

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146188 A1

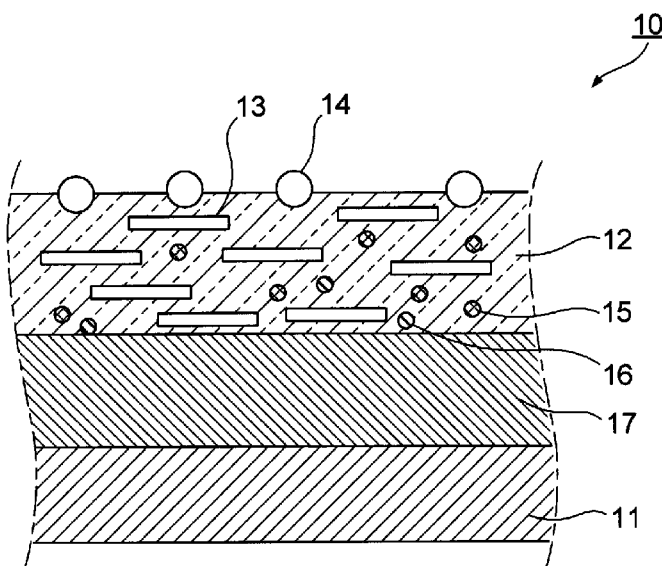
- (51) 国際特許分類:
C23C 22/05 (2006.01) *B32B 15/082* (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01) *C23C 22/07* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C23C 22/34* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C23C 22/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001777
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-066481 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) JP
特願 2014-221602 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014) JP
特願 2014-265602 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) JP
特願 2015-065617 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松野 雅典(MATSUNO, Masanori). 山本 雅也(YAMAMOTO, Masaya).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-2-3-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CHEMICAL CONVERSION-TREATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CHEMICAL CONVERSION TREATMENT SOLUTION

(54) 発明の名称: 化成処理鋼板およびその製造方法ならびに化成処理液



(57) Abstract: This chemical conversion-treated steel sheet (10) has a chemical conversion treatment coating (12) upon a plating layer (17) of a steel sheet (11). The chemical conversion treatment coating (12) contains a fluororesin, a base resin which is a resin other than a fluororesin, metal flakes (13), and a chemical conversion treatment component. The content of the fluororesin in relation to the total quantity of resins is 3.0 mass% or more in terms of fluorine atoms, the content of the base resin in relation to 100 parts by mass of the fluororesin is 10 parts by mass or more, and the content of metal flakes (13) in the chemical conversion treatment coating (12) is more than 20 mass% but at most 60 mass%.

(57) 要約: 化成処理鋼板 (10) は、鋼板 (11) のめっき層 (17) 上に化成処理皮膜 (12) を有する。化成処理皮膜 (12) は、フッ素樹脂、それ以外の樹脂である基材樹脂、金属フレーク (13) および化成処理成分を含有する。上記の樹脂の総量に対する上記フッ素樹脂の含有量はフッ素原子換算で 3.0 質量%以上であり、フッ素樹脂 100 質量部に対する基材樹脂の含有量は 10 質量

部以上であり、化成処理皮膜 (12) における金属フレーク (13) の含有量は 20 質量%超 60 質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：

化成処理鋼板およびその製造方法ならびに化成処理液

技術分野

[0001] 本発明は、化成処理鋼板およびその製造方法ならびに化成処理液に関する。

背景技術

[0002] めっき鋼板は、外装用建材に好適に用いられる。外装用建材に用いられるめっき鋼板には、耐候性が求められる。当該めっき鋼板には、アルミニウムを含有する亜鉛系のめっき層を有するめっき鋼板と、当該めっき鋼板上に配置される、フッ素樹脂、非フッ素樹脂および4 A金属化合物を含有する化成処理皮膜とを有する化成処理鋼板が知られている（例えば、特許文献1参照）。当該化成処理鋼板は、外装用建材の用途に十分な耐候性を有する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2011／158513号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 当該化成処理鋼板は、外装用建材の用途に十分な耐候性を有する。しかしながら、当該化成処理鋼板は、光沢が強い。このため、建物の周辺環境への配慮から、光沢をより抑えることが求められている。また、当該化成処理鋼板は、暴露時に経時的にめっき表面の酸化により変色することがある。

[0005] 本発明は、耐候性を有するとともに、光沢および経時的な変色が抑制された化成処理鋼板を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、めっき鋼板上の化成処理皮膜の材料に、耐候性に優れるフ

ッ素樹脂とともに非フッ素樹脂と金属フレークとを併用することにより、適度な光沢を有し、前述の経時的な変色が生じない化成処理鋼板が得られることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下に示す化成処理鋼板を提供する。

[1] 鋼板および前記鋼板の表面に配置されためっき層を有するめっき鋼板と、前記めっき層の表面に配置された化成処理皮膜と、を有する化成処理鋼板であって、前記めっき層は、0.05～60質量%のアルミニウムと、0.5～4.0質量%のマグネシウムとを含む亜鉛合金で構成されており、前記化成処理皮膜は、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理成分を含有し、前記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、前記フッ素樹脂および前記基材樹脂の総量に対する前記フッ素樹脂の含有量は、フッ素原子換算で3.0質量%以上であり、前記化成処理皮膜における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、10質量部以上であり、前記化成処理皮膜における前記金属フレークの含有量は、20質量%超60質量%以下である、化成処理鋼板。

[2] 前記金属フレークは、アルミニウムフレーク、アルミニウム合金フレークおよびステンレス鋼フレークからなる群から選ばれる一以上である、[1]に記載の化成処理鋼板。

[3] 前記化成処理皮膜の膜厚は、0.5～10 μ mである、[1]または[2]に記載の化成処理鋼板。

[4] 前記化成処理皮膜における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、900質量部以下である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[5] 前記化成処理成分は、Ti、ZrおよびHfからなる群から選ばれる一以上を含む4A金属化合物を含み、前記化成処理皮膜における前記4A金属化合物の含有量は、前記化成処理皮膜に対して4A金属換算で0.005～5質量%である、[1]～[4]のいずれか一項に記載の化成処理鋼板

。

〔６〕前記化成処理成分は、モリブデン酸塩およびバルブメタル化合物の一方または両方を含み、前記バルブメタル化合物は、VおよびNbの一方または両方を含む化合物である、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

〔７〕前記化成処理皮膜は、シランカップリング剤およびリン酸塩の一方または両方をさらに含有する、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

〔８〕前記めっき鋼板は、リン酸化合物またはバルブメタル成分によって下地処理されており、前記バルブメタル成分は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、およびWからなる群から選ばれる一以上を含む成分である、〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

〔９〕前記化成処理皮膜は、顔料をさらに含有する、〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

〔１０〕前記化成処理皮膜は、ワックスをさらに含有する、〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

〔０００８〕 また、本発明は、以下に示す化成処理鋼板の製造方法を提供する。

〔１１〕めっき鋼板のめっき層に化成処理液を塗布し、塗布された化成処理液を乾燥させて化成処理鋼板を製造する、化成処理鋼板の製造方法であって、前記めっき層は、０．０５～６０質量％のアルミニウムと、０．５～４．０質量％のマグネシウムとを含む亜鉛合金で構成されており、前記化成処理液は、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理前成分を含有し、前記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、前記化成処理液における前記フッ素樹脂の含有量は、前記フッ素樹脂および前記基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で３．０質量％以上であり、前記化成処理液における前記フッ素樹脂１００質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、１０質量部以上であり、前記化成処理液における前記金属フレークの含

有量は、固形分に対して20質量%超60質量%以下である、化成処理鋼板の製造方法。

〔12〕前記化成処理液は、前記フッ素樹脂のエマルションおよび前記基材樹脂のエマルションを含有し、前記フッ素樹脂のエマルションの粒子径は、10～300nmであり、前記基材樹脂のエマルションの粒子径は、10～100nmである、〔11〕に記載の化成処理鋼板の製造方法。

〔13〕前記化成処理液を塗布する前に、前記めっき鋼板をリン酸化合物またはバルブメタル成分で下地処理する工程をさらに含み、前記バルブメタル成分は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、およびWからなる群から選ばれる一以上を含む成分である、〔11〕または〔12〕に記載の化成処理鋼板の製造方法。

[0009] さらに、本発明は、以下に示す化成処理液を提供する。

〔14〕フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理前成分を含有する化成処理液であって、前記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、前記化成処理液における前記フッ素樹脂の含有量は、前記フッ素樹脂および前記基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、前記化成処理液における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、10質量部以上であり、前記化成処理液における前記金属フレークの含有量は、固形分に対して20質量%超60質量%以下である、化成処理液。

〔15〕前記化成処理液は、前記フッ素樹脂のエマルションおよび前記基材樹脂のエマルションを含有し、前記フッ素樹脂のエマルションの粒子径は、10～300nmであり、前記基材樹脂のエマルションの粒子径は、10～100nmである、〔14〕に記載の化成処理液。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐候性を有するとともに、光沢および経時的な変色が抑制された化成処理鋼板を提供することができる。本発明に係る化成処理鋼板

は、耐候性に優れているだけでなくその外観も良好であるため、外装用建材に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施の形態に係る化成処理鋼板の層構造を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施の形態を説明する。

[0013] 1. 化成処理鋼板

本実施の形態に係る化成処理鋼板は、めっき鋼板の表面に配置された化成処理皮膜、を有する。以下、本実施の形態に係る化成処理鋼板の各構成要素について説明する。

[0014] [めっき鋼板]

上記めっき鋼板の種類は、特に限定されない。当該めっき鋼板は、鋼板とめっき層とを有する。耐食性および意匠性の観点から、当該めっき層は、0.05～60質量%のアルミニウムと、0.5～4.0質量%のマグネシウムとを含む亜鉛合金で構成されている。上記めっき鋼板の厚さは、化成処理鋼板の用途に応じて適宜に決めることができ、例えば0.2～6mmである。上記めっき鋼板は、例えば、平板でもよいし、波板でもよく、めっき鋼板の平面形状は、矩形でもよいし、矩形以外の形状であってもよい。

[0015] 上記めっき鋼板の例には、アルミニウムおよびマグネシウムを含有する亜鉛合金による溶融アルミニウム－マグネシウム－亜鉛めっき鋼板（溶融Al－Mg－Znめっき鋼板）、および、アルミニウム、マグネシウムおよびケイ素を含有する亜鉛合金による溶融アルミニウム－マグネシウム－ケイ素－亜鉛めっき鋼板（溶融Al－Mg－Si－Znめっき鋼板）、が含まれる。

[0016] 上記めっき鋼板の下地となる上記鋼板（下地鋼板）の例には、低炭素鋼、中炭素鋼、高炭素鋼および合金鋼が含まれる。当該下地鋼板が低炭素Ti添加鋼や低炭素Nb添加鋼などの深絞り用鋼板であることは、化成処理鋼板の加工性の向上の観点から好ましい。

[0017] [下地処理皮膜]

上記化成処理皮膜は、上記めっき鋼板および後述の化成処理皮膜から本質的に構成される。したがって、上記めっき鋼板は、当該化成処理皮膜以外の皮膜を有さなくてもよいが、リン酸化合物またはバルブメタルによって下地処理されていてもよい。すなわち、上記めっき鋼板は、後述の化成処理成分がめっき層の表面に作用する範囲において、リン酸化合物またはバルブメタル成分を含む下地処理皮膜を、めっき鋼板と化成処理皮膜との間にさらに有していてもよい。当該下地処理皮膜は、上記めっき鋼板の、化成処理皮膜が形成されるべき表面の処理により付着した成分の層である。当該下地処理皮膜は、化成処理鋼板の耐食性を向上させる観点、および、化成処理鋼板の光沢を下げる観点、から好ましい。

[0018] 上記バルブメタル成分のバルブメタルの例には、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、およびWが含まれる。バルブメタル成分は、下地処理皮膜中と後述する下地処理液中とで同じ状態であってもよいし、異なる状態であってもよい。バルブメタルは、例えば塩の状態であってめっき鋼板に塗布され、酸化物、水酸化物またはフッ化物の状態の下地処理皮膜中に存在する。

[0019] 上記リン酸化合物の例には、各種金属のオルソリン酸塩およびポリリン酸塩が含まれる。上記リン酸化合物は、例えば、可溶性または難溶性の、金属リン酸塩または複合リン酸塩の状態の下地処理皮膜中に存在する。可溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩の金属の例には、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびMnが含まれる。難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩の金属の例には、Al、Ti、Zr、HfおよびZnが含まれる。

[0020] 上記下地処理皮膜は、化成処理皮膜とめっき鋼板との境界部を、蛍光X線分析やX線光電子分光分析（ESCA）、グロー放電発光表面分析（GDS）などの元素分析によって測定したときに、上記リン酸化合物またはバルブメタルに特有の元素が検出されることにより、確認することが可能である。

[0021] [化成処理皮膜]

上記化成処理皮膜は、上記めっき鋼板の表面処理により付着した成分の層

であり、上記めっき層の表面と後述の化成処理液中の化成処理前成分との反応の反応生成物（化成処理成分）を含む層である。上記化成処理皮膜は、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理成分を含有する。

