

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190971 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013368

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-060595 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 河村 保明 (KAWAMURA, Yasuaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 藤井隆志 (FUJII, Takashi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 東新 邦彦 (TOSHIN, Kunihiko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 植田 浩平 (UEDA, Kohei); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 上田 大地 (UEDA, Daichi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

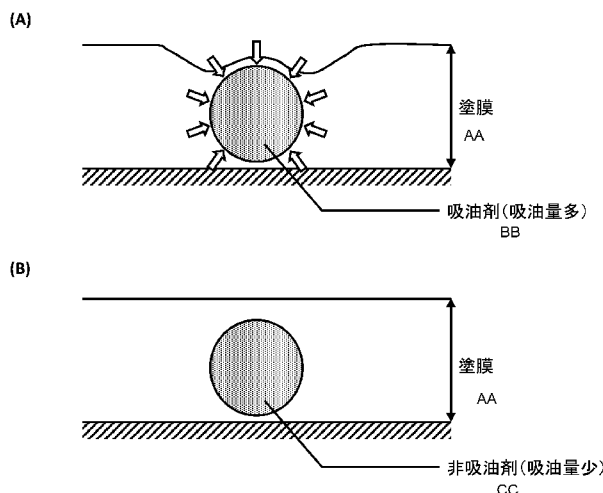
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板

図1



AA Coating film
BB Oil-absorbing agent (oil absorption amount: large)
CC Non-oil-absorbing agent (oil absorption amount: small)

(57) Abstract: Disclosed is a surface-treated steel sheet that has excellent weldability and corrosion-resistance. A surface-treated steel sheet of the present disclose is characterized by comprising a steel sheet having a Zn-containing plated layer, and a surface-treated layer which is provided on at least one major surface of the steel sheet, wherein: the surface-treated layer has at least a coating film as an outer layer, the coating film having an average film thickness of 1.0-10.0 μm; the coating film includes a binder resin, an oil-absorbing agent, and a conductive agent, the binder resin including an epoxy resin; the percentage of the epoxy resin in the binder resin is more than or equal to 25% by volume; the oil-absorbing agent has an oil absorption amount of more than or equal to 50 ml/100 g; the oil-absorbing agent has a particle diameter more than or equal to one-half and less than or equal to the average film thickness; and the coating film includes more than or equal to 5% by volume of the oil-absorbing agent.

WO 2023/190971 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
-

(57) 要約: 溶接性及び耐食性に優れる表面処理鋼板を開示する。本開示の表面処理鋼板は、Zn含有めっき層を有する鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、を有し、前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、前記塗膜が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の平均膜厚を有し、前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、25体積%以上であり、前記吸油剤が、 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上の吸油量を有し、前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、前記塗膜が、前記吸油剤を5体積%以上含むことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：表面処理鋼板

技術分野

[0001] 本願は表面処理鋼板を開示する。

背景技術

[0002] 自動車等の構成材として表面処理鋼板が用いられている。表面処理鋼板は、例えば、Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、当該めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層とを有する。従来技術においては、表面処理層として塗膜を採用し、且つ、塗膜を構成する成分の種類や含有量を調整することで、表面処理鋼板の溶接性や耐食性を向上させている。

[0003] 例えば、特許文献1には、めっき鋼板の少なくとも片面に塗膜を有する表面処理鋼板において、前記塗膜に、バインダー樹脂と、Vを含む非酸化物セラミックス粒子と、ドーブ型酸化亜鉛粒子とを所定量含ませることで、表面処理鋼板の溶接性や耐食性を向上させる技術が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、Zn含有めっき鋼板の少なくとも片面に2層以上の塗膜を形成してなる塗装鋼板において、前記塗膜の最外層を所定の厚みとし、前記塗膜の最外層に所定の非クロム化合物を含ませ、且つ、前記塗装鋼板を所定の条件でイオン交換水に浸漬したときの浸漬水の電気伝導度が $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上となるように前記塗膜の構成を工夫することで、塗装鋼板の端面の耐食性を向上させる技術が開示されている。

[0005] また、特許文献3には、金属材の表面に有機皮膜を有する塗装金属材において、前記有機皮膜に、ウレタン結合を有する所定の樹脂と、所定の導電性粒子とを含ませることで、塗装金属材の溶接性や耐食性を向上させる技術が開示されている。

[0006] また、特許文献4には、金属板の表面に被覆層を有する被覆金属板において、前記被覆層に所定の粒径の導電性粒子を所定量含ませることで、被覆金属板の溶接性や耐食性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：国際公開第2018/092244号
特許文献2：特開2012-136025号公報
特許文献3：特開2004-042622号公報
特許文献4：特開2004-183080号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 自動車等の構成材としての表面処理鋼板は、上記したような溶接性や耐食性に加え、電着塗装後の塗膜密着性が要求される。例えば、電着塗装後の塗膜密着性を評価する試験として温塩水浸漬試験（SDT）がある。本発明者の新たな知見によると、従来の表面処理鋼板について電着塗装後にSDTを行った場合、SDT後の表面にブリストーや塗膜剥離が発生する場合がある。表面処理鋼板においてブリストーや塗膜剥離が発生すると、赤錆の原因となるなどして、十分な耐食性が確保され難い。従来の表面処理鋼板においては、SDTにおけるブリストーや塗膜剥離の発生を抑制し、且つ、SDT後の耐食性を高めることについて、十分な検討がなされていない。以上の通り、表面処理鋼板において溶接性、耐食性及び電着塗装後の塗膜密着性を両立可能な新たな技術が必要である。

課題を解決するための手段

- [0009] 本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、以下の複数の態様を開示する。

<態様1>

表面処理鋼板であって、

Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、

前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、を有し、

前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、
前記塗膜が、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下の平均膜厚を有し、
前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、
前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、
前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、 25 体積%以上
であり、

前記吸油剤が、 $50\ \text{ml} / 100\ \text{g}$ 以上の吸油量を有し、
前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、
前記塗膜が、前記吸油剤を 5 体積%以上含む、
表面処理鋼板。

<態様2>

前記表面処理鋼板が、 1% 以上 20% 以下の 60° 光沢を有する、
態様1の表面処理鋼板。

<態様3>

前記吸油剤が、シリカである、
態様1又は2の表面処理鋼板。

<態様4>

前記導電剤が、ドーブ型酸化物粒子、 50 質量%以上のSiを含有するSi
合金、 50 質量%以上のSiを含有するSi化合物、又は、これらの複合
体であり、

前記塗膜が、前記導電剤を 5 体積%以上 30 体積%以下含む、
態様1～3のいずれかの表面処理鋼板。

<態様5>

前記ドーブ型酸化物粒子が、ドーブ型酸化亜鉛粒子である、
態様4の表面処理鋼板。

<態様6>

前記Si合金又は前記Si化合物が、 70 質量%以上のSiを含有するフ
ェロシリコンである、

態様 4 又は 5 の表面処理鋼板。

<態様 7 >

前記塗膜が、前記吸油剤を 10 体積%以上含み、
前記表面処理鋼板が、1%以上 15%以下の 60° 光沢を有する、
態様 1～6 のいずれかの表面処理鋼板。

<態様 8 >

前記表面処理層が、前記塗膜と前記めっき鋼板との間の内層として、無機系又は有機無機複合系の皮膜を有し、
前記皮膜が、0.1 μm 以上 1.0 μm 以下の平均膜厚を有する、
態様 1～7 のいずれかの表面処理鋼板。

<態様 9 >

表面処理鋼板であって、
Zn 含有めっき層を有するめっき鋼板と、
前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、を有し、
前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、
前記塗膜が、1.0 μm 以上 10.0 μm 以下の平均膜厚を有し、
前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、
前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、
前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、25 体積%以上であり、
前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、
前記塗膜が、前記吸油剤を 5 体積%以上含み、
前記表面処理鋼板が、1%以上 20%以下の 60° 光沢を有する、
表面処理鋼板。

発明の効果

[0010] 本開示の表面処理鋼板は、溶接性、耐食性及び電着塗装後の塗膜密着性に優れる。例えば、電着塗装後の S D T におけるブリスターや塗膜剥離の発生

が抑制され、S D T後においても優れた耐食性を有する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] 50 ml / 100 g 以上の吸油量を有する吸油剤による作用及び効果について説明するための概略図である。(A) が塗膜中に吸油量が 50 ml / 100 g 以上の吸油剤が存在する場合、(B) が塗膜中に吸油量が 50 ml / 100 g 未満の非吸油剤が存在する場合である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、これらの説明は、本発明の実施形態の単なる例示を意図するものであって、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0013] 実施形態に係る表面処理鋼板は、Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、を有する。前記表面処理層は、少なくとも、外層としての塗膜を有する。前記塗膜は、1.0 μm以上10.0 μm以下の平均膜厚を有する。前記塗膜は、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含む。前記バインダー樹脂は、エポキシ樹脂を含む。前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合は、25体積%以上である。前記吸油剤は、50 ml / 100 g 以上の吸油量を有する。前記吸油剤は、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有する。前記塗膜は、前記吸油剤を5体積%以上含む。

[0014] 1. めっき鋼板

めっき鋼板は、例えば、母材鋼板と、母材鋼板の少なくとも一方の主面に設けられたZn含有めっき層とを有する。本願にいう「主面」とは板の表側又は裏側に相当する面である。Zn含有めっき層は、母材鋼板の一方の主面のみに設けられていてもよいし、両方の主面に設けられていてもよい。また、Zn含有めっき層は、母材鋼板の主面の全体に設けられていてもよいし、主面の一部に設けられていてもよい。

