

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-150077

(P2017-150077A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/78 (2006.01)	C 2 3 C 22/78	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	G 4 K 0 2 6
B 3 2 B 15/18 (2006.01)	B 3 2 B 15/18	
C 2 3 C 22/07 (2006.01)	C 2 3 C 22/07	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-32492 (P2017-32492)	(71) 出願人	714003416 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号
(22) 出願日	平成29年2月23日 (2017.2.23)	(74) 代理人	100105050 弁理士 鷲田 公一
(31) 優先権主張番号	特願2016-34374 (P2016-34374)	(72) 発明者	藤本 泰載 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
(32) 優先日	平成28年2月25日 (2016.2.25)	(72) 発明者	原 丈人 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	上田 耕一郎 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装めっき金属板

(57) 【要約】

【課題】 塗装前にめっき金属板を保管していても、脱脂処理をすることなく十分な塗膜密着性を有する塗装めっき金属板として製造される塗装めっき金属板を提供する。

【解決手段】 本発明に係る塗装めっき金属板は、金属板およびその表面に配置されているめっき層を有するめっき金属板と、上記めっき層の表面に配置されている、無機酸アミン塩を50質量%以上含有する無機皮膜と、当該無機皮膜上に配置されている、防錆顔料を含む下塗り塗膜と、当該下塗り塗膜上に配置されている上塗り塗膜と、を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属板およびその表面に配置されているめっき層を有するめっき金属板と、前記めっき層の表面に配置されている、無機酸アミン塩を含む無機皮膜と、前記無機皮膜上に配置されている、防錆顔料を含む下塗り塗膜と、前記下塗り塗膜上に配置されている上塗り塗膜と、を有し、

前記無機皮膜における前記無機酸アミン塩の含有量は、50質量%以上である、塗装めっき金属板。

【請求項 2】

前記無機皮膜は、前記無機酸アミン塩のみからなる、請求項 1 に記載の塗装めっき金属板。

10

【請求項 3】

前記無機皮膜における前記無機酸アミン塩の付着量は、 0.1 mg/m^2 以上である、請求項 1 または 2 に記載の塗装めっき金属板。

【請求項 4】

前記無機酸アミン塩は、リン酸トリエタノールアミン、リン酸ヒドロキシルアミンおよび亜硝酸ジシクロヘキシルアミンからなる群から選ばれる一以上の化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の塗装めっき金属板。

【請求項 5】

前記めっき金属板は、めっき鋼板である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の塗装めっき金属板。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗装めっき金属板に関する。

【背景技術】

【0002】

塗装めっき金属板の製造では、めっき金属板を塗装するに際して、一般的には塗装直前にアルカリ脱脂や酸洗などの脱脂工程をめっき金属板に施してめっき層の表面を清浄、活性な状態にし、その後の塗布液、例えば化成処理液のはじきなどを抑制している。

30

【0003】

しかしながら、めっき層の製造から塗装までの間が長期間になった場合、上記の脱脂工程だけでは上記はじきの抑制が不十分となることがある。その結果、正常な化成処理皮膜が得られず、塗装後の耐食性、密着性が不十分となることがある。塗装めっき金属板の耐食性を高める方法として、クロメート皮膜の下（めっき鋼板の上）に有機インヒビターの吸着層を設ける方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

また、金属板の塗装の前処理として、酸化マンガンに対して十分に少ない量のヒドロキシルアミンを含有する水性組成物を塗布、乾燥させてなる皮膜を金属板の表面に作製することが知られている。この、上記水性組成物による皮膜の作製によれば、例えば、従来のリン酸塩処理と同様に良好な品質の塗装下地が得られ、加えて、従来のリン酸塩処理に対してコストや生産性などの観点から有利であることが知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 7 - 126856 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 140366 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

しかしながら、上記吸着層に無機系の化成処理液を塗布して無機系の化成処理皮膜を作製する場合、当該吸着層における有機インヒビターの有機部が当該吸着層の表面に配向することがある。その結果、塗装めっき金属板の塗装前における上記化成処理液の濡れ性が不十分となり、均一な化成処理皮膜が作製されず、このため、めっき金属板と下塗り塗膜との密着性が部分的に不十分になることがある。この傾向は、上記吸着層の作製からの時間が長くなるに従い顕著となり、上記吸着層を作製しためっき金属板を長期保管した場合、上記の密着性が不十分となる可能性がより高くなる。

【0007】

有機系の化成処理皮膜を作製する場合には、化成処理皮膜中の極性基（水酸基やアミノ基など）が上記吸着層側に配向しやすく、その結果、化成処理皮膜と下塗り塗膜との密着性に寄与する上記極性基が減少し、化成処理皮膜と下塗り塗膜との間の密着性が低下する恐れがある。

10

【0008】

また、上述のリン酸塩処理による無機系の皮膜も、塗装めっき金属板の塗装前における上記化成処理液の濡れ性が経時的に低下する傾向にあるが、当該濡れ性を安定化させる技術は知られていない。このように、従来の塗装めっき鋼板における塗装前処理技術には、めっき鋼板の上記濡れ性の経時的な低下を抑制する観点から検討の余地が残されている。

【0009】

本発明は、塗装前にめっき金属板を保管していても、脱脂処理をすることなく十分な塗膜密着性を有する塗装めっき金属板として製造される塗装めっき金属板を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するための一手段として、金属板およびその表面に配置されているめっき層を有するめっき金属板と、上記めっき層の表面に配置されている、無機酸アミン塩を含む無機皮膜と、上記無機皮膜上に配置されている、防錆顔料を含む下塗り塗膜と、上記下塗り塗膜上に配置されている上塗り塗膜とを有し、上記無機皮膜における上記無機酸アミン塩の含有量が50質量%以上である塗装めっき金属板、を提供する。

【発明の効果】

30

【0011】

本発明によれば、塗装前にめっき金属板を保管していても、脱脂処理をすることなく十分な塗膜密着性を有する塗装めっき金属板として製造される塗装めっき金属板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明におけるめっき金属板の製造装置の一例の構成を模式的に示す図である。

【図2】本発明の塗装めっき金属板の製造装置の一例の構成を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

40

本発明の一実施の形態に係る塗装めっき金属板は、めっき金属板、無機皮膜、下塗り塗膜および上塗り塗膜を有し、これらがこの順で重なっている。

【0014】

上記めっき金属板は、金属板およびその表面に配置されているめっき層を有する。金属板は、塗装めっき金属板の用途に応じて適宜に決めることができ、その例には、冷延鋼板やステンレス鋼板などの鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板および銅板が含まれる。上記ステンレス鋼板には、オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、フェライト・マルテンサイト二相系のステンレス鋼板が含まれる。中でも、金属板は、鋼板であることが強度の観点から好ましい。