[0022] 上記フッ素樹脂は、例えば、熱可塑性樹脂であり、後述する化成処理液のめっき鋼板への焼き付けによって後述の基材樹脂と互いに溶融し、樹脂製の皮膜を構成する樹脂成分の一部を構成するフッ素樹脂であり、化成処理皮膜の耐候性（耐紫外線性）を向上させる。フッ素樹脂は一種でもそれ以上でもよい。上記フッ素樹脂および上記基材樹脂の総量に対するフッ素樹脂の含有量は、フッ素原子換算で3.0質量%以上である。フッ素原子換算のフッ素樹脂の上記含有量が3.0質量%未満であると、化成処理鋼板の耐候性が不十分となることがある。化成処理皮膜中のフッ素原子の含有量は、例えば、蛍光X線分析装置を用いることで測定することが可能である。

[0023] 上記フッ素含有樹脂の例には、フッ素含有オレフィン樹脂が含まれる。フッ素含有オレフィン樹脂は、オレフィンを構成する炭化水素基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されている高分子化合物である。フッ素含有オレフィン樹脂は、さらに親水性官能基を有する水系フッ素含有樹脂であることが、化成処理皮膜を製造する際のフッ素樹脂の取り扱いを容易にする観点から好ましい。

[0024] 上記水系フッ素含有樹脂における上記親水性官能基の例には、カルボキシル基、スルホン酸基およびこれらの塩が含まれる。当該塩の例には、アンモニウム塩、アミン塩およびアルカリ金属塩が含まれる。水系フッ素含有樹脂中の親水性官能基の含有量は、乳化剤を使用せずにフッ素樹脂のエマルションを形成可能にする観点から、0.05～5質量%であることが好ましい。上記親水性官能基がカルボキシル基およびスルホン酸基の両方を含む場合は、スルホン酸基に対するカルボキシル基のモル比が5～60であることが好ましい。上記親水性官能基の含有量および上記水系フッ素含有樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することが可能である。

- [0025] 上記水系フッ素含有樹脂の数平均分子量は、化成処理皮膜の耐水性を高める観点から、1000以上であることが好ましく、1万以上であることがより好ましく、20万以上であることが特に好ましい。当該数平均分子量は、化成処理皮膜の製造時におけるゲル化を防止する観点から、200万以下であることが好ましい。
- [0026] 水系フッ素含有樹脂の例には、フルオロオレフィンと親水性官能基含有モノマーとの共重合体が含まれる。親水性官能基含有モノマーの例には、カルボキシル基含有モノマーおよびスルホン酸基含有モノマーが含まれる。
- [0027] 上記フルオロオレフィンの例には、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、ペンタフルオロプロピレン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、ブromotriフルオロエチレン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレンおよび1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレンが含まれる。中でも、化成処理鋼板の耐候性を高める観点から、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのパーフルオロオレフィンや、フッ化ビニリデンなどが好ましい。
- [0028] 上記カルボキシル基含有モノマーの例には、不飽和カルボン酸、カルボキシル基含有ビニルエーテルモノマー、それらのエステル、および、それらの酸無水物が含まれる。
- [0029] 上記不飽和カルボン酸の例には、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、5-ヘキセン酸、5-ヘプテン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデシレン酸、11-ドデシレン酸、17-オクタデシレン酸およびオレイン酸が含まれる。
- [0030] 上記カルボキシル基含有ビニルエーテルモノマーの例には、3-(2-アリロキシエトキシカルボニル)プロピオン酸、3-(2-アリロキシブトキ

シカルボニル) プロピオン酸、3-(2-ビニロキシエトキシカルボニル) プロピオン酸および3-(2-ビニロキシブトキシカルボニル) プロピオン酸が含まれる。

[0031] 上記スルホン酸基含有モノマーの例には、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、4-メタクリロイルオキシブタンスルホン酸、3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、イソプレンスルホン酸および3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸が含まれる。

[0032] 上記共重合体のモノマーには、共重合可能な他のモノマーがさらに含まれていてもよい。上記の他のモノマーの例には、カルボン酸ビニルエステル類、アルキルビニルエーテル類および非フッ素系オレフィン類が含まれる。

[0033] 上記カルボン酸ビニルエステル類は、例えば、化成処理皮膜中の成分の溶解性を向上させ、あるいはフッ素樹脂のガラス転移温度を上昇させる目的で使用される。カルボン酸ビニルエステル類の例には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキシルカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルおよびパラ-tert-ブチル安息香酸ビニルが含まれる。

[0034] 上記アルキルビニルエーテル類は、例えば、化成処理皮膜の柔軟性を向上させる目的で使用される。アルキルビニルエーテル類の例には、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルおよびブチルビニルエーテルが含まれる。

[0035] 上記非フッ素系オレフィン類は、例えば、化成処理皮膜の可とう性を向上させる目的で使用される。非フッ素系オレフィン類の例には、エチレン、プ

ロピレン、*n*-ブテンおよびイソブテンが含まれる。

[0036] 上記フッ素樹脂には、上記モノマーの共重合物を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、J S R株式会社製 シフクリア Fシリーズ（「シフクリア」は同社の登録商標である。）および、A G Cコーティック株式会社製 オブリガート（「オブリガート」は同社の登録商標である。）が含まれる。

[0037] 上記基材樹脂も、例えば、上記フッ素樹脂と同様に熱可塑性樹脂であり、後述する化成処理液のめっき鋼板への焼き付けによって上記フッ素樹脂と互いに熔融し、樹脂製の皮膜を構成する樹脂成分の一部を構成する樹脂である。上記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上である。基材樹脂は、フッ素原子を含まない。

[0038] 化成処理皮膜における基材樹脂の含有量は、上記フッ素樹脂100質量部に対して10質量部以上である。当該含有量が10質量部未満であると、化成処理皮膜のめっき層への密着性および化成処理鋼板の耐食性が不十分となることがある。上記含有量は、化成処理皮膜の耐候性が低下することによる、暴露時の外観変化や金属フレークの保持性が低下しチョーキングすることを抑制する観点から、900質量部以下であることが好ましく、400質量部以下であることがより好ましい。

[0039] 上記基材樹脂は、めっき層との密着性と金属フレークの保持性に寄与する。このような観点から、化成処理皮膜中の基材樹脂の含有量は、上記フッ素樹脂100質量部に対して、10～900質量部の範囲から適宜に決めることができる。

[0040] 上記ポリウレタンは、化成処理皮膜の製造の容易さおよび安全性の観点から、水溶性又は水分散性のウレタン樹脂であることが好ましく、自己乳化型ウレタン樹脂であることがより好ましい。これらは、有機ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応生成物の構造を有する。

[0041] 上記有機ポリイソシアネート化合物の例には、脂肪族ジイソシアネートお

よび脂環族ジイソシアネートが含まれる。脂肪族ジイソシアネートの例には、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびナフタレンジイソシアネートが含まれる。脂環族ジイソシアネートの例には、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびテトラメチルキシリレンジイソシアネートが含まれる。

[0042] 上記ポリオール化合物の例には、ポリオレフィンポリオールが含まれる。ポリオレフィンポリオールの例には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオールおよびポリブタジエンポリオールが含まれる。

[0043] 上記ポリウレタンには、上記化合物からの合成品を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、第一工業製薬株式会社製の「スーパーフレックス」（同社の登録商標）、および、D I C株式会社製の「ハイドラン」（同社の登録商標）、が含まれる。

[0044] 上記ポリエステルには、合成品を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、東洋紡 S T C 株式会社製の「バイロナール」（東洋紡株式会社の登録商標）が含まれる。

[0045] 上記アクリル樹脂には、合成品を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、D I C 株式会社製の「パテラコール」（同社の登録商標）、アイカ工業社製「ウルトラゾール」（同社の登録商標）、および、三井化学株式会社製の「ボンロン」（同社の登録商標）が含まれる。

[0046] 上記エポキシ樹脂には、合成品を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、荒川化学工業株式会社製の「モデピクス」（同社の登録商標）、および、株式会社 A D E K A 製の「アデカレジン」（同社の登録商標）、が含まれる。

[0047] 上記ポリオレフィンには、合成品を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、ユニチカ株式会社製 「アロ

ーベース」(同社の登録商標)が含まれる。

[0048] 上記金属フレークは、化成処理鋼板の光沢を抑えるとともに耐黒変性の発現に寄与する。このような観点から、化成処理皮膜における上記金属フレークの含有量は、10～60質量%である、金属フレークの上記含有量が10質量%未満であると、化成処理鋼板の光沢が強過ぎ、耐黒変性が不十分になることがある。金属フレークの上記含有量が60質量%を超えると、化成処理皮膜のめっき層への密着性が不十分になることがある。

[0049] 上記金属フレークのサイズは、上記の機能を呈する範囲において適宜に決めることが可能である。たとえば、金属フレークの厚さは、0.01～2 μm であり、金属フレークの粒径(最大径)は、1～40 μm である。金属フレークのサイズは、走査型電子顕微鏡(SEM)によって測定することが可能である。当該サイズの数値は、測定値の平均値または代表値であってもよいし、カタログ値であってもよい。

[0050] 上記金属フレークの例には、金属製のフレーク、および、表面に金属めっきを有するガラスフレーク、が含まれる。金属フレークの金属材料の例には、アルミニウムおよびその合金、鉄およびその合金、銅およびその合金、銀、ニッケルおよびチタンが含まれる。アルミニウム合金の例には、Al-Zn、Al-MgおよびAl-Siが含まれる。鉄合金の例には、ステンレス鋼が含まれる。銅合金の例には、ブロンズが含まれる。上記金属フレークは、耐食性や高意匠性などの観点から、アルミニウムフレーク、アルミニウム合金フレークおよびステンレス鋼フレークからなる群から選ばれる一以上であることが好ましい。金属フレークの金属材料のMgの含有量は、金属フレークの黒変を実質的に生じない範囲から決められる。

[0051] 上記金属フレークは、表面処理剤によって表面処理されていてもよい。表面処理された金属フレークを用いることによって、後述の製造方法で説明する化成処理液中における金属フレークの耐水性および分散性をより向上させることが可能である。上記表面処理剤によって金属フレークの表面に形成される皮膜の例には、モリブデン酸皮膜、リン酸系皮膜、シリカ皮膜、および

、シランカップリング剤および有機樹脂から形成される皮膜、が含まれる。

[0052] 上記シランカップリング剤の例には、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシ)シラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ユレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、3-アニリドプロピルトリメトキシシラン、3-(4,5-ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシ)シラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランおよびp-スチリルトリメトキシシランが含まれる。

[0053] 上記金属フレークには、金属粒子の圧潰品を用いることができるが、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、東洋アルミニウム株

式会社製 W X M - U 7 5 C、E M R - D 6 3 9 0、W L - 1 1 0 0、G D - 2 0 X および P F A 4 0 0 0 が含まれる。

[0054] 上記化成処理皮膜の膜厚は、薄すぎると、化成処理鋼板の耐候性を始めとする、化成処理皮膜によってもたらされる所期の機能が不十分となることがあり、厚すぎると生産性が低下することがある。このような観点から、上記膜厚は、0.5～10 μm であることが好ましく1～4 μm であることがより好ましい。上記膜厚は、公知の膜厚計によって測定することが可能であり、後述の製造方法で説明する化成処理液の塗布量や塗布回数によって調整することが可能である。

[0055] 上記化成処理成分は、めっき層の表面での反応生成物であり、一種でもそれ以上でもよい。当該化成処理成分の例には、4 A 金属化合物、モリブデン酸塩およびバルブメタル化合物が含まれる。上記の化合物の形態は、上記反応生成物の形態であり、例えば塩であり、酸化物であり、フッ化物であり、あるいはリン酸塩である。

[0056] 上記4 A 金属化合物は、T i、Z r およびH f からなる群から選ばれる一以上を含む化合物である。4 A 金属化合物は、化成処理鋼板の耐食性の向上、および、化成処理皮膜での金属フレークの固定化、に寄与する。4 A 金属化合物の例には、これらの4 A 金属を含む金属の水素酸塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩が含まれる。化成処理皮膜中の4 A 金属の含有量は、蛍光X線分析装置または高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析装置を用いることで測定することができる。

[0057] 化成処理皮膜中における4 A 金属化合物の含有量は、4 A 金属原子換算で0.005～5.0質量%であることが、上述の耐候性の向上および金属フレークの固定化の観点から好ましい。当該含有量が0.005質量%未満であると、化成処理鋼板の耐食性の向上効果が十分に得られないことがあり、5.0質量%超であると、化成処理皮膜が多孔質状となり、化成処理皮膜による化成処理鋼板の加工性および耐候性が不十分となることがある。

