

(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
2010 年 11 月 25 日(25.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/134627 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/34 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058852
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 19 日(19.05.2010)
- (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 2009-123274 2009 年 5 月 21 日(21.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東新 邦彦 (TOSHIN, Kunihiko) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 植田 浩平 (UEDA, Kohei) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 飛澤 克紀 (TOBISAWA, Katsunori) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MULTILAYER-COATED METAL SHEET

(54) 発明の名称: 多層被覆金属板の製造方法

(57) Abstract: Provided is a process for producing a multilayer-coated metal sheet having no coating defects and having high adhesion. The process for producing a multilayer-coated metal sheet comprises the step of simultaneous multilayer coating in which an upper-layer coating material and an underlayer coating material each in a wet state are simultaneously applied to at least one surface of a metal sheet by curtain coating and the superposed wet upper-layer coating film and underlayer coating film are simultaneously dried. The process is characterized in that the upper-layer coating material and the underlayer coating material have respective dynamic surface tensions and static surface tensions which all satisfy certain relationships.

(57) 要約: 本発明は、塗装欠陥がなく密着性の高い多層被覆金属板の製造方法を提供する。本発明による多層被覆金属板の製造方法は、金属板の少なくとも一方の面に、上層塗料および下層塗料をウェット状態で同時にカーテン塗布し、積層されたウェット状態の上層塗膜および下層塗膜を同時に乾燥させる多層同時塗布工程を含む多層被覆金属板の製造方法において、上層塗料と下層塗料の動的表面張力および静的表面張力が一定の関係を満たすことを特徴とする。



WO 2010/134627 A1

明 細 書

発明の名称 多層被覆金属板の製造方法

技術分野

0 0 0 1

本発明は、多層被覆金属板の製造方法に関し、金属板上に上層塗料と下層塗料をウェット状態で同時に塗布し、積層されたウェット状態の塗膜を同時に乾燥させる多層同時塗布工程において、混層による塗装欠陥やハジキ欠陥等が起こらずに塗装可能とする多層被覆金属板の製造方法に関する。

背景技術

0 0 0 2

近年、塗装金属板は、多様な用途に厳しい条件下で使用されており、防食性、意匠性、加工性、加工部耐食性、耐溶剤性、耐アルカリ性、導電性、湿潤密着性、耐傷つき性等多くの機能を高いレベルで同時に付与することが求められている。

0 0 0 3

その解決策のひとつとして、多層被覆による性能付与が行われている。

多層塗膜を作製する一般的な方法は、塗布と乾燥を繰り返す方法が挙げられる。しかし、塗膜の数だけ塗布と乾燥を繰り返す必要があり塗装ラインの設備費、製造時間等が課題である。多層塗膜を作製する場合、多層同時塗布方式（例えば、特許文献1）の場合は、塗膜の乾燥を一度で行うことができ、塗装ラインの設備費を低減できるとともに、省エネルギー化、ランニングタイムの短縮により生

産性を向上させることができる。多層同時塗布方法としては、スライドホッパー式カーテンコーターに代表されるような、平行な２個以上のスリット等から異なる塗料を積層するように吐出させることで塗布する方法を用いることができる。こうした技術は従来、多層構造である写真感光材料分野（例えば特許文献２）で利用されてきたが、近年製紙業界（例えば特許文献３）や金属業界（例えば特許文献７）でも適用されている。

０００４

多層同時塗布方式を利用する場合、最大の課題は、積層した塗料が硬化する前に上下塗料層の界面（概して平らであるべき）が乱れて、下層塗料が上層中に入り込んで上層の表面又はその近傍まで突き出してしまう現象である混層現象が発生し、塗装欠陥が生じることである。

０００５

特許文献２では、写真感光材料のカーテン塗布に関して、塗工液の動的表面張力と静的表面張力を規定する方法が挙げられている。

０００６

特許文献３～特許文献６では、多層同時塗布に関連して、上層塗料の動的表面張力と下層塗料の動的表面張力との差を制御することによって混層等の塗装欠陥を防止する方法が挙げられている。

０００７

特許文献７では、スライドビード方式又はスライドカーテン方式による複層の同時重層塗布に関連して、下層塗料の静的表面張力と上層塗料の動的表面張力の差を制御して塗布する方法が挙げられている。

０００８

特許文献８では、インクジェット記録シートの製造時の複数のイ

ンク吸収層塗布液の同時重層塗布に関連して、上層および下層塗料の静的表面張力と動的表面張力とを制御して塗布する方法が挙げられている。

0 0 0 9

また金属分野においても、特許文献 9、特許文献 10 に上層塗料と下層塗料の表面張力を制御して複数層を同時に塗布する方法や、特許文献 11 に上層と下層の界面に紫外線硬化樹脂のバリヤ層を作製することによって、多層同時塗布時の混層を防止する方法が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

0 0 1 0

- | | |
|----------|--------------------------|
| 特許文献 1 | 特公昭 4 9 - 2 4 1 3 3 |
| 特許文献 2 | 特開 2 0 0 1 - 2 5 2 6 1 2 |
| 特許文献 3 | 特開 2 0 0 3 - 7 1 3 7 3 |
| 特許文献 4 | 特開 2 0 0 8 - 1 6 2 1 5 5 |
| 特許文献 5 | 特開平 3 - 9 4 8 7 1 |
| 特許文献 6 | 特開 2 0 0 2 - 2 7 4 0 2 0 |
| 特許文献 7 | 特開 2 0 0 8 - 1 7 8 8 4 8 |
| 特許文献 8 | 特開 2 0 0 6 - 1 9 2 5 8 9 |
| 特許文献 9 | 特開平 6 - 1 9 0 3 3 5 |
| 特許文献 1 0 | 特開 2 0 0 8 - 2 5 4 3 1 3 |
| 特許文献 1 1 | 特開 2 0 0 6 - 3 2 0 7 8 5 |

発明の概要

発明が解決しようとする課題

0 0 1 1

スライドホッパー式カーテンコーターを使用した多層同時塗布では、スライド面上で上下層が混層せず、カーテン落下しているときにはカーテンが安定して形成され、かつ金属板に塗布された後も上下層が混層しないことが必要である。

