

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/010107 A1

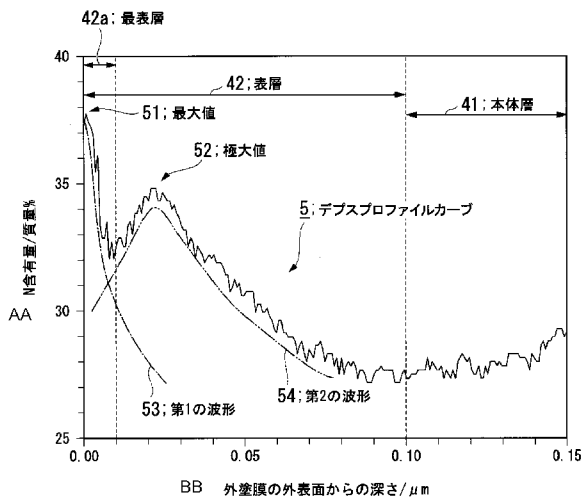
- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) B05D 7/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070373
- (22) 国際出願日: 2015年7月16日(16.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-145821 2014年7月16日(16.07.2014) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 通泰(TAKAHASHI Michiyasu); 〒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). 吉岡 明人(YOSHIOKA Akihito); 〒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: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: COATED STEEL PLATE

(54) 発明の名称: 塗装鋼板



AA N content/mass%
BB Depth from outer surface of coating film/μm
5 Deposition profile curve
41 Body layer
42 Surface layer
42a Outermost layer
51 Absolute maximum
52 Local maximum
53 First waveform
54 Second waveform

(57) Abstract: The coating film for this coated steel plate comprises a silicate and melamine. In this coating film, the Si content Si_{TS} of the outermost layer, the Si content Si_S of the surface layer, and the Si content Si_B of the body layer simultaneously satisfy the relationships $Si_B < Si_S < Si_{TS}$, $7.0 \leq Si_S \leq 50$ and $7.0 \leq Si_{TS}/Si_B \leq 50$, and the N content N_{TS} of the outermost layer, the N content N_S of the surface layer and the N content N_B of the body layer simultaneously satisfy the relationships $N_S < N_{TS}$, $30 \leq N_{TS} \leq 50$ and $1.0 < N_{TS}/N_B \leq 3.0$. The value of a local maximum of the depth profile curve of the N content of the coating film divided by the absolute maximum is at least 0.8 and less than 1.0.

(57) 要約: この塗装鋼板の外塗膜は、シリケートとメラミンを含む。そして、この外塗膜では、最表層のSi含有量 Si_{TS} と表層のSi含有量 Si_S と本体層のSi含有量 Si_B とが、 $Si_B < Si_S < Si_{TS}$ 、 $7.0 \leq Si_S \leq 50$ 、 $7.0 \leq Si_{TS}/Si_B \leq 50$ 、を同時に満足し、最表層のN含有量 N_{TS} と表層のN含有量 N_S と本体層のN含有量 N_B とが、 $N_S < N_{TS}$ 、 $30 \leq N_{TS} \leq 50$ 、 $1.0 < N_{TS}/N_B \leq 3.0$ 、を同時に満足する。そして、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブの極大値を最大値で割った値が0.8以上1.0未満である。

WO 2016/010107 A1



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))

明 細 書

発明の名称 : 塗装鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、耐食性および耐汚染性に優れる塗装鋼板に関する。特に、塗膜に疵が生じた場合の耐食性および耐雨だれ汚染性に優れる塗装鋼板に関する。

本願は、2014年7月16日に、日本に出願された特願2014-145821号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 屋内外で使用される家電製品等の金属製機器の外板は、耐食性に優れることを要求される。また、屋外用の金属製機器の外板は、汚染物が付着することが多いため、耐汚染性にも優れることを要求される。特に、雨がかかる環境で使用される金属製機器の外板には、土ぼこり等の粉塵を含んだ雨水によって筋状またはスポット状の汚れが付きやすいため、耐雨だれ汚染性に優れることを要求される。このような理由から、耐食性および耐汚染性を向上させるための塗装皮膜を基材鋼板上に形成させた塗装鋼板が、金属製機器の外板として一般的に用いられる。

[0003] 特許文献1には、優れた耐雨だれ汚染性および耐汚染性を有しつつ、高度な成形性も兼ね備えた樹脂塗装金属板が開示されている。特許文献1によれば、T折り曲げ試験においてクラックが生じず、高度な加工性が得られるとされている。また、特許文献2には、環境負荷の大きなクロム系防錆顔料を含むことなく、優れた耐食性を呈するクロムフリー塗装鋼板が開示されている。特許文献2によれば、非クロム系防錆顔料を配合した下塗り塗膜に親水性の上塗り塗膜を重ねることにより、雨水等が厚い水膜となって塗膜表面に残存することを抑え、クロム系防錆顔料を配合しなくても十分な耐食性を発現する塗装鋼板が得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2005-288963号公報

特許文献2：日本国特開2007-260953号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 屋外で使用される金属製機器の外板（塗装鋼板）には、基材鋼板に達するような疵が塗膜表面に生じる場合がある。この場合、疵が起点となって基材鋼板の腐食が進行する恐れがある。しかしながら、特許文献1および2では、塗膜に疵が生じた場合の耐食性について何ら考慮されていない。基材鋼板が露出した場合でも基材鋼板の腐食の進行を抑制することができれば、金属製機器の外板（塗装鋼板）の寿命を大幅に伸ばすことが可能となる。

[0006] 本発明は、耐汚染性（耐雨だれ汚染性）に優れるとともに、塗膜に疵が生じた場合の耐食性にも優れる塗装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

[0007] 本発明の要旨は次の通りである。

[0008] （1）本発明の一態様に係る塗装鋼板は、基材鋼板と、前記基材鋼板上に配された内塗膜と、前記内塗膜上に配されて最外膜となる外塗膜と、を備える塗装鋼板であって、前記外塗膜が、シリケートとメラミンとを含み、前記外塗膜の外表面から前記内塗膜に向かって深さが10nm未満までの領域を前記外塗膜の最表層とし、前記外表面から前記内塗膜に向かって深さが0.1μm未満までの領域を前記外塗膜の表層とし、前記外塗膜内で前記表層以外の領域を前記外塗膜の本体層とし、前記最表層のSi含有量を単位質量%で Si_{TS} とし、前記表層のSi含有量を単位質量%で Si_s とし、前記本体層のSi含有量を単位質量%で Si_B とすると、前記 Si_{TS} 、前記 Si_s 、および前記 Si_B が、 $Si_B < Si_s < Si_{TS}$ 、 $7.0 \leq Si_s \leq 50$ 、 $7.0 \leq Si_{TS} / Si_B \leq 50$ 、を同時に満足し、前記最表層のN含有量を単位質量%で N_{TS} とし、前記表層のN含有量を単位質量%で N_s とし、前記本体層のN含

有量を単位質量％で N_B とするとき、前記 N_{TS} 、前記 N_S 、および前記 N_B が、 $N_S < N_{TS}$ 、 $30 \leq N_{TS} \leq 50$ 、 $1.0 < N_{TS} / N_B \leq 3.0$ 、を同時に満足し、前記外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが、深さ0以上10 nm未満の領域に最大値を持ち、深さ10 nm以上0.1 μ m未満の領域に極大値を持ち、前記極大値を前記最大値で割った値が0.8以上1.0未満である。

(2) 上記(1)に記載の塗装鋼板では、前記外塗膜が、前記シリケートとして、テトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物のうちの少なくとも1つを含んでもよい。

(3) 上記(1)または(2)に記載の塗装鋼板では、前記外塗膜が、さらに、ポリエステル樹脂を含んでもよい。

(4) 上記(1)～(3)の何れか1項に記載の塗装鋼板では、前記基材鋼板が亜鉛めっき鋼板であってもよい。

発明の効果

[0009] 本発明の上記態様によれば、耐汚染性（耐雨だれ汚染性）に優れるとともに、塗膜に疵が生じた場合の耐食性にも優れる塗装鋼板を提供することができる。したがって、本発明の上記態様に係る塗装鋼板は、屋外で使用される金属製機器の外板として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る塗装鋼板の断面模式図である。

[図2]本実施形態に係る塗装鋼板の要部を示す拡大断面模式図であって、図1のA部に相当する部分を拡大した断面模式図である。

[図3]本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜のN含有量に関するデプスプロファイルカーブである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただ、本発明は本実施形態の開示の構成のみに限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0012] 本発明者らは、優れた耐汚染性、具体的には、優れた耐雨だれ汚染性を有する塗装鋼板であって、塗膜表面に基材鋼板に達するような疵が生じた場合であっても、腐食の進行を抑制できる塗装鋼板について鋭意検討した結果、以下の知見を得るに至った。図1および図2に、本実施形態に係る塗装鋼板の断面模式図を参考として示す。

