

(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5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/075792 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C09D 161/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081314
- (22) 国際出願日: 2013年11月20日(20.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL 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: 植田 浩平(UEDA, Kohei); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 森下 敦司(MORISHITA, Atsushi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 木全 芳夫(KIMATA, Yoshio); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 東新 邦彦(TOSHIN, Kunihiko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: ZINC-PLATED STEEL PLATE WITH EXCELLENT BLACKENING RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a zinc-plated steel plate in which corrosion resistance and blackening resistance can coexist, and a manufacturing method therefor. This zinc-plated steel plate comprises a steel plate, a Zn-Al-Mg-Si alloy-plating layer formed on the surface of the steel plate, and an Al-containing coating formed on the plating layer, and is characterized in that: the Al in the Al-containing coating is separated from the plating layer by the presence of an insulating substance; and when observing the Al-containing coating from the direction that is perpendicular to the surface thereof, the Al coverage, which is defined as the ratio of the area of the portion of the plating layer concealed by the Al in said coating to the total area of the observation field, is 75-100%. In one embodiment, this zinc-plated steel plate is obtained by applying a coating, which comprises scale-like Al particles and an insulating substance in a solvent and in which the viscosities at shear rates of 1 s^{-1} and 10000 s^{-1} measured with a rotating viscometer at 25°C have been adjusted to 150-1500 mPa·s and 50-150 mPa·s, respectively, on the plating layer of the steel plate, and heating the steel plate in an induction heating furnace at a heating rate of $5\text{--}70^{\circ}\text{C/s}$ to a peak metal temperature of $180\text{--}230^{\circ}\text{C}$.

(57) 要約: 本発明は、耐食性と耐黒変性とを両立できる亜鉛めっき鋼板とその製造方法に関する。本発明の亜鉛めっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の表面に形成されたZn-Al-Mg-Si合金めっき層と、前記めっき層上に形成された、Alを含む皮膜とを含み、前記Alを含む皮膜中のAlは絶縁物質の存在によって前記めっき層と隔てられていること、かつ、前記Alを含む皮膜をその表面に垂直な方向から観測して、前記めっき層の当該皮膜中のAlにより隠蔽されている部分の面積の観測視野の全面積に対する比として定義されるAlによる被覆率が75~100%であることを特徴とする。本発明の亜鉛めっき鋼板は、一つの実施形態においては、溶剤中に鱗片状のAl粒子と絶縁物質を含有し、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 1 s^{-1} 及び 10000 s^{-1} での粘度をそれぞれ $150\sim1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 及び $50\sim150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ に調整した塗料をめっき層上に塗布した鋼板を、加熱速度 $5\sim70^{\circ}\text{C/s}$ で $180\sim230^{\circ}\text{C}$ の到達板温まで誘導加熱炉で加熱して得られる。

WO 2015/075792 A1

明 細 書

発明の名称：

耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板に関するものであり、家電用、建材用、土木用、機械用、自動車用、家具用、容器用などに適用できる亜鉛めっき鋼板に関する。また、その製造方法にも関する。

背景技術

[0002] 家電用、建材用、自動車用などに、耐食性に優れためっき鋼板として亜鉛めっき鋼板が広く使用されている。また、亜鉛めっき鋼板の耐食性を更に高めた技術として特許文献1に記載されるZn-AI-Mg-Siめっき鋼板が知られている。

[0003] 一方、これらの亜鉛めっき鋼板は亜鉛の腐食による白錆が発生しやすく、これを抑制するためにクロメート処理などの化成処理を施すことは公知の技術である。クロメート処理を施した亜鉛めっき鋼板は、白錆は発生しにくくなるが、その一方で、大気雰囲気中で長期間暴露されるとめっき表面が灰黒色に変色する問題がある。以下、この変色現象を黒変と称する場合がある。特に亜鉛めっき中にAIやMgを添加したZn-AI系合金めっき鋼板やZn-AI-Mg系合金めっき鋼板で顕著に黒変が発生する。

[0004] 亜鉛めっき鋼板の耐黒変性を向上する技術として特許文献2～6に記載の技術が開示されている。特許文献2には、亜鉛めっき鋼板を、NiイオンまたはCoイオンが混合された溶液で処理する技術が開示されている。特許文献3には、硝酸イオンを含有した特定組成のクロメート処理液によって亜鉛めっき鋼板を処理する技術が開示されている。特許文献4には、Mo換算で1～100g/lのモリブデン酸素酸イオン、P/Mo換算質量比として0.2～2のリン酸イオン、Co/Mo換算質量比として0.03～0.3のコバルトイオン及び1～300g/lのオキシカルボン酸を含む水性処理液

を亜鉛めっき鋼板にMo換算付着量10～120mg/m²で塗布する技術が開示されている。更にまた、特許文献5には、亜鉛めっき層上にリン酸亜鉛処理層を有し、さらに亜鉛めっき層とリン酸塩処理層との中間に0.1～500mg/m²のNi付着部を介在させためっき層構造の技術が開示されている。特許文献6には、熔融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板の表面にリン酸塩皮膜を形成し、かつリン酸皮膜の上に特定の水系フッ素含有樹脂を架橋した化成処理皮膜を形成することで、熔融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板の耐黒変性を向上させることができることが開示されている。

[0005] 後述のように、本発明では鱗片状のAl粒子を含有する塗膜を利用する。特許文献7には、アルミニウム顔料を含む塗膜によりメタリック調外観を付与したプレコート金属板において、アルミニウム顔料と下地金属板との接触による顔料の黒変を防ぐためにアルミニウム顔料の表面を被覆することが開示されている。

[0006] 一方、耐黒変性に関係するものではないが、特許文献8には、鋼板などに意匠性に優れためっき調外観を有する塗装を施すのに使用される、薄膜鱗片状アルミニウムを含有する塗料組成物が記載されている。特許文献9には、塗膜中にアルミニウム粒子を分散させた塗装鋼板において、強アルカリ性環境下において塗膜からアルミニウムが溶出するのを抑制することにより塗膜の変色などの意匠性低下を防ぐ技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3179446号公報

特許文献2：特開昭59-177381号公報

特許文献3：特開平10-18048号公報

特許文献4：特開2001-158972号公報

特許文献5：特開2006-225737号公報

特許文献6：特開2012-077322号公報

特許文献7：国際公開第2013/065354号パンフレット

特許文献8：特開2000-136329号公報

特許文献9：特開2011-194872号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、近年では耐食性に優れる亜鉛めっき鋼板としてZn-Al-Mg系合金めっき鋼板が開発されているが、亜鉛めっきにAlとMgが添加されたこれらの鋼板では、他方で黒変という大きな課題を抱えている。特に耐食性に優れるZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板は、長期耐食性に優れ白錆も発生しにくいので、建材構造物や家電製品などにおいて、外板など外から見える部位に適用したいとのニーズが高まってきている。特に近年では建築構造物や家電製品のデザイン志向が高まり、Zn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板の黒変抑制のニーズがより一層高まってきている。

[0009] 特許文献2～6に記載の技術により、Zn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板を含めたZn-Al-Mg系合金めっき鋼板の耐黒変性をある程度向上することができる。しかし、これらの技術は鋼板メーカーで亜鉛めっき鋼板を製造してから建材加工メーカーや家電メーカー、自動車メーカーなどのユーザーにおいて使用されるまでの間に倉庫で保管されたり輸送されたりする期間における亜鉛めっき鋼板の黒変抑制技術に過ぎない。そのため、これらの耐黒変技術を適用しても、亜鉛めっき鋼板が建材構造物や家電製品、自動車部品などに組み込まれ、これらの製品や部品を実際に使用されて長期間経過すると黒変が発生してしまう問題があった。

[0010] 一方、特許文献7に記載の技術は、プレコート鋼板において塗膜中に含まれるアルミニウム顔料の黒変を防ぐものであり、大気雰囲気中に長期間さらされたプレコート鋼板の下地亜鉛めっき表面の黒変を防ぐものではない。

[0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、耐食性と長期間にわたる耐黒変性とを両立可能なZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、 $Zn-AI-Mg-Si$ 合金めっき鋼板の表面のめっき層上に、アルミニウム（ Al ）を含む皮膜を、この皮膜中の Al がめっき層と接触しないように設け、かつ、 Al を含む皮膜をその表面に垂直な方向から観測して、皮膜中の Al により隠蔽されているめっき層の部分の面積の観測視野の全面積に対する比として定義される Al による被覆率が75～100%であるようにすることによって、耐食性と長期間の耐黒変性が確保されることを知見した。

[0013] 本願発明は、かかる知見を基に完成されたものであって、本発明がその要旨とするところは、以下の通りである。

[1] 鋼板と、

前記鋼板の表面に形成された $Zn-AI-Mg-Si$ 合金めっき層と、

前記めっき層上に形成された、 Al を含む皮膜と、

を含み、

前記 Al を含む皮膜中の Al は絶縁物質の存在によって前記めっき層と隔てられていること、

かつ、前記 Al を含む皮膜をその表面に垂直な方向から観測して、前記めっき層の当該皮膜中の Al により隠蔽されている部分の面積の観測視野の全面積に対する比として定義される Al による被覆率が75～100%であること、

を特徴とする耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[2] 前記 Al を含む皮膜が鱗片状の Al 粒子を含む絶縁物質で構成されており、当該 Al 粒子は、前記 Al を含む皮膜と前記めっき層との界面から少なくとも0.5 μm の範囲内に存在しないことを特徴とする、[1]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[3] 前記 Al 粒子の平均粒径が5～30 μm 、アスペクト比が20以上であることを特徴とする、[2]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[4] 前記 Al を含む皮膜が、前記めっき層側から順に、絶縁物質で形成

された中間層とA I 金属層の少なくとも2層で構成されていることを特徴とする、[1]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[5] 前記A I 金属層が鱗片状A I 粒子の集合体からなることを特徴とする、[4]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[6] 前記絶縁物質が樹脂であることを特徴とする、[1]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[7] 前記樹脂がメラミン化合物で架橋されたポリエステル樹脂であることを特徴とする、[6]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[8] 前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度 T_g が $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が $15000\sim 25000$ であることを特徴とする、[7]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[9] 前記A I を含む皮膜の厚みが $2\sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする、[1]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[10] 前記A I を含む皮膜の上にクリアー樹脂皮膜を有することを特徴とする、[1]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[11] 前記クリアー樹脂皮膜の厚みが $0.2\sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とする、[10]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[12] 前記亜鉛めっき層が $0.01\sim 60$ 質量%のA I、 $0.001\sim 10$ 質量%のMg及び $0.001\sim 2$ 質量%のSiを含むことを特徴とする、[1]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

