



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I732915 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：106125741

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C23C4/12 (2016.01)

G01N23/083 (2018.01)

(30)優先權：2016/08/02 日本

2016-152240

2017/03/24 日本

2017-059834

(71)申請人：日商日新製鋼股份有限公司(日本) NISSHIN STEEL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐藤正樹 SATOU, MASAKI (JP)；鈴木成壽 SUZUKI, SEIJU (JP)；平工大 HIRAKU, MASARU (JP)；杉田修一 SUGITA, SHUICHI (JP)

(74)代理人：洪蘭心

(56)參考文獻：

JP 2015-105508A

US 2002/0012889A1

審查人員：陳建銘

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

塗敷金屬板及其製造方法

(57)摘要

目的在於提供一種表面難以形成雨水污痕之塗敷金屬板之製造方法。一種塗敷金屬板之製造方法，包括：在金屬板之表面形成塗膜之步驟，根據 JIS B0601：2013 計算出之塗膜之算術平均粗糙度 Ra 為 0.3-3 μ m，且通過 X 射線電子光譜分析法測量之塗膜表面之 Si 原子濃度小於 1.0atm%，X 射線電子光譜分析法把 AlK α 射線用作 X 射線源；以及對該塗膜進行 30-1000kJ/m² 之火焰處理之步驟。

An object of the invention is to provide a method for manufacturing a coated metal plate hard to cause rain streak stains on the surface. In the method for manufacturing the coated metal plate, a step of forming a coated film on a surface of a metal plate and a step of performing a flame treatment of 30 to 1000 kJ/m² on the coated film are carried out, wherein the coated film has an arithmetic average roughness Ra of 0.3 to 3.0 μ m calculated according to JIS B 0601: 2013 and a surface Si atom concentration of less than 1.0 atm % measured by X-ray electron spectroscopy by using AlK α ray as an X-ray source.