[0015] 母材鋼板としては、種々の化学組成や金属組織を有するものを採用し得る。母材鋼板は、普通鋼板であっても、クロム等の添加元素を含む鋼板であつ

てもよく、目的とする機械特性や成形性等を考慮して母材鋼板の化学組成や金属組織を調整すればよい。また、母材鋼板の厚みも特に限定されるものではなく、例えば、0.2 mm以上であってもよく、6.0 mm以下であってもよい。

[0016] Zn含有めっき層は、当業者に公知の化学組成を有するものであってよい。例えば、Zn含有めっき層は、Zn以外にAl等の添加元素を含んでいてよく、また、合金化処理が施されてなる場合はFe等を含んでいてよい。一例として、Zn含有めっき層は、少なくともAlとMgとを含有するZn-Al-Mg合金めっき層であってもよく、さらにSiを含有するZn-Al-Mg-Si合金めっき層であってもよい。これら元素の含有量（濃度）は、質量%で、Al：0～60%、Mg：0～10%、Si：0～2%、Mn：0～1%、Ni：0～1%、Sb：0～1%、Fe：0～20%であってもよい。Zn含有めっき層は、合金化溶融亜鉛めっき層、溶融亜鉛めっき層又は電気亜鉛めっき層であってもよい。母材鋼板に対する亜鉛含有めっき層の付着量は特に限定されるものではなく、一般的な付着量であってもよい。例えば、Zn系合金めっき層の厚さは1～30 μmであってもよい。

[0017] 2. 表面処理層

表面処理層は、めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられる。表面処理層は、めっき鋼板の一方の主面のみに設けられていてもよいし、両方の主面に設けられていてもよい。また、表面処理層は、めっき鋼板の主面の全体に設けられていてもよいし、主面の一部に設けられていてもよい。表面処理層は、上記のめっき鋼板の表面のうち、Zn含有めっき層の表面に積層され得る。

[0018] 表面処理層は、少なくとも、外層としての塗膜を有する。表面処理層は、塗膜のみからなるものであってよいし、外層としての塗膜と、内層としての化成処理皮膜と、の二層構成を有するものであってよい。表面処理層が当該二層構成を有するものである場合、より優れた耐食性等を発揮し得る。一方で、表面処理層が内層としての化成処理皮膜を有していない場合、より

優れたスポット溶接性を発揮し得る。

[0019] 2. 1 塗膜

本実施形態に係る表面処理鋼板において、塗膜は、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤と、を含む。

[0020] (バインダー樹脂)

バインダー樹脂は、エポキシ樹脂を含む。塗膜がバインダー樹脂としてエポキシ樹脂を含むことで、電着塗膜との密着性が向上し易い。エポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂であってもよいし、脂肪族エポキシ樹脂であってもよいし、アミン類等のエポキシ樹脂であってもよい。エポキシ樹脂の具体例として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は硬化剤と組み合わせられたものであってよい。硬化剤としてはフェノール樹脂等の各種のエポキシ硬化剤が採用され得る。

[0021] バインダー樹脂は、エポキシ樹脂に加えて、エポキシ樹脂以外の樹脂を含んでいてもよい。エポキシ樹脂以外の樹脂としては、各種の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂が挙げられる。例えば、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂及びオレフィン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂が挙げられる。バインダー樹脂としてポリエステル樹脂が採用される場合、当該ポリエステル樹脂は、 $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度 T_g を有するものであってよく、 $3000\sim 30000$ の数平均分子量を有するものであってよい。バインダー樹脂としてウレタン樹脂が採用される場合、当該ウレタン樹脂は、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の T_g を有するものであってよく、 $5000\sim 25000$ の数平均分子量を有するものであってよい。バインダー

樹脂としてアクリル樹脂が採用される場合、当該アクリル樹脂は、0～50℃のT_gを有するものであってもよく、3000～25000の数平均分子量を有するものであってもよい。バインダー樹脂は、エポキシ硬化剤以外の硬化剤を含んでいてもよい。例えば、メラミン樹脂やイソシアネート樹脂等が採用され得る。

[0022] バインダー樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合は、25体積%以上であることが重要である。すなわち、バインダー樹脂全体を100体積%として、エポキシ樹脂の割合が25体積%以上である。エポキシ樹脂の割合は、30体積%以上、40体積%以上、50体積%以上、60体積%以上、70体積%以上、80体積%以上又は90体積%以上であってもよい。バインダー樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合が少な過ぎると、塗膜と電着塗装膜との密着性が不十分となる場合があり、SDT後の耐食性が不十分となる虞がある。バインダー樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合の上限は特に限定されず、当該エポキシ樹脂の割合が100体積%であってもよい。

[0023] 塗膜におけるバインダー樹脂の含有量は、特に限定されるものではなく、例えば、50体積%以上又は60体積%以上であってもよく、90体積%以下、80体積%以下又は70体積%以下であってもよい。

[0024] (吸油剤)

吸油剤は、樹脂を吸い取る機能を有するものであり、例えば、50ml/100g以上の吸油量を有するものであってよい。50ml/100g以上の吸油量を有する材料としては、例えば、シリカ、酸化鉄、酸化チタンといった酸化物系の材料や、炭酸バリウム、硫酸バリウムといったバリウム系の材料等が挙げられる。これらは、顔料としても機能し得る。すなわち、吸油剤は、吸油性顔料であってもよい。また、これら吸油剤のうち、防錆剤としての機能を有するものを採用してもよい。すなわち、吸油剤は、吸油性防錆剤であってもよい。特に、当該吸油剤がシリカである場合、当該シリカが高い防錆性を発揮し、表面処理鋼板の耐食性を一層向上させ易い。本実施形態において、吸油剤は、上記の塗膜の平均膜厚の半分以上、且つ、等倍以下の粒

径を有する。また、吸油剤は、塗膜の5体積%以上を占める。

[0025] 吸油剤が、塗膜の平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、且つ、塗膜の5体積%を占める場合、以下の効果が期待できる。すなわち、図1(A)に示されるように、吸油剤を含む塗料を用いて塗膜を形成した場合、塗料の乾燥・固化の加熱時に、塗料中の溶媒を含んだ吸油剤が溶媒を吐き出した後、吸油剤が周囲の樹脂等を吸い取り（図中白抜き矢印のように樹脂等が吸油剤へと移動し）、吸油剤の周囲に樹脂等が不足した状態となるものと考えられる。その結果、塗膜の表面に凹凸が形成される。塗膜の表面に凹凸が形成されることで、塗膜の表面積が増え、塗膜と電着塗装膜との物理的な密着性が向上し得る。また、塗膜に含まれる化学成分と電着塗装膜との接触頻度が高まり、塗膜と電着塗装膜との化学的な密着性も向上し得る。これに対し、塗膜に吸油剤が含まれない場合（吸油剤に替えて、非吸油剤が含まれる場合）、吸油剤の粒径が小さ過ぎる場合、及び／又は、吸油剤の含有量が少な過ぎる場合は、塗膜の表面に形成される凹凸が小さくなり（図1(B)）、電着塗装膜に対する高い密着性を確保することが難しくなる。また、吸油剤の粒径が塗膜の平均膜厚に対して大き過ぎる場合、吸油剤が塗膜の表面から大きく突出し易くなり、吸油剤が塗膜から脱落して耐食性が低下し易くなる。また、スポット溶接時に電極の先端に吸油剤が接触し易くなり、電極と導電剤との接触が阻害され、スポット溶接性が低下する虞がある。

[0026] 上記の通り、吸油剤の吸油量は、例えば、50ml/100g以上である。吸油剤の吸油量は、60ml/100g以上、70ml/100g以上、80ml/100g以上、90ml/100g以上又は100ml/100g以上であってもよく、且つ、500ml/100g以下、450ml/100g以下、400ml/100g以下、350ml/100g以下又は300ml/100g以下であってもよい。尚、本願において、塗膜に含まれる前の吸油剤の「吸油量」は、「JIS K5101-13-1:2004 顔料試験方法-第13部:吸油量-第1節:精製あまに油法」に準拠して測定することができる。一方、塗膜に含まれた後の吸油剤の「吸油量」は、

以下の(1)～(3)のようにして測定することができる。尚、以下においては、吸油剤として「シリカ」を用いた場合の吸油量の測定方法を例示する。元素Siに替えて元素Mを含む吸油剤を用いた場合は、以下の元素分析において、元素Siに替えて元素Mを分析対象とすることで、吸油剤の吸油量を測定することができる。

(1) SEM-EDX (日本電子社製JSM-7200F (SEM)、JED-2300/F (EDS))により、塗膜の断面を観察し、塗膜に含まれるシリカ粒子を特定し、当該シリカ粒子に含まれる元素C、O、Siについてのatomic%を求める。ここで、元素Si及びOが80atomic%以上で分布する粒径1 μ m以上の領域をシリカ粒子として特定し、当該領域のうち、外縁部0.2 μ mを除いた部分(中心部)の領域分析、または、中心部の点分析において、元素C、O、Siについてのatomic%を求めるものとする。断面観察は、樹脂埋め込み、研磨、Auによる蒸着を行ったうえで実施する。

(2) atomic%に基づいて、シリカ分と樹脂分との質量比を求める。このとき、樹脂分のOは、SEM-EDXにより求めたO分から、シリカ分(SiO₂分)を差し引いた残部(残部O)である。すなわち、樹脂分は、Cと残部Oである。

