



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536836 B

(45)授权公告日 2019.11.01

(21)申请号 201480080736.2

高桥和彦

(22)申请日 2014.12.16

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106536836 A

代理人 温剑 陈英俊

(43)申请公布日 2017.03.22

(51)Int.CI.

E04F 13/12(2006.01)

(30)优先权数据

B05D 7/14(2006.01)

2014-111302 2014.05.29 JP

B05D 7/24(2006.01)

2014-164256 2014.08.12 JP

B32B 15/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.20

(56)对比文件

JP 特开2012-214010 A, 2012.11.08,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 102227309 A, 2011.10.26,

PCT/JP2014/006267 2014.12.16

JP H07276561 A, 1995.10.24,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 103314136 A, 2013.09.18,

W02015/181863 JA 2015.12.03

CN 103770412 A, 2014.05.07,

(73)专利权人 日新制钢株式会社

JP H05220449 A, 1993.08.31,

地址 日本东京

审查员 郝文欣

(72)发明人 原丈人 上田耕一郎 坂户健二

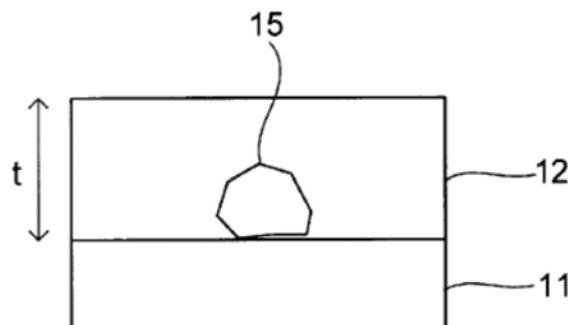
权利要求书2页 说明书23页 附图7页

(54)发明名称

外装建材及其制造方法

(57)摘要

本发明的涂装金属板是外装用的涂装金属板，具有金属板和在上述金属板上配置的上涂涂料。该上涂涂料含有0.01～15体积%的细孔颗粒以作为光泽调整剂，上述涂装金属板满足下式。下式中，光泽调整剂的个数粒度分布中的R为个数平均粒径(μm)、D<sub>97.5</sub>为97.5%的粒径(μm)、Ru为上限粒径(μm)、T为上涂涂料的膜厚(μm)。D<sub>97.5</sub>/T≤0.7Ru≤1.2TR≥1.03≤T≤20。



1. 一种外装建材，具备涂装金属板，所述涂装金属板具有金属板和在所述金属板上配置的上涂涂膜，其中，

所述上涂涂膜含有具备在表面开口的细孔的二氧化硅颗粒以作为光泽调整剂，

所述上涂涂膜中的所述光泽调整剂的含量为0.01~15体积%，

在将所述光泽调整剂的个数平均粒径设为R、将所述上涂涂膜的膜厚设为T、将所述光泽调整剂的基于个数的累积粒度分布中的97.5%的粒径设为D<sub>97.5</sub>、将所述光泽调整剂的个数粒度分布中的上限粒径设为Ru时，满足下式：

$$D_{97.5}/T \leq 0.7$$

$$Ru \leq 1.2T$$

$$R \geq 1.0$$

$$3 \leq T \leq 20,$$

其中，所述R、所述T、所述D<sub>97.5</sub>、以及所述Ru的单位为μm。

2. 如权利要求1所述的外装建材，其中，

所述R为2.0以上，

所述T为9以上19以下。

3. 如权利要求1所述的外装建材，其中，

所述Ru小于所述T。

4. 如权利要求2所述的外装建材，其中，

所述Ru小于所述T。

5. 如权利要求1~4中任意一项所述的外装建材，其中，

对所述金属板实施了非铬酸盐防锈处理，

所述涂装金属板不含铬酸盐。

6. 如权利要求1~4中任意一项所述的外装建材，其中，

对所述金属板实施了铬酸盐防锈处理。

7. 如权利要求1~4中任意一项所述的外装建材，其中，

所述涂装金属板在所述金属板和所述上涂涂膜之间还具有底涂涂膜。

8. 如权利要求7所述的外装建材，其中，

所述涂装金属板在所述底涂涂膜和所述上涂涂膜之间还具有中涂涂膜。

9. 如权利要求1~4中任意一项所述的外装建材，其中，

所述涂装金属板的60°下的光泽度为20~85。

10. 一种外装建材的制造方法，用于制造具备涂装金属板的外装建材，所述涂装金属板具有金属板和在所述金属板上配置的上涂涂膜，所述外装建材的制造方法包括以下工序：

将含有树脂和光泽调整剂的上涂涂料涂覆在所述金属板上的工序；以及

使所述上涂涂料的涂膜固化并形成所述上涂涂膜的工序，其中，

所述上涂涂膜中的所述光泽调整剂的含量为0.01~15体积%，

所述光泽调整剂为具有在表面开口的细孔的二氧化硅颗粒，

在将所述光泽调整剂的个数平均粒径设为R、将所述上涂涂膜的膜厚设为T、将所述光泽调整剂的基于个数的累积粒度分布中的97.5%的粒径设为D<sub>97.5</sub>、将所述光泽调整剂的个数粒度分布中的上限粒径设为Ru时，使用满足下式的所述光泽调整剂：

$D_{97.5}/T \leq 0.7$

$R_u \leq 1.2T$

$R \geq 1.0$

$3 \leq T \leq 20$ ,

其中,所述R、所述T、所述 $D_{97.5}$ 、以及所述 $R_u$ 的单位为 $\mu\text{m}$ 。

11. 如权利要求10所述的外装建材的制造方法,其中,

所述R为2.0以上,

所述T为9以上19以下。

12. 如权利要求10或11所述的外装建材的制造方法,其中,

对所述上涂涂料实施了粉碎所述上涂涂料中的颗粒的处理。

## 外装建材及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及外装用的涂装金属板及其制造方法、以及外装建材。

### 背景技术

[0002] 涂装金属板在通用性、设计性、耐久性等方面优异，使用于各种各样的用途。对于外装建材用途的涂装金属板，通常，主要从设计性的观点考虑，在该涂装金属板的表面上涂涂膜中混合有光泽调整剂。该外装建材用的涂装金属板中的上述光泽调整剂通常使用二氧化硅颗粒。通常以平均粒径规定该二氧化硅颗粒的粒径。上述涂装金属板中的作为上述光泽调整剂的二氧化硅颗粒的平均粒径根据颜色和用途而不同，通常是 $3\sim30\mu\text{m}$ （例如，参照专利文献1（第0018段））。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2011-148107号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 外装建材用的涂装金属板中，使用铬酸盐系涂装钢板。对于该铬酸盐系涂装钢板，进行了用于提高成型加工性或切断端面部的耐腐蚀性的尝试，铬酸盐系涂装钢板具有长期的耐久性。另一方面，近年来，在外装建材的技术领域中也对环境保护给予强烈关注。因此，对禁止使用对环境带来不良影响或有该可能性的成分的法律规定进行了研究。例如，对于涂装金属板中作为防锈成分通用的六价铬成分，对在不远的将来限制使用进行了研究。对不含铬酸盐的涂装钢板也进行了涂装前处理或防锈颜料的优化等各种研究，在成型加工部和切断端面部得到了不逊于铬酸盐系涂装钢板的特性。

[0008] 但是，铬酸盐系涂装钢板的平坦部耐腐蚀性没有大问题，不含铬酸盐的涂装钢板的平坦部的腐蚀有时却比较明显，特别是在将二氧化硅颗粒使用于上述光泽调整剂的情况下，如图1所示，在实际使用中，有时在预计使用寿命之前，平坦部就会产生锈斑或涂膜膨胀等腐蚀现象。

[0009] 本发明的目的在于提供具有对光泽进行了调整的期望的设计性，并且即使不含铬酸盐，也具有与包含经铬酸盐防锈处理的金属板的涂装金属板相等或更优异的平坦部耐腐蚀性的涂装金属板和外装建材。

[0010] 解决问题的方案

[0011] 本发明者们对平坦部的上述腐蚀的原因进行了深入研究。图2是不含铬酸盐的涂装金属板的平坦部中腐蚀部分的显微镜照片。图2中，A部是作为光泽调整剂的二氧化硅颗粒从上涂涂膜露出的部分，B部是二氧化硅颗粒从上涂涂膜脱落的部分。另外，图3是上述涂装金属板的A部的、沿着图2中的直线L的剖面的反射式电子显微镜照片，图4是上述涂装金属板的B部的、沿着图2中的直线L的剖面的反射式电子显微镜照片。图3明确表示在上涂涂

膜的表面露出的二氧化硅颗粒中产生了裂纹的情况,图4明确表示二氧化硅颗粒脱落后的上涂涂膜的孔成为金属板的腐蚀起点。

[0012] 如上所述,本发明者们确认了在将二氧化硅颗粒这样的具有细孔的颗粒用作光泽调整剂的情况下,该腐蚀发生在上涂涂膜的、光泽调整剂裂开、崩解、或者脱落的部分,另外,确认了从在实际使用中持续损耗的上涂涂膜露出的光泽调整剂发生了裂开、破碎而从上涂涂膜脱落。

[0013] 另外,本发明者们对光泽调整剂也进行了研究,结果确认了,在以平均粒径规定的二氧化硅颗粒中含有相对于上涂涂膜的厚度远大于该平均粒径的颗粒。例如,本发明者们通过电子显微镜对用作上述光泽调整剂的市场销售的二氧化硅颗粒中平均粒径为 $3.3\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒进行了观察,确认了含有粒径约为 $15\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒(图5)。并且,本发明者们对该二氧化硅颗粒的表面(图6A中的B部)进行了观察,确认了表面开有凝聚颗粒特有的无数个微小间隙。

[0014] 而且,本发明者们着眼于这样的大粒径的凝聚颗粒导致耐腐蚀性降低的现象,发现通过针对上涂涂膜的膜厚使用特定粒径的光泽调整剂,可以得到与现有金属板中的铬酸盐系的化学转化处理及底涂涂膜中的含铬防锈颜料的使用带来的耐腐蚀性相等或更优异的耐腐蚀性,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及以下的涂装金属板及外装建材。

[0016] [1]一种外装建材,具备涂装金属板,所述涂装金属板具有金属板和在所述金属板上配置的上涂涂膜,其中,所述上涂涂膜含有具备在表面开口的细孔的二氧化硅颗粒以作为光泽调整剂,所述上涂涂膜中的所述光泽调整剂的含量为 $0.01\sim 15$ 体积%,在将所述光泽调整剂的个数平均粒径设为 $R(\mu\text{m})$ 、将所述上涂涂膜的膜厚设为 $T(\mu\text{m})$ 、将所述光泽调整剂的基于个数的累积粒度分布中的97.5%的粒径设为 $D_{97.5}(\mu\text{m})$ 、将所述光泽调整剂的个数粒度分布中的上限粒径设为 $R_u(\mu\text{m})$ 时,满足下式:

$$D_{97.5}/T \leq 0.7$$

$$R_u \leq 1.2T$$

$$R \geq 1.0$$

$$3 \leq T \leq 20.$$

[0021] [2]如[1]所述的涂装金属板,其中,所述 $R$ 为2.0以上,所述 $T$ 为9以上19以下。

[0022] [3]如[1]或[2]所述的涂装金属板,其中,所述 $R_u$ 小于所述 $T$ 。

[0023] [4]如[1]~[3]中任意一项所述的涂装金属板,其中,对所述金属板实施了非铬酸盐防锈处理,所述涂装金属板不含铬酸盐。

[0024] [5]如[1]~[3]中任意一项所述的涂装金属板,其中,对所述金属板实施了铬酸盐防锈处理。

[0025] [6]如[1]~[5]中任意一项所述的涂装金属板,其中,所述光泽调整剂为二氧化硅颗粒。

[0026] [7]如[1]~[6]中任意一项所述的涂装金属板,其中,在所述金属板和所述上涂涂膜之间还具有底涂涂膜。

[0027] [8]如[7]所述的涂装金属板,其中,在所述底涂涂膜和所述上涂涂膜之间还具有中涂涂膜。

[0028] [9]如[1]～[8]中任意一项所述的涂装金属板,其中,60°下的光泽度为20～85。

[0029] [10]如[1]～[9]中任意一项所述的涂装金属板,其中,所述涂装金属板是外装用涂装金属板。

[0030] [11]一种外装建材,由[1]～[9]中任意一项所述的涂装金属板构成。

[0031] 另外,本发明涉及以下涂装金属板的制造方法。

[0032] [12]一种外装建材的制造方法,用于制造具备涂装金属板的外装建材,所述涂装金属板具有金属板和在所述金属板上配置的上涂涂料,所述外装建材的制造方法包括以下工序:将含有树脂和光泽调整剂的上涂涂料涂覆在所述金属板上的工序;以及使所述上涂涂料的涂膜固化并形成所述上涂涂料的工序,其中,所述上涂涂料中的所述光泽调整剂的含量为0.01～15体积%,所述光泽调整剂为具有在表面开口的细孔的二氧化硅颗粒,在将所述光泽调整剂的个数平均粒径设为R(μm)、将所述上涂涂料的膜厚设为T(μm)、将所述光泽调整剂的基于个数的累积粒度分布中的97.5%的粒径设为D<sub>97.5</sub>(μm)、将所述光泽调整剂的个数粒度分布中的上限粒径设为Ru(μm)时,使用满足下式的所述光泽调整剂:

$$D_{97.5}/T \leq 0.7$$

$$Ru \leq 1.2T$$

$$R \geq 1.0$$

$$3 \leq T \leq 20.$$

[0037] [13]如[12]所述的涂装金属板的制造方法,其中,所述R为2.0以上,所述T为9以上19以下。

[0038] [14]如[12]或[13]所述的涂装金属板,其中,对所述上涂涂料实施了粉碎所述上涂涂料中的颗粒的处理。

#### [0039] 发明效果

[0040] 本发明可预防在预计使用寿命之前光泽调整剂露出或裂开等。其结果,提供具有对光泽进行了调整的期望的设计性,并且即使不含铬酸盐,也具有与包含经铬酸盐防锈处理的金属板的涂装金属板相等或更优异的平坦部耐腐蚀性的涂装金属板。