[0058] 上記モリブデン酸塩は、化成処理鋼板の耐食性の向上に寄与する。当該モ

リブデン酸塩の例には、モリブデン酸アンモニウムおよびモリブデン酸アルカリ金属塩が含まれる。

[0059] 化成処理皮膜中におけるモリブデン酸塩の含有量は、モリブデン原子換算で0.005～2.0質量%であることが、上記耐食性の向上の観点から好ましい。当該含有量が0.005質量%未満であると、上記耐食性の向上効果が十分に得られないことがあり、2.0質量%を超えると、耐食性向上作用が飽和する他、処理液安定性が低下することがある。化成処理皮膜中のモリブデン酸塩の含有量は、蛍光X線分析装置またはICP発光分析装置を用いることで測定することができる。

[0060] 上記バルブメタル化合物は、V、Nb、TaおよびWからなる群から選ばれる一以上を含む化合物である。中でもVおよびNbが好ましい。当該バルブメタル化合物は、化成処理鋼板の耐食性の向上、あるいは化成処理鋼板における過度の光沢の抑制、に寄与する。当該バルブメタル化合物の例には、上記バルブメタルの酸化物、水酸化物およびフッ化物が含まれる。

[0061] 化成処理皮膜中におけるバルブメタル化合物の含有量は、バルブメタル原子換算で0.005～2.0質量%であることが、上記耐食性の向上および光沢調整の観点から好ましい。当該含有量が0.005質量%未満であると、上記の効果が十分に得られないことがあり、2.0質量%を超えると、上記の効果が頭打ちになることがある。化成処理皮膜中のバルブメタル化合物の含有量は、蛍光X線分析装置またはICP発光分析装置を用いることで測定することができる。

[0062] 上記化成処理皮膜は、本発明の効果が得られる範囲において、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理成分以外の他の成分をさらに含有していてもよい。当該他の成分の例には、シランカップリング剤、リン酸塩、エッチング化合物、顔料およびワックスが含まれる。当該他の成分は、一種でもそれ以上でもよい。

[0063] 上記シランカップリング剤は、化成処理皮膜の密着性の向上に寄与する。シランカップリング剤の例には、結合性官能基を有するシラン化合物および

その縮合物が含まれる。当該結合性官能基の例には、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、アルコキシ基、ビニル基、スチリル基、イソシアネート基およびクロロプロピル基が含まれる。結合性官能基は、一種でもそれ以上でもよい。

[0064] 化成処理皮膜中におけるシランカップリング剤の含有量は、0.1～5.0質量%であることが、上記密着性の向上の観点から好ましい。当該含有量が0.1質量%未満であると、上記密着性の向上効果が十分に得られないことがあり、5.0質量%を超えると、当該密着性の向上効果が頭打ちになることがある。化成処理皮膜中のシランカップリング剤の含有量は、蛍光X線分析装置またはICP発光分析装置を用いることで測定することができる。

[0065] 上記リン酸塩は、化成処理皮膜の耐食性の向上に寄与する。「リン酸塩」は、リン酸アニオンを有する水溶性の化合物である。当該リン酸塩の例には、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カリウム、リン酸マンガン、リン酸亜鉛、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸（二リン酸）、三リン酸および四リン酸が含まれる。

[0066] 化成処理皮膜中のリン酸塩の含有量は、リン原子換算で0.05～3.0質量%であることが、上記耐食性の向上の観点から好ましい。当該含有量が0.05質量%未満であると、上記密着性の向上効果が十分に得られないことがあり、3.0質量%を超えると、耐食性向上作用が飽和する他、処理液安定性が低下することがある。化成処理皮膜中のリン酸塩の含有量は、蛍光X線分析装置またはICP発光分析装置を用いることで測定することができる。

[0067] 上記エッチング化合物は、例えば、Mg、Ca、Sr、Mn、B、SiおよびSnからなる群から選ばれる一以上を含む化合物である。当該エッチング化合物は、化成処理皮膜の緻密化による化成処理皮膜の耐水性の向上、に寄与する。当該エッチング化合物の例には、上記の元素の塩が含まれる。

[0068] 化成処理皮膜中におけるエッチング化合物の含有量は、上記元素の原子換算で0.005～2.0質量%であることが、上記の耐水性の向上の観点か

ら好ましい。当該含有量が0.005質量%未満であると、上記の効果が十分に得られないことがあり、2.0質量%を超えると、上記の効果が頭打ちになることがある。化成処理皮膜中のエッチング化合物の含有量は、蛍光X線分析装置またはICP発光分析装置を用いることで測定することができる。

[0069] 上記顔料は、化成処理鋼板の光沢の抑制に寄与する。顔料は、いずれも、一種でもそれ以上でもよい。顔料は、無機顔料および有機顔料のいずれでもよい。無機顔料の例には、カーボンブラック、シリカ、チタニアおよびアルミナが含まれる。有機顔料の例には、アクリルなどの樹脂粒子が含まれる。なお、「チタニア」は、4A金属であるチタンを含むが、光沢抑制効果に優れていることから、本明細書では顔料に分類される。

[0070] 上記ワックスは、化成処理鋼板の加工性に寄与する。所期の加工性を発現する観点から、ワックスの融点は、80～150℃であることが好ましい。当該ワックスの例には、フッ素系ワックス、ポリエチレン系ワックスおよびスチレン系ワックスが含まれる。

[0071] 化成処理皮膜におけるワックスの含有量は、0.5～5質量%であることが、上記加工性の向上の観点から好ましい。当該含有量が0.5質量%未満であると、上記加工性の向上効果が十分に得られないことがあり、5質量%を超えると、製品としての化成処理鋼板におけるコイル潰れやパイリング時の荷崩れが生じることがある。化成処理皮膜中のワックスの含有量は、ガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィー、質量分析法などの公知の定量分析法を利用して測定することが可能である。

[0072] 2. 化成処理鋼板の製造方法

上記化成処理鋼板は、上記めっき鋼板に化成処理液を塗布し、塗布された化成処理液を乾燥させることによって製造することが可能である。

[0073] 上記化成処理液は、上記フッ素樹脂、上記基材樹脂、上記金属フレークおよび化成処理前成分を含有し、さらに前述した他の成分を含有していてもよい。化成処理前成分は、上記化成処理成分の前駆体である。当該化成処理前

成分は、上記化成処理成分と同じであっても異なってもよい。

[0074] 上記化成処理液におけるフッ素樹脂の含有量は、フッ素樹脂および基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、化成処理液における基材樹脂の含有量は、フッ素樹脂100質量部に対して10質量部以上であり、化成処理液における金属フレークの含有量は、固形分に対して10～60質量%である。化成処理液における化成処理前成分としての上記4A金属化合物の含有量は、固形分に対して4A金属原子換算で0.005～5.0質量%である。また、化成処理液における上記のその他の化成処理前成分の含有量は、固形分に対して、その特徴となる無機元素の原子換算で0.005～2.0質量%である。また、なお、化成処理液中の「固形分」とは、化成処理液中の成分であって上記化成処理皮膜中に含まれる成分を言う。

[0075] 上記化成処理液は、液媒をさらに含有していてもよい。当該液媒は、樹脂エマルションのような、水系媒体を分散媒とする分散物を原料に利用できる観点、および、化成処理鋼板の製造時における防爆性、の観点から、水であることが好ましい。当該液媒の含有量は、化成処理液の塗布に適当な上記固形分の濃度の範囲において、適宜に決めることが可能である。

[0076] 上記基材樹脂には、基材樹脂のエマルションを用いることが、化成処理鋼板の生産性および製造時の安全性の観点から好ましい。基材樹脂のエマルションの粒子径は、10～100nmであることが、化成処理皮膜の耐透水性を高め、化成処理液のより低温での乾燥を可能とする観点から好ましい。当該粒子径が10nm未満であると、化成処理液の安定性が低下することがあり、100nmを超えると、化成処理液の低温乾燥の効果が十分に得られないことがある。同様の観点から、上記フッ素樹脂には、フッ素樹脂のエマルションを用いることが好ましく、フッ素樹脂のエマルションの粒子径は、10～300nmであることが好ましい。

[0077] 上記化成処理液は、化成処理皮膜中の材料そのものを含有していてもよいし、当該材料の前駆体を含有していてもよい。「材料の前駆体」とは、化成

処理液中または化成処理液の乾燥によって当該材料に変化する成分である。
当該前駆体の例には、上記化成処理前成分が含まれる。

[0078] 上記化成処理前成分の例には、上記4 A金属を含む有機酸塩、炭酸塩および過酸化塩が含まれる。これらは、上記4 A金属化合物の前駆体であり、化成処理液の乾燥により、4 A金属を含む金属の水素酸塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を生成し得る。

[0079] また、上記化成処理前成分の例には、 Ma_nTiF_6 (Ma: アルカリ金属またはアルカリ土類金属、 $n: 1$ または 2)、 $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{COO})_2]$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 TiCl_4 、 TiOSO_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、および $\text{Ti}(\text{OH})_4$ などのチタン塩； $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ および $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ などのジルコニウム塩；および、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ および $\text{K}_2(\text{MoO}_2\text{F}_4)$ などのモリブデン塩；が含まれる。これらは、上記バルブメタル化合物の前駆体である。

[0080] また、上記化成処理液は、化成処理液に好適な添加剤をさらに含有していてもよい。当該添加剤の例には、レオロジーコントロール剤、エッチング剤および潤滑剤が含まれる。

[0081] 上記レオロジーコントロール剤は、例えば、化成処理液中での金属フレークの沈降を防止し、化成処理液中での金属フレークの分散性の向上に寄与する。レオロジーコントロール剤は、ウレタン系化合物、アクリル系化合物、ポリオレフィン、アマイド化合物、アニオン系活性剤、ノニオン系活性剤、ポリカルボン酸、セルロース、メトローズ、およびウレアからなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物であることが好ましい。

[0082] 上記レオロジーコントロール剤には、市販品を利用することが可能である。当該市販品の例には、チクゾールK-130B、チクゾールW300（共栄社化学株式会社製）、UH750、SDX-1014（株式会社ADEKA社製）、ディスパロンAQ-610（楠本化成株式会社製、「ディスパロン」は同社の登録商標）、BYK-425、BYK-420（ビッケミー社製、「BYK」は同社の登録商標）が含まれる。

- [0083] 上記エッチング剤の例には、Mg、Ca、Sr、V、W、Mn、B、Si またはSnの酸化物あるいはリン酸塩が含まれる。当該エッチング剤は、上記エッチング化合物の前駆体である。上記潤滑剤は、化成処理皮膜の潤滑性を高め、化成処理鋼板の加工性の向上に寄与する。潤滑剤の例には、二硫化モリブデンおよびタルクなどの無機潤滑剤が含まれる。
- [0084] また、上記化成処理液の塗布に先立って、上記めっき鋼板を下地処理してもよい。すなわち、上記製造方法は、めっき鋼板に化成処理液を塗布する前に、めっき鋼板をリン酸化合物またはバルブメタルで下地処理する工程をさらに含んでもよい。当該下地処理は、上記のバルブメタル塩またはリン酸化合物を含有する下地処理液を上記めっき鋼板の表面に塗布、乾燥させることによって行うことが可能である。
- [0085] 上記下地処理液は、上記バルブメタル塩以外の他の成分をさらに含有していてもよい。たとえば、下地処理液は、キレート作用を有する有機酸をさらに含有していてもよい。当該有機酸は、バルブメタル塩の安定化に寄与する。当該有機酸の例には酒石酸、タンニン酸、クエン酸、蔞酸、マロン酸、乳酸、酢酸およびアスコルビン酸が含まれる。下地処理液における有機酸の含有量は、例えば、バルブメタルイオンに対する有機酸のモル比で0.02以上である。
- [0086] 上記下地処理液は、例えば、ロールコート法やスピンコート法、スプレー法、浸漬引き上げ法などの公知の方法でめっき鋼板に塗布することができる。下地処理液の塗布量は、例えば、バルブメタルの付着量が 1 mg/m^2 以上となる量であることが好ましい。下地処理液の塗布量は、形成される下地処理皮膜の厚さが $3\sim 2000\text{ nm}$ 以下となる量であることが好ましい。当該厚さが 3 nm 未満であると、上記下地処理皮膜による耐食性が十分に発現しないことがあり、 1000 nm を超えると、めっき鋼板の成形加工時の応力によって下地処理皮膜にクラックが発生することがある。
- [0087] 上記下地処理は、例えば、めっき鋼板の表面に形成された上記下地処理液の塗布膜を、水洗することなく乾燥して、上記下地処理皮膜を形成すること

によって行われる。当該塗布膜は、常温で乾燥することもできるが、生産性（連続操業）の観点から、50℃以上で乾燥することが好ましい。この乾燥温度は、上記下地処理液中の成分の熱分解を防止する観点から、200℃以下であることが好ましい。

[0088] 上記化成処理液は、ロールコート法やカーテンフロー法、スピンコート法、スプレー法、浸漬引き上げ法などの公知の塗布方法によって上記めっき鋼板の表面に塗布することができる。上記めっき鋼板の表面に塗布された化成処理液の乾燥は、常温で行うことが可能であるが、生産性（連続操業）の観点から、50℃以上で行うことが好ましい。この乾燥温度は、上記化成処理液中の成分の熱分解を防止する観点から、300℃以下であることが好ましい。