0 0 1 2

特許文献 2 に開示された技術では、スライド面上で混層したり、カーテンが形成できなかつたり、塗布後や乾燥中に上層と下層との混層による塗装欠陥が発生している。また、金属板上に塗布するとハジキ欠陥が発生しやすい点が課題であった。

0 0 1 3

特許文献 3 ～特許文献 6 に開示された技術では、混層による塗装欠陥が問題であった。また乾燥中にも混層が原因の塗装欠陥が発生し、金属板上に塗布するとハジキ欠陥が発生しやすい点が課題であった。

0 0 1 4

特許文献 7 は、カーテンコーターを用いた場合の多層でカーテン膜を安定に形成する方法については触れていない。そのため、特許文献 7 の規定ではカーテン膜が安定に形成できない場合がある。また、特許文献 7 に開示された技術では、スライド面上で混層したり、塗布後乾燥炉までの間や乾燥中に混層による塗装欠陥が起こることが課題であった。

0 0 1 5

特許文献 8 に開示された技術では、金属板に適用すると塗装欠陥の発生が問題であった。また、乾燥温度が高温であると、混層による塗装欠陥の発生が問題であった。

0 0 1 6

特許文献 9、特許文献 10 に開示された技術では、ハジキ欠陥の発生や上層と下層との混層による塗装欠陥の発生が問題であった。

0017

特許文献 11 に開示された技術では、紫外線硬化させるためには紫外線照射装置を導入する必要があることや紫外線は着色層や膜厚の厚い層は透過しづらく硬化が困難なこと、紫外線硬化した樹脂は硬く加工性が劣化するといった問題があった。

0018

そこで、本発明は、上記の従来技術の状況を鑑みてなされたものであり、スライドホッパー式カーテンコーターなどの同時多層塗布装置による塗布直後から高温加熱による乾燥後まで混層による塗装欠陥のない、簡易かつ安価に製造可能な多層被覆金属板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

0019

本発明の発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討したところ、例えばスライドホッパー式カーテンコーターを使用した多層同時塗布の場合で説明すると、塗液がスライド面上に吐出され表面が形成されてから塗液が被塗装物に塗布されるまでの 1 秒以下の時間では動的表面張力が支配的であり、被塗装物に塗布されてから乾燥されるまでの数分は静的表面張力が支配的であることがわかった。具体的には、下層塗料と上層塗料の動的表面張力を制御することにより塗布直後の混層による塗装欠陥を抑制でき、下層塗料と上層塗料の静的表面張力を制御することで塗布後から乾燥に至るまでの混層による塗装欠陥を抑制できることを見出した。また、金属板と下層塗料とのぬれ性をよくすることが、塗布直後の混層による塗装欠陥

の抑制に有効であることを見出した。さらに塗膜乾燥時、塗料は温度上昇により表面張力が変化するが、60℃での静的表面張力を制御することにより混層による塗装欠陥を抑制できることがわかった。本発明の方法によれば、表面張力のみを制御しているため、形成した塗膜の性能への影響はほとんどないことが確認された。本願発明は、かかる知見を基に完成されたものであって、本発明がその要旨とするところは、以下の通りである。

0020

(1) 金属板の少なくとも一方の面に、上層塗料および下層塗料をウェット状態で同時にカーテン塗布し、積層されたウェット状態の上層塗膜および下層塗膜を同時に乾燥させる多層同時塗布工程を含む多層被覆金属板の製造方法において、前記上層塗料の20℃における動的表面張力を $\gamma_{D上}$ (mN/m)、前記下層塗料の20℃における動的表面張力を $\gamma_{D下}$ (mN/m)、前記上層塗料の20℃における静的表面張力を $\gamma_{S上}$ (mN/m)、前記下層塗料の20℃における静的表面張力を $\gamma_{S下}$ (mN/m)としたときに、次式(A1)～(A6)を満足させることを特徴とする、多層被覆金属板の製造方法。

$$30 \leq \gamma_{D上} \leq 60 \quad \dots (A1)$$

$$30 \leq \gamma_{D下} \leq 60 \quad \dots (A2)$$

$$20 \leq \gamma_{S上} \leq 50 \quad \dots (A3)$$

$$20 \leq \gamma_{S下} \leq 50 \quad \dots (A4)$$

$$\gamma_{D上} \leq \gamma_{D下} \quad \dots (A5)$$

$$\gamma_{S上} \leq \gamma_{S下} \quad \dots (A6)$$

0021

(2) (前記下層塗料の60℃における静的表面張力) > (前記上層塗料の60℃における静的表面張力)であることを特徴とする、

上記（１）に記載の多層被覆金属板の製造方法。

００２２

（３）前記下層塗料の２０℃における粘度を $\mu_{下}$ （ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）、前記上層塗料の２０℃における粘度を $\mu_{上}$ （ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）として、 $\mu_{下} \geq \mu_{上}$

であることを特徴とする、上記（１）または（２）に記載の多層被覆金属板の製造方法。

００２３

（４）前記上層塗料および前記下層塗料が水系塗料であることを特徴とする、上記（１）～（３）のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

００２４

（５）前記金属板と前記下層塗料との２０℃における接触角が５０度以下であることを特徴とする、上記（１）～（４）のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

００２５

（６）前記金属板がめっきされた金属板であり、前記金属板のめっきと多層同時塗布を連続して行うものであって、該めっき終了後３００秒以内に該多層同時塗布を行い、その後に乾燥する工程を含む上記（１）～（５）のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

００２６

（７）前記金属板の被塗装表面の粗さが、中心線平均粗さ R_a として $0.02 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする上記（１）～（６）のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

００２７

（８）前記 $\mu_{上}$ と $\mu_{下}$ が共に $5 \text{mPa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{mPa} \cdot \text{s}$

であることを特徴とする上記（１）～（７）のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

発明の効果

００２８

本発明によれば、塗布直後から高温加熱による乾燥後まで混層による塗装欠陥のない、容易かつ安価に製造可能な多層被覆金属板を得ることができる。めっき金属板に代表される表面処理金属板の連続塗装設備に本発明の方法を適用すれば、多層被覆を施した表面処理金属板を効率的に生産することが可能となる。