【0015】

50

上記めっき層のめっき金属も、上記金属板と同様に、塗装めっき金属板の用途に応じて適宜に決めることができ、その例には、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、Zn-Al合金およびZn-Al-Mg合金が含まれる。中でも、めっき層のめっき金属は、耐食性および外観の観点からAl-Zn合金であることが好ましい。

【0016】

上記金属板の厚さおよび上記めっき層の付着量（めっき付着量）も、塗装めっき金属板の用途に応じて適宜に決めることができ、例えば、金属板の厚さは0.2～2.0mmであってよく、めっき付着量は片面で20～200g/m²であってよい。上記めっき金属板は、耐食性の観点から溶融めっき金属板であることが好ましい。

【0017】

当該溶融めっき金属板は、公知の方法で製造することが可能であり、例えば、溶融金属めっき浴（浴温640以上）から引き上げられた金属板（金属帯）を平均冷却速度10/秒以上で400まで冷却した後に、350～500で30分間以上加熱することによって得られる（例えば特開2000-256816号公報参照）。

【0018】

上記無機皮膜は、無機酸アミン塩を含む層である。当該無機皮膜は、上記めっき層の表面に配置されている。すなわち、上記無機皮膜は、上記めっき層の表面に直接配置されている。

【0019】

上記無機酸アミン塩は、一種でもそれ以上でもよい。無機酸アミン塩の例には、リン酸トリエタノールアミン、リン酸ヒドロキシルアミンおよび亜硝酸ジシクロヘキシルアミンが含まれる。

【0020】

上記無機皮膜における上記無機酸アミン塩の付着量は、無機酸由来の陰イオンまたはそれに特有の原子に換算して表すことができる。当該付着量は、化成処理皮膜を密着性よく付着させ、塗膜密着性や耐食性を高める観点から、0.1mg/m²以上であることが好ましく、0.25mg/m²以上であることがより好ましい。また、上記付着量が多すぎる場合、無機皮膜が割れたり、凝集破壊が起こり、無機皮膜の塗膜密着性が不十分となることが懸念される。上記の無機皮膜の割れや凝集破壊を防止する観点から、上記付着量は、50mg/m²以下であることが好ましく、25mg/m²以下であることがより好ましく、10mg/m²以下であることがさらに好ましい。上記の観点から上記付着量は、特に好ましくは0.3～2.0mg/m²である。

【0021】

上記無機皮膜は、本実施の形態の効果が得られる範囲において、上記の無機酸アミン塩以外の他の成分をさらに含有していてもよい。当該他の成分は、一種でもそれ以上でもよく、例えば、塗装めっき金属板の耐食性を高める観点から、珪酸塩、リン酸塩およびモリブデン酸塩などの、上記無機酸アミン塩以外の無機塩であってよい。

【0022】

上記無機皮膜における上記無機酸アミン塩の含有量は、50質量%以上である。当該含有量が50質量%よりも低いと、後述する塗布性の安定性または塗膜密着性が不十分となることがある。上記含有量は、塗布性の安定性および耐食性を高める観点から、65質量%以上であることが好ましく、塗布性の安定性および塗膜密着性を高める観点から、80質量%以上であることが好ましく、100質量%であること、すなわち無機皮膜が実質的に無機酸アミン塩のみからなることが、上記の観点からさらに好ましい。

【0023】

上記付着量および上記含有量は、例えば、高周波グロー放電発光表面分析装置（GDS）やX線光電子分光分析装置（ESCA）などにより、無機酸由来の原子、窒素（N）あるいは他の任意の成分に由来の原子などの、上記無機皮膜中の特有の原子の存在する深さを測定することによって求めることが可能である。

【0024】

10

20

30

40

50

上記下塗り塗膜は、防錆顔料を含む塗膜である。当該下塗り塗膜は、上記無機皮膜上に、すなわち無機皮膜の表面か、または無機皮膜と下塗り塗膜との間に他の層を有する場合には、当該他の層の表面に配置されている。

【0025】

上記下塗り塗膜は、当該塗膜を構成する樹脂製の層とそれに分散されている防錆顔料とを有する。上記下塗り塗膜の材料は、上記の構成を有する範囲において適宜に決めることができる。

【0026】

上記樹脂の例には、ポリエステル、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂が含まれる。当該樹脂の数平均分子量は、生産性の観点から2000～30000であることが好ましい。

【0027】

上記防錆顔料は、一種でもそれ以上でもよく、その例には、リン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛、リン酸亜鉛マグネシウム、リン酸マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、シリカ、カルシウムイオン交換シリカ、リン酸ジルコニウム、トリポリリン酸2水素アルミニウム、酸化亜鉛、リンモリブデン酸亜鉛、メタホウ酸バリウムおよびクロム酸ストロンチウムが含まれる。

【0028】

上記下塗り塗膜における上記防錆顔料の含有量は、当該防錆顔料による防錆効果が得られる範囲において適宜に決めることができ、例えば、上記樹脂100質量部に対して5～50質量部であることが好ましく、15～45質量部であることがより好ましい。

【0029】

上記下塗り塗膜は、本実施の形態の効果を奏する範囲において、上記樹脂および防錆顔料以外の他の材料をさらに含有していてもよい。当該他の材料の例には、着色顔料および体質顔料が含まれる。当該着色顔料の例には、酸化チタン、カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、ベンガラ、チタンイエロー、コバルトブルー、コバルトグリーン、アニリンブラック、フタロシアニンブルーなどが含まれる。また、上記体質顔料の例には、硫酸バリウム、酸化チタン、シリカおよび炭酸カルシウムが含まれる。

【0030】

上記下塗り塗膜の厚さは、薄すぎると耐食性が不十分となることがあり、厚すぎると塗装めっき金属板の外観や加工性を損なうことがあり、また厚くすることによるコストに対する効果が小さくなる。上記厚さは、耐食性、外観、加工性および対コスト効果などの観点から1～10μmであることが好ましい。

【0031】

上記上塗り塗膜は、上記下塗り塗膜上に、すなわち下塗り塗膜の表面か、または下塗り塗膜と上塗り塗膜との間に他の層を有する場合には、当該他の層の表面に配置されている。上塗り塗膜は、当該塗膜を構成する樹脂製の層で構成することができる。

【0032】

上記樹脂は、塗装めっき金属板の用途に応じて適宜に決めることができ、その例には、アクリル樹脂、ポリエステル、フッ素樹脂、アクリル-スチレン樹脂、スチレン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂もしくはベンゾグアナミン樹脂、およびこれらの樹脂をウレタン変性、シリコーン変性もしくはエポキシ変性した樹脂、およびこれらの二種以上が混合された樹脂組成物、が含まれる。

【0033】

上記上塗り塗膜は、本実施の形態の効果を奏する範囲において、上記樹脂以外の他の材料をさらに含有していてもよい。当該他の材料の例には、硬化剤、着色顔料および体質顔料が含まれる。