[0089] 以上の手順により、上記化成処理鋼板を製造することができる。

[0090] 図1に、化成処理鋼板の層構造を模式的に示す。

化成処理鋼板10は、鋼板11および化成処理皮膜12を有する。鋼板11の表面には、めっき層17が配置されており、めっき層17の表面に化成処理皮膜12が配置されている。めっき層17は、例えば、アルミニウムおよびマグネシウムを含む亜鉛合金で構成されている。化成処理皮膜12は、不図示の上記フッ素樹脂および上記基材樹脂によって層状に構成されており、化成処理皮膜12の膜厚は、例えば1～4μmである。化成処理皮膜12は、金属フレーク13、ワックス14、4A金属化合物15およびシランカップリング剤16を含んでいる。

[0091] 化成処理皮膜12は、例えば上記フッ素樹脂および上記基材樹脂の溶融によって構成された、樹脂成分による略平滑な層である。上記フッ素樹脂および上記基材樹脂は、化成処理皮膜12のマトリクスとなっている。化成処理皮膜12における上記フッ素樹脂および上記基材樹脂の総量に対する上記フッ素樹脂の含有量は、フッ素原子換算で3.0質量%以上であり、上記フッ素樹脂と上記基材樹脂の質量比は、例えば1：3である。化成処理皮膜12は、フッ素樹脂を十分量含有することから、化成処理鋼板10は、良好な耐

候性を呈する。

[0092] また、化成処理皮膜 1 2 は、十分量の基材樹脂を含有する。よって、めっき層 1 7 に対する良好な密着性を呈する。また、化成処理皮膜 1 2 における金属フレーク 1 3 の含有量は、例えば 2 0 質量%である。化成処理皮膜 1 2 の厚さ方向において、複数の金属フレーク 1 3 が互いに重なっており、化成処理皮膜 1 2 の平面方向から見たときに、化成処理皮膜 1 2 中の金属フレーク 1 3 の分布は略均一であり、めっき層 1 7 は、金属フレーク 1 3 で覆われていない部分も一部存在するが、概ね覆われている。よって、化成処理鋼板 1 0 の光沢が適度に抑えられる。また、基材樹脂と金属フレーク 1 3 が化成処理皮膜 1 2 の平面方向において均等に分布していることから、めっき層が黒変しても外観変化が抑制される。

[0093] 上記めっき層の黒変が抑制される理由は、以下のように考えられる。化成処理皮膜 1 2 の上記マトリクスにおけるフッ素樹脂および基材樹脂は、実質的には一様であるが、フッ素樹脂の強い撥液性のために、フッ素樹脂と基材樹脂との境界は、液の通路となり得ると考えられる。上記めっき層の黒変は、上記通路に、汗などの作業者の分泌物が侵入し、めっき層に到達し、めっき層中の M g が酸化することによって生じる、と考えられる。

[0094] 上記化成処理皮膜は、金属フレークを含有する。金属フレークは、上記のようにめっき層を概ね覆うように化成処理皮膜中に配置される。したがって、上記通路は、化成処理皮膜の厚さ方向において金属フレークを回避するように延出することになり、上記通路が長くなる。よって、上記分泌物がめっき層に到達しにくい。また、上記分泌物がめっき層に到達してめっき層が黒変しても、金属フレークがめっき層を概ね覆っていることから、黒変部が金属フレークによって外部から隠蔽され、観察されない。以上の理由から、上記化成処理鋼板においてめっき層の黒変による外観変化が抑制される、と考えられる。

[0095] 以上の説明から明らかなように、本実施の形態に係る化成処理鋼板は、上記の溶融 Z n - A l - M g 合金めっき鋼板のめっき層の表面に配置された上

記化成処理皮膜を有し、当該化成処理皮膜がフッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理成分を含有し、当該基材樹脂がポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、上記フッ素樹脂および上記基材樹脂の総量に対するフッ素樹脂の含有量がフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、当該化成処理皮膜における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量が10質量部以上であり、当該化成処理皮膜における金属フレークの含有量が20質量%超60質量%以下である。よって、当該化成処理鋼板は、耐候性を有するとともに、当該化成処理鋼板では、光沢および経時的な変色が抑制される。

[0096] また、上記金属フレークがアルミニウムフレーク、アルミニウム合金フレークおよびステンレス鋼フレークからなる群から選ばれる一以上であることは、耐食性、高意匠性の観点からより一層効果的である。

[0097] また、上記化成処理皮膜の膜厚が0.5～10 μ mであることは、化成処理皮膜の所期の機能を発現させる観点および生産性の向上の観点から、より一層効果的である。

[0098] また、上記化成処理皮膜におけるフッ素樹脂100質量部に対する基材樹脂の含有量が900質量部以下であることは、化成処理皮膜の耐候性の観点からより一層効果的である。

[0099] また、上記化成処理成分は、Ti、ZrおよびHfからなる群から選ばれる一以上を含む4A金属化合物を含み、上記化成処理皮膜における当該4A金属化合物の含有量が上記化成処理皮膜に対して4A金属換算で0.005～5.0質量%であることは、化成処理鋼板の耐食性の向上、化成処理皮膜での金属フレークの固定化、および化成処理皮膜の加工性、の観点からより一層効果的である。

[0100] また、上記化成処理成分がモリブデン酸塩およびバルブメタル化合物の一方または両方を含み、上記バルブメタル化合物がVおよびNbの一方または両方を含む化合物であることは、化成処理鋼板の耐食性の向上、光沢調整あ

るいは耐水性の向上の観点からより一層効果的である。

[0101] また、上記化成処理皮膜がシランカップリング剤およびリン酸塩の一方または両方をさらに含有することは、化成処理鋼板の耐食性の向上の観点からより一層効果的である。

[0102] また、上記めっき鋼板がリン酸化合物またはバルブメタル成分によって下地処理されていることは、化成処理鋼板の光沢を抑え、また耐食性を向上させる観点からより一層効果的である。

[0103] また、上記化成処理皮膜が顔料をさらに含有することは、化成処理鋼板の光沢を抑える観点からより一層効果的である。

[0104] また、上記化成処理皮膜がワックスをさらに含有することは、化成処理鋼板の加工性を向上させる観点からより一層効果的である。

[0105] また、上記化成処理鋼板の製造方法は、上記めっき層に化成処理液を塗布し、塗布された化成処理液を乾燥させて化成処理鋼板を製造する方法であって、当該化成処理液がフッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理前成分を含有し、基材樹脂がポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、当該化成処理液における上記フッ素樹脂の含有量が当該フッ素樹脂および上記基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、上記化成処理液における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量が10質量部以上であり、上記化成処理液における前記金属フレークの含有量が固形分に対して20質量%超60質量%以下であることから、耐候性を有するとともに、光沢および経時的な変色が抑制される上記化成処理鋼板を提供することができる。

[0106] 上記化成処理液が上記フッ素樹脂のエマルションおよび上記基材樹脂のエマルションを含有し、上記フッ素樹脂のエマルションの粒子径が10～300nmであり、上記基材樹脂のエマルションの粒子径が10～100nmであることは、化成処理皮膜の耐透水性を高め、化成処理液のより低温での乾燥を可能とする観点からより一層効果的である。

- [0107] また、上記化成処理液を塗布する前に、上記めっき鋼板をリン酸化合物または上記バルブメタル成分で下地処理する工程を上記製造方法がさらに含むことは、化成処理鋼板の光沢を抑え、また耐食性を向上させる観点からより一層効果的である。
- [0108] また、上記化成処理液は、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理前成分を含有し、上記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、上記化成処理液における上記フッ素樹脂の含有量は、上記フッ素樹脂および上記基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、上記化成処理液における上記フッ素樹脂100質量部に対する上記基材樹脂の含有量は、10質量部以上であり、上記化成処理液における上記金属フレークの含有量は、固形分に対して20質量%超60質量%以下であることから、当該化成処理液をめっき鋼板に塗布し、乾燥させることによって、耐候性を有するとともに、光沢および経時的な変色が抑制される上記化成処理鋼板を提供することができる。
- [0109] 上記化成処理鋼板は、耐候性に優れ、かつ過度の光沢が抑えられることから意匠性にも優れている。よって、上記化成処理鋼板は、外装用建材に好適である。また、上記化成処理鋼板は、経時的な変色の防止効果に優れていることに加え、他の要素による黒変、例えば外装用建材を取り扱う作業員などの汗が付着することによる黒変、も防止され得るので、美観を呈するとともに、当該外装用建材を用いる外装の作業性の向上にも有効である。
- [0110] 以下、実施例を参照して本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

実施例

- [0111] [A1含有Zn系合金めっき鋼板の作製]

板厚0.8mmのSPCCを基材として、熔融Zn-6質量%A1-3質量%Mg合金めっき鋼板（以下、「めっき鋼板A」とも言う）を作製した。めっき鋼板Aにおけるめっき付着量は、45g/m²である。

[0112] [化成処理液の調製]

(材料の準備)

以下の材料を用意した。

[0113] (1) 樹脂エマルジョン

「フッ素樹脂エマルジョン」は、フッ素系樹脂 (T_g : $-35 \sim 25^\circ\text{C}$ 、最低成膜温度 (MFT) : 10°C 、FR) の水系エマルジョンであり、当該フッ素樹脂エマルジョンの固形分濃度は40質量%であり、フッ素樹脂中のフッ素原子の含有量は25質量%であり、エマルジョンの平均粒径は150 nmである。

[0114] ウレタン樹脂 (PU) エマルジョンには、DIC株式会社製の「ハイドラン」を用意した。「ハイドラン」の固形分濃度は35質量%である。エマルジョンの平均粒径は10~100 nm程度と思われる。

[0115] アクリル樹脂 (AR) エマルジョンには、DIC株式会社製の「パテラコール」(同社の登録商標)を用意した。「パテラコール」の固形分濃度は40質量%である。エマルジョンの平均粒径は10~100 nm程度と思われる。

[0116] ポリエステル (PE) エマルジョンには、東洋紡STC株式会社製の「バイロナール」を用意した。「バイロナール」の固形分濃度は30質量%である。エマルジョンの平均粒径は10~100 nm程度と思われる。

[0117] エポキシ樹脂 (ER) エマルジョンには、株式会社ADEKA製の「アデカレジン」(同社の登録商標)を用意した。「アデカレジン」の固形分濃度は30質量%である。エマルジョンの平均粒径は10~100 nm程度と思われる。

[0118] ポリオレフィン (PO) エマルジョンには、ユニチカ株式会社製の「アローベース」(同社の登録商標)を用意した。「アローベース」の固形分濃度は25質量%である。エマルジョンの平均粒径は10~100 nm程度と思われる。

[0119] (2) 金属フレーク

アルミニウムフレークには、東洋アルミニウム株式会社製の「WXM-U75C」を用意した。アルミニウムフレークの平均粒径は $18\mu\text{m}$ であり、平均厚さは $0.2\mu\text{m}$ である。

[0120] ステンレス鋼フレークには、東洋アルミニウム株式会社製の「PFA4000」を用意した。ステンレス鋼フレークの平均粒径は $40\mu\text{m}$ であり、平均厚さは $0.5\mu\text{m}$ である。

[0121] (3) 化成処理前成分

チタン化合物 (Ti) には、「 H_2TiF_6 (40%水溶液)」を用意した。 H_2TiF_6 (40%) 中の Ti 原子の含有量は 11.68 質量%である。

[0122] ジルコニウム化合物 (Zr) には、第一稀元素化学工業株式会社製の「ジルコゾールAC-7」を用意した。ジルコゾールAC-7中の Zr 原子の含有量は、9.62 質量%である。「ジルコゾール」は、同社の登録商標である。

[0123] バナジウム化合物 (V) には、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) を用意した。メタバナジン酸アンモニウム中の V 原子の含有量は、43.55 質量%である。

[0124] モリブデン酸化合物 (Mo) には、モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用意した。モリブデン酸アンモニウム中の Mo 原子の含有量は、54.35 質量%である。

[0125] (4) 添加剤

ワックスには、東邦化学工業株式会社製の「ハイテック」を用意した。当該ワックスの融点は 120°C である。

[0126] レオロジーコントロール剤 (RCA) には、ビックケミー社製の「BYK-420」を用意した。「BYK」は、同社の登録商標である。

[0127] 顔料A (シリカ) には、日産化学工業株式会社製の「ライトスター」を用意した。「ライトスター」の平均粒径は 200nm である。

[0128] 顔料B (カーボンブラック) には、ライオン株式会社製の「ケッチェンブラック」を用意した。「ケッチェンブラック」の平均粒径は 40nm である。

。

[0129] 顔料C（有機顔料）には、日本ペイント株式会社製の「スチレン・アクリル樹脂」を用意した。「スチレン・アクリル樹脂」の平均粒径は500nmである。

[0130] リン酸化合物には、リン酸水素ニアンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）を用意した。リン酸水素ニアンモニウム中のP原子の含有量は、23.44質量%である。