発明を実施するための形態

００２９

本発明は金属板の少なくとも一方の面に、上層塗膜と下層塗膜とをウェット状態で同時に被覆する多層同時塗布工程において、 20°C における上層塗料の動的表面張力を $\gamma_{D上}$ （ mN/m ）、 20°C における下層塗料の動的表面張力を $\gamma_{D下}$ （ mN/m ）、 20°C における上層塗料の静的表面張力を $\gamma_{S上}$ （ mN/m ）、 20°C における下層塗料の静的表面張力を $\gamma_{S下}$ （ mN/m ）としたときに、次式（Ａ１）～（Ａ６）を満足することを特徴とする。

$$30 \leq \gamma_{D上} \leq 60 \quad \dots (A1)$$

$$30 \leq \gamma_{D下} \leq 60 \quad \dots (A2)$$

$$20 \leq \gamma_{S上} \leq 50 \quad \dots (A3)$$

$$20 \leq \gamma_{S下} \leq 50 \quad \dots (A4)$$

$$\gamma_{D上} \leq \gamma_{D下} \quad \dots (A5)$$

$$\gamma_{S上} \leq \gamma_{S下} \quad \dots (A6)$$

００３０

塗料の20℃における動的表面張力が60 mN/m超または20℃における静的表面張力が50 mN/m超であると、金属板に塗布後、塗液の収縮が起こり下地を十分に隠蔽できず塗装欠陥が生じやすくなる。塗料の20℃における動的表面張力が30 mN/m未満または20℃における静的表面張力が20 mN/m未満であると、塗液に気泡が生じやすく塗装欠陥が起こりやすい。

0031

上層の塗料の動的表面張力が下層の塗料の動的表面張力よりも大きい場合又は上層の塗料の静的表面張力が下層の塗料の静的表面張力よりも大きい場合、混層による塗装欠陥が生じやすくなる。

0032

上層塗料および下層塗料ともに、20℃における動的表面張力が35 mN/m～55 mN/mであり、かつ20℃における静的表面張力が25 mN/m～45 mN/mであると、特に塗装欠陥が起こりにくくより好適である。

0033

さらに、下層塗料の60℃における静的表面張力が上層塗料の60℃における静的表面張力を超えることが好ましい。上層塗料の60℃における静的表面張力が下層塗料の60℃における静的表面張力と等しいかそれより大の場合、乾燥中に混層による塗装欠陥が生じやすい。

0034

本発明に関わる動的表面張力とは、カーテン塗布される塗液の表面が形成されてから塗液が被塗装物に塗布されるまでの1秒以下の時間における塗液の動的表面張力のことであり、具体的には、塗布される各層の塗料の20℃における動的表面張力として定義される。本発明に関わる動的表面張力の測定方法としては、公知の方法に

より測定することができ、例えばメニスカス法、滴下法、最大泡圧法、カーテンコーター法等が挙げられるが、本発明の実施例では最大泡圧法を用いて測定し、最小泡圧から最大泡圧になるまでの時間が100ms時の値を動的表面張力値とした。

0035

本発明に関わる静的表面張力とは、カーテン塗布により塗液が被塗装物に塗布されてから乾燥されるまでの間の塗液の静的表面張力のことであり、具体的には、各層の塗料の20℃における静的表面張力として定義される。本発明に関わる静的表面張力の測定方法としては、公知の方法により測定することができ、例えば白金プレート法、白金リング法、ペンダントドロップ法等が挙げられるが、本発明では、白金リング法を用いて測定した。

0036

本発明で用いる塗料は、表面張力が調整しやすいため水系塗料（必要な成分を水に溶解または分散させた液体塗料）が好ましい。水系塗料は、公知の水系ディスパジョン塗料、水系エマルジョン塗料、水溶性塗料であればよく、具体的には、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、オレフィン樹脂系、アクリル樹脂系等の塗料を1種もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。本発明における塗料としては、市販されているものを用いることができる。例えば、ポリエステル樹脂系では、東洋紡績社製の「バイロナール（登録商標）シリーズ」等を用いることができる。エポキシ樹脂系としては、ジャパンエポキシレジン社製の「jER（登録商標）」等を用いることができる。ウレタン樹脂系としては、三井化学ポリウレタン社製の「タケラック（登録商標）シリーズ」等を用いることができる。オレフィン樹脂系としては、東邦化学工業社製の「ハイテック（登録商標）シリーズ」等を用いることができる。

できる。アクリル樹脂系としては、日本触媒社製のアクリル樹脂「アクリセット（登録商標）シリーズ」等を用いることができる。

0037

水系塗料は防錆剤を含むとより優れた耐食性を得ることができ好適である。無機防錆剤としては、一般に公知のものが使用でき、例えばシリカ粒子、リン酸化合物、バナジウム化合物、ニオブ化合物、ジルコニウム化合物、酸化物微粒子（例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモン等）、リン酸塩（例えば、リン酸亜鉛、リン酸二水素アルミニウム、亜リン酸亜鉛等）、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩（リンモリブデン酸アルミニウム等）、バナジン酸塩等が挙げられる。有機防錆剤としては、有機リン酸およびその塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩）、有機インヒビター（例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩等）、有機化合物（ポリエチレングリコール）等が挙げられる。また、これらのうち1種または2種以上を混合して用いてもよい。シリカ微粒子は、湿式シリカ、乾式シリカのいずれを用いても構わない。リン酸化合物としては、例えばリン酸、第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩、トリポリリン酸、トリポリリン酸塩などの縮合リン酸塩、亜リン酸、亜リン酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸塩等が挙げられる。また、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることもできる。バナジウム化合物としては、バナジウムの酸化物、水酸化物、硫化物、硫酸物、炭酸物、ハロゲン化物、窒化物、フッ化物、炭化物、シアン化物（チオシアン化物）およびこれらの塩などが挙げられる。また、これらのうち1種または2種以上を混合して用いてもよい。