【0034】

上記硬化剤は、上記樹脂に結合し、樹脂分子間を架橋する成分である。当該硬化剤は、上記樹脂の種類や上塗り塗膜の焼付け条件などに応じて、適宜に選択することができる。上記硬化剤の例には、メラミン化合物およびイソシアネート化合物が含まれる。メラミン

10

20

30

40

50

化合物の例には、イミノ基型、メチロールイミノ基型、メチロール基型または完全アルキル基型のメラミン化合物が含まれる。

【0035】

上記着色顔料は、主に塗装めっき金属板の意匠性の観点から適宜に選ぶことができる。当該着色顔料の例には、無機顔料、複合酸化物焼成顔料、メタリック顔料および有機顔料が含まれる。

【0036】

上記無機顔料の例には、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラック、鉄黒、チタンイエロー、ベンガラ、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、群青、コバルトグリーンおよびモリブデン赤が含まれる。

10

【0037】

上記複合酸化物焼成顔料は、金属成分の焼成による酸化物である。当該金属成分の例には、CoAl、CoCrAl、CoCrZnMgAl、CoNiZnTi、CoCrZnTi、NiSbTi、CrSbTi、FeCrZnNi、MnSbTi、FeCr、FeCrNi、FeNi、FeCrNiMn、CoCr、Mn、CoおよびSnZnTiが含まれる。

【0038】

上記メタリック顔料の例には、Al、樹脂コーティングAlおよびNiが含まれる。

【0039】

上記有機顔料の例には、リソールレッドB、プリリアントスカーレットG、ピグメントスカーレット3B、プリリアントカーミン6B、レーキレッドC、レーキレッドD、パーマメントレッド4R、ボルドー10B、ファストイエローG、ファストイエロー10G、パラレッド、ウォッチングレッド、ベンジジンイエロー、ベンジジンオレンジ、ボンマルーンL、ボンマルーンM、プリリアントファストスカーレット、パーミリオンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ファストスカイブルーおよびアニリンブラックが含まれる。

20

【0040】

上記体質顔料は、下塗り塗膜のそれと同じものが例示される。上塗り塗膜における体質顔料は、下塗り塗膜のそれと同一であってもよいし、異なってもよい。

【0041】

上記上塗り塗膜の厚さは、薄すぎると所期の意匠性が得られないことがあり、厚すぎると外観や加工性を損なうことがある。上記厚さは、塗装めっき金属板の外観や加工性の観点から、5～30μmであることが好ましい。

30

【0042】

上記塗装めっき金属板は、本実施の形態における効果を奏する範囲において、他の皮膜や塗膜などの他の層をさらに有していてもよい。当該他の層の例には、化成処理皮膜および中塗り塗膜が含まれる。

【0043】

上記化成処理皮膜は、塗装めっき金属板における塗膜密着性および耐食性を向上させる観点から、上記無機皮膜の表面に配置される。すなわち、化成処理皮膜は、上記無機皮膜と上記下塗り塗膜との間に配置される。

40

【0044】

上記化成処理皮膜は、上記塗膜密着性または耐食性の向上に寄与する有効成分を含む層である。化成処理皮膜は、上記有効成分としての六価クロムを含有するクロメート皮膜であってもよいし、六価クロムを含有しないクロメートフリー皮膜であってもよい。上記化成処理皮膜には、塗装めっき金属板における化成処理皮膜として公知の皮膜を採用することができる。

【0045】

上記クロメート皮膜の付着量は、例えばクロム(Cr)換算で5～100mg/m²であればよい。

50

【0046】

上記クロメートフリー皮膜の例には、Ti-Mo複合皮膜、フルオロアシッド系皮膜およびリン酸塩皮膜が含まれる。上記Ti-Mo複合皮膜の付着量は、例えばTiおよびMo換算の総付着量が $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ であればよい。上記フルオロアシッド系皮膜の付着量は、例えばフッ素(F)換算で、または全ての金属元素で換算したときに $3 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であればよい。上記リン酸塩皮膜の付着量は、例えばP換算で $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であればよい。

【0047】

上記中塗り塗膜は、例えば、上塗り塗膜との外観上の相加または相乗効果により塗装めっき金属板の意匠性を高めるために、上記下塗り塗膜の表面、すなわち上記下塗り塗膜と上記上塗り塗膜との間に配置される。

10

【0048】

上記中塗り塗膜は、樹脂製の層で構成することができ、その所期の効果に応じた他の成分をさらに含有していてもよい。上記樹脂および上記他の成分は、塗装めっき金属板の用途に応じて、前述した下塗り塗膜および上塗り塗膜で説明した各種材料の中から適宜に決めることができる。

【0049】

上記中塗り塗膜の厚さは、薄すぎると中塗り塗膜による所期の効果が不十分となることがあり、厚すぎると塗装めっき金属板の外観を損なうことがある。所期の意匠性の向上効果をj得る観点から、中塗り塗膜の厚さは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

20

【0050】

上記塗装めっき金属板は、上記無機皮膜をめっき金属板のめっき層に作製する以外は、塗装めっき金属板の公知の方法によって製造することが可能である。たとえば、上記化成処理皮膜は、上記有効成分と水との混合液である化成処理液の塗布および乾燥によって作製することができる。また、上記下塗り塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜は、いずれも、当該塗膜の材料と必要に応じて溶剤とをさらに含有する当該塗膜用塗料の塗布および焼き付けによって作製することができる。

【0051】

上記化成処理液の塗布は、公知の方法によって行うことができ、その例には、ロールコート法、スピンコート法およびスプレー法が含まれる。塗布後のめっき金属板の乾燥温のおよび乾燥時間は、付着した水分を蒸発させられる範囲において適宜に決めることができ、例えば、生産性の観点からは、上記乾燥温度は、到達板温で $60 \sim 150$ であることが好ましく、乾燥時間は $2 \sim 10$ 秒間であることが好ましい。

30

【0052】

上記塗膜用塗料の塗布は、公知の方法によって行うことができ、その例には、ロールコート法、ローラーカーテンコート法、カーテンフロー法およびスプレー法が含まれる。また、塗料の焼き付けにおける温度は、樹脂の種類に応じて適宜に決めることができるが、例えば到達板温で $200 \sim 260$ であり、焼き付け時間(当該到達板温に達している時間)は $20 \sim 100$ 秒間である。

【0053】

40

上記無機皮膜は、上記無機酸アミン塩の水溶液(以下、「無機処理液」とも言う)の塗布および乾燥によって作製することができる。すなわち、上記無機皮膜は、化成処理皮膜と同様の方法によって作製することができる。このような無機皮膜は、例えば、めっき金属板の製造ラインにおける取り出し装置(鋼帯であれば巻き取り装置)の上流側の位置に、上記無機処理液の塗布装置と、めっき金属板を加熱する加熱装置とを有するめっき金属板の製造装置によって作製することができる。

