

(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
2024年10月24日(24.10.2024)



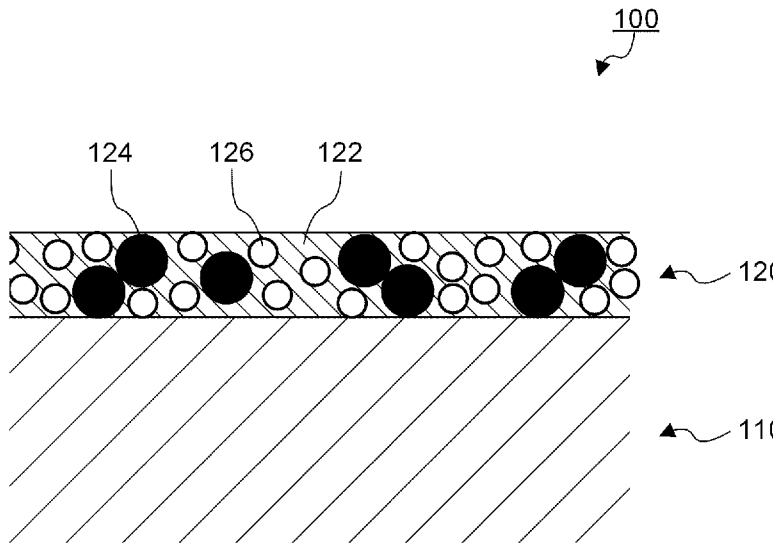
(10) 国際公開番号
WO 2024/219435 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/015309
- (22) 国際出願日: 2024年4月17日(17.04.2024)
- (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 2023-067823 2023年4月18日(18.04.2023) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上田 大地 (UEDA, Daichi). 上野晋 (UENO, Shin).

- (74) 代理人: 弁理士法人鷲田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: SURFACE-TREATED METAL SHEET AND AUTOMOBILE MEMBER

(54) 発明の名称: 表面処理金属板および自動車部材



(57) Abstract: This surface-treated metal sheet comprises a metal sheet and a coating film formed on a surface of the metal sheet and having a thickness of 0.5-5.0 μm . The coating film comprises a binder resin, doped oxide particles, and a rust-preventive pigment. The content of the doped oxide particles is 5-20 vol% with respect to the coating film. The content of the rust-preventive pigment is 20-50 vol% with respect to the coating film. The ratio of the average particle diameter (B) of the doped oxide particles to the average particle diameter (A) of the rust-preventive pigment, B/A, is 0.75-4.00.



MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：表面処理金属板は、金属板と、前記金属板の表面上に配置された、厚みが0.5～5.0μmの塗膜と、を有する。前記塗膜は、バインダー樹脂、ドーブ型酸化物粒子、および防錆顔料を含む。前記ドーブ型酸化物粒子の含有量は、前記塗膜に対して5～20体積%である。前記防錆顔料の含有量は、前記塗膜に対して20～50体積%である。前記防錆顔料の平均粒径(A)に対する前記ドーブ型酸化物粒子の平均粒径(B)の比(B/A)は、0.75～4.00である。

明 細 書

発明の名称：表面処理金属板および自動車部材

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理金属板および自動車部材に関する。

背景技術

[0002] 自動車部材の多くは、鋼板などの金属板を素材とし、例えば、（１）金属板を所定のサイズに切断する工程、（２）切断した金属板を洗浄する工程、（３）洗浄した金属板をプレス成形する工程、（４）成形材をスポット溶接や接着などによって接合する工程、（５）接合した部材表面のプレス油を脱脂および洗浄する工程、（６）化成処理工程、（７）塗装工程、などの多くの工程を経て製造される。また、外板として使われる自動車部材は、さらに、（８）中塗り工程、（９）上塗り工程などの塗装工程を経るのが一般的である。したがって、自動車業界では、製造工程、特に化成処理工程および塗装工程の簡略化によるコスト削減のニーズが高い。

[0003] また、自動車部材の耐食性は、化成処理工程による化成処理層、およびその後の電着塗装工程による電着塗膜により確保されていることが多い。しかし、成形材の接合部（特に、袋状部材の内面の板合わせ部および折り曲げヘム部など）は、電着塗装膜の回り込みがなく、裸状態で腐食環境に晒される可能性が高い。そのため、シーラーや防錆ワックスなどの防錆副資材を用いて、成形材の接合部の耐食性を補っている。これらの防錆副資材の使用は、自動車の製造コストの増加要因になっているだけでなく、生産性低下、車体重量増加の要因にもなっている。このため、これら防錆副資材を削減しても耐食性を確保できる自動車部材へのニーズが高い。

[0004] これらのニーズに応えて、自動車製造時の化成処理工程および電着塗装工程の簡略化、および防錆副資材の削減を同時に達成できる表面処理金属板の研究開発が盛んに行われてきた。このような表面処理金属板は、例えば、プレス成形後、スポット溶接などにより所望の形状に組み立てられ、その後に

電着塗装される。そのため、表面処理金属板に対して抵抗溶接および／または電着塗装ができるように塗膜を導電化し、かつ、耐食性を付与する必要がある。

[0005] たとえば、特許文献1には、上記のニーズに応える表面処理金属板として、バインダー樹脂、酸化物粒子、非酸化物セラミック粒子および防錆顔料を含む塗膜を金属板の表面に形成した表面処理金属板が開示されている。酸化物粒子は、化成処理工程で溶解することで化成処理層にアンカー効果を付与し、その結果としてその後に形成される電着塗装膜の表面処理金属板に対する密着性を向上させる。非酸化物セラミック粒子は、導電性粒子として機能して塗膜に導電性を付与する。防錆顔料は、表面処理金属板に耐食性を付与する。その結果、特許文献1に記載の表面処理金属板は、電着塗装膜の密着性、溶接性および耐食性に優れている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2016／159138号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載の表面処理金属板には、製造コストの観点から改善の余地がある。すなわち、特許文献1に記載の表面処理金属板では、導電性粒子として高価な非酸化物セラミック粒子を使用している。このため、表面処理金属板の製造コストが大幅に増大してしまい、防錆副資材を削減することによるコストメリットが損なわれてしまう。

[0008] 本発明の目的は、抵抗溶接および電着塗装が可能であり、耐食性に優れ、かつ非酸化物セラミック粒子を使用しなくても製造できる、すなわち非酸化物セラミック粒子を含有しない表面処理金属板を提供することである。また、本発明の別の目的は、前記表面処理金属板を有する自動車部材、すなわち、耐食性に優れ、かつ非酸化物セラミック粒子を含有しない表面処理金属板

であって、抵抗溶接および電着塗装が可能な表面処理金属板を含む自動車部材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の表面処理金属板および自動車部材に関する。

[0010] [1] 金属板と、前記金属板の表面上に配置された、厚みが $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の塗膜と、を有し、前記塗膜は、バインダー樹脂、ドーブ型酸化物粒子、および防錆顔料を含み、前記ドーブ型酸化物粒子の含有量は、前記塗膜に対して $5 \sim 20$ 体積％であり、前記防錆顔料の含有量は、前記塗膜に対して $20 \sim 50$ 体積％であり、前記防錆顔料の平均粒径（A）に対する前記ドーブ型酸化物粒子の平均粒径（B）の比の値（ B/A ）は、 $0.75 \sim 4.00$ である、表面処理金属板。

[2] 前記ドーブ型酸化物粒子の平均粒径は、 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である、[1]に記載の表面処理金属板。

[3] 前記ドーブ型酸化物粒子は、Al、GaまたはInをドーブされた酸化亜鉛粒子、P、SbまたはAsをドーブされた酸化スズ粒子、SnまたはGeをドーブされた酸化インジウム粒子、Al、GaまたはInをドーブされた酸化亜鉛で被覆された酸化チタン粒子、P、SbまたはAsをドーブされた酸化スズで被覆された酸化チタン粒子、およびSnまたはGeをドーブされた酸化インジウムで被覆された酸化チタン粒子からなる群から選択される少なくとも1種を含む、[1]または[2]に記載の表面処理金属板。

[4] 前記防錆顔料の平均粒径は、 $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の表面処理金属板。

[5] 前記防錆顔料は、リン酸塩化合物、ケイ酸塩化合物、非晶質シリカ、およびバナジン酸塩化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、[1]～[4]のいずれか一項に記載の表面処理金属板。

[6] 前記バインダー樹脂は、水溶性または水分散性の水系樹脂である、[1]～[5]のいずれか一項に記載の表面処理金属板。

[7] 前記バインダー樹脂は、エポキシ樹脂である、[6]に記載の表面

処理金属板。

〔８〕前記塗膜は、非酸化物セラミック粒子、鉄合金粒子、およびステンレス鋼粒子のいずれも含まない、〔１〕～〔７〕に記載の表面処理金属板。

〔９〕塗装金属板を含む自動車部材であって、前記塗装金属板は、〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の表面処理金属板と、前記塗膜の表面上に配置された化成処理層と、前記化成処理層の表面上に配置された電着塗装膜と、を有する、自動車部材。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、抵抗溶接および電着塗装が可能であり、耐食性に優れ、かつ従来よりも安価に製造できる表面処理金属板、およびこれを有する自動車部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本発明の一実施の形態に係る表面処理金属板の断面を示す模式図である。

[図2]図２Ａは、平均粒径の比の値が所定の範囲内である場合の塗膜の断面を示す模式図であり、図２Ｂは、平均粒径の比の値が所定の範囲外である場合の塗膜の断面を示す模式図である。

[図3]図３Ａは、本発明の一実施の形態に係る表面処理金属板の塗膜断面の反射電子像（組成像）であり、図３Ｂ～Ｇは、同一視野における各種元素の元素マッピング像である。

[図4]図４Ａは、比較用の表面処理金属板の塗膜断面の反射電子像（組成像）であり、図４Ｂ～Ｇは、同一視野における各種元素の元素マッピング像である。

[図5]図５は、本発明の一実施の形態に係る塗装金属板の断面を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。
なお、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0014] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値または下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値または下限値に置き換えてもよい。

[0015] <表面処理金属板>

本発明の一実施の形態に係る表面処理金属板は、金属板と、金属板の表面上に配置された塗膜と、を有する。塗膜は、金属板の少なくとも一方の主面に配置されており、バインダー樹脂、ドープ型酸化物粒子、および防錆顔料を含む。

[0016] 図1は、本発明の一実施の形態に係る表面処理金属板の断面を示す模式図である。図1に示される例では、表面処理金属板100は、金属板110と、金属板110の片面に配置された塗膜120と、を有している。塗膜120は、バインダー樹脂122、ドープ型酸化物粒子124、および防錆顔料126を含む。

[0017] 以下、表面処理金属板の各構成要素について説明する。

[0018] [金属板]

金属板の種類は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択されうる。金属板の材料の例には、鋼（鉄系合金）、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金が含まれる。

[0019] 鋼板は、普通鋼板であってもよいし、クロムなどの添加元素を含有する特殊鋼板であってもよい。ただし、プレス成形する場合、鋼板は、所望の成形加工追従性を有するように、添加元素の種類と添加量、および金属組織が適正に制御された鋼板であることが好ましい。鋼板は、めっき鋼板であってもよい。めっき鋼板の例には、亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板が含まれる。

[0020] 亜鉛系めっき鋼板の亜鉛系めっき層の例には、亜鉛からなるめっき層；亜鉛と、アルミニウム、コバルト、スズ、ニッケル、鉄、クロム、チタン、マ

グネシウムおよびマンガンからなる群から選択される少なくとも1種との合金めっき層；さらに他の金属元素または非金属元素を含む種々の亜鉛系合金めっき層（例えば、亜鉛、アルミニウム、マグネシウムおよびシリコンの4元合金めっき層）が含まれる。ただし、亜鉛系めっき層において、亜鉛以外の合金成分は、特に限定されない。なお、これらの亜鉛系めっき層は、さらに少量の異種金属元素または不純物として、コバルトやモリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、鉛、ビスマス、アンチモン、スズ、銅、カドミウム、ヒ素などを含んでもよいし、シリカやアルミナ、チタニアなどの無機物を含んでもよい。

[0021] アルミニウム系めっき鋼板のアルミニウム系めっき層の例には、アルミニウムからなるめっき層；アルミニウムと、シリコン、亜鉛およびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種との合金めっき層（例えば、アルミニウムとシリコンの合金めっき層、アルミニウムと亜鉛の合金めっき層、アルミニウム、シリコンおよびマグネシウムの3元合金めっき層）が含まれる。

[0022] 亜鉛系めっき鋼板およびアルミニウム系めっき鋼板は、他の種類のめっき層（例えば鉄めっき層、鉄およびリンの合金めっき層、ニッケルめっき層、コバルトめっき層など）と組み合わせた複層めっき鋼板であってもよい。

