



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I830412 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：111137261

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : **B32B33/00 (2006.01)****B32B15/04 (2006.01)****C09D1/00 (2006.01)**

(30)優先權：2021/10/01 日本

2021-162661

(71)申請人：日商日本製鐵股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：柴尾史生 SHIBAO, FUMIO (JP)；金井隆雄 KANAI, TAKAO (JP)；佐伯周 SAEKI, SHU (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201036810A

JP 2005-60794A

JP 2013-244613A

JP 2014-4829A

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：6 共 36 頁

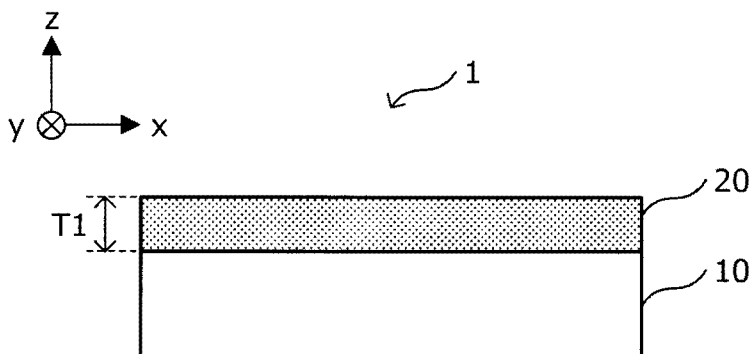
(54)名稱

塗裝金屬板

(57)摘要

本發明之課題在於維持優異光觸媒機能，並且更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。本發明之解決手段為本發明之塗裝金屬板，該塗裝金屬板係於金屬板之至少一面具有皮膜層，前述皮膜層具有第 1 皮膜層，該第 1 皮膜層位於金屬板之至少一面之皮膜層的最表面，且至少含有具光觸媒活性之化合物者，第 1 皮膜層之平均厚度為 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ ，具光觸媒活性之化合物的平均粒徑為 $5\sim 50\text{nm}$ ，從第 1 皮膜層的上方觀察第 1 皮膜層之任意的 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 大小的區域時，具光觸媒活性之化合物係以 $7.0\times 10^3\sim 2.5\times 10^7$ 個/ cm^2 之個數密度分散於第 1 皮膜層中，且在將第 1 皮膜層沿厚度方向裁切後之截面中，具光觸媒活性之化合物其在厚度方向上之個數分佈之眾數的位置位於較第 1 皮膜層之平均厚度的 $1/2$ 位置更靠最表面側。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:塗裝金屬板

10:金屬板

20:第 1 皮膜層

T1:第 1 皮膜層之平均厚度

【圖 1】



I830412

【發明摘要】

【中文發明名稱】

塗裝金屬板

【中文】

本發明之課題在於維持優異光觸媒機能，並且更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。

本發明之解決手段為本發明之塗裝金屬板，該塗裝金屬板係於金屬板之至少一面具有皮膜層，前述皮膜層具有第 1 皮膜層，該第 1 皮膜層位於金屬板之至少一面之皮膜層的最表面，且至少含有具光觸媒活性之化合物者，第 1 皮膜層之平均厚度為 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ ，具光觸媒活性之化合物的平均粒徑為 $5\sim 50\text{nm}$ ，從第 1 皮膜層的上方觀察第 1 皮膜層之任意的 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 大小的區域時，具光觸媒活性之化合物係以 $7.0\times 10^3\sim 2.5\times 10^7$ 個/ cm^2 之個數密度分散於第 1 皮膜層中，且在將第 1 皮膜層沿厚度方向裁切後之截面中，具光觸媒活性之化合物其在厚度方向上之個數分佈之眾數的位置位於較第 1 皮膜層之平均厚度的 $1/2$ 位置更靠最表面側。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:塗裝金屬板

10:金屬板

20:第1皮膜層

T1:第1皮膜層之平均厚度

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

塗裝金屬板

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種塗裝金屬板。

【先前技術】

【0002】 由於數年來之新型冠狀病毒(COVID-19)的影響，現況上對各種物品賦予抗病毒特性之需求持續高漲，將具有抗病毒效果之藥劑塗佈於各種物品表面之事業十分興盛。具有抗病毒效果之藥劑的塗佈可應用於現有建造物，不過會有以下問題：塗佈所需之人力成本高，又，藥劑之耐久性不充分，必須定期施工，因而運行成本亦高。

【0003】 另一方面，迄今已知一種事先對鋼材賦予抗病毒機能之技術。該技術係一種將塗裝鋼材當作基底，且在該塗裝鋼材之上層依序形成保護層及光觸媒層之技術。此時，用於光觸媒層之具光觸媒活性之化合物(以下有時簡稱為「光觸媒化合物」)由於具有極優異之氧化性，故會將有機物分解。於是，例如以下專利文獻1所揭示，為了防止因光觸媒化合物導致有機物分解，如上述之光觸媒層及保護層被要求設為由無機系成分所構成之無機系皮膜。

【0004】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2009-131960號公報

【發明內容】

【0005】 發明欲解決之課題

然而，在如上述專利文獻1所揭示這般使用由無機系成分所構成之無機系皮膜作為光觸媒層或保護層來構成塗裝金屬板，並對該塗裝金屬板施行引伸加工

或彎曲加工等之加工時，會有由無機系成分所構成之光觸媒層或保護層無法追隨加工而從金屬板表面剝離的情形。

【0006】因此，係處於以下狀況：冀求一種可維持優異光觸媒機能，並且可提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性的技術。

【0007】於是，本發明係有鑑於上述問題而作成者，本發明之目的在於：提供一種塗裝金屬板，該塗裝金屬板可維持優異光觸媒機能，並且可更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。

【0008】用以解決課題之手段

為了解決上述課題，本案發明人等潛心進行了研討，結果得知以下內容：為了兼顧原本屬於抵換關係之優異光觸媒機能與優異加工密著性，應關注無機系皮膜之膜厚與光觸媒化合物之存在密度。

【0009】在此，若縮小光觸媒化合物之存在密度，在無機系皮膜中之光觸媒化合物的濃度就會降低，從而光觸媒機能降低。因此，想到了除了關注上述無機系皮膜之膜厚及光觸媒化合物之存在密度以外，還必須關注光觸媒化合物在無機系皮膜內之厚度方向上的分佈。基於該發想進一步進行研討之結果，終至完成如以下所說明之本發明之塗裝金屬板。

基於上述知識見解而完成之本發明之塗裝金屬板，其主旨如下。

【0010】(1)一種塗裝金屬板，係於金屬板之至少一面具有皮膜層者；前述皮膜層具有第1皮膜層，該第1皮膜層位於前述金屬板之至少一面之前述皮膜層的最表面，且至少含有具光觸媒活性之化合物；前述第1皮膜層之平均厚度為0.1~0.8 μm ；前述具光觸媒活性之化合物的平均粒徑為5~50nm；從前述第1皮膜層的上方觀察前述第1皮膜層之任意的1cm \times 1cm大小的區域時，前述具光觸媒活性之化合物係以 $7.0\times 10^3\sim 2.5\times 10^7$ 個/cm²之個數密度分散於前述第1皮膜層中；且在將前述第1皮膜層沿厚度方向裁切後之截面中，前述具光觸媒活性之

化合物其在前述厚度方向上之個數分佈之眾數的位置位於較前述第1皮膜層之平均厚度的1/2位置更靠前述最表面側。

(2)如(1)之塗裝金屬板，其中前述第1皮膜層進一步含有Si或Zr中之至少任1種元素；且Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，前述元素之合計濃度為5~50質量%。

(3)如(1)或(2)之塗裝金屬板，其中前述第1皮膜層中之前述具光觸媒活性之化合物的濃度為50~95質量%。

(4)如(1)~(3)中任一項之塗裝金屬板，其中前述具光觸媒活性之化合物係載持於Cu或Fe中之至少任一種金屬上的化合物。

(5)如(1)~(4)中任一項之塗裝金屬板，其中前述具光觸媒活性之化合物為摻氮銳鈦礦型氧化鈦。

(6)如(1)~(5)中任一項之塗裝金屬板，其中前述皮膜層進一步具有第2皮膜層，該第2皮膜層在前述第1皮膜層之下層且包含無機系成分；且前述第1皮膜層與前述第2皮膜層之合計厚度為0.2~1.0 μm 。

(7)如(6)之塗裝金屬板，其中前述第2皮膜層含有Si或Zr中之至少任1種元素；且Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，前述元素之合計濃度為50~95質量%。

(8)如(7)之塗裝金屬板，其中前述第2皮膜層進一步含有具有P或V中之至少任1種元素之無機系成分。

(9)如(6)~(8)中任一項之塗裝金屬板，其中前述皮膜層進一步具有第3皮膜層，該第3皮膜層在前述第2皮膜層之下層且包含樹脂及著色顏料；且前述第1皮膜層、前述第2皮膜層及前述第3皮膜層之合計厚度為1.0~30.0 μm 。