【0054】

上記塗装めっき金属板は、例えば図1および図2に示す製造装置を用いて製造することが可能である。図1は、めっき金属板の製造装置の一例の構成を模式的に示す図であり、図2は、塗装めっき金属板の製造装置の一例の構成を模式的に示す図である。図中の矢印

50

は、鋼帯の延出（進出）方向を示している。

【 0 0 5 5 】

上記めっき金属板の製造装置は、図 1 に示されるように、加熱装置 1 0、めっき浴 2 0、水冷装置 2 5、無機皮膜製造装置 3 0 および鋼帯搬送装置を有する。鋼帯は、上記金属板に相当する。

【 0 0 5 6 】

加熱装置 1 0 は、鋼帯を加熱し焼き鈍すための装置であり、例えば、鋼帯の加熱に用いられる公知の加熱装置である。めっき浴 2 0 は、めっき層の材料の溶融した金属を収容している。水冷装置 2 5 は、めっき層を形成（めっき層の温度がめっき金属の融点まで下がった時）した金属板を冷却水に接触させ、溶融めっき金属板を得るための装置である。

10

【 0 0 5 7 】

無機皮膜製造装置 3 0 は、めっきされた鋼帯（めっき鋼帯）のめっき層の表面に上記無機処理液を塗布するための塗布装置 3 1 と、めっき層に付着した余剰の無機処理液を拭き取って無機処理液の付着量を調整するための拭き取り装置 3 2 と、上記めっき層に調整された付着量で付着している無機処理液を乾燥させてめっき層の表面に無機皮膜を形成するための乾燥装置 3 3 と、を有する。塗布装置 3 1 は、例えば無機処理液をめっき層に噴霧するためのスプレーである。拭き取り装置 3 2 は、例えばめっき鋼帯の表面に当接して回転する、吸水性を有する拭き取りローラである。乾燥装置 3 3 は、めっき層上の水分の蒸発に用いられる公知の加熱装置である。

【 0 0 5 8 】

鋼帯搬送装置は、鋼帯およびめっき鋼帯を張った状態で所定の経路に軸支する複数の回転自在なローラ R で構成されている。

20

【 0 0 5 9 】

鋼帯は、鋼帯コイル 1 0 0 からローラ R に支えられながら延出し、加熱装置 1 0 に到達する。加熱装置 1 0 は、加熱装置 1 0 中にある鋼帯の一部が所望の時間、所望の温度となるように加熱する。こうして鋼帯は焼き鈍され、鋼帯中の歪みが除かれる。

【 0 0 6 0 】

焼き鈍された鋼帯は、めっき浴 2 0 に向けてさらに延出する。この間、当該鋼帯は、所定の温度まで冷却される。めっき浴 2 0 に到達した鋼帯の両面には、溶融した金属が付着する。鋼帯は、さらに鉛直上方に向けて延出し、鋼帯の表面に付着した溶融金属は冷却により固化するとともにめっき層を構成する。不図示の送風装置からの送風などによってめっき層の厚さなどが調整される。次いで、めっき層を有する鋼帯は、水冷装置 2 5 に延出し、例えば冷却水中を移動することによって冷却水によって冷却される。

30

【 0 0 6 1 】

こうして形成されためっき鋼帯は、さらに無機皮膜製造装置 3 0 に向けて延出する。無機皮膜製造装置 3 0 では、まず、上記スプレーがめっき鋼帯の表面のめっき層に上記無機処理液を噴霧して塗布し、上記拭き取りローラがめっき層上の余剰の無機処理液をめっき層の表面から除去し、乾燥装置 3 3 が無機処理液で濡れているめっき鋼帯の表面の水分を蒸発させてめっき鋼帯を乾燥させる。こうして、その表面に上記無機皮膜を有するめっき鋼帯が製造される。

40

【 0 0 6 2 】

当該めっき鋼帯は、巻き取られ、めっき鋼帯コイル 2 0 0 となる。めっき鋼帯コイルは、フィルムやカバーなどの被覆材による被覆などの適当な保護が施された後に、塗装に供されるまでの間、例えば数日から一月程度の期間、屋内または屋外で保管される。

【 0 0 6 3 】

無機皮膜を有するめっき鋼帯は、図 2 に示される塗装めっき金属板の製造装置で塗装される。塗装めっき金属板の製造装置は、図 2 に示されるように、水洗装置 4 0、化成処理装置 5 0、下塗り装置 6 0、上塗り装置 7 0 および鋼帯搬送装置を有する。

【 0 0 6 4 】

水洗装置 4 0 は、水噴霧装置 4 1 と水除去装置 4 2 とを有する。水噴霧装置 4 1 は、め

50

つき鋼帯の表面に水を噴霧するための装置であり、例えばスプレーである。水除去装置 42 は、めっき鋼帯の表面に付着する水を当該表面から除去するための装置であり、例えばエア噴霧装置（エアナイフ）である。

【0065】

化成処理装置 50 は、無機皮膜製造装置 30 と同様に構成され得る。化成処理装置 50 は、化成処理液塗布装置 51 と乾燥装置 52 とを有する。化成処理液塗布装置 51 は、めっき鋼帯のめっき層上の無機皮膜の表面に上記化成処理液を塗布するための塗布装置と、めっき層に付着した余剰の化成処理液を拭き取って化成処理液の付着量を調整するための拭き取り装置とを有する。乾燥装置 52 は、上記めっき層に調整された付着量で付着している化成処理液を乾燥させて無機皮膜の表面に化成処理皮膜を形成するための装置である。上記塗布装置、上記拭き取り装置および乾燥装置 52 は、無機皮膜製造装置のそれと同じであってよい。

10

【0066】

下塗り装置 60 は、化成処理皮膜を有するめっき鋼帯の表面に下塗り塗料を塗布するための第 1 塗布ローラを有する第 1 塗布装置 61 と、下塗り塗料が塗布されためっき鋼帯を加熱して下塗り塗料がめっき鋼帯に焼き付けられてなる下塗り塗膜を形成するための第 1 加熱装置 62 と、を有する。

【0067】

上塗り装置 70 は、下塗り装置 60 と同様に構成され、下塗り塗膜を有するめっき鋼帯の表面に上塗り塗料を塗布するための第 2 塗布ローラを有する第 2 塗布装置 71 と、上塗り塗料が塗布されためっき鋼帯を加熱して上塗り塗料がめっき鋼帯に焼き付けられてなる上塗り塗膜を形成するための第 2 加熱装置 72 と、を有する。

20

【0068】

鋼帯搬送装置は、めっき金属板の製造装置におけるそれと同じに構成することができ、例えば前述のローラ R によって構成される。

【0069】

めっき鋼帯は、めっき鋼帯コイル 200 からローラ R に支えられながら延出し、水洗装置 40 に到達する。水洗装置 40 では、上記スプレーからめっき鋼帯の表面に水が噴霧される。めっき鋼帯の表面に残留した洗いは、上記エアナイフからのエアの噴出によって当該表面から除去される。上記洗いは、めっき鋼帯の表面から十分に除去されればよく、水除去装置 42 は、拭き取りローラなどの拭き取り装置であってもよい。水洗装置 40 による水洗により、めっき鋼帯の表面に付着した埃などの汚れが除去される。