[0023] めっき層の形成方法は、特に限定されない。たとえば、めっき層の形成としては、電気めっき、無電解めっき、溶融めっき、蒸着めっき、分散めっきなどを利用することができる。めっき層の形成は、連続式、バッチ式のいずれによっても行うことができる。また、めっき層形成後に、外観均一処理であるゼロスパンゲル処理、めっき層の改質処理である焼鈍処理、表面状態または材質調整のための調質圧延などの処理を施してもよい。

[0024] [塗膜]

塗膜は、上述した金属板の少なくとも一方の主面に（すなわち、少なくとも片面に）配置されている。「主面」とは、金属板の表面のうち相対的に広い2つの表面（表側の表面と裏側の表面）を意味する。塗膜は、用途に応じ

て、金属板の両面（両方の主面）に形成されていてもよいし、金属板の片面（一方の主面）のみに形成されていてもよい。また、塗膜は、金属板の表面の一部のみに形成されていてもよいし、金属板の全面に形成されていてもよい。

[0025] 塗膜は、バインダー樹脂、ドーブ型酸化物粒子、および防錆顔料を含む。塗膜は、必要に応じて他の添加剤などを含んでもよい。

[0026] （バインダー樹脂）

バインダー樹脂は、塗膜中の各成分を結着する結着剤として機能する。バインダー樹脂は、水に溶解または分散する水溶性または水分散性の水系樹脂であってもよいし、有機溶剤に溶解または分散する溶剤系樹脂であってもよい。製造コストおよび環境適性の点からは、バインダー樹脂は水系樹脂が好ましい。

[0027] 水系樹脂の種類は、特に限定されない。水系樹脂は、例えば、エポキシ樹脂やウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、これら2種以上の樹脂の混合樹脂などの水溶性または水分散性の樹脂である。

[0028] 水系樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合には、エポキシ樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、特に限定されないが、1400～20000であることが好ましく、2000～10000であることがより好ましく、2000～4000であることが特に好ましい。すなわち、エポキシ樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、下限としては、1400以上が好ましく、2000以上がより好ましい。エポキシ樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、上限としては、20000以下が好ましく、10000以下がより好ましく、4000以下が特に好ましい。エポキシ樹脂の数平均分子量が1400～20000であることにより、エポキシ樹脂を架橋させたときに架橋反応が十分に進行して表面処理金属板の耐食性を向上させることができる。また、塗膜の架橋密度が高くなりすぎることを抑制でき、塗膜の加工性を維持することができる。なお、本明細書では、単にエポキシ樹脂と記載する場合、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂の変性物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを意

味する。また、本明細書において、樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

[0029] エポキシ樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、特に限定されないが、例えば120℃以下であり、115℃以下であってもよく、110℃以下であってもよい。エポキシ樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば50℃以上であり、55℃以上であってもよい。たとえば、エポキシ樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、50～120℃であってもよい。エポキシ樹脂のガラス転移温度（ T_g ）が50～120℃であることにより、塗膜の透湿性が過度に高くなることなく、表面処理金属板の耐食性を向上させることができる。ガラス転移温度（ T_g ）は、例えば、熱分析装置TMA7100（株式会社日立ハイテクサイエンス）などを用いて測定されうる。

[0030] エポキシ樹脂（その変性物を含む）の酸価は、特に限定されないが、例えば0～30mg KOH/gである。なお、本明細書において、酸価は固形分酸価を意味し、JIS K 0070の規定に準拠して測定されうる。

[0031] エポキシ樹脂は、好ましくはエマルション粒子径が10～100nm（好ましくは20～60nm）のエマルションの形態である。エマルション粒子径が過度に小さい場合、製造コストが増大することがある。一方、エマルション粒子径が過度に大きい場合には、塗膜化した際にエマルション同士の隙間が大きくなり塗膜のバリア性が低下することがある。

[0032] エポキシ樹脂の種類は、特に限定されない。エポキシ樹脂は、水酸基含有エポキシ樹脂（水酸基含有エポキシ樹脂変性物を含む）であってもよい。エポキシ樹脂の例には、エピクロルヒドリンとビスフェノールとを必要に応じてアルカリ触媒などの触媒存在下で高分子量まで縮合させてなる樹脂；ビスフェノールA型やビスフェノールF型などのビスフェノール型エポキシ樹脂；およびノボラック型エポキシ樹脂が含まれる。エポキシ樹脂の変性物の例には、アクリル変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、アミン変性エポキシ樹脂などの変性エポキシ樹脂が含まれる。たとえば、アクリル変性

エポキシ樹脂は、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂または上記ノボラック型エポキシ樹脂に、アクリル酸やメタクリル酸などを含む重合性不飽和モノマー成分を反応させて調製することができる。また、ウレタン変性エポキシ樹脂は、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂または上記ノボラック型エポキシ樹脂にポリイソシアネート化合物を反応させて調製することができる。これらのエポキシを単独で用いてもよいし、併用してもよい。

[0033] 水系樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合には、ポリエステル樹脂の数平均分子量 (M_n) は、特に限定されないが、10000～30000であることが好ましい。ポリエステル樹脂の数平均分子量が10000未満であると、十分な加工性を確保するのが困難になることがある。一方、ポリエステル樹脂の数平均分子量が30000を超えると、塗膜とその上に形成される電着塗装膜との間の密着性が低下することがある。また、メラミンなどの硬化剤を使用して架橋させる場合に、架橋反応が十分に行われず塗膜の性能が低下することがある。

[0034] 水系樹脂としてウレタン樹脂を用いる場合には、ウレタン樹脂は、好ましくはエマルション粒子径が10～100nm（好ましくは20～60nm）のエマルションの形態である。エマルション粒子径が過度に小さい場合、コスト高になることがある。一方、エマルション粒子径が過度に大きい場合には、塗膜化した際にエマルション同士の間隙が大きくなり、塗膜のバリア性が低下することがある。ウレタン樹脂の種類は、特に限定されない。ウレタン樹脂の例には、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネイト系ウレタン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂が含まれる。これらを単独で用いてもよいし、併用してもよい。

[0035] 一方、溶剤系樹脂の例には、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、これら2種以上の樹脂の混合樹脂などが含まれる。

[0036] バインダー樹脂は、架橋構造を有する架橋樹脂であってもよいし、架橋構造を有さない非架橋樹脂であってもよい。塗膜の低温製膜の観点からは、バインダー樹脂は、非架橋樹脂であることが好ましい。

[0037] バインダー樹脂に架橋構造を付与する架橋剤（硬化剤）としては、水溶性の架橋剤が好ましい。具体的には、架橋剤は、メラミンやイソシアネートなどであることが好ましい。架橋剤の添加量は、特に限定されないが、好ましくは樹脂固形分100質量部に対して5質量部～30質量部である。架橋剤の添加量が5質量部未満であると、樹脂との架橋反応が十分に進まず、塗膜の性能が不十分となることがある。一方、架橋剤の添加量が30質量部より多くなると、架橋反応が進みすぎて塗膜が過度に硬くなり、加工性が低下することがある。

[0038] バインダー樹脂の含有量は、特に限定されないが、好ましくは塗膜（塗膜の全固形分）に対して20～80質量%である。バインダー樹脂の含有量が20質量%未満である場合、バインダーとしての機能が発現せず、塗膜の凝集力が低下し、塗膜の密着性が低下したり塗膜の凝集破壊が生じたりしやすくなることがある。バインダー樹脂の含有量が80質量%を超えると、塗膜中に含まれる顔料成分（例えば、ドープ型酸化物粒子および防錆顔料）の比率が小さくなり、導電性、耐食性および密着性を両立することが困難となることがある。バインダー樹脂の含有量は、バインダー機能を発現し、導電性、耐食性および密着性を両立させる点から、より好ましくは塗膜（塗膜の全固形分）に対して25～70質量%であり、さらに好ましくは30～60質量%である。すなわち、バインダー樹脂の含有量は、下限としては、塗膜（塗膜の全固形分）に対して20質量%以上であり、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。バインダー樹脂の含有量は、上限としては、塗膜（塗膜の全固形分）に対して80質量%以下であり、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。

[0039] バインダー樹脂の含有量は、以下の質量分析法で算出される。表面処理金属板から塗膜を削り取ることで試料とし、得られた試料に対して熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS）に基づく分析を実施する。具体的には、得られた試料に標準物質としてポリスチレンを一定量加え、GC-MS装置（例えば、Agilent製のGCシステム「7890B」）で

600℃に加熱して熱分解する。熱分解することで得られた分解生成物をGC-MSで分析してピーク解析することで分解生成物の種類と量を同定する。解析したピークから、標準物質として加えた既知質量（一定量）のポリスチレンに相当するスチレンモノマーのピーク面積と、バインダー樹脂に相当する残りの全ピークのピーク面積とを比較することで、バインダー樹脂の量が分かる。バインダー樹脂の量の、削り取った試料（塗膜）の質量に対する割合を算出することで、塗膜中のバインダー樹脂の含有量（質量%）が得られる。

[0040] バインダー樹脂が、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂および／またはポリエステル樹脂を含む場合、バインダー樹脂全体に対するエポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびポリエステル樹脂の合計量の割合は、金属板との密着性や、顔料成分の保持性の観点から、50%以上であることが好ましく、50%超であることがより好ましく、60体積%以上であることが特に好ましい。バインダー樹脂は、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびポリエステル樹脂の組合せにより構成されていてもよい。すなわち、バインダー樹脂中、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびポリエステル樹脂の含有量の合計は、100%であってもよい。

[0041] （ドーブ型酸化物粒子）

ドーブ型酸化物粒子は、少なくともその表面がドーブ元素（不純物）を含む金属酸化物で構成された粒子である。ドーブ型酸化物粒子は、導電性を有し、塗膜に導電性を付与する。本実施の形態に係る表面処理鋼板は、塗膜中にドーブ型酸化物粒子を含んでいるため、非酸化物セラミック粒子や鉄合金粒子、ステンレス鋼粒子などの他の導電性粒子を塗膜中に含んでいなくても、抵抗溶接および電着塗装をされうる。

[0042] また、本実施の形態に係る表面処理鋼板が電着塗装などの塗装をされる場合、塗装の前に化成処理をして化成処理層を形成されることが多い。このような化成処理層としては、例えばリン酸塩皮膜などの酸塩化物層が代表的に挙げられる。このような酸塩化物層を形成するための化成処理液は、酸性（

例えばpH 2～3)を示し、ドーブ型酸化物粒子は、酸性の化成処理液に溶解する性質を有している。このため、本実施の形態に係る表面処理鋼板を酸性の化成処理液を用いて化成処理をした場合、塗膜表層のドーブ型酸化物粒子が溶解するとともに、その付近のpHが上昇することによりドーブ型酸化物粒子が溶解した箇所に化成処理液の成分(例えばリン酸塩などの酸塩化物)が析出および成長する。その結果、化成処理液の成分は、塗膜表層の内部から表面に突出するように楔状に成長していくと考えられる。化成処理液の成分の結晶が突出している化成処理層上に電着塗装などにより塗装膜を形成すると、化成処理液の成分の化学的性質による高い密着性に加え、楔状に成長した結晶(例えばリン酸塩などの酸塩化物の結晶)のアンカー効果により塗膜と塗装膜との密着性がさらに高まる(図5参照)。

[0043] また、前述のとおり、塗膜は防錆顔料も含む。この防錆顔料は、その種類によっては酸性の化成処理液により溶解する。しかしながら、塗膜中に防錆顔料と共にドーブ型酸化物粒子を含ませると、酸性の化成処理液によってドーブ型酸化物粒子が積極的に溶解するため、防錆顔料は溶解しにくくなる。これにより、本実施の形態に係る表面処理鋼板の耐食性がより向上する。

[0044] ドーブ型酸化物粒子を構成する金属酸化物(ドーブ元素をドーブされる金属酸化物)は、塗膜に導電性を付与することができれば特に限定されないが、例えば酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、または酸化インジウム(In_2O_3)である。

[0045] ドーブ型酸化物粒子は、粒子全体がドーブ元素を含む金属酸化物で構成されていてもよいし、粒子の表層のみがドーブ元素を含む金属酸化物で構成されていてもよい。たとえば、ドーブ型酸化物粒子は、ドーブ元素をドーブされた酸化亜鉛粒子、ドーブ元素をドーブされた酸化スズ粒子、ドーブ元素をドーブされた酸化インジウム粒子であってもよい。また、ドーブ型酸化物粒子は、他の金属酸化物で構成された粒子を、ドーブ元素をドーブされた酸化亜鉛、酸化スズまたは酸化インジウムで被覆したものであってもよい。他の金属酸化物の例には、酸化チタン(TiO_2)が含まれる。