[13] [2]に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法であって、溶剤中に鱗片状のA I 粒子と絶縁物質を含有し、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 1 s^{-1} の条件での粘度が $150\sim 1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、かつ、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 10000 s^{-1} での粘度が $50\sim 150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である塗料を鋼板の表面の亜鉛めっき層上に塗布し、次いで前記鋼板を加熱速度 $5\sim 70^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ の到達板温まで誘導加熱炉で加熱して、前記A I を含む皮膜を形

成することを特徴とする、耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔14〕鱗片状Al粒子を水系エマルジョン型ポリエステル樹脂固形分100質量部と架橋剤としてのメラミン化合物固形分10～30質量部とともに溶媒中で混合することにより、前記塗料を調製することを特徴とする、〔13〕に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔15〕前記塗料の粘度を粘度調整剤を用いて調整することを特徴とする、〔13〕に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔16〕前記粘度調整剤として、前記水系エマルジョン型ポリエステル樹脂分散液100質量部に対し0.2～10質量部のウレタン変性ポリエーテルを主成分とする界面活性剤を用いることを特徴とする、〔15〕に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔17〕前記Al粒子として、平均粒径が5～30 μ m、アスペクト比が20以上のAl粒子を用いることを特徴とする、〔13〕に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔18〕〔4〕に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法であって、

(a) 鋼板の表面の亜鉛めっき層の上に絶縁物質の中間層を形成し、次いでその上にめっき法によりAl金属層を形成するか、あるいは、

(b) 鋼板の表面の亜鉛めっき層の上に絶縁物質の中間層を形成するための液状材料を塗布し、この液状材料の上に鱗片状Al粒子を吹きかけ、その後前記液状材料を固化させて、絶縁物質の中間層とその上のAl金属層とを形成する、

ことを特徴とする耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔19〕前記めっき法が真空蒸着めっき法であることを特徴とする、〔18〕に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、Zn-Al-Mg-Si系亜鉛めっき鋼板が本来具備す

る優れた耐食性に加えて、長期間の耐黒変性を兼ね備えた新しい $Zn-Al-Mg-Si$ 系亜鉛めっき鋼板を提供できる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明の亜鉛めっき鋼板は、鋼板と、鋼板の表面に形成された $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層と、 $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層上に形成された Al を含む皮膜と、を具備して構成されている。

[0016] 鋼板としては、特に限定されず、熱延鋼板、冷延鋼板などの一般的な鋼板を使用できる。鋼種も、特に限定されず、例えば Al キルド鋼、 Ti 、 Nb などを添加した極低炭素鋼、及びこれらに P 、 Si 、 Mn などの元素を添加した高張力鋼などを使用することが可能である。

[0017] $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層は、鋼板の表面に形成されためっき層である。このめっき層は、質量%で、 Al を $0.01 \sim 60$ 質量%、 Mg を $0.001 \sim 10$ 質量%、 Si を $0.001 \sim 2$ 質量%含み、残部が Zn 及び不可避不純物からなるめっき層である。

[0018] $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層の Al の含有量が 0.01% 未満では Al を添加したことによるめっき鋼板の耐食性向上効果が発揮されず、 60% 超では耐食性を向上させる効果が飽和してしまう。好ましい Al 含有量は $1 \sim 60$ 質量%であり、より好ましくは $5 \sim 60$ 質量%である。

[0019] $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層の Mg の含有量が 0.001% 未満では Mg を添加したことによるめっき鋼板の耐食性向上効果が発揮されず、 10% 超ではめっき浴中に Mg がとけきれずに酸化物として浮遊し（一般にドロスと呼ばれる）、このめっき浴で亜鉛めっきするとめっき表層に酸化物が付着して外観不良をおこしたり、めっきされない部分（一般的に不めっきと呼ばれる）が発生する恐れがある。好ましい Mg 含有量は $1 \sim 5$ 質量%であり、より好ましくは $1 \sim 4$ 質量%である。

[0020] $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層の Si 含有量が 0.001% 未満では耐食性向上効果が発揮されにくい。また、 Si 含有量が 0.001% 未満

であると、ZnやMgやAlを含む酸化物（一般にドロスと呼ばれる）が発生し易くなる。一方、2%超ではめっき浴中にSiがとけきれずに酸化物として浮遊し（一般にドロスと呼ばれる）、このめっき浴で亜鉛めっきするとめっき表層に酸化物が付着して外観不良をおこしたり、めっきされない部分（一般的に不めっきと呼ばれる）が発生する恐れがある。場合により、ドロスは、Si含有量が1%程度でも僅かに発生することがある。好ましいSi含有量は0.01～1質量%であり、より好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0021] Zn-Al-Mg-Si合金めっき層の鋼板片面の付着量は、耐食性の観点から10g/m²以上が望ましく、加工性の観点から350g/m²以下が望ましい。

[0022] 耐黒変性と耐食性に優れた本発明の亜鉛めっき鋼板は、Zn-Al-Mg-Si合金めっき層の上にAlを含む皮膜を備えている。この皮膜が耐黒変性の向上にとって重要である。

[0023] AlとMgを添加したZn-Al-Mg-Si合金めっき層を有するめっき鋼板では、黒変が生じやすいことが知られている。黒変の主な原因は、めっき層表面の酸化である。Zn-Al-Mg-Si合金めっき層を、樹脂などの成膜材料を主体とした皮膜で覆っただけでは、空気中の酸素の透過を防ぐのに十分でなく、黒変の防止に有効ではない。本発明では、めっき層を覆う皮膜中にAlを存在させることにより、黒変を効果的に防ぐことができる。Alは大気雰囲気中で表層に安定なAl酸化物を形成するため、非常に安定した金属である。そのため、Zn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板の表面にAl含有皮膜を設けることで、長期間にわたってZn-Al-Mg-Si合金めっき層が変色しにくくなる。また、酸素が皮膜を透過する経路を皮膜中のAlが遮断することも、めっき層の黒変防止に大きく寄与する。

[0024] 酸素の透過経路を遮断する観点から、めっき層を覆う皮膜中のAlはめっき層表面をできるだけ隠蔽することが重要である。そのため、本発明では、Alを含む皮膜をその表面に垂直な方向から観測して、めっき層の当該皮膜

中のAlにより隠蔽されている部分の面積の観測視野の全面積に対する比として定義されるAlによる被覆率が75～100%であることを必要としている。被覆率は高いほど好ましく、従って例えば85%以上、あるいは95%以上がより好適である。

[0025] Alの表層酸化物はZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板のめっき層に含まれるZnより貴な物質であるため、これらが接触した状態では異種金属接触腐食を起こしやすい。そこで本発明では、皮膜中のAlとめっき層表面との接触を防ぐために、皮膜中のAlとめっき層とが絶縁物質で隔てられることも必要としている。皮膜中のAlとめっき層との間隔は、0.5 μm 以上であればよく、1.0 μm 以上であればより好適である。間隔が0.5 μm 未満では絶縁効果が得られない。間隔が3 μm を超えると、絶縁効果が飽和するだけでなく、そのような間隔を形成すること自体が難しくなる。0.5～1.5 μm 程度の間隔が最も好適である。

[0026] めっき層を覆う皮膜中のAlとしては、鱗片状のAl粒子を用いることができる。鱗片状Al粒子は、それを分散させた塗料をめっき層上に塗布することでAlを含む皮膜を簡単に形成できるので好都合である。鱗片状Al粒子としては、平均粒子径5～30 μm 、アスペクト比（平均粒子径/厚み比）20以上のものを用いることができる。平均粒子径が5 μm 未満では、Alによる被覆率が75%未満になりやすく、めっき層の隠蔽効果が弱くなる。30 μm 超では、Al粒子が大きすぎるため塗装後にAl粒子の一部が塗膜の外に出てしまうため、凹凸外観となり外観不良になる恐れがある。アスペクト比が20未満では、Alによる被覆率が75%未満になりやすい。アスペクト比の上限は特に規定しないが、300未満が好適である。アスペクト比が300超のAl粒子は製造が難しく入手がすることが困難である。

[0027] 平均粒子径は、任意のアルミ粒子の1つについて長径と短径を測定してその和の平均を1つのAl粒子の平均粒径、つまり、[1つのAl粒子の平均粒径] = [(長径+短径)] / 2とし、任意の100個のAl粒子について測定した平均を平均粒子径とする。一つ一つのAl粒子の平均粒径は光学顕

微鏡や電子顕微鏡で拡大して測定することができる。また、用いるAⅠ粒子をレーザー回折法の原理によるレーザー回折式粒度分布測定装置や篩などを用いて累積重量分布を求めて、これより平均粒径を求めることもできる。累積重量分布に基づき、その累積重量50%粒子径（一般に平均粒径D50と呼ばれる）を算出して求めても良い。本発明では、顕微鏡で測定した100個の平均粒径、もしくは、累積重量50%粒子径のいずれかを平均粒径として用いることができる。

[0028] また、アスペクト比を求めるために必要なAⅠ粒子の平均厚みは、任意のAⅠ粒子の任意断面を光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡で観察して厚み（一般に、上述の長径と短径の測定平面に垂直方向の寸法）を測定し、任意の100個のAⅠ粒子の平均厚みを本願発明で定義するAⅠ粒子平均厚みとすることができる。

[0029] こうして、アスペクト比は、 $[\text{アスペクト比}] = [\text{前記で測定したAⅠ粒子の平均粒子径}] / [\text{前記で測定したAⅠ粒子の平均厚み}]$ で定義される。

[0030] めっき層上のAⅠ含有皮膜は、例えば鱗片状AⅠ粒子を含む塗料により形成することができ、こうして形成した皮膜において、AⅠ粒子は下のめっき層に平行又はほぼ平行な方向に配向し、塗料中の絶縁物質としての成膜成分によって形成された連続相に分散されて、皮膜の上部に集められている。皮膜の下部には連続相のみが存在し、AⅠ粒子はめっき層表面から、上述の間隔を開けて隔離されている。

