

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122326 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056001
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 15 日(15.03.2011)
- (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 2010-083983 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町 2 丁目 10 番 26 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中元 忠繁 (NAKAMOTO, Tadashige). 山本 佳代(YAMAMOTO, Kayo).
- (74) 代理人: 田中 光雄, 外(TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

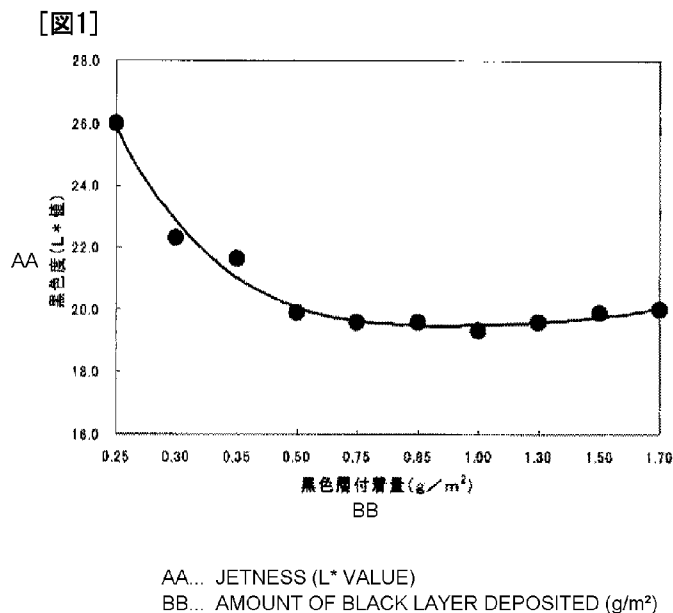
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: BLACK METAL SHEET

(54) 発明の名称: 黒色金属板



(57) Abstract: Disclosed is a black metal sheet exhibiting high jetness which conceals the colour and gloss of a metal sheet, even if the film thickness of the black coating film (black layer) used to coat the surface of the metal sheet is thin, specifically, even if the amount of the black coating film (black layer) deposited is 0.28-1.5g/m² (film thickness: approx. 0.26-1.42 μm). The black metal sheet has a metal sheet, and a black layer formed on at least one surface of the metal sheet. The black layer is configured from a 100 parts per mass black composition comprising 20-73 parts per mass of a binder resin, and 22-60 parts per mass of a surface-treated carbon black, the surface of which is coated with a water-soluble resin. The black layer is characterised in having a dry mass of 0.28-1.5g/m² and the jetness (L* value) of the surface being at most 24.

(57) 要約: 金属板表面を被覆する黒色塗膜 (黒色層) の膜厚が薄くても、具体的には、黒色塗膜 (黒色層) の付着量が 0.28 ~ 1.5 g/m² (膜厚: 約 0.26 ~ 1.42 μm) であっても、金属板の色調や光沢を隠蔽する高い黒色度を発揮する黒色金属板を提供する。本発明の黒色金属板は、金属板

と、該金属板の少なくとも片面に形成された黒色層と、を有し、前記黒色層は、水溶性樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンブラック 22 ~ 60 質量部と、バインダー樹脂 20 ~ 73 質量部と、を含む 100 質量部の黒色組成物から構成され、前記黒色層の乾燥質量は、0.28 ~ 1.5 g/m² であり、前記黒色層表面の黒色度 (L* 値) が 24 以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 黒色金属板

技術分野

[0001] 本発明は、黒色度の優れた黒色金属板に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、液晶テレビやプラズマテレビなどの薄型テレビのバックカバーとして、コストダウンや内面側への導電性（電磁波対策）付与の観点から、黒色のプラスチックに代えて、黒色塗膜で塗装された鋼板（PCM：プレコートメタル）を使用するケースが増えている。しかしながら、従来のPCMは、原板（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など）の外観や光沢を隠蔽して黒色を発現させるために、カーボンブラックを黒色顔料とした塗料を、付着量が約 12 g/m^2 （膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度）となるように塗布しなければならず、塗装や焼付けのための時間が多くかかるという問題を有していた。そこで、塗装作業の合理化や省資源化の観点から、黒色塗膜（黒色層）の薄膜化が望まれていた。