[0046] ドープ元素としては、金属酸化物に含まれる金属元素（例えば、Zn、SnまたはIn）と価電子数が異なる元素が用いられる。たとえば、酸化亜鉛（ZnO、価数2）には、周期律表13族元素（価数3）または周期律表15族元素（価数5）からなる群から選択される少なくとも1種の元素をドープ元素として選択することが好ましい。これらの中でも、価数が近い13族元素であるAl、GaおよびInがより好ましく、AlおよびGaが特に好ましい。また、酸化スズ（SnO₂、価数4）には、周期律表15族元素（価数5）から選択される少なくとも1種の元素をドープ元素として選択することが好ましい。これらの中でも、P、SbおよびAsがより好ましく、PおよびSbが特に好ましい。また、酸化インジウム（In₂O₃、価数3）には、周期律表14族元素（価数4）から選択される少なくとも1種の元素をドープ元素として選択することが好ましい。これらの中でも、SnおよびGeがより好ましく、Snが特に好ましい。上記のように金属酸化物とドープ元素を組み合わせることで、金属酸化物は、n型半導体として電気を通すようになる。

[0047] たとえば、ドープ型酸化物粒子は、Al、GaまたはInをドープされた酸化亜鉛粒子、P、SbまたはAsをドープされた酸化スズ粒子、SnまたはGeをドープされた酸化インジウム粒子、Al、GaまたはInをドープされた酸化亜鉛で被覆された酸化チタン粒子、P、SbまたはAsをドープされた酸化スズで被覆された酸化チタン粒子、およびSnまたはGeをドープされた酸化インジウムで被覆された酸化チタン粒子からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0048] ドープ元素の含有量は、導電性向上の観点から、未ドープの金属酸化物に対して、0.05～5atom%が好ましく、0.1～5atom%がより好ましい。

[0049] ドープ型酸化物粒子の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、擬球状（例えば長球状、楕円球体状、鶏卵状、ラグビーボール状など）、または多面体状（例えばサッカーボール状（切頂二十面体状）、サイコロ状（立方

体状)、各種宝石のブリリアントカット形状など)のような、球に近い形状が好ましい。球に近い形状のドーピング型酸化物粒子は、塗膜全体に均一に分散し易い傾向にあり、塗膜を厚さ方向に貫く有効な通電路を塗膜の全体にわたって均一に形成しやすく、塗膜の導電性をより向上させる。

[0050] この後説明するように、防錆顔料の平均粒径(A)に対するドーピング型酸化物粒子の平均粒径(B)の比の値(B/A)は、0.75~4.00であることが好ましい。平均粒径の比の値を上記範囲内とすることで、塗膜を厚さ方向に貫く有効な通電路を形成しやすくなり、塗膜に十分な導電性を付与することができる。

[0051] ドーピング型酸化物粒子の平均粒径は、上記平均粒径の比の値を満たすことができるが特に限定されないが、下限としては、0.1 μm 以上が好ましく、0.4 μm 以上がより好ましく、1.0 μm 以上が特に好ましい。また、ドーピング型酸化物粒子の平均粒径は、上限としては、7.0 μm 以下が好ましく、5.0 μm 以下がより好ましく、4.0 μm 以下が特に好ましい。ドーピング型酸化物粒子の平均粒径を上述の範囲内とすることで、塗膜の導電性および化成処理層のアンカー効果をより向上させやすくすることができる。

[0052] 本明細書において、ドーピング型酸化物粒子の「平均粒径」とは、ドーピング型酸化物粒子が塗膜中に単独で存在する場合は平均1次粒径を指し、ドーピング型酸化物粒子同士が塗膜中に凝集して存在する場合は凝集時のドーピング型酸化物粒子の粒径を表す平均2次粒径を意味する。ドーピング型酸化物粒子の平均粒径は、以下の断面観察により算出される。表面処理金属板の厚み方向の断面を鏡面研磨し、塗膜の断面を走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製、「JSM-7100F」、加速電圧:15 kV)で5000倍で撮影する(視野:24 $\mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$)。得られた反射電子像において、相対的に粒径が大きい10個のドーピング型酸化物粒子を任意に選び出す。各粒子について、画像処理ソフト(Image J Ver. 1.54h)を用いて測定された長辺の長さおよび短辺の長さの平均値を算出して、当該粒子の粒径とする。10個の粒子の粒径の相加平均値を算出し、平均粒径を求める。同様の測定を1

0枚の反射電子像において実施し、各反射電子像の相加平均値を、ドーブ型酸化物粒子の平均粒径とする。

[0053] ドーブ型酸化物粒子の含有量は、塗膜（塗膜の全固形分）に対して5～20体積％であり、好ましくは10～15体積％である。すなわち、ドーブ型酸化物粒子の含有量は、下限としては、塗膜（塗膜の全固形分）に対して5体積％以上であり、10体積％以上が好ましい。ドーブ型酸化物粒子の含有量は、上限としては、塗膜（塗膜の全固形分）に対して20体積％以下であり、15体積％以下が好ましい。ドーブ型酸化物粒子の含有量が5体積％未満である場合、塗膜に十分な導電性を付与できないことがある。また、その上に形成される化成処理層のアンカー効果による密着性向上の効果も得られにくくなる。一方、ドーブ型酸化物粒子の含有量が20体積％を超える場合、塗膜の凝集力低下に伴って塗膜とその上に形成される電着塗装膜との間の密着性が低下することがある。たとえば、ドーブ型酸化物粒子の含有量は、15体積％以下であることが好ましく、15体積％未満であってもよい。

[0054] 塗膜におけるドーブ型酸化物粒子の含有量は、以下の断面観察により算出される。上述のドーブ型酸化物粒子の平均粒径の測定方法と同様にして得られた反射電子像について、画像処理ソフト（Image J）を用いて、塗膜が占める面積およびドーブ型酸化物粒子が占める面積を測定する。塗膜における各成分の体積の割合は、塗膜を断面観察した場合の各成分の面積の割合におおよそ相当することから、測定されたドーブ型酸化物粒子の面積の割合を、ドーブ型酸化物粒子の体積の割合とする。同様の測定を、10枚の反射電子像において実施し、その相加平均値を、ドーブ型酸化物粒子の含有量（体積％）とする。

[0055] （防錆顔料）

防錆顔料は、表面処理金属板の、特に塗膜に隣接した金属板表面の耐食性を向上させる。防錆顔料は、特に限定されないが、リン酸塩化合物、ケイ酸塩化合物、非晶質シリカ、およびバナジン酸塩化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0056] リン酸塩化合物、ケイ酸塩化合物、非晶質シリカ、およびバナジン酸塩化合物は、塗膜形成用水系組成物や塗膜中で、周囲の環境変化に応じてケイ酸イオン、リン酸イオン、バナジン酸イオンまたはこれらのアニオンの対カチオン（例えば、アルカリ土類金属イオン、Znイオン、Alイオンなど）を放出することができる。これらのイオンのうち、例えばリン酸イオンは、金属板の金属イオンと反応して難溶性の皮膜を形成し、腐食を抑制する。ケイ酸イオンは、金属板の表面に無機高分子層（バリア層）を形成し、腐食因子から金属板を保護する。バナジン酸イオンは、リン酸イオンと同様に金属板の表面に皮膜を形成し、腐食を抑制する効果を有する。また、バナジン酸イオンのような酸化性を有するイオンは、上記難溶性の皮膜や無機高分子層の形成を促進するため、より腐食を抑制すると考えられる。これらの防錆顔料（イオン）を単独で添加しても耐食性を向上させうるが、複数種を組み合わせると複合的に効果を発揮して、より耐食性を向上させうる。

[0057] リン酸塩化合物の例には、オルトリン酸やポリリン酸（オルトリン酸の重合度6までの直鎖状重合体の単体、またはこれらの2種以上の混合物）、メタリン酸（オルトリン酸の重合度3～6までの環状重合体の単体、またはこれらの2種以上の混合物）、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸などの金属塩；五酸化リン；モネタイトやトルフィル石、ウィットロック石、ゼノタイム、スターコライト、ストループ石、ラン鉄鉱石などのリン酸塩鉱物；ポリリン酸シリカやトリポリリン酸塩などの市販の複合リン酸塩顔料；フィチン酸やホスホン酸（亜リン酸）、ホスフィン酸（次亜リン酸）などの金属塩；およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。ここで言うオルトリン酸塩には、その一水素塩（ HPO_4^{2-} ）、二水素塩（ H_2PO_4^- ）が含まれる。また、ポリリン酸塩には水素塩が含まれる。リン酸塩を形成するカチオン種は、特に限定されず、例えば、CoやCu、Fe、Mn、Nb、Ni、Sn、Ti、V、Y、Zr、Al、Ba、Ca、Mg、Sr、Znなどの金属イオン；バナジルやチタニル、ジルコニルなどのオキソカチオンである。これらの中では、リン酸塩を形成するカチオン種は、Al、Ca、Mg、Mn、Ni

が好ましい。リン酸塩化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] リン酸塩を形成するカチオン種として、アルカリ金属の多量の使用は好ましくない。アルカリ金属のリン酸塩を用いた場合、工業的な製造工程で焼成して得られる生成物が水に溶解し過ぎる傾向にある。しかし、アルカリ金属のリン酸塩を用いた場合において、水への溶解性の制御を、防錆顔料製造時、塗膜形成用水系組成物の製造時、金属板への塗膜形成時、または表面処理金属板の使用時などに実施できれば、アルカリ金属をやや多めに使用してもよい。そのような制御としては、例えば、防錆顔料を水への溶解性を抑止する他の添加剤と共存させたり、高度に架橋させた樹脂系や無機系の高分子と共存させたりして水への溶出速度を制御する方法などがある。

[0059] ケイ酸塩化合物の例には、ケイ酸マグネシウムやケイ酸カルシウムなどのアルカリ土類金属のケイ酸塩；ケイ酸リチウムやケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどのアルカリ金属のケイ酸塩；ケイ酸アルミニウムが含まれる。これらのうち、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウムは、例えば、酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化リチウム (Li_2O) の構成モル比率が $0.5 \leq (\text{SiO}_2 / \text{Li}_2\text{O}) \leq 8$ であるケイ酸リチウム、酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化ナトリウム (Na_2O) の構成モル比率が $0.5 \leq (\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}) \leq 4$ であるケイ酸ナトリウム、酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化カリウム (K_2O) の構成モル比率が $0.5 \leq (\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ であるケイ酸カリウム、およびこれらのケイ酸塩の水和物である。これらの具体例には、オルトケイ酸リチウム (Li_4SiO_4 ; $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)、オルト二ケイ酸六リチウム ($\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$; $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)、メタケイ酸リチウム (Li_2SiO_3 ; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)、二ケイ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)、七ケイ酸四リチウム ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)、四ケイ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{Si}_4\text{O}_9$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$)、九ケイ酸四リチウム ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 9\text{SiO}_2$)、十五ケイ酸四リチウム ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{SiO}_2$)、オルトケイ酸ナトリウム (Na_4SiO_4 ; $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)、

$i O_2$)、メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3 ; $Na_2O \cdot SiO_2$)、二ケイ酸ナトリウム ($Na_2Si_2O_5$; $Na_2O \cdot 2SiO_2$)、四ケイ酸ナトリウム ($Na_2Si_4O_9$; $Na_2O \cdot 4SiO_2$)、オルトケイ酸カリウム (K_4SiO_4 ; $2K_2O \cdot SiO_2$)、メタケイ酸カリウム (K_2SiO_3 ; $K_2O \cdot SiO_2$)、二ケイ酸カリウム ($K_2Si_2O_5$; $K_2O \cdot 2SiO_2$)、四ケイ酸カリウム ($K_2Si_4O_9$; $K_2O \cdot 4SiO_2$)、およびこれらのケイ酸塩の水和物が含まれる。なお、これらのケイ酸塩の水和物の多くは、pHや温度などの環境変化により水和状態のまま容易にゲル化し、一部が高分子化してポリケイ酸塩になる場合がある。本発明に適用できるケイ酸塩化合物には、そのようなポリケイ酸塩も含まれる。

[0060] 非晶質シリカの例には、吸油量 $100 \sim 1000 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、比表面積 $200 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の非晶質シリカが含まれる。シリカの吸油量は、JIS K 5101-13-2に従って測定されうる。また、シリカの比表面積は、BET法により測定されうる。