[0031] AⅠを含む皮膜は、めっき層側から順に、絶縁物質で形成された中間層とAⅠ金属層の少なくとも2層で構成されていてもよい。

[0032] この場合のAⅠ金属層は、めっき層の上に絶縁物質を用いて形成した中間層の上に、鱗片状AⅠ粒子の集合体として形成することができ、あるいはめっき法により連続のAⅠ層として形成してもよい。鱗片状AⅠ粒子の集合体の場合は、上述の鱗片状AⅠ粒子を用いることが可能である。鱗片状AⅠ粒子の集合体は、先に説明した鱗片状AⅠ粒子を含む塗料により形成した皮膜においては粒子が樹脂の連続相中に分散して存在している（隣接粒子間に樹

脂が存在し、粒子濃度の高い皮膜のうちのより上方では粒子どうしの接触の可能性はあるが、粒子濃度の低い下方では粒子どうしの接触が、あったとしてもごくわずかである）のと対照的に、中間層の樹脂を接着剤もしくはバインダーとして利用して形成されており、隣り合う粒子が互いに接触しながら、それらの間隙を充填する樹脂によって固定されている。このことから、本発明ではこのような鱗片状AⅠ粒子の集合体を「AⅠ金属層」に含めることとする。

[0033] AⅠを含む皮膜が絶縁物質の中間層とAⅠ金属層の少なくとも2層で構成される場合、中間層の厚みは0.5 μm 以上、AⅠ金属層の厚みは1.5～9.5 μm でよい。中間層の厚みが0.5 μm 未満では絶縁効果が得られず耐食性が劣る。中間層の厚みは、0.5～3 μm がより好ましく、0.5～1.5 μm が更に好ましい。3 μm を超えると、絶縁効果が飽和するため、これ以上塗布する必要がない。AⅠ金属層の厚みが1.5 μm 未満では下層のめっき層の隠蔽に不十分であり、9.5 μm を超えると加工性が劣る恐れがある。AⅠ金属層の厚みは、2.5～9.5 μm が好ましく、3.5～9.5 μm がより好ましい。

[0034] AⅠを含む皮膜におけるAⅠ材料は、純AⅠもしくはAⅠを主成分とするAⅠ合金からなるものでよい。AⅠ合金としては、一般に公知のAⅠ合金を用いることができる。

[0035] AⅠを含む皮膜における絶縁物質としては、樹脂が好適である。絶縁物質は、耐黒変性向上のために、皮膜中のAⅠとめっき層との異種金属接触によるめっき層の腐食を防ぐ役割を担うものであり、10 Ω 以上の絶縁抵抗を有するものが好適である。

[0036] AⅠを含む皮膜が鱗片状AⅠ粒子を分散させた樹脂で形成されている場合には、それはメラミン化合物で架橋されたポリエステル樹脂であるのが好ましい。このポリエステル樹脂は、-20～70℃のガラス転移温度 T_g と、15000～25000の数平均分子量を有するものが好ましい。ガラス転移温度 T_g が-20℃未満では、AⅠを含む皮膜層の加工部密着性が低下す

る恐れがある。70℃超では、Alを含む皮膜層の加工性が低下して加工時に皮膜層に亀裂が入る恐れがある。より好ましいT_gは0～50℃である。ガラス転移温度T_gは、皮膜樹脂をDSCと呼ばれる示差走査熱量計やTMAと呼ばれる熱機械分析装置で測定することができる。ポリエステル樹脂の数平均分子量が15000未満の場合には、皮膜の加工性が低下して加工時に皮膜に亀裂が入る恐れがある。25000超では、塗液にしたときに粘度が高すぎるため塗布時に一般にリビングと呼ばれるスジ状の塗装欠陥が発生したり、Al粒子が均一分散しにくく被覆率が低下する等の不良が発生する恐れがある。数平均分子量は、GPCと呼ばれるゲル浸透クロマトグラフィー法など一般に公知の方法で測定することができる。

[0037] Alを含む皮膜が中間層とその上のAl金属層の少なくとも2層で構成されている場合の中間層の樹脂としては、特に限定されず、一般に公知ものを使用できる。例えば、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などを用いることができる。ただし、亜鉛めっき鋼板は成形加工して使用されるケースが多いため、加工性に優れたポリエステル樹脂やウレタン樹脂がより好適である。エポキシ樹脂も金属との密着性に優れるため好適である。これら樹脂を溶剤に溶解したり、エマルジョン化して水や溶剤に分散させた塗液を塗布して中間層を形成すると製造時の作業性が向上し、より効率的である。また、これら樹脂にメラミンやイソシアネートなどの硬化剤を添加して熱硬化型にすると、Al金属層やZn-Al-Mg-Si合金めっき層との密着性が高まり、より好適である。Alを含む皮膜層と同じ樹脂であるとAlを含む皮膜層との密着性などが優れるため、より好適である。

[0038] Alを含む皮膜が中間層とその上のAl金属層で構成されている場合には、これらとは別の層が存在することも可能である。例えば、Al金属層をめっき法で形成する場合には、中間層とAl金属層との間に中間層へのめっきの付着増進に有効な層を設けることが可能である。

[0039] Alを含む皮膜を構成する樹脂中には、必要に応じて顔料や骨材、防錆剤

等の添加剤を添加することもできる。顔料や骨材を入れることで皮膜の強度が高まるとともに、Al及びZn-Al-Mg-Si合金めっき層との密着性が高まるため、より好適である。また、防錆剤を添加するとZn-Al-Mg-Si合金めっき層の耐食性が向上するため、より好適である。添加剤の添加量は、本発明の皮膜にとって不利にならないよう、適宜決定すればよい。

[0040] Alを含む皮膜の膜厚は、2～10 μ mの範囲内であるのが好ましい。2 μ mに満たない場合、めっき層を隠蔽しきれずに被覆率が75%未満となる恐れがある。10 μ mを超えると、加工性が劣る恐れがある。膜厚は断面を光学顕微鏡が電子顕微鏡で観察して測定することができる。

[0041] 既に説明したように、Alを含む皮膜のうちのめっき層に接する側には、樹脂の連続相中に分散したAl粒子の存在しない部分（樹脂だけの部分）、あるいはAl金属層から独立して樹脂により構成された中間層が位置している。そしてそれらの厚みは、先に説明したとおりである。

[0042] 本発明の亜鉛めっき鋼板においては、Alを含む皮膜上にクリアー樹脂皮膜を設けることも可能である。クリアー樹脂皮膜は、特にAlを含む皮膜がAl金属層を有する場合に、その耐指紋性を向上させることができる。クリアー樹脂皮膜は、Alを含む皮膜表面の凹凸を埋めてめっき鋼板表面を平滑にする効果も有する。

[0043] クリヤー樹脂の種類は特に限定するものではなく、一般に公知の樹脂、例えばポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などを用いることができる。ただし、亜鉛めっき鋼板は成形加工して使用されるケースが多いため、加工性に優れたポリエステル樹脂やウレタン樹脂がより好適である。エポキシ樹脂も金属（ここでは、Alを含む皮膜の表面に露出しているAl）との密着性に優れるため好適である。クリアー樹脂にメラミンやイソシアネートなどの硬化剤を添加して熱硬化型にすると、皮膜の硬度が向上して耐傷付き性などに優れるため、より好適である。

[0044] クリヤー樹脂中には、必要に応じて防錆剤を添加することもできる。防錆

剤を添加するとA Iを含む皮膜の耐食性が向上するため好適である。更に、顔料や骨材を加えることでクリアー樹脂皮膜の強度が高まり、A Iを含む皮膜との密着性が高まるため、より好適である。

[0045] クリアー樹脂皮膜層の厚みは0.2～20 μm の範囲が好適である。厚みが0.2 μm 未満では耐指紋性に対する効果が小さくなりかねず、厚みが20 μm 超では、溶剤溶解型やエマルジョン分散型の樹脂塗液を用いて塗布、乾燥硬化させたときに一般にボイリングと呼ばれる皮膜欠陥が発生する可能性がある。

[0046] A Iを含む皮膜でA I粒子を用いる場合、製造方法によってはA I粒子が上層のクリアー樹脂皮膜中に若干拡散して分散する場合がある。この場合は、A I粒子が拡散した部分までをA Iを含む皮膜とみなし、その部分までの厚さ（めっき層表面からの距離）を、A Iを含む皮膜の膜厚とすることができる。従って、この場合、クリアー樹脂皮膜の膜厚は、A I粒子の存在しない部分（樹脂だけの部分）の厚さを意味する。

[0047] 本発明において、めっき層、A Iを含む皮膜、絶縁樹脂の中間層、A I金属層及びクリアー樹脂皮膜の厚さや、皮膜中のA Iとめっき層との間隔などは、製造した亜鉛めっき鋼板を樹脂に埋め込み、研磨して露出させた厚さ方向の断面を電子顕微鏡などで観察することによって求めることができる。

[0048] 本発明の亜鉛めっき鋼板においては、Zn-AI-Mg-Si合金めっき層の表面に公知の化成処理を施してもよい。適用可能な化成処理としては、例えば、クロメート処理、リン酸系処理、シリカ系処理、Mo系処理、Co系処理、Ni系処理、Zr系処理などを挙げることができる。A Iを含む皮膜の表面にA I金属層が位置し、更にクリアー樹脂皮膜が設けられている実施形態においては、そのA I金属層に対して上述の化成処理を施すことも可能である。

[0049] 次に、本発明の亜鉛めっき鋼板の製造方法を説明する。

[0050] 本発明の亜鉛めっき鋼板のうち、A Iを含む皮膜が鱗片状のA I粒子を含む絶縁物質で構成され、A Iを含む皮膜と前記めっき層との界面から少なく

とも $0.5 \mu\text{m}$ の範囲内に Al 粒子が存在しない亜鉛めっき鋼板は、溶剤中に鱗片状の Al 粒子と絶縁物質を含有し、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 1 s^{-1} の条件での粘度が $150 \sim 1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、かつ、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 10000 s^{-1} での粘度が $50 \sim 150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である塗料を鋼板の表面の亜鉛めっき層上に塗布し、次いでその鋼板を加熱速度 $5 \sim 70^\circ\text{C}/\text{s}$ で $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の到達板温まで誘導加熱炉で加熱して、前記 Al を含む皮膜を形成することにより製造することができる。