指定代表圖：

符號簡單說明：
22 . . . 燃燒器頭
22a . . . 殼體
22b . . . 火焰口
23 . . . 氣體供給管

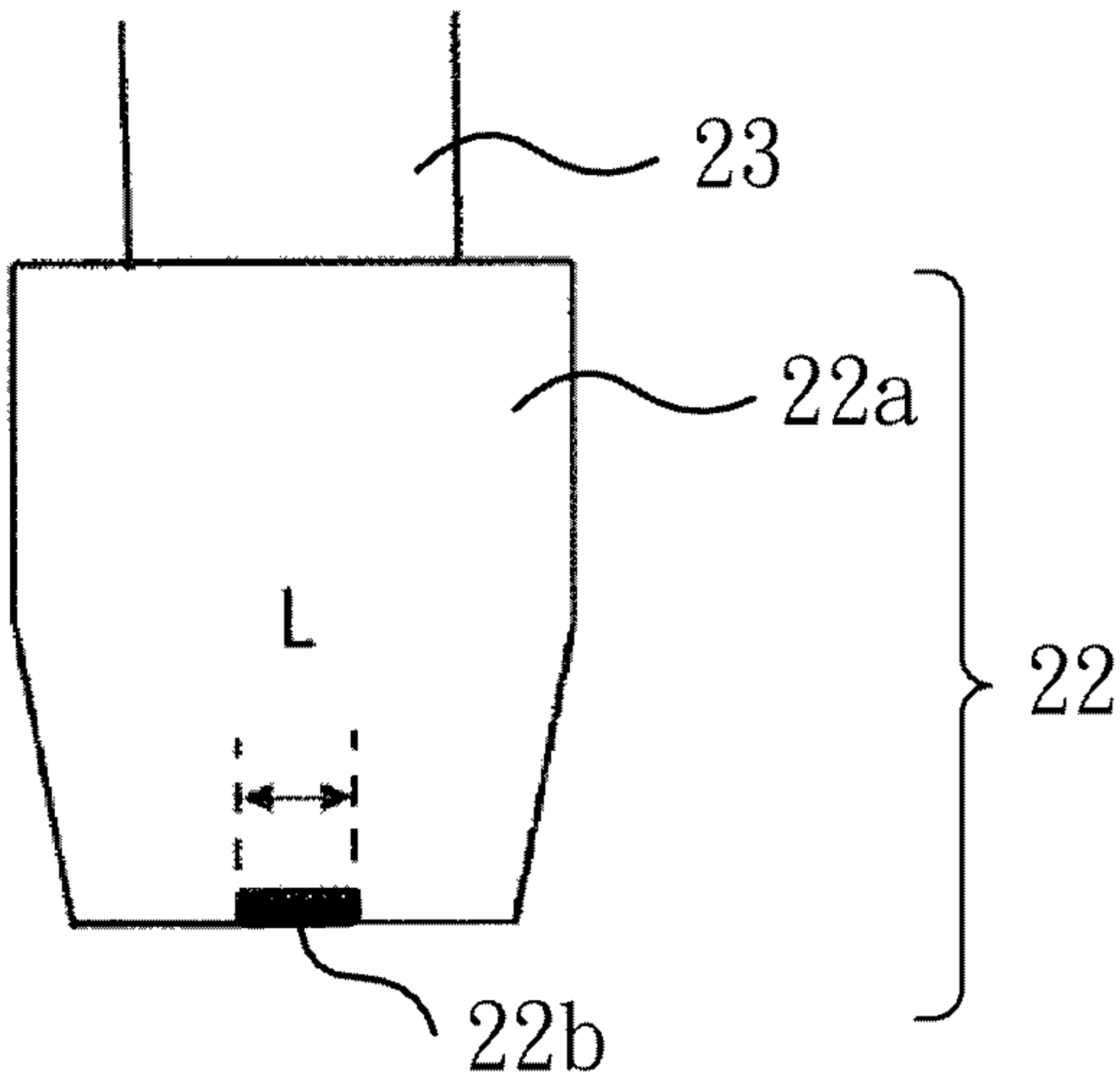


圖 1A

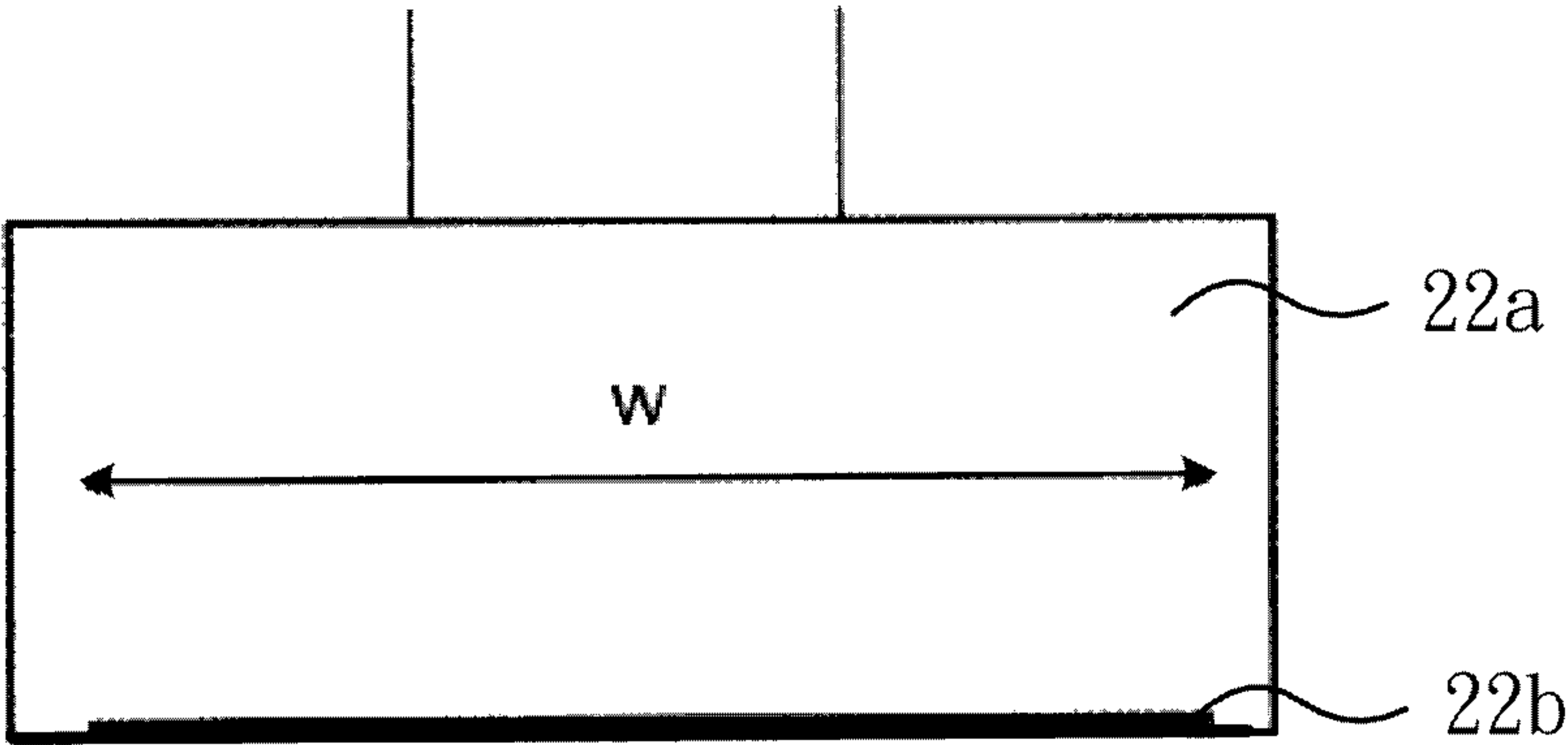


圖 1B

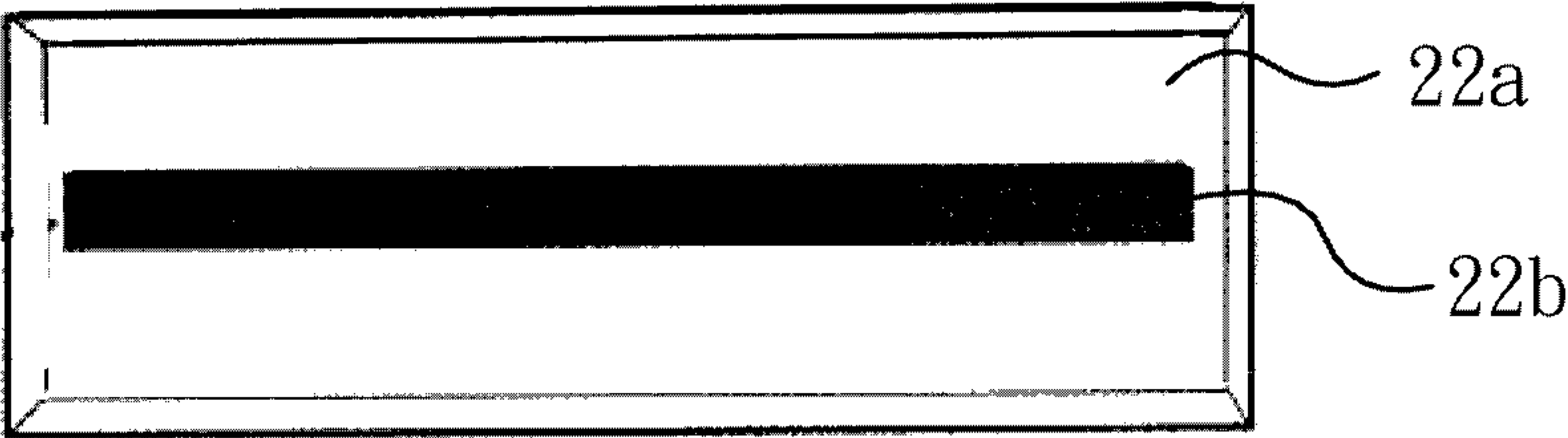


圖 1C



I732915

【發明摘要】

【中文發明名稱】 塗敷金屬板及其製造方法

【英文發明名稱】 Coated metal plate and manufacturing method thereof

【中文】

目的在於提供一種表面難以形成雨水污痕之塗敷金屬板之製造方法。

一種塗敷金屬板之製造方法，包括：在金屬板之表面形成塗膜之步驟，根據JIS B0601：2013計算出之塗膜之算術平均粗糙度Ra為0.3 - 3 μ m，且通過X射線電子光譜分析法測量之塗膜表面之Si原子濃度小於1.0atm%，X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源；以及對該塗膜進行30-1000kJ/m²之火焰處理之步驟。

【英文】

An object of the invention is to provide a method for manufacturing a coated metal plate hard to cause rain streak stains on the surface. In the method for manufacturing the coated metal plate, a step of forming a coated film on a surface of a metal plate and a step of performing a frame treatment of 30 to 1000 kJ/m² on the coated film are carried out, wherein the coated film has an arithmetic average roughness Ra of 0.3 to 3.0 μ m calculated according to JIS B 0601: 2013 and a surface Si atom concentration of less than 1.0 atm% measured by X-ray electron spectroscopy by using AlK α ray as an X-ray source.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

22：燃燒器頭

22a：殼體

22b：火焰口

23：氣體供給管

【發明說明書】

【中文發明名稱】塗敷金屬板及其製造方法

【英文發明名稱】Coated metal plate and manufacturing method thereof

【技術領域】

【0001】本發明係有關一種塗敷金屬板及其製造方法。

【先前技術】

【0002】室外之建築物及土木構造等會用到很多塗敷金屬板。在這樣的塗敷金屬板中，附著碳系污染物質（在下文中，稱為「疏水性碳」）所造成之污漬成為問題，碳系污染物質包含在汽車排放廢氣、來自工場之煤煙等中。特別是，沿著雨水痕跡附著的污漬（在下文中，稱為「雨水污痕」）容易變得顯眼。習知的塗敷金屬板中，無法避免像這樣的雨水污痕在較短時間內變得顯眼的問題，因此渴求難以發生雨水污痕之塗敷金屬板。

【0003】近年來，提出通過把塗膜之對水接觸角設為 60° 以下，即形成親水性，從而防止雨水污痕。對水接觸角減小之親水性之塗膜表面中，疏水性碳因為雨水容易浮上來，認為浮上來之疏水性碳會被沖走。作為將塗敷金屬板表面作成親水化之手法之一，例舉了通過包含有機矽酸鹽（organosilicate）或有機矽酸鹽的縮合物之有機塗料形成高親水性之頂層塗膜之方法（專利文獻1）。此外，還提出了對含有聚矽氧烷（polysiloxane）樹脂之塗膜之表面實施電暈放電處理之方法（專利文獻2），以及對形成在金屬板上之塗膜表面實施 $200\text{W}/\text{m}^2$ /分鐘以上的電暈放電處理之方法（專利文獻3）等。並且，還提出了對包含水解性甲矽烷基化合物的固化物或由矽

酸製成的粒子之塗膜實施火焰處理、等離子體處理或電暈放電處理之方法（專利文獻4）。

【0004】[現有技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本國際公開1994/6870號

專利文獻2：日本特開平5-59330號公報

專利文獻3：日本特開2000-61391號公報

專利文獻4：日本特開2006-102671號公報

【0005】[發明要解決之課題]

上述之專利文獻1 - 4之技術中，塗敷金屬板表面之親水性都有提高，然僅僅通過這樣的處理難以充分抑制雨水污痕。推想其理由如下。雨水從親水性之塗敷金屬板表面流下來形成條狀時，在雨水痕跡之邊緣流速較慢，疏水性碳難以流動而留在那裡。另一方面，因為雨水浮上來的疏水性碳移動並被引到邊緣之疏水性碳處。漸漸地，疏水性碳從雨水痕跡之邊緣向中央沈積，從而發生雨水污痕。

【0006】本發明係鑑於這樣的問題而創建的。也就是說，本發明之目的在於提供一種表面難以形成雨水污痕之塗敷金屬板及其製造方法。

【發明內容】

【0007】本發明提供如下塗敷金屬板之製造方法。

[1] 一種塗敷金屬板之製造方法，包括：在金屬板之表面形成塗膜之步驟，根據JIS B0601：2013計算出之該塗膜之算術平均粗糙度Ra為0.3 - 3 μ m，且

通過X射線電子光譜分析法測量之該塗膜表面之Si原子濃度小於1.0atm%，該X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源；以及對該塗膜進行30-1000kJ/m²之火焰處理之步驟。

【0008】[2]如[1]所述之塗敷金屬板之製造方法，該塗膜包括聚酯樹脂或丙烯酸樹脂。

【0009】此外，本發明還提供如下塗敷金屬板。

[3]一種塗敷金屬板，包括：金屬板；以及設置於該金屬板上之塗膜，根據JIS B0601：2013計算出之該塗膜之算術平均粗糙度Ra為0.3 - 3 μ m，通過X射線電子光譜分析法測量之該塗膜表面之Si原子濃度小於1.0atm%，該X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源，且該塗膜表面之二碘甲烷滑動角為15°以上45°以下。

[4]如[3]所述之塗敷金屬板，其中該塗膜包括聚酯樹脂或丙烯酸樹脂。

【0010】[發明效果]

根據本發明之製造方法，可以得到表面難以形成雨水污痕之塗敷金屬板。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1之圖1A係火焰處理用燃燒器之燃燒器頭之側面圖，圖1B係該燃燒器頭之正面圖，圖1C係該燃燒器頭之底面圖。

圖2之圖2A係火焰處理用燃燒器之燃燒器頭之側面圖，圖2B係該燃燒器頭之底面圖。

【實施方式】

【0012】本發明係關於塗敷金屬板及其製造方法。如上所述，在習知技術中，通常使塗敷金屬板表面親水化，從而防止雨水污痕。然，這種手法中，因為雨水浮上來之疏水性碳容易沿著雨水痕跡沈積，導致容易發生雨水污痕。

【0013】本發明人發現如下內容，為了防止雨水污痕，（1）塗敷金屬板表面之親水性及（2）塗敷金屬板之表面粗糙度之平衡很重要。例如，疏水性的且具有光滑表面的塗敷金屬板中，附著在表面的疏水性碳因為雨水打在上面會在表面鋪開，從而容易沿著雨水痕跡附著。另一方面，疏水性碳可以很容易地在表面上移動。因此，附著在其他區域之疏水性碳被引到沿著雨水痕跡附著之疏水性碳處並沈積，從而在較短時間內發生雨水污痕。另一方面，親水性的且具有光滑表面的塗敷金屬板中，雖然一定程度上抑制了附著在塗膜表面之疏水性碳之移動，然因為雨水浮上來的疏水性碳沿著雨水痕跡慢慢沈積。因此，隨著時間推移，會發生雨水污痕。

【0014】對此，本發明在金屬板之表面形成算數平均粗糙度Ra為0.3 - 3.0 μ m之塗膜，並且對該塗膜進行火焰處理。通過該方法，可以得到具有適度之表面凹凸、且具有均勻的高親水性塗膜（二碘甲烷（Methylene iodide）滑動角為15°以上45°以下之塗膜）之塗敷金屬板。該塗敷金屬板中，因為塗膜表面之凹凸，疏水性碳難以在表面移動，即便因為雨水浮上來了也難以移動。再者，由於塗膜表面為親水性，疏水性碳之移動在一定程度上受到抑制。因此，即便雨水在塗敷金屬板表面流動形成條狀，疏水性碳也難以在塗膜表面移動，從而不易發生雨水污痕。

【0015】另外，當塗膜之算數平均粗糙度Ra超過3.0 μ m時，塗膜表面之凹凸造成的屏障非常大。因此，期望即便不提高塗膜表面之親水性也可以防止雨水污痕的發生。然而，當塗膜之算數平均粗糙度Ra超過3.0 μ m時，由於塗

膜之表面粗糙度過大，導致塗敷金屬板之彎曲加工性降低，或容易發生雨水污痕以外之污染。另一方面，當塗膜之算數平均粗糙度Ra小於 $3.0\mu\text{m}$ 時，由於表面之凹凸造成的屏障不足，即便提高塗膜表面之親水性，疏水性碳也容易移動。總之，難以獲得足夠的雨水污痕防止性能。

【0016】另外，使塗膜表面親水化之方法，如上述專利文獻4所述，除了火焰處理以外，已知的還有電暈放電處理、等離子體處理等。然而，就電暈放電處理處理而言，處理過程中容易發生不均勻，使得塗膜表面形成高親水性區域和低親水性區域的兩種區域。並且疏水性碳以低親水性區域為基點容易聚集，因此無法獲得足夠的雨水污痕防止性能。此外，就等離子體處理而言，需要大規模之裝置，並且為了均勻地提高親水性，非常花時間。對此，如果是火焰處理，就有如下優點，可以在短時間內有效地使塗膜均勻地親水化，且不使用大規模裝置。

【0017】總之，通過本發明之方法獲得之塗敷金屬板很難發生如上所述的雨水污痕。因此，可適用於各種建築物之外部建築材料等。以下，對本發明之塗敷金屬板之製造方法之各步驟進行說明。

【0018】（塗膜之形成步驟）

本步驟中，在金屬板之表面形成根據JIS B0601：2013（相當於ISO 4287：1997）算出的算術平均粗糙度Ra為 $0.3\text{-}3.0\mu\text{m}$ 之塗膜。從難以形成雨水污痕且雨水污痕以外之污點也難以形成之觀點來看，上述算術平均粗糙度Ra優選為 $0.4\text{-}2.5\mu\text{m}$ ，更優選為 $0.5\text{-}2.0\mu\text{m}$ 。另外，塗膜表面之算數平均粗糙度之調整方法沒有特別限制，然可以通過例如後述之無機粒子及有機粒子之量及組合等進行調整。此外，通過觸針式表面粗糙度計來測量上述塗膜表面之形狀。