[0013] すなわち、基材鋼板2と、基材鋼板2上に配された内塗膜3と、内塗膜3上に配されて最外膜となる外塗膜4と、を備える塗装鋼板1であって、外塗膜4がシリケートとメラミンとを含み、外塗膜4の外表面43（塗膜表面）から内塗膜3に向かって深さが10nm未満までの領域を外塗膜4の最表層42aとし、外表面43から内塗膜3に向かって深さが0.1μm未満までの領域を外塗膜4の表層42とし、外塗膜4内で表層42以外の領域を外塗膜4の本体層41とし、最表層42aの平均Si含有量を単位質量%で S_{i_T} とし、表層42の平均Si含有量を単位質量%で S_{i_s} とし、本体層41の平均Si含有量を単位質量%で S_{i_B} とすると、 S_{i_T} 、 S_{i_s} 、および S_{i_B} が、下記の式1、式2、および式3を同時に満足し、また、最表層42aの平均N含有量を単位質量%で N_{T_s} とし、表層42の平均N含有量を単位質量%で N_s とし、本体層41の平均N含有量を単位質量%で N_B とすると、 N_{T_s} 、 N_s 、および N_B が、下記の式4、式5、および式6を同時に満足し、外塗膜4のN含有量のデプスプロファイルカーブ5が、深さ0以上10nm未満の領域に最大値51を持ち、深さ10nm以上0.1μm未満の領域に極大値52を持ち、この極大値52を上記最大値51で割った値が0.8以上1.0未満となる塗装鋼板1である場合に、耐雨だれ汚染性と塗膜表面に疵が生じたときの耐食性（以後、疵耐食性と呼ぶ）とを同時に向上できる。

$$S_{i_B} < S_{i_s} < S_{i_T} \quad \dots (式1)$$

$$7.0 \leq S_{i_s} \leq 50 \quad \dots (式2)$$

$$7.0 \leq S_{i_T} / S_{i_B} \leq 50 \quad \dots (式3)$$

$$N_s < N_{T_s} \quad \dots (式4)$$

$$30 \leq N_{T_s} \leq 50 \quad \dots (式5)$$

$$1. \quad 0 < N_{TS} / N_B \leq 3. \quad 0 \quad \dots \quad (\text{式 } 6)$$

[0014] 一般に、塗装鋼板の耐汚染性、特に耐雨だれ汚染性を向上させるためには、塗装鋼板の外塗膜の親水性（濡れ性）を高め、かつバリア性を高める必要がある。すなわち、親水性が高まることによって、塗膜表面の汚染物が洗浄され易くなり、またバリア性が高まることによって、汚染物が塗膜内部に浸透されにくくなる。塗装鋼板の外塗膜がシリケートとメラミンとを含むとき、シリケートに由来するS i（シリコン）は、外塗膜の親水性を高める効果を有し、メラミンに由来するN（窒素）は、外塗膜のバリア性を高める効果を有する。

[0015] 上記の知見に加えて、本発明者らが、外塗膜のS i含有量と疵耐食性との関係を検討した結果、外塗膜のS i含有量が上記条件を満足するとき、定性的に言えば、塗膜表面に向ってS i含有量が高くなるとき、親水性だけでなく疵耐食性も合わせて向上することが明らかになった。疵耐食性が向上する詳細な機構はまだ明らかではないが、以下と推測される。

[0016] 基材鋼板に例えば亜鉛めっき鋼板が用いられ、かつ塗膜表面の傷によってこの基材鋼板が露出する場合、腐食環境下では基材鋼板のめっき層から Zn^{2+} 等のカチオンが溶出する。このカチオンは、外塗膜中のシリケートに由来する $(SiO_3)^{2-}$ 等のケイ酸イオンと反応して不溶性の塩を生成し、疵部に付着する。この不溶性の塩が、基材鋼板の腐食の進行を抑制すると考えられる。すなわち、シリケートに由来するケイ酸イオンは、インヒビターとしての役割を果たし、塗装鋼板の疵耐食性を向上させると考えられる。また、塗膜表面に向ってS i含有量が上記範囲内で高くなるほど、腐食環境下でケイ酸イオンは溶出しやすくなる。すなわち、外塗膜のS i含有量が上記の式1～式3を満足するときに、腐食環境下で外塗膜から好適にケイ酸イオンが溶出し、インヒビターとして作用し、その結果、塗装鋼板の疵耐食性が好ましく向上すると考えられる。

[0017] さらに言えば、塗膜表面に向ってS i含有量が上記範囲内で高くなるほど、外塗膜の親水性が高まり、塗膜表面の濡れ性が高くなる。すなわち、外塗

膜のS i 含有量が上記の式1～式3を満足するときに、塗膜表面と雨滴との接触面積が大きくなり、外塗膜から好適にケイ酸イオンが溶出し、その結果、塗装鋼板の疵耐食性が好ましく向上すると考えられる。

[0018] 上述のように、塗膜表面に向ってS i 含有量が上記範囲内で高くなるほど、具体的には、外塗膜のS i 含有量が上記の式1～式3を満足するときに、塗装鋼板の疵耐食性が向上し、かつ耐雨だれ汚染性の向上に必要な親水性も高まる。しかし、塗装鋼板の耐雨だれ汚染性を向上させるためには、親水性に加えて、バリア性も合わせて高める必要がある。

[0019] 外塗膜のバリア性は、外塗膜のN含有量に影響を受ける。本発明者らが検討した結果、外塗膜のN含有量が上記条件を満足するとき、定性的に言えば、塗膜表面でN含有量が最も高くなるとき、親水性に加えて、バリア性も合わせて向上することが明らかになった。

[0020] 塗膜表面でのN含有量が上記範囲内で高いほど塗膜表面の架橋密度が大きくなるので、外塗膜のバリア性が高くなる。具体的には、外塗膜のN含有量が上記の式4～式6を満足するときに、外塗膜のバリア性が好適に高まり、塗膜内部に汚染物が浸み込みにくくなり、その結果、塗装鋼板の耐雨だれ汚染性が好ましく向上する。

[0021] すなわち、塗装鋼板の耐雨だれ汚染性と疵耐食性とを好ましく両立させるためには、外塗膜のS i 含有量およびN含有量が、上記の式1～式6を同時に満足する必要がある。

[0022] しかし、S i およびNの表面濃化は競争反応であるので、塗膜表面に向かってS i 含有量を上記範囲内で高めるほど、塗膜表面でのN含有量は低くなる傾向にある。このように、塗膜表面に向かってS i 含有量とN含有量とを同時に高めることは一般に容易でない。すなわち、外塗膜のS i 含有量およびN含有量を同時に上記の式1～式6に制御することは困難である。

[0023] 例えば、熱風炉による外塗膜の焼き付けでは、雰囲気からの伝熱によって外塗膜が焼き付け硬化されるので、塗膜表面が過剰に温度上昇し、塗膜表面からS i が揮散しやすい。そのため、塗膜表面のS i 含有量が低下し、塗膜

表面のN含有量が過剰に高くなる。一方、IH炉による外塗膜の焼き付けでは、誘導加熱された基材鋼板からの伝熱によって外塗膜が焼き付け硬化されるので、塗膜表面の過剰な温度上昇が抑制され、塗膜表面からのSiの揮散が抑制される。そのため、塗膜表面に向かってSi含有量が高まるが、塗膜表面のN含有量が低下する。

[0024] このような課題を解決するため、本実施形態に係る塗装鋼板では、外塗膜を最適に制御する。具体的には、本実施形態に係る塗装鋼板では、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが、深さ0以上10nm未満の領域に最大値を持ち、深さ10nm以上0.1μm未満の領域に極大値を持ち、この極大値を上記最大値で割った値が0.8以上1.0未満となるように、外塗膜を制御する。外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが上記条件を満足するとき、外塗膜のSi含有量およびN含有量が上記の式1～式6に好ましく制御される。

[0025] 図3に、本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブを示す。図3に示すデプスプロファイルカーブは、外塗膜の焼き付け条件を最適に制御することによって初めて達成できる。具体的には、外塗膜の焼き付けの際に、基材鋼板から塗膜表面へ向かって伝熱する誘導加熱（IH）と、塗膜表面から基材鋼板へ向かって伝熱する熱風吹き付けとを、それぞれ最適に制御する。

[0026] 図3のデプスプロファイルカーブ5は、図3に示すように、第1の波形53および第2の波形54の重ね合わせにより形成されていると考えられる。このデプスプロファイルカーブ5の第1の波形53は、最表層に存在する層状のメラミンの自己縮合物に由来すると考えられる。一方、デプスプロファイルカーブ5の第2の波形54は、粒状のメラミンの自己縮合物、およびポリエステルと架橋しているメラミンに由来すると考えられる。

