

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02010/137726

発行日 平成24年11月15日 (2012.11.15)

(43) 国際公開日 平成22年12月2日 (2010.12.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/09 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 0 4 Z	4 D 0 7 5
B 3 2 B 15/082 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 0 2 Z	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/095 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 T	4 J 0 3 8
B 0 5 D 7/14 (2006.01)	B 0 5 D 7/14	
C 0 9 D 167/00 (2006.01)	C 0 9 D 167/00	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2010-532765 (P2010-532765)	(71) 出願人	000006655
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/059291		新日本製鐵株式会社
(22) 国際出願日	平成22年5月26日 (2010.5.26)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(11) 特許番号	特許第4865090号 (P4865090)	(74) 代理人	100099759
(45) 特許公報発行日	平成24年2月1日 (2012.2.1)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2009-127562 (P2009-127562)	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成21年5月27日 (2009.5.27)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100144417
			弁理士 堂垣 泰雄
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 クロメートフリー黒色塗装金属板

(57) 【要約】

環境負荷性の高い6価クロムを含まず、意匠性（加工部を含む着色性、隠蔽性）、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れた安価なクロメートフリー黒色金属板を提供する。

本発明は、金属板の少なくとも片面に、硬化剤（B）で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A1）とカーボンブラック（C）とを含んでなる黒色塗膜（α）が2～10 μmの厚みで形成されていることを特徴とするクロメートフリー黒色塗装金属板である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属板の少なくとも片面に、硬化剤（B）で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A 1）とカーボンブラック（C）とを含んでなる黒色塗膜（α）が 2～10 μm の厚みで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 2】

前記ポリエステル樹脂（A 1）の水酸基価が 2～30 mg KOH/g であることを特徴とする、請求項 1 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 3】

前記ポリエステル樹脂（A 1）に含有されたスルホン酸基が、アルカリ金属によって中和されたスルホン酸金属塩基であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のクロメートフリー黒色金属板。

10

【請求項 4】

前記ポリエステル樹脂（A 1）のガラス転移温度が 5～50℃であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 5】

前記ポリエステル樹脂（A 1）のガラス転移温度が 5～25℃であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 6】

前記ポリエステル樹脂（A 1）の数平均分子量が 8000～25000 であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

20

【請求項 7】

前記ポリエステル樹脂（A 1）骨格中にウレタン結合を含有することを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 8】

前記黒色塗膜（α）が、アクリル樹脂（A 2）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 9】

前記黒色塗膜（α）が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂（A 3）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

30

【請求項 10】

前記ポリウレタン樹脂（A 3）がウレア基を含有することを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 11】

前記硬化剤（B）が、メラミン樹脂（B 1）を含有することを特徴とする、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 12】

前記カーボンブラック（C）の前記黒色塗膜（α）中の含有量を X 質量%、前記黒色塗膜（α）の厚みを Y μm としたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

40

【請求項 13】

前記黒色塗膜（α）中に前記カーボンブラック（C）が数平均粒子径 20～300 nm の粒子で分散されていることを特徴とする、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 14】

前記黒色塗膜（α）が、シリカ（D）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 15】

前記黒色塗膜（α）中に前記シリカ（D）が数平均粒子径 5～50 nm の粒子で分散さ

50

れていることを特徴とする、請求項 1 4 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 1 6】

前記黒色塗膜 (α) が、潤滑剤 (E) を更に含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 1 7】

前記潤滑剤 (E) がポリエチレン樹脂粒子であることを特徴とする、請求項 1 6 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 1 8】

前記黒色塗膜 (α) 中に前記ポリエチレン樹脂粒子が数平均粒子径 0. 5 ～ 2 μ m の粒子で分散されていることを特徴とする、請求項 1 7 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

10

【請求項 1 9】

前記黒色塗膜 (α) の下層に下地処理層 (β) を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 2 0】

前記黒色塗膜 (α) がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂 (A 1) と硬化剤 (B) とカーボンブラック (C) とを含む水系黒色塗料を塗布、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、請求項 1 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、環境負荷性の高い 6 価クロムを含まない黒色塗膜 (α) が金属板の少なくとも片面に形成された、意匠性 (加工部を含む着色性、隠蔽性)、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れる安価なクロメートフリー黒色塗装金属板に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

家電用、建材用、自動車用などに、従来の成形加工後に塗装されていたポスト塗装製品に代わって、着色した有機皮膜を被覆したプレコート鋼板が使用されるようになってきた。このプレコート鋼板は、防錆処理を施した鋼板やめっき鋼板に着色した有機皮膜を被覆したもので、美麗を有しながら、加工性を有し、耐食性が良好であるという特性を有している。

30

【0 0 0 3】

例えば、特許文献 1 には皮膜の構造を規定することによって加工性と耐汚染性、硬度に優れたプレコート鋼板を得る技術が開示されている。一方、特許文献 2 には、特定のクロメート処理液を用いることで端面耐食性を改善したプレコート鋼板が開示されている。これらのプレコート鋼板は、めっき皮膜、クロメート処理皮膜、クロム系防錆顔料を添加したプライマー (下塗り) 皮膜の複合効果によって、耐食性ととも、加工性、塗料密着性を有し、加工後塗装を省略して、生産性や品質改良を目的とするものである。

40

【0 0 0 4】

しかしながら、クロメート処理皮膜及びクロム系防錆顔料を含む有機皮膜から溶出する可能性のある 6 価クロムの環境への負荷を考慮し、最近ではノンクロム防錆処理、ノンクロム有機皮膜に対する要望が高まっている。これに対し、例えば、特許文献 3 や特許文献 4 に、耐食性に優れたノンクロム系プレコート鋼板が開示されており、すでに実用化されている。

【0 0 0 5】

これらのプレコート鋼板に用いられる塗装は、塗装膜厚が 1 0 μ m 以上の厚いものである。その上、大量の溶剤系塗料を使用するため、インシネレーターや臭気対策設備等の専用の塗装設備が必要であり、塗装専用ラインで製造されることが一般的である。すなわち

50

、塗装の原板となる鋼板の製造工程の他に余分な塗装工程を通るため、塗装に要する材料費の他にも多くの費用がかかる。したがって、得られるプレコート鋼板は高価なものになる。

【0006】

しかしながら、ユーザーニーズの多様化により、家電や内装建材等の日常使用条件での耐久性を有すれば十分に目的を達する分野での着色鋼板の需要もあり、より低価格の製品が求められている。すなわち、従来の高価なプレコート鋼板だけでは多様化した需要に応えるのに十分ではない。

【0007】

このようなニーズに対して、安価に製造ができる着色鋼板として、例えば、特許文献5に厚さ5 μm 以下の着色樹脂層を設けた着色鋼板が、特許文献6には特定の粗度を有する鋼板表面に発色皮膜を有する着色鋼板が開示されている。しかしながら、これらの着色鋼板はクロメート処理皮膜を設けることで耐食性を担保する設計となっているため、昨今のノンクロム化ニーズに応えることができない。加えて、加工し、着色層が伸ばされた部位の隠蔽性まで考慮した設計にはなっていないため、加工部の外観が著しく低下するという課題も有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平8-168723号公報

【特許文献2】特開平3-100180号公報

【特許文献3】特開2000-199075号公報

【特許文献4】特開2000-262967号公報

【特許文献5】特開平5-16292号公報

【特許文献6】特開平2-93093号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前記現状に鑑み、環境負荷性の高い6価クロムを含まず、意匠性（加工部を含む着色性、隠蔽性）、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れた安価なクロメートフリー黒色塗装金属板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

安価な黒色塗装金属板を製造するためには、その黒色塗膜を形成するための塗料が水系塗料であること、従来のプレコート鋼板よりも薄膜で意匠性（加工部を含む着色性、隠蔽性）を始めとする諸性能を担保すること、が重要である。前者により専用の塗装設備での製造が不要になるため、余分な塗装工程費を削減することが可能になる。後者により塗装に要する材料費を削減することが可能になる。加えて、薄膜であれば水系塗料を厚膜で塗装した際に生じやすいワキと呼ばれる塗膜欠陥の発生を抑制することができ、高生産性製造を確保することもできる。薄膜で意匠性を担保するには、カーボンブラック含有塗料によって隠蔽性の高い黒色塗膜を形成させることが好適である。しかしながら、カーボンブラック粒子は疎水性表面を有しているため、水系塗料の溶媒となる水との相溶性が悪く、水系塗料中で均一に分散させることが難しい。すなわち、薄膜で高意匠性を確保するためには水系塗料中で良好なカーボンブラック分散性を担保することが重要である。ここで、水系塗料とは、水が溶媒の主成分であり、且つ労働安全衛生法で定義される有機溶剤には該当しない塗料を意味する。

【0011】

水系塗料中で良好なカーボンブラック分散性を担保する方法としては、カーボンブラック粒子表面を親水化処理する方法、カーボンブラックを分散する際に界面活性剤を添加する方法等が挙げられる。しかしながら、それらの方法では形成した塗膜の耐湿性や耐食性

10

20

30

40

50

が低下してしまうため、意匠性と耐湿性、耐食性とを両立させることが難しい。

【0012】

また、黒色塗装金属板はプレス加工して使用されるため、加工して黒色塗膜が伸ばされた部位やプレス金型で摺動を受けた部位においても高意匠性を確保する必要がある、延性、硬度、密着性のバランスに優れた黒色塗膜を設計することが肝要である。一般にカーボンブラックを含有する塗膜は、カーボンブラックの影響により、塗膜の造膜性が低下し、上述した物性バランスを担保することが難しい。加えて、製品になるまでの仕掛け錆や薬品による洗浄によって意匠外観を損なうことのないよう、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等を考慮した黒色塗膜設計も重要である。

【0013】

本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)と硬化剤(B)とカーボンブラック(C)とを含む水系黒色塗料を、金属板の少なくとも片面に塗布し、2~10 μ mの厚みの黒色塗膜(α)を形成させることで、環境負荷性の高い6価クロムを含まなくても、意匠性(加工部を含む着色性、隠蔽性)、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れた安価なクロメートフリー黒色塗装金属板が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明の主旨とするところは、

(1) 金属板の少なくとも片面に、硬化剤(B)で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)とカーボンブラック(C)とを含んでなる黒色塗膜(α)が2~10 μ mの厚みで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー黒色塗装金属板。

(2) 前記ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価が2~30mg KOH/gであることを特徴とする、(1)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(3) 前記ポリエステル樹脂(A1)に含有されたスルホン酸基が、アルカリ金属によって中和されたスルホン酸金属塩基であることを特徴とする、(1)または(2)に記載のクロメートフリー黒色金属板。