[0051] 発明者らは、絶縁物質である樹脂の溶液に鱗片状 Al 粒子を分散させた溶液（以下では、場合により「塗液」あるいは「塗料」とも称する）を用意し、その粘度を特定の条件に調整すると、基材のめっき鋼板に塗布した塗液の乾燥焼付工程でその粘度が制御されて、形成した皮膜の上層部に鱗片状 Al 粒子が塗液の対流により浮き上がり、 Al 粒子を含まない下層部が発現することを発見した。すなわち、発明者らは、溶剤中に鱗片状の Al 粒子と絶縁物質である樹脂やエマルジョン化した樹脂を含む塗液の 25°C で回転粘度計により測定した粘度を、せん断速度 1 s^{-1} の条件で $150 \sim 1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、かつ、せん断速度 10000 s^{-1} の条件で $50 \sim 150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整した上で、その塗液を亜鉛めっき層上に直接塗布し、加熱速度 $5 \sim 70^\circ\text{C}/\text{s}$ で $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の到達板温まで誘導加熱炉で加熱して皮膜を形成すると、加熱開始後の乾燥焼付工程で Al 粒子が被膜上層部に浮き上がり、その状態で皮膜が最終的に硬化することによって、 Al 粒子が皮膜とめっき層との界面から少なくとも $0.5 \mu\text{m}$ の範囲内に存在せず、それより上層部にのみ存在する特異な構成の皮膜が形成されることを見いだした。

[0052] この場合、絶縁物質の樹脂としては、水系エマルジョン型ポリエステル樹脂を好適に使用することができる。更に、架橋剤としてメラミン化合物を使用し、熱硬化型の樹脂とすることによって、 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$ 合金めっき層との密着性を高めることができる。水系エマルジョン型ポリエステル樹脂としては、例えば東洋紡社製のバイロナル（登録商標）シリーズなど

が使用可能である。架橋剤のメラミン化合物としては、例えばCYTEC社製のCYMEL（商標）シリーズなどを挙げることができる。一般には、水系エマルジョン型ポリエステル樹脂固形分100質量部に対し固形分で10～30質量部のメラミン架橋剤を使用することができる。メラミン架橋剤の使用量は、水系エマルジョン型ポリエステル樹脂固形分100質量部に対し10～20質量部であるのがより好ましい。

[0053] 塗料の調製は、水系エマルジョン型ポリエステル樹脂、メラミン架橋剤、及び鱗片状A1粒子（先に説明したとおりのもの）を水系溶媒、例えば水、アルコールなど、に加えて攪拌することで行うことができる。水系エマルジョン型ポリエステル樹脂とメラミン架橋剤との配合割合は、上述のとおりである。鱗片状A1粒子の配合量は、使用する粒子の特性や、形成する皮膜の膜厚に応じて決定すればよい。特に、膜厚が大きくなるとA1粒子の配合量が相対的に多くなる（皮膜中のA1とめっき層との間隔よりも、A1粒子が存在する部分の厚みが相対的に大きくなる）。その一方、塗料の粘度条件や乾燥焼付け条件に応じて、皮膜中のA1とめっき層との間隔が変動する。従って、塗料への鱗片状A1粒子の配合量はこれらの要件を考慮し、実験により定めるようにすればよい。しかし、通常、こうして調製した塗料では上述の粘度条件を満たすには至らない。塗料の粘度を上述の条件を満たすようにするには、粘度調整剤を利用することができる。

[0054] 塗液などの液体が低せん断速度領域では高粘度で高せん断速度領域では低粘度になる現象は、一般にシェアシンニング効果と呼ばれる。液体にシェアシンニング効果を付与するためには、高濃度の粒状微粒子を添加した液体を濃厚分散系にすることが一般的である。濃厚分散系にすることで、塗液中に添加した微粒子どうしの粒子間距離が短くなり、粒子間の引力が強まりシェアシンニング効果が発現すると言われている。しかしながら、本発明のように比較的比重の高い鱗片状の金属粒子を高濃度で添加しても、粒状微粒子と異なり、粒子間距離は短くなりにくい。また、比重が高いため、粒子間距離をより縮めようと添加量を増やすと、粒子の沈殿が起こりやすく、不適である。

[0055] 特定の添加剤を添加することで、同じ液体の異なるせん断速度領域での粘度をコントロールする手法が知られている。この場合に使用されるのは、一般にレオロジーコントロール剤とも呼ばれている添加剤である。このようなレオロジーコントロール剤を塗液に添加した場合、レオロジーコントロール剤は塗液中の樹脂とわずかに反応し、塗液中にネットワーク相を形成させる。しかしながら、一般的なレオロジーコントロール剤を本発明で用いる塗液に添加したのでは、必要とする上述の塗液粘度条件を満たすことはできない。

[0056] 本発明では、塗液の粘度を上述の条件を満たすようにするのに、特定の粘度調整剤を利用することができる。本発明で利用する粘度調整剤は、一般のレオロジーコントロール剤とは異なり、塗液中の樹脂と反応せず、その分子末端鎖が塗液中の樹脂に吸着のような弱い結合力で結ばれるタイプの物質である。その一例として、ウレタン変性ポリエーテルを主成分とする界面活性剤を挙げることができ、例えばサンノブコ社製の「SNシックナー629N」などを使用することができる。本発明における粘度調整剤の添加量は、塗液に用いる樹脂種や溶剤種などによって異なるため、必要に応じて適宜選定される。より具体的に言えば、本発明では、A Iを含む皮膜をA I粒子が皮膜とめっき層との界面から少なくとも0.5 μm の範囲内に存在しないように形成する必要があり、粘度調整剤の使用量はこの要件を満足するように決定される。一般には、粘度調整剤は水系エマルジョン型ポリエステル樹脂の分散液100質量部に対し0.2～10質量部の量で使用する事ができる。0.2質量部未満では、必要な塗液粘度条件を得にくく、10質量部を超えると、水系エマルジョン型ポリエステル樹脂がゲル化する恐れがある。粘度調整剤の好ましい添加量は水系エマルジョン型ポリエステル樹脂分散液100質量部に対し0.2～1.0質量部である。

[0057] 粘度調整した塗液を亜鉛めっき層上に直接塗布し、加熱速度5～70℃/sで180～230℃の到達板温まで加熱し塗液中の樹脂の硬化を完了させて皮膜を形成することにより、A I粒子が皮膜とめっき層との界面から少な

くとも $0.5\mu\text{m}$ の範囲内に存在せず、それより上層部にのみ存在する皮膜が形成される。加熱は、誘導加熱炉で行う必要がある。その理由は、後述のようにマランゴニ対流によってめっき層上の塗液の上部に浮き上がったAⅠ粒子がめっき層表面まで沈降するのを、誘導加熱により基材めっき鋼板側から加熱することでめっき層側から塗液表面側へと蒸発していく溶媒の流れによって抑制することにより、AⅠ粒子の分布が一方の側（めっき層から遠い側）に集中した構成の皮膜を得るのに好都合であるからである。加熱速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満では、加熱速度が遅いため発生するマランゴニ対流が発生しにくくなる、もしくは対流速度が遅くなるため、AⅠ粒子が浮上しにくく、AⅠ粒子が皮膜とめっき層との界面から $0.5\mu\text{m}$ の範囲内にAⅠ粒子が存在し耐食性が劣る恐れがある。また、加熱速度が $70^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 超では、加熱速度が速すぎるため、溶剤乾燥工程で塗料が沸騰した状態で塗料が硬化してしまい、沸騰による気泡の跡が皮膜に残存する塗装欠陥（一般にボイリングと呼ばれる）が発生する恐れがある。また、加熱速度が速いと加熱時間が短いため、塗膜表層が若干未硬化となりやすく、そうすると塗膜が剥がれる原因となる。到達板温が 180°C 未満であると、皮膜が硬化しきれずに皮膜表面が未乾燥になる恐れがあり、塗膜表層が未硬化（未乾燥）であると塗膜が剥がれる原因となる。到達板温が 230°C 超では、溶剤乾燥工程で塗料が沸騰した状態で塗料が硬化してしまい、沸騰による気泡の跡が皮膜に残存する塗装欠陥（一般にボイリングと呼ばれる）が発生する恐れがある。更に、高温での焼き付けにより塗膜の硬化が進行するため硬くなり、加工によって塗膜に亀裂が入ったり、剥離したりしやすくなる。亜鉛めっき鋼板は加工して使用することが一般的であるため、加工により塗膜に亀裂が入ったり、剥離したりする加工部が腐食の発生源となりやすい。

[0058] 上述の特異な構成の皮膜が形成される詳細な機構は解明されていないが、発明者らは次のように推定している。一般に室温、あるいは室温より多少高い温度（例えば 30°C 、あるいは 40°C 程度）にある基材めっき鋼板のめっき層表面に塗液を塗布し、乾燥焼付けのために加熱を開始すると、間もなく

塗液中において温度の異なる領域が生じマランゴニ対流が発生して塗液が流動し始める。この塗液が流動している初期段階、つまりせん断速度が比較的速度い条件のときには、塗液粘度が低いことによってA I粒子がめっき層上の塗液の上部に浮き上がり、乾燥焼付工程が進行して対流が治まりせん断速度が遅くなった後には、塗液粘度が高くなってA I粒子が沈降しなくなるため、下層部にA I粒子を含まない皮膜が形成される。

[0059] このように、本発明では上述の特定の条件を満たすように粘度調整した塗液を用いることによって、めっき表面に塗布した塗液を加熱して乾燥焼付けする過程において発生するマランゴニ対流によるA I粒子の運動を制御し、それにより加熱の初期の段階でA I粒子を塗液の上層部に集中させるようにしている。この状態を維持しながら更に加熱を続けることで塗液の溶剤が揮散し樹脂が硬化して、A I粒子がめっき層との界面から少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の範囲内に存在しない皮膜が形成される。