[0027] 基材鋼板から塗膜表面へ向かって伝熱する誘導加熱と、塗膜表面から基材鋼板へ向かって伝熱する熱風吹き付けとは、互いに相反する方向の伝熱である。従って、N含有量のデプスプロファイルカーブを意図的に作り込むこと

を目的として上記の相反する制御条件をそれぞれ個別にかつ最適に制御することによって初めて、本実施形態の上記条件を満足するデプスプロファイルカーブを得ることが可能となる。

[0028] 外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブは、種々の外塗膜の焼き付け条件に複合的に影響を受ける。従って、一義的に規定される単なる焼き付け条件では、本実施形態の上記条件を満足するN含有量のデプスプロファイルカーブを得ることができない。基材鋼板から塗膜表面へ向かって伝熱する誘導加熱と、塗膜表面から基材鋼板へ向かって伝熱する熱風吹き付けとを、個別に意図的にかつ最適に制御する必要がある。上記した2つの加熱方法の内、どちらか一方の加熱方法のみが優勢となる場合、上記条件を満足するデプスプロファイルカーブが得られなくなり、その結果、塗膜表面に向かつてSi含有量およびN含有量を同時に高めることが困難となる。

[0029] 本実施形態に係る塗装鋼板では、詳細な制御条件は後述するが、上記の相反する制御条件をそれぞれ最適に制御することで、上記条件を満足するN含有量のデプスプロファイルカーブを意図的に作り込む。その結果、外塗膜のSi含有量およびN含有量が上記の式1～式6を好ましく満足するように制御することが可能となる。

[0030] 加えて、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが上記条件を満足するとき、外塗膜の加工性が好ましく向上する。

[0031] 熱風加熱の場合、塗膜表面から基材鋼板へ向かって伝熱するので、外塗膜の最表層には、層状に存在するメラミンの自己縮合物が優先的に形成しやすいと考えられる。この層状のメラミンの自己縮合物は、汚染物質のバリア性（耐雨だれ汚染性）を高めると考えられる。しかし、この層状のメラミンの自己縮合物は、硬質であるため、外塗膜の加工性を低下させやすい。一方、誘導加熱の場合、基材鋼板から塗膜表面へ向かって伝熱するので、外塗膜の深さ10nm以上0.1μm未満の領域には、粒状に存在するメラミンの自己縮合物、およびポリエステルと架橋しているメラミンが優先的に形成しやすいと考えられる。この粒状のメラミンの自己縮合物は、その形状に起因し

て、外塗膜の加工性を好ましく向上させると考えられる。しかし、この粒状のメラミンの自己縮合物は、汚染物質のバリア性（耐雨だれ汚染性）を低下させやすい。

[0032] 熱風加熱のみで外塗膜を焼き付けた場合、外塗膜の深さ10nm以上0.1μm未満の領域に上記の極大値を持つようなN含有量のデプスプロファイルカーブを得にくい。そのため、最表層のN含有量が過剰に高くなり、かつSi含有量が低下しやすい。一方、誘導加熱のみで外塗膜を焼き付けた場合、外塗膜の深さ0以上10nm未満の領域に上記の最大値を持つようなN含有量のデプスプロファイルカーブを得にくい。そのため、最表層のSi含有量が高くなるが、N含有量が低下しやすい。

[0033] 本実施形態に係る塗装鋼板では、上記したように、熱風加熱および誘導加熱での焼き付け条件を最適に制御する。その結果、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが上記条件を満足する。層状のメラミンの自己縮合物は、架橋密度が高くて硬質であるため、最表層に存在するとバリア性を好ましく高めるが、この層状のメラミンの自己縮合物が、外塗膜の厚さ方向の全領域に渡って多量に存在すると外塗膜が過剰に硬化しやすい。本実施形態に係る塗装鋼板では、外塗膜の深さ10nm以上0.1μm未満の領域に粒状のメラミンの自己縮合物などが好ましく存在するので、外塗膜の加工性が好ましく向上すると考えられる。

[0034] すなわち、本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜では、上記範囲内に制御されたSiによって疵耐食性が向上しかつ耐雨だれ汚染性の向上に必要な親水性が高まり、上記範囲内に制御されたNによって耐雨だれ汚染性の向上に必要なバリア性が高まり、加えて上記条件に制御されたN含有量のデプスプロファイルカーブによって加工性も向上する。

[0035] 以下、本実施形態に係る塗装鋼板について詳しく説明する。

[0036] 1. 外塗膜

本実施形態に係る塗装鋼板に形成される外塗膜は、シリケートを含有する。このシリケートに由来するSiが、塗装鋼板の親水性（濡れ性）および疵

耐食性に影響を与える。

- [0037] 外塗膜の最表層のSi含有量である $S_{i_{TS}}$ と、外塗膜の表層のSi含有量である S_{i_s} と、外塗膜の本体層のSi含有量である S_{i_B} とが、上記の式1に示すように、 $S_{i_B} < S_{i_s} < S_{i_{TS}}$ を満足する必要がある。 $S_{i_B} < S_{i_s} < S_{i_{TS}}$ を満足するとき、外塗膜の外表面（塗膜表面）に向ってSi含有量が高くなり、外塗膜の最表層にてSi含有量が最大になる。そのため、塗装鋼板の親水性および疵耐食性が好ましく向上する。なお、 $S_{i_{TS}}$ と S_{i_s} と S_{i_B} とが、 $4 \times S_{i_B} < 2 \times S_{i_s} < S_{i_{TS}}$ を満足することが好ましく、 $6 \times S_{i_B} < 3 \times S_{i_s} < S_{i_{TS}}$ を満足することがさらに好ましい。
- [0038] また、外塗膜の表層のSi含有量である S_{i_s} は、上記の式2に示すように、7.0質量%以上かつ50質量%以下となる必要がある。 S_{i_s} が7.0質量%未満の場合、外塗膜の表層（および最表層）でのSi含有量が不十分であり、上記効果が得られない。また、 S_{i_s} が50質量%超の場合、上記効果が飽和する。なお、 S_{i_s} の上限値は、45質量%、40質量%であることが好ましく、 S_{i_s} の下限値は、10質量%、15質量%であることが好ましい。
- [0039] また、外塗膜の最表層のSi含有量である $S_{i_{TS}}$ を、外塗膜の本体層のSi含有量である S_{i_B} で割った値である $S_{i_{TS}}/S_{i_B}$ は、上記の式3に示すように、7.0以上かつ50以下となる必要がある。 $S_{i_{TS}}/S_{i_B}$ が7.0未満の場合、塗膜表面でのSiの濃化が不十分であり、塗膜表面に疵が発生した場合の長期にわたるケイ酸イオンの供給が不十分となる。また、 $S_{i_{TS}}/S_{i_B}$ が50超の場合、上記効果が飽和する。なお、 $S_{i_{TS}}/S_{i_B}$ の上限値は、45、40であることが好ましく、 $S_{i_{TS}}/S_{i_B}$ の下限値は、10、15であることが好ましい。
- [0040] なお、外塗膜の本体層のSi含有量である S_{i_B} は、0.5質量%以上かつ10質量%以下であることが好ましい。 S_{i_B} の上限値は、7質量%、5質量%であることがさらに好ましく、 S_{i_B} の下限値は、1質量%、2質量%であることが好ましい。

- [0041] また、本実施形態に係る塗装鋼板に形成される外塗膜は、メラミンを含有する。このメラミンに由来するNが、塗装鋼板のバリア性に影響を与える。
- [0042] 外塗膜の最表層のN含有量である N_{TS} と、外塗膜の表層のN含有量である N_S とが、上記の式4に示すように、 $N_S < N_{TS}$ を満足する必要がある。上記の式6に加えて、 $N_S < N_{TS}$ を満足するとき、本実施形態では外塗膜の最表層にてN含有量が最大となる。そのため、塗膜表面の架橋密度が大きくなり、バリア性が好ましく向上する。なお、上記 N_{TS} と、上記 N_S と、外塗膜の本体層のN含有量である N_B とが、 $(N_B + N_S) \div 2 < N_{TS}$ を満足することが好ましい。
- [0043] また、外塗膜の最表層のN含有量である N_{TS} は、上記の式5に示すように、30質量%以上かつ50質量%以下となる必要がある。 N_{TS} が30質量%未満の場合、外塗膜の最表層でのN含有量が不十分であり、上記効果が得られない。また、 N_{TS} が50質量%超の場合、所定の S_{iTS} が得られなくなる。なお、 N_{TS} の上限値は、45質量%、40質量%であることが好ましく、 N_{TS} の下限値は、35質量%であることが好ましい。
- [0044] また、外塗膜の最表層のN含有量である N_{TS} を、外塗膜の本体層のN含有量である N_B で割った値である N_{TS}/N_B は、上記の式6に示すように、1.0超かつ3.0以下となる必要がある。 N_{TS}/N_B が1.0以下では、塗膜のバリア性が不十分となり、耐雨だれ汚染性が不十分となる。一方、 N_{TS}/N_B が3.0を超える場合、外塗膜の最表層が硬化し過ぎて加工性が悪化する。なお、 N_{TS}/N_B の上限値は、2.5であることが好ましく、 N_{TS}/N_B の下限値は、1.2であることが好ましい。
- [0045] なお、外塗膜の本体層のN含有量である N_B は、10質量%以上かつ50質量%以下であることが好ましい。 N_B の上限値は、45質量%、40質量%であることが好ましく、 N_B の下限値は、15質量%、20質量%であることが好ましい。
- [0046] 本実施形態に係る塗装鋼板に形成される外塗膜は、板厚方向に対して傾斜構造を有する。具体的には、本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜では、N含