【0019】另外，對於該塗膜，通過X射線電子光譜分析法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)（在下文中，也稱為「XPS」）測量的表面的Si原子濃度小於1.0atm%，優選為0.7atm%以下。塗膜表面之矽原子之量是通過XPS以如下條件測量的值。

XPS分析儀：KRATOS公司生產的AXIS-NOVA

X射線源：單色AlK α (1486.6eV)

分析面積：300×700 μ m

分析室真空度：1.0×10⁻⁷Pa

【0020】上述專利文獻1等中，通過包含有機矽酸鹽或其縮合物之塗料提高所形成的塗膜之耐水性。然如果塗膜表面之矽濃度不足，就難以獲得穩定的親水性。另外，為了使塗膜表面確實呈現親水化，需要使用大量的有機矽酸鹽等，然這種塗料存在儲存穩定性低、形成塗膜時難以均勻塗佈的問題。對此，在本發明中，實質上不使用包含有機矽酸鹽等Si的化合物，並且通過後述之火焰處理來提高塗膜之耐水性。因此，可以獲得具有均勻的厚度及親水性之塗膜。

【0021】在此，本步驟中，在金屬板之表面塗佈樹脂組成物，並將其固化後得到塗膜。在金屬板之表面塗佈樹脂組成物之方法沒有特別限制，可以適當選擇習知的方法。樹脂組成物之塗佈方法之實例包括輥塗法(roll coating method)、簾式流動法(curtain flow method)、旋塗法(spin coat method)、空氣噴塗法(air spray method)、無空氣噴塗法(airless spray method)及浸漬拉起法。其中，從容易獲得具有上述算術平均粗糙度Ra之塗膜之觀點來看，優選輥塗法。

【0022】另外，根據樹脂組成物中之樹脂之種類等，適當選擇樹脂組成物之固化方法，例如，可以是加熱烘烤等。從防止樹脂組成物中之樹脂等之

分解且得到均勻之塗膜之觀點來看，烘烤處理時的溫度優選為 120°C - 300°C ，更優選為 150°C - 280°C ，進一步優選為 180°C - 260°C 。烘烤處理時間沒有特別限制，和上述相同的觀點來看，優選為3-90秒，更優選為10-70秒，進一步優選為20-60秒。

【0023】另外，形成在金屬板上之塗膜之厚度可以根據塗敷金屬板之用途等適當選擇，通常在 $3 - 30\mu\text{m}$ 之範圍內。該厚度係通過重量法從烘烤塗膜之比重和去除塗膜前後之塗敷金屬板之重量差求得之值，塗膜是通過噴砂去除。當塗膜過薄時，塗膜之耐候性及隱蔽性就會不足。另一方面，當塗膜過厚時，製造成本增加，與此同時烘烤時容易發生爆裂。

【0024】在此，塗佈樹脂組成物之金屬板通常可以使用用作建築板的金屬板。這種金屬板之實例包括：熔融 $\text{Zn-55\%Al}$ 合金鍍鋼板等鍍鋼板、普通鋼板或不銹鋼板等鋼板、鋁板、銅板等。在不妨礙本發明效果之範圍內，可以在金屬板之表面上形成化學轉化塗層（Chemical Conversion Coating）或底層塗膜等。另外，在不損害本發明效果之範圍內，可以對金屬板進行壓印浮雕加工、壓花加工等凹凸加工。

【0025】金屬板之厚度沒有特別限制，可以根據塗敷金屬板之用途適當選擇。例如，把塗敷金屬板用作金屬壁板材料時，金屬板之厚度可以是 $0.15 - 0.5\text{mm}$ 。

【0026】另一方面，只要通過固化可以在金屬板表面形成具有期望之表面粗糙度之塗膜，用於形成塗膜之樹脂組成物就沒有特別限制。在本步驟中塗佈之樹脂組成物，例如，可以是含有樹脂或固化劑、無機粒子、有機粒子、著色顏料等之組成物。

【0027】樹脂係通過塗佈樹脂組成物而獲得之塗膜之黏合劑（binder）之成分。該樹脂之實例包括聚酯樹脂（polyester resin）、聚酯胺基甲酸酯樹脂

(polyester urethane resin)、胺基-聚酯樹脂(amino-polyester resin)、丙烯酸樹脂(acrylic resin)、丙烯酸胺基甲酸酯樹脂(acrylic urethane resin)、胺基-丙烯酸樹脂(amino-acrylic resin)、聚偏氟乙烯樹脂(polyvinylidene fluoride resin)、聚氨酯樹脂(polyurethane resin)、環氧樹脂(epoxy resin)、聚乙烯醇樹脂(polyvinyl alcohol resin)、酚醛樹脂(phenol resin)、氟樹脂(fluororesin)等高分子化合物。其中，從低污漬附著性來看，優選聚酯樹脂、聚酯胺基甲酸酯樹脂、胺基-聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸聚氨酯樹脂、胺基-丙烯酸樹脂、聚偏氟乙烯樹脂，特別是從高耐候性來看，優選聚酯樹脂或丙烯酸樹脂。

【0028】聚酯樹脂可以是多元羧酸與多元醇縮聚後得到的公知的樹脂。多元羧酸的實例包括：對苯二甲酸(Terephthalic acid)、間苯二甲酸(isophthalic acid)、鄰苯二甲酸(phthalic acid)及它們的酸酐；2,6-萘二羧酸(2,6-naphthalenedicarboxylic acid)、2,7-萘二羧酸(2,7-naphthalenedicarboxylic acid)等芳香族二羧酸及它們的酸酐；琥珀酸(Succinic acid)、己二酸(adipic acid)、壬二酸(azelaic acid)、癸二酸(sebacic acid)、十二烷二羧酸(dodecanedicarboxylic acid)、1,4-環己烷二羧酸(1,4-cyclohexanedicarboxylic acid)等脂肪族二羧酸及它們的酸酐； γ -丁內酯(γ -butyrolactone)、 ϵ -己內酯(ϵ -caprolactone)等內酯；偏苯三甲酸(trimellitic Acid)、均苯三甲酸(trimesic acid)、均苯四甲酸(pyromellitic acid)等三價以上的多元羧酸等。聚酯樹脂可以僅包括一種衍生自上述多元羧酸的結構，也可以包括兩種以上。

【0029】另一方面，多元醇的實例包括：乙二醇(ethylene glycol)、1,2-丙二醇(1,2-propanediol)、1,3-丙二醇(1,3-propanediol)、1,2-丁二醇(1,2-butanediol)、1,3-丁二醇(1,3-butanediol)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol)、

1,2-戊二醇 (1,2-pentanediol)、1,4-戊二醇 (1,4-pentane Diol)、1,5-戊二醇 (1,5-pentanediol)、2,3-戊二醇 (2,3-pentanediol)、1,4-己二醇 (1,4-hexanediol)、2,5-己二醇 (2,5-hexanediol)、1,5-己二醇 (1,5-hexanediol)、3-甲基-1,5-戊二醇 (3-methyl-1,5-pentanediol)、二甘醇 (diethylene glycol)、三乙二醇 (triethylene glycol)、1,2-十二烷二醇 (1,2-dodecanediol)、1,2-十八烷二醇 (1,2-octadecanediol)、新戊二醇 (neopentyl glycol)、1,4-環己二醇 (1,4-cyclohexanediol)、1,4-環己烷二甲醇 (1,4-cyclohexanedimethanol)、雙酚A烯化氧加合物 (bisphenol A alkylene oxide adduct)、雙酚S烯化氧加合物 (bisphenol S alkylene oxide adduct)等Glycol；三羥甲基丙烷 (trimethylolpropane)、丙三醇 (glycerin)、季戊四醇 (pentaerythritol)等三價以上的多元醇等。聚酯樹脂可以僅包括一種衍生自上述多元醇的結構，也可以包括兩種以上。

【0030】當上述樹脂係聚酯樹脂時，通過凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography、GPC) (在下文中，稱為「GPC」) 測量之數均分子量優選為2,000-8,000。當數均分子量小於2,000時，塗敷金屬板之加工性可能會降低，導致容易發生塗膜破裂。另一方面，當數均分子量大於8000時，所得塗膜之交聯密度降低。因此，塗膜之耐候性可能會降低。從加工性與耐候性平衡的觀點來看，數均分子量特別優選為3,000-6000。

【0031】另一方面，丙烯酸樹脂可以是把(甲基)丙烯酸酯((meth) acrylic ester)作為單體成分來含有的樹脂，並且也可以同(甲基)丙烯酸酯一起含有一部分其它單體成分。在本說明書中，(甲基)丙烯酸是指丙烯酸(acrylic)及/或甲基丙烯酸(methacryl)。構成丙烯酸樹脂之單體成分之實例包括：(甲基)丙烯酸甲酯(methyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸乙酯(ethyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸正丙酯(n-propyl (meth)

acrylate)、(甲基)丙烯酸異丙酯(isopropyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸正丁酯(n-butyl (meth) acrylate)、異丁酯(i-Butyl)或叔丁酯(t-butyl)、(甲基)丙烯酸己酯(hexyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯(2-ethylhexyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸正辛酯(n-octyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸癸酯(decyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸月桂酯(lauryl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸環己酯(cyclohexyl (meth) acrylate)等具有1 - 18個碳原子的酯基的(甲基)丙烯酸酯((meth) acrylic ester)或(甲基)丙烯酸環烷基酯((meth) acrylic cycloalkyl ester);(甲基)丙烯酸2-羥乙酯(2-hydroxyethyl(meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯(2-hydroxypropyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯(3-hydroxypropyl (meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸羥丁酯(hydroxybutyl (meth) acrylate)等具有2 - 8個碳原子的羥烷基酯基(hydroxyalkyl ester group)的(甲基)丙烯酸羥基酯((meth) acrylic hydroxy ester); N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺(N-methylol (meth) acrylamide)、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺(N-butoxymethyl (meth) acrylamide)、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺(N-methoxymethyl (meth) acrylamide)等N-取代(甲基)丙烯醯胺(N-substituted (meth) acrylamide)型單體; 苯乙烯(styrene)、乙烯基甲苯(Vinyl toluene)、2-甲基苯乙烯(2-methylstyrene)、叔丁基苯乙烯(t-butylstyrene)、氯苯乙烯(chlorostyrene)等芳香族乙烯基單體;(甲基)丙烯酸((meth) acrylic acid);(甲基)丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl (meth) acrylate)等。丙烯酸樹脂可以僅包括一種這些單體成分,也可以包括兩種以上。