(4) 前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が5~50℃であることを特徴とする、(1)~(3)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(5) 前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が5~25℃であることを特徴とする、(1)~(3)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(6) 前記ポリエステル樹脂(A1)の数平均分子量が8000~25000であることを特徴とする、(1)~(5)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(7) 前記ポリエステル樹脂(A1)骨格中にウレタン結合を含有することを特徴とする、(1)~(6)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(8) 前記黒色塗膜(α)が、アクリル樹脂(A2)を更に含有することを特徴とする、(1)~(7)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(9) 前記黒色塗膜(α)が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂(A3)を更に含有することを特徴とする、(1)~(8)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(10) 前記ポリウレタン樹脂(A3)がウレア基を含有することを特徴とする、(1)~(9)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(11) 前記硬化剤(B)が、メラミン樹脂(B1)を含有することを特徴とする、(1)~(10)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(12) 前記カーボンブラック(C)の前記黒色塗膜(α)中の含有量をX質量%、前記黒色塗膜(α)の厚みをY μ mとしたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することを特徴とする、(1)~(11)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(13) 前記黒色塗膜(α)中に前記カーボンブラック(C)が数平均粒子径20~3

10

20

30

40

50

00nmの粒子で分散されていることを特徴とする、(1)～(12)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(14) 前記黒色塗膜(α)が、シリカ(D)を更に含有することを特徴とする、(1)～(13)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(15) 前記黒色塗膜(α)中に前記シリカ(D)が数平均粒子径5～50nmの粒子で分散されていることを特徴とする、(14)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(16) 前記黒色塗膜(α)が、潤滑剤(E)を更に含有することを特徴とする、(1)～(15)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(17) 前記潤滑剤(E)がポリエチレン樹脂粒子であることを特徴とする、(16)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(18) 前記黒色塗膜(α)中に前記ポリエチレン樹脂粒子が数平均粒子径0.5～2μmの粒子で分散されていることを特徴とする、(17)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(19) 前記黒色塗膜(α)の下層に下地処理層(β)を有することを特徴とする、(1)～(18)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(20) 前記黒色塗膜(α)がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)と硬化剤(B)とカーボンブラック(C)とを含む水系黒色塗料を塗布、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、(1)～(19)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【発明の効果】

【0015】

本発明のクロメートフリー黒色塗装金属板は、環境負荷性の高い6価クロムを含まず、安価で、意匠性(加工部を含む着色性、隠蔽性)、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れている。このため、安価な高意匠、高付加価値環境対応型素材として非常に有望であり、各産業分野への寄与は非常に大きい。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

【0017】

本発明のクロメートフリー黒色金属板の黒色塗膜(α)はスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)と硬化剤(B)とカーボンブラック(C)とを含み、クロムを含有しない水系黒色塗料を金属板の少なくとも片面に塗布し、焼付乾燥することで形成される。ポリエステル樹脂自身は疎水性であるが、その樹脂に含有するスルホン酸基が高い親水性を示すため、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)は水中に安定して溶解、もしくは分散することができる。

【0018】

加えて、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)は疎水性表面を有しているカーボンブラック(C)と水との相溶性を向上させ、カーボンブラック(C)を塗料中に均一に安定して分散させる重要な役割を担っている。これは、疎水性を示すポリエステル樹脂主骨格がカーボンブラック(C)に配向することで得られる効果によるものであり、ポリエステル樹脂(A1)が水中に安定して溶解、もしくは分散することによって、カーボンブラック(C)も同様に均一に分散することができる。このすぐれた分散能が発現するのは、極めて高い親水性を示すスルホン酸基が疎水性のポリエステル樹脂中に含有していることが必須要件である。

【0019】

このように、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)によりカーボンブラック(C)が均一に安定して分散した水系塗料から形成される黒色塗膜(α)は、塗膜中においてもカーボンブラック(C)は均一に分散しており、薄膜でも極めて優れる意匠性(着色性、隠蔽性)を発現することができる。また、スルホン酸基を含有するポリエステル

10

20

30

40

50

樹脂（A 1）によりカーボンブラック（C）が均一に安定して分散した水系塗料は、カーボンブラック（C）の分散性を高めるための表面親水化処理や界面活性剤の添加が不要であるため、形成される黒色塗膜（α）の耐湿性や耐食性を低下させる懸念もない。

【0020】

すなわち、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A 1）を用いることで、黒色塗膜（α）のバインダー成分としての役割とカーボンブラック（C）の分散性を高める役割を同時に担うことができるため、優れた意匠性と耐湿性、耐食性とのバランスを得ることができる。

【0021】

黒色塗膜（α）の耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等の諸性能をバランス良く担保するためにはポリエステル樹脂をベースとし、それを硬化剤（B）で焼付硬化させた塗膜が好適である。すなわち、延性が高く加工性の優れるポリエステル樹脂を硬化剤（B）で焼付硬化させることで、耐湿性、耐食性、耐傷付き性、耐薬品性も兼備した黒色塗膜（α）を得ることができる。カーボンブラック（C）の添加による造膜性の低下も、硬化剤（B）で焼付硬化させることで、それを補うことが可能であり、緻密で延性と硬度のバランスに優れた黒色塗膜（α）を得ることができる。加えて、ポリエステル樹脂（A 1）に含まれるスルホン酸基は基材である金属板（下地処理がある場合は下地処理層）との密着性を向上させる効果を有するため、得られる黒色塗膜（α）は基材あるいは下地処理層（β）との密着性に極めて優れる。

【0022】

このように、スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A 1）と硬化剤（B）とカーボンブラック（C）とを含む水系黒色塗料を金属板の少なくとも片面に塗布し、焼付乾燥することで形成された黒色塗膜（α）は、意匠性（加工部を含む着色性、隠蔽性）、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性等に極めて優れる。

【0023】

前記黒色塗膜（α）の塗膜厚みは2～10 μmである。2 μm未満であると、十分な意匠性（着色性、隠蔽性）や耐食性が得られない。10 μm超であると、経済的に不利であるばかりか、ワキ等の塗膜欠陥が発生することがあり、工業製品として必要な外観を安定して得る事ができない。

【0024】

前記黒色塗膜（α）の厚みは、塗膜の断面観察や電磁膜厚計等の利用により測定できる。その他に、単位面積当りに付着した塗膜の質量を、塗膜の比重又は塗料の乾燥後比重で除算して算出してもよい。塗膜の付着質量は、塗装前後の質量差、塗装後の塗膜を剥離した前後の質量差、または、塗膜を蛍光X線分析して予め皮膜中の含有量が分かっている元素の存在量を測定する等、既存の手法から適切に選択すればよい。塗膜の比重又は塗料の乾燥後比重は、単離した塗膜の容積と質量を測定する、適量の塗料を容器に取り乾燥させた後の容積と質量を測定する、または、塗膜構成成分の配合量と各成分の既知の比重から計算する等、既存の手法から適切に選択すればよい。

【0025】

前記ポリエステル樹脂（A 1）の種類はスルホン酸基を含有していれば特に制限はないが、例えば、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分からなるポリエステル原料を縮重合して得られたものを、水に溶解もしくは分散することで得られる。

【0026】

前記ポリカルボン酸成分としては特に制限はないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。これらは1種または2種以上任意に使用できる。

【0027】

前記ポリオール成分としては特に制限はないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、トリエチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、2-メチル-3-メチル-1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール-A、ダイマージオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは1種または2種以上任意に使用できる。

10

【0028】

スルホン酸基を導入する方法としては特に制限はないが、例えば、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等のジカルボン酸類、または2-スルホ-1, 4-ブタンジオール、2, 5-ジメチル-3-スルホ-2, 5-ヘキシルジオール等のグリコール類をポリエステル原料として使用する方法が挙げられる。

【0029】

これらスルホン酸基を含有するジカルボン酸またはグリコールの使用量は、全ポリカルボン酸成分または全ポリオール成分に対し、0.1~10モル%含有することが好ましい。0.1モル%未満であると、水に対する溶解性または分散性が低下する場合や前記カーボンブラック(C)の分散性が低下し、前記黒色塗膜(α)の薄膜での意匠性(着色性、隠蔽性)が得られない場合がある。10モル%超であると、耐湿性や耐食性が低下する場合がある。薄膜での意匠性(着色性、隠蔽性)と耐湿性、耐食性とのバランスの観点からは、0.5~5モル%の範囲にあるのがより好ましい。

20

【0030】

前記ポリエステル樹脂(A1)に含有するスルホン酸基は-SO₃Hで表される官能基を指し、それがアルカリ金属類、アンモニアを含むアミン類等で中和されたものであっても構わない。中和する場合は、すでに中和されたスルホン酸基を樹脂中に組み込んでもよいし、スルホン酸基を樹脂中に組み込んだ後に中和してもよい。特にLi、Na、Kなどのアルカリ金属類で中和されたスルホン酸金属塩基が、より高い親水性を示すため、カーボンブラック(C)の分散性を高め、高い意匠性を得る上で好適である。また、黒色塗膜(α)の基材との密着性を高める上でも、スルホン酸基はアルカリ金属で中和されたスルホン酸金属塩基であることがより好ましく、スルホン酸Na塩基が最も好ましい。

30

【0031】

前記ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価は2~30mg KOH/gであることが好ましい。2mg KOH/g未満であると、硬化剤(B)との焼付硬化が不十分で、耐湿性、耐食性、耐傷付き性、耐薬品性が低下する場合があり、30mg KOH/g超であると、焼付硬化が過剰になり、耐食性、加工性が低下する場合がある。前記水酸基価は、ポリエステル樹脂を溶剤に溶かして無水酢酸と反応させ、次いで過剰の無水酢酸を水酸化カリウムで逆滴定する方法によって測定することができる。

40

【0032】

前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度は5~50℃であることが好ましく、耐薬品性と加工性の両立の観点からは5~25℃であることが更に好ましい。5℃未満であると、耐傷付き性、耐薬品性が低下する場合があり、50℃超であると、加工性が低下する場合がある。前記ガラス転移温度は、示差走査熱量計の測定によって測定することができる。

【0033】

前記ポリエステル樹脂(A1)の数平均分子量は8000~25000であることが好ましい。8000未満であると、加工性、耐薬品性が低下する場合があり、25000を超えると、塗料の貯蔵安定性が低下する(塗料が経時で固形化したり、沈殿物を生じたり

50

する) 場合がある。前記数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によりポリスチレン換算値として測定することができる。

【0034】

前記ポリエステル樹脂(A1)骨格中にウレタン結合を含有することが好ましい。ウレタン結合を含有することで、前記黒色塗膜(α)の基材との密着性や耐湿性、耐食性を向上させることができる。前記黒色塗膜(α)にウレタン結合を導入する方法としては、後述するようにポリウレタン樹脂を前記黒色塗膜(α)に含有させる方法も考えられるが、異なる樹脂をブレンドさせた場合、それらの樹脂の相溶性が悪いと、却って密着性や耐食性が低下する場合がある。前記ポリエステル樹脂(A1)骨格中にウレタン結合を含有させる手法でウレタン結合を導入すれば、上述するような不具合は生じにくいという利点もある。前記ポリエステル樹脂(A1)骨格中へのウレタン結合の導入方法については特に制限はないが、例えば、ポリエステル樹脂に含まれる水酸基とヘキサ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、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を反応させること等によって得ることができる。