#### 附图说明

[0041] 图1是通过5年的实际使用在不含铬酸盐的涂装金属板的平坦部产生的腐蚀部(涂膜膨胀)的显微镜照片。

[0042] 图2是不含铬酸盐的涂装金属板的平坦部中的腐蚀的部分的显微镜照片。

[0043] 图3是图2所示的涂装金属板的A部的、沿着图2中的直线L的剖面的反射式电子显微镜照片。

[0044] 图4是图2所示的涂装金属板的B部的、沿着图2中的直线L的剖面的反射式电子显微镜照片。

[0045] 图5是平均粒径为3.3μm的市场销售的二氧化硅颗粒的电子显微镜照片。

[0046] 图6A是市场销售的二氧化硅颗粒的电子显微镜照片,图6B是进一步放大表示图6A中的B部的电子显微镜照片。

[0047] 图7A是示意性地表示刚涂覆了上涂涂料用的涂料后的涂装金属板的剖面的图,图7B是示意性地表示焙烧上述涂料后的涂装金属板的剖面的图。

- [0048] 附图标记说明
- [0049] 11 基体钢板
- [0050] 12 涂膜
- [0051] 15 光泽调整剂
- [0052] 22 上涂涂膜

### 具体实施方式

[0053] 以下,对本发明的一实施方式的涂装金属板进行说明。上述涂装金属板具有金属板和在该金属板上配置的上涂涂膜。

[0054] 对于上述金属板,在可以得到本实施方式中的效果的范围内,可从公知的金属板中选择。作为该金属板的例子,包括:冷轧钢板、镀锌钢板、镀Zn-Al合金钢板、镀Zn-Al-Mg合金钢板、镀铝钢板、不锈钢钢板(包括奥氏体系、马氏体系、铁氧体系、铁氧体/马氏体二相系)、铝板、铝合金板、铜板等。从耐腐蚀性、轻量化及成本效益的观点来看,优选上述金属板为镀层钢板。特别是从耐腐蚀性的观点、以及作为外装建材的适应性的观点来看,优选该镀层钢板为热浸镀55%Al-Zn合金钢板、镀Zn-Al-Mg合金钢板或镀铝钢板。

[0055] 从提高涂装金属板的密接性及耐腐蚀性的观点来看,优选上述金属板在其表面具有化学转化处理皮膜。化学转化处理是金属板的涂装前处理的一种,化学转化处理皮膜是通过该涂装前处理而形成的组合物的层。从降低在涂装金属板的制造及使用中对环境的负荷的观点来看,优选对上述金属板实施非铬酸盐防锈处理,从进一步提高耐腐蚀性的观点来看,优选对上述金属板实施铬酸盐防锈处理。

[0056] 作为基于上述非铬酸盐防锈处理的上述化学转化处理皮膜的例子,包括:Ti-Mo复合皮膜、氟代酸系皮膜、磷酸盐皮膜、树脂系皮膜、树脂及硅烷偶联剂系皮膜、二氧化硅系皮膜、二氧化硅及硅烷偶联剂系皮膜、锆系皮膜、以及锆和硅烷偶联剂系皮膜。

[0057] 从上述的观点来看,优选上述金属板中的、该Ti-Mo复合皮膜的附着量以全Ti及Mo换算为10~500mg/m<sup>2</sup>,优选上述氟代酸系皮膜的附着量以氟换算或总金属元素换算为3~100mg/m<sup>2</sup>,优选上述磷酸盐皮膜的附着量以磷元素换算为0.1~5g/m<sup>2</sup>。

[0058] 另外,优选上述树脂系皮膜的附着量以树脂换算为1~500mg/m<sup>2</sup>,优选上述树脂及硅烷偶联剂系皮膜的附着量以Si换算为0.1~50mg/m<sup>2</sup>,优选上述二氧化硅系皮膜的附着量以Si换算为0.1~200mg/m<sup>2</sup>,优选上述二氧化硅及硅烷偶联剂系皮膜的附着量以Si换算为0.1~200mg/m<sup>2</sup>,优选上述锆系皮膜的附着量以Zr换算为0.1~100mg/m<sup>2</sup>,优选上述锆及硅烷偶联剂系皮膜的附着量以Zr换算为0.1~100mg/m<sup>2</sup>。

[0059] 另外,作为上述铬酸盐防锈处理的例子,包括涂覆型铬酸盐处理和磷酸-铬酸系处理。从上述观点来看,优选上述金属板的基于该铬酸盐防锈处理的皮膜的附着量以铬元素换算为20~80g/m<sup>2</sup>。

[0060] 上述上涂涂膜通常由氟树脂以外是树脂构成。该树脂可根据设计性或耐气候性等观点适当选择。作为该树脂的例子,包括聚酯、丙烯酸树脂、以及聚氨酯树脂。

[0061] 上述上涂涂膜的膜厚T是3~20μm。对于上涂涂膜的膜厚T,若过厚,则有时成为产生涂装不良(泡沫)或生产率降低及制造成本上升等的原因,若过薄,则有时不能得到所期望的设计性或所期望的平坦部耐腐蚀性。例如,为了得到生产率良好、呈现所期望的光泽和

着色、且能够作为外装建材实际使用至少10年的涂装金属板,从上述的观点来看,上涂涂膜的膜厚T例如优选为9 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为11 $\mu\text{m}$ 以上。另外,根据上述理由,上涂涂膜的膜厚T优选为19 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为17 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以下。上涂涂膜的膜厚T例如是上涂涂膜的多处从底面到表面的距离的平均值。

[0062] 另外,在涂装金属板具有上涂涂膜以外的其他涂膜的情况下,可进一步考虑该其他涂膜的存在而决定上涂涂膜的膜厚T。例如,在涂装金属板具有下述的底涂涂膜和上涂涂膜的情况下,从设计性、耐腐蚀性、以及加工性的观点来看,优选上涂涂膜的膜厚T为9~20 $\mu\text{m}$ 。另外,在涂装金属板具有底涂涂膜、下述的中涂涂膜、以及上涂涂膜的情况下,从上述观点来看,优选上涂涂膜的膜厚T为3~15 $\mu\text{m}$ 。

[0063] 对于上述上涂涂膜的膜厚T,从涂装金属板的设计性的观点来看,若上涂涂膜的颜色较亮则优选为更厚,若上涂涂膜的颜色较浓则可以设计得更薄。不能一概而论,例如,若上涂涂膜的L值为70以下,则可以使上涂涂膜的膜厚T为13 $\mu\text{m}$ 以下,若上涂涂膜的L值超过80,则优选膜厚T为15 $\mu\text{m}$ 以上。

[0064] 或者,从涂装金属板的设计性的观点来看,可以设计成上涂涂膜的颜色越接近上涂涂膜形成前的钢板表面(例如下述的底涂涂膜)的颜色,上述上涂涂膜的膜厚T越薄。虽然不能一概而论,例如,若上涂涂膜的L值与该涂膜形成前的钢板表面颜色的L值之差的绝对值 $\Delta L$ 为10以下,则可以将上涂涂膜的膜厚T设为11 $\mu\text{m}$ 以下,若 $\Delta L$ 为20以下,则可以将膜厚T设为13 $\mu\text{m}$ 以下,若 $\Delta L$ 为50以下,则可以将膜厚T设为15 $\mu\text{m}$ 以下。

[0065] 应予说明,可以根据利用市场销售的分光测色计(例如柯尼卡美能达光学株式会社制“CM3700d”)得出的测定结果,通过亨特色差公式计算求得上述L值。

[0066] 上述上涂涂膜含有光泽调整剂。该光泽调整剂是出于实现涂装金属板的所期望的光泽的目的、或调整不同生产批次间的光泽偏差的目的等,为了适度地使上涂涂膜的表面粗化而混合于上涂涂膜中的,为涂装金属板带来伴随光泽的所期望的外观。

[0067] 上述光泽调整剂的个数平均粒径R为1.0 $\mu\text{m}$ 以上。若光泽调整剂过小,则上涂涂膜的光泽过高,有时得不到所期望的设计性。这样,光泽调整剂的该个数平均粒径R虽然能够根据涂装金属板的所期望的设计性(光泽度),在满足下式的范围内适当决定,但是若过大,则上涂涂膜的光泽过低,得不到所期望的设计性。例如,从得到具有平坦部耐腐蚀性、并且60°下的光泽度为20~85的涂装金属板的观点来看,优选光泽调整剂的个数平均粒径R为2.0 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为3.0 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为5.0 $\mu\text{m}$ 以上,更进一步优选为7.0 $\mu\text{m}$ 以上。该个数平均粒径能够通过对上涂涂膜的剖面的观察进行确认,或者能够通过图像分析法及库尔特法(例如,使用贝克曼库尔特公司制:精密粒度分布测定装置“Multisizer4”)进行测定。

[0068] 另外,在涂装金属板具有上涂涂膜以外的其他涂膜的情况下,可以根据上涂涂膜的膜厚T,决定上述光泽调整剂的个数平均粒径R。例如,在涂装金属板具有底涂涂膜和上涂涂膜的情况下,从所期望的光泽带来的设计性、耐腐蚀性、以及加工性的观点来看,优选上述光泽调整剂的个数平均粒径R为2.0 $\mu\text{m}$ 以上。另外,在涂装金属板具有底涂涂膜、下述的中涂涂膜、以及上涂涂膜的情况下,从上述观点来看,优选上述光泽调整剂的个数平均粒径R为1.0 $\mu\text{m}$ 以上。

[0069] 上述上涂涂膜中的上述光泽调整剂的含量为0.01~15体积%。若该含量过多,则

上涂涂膜的光泽过低,且加工部密接性降低。若该含量过少,则无法控制该光泽,所以无论多还是少,有时都得不到所期望的设计性。例如,为了得到60°下的光泽度为20~85的涂装金属板,优选上涂涂膜中的光泽调整剂的含量为0.05体积%以上,更优选为0.1体积%以上。另外,根据上述理由,优选上涂涂膜中的光泽调整剂的含量为13体积%以下,更优选为10体积%以下。能够通过上涂涂膜的灰分的测定或基于上涂涂膜的溶解的对光泽调整剂的回收、针对多处的经元素识别的剖面图像的图像分析等,确认该含量。

[0070] 上述光泽调整剂是具有细孔的颗粒(以下,也称为“细孔颗粒”)。作为细孔颗粒的例子,包括初次颗粒化学键合而成的聚集体、初次颗粒物理结合而成的集合体、以及多孔颗粒。该多孔颗粒至少在颗粒的内部具有多孔结构。上述光泽调整剂既可以仅由上述细孔颗粒构成,也可以包含细孔颗粒以外的颗粒。该细孔颗粒既可以是无机颗粒也可以是有机颗粒,能够在满足下式的范围内,从作为光泽调整剂使用的公知的细孔颗粒中进行选择。作为该细孔颗粒的材料的具体例子,包括:二氧化硅、碳酸钙、硫酸钡、聚丙烯腈、以及碳酸钙-磷酸钙复合体。从具有涂装金属板的光泽的高调整作用的观点来看,优选上述光泽调整剂为二氧化硅颗粒。

[0071] 上述涂装金属板在将上述光泽调整剂的个数平均粒径设为R( $\mu\text{m}$ )、将上述上涂涂膜的膜厚设为T( $\mu\text{m}$ )、将上述光泽调整剂的基于个数的累积粒度分布(以下也称为“个数粒度分布”)中的97.5%的粒径设为D<sub>97.5</sub>( $\mu\text{m}$ )时,满足下式。但是,将上述光泽调整剂的个数粒度分布的上限粒径设为R<sub>u</sub>( $\mu\text{m}$ )时,该R<sub>u</sub>为1.2T以下。“上限粒径(R<sub>u</sub>)”是个数粒度分布中的粒度分布曲线以个数平均粒径R以上与基准线重叠时的粒径。

[0072] D<sub>97.5</sub>/T≤0.7

[0073] D<sub>97.5</sub>是指得到本发明效果的上述光泽调整剂的粒径的实质性指标。若D<sub>97.5</sub>/T过大,则由于伴随上涂涂膜的实际使用的损耗上述细孔颗粒露出,有时得不到所期望的平坦部耐腐蚀性,若D<sub>97.5</sub>/T过小,则有时得不到所期望的光泽度。

[0074] 例如,从得到60°下的光泽度为20~85的涂装金属板的观点来看,优选D<sub>97.5</sub>/T为0.3以上,更优选为0.4以上。另外,例如,从得到作为外装建材实际使用寿命至少10年以上的涂装金属板的观点来看,优选D<sub>97.5</sub>/T为0.6以下,更优选为0.5以下。

[0075] 另一方面,该个数粒度分布中,大于D<sub>97.5</sub>的颗粒只占该颗粒全部个数的约2.5%左右。因此,在满足“D<sub>97.5</sub>/T≤0.7”的个数粒度分布中的个数平均粒径R以上的粒径中,该粒度分布曲线呈现特定锐度的光泽调整剂可直接适用于本发明。即,满足“D<sub>97.5</sub>/T≤0.7”的个数平均粒径R以上的个数粒度分布中的粒度分布曲线与该个数粒度分布中的基线的重复点(R<sub>u</sub>)为1.2T以下的上述光泽调整剂可以适用于本发明。