30

【0070】

水洗されためっき鋼帯は、そのまま化成処理装置 50 に延出する。化成処理装置 50 では、まず、前述したスプレーなどの上記塗布装置がめっき鋼帯の表面における無機皮膜に上記化成処理液を噴霧して塗布し、前述した拭き取りローラなどの上記拭き取り装置がめっき層上の余剰の化成処理液をめっき層の表面から除去し、乾燥装置 52 が化成処理液で濡れているめっき鋼帯の表面の水分を蒸発させてめっき鋼帯を乾燥させる。こうして、その表面に上記化成処理皮膜を有するめっき鋼帯が製造される。

【0071】

化成処理皮膜を有するめっき鋼帯は、さらに下塗り装置 60 に延出する。下塗り装置 60 では、上記第 1 塗布ローラがめっき鋼帯の表面（化成処理皮膜）に下塗り塗料を所定の付着量で塗布する。そして、第 1 加熱装置 62 が、下塗り塗料が塗布されためっき鋼帯を加熱し、下塗り塗料を乾燥、固化させてめっき鋼帯に焼き付ける。こうして、下塗り塗膜を有するめっき鋼帯が製造される。

40

【0072】

下塗り塗膜を有するめっき鋼帯は、さらに上塗り装置 70 に延出する。上塗り装置 70 では、上記第 2 塗布ローラがめっき鋼帯の表面（下塗り塗膜）に上塗り塗料を所定の付着量で塗布する。そして、第 2 加熱装置 72 が、上塗り塗料が塗布されためっき鋼帯を加熱し、上塗り塗料を乾燥、固化させてめっき鋼帯に焼き付ける。こうして、無機皮膜から上

50

塗り塗膜までの層を有する塗装めっき鋼帯が製造される。

【0073】

塗装めっき鋼帯は、さらに延出し、必要に応じて上塗り塗膜上に保護フィルムが供給された状態で巻き取られ、塗装めっき鋼帯コイル300となる。塗装めっき鋼帯は、塗装めっき鋼板コイルから裁断装置に延出し、所望のサイズに切断される。なお、塗装めっき鋼帯は、巻き取られることなくそのまま裁断装置に延出して切断されてもよい。

【0074】

上記めっき鋼帯は、保管後、酸洗またはアルカリ洗による脱脂処理を行うことなく、化成処理を行うことができる。その理由は定かではないが、めっき鋼帯の表面における無機皮膜が化成処理液に対する濡れ性の低下を抑制し、一月程度の保管期間であれば、化成処理において十分に均一な化成処理液の膜の形成を可能にするため、と考えられる。このように上記塗装めっき鋼帯では、めっき鋼帯上の層のいずれをも十分に均一に形成することが可能となるので、上記脱脂処理を行うことなくとも十分な塗膜密着性を呈する。

10

【0075】

以上の説明から明らかなように、上記塗装めっき金属板は、金属板およびその表面に配置されているめっき層を有するめっき金属板と、上記めっき層の表面に配置されている、無機酸アミン塩を含む無機皮膜と、上記無機皮膜上に配置されている、防錆顔料を含む下塗り塗膜と、上記下塗り塗膜上に配置されている上塗り塗膜と、を有し、上記無機皮膜における上記無機酸アミン塩の含有量は、50質量%以上である。よって、未塗装の状態であるめっき金属板の状態での保管の有無に関わらず、めっき金属板の脱脂処理をすることなく十分な塗膜密着性を有する塗装めっき金属板として製造され得る。

20

【0076】

上記無機皮膜が上記無機酸アミン塩のみからなることは、塗装めっき金属板における塗布性の安定性、塗膜密着性および耐食性を高める観点からより一層効果的である。

【0077】

また、上記無機皮膜における上記無機酸アミン塩の付着量が 0.1 mg/m^2 以上であることは、めっき金属板の塗装前における長期保管を可能とする観点からより一層効果的である。

【0078】

また、上記無機酸アミン塩が、リン酸トリエタノールアミン、リン酸ヒドロキシルアミンおよび亜硝酸ジシクロヘキシルアミンからなる群から選ばれる一以上の化合物であることは、上記めっき鋼板を製造するにあたってめっき層の表面へ容易にかつ十分に付着させる観点からより一層効果的である。

30

【0079】

また、上記めっき金属板がめっき鋼板であることは、強度の向上の観点からより一層効果的である。

【0080】

また、上記塗装めっき金属板が、上記無機皮膜と上記下塗り塗膜との間に化成処理皮膜をさらに有することは、耐食性および塗膜密着性の向上の観点からより一層効果的である。

40

【0081】

上記塗装めっき金属板は、その製造工程中における塗装前の脱脂工程を省略して製造され得る。よって、上記塗装めっき金属板の製造では、脱脂工程に係る設備および消耗剤が不要となり、また脱脂工程の中和処理などの廃液処理も不要となる。このため、十分な塗膜密着性を有する塗装めっき金属板の製造において、環境負荷の低減が可能であり、かつ製造コストのさらなる削減が可能である。

【0082】

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】

50

【0083】

[めっき鋼板の製造]

板厚0.5mmの冷間圧延鋼板の両面に、溶融55%Al-Zn合金のめっき層を作製することにより、めっき鋼板を作製した。当該めっき鋼板の片面でのめっき付着量は、80g/m²である。

【0084】

[無機処理液の調製例1]

濃度が0.5質量%となるようにリン酸トリエタノールアミンを水と混合し、0.5質量%リン酸トリエタノールアミン水溶液を得た。こうして、無機処理液を調製した。これを処理液1とする。

10

【0085】

[比較用処理液の調製例1]

リン酸トリエタノールアミンに代えてアミン系有機インヒビター「キレスライト W-530」（キレスト株式会社製、「キレスライト」は同社の登録商標）を用いた以外は無機処理液の調製例1と同様にして、比較用処理液を調製した。これを処理液C1とする。

【0086】

[化成処理液の用意]

日本ペイント株式会社製の「NRC300」を用意し、これを化成処理液1とした。化成処理液1は、無機系成分を主体とする化成処理液である。

20

【0087】

また、日本パーカライジング株式会社製の「PM-283」を用意し、これを化成処理液2とした。化成処理液2は、有機系成分を主体とする化成処理液である。

【0088】

[下塗り塗料の用意]

日本ペイント・インダストリアルコーティングス株式会社製の「ファインタフC700Pプライマー」を用意し、これを下塗り塗料とした。当該下塗り塗料は、エポキシ樹脂系のプライマー塗料である。