10

【0035】

前記黒色塗膜(α)にはアクリル樹脂(A2)を更に含有することが好ましい。アクリル樹脂(A2)を更に含有することで、黒色塗膜(α)を形成するための水系黒色塗料中におけるカーボンブラック(C)の分散性を更に高めることができ、薄膜における意匠性(着色性、隠蔽性)を更に高めることができる。アクリル樹脂(A2)の種類は特に制限はないが、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、アルコキシシラン(メタ)アクリレート類等の不飽和単量体を、水溶液中で重合開始剤を用いてラジカル重合することによって得られるものを挙げることができる。前記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。

20

【0036】

前記アクリル樹脂(A2)の含有量は、前記ポリエステル樹脂(A1)100質量%に対し、0.5~10質量%であることが好ましい。0.5質量%未満であると、意匠性(着色性、隠蔽性)が低下する場合があり、10質量%超であると、耐食性や加工性が低下する場合がある。

30

【0037】

前記黒色塗膜(α)にはカルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂(A3)を更に含有することが好ましい。カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂(A3)を更に含有することで、黒色塗膜(α)の基材との密着性や耐湿性、耐食性を向上させることができる。ポリウレタン樹脂(A3)の種類はカルボキシル基を含有していれば、特に制限はないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールヒドロキシプロピルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類と、ヘキサ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、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とを反応させ、さらにジアミン等で鎖延長し、水分散化させて得られるもの等を挙げることができる。ジアミンによる鎖延長は、樹脂の分子量を高められる上に、イソシアネート基とアミノ基との反応からウレア基を生成する。凝集エネルギーの高いウレア基を樹脂中に含むことで、塗膜の凝集力を更に高めることができ、耐食性や耐傷付き性を更に高めることができる。

40

【0038】

前記ポリウレタン樹脂(A3)の含有量は、前記ポリエステル樹脂(A1)100質量%に対し、5~100質量%であることが好ましい。5質量%未満であると、基材との密着性や耐食性が低下する場合があり、100質量%超であると、加工性が低下する場合がある。

【0039】

50

前記硬化剤（B）は、前記ポリエステル樹脂（A）を硬化させるものであれば特に制限はないが、例えば、メラミン樹脂やポリイソシアネート化合物を挙げることができる。メラミン樹脂はメラミンとホルムアルデヒドとを縮合して得られる生成物のメチロール基の一部またはすべてをメタノール、エタノール、ブタノールなどの低級アルコールでエーテル化した樹脂である。ポリイソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、ヘキサ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、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等を挙げることができる。また、そのブロック化物は、前記ポリイソシアネート化合物のブロック化物であるヘキサメチレンジイソシアネートのブロック化物、イソホロンジイソシアネートのブロック化物、キシリレンジイソシアネートのブロック化物、トリレンジイソシアネートのブロック化物等を挙げることができる。これらの硬化剤は1種で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0040】

前記硬化剤（B）の含有量は、全有機樹脂（A）（前記黒色塗膜（α）が前記ポリエステル樹脂（A1）以外の有機樹脂を含む場合は、その有機樹脂も含めた全有機樹脂を指す）100質量%に対し、5～35質量%であることが好ましい。5質量%未満であると、焼付硬化が不十分で、耐湿性、耐食性、耐傷付き性、耐薬品性が低下する場合があります、35質量%超であると、焼付硬化が過剰になり、耐食性、加工性が低下する場合があります。

【0041】

耐傷付き性、耐薬品性の観点から、前記硬化剤（B）にはメラミン樹脂を含有することが好ましい。メラミン樹脂の含有量は、前記硬化剤（B）中に30～100質量%であることが好ましい。30質量%未満であると、耐傷付き性、耐薬品性が低下する場合があります。

20

【0042】

前記黒色塗膜（α）には更にシリカ（D）を含有することが好ましい。シリカ（D）を含有させることで、耐食性、耐傷付き性が向上する。シリカ（D）としては特に制限されないが、一次粒子径が5～50nmのコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等のシリカ微粒子であることが好ましい。市販品としては、例えば、スノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックスC、スノーテックスIPA-ST（日産化学工業）、アデライトAT-20N、AT-20A（旭電化工業）、アエロジル200（日本アエロジル）等を挙げることができる。これらのシリカ微粒子は前記黒色塗膜（α）でも一次粒子径（数平均粒子径）5～50nmのままで分散されていることが、耐食性や加工性の観点で好ましい。

30

【0043】

前記シリカ（D）の含有量は、前記黒色塗膜（α）中に5～30質量%であることが好ましい。5質量%未満であると、耐食性、耐傷付き性が低下する場合があります、30質量%超であると、耐湿性、耐食性、加工性が低下する場合があります。

【0044】

前記黒色塗膜（α）には更に潤滑剤（E）を含有することが好ましい。潤滑剤（E）を含有させることで、耐傷付き性が向上する。潤滑剤（E）としては特に制限されず、公知の潤滑剤が使用できるが、フッ素樹脂系、ポリオレフィン樹脂系から選ばれる少なくとも一種を使用することが好ましい。フッ素樹脂系としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）などが使用可能である。これらのうち1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても良い。

40

【0045】

前記ポリオレフィン樹脂系としては特に限定されず、パラフィン、マイクロクリスタリン、ポリエチレン等の炭化水素系のワックス、及びこれらの誘導体等を挙げることができ

50

るが、ポリエチレン樹脂であることが好ましい。前記誘導体としては特に限定されず、例えば、カルボキシ化ポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン等を挙げることができる。これらのうち1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても良い。前記ポリエチレン樹脂を使用する場合、前記黒色塗膜（ α ）中に数平均粒子径0.5～2 μm の粒子で分散されていることが、耐食性や耐傷付き性の観点から好ましい。

【0046】

前記潤滑剤（E）の含有量は、前記黒色塗膜（ α ）中に0.5～10質量%であることが好ましい。0.5質量%未満であると、耐傷付き性が低下する場合があります、10質量%超であると、耐食性、加工性が低下する場合があります。

【0047】

前記カーボンブラック（C）は、特に制限はないが、例えば、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等、公知のカーボンブラックを使用することができる。また、公知のオゾン処理、プラズマ処理、液相酸化処理されたカーボンブラックも使用することができる。使用するカーボンブラックの粒子径は塗料中での分散性や塗膜品質、塗装性に問題が無い範囲であれば特に制約は無く、具体的には一次粒子径で10～120 nmのものの使用が可能である。薄膜での意匠性（着色性、隠蔽性）や耐食性を考慮すると、一次粒子径が10～50 nmの微粒子カーボンブラックを使用することが好ましい。これらのカーボンブラックは塗料中に分散する過程で凝集が起るため、一次粒子径のまま分散することは一般的に難しい。すなわち、実際には一次粒子径よりも大きな粒子径を持った二次粒子の形態で塗料中では存在し、該塗料から形成する前記黒色塗膜（ α ）中でも同様の形態で存在する。薄膜での意匠性（着色性、隠蔽性）や耐食性を担保するためには、塗膜中に分散する前記カーボンブラック（C）の粒子径が重要であり、その数平均粒子径が20～300 nmにあることが好ましい。

【0048】

前記カーボンブラック（C）の前記黒色塗膜（ α ）中の含有量をX質量%、前記黒色塗膜（ α ）の厚みをY μm としたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することが好ましい。意匠性（着色性、隠蔽性）を担保するためには、前記黒色塗膜（ α ）中に含まれるカーボンブラックの絶対量を一定量以上確保することも肝要である。カーボンブラックの絶対量は、塗膜中に含まれるカーボンブラックの含有量（X質量%）と塗膜厚み（Y μm ）の積によって表すことができる。すなわち、 $X \times Y$ が20未満であると、意匠性（着色性、隠蔽性）が低下する場合があります。また、Xが15超であると、塗膜の造膜性が低下し、耐食性や加工性が低下する場合があります。

【0049】

本発明のクロメートフリー黒色塗装金属板の黒色塗膜（ α ）はスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A1）と硬化剤（B）とカーボンブラック（C）とを含む水系黒色塗料を金属板の少なくとも片面に塗布し、焼付乾燥することで形成される。前記水系黒色塗料の塗布方法に特に制限はないが、公知のロールコート、スプレー塗布、バーコート、浸漬、静電塗布等を適宜使用することができる。

【0050】

前記水系黒色塗料の製造方法は特に限定されないが、例えば、水中に各々の黒色塗膜（ α ）形成成分を添加し、ディスパーで攪拌し、溶解もしくは分散する方法が挙げられる。各々の黒色塗膜（ α ）形成成分の溶解性、もしくは分散性を向上させるために、必要に応じて、公知の親水性溶剤等を添加してもよい。

【0051】

焼付乾燥方法は特に制限はなく、あらかじめ金属板を加熱しておくか、塗布後に金属板を加熱するか、或いはこれらを組み合わせて乾燥を行ってもよい。加熱方法に特に制限はなく、熱風、誘導加熱、近赤外線、直火等を単独もしくは組み合わせて使用することができる。焼付乾燥温度については、到達温度で150℃～250℃であることが好ましく、160℃～230℃であることが更に好ましく、180℃～220℃であることが最も好ましい。到達温度が150℃未満であると、焼付硬化が不十分で、耐湿性、耐食性、耐傷

10

20

30

40

50

付き性、耐薬品性が低下する場合があります、250℃超であると、焼付硬化が過剰になり、耐食性、加工性が低下する場合があります。焼付乾燥時間は1～60秒であることが好ましく、3～20秒であることが更に好ましい。1秒未満であると、焼付硬化が不十分で、耐湿性、耐食性、耐傷付き性、耐薬品性が低下する場合があります、60秒超であると、生産性が低下する場合があります。

【0052】

前記黒色塗膜(α)の下層に下地処理層(β)を有することが好ましい。前記下地処理層(β)は特に限定されるものではないが、シランカップリング剤、有機樹脂、ポリフェノール化合物から選ばれる少なくとも1種を含む下地処理層(β)を設けることで、下地金属板との密着性を更に高め、耐食性を更に高めることができる。また、シランカップリング剤、有機樹脂、ポリフェノール化合物をすべて含む下地処理層(β)を設けることで、下地金属板との密着性を最も高め、耐食性を最も高めることができる。

10

【0053】

前記下地塗膜層(β)に含まれるシランカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、信越化学工業、日本ユニカー、チッソ、東芝シリコーン等から販売されているビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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、2-(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、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。前記シランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0054】

前記下地処理層(β)に含まれる有機樹脂は特に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等、公知の有機樹脂を使用することができる。下地金属板との密着性を更に高めるためには、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂の少なくとも1種を使用することが好ましく、前記黒色塗膜(α)中に含まれる前記ポリエステル樹脂(A1)との相溶性を高め、密着性を高める意味では、前記下地処理層(β)にポリエステル樹脂を含有することが特に好ましい。