[0076] 对于即使上限粒径R<sub>u</sub>( $\mu\text{m}$ )为1.2T以下(即使超过0.7T)也体现充分的平坦部耐腐蚀性的理由,考虑如下。首先,上涂涂膜中,上涂涂膜的树脂组合物覆盖在光泽调整剂上,因此,若为1.2T以下的粒径的光泽调整剂,则通常不会在上涂涂膜的表面露出。另外,对于上述光泽调整剂中粒径大于0.7T的颗粒,即使大于上述R的范围的上述个数粒度分布偏离正态分布,也很难认为大幅偏离正态分布,因此,认为即使较多,也仅存在小于全部的2.5%。因此,认为上述光泽调整剂中粒径大于0.7T的颗粒对平坦部耐腐蚀性带来的实质性影响过小。并且,上述光泽调整剂一般形状奇特,通常在一定程度上为扁平。上涂涂膜中的上述光泽调整剂通过后述的上涂涂料的涂覆,通常光泽调整剂的长轴方向比垂直方向更易

朝向水平方向,因此认为上涂涂膜中的上述光泽调整剂在膜厚方向上的粒径通常比该光泽调整剂的长径(例如 $1.2T$ )小。

[0077] 若上述Ru过大,则由于伴随上涂涂膜的实际使用的损耗,上述细孔颗粒露出,有时得不到所期望的平坦部耐腐蚀性。从得到作为外装建材的实际使用寿命至少为10年以上的涂装金属板的观点来看,优选Ru小于T,更优选0.7T以下,进一步优选0.6T以下。能够根据上述光泽调整剂的个数粒度分布求得R、D<sub>97.5</sub>、以及Ru。

[0078] 应予说明,对于上述光泽调整剂的个数粒度分布中的、粒径小于平均粒径R的光泽调整剂,在满足上述粒度分布的条件的范围内,可以为任意形态。

[0079] 作为满足上述粒度分布的条件的上述光泽调整剂,可以使用市场销售品或其分级产品。

[0080] 应予说明,在制造上述涂装金属板时,有时上述光泽调整剂不满足上述颗粒的大小的条件(例如存在具有大于 $1.2T$ 的粒径的粗大颗粒等),或在制造过程中偏离上述条件。该情况下,从得到上述涂装金属板的观点来看,优选像利用下述的辊磨机的处理那样,在下述的上涂涂料中进行粉碎该粗大颗粒的工序。

[0081] 上述上涂涂膜在可得到本实施方式中的效果的范围内,也可以进一步含有上述的树脂及光泽调整剂以外的其他成分。例如,上涂涂膜也可以进一步含有着色剂。作为着色剂的例子,包括:二氧化钛、碳酸钙、炭黑、铁黑、氧化铁黄、钛黄、铁丹、普鲁士蓝、钴蓝、天蓝、群青、钴绿、钼橙等无机颜料;包含CoAl、CoCrAl、CoCrZnMgAl、CoNiZnTi、CoCrZnTi、NiSbTi、CrSbTi、FeCrZnNi、MnSbTi、FeCr、FeCrNi、FeNi、FeCrNiMn、CoCr、Mn、Co、SnZnTi等金属成分的复合氧化物煅烧颜料;Al片、涂树脂Al片、Ni片、不锈钢片等金属颜料;以及喹吖啶酮红、立索尔红B、大红G、颜料红3B、亮洋红6B、色淀红C、色淀红D、永固红4R、枣红10B、坚牢黄G、坚牢黄10G、对位红、监视红、联苯胺黄、联苯胺橙、紫红褐L、紫红褐M、坚牢亮猩红、朱红、酞菁蓝、酞菁绿、坚牢天蓝、苯胺黑等有机颜料。上述着色剂相对于上述光泽调整剂足够小,例如,上述着色剂的个数平均粒径为 $0.01\sim1.5\mu\text{m}$ 。另外,上涂涂膜中的着色剂的含量例如是2~20体积%。

[0082] 另外,上述上涂涂膜也可以进一步含有填充颜料。作为该填充颜料的例子,包括硫酸钡、二氧化钛等。上述填充颜料相对于上述光泽调整剂足够小,例如,上述填充颜料的个数平均粒径为 $0.01\sim1\mu\text{m}$ 。另外,上涂涂膜中的填充颜料的含量例如为0.1~15体积%。

[0083] 另外,从防止在涂装金属板的加工时产生上涂涂膜的磨损的观点来看,上述上涂涂膜也可以进一步含有润滑剂。作为该润滑剂的例子,包括:氟系蜡、聚乙烯系蜡、苯乙烯系蜡及聚丙烯系蜡等有机蜡、以及二硫化钼或滑石等无机润滑剂。上涂涂膜中的润滑剂的含量例如为0~10体积%。

[0084] 上述上涂涂膜是通过在上述金属板的表面或下述的底涂涂膜的表面等涂覆上涂涂膜用的涂料、使其干燥、并根据需要使其固化的公知方法制作的。上涂涂膜用的涂料含有上述的上涂涂膜的材料,但是在可以得到本实施方式的效果的范围内,也可以进一步含有该材料以外的其他成分。

[0085] 例如,上涂涂膜用的涂料也可以进一步含有固化剂。上述固化剂在制作上涂涂膜的过程中固化(焙烧)时将上述的聚酯或丙烯酸树脂交联。固化剂的种类可以根据使用的树脂的种类或焙烧条件等,从上述的交联剂或已知的固化剂等中适当选择。

[0086] 作为上述固化剂的例子,包括:三聚氰胺化合物、异氰酸酯化合物及三聚氰胺化合物和异氰酸酯化合物的组合等。作为三聚氰胺化合物的例子,包括:亚氨基型、羟甲基亚氨基型、羟甲基型或完全烷基型的三聚氰胺化合物。异氰酸酯化合物可以是芳香族、脂肪族、脂环族中任意一种,作为例子,包括间苯二甲基异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及这些的嵌段化合物。

[0087] 另外,在不影响上涂涂膜用的涂料的贮存稳定性的范围内,上涂涂膜也可以进一步适当含有固化催化剂。上涂涂膜中的上述固化剂的含量例如为10~30体积%。

[0088] 另外,为了进一步提高耐气候性,上涂涂膜也可以适当含有10体积%以下的紫外线吸收剂(UVA)或光稳定剂(HALS)。并且,上涂涂膜也可以包含用于防止水痕的亲水剂、例如30体积%以下的四烷氧基硅烷的部分水解缩合物等。

[0089] 在起到本实施方式中的效果的范围内,上述涂装金属板也可以具有其他构成要素。例如,从提高涂装金属板中的上涂涂膜的密接性及耐腐蚀性的观点来看,优选上述涂装金属板在上述金属板与所述上涂涂膜之间还具有底涂涂膜。上述底涂涂膜配置于金属板的表面、或者在制作上述化学转化处理皮膜的情况下配置于该化学转化处理皮膜的表面。

[0090] 上述底涂涂膜由树脂构成。作为该树脂的例子,包括:环氧树脂、聚酯、环氧改性聚酯树脂、丙烯酸树脂及苯氧树脂。

[0091] 上述底涂涂膜也可以进一步含有防锈颜料、或着色颜料、金属颜料等。作为上述防锈颜料的例子,包括:改性二氧化硅、钒酸盐、磷酸氢镁、磷酸镁、磷酸锌、以及聚磷酸铝等非铬系的防锈颜料或铬酸锶、铬酸锌、铬酸钡、铬酸钙等铬系的防锈颜料。作为上述着色颜料的例子,包括:二氧化钛、炭黑、氧化铬、氧化铁、铁丹、钛黄、钴蓝、钴绿、苯胺黑及酞菁蓝。作为上述金属颜料的例子,包括:铝片(非浮型)、黄铜片、铜片、不锈钢片及镍片。作为上述填充颜料的例子,包括硫酸钡、二氧化钛、二氧化硅及碳酸钙。

[0092] 上述颜料在底涂涂膜中的含量能够在可以得到本实施方式中的效果的范围内适当决定,例如优选上述底涂涂膜中的上述防锈颜料的含量例如是10~70体积%。

[0093] 另外,从提高涂装金属板中的上涂涂膜的密接性及耐腐蚀性的观点来看,优选上述涂装金属板在上述底涂涂膜及上述上涂涂膜之间还具有中涂涂膜。

[0094] 上述中涂涂膜由树脂构成。作为该树脂的例子,包括:聚偏氟乙烯等氟树脂、聚酯、聚酯改性硅酮、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及聚氯乙烯。上述中涂涂膜也与上述底涂涂膜同样地,在可以得到本实施方式中的效果的范围内适当地进一步含有防锈颜料或着色颜料、金属颜料等添加剂。

[0095] 图7A是示意性地表示刚涂覆了上涂涂膜用的涂料后的涂装金属板的剖面的图,图7B是示意性地表示焙烧上述涂料后的涂装金属板的剖面的图。如图7A及图7B所示,在将上涂涂膜用的涂料涂覆于基体钢板11(例如镀层钢板或镀层钢板及底涂涂膜)的状态下,光泽调整剂15实质上不对该涂料的涂膜12的表面状态带来影响。因此,在上述涂料的焙烧前,通常不体现所期望的光泽。另一方面,在对上述涂料进行了焙烧后,涂料中的挥发成分挥发,因此上涂涂膜22的膜厚T比涂膜12的厚度T薄。因此,在上涂涂膜22的表面形成基于光泽调整剂15的凸部,上涂涂膜22体现所期望的光泽(本发明中为搪瓷感光泽)。

[0096] 本实施方式的涂装金属板是不含铬酸盐及铬酸盐系的涂装金属板。“不含铬酸盐”是指上述涂装金属板实质上不含有六价铬。上述涂装金属板“不含铬酸盐”这一点能够通过

以下方式进行确认,例如,从单独地制作有上涂涂膜或底涂涂膜的金属板中裁出50mm×50mm的4张试验片,并在沸腾的100mL纯水中浸渍10分钟后,依据日本工业标准JIS H8625附录的2.4.1的“二苯氨基脲比色法”的浓度分析方法对溶出到该纯水中的六价铬进行定量时,在上述的金属板、化学转化处理皮膜、底涂涂膜及上涂涂膜的六价铬都为检测界限以下。上述涂装金属板在实际使用中不向环境中溶出六价铬,且平坦部体现充分的耐腐蚀性。应予说明,“平坦部”是指,被上述金属板的上述上涂涂膜覆盖、并且不因弯曲加工、深拉加工、拉伸加工、压花加工、辊轧成型等而变形的部分。

[0097] 上述涂装金属板对于具有搪瓷光泽的涂装金属板是适宜的。搪瓷光泽是指,60°下的光泽度为20~85。若该光泽度过低,则无光泽感明显,有时得不到搪瓷感光泽,若上述光泽度过高,则无法控制光泽度,得不到涂装外观的重现性。利用光泽调整剂的平均粒径或上涂涂膜中的含量等调整上述光泽度。

[0098] 从获得上述搪瓷光泽那样的、所期望的设计性的观点来看,优选上述涂装金属板不含有像消光剂那样的出于与上述光泽调整剂不同目的混合的、比上述光泽调整剂大的颗粒(大颗粒)。但是,在可以得到本实施方式的效果的范围内,上述涂装金属板也可以进一步含有上述大颗粒。从维持平坦部耐腐蚀性的观点来看,优选该大颗粒为初次颗粒。

[0099] 上述涂装金属板的制造方法包括:第一工序,将含有上述树脂和上述光泽调整剂的上涂涂料涂覆到上述金属板上;第二工序,使该上涂涂料的涂膜固化而形成上述上涂涂膜。

[0100] 在上述第一工序中,可以将上述上涂涂料直接涂覆到上述金属板上,也可以涂覆到上述金属板的表面形成的上述化学转化处理皮膜上,也可以涂覆到该涂装金属板的表面或该化学转化处理皮膜的表面形成的上述底涂涂膜上。

[0101] 上述上涂涂料是例如通过将上述的上涂涂膜的材料分散于溶剂中来制备的。该涂料也可以包含溶剂或交联剂等。作为上述溶剂的例子,包括:甲苯、二甲苯等烃;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯;溶纤剂等醚;以及甲基异丁基甲酮、甲基乙基甲酮、异佛尔酮、环己酮等酮。

[0102] 上述上涂涂料是例如通过辊涂、淋幕涂、喷涂、浸渍涂布等公知方法来涂覆的。根据上涂涂膜所期望的膜厚T适当调整上述涂料的涂覆量。

[0103] 上述上涂涂料中含有的上述光泽调整剂满足上述的大小条件。在上述上涂涂料中上述光泽调整剂不满足上述的大小条件的情况下,可通过对上述上涂涂料实施粉碎该上涂涂料中的颗粒的处理,得到满足上述条件的上述上涂涂料。作为上述的“粉碎颗粒的处理”的例子,包括利用辊磨机的处理。更具体而言,能够通过以上述Ru低于1.2T的方式,适当地设定该辊磨机的辊间的清除率和处理时间,得到满足上述条件的上述上涂涂料。

[0104] 上述第二工序例如可以通过将上述上涂涂料焙烧到金属板上的公知方法来进行。例如,在第二工序中,对涂覆有上涂涂膜用的涂料的金属板以其到达温度为200~250℃的方式进行加热。

[0105] 在可以得到本发明的效果的范围内,上述涂装金属板的制造方法也可以包括上述的第一工序和第二工序以外的其他工序。作为该其他工序的例子,包括:形成化学转化处理皮膜的工序、形成底涂涂膜的工序、以及形成中涂涂膜的工序。