(3) シリカ分と樹脂分との質量比から、シリカ100gに対する樹脂分の体積を求め、吸油量(ml/100g)を特定する。樹脂の比重は1.2とする。

[0027] 上記の吸油剤の粒径は、塗膜の平均膜厚の半分以上(50%以上)、且つ、等倍以下(100%以下)である。吸油剤の粒径は、塗膜の平均膜厚の55%以上、60%以上又は65%以上であってもよく、100%未満、95%以下、90%以下又は85%以下であってもよい。尚、本願において、塗膜に含まれる吸油剤の「粒径」は以下のようにして特定する。すなわち、塗膜が形成された表面処理鋼板を切断し、その断面を露出させたうえで研磨し、このようにして得られた研磨後断面を走査型電子顕微鏡で観察して、観察

像を得る。観察像に視野に存在する吸油剤の粒子の形状を特定する。吸油剤の形状について、塗膜の膜厚方向に沿った方向のフェレ径を特定する。特定された当該フェレ径を吸油剤の「粒径」とみなす。尚、観察像中の粒子が吸油剤であるか否かは、元素分析等を行うことで容易に判断することができる。

[0028] 塗膜における上記の吸油剤の含有量は、5体積%以上である。吸油剤の含有量の上限は、塗膜の耐久性や導電性等を考慮して決定され得る。塗膜における吸油剤の含有量が多過ぎる場合、バインダー樹脂や導電剤の含有量が相対的に少なくなり、塗膜の耐久性や導電性等が相対的に低下する場合がある。塗膜における吸油剤の含有量は、10体積%以上、15体積%以上又は20体積%以上であってもよく、40体積%以下、35体積%以下又は30体積%以下であってもよい。

[0029] (防錆剤)

塗膜は、防錆剤を含んでいてもよい。防錆剤は、無機防錆剤であってもよいし、有機防錆剤であってもよい。防錆剤は、防錆機能を発揮する元素であるP及びVのうちの少なくとも1種を含むものであってもよい。Pを含む防錆剤としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等のリン酸類、リン酸三アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のアンモニウム塩、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Ni、Zn、Fe等との金属リン酸塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類及びそれらの塩、フィチン酸等の有機リン酸類及びそれらの塩等が挙げられる。また、Vを含む防錆剤としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸 HVO_3 、メタバナジウム酸アンモニウム、オキシ三塩化バナジウム $VOCl_3$ 、三酸化バナジウム V_2O_3 、二酸化バナジウム、オキシ硫酸バナジウム $VO(SO_4)$ 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、バナジウムアセチルアセトネート $V(OC(=C$

$\text{H}_2) \text{C} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \text{C} \text{H}_3)_3$ 、三塩化バナジウム VCl_3 等が挙げられる。また、防錆剤は、グアニジノ基含有化合物、ピグアニジノ基含有化合物、チオカルボニル基含有化合物等であってもよい。防錆剤の形態は、例えば、粒子状であってもよい。防錆剤は水溶性であっても非水溶性であってもよい。防錆剤が水溶性である場合、例えば、塗膜が湿潤環境下に晒された場合に、防錆剤が水に溶解して溶出し、めっき層の腐食を抑制する防錆機能が発揮され得る。塗膜における防錆剤の含有量は、特に限定されるものではない。防錆剤の含有量は、上記の吸油剤の含有量よりも多くてもよいし、少なくてもよいし、同じであってもよい。例えば、塗膜における防錆剤の含有量は、0体積%以上、0.5体積%以上、1.0体積%以上又は5.0体積%以上であってもよく、15体積%以下又は10体積%以下であってもよい。

[0030] (導電剤)

導電剤は、塗膜の導電性を向上させて、表面処理鋼板の溶接性を向上させる機能を有する。本願においては、例えば、体積抵抗率として $1.0 \times 10^3 \Omega / \text{cm}$ 以下を有するものが導電剤となり得る。導電剤としては、例えば、金属や金属化合物が挙げられる。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、錫等の金属；マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、テルル等の合金；又は上記した金属元素の酸化物等の化合物であってもよい。中でも、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、クロム、鉄、ニッケル、亜鉛、錫、亜鉛-アルミニウム合金、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム

合金、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム-シリコン合金、亜鉛-鉄合金、亜鉛-クロム合金、亜鉛-ニッケル合金、鉄-ニッケル合金、鉄-クロム合金、ステンレス鋼、フェロシリコン、フェロマンガ、フェロホスホル、酸化亜鉛等が入手し易い。塗膜における導電剤の含有量は特に限定されるものではなく、目的とする溶接性と耐食性とを考慮して適宜決定されればよい。

[0031] 特に、導電剤が、ドーパ型酸化物粒子、50質量%以上のSiを含有するSi合金、50質量%以上のSiを含有するSi化合物、又は、これらの複合体である場合、導電性（溶接性）とともに外層に対する電着塗装膜の密着性等を向上させ易い。この場合、塗膜における導電剤の含有量は、5体積%以上30体積%以下であってもよい。

[0032] 導電剤がドーパ型酸化物粒子である場合、当該ドーパ型酸化物粒子の具体例としては、ドーパ型酸化亜鉛粒子が挙げられる。ドーパ型酸化亜鉛粒子としては、例えば、B、Al、Ga、In等の周期表13族元素、及び、P、As等の周期表15族元素よりなる群から選ばれる少なくとも一種のドーパ元素を、酸化亜鉛粒子にドーパすることによって導電性を向上させたものが挙げられる。ドーパ元素がAl又はGaである場合、導電性を一層向上させ易い。ドーパ元素の含有量は、未ドーパの酸化亜鉛粒子に対して、例えば、0.05atom%以上又は0.1atom%以上であってよく、5atom%以下であってよい。

[0033] 導電剤がSi合金又はSi化合物である場合、当該Si合金又はSi化合物の具体例としては、70質量%以上のSiを含有するフェロシリコンが挙げられる。塗膜に導電剤としてフェロシリコンを含ませることで、塗膜の導電性と耐食性を向上させ易い。特に、70質量%以上のSiを含有するフェロシリコンは、耐食性と成形性に優れる。

[0034] 導電剤は例えば粒子状であってよい。導電剤が粒子状である場合、その平均粒子径は、特に限定されるものではなく、塗膜の厚み等を考慮して適切な大きさのものが選択されればよい。導電剤の粒子径が塗膜の厚みに対して小さ過ぎると、導電性が低下し易い。一方で、導電剤の粒子径が塗膜の厚みに

対して大き過ぎると、導電剤が塗膜から脱落し易くなる。この点、導電剤の粒子径は、塗膜の厚みの $1/10$ 以上又は $1/5$ 以上であってよく、また、 2 倍以下又は等倍以下であってよい。導電剤の平均粒子径は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上又は $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、また、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $6.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下又は $2.5\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。尚、導電剤の「平均粒子径」とは、塗膜に存在する粒子が一次粒子として存在する場合は平均一次粒子径をいい、凝集して存在する場合は平均二次粒子径をいう。平均粒子径は、以下の通りにして測定する。すなわち、塗膜が形成された表面処理鋼板を切断し、その断面を露出させたうえで研磨し、このようにして得られた研磨後断面を走査型電子顕微鏡で観察して、観察像を得る。観察像の視野に存在する導電粒子から数個を任意に選び出し、それぞれの粒子の円相当直径を求め、その平均値を平均粒子径とする。観察像中の粒子が導電剤であるか否かは、元素分析等を行うことで容易に判断することができる。

[0035] (その他の成分)

塗膜には、上記した成分以外のその他の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、各種添加剤が挙げられる。例えば、上記した吸油剤や導電剤以外の顔料（意匠性の向上を目的とした光輝顔料等）、潤滑剤、消泡剤、増粘剤等である。塗膜におけるその他の成分の含有量は特に限定されるものではない。

[0036] (平均膜厚)

本実施形態において、塗膜は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ の平均膜厚を有する。塗膜が薄過ぎると、十分な耐食性が得られない場合がある。一方、塗膜が厚過ぎると、スポット溶接性が低下する場合がある。塗膜の平均膜厚は、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上又は $3.0\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $9.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下又は $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。塗膜の平均膜厚は、以下の通りにして測定する。すなわち、塗膜が形成された表面処理鋼板を切断

し、その断面を露出させたうえで研磨し、このようにして得られた研磨後断面を走査型電子顕微鏡で観察して、観察像を得る。観察像の視野に存在する塗膜の厚みを、めっき鋼板の面方向に $1.0\mu\text{m}$ の間隔で10点以上測定し、その平均値を平均膜厚とする。或いは、塗膜に含まれる成分から塗膜の密度を割り出したうえで、塗膜の重量を測定することで、塗膜の平均膜厚を特定してもよい。本実施形態においては、いずれかの方法により特性された平均膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下であればよい。

[0037] (付着量)

塗膜の付着量は、特に限定されるものではない。例えば、塗膜の付着量は、 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上又は $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下又は $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下であってもよい。尚、表面処理鋼板における塗膜の付着量は、重量法や断面観察によって測定することができる。重量法での付着量測定としては、所定サイズに切断した鋼板の初期重量を測定した後、バインダー樹脂を溶解可能な溶剤や専用の薬剤を用いて塗膜を取り除く方法や樹脂ビーズ、アルミナビーズを用いたブラスト処理により塗膜を取り除く方法、を用いることで塗膜を取り除いた鋼板の重量測定を行い、これら差分を求めることで算出することが可能である。