30

【0055】

前記下地処理層(β)に含まれるポリフェノール化合物はベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物、またはその縮合物のことを指す。前記ベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物としては、例えば、没食子酸、ピロガロール、カテコール等を挙げることができる。ベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物の縮合物としては特に限定されず、例えば、通常タンニン酸と呼ばれる植物界に広く分布するポリフェノール化合物等を挙げることができる。

40

【0056】

タンニン酸は、広く植物界に分布する多数のフェノール性水酸基を有する複雑な構造の芳香族化合物の総称である。前記タンニン酸は、加水分解性タンニン酸でも縮合型タンニン酸でもよい。前記タンニン酸としては特に限定されず、例えば、ハマメリタンニン、カキタンニン、チャタンニン、五倍子タンニン、没食子タンニン、ミロバランタンニン、ジビジピタンニン、アルガロピラタンニン、パロニアタンニン、カテキタンニン等を挙げることができる。前記タンニン酸としては、市販のもの、例えば、「タンニン酸エキスA

50

」、「Bタンニン酸」、「Nタンニン酸」、「工用タンニン酸」、「精製タンニン酸」、「Hiタンニン酸」、「Fタンニン酸」、「局タンニン酸」（いずれも大日本製薬株式会社製）、「タンニン酸：AL」（富士化学工業株式会社製）等を使用することもできる。

【0057】

前記ポリフェノール化合物は1種で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。

【0058】

前記下地処理層（β）に含まれるシランカップリング剤、有機樹脂、ポリフェノール化合物から選ばれる少なくとも1種の含有量は特に限定されないが、下地処理層100質量%中に10質量%以上含有することが好ましい。10質量%未満の場合、含有量が少なく密着性や耐食性の向上効果が得られない場合がある。

10

【0059】

前記下地処理層（β）の付着量は特に限定されるものではないが、10～1000mg/m²の範囲にあることが好ましい。10mg/m²以下では十分な下地処理層（β）の効果が得られず、1000mg/m²を超えると下地処理層（β）が凝集破壊しやすくなり密着性が低下する場合がある。安定した効果と経済性から、より好ましい付着量範囲は50～500mg/m²である。

【0060】

前記下地処理層（β）の形成方法に特に制限はないが、下地処理層（β）を形成するためのコーティング剤を金属板の少なくとも片面に塗布し、加熱乾燥することで形成される。前記コーティング剤の塗布方法に特に制限はないが、公知のロールコート、スプレー塗布、バーコート、浸漬、静電塗布等を適宜使用することができる。焼付乾燥方法に特に制限はなく、あらかじめ金属板を加熱しておくか、塗布後に金属板を加熱するか、或いはこれらを組み合わせて乾燥を行ってもよい。加熱方法に特に制限はなく、熱風、誘導加熱、近赤外線、直火等を単独もしくは組み合わせて使用することができる。焼付乾燥温度については、到達温度で60℃～150℃であることが好ましく、70℃～130℃であることが更に好ましい。到達温度が60℃未満であると、乾燥が不十分で、基材との密着性や耐食性が低下する場合があり、150℃超であると、基材との密着性が低下する場合がある。

20

【0061】

本発明において適用可能な金属板としては特に限定されるものではなく、例えば、鉄、鉄基合金、アルミニウム、アルミニウム基合金、銅、銅基合金等を挙げられ、任意に金属板上にめっきしためっき金属板を使用することもできる。中でも本発明の適用において最も好適なものは亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板である。

30

【0062】

亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、亜鉛－ニッケルめっき鋼板、亜鉛－鉄めっき鋼板、亜鉛－クロムめっき鋼板、亜鉛－アルミニウムめっき鋼板、亜鉛－チタンめっき鋼板、亜鉛－マグネシウムめっき鋼板、亜鉛－マンガンめっき鋼板、亜鉛－アルミニウム－マグネシウムめっき鋼板、亜鉛－アルミニウム－マグネシウム－シリコンめっき鋼板等の亜鉛系めっき鋼板、さらにはこれらのめっき層に少量の異種金属元素または不純物としてコバルト、モリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、鉛、ビスマス、アンチモン、錫、銅、カドミウム、ヒ素等を含有したもの、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機物を分散させたものが含まれる。

40

【0063】

アルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムまたはアルミニウムとシリコン、亜鉛、マグネシウムの少なくとも1種とからなる合金、例えば、アルミニウム－シリコンめっき鋼板、アルミニウム－亜鉛めっき鋼板、アルミニウム－シリコン－マグネシウムめっき鋼板等が挙げられる。

【0064】

更には以上のめっきと他の種類のめっき、例えば鉄めっき、鉄－りんめっき、ニッケルめっき、コバルトめっき等と組み合わせた複層めっきにも適用可能である。めっき方法は

50

特に限定されるものではなく、公知の電気めっき法、溶融めっき法、蒸着めっき法、分散めっき法、真空めっき法等のいずれの方法でもよい。

【実施例】

【0065】

以下、本発明の実施例について説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0066】

(1) 金属板

使用した金属板の種類を、表1に示す。めっきを施した金属材の基材には、板厚0.5mmの軟鋼板を使用した。SUS板についてはフェライト系ステンレス鋼板（鋼成分：C；0.008質量%、Si；0.07質量%、Mn；0.15質量%、P；0.011質量%、S；0.009質量%、Al；0.067質量%、Cr；17.3質量%、Mo；1.51質量%、N；0.0051質量%、Ti；0.22質量%、残部Fe及び不可避的不純物）を使用した。金属板は表面をアルカリ脱脂処理、水洗乾燥して使用した。

【0067】

【表1】

表1

No.	金属板（板厚0.5mm、両面めっき）
A1	電気亜鉛めっき鋼板（めっき付着量20g/m ² ）
A2	溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量60g/m ² ）
A3	合金化溶融亜鉛めっき鋼板（Fe：10%、めっき付着量45g/m ² ）
A4	電気Zn-10%Ni合金めっき鋼板（めっき付着量20g/m ² ）
A5	溶融Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき鋼板（めっき付着量60g/m ² ）
A6	溶融Zn-55%Al-1.6%Siめっき鋼板（めっき付着量75g/m ² ）
A7	溶融Al-9%Siめっき鋼板（めっき付着量40g/m ² ）

【0068】

(2) 下地処理層

下地処理層を形成するためのコーティング剤は、有機樹脂（表2）、シランカップリング剤（表3）、ポリフェノール化合物（表4）を表5に示す配合量で配合し、塗料用分散機を用いて攪拌することで調整した。上記（1）で準備した金属板の表面に該コーティング剤を100mg/m²の付着量になるようにロールコーターで塗装し、到達板温度70℃の条件で乾燥させることで、必要に応じて下地処理層を形成させた。

【0069】

【表2】

表2

No.	有機樹脂
B1	水性ポリエステル樹脂（東洋紡績社製ハイドラルMD-1200）
B2	水性エポキシ樹脂（旭電化工業社製アデカジンEM0436FS-12）
B3	水性フェノール樹脂（住友ベークライト社製PR-NPK-261）
B4	水性アクリル樹脂（日本エヌエスシー社製カネノールKD-5）

【0070】

【表 3】

表 3

No.	シランカップリング剤
C1	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
C2	3-アミノプロピルトリエトキシシラン

【0071】

10

【表 4】

表 4

No.	ポリフェノール化合物
D1	タンニン酸（富士化学工業社製タンニン酸AL）

【0072】

【表 5】

20

表 5

No.	有機樹脂		シランカップリング剤		ポリフェノール化合物		その他成分	
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	量 (%)
E1	B1	100						
E2			C1	100				
E3					D1	100		
E4	B1	40	C1	30	D1	30		
E5	B2	40	C1	30	D1	30		
E6	B3	40	C1	30	D1	30		
E7	B4	40	C1	30	D1	30		
E8	B1	40	C2	30	D1	30		
E9	B1	30	C1	25	D1	25	* シリカ	20

30

* シリカ：スノーテックスN（日産化学工業社製）

【0073】

40

(3) 黒色塗膜

黒色塗膜を形成するための黒色塗料は、有機樹脂（表6）、硬化剤（表7）、カーボンブラック（表8）、シリカ（表9）、潤滑剤（表10）を表11に示す配合量で配合し、塗料用分散機を用いて攪拌することで調整した。（2）で形成した下地処理層（下地処理層がない場合は金属板）の上層に、黒色塗料を所定の膜厚になるようにロールコーターで塗装し、所定の到達板焼付温度で加熱乾燥し、黒色塗膜を形成させた。黒色塗膜中におけるカーボンブラック、シリカ、潤滑剤の粒子径は、塗膜の断面をTEMで観察し、各々任意に20箇所の粒子径を測定し、その平均値から求めた。

【0074】

【表 6】

表 6

No.	有機樹脂
F1	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F2	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：1mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F3	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：2mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F4	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：20mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F5	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：25mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F6	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：0℃、分子量：15000）
F7	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：5℃、分子量：15000）
F8	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：30℃、分子量：15000）
F9	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：50℃、分子量：15000）
F10	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：60℃、分子量：15000）
F11	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：8000）
F12	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：10000）
F13	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：20000）
F14	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：25000）
F15	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：27000）
F16	ウレタン変性スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂 （水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000、ウレタン結合含有）
F17	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000） ※ジメチルエタノールアミン中和品
F18	アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製）
F19	カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂（WS-5000、三井化学社製、ウレア基含有）
F20	カルボキシル基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F21	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：30mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F22	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：35mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：15000）
F23	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：25℃、分子量：15000）
F24	スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂（水酸基価：10mgKOH/g、Tg：15℃、分子量：7000）

【表 7】

表 7

No.	硬化剤
G1	メラミン樹脂（日本サイテックインダストリーズ社製サイメル303）
G2	メラミン樹脂（日本サイテックインダストリーズ社製サイメル325）
G3	イソシアネート化合物（三井化学ポリウレタン社製タケネートWD-725）

10

【0076】

【表 8】

表 8

No.	カーボンブラック
H1	三菱化学社製MCF#980（粒子径16nm）
H2	三菱化学社製RCF#33（粒子径30nm）
H3	三菱化学社製RCF#20（粒子径50nm）
H4	三菱化学社製RCF#10（粒子径75nm）
H5	東海カーボン社製Aqua-Black®162（親水化処理カーボンブラック）

20

【0077】

【表 9】

表 9

No.	シリカ
J1	コロイダルシリカ（日産化学工業社製スノーテックスN、粒子径15nm）
J2	コロイダルシリカ（日産化学工業社製スノーテックスNS、粒子径10nm）
J3	コロイダルシリカ（日産化学工業社製スノーテックスNXS、粒子径5nm）
J4	コロイダルシリカ（日産化学工業社製スノーテックスXL、粒子径50nm）
J5	コロイダルシリカ（日産化学工業社製スノーテックスYL、粒子径65nm）

