

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4330638号  
(P4330638)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>B 3 2 B 15/082 (2006.01)</b>	B 3 2 B 15/08 1 0 2 Z
<b>C 0 9 D 123/02 (2006.01)</b>	C 0 9 D 123/02
<b>C 0 9 D 7/12 (2006.01)</b>	C 0 9 D 7/12
<b>C 0 9 D 135/00 (2006.01)</b>	C 0 9 D 135/00
<b>C 0 9 D 201/02 (2006.01)</b>	C 0 9 D 201/02

請求項の数 14 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-56966 (P2007-56966)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成19年3月7日(2007.3.7)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2007-269018 (P2007-269018A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(43) 公開日	平成19年10月18日(2007.10.18)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成19年3月16日(2007.3.16)		弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号	特願2006-61179 (P2006-61179)	(74) 代理人	100115082
(32) 優先日	平成18年3月7日(2006.3.7)		弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100125184
			弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	中元 忠繁
			兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂塗装金属板およびそれを製造するための表面処理組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面処理組成物から得られる樹脂皮膜を備えた樹脂塗装金属板であって、  
表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体および ， - 不飽和カルボン酸重合体の合計 55 ~ 95 質量部、並びに

コロイダルシリカ 5 ~ 45 質量部 (但し、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計は 100 質量部である。) を含有し、

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して、さらにシランカップリング剤 7 ~ 30 質量部を含有するとともに、

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体と ， - 不飽和カルボン酸重合体との含有比率が、質量比で 1 ， 000 : 1 ~ 10 : 1 であることを特徴とする樹脂塗装金属板。

【請求項2】

， - 不飽和カルボン酸重合体が、ポリマレイン酸である請求項1に記載の樹脂塗装金属板。

【請求項3】

コロイダルシリカの表面積平均粒子径が、4 ~ 20 nm である請求項1または2に記載の樹脂塗装金属板。

## 【請求項 4】

シランカップリング剤が、グリシジル基含有シランカップリング剤である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂塗装金属板。

## 【請求項 5】

表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対し、さらにバナジウム化合物 0.5 ~ 6 質量部を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂塗装金属板。

## 【請求項 6】

表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体および ， - 不飽和カルボン酸重合体の合計を 100 質量部とした場合、前記 100 質量部に対し、さらにカルボジイミド基含有化合物を 0.1 ~ 30 質量部の比率で含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂塗装金属板。

10

## 【請求項 7】

表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対し、さらにオキサゾリン基含有ポリマー 1 ~ 9 質量部を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂塗装金属板。

## 【請求項 8】

表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対し、さらに平均粒子径が 0.6 ~ 4 μm である球形ポリオレフィンワックス粒子 0.5 ~ 5 質量部を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の樹脂塗装金属板。

20

## 【請求項 9】

樹脂皮膜の付着量が、乾燥質量で 0.2 ~ 3 g / m<sup>2</sup> である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の樹脂塗装金属板。

## 【請求項 10】

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体および ， - 不飽和カルボン酸重合体の合計 55 ~ 95 質量部、並びに

コロイダルシリカ 5 ~ 45 質量部（但し、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計は 100 質量部である。）を含有し、

30

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して、さらにシランカップリング剤 7 ~ 30 質量部を含有するとともに、

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体と ， - 不飽和カルボン酸重合体との含有比率が、質量比で 1,000 : 1 ~ 10 : 1 であることを特徴とする表面処理組成物。

## 【請求項 11】

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対し、さらにバナジウム化合物 0.5 ~ 6 質量部を含有する、請求項 10 に記載の表面処理組成物。

40

## 【請求項 12】

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体および ， - 不飽和カルボン酸重合体の合計を 100 質量部とした場合、前記 100 質量部に対し、さらにカルボジイミド基含有化合物を 0.1 ~ 30 質量部の比率で含有する、請求項 10 または 11 に記載の表面処理組成物。

## 【請求項 13】

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対し、さらにオキサゾリン基含有ポリマー 1 ~ 9 質量部を含有する、請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の表面処理組成物。

50

## 【請求項 14】

表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対し、さらに平均粒子径が 0.6 ~ 4 μm である球形ポリオレフィンワックス粒子 0.5 ~ 5 質量部を含有する、請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の表面処理組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、自動車、家電製品または建材などに用いられる樹脂皮膜を備えた樹脂塗装金属板、およびそれを製造するための表面処理組成物に関し、詳しくは耐食性、樹脂皮膜と他の塗膜との密着性（「塗膜密着性」と省略することがある。）、および樹脂皮膜と金属板との密着性（「樹脂皮膜密着性」と省略することがある。）に優れた樹脂塗装金属板、およびそれを製造するための表面処理組成物に関するものである。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車などに用いられる材料として、電気亜鉛めっき鋼板および熔融亜鉛めっき鋼板等の亜鉛系めっき鋼板、またはより一層の耐食性の向上を目的として該亜鉛めっき鋼板上にクロメート処理を施した無機系表面処理鋼板が多く用いられている。しかし近年の環境意識の高まりから、クロメート処理を施さない鋼板の需要が増大している。

## 【0003】

このようなクロメート処理に代わる耐食性向上の手段として、例えば特許文献 1 は、 ， - エチレン性不飽和カルボン酸およびオレフィンの共重合体エマルジョンと架橋剤とを含有する金属用表面処理剤を提案している。また特許文献 2 は、カルボキシル基含有樹脂と、無機シリケートとを含有する表面処理剤、およびそれから得られる表面処理鋼板を提案している。

20

【特許文献 1】特開 2005 - 220237 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 282254 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかし最近では、クロメート処理を施さない樹脂塗装鋼板に対しても、より高度な耐食性が要求されるようになってきており、樹脂塗装金属板の分野では、耐食性を向上させる手段が絶えず求められている。従って本発明の目的は、優れた耐食性を有する樹脂塗装金属板を提供することにある。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

前記目的を達成することができた本発明の樹脂塗装金属板とは、表面処理組成物から得られる樹脂皮膜を備えた樹脂塗装金属板であって、

表面処理組成物が、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体および ， - 不飽和カルボン酸重合体の合計 55 ~ 95 質量部、並びに

40

コロイダルシリカ 5 ~ 45 質量部（但し、オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計は 100 質量部である。）を含有し、

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体、 ， - 不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して、さらにシランカップリング剤 7 ~ 30 質量部を含有するとともに、

オレフィン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体と ， - 不飽和カルボン酸重合体との含有比率が、質量比で 1,000 : 1 ~ 10 : 1 であることを特徴とする。

## 【0006】

本発明の樹脂塗装金属板において、(1) ， - 不飽和カルボン酸重合体が、ポリマ

50

レイン酸である、(2)コロイダルシリカの表面積平均粒子径が4~20nmである、(3)シランカップリング剤が、グリシジル基含有シランカップリング剤であることが好ましい。

#### 【0007】

表面処理組成物が、(I)オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体、  
、  
-不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対し、さらに(a)バナジウム化合物0.5~6質量部、(b)オキサゾリン基含有ポリマー1~9質量部、若しくは(c)平均粒子径が0.6~4μmである球形ポリオレフィンワックス粒子0.5~5質量部、または(II)オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体および  
、  
-不飽和カルボン酸重合体の合計を100質量部とした場合、前記100質量部に  
10  
対し、さらに(d)カルボジイミド基含有化合物を0.1~30質量部の比率で、含有することも、本発明の好ましい態様である。なお表面処理組成物は、上記成分(a)~(d)の2種以上を含有することもできる。本発明の樹脂塗装金属板において、樹脂皮膜の付着量が、乾燥質量で0.2~3g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

#### 【0008】

また本発明は、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体および  
、  
-不飽和カルボン酸重合体の合計55~95質量部、並びにコロイダルシリカ5~45質量部(但し、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体、  
、  
-不飽和カルボン酸重合体  
20  
およびコロイダルシリカの合計は100質量部である。)を含有し、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体、  
、  
-不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカ  
の合計100質量部に対して、さらにシランカップリング剤7~30質量部を含有するとともに、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体と  
、  
-不飽和カルボン酸重合体との含有比率が、質量比で1,000:1~10:1であることを特徴とする表面処理組成物も提供する。前記表面処理組成物は、(I)オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体、  
、  
-不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対し、さらに(a)バナジウム化合物0.5~6質量部、(b)オキサゾリン基含有ポリマー1~9質量部、若しくは(c)平均粒子径が0.6~4μmである球形ポリオレフィンワックス粒子0.5~5質量部、または(II)オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体および  
、  
-不飽和カルボン酸重合体の合計を100質量部とした場合、前記100質量部に対し、(d)カルボジイミド基含有化合物を0.1~30質量部の比率で、含有していても良い。なお表面処理組成物は、上記成分(a)~(d)の2種以上を含有することもできる。  
30