[0061] バナジン酸塩化合物は、バナジウムの原子価が0、2、3、4または5のいずれか1つの価数、または2種以上の価数を有する複合化合物であり、例えば、これらの酸化物、水酸化物、種々の金属の酸素酸塩、バナジル化合物、ハロゲン化物、硫酸塩、金属粉などである。これらは、加熱時または水の存在下で分解し、共存する酸素と反応する。たとえば、バナジウムの金属粉または2価の化合物は、最終的に3、4、5価のいずれかの化合物に変化する。0価のもの、例えば、バナジウム金属粉は、上記の理由で使用可能であるが、酸化反応が不十分などの問題があるので、実用上好ましくない。5価のバナジウム化合物は、バナジン酸イオンを有し、リン酸イオンと加熱反応して防錆に寄与するヘテロポリマーを作りやすい。よって、5価のバナジウム化合物を1つの成分として含むことは好ましい。バナジウム化合物の具体例には、酸化バナジウム(II)や水酸化バナジウム(II)などのバナジウム(II)化合物、酸化バナジウム(III)などのバナジウム(III)化合物、酸化バナジウム(IV)やハロゲン化バナジルなどのバナジウム

(I V) 化合物、酸化バナジウム (V)、バナジン酸塩 (種々の金属のオルトバナジン酸塩、メタバナジン酸塩、ピロバナジン酸塩など) などのバナジウム (V) 化合物、またはこれらの混合物が含まれる。バナジン酸塩を構成する好ましい金属種は、リン酸塩で示した金属種と同じである。

[0062] アルカリ金属のバナジン酸塩を用いた場合、工業的な製造工程で焼成して得られる生成物が水に溶解し過ぎる傾向にあるため、リン酸塩の場合と同様に、多量のアルカリ金属のバナジン酸塩の使用は好ましくない。ただし、アルカリ金属のリン酸塩を用いた場合と同様に水への溶解性を制御できれば、これらの使用も差し支えない。バナジウムのハロゲン化物、硫酸塩の場合も同様である。

[0063] この後説明するように、防錆顔料の平均粒径 (A) に対するドーブ型酸化物粒子の平均粒径 (B) の比の値 (B/A) は、 $0.75 \sim 4.00$ であることが好ましい。平均粒径の比の値を上記範囲内とすることで、塗膜を厚さ方向に貫く有効な通電路を形成しやすくなり、塗膜に十分な導電性を付与することができる。

[0064] 防錆顔料の平均粒径は、上記平均粒径の比の値を満たすことができれば特に限定されないが、下限としては、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、防錆顔料の平均粒径は、上限としては、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4.0 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。防錆顔料の平均粒径を上記の範囲内とすることで、塗膜の導電性をより向上させやすくなることができる。

[0065] 本明細書において、防錆顔料の「平均粒径」とは、防錆顔料が塗膜中に単独で存在する場合は平均 1 次粒径を指し、防錆顔料同士が塗膜中に凝集して存在する場合は凝集時の防錆顔料の粒径を表す平均 2 次粒径を意味する。防錆顔料の平均粒径は、以下の断面観察により算出される。上述のドーブ型酸化物粒子の平均粒径の測定方法と同様にして得られた反射電子像において、相対的に粒径が大きい 10 個の防錆顔料を任意に選び出す。各粒子について

、画像処理ソフト（Image J）を用いて測定された長辺の長さおよび短辺の長さの平均値を算出して、当該粒子の粒径とする。10個の粒子の粒径の相加平均値を算出し、平均粒径を求める。同様の測定を10枚の反射電子像において実施し、各反射電子像の相加平均値を、防錆顔料の平均粒径とする。

[0066] この後説明するように、本実施の形態に係る表面処理金属板では、塗膜の導電性を確保する観点から、塗膜の厚みを小さくしている。このように薄い塗膜でも表面処理金属板に十分な耐食性を付与する観点から、防錆顔料の含有量は、塗膜（塗膜の全固形分）に対して20～50体積％である。防錆顔料の含有量が20体積％未満である場合、耐食性が不十分であることがある。防錆顔料の含有量が50体積％を超える場合、塗膜の加工性の低下、凝集力の低下が生じることがある。たとえば、防錆顔料の含有量は、25体積％以上であることが好ましく、30体積％以上であってもよく、30体積％超であってもよい。防錆顔料の含有量は、45体積％以下であることが好ましい。

[0067] 塗膜における防錆顔料の含有量は、以下の断面観察により算出される。上述のドーブ型酸化物粒子の平均粒径の測定方法と同様にして得られた反射電子像について、画像処理ソフト（Image J）を用いて、塗膜が占める面積および防錆顔料が占める面積を測定する。塗膜における各成分の体積の割合は、塗膜を断面観察した場合の各成分の面積の割合におおよそ相当することから、測定された防錆顔料の面積の割合を、防錆顔料の体積の割合とする。同様の測定を、10枚の反射電子像において実施し、その相加平均値を、防錆顔料の含有量（体積％）とする。

[0068] （ドーブ型酸化物粒子および防錆顔料の平均粒径の比率）

上記のとおり、塗膜は、導電性を付与するためのドーブ型酸化物粒子と、耐食性を付与するための防錆顔料とを含有する。ここで、塗膜中において、ドーブ型酸化物粒子が塗膜の厚さ方向を貫く有効な通電路を形成できなければ、塗膜に適切な導電性を付与することができない。この観点から、本実施

の形態に係る表面処理金属板では、防錆顔料の平均粒径（A）に対するドーブ型酸化物粒子の平均粒径（B）の比の値（ B/A ）は、0.75～4.00であり、好ましくは1.00以上であり、また、好ましくは3.00以下である。

[0069] 図2Aは、平均粒径の比の値（ B/A ）が2.40である場合の塗膜の断面を示す模式図であり、図2Bは、平均粒径の比の値（ B/A ）が0.42である場合の塗膜の断面を示す模式図である。図2Aに示されるように、平均粒径の比の値（ B/A ）が0.75～4.00の範囲内である場合、すなわち防錆顔料126に対してドーブ型酸化物粒子124がある程度大きい場合、ドーブ型酸化物粒子124は、塗膜120の厚さ方向を貫く有効な通電路Eを効率よく形成することができる。一方、図2Bに示されるように、平均粒径の比の値（ B/A ）が0.75未満である場合、すなわち防錆顔料126に対してドーブ型酸化物粒子124がかなり小さい（所定の比を超えて小さい）場合、ドーブ型酸化物粒子124の塗膜120における厚さ方向における配置が、防錆顔料126に妨げられ、塗膜120の厚さ方向を貫く有効な通電路Eを効率よく形成することができない。なお、平均粒径の比の値（ B/A ）が4.00を超える場合は、ドーブ型酸化物粒子が脱落しやすくなり、耐食性が低下してしまうことがある。

[0070] ここで、合金化溶融亜鉛めっき層（Zn-10質量%Fe）の表面上に形成された、ドーブ型酸化物粒子（Alをドーブされた酸化亜鉛粒子）および防錆顔料（非晶質シリカ、Mg含有リン酸塩およびAl含有リン酸塩）を含む塗膜をEPMAで分析した結果を図3A～4Gに示す。図3A～4Gにおいて、符号112はめっき層（合金化溶融亜鉛めっき層）を示し、符号120は塗膜を示す。

[0071] 図3A～Gは、平均粒径の比の値（ B/A ）が2.00である場合の表面処理金属板の塗膜断面のEPMA画像である（図2Aに対応）。図3Aは、塗膜断面の反射電子像（組成像）であり、図3Bは、Feの元素マッピング像であり、図3Cは、Znの元素マッピング像であり、図3Dは、Pの元素

マッピング像であり、図 3 E は、M g の元素マッピング像であり、図 3 F は、S i の元素マッピング像であり、図 3 G は、A l の元素マッピング像である。

[0072] 図 4 A ～ G は、平均粒径の比の値 (B/A) が 0.50 である場合の表面処理金属板の塗膜断面の E P M A 画像である (図 2 B に対応)。図 4 A は、塗膜断面の反射電子像 (組成像) であり、図 4 B は、F e の元素マッピング像であり、図 4 C は、Z n の元素マッピング像であり、図 4 D は、P の元素マッピング像であり、図 4 E は、M g の元素マッピング像であり、図 4 F は、S i の元素マッピング像であり、図 4 G は、A l の元素マッピング像である。

[0073] 図 3 A、図 3 C および図 3 G において明らかなように、図 3 A ～ G で示した表面処理金属板では、ドーパ元素 (A l) をドーパされた酸化物 (Z n O) 粒子 1 2 4 が、塗膜 1 2 0 の両表面 (上面および下面の両方) に近接していることがわかる。このドーパ型酸化物粒子 1 2 4 は、通電路として機能すると考えられる。一方、図 4 A、図 4 C および図 4 G において明らかなように、図 4 A ～ G で示した表面処理金属板では、ドーパ元素 (A l) をドーパされた酸化物 (Z n O) 粒子 1 2 4 が、塗膜 1 2 0 の両表面 (上面および下面) の少なくとも一方から大きく離れていることがわかる。この酸化物粒子 1 2 4 は、通電路として機能できない可能性が高い。

[0074] 図 3 A、図 3 C および図 3 G と図 4 A、図 4 C および図 4 G とを対比することでわかるように、平均粒径の比の値 (B/A) を適切に制御することで、塗膜の厚さ方向を貫く有効な通電路を形成しやすくなり、塗膜に十分な導電性を付与することができると考えられる。

[0075] E P M A 画像は、以下の測定方法により得た。前述の S E M 測定と同様にして、塗膜断面について E P M A 装置 (日本電子株式会社製「J X A - i H P 2 0 0 F」、測定条件: 加速電圧 15 k V、照射電流: 3×10^{-8} A) に付属する S E M によって塗膜断面を観察し、F e、Z n、P、M g、S i、A l の各元素について元素分析を行うことで E P M A 画像を得た。なお、

図3 Aおよび図4 Aは、各元素の分析結果を重畳表示したものである。

[0076] (その他添加剤)

塗膜は、その他の添加剤をさらに含んでもよい。その他の添加剤は、例えば、体質顔料や固体潤滑剤、レベリング剤などの周知の添加剤である。

[0077] 体質顔料の例には、チタニア、ジルコニアが含まれる。

[0078] 固体潤滑剤は、塗膜に優れた潤滑性を付与することができると共に、耐パウダリング性を改善することができる。固体潤滑剤の例には、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素などのポリオレフィンワックスまたはパラフィンワックス；ポリフルオロエチレン樹脂（ポリ4フッ化エチレン樹脂など）、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などのフッ素樹脂系ワックスが含まれる。

[0079] 固体潤滑剤の平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは0.05～4 μm である。固体潤滑剤の平均粒径が0.05 μm 未満である場合、潤滑剤の表面濃化により、塗膜の表層に占める潤滑剤の占有面積が大きくなりやすく、塗膜とその上に形成される塗装膜との間の密着性が低下することがある。一方で、固体潤滑剤の平均粒径が4 μm を超える場合、樹脂塗膜から潤滑剤の脱落が生じやすくなり、所期の潤滑性が得られにくく、また耐食性が低下することがある。固体潤滑剤の平均粒径は、塗料密着性、耐食性、潤滑性、耐パウダリング性を得る観点から、より好ましくは0.1～3 μm 、さらに好ましくは0.3～2 μm である。

[0080] 固体潤滑剤の軟化点は、好ましくは100℃～135℃、より好ましくは110～130℃である。固体潤滑剤の軟化点が100℃～135℃であると、潤滑性、耐パウダリング性がさらに向上する。

[0081] 固体潤滑剤の含有量は、好ましくは塗膜（塗膜の全固形分）に対して0.1～10質量%である。固体潤滑剤の含有量が0.1質量%未満である場合、潤滑性が十分に得られないことがある。固体潤滑剤の含有量が10質量%を超える場合、塗膜とその上に形成される塗装膜との間の密着性および耐食性が低下することがある。

[0082] 固体潤滑剤の含有量は、塗膜と塗装膜との間の密着性、潤滑性および耐食性の観点から、より好ましくは塗膜（塗膜の全固形分）に対して0.2～5質量%、さらに好ましくは0.5～2.5質量%である。

[0083] （塗膜の厚み）

本実施の形態に係る表面処理金属板では、耐食性を確保しつつ抵抗溶接および電着塗装を可能とする観点から、塗膜の厚みは、0.5～5.0 μm である。ここで、ドープ型酸化物粒子および／または防錆顔料が塗膜の表面から突出している場合は、塗膜の厚みは、塗膜の表面からドープ型酸化物粒子および／または防錆顔料が突出していない部分の厚みである。塗膜の厚みが0.5 μm 未満の場合、塗膜とその表面上に形成される電着塗装膜との間の密着性および耐食性が十分に得られないことがある。一方、塗膜の厚みが5 μm を超える場合、塗膜の導電性が低下して抵抗溶接および電着塗装が困難になるとともに、塗膜の凝集力が低下してしまうことがある。たとえば、塗膜の厚みは、3.0 μm 以下であることが好ましく、3.0 μm 未満であってもよい。