(10)如(9)之塗裝金屬板，其中前述皮膜層進一步具有第4皮膜層，該第4皮膜層在前述第3皮膜層之下層且包含樹脂及防鏽顏料；且前述第1皮膜層、前述第2

皮膜層、前述第3皮膜層及前述第4皮膜層之合計厚度為3.0~45.0 μm 。

(11)如(1)~(10)中任一項之塗裝金屬板，其中前述金屬板為鍍鋅鋼板、鋅-鋁合金鍍敷鋼板、鋅-鋁-鎂合金鍍敷鋼板、鍍鋁鋼板、鋅-鎳合金鍍敷鋼板、鋅-鐵合金鍍敷鋼板、鋁板或不鏽鋼板。

(12)如(1)~(11)中任一項之塗裝金屬板，其中於前述金屬板表面存在沿著該金屬板之軋延方向的髮絲紋。

(13)如(1)~(11)中任一項之塗裝金屬板，其中於前述金屬板表面存在鋅花紋樣。

【0011】發明效果

如以上說明，根據本發明，可維持優異光觸媒機能，並且可更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。

【圖式簡單說明】

【0012】圖1為說明圖，其示意顯示本發明實施形態之塗裝金屬板之構成的一例。

圖2為說明圖，其係用以說明該實施形態之塗裝金屬板的第1皮膜層。

圖3為說明圖，其係用以說明該實施形態之塗裝金屬板的第1皮膜層。

圖4為說明圖，其示意顯示該實施形態之塗裝金屬板之構成的另一例。

圖5為說明圖，其示意顯示該實施形態之塗裝金屬板之構成的另一例。

圖6為說明圖，其示意顯示該實施形態之塗裝金屬板之構成的另一例。

【實施方式】

【0013】用以實施發明之形態

以下，參照所附圖式並且詳細說明本發明之較佳實施形態。另外，在本說明書及圖式中，針對實質上具有相同機能構成之構成要素，附加相同符號以省略重複說明。

【0014】 (有關塗裝金屬板)

<塗裝金屬板之結構>

以下，首先參照圖1~圖3並且說明本發明實施形態之塗裝金屬板的結構。圖1為說明圖，其示意顯示本實施形態之塗裝金屬板之構造的一例。圖2~圖3為說明圖，其等係用以說明本實施形態之塗裝金屬板的第1皮膜層。

【0015】 如圖1所示意顯示，本實施形態之塗裝金屬板1於金屬板之至少一面具有皮膜層，且該塗裝金屬板1至少具有：作為母材的金屬板10以及作為皮膜層的第1皮膜層20，該第1皮膜層20係作為光觸媒層發揮功能。另外，作為基材，看起來也可考慮不使用金屬板，而使用譬如三聚氰胺樹脂等硬質樹脂基材。然而，以基材而言，重要的是要使用能實施各種加工之物，在本實施形態中係使用金屬板來作為基材。

【0016】 [關於金屬板10]

在本實施形態之塗裝金屬板1中，母材之金屬板10可使用各種金屬板。所述金屬板可舉例如：鍍鋅鋼板、鋅-鋁合金鍍敷鋼板、鋅-鋁-鎂合金鍍敷鋼板、鍍鋁鋼板、鋅-鎳合金鍍敷鋼板、鋅-鐵合金鍍敷鋼板、鋁板、不鏽鋼板等。在該等金屬板之中，於鍍敷表面具有髮絲紋或鋅花紋樣等設計者由於亦可當作外部零件來使用，故很合適。

【0017】 在此，如上述之金屬板10的厚度並無特別限定，因應本實施形態之塗裝金屬板1所要求之機械強度(例如拉伸強度等)、加工性等來適當設定即可。

【0018】 又，於該金屬板10之表面(使用經施行各種鍍敷之金屬板作為金屬板10時，係於鍍敷之表面)亦可存在有沿著該金屬板之軋延方向的髮絲紋紋樣、鋅花紋樣等各種紋樣。藉由設有所述紋樣，可使塗裝金屬板1之設計性更提升。用以形成所述紋樣的方法並無特別限定，可適當利用公知之各種加工

法。

【0019】 [關於第1皮膜層20]

如圖1所示意顯示，在本實施形態之塗裝金屬板1中，作為皮膜層之一例設置之第1皮膜層20係下述之層：位於金屬板10之至少一面之皮膜層的最表面的層。該第1皮膜層20至少含有具光觸媒活性之化合物(亦即光觸媒化合物)，該光觸媒化合物係呈分散於皮膜中之狀態，從而該第1皮膜層20係作為所謂的光觸媒層發揮功能。由於第1皮膜層20含有光觸媒化合物，該光觸媒化合物會因入射於第1皮膜層20之光(尤其是紫外~可見光頻帶的光)而產生光觸媒反應。其結果，在本實施形態之第1皮膜層20中會展現以抗病毒效果或殺菌效果為首之各種光觸媒效果。由此，本實施形態之塗裝金屬板1可實現以抗病毒效果或殺菌效果為首之各種特性。

【0020】 所述具光觸媒活性之化合物中存在下述化合物：主要會與紫外光頻帶的光進行反應(更詳細而言係被紫外光頻帶的光激發)來展現光觸媒活性之化合物、及主要會與可見光頻帶的光進行反應(更詳細而言係被可見光頻帶的光激發)來展現光觸媒活性之化合物。

【0021】 作為會與紫外光頻帶的光進行反應來使光觸媒活性展現的化合物，可舉例如：氧化鈦(更詳細而言係銳鈦礦型氧化鈦)、氧化鋅、氧化銻、氧化錫、氧化鉍、氧化銻、氧化鎢、氧化鉻、氧化鉬、氧化鐵、氧化鎳、氧化鈮、氧化鈷、氧化銅、氧化錳、氧化鋅、氧化鉛、氧化鎘、氧化釩、氧化鈮、氧化鉍、氧化銻、氧化銻等金屬氧化物；硫化鎘、硫化鋅等金屬硫化物；鈦酸鋁、鈦酸鋇等鈦化合物。其中，作為會與紫外光頻帶的光進行反應來使光觸媒活性展現的化合物，尤其適合使用銳鈦礦型氧化鈦、氧化鋅、氧化錫、氧化銻、氧化鎢、氧化鐵、氧化鈮、鈦酸鋁等，進一步適合使用銳鈦礦型氧化鈦。

【0022】 又，作為會與可見光頻帶的光進行反應來展現光觸媒活性之化合

物，可舉例如以下諸等：載持於Cu或Fe中之至少任一種金屬上的金屬載持型氧化鈦(更詳細而言係銳鈦礦型氧化鈦)；載持於Cr、V、Mn、Ni、Pt上之銳鈦礦型氧化鈦；摻雜有氮或硫等陰離子之銳鈦礦型氧化鈦；AgNbO₃與SrTiO₃之固溶體。其中，尤其適合使用摻雜有氮之銳鈦礦型氧化鈦、及載持於Cu或Fe中之至少任一種金屬上之銳鈦礦型氧化鈦。尤其是藉由使用摻雜有氮之銳鈦礦型氧化鈦，可將乾燥時光觸媒化合物的分佈狀態控制成更佳之狀態。其結果，可令以下詳述之第1皮膜層20中之光觸媒化合物的偏向存在狀態成為更佳之狀態。

【0023】 在本實施形態之第1皮膜層20中，該光觸媒化合物之平均粒徑(一次粒徑)宜為5nm以上。光觸媒化合物之平均粒徑(一次粒徑)為5nm以上，便可使光觸媒化合物分散於第1皮膜層20中。又，光觸媒化合物之平均粒徑(一次粒徑)宜為30nm以下。光觸媒化合物之平均粒徑(一次粒徑)為30nm以下，便可抑制第1皮膜層20中之光觸媒化合物過度凝集，並且可使光觸媒化合物更均勻地分散在第1皮膜層20中。光觸媒化合物之平均粒徑(一次粒徑)較宜為20nm以下。

【0024】 在此，上述光觸媒化合物之平均粒徑可使用穿透型電子顯微鏡(TEM)來測定。藉由使用TEM，可測定光觸媒化合物之一次粒徑。又，可藉由一併進行TEM與EDS分析來測定所含之元素。而且，藉由電子繞射還可得知光觸媒化合物之結晶結構(例如氧化鈦之情況，係銳鈦礦型或金紅石型)。以本案發明人之經驗而言已知：將任意選擇之大約100個以上之粒子當作測定對象，便可獲得代表整體粒子之值。

【0025】 又，關於已形成第1皮膜層20之塗裝金屬板1，要在事後測定第1皮膜層20所含之光觸媒化合物之平均粒徑時，依以下方式進行即可。亦即，可使用穿透型電子顯微鏡(TEM)來觀察或分析將第1皮膜層20沿厚度方向裁切後之截面。藉由使用TEM，可測定光觸媒化合物之一次粒徑。又，藉由一併進行

TEM與EDS分析，可測定光觸媒化合物所含之元素。而且，藉由電子繞射，還可得知光觸媒化合物之結晶結構(例如氧化鈦之情況，係銳鈦礦型或金紅石型)。以本案發明人之經驗而言已知：將任意選擇之大約100個以上之粒子當作測定對象，便可獲得代表整體粒子之值。