[0060] A I粒子がめっき層との界面から少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の範囲内に存在しない本発明の特異な構成の皮膜は、到達板温を $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ とする高い温度領域での加熱処理によってもたらされる。一方、本発明では、そのような皮膜を形成するための塗液として、 25°C での（せん断速度を異にする）測定値により規定した粘度条件を満たすものを用いることを要件としていて、一見奇妙に思われるかもしれない。しかし、発明者らは、この粘度条件を満たす塗料を用い、上述の乾燥焼付条件で形成することによって、実際にA I粒子がめっき層との界面から少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の範囲内に存在しない皮膜が得られることを見いだした（実施例参照）。

[0061] 本発明による、A Iを含む皮膜がめっき層側から順に絶縁物質で形成された中間層とA I金属層の少なくとも2層で構成されている亜鉛めっき鋼板は、

（a）鋼板の表面の亜鉛めっき層上に絶縁物質の中間層を形成し、次いでその上にめっき法によりA I金属層を形成するか、あるいは、

（b）鋼板の表面の亜鉛めっき層上に絶縁物質の中間層を形成するための

液状材料を塗布し、この液状材料の上に鱗片状 A l 粒子を吹きかけ、その後前記液状材料を固化させて、絶縁物質の中間層とその上の A l 金属層とを形成して、

製造することができる。

[0062] 上記 (a) による場合も上記 (b) による場合も、中間層の絶縁物質としては、一般に公知ものを使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などを使用することができる。亜鉛めっき鋼板は成形加工して使用されるケースが多いため、加工性に優れたポリエステル樹脂やウレタン樹脂がより好適である。エポキシ樹脂も金属との密着性に優れるため好適である。これら樹脂を溶剤に溶解したり、エマルジョン化して水や溶剤に分散させた塗液を塗布して中間層を形成すると製造時の作業性が向上し、より効率的である。また、これらの樹脂にメラミンやイソシアネートなどの硬化剤を添加して熱硬化型にすると、A l 金属層や $Zn-A l-Mg-Si$ 合金めっき層との密着性が高まり、より好適である。

[0063] 絶縁樹脂の中間層は、絶縁樹脂をシンナー等の溶剤に溶解したタイプや水分散させたエマルジョンタイプの塗料とし、これを塗装した後に乾燥焼付けするか、または絶縁樹脂を Zn の融点より低い温度で溶融させて $Zn-A l-Mg-Si$ 合金めっき層にコーティングする等により、 $Zn-A l-Mg-Si$ 合金めっき層上に容易に形成することができる。

[0064] 上記 (a) の方法で A l 金属層を形成する場合には、予め形成した絶縁樹脂の中間層の上に、一般に公知のめっき法、例えば、真空蒸着めっき法、電気めっき法、無電解めっき法などを利用して、A l 金属層を形成することができる。中でも、真空蒸着めっき法を利用するのが好適である。溶融亜鉛めっき法は、A l の溶融温度が $Zn-A l-Mg-Si$ 合金めっきの主成分である Zn の溶融温度より高いためめっき層が溶融してしまうので、不適である。

[0065] 上記 (b) の方法で A l 金属層を形成する場合には、亜鉛めっき層上に中

間層を形成するための塗料（（a）の方法について先に説明したのと同様のもの）を塗布し、塗布した塗料上に鱗片状A l 粒子を吹きかけ、次いで加熱により中間層の塗料を固化させて、鱗片状A l 粒子の集合体としてA l 金属層を形成することができる。ここでは、中間層の樹脂を接着剤もしくはバインダーとして利用することで、A l 粒子を絶縁皮膜層の上に固着させることができる。

[0066] 上記（a）、（b）のいずれの方法による場合も、樹脂と架橋剤との配合比、塗料の乾燥焼付のための加熱条件などは、A l 粒子を分散させた塗液により皮膜を形成する方法について説明したものと同様である。

[0067] A l を含む皮膜上にクリアー樹脂皮膜を形成する場合は、先に挙げたような一般的なクリアー樹脂をシンナー等の溶剤に溶解したタイプや水分散させたエマルジョンタイプの塗液を、A l を含む皮膜上に塗布した後に乾燥焼付けしたり、Z n の融点より低い温度でクリアー樹脂を溶融させ、この溶融物をA l を含む皮膜上にコーティングする等の手段により形成することができる。

[0068] 本発明では、A l を含む皮膜及びクリアー樹脂皮膜を形成する際に塗料を塗布する方法は、特に限定されず、鋼板の塗装に用いられる一般的な方法を利用することができる。例えば、ロールコーターあるいはカーテンコーターによる塗布方法を好適に利用することができる。塗料の乾燥焼付けも、鋼板の塗装に用いられる一般的な方法を利用することができる。

実施例

[0069] 次に、実施例により本発明を更に説明することにする。言うまでもなく、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0070] （1．めっき層の形成）

厚さ1 mmの冷延鋼板を、各種金属を添加した450℃のZ n－A l－M g－S iめっき浴に3秒間浸漬して溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を片面90 g／m²に調整することで、鋼板にZ n－A l－M g－S iめっき層を形成した。

[0071] (2. A I 粒子を含む皮膜の形成)

水エマルジョン型高分子ポリエステルとメラミン樹脂の混合溶液に A I 粉末を分散させ、得られた分散液に純水とサンノブコ社製のウレタン変性ポリエーテルを含む添加剤「SNシクナー 629N」を適宜添加することで、30℃でせん断速度 1 S⁻¹のときの粘度（低せん断粘度）とせん断速度 1000 S⁻¹のときの粘度（高せん断粘度）を調整した塗液を作製した。水エマルジョン型高分子ポリエステルには東洋紡績社製のバイロナル（登録商標）MD-1480（数平均分子量 15000、T_g 20℃）、バイロナル（登録商標）MD-1220（数平均分子量 15000、T_g 67℃）、バイロナル（登録商標）MD-1100（数平均分子量 20000、T_g 40℃）、バイロナル（登録商標）MD-1985（数平均分子量 25000、T_g -20℃）、バイロナル（登録商標）MD-1335（数平均分子量 8000、T_g 4℃）、バイロナル（登録商標）MD-1500（数平均分子量 8000、T_g 77℃）を用いた。メラミン樹脂には三井サイテック社製のサイメル（登録商標）303を用いた。A I 粒子には昭和アルミパウダー社製の「Sap 561PS」（平均粒径 16 μm、アスペクト比 20 以上）、昭和アルミパウダー社製の「Sap 2173SW」（平均粒径 6 μm、アスペクト比 20 以上）、昭和アルミパウダー社製の「Sap 720N」（平均粒径 30 μm、アスペクト比 20 以上）、関東化学社の試薬「アルミニウム粉末」をメッシュの異なる篩にて粒子径を揃えて、細かい粒子のみを取り出したもの（平均粒径 20 μm、アスペクト比 20 未満）を用いた。ポリエステル樹脂とメラミン樹脂は、ポリエステル樹脂固形分：メラミン樹脂固形分質量比 = 100 : 20 で配合し、A I 粒子はポリエステル樹脂：A I 粒子質量比 100 : 15 となるように添加した。塗液を鋼板のめっき層上にカーテンコーターで塗布し、50℃/s の加熱速度で所定の到達板温に至るまで誘導加熱炉で加熱して樹脂を硬化後、水冷して、A I を含む皮膜を形成した。その後、皮膜の総膜厚と皮膜中の A I 粒子の存在しない部分（樹脂のみの部分）の厚さ、および A I 被覆率を測定した。膜厚は、垂鉛め

つき鋼板を樹脂に埋め込み、研磨して露出させた任意の垂直断面を走行型電子顕微鏡（SEM）を用いて500倍で観察して測定し、任意の垂直断面5箇所の平均として求めた。Al被覆率は、皮膜の任意の平面をEPMA分析し、Alについて100倍視野で元素マッピングしたときに全視野中のAlが検出された面積比として求めた。これ以降、本方法を「粒子分散法」と称す。

また、粒子分散法においては、必要に応じてAl粒子の添加量やメラミン樹脂の添加量を変化させたサンプルも作成した。

[0072] （3. めっきによるAl金属層を含む皮膜の形成）

東洋紡績社製のシクロヘキサノン／ソルベッソ混合系の有機溶剤溶解型の非晶性ポリエステル樹脂であるバイロン（登録商標）29CSと、東洋紡績社製の水分散高分子ポリエステルであるバイロナール（登録商標）MD-1220とを樹脂塗液としてそれぞれ準備した。バイロン（登録商標）29CSを用いて作製した中間層としての絶縁層を以降「溶剤型」と称し、バイロナール（登録商標）MD-1220を用いて作成した絶縁層を以降「水分散型」と称す。これら樹脂塗液に、硬化剤として、三井サイテック社製メラミン樹脂であるサイメル（登録商標）303を、樹脂固形分の質量比で、ポリエステル樹脂固形分：メラミン樹脂固形分＝100：20となるように添加した。さらに、「溶剤型」の塗液については、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の混合溶液に、三井サイテック社製の酸性触媒であるキャタリストTM600を0.5質量％添加した。「水分散型」の塗液には触媒は添加しなかった。

[0073] 樹脂塗液を先に作製しためっき層上にバーコーターにて塗布し、熱風炉で到達板温200℃となる条件で乾燥、硬化させた後、水冷することで、めっき層上に絶縁層を形成した。

[0074] 次に、絶縁層上に、真空蒸着めっき装置にてAlを蒸着めっきすることで、Al金属層を形成した。これ以降、本方法を「蒸着法」と称する。

[0075] こうして形成しためっきによるAl金属層を含む皮膜について、膜厚と被

覆率を上述のように測定した。

[0076] (4. AⅠ粒子よりなるAⅠ金属層を含む皮膜の形成)

上述のように形成した中間層としての絶縁層上に鱗片状のAⅠ粒子を吹きかけて、AⅠ金属皮膜を形成した。AⅠ粒子よりなるAⅠ金属層は、めっき層上に、上述のように作製した絶縁層用の塗液をバーコーターで塗布したのち、乾燥前の塗膜上にフルイにてAⅠ粒子を均一に振りかけた後に、熱風乾燥炉で所定の到達板温となる条件で塗膜を乾燥、硬化させることで作製した。本実施例では、AⅠ粒子として昭和アルミパウダー社製のアルミニウムペースト「S a p 5 6 1 P S」を乾燥させて粒子にしたもの（平均粒径16 μ m）を用いた。これ以降、本方法を「粒子吹き掛け法」と称す。