0038

塗料の表面張力の調整には、界面活性剤（消泡剤やレベリング剤も含む）を利用することが好ましい。界面活性剤は公知のものであればよく、市販されているものとしては、BYK社のBYK-333、BYK-307等、花王社のエルマゲン等、エアープロダクツ社のサーフィノール等、ネオス社のフタージェント等が知られるが、その他にも多数あり、塗料に応じて適宜添加する。また、希釈（溶媒である水の量の変更）や水以外のお溶媒を混合するなど、界面活性剤の添加以外の調整方法であってもかまわない。

0039

上層塗料および下層塗料の20℃での粘度は、特に5 mPa・s～10000 mPa・sであると塗布作業性に優れ好適である。5 mPa・s未満であると塗布後から乾燥までの間にたれなどの塗装欠陥が生じやすく、10000 mPa・s超であると塗布後のレベリング性が悪く、塗装欠陥が生じやすい。上層塗料の粘度よりも下層塗料の粘度が高い方がより好ましい。粘度が高いことにより下層塗料層の動きが抑制されて、上層塗料層との界面の乱れが軽減され、混層に起因する塗装欠陥の防止に有効なためである。上層塗料および下層塗料の20℃でのより好ましい粘度は5～5000 mPa・sであり、最も好ましくは5～1000 mPa・sである。

0040

多層同時塗布とは、スライドホッパー法のカーテンコーター等を用いて、複数層の塗料を積層させた状態で基材に同時にカーテン塗布し、その後同時に乾燥焼付けさせる方法である。

0041

本発明に基材として使用する金属板は、一般に公知の金属材料を用いることができる。金属材料は合金材料であってもよい。例えば

、鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、チタン板等が挙げられる。金属板は表面処理金属板であってもよく、例えば、これらの材料の表面にはめっきが施されていてもよい。めっきした金属板であると耐食性が良いため、より好適である。めっきの種類としては、亜鉛めっき、アルミニウムめっき、銅めっき、ニッケルめっき等が挙げられ、これらの合金めっきであってもよい。例えば、めっき鋼板としては、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、溶融合金化亜鉛めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金化めっき鋼板等、一般に公知の鋼板及びめっき鋼板を適用できる。金属板の表面には、一般に公知の化成処理を施すと、金属板と塗膜層との密着性が向上するため、より好適である。化成処理は、りん酸亜鉛系化成処理、塗布クロメート処理、電解クロム酸処理、反応クロメート処理、クロメートフリー系化成処理等を使用することができる。クロメートフリー系化成処理としては、シランカップリング剤、ジルコニウム化合物、チタニウム化合物、タンニン又はタンニン酸、樹脂、シリカ等を含む水溶液で処理するもの等が知られており、特開昭53-9238号公報、特開平9-241576号公報、特開平2001-89868号公報、特開平2001-316845号公報、特開2002-60959号公報、特開2002-38280号公報、特開2002-266081号公報、特開2003-353464号公報等に記載されている公知の技術を使用しても良い。これらの化成処理には、市販の化成処理剤、例えば、日本パーカライジング社製のクロメートフリー化成処理剤「CT-E300N」、日本ペイント社製の3価クロム系化成処理剤「サーフコートNRC1000」等を使用することができる。

0042

本発明の方法により多層被覆金属板をめっきした金属板を原板として製造する場合は、めっき工程に続いて塗装工程を行う連続めっきラインで製造すると生産性が向上し、より好適である。連続めっきラインは連続電気めっきラインと連続溶融めっきラインが一般的である。

0043

連続電気めっきラインでは、ライン内の電気めっきセルの後に多層同時塗布設備を有するラインにて製造することによって、下層塗膜の焼付工程が省略でき、塗装ラインの生産性が向上し、製造コストも削減できる。また、めっき直後であれば酸化皮膜等によって金属板表面のぬれ性が悪くなることなく、塗装欠陥が起こりづらい。特にめっき後300秒以内に塗布できる位置に塗装装置を設けると好適である。

0044

連続溶融めっきラインでは、ライン内の溶融ポットの後に多層同時塗布設備を有するラインにて製造することによって、下層塗膜の焼付工程が省略でき、塗装ラインの生産性が向上し、製造コストも削減できる。また、めっき直後であれば酸化皮膜等によって金属板表面のぬれ性が悪くなることなく、塗装欠陥が起こりづらい。特にめっきした後300秒以内に塗布できる位置に塗装装置を設けると好適である。

0045

金属板と下層塗料との20℃での接触角が50度以下であることが好ましい。接触角は、必要な場合、例えば、下層塗料に添加剤（界面活性剤など）を添加し表面張力を小さくすることで50度以下とすることができる。特に金属板がめっき金属板の場合は、めっきした後300秒以内に塗布することによって金属板表面の酸化皮膜

形成を抑制でき接触角を小さくすることができる。また、金属板表面の粗度を大きくすると接触角を小さくすることができる。金属板と下層塗料との接触角が50度超であるとぬれ性が悪くハジキ欠陥（塗膜にへこみが生じて金属板表面を露出させる欠陥）が生じたり、密着性不良が起こったりする。接触角が40度以下であると特に密着性に優れ好適である。

0046

使用する塗料中の樹脂の硬化方法は、熱風オーブン、直下型オーブン、近赤外線オーブン、誘導加熱型オーブン等の一般に公知の乾燥焼付け方法を用いることができる。

0047

被塗物の加熱温度は50～250℃、好ましくは70～220℃である。加熱温度が50℃未満では、水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られない。一方、250℃を超えると樹脂の熱分解が生じて、形成した塗膜の性能劣化が起こったり、黄変等外観が悪くなる。塗布後に熱乾燥させる場合の乾燥時間は1秒～5分が好ましい。

0048

塗布する膜厚は、ウェット膜厚で1.0μm～400.0μmが好ましい。1.0μm未満であると、混層を制御することが困難となり、混層による塗装欠陥が起こる。また400.0μmより厚くなる場合、ワキなどの塗装欠陥が発生する。

0049

金属板の被塗装表面の粗さは、中心線平均粗さRaとして0.02μm以上であることが好ましい。RaはJIS B 0601に準拠し、カットオフ値0.8mmとして測定する。Raが0.02μm未満であるとハジキ欠陥が起こりやすくなる。Raが0.1