有量のデプスプロファイルカーブが、深さ0以上10nm未満の領域に最大値を持ち、深さ10nm以上0.1μm未満の領域に極大値を持ち、この極大値を上記最大値で割った値が0.8以上1.0未満となる。極大値／最大値の値が0.8未満の場合、疵耐食性、耐雨だれ汚染性、および1T曲げでの加工性が不十分となりやすい。極大値／最大値の値が1.0以上の場合、耐雨だれ汚染性が不十分となりやすい。また、一般に、外塗膜のSi含有量およびN含有量を同時に上記の式1～式6に制御することは必ずしも容易でない。しかし、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが上記条件を満足するとき、外塗膜のSi含有量およびN含有量が上記の式1～式6に好ましく制御される。極大値を最大値で割った上記の値の上限値は、0.95であることが好ましく、この下限値は、0.85であることが好ましい。

[0047] また、本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜は、さらにTi（チタン）を含むことが好ましい。そして、外塗膜の最表層のTi含有量である Ti_{TS} と、外塗膜の本体層のTi含有量である Ti_B とが、 $Ti_{TS} < Ti_B$ を満足することが好ましい。

[0048] なお、本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜の化学成分は、上記した各条件を満足するならば、特に制限されない。なお、外塗膜は有機物であるので、外塗膜は化学成分としてC（炭素）やO（酸素）などを含む。しかし、外塗膜中のCやOなどの含有量は、上記効果を得るために、特に限定する必要がない。

[0049] なお、外塗膜中の各元素の含有量は、EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、AES (Atomic Emission Spectrometry)、GDS (Glow Discharge Spectroscopy) 等を用いて測定すればよい。ただ、本実施形態に係る塗装鋼板では、微小領域での各元素の含有量を測定する必要がある。よって、各測定方法の分解能や検出下限などを考慮して、好ましい測定方法を選択すればよい。一般には、外塗膜中の各元素の含有

量は、GDSを用いて測定することが好ましい。例えば、GDSを用いて外塗膜を外表面（塗膜表面）から深さ方向に向かって連続的に分析し、最表層、表層、本体層にて各元素の含有量の平均値を算出すればよい。なお、本体層での各元素の含有量は、表面濃化の影響がなくなる深さ、例えば、1.0 μm 深さにおける測定値を用いてもよい。

[0050] 外塗膜の膜厚は、特に制限されない。ただ、優れた耐雨だれ汚染性および疵耐食性を確保するためには、外塗膜の膜厚が、3 μm 以上であることが好ましく、5 μm 以上であることがより好ましい。一方、外塗膜の膜厚が過剰であると、経済的に不利となるばかりでなく、塗装焼き付け時にクレータ状の欠陥が発生することがある。そのため、外塗膜の膜厚が、50 μm 以下であることが好ましく、40 μm 以下であることがより好ましい。

[0051] また、外塗膜の最表層の硬さは、ナノインデンテーション法によって求めたマルテンス硬さHMが、30以上かつ300以下であることが好ましい。同様に、外塗膜の表層の硬さは、10以上かつ100以下であることが好ましく、外塗膜の本体層の硬さは、10以上かつ100以下であることが好ましい。

[0052] 外塗膜に含有されるシリケートは、テトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物のうちの少なくとも1つを含むことが望ましい。テトラアルコキシシランの例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等が挙げられる。また、これらのモノマーを加水分解・縮合反応を不完全に生じさせることでそれらの部分加水分解縮合物を調製し用いることが可能である。

[0053] また、シリケートとして、市販品である、メチルシリケート51、エチルシリケート40、もしくはエチルシリケート48（以上、コルコート社製）、またはMKCシリケートMS51、もしくはMS56（以上、三菱化学株式会社製）等を用いてもよい。

[0054] 外塗膜に用いられる樹脂は、特に限定されない。要求される性能および接着剤の種類等によって適宜選択すればよい。但し、曲げ加工性と塗膜硬度（

耐疵付き性)とのバランスを考慮すると、ポリエステル系、エポキシ系、またはポリウレタン系の樹脂を用いるのが好ましい。また、樹脂と共に使用され、焼き付け硬化過程において反応する架橋剤は、メラミン（アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂等）を用い、必要に応じてイソシアネート化合物、エポキシ樹脂等、一般に使用されるものを併用してもよい。当業者であれば、使用する樹脂および要求性能に応じて、適当な架橋剤を選択することができる。例えば、外塗膜は、ポリエステル樹脂またはメラミン樹脂を含むことが好ましい。

[0055] 外塗膜には、上記以外に必要なに応じて、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、ワックス等が含有されてもよい。

[0056] 2. 内塗膜

本実施形態に係る塗装鋼板の内塗膜は、特に制限されない。内塗膜として、外塗膜と基材鋼板との間に、少なくとも1膜以上の塗膜が形成されていればよい（以下、外塗膜以外の塗膜をまとめて「内塗膜」と呼ぶ）。

[0057] 内塗膜は、通常、1膜で十分と考えられるが、用途および要求性能等に応じて2膜以上設けても構わない。内塗膜の成分についても特に制限はなく、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、もしくはエポキシ系樹脂、またはそれらを複合したものを含むことが好ましい。また、架橋剤を含むことが望ましい。また、上記の成分以外に、必要に応じて体質顔料、防錆顔料等が含有されてもよい。

[0058] さらに、上記の内塗膜と基材鋼板との間に、塗装下地を有してもよい。塗装下地に用いられる処理液は、特に制限されない。例えば、ケイ素化合物を主な皮膜成分とする有機樹脂を強増させたシリカ系処理液を用いることができる。

[0059] 3. 基材鋼板

本実施形態に係る塗装鋼板の基材鋼板は、特に制限されない。基材鋼板として、普通鋼（炭素鋼）、極低炭素鋼、高炭素鋼、キルド鋼、高張力鋼、Ni含有鋼、Cr含有鋼等が使用可能である。また、基材鋼板は、めっき層を

有していなくてもよく、または耐食性を向上させるためにめっき層を有していてもよい。このめっき層は、電気めっき層、溶融めっき層等であってもよい。

[0060] 電気めっき層としては、電気亜鉛めっき、電気Zn-Ni合金めっき、電気Zn-Fe合金めっき等が例示される。また、溶融めっき層としては、溶融亜鉛めっき、合金化溶融亜鉛めっき、溶融アルミニウムめっき、溶融Zn-Al合金めっき、溶融Zn-Al-Mg合金めっき、溶融Zn-Al-Mg-Si合金めっき等が例示される。めっき付着量は特に制限されず、一般的な範囲内で調整すればよい。

[0061] なお、本実施形態に係る塗装鋼板では、基材鋼板から溶出するカチオン（例えば、亜鉛イオン）と、外塗膜から溶出するアニオン（例えば、ケイ酸イオン）とが反応することで、疵耐食性が向上すると考えられる。よって、基材鋼板は、腐食環境下でカチオンを溶出しやすい亜鉛めっき鋼板であることが好ましい。この亜鉛めっき鋼板は、めっき層が亜鉛を含有しているならば、電気めっき鋼板または溶融めっき鋼板のどちらであってもよい。ただ、腐食環境下では、基材鋼板から亜鉛以外の元素もカチオンとして溶出するので、基材鋼板は亜鉛めっき鋼板でなくてもよい。

[0062] 次に、一例として、本実施形態に係るめっき塗装鋼板の製造方法を説明する。

[0063] なお、上記した技術特徴を満足するのであれば、本実施形態に係る塗装鋼板の製造方法は特に限定されない。例えば、一例として示す下記の製造方法により塗装鋼板を製造すればよい。

[0064] 本実施形態に係る塗装鋼板の製造方法は、基材鋼板上に内塗膜を形成する内塗膜形成工程と、内塗膜上に最外膜となる外塗膜を形成する外塗膜形成工程とを有することが好ましい。

[0065] 内塗膜形成工程では、基材鋼板を必要に応じて脱脂等の清浄を行い、基材鋼板の表面に必要に応じて塗装下地処理を施し、その後、内塗膜を形成する。内塗膜の成分は、特に限定されない。用途に応じて適宜選択すればよい。