[0038] 2. 2 化成処理皮膜

本実施形態に係る表面処理鋼板において、表面処理層は、前記塗膜と前記鋼板との間の内層として、無機系又は有機無機複合系の皮膜を有していてもよく、前記皮膜が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の平均膜厚を有していてもよい。当該皮膜は、化成処理皮膜とも言い得る。すなわち、表面処理層は、外層としての塗膜と、内層としての化成処理皮膜との二層構成を有するものであってもよい。

[0039] (構成成分)

めっき鋼板の表面に内層として化成処理皮膜を設け、さらに当該化成処理皮膜の表面に上述の塗膜を設けることで、めっき鋼板に対する塗膜の密着性

等が向上する。化成処理皮膜は、クロムを実質的に含有しない層（クロメートフリー層）であってもよい。化成処理に用いられるクロメートフリーの処理液としては、液相シリカ、気相シリカ、ケイ酸塩等のケイ素化合物を主成分とするシリカ系処理液、ジルコン系化合物を主成分とするジルコン系処理液、これらの混合物等が挙げられる。化成処理皮膜はバインダー樹脂を含んでいてもよい。例えば、化成処理皮膜は、上述の塗膜を構成し得るバインダー樹脂として例示されたもののうちの少なくとも1種を含んでいてもよい。化成処理皮膜におけるバインダー樹脂の含有量やバインダー樹脂以外の成分の含有量は、特に限定されるものではない。例えば、化成処理皮膜におけるバインダー樹脂の含有量は0体積%以上50体積%以下であってもよく、また、バインダー樹脂以外の成分の含有量は50体積%以上100体積%以下であってもよい。内層としての化成処理皮膜は、バインダーとして無機成分を含む無機系の皮膜であってもよいし、有機無機複合系の皮膜であってもよい。化成処理皮膜には、各種添加剤が含まれていてもよい。例えば、意匠性の向上を目的とした光輝顔料、潤滑剤、消泡剤、増粘剤等である。化成処理皮膜におけるその他の成分の含有量は特に限定されるものではない。

[0040] (平均膜厚)

化成処理皮膜の平均膜厚は、特に限定されるものではない。めっき鋼板と塗膜との密着性を一層向上させる観点、耐食性や溶接性を一層向上させる観点等から、化成処理皮膜の平均膜厚は、0.1 μm 以上1.0 μm 以下であるとよい。化成処理皮膜の平均膜厚は、塗膜の平均膜厚と同様にして測定することができる。すなわち、化成処理皮膜が形成された表面処理鋼板を切断し、その断面を露出させたうえで研磨し、このようにして得られた研磨後断面を走査型電子顕微鏡で観察して、観察像を得る。観察像の視野に存在する化成処理皮膜の厚みを、めっき鋼板の面方向に1 μm の間隔で10点以上測定し、その平均値を平均膜厚とする。或いは、化成処理皮膜に含まれる成分から化成処理皮膜の密度を割り出したうえで、化成処理皮膜の重量を測定することで、化成処理皮膜の平均膜厚を特定してもよい。

[0041] (付着量)

表面処理鋼板において、化成処理皮膜の付着量は、特に限定されるものではない。例えば、化成処理皮膜の付着量が、 200 mg/m^2 以上 2000 mg/m^2 以下である場合、表面処理鋼板の耐食性を一層向上させ易い。尚、表面処理鋼板における化成処理皮膜の付着量は、蛍光X線ならびに断面分析によって測定することができる。具体的には、各化成処理に対して検量線板を作製する。化成処理板ならびに検量線板を蛍光X線で測定し、含有される元素のX線強度と検量線板のX線強度より、作製した化成処理板の付着量を算出する。

[0042] 3. 効果

上述したように、本実施形態に係る表面処理鋼板においては、塗膜中に吸油剤が含まれることで、塗膜の表面に凹凸が形成される。塗膜の表面の凹凸によって、塗膜と電着塗装膜との密着性が向上し、SDTにおけるブリストーや塗膜剥離を抑制することができ、また、SDT後においても優れた耐食性を確保することができる。また、塗膜の平均膜厚が一定以下で、且つ、塗膜中の吸油剤の粒径が一定以下であることで、優れた溶接性を確保することもできる。このように、本実施形態に係る表面処理鋼板は、溶接性、耐食性及び電着塗装後の塗膜密着性に優れる。例えば、電着塗装後のSDTにおけるブリストーや塗膜剥離の発生が抑制され、SDT後においても優れた耐食性を有する。

[0043] 本実施形態に係る表面処理鋼板は、塗膜の表面に形成された凹凸に起因して、 60° 光沢が一定範囲内となり易い。すなわち、本実施形態に係る表面処理鋼板は、 1% 以上 20% 以下の 60° 光沢を有するものであってもよい。このように、表面処理鋼板の 60° 光沢が 1% 以上 20% 以下であることで、塗膜と電着塗装膜との密着性に一層優れたものとなり易い。表面処理鋼板の 60° 光沢は、塗膜に含まれる上記の吸油剤の量等によって変化し得る。例えば、本実施形態に係る表面処理鋼板は、塗膜が上記の吸油剤を 10 体積%以上含んでいてもよく、且つ、表面処理鋼板が、 1% 以上 15% 以下の

60° 光沢を有するものであってもよい。尚、表面処理鋼板の60° 光沢は、光沢度計（スガ試験機社製グロスメーターGM-1）を用いて測定することができる。

[0044] 4. 表面処理鋼板の製造方法

上記の表面処理鋼板は、例えば、以下の方法によって製造することができる。すなわち、表面処理鋼板の製造方法は、

亜鉛含有めっき層を有するめっき鋼板を得ること、及び、

前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面にバインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含む塗料を塗布することで、塗膜を形成すること、

を含んでいてもよい。

[0045] 或いは、表面処理鋼板の製造方法は、

亜鉛含有めっき層を有するめっき鋼板を得ること、

前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に化成処理を施すことで、化成処理皮膜を形成すること、及び、

前記化成処理皮膜の表面にバインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含む塗料を塗布することで、塗膜を形成すること、

を含んでいてよい。

[0046] 4. 1 めっき鋼板の作製

Zn含有めっき層を有するめっき鋼板は、例えば、連続鑄造によってスラブを得ること、前記スラブに対して熱間圧延を施して熱延板を得ること、前記熱延板を巻き取ること、前記熱延板に対して冷間圧延を施して冷延版を得ること、前記冷延版を焼鈍すること、焼鈍後の板に対してめっき処理を施すこと、及び、任意にスキンプスを行うこと、等を経て得ることができる。連続鑄造条件、熱間圧延条件、巻き取り条件、冷間圧延条件、焼鈍条件、及び、めっき条件については、従来公知の一般的な条件であってよい。

[0047] 4. 2 化成処理

本開示の製造方法においては、上記のようにして得られためっき鋼板の少なくとも一方の主面に化成処理を施すことで、内層としての化成処理皮膜を

形成してもよい。化成処理は、上述したような各種の処理液を鋼板表面に塗布して乾燥することによって行うことができる。

[0048] 4. 3 塗膜の形成

本開示の製造方法においては、上記のようにして得られためっき鋼板の表面、又は、上記のようにして形成された化成処理皮膜の表面に、バインダー樹脂、吸油剤及び導電剤を含む塗料を塗布して乾燥することで、外層としての塗膜を形成してもよい。ここで、塗膜に含まれる吸油剤の種類、吸油剤の含有量、塗膜の厚み等を調整することで、上記の実施形態に係る表面処理鋼板を得ることができる。尚、本発明者の新たな知見によると、塗膜形成後の乾燥の際、急速に加熱することでより塗膜のラフネスをさらに向上させることが可能である。一般的な塗装鋼板では、塗膜乾燥時に急速に加熱した場合、塗料中の溶媒が揮発しきる前に塗膜表面が硬化するため、気泡を内在する塗膜、つまり塗膜ワキが生じる。そのため溶剤が揮発するまではゆっくり加熱し、その後加熱速度を上げるのが通常である。これに対し、本発明者の新たな知見によると、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下の平均膜厚を有する塗膜を形成する場合は、塗膜乾燥時に急速加熱を行ってもワキ等が生じ難い。塗膜乾燥時に急速に加熱することで、吸油剤中に内在している溶剤が速やかに系外に排出され、吸油剤へと取り込まれる樹脂が増加し、塗膜のラフネスが一層向上する。この点、本開示の製造方法においては、塗膜乾燥時の昇温速度が、好ましくは $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であり、より好ましくは $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上である。本発明者が確認した限りでは、塗膜乾燥時の昇温速度が $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上である場合、表面処理鋼板の 60° 光沢値が 20% 未満となり、塗膜乾燥時の昇温速度が $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上である場合、表面処理鋼板の 60° 光沢値が 17% 以下となる。昇温速度の上限は特に制限されない。塗膜ワキ等の塗装欠陥の発生を抑制する観点、また、吸油剤に含まれていた溶剤の排出及び吸油剤による樹脂分の取り込みを十分に行わせる観点から、実質的な昇温速度の上限は $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ である。

[0049] 5. 変形例

本開示の表面処理鋼板は、以下の構成を備えるものであってもよい。すなわち、変形例に係る表面処理鋼板は、Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、を有する。ここで、前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、前記塗膜が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の平均膜厚を有し、前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、25体積%以上であり、前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、前記塗膜が、前記吸油剤を5体積%以上含み、前記表面処理鋼板が、1%以上20%以下の 60° 光沢を有する。変形例に係る表面処理鋼板においては、例えば、膜厚に対して所定の大きさの吸油剤を含むことで、吸油剤の周囲の樹脂が吸油剤に吸い取られ、結果としてラフネスが付与されて、 60° 光沢が1%以上20%以下となる。このような構成を備える表面処理鋼板は、溶接性、耐食性及び電着塗装後の塗膜密着性に優れる。例えば、電着塗装後のSDTにおけるブリストアや塗膜剥離の発生が抑制され、SDT後においても優れた耐食性を有する。