[0131] シランカップリング剤（SCA）には、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の「SILQUEST A-186」を用意した。

[0132] （実施例1：化成処理液1の調製）

フッ素樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アルミニウムフレーク、チタン化合物および水を適量混合し、化成処理液1を得た。化成処理液1中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、10質量部である。化成処理液1における、化成処理液中のフッ素樹脂100質量部に対するフッ素樹脂以外の樹脂の含有量（「基材含有量」とも言う）は、10質量部である。また、化成処理液1における、化成処理液中の全有機樹脂（フッ素樹脂および基材樹脂の総量）中のフッ素原子の含有量（「F量」とも言う）は、22.7質量%である。さらに、化成処理液1における、化成処理液中の固形分中の金属フレークの含有量（「フレーク含有量」とも言う。）は、25質量%である。また、化成処理液1中のチタン化合物の含有量は、Ti原子換算で化成処理液中の固形分中の0.05質量%である。

[0133] （実施例2：化成処理液2の調製）

フッ素樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、アルミニウムフレーク、チタン化合物、リン酸化合物および水を適量混合し、化成処理液2を得た。化成処理液2中、フッ素樹脂100質量部に対し、ポリエステルの含有量は、100質量部であり、チタン化合物の含有量は、金属Ti換算で化成処理液中の固形分中の0.20質量%であり、リン酸化合物の含有量は、

P換算で化成処理液中の固形分中の0.6質量%である。化成処理液2における基材含有量は、100質量部である。化成処理液2におけるフッ素原子の含有量は、12.5質量%である。化成処理液2におけるフレーク含有量は、40質量%である。

[0134] (実施例3：化成処理液3の調製)

リン酸化合物を添加せず、チタン化合物に代えてジルコニウム化合物を添加し、アルミニウムフレークの添加量を変え、レオロジーコントロール剤を添加した以外は化成処理液2と同様にして、化成処理液3を得た。化成処理液3における基材含有量は、100質量部である。化成処理液3におけるフッ素原子の含有量は、12.5質量%である。化成処理液3におけるフレーク含有量は、60質量%であり、レオロジーコントロール剤の含有量は0.5質量%である。

[0135] (実施例4：化成処理液4の調製)

アルミニウムフレークの添加量を変え、ジルコニウム化合物に代えてバナジウム化合物を添加し、顔料Cを添加した以外は化成処理液3と同様にして、化成処理液4を得た。化成処理液4における基材含有量は、100質量部である。化成処理液4におけるフッ素原子の含有量は、12.5質量%である。化成処理液4におけるフレーク含有量は、30質量%である。顔料Cの含有量は、化成処理液中の固形分中の0.5質量%である。

[0136] (実施例5：化成処理液5の調製)

フッ素樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、ポリオレフィンエマルション、アルミニウムフレーク、チタン化合物、ワックスおよび水を適量混合し、化成処理液5を得た。化成処理液5中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、100質量部であり、アクリル樹脂、ポリエステルおよびポリオレフィンの含有量は、いずれも25質量部であり、ワックスの含有量は、化成処理液中の固形分中の2.0質量%である。化成処理液5における基材含有量は、175質量部である。化成処理液5におけるフッ素原子の含

有量は、9.1質量%である。化成処理液5におけるフレーク含有量は、30質量%である。また、化成処理液5中のチタン化合物の含有量は、Ti原子換算で化成処理液中の固形分中の0.05質量%である。

[0137] (実施例6：化成処理液6の調製)

フッ素樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステルエマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、アルミニウムフレーク、ワックス、ジルコニウム化合物および水を適量混合し、化成処理液6を得た。化成処理液6中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、300質量部であり、アクリル樹脂、ポリエステルおよびエポキシ樹脂の含有量は、いずれも100質量部であり、ポリオレフィンの含有量は50質量部である。ワックスの含有量は、化成処理液中の固形分中の2.0質量%であり、ジルコニウム化合物の含有量は、Zr原子換算で、化成処理液中の固形分中の0.20質量%である。化成処理液6における基材含有量は、650質量部である。化成処理液6におけるフッ素原子の含有量は、3.3質量%である。化成処理液6におけるフレーク含有量は、25質量%である。

[0138] (実施例7：化成処理液7の調製)

フッ素樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン、アルミニウムフレーク、ワックス、ジルコニウム化合物、リン酸化合物、シランカップリング剤、レオロジーコントロール剤および水を適量混合し、化成処理液7を得た。化成処理液7中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂の含有量は、いずれも150質量部であり、ワックスの含有量は、化成処理液中の固形分中の2.5質量%であり、ジルコニウム化合物の含有量は、Zr原子換算で、化成処理液中の固形分中の1.00質量%であり、リン酸化合物の含有量は、化成処理液中の固形分中のP換算で0.6質量%であり、シランカップリング剤の含有量は、化成処理液中の固形分中の1.5質量%であり、レオロジーコントロール剤の含有量は0.5質量%である。化成処理液7における基材含有量は、30

0質量部である。化成処理液7におけるフッ素原子の含有量は、6.3質量%である。化成処理液7におけるフレーク含有量は、30質量%である。

[0139] (実施例8：化成処理液8の調製)

フッ素樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、エポキシ樹脂エマルション、ポリオレフィンエマルション、アルミニウムフレーク、チタン化合物、リン酸化合物、シランカップリング剤および水を適量混合し、化成処理液8を得た。化成処理液8中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂およびポリオレフィンの含有量は、いずれも25質量部であり、チタン化合物の含有量は、Ti原子換算で化成処理液中の固形分中の0.20質量%であり、リン酸化合物の含有量は、P換算で化成処理液中の固形分中の0.6質量%であり、シランカップリング剤の含有量は、化成処理液中の固形分中の1.5質量%である。化成処理液8における基材含有量は、100質量部である。化成処理液8におけるフッ素原子の含有量は、12.5質量%である。化成処理液8におけるフレーク含有量は、30質量%である。

[0140] (実施例9：化成処理液9の調製)

フッ素樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、ポリオレフィンエマルション、ステンレス鋼フレーク、ジルコニウム化合物および水を適量混合し、化成処理液9を得た。化成処理液9中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、50質量部であり、アクリル樹脂、ポリエステルおよびポリオレフィンの含有量は、いずれも25質量部であり、ジルコニウム化合物の含有量は、Zr原子換算で化成処理液中の固形分中の0.50質量%である。化成処理液9における基材含有量は、125質量部である。化成処理液9におけるフッ素原子の含有量は、11.1質量%である。化成処理液9におけるフレーク含有量は、30質量%である。

[0141] (実施例10：化成処理液10の調製)

ステンレス鋼フレークに代えてアルミニウムフレークを適量用い、ジルコ

ニウム化合物の添加量を変え、顔料A（シリカ）を適量用いた以外は、化成処理液9と同様にして、化成処理液10を得た。化成処理液10中、フッ素樹脂100質量部に対し、顔料Aの含有量は、化成処理液中の固形分中の0.5質量%である。化成処理液10における基材含有量は、125質量部である。化成処理液10におけるフッ素原子の含有量は、11.1質量%である。化成処理液10におけるフレーク含有量は、21質量%である。また、化成処理液10中のジルコニウム化合物の含有量は、Zr原子換算で化成処理液中の固形分中の0.20質量%である。

[0142] （実施例11：化成処理液11の調製）

ウレタン樹脂エマルションおよびアルミニウムフレークの添加量を変え、ジルコニウム化合物に代えてチタン化合物を用い、顔料Aに代えて顔料B（カーボンブラック）を適量用いた以外は、化成処理液10と同様にして、化成処理液11を得た。化成処理液11中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、20質量部であり、顔料Bの含有量は、化成処理液中の固形分中の0.2質量%である。化成処理液11における基材含有量は、95質量部である。化成処理液11におけるフッ素原子の含有量は、12.8質量%である。化成処理液11におけるフレーク含有量は、25質量%である。

[0143] （実施例12：化成処理液12の調製）

フッ素樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、エポキシ樹脂エマルション、アルミニウムフレーク、ステンレス鋼フレーク、モリブデン酸化合物、顔料C（有機顔料）および水を適量混合し、化成処理液12を得た。化成処理液12中、フッ素樹脂100質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、50質量部であり、アクリル樹脂、ポリエステルおよびエポキシ樹脂の含有量は、いずれも25質量部であり、モリブデン酸化合物の含有量は、Mo原子換算で化成処理液中の固形分中の0.01質量%であり、顔料C含有量は、化成処理液中の固形分中の0.5質量%である。化成処理液12における基材含有量は

、 125 質量部である。化成処理液 12 におけるフッ素原子の含有量は、 11.1 質量%である。化成処理液 12 におけるフレーク含有量は、 50 質量%である。アルミニウムフレークの含有量が 30 質量%であり、ステンレス鋼フレークの含有量が 20 質量%である。

[0144] (実施例 13 : 化成処理液 13 の調製)

アクリル樹脂エマルジョンに代えてポリオレフィンエマルジョンを用い、ステンレス鋼フレークの添加量を変え、モリブデン酸化合物の添加量を変え、添加剤にワックスを適量用いた以外は、化成処理液 12 と同様にして、化成処理液 13 を得た。化成処理液 13 中、フッ素樹脂 100 質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、 50 質量部であり、ポリエステル、エポキシ樹脂およびポリオレフィンの含有量は、いずれも 25 質量部であり、ワックスの含有量は、化成処理液中の固形分中の 2.0 質量%である。化成処理液 13 における基材含有量は、 125 質量部である。化成処理液 13 におけるフッ素原子の含有量は、 11.1 質量%である。化成処理液 13 におけるフレーク含有量は、 35 質量%である。アルミニウムフレークの含有量が 30 質量%であり、ステンレス鋼フレークの含有量が 5 質量%である。また、化成処理液 13 中のモリブデン化合物の含有量は、Mo 原子換算で化成処理液中の固形分中の 2.00 質量%である。

[0145] (実施例 14 : 化成処理液 14 の調製)

ステンレス鋼フレークに代えてアルミニウムフレークを用い、ジルコニウム化合物に代えてバナジウム化合物を適量用い、さらにシリカカップリング剤を適量用いた以外は、化成処理液 9 と同様にして、化成処理液 14 を得た。化成処理液 14 中、フッ素樹脂 100 質量部に対し、シランカップリング剤の含有量は、化成処理液中の固形分中の 1.5 質量%である。化成処理液 14 における基材含有量は、 125 質量部である。化成処理液 14 におけるフッ素原子の含有量は、 11.1 質量%である。化成処理液 14 におけるフレーク含有量は、 30 質量%である。また、化成処理液 14 中のバナジウム化合物の含有量は、V 原子換算で化成処理液中の固形分中の 3.00 質量%

である。

[0146] (実施例 15 : 化成処理液 15 の調製)

フッ素樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、エポキシ樹脂エマルション、ポリオレフィンエマルション、アルミニウムフレーク、チタン化合物、顔料 A、顔料 C および水を適量混合し、化成処理液 15 を得た。化成処理液 15 中、フッ素樹脂 100 質量部に対し、ウレタン樹脂の含有量は、50 質量部であり、アクリル樹脂およびポリエステルの含有量は、いずれも 25 質量部であり、エポキシ樹脂の含有量は、10 質量部であり、ポリオレフィンの含有量は、15 質量部であり、顔料 A および顔料 C の含有量は、いずれも、化成処理液中の固形分中のそれぞれ 0.5 質量%である。化成処理液 15 における基材含有量は、125 質量部である。化成処理液 15 におけるフッ素原子の含有量は、11.1 質量%である。化成処理液 15 におけるフレーク含有量は、25 質量%である。また、化成処理液 15 中のチタン化合物の含有量は、Ti 原子換算で化成処理液中の固形分中の 0.20 質量%である。

[0147] (実施例 16 : 化成処理液 16 の調製)

アルミニウムフレークの添加量を変え、ジルコニウム化合物の添加量を変え、顔料 A を添加しない以外は、化成処理液 10 と同様にして、化成処理液 16 を得た。化成処理液 16 における基材含有量は、125 質量部である。化成処理液 16 におけるフッ素原子の含有量は、11.1 質量%である。化成処理液 16 におけるフレーク含有量は、25 質量%である。また、化成処理液 16 中のジルコニウム化合物の含有量は、Zr 原子換算で化成処理液中の固形分中の 0.50 質量%である。

[0148] (比較例 1 : 化成処理液 17 の調製)

バナジウム化合物に代えてチタン化合物を用い、ポリエステルエマルションおよび顔料 C を添加しない以外は、化成処理液 4 と同様にして、化成処理液 17 を得た。化成処理液 17 における基材含有量は、0 質量部である。化成処理液 17 におけるフッ素原子の含有量は、25.0 質量%である。化成

処理液 17 におけるフレーク含有量は、30 質量%である。

[0149] (比較例 2 : 化成処理液 18 の調製)

