

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/188461 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 15/08 (2006.01) **B05D 7/24** (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01) **C23C 28/00** (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011038

(22) 国際出願日: 2019年3月18日(18.03.2019)

(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 2018-064767 2018年3月29日(29.03.2018) JP
特願 2019-029020 2019年2月21日(21.02.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 山本 哲也 (YAMAMOTO, Tetsuya).
酒井 大輝 (SAKAI, Hiroki). 白岩 礼士 (SHIRAIWA, Norihito).

(74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATED GALVANIZED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 塗装亜鉛めっき鋼板

(57) Abstract: One aspect of the present invention relates to a coated galvanized steel sheet which has a resin coating film that contains silica and magnesium hydroxide on the surface of a galvanized steel sheet, and which is configured such that: the total content of the silica and the magnesium hydroxide in the resin coating film is 50-75% by mass; the content of a resin component in the resin coating film is 25-50% by mass; the mass ratio of the magnesium hydroxide to the silica is 0.2-1.5; and the thickness of the resin coating film is 0.3-3.0 μm .

(57) 要約: 本発明の一局面は、亜鉛めっき鋼板の表面に、シリカおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂皮膜を有する塗装亜鉛めっき鋼板であって、前記樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量が50～75質量%、前記樹脂皮膜の樹脂成分の含有量が25～50質量%であり、前記シリカに対する前記水酸化マグネシウムの質量比率が0.2～1.5であり、前記樹脂皮膜の厚みが0.3～3.0 μm である、塗装亜鉛めっき鋼板に関する。

WO 2019/188461 A1

明 細 書

発明の名称：塗装亜鉛めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、亜鉛めっき鋼板の表面に、樹脂中に無機化合物を含む皮膜（以下、「無機系皮膜」と呼ぶことがある）を有する塗装亜鉛めっき鋼板に関する。

背景技術

[0002] 表面処理鋼板はめっきや塗装が母材表面に施されており、優れた耐食性を示す。しかし、母材である鋼が露出している表面処理鋼板の端面では、大気環境下において徐々に赤錆が発生する。表面処理鋼板の端面に発生した赤錆は、外観を悪化させるだけでなく、例えば電気製品等の回路基板の近傍で発生すると、鋼板から脱落して回路を短絡させ、製品の安全性を損なう問題を引き起こすおそれがある。

[0003] 塗装鋼板の端面における赤錆発生を防止するために、様々な検討がこれまでになされている。例えば、一般的なプレコート金属板では、数十 μm の厚みの塗膜を有していることから、塗膜から切断端面に溶出した防錆成分による保護作用が大きいことを利用して、塗膜成分の最適化による端面耐食性の向上が図られている。一方、プレコート金属板に比べて塗膜厚みの小さい特殊化成処理皮膜を有する塗装鋼板では、溶出できる防錆成分が少なく、切断端面を十分に覆うことができないため、良好な端面耐食性を得ることは困難である。そのため、高度な端面耐食性が求められる用途では、冷延鋼板をプレス成形した後に塗装やめっきを施した部品が適用されることが多い。

[0004] 亜鉛めっきに対しては、マグネシウム系化合物が防錆効果を示すことが知られている。近年、ナノサイズのマグネシウム粒子を含有する高耐食性皮膜の技術が開発されている。

[0005] こうした技術として、例えば特許文献1は、200nm未満の平均粒径を有するナノ水酸化マグネシウム粒子を含む組成物からなるコーティングを開

示している。

[0006] また、自己修復作用で皮膜欠陥部を修復し不動態化させることで、皮膜の耐食性を保持する技術として、特許文献2は、水酸化マグネシウムと微粒シリカからなる複合コロイドを含有する金属用防錆剤を用いて形成された皮膜を開示している。

[0007] 他方、マグネシウム含有皮膜をクロムフリーの有機被覆鋼板の皮膜に用いた技術として、特許文献3は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、酸化物粒子、リン酸および／またはリン酸化合物並びにマグネシウム化合物を含む複合酸化物皮膜を有し、当該複合酸化物皮膜の上に、有機樹脂と活性水素含有化合物の反応生成物、および防錆添加成分を含む有機皮膜を有する、有機被覆鋼板を開示している。

[0008] 特許文献1に開示されたコーティングは、厚みが2.5～75 μm であり、プレス成形されることを想定されていない。また、特許文献1に開示されたコーティングは、厚みが数 μm 以下では、プレス成形後の十分な防錆効果を発現しない。

[0009] 特許文献2に開示された皮膜は、皮膜形成時に水酸化マグネシウムと微粒シリカからなる複合コロイドを含有する金属用防錆剤を用いる必要があるが、当該複合コロイドは処理液成分と反応するため不安定であり、ゲル化させる塗装工程で問題が発生しやすい。また、特許文献2に開示された皮膜は、端面に溶出する点で耐食性に有効と推測されるが、水溶性成分を含有するため耐水性が不十分であり、結露や輸送中の水濡れ等による変色のおそれ大きい。

[0010] 特許文献3に開示された有機被覆鋼板は、複合酸化物皮膜形成時にマグネシウム化合物が水溶性のイオンまたは分子の形態で添加されるため、マグネシウム化合物の添加量を高めると処理液安定性が低下する。このため、マグネシウム成分増量によって複合酸化物皮膜の腐食抑制効果を向上させるには限界がある。また、特許文献3に開示された有機被覆鋼板は、複合酸化物皮膜を形成した後、さらに有機皮膜を形成する必要があるため、生産性が低く