【0089】

[上塗り塗料の調製]

ポリエステル系クリア塗料（「NSC250HQ」、日本ペイント・インダストリアルコーティングス株式会社製）に酸化チタン（「タイペークWHITE R-930」、石原産業株式会社製、「タイペーク」は同社の登録商標）を樹脂固形分100質量部に対して5質量部添加し、混合して均一に分散させた。こうして、上塗り塗料を調製した。

30

【0090】

[塗装めっき鋼板1~3の製造]

25、50%RHの恒温恒湿室にて、上記めっき鋼板を10~30日間保管した。10日間保管しためっき鋼板を原板1、20日間保管しためっき鋼板を原板2、30日間保管しためっき鋼板を原板3とする。

【0091】

原板1~3のそれぞれを25の水をスプレー塗布し、エアナイフによって水分を原板の表面から除去することによって洗浄した。次いで、原板1~3のそれぞれに、化成処理液1をクロム(Cr)換算での付着量が40mg/m²となるようにパーコーターで塗布し、到達板温100で15秒間加熱して、めっき鋼板のめっき層の表面に化成処理液1の膜を乾燥させた。こうして、めっき層の表面に化成処理皮膜を有する化成処理鋼板1~3をそれぞれ得た。

40

【0092】

化成処理鋼板1~3のそれぞれに、下塗り塗料をパーコーターで塗布し、塗布した塗料を到達板温200で30秒間、化成処理鋼板に焼き付けて、化成処理皮膜の表面に乾燥膜厚5μmの下塗り塗膜を形成した。こうして、下塗り鋼板1~3をそれぞれ得た。

【0093】

50

下塗り鋼板 1 ~ 3 のそれぞれに、上塗り塗料をバーコーターで塗布し、到達板温 230 で 40 秒間、下塗り鋼板に焼き付けて、下塗り塗膜の表面に乾燥膜厚 13 μm の上塗り塗膜を形成した。こうして、塗装めっき鋼板 1 ~ 3 をそれぞれ得た。

【0094】

[塗装めっき鋼板 4 ~ 6 の製造]

めっき鋼板を処理液 1 に 5 秒間浸漬し、次いで、リン (P) 換算での付着量が 0.01 mg/m^2 となるように、めっき鋼板における処理液 1 の量を絞りロールにて調整し、到達板温 70 で 15 秒間加熱して、めっき層鋼板のめっき層の表面に処理液 1 の膜を乾燥させた。こうして、めっき層の表面に無機酸アミン塩を含有する層 (無機皮膜) を有するめっき鋼板を得た。

10

【0095】

上無機皮膜を有するめっき鋼板を 25、50% RH の恒温恒湿室にて 10 ~ 30 日間保管し、10 日間保管しためっき鋼板を原板 4、20 日間保管しためっき鋼板を原板 5、30 日間保管しためっき鋼板を原板 6 とした。その後、原板 1 ~ 3 に代えて原板 4 ~ 6 を用いる以外は塗装めっき鋼板 1 ~ 3 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 4 ~ 6 を製造した。

【0096】

[塗装めっき鋼板 7 ~ 9 の製造]

処理液 1 の付着量を 0.01 mg/m^2 から 0.05 mg/m^2 に変える以外は塗装めっき鋼板 4 ~ 6 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 7 ~ 9 を製造した。

20

【0097】

[塗装めっき鋼板 10 ~ 13 の製造]

処理液 1 の付着量を 0.01 mg/m^2 から 0.1 mg/m^2 に変える以外は塗装めっき鋼板 4、6 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 10、11 を製造した。また、処理液 1 の付着量を 0.01 mg/m^2 から 0.3 mg/m^2 に変える以外は塗装めっき鋼板 4、6 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 12、13 を製造した。

【0098】

[塗装めっき鋼板 14 ~ 16 の製造]

処理液 1 の付着量を 0.01 mg/m^2 から 0.5 mg/m^2 、1.0 mg/m^2 、2.0 mg/m^2 にそれぞれ変える以外は塗装めっき鋼板 6 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 14 ~ 16 をそれぞれ製造した。

30

【0099】

[塗装めっき鋼板 17 の製造]

化成処理液 1 に代えて化成処理液 2 を用いる以外は塗装めっき鋼板 14 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 17 を製造した。

【0100】

[塗装めっき鋼板 18、19 の製造]

処理液 1 に代えて処理液 C 1 を用い、アミン換算付着量が 0.5 mg/m^2 となるように、めっき鋼板における処理液 C 1 の量を絞りロールにて調整し、到達板温 70 で 15 秒間加熱して、めっき層鋼板のめっき層の表面に処理液 C 1 の膜を乾燥させた。こうして、めっき層の表面に有機アミンを含有する層を有するめっき鋼板を得た。一部を原板 18 とし、一部を 25、50% RH の恒温恒湿室にて 30 日間保管して原板 19 とした。

40

【0101】

原板 14 に代えて原板 18、19 のそれぞれを用いる以外は塗装めっき鋼板 14 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 18、19 のそれぞれを製造した。

【0102】

[塗装めっき鋼板 20、21 の製造]

化成処理液 1 に代えて化成処理液 2 を用いる以外は塗装めっき鋼板 18、19 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 20、21 をそれぞれ製造した。

【0103】

50

[評価試験]

(1) 塗布性の安定性

塗装めっき鋼板 1 ~ 21 のそれぞれの製造において、原板 1 ~ 21 のそれぞれに化成処理液を塗布した後の外観を目視にて観察し、全くはじきがない（はじき部分の面積率 S_r が 0 % である）ものを「A」、 S_r が 0 % 超 5 % 未満のものを「B」、 S_r が 5 % 以上 30 % 未満のものを「C」、 S_r が 30 % 以上のものを「D」、と評価した。「A」、「B」または「C」であれば実用上問題ない。

【 0104 】

(2) 塗膜密着性

塗装めっき鋼板 1 ~ 21 のそれぞれを、塗膜が外側になるように 180° 折り曲げ加工した（1t 曲げ）。次いで、曲げ稜線部にセロハンテープを貼り付け、曲げ稜線上の塗装面に対して垂直方向にセロハンテープを剥がし、塗膜の剥離状態を目視で観察し、加工部の塗膜残存率を評価した。具体的には、塗膜残存率 R_r が 100 % のものを「A」、 R_r が 90 % 以上 100 % 未満のものを「B」、 R_r が 80 % 以上 90 % 未満のものを「C」、 R_r が 80 % 未満のものを「D」、と評価した。「A」、「B」または「C」であれば実用上問題ない。