【0026】 在第1皮膜層20中，上述光觸媒化合物的濃度(再者，若為金屬氧化物，則定為以氧化物換算計之濃度)例如宜為50質量%以上。藉由第1皮膜層20中之光觸媒化合物的濃度在上述範圍內，可確實展現以抗病毒效果等為首之各種光觸媒效果。第1皮膜層20中之光觸媒化合物的濃度較宜為60質量%以上。又，第1皮膜層20中之光觸媒化合物的濃度(為金屬氧化物時係以氧化物換算計之濃度)宜為95質量%以下。藉由第1皮膜層20中之光觸媒化合物的濃度為95質量%以下，可抑制製造成本增加，並且使以抗病毒效果等為首之各種光觸媒效果展現。第1皮膜層20中之光觸媒化合物的濃度較宜為80質量%以下。

【0027】 又，第1皮膜層20進一步含有Si或Zr中之至少任1種元素，且Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，該等元素之合計濃度宜為5質量%以上。換言之，第1皮膜層20係無機系皮膜，其具有：包含Si或Zr中之至少任1種元素之三維網目結構狀的無機系成分之骨架、及視情況具有之不純物；且Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，Si或Zr中之至少任1種元素之合計濃度宜為5質量%以上。藉由按上述濃度含有Si或Zr中之至少任1種元素，可實現耐蝕性更優異的第1皮膜層20。Si或Zr中之至少任1種元素之合計含量較宜為10質量%以上。又，第1皮膜層20進一步含有Si或Zr中之至少任1種元素，且Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，該等元素之合計濃度宜為50質量%以下。藉由按上述濃度含有Si或Zr中之至少任1種元素，可實現耐蝕性更優異的第1皮膜層20。Si或Zr中之至少任1種元素之合計含量較宜為40質量%以下。在此，所含Si或Zr宜具優異光透射性，且宜為不易受光觸媒所致之分解等影響的

無機系成分。此種含有Si、Zr的無機系成分可舉例如氧化矽、氧化鋯。

【0028】 該第1皮膜層20之平均厚度(圖1中之厚度T1)為0.10 μm 以上。當第1皮膜層20之平均厚度T1小於0.10 μm 時，難以將第1皮膜層20成膜成均一厚度，所得之光觸媒效果會產生不均，故不佳。藉由令平均厚度T1為0.10 μm 以上，可在整個第1皮膜層20均勻展現所期望之光觸媒效果。另一方面，該第1皮膜層20之平均厚度T1(圖1中之厚度T1)為0.80 μm 以下。當第1皮膜層20之平均厚度T1大於0.80 μm 時，難以謀求兼顧光觸媒機能與加工密著性，故不佳。藉由令平均厚度T1為0.80 μm 以下，可抑制加工密著性降低，並且可在整個第1皮膜層20展現所期望之光觸媒效果。

【0029】 該第1皮膜層20之平均厚度T1宜為0.20 μm 以上，較宜為0.30 μm 以上。並且，第1皮膜層20之平均厚度T1宜為0.70 μm 以下，較宜為0.60 μm 以下。

【0030】 關於本實施形態之第1皮膜層20，由於係歷經以下說明之製造方法而形成第1皮膜層20，因此上述之光觸媒化合物在第1皮膜層20內會以特定狀態存在。以下，參照圖2及圖3並且說明光觸媒化合物在第1皮膜層20中之存在狀態。

【0031】 亦即，關於本實施形態之第1皮膜層20，從上方觀察第1皮膜層20時(從圖1之z軸方向觀察在第1皮膜層20之xy平面的存在狀態時)，光觸媒化合物係呈某程度上已均勻分散之狀態。又，在觀察將第1皮膜層20沿厚度方向(z軸方向)裁切後之截面(觀察在圖1之xz平面的存在狀態時)時，光觸媒化合物並非沿著厚度方向均勻分散，而是譬如在某特定位置上存在個數分佈之眾數的位置，係呈特定的分佈狀態。

以下，參照圖2及圖3並且說明所述分佈狀態。

【0032】 本實施形態之第1皮膜層20中，第1皮膜層之任意的1cm \times 1cm大小的區域(圖2中之1[cm] \times 1[cm]之區域A)中之光觸媒化合物粒子係以 $7.0 \times 10^3 \sim 2.5 \times$

10^7 個/cm²之個數密度分散於第1皮膜層20中。

【0033】 在此，上述光觸媒粒子之個數密度係按以下方式求算。

如先前所說明，藉由TEM觀察截面來求算光觸媒化合物粒子之平均粒徑及第1皮膜層之平均膜厚。再從平均粒徑與密度、分子量求算1個光觸媒化合物粒子之原子數。接著，從表面進行深度方向上之元素分析。此時可使用GDS或XPS。一邊對第一皮膜層進行濺鍍一邊進行元素分析，並從檢測出之強度求算原子數。將從檢測強度求出之原子數除以TEM觀察截面所得之1個光觸媒化合物粒子之原子數，藉此便可求算每單位面積之光觸媒化合物粒子之個數密度。

【0034】 當光觸媒化合物粒子之個數密度小於 7.0×10^3 個/cm²時，雖可保證金屬板10與第1皮膜層20之間的加工密著性，但第1皮膜層20中之光觸媒化合物含量過低，因而無法展現充分的光觸媒機能。光觸媒化合物之個數密度為50個/cm²以上便可謀求兼顧優異光觸媒機能與優異加工密著性。光觸媒化合物粒子之個數密度宜為 4.0×10^4 個/cm²以上，較宜為 4.0×10^5 個/cm²以上。

【0035】 另一方面，當光觸媒化合物粒子之個數密度大於 2.5×10^7 個/cm²時，由於光觸媒化合物過於密集，因此會產生在從上方俯視第1皮膜層20時光觸媒化合物分佈不均的情形，而無法以整個第1皮膜層20來實現均一的光觸媒機能。又，由於該分佈不均，所以無法謀求兼顧優異光觸媒機能與優異加工密著性，而會產生加工密著性不佳的部分之可能性很高。藉由光觸媒化合物粒子之個數密度為 2.5×10^7 個/cm²以下，便可謀求在整個第1皮膜層20(從上方俯視時之整體)中兼顧優異光觸媒機能與優異加工密著性。光觸媒化合物之個數密度宜為 1.0×10^7 個/cm²以下，較宜為 5.0×10^6 個/cm²以下。

【0036】 圖3係示意顯示將本實施形態之第1皮膜層20沿第1皮膜層20之厚度方向(圖2之z軸方向)裁切後之截面的一部分。

在如圖3所示之截面中測定光觸媒化合物之在厚度方向上之分佈時，在本實

施形態之第1皮膜層20中，該光觸媒化合物之在厚度方向上之個數分佈之眾數的位置位於較第1皮膜層之平均厚度的1/2位置更靠第1皮膜層20的最表面側。

【0037】 在此，係按以下方式來實施測定上述分佈及特定1/2位置。

藉由TEM觀察截面來求算第1皮膜層之膜厚，並將膜厚分成10等分。接著，在各個分割後的區域中計算第1皮膜層中之光觸媒化合物粒子的個數。根據此結果來求算膜厚方向位置之個數分佈及其眾數。第1皮膜層中之粒子是否為光觸媒化合物粒子係藉由元素分析及電子繞射來判斷。

【0038】 另外，存在於將膜厚分成10等分之範圍的最表層中之光觸媒化合物粒子的粒子數若大於存在於整個膜厚中之光觸媒化合物粒子的粒子數平均值，則可展現更高的光觸媒機能。TEM觀察時之倍率若為可測定光觸媒化合物粒子之粒徑的倍率即可。具體上宜為50萬倍~1000萬倍。作為要測定的範圍，可於任意10處觀察連續的寬度500nm。

【0039】 如以上所說明，在從第1皮膜層20之上方俯視第1皮膜層20時，光觸媒化合物幾乎均勻分佈，且從第1皮膜層20之側向側視截面時，在厚度方向上存在分佈不均的情形，且光觸媒化合物偏向存在於特定範圍中。藉由光觸媒化合物以所述狀態存在於第1皮膜層20中，可有效使用入射於第1皮膜層20之光而使光觸媒機能更有效展現。而且，藉由以上述狀態存在光觸媒化合物，亦可兼顧上述之更有效的光觸媒機能與第1皮膜層20之加工密著性。

【0040】 如上述之按特定的分佈狀態存在光觸媒化合物之第1皮膜層20，其可利用所謂的溶膠-凝膠法來製造。

亦即，可藉由以下方式製造：準備可產生脫水縮合反應之化合物與光觸媒化合物添加至非水溶劑中之塗料作為用以形成第1皮膜層20之塗料，並將該塗料塗佈於所期望之金屬板10上，然後施行預定之熱處理。

【0041】 可產生脫水縮合反應之化合物係一邊藉由所施行之熱處理的加熱

反覆進行聚合、脫水縮合一邊製膜。在此過程中，由脫水反應所產生之水會與非水溶劑混合，而塗料中之表面張力增大。分散在塗料中之光觸媒化合物之粒子係藉由加熱所產生之對流在塗料內移動。在此，當如先前所述塗料中之表面張力增大時，光觸媒化合物之粒子的表面自由能相對降低，而會吸附停留於氣液界面。藉由所述狀態反覆進行，便會實現上述之光觸媒化合物的特定分佈狀態。

【0042】 為了與光觸媒化合物一同存在，重要的是如上述之可產生脫水縮合反應之化合物要使用無機系化合物。此種化合物可舉：含有Si或Zr之可產生脫水縮合反應之化合物。