、製造コストが高いという問題もある。

[0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、皮膜の厚みが数 μm 以下であるときにおいても、優れた端面耐食性を有する塗装亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2016-104574号公報

特許文献2：特開2002-322569号公報

特許文献3：特開2002-053979号公報

発明の概要

[0013] 本発明の一局面は、亜鉛めっき鋼板の表面に、シリカおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂皮膜を有する塗装亜鉛めっき鋼板であって、前記樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量が50～75質量%、かつ前記樹脂皮膜の樹脂成分の含有量が25～50質量%であり、前記シリカに対する前記水酸化マグネシウムの質量比率が0.2～1.5であり、前記樹脂皮膜の厚みが0.3～3.0 μm である塗装亜鉛めっき鋼板である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、様々な角度から検討した。その結果、樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量並びにシリカに対する水酸化マグネシウムの質量比率、そして樹脂皮膜の厚みを適切に調整することによって、亜鉛めっき鋼板の切断端面の保護作用が高められ、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成させた。

[0015] 本発明の一実施形態に係る塗装亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板の表面に、シリカおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂皮膜を有する。上記樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量は50～75質量%である。上記樹脂皮膜の樹脂成分の含有量は25～50質量%である。上記シリカに対する上記水酸化マグネシウムの質量比率は0.2～1.5である。

上記樹脂皮膜の厚みは0.3～3.0 μm である。

[0016] 上記構成によれば、皮膜の厚みが数 μm 以下であるときにおいても、優れた耐食性を示す塗装亜鉛めっき鋼板を提供することができる。

[0017] 以下、本実施形態についてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0018] [シリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量：50～75質量%]

本実施形態において、樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量を50～75質量%とする。樹脂皮膜中のシリカと水酸化マグネシウムは、腐食環境下で樹脂皮膜から溶出して、切断端面を保護する作用を発現すると推測される。樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量が50質量%未満であると、溶出量が充分ではないため端面部の保護作用が確保されない。好ましくは55質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上である。一方、樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量が75質量%を超えると、バインダーとなる樹脂分が不足して欠陥部の多い皮膜となるため、平板としての耐食性が確保されない。好ましくは73質量%以下であり、より好ましくは70質量%以下である。

[0019] なお、以下の説明において、本実施形態の樹脂皮膜に含まれる無機化合物とはシリカおよび水酸化マグネシウムのことであり、無機系皮膜とは、シリカおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂皮膜を意味する。

[0020] 本実施形態で用いるシリカは、後述する水系樹脂との相溶性に優れるコロイダルシリカが望ましい。また、シリカの平均粒径が大きくなり過ぎると、皮膜の緻密さが低下したり、皮膜欠陥を発生させたりするおそれがあるので、平均粒径 D_{50} は500nm以下であることが好ましく、450nm以下であることがより好ましい。なお、シリカの平均粒径 D_{50} とは、シリカの積算値（積算値）が50質量%となるとき平均粒径を意味する。

[0021] 本実施形態で用いる水酸化マグネシウムは、水分散体として安定するものであればよく、水酸化マグネシウムの粉末および分散方法は特に限定されない。水酸化マグネシウムを水に分散した状態での平均粒径 D_{50} 、すなわち、

水酸化マグネシウム水分散体における水酸化マグネシウムの平均粒径 D_{50} は、樹脂皮膜厚みよりも小さいことが好ましく、例えば $0.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、粒子状の水酸化マグネシウムが樹脂皮膜から脱落したことに起因した、溶出量不十分による端面部の腐食を抑制することができる。一方、水酸化マグネシウムを水に分散した状態での平均粒径 D_{50} の下限は、特に限定されないが、平均粒径 D_{50} があまり小さくなり過ぎると分散体（例えば、分散液）の安定性が低下するおそれがあるので、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $0.14\mu\text{m}$ 以上である。なお、水酸化マグネシウムの平均粒径 D_{50} とは、水酸化マグネシウムの積算値（積算値）が50質量%となるときの平均粒径を意味する。

[0022] 水酸化マグネシウム水分散体を調合する際に、樹脂皮膜とした際に耐食性への悪影響が小さい高分子分散剤（例えば水溶性アクリル樹脂、水溶性スチレンアクリル樹脂、ノニオン系界面活性剤）を用いてもよい。

[0023] [樹脂皮膜中の樹脂成分の含有量：25～50質量%]

本実施形態において、樹脂皮膜中の樹脂成分の含有量は25～50質量%とする。上述したように、樹脂皮膜中の樹脂成分が不足すると、欠陥部の多い皮膜となり耐食性が劣化する。こうした観点から、樹脂皮膜中の樹脂成分の含有量は25質量%以上とする。好ましくは30質量%以上である。しかし、樹脂皮膜中の樹脂成分の含有量が多すぎると、樹脂皮膜における緻密さの低下による耐食性劣化に加えて、樹脂皮膜が軟質化してプレス成形時に皮膜カスの発生が増加するおそれがある。こうした観点から、樹脂皮膜中の樹脂成分の含有量は50質量%以下とする。好ましくは40質量%以下である。