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

驚くべきことに、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体および  
、  
-不飽和カルボン酸重合体を組み合わせると、樹脂塗装金属板の耐食性を著しく高めることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

本発明の特徴の1つは、表面処理組成物が、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共  
40  
重合体(以下、「オレフィン-酸共重合体」と省略することがある。)と、  
、  
-不飽和カルボン酸重合体(以下、「カルボン酸重合体」と省略することがある。)との組合せを含有することである。以下の実施例で示されるように、これらの双方を含む表面処理組成物を金属板に塗布・乾燥して得られる樹脂塗装金属板は、これらの片方だけしか含まない表面処理組成物から得られる樹脂塗装金属板に比べて、耐食性が大幅に向上する。

#### 【0011】

ここで、本発明における「オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体」または「オレフィン-酸共重合体」とは、オレフィンと  
、  
-不飽和カルボン酸との共重合体であって、オレフィン由来の構成単位が、共重合体中に50質量%以上(即ち  
、  
-不飽和カルボン酸由来の構成単位が50質量%以下)であるものを意味し、「  
、  
-不飽和  
50

カルボン酸重合体」または「カルボン酸重合体」とは、 $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸を単量体として得られる重合体であって、 $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸由来の構成単位が重合体中に90質量%以上であるものを意味する。なお実施例では、「オレフィン - 酸共重合体」として、「エチレン - アクリル酸共重合体」を使用し、「カルボン酸重合体」として、「ポリマレイン酸」または「ポリアクリル酸」を使用した。

【0012】

オレフィン - 酸共重合体およびカルボン酸重合体の双方を含有する組成物で表面処理することにより、樹脂塗装金属板の耐食性が向上する正確なメカニズムは不明であるが、これら双方を併用することによって、緻密な樹脂皮膜が形成されて、水および酸素の透過が効果的に抑制されたためであると推定することができる。但し本発明は、この推定には限定されない。

10

【0013】

本発明で用いるオレフィン - 酸共重合体は、オレフィンと $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸とを既知の方法で共重合させることにより製造でき、また市販されている。本発明において、1種または2種以上のオレフィン - 酸共重合体を使用することができる。

【0014】

オレフィン - 酸共重合体の製造に使用できるオレフィンには、特に限定は無いが、エチレンおよびプロピレンなどが好ましく、エチレンがより好ましい。オレフィン - 酸共重合体として、オレフィン構成単位が、1種のオレフィンのみ由来するもの、または2種以上のオレフィンから由来するもののいずれも使用することができる。

20

【0015】

オレフィン - 酸共重合体の製造に使用できる $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸にも、特に限定はないが、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸などを挙げることができる。これらの中でもアクリル酸が好ましい。オレフィン - 酸共重合体として、 $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸の構成単位が、1種の $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸のみ由来するもの、または2種以上の $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸から由来するもののいずれも使用することができる。

【0016】

本発明で用いるオレフィン - 酸共重合体は、本発明の効果である耐食性等に悪影響を及ぼさない範囲で、その他の単量体由来する構成単位を有していても良い。オレフィン - 酸共重合体中において、その他の単量体由来する構成単位量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であり、最も好ましいオレフィン - 酸共重合体は、オレフィン - および $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸のみから構成されるものである。好ましいオレフィン - 酸共重合体として、エチレン - アクリル酸共重合体が挙げられる。

30

【0017】

オレフィン - 酸共重合体中の $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸の構成単位は、樹脂皮膜と金属板との密着性を向上させるため、および架橋の反応基となるカルボキシル基の量を確保するために用いられる。該共重合体中の $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸の構成単位量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。しかし $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸単位が過剰になると、耐食性および耐アルカリ性が低下するおそれがあるため、該構成単位量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

40

【0018】

本発明で用いるオレフィン - 酸共重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000 ~ 10万、より好ましくは3,000 ~ 7万、さらに好ましくは5,000 ~ 3万である。この重量平均分子量は、スチレンを標準として用いるGPCにより測定することができる。

【0019】

カルボン酸重合体としては、1種または2種以上の $\text{C}_2$  - 不飽和カルボン酸の単独重合体若しくは共重合体、またはさらに他の単量体を共重合させた共重合体のいずれも使用

50

することができる。このようなカルボン酸重合体は、既知の方法で製造でき、また市販されている。本発明において、1種または2種以上のカルボン酸重合体を使用できる。

【0020】

カルボン酸重合体の製造に使用できる、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸には、特に限定はないが、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸などを挙げることができる。これらの中でもアクリル酸およびマレイン酸が好ましく、マレイン酸がより好ましい。

【0021】

カルボン酸重合体は、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸以外の単量体に由来する構成単位を含有していても良いが、その他の単量体に由来する構成単位量は、重合体中に10質量%以下、好ましくは5質量%以下であり、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸のみから構成されるカルボン酸重合体の方がより好ましい。好ましいカルボン酸重合体として、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリマレイン酸などを挙げることができ、これらの中でも塗膜密着性、樹脂皮膜密着性および耐食性の観点から、ポリマレイン酸の方がより好ましい。ポリマレイン酸を使用することにより耐食性などが向上する正確なメカニズムは不明であるが、カルボキシル基量が多いため、樹脂皮膜と金属板との密着性が向上し、それに伴い耐食性も向上することが考えられる。但し本発明は、この推定には限定されない。

10

【0022】

本発明で用いるカルボン酸重合体の重量平均分子量は、好ましくは500~3万、より好ましくは800~1万、さらに好ましくは900~3,000、最も好ましくは1,000~2,000である。この重量平均分子量は、スチレンを標準として用いるGPCにより測定することができる。

20

【0023】

表面処理組成物中のオレフィン-酸共重合体とカルボン酸重合体との含有比率は、1,000:1~10:1、好ましくは200:1~20:1、より好ましくは100:1~100:3である。カルボン酸重合体の含有比率が低すぎると、オレフィン-酸共重合体とカルボン酸重合体とを組み合わせた効果が十分に発揮されず、逆にカルボン酸重合体の含有比率が過剰であると、表面処理組成物中でオレフィン-酸共重合体とカルボン酸重合体とが相分離し、均一な樹脂皮膜が形成されなくなるおそれや、耐アルカリ性が低下する可能性が生ずるからである。

30

【0024】

本発明の表面処理組成物は、コロイダルシリカを含有することも特徴の1つとする。樹脂皮膜中にコロイダルシリカが存在すると、腐食環境下でシリカが溶出することで、金属板の溶解・溶出が抑制されるため、耐食性が向上する。

【0025】

コロイダルシリカは、市販されており、一般的な市販品を使用できる。コロイダルシリカの例として、日産化学工業社製のスノーテックスシリーズ「ST-40」、「ST-XS」、「ST-N」、「ST-SS」、「ST-O」などを挙げることができる。樹脂皮膜の形成に使用する表面処理組成物が水系である場合、コロイダルシリカを良好に分散させるために、表面処理組成物のpHに合わせて、コロイダルシリカの種類を選択することが好ましい。

40

【0026】

表面処理組成物中において、オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体の合計(以下、「樹脂成分」と省略することがある。)の量は55~95質量部であり、コロイダルシリカの量は5~45質量部である(但し、樹脂成分とコロイダルシリカとの合計は100質量部である)。なお本発明で規定する樹脂成分およびコロイダルシリカの量は、固形分に換算した値である。

【0027】

コロイダルシリカ量が45質量部を超えると、樹脂成分が少なくなることにより表面処

50

理組成物の造膜性が低下して、樹脂皮膜にクラックが発生し、耐食性やその他の特性が低下する。コロイダルシリカ量は、好ましくは30質量部以下であり、スポット溶接性の観点から、より好ましくは25質量部以下である（但し、樹脂成分とコロイダルシリカとの合計は100質量部である）。コロイダルシリカ量が25質量部以下であると、スポット溶接で、電極にシリカが蓄積するのが効果的に抑制される。