[0084] 塗膜の膜厚は、以下の断面観察により測定される。前述のSEM測定により得られた複数の画像（反射電子像）において、膜厚の計測箇所を、それぞれの間隔が5 μm 以上空くように10箇所を任意に選び出す。なお、選び出す10箇所は、単一の画像だけでなく、異なる観察領域（視野）にて測定した複数の画像にわたって選び出してもよい。画像処理ソフト（Image J）を用いて測定された10箇所の膜厚の平均値を算出し、塗膜の膜厚とする。なお、塗膜の厚みは、表面処理金属板の表面に対して直交する方向における塗膜の長さである。ここでいう表面処理金属板の表面とは、数 μm オーダーの微視的な範囲ではなく、測定対象とする表面処理金属板全体にわたって延在する面（主面）を意味する。

[0085] （塗膜の形成方法）

塗膜の形成方法は、特に限定されず、周知の方法を利用できる。たとえば、バインダー樹脂、ドープ型酸化物粒子、防錆顔料、および必要に応じてそ

の他の添加剤を溶剤に混合して、塗膜形成用の組成物を調製する。溶剤は、水であってもよし、有機溶剤であってもよいが、製造コスト、環境適性の点から、好ましくは水である。つまり、塗膜形成用の組成物は、好ましくは水系組成物である。そして、塗膜形成用の組成物を、金属板の少なくとも片面上に塗布し、乾燥、加熱することで、塗膜を形成することができる。

[0086] [用途]

本実施の形態に係る表面処理金属板（およびこれに塗装を施した塗装金属板）の用途は、特に限定されない。たとえば、本実施の形態に係る表面処理金属板および塗装金属板は、自動車部材（自動車車体、足回り部材など）、機械部材（筐体など）、家電部材（筐体など）、建材（屋根、壁など）などに広く利用されうる。

[0087] [効果]

本実施の形態に係る表面処理金属板では、塗膜中に導電性を有するドーブ型酸化物粒子を配合し、かつ塗膜中に配合する防錆顔料の平均粒径（A）に対するドーブ型酸化物粒子の平均粒径（B）の比の値（ B/A ）を0.75～4.00とし、かつ塗膜の厚みを小さくしている。このため、本実施の形態に係る表面処理金属板では、塗膜の導電性が向上している。よって、本実施の形態に係る表面処理金属板は、抵抗溶接だけでなく電着塗装にも好適である。一方、このように塗膜の厚みを小さくすると耐食性が低下しやすいが、本実施の形態に係る表面処理金属板では、塗膜中に配合する防錆顔料の量を多くしている。これにより、本実施の形態に係る表面処理金属板は、塗膜の導電性を確保しつつ、十分な耐食性も維持している。

[0088] また、本実施の形態に係る表面処理金属板では、塗膜中の導電性粒子としてドーブ型酸化物粒子を使用する。すなわち、本実施の形態に係る表面処理金属板では、導電性粒子として高価な非酸化物セラミック粒子を使用しなくてよい。したがって、本実施の形態に係る表面処理金属板は、従来の非酸化物セラミック粒子を含む表面処理金属板に比べて低コストで製造されうる。

[0089] <自動車部材>

次に、本発明の一実施の形態に係る自動車部材について説明する。

[0090] 本実施の形態に係る自動車部材は、塗装金属板を含む自動車部材であって、上記塗装金属板は、上記実施の形態に係る表面処理金属板と、上記表面処理金属板の塗膜の表面上に配置された化成処理層と、上記化成処理層の表面上に配置された電着塗装膜と、を有する。自動車部材は、例えば自動車車体の部材や足回りの部材などである。

[0091] [塗装金属板]

図5は、本発明の一実施の形態に係る塗装金属板の断面を示す模式図（自動車部材の部分拡大断面図）である。図5に示される例では、塗装金属板200は、金属板110と、金属板110の表面上に配置された塗膜120と、塗膜120の表面上に配置された化成処理層210と、化成処理層210の表面上に配置された電着塗装膜220と、を有している。この例では、化成処理層210は、塗膜120の表面に析出した多数の酸塩化物の結晶212により構成される不連続な層である。

[0092] 表面処理金属板は、用途に応じて所定の形状に成形されていてもよい。また、複数の表面処理金属板が、溶接や接着などによって接合されていてもよい。本実施の形態に係る表面処理金属板は、塗膜の導電性に優れているため、溶接による割れなどの欠陥が生じにくく、かつ電着塗装で塗装膜を形成されうる。

[0093] (化成処理層)

化成処理層は、塗膜の表面上に位置し、塗膜表面に対し化成処理を行うことにより形成される層である。化成処理層は、表面処理鋼板の表面を隙間なく被覆する連続層であってもよいが、表面処理鋼板の表面を断続的に被覆する不連続層であってもよい。このような化成処理層としては、例えばリン酸塩層などの酸塩化物層が代表的に挙げられる。このような酸塩化物層を形成するための化成処理液は、酸性（例えばpH2～3）を示し、ドーブ型酸化物粒子は、酸性の化成処理液に溶解する性質を有している。このため、本実施の形態に係る表面処理鋼板を酸性の化成処理液を用いて化成処理をした場

合、塗膜表層のドーブ型酸化物粒子が溶解するとともに、その付近のpHが上昇することによりドーブ型酸化物粒子が溶解した箇所に化成処理液の成分（例えばリン酸塩などの酸塩化物）が析出および成長する。その結果、化成処理液の成分は、塗膜表層の内部から表面に突出するように楔状に成長していくと考えられる。図5に示されるように、この状態の化成処理層210（酸塩化物の結晶212により構成される不連続層）の表面上に電着塗装による電着塗装膜220を形成すると、酸塩化物の化学的性質による高い密着性に加え、楔状に成長した酸塩化物の結晶212のアンカー効果により塗膜と電着塗装膜220との間の密着性がさらに高まる。

[0094] リン酸塩の例には、結晶性のリン酸塩および非晶性のリン酸塩が含まれる。楔状のリン酸塩を化成処理層中に存在させる観点からは、結晶性のリン酸塩が好ましい。結晶性のリン酸塩の例には、リン酸亜鉛（ホパイト： $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ）、リン酸亜鉛鉄（フォスフォフィライト： $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ）、リン酸マンガン（ヒューリオライト： $Mn_5(PO_3(OH))_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ）、リン酸マンガン鉄（ $(Mn_{1-x}Fe_x)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ 、式中、 x は鉄系金属材料が化成処理の際にエッチングされ、その鉄成分が皮膜中に含有されることを表す。 $0 < x < 1$ である。）、リン酸亜鉛カルシウム（ショルツァイト： $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ）が含まれる。また、非晶性のリン酸塩の例には、リン酸鉄、リン酸スズ、リン酸ジルコニウム、リン酸チタニウム、リン酸ハフニウムが含まれる。

[0095] また、化成処理層は、リン酸塩以外の成分により構成されていてもよい。たとえば、化成処理層は、鉄、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、インジウム、スズ、ビスマス、バナジウム、ニッケル、セリウム、モリブデンおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種と、硝酸イオン、硫酸イオン、フッ素イオン、錯フッ素イオンまたは炭酸イオンとの塩を含んでいてもよい。このような塩の例には、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、硫化鉄、

フッ化ジルコニウム、フッ化チタニウム、フッ化ハフニウム、フッ化インジウムが含まれる。

[0096] 化成処理層の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.03\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である。なお、化成処理層が結晶性の塩を含む場合、化成処理層は結晶による凹凸を有しているため、厚さを論じることは適切ではない。一方で、化成処理層の結晶径に着目することができる。結晶性リン酸塩の結晶径は、好ましくは $0.10\sim 5\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.30\sim 4\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.50\sim 3\mu\text{m}$ である。

[0097] (電着塗装膜)

電着塗装膜は、表面処理金属板上に化成処理層を介して配置されている。電着塗装膜は、電着塗装によって形成された膜である。塗装膜は、一層であってもよいし、複層（例えば、下塗り層、中塗り層、および上塗り層からなる塗装膜）であってもよい。なお、本実施の形態に係る塗装金属板は、電着塗装以外にも粉体塗装や溶剤塗装など他の塗装処理によっても塗装されうる。

[0098] [自動車部材の製造方法]

本実施の形態に係る自動車部材は、例えば、表面処理金属板の塗膜の表面上に化成処理層を形成する工程（第1の工程）と、前記化成処理層の表面上に電着塗装膜を形成する工程（第2の工程）と、により製造されうる。

[0099] まず、第1の工程に先立ち、上記の表面処理金属板を用意する。表面処理金属板は、所定の形状に成形されていてもよい。表面処理金属板の成形は、例えば、裁断やプレス成形などの周知の成形技術を用いて行うことができる。また、複数の表面処理金属板または制経済が、溶接（例えば、スポット溶接など）などによって接合されていてもよい。また、表面処理金属板は、脱脂や表面調整などの公知の前処理が行われてもよい。

[0100] 第1の工程では、表面処理金属板に対して化成処理を行い、塗膜の表面上に化成処理層を形成する。化成処理に用いる化成処理液および処理条件は、

形成する化成処理層の状態、組成に応じて適宜選択可能である。

[0101] たとえば、化成処理層が結晶性のリン酸塩を含む場合、化成処理液としては、リン酸イオンをアニオンとして含有しかつ亜鉛、カルシウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも１種をカチオンとして含有する酸性水溶液を用いることができる。反応率を高める目的で、酸性水溶液には、ニッケルやコバルトなどの遷移金属イオン；硝酸や亜硝酸などの酸化剤；フッ素イオンや錯フッ素イオンなどのエッチング成分がさらに添加されていることが好ましい。上記したアニオンおよびカチオンの種類および含有量を適当に組み合わせたリン酸塩処理用酸性水溶液としては、市販されているものをそのまま使用することができる。市販されているリン酸塩処理用酸性水溶液の例には、日本パーカライジング株式会社製の「パルボンド８６０」、「パルボンドＬ３０２０」、「パルフォスＭ１Ａ」、「パルフォスＭ５」、「パルボンド８８０」、「パルボンドＳＸ３５」、「パルボンドＬ４７」、「フェリコート７」が含まれる。なお、上記の化成処理液のｐＨは、特に限定されないが、好ましくは１．０～５．０であり、より好ましくは２．０～４．０である。

[0102] 上記の化成処理液の化成処理中における温度は、特に限定されず、好ましくは３０℃～１２０℃、より好ましくは３５℃～１１０℃、さらに好ましくは４０℃～１００℃である。化成処理の時間は、特に限定されず、形成される化成処理層の目的とする付着量に応じて適宜選択することができる。

[0103] また、化成処理層が非晶性のリン酸塩を含む場合、化成処理液としては、例えばリン酸イオンをアニオンとして含有し、かつ鉄、スズ、ジルコニウム、チタニウムおよびハフニウムから選ばれる少なくとも１種をカチオンとして含有する酸性水溶液を用いることができる。反応率を高める目的で、酸性水溶液には、ニッケルやコバルトなどの遷移金属イオン；硝酸や亜硝酸などの酸化剤；フッ素イオンや錯フッ素イオンなどのエッチング成分がさらに添加されていることが好ましい。上記したアニオンおよびカチオンの種類および含有量を適当に組み合わせたリン酸塩処理用酸性水溶液としては、市販されているものをそのまま使用することができる。市販されているリン酸塩処

理用酸性水溶液の例には、日本パーカライジング株式会社製の「パルフォス 1077」、「パルフォス525T」、「パルフォスK5100」が含まれる。なお、上記の化成処理液のpHは、特に限定されないが、好ましくは1.0～5.0であり、より好ましくは2.0～4.0である。

[0104] また、他の化成処理層を形成するための化成処理液としては、硝酸イオン、硫酸イオン、フッ素イオン、錯フッ素イオンおよび炭酸イオンから選ばれる少なくとも1種をアニオンとして含有し、かつ鉄、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、インジウム、スズ、ビスマス、バナジウム、ニッケル、セリウム、モリブデンおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種をカチオンとして含有する酸性水溶液を用いることができる。このような酸性水溶液は、上記したアニオンおよびカチオンに対応する化合物の種類や含有量を適宜組み合わせて調製することもできるし、また、市販されているものをそのまま使用することもできる。なお、上記の化成処理液のpHは、特に限定されないが、好ましくは1.0～5.0であり、より好ましくは2.0～4.0である。

[0105] 非晶性のリン酸塩を含む化成処理層または他の化成処理層を形成する場合における、化成処理液の化成処理中における温度は、特に限定されず、好ましくは10℃～100℃、より好ましくは15℃～80℃、さらに好ましくは20℃～60℃である。化成処理の時間は、特に限定されず、形成される化成処理層の目的とする付着量に応じて適宜選択することができる。