【0032】當上述樹脂係丙烯酸樹脂時，其數均分子量沒有特別限制，然從獲得塗膜硬度及耐候性優良之塗膜之觀點來看，優選為1,000-200,000，更優選為5,000-100,000，進一步優選為10,000-50,000。

【0033】樹脂組成物中之樹脂之量可以根據塗敷金屬板之用途和樹脂之種類適當選擇。從所獲得之塗膜強度等觀點來看，對於樹脂組成物之固體成分100質量份而言，優選包含上述樹脂25 - 60質量份，更優選包含30-50質量份。

【0034】另一方面，樹脂組成物所包含之固化劑係用於調整塗膜之性質狀態及物理性能（例如塗膜表面硬度與耐候性）等之成分。作為固化劑之一個實例，例舉可以把上述樹脂交聯之化合物。固化劑可以根據樹脂種類適當選擇。例如，當上述樹脂為聚酯樹脂時，固化劑優選為三聚氰胺類固化劑。三聚氰胺類固化劑之實例包括：羥甲基三聚氰胺甲醚（Methylol melamine methyl ether）等甲基化三聚氰胺樹脂固化劑（Methylated melamine resin curing agent）；羥甲基三聚氰胺丁醚（Methylol melamine butyl ether）等正丁基化三聚氰胺樹脂固化劑（N-butylated melamine resin curing agent）；甲基（Methyl）與正丁基（n-Butyl）之混合醚化三聚氰胺樹脂固化劑（Mixed etherified melamine resin curing agent）等。

【0035】樹脂組成物中之固化劑之量可以根據塗敷金屬板之用途與樹脂之種類適當選擇，然對於上述樹脂而言，上述固化劑之含量優選為5-20質量份，更優選為7-15質量份。只要固化劑之量在上述範圍內，所獲得的塗膜之固化性就會優良。

【0036】另外，當樹脂組成物中含有無機粒子或有機粒子時，所獲得的塗膜之算術平均粗糙度Ra可以容易地調節為0.3-3.0 μm 。在此，無機粒子或有機粒子平均粒徑優選為4-80 μm ，更優選為10-60 μm 。只要無機粒子或有機

粒子之平均粒徑在上述範圍內，所獲得之塗膜之算術平均粗糙度Ra就容易在上述範圍內。在此，無機粒子或有機粒子之平均粒徑係通過庫爾特計數法測定的值。另外，無機粒子和有機粒子之形狀沒有特別限定，然從容易調整到所需的算術平均粗糙度Ra之觀點來看，優選略球狀。

【0037】無機粒子之實例包括二氧化矽、硫酸鋇、滑石、碳酸鈣、雲母、玻璃珠、玻璃薄片。另外，有機粒子之實例包括由丙烯酸樹脂或聚丙烯腈樹脂製成的樹脂珠粒。這些樹脂珠粒可以通過已知的方法來製造，或者也可以是市售產品。市售的丙烯酸樹脂珠粒的實例包括TOYOBO公司製造的「TAFTIC AR650S（平均粒徑18 μm ）」、「TAFTIC AR650M（平均粒徑30 μm ）」、「TAFFIC AR650MX（平均粒徑40 μm ）」、「TAFFIC AR650MZ（平均粒徑60 μm ）」、「TAFTIC AR650 ML（平均粒徑80 μm ）」。另外，市售的聚丙烯腈樹脂珠粒的實例包括TOYOBO公司製造的「TAFTIC A-20（平均粒徑24 μm ）」、「TAFTICYK-30（平均粒徑33 μm ）」、「TAFTICYK-50（平均粒徑50 μm ）」及「TAFTICYK-80（平均粒徑80 μm ）」等。

【0038】樹脂組成物中之無機粒子及/或有機粒子之量可以根據塗膜之所期望之表面粗糙度Ra及粒子之種類適當選擇。然而，從將所得塗膜之算術平均表面粗糙度Ra調整到上述範圍之觀點來看，相對於樹脂組成物之固體成分100質量份而言，無機粒子及/或有機粒子之總量優選為2-40質量份，更優選為10質量份-30質量份。

【0039】另外，樹脂組成物可以根據需要含有著色顏料。著色顏料之平均粒徑例如可以是0.2-2.0 μm 。這種著色顏料之實例包括氧化鈦、氧化鐵、黃色氧化鐵、酞菁藍、炭黑、鈷藍等。再者，當樹脂組成物含有著色顏料時，相對於樹脂組成物之固體成分100質量份而言，其用量優選為20-60質量份，更優選為30-55質量份。

【0040】另外，樹脂組成物可以根據需要包含有機溶劑等溶劑。當溶劑是有機溶劑時，該有機溶劑沒有特別限制，只要能夠充分溶解或分散上述樹脂及固化劑、無機粒子及有機粒子等就可以。有機溶劑之實例包括：甲苯（Toluene）、二甲苯（xylene）、Solvesso（註冊商標）100（商品名，Exxon Mobil Corporation製造）、Solvesso（註冊商標）150（商品名，Exxon Mobil Corporation製造）、Solvesso（註冊商標）200（商品名，Exxon Mobil Corporation製造）等烴溶劑；甲基乙基酮（methyl ethyl ketone）、甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone）、環己酮（cyclohexanone）、異佛爾酮（isophorone）等酮類溶劑；乙酸乙酯（Ethyl acetate）、乙酸丁酯（butyl acetate）、乙二醇單乙醚乙酸酯（ethylene glycol monoethyl ether acetate）等酯類溶劑；甲醇（Methanol）、異丙醇（isopropyl alcohol）、正丁醇（n-butyl alcohol）等酒精溶劑；乙二醇單乙醚（Ethylene glycol monoethyl ether）、二乙二醇丁醚（diethylene glycol monobutyl ether）等醚醇類溶劑等。這些當中，樹脂組成物可以僅包括一種，也可以包括兩種以上。這些當中，從與樹脂的相容性的觀點來看，優選二甲苯、Solvesso（註冊商標）100、Solvesso（註冊商標）150、環己酮、正丁醇。

【0041】樹脂組成物之調製方法沒有特別限制。例如，可以通過與已知的塗料相同的方法，混合、攪拌或分散上述材料來調製。

【0042】（火焰（flame）處理步驟）

在本步驟中，對具有上述算術平均粗糙度之塗膜進行 $30\text{-}1000\text{kJ/m}^2$ 之火焰處理。塗膜通過火焰處理，可以向塗膜表面導入OH基，從而可以提高塗膜表面之親水性。另外，在火焰處理中，整個塗膜表面可以均勻地親水化。因此，如上所述，可以充分抑制塗膜表面上之疏水性碳之移動。

【0043】所謂火焰處理，是把形成有塗膜之金屬板放置於帶式輸送機等輸送機上，使其沿一定方向移動，與此同時可以用火焰處理用燃燒器發出火焰的方法。

【0044】在此，火焰處理量優選為 $100-600\text{kJ/m}^2$ 。另外，本說明書所述之「火焰處理量」是指以LP氣體等燃燒氣體之供給量為基準算出來的塗敷金屬板之單位面積之熱量。該火焰處理量可以根據火焰處理用燃燒器之燃燒器頭與塗膜表面之間的距離、塗膜輸送速度等來調整。當火焰處理量小於 30kJ/m^2 時，可能會發生處理不均勻，難以使塗膜表面均勻地親水化。另一方面，如果火焰處理量超過 1000kJ/m^2 ，則塗膜可能氧化並變黃。

【0045】在此，當塗膜含有聚酯樹脂或丙烯酸樹脂時，對於火焰處理後之塗膜表面，用X射線電子光譜分析法測量之表面之氧原子濃度與碳原子濃度之比率（O原子濃度/C原子濃度）優選為0.25以上，更優選為0.30以上，X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源。上述氧原子濃度與碳原子濃度的比率表示氧被導入塗膜表面，上述比率為0.25以上時，說明有足夠量之OH基等被導入到塗膜表面。另外，對塗膜進行電暈放電處理時，也可以把氧原子濃度與碳原子濃度之比率設定在上述範圍內。然而，如上所述，電暈放電處理難以將塗膜表面均勻地親水化。通過氧原子濃度與碳原子濃度之比率難以判斷塗膜表面是否被均勻地處理，然可以通過以下二碘甲烷滑動角來確認。

【0046】本發明之火焰處理後之塗膜表面之二碘甲烷滑動角優選為 15° 以上且 45° 以下，更優選為 20° 以上且 35° 以下。在此，當塗膜表面之親水性高或塗膜表面之粗糙度粗糙時，二碘甲烷滑動角變高，然而特別是塗膜表面之親水性不均勻時，會超過 45° 。例如，通過電暈放電處理對塗膜進行表面處理時，二碘甲烷滑動角會超過 45° 。對此，由於本發明進行火焰處理，可以

使二碘甲烷滑動角在 45° 以下。另外，當二碘甲烷滑動角小於 15° 時，塗膜表面之親水性不足，難以獲得足夠的抗雨水污痕能力，然通過火焰處理，能夠容易達到 15° 以上。

【0047】另外，進行電暈放電處理時，二碘甲烷滑動角大於 45° 之原因認為是如下所述。表面上具有兩種類型之塗膜，各自具有相同數量的親水基團和疏水基團，假設其中一方在親水基團與疏水基團之分佈上沒有偏差，而另一方在親水基團與疏水基團之分佈上有偏差。此時，兩者的靜態接觸角幾乎不受親水基團與疏水基團之分佈的影響，並且基本上相同。對此，兩者之動態接觸角（二碘甲烷滑動角）受親水基團和疏水基團的分佈的影響，成為不同的值。測量二碘甲烷滑動角之際，如果親水基團與疏水基團之分佈不均勻時，二碘甲烷滴被吸附到親水基團之密度高之部分。也就是說，如果親水基團與疏水基團之分佈存在偏差，和沒有分佈不均的情況相比，二碘甲烷滴變得難以移動，且滑動角變大。如上所述，進行電暈放電處理時，儘管向塗膜表面導入大量的親水基團，其分佈還是不均。因此，在經過電暈放電處理之膜中，滑動角會變成超過 45° 的高值。

【0048】二碘甲烷滑動角是按照如下所述測量的值。首先，把 $2\mu\text{l}$ 之二碘甲烷滴在水平保持之塗膜上。此後，使用接觸角測量裝置，以 $2^{\circ}/\text{秒}$ 的速度增加塗膜之傾斜角度（水平面和塗膜形成之角度）。此時，通過接觸角測量裝置上之相機觀察二碘甲烷液滴。然後，確定二碘甲烷液滴滑落瞬間之傾斜角度，把5次的平均值作為該塗膜之二碘甲烷滑動角。另外，所謂二碘甲烷液滴滑落瞬間，是指二碘甲烷液滴之重力向下方向之端點與重力向上方向之端點之雙方開始移動的瞬間。