[0024] [シリカに対する水酸化マグネシウムの質量比率：0.2～1.5]

本実施形態において、シリカに対する水酸化マグネシウムの質量比率は0.2～1.5とする。水酸化マグネシウムおよびシリカは、いずれも亜鉛めっきに対する防錆剤として知られている。本発明者らは、樹脂皮膜中に水酸化マグネシウムとシリカを、特定の質量比率で配合することで、優れた耐食

性が得られることを見出した。シリカに対する水酸化マグネシウムの質量比率 $[Mg(OH)_2/SiO_2]$ が、0.2～1.5の範囲内にあるとき、優れた耐食性を示す。この質量比率は、0.3以上であることが好ましく、1.0以下であることが好ましい。

[0025] 上記質量比率を適切な範囲に調整することによって耐食性が向上するメカニズムは、不明であるが、おそらく次のように考えられる。すなわち、水酸化マグネシウムから溶出したマグネシウムイオンが、シリカによって生成した亜鉛めっきに対する保護作用の高い腐食生成物を安定化させ、安定化した腐食生成物によるバリア効果が向上したと考えられる。上記亜鉛めっきに対する保護作用とは、水や酸素等の腐食因子を遮断するバリア性を意味する。そして、腐食環境下で樹脂皮膜から溶出する成分も、シリカに対する水酸化マグネシウムの質量比率 $[Mg(OH)_2/SiO_2]$ の影響を受けると考えられ、当該質量比率を0.2～1.5の範囲内にすることで、樹脂皮膜から溶出する成分が端面の保護作用に優れた組成比率になると推定される。

[0026] また、粒子状の水酸化マグネシウムを用いることで、処理液の安定性を損なうことなく樹脂皮膜中のマグネシウム成分の添加比率を高めることが可能となり、その結果、亜鉛めっきに対する保護作用の高い腐食生成物が切断端面に供給されるようになると推定される。

[0027] [樹脂皮膜厚み：0.3～3.0 μm]

樹脂皮膜厚みは、平板部および端面部のいずれの耐食性にも影響を与える。本実施形態において、樹脂皮膜厚みは0.3 μm 以上とする。平板部においては、樹脂皮膜厚みが0.2 μm であれば実用上問題ないレベルの耐食性が得られる。しかし、端面部においては、樹脂皮膜厚みが0.3 μm 未満の場合に耐食性が不十分であるからである。一方、樹脂皮膜厚みの上限については、切断面の面積（板厚）に依存するため特に定める必要はない。しかし、樹脂皮膜厚みが3.0 μm を超えると大規模な乾燥設備を要するため、製造コストの観点から樹脂皮膜厚みは3.0 μm 以下であることが好ましい。

[0028] [樹脂の種類]

本実施形態で用いる樹脂の種類については、特に限定されず、水系樹脂および非水系樹脂のいずれも用いることができる。水酸化マグネシウムの水分分散体や、コロイダルシリカを用いる場合には、水系樹脂を用いることが好ましい。このような水系樹脂についても特に限定されないが、水酸化マグネシウムの水分分散体およびコロイダルシリカと混合できることが好ましい。なお、本実施形態における水系樹脂は、水分分散体となっている樹脂、あるいは水溶性樹脂を指す。

[0029] こうした水系樹脂として、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂が好ましく、これらのうち、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂がより好ましい。以下、ポリオレフィン系樹脂およびポリウレタン系樹脂について、それぞれ具体的に説明する。

[0030] [ポリオレフィン系樹脂]

ポリオレフィン系樹脂として、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体が好ましい。エチレンー不飽和カルボン酸共重合体として、例えば特開2005-246953号公報や特開2006-43913号公報に記載されたものを用いることができる。

[0031] 不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、これらのうちの1種以上と、エチレンとを、公知の高温高压重合法等で重合することにより、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体を得ることができる。

[0032] エチレンに対する不飽和カルボン酸の共重合比率は、モノマー全量を100質量%としたときに、不飽和カルボン酸が10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、一方、40質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましい。不飽和カルボン酸が10質量%よりも少ないと、イオンクラスターによる分子間会合の起点となるカルボキシル基が少ないため、皮膜強度効果が発揮されず、後述する塗装液(エマルジョン組成物)の乳化安定性に劣る場合がある。一方、不飽和カルボン酸が40質量%を超えると、樹脂皮膜の耐食性や耐水性

に劣る可能性がある。

[0033] 上記エチレンー不飽和カルボン酸共重合体はカルボキシル基を有するので、有機塩基や金属イオンで中和することにより、塗装液のエマルション化（水分散体化）が可能となる。

[0034] 有機塩基として、樹脂皮膜の耐食性をあまり低下させないという観点から、大気圧下での沸点が100℃以下のアミンが好ましい。具体例として、トリエチルアミン等の3級アミン；ジエチルアミン等の2級アミン；プロピルアミン等の1級アミン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して使用することができる。これらの中でも3級アミンが好ましく、トリエチルアミンが最も好ましい。また、耐溶剤性および皮膜硬度を向上させる観点から、1価の金属イオンを上記アミンと併せて用いることが好ましい。