[0003] これまで、黒色塗膜（黒色層）の膜厚が薄い種々のPCMが開示されており、例えば、本出願人は、特許文献1において、黒色度（L値）が56以下の原板に膜厚 $0.4\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の黒色塗膜を形成したことを特徴とする黒色金属板を開示している。

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の黒色金属板では、黒色度（L値）が最小でも30.1であり、十分な黒色度を発揮できない場合があった。

[0005] 特許文献1：特開2001-9966号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記の様な事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、金属板表面を被覆する黒色塗膜（黒色層）の膜厚が薄くても、具体的には、黒色塗膜（黒色層）の付着量が $0.28\sim 1.5\text{ g/m}^2$ （膜厚：約 0.26

～1.42 μm)であっても、金属板の色調や光沢を隠蔽する高い黒色度を発揮し、また金属板と黒色塗膜（黒色層）との密着性に優れる黒色金属板を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決し得た本発明の黒色金属板は、金属板と、該金属板の少なくとも片面に形成された黒色層と、を有し、前記黒色層は、水溶性樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンブラック22～60質量部と、バインダー樹脂20～73質量部と、を含む100質量部の黒色組成物から構成され、前記黒色層の乾燥質量は、0.28～1.5 g/m^2 であり、前記黒色層表面の黒色度（ L^* 値）が24以下であることを特徴とする。
- [0008] 本明細書において、「水溶性樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンブラック」とは、水溶性樹脂でカーボンブラックの表面全体が被覆された態様のみならず、その一部が被覆された態様をも含むものである。また、 L^* 値とは、JIS Z 8722に規定する方法で測定される明度指標 L 値から、後述する式1によって変換された値である。
- [0009] 本発明では、前記バインダー樹脂が、ポリエチレン樹脂および／またはポリウレタン樹脂であることが好ましい実施態様である。具体的には、前記ポリエチレン樹脂は、オレフィン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体、 α 、 β -不飽和カルボン酸重合体、およびオキサゾリン基含有重合体から構成され、前記オキサゾリン基含有重合体を、オレフィン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体と α 、 β -不飽和カルボン酸重合体との合計100質量部に対し、2～8質量部含有することが好ましい。また、前記ポリウレタン樹脂は、カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂であり、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートより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成分と、1,4-シクロヘキサジメタノール、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を含有するポリオール成分とから構成される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

であることが好ましい。

[0010] また、前記黒色組成物が、カーボンブラックと前記水溶性樹脂とを含む水溶液に、前記バインダー樹脂を添加して調製されることや、前記黒色組成物 100 質量部中、さらにコロイダルシリカを 5～20 質量部含むことも好ましい実施態様である。

[0011] また、前記金属板は、少なくとも片面に予め下地処理により下地層が形成されたものであり、前記下地層は、重リン酸アルミニウム、コロイダルシリカおよびポリアクリル酸を含む下地処理組成物により乾燥質量 12～117 mg/m²となるように形成されたものであることも好ましい実施態様である。前記下地処理組成物中、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの含有割合は、重リン酸アルミニウム：コロイダルシリカ（質量比）＝35：65～65：35であることが好ましく、ポリアクリル酸は、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して 0.2～1.0 質量部含まれることが好ましい。さらに、前記下地処理組成物中、さらにシランカップリング剤を、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して 3～15 質量部含有することも好ましい。

[0012] また、前記黒色層上に、クリヤー層を乾燥質量 1～4 g/m²で有し、前記クリヤー層表面の黒色度（L*値）が 24 以下であることも好ましい実施態様である。前記クリヤー層を形成するクリヤー樹脂組成物は、i) 重量平均分子量 10,000～25,000、T_g 35～75℃、水酸基価 5 mg KOH/g 以上の高分子ポリエステル系樹脂を含むこと、ii) 重量平均分子量 10,000～25,000、T_g 35～75℃の高分子ポリエステル系樹脂と、重量平均分子量 1,500～2,500、T_g 10～45℃の低分子ポリエステル系樹脂とを、高分子ポリエステル系樹脂：低分子ポリエステル系樹脂（質量比）＝8：2～6：4で混合してなる平均水酸基価が 25 mg KOH/g 以上の混合樹脂を含むこと、iii) 重量平均分子量 30,000～40,000、T_g -3～23℃、水酸基価 10 mg KOH/g 以下のポリエステルウレタン樹脂を含むこと、あるいはiv) 重量平均分子量 3