- [0066] 外塗膜形成工程では、内塗膜形成工程後に、内塗膜上に塗料を塗布し、この塗料を焼き付けることで、外塗膜を形成する。この塗料には、シリケートおよびメラミンが含有されている必要があり、加えて、ベース樹脂が含有されていることが望ましい。
- [0067] 本実施形態に係る塗装鋼板では、外塗膜の外表面（塗膜表面）から内塗膜に向かって0.1 μm 未満の深さまでの領域（外塗膜の表層）の平均Si含有量が、7.0質量%以上かつ50質量%以下となる必要がある。そのため、上記塗料中のシリケート含有量は、塗料全体に対して、0.1～30質量%とすることが望ましい。このシリケート含有量の下限値は、1質量%以上、3質量%以上とすることが望ましく、シリケート含有量の上限値は、10質量%以下、7質量%以下とすることが望ましい。
- [0068] また、上記塗料中の架橋剤は、ベース樹脂100質量部に対して、3～40質量部であることが望ましい。上記塗料中には、必要に応じて、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、ワックス等を含有させることができる。
- [0069] すなわち、上記塗料は、ポリエステル樹脂100質量部に対して、シリケートを0.1～10質量部、メラミン樹脂を3～40質量部、ならびにその他の成分である着色顔料、体質顔料、防錆顔料およびワックスを合計0～50質量部、含有すればよい。
- [0070] 内塗膜上に上記塗料を塗布した後、焼き付け処理を施す。この焼き付け処理は、誘導加熱炉（IH炉）を用いて焼き付けを行うことが望ましい。通常用いられる熱風炉を用いた場合、雰囲気加熱であるため、基材鋼板より塗膜表面の温度が高温となる。そのため、塗膜表面の温度が過度に上昇し、塗膜中のSiが揮散するおそれがある。それに対して、IH炉を用いた場合、基材鋼板の直接加熱（自己発熱）であるため、基材鋼板の温度が最も高くなる。そのため、塗膜に含まれるSiの揮散を抑制し、外塗膜の表層での平均Si含有量を7.0質量%以上かつ50質量%以下に制御することが可能となる。
- [0071] IH炉を用いた焼き付け処理では、基材鋼板の平均温度が室温から210

～250℃の温度範囲内に到達するまでを平均として昇温速度2℃/秒～10℃/秒で加熱することが好ましい。

[0072] 上記加熱後の鋼板を、目的の処理温度（保持温度）で、所定の処理時間（保持温時間）だけ保持する。この焼き付け処理の処理温度は、基材鋼板の平均温度が210～250℃となる温度であることが望ましい。基材鋼板の平均温度が210℃未満では、塗膜の硬化が不十分となり、基材鋼板の平均温度が250℃を超えると、塗膜表面の温度が過剰に高くなり、Siの揮散が生じる恐れがある。なお、基材鋼板の平均温度は、接触式温度計などによって求めればよい。例えば、熱伝導解析を行うシミュレーションによって、各製造条件における温度計の表示温度と基材鋼板の平均温度との関係を求めておけばよい。そして、接触式温度計で鋼板の温度を実測することで、その製造条件における基材鋼板の平均温度を類推することが可能となる。

[0073] また、焼き付け処理の処理時間は、塗膜の硬化を十分に促進させ、かつ、Siの揮散が生じない範囲で適宜調整すればよい。例えば、基材鋼板の平均温度が210～250℃となる温度範囲で、0.5～120秒の範囲内で鋼板を保持することが好ましい。

[0074] 焼き付け処理での上記保持後、基材鋼板の平均温度が210～250℃の温度範囲内から室温に到達するまでを平均として冷却速度3℃/秒～50℃/秒で冷却することが好ましい。

[0075] また、IH炉を用いた上記の焼き付け処理中、塗膜表面（塗料表面）に対して熱風を吹き付けることが好ましい。IH炉を用いた焼き付けと熱風の吹き付けとの両方を行うことによって、N含有量のデプスプロファイルカーブを好ましく制御することが可能となる。

[0076] 上記の熱風の吹き付けは、熱風の平均温度が140～200℃であり、熱風の平均風速が0.1～1.0m/秒であることが好ましい。この熱風吹き付けは、IH炉を用いた上記焼き付け処理の補助処理であり、従来の熱風条件と比較して、熱風温度が低温度であり、熱風風量が低風量である。また、上記の熱風は、鋼板の通板方向に対して対向する方向から吹き付けることが

好ましい。

[0077] なお、本実施形態に係る塗装鋼板の外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブは、上記した種々の焼き付け条件をそれぞれ最適に組み合わせることによって初めて制御することができる。外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブは上記した種々の焼き付け条件に複合的に影響を受けるので、デプスプロファイルカーブを制御する焼き付け条件は一義的に決まらない。

[0078] 例えば、上記したIH炉での焼き付け条件の内、昇温速度を変更すると、焼き付け処理中の塗料（外塗膜）内にて板厚方向の温度分布が変化して、基材鋼板から塗膜表面へ向かう伝熱速度が変化する。この場合には、IH炉に起因する架橋反応のみが優勢とならないように、熱風の吹き付け条件も合わせて変更する必要がある。

[0079] また例えば、上記したIH炉での焼き付け条件の内、保持温度を変更すると、同様に基材鋼板から塗膜表面へ向かう伝熱速度が変化する。この場合にも、IH炉に起因する架橋反応のみが優勢とならないように、熱風の吹き付け条件も合わせて変更する必要がある。

[0080] なお、定性的には、上記条件の内、誘導加熱が優勢となる場合、最表層でのSi含有量が高くなり、N含有量が低くなる。また、上記条件の内、熱風吹き付けが優勢となる場合、最表層でのSi含有量が低くなり、N含有量が高くなる。例えば、熱風の吹き付け条件を高温度または高風量である方向に変更することによって、図3に示すデプスプロファイルカーブ5中の第1の波形53が強まる傾向となる。

[0081] このように、N含有量のデプスプロファイルカーブを意図的に作り込むことを目的として、誘導加熱（基材鋼板から塗膜表面へ向う伝熱）および熱風吹き付け（塗膜表面から基材鋼板へ向う伝熱）という相反する制御条件をそれぞれ個別にかつ最適に制御すればよい。具体的には、IH炉での焼き付け条件と熱風の吹き付け条件とに関して、上記した数値範囲内で適宜好ましい値を選択して、目的のN含有量のデプスプロファイルカーブを意図的に作り込めばよい。その結果、外塗膜のSi含有量およびN含有量が上記の式1～

式6に好ましく制御される。

[0082] なお、上記では、一例として、IH炉での焼き付け条件および熱風の吹き付け条件を示した。しかし、本実施形態に係る塗装鋼板の製造方法は、上記方法に限定されない。例えば、誘導加熱の代わりに通電加熱を用い、熱風の吹き付けの代わりに光加熱を用いても、本実施形態に係る塗装鋼板を製造できる。

[0083] 上記の製造方法により製造された塗装鋼板は、外塗膜が上記した技術特徴を満足し、そのため耐雨だれ汚染性と疵耐食性に優れる。

実施例 1

[0084] 次に、実施例により本発明の一態様の効果を更に具体的に詳細に説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限り、種々の条件を採用し得る。

[0085] 溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：0.5 mm、片面当たりのめっき付着量：60 g/m²）を基材鋼板として用いた。この基材鋼板の両表面（両板面）に対して、アルカリ脱脂および水洗を行った。洗浄後の両板面に対して、日本ペイント（株）製のシリカ系クロムフリー化成処理液（製品名：サーフコート EC2330）を塗装下地処理液として用いて、塗装下地処理を施した。塗装下地処理後の両板面に対して、内塗膜用塗料をバーコータで塗布した。この内塗膜用塗料は、（ポリエステル樹脂100質量部に対して、メラミン樹脂を20質量部、ならびにその他の成分である着色顔料、体質顔料、防錆顔料およびワックスを合計30質量部）を含有している塗料である。両板面に塗布した内塗膜用塗料を焼き付けて、厚さ5 μmの内塗膜を形成させた。

[0086] 内塗膜の形成後の両板面に対して、外塗膜用塗料をバーコータで塗布した。この外塗膜用塗料の組成を表1に示す。表1に示すように、外塗膜用塗料は、ポリエステル樹脂100質量部に対して、シリケートを0～10質量部、メラミン樹脂を0～40質量部を含み、その他の成分である着色顔料、体