実施例

[0050] 以下、実施例を示しつつ本発明についてさらに説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。本発明は、本発明要旨を逸脱せず、本発明目的を達する限りにおいては、種々の条件を採用可能とするものである。

[0051] 1. 表面処理鋼板の製造

1.1 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の準備

以下の5種の亜鉛系めっき鋼板と冷延鋼板を準備し、水系アルカリ脱脂剤（日本パーライジング（株）製FC-301）の水溶液（2.5質量%、 40°C ）に2分間浸漬して表面を脱脂した後、水洗、乾燥して表面処理用の基材金属板とした。

[0052] GA：合金化溶融亜鉛めっき鋼板（板厚 0.8mm 、10質量%Fe、め

つき付着量 45 g/m^2)

Z A 1 : Z n - A l - M g 3元系溶融亜鉛めっき鋼板 (Z n - 11% A l - 3% M g - 0.2% S i) (板厚 0.8 mm、10質量% F e、めっき付着量 60 g/m^2)

Z A 2 : Z n - A l - M g 3元系溶融亜鉛めっき鋼板 (Z n - 6% A l - 3% M g) (板厚 0.8 mm、10質量% F e、めっき付着量 60 g/m^2)

Z L : 電気Z n - 10質量% N i合金めっき鋼板 (板厚 0.8 mm、めっき付着量 40 g/m^2)

G I : 溶融亜鉛めっき鋼板 (板厚 0.8 mm、めっき付着量 60 g/m^2)

E G : 電気亜鉛めっき鋼板 (板厚 0.8 mm、めっき付着量 40 g/m^2)

C R : 冷延鋼板 (板厚 0.8 mm、めっき無し)

[0053] 1. 2 内層 (化成処理皮膜) の形成

次に、以下の化成処理用の処理液 S を準備し、当該処理液を表 3 及び 4 に示される付着量となるようにバーコートの手を変えつつ、上記の基材金属板上に塗布し、その後、熱風炉にて金属板表面への到達温度が 70°C となるようにしつつ乾燥し、風乾することで、金属板の表面に化成処理皮膜を形成した。化成処理皮膜の平均膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ であった。

[0054] S : Z r 化合物、シランカップリング剤、シリカ微粒子、ポリエステル樹脂からなる N v 10% の化成処理用の処理液

[0055] 1. 3 外層 (塗膜) の形成

次に、表 1 及び 2 に示される組成比 (体積%) を有する塗膜を形成するため、表 1 及び 2 と同様の固形分濃度となるように各成分を混合し、塗膜形成用の塗料組成物を準備した。この組成物を表 3 及び 4 に示される付着量となるようにバーコートの手や希釈率を変えつつ、基材金属板上又は化成処理皮膜上にバーコートで塗布し、最高到達温度 200°C となる条件でオーブンを用いて乾燥することにより、外層としての塗膜を形成した。塗膜の平均膜厚は表 3 及び 4 に示される膜厚 (μm) であった。尚、塗料組成物に含まれる成分を以下に示す。

[0056] (吸油性顔料)

SC : カルシウムイオン交換シリカ (Ca 交換率 9%) (吸油量 300 ml / 100 g、粒径 2 μm)

Si1 : シリカ (吸油量 250 ml / 100 g、粒径 2 μm)

Si2 : シリカ (吸油量 100 ml / 100 g、粒径 1、2、3、5 又は 10 μm)

Si3 : シリカ (吸油量 50 ml / 100 g、粒径 2 μm)

FeO : 酸化鉄 (吸油量 60 ml / 100 g、粒径 2 μm)

[0057] (非吸油性顔料)

PA : トリポリリン酸アルミニウム (吸油量 10 ml / 100 g、粒径 2 μm)

PM : リン酸マグネシウム (吸油量 30 ml / 100 g、粒径 2 μm)

Si4 : シリカ (吸油量 30 ml / 100 g、粒径 2 μm)

[0058] (導電顔料)

FeSi : フェロシリコン粒子 (平均粒径 3 μm、70 質量%以上の Si を含有)

SUS : SUS 粒子 (平均粒径 4 μm)

ZnO : ドープ型酸化亜鉛粒子 (ハクスイテック (株) 製 23-Kt、平均粒径 0.5 μm)

[0059] (バインダー樹脂)

B1 : エポキシ樹脂 (ADEKA 社製 アデカレジン EP-4100)

B2 : ポリエステル樹脂 (バイロン社製 バイロン 200)

B3 : エポキシ樹脂 (ADEKA 社製 アデカレジン EM-0461N)

B4 : ポリエステル樹脂 (バイロン社製 バイロナール MD1480)

B5 : ウレタン樹脂 (第一工業製薬社製 スーパーフレックス 150)

B6 : メラミン樹脂 (allnex 社製 サイメル 325)

[0060] 2. 性能評価試験

各々の表面処理鋼板に対して、以下の性能評価試験を行った。

[0061] 2. 1 温塩水浸漬試験 (SDT)

(事前準備)

各々の表面処理鋼板に対して、日本パーライジング株式会社製の表面調整処理剤プレパレンX (商品名) を用いて、表面調整を室温で20秒実施した。更に、日本パーライジング株式会社製の化成処理液 (リン酸亜鉛処理液) 「パルボンド3020 (商品名)」を用いて、化成処理 (リン酸塩処理) を実施した。化成処理液の温度は43℃とし、熱間プレス成形材を化成処理液に120秒間浸漬後、水洗・乾燥を行った。上記化成処理 (リン酸塩処理) を実施した後、日本ペイント株式会社製のカチオン型電着塗料を、電圧160Vのスロープ通電で電着塗装し、更に、焼き付け温度170℃で20分間焼き付け塗装した。電着塗装後の電着塗装膜の膜厚の平均は、いずれのサンプルも10μmであった。

[0062] (SDT時耐食性)

上記電着塗装後、表面処理鋼板の端面をシールテープし、50℃の温度を有する3%NaCl水溶液に、500時間浸漬した。浸漬試験後取り出したサンプルを乾燥し、電着塗膜表面に存在するブリストアの面積率を目視で測定した。かかる耐食性試験において、「3」である場合、ある程度の耐食性を有するものと判断し、「4」又は「5」である場合、耐食性に優れると判断した。結果を表3及び4に示す。

- 1 : 評価面からのブリストア面積率が50%以上
- 2 : 評価面からのブリストア面積率が5%以上50%未満
- 3 : 評価面からのブリストア面積率が1%以上5%未満
- 4 : 評価面からブリストアは、発生するものの1%未満
- 5 : ブリストア発生なし

[0063] 2. 2 SDT後耐食性試験

温塩水浸漬試験後の電着塗装を施した表面処理鋼板に対して、下記サイクル条件のサイクル腐食試験を120サイクル実施した。

[0064] (サイクル条件)

塩水噴霧（S S T、5 % N a C l、3 5 ° C 霧 囲 気）2 h r、乾燥（6 0 ° C）2 h r、及び湿潤（5 0 ° C、9 8 % R H）4 h rを1サイクルとして、実施した。

[0065] その後、平面部からの腐食状況を観察し、下記評点を付与した。かかる耐食性試験において、「3」、「4」又は「5」である場合、耐食性に優れると判断した。結果を表3及び4に示す。

1：評価面からの白錆発生面積率が50%以上又は、評価面からの赤錆発生が確認

2：評価面からの白錆発生面積率が10%以上50%未満

3：評価面からの白錆発生面積率が5%以上10%未満

4：評価面からの白錆発生面積率が1%以上5%未満

5：評価面からの白錆発生面積率が1%未満

[0066] 2. 3 スポット溶接性

各々の表面処理鋼板を、先端径5 mm、R 4 0のC F型C r-C u電極を用い、加圧力1. 9 6 k N、溶接電流8 k A、通電時間1 2サイクル/5 0 H zにてスポット溶接の連続打点性試験を行い、ナゲット径が $3\sqrt{t}$ （tは板厚）を下回る直前の打点数を求めた。以下の評価点を用いてスポット溶接性の優劣を評価した。かかる溶接性試験において、「4」、「5」又は「6」である場合、溶接性に優れると判断した。結果を表3及び4に示す。

1：ナゲットが生成せず1点も溶接できない、又は、打点数が10打点未満

2：打点数が10打点以上50打点未満

3：打点数が50打点以上200打点未満

4：打点数が200点以上1000打点未満

5：打点数が1000点以上2000打点未満

6：打点数が2000点以上

[0067] 2. 4 60° 光沢

各々の表面処理鋼板について、B Y K社製マイクロトリグロスによって6

0° 光沢を測定した。測定された60° 光沢値 (%) を表3及び4に示す。

[0068]

[表1]