【0043】 在此，含有Si之可產生脫水縮合反應之化合物係使用將烷氧矽烷當作起始原料之氧化矽溶膠。又，含有Zr之可產生脫水縮合反應之化合物係使用將鋯烷氧化物當作起始原料之氧化鋯溶膠。

【0044】 譬如使用烷氧矽烷時，塗料所含之烷氧矽烷在藉由加熱反覆進行聚合、脫水縮合之過程中，會與因脫水反應生成之水及非水溶劑(例如醇)混合，從而使塗料中之表面張力增大。

【0045】 又，塗料所使用之非水溶劑並無特別限定，可因應後述熱處理之熱處理溫度等來適當選擇例如醇、有機溶劑等各種非水溶劑。

【0046】 又，Cu及Fe係表面自由能小於具光觸媒能之化合物之表面自由能的金屬。因此，藉由使用如上述之載持於Cu或Fe中之至少任一種金屬上的化合物作為光觸媒化合物，可確實展現如上述之吸附於氣液界面的效果。其結果，便可確實實現如上述之光觸媒化合物的偏向存在狀態。

【0047】 又，摻雜有氮之銳鈦礦型氧化鈦利用可見光也可展現光觸媒效果。因此，即便在少量下仍可展現高抗病毒性。

【0048】 關於包含如上述之第1皮膜層20之形成方法的塗裝金屬板之製造

方法，其詳細內容將於以下再次詳細說明。

【0049】另外，在用以形成第1皮膜層20之塗料中亦可添加界面活性劑。不過，此時重要的是要考慮欲添加之界面活性劑的沸點與所實施之熱處理之熱處理溫度來選擇界面活性劑。

【0050】另外，上述含有光觸媒化合物之第1皮膜層20亦可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有抗菌劑、活性碳或沸石等吸附材。

【0051】以上，詳細說明了本實施形態之第1皮膜層20。

【0052】 [關於第2皮膜層30]

接著，參照圖4並且詳細說明本實施形態之塗裝金屬板1可具有之第2皮膜層。如圖4所示，本實施形態之塗裝金屬板1可於第1皮膜層20之下層具有第2皮膜層30。

【0053】該第2皮膜層30係包含無機系成分之皮膜層。在塗裝金屬板1不具有著色層的情況下，第2皮膜層30會作為化學轉化處理皮膜層發揮功能；在塗裝金屬板1具有著色層的情況下，第2皮膜層30係作為保護層發揮功能的皮膜層，該保護層係用以保護著色層免於光觸媒化合物所展現之氧化作用者。

【0054】該第2皮膜層30可在公知之脫脂步驟及洗淨步驟中去除附著於金屬板10之表面的油分等不純物及表面氧化物後，再藉由所謂的化學轉化處理來形成。該第2皮膜層30宜由具有Si或Zr中之至少任1種以上元素之無機系成分構成。又，該第2皮膜層30亦可進一步含有具有P或V中之至少任1種元素之無機系成分。

【0055】第2皮膜層30含有具有上述元素之無機系成分，因而會提升塗佈化學轉化處理液後之成膜性、皮膜對於水分或腐蝕性離子等腐蝕因子之障壁性(緻密性)、皮膜密著於金屬板表面之密著性等，進而有助於提高皮膜之耐蝕性。又，若在塗裝金屬板1設置著色層(更詳細而言，若在第2皮膜層30之下層側

設置著色層)，則該第2皮膜層30會作為保護位於下層側的著色層之保護層發揮功能。

【0056】 在此，含有Si之無機系成分可舉例如： γ -(2-胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺乙基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(2-胺乙基)胺丙基三乙氧基矽烷等。又，含有Zr之無機系成分可舉例如：碳酸鋯、碳酸鋯銨、碳酸鋯鉀、碳酸鋯鈉、碳酸鋯銨等。

【0057】 又，含有P之無機系成分可舉例如：磷酸、正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸等磷酸類及其等之鹽、磷酸二氫銨等。含有V之無機系成分可舉例如：偏鈳酸銨(V)、偏鈳酸鉀(V)、偏鈳酸鈉(V)、硫酸氧鈳(IV)等。

【0058】 以本實施形態之第2皮膜層30而言，可單獨利用如上述之各種無機系成分或者將該等成分組合來利用。又，如上述之各種無機系成分之含量亦只要適當調整即可。

【0059】 在此，Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，如上述之Si或Zr之合計濃度宜為50質量%以上。換言之，第2皮膜層30係無機系皮膜，其具有：包含Si或Zr中之至少任1種元素之三維網目結構狀的無機系成分之骨架、及視情況具有之不純物；且Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，Si或Zr中之至少任1種元素之合計濃度宜為50質量%以上。藉由按上述濃度含有Si或Zr中之至少任1種元素，可實現更優異的耐腐蝕性。Si或Zr中之至少任1種元素之合計含量較宜為60質量%以上。又，Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，如上述之Si或Zr之合計濃度宜為95質量%以下。藉由按上述濃度含有Si或Zr中之至少任1種元素，可實現耐蝕性更優異的第2皮膜層30。Si或Zr中之至少任1種元素之合計含量較宜為80質量%以下。

【0060】 又，第2皮膜層30除了含有如上述之無機系成分之外，亦可進一步含有各種防鏽劑。藉由進一步含有防鏽劑，該第2皮膜層30會作為所謂的化

學轉化處理皮膜發揮功能，從而展現更優異之耐蝕性。

【0061】 在此，為了使第2皮膜層30均勻形成且更確實展現設置第2皮膜層30所帶來的效果，第2皮膜層30之平均厚度T2宜定為0.1 μm 以上。平均厚度T2較宜為0.2 μm 以上。

【0062】 除此之外，第1皮膜層20及第2皮膜層30之合計厚度(=T1+T2)宜定為1.0 μm 以下。藉此，可維持優異光觸媒機能，並且可更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。第1皮膜層20及第2皮膜層30之合計厚度較宜為0.9 μm 以下，更宜為0.8 μm 以下。

【0063】 以上，詳細說明了本實施形態之第2皮膜層30。

【0064】 [關於第3皮膜層40]

接著，參照圖5並且詳細說明本實施形態之塗裝金屬板1可具有之第3皮膜層。如圖5所示，本實施形態之塗裝金屬板1可於第2皮膜層30之下層具有第3皮膜層40。

【0065】 該第3皮膜層40係包含樹脂及著色顏料之皮膜層。該第3皮膜層40係作為所謂的著色層發揮功能。

【0066】 第3皮膜層40所含之樹脂可使用公知之有機樹脂，譬如：聚酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、丙烯酸樹脂、聚烯烴樹脂等。為了進一步提高與金屬板之密著性，宜使用在分子鏈中具有強制部位或極性官能基之樹脂(聚酯樹脂、胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂等)中之至少一者。樹脂可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0067】 又，關於第3皮膜層40所含之著色顏料，亦可因應所要求之色調來適宜使用各種著色顏料。

【0068】 另外，如上述之各種樹脂及著色顏料的含量亦只要適當調整即可。

【0069】 在此，為了使第3皮膜層40均勻形成且確實展現設置第3皮膜層40所帶來的效果，第3皮膜層40之平均厚度T3宜定為0.1 μm 以上。平均厚度T3較宜為2.0 μm 以上。

【0070】 除此之外，第1皮膜層20、第2皮膜層30及第3皮膜層40之合計厚度(=T1+T2+T3)宜定為30.0 μm 以下。藉此，可維持優異光觸媒機能，並且可更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。第1皮膜層20、第2皮膜層30及第3皮膜層40之合計厚度較宜為25.0 μm 以下，更宜為20.0 μm 以下。

【0071】 以上，詳細說明了本實施形態之第3皮膜層40。

【0072】 [關於第4皮膜層50]

接著，參照圖6並且詳細說明本實施形態之塗裝金屬板1可具有之第4皮膜層。如圖6所示，本實施形態之塗裝金屬板1可於第3皮膜層40之下層具有第4皮膜層50。

【0073】 該第4皮膜層50係包含樹脂及防鏽顏料之皮膜層。該第4皮膜層50係作為所謂的底漆塗膜層發揮功能。

【0074】 作為第4皮膜層50所含之樹脂，可與第3皮膜層40同樣使用公知之有機樹脂，譬如：聚酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、丙烯酸樹脂、聚烯烴樹脂等。為了進一步提高與金屬板之密著性，宜使用在分子鏈中具有強制部位或極性官能基之樹脂(聚酯樹脂、胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂等)中之至少一者。樹脂可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0075】 又，第4皮膜層50所含之防鏽顏料亦可適宜使用各種防鏽顏料。

【0076】 另外，如上述之各種樹脂及防鏽顏料的含量亦只要適當調整即可。

【0077】 在此，為了使第4皮膜層50均勻形成且確實展現設置第4皮膜層50所帶來的效果，第4皮膜層50之平均厚度T4宜定為2.0 μm 以上。平均厚度T4較宜

為 $3.0\mu\text{m}$ 以上。

【0078】 除此之外，第1皮膜層20、第2皮膜層30、第3皮膜層40及第4皮膜層50之合計厚度(= $T1+T2+T3+T4$)宜定為 $45.0\mu\text{m}$ 以下。藉此，可維持優異光觸媒機能，並且可更提升金屬板與光觸媒層之間的加工密著性。第1皮膜層20、第2皮膜層30、第3皮膜層40及第4皮膜層50之合計厚度較宜為 $35.0\mu\text{m}$ 以下，更宜為 $26.0\mu\text{m}$ 以下。