10

【 0105 】

(3) 耐食性

塗装めっき鋼板 1 ~ 21 のそれぞれから、70 mm × 150 mm のサンプルを切り出し、上下の切断端面及び裏面を塗料で補修して試験片 1 ~ 21 を作製した。次いで、試験片 1 ~ 21 のそれぞれについて、60 サイクルの複合腐食試験を行った後、補修していない切断端面から発生した塗膜の最大膨れ幅を測定した。上記複合腐食試験における 1 サイクルは、1) 5 % NaCl 腐食液噴霧（温度：35 × 1 時間）、2) 乾燥（温度：50 × 4 時間）、3) 湿潤（温度：50 × 3 時間、相対湿度：98 %）の 3 工程である。上記最大膨れ幅とは、（切断端面からの膨れの侵入深さが最大になっている幅）を言う。最大膨れ幅 W_m が 3 mm 未満の場合を「A」、 W_m が 3 mm 以上 5 mm 未満の場合を「B」、 W_m が 5 mm 以上 7 mm 未満の場合を「C」、 W_m が 7 mm 以上の場合を「D」として評価した。「A」、「B」または「C」であれば実用上問題ない。

20

【 0106 】

塗装めっき鋼板 1 ~ 21 におけるアミン付着量、めっき鋼板の保管期間、化成処理液の種類および評価結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、「NTEP」は「リン酸トリエタノールアミン」を、「OAI」は「アミン系有機インヒビター」を、それぞれ表す。

30

【 0107 】

【表 1】

表 1

塗装めっき 鋼板 No.	処理液 No.	アミン		保管 期間 (日)	化成 処理液	塗布性 安定性		塗膜 密着性		耐食性		区分								
		種類	付着量 (mg/m ²)			Sr (%)	評価	Rr (%)	評価	Wm (mm)	評価									
1	—	—	—	10	NRC300	C	80	C	80	C	4.5	B								
2				20									D	60	D	7.0	D			
3				30									D	20	D	8.5	D			
4	—	—	0.01	10		NRC300	A	100	A	100	A	3.5	B							
5				20										B	95	B	4.0	B		
6				30										B	85	C	6.0	C		
7				10										A	100	A	2.5	A		
8				20										A	100	A	3.0	B		
9				30										B	85	C	5.5	C		
10	1	NTEP	0.1	10			NRC300	A	100	A	100	A	2.5	A						
11				30											A	95	B	2.0	A	
12				10											A	100	A	2.0	A	
13				30											A	100	A	2.0	A	
14				30											A	100	A	1.5	A	
15				30											A	100	A	1.5	A	
16	30	A	100	A				2.0	A											
17	—	—	0.5	30				PM-283	A	100	A	100	A	2.5	A					
18				0												A	100	A	1.5	A
19				30												C	75	D	7.0	D
20	C1	OAI	0.5	0					PM-283	A	85	C	85	C	3.5	B				
21				30													C	60	D	5.5

10

20

30

40

表 1 から明らかなように、めっき鋼板のめっき層の表面に、実質的に無機酸アミン塩のみからなる層を有する塗装めっき鋼板 4 ~ 17 では、少なくともめっき鋼板が常温常湿環境下に 10 日間保管されていても、保管後に化成処理液の塗布による安定した膜を形成することができた。

【0109】

特に、無機酸アミン塩の付着量が $0.1 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ の範囲では、めっき鋼板を常温常湿環境下に 30 日間保管しても、保管後には化成処理液の塗布による安定した膜を形成することが可能であり、 $0.3 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ の範囲ではさらに塗膜密着性に優れた膜を形成することが可能である。

【0110】

これに対して塗装めっき鋼板 1 ~ 3 では、塗装性の安定性、塗膜密着性および耐食性のいずれか二以上不十分であった。これは、これらの塗装めっき鋼板が上記無機酸アミン塩の層を有さないため、塗装めっき鋼板の保管中にめっき層の表面の水に対する濡れ性が低下し、化成処理液がその塗布時にめっき層の表面においてはじかれ、めっき鋼板と下塗り塗膜との密着性が不十分となったため、と考えられる。

【0111】

また、有機アミンの層と無機系の化成処理皮膜とを有する塗装めっき鋼板（塗装めっき鋼板 18、19）では、めっき層の作製直後に塗装した場合は、塗布性の安定性、塗膜密着性および耐食性のいずれも十分であったが、常温常湿環境下に 30 日間保管した後では、塗布性の安定性、塗膜密着性および耐食性のいずれも不十分となった。この理由は明らかではないが、保管中に、化成処理皮膜中において実質的に層間の相互作用に供される極性基が有機アミンの層側に偏在し、その結果、化成処理皮膜と下塗り塗膜との密着性が低下し、不十分になったため、と考えられる。

【0112】

さらに、有機アミンの層と有機系の化成処理皮膜とを有する塗装めっき鋼板（塗装めっき鋼板 20、21）でも、めっき鋼板の保管による塗布性の安定性、塗膜密着性および耐食性の顕著な低下が見られた。これも、保管中に、化成処理皮膜中において実質的に層間の相互作用に供される極性基が有機アミンの層側に偏在し、その結果、化成処理皮膜と下塗り塗膜との密着性が低下し、不十分になったため、と考えられる。

【0113】

[無機処理液の調製例 2]

リン酸トリエタノールアミンに代えてリン酸ヒドロキシアミンを用いた以外は無機処理液の調製例 1 と同様にして無機処理液を調製した。これを処理液 2 とする。

【0114】

[無機処理液の調製例 3]

リン酸トリエタノールアミンに代えて亜硝酸ジシクロヘキシルアミンを用いた以外は無機処理液の調製例 1 と同様にして無機処理液を調製した。これを処理液 3 とする。

【0115】

[塗装めっき鋼板 22 ~ 27 の製造]

処理液 1 に代えて処理液 2 を用いる以外は塗装めっき鋼板 9、11、13 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 22 ~ 24 をそれぞれ製造した。また、処理液 1 に代えて処理液 3 を用いる以外は塗装めっき鋼板 9、11、13 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 25 ~ 27 をそれぞれ製造した。なお、塗装めっき鋼板 25 ~ 27 の製造における処理液 3 の付着量は、アミノ基換算の値である。

【0116】

[比較用処理液の調製例 2、3]

0.5 質量%リン酸トリエタノールアミン水溶液にコロイダルシリカ「アデライト AT-30A」（株式会社 ADEKA 製、「アデライト」は同社の登録商標）を 0.8 質量%となる量で添加、混合、分散させて無機処理液を調製した。これを処理液 C2 とする。また、コロイダルシリカの添加量を 0.6 質量%となる量に変更する以外は無機処理液の

10

20

30

40

50

調製例 4 と同様にして、無機処理液をそれぞれ調製した。これを処理液 C 3 とする。

【 0 1 1 7 】

[無機処理液の調製例 4 ~ 6]

コロイダルシリカの添加量をそれぞれ、0.4 質量%、0.2 質量%および0.12 質量%となる量に変更する以外は無機処理液の調製例 4 と同様にして、無機処理液をそれぞれ調製した。シリカの含有量が0.4 質量%の無機処理液を処理液 4 とし、シリカの含有量が0.2 質量%の無機処理液を処理液 5 とし、シリカの含有量が0.12 質量%の無機処理液を処理液 6 とする。