No	ハインダー樹脂				防錆顔料				導電顔料								
	樹脂1(エポキシ)		樹脂2		樹脂3		エポキシ比率		吸油性又は非吸油性顔料1		吸油性又は非吸油性顔料1		導電顔料1		導電顔料2		
	種類	比率	種類	比率	種類	比率	種類	比率	種類	比率	種類	比率	種類	比率	種類	比率	
1	B1	79					100	Si2	2	1					FeSi	3	20
2	B1	77					100	Si2	2	3					FeSi	3	20
3	B1	75					100	Si2	2	5					FeSi	3	20
4	B1	70					100	Si2	2	10					FeSi	3	20
5	B1	65					100	Si2	2	15					FeSi	3	20
6	B1	60					100	Si2	2	20					FeSi	3	20
7	B1	55					100	Si2	2	25					FeSi	3	20
8	B1	50					100	Si2	2	30					FeSi	3	20
9	B1	75					100	Si2	2	20					FeSi	3	5
10	B1	70					100	Si2	2	20					FeSi	3	10
11	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15
12	B1	55					100	Si2	2	20					FeSi	3	25
13	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15
14	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15
15	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15
16	B1	70					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	10
17	B1	65					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	15
18	B1	60					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	20
19	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15
20	B1	65					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	15
21	B1	60					100	Si1	2	20					FeSi	3	20
22	B1	60					100	Si3	2	20					FeSi	3	20
23	B1	60					100	Si4	2	20					FeSi	3	20
24	B1	60					100	FeO	2	20					FeSi	3	20
25	B1	60					100	PA	2	20					FeSi	3	20
26	B1	60					100	PM	2	20					FeSi	3	20
27	B1	60					100	SC	2	20					FeSi	3	20

(表1)

[0069] [表2]

(表2)

No	ハインター樹脂						防錆顔料						導電顔料						
	樹脂1(エポキシ)		樹脂2		樹脂3		エポキシ比率		吸油性又は非吸油性顔料1		吸油性又は非吸油性顔料1		導電顔料1		導電顔料2				
	種類	比率	種類	比率	種類	比率	比率	種類	粒径	比率	種類	粒径	比率	種類	粒径	比率	種類	粒径	比率
28			B2	48	B6	12	0	Si2	2	20				FeSi	3	20			
29	B1	5	B2	44	B6	11	8	Si2	2	20				FeSi	3	20			
30	B1	10	B2	40	B6	10	17	Si2	2	20				FeSi	3	20			
31	B1	15	B2	36	B6	9	25	Si2	2	20				FeSi	3	20			
32	B1	20	B2	32	B6	8	33	Si2	2	20				FeSi	3	20			
33	B1	30	B2	24	B6	6	50	Si2	2	20				FeSi	3	20			
34	B1	40	B2	16	B6	4	67	Si2	2	20				FeSi	3	20			
35	B1	50	B2	8	B6	2	83	Si2	2	20				FeSi	3	20			
36	B1	70					100	Si2	2	10	Si1	2	10	FeSi	3	20			
37	B1	70					100	Si2	2	10	Si3	2	10	FeSi	3	20			
38	B1	70					100	Si2	2	10	Si4	2	10	FeSi	3	20			
39	B1	70					100	Si2	2	10	FeO	2	10	FeSi	3	20			
40	B1	70					100	Si2	2	10	PA	2	10	FeSi	3	20			
41	B1	70					100	Si2	2	10	PM	2	10	FeSi	3	20			
42	B1	70					100	Si2	2	10	SC	2	10	FeSi	3	20			
43	B1	75					100	Si2	1	5				FeSi	3	20			
44	B1	75					100	Si2	3	5				FeSi	3	20			
45	B1	75					100	Si2	5	5				FeSi	3	20			
46	B1	75					100	Si2	10	5				FeSi	3	20			
47	B3	60					100	Si2	2	1				ZnO	0.5	20			
48	B3	60					100	Si2	2	5				ZnO	0.5	20			
49	B3	60					100	Si2	2	10				ZnO	0.5	20			
50	B3	60					100	Si2	2	20				ZnO	0.5	20			
51	B3	48	B6	12			80	Si2	2	20				ZnO	0.5	20			
52	B3	40	B4	16	B6	4	67	Si2	2	20				ZnO	0.5	20			
53	B3	40	B5	20			67	Si2	2	20				ZnO	0.5	20			
54			B4	48	B6	12	0	Si2	2	20				FeSi	3	20			
55			B5	60			0	Si2	2	20				FeSi	3	20			

[0070]

[表3]

(表3)

	銅板	化成処理 皮膜		塗料 No	塗膜 膜厚	吸油性又は非 吸油性顔料粒 径 /塗膜膜厚比	アクリル	温塩水 耐食性	溶接性	60° 光沢値	備考
		有無	膜厚								
1	GA	有	0.2	1	3.0	0.67	3	1	5	30	比較例
2	GA	有	0.2	2	3.0	0.67	3	2	5	25	比較例
3	GA	有	0.2	3	3.0	0.67	4	3	5	19	実施例
4	GA	有	0.2	4	3.0	0.67	4	4	5	15	実施例
5	GA	有	0.2	5	3.0	0.67	5	5	5	14	実施例
6	GA	有	0.2	6	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
7	GA	有	0.2	7	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
8	GA	有	0.2	8	3.0	0.67	5	5	4	13	実施例
9	GA	有	0.2	9	3.0	0.67	5	5	3	16	実施例
10	GA	有	0.2	10	3.0	0.67	5	5	4	18	実施例
11	GA	有	0.2	11	3.0	0.67	5	5	5	12	実施例
12	GA	有	0.2	12	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
13	GA	有	0.2	13	3.0	0.67	5	5	4	13	実施例
14	GA	有	0.2	14	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
15	GA	有	0.2	15	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
16	GA	有	0.2	16	3.0	0.67	5	5	3	18	実施例
17	GA	有	0.2	17	3.0	0.67	5	5	4	17	実施例
18	GA	有	0.2	18	3.0	0.67	5	5	5	17	実施例
19	GA	有	0.2	19	3.0	0.67	5	5	5	15	実施例
20	GA	有	0.2	20	3.0	0.67	5	5	5	15	実施例
21	GA	有	0.2	21	3.0	0.67	5	5	5	10	実施例
22	GA	有	0.2	22	3.0	0.67	4	4	5	18	実施例
23	GA	有	0.2	23	3.0	0.67	3	2	5	25	比較例
24	GA	有	0.2	24	3.0	0.67	3	3	5	18	実施例
25	GA	有	0.2	25	3.0	0.67	2	2	5	30	比較例
26	GA	有	0.2	26	3.0	0.67	2	2	5	30	比較例
27	GA	有	0.2	27	3.0	0.67	3	4	5	15	実施例
28	GA	有	0.2	28	3.0	0.67	2	2	5	13	比較例
29	GA	有	0.2	29	3.0	0.67	2	2	5	13	比較例
30	GA	有	0.2	30	3.0	0.67	2	2	5	13	比較例
31	GA	有	0.2	31	3.0	0.67	3	3	5	13	実施例
32	GA	有	0.2	32	3.0	0.67	3	3	5	13	実施例
33	GA	有	0.2	33	3.0	0.67	4	3	5	13	実施例
34	GA	有	0.2	34	3.0	0.67	5	4	5	13	実施例
35	GA	有	0.2	35	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
36	GA	有	0.2	36	3.0	0.67	5	5	5	12	実施例
37	GA	有	0.2	37	3.0	0.67	5	5	5	16	実施例

[0071]

[表4]

(表4)

	銅板	化成処理 皮膜		塗料 No	塗膜 膜厚	吸油性又は非 吸油性顔料粒 径 /塗膜膜厚比	ブリストア	温塩水 耐食性	溶接性	60° 光沢値	備考
		有無	膜厚								
38	GA	有	0.2	38	3.0	0.67	4	4	5	18	実施例
39	GA	有	0.2	39	3.0	0.67	5	4	5	16	実施例
40	GA	有	0.2	40	3.0	0.67	4	4	5	18	実施例
41	GA	有	0.2	41	3.0	0.67	4	4	5	18	実施例
42	GA	有	0.2	42	3.0	0.67	4	5	5	18	実施例
43	GA	有	0.2	43	3.0	0.33	2	2	5	25	比較例
44	GA	有	0.2	44	3.0	1.00	4	3	4	18	実施例
45	GA	有	0.2	45	3.0	1.67	2	3	3	8	比較例
46	GA	有	0.2	46	3.0	3.33	2	2	3	7	比較例
47	GA	有	0.2	47	3.0	0.67	3	1	5	30	比較例
48	GA	有	0.2	48	3.0	0.67	4	3	5	19	実施例
49	GA	有	0.2	49	3.0	0.67	4	4	5	15	実施例
50	GA	有	0.2	50	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
51	GA	有	0.2	51	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
52	GA	有	0.2	52	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
53	GA	有	0.2	53	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
54	GA	有	0.2	54	3.0	0.67	1	2	5	13	比較例
55	GA	有	0.2	55	3.0	0.67	2	2	5	13	比較例
56	GA	無	-	6	3.0	0.67	4	4	5	13	実施例
57	GA	有	0.1	6	3.0	0.67	4	5	5	13	実施例
58	GA	有	0.5	6	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
59	GA	有	1	6	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
60	ZL	有	0.2	6	3.0	0.67	5	5	5	13	実施例
61	GI	有	0.2	6	3.0	0.67	3	4	5	13	実施例
62	EG	有	0.2	6	3.0	0.67	4	4	5	13	実施例
63	CR	有	0.2	6	3.0	0.67	2	1	5	13	比較例
64	GA	有	0.2	6	0.5	4.00	2	2	5	13	比較例
65	GA	有	0.2	43	1.0	1.00	3	3	5	11	実施例
66	GA	有	0.2	43	2.0	0.50	4	3	5	16	実施例
67	GA	有	0.2	43	3.0	0.33	2	2	5	21	比較例
68	GA	有	0.2	45	5.0	1.00	5	4	3	17	実施例
69	GA	有	0.2	45	7.0	0.71	5	4	3	18	実施例
70	GA	有	0.2	46	10.0	1.00	5	5	3	19	実施例
71	GA	有	0.2	46	15.0	0.67	5	5	2	22	比較例
72	ZA1	有	0.2	6	3.0	0.00	5	5	4	13	実施例
73	ZA2	有	0.2	6	3.0	0.00	5	5	4	14	実施例