30

【0078】

【表 1 0】

表 1 0

No.	潤滑剤
K1	ポリエチレン（三井化学社製ケミパールW950、粒子径0.6 μm ）
K2	ポリテトラフルオロエチレン（旭硝子社製AD911、粒子径0.3 μm ）
K3	ポリエチレン（三井化学社製ケミパールXWF3001、粒子径0.15 μm ）
K4	ポリエチレン（三井化学社製ケミパールW700、粒子径1.0 μm ）
K5	ポリエチレン（三井化学社製ケミパールW500、粒子径2.5 μm ）

10

【0079】

(4) 黒色塗装金属板

上記(1)～(3)で作成した黒色金属板の塗膜構成及び黒色塗膜の膜厚、到達板焼付温度を表11に示す。また、カーボンブラック含有量(X質量%)と黒色塗膜の膜厚(Y μm)からもとめられるX×Yの値も表11に示す。特に断りの無い限り表中の%はすべて質量%を意味する。

【0080】

20

【表 1 1】

表 1 1

No.	金属板	下地処理層 (β)	黒色塗膜 (α)														到達板温度 (℃)	Y : 膜厚 (μm)	X×Y 値												
			ポリエーテル樹脂		アクリル樹脂		ポリアクリル樹脂		硬化剤		カボンプラック		シカ		潤滑剤																
			種類	*1 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 X : *3 種類量 (%)	*1 X : *3 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*3 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*3 種類量 (%)				*1 種類量 (%)	*3 種類量 (%)										
実施例1	A1		F1	80								G1	14	17.4	H2	6	120							4	200	24					
実施例2	A1		F1	72								G1	12	17.4	H2	6	120								4	200	24				
実施例3	A1		F1	78								G1	13	17.4	H2	6	120						K1	3	0.6	4	200	24			
実施例4	A1		F1	69								G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例5	A1		F1	69	F18	0.3	0.4					G1	12	17.4	H2	6	110						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例6	A1		F1	69	F18	0.5	0.7					G1	12	17.4	H2	6	100						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例7	A1		F1	67	F18	2	3.0					G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例8	A1		F1	63	F18	6	9.5					G1	12	17.4	H2	6	65						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例9	A1		F1	61	F18	8	13.1					G1	12	17.4	H2	6	50						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例10	A1		F1	66				F19	3	4.5		G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例11	A1		F1	65				F19	4	6.2		G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例12	A1		F1	54				F19	15	27.8		G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例13	A1		F1	35				F19	34	97.1		G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例14	A1		F1	33				F19	36	109.1		G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例15	A1		F1	52	F18	2	3.8	F19	15	28.8		G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例16	A1		F16	69								G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例17	A1		F16	67	F18	2	3.0					G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例18	A1		F16	54				F19	15	27.8		G1	12	17.4	H2	6	120						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例19	A1		F16	52	F18	2	3.8	F19	15	28.8		G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例20	A1	E1	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例21	A1	E2	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例22	A1	E3	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例23	A1	E4	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例24	A1	E5	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例25	A1	E6	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例26	A1	E7	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例27	A1	E8	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例28	A1	E9	F1	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例29	A1	E4	F2	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例30	A1	E4	F3	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例31	A1	E4	F4	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例32	A1	E4	F5	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例33	A1	E4	F6	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例34	A1	E4	F7	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例35	A1	E4	F8	67	F18	2						G1	12	17.4	H2	6	85						J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24

*1 黒色塗膜 (α) 中に含まれる割合、*2 ポリエステル樹脂 100% に対する割合

*3 黒色塗膜 (α) 中で分散している粒子の平均粒子径

No.	金属板	下地処理層 (β)	黒色塗膜 (α)										Y : 膜厚 (μm)	到達板温度 (°C)	X × Y 値							
			ポリエーテル樹脂		アクリル樹脂		ポリアリタン樹脂		硬化剤		カボンプラック					シカ		潤滑剤				
			種類	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*2 種類量 (%)	*1 X : *3 種類量 (%)	*1 種類量 (%)	*1 *3 粒子径 (μm)	*1 種類量 (%)	*1 *3 粒子径 (μm)	*1 種類量 (%)	*1 *3 粒子径 (μm)				
実施例36	A1	E4	F9	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例37	A1	E4	F10	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例38	A1	E4	F11	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例39	A1	E4	F12	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例40	A1	E4	F13	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例41	A1	E4	F14	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例42	A1	E4	F15	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例43	A1	E4	F16	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例44	A1	E4	F17	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	120	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例45	A1	E4	F1	67	F18	2		G2	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例46	A1	E4	F1	67	F18	2		G3	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例47	A1	E4	F1	76	F18	2		G1	3	3.8	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例48	A1	E4	F1	75	F18	2		G1	4	5.2	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例49	A1	E4	F1	71	F18	2		G1	8	11.0	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例50	A1	E4	F1	63	F18	2		G1	16	24.6	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例51	A1	E4	F1	59	F18	2		G1	20	32.8	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例52	A1	E4	F1	55	F18	2		G1	24	42.1	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例53	A1	E4	F1	67	F18	2		G1	12	17.4	H1	6	70	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例54	A1	E4	F1	67	F18	2		G1	12	17.4	H3	6	100	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例55	A1	E4	F1	67	F18	2		G1	12	17.4	H4	6	150	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例56	A1	E4	F1	69	F18	2		G1	12	17.4	H2	4	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	16
実施例57	A1	E4	F1	68	F18	2		G1	12	17.4	H2	5	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	20
実施例58	A1	E4	F1	65	F18	2		G1	12	17.4	H2	8	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	32
実施例59	A1	E4	F1	64	F18	2		G1	11	17.4	H2	10	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	40
実施例60	A1	E4	F1	59	F18	2		G1	11	17.4	H2	15	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	60
実施例61	A1	E4	F1	58	F18	2		G1	10	17.4	H2	17	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	68
実施例62	A1	E4	F1	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J2	10	10	K1	3	0.6	4	200	24
実施例63	A1	E4	F1	73	F18	2		G1	13	17.4	H2	6	85	J1	3	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例64	A1	E4	F1	71	F18	2		G1	13	17.4	H2	6	85	J1	5	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例65	A1	E4	F1	58	F18	2		G1	11	17.4	H2	6	85	J1	20	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例66	A1	E4	F1	50	F18	2		G1	9	17.4	H2	6	85	J1	30	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例67	A1	E4	F1	46	F18	2		G1	8	17.4	H2	6	85	J1	35	15	K1	3	0.6	4	200	24
実施例68	A1	E4	F1	67	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K2	3	0.3	4	200	24
実施例69	A1	E4	F1	69	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	0.3	0.6	4	200	24
実施例70	A1	E4	F1	69	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	0.5	0.6	4	200	24
実施例71	A1	E4	F1	64	F18	2		G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	6	0.6	4	200	24
実施例72	A1	E4	F1	61	F18	2		G1	11	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	10	0.6	4	200	24
実施例73	A1	E4	F1	59	F18	2		G1	11	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	12	0.6	4	200	24
実施例74	A1	E4	F1	65	F18	2		G1	12	17.4	H2	8	85	J1	10	15	K1	3	0.6	2	200	16
実施例75	A1	E4	F1	64	F18	2		G1	11	17.4	H2	10	85	J1	10	15	K1	3	0.6	2	200	20

#1 黒色塗膜 (α)

#2 ポリエステル樹脂 100%に対する割合

#3 黒色塗膜 (α) 中で分散している粒子の平均粒子径

*1 黒色塗膜 (α) 中に含まれる割合

*2 ポリエーテル樹脂100%に対する割合

*3 黒色塗膜 (α) 中で分散している粒子の平均粒子径

No.	金属板	下地処理層 (β)	黒色塗膜 (α)												Y : 到達膜厚 (μm)	X×Y 値			
			ポリアリル樹脂		7カド樹脂		ポリブタジエン樹脂		硬化剤		カポアック		シリカ				潤滑剤		
			種類	#1 種類量 (%)	#1 種類量 (%)	#2 種類量 (%)	#1 種類量 (%)	#2 種類量 (%)	#1 種類量 (%)	#2 種類量 (%)	#1 種類量 (%)	#2 種類量 (%)	#1 種類量 (%)	#2 種類量 (%)			#1 種類量 (%)	#2 種類量 (%)	#1 種類量 (%)
実施例76	A1	E4	F1 59	F18 2					G1 11	17.4	H2 15	85	J1 10	15	K1 3	0.6	2	200	30
実施例77	A1	E4	F1 58	F18 2					G1 10	17.4	H2 17	85	J1 10	15	K1 3	0.6	2	200	34
実施例78	A1	E4	F1 70	F18 2					G1 12	17.4	H2 3	85	J1 10	15	K1 3	0.6	6	200	18
実施例79	A1	E4	F1 69	F18 2					G1 12	17.4	H2 4	85	J1 10	15	K1 3	0.6	6	200	24
実施例80	A1	E4	F1 59	F18 2					G1 11	17.4	H2 15	85	J1 10	15	K1 3	0.6	6	200	90
実施例81	A1	E4	F1 58	F18 2					G1 10	17.4	H2 17	85	J1 10	15	K1 3	0.6	6	200	102
実施例82	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	140	24
実施例83	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	150	24
実施例84	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	160	24
実施例85	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	180	24
実施例86	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	220	24
実施例87	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	230	24
実施例88	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	250	24
実施例89	A1	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	260	24
実施例90	A1	E4	F1 69						G1 12	17.4	H2 6	120	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例91	A1	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例92	A2		F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例93	A3		F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例94	A4		F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例95	A5		F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例96	A6		F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例97	A7		F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例98	A2	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例99	A3	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例100	A4	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例101	A5	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例102	A6	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例103	A7	E4	F1 67	F18 2					G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例104	A2	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例105	A3	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例106	A4	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例107	A5	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例108	A6	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24
実施例109	A7	E4	F1 52	F18 2		F19 15	28.8		G1 12	17.4	H2 6	85	J1 10	15	K1 3	0.6	4	200	24