【0049】在下文中，將描述可用於本發明之火焰處理之火焰處理用燃燒器之一個例子，然火焰處理方法不限於該方法。

【0050】火焰處理用燃燒器具有用於供給可燃性氣體之氣體供給管、使該氣體供給管供給之可燃性氣體燃燒之燃燒器頭、用於支撐這些的支撐部件。圖1是火焰處理用燃燒器之燃燒器頭之示意圖。圖1A是燃燒器頭之側面圖，圖1B是燃燒器頭之正面圖，圖1C是燃燒器頭之底面圖。為了方便起見，圖1A及1B中用粗線強調相當於火焰口22b之部分，然實際上從側面及正面看不到火焰口22b。

【0051】燃燒器頭22具有連接到氣體供給管23之大致四角柱狀之殼體22a、設置於該殼體底面之火焰口22b，使氣體供給管23供給之可燃性氣體在火焰口22b燃燒。

【0052】燃燒器頭22之殼體22a之內部結構可以是和一般的火焰處理用燃燒器一樣的結構，例如，可以形成使氣體供給管23供給之可燃性氣體流動到火焰口22b之流路等。另外，從前面觀看之殼體22a之寬度可以根據要進行火焰處理之塗膜之寬度適當選擇。從側面觀看之殼體22a之寬度可以根據火焰口22b之塗膜之輸送方向之寬度（圖1A中用L表示的寬度）等適當選擇。

【0053】另一方面，火焰口22b係設置於殼體22a底面之通孔。火焰口22b之形狀沒有特別限定，可以是矩形或圓孔狀。然而，從在塗膜的寬度方向上均勻地進行火焰處理的觀點來看，特別優選為矩形。另外，和塗膜之輸送方向垂直之方向上之火焰口22b之寬度（圖1B中用W表示的寬度）可以等於或大於進行火焰處理之塗膜之寬度，例如，可以是40 - 50cm左右。另一方面，塗膜輸送方向上之火焰口22b之寬度（圖1A中用L表示的寬度）可以根據可燃性氣體之噴射穩定性等適當設定，例如，可以是1-8mm左右。

【0054】氣體供給管23係氣體流路，其一端連接到燃燒器頭22，另一端連接到氣體混合部（圖未示）。氣體混合部是用於預先混合可燃氣體與助燃氣體之部件，連接到可燃氣體容器等可燃氣體供應源（圖未示）及助燃氣

體供應源（圖未示），助燃氣體供應源如提供空氣之氣瓶、氧氣瓶、空氣壓縮機、鼓風機等。另外，由氣體混合部向氣體供給管23供給之可燃性氣體（可燃氣體與助燃氣體之混合氣體）中之氧濃度優選為一定的，氣體混合部優選為根據需要具備供氧器，供氧器用於向氣體供給管23供給氧氣。

【0055】上述可燃氣體之實例包括氫氣、液化石油氣（LPG）、液化天然氣（LNG）、乙炔、丙烷及丁烷等。這些當中，從容易形成所期望之火焰之觀點來看，優選LPG或LNG，特別優選LPG。另一方面，上述助燃氣體之實例包括空氣或氧氣，並且從易於獲取等觀點來看，優選空氣。

【0056】通過氣體供給管23向燃燒器頭22供給之可燃性氣體中之可燃氣體與助燃氣體之混合比率可以根據可燃氣體及助燃氣體之種類適當設定。例如，可燃氣體為LPG、助燃氣體為空氣時，相對於LPG之體積為1，空氣之體積優選為24-27，更優選為25-26，進一步優選為25-25.5。另外，可燃氣體為LNG、助燃氣體為空氣時，相對於LNG之體積為1，空氣之體積優選為9.5-11，更優選為9.8-10.5，進一步優選為10-10.2。

【0057】在該火焰處理用燃燒器中，是一邊移動塗膜一邊進行塗膜之火焰處理。此時，從燃燒器頭22之火焰口22b向塗膜吐出可燃性氣體，使該可燃性氣體燃燒，從而可以進行上述火焰處理。如上所述，燃燒器頭22與塗膜之間的距離可以根據火焰處理量適當選擇，通常為10-120mm左右，優選為25-100mm，更優選為30-90mm。如果燃燒器頭與塗膜之間的距離過近，則由於金屬板等的翹曲，塗膜就有可能接觸到燃燒器頭。另一方面，如果燃燒器頭與塗膜之間的距離過遠，火焰處理就需要大量能量。另外，進行火焰處理時，可以從火焰處理用燃燒器向塗膜表面垂直地發射火焰，然從火焰處理用燃燒器向塗膜表面發射火焰時，火焰相對塗膜表面也可以呈一定角度。

【0058】另外，塗膜之移動速度可以根據上述之火焰處理量適當選擇，通常優選為5-70m/分鐘，更優選為10-50m/分鐘，進一步優選為20-40m/分鐘。以5m/分鐘以上之速度來移動塗膜，可以有效地進行火焰處理。另一方面，當塗膜之移動速度過快時，塗膜之移動容易產生氣流，可能會導致火焰處理無法充分進行。

【0059】另外，如上所述，表示燃燒器頭22在殼體22a上只有一個火焰口22b，然燃燒器頭22之結構不限於上述結構。例如，如圖2所示，燃燒器頭22可以具有和火焰口22b平行之輔助火焰口22c。圖2A是燃燒器頭之側面圖，圖2B是該燃燒器頭之底面圖。再者，為了方便起見，在圖2A中，相當於火焰口22b及輔助火焰口22c之部分用粗線強調，然實際上從側面是看不到火焰口22b及輔助火焰口22c的。在此，火焰口22b與輔助火焰口22c之間的距離優選為2mm以上，例如可以是2mm-7mm。此時，殼體22a具有如下結構，從輔助火焰口22c通過非常少量的可燃性氣體。從輔助火焰口22c吐出之可燃性氣體之量優選為從火焰口22b吐出之可燃性氣體之5%以下，更優選為3%以下。從輔助火焰口22c吐出之火焰對塗膜之表面處理幾乎沒有影響，然由於具有輔助火焰口22c，從火焰口22b吐出之可燃性氣體之直線度增加並形成波動小的火焰。

【0060】另外，該步驟中，在進行上述火焰處理之前，可以進行預熱處理，即將塗膜表面加熱至40℃以上。當火焰照射到形成於高導熱性金屬板（例如，導熱率為10W/mK以上之金屬板）表面之塗膜上時，可燃性氣體燃燒生成之水蒸氣冷卻後變成水，並且暫時積聚在塗膜表面上。此後，該水在火焰處理時吸收能量成為水蒸氣，有可能會阻礙火焰處理。對此，通過預先加熱塗膜表面（金屬板），可以抑制火焰照射期間生成水。

【0061】預熱塗膜之方法沒有特別限定，可以使用通常稱為乾燥爐之加熱裝置。例如，可以使用間歇式乾燥爐（也稱為「金庫爐」），其具體實例包括日本ISUZU SEISAKUSHO公司製造之低溫恆溫器（型號Mini Catalina MRLV-11）、日本東上熱學公司製造之自動排放式乾燥器（型號ATO-101）、以及日本東上熱學公司製造之簡易防爆乾燥器（型號TNAT-1000型）等。

【0062】通過上述塗膜形成步驟及火焰處理步驟，可以獲得塗敷金屬板，塗敷金屬板包括金屬板及設置於該金屬板上之塗膜，根據JIS B0601：2013計算出的塗膜的算術平均粗糙度Ra為0.3 - 3 μ m，通過X射線電子光譜分析法測量之塗膜表面之Si原子濃度小於1.0atm%，X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源，且塗膜表面之二碘甲烷滑動角為15°以上45°以下。在該塗敷金屬板中，塗膜表面之親水性一樣高，耐雨水污痕性非常高。

【0063】[實施例]

在下文中，將參考實施例詳細描述本發明，然本發明並不限定於這些實施例。

【0064】通過以下方法製備塗敷金屬板，並且評估各自之防雨水污痕性。

【0065】1. 準備金屬板

準備板厚度為0.27mm、A4尺寸、每面鍍層附著量為90g/m²之熔融Zn-55%Al合金鍍鋼板作為金屬板，並將表面進行鹼脫脂。此後，向該表面塗佈塗佈型鉻酸鹽（Chromate）（NIPPON PAINT公司製造之NRC300NS），使Cr的附著量達到50mg/m²。進一步用輥塗機塗佈環氧樹脂類底層面塗料（NIPPON FINE COATINGS公司製造的700P），使乾燥膜厚度達到5 μ m。隨後，進行烘烤，使得基板最高溫度達到215℃，從而得到形成有底層塗膜之鍍鋼板（在下文中，簡稱為「鍍鋼板」）。

【0066】2. 形成塗膜

2-1.形成聚酯樹脂系列塗膜（實施例1-12，比較例1-10，以及參考例1、2）混合數均分子量為5,000、玻璃化轉變溫度為30℃、羥基值為28mgKOH/g之高分子聚酯樹脂（DIC公司製造）與甲氧基90mol%之甲基化三聚氰胺樹脂（三井CYTEC公司製造之CYMEL303），得到聚酯樹脂/三聚氰胺基礎塗料。聚酯樹脂與甲基化三聚氰胺樹脂之配比為70/30。

【0067】根據所期望之塗膜之表面粗糙度Ra（表2所示之塗膜之表面粗糙度Ra），按照表1所示的組成（對於樹脂組成物之固體成分之量），向上述聚酯樹脂/三聚氰胺塗料中添加下列當中的一種或兩種，即平均粒徑為10 μ m之雲母（YAMAGUCHI MICA公司製造；SJ-010）、平均粒徑為5.5 μ m之疏水性二氧化矽（FUJI SILYSIA CHEMICAL公司製造；Sylysia456）、平均粒徑為12 μ m之疏水性二氧化矽（FUJI SILYSIA CHEMICAL公司製造；Sylysia476）、平均粒徑為24 μ m之聚丙烯腈系列微粒（TOYOBO公司製造；TAFTIC A-20）及平均粒徑為40 μ m之丙烯酸樹脂系列微粒（TOYOBO公司製造；TAFTIC AR650MX）。另外，相對於所調製之樹脂組成物之固體分量而言，無機粒子及有機粒子之總添加量為3-24質量%。與此同時，作為著色顏料，按照表1所示的組成，相對於樹脂組成物之固體分量，添加38-49質量%之平均粒徑為0.28 μ m之氧化鈦（TAYCA公司製造；JR-603）。另外，調整氧化鈦之添加量，使得無機粒子、有機粒子及氧化鈦之總和相對於樹脂組成物之固體分量而言達到52-62質量%。