【 0 1 1 8 】

[塗装めっき鋼板 2 8 ~ 3 2 の製造]

処理液 1 に代えて処理液 C 2、C 3 および 4 ~ 6 のそれぞれを用いる以外は塗装めっき鋼板 1 1 の製造と同様にして、塗装めっき鋼板 2 8 ~ 3 2 をそれぞれ製造した。

【 0 1 1 9 】

なお、それぞれの塗装めっき鋼板 2 8 ~ 3 2 の製造において、無機皮膜を有するめっき鋼板におけるコロイダルシリカの付着量を求めた。当該付着量は、GDSにより、上記無機皮膜の Si の存在する深さを測定することによって求めた。その結果、それぞれの塗装めっき鋼板 2 8 ~ 3 2 におけるシリカの付着量は、それぞれ、 0.20 mg/m^2 、 0.15 mg/m^2 、 0.10 mg/m^2 、 0.05 mg/m^2 および 0.03 mg/m^2 であった。

【 0 1 2 0 】

塗装めっき鋼板 2 2 ~ 3 2 のそれぞれを塗装めっき鋼板 1 ~ 2 1 のそれぞれと同じ方法で評価した。塗装めっき鋼板 2 2 ~ 2 7 におけるアミン付着量、めっき鋼板の保管期間、化成処理液の種類および評価結果を表 2 に示す。また、塗装めっき鋼板 2 8 ~ 3 2 におけるアミン付着量、任意成分としてのシリカの付着量、めっき鋼板の保管期間、化成処理液の種類および評価結果を表 3 に示す。なお、表 2 中、「HAP」は「リン酸ヒドロキシアミン」を、「DHAN」は「亜硝酸ジシクロヘキシルアミン」を、それぞれ表す。

【 0 1 2 1 】

10

20

【表 2】

表 2

塗装めっき 鋼板 No.	処理液 No.	アミン		保管 期間 (日)	化成 処理液	塗布性 安定性		塗膜 密着性		耐食性		区分
		種類	付着量 (mg/m ²)			Sr (%)	評価	Rr (%)	評価	Wm (mm)	評価	
22	2	HAP	0.05	30	NRC300	3	B	80	C	5.0	C	実施例
23			0.1			0	A	100	A	3.0	B	
24			0.3			0	A	100	A	2.5	A	
25	0.05	DHAN	3			B	80	C	6.0	C		
26			0			A	90	B	3.0	B		
27			0			A	100	A	3.0	B		

10

20

30

40

【表 3】

塗装めつき 鋼板 No.	処理液 No.	アミン		シリカ 付着量 (mg/m ²)	保管 期間 (日)	化成 処理液	塗布性 安定性		塗膜 密着性		耐食性		区分
		種類	付着量 (mg/m ²)				Sr (%)	評価	Rr (%)	評価	Wm (mm)	評価	
28	C2	NTEP	0.1	0.20	30	NRC300	35	D	40	D	4.5	C	比較例
29	C3			0.15			20	C	60	D	4.0	C	
30	4			0.10			5	C	85	C	3.0	B	
31	5			0.05			3	B	90	C	2.0	A	
32	6			0.03			1	B	90	C	1.5	A	
11	1			—			0	A	95	B	2.0	A	

表 3

10

20

30

40

表2から明らかなように、リン酸トリエタノールアミン以外の無機酸アミン塩でも、リン酸トリエタノールアミンと同様の機能を発現することが分かる。また、表3から明らかなように、無機皮膜における無機酸アミン塩の含有量が50質量%以上であると、所望の物性が十分に得られることが分かる。さらに、上記含有量が多いほど、塗布性の安定性、塗膜密着性および耐食性のいずれもが高められることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0124】

本発明の塗装めっき金属板は、塗装前にめっき金属板を保管していても、塗装前の脱脂処理をすることなく十分な塗膜密着性を発現する。よって、塗装めっき金属板の製造における環境負荷が軽減されるとともに製造コストが削減され、十分な性能を有する塗装めっき金属板のさらなる普及が期待される。

10

【符号の説明】

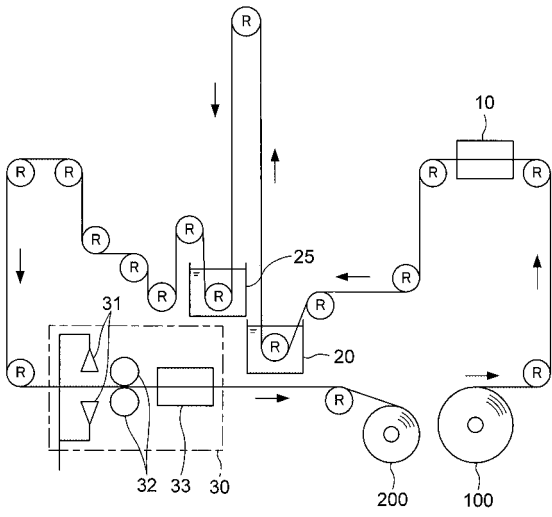
【0125】

- 10 加熱装置
- 20 めっき浴
- 25 水冷装置
- 30 無機皮膜製造装置
- 31 塗布装置
- 32 拭き取り装置
- 33、52 乾燥装置
- 40 水洗装置
- 41 水噴霧装置
- 42 水除去装置
- 50 化成処理装置
- 51 化成処理液塗布装置
- 60 下塗り装置
- 61 第1塗布装置
- 62 第1加熱装置
- 70 上塗り装置
- 71 第2塗布装置
- 72 第2加熱装置
- 100 鋼帯コイル
- 200 めっき鋼帯コイル
- 300 塗装めっき鋼帯コイル
- R ローラ

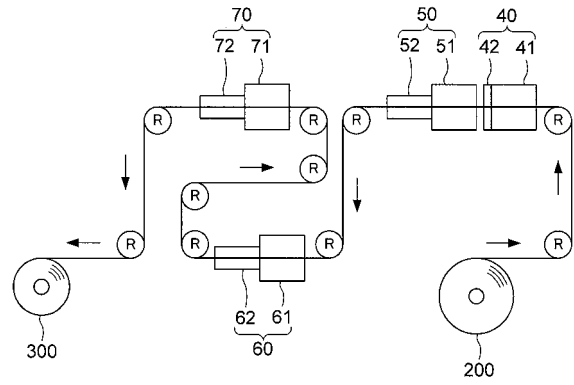
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20 AB01A AB03A AB10B AB18B AB31B AH03C AK41E AK53D AR00E
BA05 BA07 BA10A BA10E CA15D EH46D EH46E EH71B EJ68 EJ85
JB02 YY00C
4K026 AA09 BA03 BB02 CA13 CA23 CA37 DA02 DA06 DA11