*1 黒色塗膜 (α) 中に含まれる割合、*2 ポリエステル樹脂 100% に対する割合

*3 黒色塗膜 (α) 中で分散している粒子の平均粒子径

10

20

30

40

No.	金属板	下地処理層 (β)	黒色塗膜 (α)																		Y: 到達膜厚 (μm)	到達板温度 (℃)	X×Y 値			
			ポリエステル樹脂		アクリル樹脂		ポリアクリル樹脂		硬化剤		シリカ		潤滑剤													
			種類	量 (%)	*1 種類	量 (%)	*1 種類	量 (%)	*1 X: *2 種類	量 (%)	*1 種類	量 (%)	*1 種類	量 (%)	*1 種類	量 (%)	*2 種類	量 (%)								
実施例10	A1	E4	F2	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	180	24	
実施例11	A1	E4	F3	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	180	24	
実施例12	A1	E4	F4	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	180	24	
実施例13	A1	E4	F5	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	180	24	
実施例14	A1	E4	F21	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	180	24	
実施例15	A1	E4	F22	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	180	24	
実施例16	A1	E4	F6	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	220	24	
実施例17	A1	E4	F7	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	220	24	
実施例18	A1	E4	F23	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	220	24	
実施例19	A1	E4	F8	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	220	24	
実施例20	A1	E4	F9	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	220	24	
実施例21	A1	E4	F10	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	220	24	
実施例22	A1	E4	F24	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
実施例23	A1	E4	F1	69							G1	12	17.4	H4	6	300	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
実施例24	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J3	10	5	K1	3	0.6	4	200	24	
実施例25	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J4	10	50	K1	3	0.6	4	200	24	
実施例26	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J5	10	65	K1	3	0.6	4	200	24	
実施例27	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K2	3	0.3	4	180	24	
実施例28	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K3	3	0.15	4	180	24	
実施例29	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K4	3	1	4	180	24	
実施例30	A1	E4	F1	67	F18	2					G1	12	17.4	H2	6	85	J1	10	15	K5	3	2.5	4	180	24	
実施例31	A1	E4	F1	71	F18	2					G1	12	17.0	H2	1.5	85	J1	10	15	K1	3	0.6	10	200	15	
実施例32	A1	E4	F1	70	F18	2					G1	12	17.1	H2	3	85	J1	10	15	K1	3	0.6	10	200	30	
実施例33	A1	E4	F1	68	F18	2					G1	11	15.2	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	10	200	60	
実施例34	A1	E4	F1	58	F18	2					G1	10	17.4	H2	17	85	J1	10	15	K1	3	0.6	10	200	170	
比較例1	A1		F20	69							G1	12	17.4	H2	6	350	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
比較例2	A1	E4	F20	69							G1	12	17.4	H2	6	350	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
比較例3	A1				F18	69					G1	12	17.4	H2	6	200	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
比較例4	A1	E4			F18	69					G1	12	17.4	H2	6	200	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
比較例5	A1						F19	69			G1	12	17.4	H2	6	320	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
比較例6	A1	E4					F19	69			G1	12	17.4	H2	6	320	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	
比較例7	A1		F1	69											H2	6	120	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
比較例8	A1	E4	F1	69											H2	6	120	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24
比較例9	A1		F1	69							G1	12	17.4	H2	6	120	J1	10	15	K1	3	0.6	1.5	200	9	
比較例10	A1		F1	69							G1	12	17.4	H2	15	180	J1	10	15	K1	3	0.6	1.5	200	22.5	
比較例11	A1		F1	69	F18	2					G1	12	16.9	H2	6	85	J1	10	15	K1	3	0.6	11	200	66	
比較例12	A1		F1	69							G1	12	17.4				J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	0	
比較例13	A1		F20	69							G1	12	17.4	H5	6	130	J1	10	15	K1	3	0.6	4	200	24	

*1 黒色塗膜 (α) 中に含まれる割合、*2 ポリエステル樹脂100%に対する割合

*3 黒色塗膜 (α) 中で分散している粒子の平均粒子径

【0083】

(5) 評価試験

上記 (4) で得られた黒色塗装金属板 (試験板) について、平板部の意匠性、耐湿性、耐食性、加工性 (加工部の意匠性、加工密着性)、耐傷付き性、耐薬品性を下記に示す評

10

20

30

40

50

価方法及び評価基準にて評価した。その評価結果を表 1 2 に示す。

【0084】

(平板部の意匠性)

試験板の外観を下記の評価基準で評価した。

- 5：黒色、表面艶ともに均一である。下地も全く透けて見えない。
- 4：黒色は均一であるが、表面艶がやや不均一である（目を凝らして見て何とか確認できるレベル）。下地は全く透けて見えない。
- 3：黒色、表面艶ともにやや不均一である（目を凝らして見て何とか確認できるレベル）。下地は全く透けて見えない。
- 2：黒色、表面艶ともに不均一である（容易に確認できるレベル）。下地は全く透けて見えない。 10
- 1：黒色、表面艶ともに不均一である（容易に確認できるレベル）。下地がやや透けて見える。

【0085】

(耐湿性)

試験板を温度 40℃、湿度 90% の条件下に 500 時間静置した後の外観を下記の評価基準で評価した。

- 5：外観に変化は全く認められない。
- 4：表面の艶が極僅かに低下した（試験前の試験板を横に並べて何とか分かるレベル）。
- 3：表面の艶が僅かに低下した（試験前の試験板を横に並べると容易に分かるレベル）。 20
- 2：表面の艶が低下した（試験板のみ見て何とか分かるレベル）。
- 1：表面の艶が著しく低下した（試験板のみ見て容易に分かるレベル）。

【0086】

(耐食性)

試験板の端面をテープシールした後、JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験（SST）を 72 時間行い、錆発生状況を観察し、下記の評価基準で評価した。

- 5：錆発生なし。
- 4：錆発生面積が 1% 未満。
- 3：錆発生面積が 1% 以上、3% 未満。
- 2：錆発生面積が 3% 以上、5% 未満。 30
- 1：錆発生面積が 5% 以上。

【0087】

(加工性（加工部の意匠性）)

試験板に 180° 折り曲げ加工を施し、折り曲げ部外側の外観を下記の評価基準で評価した。折り曲げ加工は 20℃ 雰囲気中で、0.5mm のスペーサーを間に挟んで実施した（一般に 1T 曲げと呼ばれる）。

- 5：塗膜に亀裂等の不具合がなく、均一な黒色外観である。色落ちも認められない。
- 4：塗膜に極僅かの亀裂が認められたため、やや色落ちが認められるが、ほぼ均一な黒色外観である。（試験前の試験板を横に並べて何とか分かるレベル）。
- 3：塗膜に僅かの亀裂が認められたため、やや色落ちが認められるが、ほぼ均一な黒色外観である。（試験前の試験板を横に並べると容易に分かるレベル）。 40
- 2：塗膜に亀裂が認められ、色落ちが認められる（試験板のみ見て何とか分かるレベル）。
- 1：塗膜に亀裂が認められ、色落ちが著しい（試験板のみ見て容易に分かるレベル）。

【0088】

(加工性（加工密着性）)

試験板に 180° 折り曲げ加工を施した後、折り曲げ加工部外側のテープ剥離試験を実施した。テープ剥離部の外観を下記の評価基準で評価した。なお、折り曲げ加工は 20℃ 雰囲気中で、0.5mm のスペーサーを間に挟んで実施した（一般に 1T 曲げと呼ばれる）。

- 5：塗膜に剥離は認められない。
- 4：極一部の塗膜に剥離が認められる（ルーペで観察して何とか分かる程度）。
- 3：一部の塗膜に剥離が認められる（ルーペで観察して分かる程度）。
- 2：部分的な塗膜に剥離が認められる（目視で容易に分かる程度）。
- 1：ほとんどの塗膜に剥離が認められる（目視で容易に分かる程度）。

【0089】

（耐傷付き性）

試験板に45°の角度で鉛筆芯で5回線を引き、2回以上傷が入らない鉛筆硬度で評価した。鉛筆は三菱鉛筆社製のユニ鉛筆を使用し、20℃、4.903N（500gf）の荷重条件にて試験し、下記の評価基準で評価した。

10

- 5：鉛筆硬度が3H以上
- 4：鉛筆硬度が2H
- 3：鉛筆硬度がH
- 2：鉛筆硬度がF
- 1：鉛筆硬度がHB以下

【0090】

（耐薬品性）

試験板をラビングテスターに設置後、エタノールを含浸させた脱脂綿を49.03kPa（0.5kgf/cm²）の荷重で10往復擦った後の皮膜状態を下記の評価基準で評価した。

20

- 5：擦り面に全く跡が付かない。
- 4：擦り面に極僅かに跡が付く（目を凝らして何とか擦り跡が判別できるレベル）。
- 3：擦り面に僅かに跡が付く（目を凝らすと容易に擦り跡が判別できるレベル）。
- 2：擦り面に明確な跡が付く（瞬時に擦り跡が判別できるレベル）。
- 1：擦り面で塗膜が溶解し、下地が露出する。

【0091】

【表 1 2】

表 1 2

No.	平面部 意匠性	耐湿性	耐食性	加工性		耐傷 付き性	耐薬 品性	備考
				加工部 意匠性	加工 密着性			
実施例1	4	5	3	4	3	3	5	
実施例2	4	5	4	4	3	4	5	
実施例3	4	5	3	4	3	4	5	
実施例4	4	5	4	4	3	5	5	
実施例5	4	5	4	4	3	5	5	
実施例6	5	5	4	5	3	5	5	
実施例7	5	5	4	5	3	5	5	
実施例8	5	5	4	5	3	5	5	
実施例9	5	5	3	4	3	5	5	
実施例10	4	5	4	4	3	5	5	
実施例11	4	5	5	4	4	5	5	
実施例12	4	5	5	4	4	5	5	
実施例13	4	5	5	4	4	5	5	
実施例14	4	5	5	3	4	5	5	
実施例15	5	5	5	5	4	5	5	
実施例16	4	5	5	4	4	5	5	
実施例17	5	5	5	5	4	5	5	
実施例18	4	5	5	4	5	5	5	
実施例19	5	5	5	5	5	5	5	
実施例20	5	5	4	5	4	5	5	
実施例21	5	5	4	5	4	5	5	
実施例22	5	5	4	5	4	5	5	
実施例23	5	5	4	5	5	5	5	
実施例24	5	5	4	5	4	5	5	
実施例25	5	5	4	5	4	5	5	
実施例26	5	5	4	4	4	5	5	
実施例27	5	5	4	5	5	5	5	
実施例28	5	5	5	5	5	5	5	
実施例29	5	4	3	5	5	4	4	
実施例30	5	5	4	5	5	5	4	
実施例31	5	5	4	5	5	5	5	
実施例32	5	5	3	4	5	5	5	
実施例33	5	5	4	5	5	4	4	
実施例34	5	5	4	5	5	5	5	
実施例35	5	5	4	5	5	5	5	
実施例36	5	5	4	5	5	5	5	
実施例37	5	5	4	4	5	5	5	
実施例38	5	5	4	4	5	5	4	
実施例39	5	5	4	5	5	5	5	
実施例40	5	5	4	5	5	5	5	
実施例41	5	5	4	5	5	5	5	
実施例42	5	5	4	5	5	5	5	塗料ゲル化
実施例43	5	5	5	5	5	5	5	
実施例44	4	5	4	5	4	5	5	
実施例45	5	5	4	5	5	5	5	
実施例46	5	5	4	5	5	4	4	
実施例47	5	4	3	5	5	4	4	
実施例48	5	5	4	5	5	4	4	
実施例49	5	5	4	5	5	5	5	
実施例50	5	5	4	5	5	5	5	