[0077] (5. クリヤー樹脂皮膜の形成)

AⅠ金属層上に、めっきによるAⅠ金属層を含む皮膜の形成において説明した中間層としての絶縁層用の塗液として調製した樹脂塗液をバーコーターで塗装し、熱風乾燥炉で到達板温230℃となる条件で乾燥、硬化させた後、水冷することで、クリヤー樹脂皮膜層を形成した。

[0078] 以上のようにして、亜鉛めっき鋼板を製造した。製造した亜鉛めっき鋼板の詳細を表1～4に示す。

[0079]

[表1]

No.	溶融亜鉛めっき層組成 (mass%)			Al を含む皮膜											
	Al	Mg	Si	形成 方法	樹脂種	アクリル系 添加量 (※)質量部に 100質量部に 対する質量部)	Al 粒子の 種類	Al 粒子の 7μm 外 比	塗液の 低せん断 粘度 (mPa・s)	塗液の 高せん断 粘度 (mPa・s)	塗装 焼付時の 加熱速度 (°C/s)	塗装 焼付時の 到達板温 (°C)	膜厚 (μm)	塗膜下層部 Al 存在しない 領域の厚み (μm)	Al 被覆率 (%)
1)-1	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	50	7	210	4	1	85
1)-2	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1500	100	7	210	7	3	85
1)-3	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	160	50	7	210	4	1	85
1)-4	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	160	140	7	210	4	0.5	85
1)-5	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-6	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	2	0.5	75
1)-7	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	10	1.5	95
1)-8	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	20	1.5	95
1)-9	1	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-10	7	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-11	20	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-12	55	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-13	11	0.8	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-14	11	1	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-15	11	5	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-16	11	10	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-17	11	3	0	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-18	11	3	0.02	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-19	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-20	11	3	1	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-21	11	3	2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-22	0.05	0.005	0	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-23	0.1	0.001	0	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-24	0.2	0.001	0	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-25	0	0	0.1	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	4	1.5	85
1)-26	11	0.5	0	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	80	40	7	210	2	0	75
1)-27	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	210	1	0.8	60
1)-28	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	5	210	4	0.7	85
1)-29	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	70	210	4	1.5	85
1)-30	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	2	210	4	0.2	85
1)-31	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	100	210	4	1.5	85
1)-32	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	180	4	1.5	85
1)-33	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	150	4	1.5	85
1)-34	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	230	4	1.5	85
1)-35	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap561PS	≥20	1000	100	7	250	4	1.5	85

[0080]

[表2]

No.	溶融亜鉛めっき層組成 (mass%)			Alを含む皮膜									
	Al	Mg	Si	形成 方法	塗液種類 (樹脂種)	ラミン添加量 (ポリステル 100質量部に 対する質量部)	Al粒子の 種類	Al粒子の アスペクト 比	塗液の 低せん断 粘度 (mPa・s)	塗液の 高せん断 粘度 (mPa・s)	膜厚 (μm)	塗膜下層部 Al存在しない 領域の膜厚 (μm)	Al 被覆率 (%)
2)-1	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1220	20	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-2	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1100	20	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-3	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1985	20	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-4	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1335	20	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-5	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1500	20	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-6	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	5	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-7	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	10	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-8	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	30	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-9	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	40	Sap561PS	≥ 20	1000	100	4	1.5	85
2)-10	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap2173SW	≥ 20	1000	100	4	1.5	75
2)-11	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	Sap720N	≥ 20	1000	100	4	1.5	95
2)-12	11	3	0.2	粒子分散法	MD-1480	20	試薬743粉	< 20	1000	100	4	1.5	60

[0081]

[表3]

表 3

No.	溶融亜鉛めっき層組成 (mass%)			絶縁中間層		Al金属層			クリアー樹脂皮膜層	
	Al	Mg	Si	種類	膜厚 (μm)	形成方法	膜厚 (μm)	Al被覆率 (%)	種類	膜厚 (μm)
3)-1	1	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-2	7	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-3	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-4	20	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-5	11	1	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-6	11	5	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-7	11	10	0.2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-8	11	3	0	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-9	11	3	0.001	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-10	11	3	2	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-11	11	3	5	溶剤型	1	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-12	11	3	0.2	溶剤型	0.5	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-13	11	3	0.2	溶剤型	1.5	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-14	11	3	0.2	溶剤型	3	蒸着法	4	100	溶剤型	1
3)-15	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	1.5	75	溶剤型	1
3)-16	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	3	85	溶剤型	1
3)-17	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	5	100	溶剤型	1
3)-18	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	10	100	溶剤型	1
3)-19	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	20	100	溶剤型	1
3)-20	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	5	100	なし	-
3)-21	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	1.5	75	溶剤型	0.2
3)-22	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	1.5	75	溶剤型	5
3)-23	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	1.5	75	溶剤型	20
3)-24	11	3	0.2	溶剤型	1	蒸着法	1.5	75	溶剤型	25
3)-25	11	3	0.2	水分散型	1	蒸着法	1.5	75	水分散型	1.5
3)-26	11	3	0.2	なし	-	なし	-	0	なし	-
3)-27	11	3	0.2	なし	-	蒸着法	4	100	溶剤型	1

[0082]

[表4]

No.	溶融亜鉛めっき層組成 (mass%)			絶縁中間層		Al金属層			クリヤー樹脂 皮膜層	
	Al	Mg	Si	種類	膜厚 (μm)	形成 方法	膜厚 (μm)	Al被覆率 (%)	種類	膜厚 (μm)
4)-1	1	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-2	7	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-3	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-4	20	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-5	11	1	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-6	11	5	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-7	11	10	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-8	11	3	0	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-9	11	3	0.001	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-10	11	3	2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-11	11	3	5	水分散型	1	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-12	11	3	0.2	水分散型	0.5	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-13	11	3	0.2	水分散型	1.5	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-14	11	3	0.2	水分散型	3	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1
4)-15	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	1.5	75	水分散型	1
4)-16	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	3	85	水分散型	1
4)-17	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	5	100	水分散型	1
4)-18	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	10	100	水分散型	1
4)-19	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	20	100	水分散型	1
4)-20	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	1.5	75	なし	-
4)-21	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	1.5	75	水分散型	0.2
4)-22	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	1.5	75	水分散型	5
4)-23	11	3	0.2	水分散型	1	粒子噴き掛け法	1.5	75	水分散型	20
4)-24	11	3	0.2	溶剤型	1	粒子噴き掛け法	1.5	75	溶剤型	1.5
4)-25	11	3	0.2	なし	-	粒子噴き掛け法	4	100	水分散型	1

表 4

[0083] 製造した亜鉛めっき鋼板について、以下の評価試験を実施した。なお、いずれの試験についても、Alを含む皮膜を有する面を評価面として試験を実施した。

[0084] (I. 加工性試験)

JIS K 5600-5-2「耐カッピング性」に記載の方法で、押し込み深さ8mmの条件でカッピング試験を行った。試験は、評価面がカップ

外側となるような条件で行い、試験後加工部にテープを貼り付けて剥離する一般にテープ剥離試験と呼ばれる試験を行った。

- [0085] 試験終了後、テープ剥離した部分の表面の損傷状態を目視で観察し、全く損傷が無かった場合に◎、加工部でのA I 金属層の剥離が面積比で20%未満であった場合に○、加工部でのA I 金属層の剥離が面積比で20～50%であった場合に△、加工部でのA I 金属層の剥離が50%超であった場合に×と評価した。

[0086] (I I . 耐食性試験)

作製した亜鉛めっき鋼板を横70mm×縦150mmのサイズに切断し、評価面に鋼板素地まで達するカット傷を設け、四方の切断端面はテープにてシールすることで、耐食性試験用サンプルを作製した。そして、J I S K 5400の9.1記載の方法で塩水噴霧試験を実施した。塩水は、評価面に噴きかかかるように噴霧した。試験時間は240時間とした。

- [0087] 試験終了後、カット傷の片側の最大膨れ幅を測定し、膨れ幅が3mm以下の場合に◎、3mm超4mm以下の場合に◎○、4mm超5mm以下の場合に○、5mm超10mm以下の場合に△、10mm超の場合に×と評価した。

[0088] (I I I . 耐黒変性試験)

作製した亜鉛めっき鋼板を横70mm×縦150mmのサイズに切断し、千葉県君津市の沿岸部に6ヶ月間暴露する暴露試験を行い、暴露試験前後の鋼板の色調を分光測色計で測定し、C I E表色系($L^*a^*b^*$ 表色系)の明度を表す L^* 値を測定した。そして、 $\Delta L^* = [\text{試験前} L^*] - [\text{試験後} L^*]$ としたときに、 $\Delta L^* \leq 5$ のものを◎、 $5 < \Delta L^* \leq 10$ のものを○、 $10 < \Delta L^* \leq 15$ のものを△、 $15 < \Delta L^* \leq 20$ のものを×と評価した。

[0089] (I V . 耐指紋性)

評価面に人差し指を押しつけて指紋を付着させた後に、指紋が全く付着しなかった場合に◎、指紋が付着するが布で拭き取れば指紋が消える場合に○、指紋が付着するが布で拭き取れば指紋が残るものの残った指紋を目視で確

認しにくい場合を△、指紋が付着し布でふき取っても全く消えない場合を×と評価した。

(V. 外観観察)

評価面を目視にて外観観察し、外観欠陥の有無を評価した。

[0090] 以下、評価結果（表5～8参照）について詳細を記載する。本発明例及び比較例の評価基準は、耐食性及び耐黒変性の何れか一方が「×」と評価されたものは例外なく比較例とした。一方、全ての評価結果において「△」が1つだけであり、その他の評価が「○」以上であれば本発明例とした。更に、耐指紋性が「×」または「△」であっても、耐食性及び耐黒変性の両方が「○」以上であれば本発明例とした。

[0091]

[表5]