[0106] 对于上述化学转化处理皮膜,可通过如下方式形成:将用于形成该皮膜的水性化学转化处理液利用辊涂法、旋涂法、喷涂法等公知方法在上述金属板的表面涂覆,并且在涂

覆后不对上述金属板进行水洗而使其干燥。对于该金属板的干燥温度及干燥时间,从生产率的观点来看,例如优选金属板的到达温度为60~150℃、2~10秒。

[0107] 上述底涂涂膜是通过底涂涂膜用的涂料的涂覆来制作的。该涂料也可以包含溶剂或交联剂等。作为上述溶剂的例子,包括:甲苯、二甲苯等烃;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯;溶纤剂等醚;以及甲基异丁基甲酮、甲基乙基甲酮、异佛尔酮、环己酮等酮。另外,作为上述交联剂的例子,包括交联上述的树脂的、三聚氰胺树脂或异氰酸酯树脂等。通过使上述材料均匀混合、分散,来制备底涂涂膜用的涂料。

[0108] 例如,通过辊涂、淋幕涂、喷涂、浸渍涂布等公知方法,以可以得到1~10μm(优选为3~7μm)的干燥膜厚的涂覆量在金属板上涂覆底涂涂膜用的涂料。例如通过以金属板的到达温度为180~240℃的温度加热金属板,从而将该涂料的涂膜焙烧到金属板上,来对其进行制作。

[0109] 上述中涂涂膜也与底涂涂膜同样地,是通过中涂涂膜用的涂料的涂覆来制作的。该涂料除了中涂涂膜的材料以外,也可以包含上述溶剂或上述交联剂等。通过使上述材料均匀混合、分散,来制备中涂涂膜用的涂料。从加工性的观点来看,优选中涂涂膜用的涂料例如采用上述公知方法,以该涂料的干燥膜厚与底涂涂料的膜厚的总和为3~20μm(优选为5~15μm)的涂覆量涂覆到底涂涂膜上。例如通过以金属板的到达温度为180~240℃的温度加热金属板,从而将该涂料的涂膜焙烧到金属板上,来对其进行制作。

[0110] 上述涂装金属板的用途适于外装用。“外装用”是指使用于屋顶、墙壁、瓦饰、广告牌及室外设置设备等的、在外部空气中露出的部分、即会被日光或其反射光照射的部分。作为外装用的涂装金属板的例子,包括外装建材用的涂装金属板等。

[0111] 上述涂装金属板通过弯曲加工、深拉加工、拉伸加工、压花加工、辊轧成型等公知的加工,成型为外装建材等。这样,该外装建材由上述涂装金属板构成。在可以得到上述效果的范围内,该外装建材也可以还包含其他结构。例如,上述外装建材也可以还具有供该外装建材在实际使用中适当设置的结构。作为这样的结构的例子,包括:用于将外装建材固定于建筑物的部件、或用于将外装建材彼此连结的部件、以及表示外装建材的安装时的朝向的标记、用于提高绝热性的发泡板或发泡层等。这些结构也可以包含于上述的外装用涂装金属板。

[0112] 在上述涂装金属板中,上述光泽调整剂(细孔颗粒)被充分地密封在上涂涂膜中。另外,对于上述上涂涂膜中的光泽调整剂的上涂涂膜的厚度方向上的粒径,光泽调整剂的颗粒形状越扁平,越容易足够小。并且,约97.5个数%的大部分的上述光泽调整剂对于上述涂膜的膜厚T,具有“0.7T”的足够小的粒径或更小的粒径。因此,可以将上述上涂涂抹设计为,即使随着出于外装的用途的实际使用,上涂涂膜的树脂从上涂涂膜的表面逐渐损耗,只要在使用寿命之前,上述细孔颗粒就不会露出。

[0113] 因此,防止预计使用寿命之前上述细孔颗粒裂开或崩解及从上述上涂涂膜脱落,在预计使用寿命之前,雨水等腐蚀因子不会到达金属板。因此,上述涂装金属板若不含铬酸盐(若对上述金属板进行了非铬酸盐防锈处理),则体现出至少与进行了铬酸盐处理的现有的涂装金属板相等的平坦部耐腐蚀性,若进行了铬酸盐处理,则体现出与进行了铬酸盐处理的现有的涂装金属板相等或更优异的平坦部耐腐蚀性。作为本实施方式中的涂装金属板的“铬酸盐处理”的例子,除了上述金属板的铬酸盐防锈处理以外,还包括采用含有铬酸盐

系防锈颜料的底涂涂膜,作为“经铬酸盐处理的涂装金属板”的例子,包括具有经非铬酸盐防锈处理的金属板和包含铬酸盐系防锈颜料的底涂涂膜的涂装金属板、具有经铬酸盐防锈处理的金属板和不含有铬酸盐系防锈颜料的底涂涂膜的涂装金属板、以及具有经铬酸盐防锈处理的金属板和含有铬酸盐系防锈颜料的底涂涂膜的涂装金属板。

[0114] 根据以上说明可知,根据本实施方式,具有:金属板和在该金属板上配置的上涂涂膜,该上涂涂膜含有具有细孔的颗粒(细孔颗粒)作为光泽调整剂,上述上涂涂膜中的上述光泽调整剂的含量为0.01~15体积%,在将该光泽调整剂的个数平均粒径设为R( $\mu\text{m}$ )、将上述上涂涂膜的膜厚设为T( $\mu\text{m}$ )、将上述光泽调整剂的个数粒度分布中的97.5%的粒径设为D<sub>97.5</sub>( $\mu\text{m}$ )、将上述光泽调整剂的个数粒度分布中的上限粒径设为Ru( $\mu\text{m}$ )时,满足下式,因此,能够提供一种在不含铬酸盐的同时具有优异的平坦部耐腐蚀性的涂装金属板。

$$[0115] D_{97.5}/T \leq 0.7$$

$$[0116] Ru \leq 1.2T$$

$$[0117] R \geq 1.0$$

$$[0118] 3 \leq T \leq 20$$

[0119] 另外,从形成底涂涂膜和上涂涂膜两层涂膜的涂装金属板时的设计性、耐腐蚀性以及加工性的观点来看,上述R为2.0以上、上述T为9以上19以下更有效。

[0120] 另外,上述Ru小于T,这从进一步提高涂装金属板的平坦部耐腐蚀性的观点或具有充分的平坦部耐腐蚀性的涂装金属板的使用寿命进一步延长的观点来看,是更有效的。

[0121] 另外,对上述金属板实施非铬酸盐防锈处理,上述涂装金属板不含铬酸盐,这从降低涂装金属板的使用或制造中对环境的负荷的观点来看,是更有效的,对上述金属板实施铬酸盐防锈处理,这从进一步提高涂装金属板的平坦部耐腐蚀性的观点来看,是更有效的。

[0122] 另外,上述光泽调整剂为二氧化硅颗粒,这从廉价地制造具有所期望的设计性的涂装金属板的观点来看,是更有效的。

[0123] 另外,上述涂装金属板在上述金属板和上述上涂涂膜之间还具有底涂涂膜,这从提高涂装金属板中的上涂涂膜的密接性及耐腐蚀性的观点来看更有效,在上述底涂涂膜和上述上涂涂膜之间还具有中涂涂膜,从上述观点来看更有效。

[0124] 另外,若上述涂装金属板在60°下的光泽度为20~85,则能够实现所期望的设计性和充分的平坦部耐腐蚀性两者。

[0125] 另外,上述涂装金属板是外装用涂装金属板,这从降低在实际使用时铬的溶出对环境带来的负荷的观点来看,是更有效的。

[0126] 另外,由上述涂装金属板构成的外装建材即使不含铬酸盐,也能够在10年以上的实际使用中具有优异的平坦部耐腐蚀性。

[0127] 另外,上述的、制造具有上述金属板和配置在上述金属板上的上涂涂膜的涂装金属板的方法包括以下工序:将含有树脂和光泽调整剂的上涂涂料涂覆在上述金属板上的工序;以及使上述上涂涂料的涂膜固化并形成上述上涂涂膜的工序,其中,上述上涂涂膜中的上述光泽调整剂的含量为0.01~15体积%,上述光泽调整剂为具有细孔的颗粒,在将上述光泽调整剂的个数平均粒径设为R( $\mu\text{m}$ )、将上述上涂涂膜的膜厚设为T( $\mu\text{m}$ )、将上述光泽调整剂的个数粒度分布中的97.5%的粒径设为D<sub>97.5</sub>( $\mu\text{m}$ )、将上述光泽调整剂的个数粒度分布中的上限粒径设为Ru( $\mu\text{m}$ )时,使用满足下式的光泽调整剂。因此,能够提供一种即使不含铬

酸盐,也具有与含有经铬酸盐防锈处理的金属板的涂装金属板相等或更优异的平坦部耐腐蚀性的涂装金属板。

[0128]  $D_{97.5}/T \leq 0.7$

[0129]  $R_u \leq 1.2T$

[0130]  $R \geq 1.0$

[0131]  $3 \leq T \leq 20$

[0132] 在上述制造方法中,若对上述上涂涂膜实施粉碎上述上涂涂料中的颗粒的处理,则上涂涂料中意外地不规则存在的粗大颗粒实质上被从上涂涂膜中除去,因此,从提高涂装金属板的平坦部耐腐蚀性的观点来看是更有效的。

[0133] 以下,参照实施例对本发明进行详细说明,但是本发明不限于这些实施例。

[0134] [实施例]

[0135] [涂装原板1~5的制作]

[0136] 对两面附着量为 $150\text{g/m}^2$ 的热浸镀55%Al-Zn合金钢板进行了碱性脱脂(涂装原板1)。接着,作为涂装前处理,在该镀层钢板的镀层表面涂覆 $20^\circ\text{C}$ 的、下述非铬酸盐处理液,不对该镀层钢板进行水洗而在 $100^\circ\text{C}$ 下进行干燥,得到了以Ti换算为 $10\text{mg/m}^2$ 的附着量的非铬酸盐防锈处理后的镀层钢板(涂装原板2)。

[0137] (非铬酸盐防锈处理液)

[0138] 六氟钛酸  $55\text{g/L}$

[0139] 六氟锆酸  $10\text{g/L}$

[0140] 氨甲基取代聚乙烯基苯酚  $72\text{g/L}$

[0141] 水剩余

[0142] 在涂装原板2的表面上涂覆环氧树脂系的下述底涂涂料,以上述镀层钢板的到达温度为 $200^\circ\text{C}$ 的方式对上述化学转化处理钢板进行加热,得到了具有干燥膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的底涂涂膜的、不含铬酸盐的上述镀层钢板(涂装原板3)。

[0143] 磷酸盐混合物  $15\text{体积\%}$

[0144] 硫酸钡  $5\text{体积\%}$

[0145] 二氧化硅  $1\text{体积\%}$

[0146] 透明涂料剩余

[0147] 另外,使用作为铬酸盐处理液的日本涂料株式会社制的“SURFCOAT NRC300NS”(“SURFCOAT”是该公司的注册商标)代替上述不含铬酸盐的处理液,进行以铬换算为 $20\text{mg/m}^2$ 的附着量的铬酸盐防锈处理,接着,在进行了上述铬酸盐防锈处理的镀层钢板的表面上涂覆环氧树脂系的下述底涂涂料,以上述镀层钢板的到达温度为 $200^\circ\text{C}$ 的方式对上述化学转化处理钢板进行加热,得到了具有干燥膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的铬酸盐系底涂涂膜的镀层钢板(涂装原板4)。

[0148] 铬酸锶  $15\text{体积\%}$

[0149] 硫酸钡  $5\text{体积\%}$

[0150] 二氧化硅  $1\text{体积\%}$

[0151] 透明涂料剩余

[0152] 应予说明,在上述底涂涂料中,上述透明涂料是日本FINE COATINGS株式会社制

“NSC680”。另外，上述底涂涂料中，上述磷酸盐混合物是磷酸氢镁、磷酸镁、磷酸锌、以及三聚磷酸铝的混合物。另外，上述二氧化硅是填充颜料，其平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 。并且，上述体积%是相对于底涂涂料中的固体成分的比例。

[0153] 另外，在涂装原板3的表面上涂覆聚酯系的下述中涂涂料，以上述镀层钢板的到达温度为 $220^\circ\text{C}$ 的方式对上述化学转化处理钢板进行加热，得到了在上述底涂涂膜上具有干燥膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的中涂涂膜的、不含铬酸盐的上述镀层钢板(涂装原板5)。

[0154] 炭黑7体积%

[0155] 二氧化硅颗粒1 1体积%

[0156] 聚酯系涂料剩余

[0157] 上述聚酯系涂料是日本FINE COATINGS株式会社制的“CA透明涂料”，是聚酯系涂料(PE)。炭黑是着色颜料。上述体积%是相对于中涂涂料中的固体成分的比例。

[0158] 另外，上述二氧化硅颗粒1(二氧化硅1)例如是分级产品或其混合物，具有像正态分布那样的粒度分布。二氧化硅1的个数平均粒径R为 $5.0\mu\text{m}$ ，个数粒度分布中的 $D_{97.5}$ 为 $7.6\mu\text{m}$ 。另外，个数粒度分布中的上限粒径Ru为 $9.5\mu\text{m}$ 。

[0159] 以下述量混合下述成分，得到了上涂涂料。

[0160] 炭黑7体积%

[0161] 二氧化硅颗粒1 1体积%

[0162] 透明涂料1 剩余

[0163] 上述透明涂料1是日本FINE COATINGS株式会社制的“CA透明涂料”，是聚酯系涂料(PE)。炭黑是着色颜料。下述体积%是相对于上涂涂料中的固体成分的比例。

[0164] [涂装金属板1的制作]

