	5	3	H	
実施例79	5	4	2H	
実施例80	5	5	3H	
実施例81	5	5	4H	
実施例82	4	5	4H	
実施例83	3	5	4H	
実施例84	5	5	3H	
実施例85	4	5	4H	
実施例86	3	5	4H	
実施例87	4	5	4H	
実施例88	4	3	3H	
実施例89	4	4	4H	
実施例90	4	4	3H	
実施例91	4	5	4H	
実施例92	3	5	4H	
実施例93	3	5	4H	
実施例94	4	5	4H	
実施例95	4	5	4H	
実施例96	4	5	4H	
実施例97	5	3	3H	

10

20

30

40

【表 1 3 - 4】

No.	加工性	耐食性	鉛筆 硬度	備考
実施例98	4	3	4H	
実施例99	4	5	5H	
実施例100	4	5	5H	
実施例101	5	3	4H	
実施例102	4	5	5H	
実施例103	4	5	4H	
実施例104	4	5	5H	
実施例105	3	5	5H	
実施例106	4	5	5H	
実施例107	4	5	3H	
実施例108	4	3	5H	
実施例109	4	5	5H	
実施例110	4	5	5H	
実施例111	4	4	5H	
実施例112	4	5	3H	
実施例113	4	5	3H	
実施例114	4	5	4H	
実施例115	4	5	5H	
実施例116	4	5	5H	
実施例117	4	5	5H	
実施例118	4	5	4H	
実施例119	3	4	4H	塗料沈降
実施例120	4	4	4H	
実施例121	4	5	6H	
実施例122	4	5	6H	
実施例123	4	5	6H	
実施例124	4	4	6H	塗料沈降
実施例125	4	5	6H	
実施例126	4	5	3H	
実施例127	4	5	4H	
実施例128	4	5	4H	
実施例129	4	5	5H	
実施例130	4	5	5H	
実施例131	4	4	4H	
実施例132	3	3	3H	

10

20

30

40

【表 1 3 - 5】

No.	加工性	耐食性	鉛筆 硬度	備考
実施例133	4	4	4H	
実施例134	4	5	5H	
実施例135	5	5	5H	
実施例136	5	5	5H	
実施例137	4	5	5H	
実施例138	3	3	3H	
実施例139	4	4	4H	
実施例140	4	5	5H	
実施例141	4	5	5H	
実施例142	4	5	5H	
実施例143	4	5	5H	
実施例144	3	4	5H	
実施例145	3	3	5H	
実施例146	4	4	4H	
実施例147	4	4	4H	
実施例148	4	4	4H	
実施例149	4	5	5H	
実施例150	4	5	5H	
実施例151	4	5	5H	
実施例152	5	5	5H	
実施例153	5	5	5H	
実施例154	5	5	5H	
実施例155	5	5	5H	
実施例156	5	5	6H	
実施例157	5	3	2H	
比較例1	5	1	HB	
比較例2	2	5	4H	
比較例3	2	5	4H	
比較例4	1	5	5H	
比較例5	4	1	F	
比較例6	2	5	4H	
比較例7	4	2	F	
比較例8	5	1	F	
比較例9	2	5	5H	
比較例10	2	5	5H	
比較例11	1	5	5H	
比較例12	4	1	F	
比較例13	2	5	5H	
比較例14	4	2	HB	

10

20

30

40

【0 1 3 4】

本発明の実施例はいずれの評価試験においても評点3点以上の優れた加工性、耐食性、及び鉛筆硬度H以上の優れた耐傷付き性を示した。なお、実施例39、44、119、1

50

24で用いた塗料組成物に沈降物が発生していた。すなわち、シリカ粒子(B)に粒子径 $6.8\mu\text{m}$ の比較的大きい球状シリカ粒子を用いたもの、及び樹脂粒子(D)に粒子径 $8\mu\text{m}$ の比較的大きい樹脂粒子を用いたものは、シリカ粒子や樹脂粒子の沈降が生じ、これらの分散安定性が他の塗料組成物に比べてやや劣っていた。とは言え、実施例39、44、119、124の塗膜の加工性、耐食性、耐傷付き性はいずれも良好であった。

【0135】

一方、Co、Niいずれの合金元素も含まないZnめっき鋼板を下地とした比較例1、8は耐食性、耐傷付き性が劣っていた。Co、Niのいずれかを1.0質量%を超えて含有するZn系合金めっき鋼板を下地とした比較例2~4、9~11は加工性が劣っていた。塗膜にシリカ粒子(B)を含有しない比較例5、12は耐食性、耐傷付き性が劣っていた。塗膜の造膜成分にスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂を含まない比較例6、7、13、14は、加工性、耐食性、耐傷付き性の1項目以上が劣っていた。

10

【0136】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想定し得ることは明らかであり、それらについても当然に発明の技術的範囲に属するものと了解される。

フロントページの続き

- (72)発明者 森下 敦司
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 林 公隆
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 布田 雅裕
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 森 陽一郎
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内

F ターム(参考) 4D075 BB73X BB92Z DA03 DA06 DB05 DC10 EA19 EB22 EB33 EB35
EB56 EB57 EC03 EC07 EC11 EC24 EC53 EC54
4F100 AA20C AB03A AB15B AB18A AK01C AK25C BA03 BA07 CA02 DE01C
EH71 GB07 GB48 JB02 JK12 YY00C
4K044 AA02 AB02 BA06 BA10 BA14 BA21 BB03 BB04 BB11 BC02
BC05 BC06 CA11 CA13 CA15 CA17 CA18 CA53 CA62