表 5

No.	加工性	耐食性	耐黒変性	耐指紋性	外観	備考
1)-1	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-2	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-3	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-4	◎	○	○	◎	良好	本発明例
1)-5	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-6	◎	○	△	◎	良好	本発明例
1)-7	◎	◎	◎	◎	良好	本発明例
1)-8	△	◎	◎	◎	良好	本発明例
1)-9	◎	◎○	○	◎	良好	本発明例
1)-10	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-11	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-12	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-13	◎	◎○	○	◎	良好	本発明例
1)-14	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-15	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-16	◎	◎	○	◎	ドロスによるめっき 外観不良	本発明例
1)-17	◎	△	○	◎	ドロスによるめっき 外観不良が激しい	比較例
1)-18	◎	◎○	○	◎	良好	本発明例
1)-19	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-20	◎	◎	○	◎	ドロスによる軽微な めっき外観不良	本発明例
1)-21	◎	◎	○	◎	ドロスによるめっき 外観不良	本発明例
1)-22	◎	×	○	◎	良好	比較例
1)-23	◎	×	○	◎	良好	比較例
1)-24	◎	×	○	◎	良好	比較例
1)-25	◎	×	◎	◎	良好	比較例
1)-26	◎	×	△	◎	良好	比較例
1)-27	◎	◎	×	◎	良好	比較例
1)-28	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-29	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-30	◎	×	×	◎	良好	比較例
1)-31	◎	◎	○	◎	ボイリングによる 皮膜欠陥発生、また 塗膜表層が未硬化	比較例
1)-32	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-33	◎	◎	○	◎	塗膜表層が若干未硬化	比較例
1)-34	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
1)-35	◎	◎	○	◎	ボイリングによる皮膜欠陥 発生、また180℃折り曲げで 塗膜層にクラック・亀裂発生	比較例

[0092]

[表6]

表 6

No.	加工性	耐食性	耐黒変性	耐指紋性	外観	備考
2)-1	△	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-2	○	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-3	○	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-4	△	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-5	△	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-6	△	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-7	◎	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-8	○	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-9	△	◎	○	◎	良好	本発明例
2)-10	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
2)-11	◎	◎	◎	◎	若干凹凸外観	本発明例
2)-12	◎	◎	×	◎	良好	比較例

[0093]

[表7]

表 7

No.	加工性	耐食性	耐黒変性	耐指紋性	外観	備考
3)-1	◎	○	◎	○	良好	本発明例
3)-2	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-3	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-4	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-5	◎	○	◎	○	良好	本発明例
3)-6	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-7	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-8	◎	△	◎	○	ドロスによるめっき 外観不良激しい	比較例
3)-9	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-10	◎	◎	◎	○	ドロスによるめっき 外観不良	本発明例
3)-11	◎	◎	◎	○	ドロスによるめっき 外観不良	本発明例
3)-12	◎	○	◎	○	良好	本発明例
3)-13	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-14	△	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-15	◎	◎	△	○	良好	本発明例
3)-16	◎	◎	○	○	良好	本発明例
3)-17	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-18	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-19	△	◎	◎	○	良好	本発明例
3)-20	◎	◎	◎	×	良好	本発明例
3)-21	◎	◎	△	△	良好	比較例
3)-22	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
3)-23	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
3)-24	◎	◎	△	◎	クリヤー樹脂皮膜で ボイリング発生	本発明例
3)-25	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
3)-26	◎	◎	×	×	良好	比較例
3)-27	◎	×	◎	○	良好	比較例

[0094]

[表8]

表 8

No.	加工性	耐食性	耐黒変性	耐指紋性	外観	備考
4)-1	◎	○	◎	○	良好	本発明例
4)-2	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-3	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-4	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-5	◎	○	◎	○	良好	本発明例
4)-6	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-7	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-8	◎	○	◎	○	良好	本発明例
4)-9	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-10	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-11	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-12	◎	○	◎	○	良好	本発明例
4)-13	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-14	△	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-15	◎	◎	△	○	良好	本発明例
4)-16	◎	◎	○	○	良好	本発明例
4)-17	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-18	◎	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-19	△	◎	◎	○	良好	本発明例
4)-20	◎	◎	△	×	良好	比較例
4)-21	◎	◎	△	△	良好	本発明例
4)-22	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
4)-23	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
4)-24	◎	◎	△	◎	良好	本発明例
4)-25	◎	×	◎	○	良好	比較例

[0095] 表5及び表6に前記「粒子分散法」で製造した亜鉛めっき鋼板について評価した結果を示す。No. 1) - 1 ~ 24 及び No. 2) - 1 ~ 11 の本願発明では加工性、耐食性、耐黒変性、耐指紋性のいずれの項目において、優れた評価結果を示した。

[0096] 本発明例 No. 1) - 4 は、塗膜下層部の A I が存在しない領域が 0.5 μm であると耐食性が低下する傾向である。また、比較例 No. 1) - 26 は塗膜下層部の A I が存在しない領域が 0 μm 、つまり A I とめっき層が接触しているため、耐食性に劣り不適である。

[0097] 本発明例 No. 1) - 6 は、A I 金属皮膜層の膜厚が 2 μm と薄いため A

Ⅰ被覆率が75%と低く、耐黒変性が低下する傾向である。また、比較例N o. 1) - 27はAⅠ金属皮膜層の膜厚が更に薄く、被覆率が75%未満となるため耐黒変性が劣り、不適である。本発明例N o. 1) - 8は、AⅠ金属皮膜層の膜厚が20 μ mと厚いため、加工性が低下している。

[0098] 本発明例N o. 1) - 16は、熔融亜鉛めっき層中のMg添加量が10質量%と多いため、めっき浴中にMgが溶けきれずに酸化した酸化物（ドロス）がめっき層に付着したドロスによる外観不良が僅かに発生していた。ドロスによる外観不良は、人の目に触れるような場所（例えば、家電製品や建造物等の外板パネルなど）においては、意匠性、デザイン性の観点から外観の悪いものは嫌われる傾向がある。しかし、ドロスによる外観不良は、単にめっき層に酸化物が付着したものであるため、性能に問題なければめっき鋼板として問題なく使用することができる。

[0099] 本発明例N o. 1) - 21は、熔融亜鉛めっき層中のSi添加量が2質量%と多いため、めっき浴中にSiが溶けきれずに酸化した酸化物（ドロス）がめっき層に付着したドロスによる外観不良が僅かに発生していた。また、Si添加量が1質量%である本発明N o. 1) - 20も僅かであるが、ドロスによる外観不良が発生していた。ドロスによる外観不良は、人の目に触れるような場所（例えば、家電製品や建造物等の外板パネルなど）においては、意匠性、デザイン性の観点から外観の悪いものは嫌われる傾向がある。しかし、ドロスによる外観不良は、単にめっき層に酸化物が付着したものであるため、性能に問題なければめっき鋼板として問題なく使用することができる。

[0100] 比較例N o. 1) - 25は、亜鉛めっき層中にAⅠ、Mgが含まれないため、耐食性に劣り、不適である。

[0101] 比較例N o. 1) - 30はAⅠ金属皮膜層を形成するために塗液を焼付けの際に加熱速度が5℃/s未満であり加熱速度が遅いため、AⅠ粒子が浮上しにくく、AⅠ粒子が皮膜とめっき層との界面から0.5 μ mの範囲内にAⅠ粒子が存在し耐食性が劣る。比較例N o. 1) - 31はAⅠ金属皮膜層を

形成するために塗液を焼付ける際に加熱速度が70℃/s超であるため、溶剤乾燥工程で塗料が沸騰した状態で塗料が硬化していまい、沸騰による気泡の跡が皮膜に残存するボイリングと呼ばれる塗装欠陥が発生していた。更に、加熱速度が速いため加熱時間も短いため、塗膜表層が若干未硬化となり、塗膜表層を指で触れると若干の指が皮膜にくっつく感じ（べとべとした感じ）であった。塗膜表層が未硬化であると塗膜が剥がれる原因となるため、不適である。比較例N o. 1) - 33は、Al金属皮膜層を形成するために塗液を焼付ける際に到達板温が180℃未満であるため、塗膜表層が若干未硬化となり、皮膜表層を指で触れると若干の指が皮膜にくっつく感じ（べとべとした感じ）であった。塗膜表層が未硬化であると塗膜が剥がれる原因となるため、不適である。比較例N o. 1) - 35は、Al金属皮膜層を形成するために塗液を焼付ける際に到達板温が230℃超であるため、溶剤乾燥工程で塗料が沸騰した状態で塗料が硬化していまい、沸騰による気泡の跡が皮膜に残存するボイリングと呼ばれる塗装欠陥が発生していた。更に高温で焼き付けたため、塗膜の硬化が進行するため硬くなり、180度折り曲げ加工を実施すると塗膜に亀裂が入ったり、剥離したりした。亜鉛めっき鋼板は加工して使用することが一般的であるため、加工により塗膜に亀裂が入ったり、剥離したりする加工部から腐食する恐れがあり、製品価値が著しく低下するため不適である。

[0102] 比較例N o. 2) - 12は、Al粒子のアスペクト比が20未満で、Al被覆率も低くなり、耐黒変性に劣るため、不適である。

[0103] 本発明例N o. 2) - 4は、数平均分子量の低いバイロナル（登録商標）MD-1335（数平均分子量8000、Tg4℃）を、本発明N o. 2) - 5はTgの高いバイロナル（登録商標）MD-1500（数平均分子量8000、Tg77℃）を用いているため、加工性が低下する傾向である。また、本発明N o. 2) - 1は、Tgが高めのバイロナル（登録商標）MD-1220（数平均分子量15000、Tg67℃）を、本発明N o. 2) - 3は、数平均分子量が高めで且つTgの低めのバイロナル（登録商

標) MD-1985 (数平均分子量 25000、 T_g -20℃) を用いているため、加工性が低下する傾向である。

[0104] 本発明例 No. 2) - 11 は、Al 粒子の平均粒径が 30 μm と大きい
ため、Al 粒子の一部が塗膜の外に出てしまい、若干凹凸外観になってしまっ
た。とは言え、凹凸外観は、単に塗膜の外に塗膜中の Al 粒子が出てしまっ
たものであるため、性能に問題なければめっき鋼板として問題なく使用する
ことができる。

[0105] 表 7 に前記「蒸着法」で製造した亜鉛めっき鋼板の評価結果を示す。表 7
に示すように、No. 3) - 1 ~ 25 の本発明例では加工性、耐食性、耐黒
変性、耐指紋性のいずれの項目において、優れた評価結果を示した。