μm 以上であるとアンカー効果により密着性が向上するためより好適である。金属板表面の R_a は実質 $2.0\mu\text{m}$ より大きくすることは困難であり、これが実質的な上限値となる。

0050

3層を多層同時塗布する場合、前述の本発明の要旨の(1)、(2)、(3)、(8)の要件である、上層及び下層塗膜の塗料の 20°C における動的表面張力及び静的表面張力の関係、 60°C における静的表面張力の関係、 20°C における粘度の関係が、隣接する2層について成り立つ。例えば、金属板上に塗布して積層された塗膜層を金属板のすぐ上から第1層、第2層、第3層とすると、第1層と第2層の塗料間及び第2層と第3層の塗料間で、それぞれ上記(1)、(2)、(3)、(8)の要件が成り立つ。また、金属板と第1層との間で、前述の本発明の要旨の(5)の要件である、金属板とそれに接する塗料との 20°C における接触角の関係が成り立つ。これらは4層以上の多層同時塗布の場合も同様である。

実施例

0051

以下に実施例の詳細について記載する。本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

0052

1. 試験板の作製

電気亜鉛めっき鋼板の試験片(板厚 0.8mm)は、冷延鋼板を $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ に切断した後、電気めっきして作製した。めっきの条件は、めっき浴の組成を $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300g/l 、 NaSO_4 50g/l 、 H_2SO_4 25g/l とし、浴温 50°C 、 pH 1.2 、めっき時間は 30 秒、めっき電流密度は 15A/d

m^2 、めっき付着量は 15 g/m^2 とした。めっき後、試験片を水冷で常温まで冷却した。冷却後の試験片にスライドホッパー式カーテンコーターにて塗液を多層同時塗布し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて最高到達板温が 200°C となる条件で乾燥させた。電気亜鉛めっき鋼板の試験片表面の中心線平均粗さ R_a は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

0053

熔融亜鉛めっき鋼板の試験片（板厚 0.8 mm ）は、冷延鋼板を $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ に切断した後、レスカ社のバッチ式の熔融亜鉛めっき試験装置でめっきして作製した。めっきの条件は、浴温 500°C 、浴中 Al 濃度を 0.10% とし、浸漬時間を 5 s の範囲とした。エアワイピングで目付け量を調整し、めっき付着量は 40 g/m^2 とした。めっき後、試験片を N_2 ガスで常温まで冷却した。冷却後の試験片にスライドホッパー式カーテンコーターにて塗液を多層同時塗布し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて最高到達板温が 200°C となる条件で乾燥させた。熔融亜鉛めっき鋼板の試験片表面の中心線平均粗さ R_a は $0.5 \mu\text{m}$ であった。

0054

$10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ に切断した、粗度 R_a が 0.1 、 1.0 、 $2.0 \mu\text{m}$ の冷延鋼板、および粗度 R_a が 0.01 、 0.02 、 $0.05 \mu\text{m}$ のステンレス鋼板（ SUS430 ）の試験片に、スライドホッパー式カーテンコーターにて塗液を多層同時塗布し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて最高到達板温が 200°C となる条件で乾燥させた。

0055

電子顕微鏡観察写真より各試験片の塗膜乾燥時の膜厚を求め、固形分濃度より塗液のウェット膜厚 $T (\mu\text{m})$ を求めた。また、めっ

きした試験片の場合は、めっき後試験片が常温になった時点から塗液が金属板上に塗布される時点までの時間を t 秒とし、この時間を変化させた。

0 0 5 6

2. 下層塗料

塗料 A :

住化バイエルウレタン株式会社製のポリウレタン塗料「バイヒドロール PR 1 3 5」に、防錆剤として日本アエロジル社製のシリカ「AEROSIL (登録商標) 2 0 0」(平均粒径: 約 1 2 nm) を樹脂固形分 1 0 0 質量に対する質量部で 5 添加し作製した。

0 0 5 7

塗料 B :

東洋紡績社製ポリエステル塗料「バイロナール MD - 1 4 0 0」に、防錆剤として日本アエロジル社製のシリカ「AEROSIL (登録商標) 2 0 0」(平均粒径: 約 1 2 nm) を樹脂固形分 1 0 0 質量に対する質量部で 5 添加し作製した。

0 0 5 8

3. 上層塗料

塗料 C :

住化バイエルウレタン株式会社製のポリウレタン塗料「バイヒドロール PR 1 3 5」に、大日精化工業株式会社製カーボンブラック「AF ブラック」を樹脂固形分 1 0 0 質量に対する質量部で 5 添加し作製した。

0 0 5 9

塗料 D :

東邦化学工業株式会社製のポリオレフィン塗料「ハイテック AR - 2 3 0 0」に、大日精化工業株式会社製カーボンブラック「AF

ブラック」を樹脂固形分 100 質量に対する質量部で 5 添加し作製した。

0060

4. 塗料の調整

上下層の塗料 A～D に B Y K - 3 3 3 (B Y K 社製)、エルマゲン 108 (花王社製) および増粘剤 B Y K - 4 2 5 (B Y K 社製) を添加し、表面張力および粘度を変化させ、表 1 に記載の下層塗料 - 1 ～ - 23、上層塗料 - 1 ～ - 19 を作製した。添加剤の質量部は、塗料 A～D を 100 質量としたときの質量部である。20℃ および 60℃ における静的表面張力は、B Y K 社製ダイノメーター (白金リング引き上げ法) によって測定した。20℃ における動的表面張力は、協和界面科学社製 B P - D 5 (最大泡圧法) によって測定し、最小泡圧から最大泡圧になるまでの時間は 100 ms とした。20℃ における粘度は、B 型粘度計 (東京計器社製) にて測定した。試験片と下層塗料との接触角は、D M 1 0 0 (協和界面科学社製) を用いて試験片上に下層塗料を滴下して測定した。めっきした試験片の場合は、めっき処理した後、60 秒後に D M 1 0 0 (協和界面科学社製) を用いてめっき表面に下層塗料を滴下し、めっき表面と下層塗料との接触角を測定した。金属板の表面粗度の測定には、触針式粗度計 (ミットヨ製、サーフテスト S V - 3 1 0 0 S 4) を用いた。中心線平均粗さは J I S B 0 6 0 1 に準拠し、カットオフ値 0.8 mm として求めた。