[0165] 在涂装原板3的底涂涂膜的表面上涂覆上述上涂涂料，以涂装原板3中的上述镀层钢板的到达温度为 $220^\circ\text{C}$ 的方式对涂装原板3进行加热，制作了干燥膜厚T为 $11\mu\text{m}$ 的上涂涂膜。这样，制作了涂装金属板1。

[0166] 应予说明，切割涂装金属板1使其剖面露出，并将其封入环氧树脂块内，对上述剖面进一步抛光，利用扫描型电子显微镜拍摄该剖面，通过对所得到的多处的图像进行处理、分析，求得了二氧化硅颗粒1的粒度分布，确认了R、 $D_{97.5}$ 及Ru与上述的数值实质上相同。

[0167] [涂装金属板2、3的制作]

[0168] 改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $10\mu\text{m}$ ，除此之外，与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板2。另外，改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $9\mu\text{m}$ ，除此之外，与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板3

[0169] [涂装金属板4~7的制作]

[0170] 对于上涂涂料中的光泽调整剂，使用了二氧化硅颗粒2代替二氧化硅颗粒1，除此以外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板4。二氧化硅颗粒2例如是分级产品或其混合物，R为 $5.0\mu\text{m}$ ， $D_{97.5}$ 为 $7.6\mu\text{m}$ ，Ru为 $11.0\mu\text{m}$ 。

[0171] 另外，对于上涂涂料中的光泽调整剂，使用了二氧化硅颗粒3代替二氧化硅颗粒1，除此以外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板5。二氧化硅颗粒3例如是分级产品或其混合物，R为 $5.0\mu\text{m}$ ， $D_{97.5}$ 为 $7.6\mu\text{m}$ ，Ru为 $13.0\mu\text{m}$ 。

[0172] 另外，对于上涂涂料中的光泽调整剂，使用了二氧化硅颗粒4代替二氧化硅颗粒1，

除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板6。二氧化硅颗粒4例如是分级产品或其混合物,R为 $5.0\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $7.6\mu\text{m}$ ,Ru为 $14.0\mu\text{m}$ 。

[0173] 另外,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒5代替二氧化硅颗粒1,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板7。二氧化硅颗粒5例如是分级产品或其混合物,R为 $5.0\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $7.6\mu\text{m}$ ,Ru为 $14.8\mu\text{m}$ 。

[0174] [涂装金属板8~10的制作]

[0175] 对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒6代替二氧化硅颗粒1,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板8。二氧化硅颗粒6例如是分级产品或其混合物,R为 $3.0\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $5.6\mu\text{m}$ ,Ru为 $9.5\mu\text{m}$ 。

[0176] 另外,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒7代替二氧化硅颗粒1,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板9。二氧化硅颗粒7例如是分级产品或其混合物,R为 $2.0\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $4.6\mu\text{m}$ ,Ru为 $9.5\mu\text{m}$ 。

[0177] 另外,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒8代替二氧化硅颗粒1,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板10。二氧化硅颗粒8例如是分级产品或其混合物,R为 $0.5\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $2.1\mu\text{m}$ ,Ru为 $4.5\mu\text{m}$ 。

[0178] [涂装金属板11~15的制作]

[0179] 改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $9\mu\text{m}$ ,除此之外,与涂装金属板8同样地制作了涂装金属板11。另外,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $8\mu\text{m}$ ,除此之外,与涂装金属板8同样地,制作了涂装金属板12。另外,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $15\mu\text{m}$ ,除此之外,与涂装金属板8同样地,制作了涂装金属板13。另外,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $19\mu\text{m}$ ,除此之外,与涂装金属板8同样地,制作了涂装金属板14。另外,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $21\mu\text{m}$ ,除此之外,与涂装金属板8同样地,制作了涂装金属板15。

[0180] [涂装金属板16~18的制作]

[0181] 对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒18代替二氧化硅颗粒1,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $3\mu\text{m}$ ,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板16。二氧化硅颗粒18例如是分级产品或其混合物,R为 $1.0\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $2.0\mu\text{m}$ ,Ru为 $2.6\mu\text{m}$ 。

[0182] 另外,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒19代替二氧化硅颗粒1,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $2\mu\text{m}$ ,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板17。二氧化硅颗粒19例如是分级产品或其混合物,R为 $1.0\mu\text{m}$ ,D<sub>97.5</sub>为 $1.4\mu\text{m}$ ,Ru为 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0183] 并且,改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $20\mu\text{m}$ ,除此以外,与涂装金属板8同样地,制作了涂装金属板18。

[0184] [涂装金属板19~25的制作]

[0185] 不混合上涂涂料中的二氧化硅颗粒,除此之外,与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板19。另外,将上涂涂料中的二氧化硅颗粒的含量改变为0.005体积%,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板20。另外,将上涂涂料中的二氧化硅颗粒的含量改变为0.01体积%,除此以外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板21。另外,将上涂涂料

中的二氧化硅颗粒的含量改变为0.1体积%，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板22。另外，将上涂涂料中的二氧化硅颗粒的含量改变为10体积%，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板23。另外，将上涂涂料中的二氧化硅颗粒的含量改变为15体积%，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板24。另外，将上涂涂料中的二氧化硅颗粒的含量改变为20体积%，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板25。

[0186] [涂装金属板26～28的制作]

[0187] 代替涂装原板3而在涂装原板1上形成上涂涂膜，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板26。另外，代替涂装原板3而在涂装原板2上形成上涂涂膜，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板27。另外，代替涂装原板3而在涂装原板4上形成上涂涂膜，除此之外，与涂装金属板1同样地，制作了涂装金属板28。

[0188] [涂装金属板29、30的制作]

[0189] 使用了透明涂料2代替上涂涂料的透明涂料1，除此以外，与涂装金属板1同样地，得到了涂装金属板29。该透明涂料2为日本FINE COATINGS株式会社制的“QK透明涂料”，是聚酯系涂料(PE)。另外，使用了透明涂料3代替上涂涂料的透明涂料1，除此以外，与涂装金属板1同样地，得到了涂装金属板30。该透明涂料3为日本FINE COATINGS株式会社制的“NSC3300透明涂料”，是聚酯系涂料(PE)。

[0190] [涂装金属板31、32的制作]

[0191] 使用了聚丙烯腈(PAN)颗粒代替上涂涂料的二氧化硅颗粒1，除此以外，与涂装金属板1同样地，得到了涂装金属板31。该PAN颗粒例如是分级产品或其混合物，R为 $5.0\mu\text{m}$ ， $D_{97.5}$ 为 $7.6\mu\text{m}$ ， $R_u$ 为 $9.5\mu\text{m}$ 。另外，使用了碳酸钙-磷酸钙复合体(CaCPC)颗粒代替上涂涂料的二氧化硅颗粒1，除此以外，与涂装金属板1同样地，得到了涂装金属板32。该CaCPC颗粒例如是分级产品或其混合物，R为 $5.0\mu\text{m}$ ， $D_{97.5}$ 为 $7.6\mu\text{m}$ ， $R_u$ 为 $9.5\mu\text{m}$ 。

[0192] [涂装金属板33、34的制作]

[0193] 代替涂装原板3而在涂装原板4上形成上涂涂膜，除此之外，与涂装金属板4同样地制作了涂装金属板33。另外，代替涂装原板3而在涂装原板4上形成上涂涂膜，除此之外，与涂装金属板5同样地制作了涂装金属板34。

[0194] [涂装金属板35的制作]

[0195] 使用了涂装原板5代替涂装原板3，使用了二氧化硅19代替二氧化硅1，并且改变了上涂涂料的涂覆量以使干燥膜厚T为 $5\mu\text{m}$ ，除此以外，与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板35。二氧化硅颗粒19例如是分级产品或其混合物，R为 $1.0\mu\text{m}$ ， $D_{97.5}$ 为 $1.4\mu\text{m}$ ， $R_u$ 为 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0196] [评价]

[0197] 对涂装金属板1～35的每一个进行下述测定及试验。

[0198] (1) 60度光泽度(G60)

[0199] 利用日本电色工业株式会社制的光泽计VG-2000，对涂装金属板1～35的每一个测定由日本工业标准JIS K5600-4-7(ISO2813:1994)规定的60度下的光泽度(G60)。

[0200] (2) 涂装外观

[0201] 按以下的基准，对涂装金属板1～35的每一个的干燥后的上涂涂膜的外观进行了评价。若为A或B，则实际使用上没有问题。

- [0202] (评价基准)
- [0203] A: 未观察到光泽异常及涂膜缺陷, 平滑且观察到搪瓷外观
- [0204] B: 观察到涂膜的表面有些许凹凸感, 但得到搪瓷外观, 实际使用上没有问题
- [0205] C: 光泽过高
- [0206] D: 光泽过低
- [0207] E: 可看到由涂膜焙烧时挥发成分导致的涂膜膨胀
- [0208] F: 隐蔽性不足
- [0209] (3) 加工部密接性
- [0210] 涂装金属板1~35的每一个施加OT弯曲(密接弯曲)加工, 进行该OT弯曲部的透明胶带剥离试验, 按以下的基准进行评价。
- [0211] (评价基准)
- [0212] G: 未观察到涂膜的剥离
- [0213] NG: 观察到涂膜的剥离
- [0214] (4) 平坦部耐腐蚀性
- [0215] 对涂装金属板1~35的每一个, 首先进行由日本工业标准JIS K5600-7-7(ISO 11341:2004)规定的氙灯法加速耐气候性试验1,000小时, 接着, 进行由日本工业标准JIS H8502规定的“中性盐雾循环试验”(所谓的JASO法)720小时。将上述两个试验的实施作为一个循环, 对涂装金属板1~35的每一个, 通过分别对一个循环(相当于实际使用的耐久年数5年左右)的试验品、和两个循环(相当于实际使用的耐久年数10年左右)的试验品进行水洗、目视、以及利用10倍放大镜的放大观察, 来观察涂装金属板平坦部的涂膜的膨胀的有无, 按以下的基准进行评价。若为A或B, 则实际使用上没有问题。
- [0216] (评价基准)
- [0217] A: 未观察到膨胀
- [0218] B: 通过放大观察略微观察到微小的膨胀, 但是通过目视未观察到该膨胀
- [0219] C: 通过目视观察到膨胀
- [0220] 将涂装金属板1~35的涂装原板的种类、光泽调整剂的种类、R、D<sub>97.5</sub>、Ru、上涂涂膜的树脂的种类、T、光泽调整剂的含量、D<sub>97.5</sub>/T的值、Ru/T的值、以及是实施例还是比较例的其他区别因素示于表1和表2。另外, 将涂装金属板1~35的上述评价结果示于表3。
- [0221] [表1]
- [0222] 表1
- [0223]

涂装	涂装	光泽调整剂	上涂涂膜	D <sub>97.5</sub> /T	Ru/T	备考
----	----	-------	------	----------------------	------	----

[0224]

金属板 No.	原板	种类	R (μm)	D <sub>97.5</sub> (μm)	Ru (μm)	树脂的 种类	T (μm)	含量 (体积%)	(-)	(-)	
1	3	二氧化 硅 1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
2	3	二氧化 硅 1	5.0	7.6	9.5	PE	10	1.0	0.76	0.95	比较例
3	3	二氧化 硅 1	5.0	7.6	9.5	PE	9	1.0	0.84	1.05	比较例
4	3	二氧化 硅 2	5.0	7.6	11.0	PE	11	1.0	0.69	1.00	实施例
5	3	二氧化 硅 3	5.0	7.6	13.0	PE	11	1.0	0.69	1.18	实施例
6	3	二氧化 硅 4	5.0	7.6	14.0	PE	11	1.0	0.69	1.27	比较例
7	3	二氧化 硅 5	5.0	7.6	14.8	PE	11	1.0	0.69	1.35	比较例
8	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	11	1.0	0.51	0.86	实施例
9	3	二氧化 硅 7	2.0	4.6	9.5	PE	11	1.0	0.42	0.86	实施例
10	3	二氧化 硅 8	0.5	2.1	4.5	PE	11	1.0	0.19	0.41	比较例
11	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	9	1.0	0.62	1.05	实施例
12	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	8	1.0	0.70	1.19	实施例
13	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	15	1.0	0.37	0.63	实施例
14	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	19	1.0	0.29	0.50	实施例
15	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	21	1.0	0.27	0.45	比较例
16	3	二氧化 硅 18	1.0	2.0	2.6	PE	3	1.0	0.67	0.87	实施例
17	3	二氧化 硅 19	1.0	1.4	1.5	PE	2	1.0	0.70	0.75	比较例
18	3	二氧化 硅 6	3.0	5.6	9.5	PE	20	1.0	0.28	0.48	实施例

[0225] [表2]

[0226] 表2

[0227]

涂装 金属板 No.	涂装 原板	光泽调整剂				上涂涂膜			D <sub>97.5</sub> /T (-)	Ru/T (-)	备考
		种类	R (μm)	D <sub>97.5</sub> (μm)	Ru (μm)	树脂的 种类	T (μm)	含量 (体积%)			
19	3	—	—	—	—	—	11	0	—	—	比较例
20	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	0.005	0.69	0.86	比较例
21	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	0.01	0.69	0.86	实施例
22	3	二氧化	5.0	7.6	9.5	PE	11	0.1	0.69	0.86	实施例

[0228]

		硅1									
23	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	10	0.69	0.86	实施例
24	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	15	0.69	0.86	实施例
25	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	20	0.69	0.86	比较例
26	1	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
27	2	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
28	4	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
29	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
30	3	二氧化 硅1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
31	3	PAN	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
32	3	CaCPC	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	实施例
33	4	二氧化 硅2	5.0	7.6	11.0	PE	11	1.0	0.69	1.00	实施例
34	4	二氧化 硅3	5.0	7.6	13.0	PE	11	1.0	0.69	1.18	实施例
35	5	二氧化 硅19	1.0	1.4	1.5	PE	5	1.0	0.28	0.30	实施例