質顔料、防錆顔料およびワックスを含む塗料である。

[0087] 上記の塗料を塗布した鋼板を、誘導加熱および／または熱風加熱によって焼き付けて、厚さ $10\mu\text{m}$ の外塗膜を形成させた。そして、製造した塗装鋼板について、外塗膜の深さ方向の分析を、GDSを用いて行った。外塗膜の最表層の平均Si含有量(Si_{TS})および平均N含有量(N_{TS})、外塗膜の表層の平均Si含有量(Si_{s})および平均N含有量(N_{s})、ならびに外塗膜の本体層の平均Si含有量(Si_{B})および平均N含有量(N_{B})を表2～5に示す。なお、外塗膜の最表層は、外塗膜の外表面(塗膜表面)から内塗膜に向かって深さが(10nm 未満)までの領域であり、表層は、外表面から内塗膜に向かって深さが $0.1\mu\text{m}$ 未満までの領域であり、本体層は、外塗膜内で表層以外の領域である。なお、外塗膜の本体層でのSi含有量およびN含有量である Si_{B} および N_{B} の値としては、外塗膜の外表面から深さ $1.0\mu\text{m}$ の位置での分析値を代表値として用いた。

[0088] また、表3および表5に、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブに関する深さ0以上 10nm 未満の領域に存在する最大値および深さ 10nm 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の領域に存在する極大値の値を示す。

[0089] 製造した塗装鋼板を用いて腐食試験を実施し、耐食性の評価を行った。腐食試験方法は、JIS Z 2371(2000)に規定される条件で塩水噴霧試験を500時間実施し、試験片の端面の塗膜膨れ幅を測定した。試験片の端面では、基材鋼板が露出している。よって、端面の塗膜膨れ幅は、疵耐食性の評価として用いることが可能である。疵耐食性の評価結果を表3および表5に併せて示す。疵耐食性は、塗膜膨れ幅が 3mm 以下の塗装鋼板を「Excellent」、塗膜膨れ幅が 3mm 超かつ 5mm 以下の塗装鋼板を「Good」、そして塗膜膨れ幅が 5mm 超の塗装鋼板を「Poor」と判断した。ここで、「Excellent」が最も疵耐食性に優れることを表す。なお、塗膜膨れ幅とは、基材鋼板の腐食に伴う塗膜の膨れの程度を示すものであり、値が大きいほど耐腐食性が劣ることを意味する。

[0090] また、製造した塗装鋼板を用いてカーボンブラック汚染試験を実施し、耐

雨だれ汚染性の評価を行った。これは、カーボンブラックの0.1%懸濁液を滴下し、これを20℃で乾燥させた後、適下部を流水で洗浄した試験片の色調変化を測定した。耐雨だれ汚染性の評価結果を表3および表5に併せて示す。耐雨だれ汚染性は、色調変化デルタEが3以下の塗装鋼板を「Excellent」、色調変化デルタEが3超かつ5以下の塗装鋼板を「Good」、そして色調変化デルタEが5超の塗装鋼板を「Poor」と判断した。ここで、「Excellent」が最も耐雨だれ汚染性に優れることを表す。

[0091] 本発明例No. 1～15は、誘導加熱および熱風加熱の焼き付け条件を最適に制御して外塗膜を形成した塗装鋼板である。IH炉では、基材鋼板の平均温度が室温から210～250℃の温度範囲内に到達するまでを平均として昇温速度2～10℃/秒で加熱し、加熱後に基材鋼板の平均温度が210～250℃となる温度範囲で0.5～120秒保持し、保持後に基材鋼板の平均温度が210～250℃の温度範囲内から室温に到達するまでを平均として冷却速度3～50℃/秒で冷却した。また、IH炉を用いた上記の焼き付け処理中、塗膜表面（塗料表面）に対して、熱風の平均温度が140～200℃であり、熱風の平均風速が0.1～1.0m/秒である条件で、鋼板の通板方向に対して対向する方向から熱風を吹き付けた。これら誘導加熱および熱風加熱の条件を適宜好ましく組み合わせて、誘導加熱または熱風加熱のどちらか一方の加熱方法のみが優勢とならないように制御して、外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブを制御した。

[0092] 表2および表3に示すように、本発明例No. 1～15は、何れもが、本発明の範囲を満足し、疵耐食性と耐雨だれ汚染性に優れた塗装鋼板となっている。また、表中に示さないが、これらの本発明例は、1T折り曲げ試験で評価した加工性にも優れていた。

[0093] 一方、表4および表5に示すように、比較例No. 1～17は、誘導加熱のみによって外塗膜を形成した塗装鋼板、熱風加熱のみによって外塗膜を形成した塗装鋼板、または誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を形成し

たが焼き付け条件が好ましくなかった塗装鋼板である。

- [0094] 比較例No. 1は、外塗膜にシリケートを含まない塗装鋼板であり、外塗膜の S_{iS} 、 $S_{iB} < S_{iS} < S_{iT_S}$ 、 $N_S < N_{T_S}$ 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0095] 比較例No. 2は、外塗膜にメラミンを含まない塗装鋼板であり、外塗膜の架橋反応が不十分であった。そのため、外塗膜のSi含有量およびN含有量、疵耐食性および耐雨だれ汚染性を評価できなかった。
- [0096] 比較例No. 3は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、熱風の平均風速が1.1 m/秒であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{T_S} 、 S_{iT_S} / S_{iB} 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0097] 比較例No. 4は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、熱風の平均風速が0.05 m/秒であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{T_S} 、 $N_S < N_{T_S}$ 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0098] 比較例No. 5は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、熱風の平均風速が0.02 m/秒であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{T_S} 、 S_{iS} 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0099] 比較例No. 6は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、熱風の平均風速が5.0 m/秒であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{T_S} 、 S_{iS} 、 S_{iT_S} / S_{iB} 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0100] 比較例No. 7は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、熱風の平均温度が130℃であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{T_S} およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。

- [0101] 比較例N o. 8は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、IH炉での平均昇温速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} 、 Si_{TS}/Si_B 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0102] 比較例N o. 9は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、IH炉での平均昇温速度が $11^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0103] 比較例N o. 10は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、IH炉での保持温度が 200°C であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} 、 Si_{TS}/Si_B 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0104] 比較例N o. 11は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、IH炉での保持温度が 260°C であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0105] 比較例N o. 12は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けた塗装鋼板である。誘導加熱および熱風加熱による焼き付けの各条件は、本発明の好ましい数値範囲を満足していた。しかし、熱風の平均温度が 200°C であり、熱風の平均風速が $1.0\text{m}/\text{秒}$ であるのに対して、IH炉での平均昇温速度が $2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ であり、保持温度が 210°C であり、保持時間が1秒であったため、熱風加熱に起因する架橋反応が優勢となった。その結果、外塗膜の N_{TS} 、 Si_{TS}/Si_B 、およびN含有量デブスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。
- [0106] 比較例N o. 13は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けた塗装鋼板である。誘導加熱および熱風加熱による焼き付けの各条件は、本発明の好ましい数値範囲を満足していた。しかし、熱風の平均温度が14

0℃であり、熱風の平均風速が0.1 m/秒であるのに対して、IH炉での保持温度が250℃であったため、誘導加熱に起因する架橋反応が優勢となった。その結果、外塗膜の N_{TS} 、 $N_S < N_{TS}$ 、およびN含有量デプスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。

[0107] 比較例No. 14は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、熱風の平均温度が220℃で、熱風の平均風速が5.0 m/秒であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} 、 S_{iS} 、 $S_{iB} < S_{iS} < S_{iTS}$ 、 S_{iTS}/S_{iB} 、およびN含有量デプスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。

[0108] 比較例No. 15は、誘導加熱および熱風加熱を併用して外塗膜を焼き付けたが、IH炉での保持時間が0秒であった塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} 、 S_{iTS}/S_{iB} 、およびN含有量デプスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。

[0109] 比較例No. 16は、誘導加熱のみによって外塗膜を焼き付けた塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} 、 S_{iS} 、 $N_S < N_{TS}$ 、 N_{TS}/N_B 、およびN含有量デプスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、耐雨だれ汚染性が不十分となった。

[0110] 比較例No. 17は、熱風加熱のみによって外塗膜を焼き付けた塗装鋼板であり、外塗膜の N_{TS} 、 S_{iS} 、 $S_{iB} < S_{iS} < S_{iTS}$ 、 S_{iTS}/S_{iB} 、およびN含有量デプスプロファイルが条件を満たさなかった。そのため、疵耐食性および耐雨だれ汚染性が不十分となった。

[0111] [表1]

塗料	ポリエステル樹脂	メラミン樹脂	シリケート	その他成分
A	100質量部	20質量部	なし	30質量部
B	100質量部	40質量部	5質量部	50質量部
C	100質量部	40質量部	10質量部	50質量部
D	100質量部	なし	5質量部	30質量部

[0112] [表2]