【0068】此後，相對於上述聚酯樹脂/三聚氰胺塗料之固體分量而言，添加1質量%之十二烷基苯磺酸（dodecylbenzenesulfonic Acid）作為催化劑。進一步添加二甲基胺基乙醇（dimethylaminoethanol），得到塗膜形成用之樹脂組成物。另外，二甲基胺基乙醇之添加量是使胺當量為十二烷基苯磺酸之酸當量之1.25倍之量。

【0069】用輥塗機在上述鍍鋼板上塗佈上述樹脂組成物，使得乾燥膜厚度達到 $18\mu\text{m}$ ，並進行烘烤，使得板最高溫度達到 225°C 。此後獲得塗膜（實施例1-12，比較例1-10，以及參考例1、2之塗膜），且根據JIS B0601：2013計算之塗膜之算術平均粗糙度Ra為 $0.24\text{--}3.1\mu\text{m}$ 。另外，通過下述觸針式表面粗糙度計測量該塗膜表面之形狀。

使用設備：ULVAC-PHI公司製造的Dektak150

測量條件：觸針式

垂直方向解析度： $0.1\text{nm}/6.5\mu\text{m}$ ， $1\text{nm}/65.5\mu\text{m}$ ， $8\text{nm}/524\mu\text{m}$

觸針壓力： 3mg

掃描時間： 60s

觸針半徑： $2.5\mu\text{m}$

掃描距離： 1mm

【0070】2-2.形成丙烯酸樹脂系列塗膜（實施例13-16、以及比較例11-16）
混和丙烯酸樹脂（Nippon Shokubai公司製造；Aroset5534-SB60）37.85質量份（固體成分）、平均粒徑 $0.28\mu\text{m}$ 之氧化鈦顏料（TAYCA公司製造；JR-603）37.85質量份、環己酮（cyclohexanone）10質量份、以及丁醇（Butanol）25質量份，用珠磨機混練。此後，添加15.06質量份（固體成分）之三聚氰胺樹脂（DIC公司製造，SUPER BECKAMINE L-155-70）作為固化劑，調製出丙烯酸樹脂/三聚氰胺基礎塗料。

【0071】根據所期望之塗膜之表面粗糙度Ra（表2所示之塗膜之表面粗糙度Ra），按照表1所示的組成（對於樹脂組成物之固體成分之量），向該聚丙烯酸樹脂/三聚氰胺塗料中添加下列當中的一種或兩種以上而獲得樹脂組成物，即平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 之雲母（YAMAGUCHI MICA公司製造；SJ-010）、平均粒徑為 $5.5\mu\text{m}$ 之疏水性二氧化矽（FUJI SILYSIA CHEMICAL公司製造；

Sylsia456) 、平均粒徑為 $12\mu\text{m}$ 之疏水性二氧化矽 (FUJI SILYSIA CHEMICAL公司製造 ; Sylsia476) 、平均粒徑為 $24\mu\text{m}$ 之聚丙烯腈系列微粒 (TOYOBO公司製造 ; TAFTIC A-20) 及平均粒徑為 $40\mu\text{m}$ 之丙烯酸樹脂系列微粒 (TOYOBO公司製造 ; TAFTIC AR650MX) 。另外，相對於所調製之樹脂組成物之固體分量而言，無機粒子及有機粒子之總添加量為19-24質量%。與此同時，作為著色顏料，按照表1所示的組成，相對於樹脂組成物之固體分量，添加38-40質量%之平均粒徑為 $0.28\mu\text{m}$ 之氧化鈦 (TAYCA公司製造 ; JR-603) 。另外，相對於樹脂組成物之固體分量而言，無機粒子及有機粒子之總添加量為59-62質量%。

【0072】用輥塗機在上述鍍鋼板上塗佈上述樹脂組成物，使得乾燥膜厚度達到 $18\mu\text{m}$ ，並進行烘烤，使得板最高溫度達到 225°C 。由此獲得塗膜（實施例13-16及比較例11-16），且根據JIS B0601：2013計算之塗膜之算術平均粗糙度Ra為 $0.54\text{-}2.02\mu\text{m}$ 。另外，通過上述觸針式表面粗糙度計測量該塗膜表面之形狀。

【0073】3.表面處理

3-1.火焰處理（實施例1-16，比較例7、8以及參考例1、2）

使用由日本東上熱學公司製造之自動排放式乾燥器（型號ATO-101），在設定溫度為 80°C 、風速為 2.0m/s 的條件下對形成有上述塗膜之鍍鋼板進行5分鐘的熱處理。

【0074】此後，把形成有上述塗膜之鍍鋼板放置在輸送機上，對塗膜進行火焰處理。作為火焰處理用燃燒器，使用由Flynn Burner (USA) 製造之F-3000。另外，作為可燃性氣體，使用通過氣體混合器混合LP氣體（可燃氣體）與清潔乾燥空氣獲得的混合氣體（LP氣體：清潔乾燥空氣（體積比）= 1:25）。另外，對於燃燒器之火焰口 1cm^2 ，各氣體之流量調整為如下，

第 22 頁，共 29 頁(發明說明書)

LP氣體（可燃氣體）為0.48 - 2.61L/分鐘，清潔乾燥空氣為12.00 - 65.25L/分鐘。另外，塗膜輸送方向上之燃燒器頭之火焰口之長度（在圖1A中用L表示之長度）為4mm。另一方面，與輸送方向垂直之方向上之燃燒器頭之火焰口之長度（在圖1B中用W表示之長度）為450mm。此外，根據所期望之火焰處理量，燃燒器頭的火焰口與塗膜表面之間的距離設定為15-50mm。此外，通過將塗膜輸送速度變更為10-70m/分鐘的範圍內，把火焰處理量調整為表2所示的值。各實施例及比較例之火焰處理量示於下表2。

【0075】3-2.電暈放電處理（比較例9、10、13-16）

對形成有上述塗膜之鍍鋼板之塗膜表面進行電暈放電處理。使用由日本春日電機公司製造之以下規格之電暈放電處理裝置進行電暈放電處理。

（規格）

·電極：陶瓷電極

·電極長度：430mm

·輸出：310W

另外，塗膜之電暈放電處理次數都是1次。根據處理速度調整電暈放電處理量。具體地，以4.8m/分鐘或2.8m/分鐘的速度處理時，電暈放電處理量為150W·分鐘/m²或250W·分鐘/m²。

【0076】[評估]

關於各實施例及比較例中獲得的塗敷金屬板，用以下方法測量塗膜表面之Si原子濃度、O原子濃度及C原子濃度，測量對水接觸角，測量二碘甲烷滑動角，並且評估耐雨水污痕性。結果示於表2。

【0077】（1）測量塗膜表面之Si原子濃度、O原子濃度、C原子濃度

通過XPS分析儀（由KRATOS公司製造的AXIS-NOVA），用以下條件測量塗膜表面之Si原子濃度、O原子濃度及C原子濃度。

X射線源：單色AlK α （1486.6eV）

分析面積：300×700 μ m

分析室真空度：1.0×10⁻⁷Pa

【0078】（2）測量對水接觸角

測量在實施例、比較例及參考例中製備之塗敷金屬板之塗膜表面之對水接觸角。在溫度為23±2℃、相對濕度為50±5%之恆溫恆濕室中形成0.01cc之淨化水之水滴，使用協和介面科學有限公司製造之接觸角計DM901進行測量。

【0079】（3）測量二碘甲烷滑動角

把2 μ l之二碘甲烷滴在水平保持之塗膜上。此後，使用接觸角測量裝置（協和介面科學有限公司製造；DM901），以2度/秒之速度增加塗膜之傾斜角度（水平面和塗膜形成之角度）。此時，通過接觸角測量裝置上之相機觀察二碘甲烷液滴。然後，確定二碘甲烷液滴滑落瞬間之傾斜角度，把5次之平均值作為該塗膜之二碘甲烷滑動角。另外，所謂二碘甲烷液滴滑落瞬間，是指二碘甲烷液滴之重力向下方向之端點與重力向上方向之端點之雙方開始移動的瞬間。

【0080】（4）評估耐雨水污痕性

按照如下所述評估耐雨水污痕性。

首先，把實施例、比較例及參考例中製備的塗敷金屬板分別安裝於垂直曝光臺上。然後，將波紋板以相對於地面為20°的角度安裝於該塗敷金屬板之上部。此時，由於設置了波紋板，使得雨水流過塗敷金屬板表面形成條狀。在這種狀態下，室外暴露試驗進行6個月後，觀察污漬之附著狀態。按照如下記載，用暴露前後之塗敷金屬板之亮度差（ ΔL ）來評估耐雨水污痕性。

x： ΔL 為2以上（污痕顯著）

Δ ： ΔL 為1以上且小於2（雨水污痕不明顯，然可見）

第 24 頁，共 29 頁(發明說明書)

○： ΔL 小於 1（幾乎看不到雨水污痕）

【0081】[表1]

		樹脂		無機粒子及有機粒子					著色顏料
No.		種類	含量 (質量%)	雲母（平均粒徑10μm）之含量（質量%）	疏水性二氧化矽（平均粒徑5.5μm）之含量（質量%）	疏水性二氧化矽（平均粒徑12μm）之含量（質量%）	聚丙烯腈系列微粒（平均粒徑24μm）之含量（質量%）	丙烯酸樹脂系列微粒（平均粒徑40μm）之含量（質量%）	含量 (質量%)
實施例	1	聚酯樹脂	45	0	2.1	3.9	0	0	49
	2								
	3								
	4		41	4.5	1.5	5.0	8.0	0	40
	5								
	6								
	7								
	8								
	9								
	10								
	11		38	4.5	1.5	5.0	7.0	4.0	40
	12		38	3.5	1.5	4.0	6.0	8.0	39
參考例	1		38	3.0	1.5	4.5	5.0	10.0	38
實施例	13	丙烯酸樹脂	41	4.0	2.0	5.0	8.0	0	40
	14								
	15		38	3.0	2.0	5.0	6.0	8.0	38
	16								
比較例	1	聚酯樹脂	45	0	2.1	3.9	0	0	49
	2		48	0	1.0	2.0	0	0	49
	3		45	0	2.1	3.9	0	0	49
	4		41	4.5	1.5	5.0	8.0	0	40
	5		38	4.5	1.5	5.0	7.0	4.0	40
	6		38	3.5	1.5	4.0	6.0	8.0	39
參考例	2		38	3.0	1.5	4.5	6.0	9.0	49
比較例	7	聚酯樹脂	48	0	1.0	2.0	0	0	49
	8								
	9		41	4.5	1.5	5.0	8.0	0	40
	10								
	11	丙烯酸樹脂	41	4.0	2.0	5.0	8.0	0	40
	12		38	3.0	2.0	5.0	6.0	8.0	38
	13		41	4.0	2.0	5.0	8.0	0	40
	14								
	15								
	16		38	3.0	2.0	5.0	6.0	8.0	38

【0082】[表2]