【0028】

一方、コロイダルシリカ量が5質量部未満であると、コロイダルシリカの耐食性向上効果が十分に発揮されなくなり、また耐アルカリ性も低下する。コロイダルシリカ量は、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上である（但し、樹脂成分とコロイダルシリカとの合計は100質量部である）。

10

【0029】

本発明で用いるコロイダルシリカは大きすぎると、表面処理組成物の造膜性が低下し、また腐食環境下でのシリカ溶出が不十分となり、耐食性向上効果も低下する。その他にも、耐アルカリ性や樹脂皮膜密着性も低下する。一方、コロイダルシリカが小さすぎても、耐食性向上効果も飽和し、逆にシリカの活性が高くなりすぎて、表面処理組成物がゲル化し、良好な樹脂皮膜が形成されないおそれがある。よってコロイダルシリカの表面積平均粒子径は、好ましくは4~20nm、より好ましくは4~6nmである。シリカの表面積平均粒子径は、平均粒子径が1~10nm程度の場合にはシアーズ法により、10~100nm程度の場合にはBET法により、測定することができる。

【0030】

20

本発明の表面処理組成物は、シランカップリング剤を含有することも特徴の1つとする。シランカップリング剤を用いることにより、金属と樹脂皮膜との密着性が向上し、それに伴い耐食性も向上する。そのため表面処理組成物に、金属板の表面のエッチングを目的とした酸性化合物（例えばリン酸化合物、硝酸化合物およびフッ素化合物）を含有させる必要は無い。金属板の表面をエッチングしなくても、シランカップリング剤により樹脂皮膜密着性を向上させ得るからである。エッチングを目的とした酸性化合物を含有しない表面処理組成物は、安定性が向上して、良好な樹脂皮膜を形成することができる。

【0031】

表面処理組成物中のシランカップリング剤量は、オレフィン-酸共重合体、カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対して、7質量部以上、好ましくは9質量部以上、より好ましくは11質量部以上であり、30質量部以下、好ましくは25質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。シランカップリング剤量が7質量部未満であると、樹脂皮膜密着性および耐食性が低下し、逆に30質量部を超えると、表面処理組成物の安定性が低下し、かえって密着性および耐食性が低下する。

30

【0032】

シランカップリング剤は市販されており、本発明において、一般的な市販品を使用できる。また1種または2種以上のシランカップリング剤を使用できる。シランカップリング剤の例として、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（-メトキシエトキシ）シラン、-クロロプロピルメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（-アミノエチル）- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（-アミノエチル）- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどを挙げる事ができる。

40

【0033】

シランカップリング剤の中でも好ましいものは、グリシジル基含有シランカップリング剤である。グリシジル基含有シランカップリング剤は、反応性が高いため、耐食性および耐アルカリ性の向上効果が大きい。グリシジル基含有シランカップリング剤として、例えば -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0034】

50

本発明の表面処理組成物は、バナジウム化合物を含有していても良い。バナジウム化合物も、コロイダルシリカと同様に、溶出することによって、金属板の溶解・溶出を抑制し、耐食性を高める効果を有する。バナジウム化合物は、殊に金属板が溶融亜鉛めっき鋼板および電気亜鉛めっき鋼板の耐食性、中でも疵部の耐食性を向上させる。

【0035】

バナジウム化合物として、例えば五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ )、メタバナジン酸アンモニウム ( $NH_4VO_3$ )、メタバナジン酸ナトリウム ( $NaVO_3$ )、メタバナジン酸カリウム ( $KVO_3$ )、バナジウムアセチルアセトネート ( $V(C_5H_7O_2)_3$ )などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用できる。これらのバナジウム化合物は、市販されており、容易に入手することができる。

10

【0036】

本発明の表面処理組成物が水系である場合、バナジウム化合物として、水への溶解度が高い、新興化学工業社製「バナジン酸液 (IV)」 ( $V_2O_5$ をシュウ酸で4価に還元したものを含む水溶液)を使用することが好ましい。また水系表面処理組成物が、中性またはアルカリ性である場合、バナジン酸液を塩基 (好ましくはアンモニア水) で pH 5 ~ 7 に中和して用いることが望ましい (なお、市販されている前記「バナジン酸液 (IV)」の pH は約3である。)。但しバナジン酸液の pH が7を超えると、水酸化バナジウムの微細な浮遊物が生ずることがある。

【0037】

表面処理組成物中のバナジウム化合物量は、オレフィン - 酸共重合体、カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対し、好ましくは0.5 ~ 6質量部、より好ましくは1 ~ 3質量部である。バナジウム化合物が0.5質量部未満であれば、耐食性向上効果を十分に発揮することができない。一方、6質量部を越えても耐食性向上効果は飽和し、塗膜密着性および樹脂皮膜密着性が低下することがある。なお前記「バナジン酸液」を使用する場合、本発明で規定するバナジウム化合物量は、「バナジン酸液」の  $V_2O_5$  換算濃度 (メーカー表示) から計算される  $V_2O_5$  量である。

20

【0038】

本発明の表面処理組成物は、さらにカルボジイミド基含有化合物を含んでいても良い。該化合物中のカルボジイミド基は、オレフィン - 酸共重合体およびカルボン酸重合体中のカルボキシル基と反応する。よってカルボジイミド基含有化合物を使用することにより、樹脂皮膜中のカルボキシル基量を減少させて、耐アルカリ性を向上させることができる。本発明において、1種または2種以上のカルボジイミド基含有化合物を使用できる。

30

【0039】

カルボジイミド基含有化合物は、イソシアネート類、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、水添キシリレンジイソシアネート (HXDI)、4,4 - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) またはトリレンジイソシアネート (TDI)などをカルボジイミド化触媒の存在下で加熱することにより製造することができ、また変性により水性 (水溶性、水乳化性または水分散性) にすることができる。表面処理組成物が水系である場合、水性のカルボジイミド基含有化合物が好ましい。また1分子中に複数のカルボジイミド基を含有する化合物が好ましい。1分子中に複数のカルボジイミド基を有すると、樹脂成分中のカルボキシル基との架橋反応により、耐食性などをさらに向上させることができる。

40

【0040】

市販されているポリカルボジイミド化合物として、例えばN, N - ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N - ジイソプロピルカルボジイミドおよび日清紡社製「ポリカルボジイミド」 (1分子中に複数のカルボジイミド基を有する重合体) を挙げることができ、これらの中でも、複数のカルボキシル基を有する「ポリカルボジイミド」が好ましい。

【0041】

カルボジイミド基含有化合物の効果を十分に発揮させるために、表面処理組成物中の該化合物量は、オレフィン - 酸共重合体およびカルボン酸重合体の合計を100質量部とし

50



た場合、前記100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは8質量部以上である。一方、カルボジイミド基含有化合物量が過剰になると、オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体の組合せの効果が低下する。また水系の表面処理組成物中で水性カルボジイミド基含有化合物を過剰に使用すると、耐水性および耐食性に悪影響を及ぼし得る。このような観点から、カルボジイミド基含有化合物量は、前記100質量部に対し、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは16質量部以下である。

【0042】

本発明の表面処理組成物は、さらにオキサゾリン基含有ポリマーを含んでいても良い。オキサゾリン基含有ポリマーは、オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体中のカルボキシル基と反応することにより架橋剤として作用し、樹脂塗装金属板の耐食性をさらに向上させることができる。オキサゾリン基含有ポリマーは、カルボキシル基と比較的低温で反応するため、これを含む表面処理組成物では、低温乾燥が可能である。さらにオキサゾリン基含有ポリマーは、表面処理組成物の流動性(粘度)および濡れ性を劣化させない。

10

【0043】

オキサゾリン基含有ポリマーを表面処理組成物に含有させると、それから得られる樹脂皮膜の硬度が向上する。樹脂皮膜の硬度が高い樹脂塗装金属板は、間仕切りなどの建材を製造するために行われるロールフォーム加工で剥離しにくくなるという利点を示す。また樹脂皮膜の硬度が向上すると、樹脂皮膜密着性および塗膜密着性も向上する。このように硬い樹脂皮膜を形成するためには、主鎖がスチレン/アクリルであるオキサゾリン基含有ポリマーが好ましい。