製造結果												
外塗膜												
GDS分析結果												
			塗膜厚み (焼付後)	シリケート	メラミン	最表層			表層		本体層	
						Si _{TS} wt%	N _{TS} wt%	Si _S wt%	N _S wt%	Si _B wt%	N _B wt%	
No.	塗料	μm	10	含む	含む	27	34	8	31	2	27	
発明例	B	10	含む	含む	含む	26	36	7	31	2	27	
	B	10	含む	含む	含む	29	32	8	29	2	27	
	C	10	含む	含む	含む	29	32	9	29	4	25	
	C	10	含む	含む	含む	28	34	8	32	4	25	
	C	10	含む	含む	含む	31	30	9	27	4	25	
	B	10	含む	含む	含む	35	31	22	28	3	27	
	B	10	含む	含む	含む	28	33	16	30	3	27	
	B	10	含む	含む	含む	25	35	15	32	2	27	
	B	10	含む	含む	含む	46	34	28	32	3	27	
	B	10	含む	含む	含む	26	42	7	37	2	27	
	B	10	含む	含む	含む	46	32	18	28	2	26	
	B	10	含む	含む	含む	29	40	12	36	2	26	
	B	10	含む	含む	含む	38	36	31	32	2	27	
	B	10	含む	含む	含む	23	32	14	31	3	27	

※下線で示す数値は、本発明の範囲外であることを示す。

[0113]

[表3]

発明例		製造結果										評価結果	
		外塗膜										耐雨だれ 汚染性	
		GDS分析結果											
		No.	塗料	Si _B <Si _g <Si _{TS}	Si _{TS} /Si _B	N _S <N _{TS}	N _{TS} /N _B	N含有量デブスプロファイル					
最大値 wt%	極大値 wt%							極大/最大					
1	B	満たす	-	13.50	満たす	-	38	34	0.89	Good	Good		
2	B	満たす	-	13.00	満たす	-	37	33	0.89	Good	Good		
3	B	満たす	-	14.50	満たす	-	37	34	0.92	Good	Good		
4	C	満たす	-	7.25	満たす	-	38	34	0.89	Good	Good		
5	C	満たす	-	7.00	満たす	-	37	34	0.92	Good	Good		
6	C	満たす	-	7.75	満たす	-	34	31	0.91	Good	Good		
7	B	満たす	-	11.67	満たす	-	35	30	0.86	Excellent	Good		
8	B	満たす	-	9.33	満たす	-	36	33	0.92	Excellent	Good		
9	B	満たす	-	12.50	満たす	-	38	33	0.87	Excellent	Excellent		
10	B	満たす	-	15.33	満たす	-	38	34	0.89	Excellent	Good		
11	B	満たす	-	13.00	満たす	-	44	39	0.89	Good	Good		
12	B	満たす	-	23.00	満たす	-	31	30	0.97	Excellent	Good		
13	B	満たす	-	14.50	満たす	-	44	40	0.91	Good	Good		
14	B	満たす	-	19.00	満たす	-	39	35	0.90	Excellent	Excellent		
15	B	満たす	-	7.67	満たす	-	36	34	0.94	Good	Good		

※下線で示す数値は、本発明の範囲外であることを示す。

[0114] [表4]

製造結果		GDS分析結果									
		シリケート		メラミン		最表層		表層		本体層	
		塗膜厚み (焼付後)				Si _{TS} wt%	N _{TS} wt%	Si _S wt%	N _S wt%	Si _B wt%	N _B wt%
		No.	塗料	μm							
比較例	1	A		10	含まない	0	31	0	32	0	18
	2	D		-	含む	-	-	-	-	-	-
	3	B		10	含む	19	52	16	44	3	27
	4	B		10	含む	33	28	28	28	3	27
	5	B		10	含む	52	27	51	26	3	27
	6	B		10	含む	7	54	6	42	3	27
	7	B		10	含む	34	28	29	27	3	27
	8	B		10	含む	17	53	16	43	3	27
	9	B		10	含む	35	28	28	27	3	27
	10	B		10	含む	20	53	17	43	3	27
	11	B		10	含む	35	28	28	27	3	27
	12	B		10	含む	16	54	14	41	3	27
	13	B		10	含む	31	28	29	29	3	27
	14	B		10	含む	4	52	4	40	3	27
	15	B		10	含む	18	54	16	44	3	27
	16	B		10	含む	55	15	53	33	3	27
	17	B		10	含む	3	55	3	44	3	27

※下線で示す数値は、本発明の範囲外であることを示す。

[0115]

[表5]

製造結果 外塗膜		評価結果									
		GDS分析結果									
		No.	塗料	Si _B <Si _S <Si _{TS}	Si _{TS} /Si _B	N _S <N _{TS}	N _{TS} /N _B	N含有量デプスプロファイル		極大/最大	耐雨だれ 汚染性
								最大値 wt%	極大値 wt%		
比較例	1	A	満たさない	—	満たさない	1.72	33	34	1.03	Poor	Poor
	2	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	B	満たす	6.33	満たす	1.93	57	45	0.79	Poor	Poor
	4	B	満たす	11.00	満たさない	1.04	30	30	1.00	Good	Poor
	5	B	満たす	17.33	満たす	1.00	28	29	1.04	Good	Poor
	6	B	満たす	2.33	満たす	2.00	56	44	0.79	Poor	Poor
	7	B	満たす	11.33	満たす	1.04	30	31	1.03	Good	Poor
	8	B	満たす	5.67	満たす	1.96	57	45	0.79	Poor	Poor
	9	B	満たす	11.67	満たす	1.04	29	29	1.00	Good	Poor
	10	B	満たす	6.67	満たす	1.96	57	45	0.79	Poor	Poor
	11	B	満たす	11.67	満たす	1.04	29	29	1.00	Good	Poor
	12	B	満たす	5.33	満たす	2.00	56	42	0.75	Poor	Poor
	13	B	満たす	10.33	満たさない	1.04	29	30	1.03	Good	Poor
	14	B	満たさない	1.33	満たす	1.93	54	42	0.78	Poor	Poor
	15	B	満たす	6.00	満たす	2.00	57	45	0.79	Poor	Poor
	16	B	満たす	18.33	満たさない	0.56	20	32	1.60	Good	Poor
	17	B	満たさない	1.00	満たす	2.04	58	46	0.79	Poor	Poor

※下線で示す数値は、本発明の範囲外であることを示す。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の上記態様によれば、耐汚染性（耐雨だれ汚染性）に優れるとともに、塗膜に疵が生じた場合の耐食性にも優れる塗装鋼板を提供することができる。したがって、本発明の上記態様に係る塗装鋼板は、屋外で使用される金属製機器の外板として好適に用いることができる。従って、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

- [0117]
- | | |
|-------|---------------------------|
| 1 | 塗装鋼板 |
| 2 | 基材鋼板 |
| 3 | 内塗膜 |
| 4 | 外塗膜 |
| 4 1 | 外塗膜の本体層 |
| 4 2 | 外塗膜の表層 |
| 4 2 a | 外塗膜の最表層 |
| 4 3 | 外塗膜の外表面（塗膜表面） |
| 5 | 外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブ |
| 5 1 | 外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブの最大値 |
| 5 2 | 外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブの極大値 |
| 5 3 | デプスプロファイルカーブ5の第1の波形 |
| 5 4 | デプスプロファイルカーブ5の第2の波形 |

請求の範囲

[請求項1]

基材鋼板と、

前記基材鋼板上に配された内塗膜と、

前記内塗膜上に配されて最外膜となる外塗膜と、

を備える塗装鋼板であって、

前記外塗膜が、シリケートとメラミンとを含み、

前記外塗膜の外表面から前記内塗膜に向かって深さが10nm未満までの領域を前記外塗膜の最表層とし、前記外表面から前記内塗膜に向かって深さが0.1μm未満までの領域を前記外塗膜の表層とし、前記外塗膜内で前記表層以外の領域を前記外塗膜の本体層とし、前記最表層のSi含有量を単位質量%で S_{iTS} とし、前記表層のSi含有量を単位質量%で S_{is} とし、前記本体層のSi含有量を単位質量%で S_{iB} とすると、前記 S_{iTS} 、前記 S_{is} 、および前記 S_{iB} が、

$$S_{iB} < S_{is} < S_{iTS}$$

$$7.0 \leq S_{is} \leq 50$$

$$7.0 \leq S_{iTS} / S_{iB} \leq 50$$

を同時に満足し、

前記最表層のN含有量を単位質量%で N_{TS} とし、前記表層のN含有量を単位質量%で N_s とし、前記本体層のN含有量を単位質量%で N_B とすると、前記 N_{TS} 、前記 N_s 、および前記 N_B が、

$$N_s < N_{TS}$$

$$30 \leq N_{TS} \leq 50$$

$$1.0 < N_{TS} / N_B \leq 3.0$$

を同時に満足し、

前記外塗膜のN含有量のデプスプロファイルカーブが、深さ0以上10nm未満の領域に最大値を持ち、深さ10nm以上0.1μm未満の領域に極大値を持ち、前記極大値を前記最大値で割った値が0.