[0035] 上記アミンは、耐食性を確保する観点から、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基1モルに対し0.2モル以上であることが好ましく、一方、0.8モル以下であることが好ましい。そして、0.3モル以上であることがより好ましく、一方、0.6モル以下であることがより好ましい。

[0036] 1価の金属イオンの量は、塗装液の乳化安定性を確保する観点から、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基1モルに対し0.02モル以上であることが好ましく、0.03モル以上であることがより好ましい。一方、耐食性を確保する観点から、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基1モルに対し0.4モル以下であることが好ましく、0.3モル以下であることがより好ましい。なお、1価の金属イオンを付与するための金属化合物は、NaOH、KOH、LiOH等が好ましく、NaOHが最も性能が良く好ましい。

[0037] 上記エチレンー不飽和カルボン酸共重合体は、必要により後述のカルボン酸重合体存在下で、例えば、高温（150℃程度）、高圧（5気圧程度）の反応が可能な容器内で、高速攪拌を1～6時間行えば、乳化（エマルション化）する。乳化に際しては、トール油脂肪酸等の界面活性剤機能を持つ化

物を適量添加してもよい。また、親水性有機溶媒、例えば、炭素数1～5程度の低級アルコールなどを一部水に加えても構わない。

[0038] 上記エチレンー不飽和カルボン酸共重合体の質量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で、好ましくは1,000以上、10万以下である。より好ましい下限値は3,000以上、さらに好ましくは5,000以上である。一方、より好ましい上限値は、7万以下、さらに好ましくは3万以下である。このMwは、ポリスチレンを標準として用いるゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography:GPC)により測定することができる。

[0039] 樹脂成分としてカルボン酸重合体も用いることができる。カルボン酸重合体として、上記エチレンー不飽和カルボン酸共重合体の合成に使用することのできるものとして例示した不飽和カルボン酸を構成単位とする重合体がいずれも使用可能である。これらの中で、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。カルボン酸重合体は、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%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下であり、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がさらに好ましい。好ましいカルボン酸重合体として、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸ーマレイン酸共重合体、ポリマレイン酸等が挙げられる。これらのうち、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等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、樹脂皮膜と亜鉛めっき鋼板の密着性が向上し、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。

[0040] 本実施形態で用いるカルボン酸重合体の質量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で、好ましくは500以上、3万以下である。より好ましい下限値は800以上、さらに好ましくは900以上、最も好ましくは1,000以上である。より好ましい上限値は1万以下、さらに好ましくは3,000

0 以下、最も好ましくは 2, 000 以下である。この Mw は、ポリ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。

[0041] エチレンー不飽和カルボン酸共重合体とカルボン酸重合体との含有比率は、質量比で、1, 000 : 1 ~ 10 : 1、好ましくは 200 : 1 ~ 20 : 1 である。カルボン酸重合体の含有比率が低すぎると、オレフィンー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ない場合がある。逆に、カルボン酸重合体の含有比率が過剰であると、第一層形成用塗工液中でオレフィンー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がある。

[0042] [ポリウレタン系樹脂]

ポリウレタン系樹脂として、カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂が好ましい。カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂として、例えば特開 2006-43913 号公報に記載されたものを用いることができる。

[0043] カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂は、ウレタンプレポリマーを鎖延長剤で鎖延長反応して得られるものが好ましい。ウレタンプレポリマーは、例えば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させて得られる。

[0044] 上記ポリイソシアネート成分として、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加 MDI) からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリイソシアネートを使用することが、耐食性および反応制御の安定性に優れる樹脂皮膜を得る観点から、好ましい。上記ポリイソシアネートの他にも、耐食性や反応制御の安定性を低下させない範囲で他のポリイソシアネートを使用することができる。但し、上記ポリイソシアネートの含有率は、樹脂皮膜の耐食性および反応制御の安定性を確保する観点から、全ポリイソシアネート成分の 70 質量%以上であることが好ましい。上記ポリイソシアネート成分以外のポリイソシアネートとして、例えば、テトラメレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカンメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネ

ート、フェニレンジイソシアネート等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用してもよい。

[0045] 上記ポリオール成分として、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ポリエーテルポリオール、および、カルボキシル基を有するポリオールの3種類のポリオールを使用することが、耐食性および摺動性に優れる樹脂皮膜を得る観点から、好ましい。そして、上記ポリオール成分として、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ポリエーテルジオール、および、カルボキシル基を有するジオールの3種類のジオールを使用することが、より好ましい。なお、上記ポリオール成分として1, 4-シクロヘキサンジメタノールを使用することによって、得られるポリウレタン樹脂の防錆効果を高めることができる。

[0046] 上記ポリエーテルポリオールは、分子鎖にヒドロキシル基を少なくとも2以上有し、主骨格がアルキレンオキサイド単位によって構成されているものであれば特に限定されない。具体例として、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等を挙げられ、ポリオキシプロピレングリコールまたはポリテトラメチレンエーテルグリコールを使用することが好ましい。ポリエーテルポリオールの官能基数は、少なくとも2以上であれば特に限定されず、例えば、3官能、4官能以上の多官能であってもよい。ポリエーテルポリオールの平均分子量は、適度な硬度を有する樹脂皮膜を得る観点から、約400～4000程度であることが好ましい。なお、平均分子量は、OH価（水酸基価）を測定することにより求めることができる。