20

【0044】

オキサゾリン基含有ポリマーの具体例として、(株)日本触媒から「エポクロス」として販売されているものを挙げる事ができ、これらの中でもエポクロスKシリーズ(K-2010E(Tg:-50)、K-2020E(Tg:0)およびK-2030E(Tg:50))が好ましく、エポクロスK-2030Eがより好ましい

【0045】

オキサゾリン基含有ポリマー量は、樹脂皮膜の硬度を向上させるために、オレフィン-  
、 -不飽和カルボン酸共重合体、  
、 -不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対し、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは3質量部以上である。しかしオキサゾリン基含有ポリマー量が過剰になると、皮膜硬度を向上させる効果が飽和し、また却って塗膜密着性が劣化する。そこでオキサゾリン基含有ポリマー量は、好ましくは9質量部以下、より好ましくは6質量部以下、さらに好ましくは4質量部以下である。

30

【0046】

本発明の表面処理組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体以外の樹脂および/またはワックスを含有していても良い。表面処理組成物中におけるその他の樹脂およびワックスの量は、オレフィン-  
、 -不飽和カルボン酸共重合体、  
、 -不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対し、それぞれ好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

40

【0047】

本発明の表面処理組成物は、さらに球形ポリオレフィンワックス粒子(好ましくは球形ポリエチレンワックス粒子)を含んでいても良い。球形ポリオレフィンワックス粒子を含有させることにより、樹脂塗装金属板の潤滑性が向上し、ロールフォーム加工時において、金属板とロールとの接触抵抗を低減させることができる。

【0048】

ロールフォーム加工時の接触抵抗を効率よく低減させるため、球形ポリオレフィンワックス粒子の平均粒子径は、好ましくは0.6 $\mu$ m以上、より好ましくは1 $\mu$ m以上である

50

。しかしその平均粒子径が大きくなりすぎると、塗膜密着性が劣化するおそれがあるので、球形ポリオレフィンワックス粒子の平均粒子径は、好ましくは4 μm以下、より好ましくは3 μm以下である。球形ポリオレフィンワックス粒子の平均粒子径は、コールター・カウンター法により測定することができる。

【0049】

球形ポリオレフィンワックス粒子としては、例えば三井化学(株)製の「ケミパール」シリーズ(ポリオレフィン水性ディスページョン)、より詳しくはケミパールW-100、W-300、W-400、W-500、W-700およびW-900などが挙げられる。球形ポリオレフィンワックス粒子の量は、潤滑性および塗膜密着性の観点から、オレフィン-  
、  
-不飽和カルボン酸共重合体、  
、  
-不飽和カルボン酸重合体およびコロイダルシリカの合計100質量部に対し、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上であり、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下である。

10

【0050】

さらに表面処理組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、架橋剤、希釈剤、皮張り防止剤、界面活性剤、乳化剤、分散剤、レベリング剤、消泡剤、浸透剤、造膜助剤、染料、顔料、増粘剤および潤滑剤などを含有することもできる。

【0051】

本発明の表面処理組成物は、金属板の表面に塗布することができる溶剤系組成物または水系組成物のいずれでも良いが、環境上の問題から、水系組成物であることが好ましい。表面処理組成物は、有機溶剤(溶剤系組成物の場合)または水、好ましくは脱イオン水(水系組成物の場合)、オレフィン-酸共重合体、カルボン酸重合体、コロイダルシリカおよびシランカップリング剤、並びに必要に応じてバナジウム化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有ポリマー、球形ポリオレフィンワックス粒子、またはその他の成分を所定量配合して攪拌することによって調製することができる。

20

【0052】

表面処理組成物を調製するために、(1)オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体の樹脂成分、(2)規定量より少ないシランカップリング剤、(3)必要に応じてカルボジイミド基含有化合物、(4)コロイダルシリカ、(5)残りのシランカップリング剤、(6)必要に応じてバナジウム化合物、(7)必要に応じてオキサゾリン基含有ポリマー、(8)必要に応じて球形ポリオレフィンワックスの順番で添加していくことが好ましい。この順番から外れて、例えば樹脂成分とオキサゾリン基含有ポリマーとを混合するとゲル化することがある。またシランカップリング剤よりも先にバナジウム化合物(例えばメタバナジン酸ナトリウム)を添加すると、シランカップリング剤の反応が抑制されることがある。

30

【0053】

上記成分の攪拌の際には加熱しても良い。但し加熱する場合は、シランカップリング剤、および必要に応じてカルボジイミド基化合物を配合する前に加熱し、これらの配合後はなるべく加熱しないことが好ましい。オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体とシランカップリング剤およびカルボジイミド基含有化合物との反応により、表面処理組成物がゲル化するのを回避するためである。

40

【0054】

水系の表面処理組成物を製造する場合、樹脂の主成分であるオレフィン-酸共重合体を乳化させることが好ましい。オレフィン-酸共重合体は、乳化剤を使用することにより、および/または該共重合体中のカルボキシル基を中和することにより、乳化させることができる。乳化剤を使用するとオレフィン-酸共重合体の水性エマルジョンの平均粒子径を小さくすることができ、造膜性、およびそれにより樹脂皮膜の緻密さなどを向上させることができる。

【0055】

乳化のために、オレフィン-酸共重合体中のカルボキシル基を中和することは好ましい

50

態様の1つである。なぜならカルボキシル基を中和して乳化することにより、乳化剤の使用量を減らす、または乳化剤を使用せずに済み、樹脂皮膜の耐水性および耐食性への乳化剤による悪影響を減らす、または無くすることができるからである。オレフィン-酸共重合体中のカルボキシル基を中和する場合、該カルボキシル基に対して、好ましくは0.5~0.95当量程度、より好ましくは0.6~0.8当量程度の塩基を用いることが好ましい。中和度が少なすぎると、乳化性があまり向上せず、一方、中和度が大きすぎると、シランカップリング剤などと反応するカルボキシル基量が減少して、耐食性などに悪影響が出る場合があり、またオレフィン-酸共重合体を含む組成物の粘度が、高くなりすぎることがある。

**【0056】**

中和のための塩基として、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物（例えばNaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>など、好ましくはNaOH）よりなる群から構成される強塩基、アンモニア水、または第1級、第2級若しくは第3級アミン（好ましくはトリエチルアミン）を挙げることができる。NaOHなどの強塩基を用いると、乳化性は向上するが、多すぎると樹脂皮膜の耐食性が低下するおそれがある。一方、アミン、殊に沸点が低いアミン、好ましくは大気圧下での沸点が100以下のアミン（例えばトリエチルアミン）は、樹脂皮膜の耐食性をあまり低下させない。この理由として、表面処理組成物を塗布した後、加熱乾燥して樹脂皮膜を形成する際に、低沸点アミンが揮発することなどが考えられる。しかしアミンは、乳化性の向上効果が小さい。よってオレフィン-酸共重合体のカルボキシル基を中和して乳化させる場合、前記強塩基とアミンとの組合せ、好ましくはNaOHとトリエチルアミンとの組合せを用いることが好ましい。前記強塩基とアミンとを組み合わせて用いる場合、オレフィン-酸共重合体のカルボキシル基量に対して、前記強塩基量は、好ましくは0.01~0.3当量、アミンは、好ましくは0.4~0.8当量である。

**【0057】**

水系の表面処理組成物を用いる場合、界面張力を低下させ、金属板への濡れ性を向上させるために、少量の有機溶剤を配合しても良い。このための有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール類、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどを挙げることができる。

**【0058】**

表面処理組成物の固形分には、特に限定は無く、金属板への表面処理組成物の塗布方法にあわせて調整すれば良い。表面処理組成物の固形分は、一般に5~20質量%程度であり、例えばスプレーリナー法（表面処理組成物を金属板の表面にスプレーした後、ロールで絞る塗布方法）により塗布する場合、好ましくは10~18質量%程度である。