0, 000~40, 000、 T_g -3~23℃のポリエステルウレタン樹脂と、重量平均分子量1, 500~2, 500、 T_g 10~45℃の低分子ポリエステル系樹脂とを、ポリエステルウレタン樹脂：低分子ポリエステル系樹脂（質量比）=2：8~4：6で混合してなる平均水酸基価が25mg KOH/g以上の混合樹脂を含むこと、が好ましい。また、前記クリヤー樹脂組成物100質量部中、さらにポリエチレンワックスを2~10質量部含むこと、及び前記クリヤー樹脂組成物100質量部中、さらに防錆剤を5~20質量部含むことも好ましい実施態様である。

発明の効果

[0013] 本発明では、水溶性樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンブラックを黒色顔料として用いたことから、表面が水溶性樹脂で被覆されていないカーボンブラックを黒色顔料として用いた場合に比して、黒色顔料がバインダー樹脂と混合された際に優れた分散性を発揮して、二次凝集し難い。このため、かかる表面処理カーボンブラックとバインダー樹脂とを含んで構成される黒色組成物を用いて形成される黒色層は、高い黒色度を発揮することができ、その結果、金属板への黒色組成物の塗布量を低く抑えても（黒色層の膜厚を薄くしても）、優れた黒色性を有する黒色金属板を得ることができる。ひいては、塗装作業の合理化や省資源化を図ることができる。

よって、本発明によれば、金属板表面を被覆する黒色塗膜（黒色層）の膜厚が薄くても、金属板の色調や光沢を隠蔽する高い黒色度を発揮し、また金属板と黒色塗膜（黒色層）との密着性に優れる黒色金属板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]表面処理カーボンブラックを用いて形成した黒色層の付着量と黒色金属板の黒色度（L*値）の関係を表す図である。

[図2]未処理カーボンブラックを用いて形成した黒色層の付着量と黒色金属板の黒色度（L*値）の関係を表す図である。

[図3]表面処理カーボンブラック濃度と黒色金属板のb値（黄色化）の関係を

表す図である。

[図4] 表面処理カーボンプラック濃度と黑色金属板の黒色度（L * 値）の関係を表す図である。

[図5] クリヤー層を設けた黑色金属板の、表面処理カーボンプラック濃度とb値（黄色化）の関係を表す図である。

[図6] クリヤー層を設けた黑色金属板の、表面処理カーボンプラック濃度と黒色度（L * 値）の関係を表す図である。

[図7] クリヤー層付着量と、黑色金属板の光沢度及び黒色度の関係を表す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の黑色金属板は、金属板と、該金属板の少なくとも片面に形成された黒色層と、を有し、前記黒色層は、水溶性樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンプラック22～60質量部と、バインダー樹脂20～73質量部と、を含む100質量部の黒色組成物から構成され、前記黒色層の乾燥質量は、0.28～1.5 g/m²であり、前記黒色層表面の黒色度（L * 値）が24以下であることを特徴とする。以下、本発明の黑色金属板について詳細に説明する。

[0016] （金属板）

本発明で用いる金属板としては、プレコートメタルの原板として用いられるものであれば特に限定されるものではない。例えば、非めっき冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板（GI）、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）、電気亜鉛めっき鋼板（EG）等の鋼板の他、アルミ板およびチタン板等を挙げることができる。これらの中でも、溶融亜鉛めっき鋼板（GI）、電気亜鉛めっき鋼板（EG）、アルミ板およびチタン板が好ましい。

[0017] 前記金属板は、少なくとも片面に予め下地処理により下地層が形成されたものであることが好ましい。例えば金属板の表面に下地処理で形成された化成皮膜層を有していると、金属板と黒色層との密着性が向上する。このような化成皮膜層（下地層）としては、クロメート皮膜層、有機皮膜層、無機皮膜