[0047] 上記ポリオール成分において、質量比で、1, 4-シクロヘキサンジメタノール：ポリエーテルポリオール＝1：1～1：19であることが、樹脂皮膜の防錆効果を一層高める観点から、好ましい。また、上記カルボキシル基を有するポリオールは、少なくとも1以上のカルボキシル基と少なくとも2以上のヒドロキシル基を有するものであれば、特に限定されない。具体例として、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジヒドロキシプ

ロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸等が挙げられる。

[0048] 上記ポリオール成分において、上記3種類のポリオールの他にも、耐食性を低下させない範囲で他のポリオールを使用することができる。但し、上記3種類のポリオールの含有率は、樹脂皮膜の耐食性を確保する観点から、全ポリオール成分の70質量%以上であることが好ましい。上記3種類のポリオール以外のポリオールは、水酸基を複数有するものであれば特に限定されない。例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオール等を挙げられる。低分子量のポリオールは、平均分子量が500程度以下のポリオールである。具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のトリオールが挙げられる。高分子量のポリオールは、平均分子量が500程度を超えるポリオールである。具体例として、ポリエチレンアジペート（PEA）、ポリブチレンアジペート（PBA）、ポリヘキサメチレンアジペート（PHMA）などの縮合系ポリエステルポリオール；ポリ-ε-カプロラクトン（PCL）のようなラクトン系ポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートなどのポリカーボネートポリオール；及びアクリルポリオールなどが挙げられる。

[0049] 上記鎖延長剤は、特に限定されないが、例えば、ポリアミン、低分子量のポリオール、アルカノールアミンなどを挙げられる。ポリアミンとして、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン；トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどの芳香族ポリアミン；ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン；ヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジン類などが挙げられる。これらの中で、エチレンジアミンおよび／またはヒドラジンを鎖延長剤成分として使用することが好ましい。アルカノール

アミンとして、例えば、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンなどが挙げられる。

[0050] カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂は、公知の方法で乳化（エマルジョン化）させることができ、例えば、次の方法がある。すなわち、カルボキシル基含有ウレタンプレポリマーのカルボキシル基を塩基で中和して、水性媒体中に乳化分散して鎖延長反応させる方法；カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂を乳化剤の存在下で、高せん断力で乳化分散して鎖延長反応させる方法である。

[0051] カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂の酸価は、塗装液の安定性を確保する観点から、 10 mg KOH/g 以上であることが好ましく、一方、樹脂皮膜の耐食性を確保する観点から、 60 mg KOH/g 以下であることが好ましい。酸価の測定は、JIS-K0070（1992年）に準ずる。

[0052] [塗装液中の添加剤]

本実施形態において、樹脂皮膜は、塗装液を公知の塗装方法、すなわち、ロールコーター法、バーコーター法、スプレー法またはカーテンフローコーター法等を用いて亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、加熱乾燥させることで、形成することができる。塗装液は、所定量のシリカ、水酸化マグネシウムおよび上記樹脂を含有する。塗装液における樹脂固形分は $15\sim 25$ 質量％程度であることが好ましい。そして、塗装液は、皮膜性能を向上させる目的で、各種添加剤を本発明の効果を阻害しない範囲で含有してもよい。添加剤として、例えば、シランカップリング剤、溶出抑制剤、防錆剤、ワックス、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、潤滑剤等が挙げられる。

[0053] 例えば、シランカップリング剤を添加剤として用いると、樹脂皮膜が緻密化して耐食性が向上する。また、亜鉛めっき鋼板と樹脂皮膜の密着性も向上して耐食性を向上させる。そして、樹脂成分とコロイダルシリカとの結合力を向上させる効果があり、皮膜の強靱さが向上する。中でも、グリシドキシ

系のシランカップリング剤は反応性が高く、耐食性向上効果が大きい。グリシジル基含有シランカップリング剤として、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0054] シランカップリング剤量は、無機系皮膜中の無機化合物と樹脂成分との合計100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましい。0.1質量部より少ないと、亜鉛めっき鋼板と樹脂皮膜との密着性や、樹脂成分とコロイダルシリカとの結合力が不足して、皮膜の強靱さや耐食性が不充分となるおそれがあるからである。一方、シランカップリング剤量は、無機系皮膜中の無機化合物と樹脂成分との合計100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、9質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下であることがさらに好ましい。10質量部を超えても、金属板と樹脂皮膜との密着性向上効果が飽和するだけでなく、樹脂中の官能基が減少して塗装性が低下するおそれがあるからである。また、シランカップリング剤同士が加水分解縮合反応を起こして、塗装液の安定性が低下し、ゲル化やコロイダルシリカの沈殿を引き起こすおそれがあるからである。

[0055] また、例えば溶出抑制剤であるメタバナジン酸塩を添加剤として用いると、メタバナジン酸塩の溶出によって亜鉛めっき鋼板の溶解や溶出を抑制して、耐食性が向上する。メタバナジン酸塩は、特に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に対して裸耐食性を向上させる効果がある。メタバナジン酸塩として、例えば、メタバナジン酸ナトリウム (NaVO_3)、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3)、メタバナジン酸カリウム (KVO_3) 等が挙げられる。これらの1種または2種以上を使用することができる。