**【0059】**

本発明で用いる金属板には、特に限定は無く、例えば非めっき冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板（GI）、溶融合金化亜鉛めっき鋼板（GA）、電気亜鉛めっき鋼板（EG）、アルミ板およびチタン板などを挙げることができる。これらの中でもクロメート処理が行われていない亜鉛めっき鋼板が好ましい。

**【0060】**

本発明において、金属板上に樹脂皮膜を形成する方法および条件には特に限定は無く、既知の塗布方法で表面処理組成物を、金属板表面の片面または両面に塗布し、加熱乾燥することにより樹脂塗装金属板を製造することができる。表面処理組成物の塗布方法として、例えばカーテンフローコーター法、ロールコーター法、スプレー法、スプレーリナー法などを挙げることができ、これらの中でも、コストなどの観点からスプレーリナー法が好ましい。また加熱乾燥条件にも特に限定は無く、加熱乾燥温度として50~120程度、好ましくは70~90程度を例示することができる。但し、あまりに高い加熱乾燥温度は、樹脂皮膜が劣化するので好ましくない。また球形ポリオレフィンワックス粒子を使用する場合、ワックス粒子の球形を保持して良好な潤滑性を達成するために、加熱乾

10

20

30

40

50

燥温度は、球形ポリオレフィンワックス粒子の軟化点より低くすることが推奨される。

【0061】

金属板の表面における樹脂皮膜の付着量が少なすぎると、耐食性などを十分に確保することが難しい。一方、付着量が多すぎても、耐食性等の効果は飽和するので不経済であり、また樹脂皮膜密着性が低下することがある。よって樹脂塗装金属板における樹脂皮膜の付着量は、乾燥質量で、好ましくは $0.2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.7 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。

【実施例】

【0062】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

10

【0063】

(1) 樹脂塗装金属板の特性の評価方法

(1-1) 平板耐食性

JIS Z 2371に基づいて塩水噴霧試験を実施して、白錆発生率(=白錆が発生した面積/供試材の全面積 $\times 100$ )が5%になるまでの時間を測定した。

【0064】

(1-2) クロスカット耐食性

疵部の耐食性を調べるため、供試材にカッターナイフでクロスカットを入れ、JIS Z 2371に基づいて塩水噴霧試験を実施して、白錆発生率が10%になるまでの時間を測定した。

20

【0065】

(1-3) JASOサイクル試験での耐食性

JIS H 8502に基づき、JASOサイクル試験(塩水噴霧(温度 $35 \times 2$ 時間) 乾燥(温度 $35 \times$ 湿度 $30\%$ 以下 $\times 4$ 時間) 湿潤(温度 $50 \times$ 湿度 $95\%$ 以上 $\times 2$ 時間)で1サイクル(それぞれ移行時間を含む。))を、15サイクル実施した後に、白錆発生率を下記基準で評価した。

(評価基準)

- : 白錆発生率5%未満
- : 白錆発生率5%以上 $\sim 10\%$ 未満
- : 白錆発生率 $10\%$ 以上 $\sim 20\%$ 未満
- x: 白錆発生率 $20\%$ 以上

30

【0066】

(1-4) 塗膜密着性

供試材に、アクリル系塗料を塗膜厚が $20 \mu\text{m}$ になるようにバーコート塗装を実施し、温度 $160$  で20分間焼き付けて、後塗装を行った。続いて、この供試材を沸騰水に1時間浸漬した後、取り出して1時間放置した後に、カッターナイフで $1 \text{ mm}$ 升目の碁盤目を $100$ 升刻み、これにテープ剥離試験を実施して、塗膜の残存升目数によって塗膜密着性を下記基準で評価した。

40

(評価基準)

- : 塗膜残存率 $100\%$
- : 塗膜残存率  $99\%$ 以下 $\sim 90\%$ 以上
- : 塗膜残存率  $89\%$ 以下 $\sim 80\%$ 以上
- x: 塗膜残存率  $79\%$ 以下

【0067】

(1-5) 耐アルカリ性

液温 $60$  に調整したアルカリ脱脂剤(CL-N364S、日本パーカーライジング社製) $20 \text{ g/L}$ に、供試材を2分間浸漬し、引き上げ、水洗、乾燥した後、当該供試材をJIS Z 2371に基づき、塩水噴霧試験を実施し、白錆が $10\%$ 発生するまでの時間

50

を測定した。

【0068】

(1-6) 樹脂皮膜密着性

樹脂皮膜と金属板との密着性を調べるため、供試材の表面にフィラメントテープ（スリオンテック社製#9510）を貼り付け、温度40℃×RH98%の雰囲気下で168時間保管した後、フィラメントテープを剥がし、樹脂皮膜の残存している面積の割合（残存率）を測定した。下記基準に基づき、樹脂皮膜密着性を評価した。

(評価基準)

- ：皮膜残存率100%
- ：皮膜残存率100%未満～90%以上
- ：皮膜残存率90%未満～70%以上
- ×：皮膜残存率70%未満

10

【0069】

(1-7) ロールフォーム加工性

ロールフォーム加工性を調べるために、図1に示す装置、および以下の試験条件で樹脂塗装金属板の樹脂皮膜表面を突起付きダイスと接触させ（線接触）、皮膜の損傷状態を目視で観察した。下記基準に基づき、ロールフォーム加工性を評価した。

(試験条件)

- 金属板サイズ：40×300mm
- 引き抜き速度：300mm/分
- 加圧力：1960N
- ダイス材質：SUS

20

(評価基準)

- ：皮膜の損傷が認められない
- ：極僅かに皮膜の損傷が認められる
- ：皮膜の損傷が認められる
- ×：皮膜に加えて、金属表面にも損傷が認められる

【0070】

(2) 樹脂組成物

実施例で用いた樹脂塗装金属板は、金属板に表面処理組成物を塗布・乾燥することにより製造した。そしてこの表面処理組成物は、まずオレフィン-酸共重合体、カルボン酸重合体、および規定量よりも少ないシランカップリング剤などを含有する組成物（実施例において「樹脂組成物」と表す。）を調製し、この樹脂組成物に、コロイダルシリカおよび残りの量のシランカップリング剤などを添加することにより調製した。そこで、実施例において表面処理組成物の調製に用いた樹脂組成物を説明する。

30

【0071】

(2-1) 樹脂組成物1の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体（ダウケミカル社製「プリマコール5990I」、アクリル酸由来の構成単位：20質量%、重量平均分子量：20,000、メルトインデックス：1300、酸価：150）200.0g、ポリマレイン酸水溶液（日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、重量平均分子量：約1100、50質量%品）8.0g、トリエチルアミン35.5g（エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量）、48%NaOH水溶液6.9g（エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量）、トール油脂脂肪酸（ハリマ化成社製「ハートールFA3」）3.5g、イオン交換水792.6gを加えて密封し、150℃および5気圧で3時間高速攪拌してから、30℃まで冷却した。次いでシランカップリング剤（GE東芝シリコン社製「TSL8350」、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）10.4g、カルボジイミド基含有化合物（日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、重量平均分子量：2,700、固形分40質量%）31.2g、イオン交換水

40

50

72.8 gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物1を調製した(固形分20.3質量%、JIS K6833に準じて測定)。

【0072】

(2-2)樹脂組成物2の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール5990I」)200.0g、ポリマレイン酸水溶液(日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、50質量%品)8.0g、トリエチルアミン35.5g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、48%NaOH水溶液6.9g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、 $\alpha$ -オレフィン-無水マレイン酸共重合体ワックス(三菱化学社製「ダイヤカルナ30」)3.5g、イオン交換水792.6gを加えて密封し、150および5気圧で3時間高速攪拌してから、30まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコーン社製「TSL8350」)10.4g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%)31.2g、イオン交換水72.8gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物2を調製した(固形分20.1質量%)。

10

【0073】

(2-3)樹脂組成物3の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール5990I」)200.0g、ポリマレイン酸水溶液(日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、50質量%品)16.0g、トリエチルアミン35.5g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、48%NaOH水溶液6.9g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、トール油脂脂肪酸(ハリマ化成社製「ハートールFA3」)3.5g、イオン交換水812.2gを加えて密封し、150および5気圧で3時間高速攪拌してから、30まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコーン社製「TSL8350」)10.7g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%)32.2g、イオン交換水75gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物3を調製した(固形分20.5質量%)。