層、りん酸塩皮膜層等が挙げられる。このうちクロメート皮膜層としては、反応型クロメート皮膜または塗布型クロメート皮膜が挙げられるが、特に塗布型クロメート皮膜の場合、耐食性をさらに向上させるために、リン酸、コロイダルシリカ、有機樹脂を添加してもよい。また、有機皮膜層としては、例えばポリエチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、およびこれらの混合物、共重合体、変性樹脂等を適宜選択して使用すればよい。さらに耐食性向上を目的として、該有機皮膜中にシリカゲル、コロイダルシリカ等を添加したり、塗膜付与後の加工性向上を目的として、各種ワックス成分を微量添加したり、あるいは塗膜密着性向上を目的として、シランカップリング剤を添加してもよい。無機皮膜層としては、珪酸塩皮膜層等が挙げられる。さらに該珪酸塩皮膜層にリン酸やフッ化物を添加してもよい。

[0018] クロメート皮膜層の付着量は特に規定されるものではないが、耐食性の観点から 5 mg/m^2 以上とすることが好ましい。しかしながら 300 mg/m^2 を超えると耐食性の改善効果が飽和すると共に、製造コストが上昇する。有機皮膜層および無機皮膜層の付着量についても、上記クロメート皮膜層と同様の理由により、 0.5 g/m^2 以上 20 g/m^2 以下であることが好ましい。

[0019] 特に、前記下地層は、重リン酸アルミニウム、コロイダルシリカおよびポリアクリル酸を含む下地処理組成物により乾燥質量 $12 \sim 117 \text{ mg/m}^2$ （より好ましくは 20 mg/m^2 以上、 80 mg/m^2 以下、さらに好ましくは 40 mg/m^2 以上、 80 mg/m^2 以下）となるように形成されたものであることが好ましい。かかる特定の下地処理組成物を亜鉛めっきした金属板に塗布すると、重リン酸アルミニウム由来の水素イオンにより金属板表面がエッチングされるとともに、重リン酸アルミニウム由来のアルミニウムイオンとコロイダルシリカとの相互作用により後述する黒色層や裏面用水系クリヤー層などの上塗りとの密着性に優れた難溶性皮膜を形成することができ、その結果、曲げ加工やプレス加工後（伸び・縮み変形）の皮膜密着性が向上し、

耐食性や耐テープ剥離性の大幅な向上を図ることができる。特定の下地処理組成物で形成される下地層の付着量は、乾燥質量で 12 mg/m^2 未満であると、金属板の表面を難溶性皮膜で均一に覆うことが難しくなるので、耐食性や上塗りとの密着性の向上効果を十分に発現させにくくなり、逆に 117 mg/m^2 を超えると、耐食性の向上効果は認められるが、金属板表面と反応（エッチング）しない残存重リン酸アルミニウムの量が増えるとともに、密着性に寄与しないコロイダルシリカの量も増加する結果、上塗りとの密着性の向上効果が低くなったり、金属板に対する下地層の密着性が低下したりすることがある。なお、このような付着量によれば、下地層の膜厚は、通常 $0.007 \sim 0.07 \mu\text{m}$ 程度となる。

[0020] 前記特定の下地処理組成物中、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの含有割合は、重リン酸アルミニウム：コロイダルシリカ（質量比）＝ $35 : 65 \sim 65 : 35$ （より好ましくは $40/50 \sim 60/50$ ）であることが好ましい。コロイダルシリカが前記割合よりも多くなると、造膜性が低下して下地層が形成されにくくなり、耐食性や上塗りとの密着性の向上効果が得られにくくなり、さらには金属板に対する密着性も低くなり、加工後に塗膜剥離を生じる虞がある。一方、コロイダルシリカが前記割合よりも少ないと、重リン酸アルミニウムの割合が増加するため、金属板と反応（エッチング）しない残存重リン酸アルミニウムが水に溶解する割合が増え、塗膜下で腐食を生じ耐食性が低下することがある。

[0021] 前記特定の下地処理組成物中、ポリアクリル酸は、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して $0.2 \sim 1.0$ 質量部（より好ましくは 0.4 質量部以上、 0.8 質量部以下）含まれることが好ましい。ポリアクリル酸は、亜鉛めっきなどを施した金属板表面（亜鉛めっき）と重リン酸アルミニウムとの反応（エッチング）を適度に制御する働きをなすと考えられ、 0.2 質量部未満であると、エッチングが過剰に起こるため、結果として耐食性が低下する虞があり、 1.0 質量部を超えると、逆にエッチングが不十分となり、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカによって

生じる難溶性皮膜が十分に形成されず密着性および耐食性の向上効果が得られにくくなる。

[0022] 前記特定の下地処理組成物には、さらにシランカップリング剤を、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの合計 100 質量部に対して 3～15 質量部（より好ましくは 5 質量部以上、12.5 質量部以下）含有することも好ましい。シランカップリング剤が 3 質量部未満であると、上塗りおよび金属板に対する密着性や耐食性の向上効果が不十分となる傾向があり、より過酷な加工条件において皮膜剥離を招く場合があり、逆に 15 質量部を超えても、やはり耐食性や密着性が低下する虞がある。

[0023] （表面処理カーボンブラック）

本発明では、黒色組成物を構成する黒色顔料として、従来から用いられてきたカーボンブラック（表面が水溶性樹脂で被覆されていないカーボンブラック、以下、単に「未処理カーボンブラック」と称する場合がある。）に代えて、水溶性樹脂で表面が被覆されたカーボンブラック（表面処理カーボンブラック）を用いた点に特徴を有する。未処理カーボンブラックを用いた場合には、得られる黒色金属板の黒色度を十分に発揮させる（ L^* 値 24 以下を実現する）ために黒色層の膜厚を厚くする（付着量を多くする）必要があるのに対し（図 2）、表面処理カーボンブラックを用いると、黒色層の膜厚を薄くしても（付着量を少なくしても）優れた黒色度を有する黒色金属板を得ることができる（図 1）。

[0024] 未処理カーボンブラックに代えて表面処理カーボンブラックを用いることにより、上記効果が発揮されるメカニズムの詳細については不明であるが、以下のように考えられる。すなわち、未処理カーボンブラックは、これをバインダー樹脂と混合して黒色組成物を調製すると、pH の変化やバインダー樹脂との相溶性などによって二次凝集が起こり易く、黒色組成物の着色力が低くなる。このため、十分な黒色度を有する黒色金属板を得るために、黒色層の膜厚を厚くする（付着量を多くする）必要がある。これに対し、表面処理カーボンブラックは、バインダー樹脂と混合しても二次凝集が起り難く、

黒色組成物が高い着色力を維持できる。このため、黒色層の膜厚を薄く（付着量を少なく）しても、黒色度に優れた黒色金属板を得ることができる。

[0025] 上記表面処理カーボンブラックを構成するカーボンブラックとしては、特に限定されず、例えば油煙、松煙、市販の着色用カーボンブラック、ゴム用カーボンブラック等が挙げられる。これらのカーボンブラックは、直火焚き法、芯焚き法、チャンネル法、ファーネス法、アセチレン法等によって製造することができる。具体的には、MA-7、MA-100、#970、#2200、#2600（以上、三菱化成株式会社製）、スペシャルブラックー5、スペシャルブラックー100、カラーブラックS-170、プリンテックス140V（以上、デグサジャパン株式会社製）、ネオスペクトラマーク1、ネオスペクトラマーク5（以上、コロニヤンカーボン日本株式会社製）等の酸性カーボンブラック；#5、#40、#960、#2300（以上、三菱化成株式会社製）、プリンテックス90、プリンテックスG、プリンテックス45、プリンテックスL（以上、デグサジャパン株式会社製）、RAVEN420、RAVEN H20 POWDER（以上、コロニヤンカーボン日本株式会社製）等の塩基性カーボンブラック等が挙げられる。これらのカーボンブラックは単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] 上記カーボンブラックの表面を被覆する水溶性樹脂としては、バインダー樹脂中でカーボンブラックを二次凝集し難くできれば特に限定されず、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性アクリル、アクリルアミド、ビニルピリジン、ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は、単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。水溶性樹脂の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、380質量部以下が好ましい。水溶性樹脂の含有量が5質量部未満の場合には、バインダー樹脂中における表面処理カーボンブラックの二次凝集を十分に抑制することができない場合がある。また、水溶性樹脂の含有量が380質量部を超える場合には、表面処理カーボンブラッ