【0079】 再者，圖6中顯示了塗裝金屬板1具有第1皮膜層10、第2皮膜層30、第3皮膜層40及第4皮膜層50的情況，不過塗裝金屬板1亦可不具備第3皮膜層40而由第1皮膜層10、第2皮膜層30及第4皮膜層50所構成。

【0080】 以上，詳細說明了本實施形態之第3皮膜層40。

【0081】 另外，圖1、圖4~圖6中顯示了在金屬板10單側的面上設置以第1皮膜層20為首之各層的情況，不過以第1皮膜層20為首之各層亦可設置於金屬板10之兩面。此時，從金屬板10之表面至第1皮膜層20之表面的合計厚度係做成在塗裝金屬板1之各面成為 $0.8\mu\text{m}$ 以下。

【0082】 <關於各層之平均厚度的測定方法>

在此，以第1皮膜層為首之各層之平均厚度，可藉由從截面方向以顯微鏡觀察所關注之層來測定。作為製作供從截面方向進行觀察之試樣的方法，可使用公知方法，例如：埋入樹脂中並研磨觀察面之方法、進行FIB加工之方法、切片機法等。又，顯微鏡之種類可使用SEM、TEM等公知裝置。

【0083】 (關於塗裝金屬板之製造方法)

如以上所說明之本實施形態之塗裝金屬板可藉由以下方式製造：對於母材之金屬板的表面視需求施行洗淨等各種前處理，之後以成為所期望之層構成的方式塗佈用以形成第1皮膜層之塗料、用以形成第2皮膜層之處理劑、用以形成第3皮膜層之著色塗料及用以形成第4皮膜層之底漆塗料，然後進行乾燥、燒附。

【0084】 在此，各種塗料或處理劑之塗佈可藉由一般公知之塗佈方法來進行，譬如：輥塗覆、簾式流動塗覆、空氣噴塗、無氣噴塗、浸漬、棒塗覆、刷塗等。尤其，以本製品之特徵即薄膜而言，係以可穩定塗裝之塗佈方法即輥塗覆為佳。

【0085】 另外，要形成第1皮膜層時係按以下所詳細說明之條件來進行處理。藉此，可使光觸媒化合物分散成先前所說明之特定的分佈狀態。

【0086】 將所塗裝之第1皮膜層用塗料進行加熱並製膜。此時，係以到達溫度達 200°C 以上之方式進行加熱。在該加熱步驟中，係令溶劑之沸點附近(具體上係沸點 $\pm 20^{\circ}\text{C}$)的升溫速度變慢。其結果，在塗料內產生對流之時間會變長，進而提升光觸媒化合物粒子移動至氣液界面之機率。具體之升溫速度譬如宜大於 $0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。升溫速度若為 $0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下，恐會因揮發之溶劑蒸氣結露而損及光觸媒化合物粒子之面內均一性，故不佳。另一方面，該升溫速度宜為 $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。升溫速度若大於 $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ，恐會在光觸媒化合物粒子藉由對流而移動至最表面側前就製成皮膜，故不佳。該升溫速度較宜為 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下，更宜為 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。

【0087】 又，在形成第2皮膜層~第4皮膜層時，乾燥、燒附之條件只要因應所使用之塗料等來適當設定即可。

【0088】 實施例

以下，顯示實施例及比較例，並且具體說明本發明之塗裝金屬板。另外，以下所示之實施例僅為本發明之塗裝金屬板之一例，本發明之塗裝金屬板不限於下述例子。

【0089】 作為母材之金屬板，準備了以下表1所示之8種金屬板。另外，在表1標示為SD、ZL、GI、GL、AL之6種金屬板係將鋼板當作基材之各種鍍敷鋼板。各金屬板之板厚、以及各鍍敷鋼板之鍍敷組成及附著量/規格如以下表1所

示。

【0090】 [表1]

表1 金屬板

	板厚[mm]	基材	鍍敷組成/規格	附著量[g/m ²]
SD	0.6	鋼板	Zn-11%Al-6%Mg-0.2%Si	90
ZL	0.6	鋼板	Zn-11%Ni	20
GI	0.6	鋼板	Zn-0.2%Al	90
GL	0.6	鋼板	Zn-55%Al	90
AL	0.6	鋼板	Al-10%Si	60
鋁	0.6	鋁	JIS A1070	—
不鏽鋼	0.6	不鏽鋼	SUS304	—

【0091】 作為具有光觸媒活性之化合物(光觸媒化合物)，係準備以下表2所示之6種化合物。所有光觸媒化合物皆使用市售品。關於載持金屬亦一併記載於表2。另外，A6所示金紅石型氧化鈦係被當作白色顏料所頻繁使用者，其係被作為不具有光觸媒機能之參考例來添加。

【0092】 [表2]

表2 光觸媒化合物(不包括A6)

	種類	載持金屬
A1	摻氮銳鈦礦型氧化鈦	Cu
A2	摻氮銳鈦礦型氧化鈦	Fe
A3	摻氮銳鈦礦型氧化鈦	—
A4	氧化鎢	Cu
A5	氧化鎢	—
A6	金紅石型氧化鈦	—

【0093】 <無機系/有機系化學轉化處理劑>

於以下之表3-1~表3-3列示所使用之用以形成無機系化學轉化處理皮膜與有機系化學轉化處理皮膜之水系塗料(化學轉化處理劑)的原料、及乾燥皮膜中之濃

度。在以下表3-1~表3-3中，表中之數字的單位為質量%。以各成分濃度在乾燥皮膜中成為預定濃度的方式來調整添加量。加入離子交換水來調整成處理劑之固體成分濃度在無機系化學轉化處理皮膜中係成為10質量%，在有機系化學轉化處理皮膜中係成為20質量%。以成為以下表4-1、表4-2所示乾燥膜厚的方式塗佈各處理劑。然後，以金屬板到達溫度達150°C的方式在感應加熱爐中乾燥，然後利用噴霧來進行了水冷處理。

【0094】 [表3-1]

表 3 - 1 無機系化學轉化處理皮膜用處理劑

	3-胺丙基 三乙氧基矽烷	3-環氧丙氧基丙基 甲氧基矽烷	磷酸	硫酸氧鈉	六氟鈦酸	保護皮膜用 處理劑(Si系)
Si-1	37	37	20	—	6	—
Si-2	27	27	20	20	6	—
Si-3	37	37	—	20	6	—
Si-4	22	22	25	25	6	—
Si-5	19.5	19.5	27.5	27.5	6	—
Si-6	44.5	44.5	5	—	6	—
Si-7	45	45	5	—	6	—
Si-8	—	—	—	—	—	100

【0095】 [表3-2]

表 3 - 2 無機系化學轉化處理皮膜用處理劑

	碳酸鋯鉍	磷酸二氫鉍	偏鈮酸鈉	保護皮膜用 處理劑(Zr系)
Zr-1	60	20	20	—
Zr-2	27	—	27	46

【0096】 [表3-3]

表 3 - 3 有機系化學轉化處理皮膜用處理劑

	樹脂				著色顏料		防鏽劑			
	聚脲	35	甲基化三聚氰胺	15	氧化鈦	50	—	—	—	—
PES-1	聚脲	35	甲基化三聚氰胺	15	—	—	鈣改質氧化矽	25	磷酸鎂	25
PES-2	聚脲	35	甲基化三聚氰胺	15	—	—	—	—	—	—
PU	聚脲甲酸酯	80	甲基化三聚氰胺	15	碳黑	5	—	—	—	—

【0097】 再者，表3-3中，聚脲樹脂係使用東洋紡製之聚脲樹脂(GK-140)，甲基化三聚氰胺係使用Cytec公司製之甲基化三聚氰胺樹脂(CYMEL

303)，鈣改質氧化矽係使用W. R. Grace公司製(SHIELDEX C303)，磷酸鎂係使用純正化學公司製之試劑，聚胺甲酸酯樹脂係使用第一工業製藥公司製之SUPERFLEX170，碳黑(C.B.)係使用Mitsubishi Chemical Co.製(#850)。表中之數字為乾燥塗膜中之質量%。PES-1、PES-2係使用環己酮作為溶劑來將固體成分濃度調整成40質量%。PU係使用離子交換水作為溶劑來將固體成分濃度調整成30質量%。

【0098】 <光觸媒處理劑、保護處理劑>

說明所使用之光觸媒處理劑及保護處理劑之製作方法。

考慮到儲存穩定性，保護處理劑係調整成固體成分濃度為8質量%。濃度係利用正丁醇加以稀釋來調整。光觸媒處理劑係藉由添加預定量之表2所示化合物到以下保護處理劑中來製作。光觸媒化合物之固體成分濃度如以下表4-1、表4-2所示。