20

30

【0074】

(2-4)樹脂組成物4の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ハネウエル社製「AC5120」、アクリル酸由来の構成単位:15質量%、重量平均分子量:5,000、酸価:120)200.0g、ポリマレイン酸水溶液(日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、50質量%品)8.0g、トリエチルアミン34.6g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.8当量)、48%NaOH水溶液5.4g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、トール油脂脂肪酸(ハリマ化成社製「ハートールFA3」)3.5g、イオン交換水798.9gを加えて密封し、150および5気圧で3時間高速攪拌してから、30まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコーン社製「TSL8350」)10.5g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%)31.5g、イオン交換水73.5gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物4を調製した(固形分20.1質量%)。

40

【0075】

(2-5)樹脂組成物5の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール599

50

0 I」) 200.0 g、ポリマレイン酸水溶液(日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、50質量%品) 8.0 g、トリエチルアミン35.5 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、48% NaOH水溶液6.9 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、トール油脂脂肪酸(ハリマ化成社製「ハートールFA3」) 3.5 g、イオン交換水774.4 gを加えて密封し、150 および5気圧で3時間高速攪拌してから、30 まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコン社製「TSL8350」) 10.5 g、イオン交換水10.5 gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物5を調製した(固形分21.1質量%)。

【0076】

(2-6) 樹脂組成物6の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール5990I」) 200.0 g、ポリマレイン酸水溶液(日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、50質量%品) 8.0 g、トリエチルアミン35.5 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、48% NaOH水溶液6.9 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、イオン交換水788.1 gを加えて密封し、150 および5気圧で3時間高速攪拌してから、30 まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコン社製「TSL8350」) 10.4 g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%) 31.2 g、イオン交換水72.8 gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物6を調製した(固形分20.6質量%)。

【0077】

(2-7) 樹脂組成物7の製造

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール5990I」) 200.0 g、ポリアクリル酸水溶液(日本純薬社製「AC-10L」、重量平均分子量: 25,000、40質量%品) 10.0 g、トリエチルアミン33.5 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、トール油脂脂肪酸(ハリマ化成社製「ハートールFA3」) 3.5 g、48% NaOH水溶液6.9 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、イオン交換水788.1 gを加えて密封し、150 および5気圧で3時間高速攪拌してから、30 まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコン社製「TSL8350」) 10.4 g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%) 31.2 g、イオン交換水72.8 gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物7を調製した(固形分20.2質量%)。

【0078】

(2-8) 樹脂組成物8の製造(比較用、カルボン酸重合体無し)

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール5990I」) 200.0 g、トリエチルアミン35.5 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、48% NaOH水溶液6.9 g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、トール油脂脂肪酸(ハリマ化成社製「ハートールFA3」) 3.5 g、イオン交換水788.1 gを加えて密封し、150 および5気圧で3時間高速攪拌してから、30 まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコン社製「TSL8350」) 10.3 g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%) 30.9 g、イオン交換水72.1 gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物8(比較用)を調製した(固形分20.0質量%)。

【0079】

10

20

30

40

50

(2-9) 樹脂組成物9の製造(比較用、カルボン酸重合体無し)

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.0Lの乳化設備を有するオートクレイブに、エチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール5990I」)200.0g、トリエチルアミン35.5g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.63当量)、48%NaOH水溶液6.9g(エチレン-アクリル酸共重合体のカルボキシル基に対して0.15当量)、イオン交換水774.1gを加えて密封し、150および5気圧で3時間高速攪拌してから、30まで冷却した。次いでシランカップリング剤(GE東芝シリコン社製「TSL8350」)10.2g、カルボジイミド基含有化合物(日清紡社製「ポリカルボジイミドSV-02」、固形分40質量%)30.6g、イオン交換水71.4gを添加し、10分間攪拌して、水性エマルジョン形態の樹脂組成物9(比較用)を調製した(固形分19.1質量%)。

10

【0080】

(2-10) 樹脂組成物10~14(比較用)

樹脂組成物10(比較用): ポリアクリル酸水溶液(日本純薬社製「AC-10S」、重量平均分子量: 5,000、固形分40.3質量%)

樹脂組成物11(比較用): ポリマレイン酸水溶液(日本油脂社製「ノンポールPMA-50W」、固形分50.1質量%)

樹脂組成物12(比較用): メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体水溶液(I SPジャパン社製「AN-119」、重量平均分子量: 200,000、固形分15.3質量%)

20

樹脂組成物13(比較用): エチレン-アクリル酸共重合体樹脂水性エマルジョン(東邦化学工業社製「HYTEC S-3121」、重量平均分子量: 40,000、固形分25.5質量%)

樹脂組成物14(比較用): ポリアリルアミン水溶液(日東紡績社製「PAA-01」、重量平均分子量: 5,000、固形分15.1質量%)

【0081】

実施例1

前記樹脂組成物1~14の樹脂成分80質量部に対して、コロイダルシリカ(日産化学工業社製「ST-XS」、表面積平均粒子径: 4~6nm)20質量部を添加し、合計で100質量部とした。さらに前記合計100質量部に対して、シランカップリング剤(信越化学社製「KBM403」、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)10質量部を添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し(固形分15~16.5質量%)、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

30

【0082】

なお実施例において、「樹脂成分」とは、樹脂組成物1~7では、「オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体」を表し、樹脂組成物8および9では、「オレフィン-酸共重合体」を表し、樹脂組成物10~14では、それぞれの樹脂組成物に含まれる重合体を表す。またpHが酸性である樹脂組成物10~12(比較用)を用いた際には、前記コロイダルシリカ「ST-XS」の代わりに、酸性コロイダルシリカ(日産化学工業社製「ST-O」、表面積平均粒子径: 10~20nm)を用いて、表面処理組成物を調製した。

40

【0083】

金属板として、アルカリ脱脂した溶融亜鉛めっき鋼板(Zn付着量 $45\text{g}/\text{m}^2$ )を使用し、鋼板の表面に前記表面処理組成物をバーコート(バーNo.3)にて塗布し、板温90で約12秒加熱乾燥して、樹脂皮膜が付着量 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ である樹脂塗装金属板1~14を製造した。

【0084】

得られた樹脂塗装金属板の特性を評価した。その結果を表1に示す。以下の表1で示されるように、オレフィン-酸共重合体およびカルボン酸重合体の組合せを含有する表面処理組成物から得られた樹脂塗装金属板1~7は、良好な耐食性、塗膜密着性、耐アルカリ

50



性および樹脂皮膜密着性を有する。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

金属板 No.	樹脂 組成物 No.	平板 耐食性 (hr)	クロス カット 耐食性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐アル カリ性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性
1	1	240	120	◎	◎	120	◎
2	2	240	120	◎	◎	120	◎
3	3	240	96	◎	◎	96	◎
4	4	240	120	◎	◎	120	◎
5	5	240	120	◎	◎	72	◎
6	6	240	120	◎	◎	120	◎
7	7	216	96	◎	○	96	◎
8	8	96	48	△	×	48	△
9	9	96	48	△	×	48	○
10	10	72	<24	×	△	<12	×
11	11	96	24	×	△	<12	×
12	12	96	24	×	△	<12	×
13	13	48	<24	△	×	<24	×
14	14	48	<24	×	△	<24	×

10

20

【 0 0 8 6 】

実施例 2

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 55 ~ 95 質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「ST-XS」）5 ~ 45 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）10 質量部を添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 16.5 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

30

【 0 0 8 7 】

実施例 1 と同様の方法で樹脂塗装金属板 15 ~ 26 を製造し、その特性を評価した。結果を表 2 に示す。以下の表 2 で示されるように、本発明で規定する樹脂成分量およびコロイダルシリカ量の要件を満たす樹脂塗装金属板 15 ~ 23 は、良好な耐食性、塗膜密着性、耐アルカリ性および樹脂皮膜密着性を有する。