クを用いて構成される黒色組成物の粘度が増加して取り扱い性が悪くなる場合がある。

[0027] 本発明で用いる表面処理カーボンブラックには、さらに界面活性剤が付着していてもよい。これにより、バインダー樹脂中での表面処理カーボンブラックの二次凝集をさらに抑制できる。かかる界面活性剤としては、公知のアニオン系、ノニオン系、カチオン系の界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の含有量は、カーボンブラック 100 質量部に対して、0.5～130 質量部であればよい。

[0028] 表面処理カーボンブラックは、黒色組成物 100 質量部中、22 質量部以上（好ましくは 25 質量部以上、より好ましくは 30 質量部以上）、60 質量部以下（好ましくは 50 質量部以下）含まれる。本発明で用いる表面処理カーボンブラックは、バインダー樹脂と混合しても二次凝集し難いことから、その含有量を 22 質量部以上としても高い分散安定性を有することができ、一層高い着色力を有する黒色組成物を得ることができる。その結果、黒色組成物の付着量を少なく（黒色層の膜厚を薄く）しても、黒色度に優れた黒色金属板を得ることができる。

[0029] 表面処理カーボンブラックの含有量が 22 質量部未満の場合には、得られる黒色金属板の b 値が高くなって（1 を超え）（図 3）、黒茶色を呈し、黒色度（ L^* 値）を 24 以下にできない場合がある（図 4）。また、その含有量が 60 質量部を超える場合には、 b 値が低くなって（1 以下となり）（図 3）、黒色度（ L^* 値）が 24 以下の黒色層を形成できるが（図 4）、黒色組成物中のバインダー樹脂の含有量が減少するため、表面処理カーボンブラックを黒色層中に保持することが困難になる場合がある。また、黒色組成物がゲル化し易くなり、黒色組成物の液状安定性が低下する場合がある。

[0030] （バインダー樹脂）

本発明で用いるバインダー樹脂は、表面処理カーボンブラックを黒色層中に固定するものであり、黒色組成物 100 質量部中、20 質量部以上（より好ましくは 35 質量部以上）含まれ、73 質量部以下（より好ましくは 70

質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下)含まれる。バインダー樹脂の含有量が20質量部未満では、黒色層の造膜性が悪くなり、表面処理カーボンブラックの固定が不十分になる場合がある。また、黒色金属板の耐疵付き性が劣り、疵が目立ちやすくなって、外観上問題が生じる場合がある。バインダー樹脂の含有量が73質量部を超えると、表面処理カーボンブラックの含有量が減少するため、目的とする黒色度(L*値24以下)を有する黒色金属板が得られない場合がある。

[0031] 本発明で用いるバインダー樹脂としては、表面処理カーボンブラックを黒色層中に固定できれば、その種類は特に限定されるものではないが、ポリエチレン樹脂および／またはポリウレタン樹脂を主成分とすることが好ましい。本発明者らの研究によれば、かかるバインダー樹脂を用いて得られる黒色組成物は、表面処理カーボンブラックの二次凝集を効果的に抑制することができ、液状安定性に優れることが分かった。

[0032] 具体的には、表面処理カーボンブラック45質量部と、バインダー樹脂としてポリエチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、またはアクリル樹脂を45質量部と、コロイダルシリカ10質量部とを混合して黒色組成物をそれぞれ作製し(詳細は実施例に記載)、これを電気亜鉛めっき鋼板に乾燥付着量0.5g/m²で塗布乾燥させたところ、いずれも黒色度L*値24以下の黒色金属板を得ることができた。一方で、バインダー樹脂としてアクリル樹脂やエポキシ樹脂を用いた黒色組成物では、時間の経過とともに増粘傾向が認められた。これに対して、ポリウレタン樹脂やポリエチレン樹脂を用いて得られた黒色組成物では、増粘傾向が認められず良好な液安定性を示した。

[0033] また各黒色組成物の粒度分布(二次粒子径)を測定すると、バインダー樹脂としてアクリル樹脂やエポキシ樹脂を用いた場合には体積平均粒子径がそれぞれ13.05μm、14.35μmと二次粒子径が著しく増大していた。これに対して、ポリエチレン樹脂やポリウレタン樹脂を用いた場合には、体積平均粒子径がそれぞれ2.82μm、4.46μmであり、二次粒子径