【0099】 (1)保護皮膜用處理劑(Si系)：混合四乙氧基矽烷(22.5質量份)、甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(2.8質量份)及正丁醇(26質量份)，並在60°C下攪拌2小時。在攪拌該混合物後之狀態下，以每秒1滴的方式滴下26質量%之鹽酸(3質量份)與正丁醇之混合液(26質量份)。然後，在攪拌後於60°C下維持2小時而獲得處理劑。一連串的操作係在氮氣環境中實施。

【0100】 (2)保護皮膜用處理劑(Zr系)：混合正丁氧化鋯(zirconium n-butoxide)(34.5質量份)、正丁醇(11.6質量份)、1,5-二胺基戊烷(0.5質量份)及硝酸鈮(2.8質量份)，並攪拌1小時。然後，加入冰醋酸(4.8質量份)並攪拌40小時。然後，以每秒1滴的方式滴下濃硝酸(0.6質量份)並攪拌2小時，而獲得處理劑。一連串的操作係在氮氣環境中實施。

【0101】 使用如以上所示之金屬板及光觸媒化合物，藉由輥塗覆來製造出具有如以下表4-1、表4-2所示構成之塗裝金屬板。另外，各層係形成於金屬板

之單面。又，一部分之塗裝金屬板係於金屬板表面施行設計性加工而形成有髮絲紋紋樣(以下表4-1、表4-2中簡略記載為「HL」)。又，一部分之塗裝金屬板係使用鍍敷鋼板作為基材，該鍍敷鋼板係使用含有0.1質量%之Sb與0.2質量%之Al的熔融鍍鋅浴，並調節熔融鍍鋅的凝固速度而形成有鋅花紋樣者(以下表4-1、表4-2中簡略記載為「SPG」)。

【0102】於第3皮膜層或第4皮膜層之更下層形成有化學轉化處理皮膜。化學轉化處理皮膜係將Nihon Parkerizing Co., Ltd.製之無鉻酸鹽化學轉化處理液「CT-E300N」按乾燥後之附著量為 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 之條件進行塗佈，並在鋼板溫度為 60°C 下予以乾燥而形成。關於具有該無鉻酸鹽化學轉化處理皮膜之水準，係在以下表4-1、表4-2中記載為「有化學轉化處理皮膜」。

【0103】比較例13之第1皮膜層係以鋼板到達溫度 200°C 、所需時間35秒之方式，在固定升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 下進行乾燥。其他水準之第1皮膜層係設為鋼板到達溫度 200°C 且所需時間35秒，以中間5秒的升溫速度為 $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 之方式進行乾燥。中間以外的升溫速度設為 $5.6^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。在乾燥方面，皆使用感應加熱爐。

【0104】另外，如上述之塗裝金屬板中之各層的平均膜厚係將所得塗裝金屬板埋入樹脂中並研磨截面，對所得之觀察面利用顯微鏡加以觀察來進行測定。又，光觸媒化合物之個數密度及眾數之位置亦依循先前所述之方法進行測定。再者，以下表4-1、表4-2中，光觸媒化合物之個數密度記載為「 $aE+b$ 」，其代表「 $ax10^b$ 」。

【0105】關於所得塗裝金屬板，從抗病毒性、加工密著性及耐蝕性之觀點進行了評估。詳細之評估方法如下。所得結果彙整列示於以下表5-1、表5-2。

【0106】<抗病毒性>

關於抗病毒性，係按依據JIS R 1756之方法測定病毒效價來驗證。更詳細而言，係令各塗裝金屬板之評估面朝上並載置於培養皿上，然後將含有噬菌體 $Q\beta$

之病毒懸浮液滴下至評估面上。然後，在塗裝金屬板上蓋上薄膜並使病毒懸浮液密著於整個評估面上之後，蓋上培養皿的蓋子。模擬一般辦公室的室內情形，將該培養皿靜置在具有500勒克斯(Lux)之照度的25°C室內24小時。然後，將薄膜表面與評估面表面之病毒洗淨，再藉由溶菌斑檢定法(plaque assay)測定出所得洗淨液中之病毒效價(單位：PFU/cm²，PFU：空斑形成單位(Plaque Forming Units))。

【0107】 關於有別於塗裝金屬板之未設置光觸媒層之各金屬板，亦同樣進行抗病毒試驗，並以活性值來評估塗裝金屬板之病毒效價較未設置光觸媒層之金屬板的病毒效價減少多少程度。有鑑於若病毒減少了10²以上(換言之，若活性值為1×10²以上)，便獲准使用抗菌製品技術協議會所制定之認證貼紙，故將所得活性值為1×10²以上者判斷為合格。另外，以下表5-1、表5-2中係列示以對數表示所得活性值之值。

【0108】 <加工密著性>

對受測材施行0T彎曲(180°彎折)加工，在以黏著膠帶(NICHIBAN公司製CELLOTAPE(註冊商標)，膠帶寬度15mm)將彎折部外側之被膜剝離之後，觀察被膜附著到膠帶側的附著狀況。然後，按下述評估基準來評估加工密著性。在該密著性試驗中，合格等級定為3以上。具體而言，當評分為4以上時判斷為密著性優異，評分為3以上則判斷為可容許(合格等級)。

【0109】 (評估基準)

5：無被膜附著於膠帶側

4：在膠帶側有數點的被膜剝離之狀態下，鋼板側之剝離長度相對於受測材之單面的加工部總長小於5%

3：在膠帶側有數點的被膜剝離之狀態下，鋼板側之剝離長度相對於受測材之單面的加工部總長為5%以上且小於10%

2：膠帶側有被膜剝離，且鋼板側之剝離長度相對於受測材之單面的加工部

總長為10%以上且小於20%

1：膠帶側有被膜剝離，且鋼板側之剝離長度相對於受測材之單面的加工部

總長為20%以上

【0110】 <耐蝕性>

以膠帶密封受測材之端面後，進行依據JIS Z 2371之鹽水噴霧試驗(SST)72小時。然後，於試驗結束之後觀察平面部分之生鏽狀況，並按下述評估基準評估耐蝕性。合格等級定為3以上。

【0111】 又，進行鹽水噴霧試驗時間240小時，並按相同評估基準評估耐蝕性。此結果係作為參考來實施，不設合格等級。

【0112】 (評估基準)

5：相對於受測材之單面的總面積，產生白鏽之面積小於1%

4：相對於受測材之單面的總面積，產生白鏽之面積為1%以上且小於5%

3：相對於受測材之單面的總面積，產生白鏽之面積為5%以上且小於10%

2：相對於受測材之單面的總面積，產生白鏽之面積為10%以上且小於30%

1：相對於受測材之單面的總面積，產生白鏽之面積為30%以上

【0113】 [表4-1]

表4-1	基材		第1皮膜層										第2皮膜層				第3皮膜層		第4皮膜層		化學轉化處理皮膜	噴柱	
	種類	設計	光膜膜厚 [μm]	種類	含量 [%]	光膜種類	含量 [%]	平均膜厚 [nm]	光膜膜厚 [nm]	密度 [g/cm ³]	粒子位置 >1/2×T1	種類	含量 [%]	合計膜厚 [μm]	種類	含量 [%]	合計膜厚 [μm]	着色劑	合計膜厚 [μm]	防滲透材料			合計膜厚 [μm]
1	GI	SPG	0.10	SI	30	A1	70	10	1.7E+05	是													實際例
2	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是													實際例
3	GI	SPG	0.80	SI	30	A1	70	10	1.3E+05	是													實際例
4	GI	SPG	1.00	SI	30	A1	70	10	1.7E+05	是													比較例
5	GI	SPG	0.05	SI	30	A1	70	50	3.3E+03	是													比較例
6	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	5	6.7E+05	是													實際例
7	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	50	2.7E+04	是													實際例
8	GI	SPG	0.10	SI	30	A1	70	60	5.0E+03	是													比較例
9	GI	SPG	0.10	SI	50	A1	50	50	5.0E+03	是													比較例
10	GI	SPG	0.15	SI	50	A1	50	50	7.2E+03	是													實際例
11	GI	SPG	0.80	SI	8	A1	92	5	2.6E+07	是													比較例
12	GI	SPG	0.80	SI	9	A1	91	5	2.3E+07	是													實際例
13	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	否													比較例
14	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是													實際例
15	GI	SPG	0.40	SI	5	A1	95	10	5.5E+05	是													實際例
16	GI	SPG	0.40	SI	4	A1	96	10	6.9E+05	是													實際例
17	GI	SPG	0.40	SI	50	A1	50	10	4.8E+05	是													實際例
18	GI	SPG	0.10	SI	E2	A1	48	50	4.6E+03	是													比較例
19	GI	SPG	0.40	Zr	30	A1	70	10	6.7E+05	是													實際例
20	GI	SPG	0.40	SI	30	A2	70	10	6.7E+05	是													實際例
21	GI	SPG	0.40	SI	30	A3	70	10	6.7E+05	是													實際例
22	GI	SPG	0.40	SI	30	A4	70	20	1.7E+05	是													實際例
23	GI	SPG	0.40	SI	30	A5	70	20	1.7E+05	是													實際例
24	GI	SPG	0.40	SI	30	A6	70	300	7.5E+02	是													實際例
25	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.1	P	20								實際例
26	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.3	P	20								實際例
27	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.6	P	20								實際例
28	GI	SPG	0.10	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.9	P	20								實際例
29	GI	SPG	0.80	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.2	P	20								實際例