[0106] 本発明例の No. 3) - 1 ~ 13 及び 3) - 15 ~ 25 は、絶縁層 (中間
層) が樹脂であるため、加工性に優れていた。

[0107] 本発明例の No. 3) - 14 は、絶縁層 (中間層) の膜厚が 1.5 μm 超
であり、絶縁皮膜層が 1.5 μm 以下の他の発明例と比べて加工性にやや劣
っていたが、加工性以外の他の項目は良好であった。

[0108] 本発明例の No. 3) - 20 は、Al 金属皮膜層上にクリアー樹脂皮膜が
無いものであり、クリアー樹脂皮膜がある他の発明例より耐指紋性に劣って
いたが、耐指紋性以外の他の評価項目は優れた結果であった。

[0109] 比較例の No. 3) - 21 は、クリアー樹脂皮膜の膜厚が 0.2 μm であ
り、耐指紋性の評価結果が Δ と下限レベルであった。

[0110] 本発明例の No. 3) - 24 は、いずれの評価も良好であるが、クリアー
樹脂皮膜が 25 μm 超と比較的厚く、クリアー樹脂皮膜を塗布して乾燥硬化
する過程で皮膜にボイリングと呼ばれる塗装結果が発生する傾向があった。

[0111] 比較例の No. 3) - 8 は、溶融亜鉛めっき層に Si 含有量が 0.001
質量%未満のものであり、Si を 0.001 質量%以上添加した他の発明例
より耐食性がやや劣る傾向であり、更にドロスによるめっき外観不良も激し
かったから不適である。本願発明の No. 3) - 10 は、溶融亜鉛めっき層
に Si 含有量が 2 質量%のものであり、僅かにドロス外観が観察された。し

かしながらドロス外観は軽微であるため、実使用上は問題無い品質レベルのものであると考える。

[0112] 本発明例のN o. 3) - 1 1 は、S i 含有量が2 質量%超であり、S i 添加量が2 質量%以下である他の発明例よりドロスによるめっき外観が劣る傾向にあるが、他の評価項目はいずれも優れていた。

[0113] 本願発明N o. 3) - 2 4 は、クリアー皮膜の膜厚が2 5 μ mと厚いため、ボイリングと呼ばれる塗装欠陥が発生した。ボイリングは塗膜を乾燥し焼付ける工程で、溶剤が沸騰した痕跡がクレータ状に残存する塗膜欠陥であり、膜厚が厚いと発生しやすい。そのため、人の目に触れるような場所（例えば、家電製品や建造物等の外板パネルなど）においては、意匠性、デザイン性の観点から外観の悪いものは嫌われる傾向があるため、ボイリングは発生しない方がよい。しかし、性能に問題なければ見栄えは悪いが問題なく使用することができる。

[0114] 一方、比較例のN o. 3) - 2 6 は、Z n - A l - M g - S i 合金めっき層上にA l 金属皮膜層が形成されていないため、耐黒変性に劣っていた。比較例のN o. 3) - 2 7 は、熔融亜鉛めっき層とA l 金属層との間に絶縁物質からなる絶縁皮膜層を有していないため、耐食性に劣るため不適である。

[0115] 表8に前記「粒子噴き掛け法」で製造した亜鉛めっき鋼板の評価試験結果を示す。本発明例のN o. 4) - 1 ~ 1 9 及び2 1 ~ 2 4 は、加工性、耐食性、耐黒変性、耐指紋性のいずれにも優れていた。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明によれば、優れた耐食性と長期間の耐黒変性とを両立させたZ n - A l - M g - S i 系の亜鉛めっき鋼板を提供できる。これにより、建築材料や家電製品の外板として、塗装が不要で安価で耐食性に優れたZ n - A l - M g - S i 系の亜鉛めっき鋼板を適用することが可能となり、亜鉛めっき鋼板のユーザーの生産工程の省略化や製品の製造コストの低減が可能になる。従って、本発明は産業上の価値が極めて高い発明といえるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、
 前記鋼板の表面に形成された $Zn-Al-Mg-Si$ 合金めっき層と、
 前記めっき層上に形成された、 Al を含む皮膜と、
 を含み、
 前記 Al を含む皮膜中の Al は絶縁物質の存在によって前記めっき層と隔てられていること、
 かつ、前記 Al を含む皮膜をその表面に垂直な方向から観測して、前記めっき層の当該皮膜中の Al により隠蔽されている部分の面積の観測視野の全面積に対する比として定義される Al による被覆率が $75 \sim 100\%$ であること、
 を特徴とする耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項2] 前記 Al を含む皮膜が鱗片状の Al 粒子を含む絶縁物質で構成されており、当該 Al 粒子は、前記 Al を含む皮膜と前記めっき層との界面から少なくとも $0.5 \mu m$ の範囲内に存在しないことを特徴とする、請求項1に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項3] 前記 Al 粒子の平均粒径が $5 \sim 30 \mu m$ 、アスペクト比が20以上であることを特徴とする、請求項2に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項4] 前記 Al を含む皮膜が、前記めっき層側から順に、絶縁物質で形成された中間層と Al 金属層の少なくとも2層で構成されていることを特徴とする、請求項1に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項5] 前記 Al 金属層が鱗片状 Al 粒子の集合体からなることを特徴とする、請求項4に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項6] 前記絶縁物質が樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

- [請求項7] 前記樹脂がメラミン化合物で架橋されたポリエステル樹脂であることを特徴とする、請求項6に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項8] 前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度 T_g が $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が $15000\sim 25000$ であることを特徴とする、請求項7に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項9] 前記A Iを含む皮膜の厚みが $2\sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項10] 前記A Iを含む皮膜の上にクリアー樹脂皮膜を有することを特徴とする、請求項1に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項11] 前記クリアー樹脂皮膜の厚みが $0.2\sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項10に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項12] 前記亜鉛めっき層が $0.01\sim 60$ 質量%のA I、 $0.001\sim 10$ 質量%のM g及び $0.001\sim 2$ 質量%のS iを含むことを特徴とする、請求項1に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。
- [請求項13] 請求項2に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法であって、溶剤中に鱗片状のA I粒子と絶縁物質を含有し、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 1 s^{-1} の条件での粘度が $150\sim 1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、かつ、 25°C で回転粘度計により測定したせん断速度 10000 s^{-1} での粘度が $50\sim 150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である塗料を鋼板の表面の亜鉛めっき層上に塗布し、次いで前記鋼板を加熱速度 $5\sim 70^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ の到達板温まで誘導加熱炉で加熱して、前記A Iを含む皮膜を形成することを特徴とする、耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。
- [請求項14] 鱗片状A I粒子を水系エマルジョン型ポリエステル樹脂 100 質量部と架橋剤としてのメラミン化合物 $10\sim 30$ 質量部とともに溶媒中で混合することにより、前記塗料を調製することを特徴とする、請求

項 1 3 に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項15] 前記塗料の粘度を粘度調整剤を用いて調整することを特徴とする、請求項 1 3 に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項16] 前記粘度調整剤として、前記水系エマルジョン型ポリエステル樹脂 1 0 0 質量部に対し 0. 2 ～ 1 0 質量部のウレタン変性ポリエーテルを主成分とする界面活性剤を用いることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項17] 前記 A 1 粒子として、平均粒径が 5 ～ 3 0 μm 、アスペクト比が 2 0 以上の A 1 粒子を用いることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項18] 請求項 4 に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法であって、

(a) 鋼板の表面の亜鉛めっき層の上に絶縁物質の中間層を形成し、次いでその上にめっき法により A 1 金属層を形成するか、あるいは、

(b) 鋼板の表面の亜鉛めっき層の上に絶縁物質の中間層を形成するための液状材料を塗布し、この液状材料の上に鱗片状 A 1 粒子を吹きかけ、その後前記液状材料を固化させて、絶縁物質の中間層とその上の A 1 金属層とを形成する、ことを特徴とする耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項19] 前記めっき法が真空蒸着めっき法であることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の耐黒変性と耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C28/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D161/28(2006.01)i,
C09D167/00(2006.01)i, C23C2/06(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)

C23C28/00, B32B15/08, C09D161/28, C09D167/00, C23C2/06

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 11-207861 A (Yodogawa Steel Works, Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2008-055732 A (JFE Steel Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2011-206646 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-19



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

"I" 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
03 February, 2014 (03.02.14)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-131906 A (Nippon Steel Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 06-017226 A (NKK Corp.), 25 January 1994 (25.01.1994), entire text (Family: none)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081314

Claims 1 and 9-12 include a case in which each of "an Al-containing coating film" and "an insulating substance" is produced by any method.

However, only a matter that each of the "Al-containing coating film" and the "insulating substance" is produced by a specific method as described in claims 13-19 is disclosed in the meaning within PCT Article 5. Therefore, these claims are not supported in the meaning within PCT Article 6.

Besides, claims 1-5, 9-13 and 17-19 include a case in which any substance is used as the "insulating substance".

However, only a matter that a resin is used as the "insulating substance" is disclosed in the meaning within PCT Article 5. Therefore, these claims are not supported in the meaning within PCT Article 6.

Consequently, the search has been carried out with respect to the range supported by and disclosed in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D161/28(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C23C2/06(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. C23C28/00, B32B15/08, C09D161/28, C09D167/00, C23C2/06

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 11-207861 A（株式会社淀川製鋼所）1999.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2008-055732 A（J F E スチール株式会社）2008.03.13, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2011-206646 A（日新製鋼株式会社）2011.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1-19

☒ 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 3 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

市枝 信之

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

4 E

3 5 4 8

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
A	JP 2007-131906 A (新日本製鐵株式会社) 2007. 05. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 06-017226 A (日本鋼管株式会社) 1994. 01. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-19

請求項1及び9-12は、「A1を含む皮膜」と「絶縁物質」とが、あらゆる方法で形成される場合を包含している。しかし、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求項13-19に記載されているような特定の方法で「A1を含む皮膜」と「絶縁物質」を形成することのみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

また、請求項1-5、9-13、及び17-19は、「絶縁物質」としてあらゆる物質を使用する場合を包含している。しかし、PCT第5条の意味において開示されているのは、「絶縁物質」として樹脂を使用することのみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、上述の明細書に裏付けられ、開示されている範囲について行った。