ウレタン樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、ポリオレフィンエマルション、アルミニウムフレーク、ジルコニウム化合物および水を適量混合し、化成処理液 18 を得た。化成処理液 18 中、ウレタン樹脂 50 質量部に対し、ポリエステルおよびポリオレフィンの含有量は、いずれも 25 質量部である。化成処理液 18 における基材含有量は、100 質量部である。化成処理液 18 におけるフッ素原子の含有量は、0 質量%である。化成処理液 18 におけるフレーク含有量は、30 質量%である。また、化成処理液 18 中のジルコニウム化合物の含有量は、Zr 原子換算で化成処理液中の固形分中の 0.20 質量%である。

[0150] (比較例 3 : 化成処理液 19 の調製)

アクリル樹脂エマルション、ポリエステルエマルション、エポキシ樹脂エマルション、ポリオレフィンエマルション、アルミニウムフレーク、バナジウム化合物および水を適量混合し、化成処理液 19 を得た。化成処理液 19 中、アクリル樹脂 25 質量部に対し、ポリエステル、エポキシ樹脂およびポリオレフィンの含有量は、いずれも 25 質量部である。化成処理液 19 における基材含有量は、100 質量部である。化成処理液 19 におけるフッ素原子の含有量は、0 質量%である。化成処理液 19 におけるフレーク含有量は、30 質量%である。また、化成処理液 19 中のバナジウム化合物の含有量は、V 原子換算で化成処理液中の固形分中の 0.20 質量%である。

[0151] (比較例 4 : 化成処理液 20 の調製)

ジルコニウム化合物に代えてチタン化合物を適量用い、アルミニウムフレークの添加量を変えた以外は、化成処理液 16 と同様にして、化成処理液 20 を得た。化成処理液 20 における基材含有量は、125 質量部である。化成処理液 20 におけるフッ素原子の含有量は、11.1 質量%である。化成処理液 20 におけるフレーク含有量は、5 質量%である。また、化成処理液 20 中のチタン化合物の含有量は、Ti 原子換算で化成処理液中の固形分中

の0.20質量%である。

[0152] (比較例5：化成処理液21の調製)

ジルコニウム化合物の添加量およびアルミニウムフレークの添加量を変えた以外は、化成処理液16と同様にして、化成処理液21を得た。化成処理液21における基材含有量は、125質量部である。化成処理液21におけるフッ素原子の含有量は、11.1質量%である。化成処理液21におけるフレーク含有量は、65質量%である。また、化成処理液21中のジルコニウム化合物の含有量は、Zr原子換算で化成処理液中の固形分中の0.20質量%である。

[0153] 化成処理液1～16の組成を表1に示す。また、化成処理液17～21の組成を表2に示す。

[0154]

[表1]

表 1

化成 処理液 No.	有機樹脂										金属フレーク			化成処理 成分		添加剤		区分
	含有量 (質量部)							F 量 (%)	含有量 (質量%)		元素	含有量 (質量%)	無機	有機				
	FR (A)	PU (B)	AR (C)	PE (D)	ER (E)	PO (F)	B~Fの 合計		Al (a)	SUS (b)					a と b の 合計			
1	100	10	0	0	0	0	10	22.7	25	0	25	Ti	0.05	—	—	実施例		
2	100	0	0	100	0	0	100	12.5	40	0	40	Ti	0.20	P	—			
3	100	0	0	100	0	0	100	12.5	60	0	60	Zr	0.20	—	RCA			
4	100	0	0	100	0	0	100	12.5	30	0	30	V	0.20	—	顔料 C RCA			
5	100	100	25	25	0	25	175	9.1	30	0	30	Ti	0.05	—	ワックス			
6	100	300	100	100	100	50	650	3.3	25	0	25	Zr	0.20	—	ワックス			
7	100	150	150	0	0	0	300	6.3	30	0	30	Zr	1.00	P,SCA	ワックス RCA			
8	100	25	0	25	25	25	100	12.5	30	0	30	Ti	0.20	P,SCA	—			
9	100	50	25	25	0	25	125	11.1	0	30	30	Zr	0.50	—	—			
10	100	50	25	25	0	25	125	11.1	21	0	21	Zr	0.20	SiO ₂	—			
11	100	20	25	25	0	25	95	12.8	25	0	25	Ti	0.20	CB	—			
12	100	50	25	25	25	0	125	11.1	30	20	50	Mo	0.01	—	顔料 C			
13	100	50	0	25	25	25	125	11.1	30	5	35	Mo	2.00	—	ワックス			
14	100	50	25	25	0	25	125	11.1	30	0	30	V	3.00	SCA	—			
15	100	50	25	25	10	15	125	11.1	25	0	25	Ti	0.20	SiO ₂	顔料 C			
16	100	50	25	25	0	25	125	11.1	25	0	25	Zr	0.50	—	—			

[0155] [表2]

表 2

化成 処理液 No.	有機樹脂										金属フレーク			化成処理 成分		添加剤	区分
	含有量 (質量部)							F 量 (%)	含有量 (質量%)		元素	含有量 (質量%)					
	FR (A)	PU (B)	AR (C)	PE (D)	ER (E)	PO (F)	B~F の 合計		Al (a)	SUS (b)			a と b の合計				
17	100	0	0	0	0	0	0	25.0	0	30	30	0	Ti	0.20	RCA	比較例	
18	0	50	0	25	0	25	100	0	30	30	30	0	Zr	0.20	—		
19	0	0	25	25	25	25	100	0	30	30	30	0	V	0.20	—		
20	100	50	25	25	0	25	125	11.1	5	0	5	0	Ti	0.20	—		
21	100	50	25	25	0	25	125	11.1	65	0	65	0	Zr	0.20	—		

[0156] [実施例 17]

めっき鋼板 A に化成処理液 1 を塗布し、到達板温 140℃で加熱乾燥して、膜厚 2.0 μm の化成処理皮膜を形成した。こうして、前述した化成処理液 1 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量およびチタン化合物の含有量でこれらを有する化成処理鋼板 1 を得た。

[0157] [実施例 18～36]

化成処理液の種類、乾燥温度および膜厚を下記表 3 に示すように変更した以外は、化成処理鋼板 1 と同様にして、化成処理鋼板 2～20 を得た。化成処理鋼板 2～20 は、それぞれ、前述した化成処理液 2～16 のうちの対応する化成処理液における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0158] [実施例 37]

リン酸塩による下地処理を施しためっき鋼板 A を用い、化成処理液の種類および膜厚を下記表 3 に示すように変更した以外は、化成処理鋼板 1 と同様にして、化成処理鋼板 21 を得た。化成処理鋼板 21 は、前述した化成処理液 16 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分の含有量でこれらを有している。

[0159] なお、リン酸塩による下地処理は、リン酸イオン濃度 0.1 モル/L および Mn イオン濃度 0.1 モル/L の、液温 60℃に調整した処理液にめっき鋼板を 3 秒浸漬することによって行った。

[0160] [実施例 38]

バルブメタルによる下地処理を施しためっき鋼板 A を用い、化成処理液の種類および膜厚を下記表 3 に示すように変更した以外は、化成処理鋼板 1 と同様にして、化成処理鋼板 22 を得た。化成処理鋼板 22 は、前述した化成処理液 16 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分の含有量でこれらを有している。

[0161] なお、バルブメタルによる下地処理は、 H_2TiF_6 (40%) の、金属 Ti 換算で 5 g/L の水溶液を、スプレーリンガー処理によりめっき鋼板に塗

布することによって行った。

[0162] [実施例 39、40]

下記表 3 に示すように、化成処理液 16 を化成処理液 3 に変更し、膜厚を $1\ \mu\text{m}$ から $0.5\ \mu\text{m}$ に変更した以外は化成処理鋼板 21、22 と同様にして、化成処理鋼板 23、24 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 23、24 は、それぞれ、前述した化成処理液 3 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分の含有量でこれらを有している。

[0163] [実施例 41、42]

下記表 3 に示すように、化成処理液 16 を化成処理液 10 に変更した以外は化成処理鋼板 21、22 と同様にして、化成処理鋼板 25、26 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 25、26 は、それぞれ、前述した化成処理液 10 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分の含有量でこれらを有している。

[0164] [比較例 6～10]

化成処理液の種類および膜厚を下記表 3 に示すように変更した以外は、化成処理鋼板 1 と同様にして、化成処理鋼板 C1～C5 を得た。化成処理鋼板 C1～C5 は、それぞれ、前述した化成処理液 17～21 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分の含有量でこれらを有している。

[0165] [評価]

(1) 光沢

化成処理鋼板 1～26 および C1～C5 のそれぞれにおける化成処理皮膜側の表面の 60° 鏡面光沢度 (G_{60}) を、JIS Z8741 で規定されている「鏡面光沢度—測定方法」に準拠し、株式会社村上色彩技術研究所製の光沢計、GMX-203 を用いて測定し、以下の基準により評価した。「A」または「B」を合格とし、「C」または「D」を不合格とする。

A: 60° 鏡面光沢度が 60 以下

B: 60° 鏡面光沢度が 60 超 150 以下

C : 60° 鏡面光沢度が150超250以下

D : 60° 鏡面光沢度が250超

[0166] (2) 密着性

化成処理鋼板1～26およびC1～C5のそれぞれから切り出した試験片を、化成処理皮膜を外側に4t曲げし、化成処理皮膜における曲げられた部分にセロハンテープ剥離試験を行い、当該曲げられた部分の単位面積当たりの、化成処理皮膜の剥離した部分の面積の割合（皮膜剥離面積率、PA）を求め、以下の基準により評価した。「A」または「B」を合格とし、「C」または「D」を不合格とする。

A : 皮膜剥離面積率が5%以下

B : 皮膜剥離面積率が5%超10%以下

C : 皮膜剥離面積率が10%超50%以下

D : 皮膜剥離面積率が50%超

[0167] (3) 耐食性

化成処理鋼板1～26およびC1～C5のそれぞれから切り出した試験片の端面をシールし、JIS Z2371で規定されている「塩水噴霧試験方法」に準拠して、35℃の5%NaCl水溶液を当該試験片の化成処理皮膜側の表面に240時間噴霧し、当該表面に発生した白錆の面積率（白錆発生面積率、WR）を求め、以下の基準により評価した。「A」または「B」を合格とし、「C」または「D」を不合格とする。

A : 白錆発生面積率が5%以下

B : 白錆発生面積率が5%超10%以下

C : 白錆発生面積率が10%超40%以下

D : 白錆発生面積率が40%超

[0168] (4) 耐汗性

化成処理鋼板1～26およびC1～C5のそれぞれから切り出した試験片における化成処理皮膜側の表面に、人工汗液（アルカリ性）を100μL滴下し、ゴム栓にて押印後、当該試験片を、槽内環境が70℃、95%RHの

恒温恒湿槽内に240時間静置し、当該試験片の押印部とそれ以外の明度差(ΔL^*)を測定し、以下の基準により評価した。「A」または「B」を合格とし、「C」または「D」を不合格とする。

A：明度差が1以下

B：明度差が1を超え2以下

C：明度差が2を超え5以下

D：明度差が5超

[0169] (5) 耐候性

化成処理鋼板1～26およびC1～C5のそれぞれから切り出した試験片における化成処理皮膜側の表面に、JIS K5600-7-7:2008に規定されているキセノンランプ法に準拠して、キセノンアーク灯の光を120分間照射する間に18分間水を噴射する工程を1サイクル(2時間)とし、この工程を400サイクル繰り返し、当該試験片の上記表面における60°光沢度を株式会社村上色彩技術研究所製の光沢計、GMX-203を用いて測定し、400サイクル前後の当該試験片の光沢保持率(50サイクル前における試験片の光沢度に対する400サイクル後における試験片の光沢度の割合、 R_{60})を求め、以下の基準により評価した。「A」または「B」を合格とし、「C」または「D」を不合格とする。

A：光沢保持率が90%以上

B：光沢保持率が90%未満80%以上

C：光沢保持率が80%未満60%以上

D：光沢保持率が60%未満

[0170] 化成処理鋼板1～26およびC1～C5のそれぞれについて、めっき鋼板の種類、処理液の種類、化成処理皮膜の厚さおよび下地処理を表3に、上記の評価結果を表4に、それぞれ示す。

[0171]

[表3]

表 3

	化成処理 鋼板 No.	めっき 鋼板	化成 処理液 No.	乾燥 温度 (°C)	膜厚 (μm)	下地処理
実施例 17	1	A	1	140	2.0	-
実施例 18	2	A	2	140	2.0	-
実施例 19	3	A	2	250	10.0	-
実施例 20	4	A	3	140	2.0	-
実施例 21	5	A	3	140	0.5	-
実施例 22	6	A	4	140	2.0	-
実施例 23	7	A	5	140	3.0	-
実施例 24	8	A	5	140	1.0	-
実施例 25	9	A	6	50	2.0	-
実施例 26	10	A	7	140	2.0	-
実施例 27	11	A	7	140	5.0	-
実施例 28	12	A	8	140	2.0	-
実施例 29	13	A	9	140	2.0	-
実施例 30	14	A	10	140	2.0	-
実施例 31	15	A	11	210	2.0	-
実施例 32	16	A	12	80	2.0	-
実施例 33	17	A	13	140	3.0	-
実施例 34	18	A	14	140	2.0	-
実施例 35	19	A	15	140	3.0	-
実施例 36	20	A	16	140	2.0	-
実施例 37	21	A	16	140	1.0	リン酸塩
実施例 38	22	A	16	140	1.0	バルブメタル
実施例 39	23	A	3	140	0.5	リン酸塩
実施例 40	24	A	3	140	0.5	バルブメタル
実施例 41	25	A	10	140	1.0	リン酸塩
実施例 42	26	A	10	140	1.0	バルブメタル
比較例 6	C1	A	17	140	2.0	-
比較例 7	C2	A	18	140	2.0	-
比較例 8	C3	A	19	140	2.0	-
比較例 9	C4	A	20	140	2.0	-
比較例 10	C5	A	21	140	2.0	-