No.	平面部 意匠性	耐湿性	耐食性	加工性		耐傷 付き性	耐薬 品性	備考
				加工部 意匠性	加工 密着性			
実施例51	5	5	4	5	5	5	5	
実施例52	5	5	3	4	5	5	5	
実施例53	5	5	4	5	5	5	5	
実施例54	5	5	4	5	5	5	5	
実施例55	4	5	3	4	5	5	5	
実施例56	3	5	4	3	5	5	5	
実施例57	4	5	4	4	5	5	5	
実施例58	5	5	4	5	5	5	5	
実施例59	5	5	4	5	5	5	5	
実施例60	5	5	4	5	4	5	5	
実施例61	5	5	3	4	4	5	5	
実施例62	5	5	4	5	5	5	5	
実施例63	5	5	3	5	5	4	5	
実施例64	5	5	4	5	5	5	5	
実施例65	5	5	4	5	5	5	5	
実施例66	5	5	4	4	5	5	5	
実施例67	5	4	3	4	4	5	5	
実施例68	5	5	4	5	5	5	5	
実施例69	5	5	4	5	5	4	5	
実施例70	5	5	4	5	5	5	5	
実施例71	5	5	4	5	5	5	5	
実施例72	5	5	4	5	5	5	5	
実施例73	5	5	3	4	5	5	5	
実施例74	3	5	4	3	5	5	5	
実施例75	4	5	4	4	5	5	5	
実施例76	5	5	4	5	4	5	5	
実施例77	5	5	3	4	4	5	5	
実施例78	4	5	4	4	5	5	5	
実施例79	5	5	4	5	5	5	5	
実施例80	5	5	4	5	4	5	5	
実施例81	5	5	3	4	4	5	5	
実施例82	5	4	3	5	5	4	3	
実施例83	5	5	4	5	5	4	4	
実施例84	5	5	4	5	5	5	4	
実施例85	5	5	4	5	5	5	5	
実施例86	5	5	4	5	5	5	5	
実施例87	5	5	4	4	5	5	5	
実施例88	5	5	3	4	5	5	5	
実施例89	5	5	3	3	5	5	5	
実施例90	4	5	4	4	5	5	5	
実施例91	5	5	5	5	5	5	5	
実施例92	5	5	4	4	3	5	5	
実施例93	5	5	4	4	4	5	5	
実施例94	5	5	5	4	3	5	5	
実施例95	5	5	5	4	4	5	5	
実施例96	5	5	5	4	3	5	5	
実施例97	5	5	5	4	3	5	5	
実施例98	5	5	4	4	5	5	5	
実施例99	5	5	4	4	5	5	5	
実施例100	5	5	5	4	5	5	5	

10

20

30

40

No.	平面部 意匠性	耐湿性	耐食性	加工性		耐傷 付き性	耐薬 品性	備考
				加工部 意匠性	加工 密着性			
実施例101	5	5	5	4	5	5	5	
実施例102	5	5	5	4	5	5	5	
実施例103	5	5	5	4	5	5	5	
実施例104	5	5	5	4	5	5	5	
実施例105	5	5	5	4	5	5	5	
実施例106	5	5	5	4	5	5	5	
実施例107	5	5	5	4	5	5	5	
実施例108	5	5	5	4	5	5	5	
実施例109	5	5	5	4	5	5	5	
実施例110	5	4	3	5	5	4	4	
実施例111	5	5	4	5	5	5	4	
実施例112	5	5	4	5	5	5	5	
実施例113	5	5	4	5	5	5	5	
実施例114	5	5	4	5	5	5	5	
実施例115	5	5	3	4	5	5	5	
実施例116	5	5	4	5	5	4	4	
実施例117	5	5	4	5	5	5	5	
実施例118	5	5	4	5	5	5	5	
実施例119	5	5	4	4	5	5	5	
実施例120	5	5	4	4	5	5	5	
実施例121	5	5	4	3	5	5	5	
実施例122	5	5	4	3	5	5	3	
実施例123	3	5	3	3	5	5	5	
実施例124	5	5	4	5	5	5	5	
実施例125	5	5	4	5	5	5	5	
実施例126	5	5	3	4	5	5	5	
実施例127	5	5	4	5	5	4	5	
実施例128	5	5	4	5	5	4	5	
実施例129	5	5	4	5	5	5	5	
実施例130	5	5	3	5	5	5	5	
実施例131	4	5	4	4	5	5	5	
実施例132	5	5	4	5	5	5	5	
実施例133	5	5	4	5	5	5	5	
実施例134	5	5	3	4	4	5	5	
比較例1	2	4	3	2	1	4	3	
比較例2	2	4	4	2	2	4	3	
比較例3	3	2	1	2	1	3	2	
比較例4	3	2	2	2	2	3	2	
比較例5	2	4	3	2	2	4	1	
比較例6	2	4	4	2	3	4	1	
比較例7	4	3	1	3	1	2	2	
比較例8	4	3	2	3	2	2	2	
比較例9	1	5	2	1	3	3	5	
比較例10	2	5	1	2	3	3	4	
比較例11	4	5	2	4	3	5	5	ワキ発生
比較例12	1	5	5	1	4	5	5	
比較例13	4	2	2	4	3	5	4	

【0094】

本発明の実施例はいずれの評価試験においても評点3点以上の優れた平面部意匠性、耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性を示した。なお、本発明の実施例に用いた黒色塗料を40℃で1ヶ月静置し貯蔵安定性を調査したところ、実施例42で用いた黒色塗料がゲル化していた。すなわち、スルホン酸Na基含有ポリエステル樹脂の分子量が27000の樹脂F15を使用したものは他の黒色塗料に比べ貯蔵安定性がやや不安定である。

【0095】

一方、本発明の範囲を外れた比較例である、スルホン酸基を含有しないポリエステル樹脂を使用した比較例1、2は平面部意匠性、加工性が劣っていた。スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂の代わりにアクリル樹脂を使用した比較例3、4は耐湿性、耐食性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性が劣っていた。スルホン酸基を含有するポリエステル樹脂の代わりにポリウレタン樹脂を使用した比較例5、6は平面部意匠性、加工性、耐薬品性が劣っていた。硬化剤を使用していない比較例7、8は耐食性、加工密着性、耐傷付き性、耐薬品性が劣っていた。黒色塗膜の厚みが $1.5\mu\text{m}$ の比較例9は平面部意匠性、耐食性、加工部意匠性が劣っていた。比較例9のカーボンブラック含有量を高めた比較例10においても、比較例9と同様に、平面部意匠性、耐食性、加工部意匠性が劣っていた。黒色塗膜の厚みが $11\mu\text{m}$ の比較例11は塗膜にワキ欠陥が発生し、外観及び耐食性が劣っていた。カーボンブラックを含有しない比較例12は着色されておらず、平面部及び加工部の意匠性が劣っていた。スルホン酸基を含有しないポリエステル樹脂と親水化処理をしたカーボンブラックを使用した比較例13は平面部及び加工部の意匠性は優れるが、耐湿性、耐食性が劣っていた。

10

【0096】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想定し得ることは明らかであり、それらについても当然に発明の技術的範囲に属するものと了解される。

20

【手続補正書】

【提出日】平成22年12月10日(2010.12.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

すなわち、本発明の主旨とするところは、

(1) 金属板の少なくとも片面に、硬化剤(B)で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)とカーボンブラック(C)とを含んでなる黒色塗膜(α)が $2\sim 10\mu\text{m}$ の厚みで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー黒色塗装金属板。

(2) 前記ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価が $2\sim 30\text{mg KOH/g}$ であることを特徴とする、(1)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(3) 前記ポリエステル樹脂(A1)に含有されたスルホン酸基が、アルカリ金属によって中和されたスルホン酸金属塩基であることを特徴とする、(1)または(2)に記載のクロメートフリー黒色金属板。

(4) 前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が $5\sim 50^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(5) 前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が $5\sim 25^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(6) 前記ポリエステル樹脂(A1)の数平均分子量が $8000\sim 25000$ であることを特徴とする、(1)～(5)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(7) 前記ポリエステル樹脂(A1)骨格中にウレタン結合を含有することを特徴とする、(1)～(6)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(8) 前記黒色塗膜(α)が、アクリル樹脂(A2)を更に含有することを特徴とする、(1)～(7)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(9) 前記黒色塗膜(α)が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂(A3)を更に含有することを特徴とする、(1)～(8)のいずれかに記載のクロメートフリー黒

色塗装金属板。

(10) 前記ポリウレタン樹脂(A3)がウレア基を含有することを特徴とする、(9)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(11) 前記硬化剤(B)が、メラミン樹脂(B1)を含有することを特徴とする、(1)～(10)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(12) 前記カーボンブラック(C)の前記黒色塗膜(α)中の含有量をX質量%、前記黒色塗膜(α)の厚みをY μ mとしたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することを特徴とする、(1)～(11)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(13) 前記黒色塗膜(α)中に前記カーボンブラック(C)が数平均粒子径20～300nmの粒子で分散されていることを特徴とする、(1)～(12)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(14) 前記黒色塗膜(α)が、シリカ(D)を更に含有することを特徴とする、(1)～(13)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(15) 前記黒色塗膜(α)中に前記シリカ(D)が数平均粒子径5～50nmの粒子で分散されていることを特徴とする、(14)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(16) 前記黒色塗膜(α)が、潤滑剤(E)を更に含有することを特徴とする、(1)～(15)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(17) 前記潤滑剤(E)がポリエチレン樹脂粒子であることを特徴とする、(16)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(18) 前記黒色塗膜(α)中に前記ポリエチレン樹脂粒子が数平均粒子径0.5～2 μ mの粒子で分散されていることを特徴とする、(17)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(19) 前記黒色塗膜(α)の下層に下地処理層(β)を有することを特徴とする、(1)～(18)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(20) 前記黒色塗膜(α)がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)と硬化剤(B)とカーボンブラック(C)とを含む水系黒色塗料を塗布、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、(1)～(19)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属板の少なくとも片面に、硬化剤(B)で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)とカーボンブラック(C)とを含んでなる黒色塗膜(α)が2～10 μ mの厚みで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項2】

前記ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価が2～30mg KOH/gであることを特徴とする、請求項1に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項3】

前記ポリエステル樹脂(A1)に含有されたスルホン酸基が、アルカリ金属によって中和されたスルホン酸金属塩基であることを特徴とする、請求項1または2に記載のクロメートフリー黒色金属板。

【請求項4】

前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が5～50℃であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 5】

前記ポリエステル樹脂（A 1）のガラス転移温度が 5～25℃であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 6】

前記ポリエステル樹脂（A 1）の数平均分子量が 8000～25000であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 7】

前記ポリエステル樹脂（A 1）骨格中にウレタン結合を含有することを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 8】

前記黒色塗膜（α）が、アクリル樹脂（A 2）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 9】

前記黒色塗膜（α）が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂（A 3）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 10】