[0229] [表3]

[0230] 表3

[0231]

涂装 金属板 No.	G60 (-)	涂装 外观	加工部 密接性	平坦部耐腐蚀性		备考
				一个 循环	两个 循环	
1	57	A	G	A	A	实施例
2	60	A	G	B	C	比较例
3	60	A	G	C	C	比较例
4	58	A	G	B	B	实施例
5	57	A	G	B	B	实施例
6	56	A	G	B	C	比较例
7	55	A	G	C	C	比较例
8	70	A	G	A	A	实施例
9	80	A	G	A	A	实施例
10	88	C	G	—	—	比较例
11	70	A	G	B	B	实施例
12	50	B	G	B	B	实施例
13	70	A	G	A	A	实施例
14	70	A	G	A	A	实施例
15	70	E	NG	—	—	比较例
16	35	A	G	B	B	实施例
17	25	F	G	—	—	比较例
18	70	A	G	A	A	实施例

[0232]

19	87	C	G	A	A	比较例
20	87	C	G	A	A	比较例
21	85	A	G	A	A	实施例
22	80	A	G	A	A	实施例
23	54	A	G	A	A	实施例
24	25	A	G	A	A	实施例
25	7	D	NG	—	—	比较例
26	60	A	G	B	B	实施例
27	60	A	G	A	B	实施例
28	60	A	G	A	A	实施例
29	60	A	G	A	A	实施例
30	60	A	G	A	A	实施例
31	60	A	G	B	B	实施例
32	60	A	G	B	B	实施例
33	58	A	G	A	B	实施例
34	58	A	G	A	B	实施例
35	65	A	G	A	A	实施例

[0233] (5) 平坦部耐腐蚀性

[0234] 对涂装金属板1、28、33、以及34的每一个进行坦部耐腐蚀性所涉及的上述试验至三个循环(相当于实际使用的耐久年数15年左右),对三个循环的试验品的每一个进行水洗、目视、以及利用10倍放大镜的放大观察,来观察涂装金属板平坦部的涂膜的膨胀的有无,按上述标准进行评价。结果示于表4。

[0235] [表4]

[0236] 表4

[0237]

涂装 金属板 No.	平坦部耐腐蚀性			备考
	一个 循环	两个 循环	三个 循环	
1	A	A	B	实施例
28	A	A	A	实施例
33	A	A	A	实施例
34	A	A	A	实施例

[0238] [参考实验1]

[0239] 从二氧化硅颗粒1中除去粒径为 $0.7T\mu\text{m}$  ( $T=11\mu\text{m}$ ) 以上的颗粒, 得到了实际上不含有 $7.7\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒1。将该颗粒作为二氧化硅颗粒9。然后, 在上涂涂料中的光泽调整剂中使用了二氧化硅颗粒9代替二氧化硅颗粒1, 除此之外, 与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板36。

[0240] 另外, 除去粒径 $R'$ 为 $0.8T\mu\text{m}$  ( $8.8\mu\text{m}$ ) 以上的颗粒, 得到了实际上不含有 $8.8\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒A。将2.5体积份的二氧化硅颗粒A混合到97.5体积份的二氧化硅颗粒9中, 得到了由97.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和2.5体积份的0.8T以下的二氧化硅颗粒A构成的二氧化硅颗粒(含有比率:97.5/2.5)。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒10。并且, 对于上涂涂料中的光泽调整剂, 使用了二氧化硅颗粒10代替二氧化硅颗粒1, 除此之外, 与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板37。

[0241] 另外, 除去粒径 $R'$ 为 $0.9T\mu\text{m}$  ( $9.9\mu\text{m}$ ) 以上的颗粒, 得到了实际上不含有 $9.9\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒B。将2.5体积份的二氧化硅颗粒B混合到97.5体积份的二氧化硅颗粒9中, 得到了由97.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和2.5体积份的0.9T以下的二氧化硅颗粒B构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒11。并且, 对于上涂涂料中的光泽调整剂, 使用了二氧化硅颗粒11代替二氧化硅颗粒1, 除此之外, 与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板38。

[0242] 另外, 除去粒径 $R'$ 为 $1.0T\mu\text{m}$  ( $11.0\mu\text{m}$ ) 以上的颗粒, 得到了实际上不含有 $11.0\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒C。将2.5体积份的二氧化硅颗粒C混合到97.5体积份的二氧化硅颗粒9中, 得到了由97.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和2.5体积份的1.0T以下的二氧化硅颗粒C构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒12。并且, 对于上涂涂料中的光泽调整剂, 使用了二氧化硅颗粒12代替二氧化硅颗粒1, 除此之外, 与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板39。

[0243] 另外, 除去粒径 $R'$ 为 $1.1T\mu\text{m}$  ( $12.1\mu\text{m}$ ) 以上的颗粒, 得到了实际上不含有 $12.1\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒D。将2.5体积份的二氧化硅颗粒D混合到97.5体积份的二氧化硅颗粒9中, 得到了由97.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和2.5体积份的1.1T以下的二氧化硅颗粒D构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒13。并且, 对于上涂涂料中的光泽调整剂, 使用了二氧化硅颗粒13代替二氧化硅颗粒1, 除此之外, 与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板40。

[0244] 另外, 除去粒径 $R'$ 为 $1.2T\mu\text{m}$  ( $13.2\mu\text{m}$ ) 以上的颗粒, 得到了实际上不含有 $13.2\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒E。将2.5体积份的二氧化硅颗粒E混合到97.5体积份的二氧化硅

颗粒9中,得到了由97.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和2.5体积份的1.2T以下的二氧化硅颗粒E构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒14。并且,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒14代替二氧化硅颗粒1,除此之外,与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板41。

[0245] 另外,除去粒径 $R'$ 为1.3T $\mu\text{m}$ (14.3 $\mu\text{m}$ )以上的颗粒,得到了实际上不含有14.3 $\mu\text{m}$ 以上的颗粒的二氧化硅颗粒F。将2.5体积份的二氧化硅颗粒F混合到97.5体积份的二氧化硅颗粒9中,得到了由97.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和2.5体积份的1.3T以下的二氧化硅颗粒F构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒15。并且,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒15代替二氧化硅颗粒1,除此之外,与涂装金属板1同样地制作了涂装金属板42。

[0246] 对涂装金属板36~42利用上述方法评价平坦部耐腐蚀性。将涂装金属板36~42的涂装原板的种类、光泽调整剂的种类、R、D<sub>97.5</sub>、切割值、添加的二氧化硅颗粒的主要成分的粒径 $R'$ 、上涂涂膜的树脂的种类、T、光泽调整剂的含量、两种二氧化硅颗粒的含有比率、以及平坦部耐腐蚀性的评价结果示于表5。

[0247] [表5]

[0248] 表5

[0249]

涂装 金属 板 No.	涂 装 原 板	光泽调整剂					上涂涂膜			平坦部耐腐蚀性	
		种类	R ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>97.5</sub> ( $\mu\text{m}$ )	切割值 ( $\mu\text{m}$ )	R' ( $\mu\text{m}$ )	树脂 的 种 类	T ( $\mu\text{m}$ )	含 量 (体 积%)	含 有 比 率 (-)	一 个 循 环
36	3	二氧化 硅9	5.0	7.6	7.7	—	PE	11	1.0	100/0	A
37	3	二氧化 硅10	5.0	7.6	7.7	8.8	PE	11	1.0	97.5/2.5	A
38	3	二氧化 硅11	5.0	7.6	7.7	9.9	PE	11	1.0	97.5/2.5	B
39	3	二氧化 硅12	5.0	7.6	7.7	11.0	PE	11	1.0	97.5/2.5	B
40	3	二氧化 硅13	5.0	7.6	7.7	12.1	PE	11	1.0	97.5/2.5	B
41	3	二氧化 硅14	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	97.5/2.5	B
42	3	二氧化 硅15	5.0	7.6	7.7	14.3	PE	11	1.0	97.5/2.5	C

[0250] [参考实验2]

[0251] 改变二氧化硅颗粒14中的二氧化硅颗粒9和二氧化硅颗粒E的含有比率,得到了由97.0体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和3.0体积份的1.2T以下的二氧化硅颗粒E构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒16。并且,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒16代替二氧化硅颗粒1,除此之外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板43。

[0252] 另外,改变二氧化硅颗粒14中的二氧化硅颗粒9和二氧化硅颗粒E的含有比率,得到了由96.5体积份的0.7T以下的二氧化硅颗粒9和3.5体积份的1.2T以下的二氧化硅颗粒E

构成的二氧化硅颗粒。将该二氧化硅颗粒作为二氧化硅颗粒17。并且,对于上涂涂料中的光泽调整剂,使用了二氧化硅颗粒17代替二氧化硅颗粒1,除此之外,与涂装金属板1同样地,制作了涂装金属板44。

[0253] 对于涂装金属板43、44,利用上述的两个循环的试验方法对平坦部耐腐蚀性进行了评价。涂装金属板41、43、以及44的涂装原板的种类、光泽调整剂的种类、R、D<sub>97.5</sub>、切割值、添加的二氧化硅颗粒的主要成分的粒径R'、上涂涂膜的树脂的种类、T、光泽调整剂的含量、两种二氧化硅颗粒的含有比率、以及平坦部耐腐蚀性的评价结果示于表6。

[0254] [表6]

[0255] 表6

[0256]

涂装 金属 板 No.	涂 装 原 板	光泽调整剂					上涂涂膜				平坦部耐腐蚀性	
		种类	R (μm)	D <sub>97.5</sub> (μm)	切割值 (μm)	R' (μm)	树脂 的 种 类	T (μm)	含量 (体 积%)	含有比 率 (—)	一个 循 环	两 个 循 环
41	3	二氧化 硅 14	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	B
43	3	二氧化 硅 16	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	97.0/3.0	B	C
44	3	二氧化 硅 17	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	96.5/3.5	B	C

[0257] [参考实验3]

[0258] 以粉碎二氧化硅颗粒F的条件利用辊磨机进行处理后使用涂装金属板42的上涂涂料,除此之外,与涂装金属板42同样地,制作了涂装金属板45。然后,对涂装金属板45以上述方法评价平坦部耐腐蚀性,结果是一个循环和两个循环的判定均为B。

[0259] 根据表1～表3可知,涂装金属板1、4、5、8、9、11～14、16、18、21～24及26～35均具有搪瓷感光泽的设计性,具有充分的加工部密接性,且具有相当于10年实际使用的平坦部耐腐蚀性。

[0260] 与此相对,涂装金属板2、3、6及7的平坦部耐腐蚀性不充分。可认为这是由于上涂涂抹的光劣化导致光泽调整剂在耐久试验中从上涂涂膜露出。

[0261] 另外,涂装金属板10的光泽过高,得不到所期望的设计性(搪瓷感光泽)。可认为这是由于光泽调整剂的粒径过小。涂装金属板10没有得到所期望的设计性。因此,判断为不值得进行平坦部耐腐蚀性的评价试验,没有实施该评价试验。

[0262] 另外,涂装金属板15在上涂涂膜的焙烧时,产生挥发成分导致的涂膜膨胀,并且加工部密接性不充分。因此,无法进行平坦部耐腐蚀性的评价试验。可认为这是由于上涂涂膜的膜厚过厚。

[0263] 另外,涂装金属板17的隐蔽性不充分,即仅以目视可观察到上涂涂膜的基底(底涂涂膜)的程度体现上涂涂膜的可视性,得不到所期望的设计性。因此,判断为不值得进行平坦部耐腐蚀性的评价试验,没有实施该评价试验。可认为上述隐蔽性不充分的理由是上涂涂膜过薄且光泽调整剂的粒径过小。

[0264] 另外,涂装金属板19、20光泽过高,得不到所期望的设计性(搪瓷感光泽)。涂装金属板19的光泽过高可认为是由于上涂涂膜中不含有光泽调整剂,涂装金属板20的光泽过高

被认为是由于光泽调整剂的含量过少、光泽没有被调整。

[0265] 另外,涂装金属板25光泽过低,并且加工部密接性不充分。因此,没能进行平坦部耐腐蚀性的评价试验。这可认为是由于上涂涂膜中的光泽调整剂的含量过多。

[0266] 另外,涂装金属板26~28均与涂装原板的种类无关地体现出所期望的设计性(搪瓷感光泽),并且充分具有加工部密接性和平坦部耐腐蚀性。可认为这是由于上涂涂膜提供了平坦部耐腐蚀性。

[0267] 另外,涂装金属板29、30均与上涂涂膜的树脂种类无关地体现出所期望的设计性(搪瓷感光泽),并且充分具有加工部密接性和平坦部耐腐蚀性。可认为这是由于只要是具有用于上涂涂膜所需的充分的耐久性的树脂,就能够与构成上涂涂膜的树脂的种类无关地体现出平坦部耐腐蚀性。

[0268] 另外,涂装金属板31、32均与光泽调整剂的种类无关地体现出所期望的设计性(搪瓷感光泽),并且充分具有加工部密接性和平坦部耐腐蚀性。可认为这是由于无论是无机颗粒还是有机颗粒,即使是具有细孔的颗粒,只要不从上涂涂膜的表面露出,就能体现出充分的平坦部耐腐蚀性。

[0269] 另外,根据表4可知,与涂装金属板1相比,涂装金属板28、33、以及34均可更长久地维持平坦部耐腐蚀性。可认为这是由于涂装金属板28、33、以及34中的涂装原板4在底涂涂膜中含有铬酸盐系防锈颜料,且对镀层钢板实施了铬酸盐系防锈处理,因此,与涂装金属板1中的涂装原板相比具有高耐腐蚀性。