[0172]

[表4]

表 4

	評価									
	光沢		密着性		耐食性		耐汗性		耐候性	
	G ₆₀	評価	PA (%)	評価	WR (%)	評価	ΔL^* (—)	評価	R _{G60} (%)	評価
実施例 17	72	B	8	B	6	B	1.42	B	95	A
実施例 18	45	A	2	A	0	A	0.85	A	93	A
実施例 19	25	A	1	A	0	A	0.22	A	98	A
実施例 20	38	A	4	A	7	B	0.45	A	95	A
実施例 21	120	B	6	B	6	B	1.83	B	85	B
実施例 22	50	A	0	A	8	B	1.21	B	94	A
実施例 23	55	A	0	A	6	B	0.61	A	88	B
実施例 24	98	B	0	A	7	B	1.59	B	82	B
実施例 25	68	B	0	A	0	A	1.46	B	84	B
実施例 26	63	B	3	A	0	A	1.22	B	95	A
実施例 27	30	A	2	A	0	A	0.41	A	98	A
実施例 28	64	B	2	A	0	A	1.30	B	93	A
実施例 29	70	B	0	A	0	A	1.38	B	88	B
実施例 30	90	B	0	A	6	B	1.54	B	86	B
実施例 31	32	A	2	A	6	B	1.23	B	98	A
実施例 32	45	A	0	A	0	A	0.46	A	85	B
実施例 33	50	A	0	A	6	B	0.66	A	84	B
実施例 34	64	B	0	A	0	A	1.35	B	83	B
実施例 35	25	A	0	A	6	B	1.12	B	89	B
実施例 36	70	B	0	A	6	B	1.56	B	88	B
実施例 37	31	A	0	A	0	A	0.42	A	86	B
実施例 38	45	A	0	A	0	A	0.95	A	85	B
実施例 39	29	A	0	A	0	A	0.52	A	91	A
実施例 40	35	A	0	A	0	A	0.65	A	86	B
実施例 41	52	A	0	A	0	A	0.91	A	85	B
実施例 42	58	A	0	A	0	A	0.95	A	80	B
比較例 6	65	B	80	D	7	B	2.35	C	98	A
比較例 7	63	B	0	A	9	B	1.25	B	25	D
比較例 8	64	B	0	A	8	B	1.34	B	20	D
比較例 9	270	D	0	A	7	B	6.32	D	85	B
比較例 10	28	A	70	D	30	C	0.32	A	82	B

[0173] 表 1～表 4 から明らかなように、化成処理液 1～16 を用いて作製された化成処理皮膜を有する化成処理鋼板 1～26 は、いずれも、化成処理鋼板の、化成処理皮膜側の表面における光沢、化成処理皮膜の密着性、耐食性、耐

汗性および耐候性において良好な結果を示した。

[0174] 一方、化成処理鋼板 C 1 は、上記密着性において不十分であった。これは、化成処理皮膜がフッ素樹脂以外の有機樹脂を含有していないため、化成処理皮膜がめっき層に十分に強く密着せず、また、化成処理皮膜の人工汗液に対するバリア機能が不十分であったため、と考えられる。

[0175] また、化成処理鋼板 C 2 および C 3 は、いずれも、上記耐候性において不十分であった。これは、化成処理皮膜がフッ素樹脂を含有していないため、と考えられる。また、化成処理鋼板 C 1 ～ C 3 から、化成処理皮膜における樹脂成分のマトリクスは、フッ素樹脂および基材樹脂から本質的に構成されることがわかる。

[0176] また、化成処理鋼板 C 4 は、上記光沢が高すぎ、また上記耐汗性において不十分であった。これは、金属フレークの含有量が不十分なことから、光沢を抑制する効果が不十分となり、また、化成処理鋼板の平面方向における金属フレークの十分に均一に分布しないことから、めっき層の変色が生じたため、と考えられる。

[0177] また、化成処理鋼板 C 5 は、上記密着性において不十分であった。これは、金属フレークの含有量が多すぎ、化成処理皮膜のめっき層に対する密着性が不十分となったため、と考えられる。

[0178] [A I 含有 Z n 系合金めっき鋼板の作製]

板厚 0.8 mm の S P C C を基材として、めっき合金中の Z n、A I および M g の含有量を表 5 に示すように変更し、まためっき付着量を表 5 に示すように変更した以外はめっき鋼板 A と同様にして、熔融 Z n - A I - M g 合金めっき鋼板であるめっき鋼板 B ～ E をそれぞれ作製した。

[0179] また、めっき合金中の Z n および A I の含有量を表 5 に示すように変更し、まためっき付着量を表 5 に示すように変更した以外はめっき鋼板 A と同様にして、熔融 Z n - A I 合金めっき鋼板であるめっき鋼板 F、G をそれぞれ作製した。

[0180] めっき鋼板 B ～ G におけるめっき合金の組成およびめっき層の付着量を表

5に示す。表5中、「Al含有量」は、めっき層中におけるアルミニウムの質量％であり、「Mg含有量」は、めっき層中におけるマグネシウムの質量％である。

[0181] [表5]

表5

めっき鋼板	Al含有量 (質量%)	Mg含有量 (質量%)	めっき層の付着量 (g/m ²)
B	11	3.0	45
C	4.0	1.0	60
D	2.5	3.0	90
E	55	2.5	60
F	0.18	—	60
G	55	—	45

[0182] [実施例43～47]

下記表6に示されるように、めっき鋼板Bに化成処理液2、4、7および14のそれぞれを塗布し、到達板温140℃で加熱乾燥して、膜厚2.0μmの化成処理皮膜を形成した。こうして、化成処理鋼板27～30をそれぞれ得た。また、めっき鋼板Bに化成処理液15を塗布し、到達板温140℃で加熱乾燥して、膜厚3.0μmの化成処理皮膜を形成した。こうして、化成処理鋼板31を得た。化成処理鋼板27～31は、それぞれ、前述した化成処理液2、4、7、14および15における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0183] [実施例48～52]

下記表6に示されるように、めっき鋼板Bに代えてめっき鋼板Cを用いる以外は化成処理鋼板27～31と同様にして、化成処理鋼板32～36をそれぞれ得た。化成処理鋼板32～36は、それぞれ、前述した化成処理液2、4、7、14および15における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0184] [実施例53～57]

下記表 6 に示されるように、めっき鋼板 B に代えてめっき鋼板 D を用いる以外は化成処理鋼板 2 7 ～ 3 1 と同様にして、化成処理鋼板 3 7 ～ 4 1 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 3 7 ～ 4 1 は、それぞれ、前述した化成処理液 2、4、7、1 4 および 1 5 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0185] [実施例 5 8 ～ 6 2]

下記表 6 に示されるように、めっき鋼板 B に代えてめっき鋼板 E を用いる以外は化成処理鋼板 2 7 ～ 3 1 と同様にして、化成処理鋼板 4 2 ～ 4 6 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 4 2 ～ 4 6 は、それぞれ、前述した化成処理液 2、4、7、1 4 および 1 5 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0186] [比較例 1 1、1 2]

下記表 6 に示されるように、化成処理液 1 5 に代えて化成処理液 1 8、2 0 をそれぞれ用いる以外は化成処理鋼板 3 1 と同様にして、化成処理鋼板 C 6、C 7 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 C 6、C 7 は、それぞれ、前述した化成処理液 1 8、2 0 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0187] [比較例 1 3 ～ 1 8]

下記表 6 に示されるように、めっき鋼板 B に代えてめっき鋼板 C ～ E のそれぞれを用いる以外は化成処理鋼板 C 6、C 7 と同様にして、化成処理鋼板 C 8 ～ C 1 3 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 C 8 および C 9、C 1 0 および C 1 1 ならびに C 1 2 および C 1 3 は、それぞれ、前述した化成処理液 1 8 および 2 0 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0188] [比較例 1 9 ～ 2 4]

下記表 6 に示されるように、めっき鋼板 B に代えてめっき鋼板 F、G のそれぞれを用いる以外は化成処理鋼板 C 6、C 7 と同様にして、化成処理鋼板 C 1 4 ～ C 1 7 をそれぞれ得た。また、下記表 6 に示されるように、めっき

鋼板 B に代えてめっき鋼板 F、G のそれぞれを用いる以外は化成処理鋼板 27 と同様に、化成処理鋼板 C 18、C 19 をそれぞれ得た。化成処理鋼板 C 14 および C 15 ならびに C 16 および C 17 は、それぞれ、前述した化成処理液 18 および 20 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。また、化成処理鋼板 C 18 および C 19 は、それぞれ、前述した化成処理液 2 における基材含有量、フッ素原子の含有量、フレーク含有量および化成処理成分などの含有量でこれらを有している。

[0189] 化成処理鋼板 27～46 および C 6～C 19 のそれぞれについて、化成処理鋼板 1 と同様に、光沢、密着性、耐食性、耐汗性および耐候性を評価した。化成処理鋼板 27～46 および C 6～C 19 のそれぞれについて、めっき鋼板の種類、化成処理液の種類、乾燥温度および化成処理皮膜の厚さを表 6 に、上記の評価結果を表 7 に、それぞれ示す。

[0190]

[表6]

表 6

	化成処理 鋼板 No.	めっき 鋼板	化成 処理液 No.	乾燥 温度 (°C)	膜厚 (μm)
実施例 43	27	B	2	140	2.0
実施例 44	28	B	4	140	2.0
実施例 45	29	B	7	140	2.0
実施例 46	30	B	14	140	2.0
実施例 47	31	B	15	140	3.0
実施例 48	32	C	2	140	2.0
実施例 49	33	C	4	140	2.0
実施例 50	34	C	7	140	2.0
実施例 51	35	C	14	140	2.0
実施例 52	36	C	15	140	3.0
実施例 53	37	D	2	140	2.0
実施例 54	38	D	4	140	2.0
実施例 55	39	D	7	140	2.0
実施例 56	40	D	14	140	2.0
実施例 57	41	D	15	140	3.0
実施例 58	42	E	2	140	2.0
実施例 59	43	E	4	140	2.0
実施例 60	44	E	7	140	2.0
実施例 61	45	E	14	140	2.0
実施例 62	46	E	15	140	3.0
比較例 11	C6	B	18	140	3.0
比較例 12	C7	B	20	140	3.0
比較例 13	C8	C	18	140	3.0
比較例 14	C9	C	20	140	3.0
比較例 15	C10	D	18	140	3.0
比較例 16	C11	D	20	140	3.0
比較例 17	C12	E	18	140	3.0
比較例 18	C13	E	20	140	3.0
比較例 19	C14	F	18	140	3.0
比較例 20	C15	F	20	140	3.0
比較例 21	C16	G	18	140	3.0
比較例 22	C17	G	20	140	3.0
比較例 23	C18	F	2	140	2.0
比較例 24	C19	G	2	140	2.0

[表7]

表 7

	評価									
	光沢		密着性		耐食性		耐汗性		耐候性	
	G ₆₀	評価	PA (%)	評価	WR (%)	評価	ΔL^* (-)	評価	R _{G60} (%)	評価
実施例 43	48	A	2	A	0	A	0.95	A	92	A
実施例 44	55	A	0	A	8	B	1.35	B	93	A
実施例 45	64	B	3	A	0	A	1.23	B	93	A
実施例 46	66	B	0	A	0	A	1.33	B	80	B
実施例 47	28	A	0	A	6	B	1.13	B	85	B
実施例 48	45	A	2	A	0	A	0.85	A	92	A
実施例 49	50	A	0	A	8	B	1.25	B	93	A
実施例 50	63	B	3	A	0	A	1.23	B	94	A
実施例 51	64	B	0	A	0	A	1.36	B	80	B
実施例 52	25	A	0	A	6	B	1.21	B	85	B
実施例 53	45	A	2	A	0	A	0.92	A	92	A
実施例 54	50	A	0	A	8	B	1.23	B	93	A
実施例 55	63	B	3	A	0	A	1.25	B	94	A
実施例 56	64	B	0	A	0	A	1.36	B	80	B
実施例 57	25	A	0	A	6	B	1.15	B	85	B
実施例 58	40	A	2	A	0	A	0.93	A	95	A
実施例 59	45	A	0	A	8	B	1.22	B	93	A
実施例 60	56	A	3	A	0	A	1.25	B	92	A
実施例 61	52	A	0	A	0	A	1.32	B	81	B
実施例 62	23	A	0	A	6	B	1.22	B	88	B
比較例 11	65	B	0	A	9	B	1.32	B	21	D
比較例 12	260	D	0	A	8	B	7.54	D	83	B
比較例 13	67	B	0	A	9	B	1.35	B	22	D
比較例 14	280	D	0	A	8	B	7.25	D	84	B
比較例 15	67	B	0	A	9	B	1.23	B	23	D
比較例 16	275	D	0	A	7	B	7.12	D	81	B
比較例 17	50	A	0	A	8	B	1.22	B	24	D
比較例 18	55	A	0	A	7	B	6.3	D	86	B
比較例 19	75	B	0	A	70	D	1.2	B	25	D
比較例 20	291	D	0	A	50	D	4.5	C	86	B
比較例 21	50	A	0	A	30	C	1.1	B	30	D
比較例 22	55	A	0	A	20	C	3.2	C	89	B
比較例 23	58	A	2	A	50	D	0.95	A	92	A
比較例 24	45	A	2	A	20	C	0.85	A	94	A