[0056] メタバナジン酸塩の量は、無機系皮膜中の無機化合物と樹脂成分との合計100質量部に対して、0.5質量部以上であることが好ましく、1.0質量部以上であることがより好ましく、1.5質量部以上であることがさらに

好ましい。0.5質量部より少ないと、裸耐食性向上効果が不充分となるからである。一方、メタバナジン酸塩の量は、無機系皮膜中の無機化合物と樹脂成分との合計100質量部に対して、5.5質量部以下であることが好ましく、5.0質量部以下であることがより好ましく、4.5質量部以下であることがさらに好ましい。5.5質量部を超えると、裸耐食性が若干低下する傾向が認められるだけでなく、さらに皮膜密着性が著しく低下する傾向があるからである。なお、このメタバナジン酸塩の好適量は、V元素換算量である。

[0057] [亜鉛めっき鋼板の種類]

本実施形態で用いる亜鉛めっき鋼板の種類については、特に限定はなく、電気亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板、合金化熔融亜鉛めっき鋼板（以下、これらを「原板」と呼ぶことがある）のいずれも採用できる。また、亜鉛めっき層の種類についても、特に限定はなく、めっき層中に合金元素を含むものであってもよい。なお、亜鉛めっき層は、素地鋼板の片面または両面に被覆され、それに応じて樹脂皮膜も亜鉛めっき鋼板の片面または両面に被覆される。

[0058] 上述したように、本発明の一局面に関する塗装亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板の表面に、シリカおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂皮膜を有する塗装亜鉛めっき鋼板であって、前記樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量が50～75質量%、かつ前記樹脂皮膜の樹脂成分の含有量が25～50質量%であり、前記シリカに対する前記水酸化マグネシウムの質量比率が0.2～1.5であり、前記樹脂皮膜の厚みが0.3～3.0 μm であることを特徴とする。

[0059] この構成によれば、樹脂皮膜の厚みが数 μm 以下であるときにおいても、優れた耐食性を示す塗装亜鉛めっき鋼板が実現できる。

実施例

[0060] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例によって制限されず、前記および後記の趣旨に適合し得る範囲で変

更を加えて実施することは可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0061] (水酸化マグネシウム分散液の調合)

水酸化マグネシウム粒子（協和化学工業株式会社製、商品名：キスマ5Q-S）を、水を分散剤として使用するとともに高分子分散剤を用いて分散させて、水分散液（樹脂固形分：約30質量%、平均粒径 D_{50} ：0.69 μm ）を調合した。

[0062] 分散液中の水酸化マグネシウムの平均粒径 D_{50} は、0.2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液で希釈した後、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、商品名：マイクロトラックMT3300EXII）を用いて測定した。

[0063] (樹脂)

樹脂皮膜を形成するときの樹脂として、東邦化学株式会社製のポリエチレン樹脂または東邦化学工業製のウレタン樹脂を用いた。

[0064] 上記東邦化学株式会社製のポリエチレン樹脂およびその水性分散液を、次の方法で調製した。

[0065] 攪拌機、温度計、温度コントローラを備えた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、商品名：プリマコール5990I、アクリル酸由来の構成単位：20質量%、質量平均分子量（ M_w ）：20,000、メルトインデックス：1300、酸価：150）200.0質量部、ポリマレイン酸水溶液（日油社製、商品名：ノンポールPMA-50W、 M_w ：約1100（ポリスチレン換算）、50質量%品）8.0質量部、トリエチルアミン35.5質量部（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質量部（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）、トール油脂肪酸（ハリマ化成社製、商品名：ハートールFA3）3.5質量部、イオン交換水792.6質量部を加えて密封し、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。

[0066] 次いで、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名：TSL8350）10.4質量部、ポリカルボジイミド（日清紡社株式会社製、商品名：カルボジライトSV-02、 M_w ：2,700、固形分40質量%）31.2質量部、イオン交換水72.8質量部を添加し、10分間攪拌して、エチレン-アクリル酸共重合体が乳化し、各成分と混合されたポリエチレン樹脂水性分散液が得られた（樹脂固形分20.3質量%、JIS K6833（2014年）に準じて測定）。

[0067] 上記東邦化学株式会社製のウレタン樹脂およびその水性分散液を、次の方法で調製した。

[0068] 攪拌機、温度計、温度コントローラを備えた内容量0.8Lの合成装置に、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（保土ヶ谷化学工業株式会社製、平均分子量1,000）60g、1,4-シクロヘキサジメタノール14g、ジメチロールプロピオン酸20gを仕込み、さらにN-メチルピロリドン30.0gを加えた。そして、トリレンジイソシアネート104gを仕込み、80から85℃に昇温し5時間反応させた。得られたプレポリマーのNC O含有量は、8.9%であった。さらにトリエチルアミン16gを加えて中和を行い、エチレンジアミン16gと水480gの混合水溶液を加えて、50℃で4時間乳化し、鎖延長反応させてウレタン樹脂水性分散液を得た（不揮発性樹脂成分29.1%、酸価41.4）。

[0069] （塗装液の調合）

上記水酸化マグネシウム水分散液、上記ポリエチレン樹脂水性分散液または上記ウレタン樹脂水性分散液、および、コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製、商品名：スノーテックス-XS）を混合して、樹脂固形分約5質量%の塗装液を調合した。