8以上1.0未満である

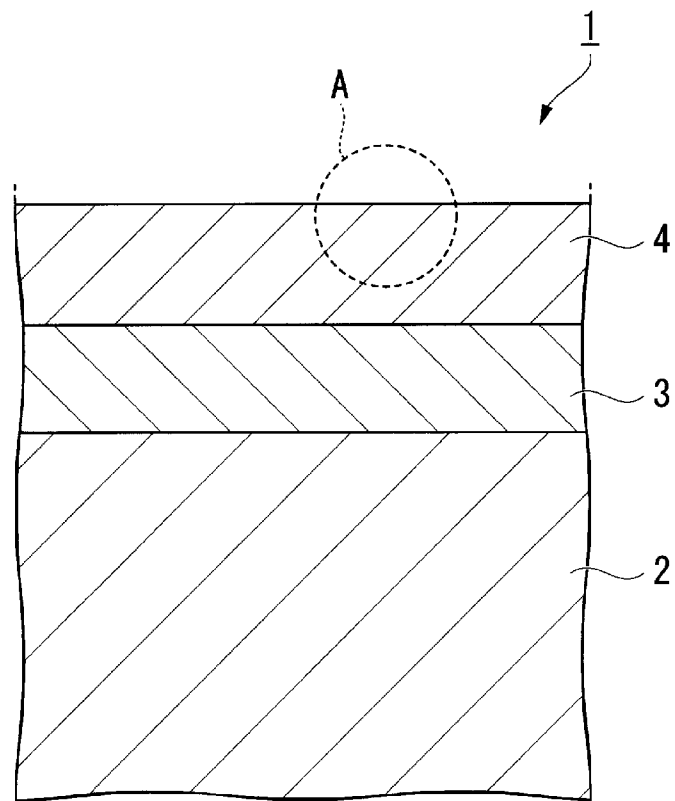
ことを特徴とする塗装鋼板。

[請求項2] 前記外塗膜が、前記シリケートとして、テトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

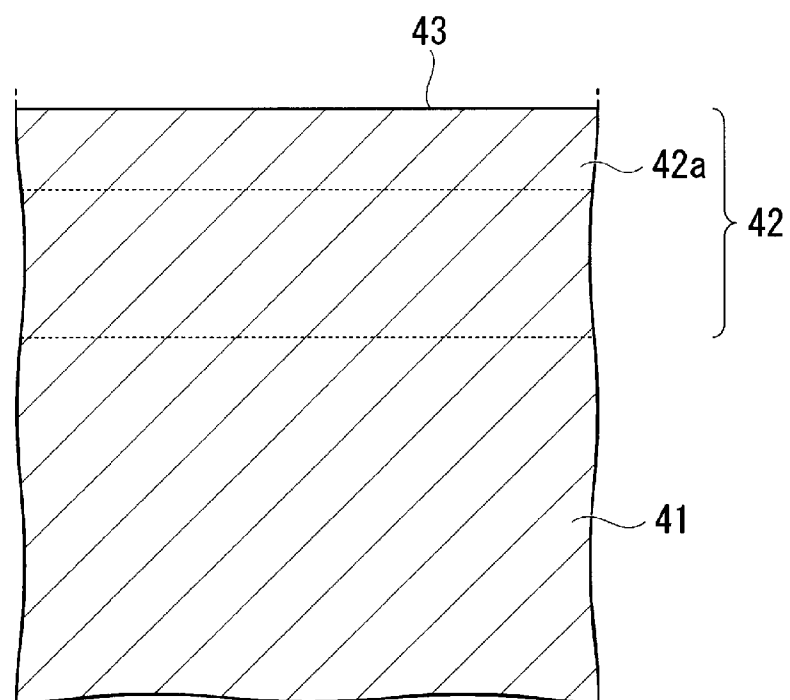
[請求項3] 前記外塗膜が、さらに、ポリエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の塗装鋼板。

[請求項4] 前記基材鋼板が亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする請求項1から請求項3の何れか1項に記載の塗装鋼板。

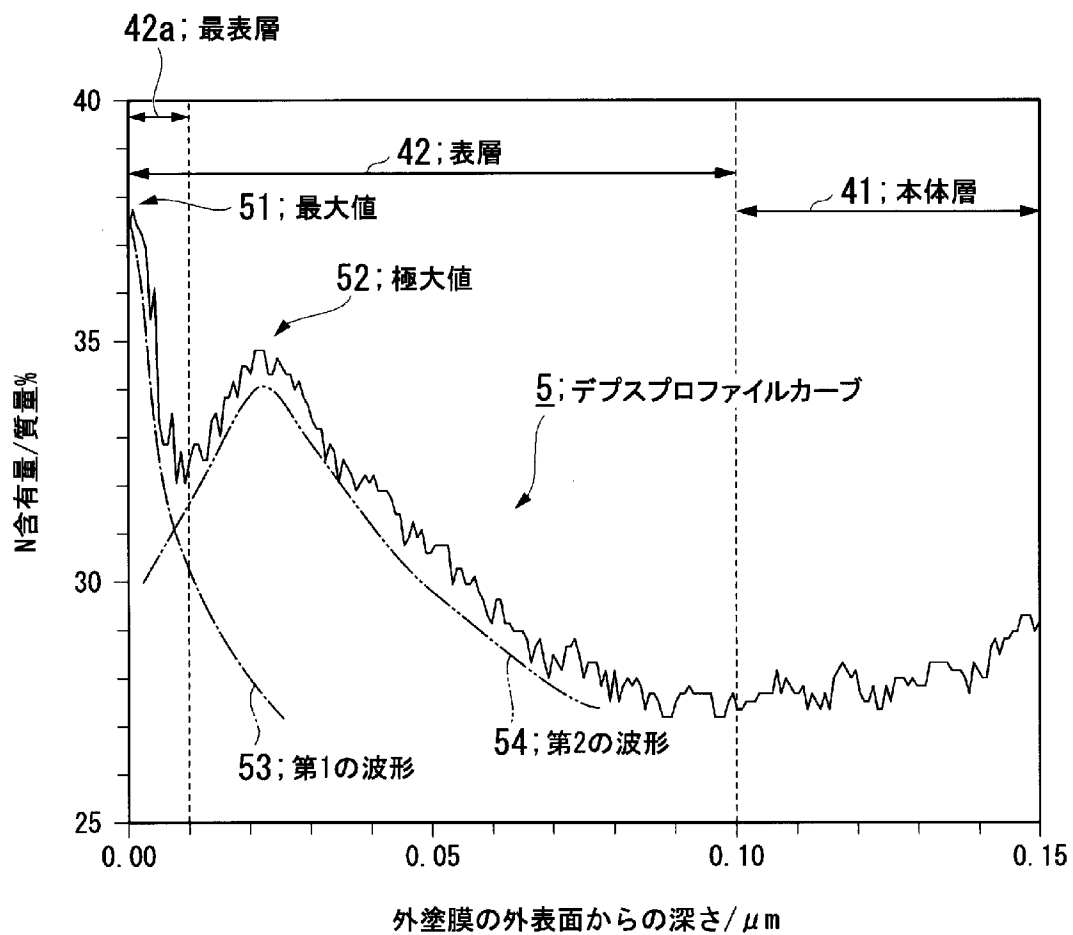
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01)i, B05D7/14(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)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-288963 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; paragraphs [0006], [0007], [0019] to [0050], [0060]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2008-143108 A (Nippon Steel Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; paragraphs [0001], [0011] to [0015], [0022]; examples; fig. 2 (Family: none)	1-4
A	JP 11-076933 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 March 1999 (23.03.1999), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0023], [0031] to [0036], [0081]; examples (Family: none)	1-4

☒ 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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September 2015 (24.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hiroshi KANAI, "Paint Film having Excellent Formability, Stain Resistance, and Hardness by Depth Profile Control of Melamine Resin", Gekkan Fine Chemical, vol.31, no.12, CMC Publishing Co., Ltd., 15 July 2002 (15.07.2002), pages 28 to 34	1-4
A	JP 2010-065075 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0014], [0015], [0026]; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, B05D7/14(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. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

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 2005-288963 A（株式会社神戸製鋼所）2005. 10. 20, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0007】, 【0019】－【0050】, 【0060】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-143108 A（新日本製鐵株式会社）2008. 06. 26, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0011】－【0015】, 【0022】, 実施例, 図 2 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

2 4 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

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）

中村 勇介

4 S

4 8 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 11-076933 A (関西ペイント株式会社) 1999. 03. 23, 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0012】 , 【0023】 , 【0031】 - 【0036】 , 【0081】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	金井 洋, 傾斜構造塗膜による加工性と硬度・耐汚染性との両立ー プレコート鋼板での実用例ー, 月刊ファインケミカル, 第 31 巻, 第 12 号, 株式会社シーエムシー出版, 2002. 07. 15, 第 28-34 頁	1-4
A	JP 2010-065075 A (日新製鋼株式会社) 2010. 03. 25, 特許請求の範囲, 【0001】 - 【0004】 , 【0014】 , 【0015】 , 【0026】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-4