の著しい増大は認められなかった。したがって、黒色組成物の経時安定性は、バインダー樹脂の種類によって大きく影響されるものと考えられる。

[0034] <ポリエチレン樹脂>

バインダー樹脂として用いるポリエチレン樹脂としては、オレフィン- α , β -不飽和カルボン酸共重合体（以下、「オレフィン-酸共重合体」と称することがある。）、 α , β -不飽和カルボン酸重合体（以下、「カルボン酸重合体」と称することがある。）、及びオキサゾリン基含有重合体から構成されることが好ましい。オレフィン-酸共重合体とカルボン酸重合体は、黒色組成物中の表面処理カーボンブラックの分散安定性を損なわず、かつ、当該カーボンブラックとの相溶性に優れる。また、オキサゾリン基含有重合体は、オレフィン-酸共重合体及びカルボン酸重合体と架橋して、緻密で非常に硬い黒色層を形成するため、黒色層表面の水濡れなどによって黒色層中の表面処理カーボンブラックが溶出（色抜け）することを抑制でき、また、黒色金属板表面の疵付き性も向上できる。

[0035] なお、本発明における「オレフィン-酸共重合体」とは、オレフィンと α , β -不飽和カルボン酸との共重合体であって、オレフィン由来の構成単位が、共重合体中に50質量%以上（すなわち、 α , β -不飽和カルボン酸由来の構成単位が50質量%以下）であるものを意味する。また「カルボン酸重合体」とは、 α , β -不飽和カルボン酸を単量体として用い重合して得られる重合体（共重合体も含む）であって、 α , β -不飽和カルボン酸由来の構成単位が重合体中に90質量%以上であるものを意味する。

[0036] <<オレフィン-酸共重合体>>

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

[0037] オレフィン-酸共重合体の製造に使用できるオレフィンとしては、特に限定は無いが、エチレン、プロピレン等が好ましく、エチレンがより好ましい

。オレフィンー酸共重合体として、オレフィン構成単位が、1種のオレフィンのみに由来するもの、または2種以上のオレフィンに由来するもののいずれも使用することができる。

[0038] オレフィンー酸共重合体の製造に使用できる α , β -不飽和カルボン酸も、特に限定はなく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸が好ましい。オレフィンー酸共重合体として、 α , β -不飽和カルボン酸の構成単位が、1種の α , β -不飽和カルボン酸のみに由来するもの、または2種以上の α , β -不飽和カルボン酸に由来するもののいずれも使用することができる。

[0039] 本発明で用いるオレフィンー酸共重合体は、表面処理カーボンブラックの二次凝集抑制等に悪影響を及ぼさない範囲で、その他の単量体に由来する構成単位を有していても良い。オレフィンー酸共重合体中において、その他の単量体に由来する構成単位量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であり、最も好ましいオレフィンー酸共重合体は、オレフィンーおよび α , β -不飽和カルボン酸のみから構成されるものである。好ましいオレフィンー酸共重合体として、エチレンーアクリル酸共重合体が挙げられる。

[0040] オレフィンー酸共重合体中の α , β -不飽和カルボン酸は、黒色層と金属板との密着性を向上させるために用いられるものであり、共重合体中の α , β -不飽和カルボン酸量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。しかし α , β -不飽和カルボン酸が過剰になると、耐食性が低下するおそれがあるため、共重合体中の α , β -不飽和カルボン酸量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

[0041] 本発明で用いるオレフィンー酸共重合体の重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で、好ましくは1,000~10万、より好ましくは3,000~7万、さらに好ましくは5,000~3万である。この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。

[0042] <<カルボン酸重合体>>

本発明で用いるカルボン酸重合体としては、1種または2種以上の α 、 β －不飽和カルボン酸の単独重合体若しくは共重合体、またはさらに他の単量体を共重合させた共重合体が挙げられる。このようなカルボン酸重合体は、既知の方法で製造でき、また市販されている。本発明において、1種または2種以上のカルボン酸重合体を使用できる。

[0043] カルボン酸重合体の製造に使用できる α 、 β －不飽和カルボン酸には、上記オレフィン－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 α 、 β －不飽和カルボン酸がいずれも使用可能である。これらの中でもアクリル酸およびマレイン酸が好ましく、マレイン酸がより好ましい。