[0106] 第2の工程では、化成処理を施した表面処理金属板に電着塗装を施す。電着塗装の条件は特に制限されないが、例えば、カチオン型電着塗料を電圧160Vで電着塗装し、焼付温度170℃で20分間焼付硬化させることにより、表面処理金属板の塗膜上に電着塗装膜を形成することができる。電着塗装を複数回行うことにより複数層の電着塗装膜を形成してもよい。

[0107] これらの工程より、本実施の形態に係る自動車部材を製造することができる。

[0108] [効果]

本実施の形態に係る自動車部材は、表面処理金属板が導電性を有する塗膜を有しているため、電着塗装によって塗装膜が適切に形成されることにより、塗膜と電着塗装膜との間の密着性に優れている。また、本実施の形態に係る表面処理金属板は、抵抗溶接にも好適であるため、表面処理金属板または塗装金属板が溶接されている場合であっても、溶接による割れ等の欠陥が防止されている。

[0109] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

実施例

[0110] [表面処理金属板の製造]

1. 金属板の準備

以下の2種類の亜鉛系めっき鋼板を準備し、水系アルカリ脱脂剤（FC-301、日本パーカライジング株式会社）の2.5質量%、40℃水溶液に2分間浸漬して表面を脱脂した後、水洗、乾燥して塗装基材とした。

・GA：合金化溶融亜鉛めっき鋼板（Zn-10質量%Fe）（板厚0.8mm、めっき付着量45g/m²）

・GI：溶融亜鉛めっき鋼板（板厚0.8mm、めっき付着量60g/m²）

[0111] 2. 水系組成物の調製

表1～4に示される組成の塗膜を形成するため、表1～4と同様の固形分濃度となるように各成分を混合して塗膜形成用の水系組成物を調製した。

[0112] 表1～4において、各成分の固形分濃度は、水系組成物全体の固形分（不揮発分）に対する各成分の固形分（不揮発分）の比率（単位：体積%）として記載した。

[0113] 表1～4中の各成分（記号）の詳細は、以下の通りである。

[0114] (A) バインダー樹脂

・E：エポキシ樹脂エマルジョン（アデカレジ（登録商標）EM-0718、株式会社ADEKA）

- ・ U : ウレタン樹脂エマルション (スーパーフレックス (登録商標) E-2000、第一工業製薬株式会社)

- ・ P : ポリエステル樹脂エマルション (バイロナール (登録商標) MD-2000、東洋紡株式会社)

[0115] (B) ドープ型酸化物粒子

- ・ Zn1 : Al をドープされた酸化亜鉛 (ZnO) 粒子 (23-K、ハクスイテック株式会社)

- ・ Zn2 : Ga をドープされた酸化亜鉛 (ZnO) 粒子 (Pazet GK-40、ハクスイテック株式会社)

- ・ Sn1 : P をドープされた酸化スズ (SnO) 粒子 (SP-2、三菱マテリアル電子化成株式会社)

- ・ Sn2 : Sb をドープされた酸化スズ (SnO) 粒子 (SN-100P、石原産業株式会社)

- ・ In : Sn をドープされた酸化インジウム (In_2O_3) 粒子 (E-ITO、三菱マテリアル電子化成株式会社)

- ・ Ti : Sb をドープされた酸化スズ (SnO_2) で被覆された酸化チタン (TiO_2) 粒子 (EC-210、チタン工業)

[0116] (C) 防錆顔料

- ・ PAM : Mg 含有トリポリリン酸二水素アルミニウム (K-WHITE G105、テイカ株式会社)

- ・ PA : トリポリリン酸二水素アルミニウム (K-WHITE K105、テイカ株式会社)

- ・ Si : 二酸化ケイ素 (非晶質シリカ) (スノーテックス (登録商標) ZL、日産化学株式会社)

- ・ V : 五酸化バナジウム (関東化学株式会社)

[0117] なお、上記各種のドープ型酸化物粒子は、樹脂を添加した水に分散し、ボールミルで粉碎したものを使用した。ドープ型酸化物粒子の平均粒径は、粉碎時間を制御して調整した。塗膜中のドープ型酸化物粒子の平均粒径は、こ

の後説明するように表面処理金属板を製造した後に以下の手順により測定した。表面処理金属板の厚み方向の断面を鏡面研磨し、塗膜の断面を走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、「JSM-7100F」、加速電圧：15 kV）で5000倍で撮影した（視野：24 μm × 18 μm ）。得られた反射電子像において、相対的に粒径が大きい10個のドープ型酸化物粒子を選び出した。各粒子について、画像処理ソフト（Image J Ver. 1.54h）を用いて測定された長辺の長さおよび短辺の長さの平均値を算出して、当該粒子の粒径とした。10個の粒子の粒径の相加平均値を算出し、平均粒径を求めた。同様の測定を10枚の反射電子像において実施し、各反射電子像の相加平均値を、ドープ型酸化物粒子の平均粒径とした。また、塗膜中の防錆顔料の平均粒径も、同様の手順で測定した。

[0118] また、この後説明するように表面処理金属板を製造した後に、以下の手順により塗膜中のドープ型酸化物粒子および防錆顔料の含有量（体積%）を算出したところ、表1～表4に示されるドープ型酸化物粒子および防錆顔料の濃度（体積%）と実質的に同じ値であった。上述のドープ型酸化物粒子の平均粒径の測定方法と同様にして得られた反射電子像について、画像処理ソフト（Image J）を用いて、塗膜が占める面積、ドープ型酸化物粒子が占める面積、および防錆顔料が占める面積を測定した。塗膜における各成分の体積の割合は、塗膜を断面観察した場合の各成分の面積の割合におおよそ相当することから、測定されたドープ型酸化物粒子の面積の割合および防錆顔料の面積の割合を、それぞれドープ型酸化物粒子の体積の割合および防錆顔料の体積の割合とした。同様の測定を、10枚の反射電子像において実施し、その相加平均値を、ドープ型酸化物粒子の含有量（体積%）防錆顔料の含有量（体積%）とした。

[0119] 3. 表面処理金属板の製造

表1～4の構成となるように、水系組成物を金属板上にバーコータで塗布し、最高到達温度140℃で8秒間保持されるような条件でオーブンを用いて乾燥することにより、塗膜を形成した。塗膜の膜厚は、表1～4に示され

る数値になるように水系組成物の希釈およびバーコータの番手により調整した。塗膜の膜厚は、以下の手順により測定した。前述のSEM測定により得られた複数の画像（反射電子像）において、膜厚の計測箇所を、それぞれの間隔が $5\mu\text{m}$ 以上空くように10箇所を選び出した。画像処理ソフト（Image J）を用いて測定された10箇所の膜厚の平均値を算出し、塗膜の膜厚とした。

[0120] [評価試験]

1. 電着塗装膜の外観および密着性の評価

各表面処理金属板に対して、カチオン型電着塗料（日本ペイント株式会社）を電圧160Vのスロープ通電で電着塗装し、170℃で20分間焼き付けた。電着塗装後の塗装膜の膜厚の平均は、いずれのサンプルも $10.0\mu\text{m}$ であった。

[0121] 電着塗装を実施した後、電着塗装膜の外観を目視観察し、以下の基準により評価した。評価結果が「C」である場合は、電着塗装に不適切であると判断した。

A：均一な電着塗装膜が形成された。

B：不均一な電着塗装膜が形成された。

C：電着塗装膜が形成されなかった。

なお、電着塗装膜の外観（表面）を目視観察した際に、色調、光沢などが他の部分と異なる部分が視認できた場合に「B：不均一な電着塗装膜が形成された」と判断した。そのような色調、光沢などが他の部分と異なる部分が視認できなかった場合には「A：均一な電着塗装膜が形成された」と判断した。また、電着塗装膜が形成されなかった場合には、下地である金属板の表面が視認される。金属板の表面は、金属光沢やスパンクル模様などにより金属板として判別することができる。

[0122] 次いで、電着塗装膜に対して80時間の塩水噴霧を行った後、JIS K 5600-5-6（2018年）に準拠してクロスカット法による付着性試験を行った。その後、各表面処理金属板において試験面積に対する電着塗装

膜の剥離が生じた箇所の面積の割合（塗装膜の剥離率（％））を計測した。塗装膜の剥離率から、電着塗装膜の密着性を以下の基準により評価した。評価結果が「C」である場合は、電着塗装に不適切であると判断した。

- A：剥離率が5％未満であった。
- B：剥離率が5％以上15％未満であった。
- C：剥離率が15％以上であった。

[0123] 2. 耐食性の評価

電着塗装をしていない各表面処理金属板について、JASOM 609に準拠した腐食サイクルを90サイクル実施した。その後、各表面処理金属板において赤錆の発生状況を計測し、赤錆の面積率（％）を算出した。赤錆の面積率から、表面処理金属板の耐食性を以下の基準により評価した。評価結果が「C」である場合は、耐食性が不十分であると判断した。

- AA：赤錆が発生しなかった。
- A：赤錆の面積率が0％超10％未満であった。
- B：赤錆の面積率が10％以上20％未満であった。
- C：赤錆の面積率が20％以上であった。

[0124] 以下、実施例の詳細を表1～4に一覧にして示す。なお、表1～4の「備考」の欄が空欄のサンプルは、実施例に該当する。

[0125]

[表1]

No.	金属板	塗膜		ドーブ型酸化物粒子			防錆顔料						粒径の比の値	電着塗装膜		耐食性	備考
		樹脂	膜厚 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)	顔料 1			顔料 2							
							種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)		導電性粒子 /防錆顔料 (μm/μm)	外観		
1	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
2	GI	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
3	GA	U	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
4	GA	P	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
5	GA	E	0.5	Zn1	15	0.5	PAM	40	0.5	—	—	—	1.00	A	A	B	
6	GA	E	1.0	Zn1	15	1.0	PAM	40	1.0	—	—	—	1.00	A	A	B	
7	GA	E	4.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	B	A	
8	GA	E	5.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	B	A	
9	GA	E	2.0	Zn2	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
10	GA	E	2.0	Sn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
11	GA	E	2.0	Sn2	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
12	GA	E	2.0	In	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
13	GA	E	2.0	Ti	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	

[表2]

No.	金属板	塗膜		ドーブ型酸化物粒子			防錆顔料						粒径の比の値	電着塗装膜		耐食性	備考
		樹脂	膜厚 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)	顔料 1			顔料 2				外観	密着性		
							種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)					
14	GA	E	2.0	Zn1	5	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	B	A	
15	GA	E	2.0	Zn1	10	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
16	GA	E	2.0	Zn1	20	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
17	GA	E	2.0	Zn1	15	0.5	PAM	40	0.5	—	—	—	1.00	A	A	A	
18	GA	E	2.0	Zn1	15	1.0	PAM	40	1.0	—	—	—	1.00	A	A	A	
19	GA	E	4.0	Zn1	15	4.0	PAM	40	2.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
20	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PA	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
21	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	Si	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
22	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	V	40	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
23	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	20	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
24	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	30	1.0	—	—	—	2.00	A	A	A	
25	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	50	1.0	—	—	—	2.00	A	B	A	
26	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	20	1.0	Si	20	1.0	2.00	A	A	AA	

[0127]

[表3]

No.	金属板	塗膜		ドーブ型酸化物粒子			防錆顔料						粒徑の比の値		電着塗装膜		耐食性	備考
		樹脂	膜厚 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒徑 (μm)	顔料 1			顔料 2			酸化物粒子 /防錆顔料 (μm/μm)	外觀	密着性			
							種類	濃度 (vol%)	平均 粒徑 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒徑 (μm)						
27	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	20	1.0	V	20	1.0	A	2.00	A	A	AA	
28	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PA	20	1.0	Si	20	1.0	A	2.00	A	A	AA	
29	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PA	20	1.0	V	20	1.0	A	2.00	A	A	AA	
30	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	Si	20	1.0	V	20	1.0	A	2.00	A	A	AA	
31	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	10	1.0	Si	10	1.0	A	2.00	A	A	AA	
32	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	10	1.0	Si	20	1.0	A	2.00	A	A	AA	
33	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	10	1.0	Si	40	1.0	A	2.00	A	A	AA	
34	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	20	1.0	Si	10	1.0	A	2.00	A	A	AA	
35	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	Si	10	1.0	A	2.00	A	A	AA	
36	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	20	1.0	V	10	1.0	A	2.00	A	A	AA	
37	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	V	10	1.0	A	2.00	A	A	AA	
38	GA	E	4.0	Zn1	15	1.5	PAM	40	2.0	—	—	—	B	0.75	B	B	A	
39	GA	E	4.0	Zn1	15	4.0	PAM	40	4.0	—	—	—	A	1.00	A	A	A	

[表4]