No.		塗膜之種類	塗膜表面之 Si 原子濃度 (atm%)	塗膜之表面粗糙度 (μm)	火焰處理量 (kJ/m ²)	電暈放電處理量 (W·min/m ²)	對水接觸角 (°)	二碘甲烷滑動角 (°)	O 原子濃度/C 原子濃度	耐雨水污痕性評估結果
實施例	1	聚 酯 樹 脂	0.1	0.35	140	-	59	16	0.27	△
	2		0.2		701	-	73	18	0.29	△
	3		0.2	0.51	35	-	64	18	0.29	△
	4		0.2		64	-	57	20	0.30	○
	5		0.2		140	-	58	22	0.34	○
	6		0.2		234	-	64	23	0.36	○
	7		0.2		379	-	68	24	0.37	○
	8		0.3		701	-	71	24	0.38	○
	9		0.3		934	-	75	22	0.34	○
	10		0.4		994	-	82	19	0.29	△
	11		0.5	1.11	140	-	56	26	0.34	○
	12		0.6	2.57	140	-	54	28	0.35	○
參考例	1		0.7	3.01	140	-	49	33	0.35	○
實施例	13	丙 烯 酸 樹 脂	0.2	0.54	64	-	58	20	0.30	○
	14		0.3		701	-	69	24	0.34	○
	15		0.4	2.02	64	-	56	22	0.31	○
	16		0.4		701	-	72	25	0.37	○
比較例	1	聚 酯 樹 脂	0.1	0.35	27	-	69	13	0.24	×
	2		0	0.24	-	-	85	6	0.18	×
	3		0.1	0.35	-	-	83	7	0.19	×
	4		0.2	0.51	-	-	80	7	0.20	×
	5		0.5	1.11	-	-	78	8	0.20	×
	6		0.6	2.57	-	-	92	10	0.21	×
參考例	2		0.7	3.01	-	-	98	15	0.22	○
比較例	7		0	0.24	140	-	65	12	0.31	×
	8		0.1		701	-	70	14	0.36	×
	9		0.2	0.51	-	150	60	51	0.31	×
	10		0.2		-	250	58	46	0.34	×
	11	丙 烯 酸 樹 脂	0.2	0.54	-	-	81	7	0.18	×
	12		0.4	2.02	-	-	78	9	0.19	×
	13		0.2	0.54	-	150	61	50	0.32	×
	14		0.2		-	250	58	47	0.35	×
	15		0.4	2.02	-	150	58	52	0.31	×
	16		0.4		-	250	55	46	0.35	×

【0083】如上表2所示，當塗膜表面之算術平均粗糙度Ra為0.3μm以上3.0μm

以下，並且對塗膜表面進行了火焰處理時（實施例1-16），二碘甲烷滑動

角度都在 15° 以上且 45° 以下，難以形成雨水污痕。相反，形成塗膜後之塗膜表面之算術平均粗糙度Ra小於 $0.3\mu\text{m}$ 時（比較例2、7及8），即便塗膜之凹凸造成的屏障小，表面之親水性高（進行了火焰處理），然二碘甲烷滑動角也沒有足夠高（小於 15° ），疏水性碳容易移動並聚集。其結果，確認了雨水污痕。

【0084】另一方面，當算術平均粗糙度Ra超過 $3.0\mu\text{m}$ 時（參考例1、2），塗膜表面之凹凸成為屏障，從而阻礙了疏水性碳之移動，因此無論是否進行了火焰處理，都不會產生雨水污痕。

【0085】另外，對塗膜表面進行了電暈放電處理時（比較例9、10、13-16），表面之親水性增加、表面之O原子濃度/C原子濃度增加，然二碘甲烷滑動角超過 45° ，耐雨水污痕性降低。就電暈放電處理而言，親水基之導入不均勻，被推斷親水性區域與疏水性區域形成為海島狀。

【0086】本申請要求主張2016年8月2日申請的日本特願2016-152240號及2017年3月24日申請的日本特願2017-59834號之優先權。這些申請之說明書及附圖中記載的內容都被引用到本申請之說明書中。

【0087】[產業上之利用可能性]

通過本發明之製造方法獲得之塗敷金屬板，其表面難以形成雨水污痕。因此，該塗敷金屬板可適用於各種建築物之外裝建材等。

【符號說明】

【0088】

22：燃燒器頭

22a：殼體

22b：火焰口

22c：輔助火焰口

23：氣體供給管

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種塗敷金屬板之製造方法，包括：

在金屬板之表面形成塗膜之步驟，根據JIS B0601：2013計算出之該塗膜之算術平均粗糙度Ra為0.3 - 3 μ m，且通過X射線電子光譜分析法測量之該塗膜表面之Si原子濃度小於1.0atm%，該X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源；以及

對該塗膜進行30-1000kJ/m²之火焰處理之步驟。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之塗敷金屬板之製造方法，其中該塗膜包括聚酯樹脂或丙烯酸樹脂。

【第3項】 一種塗敷金屬板，包括：

金屬板；以及

設置於該金屬板上之塗膜，根據JIS B0601：2013計算出之該塗膜之算術平均粗糙度Ra為0.3 - 3 μ m，通過X射線電子光譜分析法測量之該塗膜表面之Si原子濃度小於1.0atm%，該X射線電子光譜分析法把AlK α 射線用作X射線源，且該塗膜表面之二碘甲烷滑動角為15°以上45°以下。