0061

作製した試験板を表 2 および表 3 にまとめた。金属板の略称を、電気亜鉛めっき鋼板は「E G」、熔融亜鉛めっき鋼板は「G I」、冷延鋼板は「冷延」、ステンレス鋼板は「S U S」とした。

0062

表 1

塗料No.	塗料種	BYK-333 (質量部)	エマル ゲン108 (質量部)	BYK-425 (質量部)	動的表面 張力 (20℃) (mN/m)	静的表面 張力 (20℃) (mN/m)	静的表面 張力 (60℃) (mN/m)	粘度 (mPa·s)
下層塗料-1	塗料A	0.8	1	0.3	28	23	21	50
下層塗料-2	塗料B	0.5	0.8	0.3	30	25	22	50
下層塗料-3	塗料B	0.4	0.8	0.3	32	27	24	50
下層塗料-4	塗料B	0.3	0.7	0.3	35	30	26	50
下層塗料-5	塗料B	0.3	0.6	0.3	40	35	30	50
下層塗料-6	塗料A	0.3	0.5	0.3	45	38	33	50
下層塗料-7	塗料A	0.2	0.5	0.3	50	40	35	50
下層塗料-8	塗料A	0.1	0.4	0.3	55	41	35	50
下層塗料-9	塗料A	0.1	0.3	0.3	57	42	35	50
下層塗料-10	塗料A	0.1	0.2	0.3	60	44	36	50
下層塗料-11	塗料A	0.1	0.1	0.3	62	45	36	50
下層塗料-12	塗料A	1	0.6	0.3	35	18	13	50
下層塗料-13	塗料A	0.8	0.6	0.3	35	20	16	50
下層塗料-14	塗料A	0.25	0.3	0.3	50	45	42	50
下層塗料-15	塗料A	0.05	0.3	0.3	52	50	43	50
下層塗料-16	塗料A	0.05	0.1	0.3	55	52	44	50
下層塗料-17	塗料A	0.3	0.5	0.3	45	38	33	3
下層塗料-18	塗料A	0.3	0.5	0.1	45	38	33	5
下層塗料-19	塗料A	0.3	0.5	0.5	45	38	33	200
下層塗料-20	塗料A	0.3	0.5	1.0	45	38	33	1000
下層塗料-21	塗料A	0.3	0.5	1.5	45	38	33	5000
下層塗料-22	塗料A	0.3	0.5	2	45	38	33	10000
下層塗料-23	塗料A	0.3	0.5	5	45	38	33	12000
上層塗料-1	塗料C	0.8	1	0.3	28	23	21	50
上層塗料-2	塗料C	0.5	0.8	0.3	30	25	22	50
上層塗料-3	塗料C	0.1	0.1	0.3	35	30	24	50
上層塗料-4	塗料D	0.3	0.7	0.3	40	35	26	50
上層塗料-5	塗料D	0.2	0.5	0.3	50	40	30	50
上層塗料-6	塗料D	0.1	0.4	0.3	55	41	33	50
上層塗料-7	塗料D	0.1	0.2	0.3	60	44	35	50
上層塗料-8	塗料D	0.1	0.1	0.3	62	45	35	50
上層塗料-9	塗料D	1	0.6	0.3	35	18	13	50
上層塗料-10	塗料D	0.8	0.6	0.3	35	20	16	50
上層塗料-11	塗料D	0.25	0.3	0.3	50	45	42	50
上層塗料-12	塗料D	0.05	0.3	0.3	52	50	43	50
上層塗料-13	塗料D	0.05	0.1	0.3	55	52	44	50
上層塗料-14	塗料D	0.3	0.7	0.3	40	35	26	3
上層塗料-15	塗料D	0.3	0.7	0.1	40	35	26	5
上層塗料-16	塗料D	0.3	0.7	0.5	40	35	26	200
上層塗料-17	塗料D	0.3	0.7	1.5	40	35	26	5000
上層塗料-18	塗料D	0.3	0.7	2	40	35	26	10000
上層塗料-19	塗料D	0.3	0.7	5	40	35	26	12000

0 0 6 3

表 2

番号	金属板	Ra (μm)	t (秒)	T (μm)	下層塗料		上層塗料
					塗料No.	接触角 (度)	塗料No.
本発明例-1	EG	0.3	120	5	下層塗料-3	35	上層塗料-2
本発明例-2	EG	0.3	120	5	下層塗料-4	35	上層塗料-3
本発明例-3	EG	0.3	120	5	下層塗料-5	35	上層塗料-2
本発明例-4	EG	0.3	120	5	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-5	EG	0.3	120	5	下層塗料-7	38	上層塗料-2
本発明例-6	EG	0.3	120	5	下層塗料-8	38	上層塗料-3
本発明例-7	EG	0.3	120	5	下層塗料-9	38	上層塗料-2
本発明例-8	EG	0.3	120	5	下層塗料-10	38	上層塗料-3
本発明例-9	EG	0.3	120	5	下層塗料-13	35	上層塗料-2
本発明例-10	EG	0.3	120	5	下層塗料-14	38	上層塗料-3
本発明例-11	EG	0.3	120	5	下層塗料-15	38	上層塗料-2
本発明例-12	EG	0.3	120	5	下層塗料-18	38	上層塗料-3
本発明例-13	EG	0.3	120	5	下層塗料-19	38	上層塗料-2
本発明例-14	GI	0.5	120	5	下層塗料-20	32	上層塗料-3
本発明例-15	GI	0.5	120	5	下層塗料-21	32	上層塗料-2
本発明例-16	GI	0.5	120	5	下層塗料-22	32	上層塗料-3
本発明例-17	GI	0.5	120	5	下層塗料-15	35	上層塗料-12
本発明例-18	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-4
本発明例-19	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-5
本発明例-20	GI	0.5	120	5	下層塗料-10	35	上層塗料-7
本発明例-21	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-10
本発明例-22	GI	0.5	120	5	下層塗料-15	35	上層塗料-11
本発明例-23	GI	0.5	120	5	下層塗料-15	35	上層塗料-4
本発明例-24	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-15
本発明例-25	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-16
本発明例-26	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-17
本発明例-27	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-18
本発明例-28	EG	0.3	30	5	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-29	EG	0.3	60	5	下層塗料-6	38	上層塗料-3