【0114】 [表4-2]

表 4 - 2	基材		第1皮膜層										第2皮膜層				第3皮膜層			第4皮膜層		化學轉化處理皮膜	備註			
	種類	設計	光學膜層厚度[μm]	種類	含量[質量%]	光學膜層種類	含量[質量%]	光學膜層平均粒徑[nm]	光學膜層密度[μm/cm ²]	粒子位置	種類	含量[質量%]	合計膜厚[μm]	種類	含量[質量%]	合計膜厚[μm]	種類	含量[質量%]	合計膜厚[μm]	種類	含量[質量%]			合計膜厚[μm]	防備藥料	合計膜厚[μm]
30	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.7	P	20										實施例	
31	GI	SPG	0.10	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-1	80	0.05	P	20											實施例
32	GI	SPG	0.10	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	Zr-1	80	0.3	P	20											實施例
33	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-2	60	0.3	P、V	40											實施例
34	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-3	80	0.3	V	20											實施例
35	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-4	50	0.3	P、V	50											實施例
36	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-5	45	0.3	P、V	55											實施例
37	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-6	95	0.3	P	5											實施例
38	GI	SPG	0.40	SI	30	A1	70	10	6.7E+05	是	SI-7	95	0.3	P	4											實施例
39	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
40	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	Zr-2	100	0.3	-	-											實施例
41	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
42	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	PU	-	16	TiO2									實施例
43	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	PU	-	2	C.B									實施例
44	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
45	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
46	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
47	ZL	HL	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
48	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
49	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
50	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
51	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
52	GI	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
53	SD	SPG	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
54	ZL	HL	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
55	GL	-	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
56	AL	-	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
57	膜	HL	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例
58	不透明	HL	0.40	SI	30	a2	70	10	6.7E+05	是	SI-8	100	0.3	-	-											實施例

【0115】 [表5-1]

表 5 - 1

	光觸媒 活性	加工密著性	耐蝕性	耐蝕性	備註
		0T	SST72h	SST240h	
1	2.3	3	3	2	實施例
2	2.8	3	3	2	實施例
3	3.2	3	3	2	實施例
4	3.5	2	3	3	比較例
5	1.7	3	2	1	比較例
6	3.0	3	3	2	實施例
7	2.3	3	3	2	實施例
8	1.8	3	3	2	比較例
9	1.9	3	3	2	比較例
10	2.0	3	3	2	實施例
11	3.8	1	3	1	比較例
12	3.5	3	3	2	實施例
13	1.7	3	4	3	比較例
14	2.8	3	3	2	實施例
15	3.4	3	3	2	實施例
16	3.7	3	3	1	實施例
17	2.7	3	3	2	實施例
18	1.7	2	3	2	比較例
19	2.9	3	3	2	實施例
20	2.6	3	3	2	實施例
21	2.2	3	3	2	實施例
22	2.4	3	3	2	實施例
23	2.1	3	3	2	實施例
24	1.6	3	3	2	比較例
25	2.7	4	3	2	實施例
26	2.7	4	3	2	實施例
27	2.7	4	3	2	實施例
28	2.7	4	3	2	實施例
29	2.7	4	3	2	實施例

【0116】 [表5-2]

表 5 - 2

	光觸媒 活性	加工密著性	耐蝕性	耐蝕性	備註
		OT	SST72h	SST240h	
30	2.7	4	3	2	實施例
31	2.7	4	3	2	實施例
32	2.7	4	3	2	實施例
33	2.7	4	4	3	實施例
34	2.7	4	4	2	實施例
35	2.7	4	4	3	實施例
36	2.7	3	3	2	實施例
37	2.7	4	3	2	實施例
38	2.7	4	3	2	實施例
39	2.7	4	3	2	實施例
40	2.7	3	3	2	實施例
41	2.4	5	5	5	實施例
42	2.4	5	4	4	實施例
43	2.4	5	4	3	實施例
44	2.4	5	5	4	實施例
45	2.4	5	5	4	實施例
46	2.4	5	5	4	實施例
47	2.4	5	5	4	實施例
48	2.4	5	5	4	實施例
49	2.4	5	5	5	實施例
50	2.4	5	5	4	實施例
51	2.4	5	5	5	實施例
52	2.4	4	5	5	實施例
53	2.4	5	5	5	實施例
54	2.4	5	5	5	實施例
55	2.4	5	5	5	實施例
56	2.4	5	5	5	實施例
57	2.4	5	5	5	實施例
58	2.4	5	4	3	實施例

【0117】從上述表4-1、表4-2、表5-1、表5-2明顯可知，符合本發明之實施例者表現出優異光觸媒活性及加工密著性，另一方面，符合本發明之比較例者無法兼顧優異光觸媒活性及優異加工密著性。

【0118】以上，已參照所附圖式詳細說明本發明之較佳實施形態，惟本發明不受該等示例限定。顯而易見地，只要是具有本發明所屬技術領域之通識人士，皆可在申請專利範圍所記載之技術思想範疇內思及各種變更例或修正例，並知悉該等亦理當歸屬於本發明之技術範圍。

【符號說明】

【0119】

1:塗裝金屬板

10:金屬板

20:第1皮膜層

30:第2皮膜層

40:第3皮膜層

50:第4皮膜層

A:區域

T1:第1皮膜層之平均厚度

T2:第2皮膜層之平均厚度

T3:第3皮膜層之平均厚度

T4:第4皮膜層之平均厚度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種塗裝金屬板，係於金屬板之至少一面具有皮膜層者；

前述皮膜層具有第1皮膜層，該第1皮膜層位於前述金屬板之至少一面之前述皮膜層的最表面，且至少含有具光觸媒活性之化合物；

前述第1皮膜層之平均厚度為 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ ；

前述具光觸媒活性之化合物的平均粒徑為 $5\sim 50\text{nm}$ ；

從前述第1皮膜層的上方觀察前述第1皮膜層之任意的 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 大小的區域時，前述具光觸媒活性之化合物係以 $7.0\times 10^3\sim 2.5\times 10^7$ 個/ cm^2 之個數密度分散於前述第1皮膜層中；且

在將前述第1皮膜層沿厚度方向裁切後之截面中，前述具光觸媒活性之化合物其在前述厚度方向上之個數分佈之眾數的位置位於較前述第1皮膜層之平均厚度的 $1/2$ 位置更靠前述最表面側。

【請求項2】 如請求項1之塗裝金屬板，其中前述第1皮膜層進一步含有Si或Zr中之至少任1種元素；且

Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，前述元素之合計濃度為 $5\sim 50$ 質量%。

【請求項3】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中前述第1皮膜層中之前述具光觸媒活性之化合物的濃度為 $50\sim 95$ 質量%。

【請求項4】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中前述具光觸媒活性之化合物係載持於Cu或Fe中之至少任一種金屬上的化合物。

【請求項5】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中前述具光觸媒活性之化合物為摻氮銳鈦礦型氧化鈦。

【請求項6】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中前述皮膜層進一步具有第2皮膜層，該第2皮膜層在前述第1皮膜層之下層且包含無機系成分；且

前述第1皮膜層與前述第2皮膜層之合計厚度為0.2~1.0 μm 。

【請求項7】 如請求項6之塗裝金屬板，其中前述第2皮膜層含有Si或Zr中之至少任1種元素；且

Si係以氧化矽換算計，Zr係以氧化鋯換算計，前述元素之合計濃度為50~95質量%。

【請求項8】 如請求項7之塗裝金屬板，其中前述第2皮膜層進一步含有具有P或V中之至少任1種元素之無機系成分。

【請求項9】 如請求項6之塗裝金屬板，其中前述皮膜層進一步具有第3皮膜層，該第3皮膜層在前述第2皮膜層之下層且包含樹脂及著色顏料；且

前述第1皮膜層、前述第2皮膜層及前述第3皮膜層之合計厚度為1.0~30.0 μm 。

【請求項10】 如請求項9之塗裝金屬板，其中前述皮膜層進一步具有第4皮膜層，該第4皮膜層在前述第3皮膜層之下層且包含樹脂及防鏽顏料；且

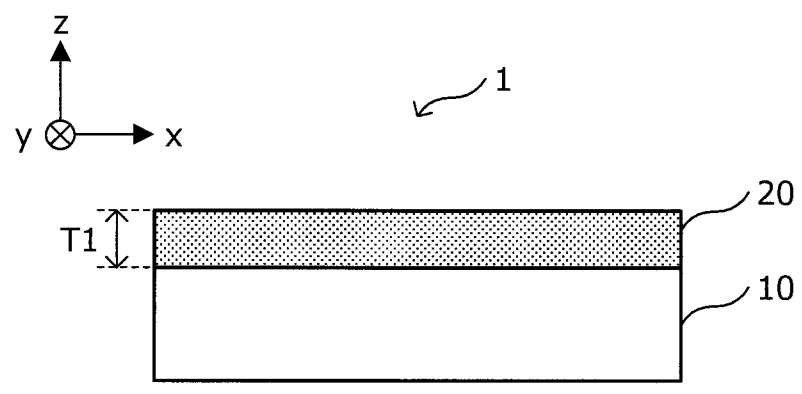
前述第1皮膜層、前述第2皮膜層、前述第3皮膜層及前述第4皮膜層之合計厚度為3.0~45.0 μm 。