[0072] 3. 結果と考察

表1～4に示される結果から以下のことが分かる。

[0073] No. 1及び2は、塗膜に50ml/100gの吸油量を有する吸油性顔料が含まれるものの、その含有量が5体積%未満であったため、塗膜形成時に吸油性顔料へと樹脂等が十分に吸収されず、塗膜の表面が平滑化した。その結果、塗膜と電着塗装膜との間に十分な密着性が得られず、SDT後耐食性に劣る結果となった。

- [0074] No. 23については、塗膜に含まれるSi4が、吸油量50ml/100g未満の非吸油性顔料であり、塗膜形成時に非吸油性顔料へと樹脂等が吸収されず、塗膜の表面が平滑化した。その結果、塗膜と電着塗装膜との間に十分な密着性が得られず、SDT後耐食性に劣る結果となった。
- [0075] No. 25及び26については、塗膜に含まれるPA、PMが、吸油量50ml/100g未満の非吸油性顔料であり、塗膜形成時に非吸油性顔料へと樹脂等が吸収されず、塗膜の表面が平滑化した。その結果、SDT時に多量のブリスターが発生し、SDT後耐食性にも劣る結果となった。
- [0076] No. 28については、塗膜を構成するバインダー樹脂がエポキシ樹脂を含んでいなかったため、塗膜と電着塗装膜との密着性が悪かった。その結果、SDT時に多量のブリスターが発生し、SDT後耐食性にも劣る結果となった。
- [0077] No. 29及び30については、塗膜を構成するバインダー樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合が小さ過ぎたため、塗膜と電着塗装膜との密着性が悪かった。その結果、SDT時に多量のブリスターが発生し、SDT後の耐食性にも劣る結果となった。
- [0078] No. 43については、吸油性顔料の粒径が塗膜の膜厚の0.33倍(1/3)と半分未満であったことから、塗膜形成時に吸油性顔料へと樹脂等が十分に吸収されず、塗膜の表面が平滑化した。その結果、塗膜と電着塗装膜との間に十分な密着性が得られず、SDT時に多量のブリスターが発生し、SDT後の耐食性にも劣る結果となった。
- [0079] No. 45及び46については、吸油性顔料の粒径が塗膜の膜厚の1.67倍及び3.33倍と等倍超であったことから、塗膜から吸油性顔料が脱落し易い状態にあった。また、吸油性顔料が塗膜中の樹脂を過剰に吸い取ったことで、樹脂の厚みが過剰に薄くなった。その結果、SDT時に多量のブリスターが発生した。また、No. 46については、スポット溶接時に電極の先端が吸油性顔料に接触してしまい、導電顔料への導通を阻害して、スポット溶接性が低下した。

- [0080] No. 47については、No. 1と同様に、塗膜に含まれる吸油性顔料の体積%が5%未満であったため、SDT後耐食性が大きく劣る結果となった。
- [0081] No. 54及び55については、No. 28と同様に、塗膜を構成するバインダー樹脂がエポキシ樹脂を含んでいなかったため、塗膜と電着塗装膜との密着性が悪かった。その結果、SDT時に多量のブリストアが発生し、SDT後耐食性にも劣る結果となった。
- [0082] No. 63については、Znめっき層を有しない鋼板を用いたため、SDT時に多量のブリストアが発生したほか、SDT後の耐食性に大きく劣る結果となった。
- [0083] No. 64については、塗膜の膜厚が1.0 μ m未満であったため、塗膜から吸油性顔料が脱落し易い状態にあった。また、塗膜が薄過ぎたため、十分な耐食性が確保され難かった。その結果、SDT時に多量のブリストアが発生し、SDT後の耐食性にも劣る結果となった。
- [0084] No. 67については、No. 43と同様に、吸油性顔料の粒径が塗膜の膜厚の0.33倍(1/3)と半分未満であったことから、塗膜形成時に吸油性顔料へと樹脂等が十分に吸収されず、塗膜の表面が平滑化した。その結果、塗膜と電着塗装膜との間に十分な密着性が得られず、SDT時に多量のブリストアが発生した。
- [0085] No. 71については、塗膜の膜厚が15.0 μ mと厚過ぎたため、スポット溶接性に劣る結果となった。
- [0086] これに対し、No. 3~22、24、27、31~42、44、48~53、56~62、65、66、68~70、72、及び、73については、(1)塗膜が、1.0 μ m以上10.0 μ m以下の平均膜厚を有し、(2)塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、(3)バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、(4)バインダー樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合が、25体積%以上であり、(5)吸油剤が、50ml/100g以上の吸油量を有し、(6)吸油剤が、平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を

有し、(7)塗膜が、吸油剤を5体積%以上含むことから、優れた溶接性を有するとともに、SDT時のブリストーも抑制でき、SDT後の耐食性にも優れたものとなった。

[0087] 尚、バインダー樹脂B1及びB2は溶剤系樹脂であり、バインダー樹脂B3～B5は水系樹脂である。上記の結果から明らかなように、本開示の技術は、溶剤系樹脂及び水系樹脂のいずれにも適用可能である。

[0088] 以上の結果から、以下の要件を満たす表面処理鋼板は、優れた溶接性及び耐食性を有し、電着塗装後の塗膜密着性にも優れるものといえる。

[0089] 表面処理鋼板であって、

Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、

前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、を有し、

前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、

前記塗膜が、1.0 μ m以上10.0 μ m以下の平均膜厚を有し、

前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、

前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、

前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、25体積%以上であり、

前記吸油剤が、50ml/100g以上の吸油量を有し、

前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、

前記塗膜が、前記吸油剤を5体積%以上含む、

表面処理鋼板。

[0090] 4. 塗料の乾燥条件についての検討

鋼板(上記のGA)に対して、上記と同様にして化成処理皮膜を形成したうえで、塗膜形成用の塗料(上記の塗料No.3又は6)を化成処理皮膜上にバーコートで塗布し、最高到達温度200℃となる条件でオーブンをを用いて乾燥させて、外層としての塗膜を形成した。このとき、塗料の乾燥条件を変更することで、乾燥条件が塗膜表面のラフネスに与える影響を確認した。

具体的には、乾燥時の昇温速度を5.0℃/s、10.0℃/s、25.0℃/s、50.0℃/s又は100.0℃/sに制御した。下記表5に、鋼板の種類、化成処理皮膜の膜厚、塗料の種類、塗膜の膜厚、塗料乾燥時の昇温速度、及び、吸油性顔料の粒子径と塗膜膜厚との比を示す。

[0091] 上記のようにして得られた表面処理鋼板について、上記と同様の性能評価を行った。結果を下記表5に示す。

[0092] [表5]

(表5)

	鋼板	化成処理皮膜		塗料No	塗膜膜厚	昇温速度	吸油性顔料粒径/塗膜膜厚比	ガラス	温塩水耐食性	溶接性	60°光沢値	備考
		有無	膜厚									
74	GA	有	0.2	3	3.0	5.0	0.67	3	3	5	23	参考例
75	GA	有	0.2	3	3.0	10.0	0.67	3	3	5	20	実施例
76	GA	有	0.2	3	3.0	25.0	0.67	4	3	5	19	実施例
77	GA	有	0.2	3	3.0	50.0	0.67	4	4	5	17	実施例
78	GA	有	0.2	3	3.0	100.0	0.67	3	3	4	14	実施例
79	GA	有	0.2	6	3.0	5.0	0.67	4	4	5	18	実施例
80	GA	有	0.2	6	3.0	10.0	0.67	4	5	5	15	実施例
81	GA	有	0.2	6	3.0	25.0	0.67	5	5	5	13	実施例
82	GA	有	0.2	6	3.0	50.0	0.67	5	5	5	12	実施例
83	GA	有	0.2	6	3.0	100.0	0.67	4	4	4	10	実施例

[0093] 表5に示される結果から明らかなように、塗料を乾燥させる際の昇温速度が高速であるほど、塗膜のラフネスが大きくなり、表面処理鋼板の60°光沢値が小さくなるのが分かる。以上の通り、塗膜の種類だけでなく、塗膜形成時の乾燥条件を制御することで、表面処理鋼板の60°光沢を一層低下させることができ、電着塗装後の塗膜密着性を一層向上させることができるといえる。

請求の範囲

- [請求項1] 表面処理鋼板であって、
Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、
前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、
を有し、
前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、
前記塗膜が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の平均膜厚を有し、
前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、
前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、
前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、25体積%以上であり、
前記吸油剤が、 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上の吸油量を有し、
前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、
前記塗膜が、前記吸油剤を5体積%以上含む、
表面処理鋼板。
- [請求項2] 前記表面処理鋼板が、1%以上20%以下の 60° 光沢を有する、
請求項1に記載の表面処理鋼板。
- [請求項3] 前記吸油剤が、シリカである、
請求項1又は2に記載の表面処理鋼板。
- [請求項4] 前記導電剤が、ドーパ型酸化物粒子、50質量%以上のSiを含有するSi合金、50質量%以上のSiを含有するSi化合物、又は、これらの複合体であり、
前記塗膜が、前記導電剤を5体積%以上30体積%以下含む、
請求項1～3のいずれか1項に記載の表面処理鋼板。
- [請求項5] 前記ドーパ型酸化物粒子が、ドーパ型酸化亜鉛粒子である、
請求項4に記載の表面処理鋼板。
- [請求項6] 前記Si合金又は前記Si化合物が、70質量%以上のSiを含有するフェロシリコンである、