0 0 6 4

表 3

番号	金属板	Ra (μm)	t (秒)	T (μm)	下層塗料		上層塗料
					塗料No.	接触角 (度)	塗料No.
本発明例-30	EG	0.3	300	5	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-31	EG	0.3	120	1	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-32	EG	0.3	120	2	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-33	EG	0.3	120	50	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-34	EG	0.3	120	200	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-35	EG	0.3	120	400	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-36	SUS	0.02	120	5	下層塗料-6	50	上層塗料-3
本発明例-37	SUS	0.05	120	5	下層塗料-6	43	上層塗料-3
本発明例-38	冷延	0.1	120	5	下層塗料-6	40	上層塗料-3
本発明例-39	冷延	1.0	120	5	下層塗料-6	35	上層塗料-3
本発明例-40	冷延	2.0	120	5	下層塗料-6	30	上層塗料-3
本発明例-41	EG	0.3	350	5	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-42	EG	0.3	120	0.5	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-43	EG	0.3	120	420	下層塗料-6	38	上層塗料-3
本発明例-44	SUS	0.01	120	5	下層塗料-6	52	上層塗料-3
本発明例-45	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-14
本発明例-46	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-19
本発明例-47	EG	0.3	120	5	下層塗料-17	38	上層塗料-2
本発明例-48	GI	0.5	120	5	下層塗料-23	32	上層塗料-2
比較例-1	EG	0.3	120	5	下層塗料-1	35	上層塗料-2
比較例-2	EG	0.3	120	5	下層塗料-11	38	上層塗料-2
比較例-3	EG	0.3	120	5	下層塗料-12	35	上層塗料-3
比較例-4	EG	0.3	120	5	下層塗料-16	38	上層塗料-3
比較例-5	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-1
比較例-6	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-8
比較例-7	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-9
比較例-8	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-13
比較例-9	EG	0.3	120	5	下層塗料-6	38	上層塗料-20
比較例-10	GI	0.5	120	5	下層塗料-7	35	上層塗料-21

0 0 6 5

このようにして作製した試験板について、以下の評価試験を実施した。

0 0 6 6

1. 密着性試験

素地（金属板表面）に達するように、塗装面に1mm四方の基盤

目を100個描き、セロテープ（登録商標）で剥離する。結果を次の規準により評価した。

◎：残存碁盤目数100

○：残存碁盤目数95以上100未満

△：残存碁盤目数80以上95未満

×：残存碁盤目数80未満

0067

2. 混層による塗装欠陥評価

目視観察で外観が美しいものを◎、わずかにむらがあるものを○、むらが見られるものを△、セル紋様等の塗装欠陥が見られるものを×として評価した。

0068

3. ハジキ欠陥評価

目視観察で外観が美しいものを○、ハジキ欠陥がわずかに見られるものを△、ハジキ欠陥による外観不良が見られるものを×として評価した。

0069

試験結果について詳細を記載する。表4および表5に評価結果を示す。本発明の金属板（本発明例－1～40）では、密着性に優れ、混層による塗装欠陥やハジキ欠陥のない美しい外観が得られた。特に上層塗料および下層塗料ともに、動的表面張力が35 mN/m～55 mN/mでありかつ静的表面張力が25 mN/m～45 mN/mであると全くむらのない美しい外観が得られた（本発明例－2、4、6、10、12、14、16、18、19、21、24～40）。また、接触角が40度以下であると特に密着性に優れた（本発明例－1～35、38～40）。金属板の中心線平均粗さRaが0.1 μm以上であるとアンカー効果により密着性が向上した（本

発明例－３８～４０）。金属板の中心線平均粗さ R_a が $0.02\mu\text{m}$ 未満であるとわずかにハジキ欠陥が起こった（本発明例－４１）。 60°C における上層塗料の静的表面張力が 60°C における下層塗料の静的表面張力より大きい場合、乾燥中に混層による塗装欠陥がわずかに生じ（本発明例－９）、 60°C における上層塗料の静的表面張力が 60°C における下層塗料の静的表面張力より小さいとより好適であった。塗料粘度が $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると塗布後から乾燥までの間にたれなどの塗装欠陥がわずかに生じた（本発明例－４５、４７）。 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 超であるとレベリング性が低下しわずかに塗装欠陥が生じた（本発明例－４６、４８）。

００７０

金属板と下層塗料との接触角が 50° 超になるとぬれ性が悪く、わずかにハジキ欠陥が生じ、密着性がわずかに低下した（本発明例－４４）。ウェット膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 未満であると、混層を制御が低下し、わずかに塗装欠陥が見られた（本発明例－４２）。また、 $400\mu\text{m}$ より厚くなると、わずかにワキなどの塗装欠陥が見られた（本発明例－４３）。めっき後常温になった時点から塗液が金属板上に塗布される時点までの時間が 300 秒超であると、酸化皮膜が形成されることによってぬれ性が悪くなることから、わずかにハジキ外観が見られた（本発明例－４１）。

００７１

20°C における動的表面張力が $60\text{mN}/\text{m}$ 超または 20°C における静的表面張力が $50\text{mN}/\text{m}$ 超であると、金属板に塗布後、塗液の収縮が起こり十分に隠蔽できず塗装欠陥が生じた（比較例－２、４、６、８）。動的表面張力が $30\text{mN}/\text{m}$ 未満または静的表面張力が $20\text{mN}/\text{m}$ 未満であると塗液に気泡が生じ塗装欠陥が見られた（比較例－１、３、５、７）。

0 0 7 2

上層の動的表面張力が下層の動的表面張力よりも大きい場合又は上層の静的表面張力が下層の静的表面張力よりも大きい場合、混層による塗装欠陥が生じた（比較例－ 9、 1 0）。