【請求項11】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中前述金屬板為鍍鋅鋼板、鋅-鋁合金鍍敷鋼板、鋅-鋁-鎂合金鍍敷鋼板、鍍鋁鋼板、鋅-鎳合金鍍敷鋼板、鋅-鐵合金鍍敷鋼板、鋁板或不鏽鋼板。

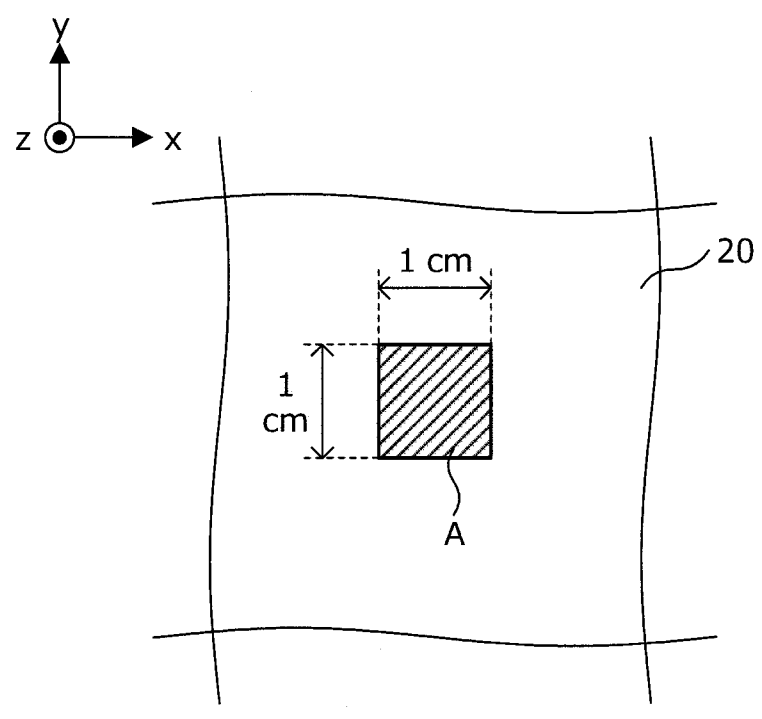
【請求項12】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中於前述金屬板表面存在沿著該金屬板之軋延方向的髮絲紋。

【請求項13】 如請求項1或2之塗裝金屬板，其中於前述金屬板表面存在鋅花紋樣。

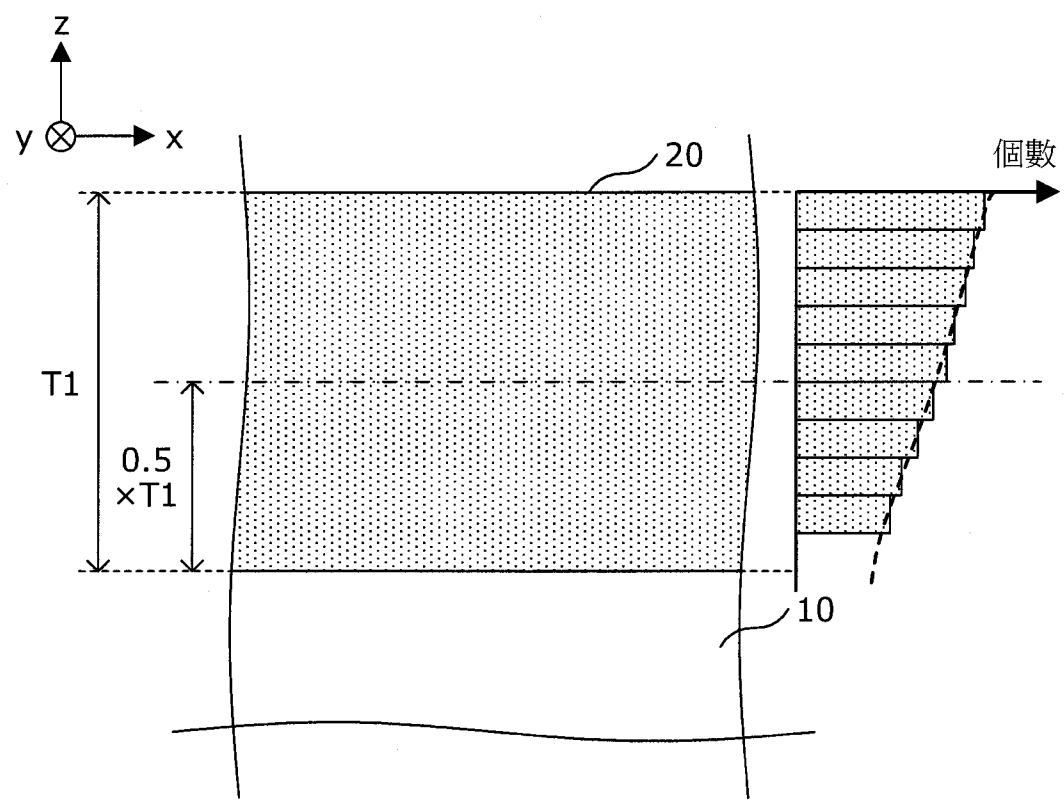
【發明圖式】



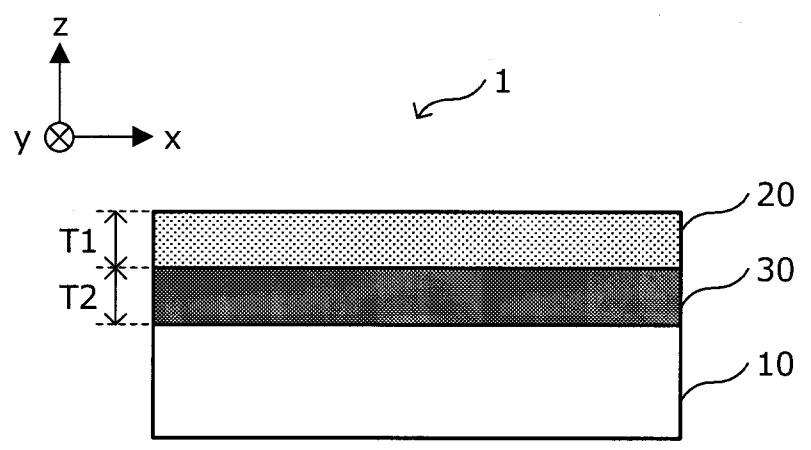
【圖1】



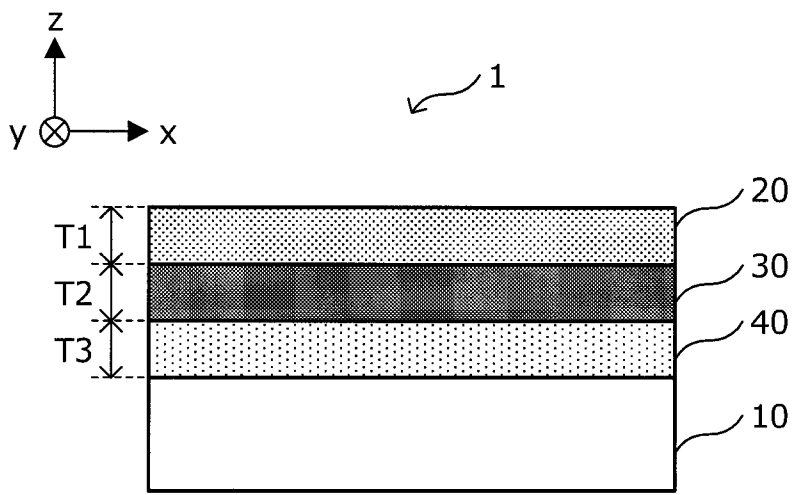
【圖2】



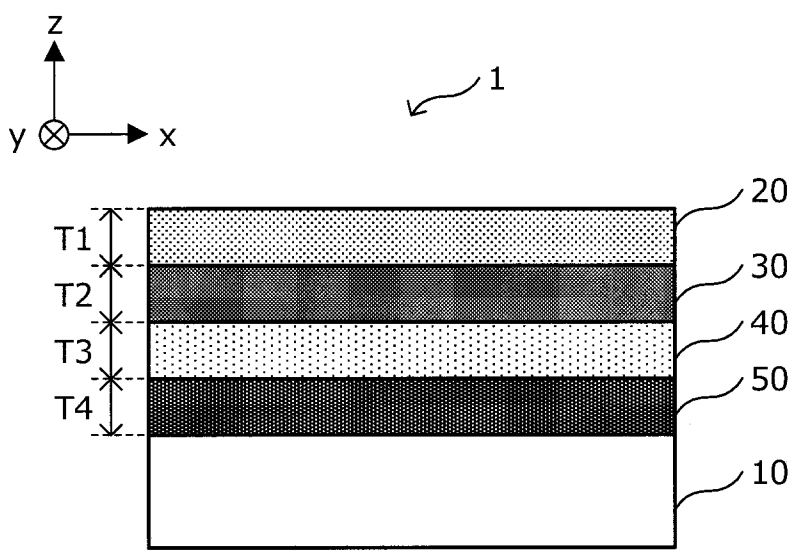
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】