[0070] （原板の種類）

電気亜鉛めっき鋼板（EG）：板厚0.8mm、亜鉛目付量：おもて面18g/m²、うら面18g/m²

[0071] (亜鉛めっき鋼板の前処理)

脱脂：アルカリ脱脂（日本パーカーライジング社製、商品名：ファインクリーナー）

乾燥：熱風乾燥させ、水分を蒸発させた。

[0072] (塗装方法)

方法：バーコーター

樹脂皮膜厚み：所定の皮膜厚みを得られるようにバーの番手を選定した。
端面部の耐食性を評価する試料については、おもて面とうら面の両面に同一厚みの樹脂皮膜を形成した。

[0073] (乾燥方法)

時間：1 分間

条件：塗装板の最高到達温度 80℃（サーモラベルで確認）

[0074] 上記した範囲内で、下記表 1 に示すように条件を様々変えて、各種塗装亜鉛めっき鋼板（試験 No. 1～13）を作製し、得られた塗装亜鉛めっき鋼板の平板部および端面部の耐食性について、下記の方法で評価した。

[0075] (平板部の耐食性)

得られた塗装亜鉛めっき鋼板（試料）に対して、JIS Z 2371（2015 年）に準拠した塩水噴霧試験を 96 時間実施して、試料表面における白錆発生率（ $100 \times \text{白錆が発生した面積} / \text{樹脂塗装金属板の全面積}$ ）を算出した。そして、下記基準に基づいて、○を合格とし、×を不合格として評価した。

[0076] 〈評価基準〉

○：白錆発生率 15 面積%以下

×：白錆発生率 15 面積%超

[0077] また、得られた塗装亜鉛めっき鋼板（試料）に対して、JIS Z 2371（2015 年）に準拠した塩水噴霧試験を 480 時間実施して、試料表面における赤錆発生状況を目視によって観察した。そして、下記基準に基づいて、○を合格とし、×を不合格として評価した。

[0078] 〈評価基準〉

○：赤錆の発生が認められない

×：赤錆の発生が認められる

[0079] (端面部の耐食性)

切断面のバリの形状をそろえるために、同一のシャー設備を用いて、幅50×長さ120mmの長方形形状の試験片を、端面部の耐食性を評価する試験から切り出した。切り出した試験片の枚数は、試験No. 1～13のいずれにおいても12枚である。各試験片は端面をシールせずに、そのままJIS Z 2371(2015年)に準拠した塩水噴霧試験を96時間実施した。そして、塩水噴霧試験後の試験片をそれぞれコピー紙で梱包し、室温放置試験として空調された室内(温度：約23℃、湿度：約30%)に3週間放置することで、端面の腐食を進行させた。室温放置試験完了後に、試験No. 1～13のそれぞれに対して試験片12枚を重ねた状態で端面部の腐食状況を写真撮影し、下バリ端面と上バリ端面のそれぞれに発生した赤錆発生率(100×赤錆が発生した面積/樹脂塗装金属板の該当端面の面積)を算出し、それらの平均値を端面部の赤錆発生率として求めた。そして、下記基準に基づいて、◎および○を合格とし、△を不合格として評価した。

[0080] 〈評価基準〉

◎：端面部の赤錆発生率15面積%以下

○：端面部の赤錆発生率15面積%超30面積%以下

△：端面部の赤錆発生率30面積%超

[0081] その結果を、各塗装亜鉛めっき鋼板を製造したときの条件(樹脂の種類、樹脂皮膜の組成比率、 $[Mg(OH)_2/SiO_2]$ 、樹脂皮膜厚み)と共に、下記表1に示す。

[0082]

[表1]

試験 No.	樹脂の種類	樹脂皮膜の組成比率 (質量%)				Mg(OH) ₂ / SiO ₂	樹脂皮膜 厚み (μm)	端面部	平板部		備考
		樹脂	SiO ₂	Mg(OH) ₂					白錆	赤錆	
1	ポリエチレン樹脂	50	40	10		0.25	0.4	◎	○	○	-
2	ポリエチレン樹脂	50	20	30		1.50	0.4	○	○	○	-
3	ポリエチレン樹脂	30	55	15		0.27	0.4	◎	○	○	-
4	ポリエチレン樹脂	30	50	20		0.40	0.4	○	○	○	-
5	ウレタン樹脂	30	50	20		0.40	0.5	○	○	○	-
6	ポリエチレン樹脂	30	50	20		0.40	1.2	○	○	○	-
7	ポリエチレン樹脂	25	30	45		1.50	0.4	○	○	○	-
8	ポリエチレン樹脂	60	20	20		0.20	0.5	△	○	○	樹脂が多すぎるため、端面部の耐食性劣化
9	ポリエチレン樹脂	10	45	45		1.00	0.5	△	×	○	樹脂が少なすぎるため、端面部の耐食性および平板部の白錆耐食性劣化
10	ポリエチレン樹脂	25	25	50		2.00	0.5	△	○	○	Mg(OH) ₂ /SiO ₂ 外れのため、端面部の耐食性劣化
11	ポリエチレン樹脂	30	50	20		0.40	0.2	△	×	○	皮膜厚み 下限外れのため、端面部の耐食性および平板部の白錆耐食性劣化
12	ポリエチレン樹脂	30	60	10		0.11	0.4	△	○	○	Mg(OH) ₂ /SiO ₂ 外れのため、端面部の耐食性劣化
13	ポリエチレン樹脂	20	40	40		1.00	0.4	△	×	○	樹脂が少なすぎるため、端面部の耐食性および平板部の白錆耐食性劣化