【 0 0 8 8 】

【表 2】

金属板 No.	樹脂 成分量*1 (質量部)	コロイダル シリカ 量(質量部)	平板 耐食 性 (hr)	クロス カット 耐食 性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐アル カリ 性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性
15	95	5	168	72	○	◎	72	◎
16	90	10	192	96	◎	◎	96	◎
17	85	15	240	120	◎	◎	120	◎
18	80	20	240	120	◎	◎	120	◎
19	75	25	268	144	◎	◎	120	◎
20	70	30	268	144	◎	◎	120	◎
21	65	35	216	120	◎	◎	96	◎
22	60	40	168	72	○	○	72	◎
23	55	45	144	72	○	○	72	◎
24	97	3	72	<24	△	○	<24	△
25	100	0	48	<24	×	△	<24	△
26	50	50	24	<24	×	×	<24	×

\*1 樹脂成分

=オレフィン-( $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸)共重合体+ $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸重合体

## 【0089】

## 実施例 3

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 80 質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学社製 S T - X S ） 20 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに、前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「K B M 4 0 3」） 3 ~ 25 質量部を添加し（シランカップリング剤（ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）の合計は、7.1 ~ 29.1 質量部である）、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 15.5 ~ 18.8 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

## 【0090】

実施例 1 と同様の方法で樹脂塗装金属板 27 ~ 36 を製造し、その特性を評価した。結果を表 3 に示す。以下の表 3 で示されるように、本発明で規定するシランカップリング剤量の要件を満たす樹脂塗装金属板 27 ~ 33 は、良好な耐食性、塗膜密着性、耐アルカリ性および樹脂皮膜密着性を有する。

## 【0091】

10

20

30

【表 3】

金属板 No.	シランカップリ ング剤量 (質量部)	平板 耐食 性 (hr)	クロス カット 耐食 性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐ア ルカリ 性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性
27	7.1	240	120	◎	○	96	○
28	9.1	240	120	◎	○	120	○
29	11.6	240	120	◎	◎	120	◎
30	14.1	240	120	◎	◎	120	◎
31	19.1	240	120	◎	◎	120	◎
32	24.1	240	120	◎	◎	120	◎
33	29.1	240	120	◎	◎	96	◎
34	6.1	192	48	△	○	48	△
35* <sup>1</sup>	31.1	192	<24	△	○	24	△
36* <sup>2</sup>	34.1	-	-	-	-	-	-

\*<sup>1</sup> 表面処理組成物の調製後、1週間で白色の沈殿物が発生した。

\*<sup>2</sup> 表面処理組成物の調製後、直ちにゲル化した。

## 【0092】

## 実施例 4

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 80 質量部に対して、表面積平均粒子径の異なるコロイダルシリカ（日産化学社製「スノーテックスシリーズ」）20 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに、前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）10 質量部を添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 16.5 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

## 【0093】

実施例 1 と同様の方法で樹脂塗装金属板 37～40 を製造し、その特性を評価した。結果を表 4 に示す。以下の表 4 で示されるように、好ましい平均粒子径のコロイダルシリカを用いた樹脂塗装金属板 37 および 38 は、良好な耐食性、塗膜密着性、耐アルカリ性および樹脂皮膜密着性を有する。

## 【0094】

## 【表 4】

金属板 No.	コロイダル シリカ平均 粒子径 (nm)	平板 耐食 性 (hr)	クロス カット 耐食 性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐ア ルカリ 性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性
37	4～6	240	120	◎	◎	120	◎
38	10～20	240	120	◎	◎	120	◎
39	40～60	120	48	△	○	48	△
40	70～100	96	<24	△	○	24	△

## 【0095】

## 実施例 5

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 80 質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「ST-XS」）20 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに、前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）7.5

質量部、次いでバナジウム化合物の希釈水溶液を  $V_2O_5$  換算量が 0.5 ~ 6 質量部となるように添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 16.2 ~ 17.0 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

前記のバナジウム化合物希釈水溶液は、新興化学工業社製「バナジン酸液（IV）」を、所定濃度に純水で希釈した後、アンモニア水を用いて pH 6.5 に調整したものである。

【0096】

実施例 1 と同様の方法で樹脂塗装金属板 41 ~ 51 を製造し、その特性を評価した。結果を表 5 に示す。以下の表 5 で示されるように、バナジウム化合物を適正量で含有する樹脂塗装金属板 41 ~ 48 では、疵部での耐食性（クロスカット耐食性）が特に良好である

【0097】

【表 5】

金属板 No.	バナジウム化合物量 (質量部)	平板耐食性 (hr)	クロスカット耐食性 (hr)	JASO サイクル試験での耐食性	塗膜密着性	耐アルカリ性 (hr)	樹脂皮膜密着性
41	0.5	240	144	◎	◎	120	◎
42	0.7	240	168	◎	◎	120	◎
43	1	264	192	◎	◎	120	◎
44	2	264	192	◎	◎	120	◎
45	3	264	192	◎	◎	120	◎
46	4	240	168	◎	◎	120	◎
47	5	240	168	◎	◎	120	○
48	6	240	168	◎	◎	96	○
49	0.3	240	120	◎	◎	120	◎
50*1	7	240	120	◎	○	96	△
51*2	10	-	-	-	-	-	-

\*1 表面処理組成物の調製後、水酸化バナジウムの浮遊物が発生し、表面処理組成物が白青色に変化した。

\*2 表面処理組成物の調製後に、水酸化バナジウムの浮遊物が大量発生し、塗布ムラが生じた。

【0098】

実施例 6

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 80 質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「ST-XS」）20 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに、前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）10 質量部を添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 16.5 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

【0099】

金属板として、アルカリ脱脂した溶融亜鉛めっき鋼板（Zn 付着量  $45 \text{ g/m}^2$ ）を使用し、鋼板の表面に前記表面処理組成物をバーコート（バー No. 3）にて塗布し、板温 90 で約 12 秒加熱乾燥して、樹脂皮膜の付着量が  $0.1 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$  である樹脂塗装金属板 52 ~ 62 を製造した。

【0100】

得られた樹脂塗装金属板の特性を評価した。その結果を表 6 に示す。以下の表 6 で示されるように、好ましい樹脂付着量で樹脂皮膜を備えた樹脂塗装金属板 52 ~ 59 は、良好

な耐食性、塗膜密着性、耐アルカリ性および樹脂皮膜密着性を有する。

【0101】

【表6】

金属板 No.	樹脂皮膜 の付着量 (g/m <sup>2</sup> )	平板 耐食 性 (hr)	クロス カット 耐食 性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐ア ルカ リ性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性
52	0.2	144	72	○	○	72	○
53	0.5	196	72	○	◎	72	○
54	0.7	240	120	◎	◎	120	◎
55	1.0	240	120	◎	◎	120	◎
56	1.5	240	120	◎	◎	120	◎
57	2	240	120	◎	◎	120	◎
58	2.5	240	144	◎	◎	120	○
59	3.0	264	144	◎	◎	120	○
60	0.1	72	24	×	×	24	×
61	3.2	264	120	◎	○	120	△
62	3.5	264	120	◎	○	120	△

10

20

【0102】

実施例7

前記樹脂組成物1の樹脂成分70質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「ST-XS」）30質量部を添加し、合計で100質量部とした。さらに、前記合計100質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）7質量部、メタバナジン酸ナトリウム（新興化学工業社製「メタバナジン酸ソーダ」）をV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算量として2質量部、オキサゾリン基含有ポリマー（（株）日本触媒製「エポクロスK-2030E」、主鎖：スチレン/アクリル）0～15質量部を、この順番で添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分16.5質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

30

【0103】

実施例1と同様の方法で樹脂塗装金属板63～76を製造し、その特性を評価した。結果を表7に示す。以下の表7で示されるように、オキサゾリン基含有ポリマーを適正量で含有する樹脂塗装金属板63～72では、耐食性、樹脂皮膜密着性およびロールフォーム加工性がさらに向上する。

【0104】

【表 7】

金属板 No.	オキサゾリン 基含有 ポリマー量 (質量部)	平板 耐食性 (hr)	クロス カット 耐食性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着性	耐アル カリ性 (hr)	樹脂 皮膜 密着性	ロール フォーム 加工性
63	1.0	264	192	◎	◎	120	◎	○
64	1.5	264	192	◎	◎	120	◎	○
65	2.0	288	216	◎	◎	144	◎	○
66	3.0	320	240	◎	◎	168	◎	○
67	4.0	320	240	◎	◎	168	◎	○
68	5.0	320	216	◎	◎	120	◎	○
69	6.0	264	192	◎	◎	120	◎	○
70	7.0	264	192	◎	◎	120	◎	○
71	8.0	264	192	◎	◎	120	◎	○
72	9.0	264	192	◎	◎	120	◎	○
73	0	264	192	◎	◎	120	◎	△
74	0.5	264	192	◎	◎	120	◎	△
75	9.5	240	168	○	△	96	△	○
76	15	120	72	×	×	48	×	×