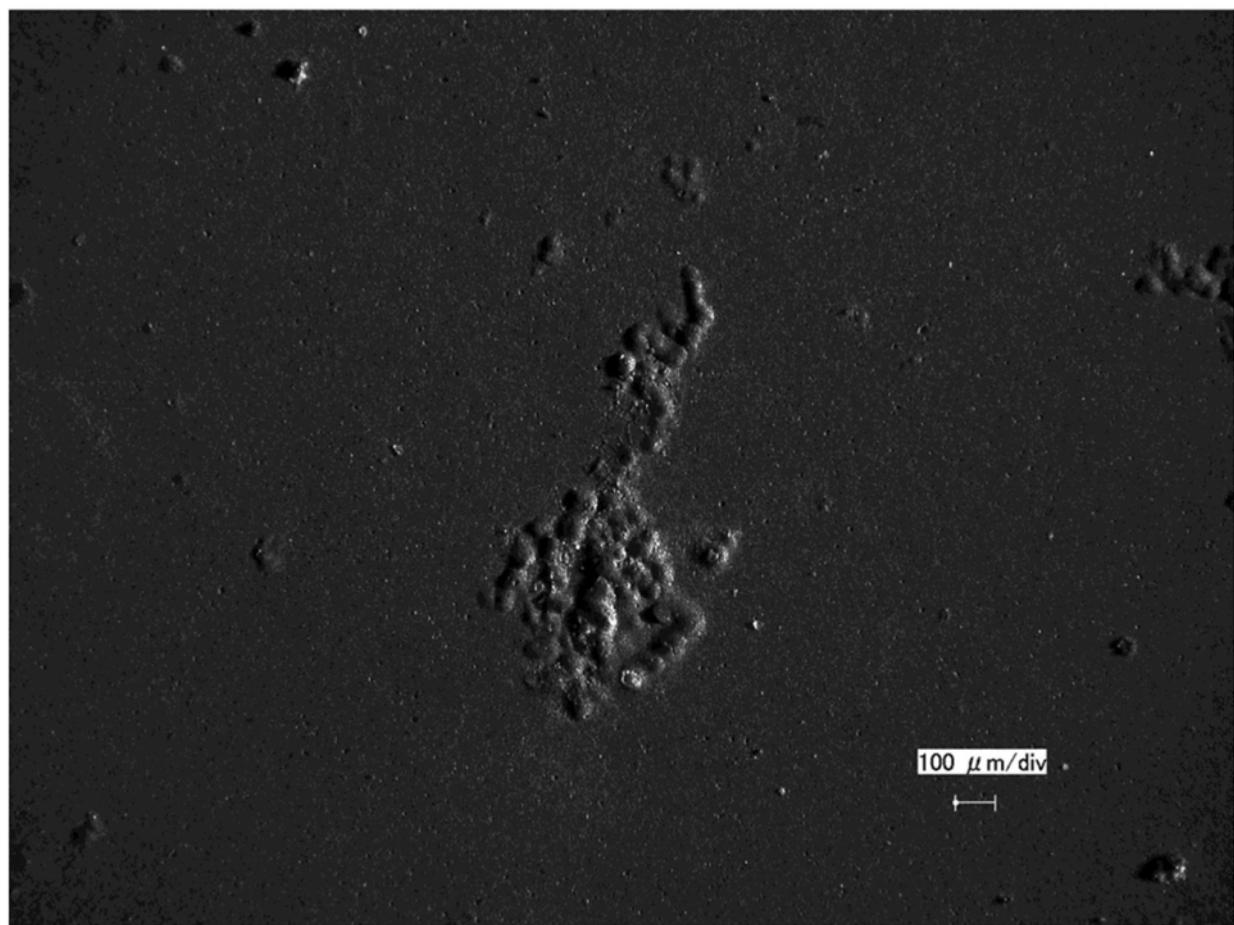
[0270] 另外,根据表5和表6可知,若光泽调整剂为到上涂涂膜膜厚的1.2倍(1.2T)为止的颗粒,则即使含有比0.7T大的颗粒至全部的2.5体积%,也不会给涂装金属板的平坦部耐腐蚀性带来实质上的不良影响。可认为这是由于,比上涂涂抹的膜厚T稍大的颗粒易于在其长径沿上涂涂料的涂覆方向的方向上配置,只要量少,就能够在所期望的使用时间内被上涂涂膜的树脂充分持续覆盖。

[0271] 另外,光泽调整剂有时含有些许在偏离其粒度分布的位置检测出的较大的颗粒(粗大颗粒)。根据表5可知,这样的粗大颗粒在耐久使用中从上涂涂膜露出,成为损害涂装金属板的平坦部耐腐蚀性的原因。但是,若适当对含有上述粗大颗粒的上涂涂料实施粉碎工序,则可得到具有充分的平坦部耐腐蚀性的涂装金属板。可认为这是由于,上述粗大颗粒在上涂涂料中被粉碎至涂装金属板显示出所期望的平坦部耐腐蚀性足够小的程度。

[0272] 本申请基于在2014年5月29日提出的日本专利申请特愿2014-111302号、以及2014年8月12日提出的日本专利申请特愿2014-164256号主张的优先权。该申请说明书及附图中记载的内容全部引用于本申请说明书。

[0273] 工业实用性

[0274] 利用本发明的涂装金属板,能防止由光泽调整剂从上涂涂膜露出、崩解及脱落引起的平坦部的耐腐蚀性的降低。由此,可以得到即使在外装的用途中长期使用,也能长期呈现所期望的外观和耐腐蚀性的涂装金属板。因此,利用本发明,可期待外装用的涂装金属板的使用寿命进一步延长及使用的进一步推广。