- [0192] 表6、表7から明らかなように、化成処理液2、4、7、14および15を用いて作製された化成処理皮膜を有する化成処理鋼板27～46は、いずれも、化成処理鋼板の、化成処理皮膜側の表面における光沢、化成処理皮膜の密着性、耐食性、耐汗性および耐候性において良好な結果を示した。
- [0193] 化成処理鋼板C6、C8、C10、C12は、いずれも、上記耐候性において不十分であった。これは、化成処理皮膜がフッ素樹脂を含有していないため、と考えられる。
- [0194] また、化成処理鋼板C7、C9、C11、およびC13は、上記耐汗性において不十分であった。これは、金属フレークの含有量が不十分なことから、化成処理鋼板の平面方向において金属フレークが十分に均一に分布せず、その結果、めっき層の変色が生じたため、と考えられる。特に、化成処理鋼板C7、C9、C11は、金属フレークの含有量が不十分なことから、光沢を抑制する効果の点でも不十分であった。なお、化成処理鋼板C13の光沢は十分に低い、これは、めっき鋼板Eが、その表面光沢が十分に低いめっき鋼板であるためである。
- [0195] 化成処理鋼板C14～C17は、いずれも耐食性が不十分であった。これは、めっき鋼板F、Gがいずれもその耐食性が低いめっき鋼板であるので、化成処理を施しても耐食性の向上が不十分であったためである。さらに、化成処理鋼板C14、C16は、いずれもその化成処理皮膜にフッ素樹脂が含まれていないため、耐候性も不十分であった。また、化成処理鋼板C15、C17は、いずれも耐汗性が不十分であった。これは、化成処理鋼板の平面方向において金属フレークが十分に均一に分布しないことから、めっき層の変色も生じた、と考えられる。特に、化成処理鋼板C15は、金属フレークの含有量が不十分なことから、光沢を抑制する効果の点でも不十分であった。
- [0196] 化成処理鋼板C18およびC19は、いずれも耐食性が不十分であった。これは、めっき鋼板F、Gがいずれもその耐食性が低いめっき鋼板であるので、化成処理を施しても耐食性の向上が不十分であったためである。

[0197] 以上より、上記のめっき鋼板のめっき層の表面に配置された化成処理皮膜を有し、当該化成処理皮膜がフッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理成分を含有し、上記基材樹脂がポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、上記フッ素樹脂および上記基材樹脂の総量に対する上記フッ素樹脂の含有量がフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、上記フッ素樹脂100質量部に対する基材樹脂の含有量が10質量部以上であり、上記化成処理皮膜における金属フレークの含有量が20質量%よりも大きく60質量%以下である、化成処理鋼板は、耐候性を有するとともに、光沢および経時的な変色が抑制されることがわかった。

[0198] 本出願は、2014年3月27日出願の特願2014-066481、2014年10月30日出願の特願2014-221602、2014年12月26日出願の特願2014-265602、および、2015年3月27日出願の特願2015-065617、に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0199] 上記化成処理鋼板は、耐候性に優れるとともに、過度の光沢および経時的な変色が抑制されるため、外装用建材などの様々な用途において有用である。たとえば、上記化成処理鋼板は、1) 建築物の屋根材、外装材、2) ビニールハウスまたは農業ハウス用の鋼管、形鋼、支柱、梁、搬送用部材、3) 遮音壁、防音壁、吸音壁、防雪壁、ガードレール、高欄、防護柵、支柱、4) 鉄道車両用部材、架線用部材、電気設備用部材、安全環境用部材、構造用部材、太陽光架台、エアコン室外機などの用途に好適に使用されうる。

符号の説明

- [0200] 10 化成処理鋼板
11 鋼板
12 化成処理皮膜
13 金属フレーク

- 1 4 ワックス
- 1 5 4 A金属化合物
- 1 6 シランカップリング剤
- 1 7 めっき層

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板および前記鋼板の表面に配置されためっき層を有するめっき鋼板と、前記めっき層の表面に配置された化成処理皮膜と、を有する化成処理鋼板であって、
- 前記めっき層は、0.05～60質量%のアルミニウムと、0.5～4.0質量%のマグネシウムとを含む亜鉛合金で構成されており、
- 前記化成処理皮膜は、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理成分を含有し、
- 前記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、
- 前記フッ素樹脂および前記基材樹脂の総量に対する前記フッ素樹脂の含有量は、フッ素原子換算で3.0質量%以上であり、
- 前記化成処理皮膜における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、10質量部以上であり、
- 前記化成処理皮膜における前記金属フレークの含有量は、20質量%超60質量%以下である、
- 化成処理鋼板。
- [請求項2] 前記金属フレークは、アルミニウムフレーク、アルミニウム合金フレークおよびステンレス鋼フレークからなる群から選ばれる一以上である、請求項1に記載の化成処理鋼板。
- [請求項3] 前記化成処理皮膜の膜厚は、0.5～10 μ mである、請求項1または2に記載の化成処理鋼板。
- [請求項4] 前記化成処理皮膜における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、900質量部以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。
- [請求項5] 前記化成処理成分は、Ti、ZrおよびHfからなる群から選ばれる一以上を含む4A金属化合物を含み、

前記化成処理皮膜における前記 4 A 金属化合物の含有量は、前記化成処理皮膜に対して 4 A 金属換算で 0.005～5.0 質量%である、

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[請求項6] 前記化成処理成分は、モリブデン酸塩およびバルブメタル化合物の一方または両方を含み、

前記バルブメタル化合物は、V および Nb の一方または両方を含む化合物である、

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[請求項7] 前記化成処理皮膜は、シランカップリング剤およびリン酸塩の一方または両方をさらに含有する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[請求項8] 前記めっき鋼板は、リン酸化合物またはバルブメタル成分によって下地処理されており、前記バルブメタル成分は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、およびWからなる群から選ばれる一以上を含む成分である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[請求項9] 前記化成処理皮膜は、顔料をさらに含有する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[請求項10] 前記化成処理皮膜は、ワックスをさらに含有する、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の化成処理鋼板。

[請求項11] めっき鋼板のめっき層に化成処理液を塗布し、塗布された化成処理液を乾燥させて化成処理鋼板を製造する、化成処理鋼板の製造方法であって、

前記めっき層は、0.05～60 質量%のアルミニウムと、0.5～4.0 質量%のマグネシウムとを含む亜鉛合金で構成されており、

前記化成処理液は、フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理前成分を含有し、

前記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エ

ポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、

前記化成処理液における前記フッ素樹脂の含有量は、前記フッ素樹脂および前記基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、

前記化成処理液における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、10質量部以上であり、

前記化成処理液における前記金属フレークの含有量は、固形分に対して20質量%超60質量%以下である、

化成処理鋼板の製造方法。

[請求項12] 前記化成処理液は、前記フッ素樹脂のエマルションおよび前記基材樹脂のエマルションを含有し、

前記フッ素樹脂のエマルションの粒子径は、10～300nmであり、

前記基材樹脂のエマルションの粒子径は、10～100nmである、

請求項11に記載の化成処理鋼板の製造方法。

[請求項13] 前記化成処理液を塗布する前に、前記めっき鋼板をリン酸化合物またはバルブメタル成分で下地処理する工程をさらに含み、前記バルブメタル成分は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、およびWからなる群から選ばれる一以上を含む成分である、請求項11または12に記載の化成処理鋼板の製造方法。

[請求項14] フッ素樹脂、基材樹脂、金属フレークおよび化成処理前成分を含有する化成処理液であって、

前記基材樹脂は、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびポリオレフィンからなる群から選ばれる一以上であり、

前記化成処理液における前記フッ素樹脂の含有量は、前記フッ素樹脂

脂および前記基材樹脂の総量に対してフッ素原子換算で3.0質量%以上であり、

前記化成処理液における前記フッ素樹脂100質量部に対する前記基材樹脂の含有量は、10質量部以上であり、

前記化成処理液における前記金属フレークの含有量は、固形分に対して20質量%超60質量%以下である、

化成処理液。

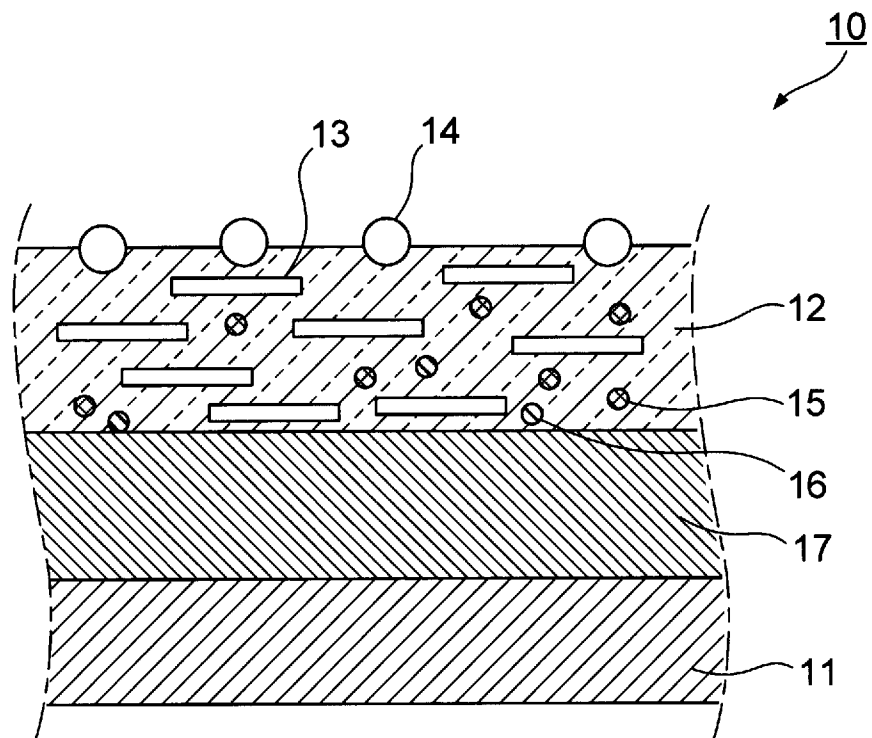
[請求項15] 前記化成処理液は、前記フッ素樹脂のエマルションおよび前記基材樹脂のエマルションを含有し、

前記フッ素樹脂のエマルションの粒子径は、10～300nmであり、

前記基材樹脂のエマルションの粒子径は、10～100nmである、

請求項14に記載の化成処理液。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/05(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, C23C22/07(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C22/40(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)

C23C22/05, B05D3/10, B05D7/14, B05D7/24, B32B15/082, C23C22/07, C23C22/34, C23C22/40

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	WO 2011/158513 A1 (Nisshin Steel Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0014] to [0099] & JP 5328980 B & US 2013/0160898 A1 & CN 103069047 A & TW 201219202 A	1-15
Y	JP 2011-038026 A (Local Independent Administrative Agency Iwate Industrial Research Institute), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0001], [0008] to [0045] (Family: none)	1-15

☒ 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
08 June 2015 (08.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-233264 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0001], [0009] to [0013] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C22/05(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, C23C22/07(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C22/40(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. C23C22/05, B05D3/10, B05D7/14, B05D7/24, B32B15/082, C23C22/07, C23C22/34, C23C22/40

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	WO 2011/158513 A1（日新製鋼株式会社）2011.12.22, 請求の範囲 1 - 1 2, 【0 0 0 1】, 【0 0 1 4】 - 【0 0 9 9】 & JP 5328980 B & US 2013/0160898 A1 & CN 103069047 A & TW 201219202 A	1-15
Y	JP 2011-038026 A（地方独立行政法人 岩手県工業技術センター）2011.02.24, 【0 0 0 1】, 【0 0 0 8】 - 【0 0 4 5】（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

伊藤 寿美

4 E

4 1 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

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
Y	JP 2012-233264 A (日新製鋼株式会社) 2012. 11. 29, 【0001】, 【0009】－【0013】 (ファミリーなし)	1-15