請求項4又は5に記載の表面処理鋼板。

[請求項7]

前記塗膜が、前記吸油剤を10体積%以上含み、
前記表面処理鋼板が、1%以上15%以下の60°光沢を有する、
請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理鋼板。

[請求項8]

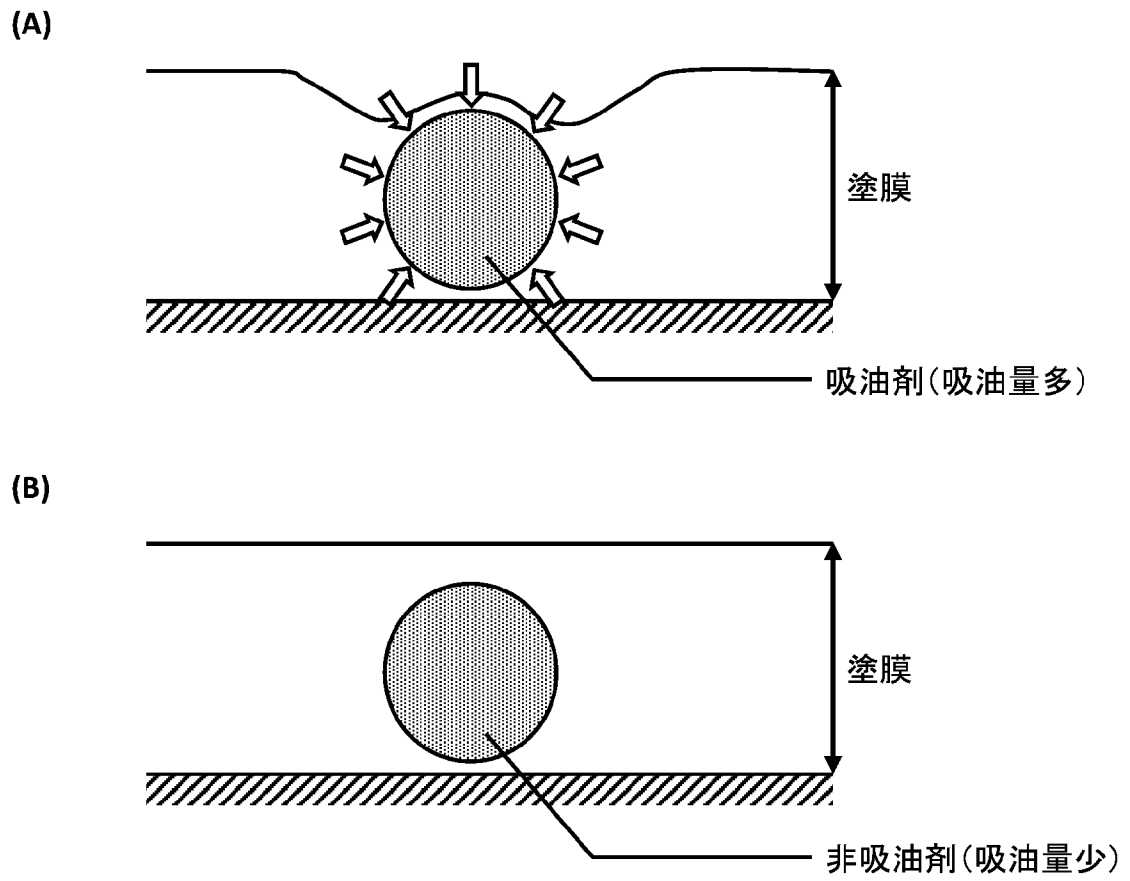
前記表面処理層が、前記塗膜と前記めっき鋼板との間の内層として、
無機系又は有機無機複合系の皮膜を有し、
前記皮膜が、0.1μm以上1.0μm以下の平均膜厚を有する、
請求項1～7のいずれか1項に記載の表面処理鋼板。

[請求項9]

表面処理鋼板であって、
Zn含有めっき層を有するめっき鋼板と、
前記めっき鋼板の少なくとも一方の主面に設けられた表面処理層と、
を有し、
前記表面処理層が、少なくとも、外層としての塗膜を有し、
前記塗膜が、1.0μm以上10.0μm以下の平均膜厚を有し、
前記塗膜が、バインダー樹脂と、吸油剤と、導電剤とを含み、
前記バインダー樹脂が、エポキシ樹脂を含み、
前記バインダー樹脂に占める前記エポキシ樹脂の割合が、25体積%以上であり、
前記吸油剤が、前記平均膜厚の半分以上等倍以下の粒径を有し、
前記塗膜が、前記吸油剤を5体積%以上含み、
前記表面処理鋼板が、1%以上20%以下の60°光沢を有する、
表面処理鋼板。

[圖1]

圖1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C23C 28/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/092</i> (2006.01)i FI: C23C28/00 A; C23C28/00 C; B32B15/092 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C28/00; B32B15/092		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-107654 A (NIPPON PAINT CO LTD) 08 April 2004 (2004-04-08) claims, paragraphs [0072]-[0084]	1, 3
Y		2, 3, 9
X	JP 2017-122186 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP) 13 July 2017 (2017-07-13) claims, paragraphs [0049]-[0053], [0066]-[0102]	1, 3
Y		2-9
Y	JP 2006-219731 A (KANSAI PAINT CO LTD) 24 August 2006 (2006-08-24) paragraphs [0076], [0086]-[0104]	2-9
Y	WO 2018/092244 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP) 24 May 2018 (2018-05-24) paragraphs [0035], [0079]-[0096], [0129]-[0163]	4-8
Y	JP 2004-183080 A (NIPPON STEEL CORP) 02 July 2004 (2004-07-02) paragraphs [0025]-[0029], [0060]-[0077]	6-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 June 2023		Date of mailing of the international search report 20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/013368

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-107654	A	08 April 2004	(Family: none)	
JP	2017-122186	A	13 July 2017	(Family: none)	
JP	2006-219731	A	24 August 2006	(Family: none)	
WO	2018/092244	A1	24 May 2018	US 2019/0330478	A1
				paragraphs [0075], [0124]-[0143], [0181]-[0280]	
				JP 6123969	B1
				EP 3543374	A1
				KR 10-2019-0082862	A
				CN 110073034	A
				BR 112019009769	A
				MX 2019005820	A
JP	2004-183080	A	02 July 2004	US 2005/0244660	A1
				paragraphs [0080]-[0086], [0180]-[0368]	
				WO 2003/095195	A1
				CN 1668460	A
				KR 2003/095195	B1
				AU 2003234918	A1
JP	2010-514886	A	06 May 2010	US 2010/0021726	A1
				paragraphs [0060]-[0112]	
				WO 2008/078956	A1
				EP 2104703	A1
				KR 10-2009-0020843	A
				TW 200837163	A
				ES 2425415	T

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 28/00(2006.01)i; B32B 15/092(2006.01)i FI: C23C28/00 A; C23C28/00 C; B32B15/092		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C28/00; B32B15/092 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-107654 A (日本ペイント株式会社) 08.04.2004 (2004 - 04 - 08) 特許請求の範囲, 段落[0072]-[0084]	1, 3
Y		2, 3, 9
X	JP 2017-122186 A (新日鐵住金株式会社) 13.07.2017 (2017 - 07 - 13) 特許請求の範囲, 段落[0049]-[0053], [0066]-[0102]	1, 3
Y		2-9
Y	JP 2006-219731 A (関西ペイント株式会社) 24.08.2006 (2006 - 08 - 24) 段落[0076], [0086]-[0104]	2-9
Y	WO 2018/092244 A1 (新日鐵住金株式会社) 24.05.2018 (2018 - 05 - 24) 段落[0035], [0079]-[0096], [0129]-[0163]	4-8
Y	JP 2004-183080 A (新日本製鐵株式会社) 02.07.2004 (2004 - 07 - 02) 段落[0025]-[0029], [0060]-[0077]	6-8
A	JP 2010-514886 A (ポスコ) 06.05.2010 (2010 - 05 - 06) 段落[0058]-[0078]	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.06.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 萩原 周治 4E 9835 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013368

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-107654 A	08.04.2004	(ファミリーなし)	
JP 2017-122186 A	13.07.2017	(ファミリーなし)	
JP 2006-219731 A	24.08.2006	(ファミリーなし)	
WO 2018/092244 A1	24.05.2018	US 2019/0330478 A1 [0075], [0124]-[0143], [0181]-[0280] JP 6123969 B1 EP 3543374 A1 KR 10-2019-0082862 A CN 110073034 A BR 112019009769 A MX 2019005820 A	
JP 2004-183080 A	02.07.2004	US 2005/0244660 A1 [0080]-[0086], [0180]- [0368] WO 2003/095195 A1 CN 1668460 A KR 10-0619638 B1 AU 2003234918 A1	
JP 2010-514886 A	06.05.2010	US 2010/0021726 A1 [0060]-[0112] WO 2008/078956 A1 EP 2104703 A1 KR 10-2009-0020843 A TW 200837163 A ES 2425415 T	