【第4項】 如申請專利範圍第3項所述之塗敷金屬板，其中該塗膜包括聚酯樹脂或丙烯酸樹脂。

【發明圖式】

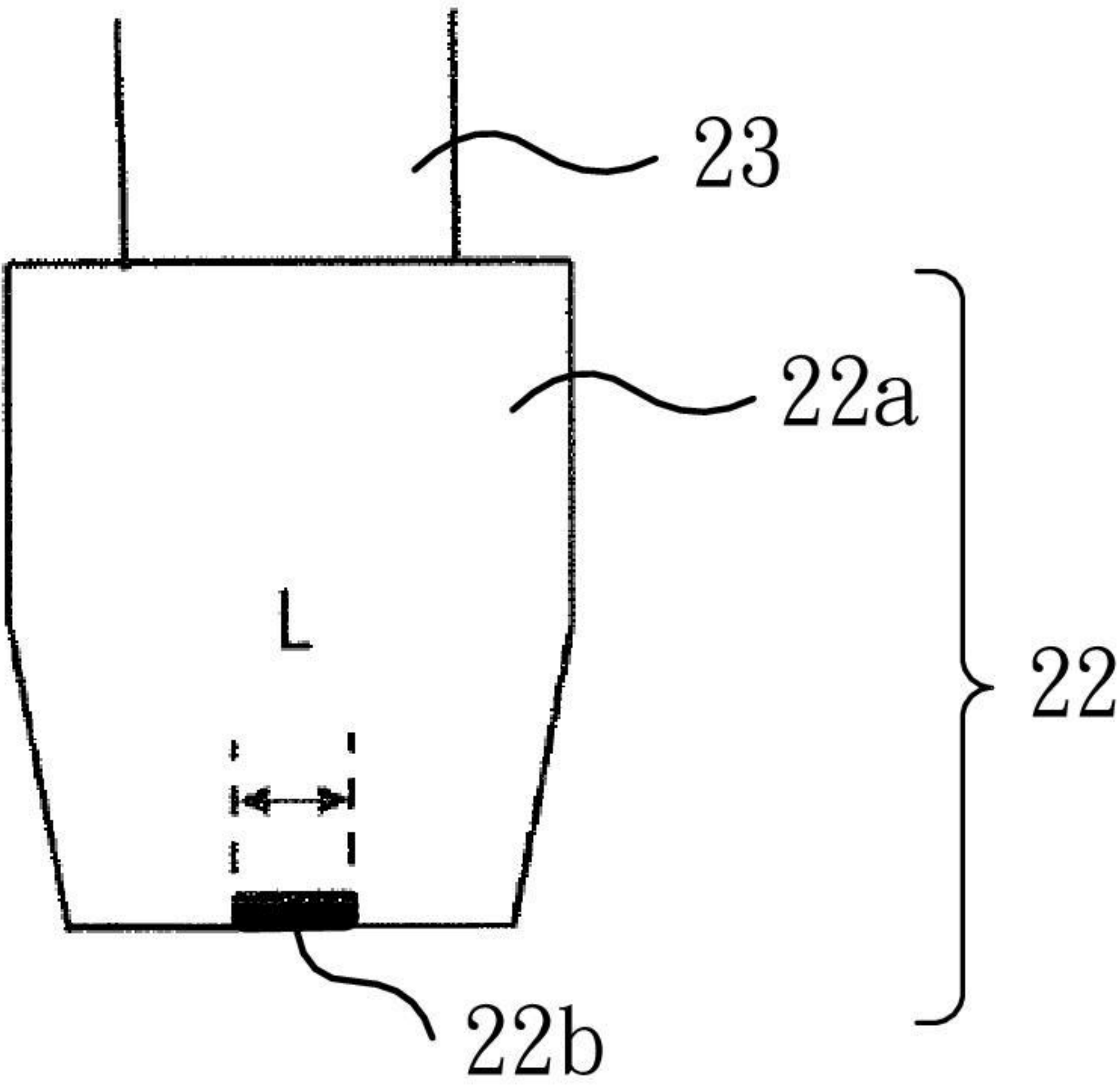


圖 1A

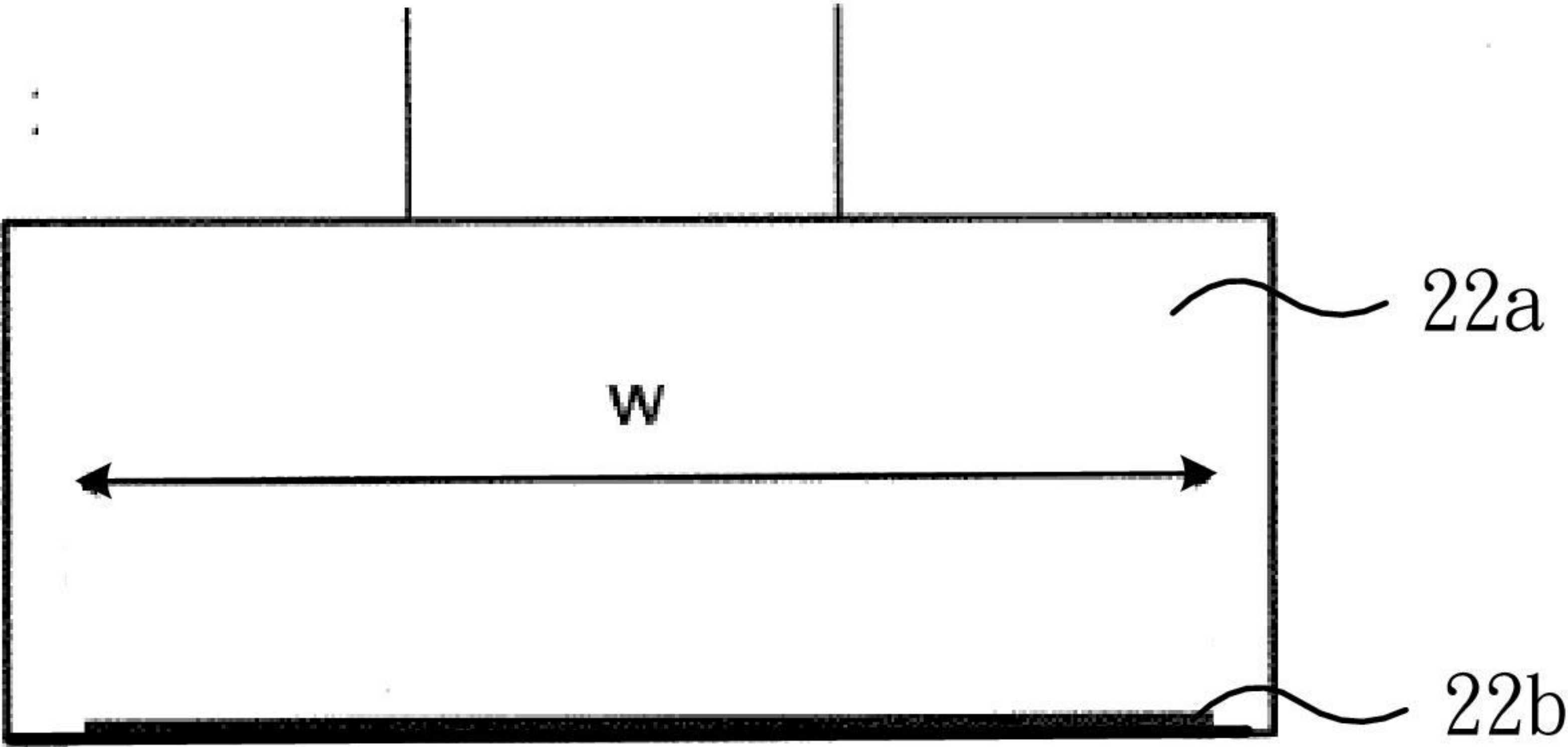


圖 1B

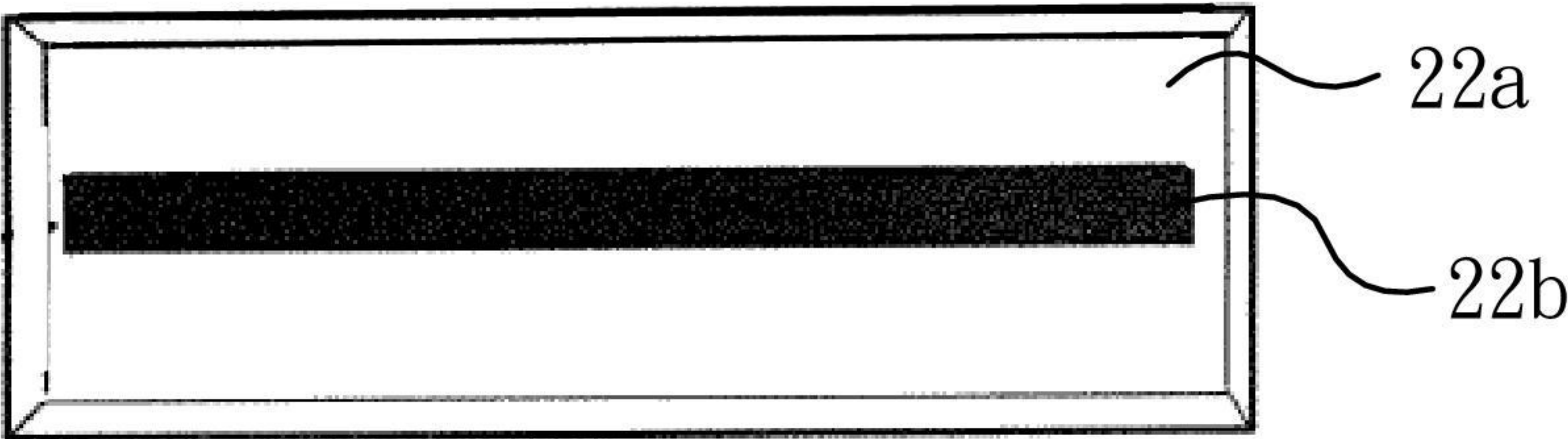


圖 1C

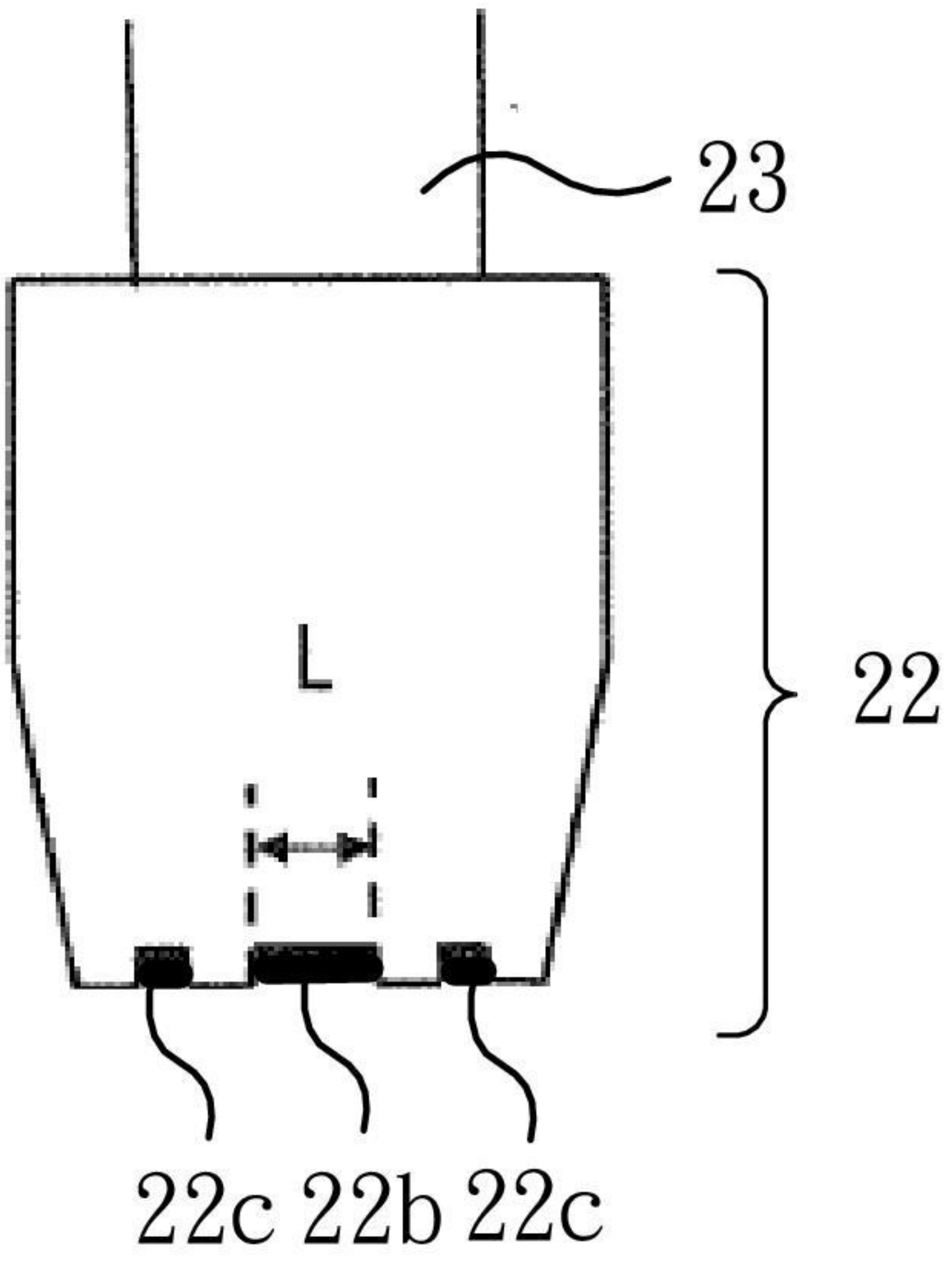


圖 2A

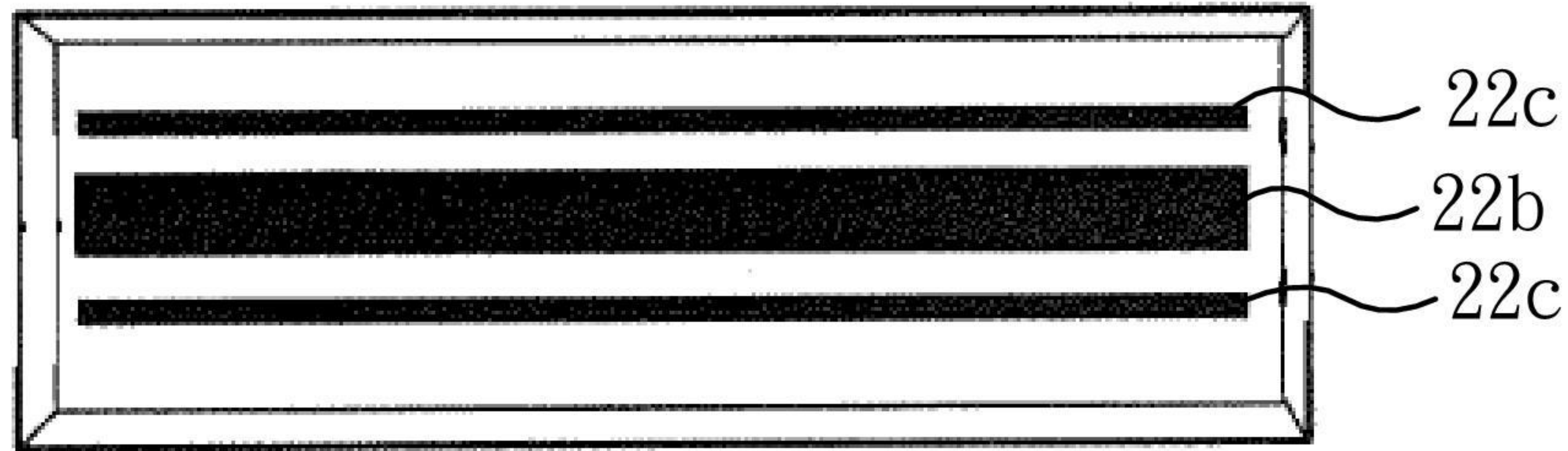


圖 2B