前記ポリウレタン樹脂（A 3）がウレア基を含有することを特徴とする、請求項 9 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 11】

前記硬化剤（B）が、メラミン樹脂（B 1）を含有することを特徴とする、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 12】

前記カーボンブラック（C）の前記黒色塗膜（α）中の含有量を X 質量％、前記黒色塗膜（α）の厚みを Y μm としたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 13】

前記黒色塗膜（α）中に前記カーボンブラック（C）が数平均粒子径 20～300 nm の粒子で分散されていることを特徴とする、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 14】

前記黒色塗膜（α）が、シリカ（D）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 15】

前記黒色塗膜（α）中に前記シリカ（D）が数平均粒子径 5～50 nm の粒子で分散されていることを特徴とする、請求項 14 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 16】

前記黒色塗膜（α）が、潤滑剤（E）を更に含有することを特徴とする、請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 17】

前記潤滑剤（E）がポリエチレン樹脂粒子であることを特徴とする、請求項 16 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 18】

前記黒色塗膜（α）中に前記ポリエチレン樹脂粒子が数平均粒子径 0.5～2 μm の粒子で分散されていることを特徴とする、請求項 17 に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 19】

前記黒色塗膜（α）の下層に下地処理層（β）を有することを特徴とする、請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 20】

前記黒色塗膜（α）がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A1）と硬化剤（B）とカーボンブラック（C）とを含む水系黒色塗料を塗布、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、請求項1～19のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【手続補正書】

【提出日】平成23年5月23日(2011.5.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

すなわち、本発明の主旨とするところは、

（1） 金属板の少なくとも片面に、硬化剤（B）で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A1）とカーボンブラック（C）とを含んでなる黒色塗膜（α）が2～10μmの厚みで形成され、前記黒色塗膜（α）がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂（A1）と硬化剤（B）とカーボンブラック（C）とを含む水系黒色塗料を塗布、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー黒色塗装金属板

。

（2） 前記ポリエステル樹脂（A1）の水酸基価が2～30mg KOH/gであることを特徴とする、（1）に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（3） 前記ポリエステル樹脂（A1）に含有されたスルホン酸基が、アルカリ金属によって中和されたスルホン酸金属塩基であることを特徴とする、（1）または（2）に記載のクロメートフリー黒色金属板。

（4） 前記ポリエステル樹脂（A1）のガラス転移温度が5～50℃であることを特徴とする、（1）～（3）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（5） 前記ポリエステル樹脂（A1）のガラス転移温度が5～25℃であることを特徴とする、（1）～（3）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（6） 前記ポリエステル樹脂（A1）の数平均分子量が8000～25000であることを特徴とする、（1）～（5）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（7） 前記ポリエステル樹脂（A1）骨格中にウレタン結合を含有することを特徴とする、（1）～（6）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（8） 前記黒色塗膜（α）が、アクリル樹脂（A2）を更に含有することを特徴とする、（1）～（7）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（9） 前記黒色塗膜（α）が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂（A3）を更に含有することを特徴とする、（1）～（8）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（10） 前記ポリウレタン樹脂（A3）がウレア基を含有することを特徴とする、（9）に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（11） 前記硬化剤（B）が、メラミン樹脂（B1）を含有することを特徴とする、（1）～（10）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（12） 前記カーボンブラック（C）の前記黒色塗膜（α）中の含有量をX質量%、前記黒色塗膜（α）の厚みをYμmとしたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することを特徴とする、（1）～（11）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（13） 前記黒色塗膜（α）中に前記カーボンブラック（C）が数平均粒子径20～300nmの粒子で分散されていることを特徴とする、（1）～（12）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

（14） 前記黒色塗膜（α）が、シリカ（D）を更に含有することを特徴とする、（1）～（13）のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(15) 前記黒色塗膜(α)中に前記シリカ(D)が数平均粒子径5～50nmの粒子で分散されていることを特徴とする、(14)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(16) 前記黒色塗膜(α)が、潤滑剤(E)を更に含有することを特徴とする、(1)～(15)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(17) 前記潤滑剤(E)がポリエチレン樹脂粒子であることを特徴とする、(16)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(18) 前記黒色塗膜(α)中に前記ポリエチレン樹脂粒子が数平均粒子径0.5～2μmの粒子で分散されていることを特徴とする、(17)に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

(19) 前記黒色塗膜(α)の下層に下地処理層(β)を有することを特徴とする、(1)～(18)のいずれかに記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属板の少なくとも片面に、硬化剤(B)で硬化されたスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)とカーボンブラック(C)とを含む黒色塗膜(α)が2～10μmの厚みで形成され、前記黒色塗膜(α)がスルホン酸基を含有するポリエステル樹脂(A1)と硬化剤(B)とカーボンブラック(C)とを含む水系黒色塗料を塗布、加熱乾燥することで形成されていることを特徴とする、クロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項2】

前記ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価が2～30mg KOH/gであることを特徴とする、請求項1に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項3】

前記ポリエステル樹脂(A1)に含有されたスルホン酸基が、アルカリ金属によって中和されたスルホン酸金属塩基であることを特徴とする、請求項1または2に記載のクロメートフリー黒色金属板。

【請求項4】

前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が5～50℃であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項5】

前記ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度が5～25℃であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項6】

前記ポリエステル樹脂(A1)の数平均分子量が8000～25000であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項7】

前記ポリエステル樹脂(A1)骨格中にウレタン結合を含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項8】

前記黒色塗膜(α)が、アクリル樹脂(A2)を更に含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項9】

前記黒色塗膜(α)が、カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂(A3)を更に含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 10】

前記ポリウレタン樹脂（A3）がウレア基を含有することを特徴とする、請求項9に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 11】

前記硬化剤（B）が、メラミン樹脂（B1）を含有することを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 12】

前記カーボンブラック（C）の前記黒色塗膜（α）中の含有量をX質量%、前記黒色塗膜（α）の厚みをY μmとしたとき、 $X \times Y \geq 20$ 、且つ、 $X \leq 15$ を満足することを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 13】

前記黒色塗膜（α）中に前記カーボンブラック（C）が数平均粒子径20～300 nmの粒子で分散されていることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 14】

前記黒色塗膜（α）が、シリカ（D）を更に含有することを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 15】

前記黒色塗膜（α）中に前記シリカ（D）が数平均粒子径5～50 nmの粒子で分散されていることを特徴とする、請求項14に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 16】

前記黒色塗膜（α）が、潤滑剤（E）を更に含有することを特徴とする、請求項1～15のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 17】

前記潤滑剤（E）がポリエチレン樹脂粒子であることを特徴とする、請求項16に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 18】

前記黒色塗膜（α）中に前記ポリエチレン樹脂粒子が数平均粒子径0.5～2 μmの粒子で分散されていることを特徴とする、請求項17に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【請求項 19】

前記黒色塗膜（α）の下層に下地処理層（β）を有することを特徴とする、請求項1～18のいずれか1項に記載のクロメートフリー黒色塗装金属板。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/09(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/08
(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D167/00
(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09D175/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C09D1/00-201/10

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 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
Y	JP 2001-106970 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 April 2001 (17.04.2001), claims; paragraphs [0002], [0014] to [0029], [0040], [0049] (Family: none)	1-20
Y	JP 2007-204847 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), paragraphs [0001] to [0006] (Family: none)	1-20
Y	JP 2006-264083 A (JFE Steel Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0001] to [0003] (Family: none)	1-20

☒ 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 June, 2010 (24.06.10)Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2008/105247 A1 (JFE Steel Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), page 4, line 6 to page 11, line 5; table 1 & EP 2116369 A1 & US 2010/0098939 A & CN 101622125 A	2, 11, 12 1, 3-10, 13-20
Y A	JP 2006-346934 A (Nippon Steel Corp.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0050] to [0055] (Family: none)	8-10 1-7, 11-20
Y A	JP 5-39458 A (Kobe Steel, Ltd.), 19 February 1993 (19.02.1993), claims; paragraphs [0017] to [0020] (Family: none)	16-18 1-15, 20
Y A	JP 2009-34973 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraphs [0016] to [0017] (Family: none)	19 1-18, 20

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/059291	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B32B15/09(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09D175/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C09D1/00-201/10			
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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	
Y	JP 2001-106970 A（東洋紡績株式会社）2001.04.17, 特許請求の範囲、【0002】、【0014】－【0029】、【0040】、【0049】（ファミリーなし）	1 - 20	
Y	JP 2007-204847 A（日本パーカライジング株式会社）2007.08.16, 【0001】－【0006】（ファミリーなし）	1 - 20	
Y	JP 2006-264083 A（JFEスチール株式会社）2006.10.05, 【0001】－【0003】（ファミリーなし）	1 - 20	
☒ 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 24.06.2010		国際調査報告の発送日 06.07.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 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） 山本 晋也	4 S 3341 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 9 2 9 1
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
Y A	WO 2008/105247 A1 (J F E スチール株式会社) 2008.09.04, 第4頁 第6行—第11頁第5行、表1 & EP 2116369 A1 & US 2010/0098939 A & CN 101622125 A	2, 11, 12 1, 3 - 10, 13 - 20
Y A	JP 2006-346934 A (新日本製鐵株式会社) 2006.12.28, 【0050】 — 【0055】 (ファミリーなし)	8 - 10 1 - 7, 11 - 20
Y A	JP 5-39458 A (株式会社神戸製鋼所) 1993.02.19, 特許請求の範囲、 【0017】— 【0020】 (ファミリーなし)	16 - 18 1 - 15, 20
Y A	JP 2009-34973 A (住友軽金属工業株式会社) 2009.02.19, 【001 6】— 【0017】 (ファミリーなし)	19 1 - 18, 20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 133/04	(2006.01)	C 0 9 D 133/04	
C 0 9 D 161/28	(2006.01)	C 0 9 D 161/28	
C 0 9 D 123/06	(2006.01)	C 0 9 D 123/06	
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

(72)発明者 森下 敦司

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 林 公隆

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 布田 雅裕

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

Fターム(参考) 4D075 BB24Z BB26Z CA01 CA04 CA32 CA33 CA40 CA44 DA06 DB02
DC01 DC11 DC18 EA05 EA19 EB22 EB32 EB35 EB38 EC03
EC24 EC37
4F100 AA18B AA18C AA20B AA20C AA37B AA37C AB01A AB03 AK04B AK04C
AK24B AK24C AK33 AK36B AK36C AK41B AK41C AK51B AK51C AS00D
BA02 BA03 BA04 BA10B BA10D CA02B CA02C DE01B DE01C EH46B
EH46C EJ42 EJ86 GB07 GB32 GB48 JA05B JA05C JA07B JA07C
JB01 JB02 JK09 JK12 JL09 YY00B YY00C
4J038 DA162 DD041 DD101 DG041 DG261 HA026 HA446 MA08 MA09 MA10
NA12 PC02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。