0 0 7 3

表 4

番号	密着性	塗装欠陥	ハジキ
本発明例-1	◎	○	○
本発明例-2	◎	◎	○
本発明例-3	◎	○	○
本発明例-4	◎	◎	○
本発明例-5	◎	○	○
本発明例-6	◎	◎	○
本発明例-7	◎	○	○
本発明例-8	◎	○	○
本発明例-9	◎	○	○
本発明例-10	◎	◎	○
本発明例-11	◎	○	○
本発明例-12	◎	◎	○
本発明例-13	◎	○	○
本発明例-14	◎	◎	○
本発明例-15	◎	○	○
本発明例-16	◎	◎	○
本発明例-17	◎	○	○
本発明例-18	◎	◎	○
本発明例-19	◎	◎	○
本発明例-20	◎	○	○
本発明例-21	◎	◎	○
本発明例-22	◎	○	○
本発明例-23	◎	○	○
本発明例-24	◎	◎	○
本発明例-25	◎	◎	○
本発明例-26	◎	◎	○
本発明例-27	◎	◎	○
本発明例-28	◎	◎	○
本発明例-29	◎	◎	○

0 0 7 4

表 5

番号	密着性	塗装欠陥	ハジキ
本発明例-30	◎	◎	○
本発明例-31	◎	◎	○
本発明例-32	◎	◎	○
本発明例-33	◎	◎	○
本発明例-34	◎	◎	○
本発明例-35	◎	◎	○
本発明例-36	○	◎	○
本発明例-37	○	◎	○
本発明例-38	◎	◎	○
本発明例-39	◎	◎	○
本発明例-40	◎	◎	○
本発明例-41	◎	◎	△
本発明例-42	◎	○	○
本発明例-43	◎	○ (ワキ)	○
本発明例-44	○	◎	○
本発明例-45	◎	△	○
本発明例-46	◎	△	○
本発明例-47	◎	△	○
本発明例-48	◎	△	○
比較例-1	◎	×	×
比較例-2	◎	×	○
比較例-3	◎	×	○
比較例-4	◎	×	○
比較例-5	◎	×	○
比較例-6	◎	×	○
比較例-7	◎	×	○
比較例-8	◎	×	○
比較例-9	◎	×	○
比較例-10	◎	×	○

産業上の利用可能性

0 0 7 5

本発明によれば、塗布直後から高温加熱による乾燥後まで混層に

よる塗装欠陥のない、容易かつ安価に製造可能な多層被覆金属板を得ることができ、産業上の利用可能性が高い。特にめっき金属板に代表される表面処理金属板の連続塗装設備に本発明の方法を適用すれば、多層被覆を施した表面処理金属板を効率よく製造できる。

請 求 の 範 囲

請求項 1

金属板の少なくとも一方の面に、上層塗料および下層塗料をウェット状態で同時にカーテン塗布し、積層されたウェット状態の上層塗膜および下層塗膜を同時に乾燥させる多層同時塗布工程を含む多層被覆金属板の製造方法において、前記上層塗料の 20℃における動的表面張力を $\gamma_{D上}$ (mN/m)、前記下層塗料の 20℃における動的表面張力を $\gamma_{D下}$ (mN/m)、前記上層塗料の 20℃における静的表面張力を $\gamma_{S上}$ (mN/m)、前記下層塗料の 20℃における静的表面張力を $\gamma_{S下}$ (mN/m) としたときに、次式 (A1) ~ (A6) を満足させることを特徴とする、多層被覆金属板の製造方法。

$$30 \leq \gamma_{D上} \leq 60 \quad \dots (A1)$$

$$30 \leq \gamma_{D下} \leq 60 \quad \dots (A2)$$

$$20 \leq \gamma_{S上} \leq 50 \quad \dots (A3)$$

$$20 \leq \gamma_{S下} \leq 50 \quad \dots (A4)$$

$$\gamma_{D上} \leq \gamma_{D下} \quad \dots (A5)$$

$$\gamma_{S上} \leq \gamma_{S下} \quad \dots (A6)$$

請求項 2

(前記下層塗料の 60℃における静的表面張力) > (前記上層塗料の 60℃における静的表面張力) であることを特徴とする、請求項 1 に記載の多層被覆金属板の製造方法。

請求項 3

前記下層塗料の 20℃における粘度を $\mu_{下}$ (mPa·s)、前記上層塗料の 20℃における粘度を $\mu_{上}$ (mPa·s) として、

$$\mu_{下} \geq \mu_{上}$$

であることを特徴とする、請求項1または2に記載の多層被覆金属板の製造方法。

請求項4

前記上層塗料および前記下層塗料が水系塗料であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

請求項5

前記金属板と前記下層塗料との20℃における接触角が50度以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

請求項6

前記金属板がめっきされた金属板であり、前記金属板のめっきと多層同時塗布を連続で行うものであって、該めっき終了後300秒以内に該多層同時塗布を行い、その後に乾燥する工程を含む請求項1～5のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

請求項7

前記金属板の被塗装表面の粗さが、中心線平均粗さRaとして0.02μm以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

請求項8

前記上層塗料および前記下層塗料の粘度が共に5mPa・s～10000mPa・sであることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の多層被覆金属板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D1/34(2006.01) i, B05D7/14(2006.01) i

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)

B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	WO 2006/062214 A1 (Nippon Steel Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; examples & BR 200518645 A & CN 101072675 A & EP 1820639 A1 & KR 10-2007-0085858 A & KR 10-2010-0012100 A & US 2008/0003446 A1	1-8
X	JP 6-190335 A (Nippon Steel Corp.), 12 July 1994 (12.07.1994), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 3-94871 A (Konica Corp.), 19 April 1991 (19.04.1991), claims; examples (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
13 August, 2010 (13.08.10)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2010 (24.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05D1/34(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B05D1/00-7/26

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	WO 2006/062214 A1（新日本製鐵株式会社） 2006.06.15, 請求の範囲, 実施例 & BR 200518645 A & CN 101072675 A & EP 1820639 A1 & KR 10-2007-0085858 A & KR 10-2010-0012100 A & US 2008/0003446 A1	1 - 8
X	JP 6-190335 A（新日本製鐵株式会社） 1994.07.12, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	1 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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矛盾するものではなく、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

1 3 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山 本 昌 広

4 S

9 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 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
A	JP 3-94871 A (コニカ株式会社) 1991.04.19, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 8