10

20

## 【0105】

## 実施例 8

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 70 質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「ST-XS」）30 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに、前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）7 質量部、メタバナジン酸ナトリウム（新興化学工業社製「メタバナジン酸ソーダ」）を  $V_2O_5$  換算量として 2 質量部、オキサゾリン基含有ポリマー（（株）日本触媒製「エポクロス K-2030E」、主鎖：スチレン/アクリル）4 質量部、平均粒子径が 0.3 ~ 7  $\mu m$  である球形ポリオレフィンワックス粒子 0.5 ~ 5 質量部を、この順番で添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 16.5 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

30

## 【0106】

この実施例で用いた球形ポリオレフィンワックス粒子は、三洋化成工業社製「パーマリン KUE-17」（平均粒子径 0.3  $\mu m$ ）、並びに三井化学（株）製「ケミパール W900」（平均粒子径 0.6  $\mu m$ ）、「ケミパール W700」（平均粒子径 1.0  $\mu m$ ）、「ケミパール W500」（平均粒子径 2.5  $\mu m$ ）、「ケミパール W300」（平均粒子径 3.0  $\mu m$ ）、「ケミパール W400」（平均粒子径 4.0  $\mu m$ ）、「ケミパール W200」（平均粒子径 6.0  $\mu m$ ）、および「ケミパール W800」（平均粒子径 7.0  $\mu m$ ）である。

40

## 【0107】

実施例 1 と同様の方法で樹脂塗装金属板 77 ~ 94 を製造し、その特性を評価した。結果を表 8 に示す。以下の表 8 で示されるように、平均粒子径が 0.6 ~ 4  $\mu m$  である球形ポリオレフィンワックス粒子を適正量で含有する樹脂塗装金属板 77 ~ 81 および 85 ~ 90 では、ロールフォーム加工性がさらに向上する。

## 【0108】

【表 8】

金属板 No.	ホリオレフィンワックス		平板 耐食 性 (hr)	クロス カット耐 食性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐アル カリ 性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性	ロール フォーム加 工性
	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	量 (質 量 部)							
77	0.6	2.0	320	240	◎	◎	120	◎	◎
78	1.0	2.0	320	240	◎	◎	120	◎	◎
79	2.5	2.0	320	240	◎	◎	144	◎	◎
80	3.0	2.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
81	4.0	2.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
82	0.3	2.0	264	192	◎	△	72	◎	○
83	6.0	2.0	240	168	△	×	72	△	○
84	7.0	2.0	192	120	△	×	72	△	○
85	1.0	0.5	320	240	◎	◎	168	◎	◎
86	1.0	1.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
87	1.0	2.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
88	1.0	3.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
89	1.0	4.0	320	216	◎	◎	120	◎	◎
90	1.0	5.0	264	192	○	○	168	○	◎
91	1.0	0.4	320	240	◎	◎	168	◎	○
92	1.0	0	320	240	◎	◎	168	◎	○
93	1.0	6.0	240	168	△	△	120	△	○
94	1.0	8.0	192	120	△	×	96	×	○

10

20

## 【0109】

## 実施例 9

前記樹脂組成物 1 の樹脂成分 70 質量部に対して、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「ST-XS」）30 質量部を添加し、合計で 100 質量部とした。さらに、前記合計 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）7 質量部、メタバナジン酸ナトリウム（新興化学工業社製「メタバナジン酸ソーダ」）を  $\text{V}_2\text{O}_5$  換算量として 2 質量部、オキサゾリン基含有ポリマー（（株）日本触媒製「エポクロス K-2030E」、主鎖：スチレン/アクリル）4 質量部、および球形ホリオレフィンワックス粒子（三井化学（株）製「ケミパール W700」、平均粒子径  $1.0 \mu\text{m}$ ）2 質量部を、この順番で添加し、さらに固形分を調整するために水で希釈し（固形分 16.5 質量%）、室温で攪拌して、表面処理組成物を調製した。

30

## 【0110】

金属板として、アルカリ脱脂した溶融亜鉛めっき鋼板（Zn 付着量  $45 \text{ g/m}^2$ ）、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（Zn 付着量  $45 \text{ g/m}^2$ ）、および電気亜鉛めっき鋼板（Zn 付着量  $20 \text{ g/m}^2$ ）を使用し、鋼板の表面に前記表面処理組成物をバーコート（バー No. 3）にて塗布し、板温  $90^\circ\text{C}$  で約 12 秒加熱乾燥して、樹脂皮膜の付着量が  $0.1 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$  である樹脂塗装金属板 95 ~ 109 を製造した。

40

## 【0111】

得られた樹脂塗装金属板の特性を評価した。その結果を表 9 に示す。以下の表 9 で示されるように、好ましい樹脂付着量で樹脂皮膜を備えた樹脂塗装金属板 95 ~ 102（溶融亜鉛めっき鋼板）、103 および 104（合金化溶融亜鉛めっき鋼板）、並びに 105 および 106（電気亜鉛めっき鋼板）は、いずれも良好な耐食性、塗膜密着性、耐アルカリ性、樹脂皮膜密着性およびロールフォーム加工性を有する。

## 【0112】

50

【表 9】

金属板 No. *1	樹脂皮膜 の付着量 (g/m <sup>2</sup> )	平板 耐食 性 (hr)	クロス カット 耐食 性 (hr)	JASO サイクル試 験での 耐食性	塗膜 密着 性	耐アル カリ 性 (hr)	樹脂 皮膜 密着 性	ロール フォー ム加 工性
95	0.2	168	120	◎	◎	96	◎	○
96	0.5	240	168	◎	◎	120	◎	◎
97	0.7	288	216	◎	◎	144	◎	◎
98	1.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
99	1.5	320	240	◎	◎	168	◎	◎
100	2.0	320	240	◎	◎	168	◎	◎
101	2.5	344	240	◎	◎	168	◎	◎
102	3.0	344	240	◎	○	168	◎	◎
103	0.5	120	72	○	◎	72	◎	○
104	1.0	168	72	○	◎	72	◎	○
105	0.5	240	168	◎	◎	120	◎	◎
106	1.0	288	216	◎	◎	144	◎	◎
107	0.1	120	72	△	△	48	△	×
108	3.2	344	240	◎	△	168	◎	○
109	3.5	344	240	◎	△	168	◎	△

\*1 金属板の種類

No. 95~102 および 107~109: 溶融亜鉛めっき鋼板

No.103 および 104: 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

No. 105 および 106: 電気亜鉛めっき鋼板

【図面の簡単な説明】

【0113】

【図1】実施例において樹脂塗装金属板のロールフォーム加工性を評価するために用いた装置の概略図である。

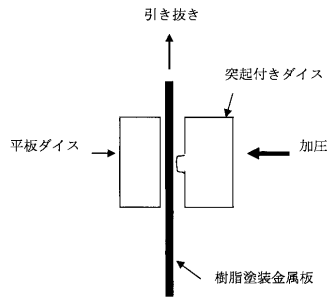
10

20

30



【図1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
 C 0 9 D 133/02 (2006.01) C 0 9 D 133/02  
 C 2 3 C 26/00 (2006.01) C 2 3 C 26/00 A

(72) 発明者 篠原 可亮  
 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内  
 (72) 発明者 岩 辰彦  
 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内

審査官 市枝 信之

(56) 参考文献 特開2005-161562(JP, A)  
 特開2005-281863(JP, A)  
 特開2004-143293(JP, A)  
 特開平02-048941(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 2 4 / 0 0 ~ 3 0 / 0 0  
 C 2 3 C 1 8 / 0 0 ~ 2 0 / 0 8  
 B 2 9 D 9 / 0 0 B 3 2 B 1 /  
 0 0 ~ 3 5 / 0 0  
 C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0 C 0 9 D 1 0 1 /  
 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0  
 B 0 5 D 1 / 0 0 ~ 7 / 2 6