[0083] この結果から明らかなように、樹脂の含有量が60質量%である例（No. 8）は、樹脂の含有量が多すぎるため、端面部の耐食性が劣化していた。樹脂の含有量が25質量%未満である例（No. 9、13）は、樹脂の含有量が少なすぎるため、皮膜欠陥が多くなり、端面部の耐食性および平板部の白錆耐食性が劣化していた。質量比率 $[Mg(OH)_2/SiO_2]$ が0.2～1.5の範囲外にある例（試験No. 10、12）は、端面部の耐食性が劣化していた。そして、樹脂皮膜厚みが0.2 μm である例（試験No. 11）は、端面部の耐食性および平板部の白錆耐食性が劣化していた。

[0084] これに対し、シリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量、質量比率 $[Mg(OH)_2/SiO_2]$ および樹脂皮膜厚みを適切に調整した本発明の塗装亜鉛めっき鋼板（試験No. 1～7）は、平板部および端面部の双方において優れた耐食性を示していた。

[0085] この出願は、2018年3月29日に提出された日本国特許出願特願2018-64767および2019年2月21日に提出された日本国特許出願特願2019-29020を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0086] 本発明を表現するために、前述において具体例等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明は、鋼板、亜鉛めっき鋼板やそれらの製造方法等に関する技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 亜鉛めっき鋼板の表面に、シリカおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂皮膜を有する塗装亜鉛めっき鋼板であって、
- 前記樹脂皮膜中のシリカおよび水酸化マグネシウムの合計含有量が50～75質量%、かつ前記樹脂皮膜の樹脂成分の含有量が25～50質量%であり、
- 前記シリカに対する前記水酸化マグネシウムの質量比率が0.2～1.5であり、
- 前記樹脂皮膜の厚みが0.3～3.0 μm であることを特徴とする、塗装亜鉛めっき鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B15/08 (2006.01) i, B05D3/00 (2006.01) i, B05D7/14 (2006.01) i, B05D7/24 (2006.01) i, C23C28/00 (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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C23C24/00-30/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2018-172779 A (KOBE STEEL, LTD.) 08 November 2018, claims, table 2 & WO 2018/180092 A1 & TW 201841748 A	1
P, X	JP 2018-172780 A (KOBE STEEL, LTD.) 08 November 2018, claims, table 2 & WO 2018/180093 A1 & TW 201841772 A	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
06.06.2019

Date of mailing of the international search report
18.06.2019

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/JP2019/011038

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-523457 A (PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC.) 11 September 2014, whole document & US 2012/0315466 A1, whole document & WO 2012/170515 A1 & EP 2718356 A1 & AU 2012268098 A & CA 2837813 A & KR 10-2014-0019468 A & CN 103703067 A & MX 2013014447 A & RU 2013158241 A & HK 1194411 A & ES 2641844 T	1
A	JP 54-76441 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 19 June 1979, whole document (Family: none)	1
A	JP 2002-322569 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 08 November 2002, whole document (Family: none)	1
A	JP 2013-108126 A (KOBE STEEL, LTD.) 06 June 2013, whole document & CN 103121316 A & KR 10-2013-0055532 A & TW 201335428 A	1
A	JP 2005-200757 A (KOBE STEEL, LTD.) 28 July 2005, whole document (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, B05D3/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C23C28/00(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（IPC））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C23C24/00-30/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2018-172779 A（株式会社神戸製鋼所）2018.11.08, [特許請求の範囲]、[表2] & WO 2018/180092 A1 & TW 201841748 A	1
P, X	JP 2018-172780 A（株式会社神戸製鋼所）2018.11.08, [特許請求の範囲]、[表2] & WO 2018/180093 A1 & TW 201841772 A	1

☑ 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

06.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

岩本 昌大

4S

3636

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2014-523457 A (ピーアールシーデソト インターナショナル, インコーポレイティド) 2014. 09. 11, 文献全体 & US 2012/0315466 A1, WholeDocument & WO 2012/170515 A1 & EP 2718356 A1 & AU 2012268098 A & CA 2837813 A & KR 10-2014-0019468 A & CN 103703067 A & MX 2013014447 A & RU 2013158241 A & HK 1194411 A & ES 2641844 T	1
A	JP 54-76441 A (川崎製鉄株式会社) 1979. 06. 19, 文献全体 (ファミリーなし)	1
A	JP 2002-322569 A (新日本製鐵株式会社) 2002. 11. 08, 文献全体 (ファミリーなし)	1
A	JP 2013-108126 A (株式会社神戸製鋼所) 2013. 06. 06, 文献全体 & CN 103121316 A & KR 10-2013-0055532 A & TW 201335428 A	1
A	JP 2005-200757 A (株式会社神戸製鋼所) 2005. 07. 28, 文献全体 (ファミリーなし)	1