No.	金属板	塗膜		ドーブ型酸化物粒子			防錆顔料						粒径の比の値	電着塗装膜		耐食性	備考
		樹脂	膜厚 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)	顔料 1			顔料 2				外観	密着性		
							種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)	種類	濃度 (vol%)	平均 粒径 (μm)					
40	GA	E	4.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	0.5	—	—	—	—	A	A	B	
41	GA	E	4.0	Zn1	15	4.0	PAM	40	1.0	—	—	—	—	A	A	B	
42	GA	E	5.0	Zn1	15	5.0	PAM	40	4.0	—	—	—	—	A	A	B	
43	GA	E	5.0	Zn1	15	4.0	PAM	40	5.0	—	—	—	—	B	B	A	
44	GA	E	1.0	Zn1	15	1.0	PAM	40	0.4	—	—	—	—	A	A	B	
45	GA	E	0.4	Zn1	15	0.4	PAM	40	0.4	—	—	—	—	A	A	C	比較例
46	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	0.4	—	—	—	—	A	A	C	比較例
47	GA	E	6.0	Zn1	15	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	—	C	C	A	比較例
48	GA	E	2.0	Zn1	4	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	—	C	C	A	比較例
49	GA	E	2.0	Zn1	21	2.0	PAM	40	1.0	—	—	—	—	A	A	C	比較例
50	GA	E	5.0	Zn1	15	5.0	PAM	40	1.0	—	—	—	—	A	A	C	比較例
51	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	19	1.0	—	—	—	—	A	A	C	比較例
52	GA	E	2.0	Zn1	15	2.0	PAM	51	1.0	—	—	—	—	B	C	A	比較例
53	GA	E	5.0	Zn1	15	3.0	PAM	40	5.0	—	—	—	—	B	C	A	比較例

[0129] 上記結果から、実施例に対応する表面処理金属板のサンプルNo. 1～44は、比較例に対応する表面処理金属板のサンプルNo. 45～53に比べて、電着塗装膜の外観および密着性、ならびに耐食性に優れていることがわかる。また、サンプルNo. 1～44の表面処理金属板については、抵抗溶

接も適切に行うことができた。

[0130] 本出願は、2023年4月18日出願の特願2023-67823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

[0131] 本発明に係る表面処理金属板および塗装金属板は、例えば自動車部材などの様々な用途において有用である。

符号の説明

[0132] 100 表面処理金属板
110 金属板
112 めっき層
120 塗膜
122 バインダー樹脂
124 ドープ型酸化物粒子
126 防錆顔料
200 塗装金属板
210 化成処理層
212 酸塩化物の結晶
220 電着塗装膜

請求の範囲

- [請求項1] 金属板と、
前記金属板の表面上に配置された、厚みが0.5～5.0 μm の塗膜と、
を有し、
前記塗膜は、バインダー樹脂、ドーブ型酸化物粒子、および防錆顔料を含み、
前記ドーブ型酸化物粒子の含有量は、前記塗膜に対して5～20体積％であり、
前記防錆顔料の含有量は、前記塗膜に対して20～50体積％であり、
前記防錆顔料の平均粒径（A）に対する前記ドーブ型酸化物粒子の平均粒径（B）の比の値（B/A）は、0.75～4.00である、
表面処理金属板。
- [請求項2] 前記ドーブ型酸化物粒子の平均粒径は、1.0～4.0 μm である、請求項1に記載の表面処理金属板。
- [請求項3] 前記ドーブ型酸化物粒子は、Al、GaまたはInをドーブされた酸化亜鉛粒子、P、SbまたはAsをドーブされた酸化スズ粒子、SnまたはGeをドーブされた酸化インジウム粒子、Al、GaまたはInをドーブされた酸化亜鉛で被覆された酸化チタン粒子、P、SbまたはAsをドーブされた酸化スズで被覆された酸化チタン粒子、およびSnまたはGeをドーブされた酸化インジウムで被覆された酸化チタン粒子からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の表面処理金属板。
- [請求項4] 前記防錆顔料の平均粒径は、0.5～4.0 μm である、請求項1に記載の表面処理金属板。
- [請求項5] 前記防錆顔料は、リン酸塩化合物、ケイ酸塩化合物、非晶質シリカ、およびバナジン酸塩化合物からなる群から選択される少なくとも1

種を含む、請求項 1 に記載の表面処理金属板。

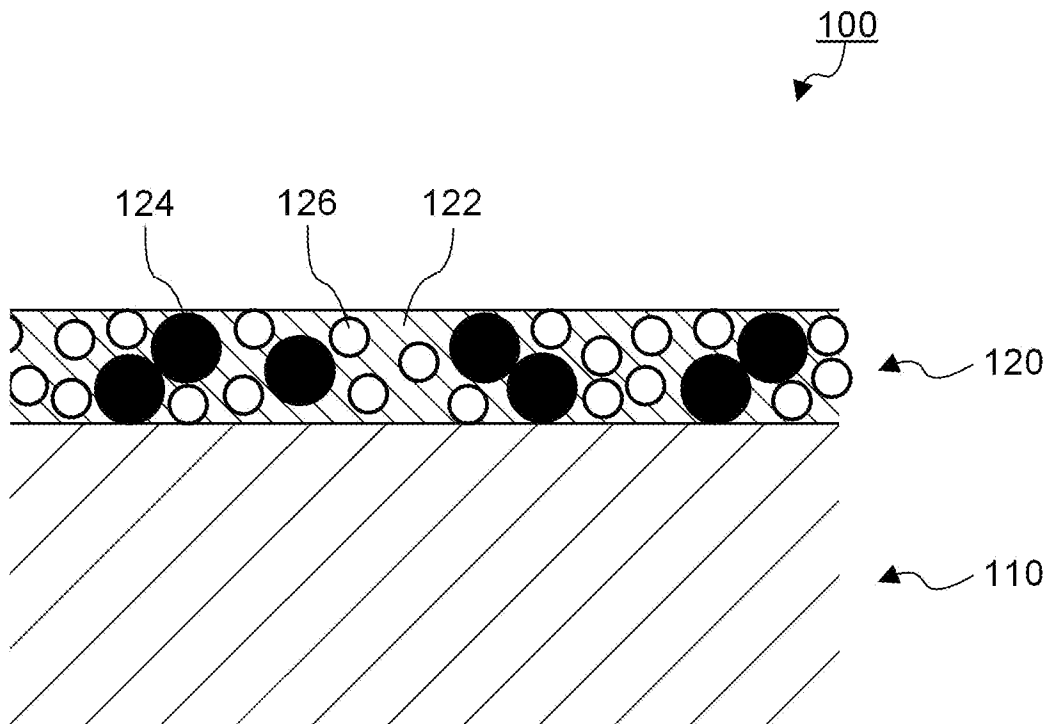
[請求項6] 前記バインダー樹脂は、水溶性または水分散性の水系樹脂である、請求項 1 に記載の表面処理金属板。

[請求項7] 前記バインダー樹脂は、エポキシ樹脂である、請求項 6 に記載の表面処理金属板。

[請求項8] 前記塗膜は、非酸化物セラミック粒子、鉄合金粒子、およびステンレス鋼粒子のいずれも含まない、請求項 1 に記載の表面処理金属板。

[請求項9] 塗装金属板を含む自動車部材であって、
前記塗装金属板は、
請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の表面処理金属板と、
前記塗膜の表面上に配置された化成処理層と、
前記化成処理層の表面上に配置された電着塗装膜と、
を有する、
自動車部材。

[図1]



[図2]

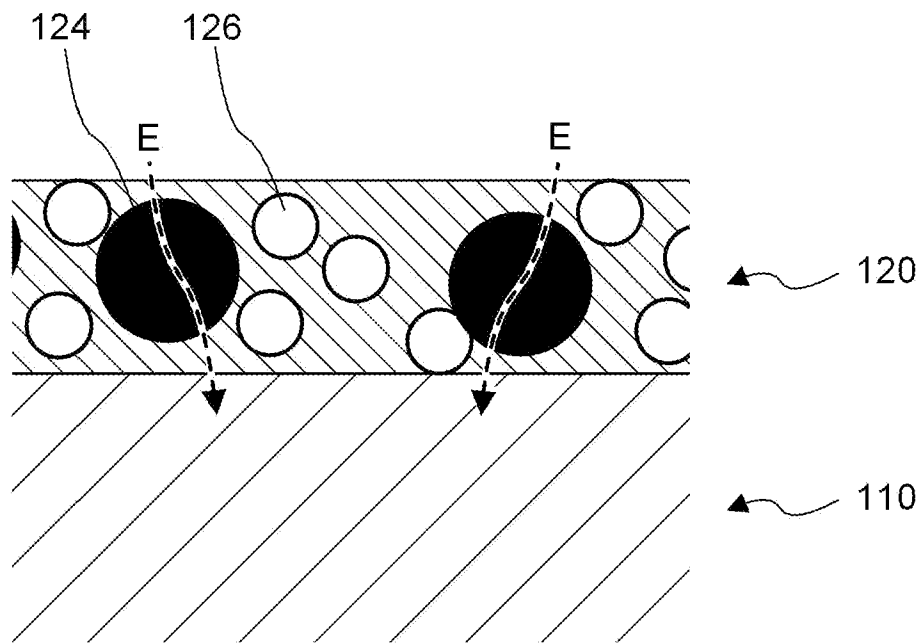


図2A

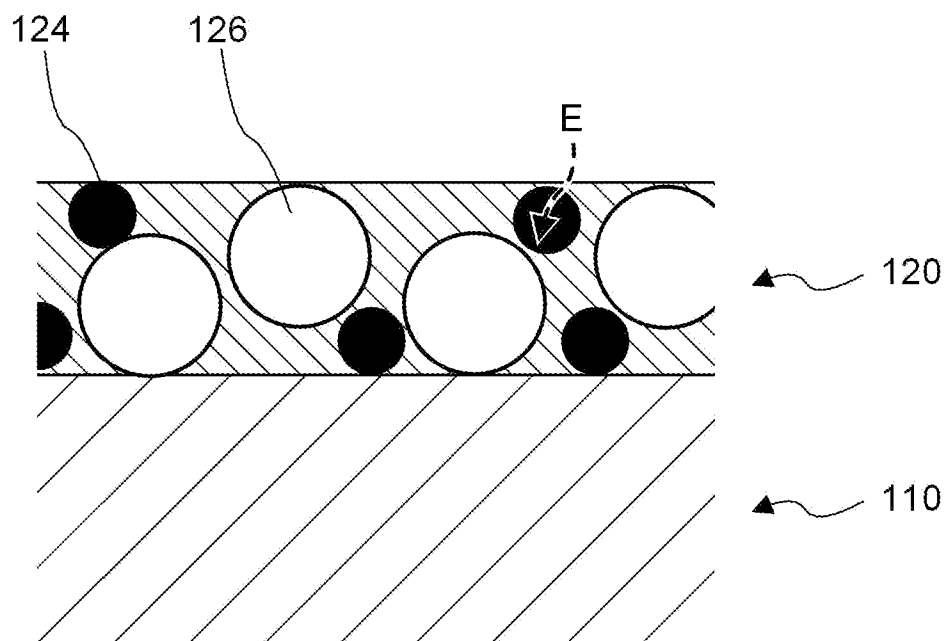
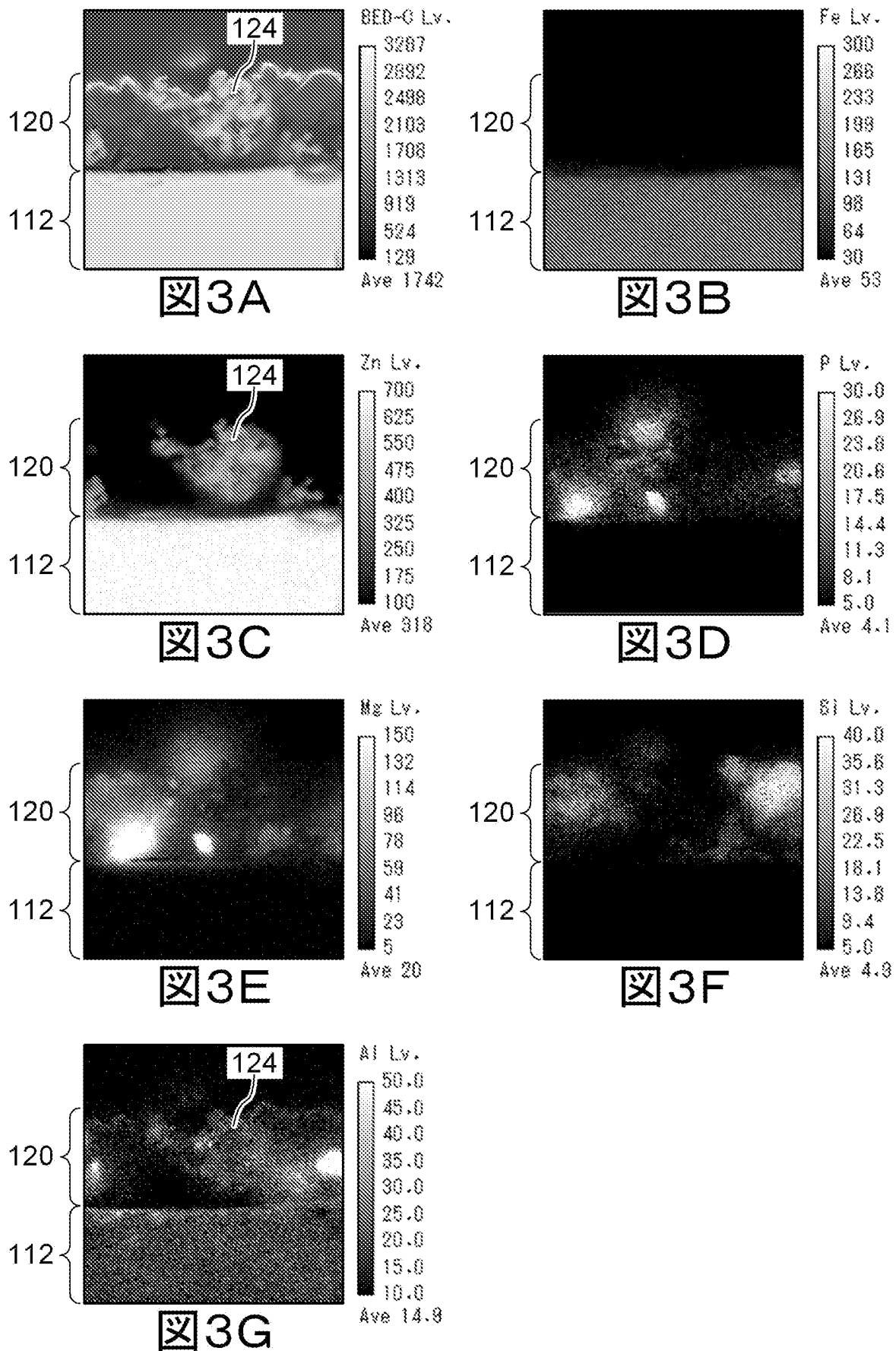