100  $\mu\text{m}/\text{div}$

图1

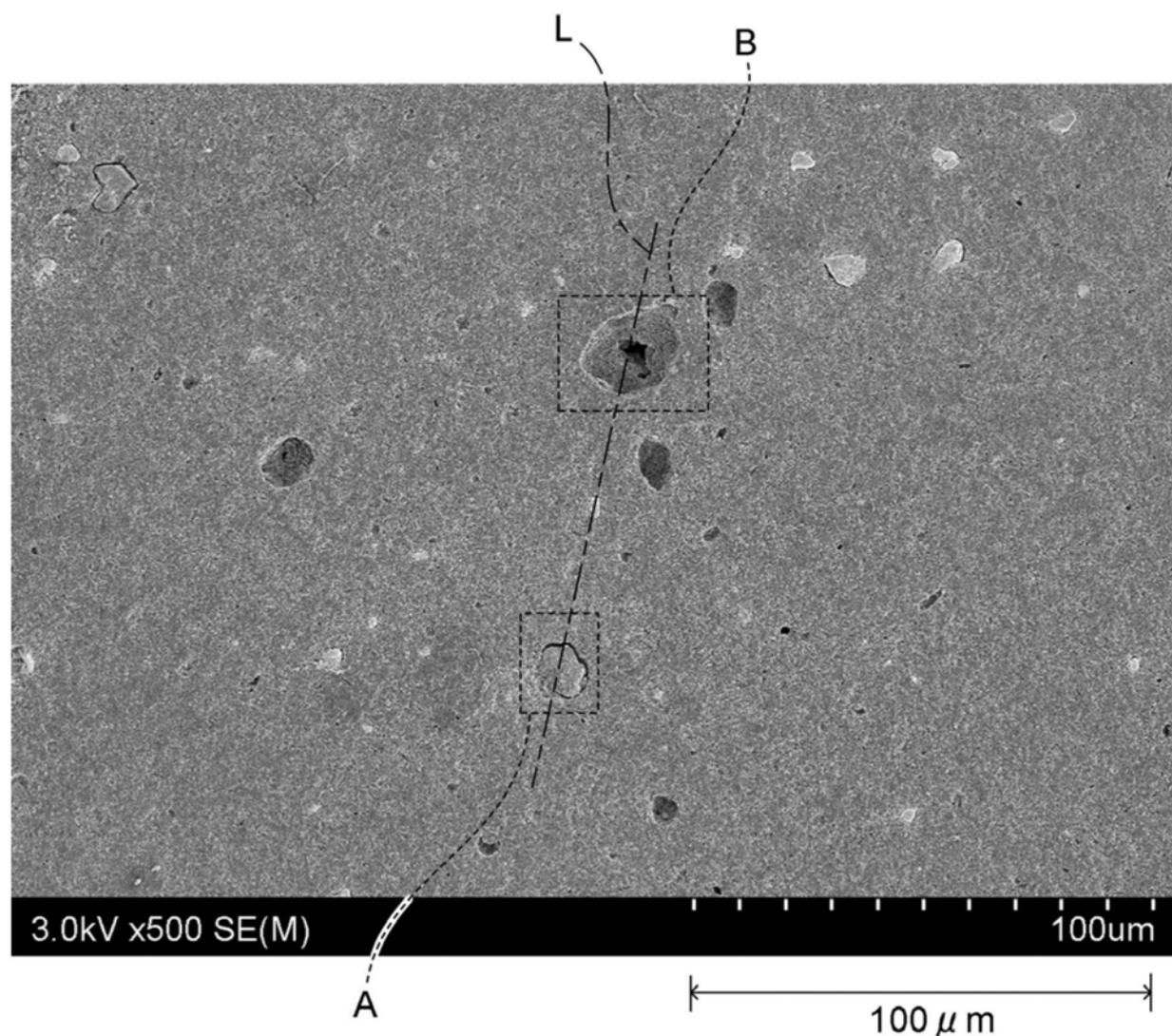


图2

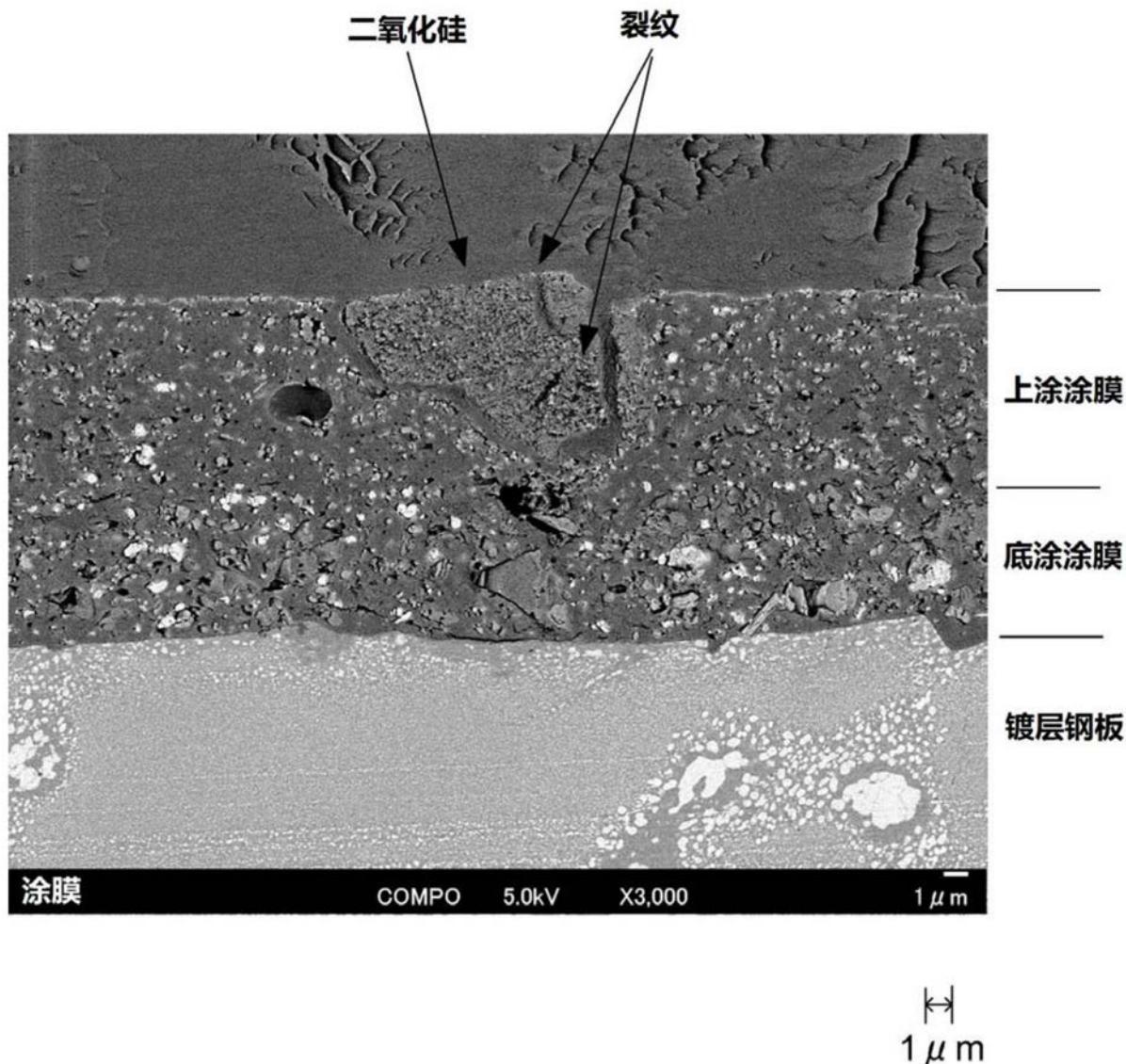


图3

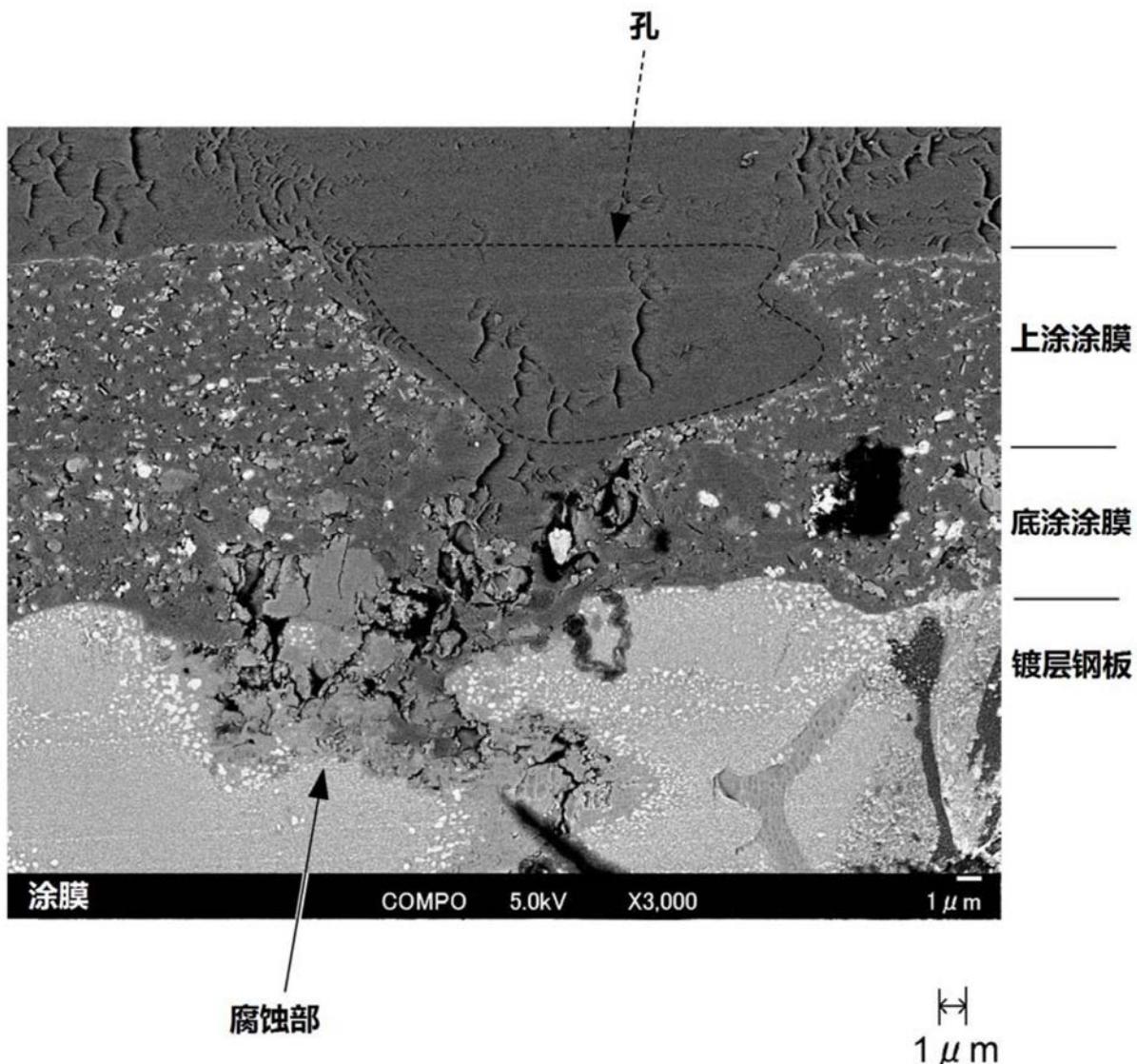


图4

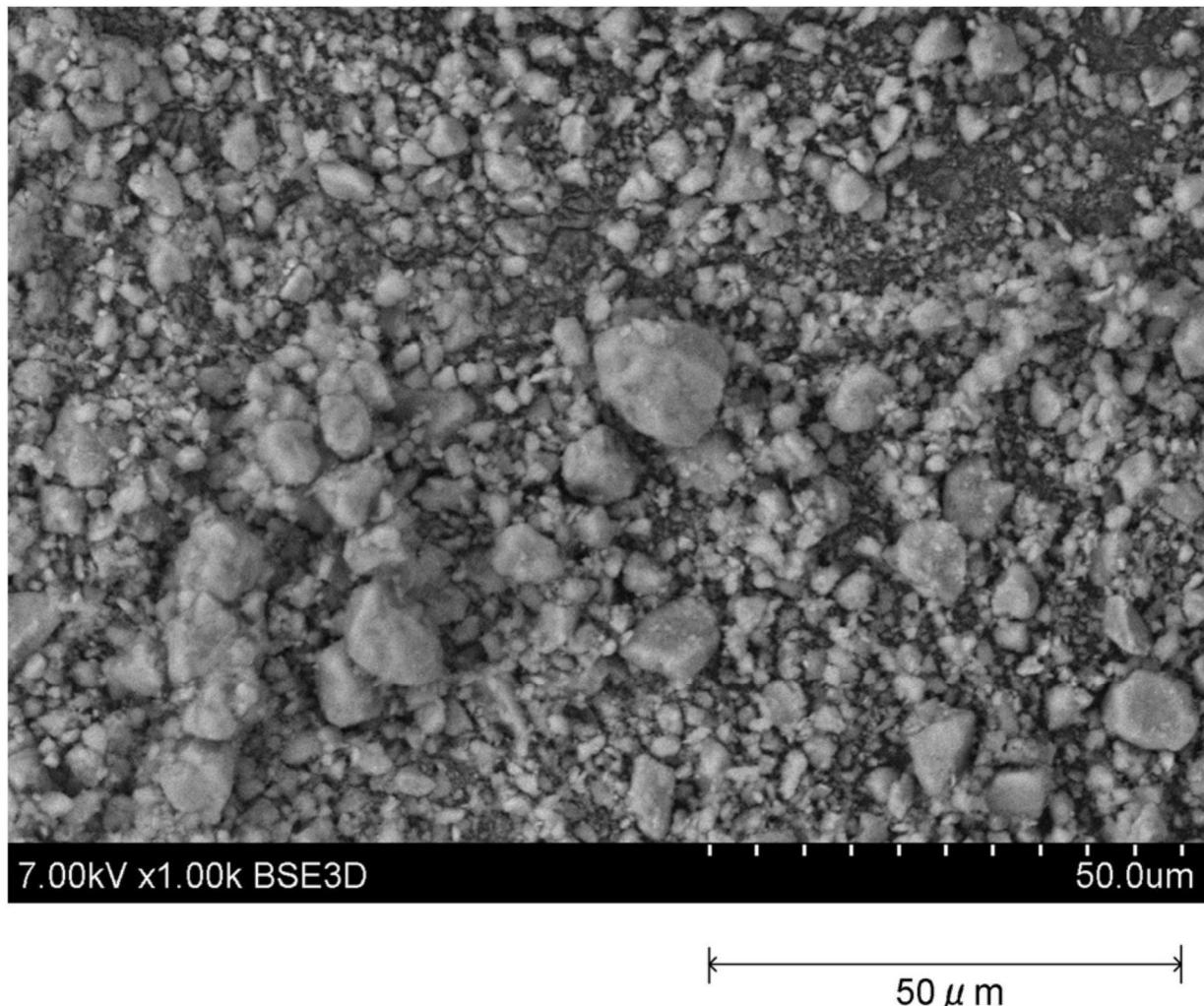


图5

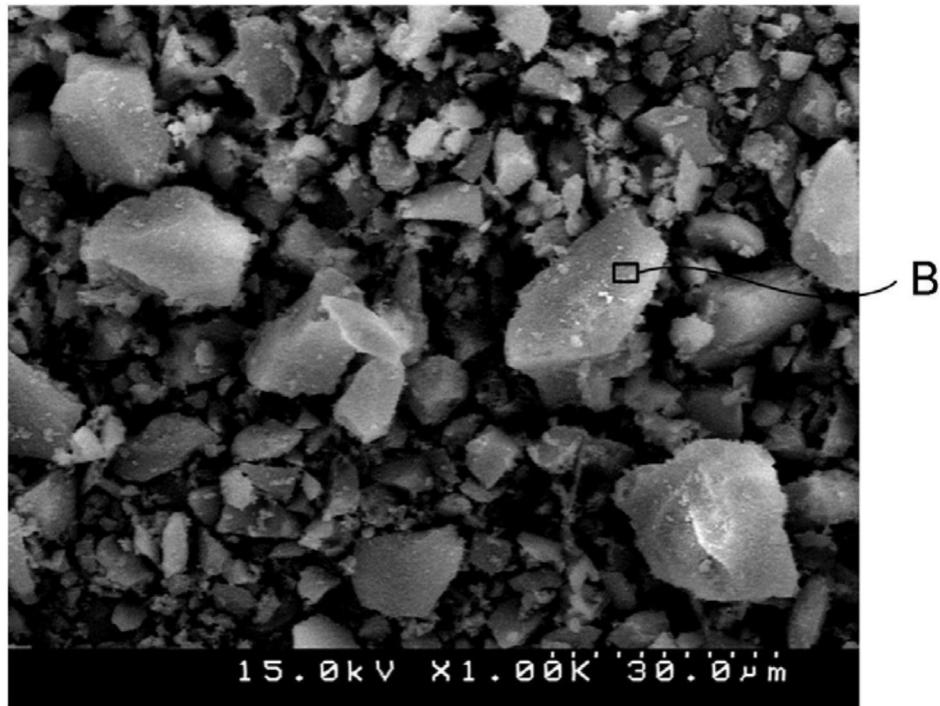


图6A

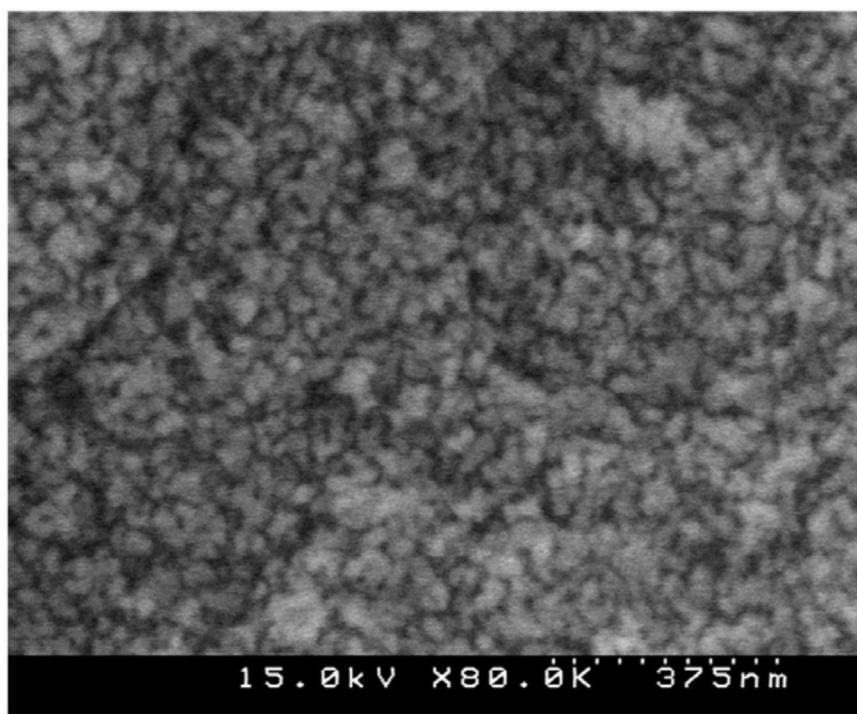


图6B

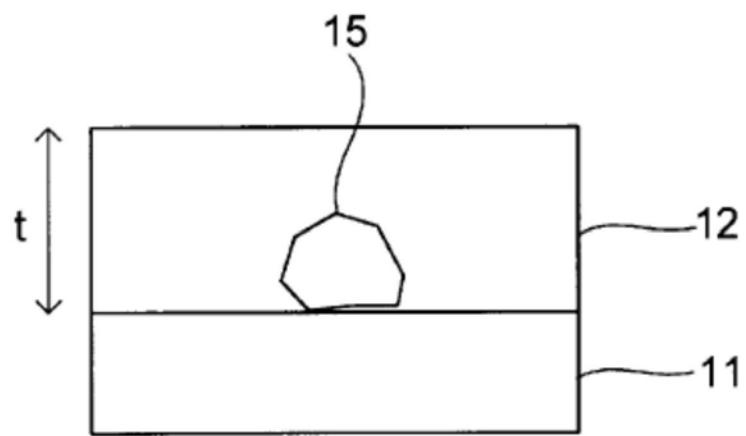


图7A

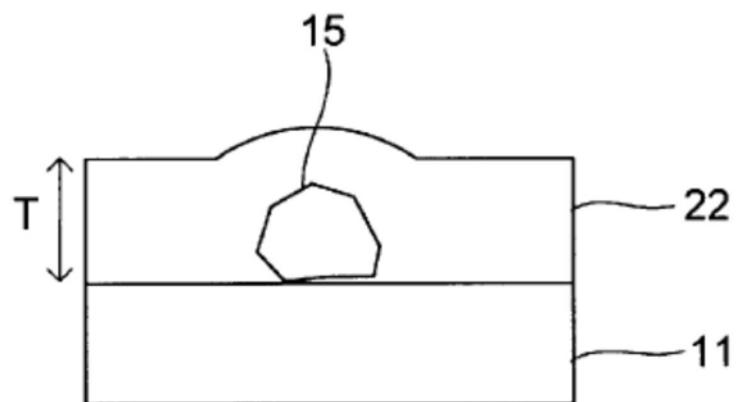


图7B