図2B

[図3]



[図4]

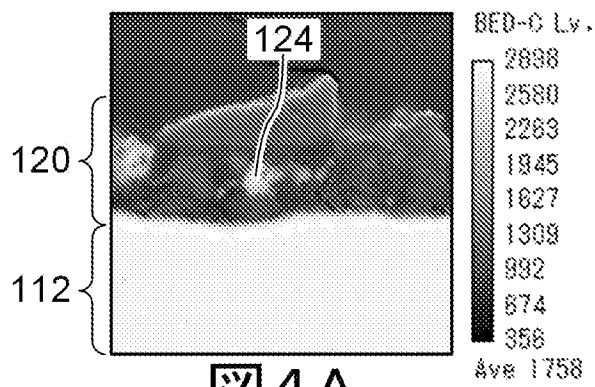


図4A

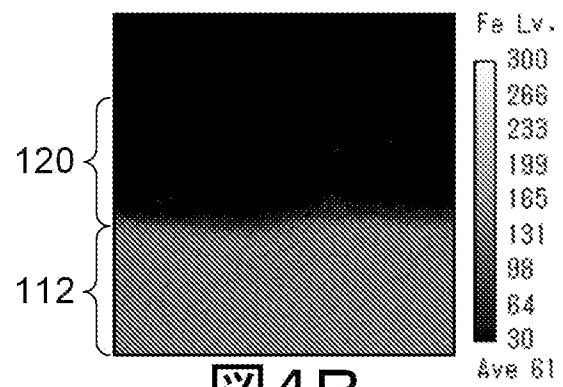


図4B

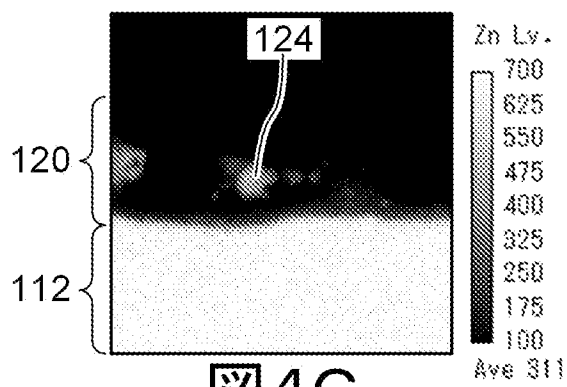


図4C

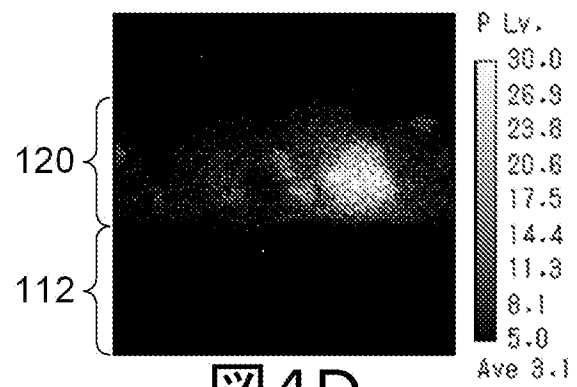


図4D

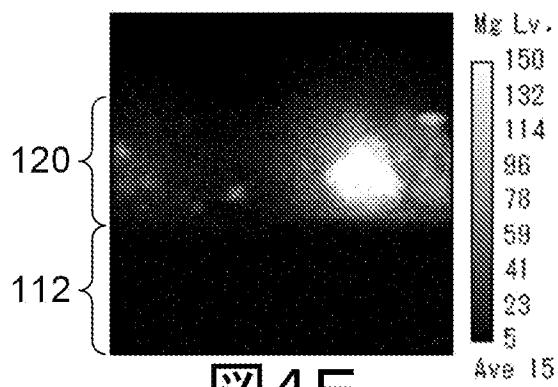


図4E

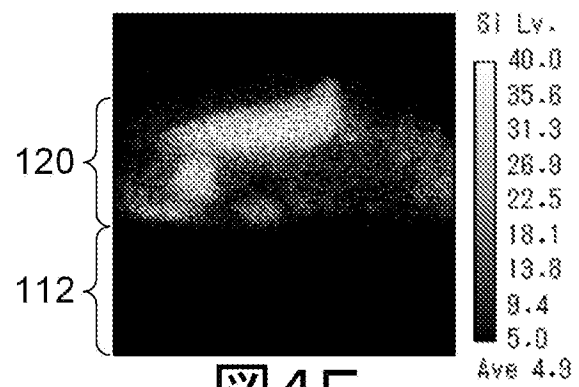


図4F

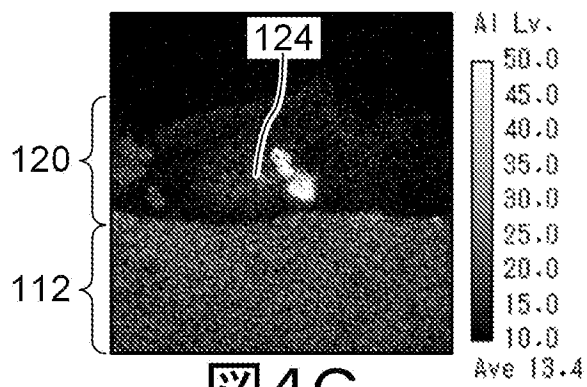
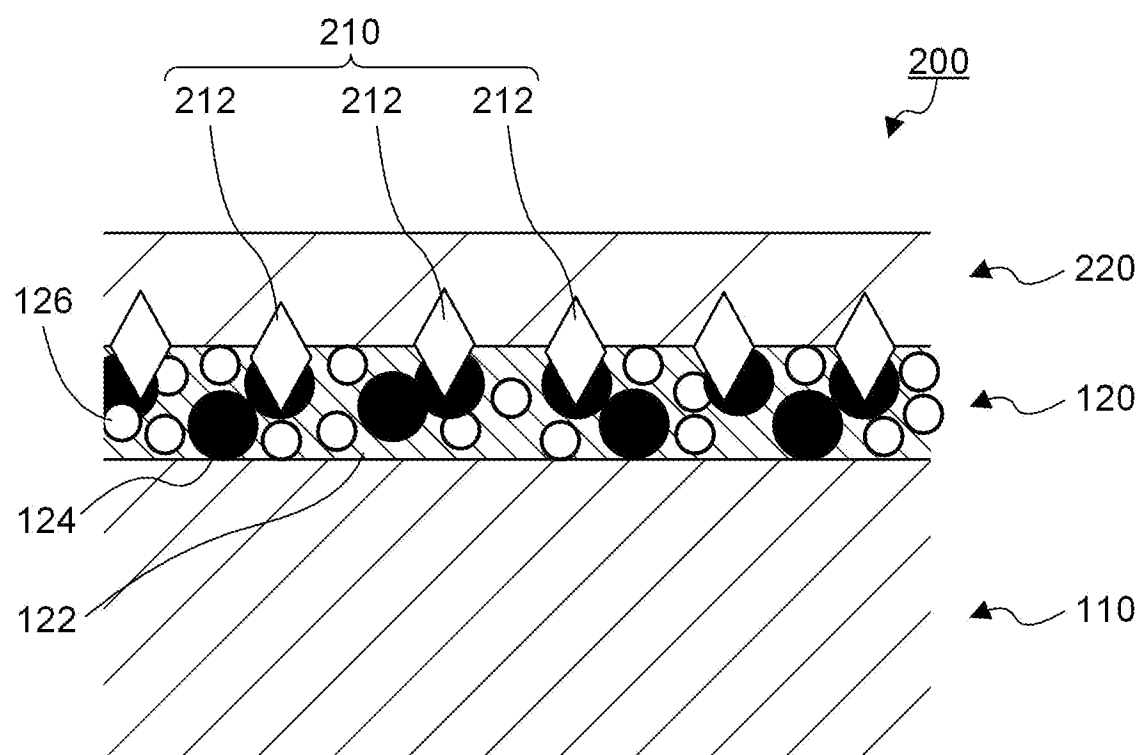


図4G

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/015309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C 26/00 (2006.01)i; B32B 15/08 (2006.01)i; B32B 27/20 (2006.01)i FI: C23C26/00 A; B32B15/08 G; B32B27/20 A 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) C23C26/00; B32B15/08; B32B27/20 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2023-30644 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 08 March 2023 (2023-03-08) paragraphs [0002], [0042]-[0046], [0059]-[0062], table 1	1-8
Y	paragraphs [0002], [0042]-[0046], [0059]-[0062], table 1	9
Y	JP 2016-194137 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 17 November 2016 (2016-11-17) paragraph [0036]	9
Y	JP 60-159177 A (KOBE STEEL, LTD.) 20 August 1985 (1985-08-20) p. 1, lower right column, line 17 to p. 2, upper left column, line 7	9
A	JP 2008-508097 A (CHEMETALL GMBH) 21 March 2008 (2008-03-21) entire text	1-9
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 19 June 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/015309

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2023-30644	A	08 March 2023	(Family: none)	
JP	2016-194137	A	17 November 2016	(Family: none)	
JP	60-159177	A	20 August 1985	(Family: none)	
JP	2008-508097	A	21 March 2008	US 2008/0171211 A1	
				entire text	
				WO 2006/015756 A1	
				CA 2575885 A	
				BR P10513088 A	
				MX 2007001361 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C23C 26/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i
FI: C23C26/00 A; B32B15/08 G; B32B27/20 A

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（IPC））
C23C26/00; B32B15/08; B32B27/20

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 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2023-30644 A（日本製鉄株式会社）08.03.2023（2023 - 03 - 08） 段落0002, 0042-0046, 0059-0062, 表1	1-8
Y	段落0002, 0042-0046, 0059-0062, 表1	9
Y	JP 2016-194137 A（新日鐵住金株式会社）17.11.2016（2016 - 11 - 17） 段落0036	9
Y	JP 60-159177 A（株式会社神戸製鋼所）20.08.1985（1985 - 08 - 20） 第1ページ右下欄17行-第2ページ左上欄7行	9
A	JP 2008-508097 A（ヒエメタル ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツン グ）21.03.2008（2008 - 03 - 21） 全文	1-9

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
19.06.2024

国際調査報告の発送日
30.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
関口 貴夫 4E 6110
電話番号 03-3581-1101 内線 3423

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/015309

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2023-30644	A	08.03.2023	(ファミリーなし)			
JP	2016-194137	A	17.11.2016	(ファミリーなし)			
JP	60-159177	A	20.08.1985	(ファミリーなし)			
JP	2008-508097	A	21.03.2008	US	2008/0171211	A1	
				全文			
				WO	2006/015756	A1	
				CA	2575885	A	
				BR	PI0513088	A	
				MX	2007001361	A	