[0044] カルボン酸重合体は、 α 、 β －不飽和カルボン酸以外の単量体に由来する構成単位を含有していても良いが、その他の単量体に由来する構成単位量は、重合体中に10質量%以下、好ましくは5質量%以下であり、 α 、 β －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より好ましい。

[0045] 好ましいカルボン酸重合体として、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリマレイン酸等を挙げることができ、これらの中でも黒色層密着性等の観点から、ポリマレイン酸がより好ましい。ポリマレイン酸はカルボキシル基量が多いため、黒色層と金属板との密着性が向上する。

[0046] 本発明で用いるカルボン酸重合体のMwは、ポリスチレン換算で、好ましくは500～3万、より好ましくは800～1万、さらに好ましくは900～3,000、最も好ましくは1,000～2,000である。この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。

[0047] ポリエチレン樹脂中のオレフィン－酸共重合体とカルボン酸重合体との含有比率（質量比）は、1,000：1～10：1、好ましくは200：1～20：1、より好ましくは100：1～25：1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－酸共重合体とカルボン酸重合体とを組み合わせた効果が十分に発揮されず、逆にカルボン酸重合体の含有比率が

過剰であると、黒色組成物中でオレフィン酸共重合体とカルボン酸重合体とが相分離し、均一な黒色層が形成されなくなるおそれがある。

[0048] <<オキサゾリン基含有重合体>>

本発明で用いるポリエチレン樹脂は、オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基が、上記オレフィン酸共重合体やカルボン酸重合体の有するカルボキシル基と架橋反応するので、樹脂同士が架橋して、緻密な網目構造を形成する。これにより黒色層の強靱さが向上する。

[0049] 本発明で用いるオキサゾリン基含有重合体としては、主鎖がスチレン／アクリルである日本触媒社製の「エポクロス（登録商標）」が好適である。非常に硬い黒色層を形成すると共に、黒色層の脆さが改善されるからである。特に、エマルジョンタイプの「エポクロス（登録商標）K」シリーズが好ましく、グレードとしては、K-2010E（ T_g ： -50°C ）、K-2020E（ T_g ： 0°C ）およびK-2030E（ T_g ： 50°C ）がある。硬い皮膜を得るには、エポクロスK-2030Eが最も好ましい。

[0050] オキサゾリン基含有重合体は、オレフィン酸共重合体とカルボン酸重合体との合計100質量部（固形分）に対して、2質量部以上（より好ましくは4質量部以上）含まれるのが好ましく、8質量部以下（より好ましくは6質量部以下）含まれるのが好ましい。オキサゾリン基含有重合体の含有量が2質量部未満では、架橋反応が不十分になり、黒色層の緻密性が得られず、耐食性が悪くなったり、表面処理カーボンブラックを黒色層中に固定できない場合がある。また、黒色層の硬度を十分に得ることができず、耐疵付き性に劣る場合がある。一方、オキサゾリン基含有重合体が8質量部を超えると、過度の架橋反応によって黒色層の持つ官能基（カルボキシル基）が少なくなるため、かえって黒色層中に表面処理カーボンブラックを固定できなくなったり、黒色層と金属板との密着性が低下する場合がある。

[0051] <ポリウレタン樹脂>

上記ポリエチレン樹脂の他に、バインダー樹脂として好適に用い得るポリウレタン樹脂としては、カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂であり、トリ

レンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートより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成分と、1, 4-シクロヘキサジメタノール、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を含有するポリオール成分とから構成される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挙げられる。かかる構成によれば、黒色層の形成に架橋剤を添加しなくとも耐食性および耐疵付き性等に優れた黒色金属板を得ることができる。なお、かかるポリウレタン樹脂は、既知の方法（例えば、特開2005-200757号公報）で製造できる。

[0052] ≪ポリイソシアネート成分≫

ポリウレタン樹脂に用いられるポリイソシアネート成分は、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）より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必須的に含有する。かかるポリイソシアネート成分を使用することにより、耐食性に優れた黒色金属板を得ることができる。前記必須のポリイソシアネート成分の他にも、耐食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が、必須ポリイソシアネート成分の含有率は、全ポリイソシアネート成分の70質量%以上としておくことが望ましい。必須ポリイソシアネート成分の含有率が70質量%未満であると、耐食性が低下する傾向がある。前記必須の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は、例えば、テトラメチ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、イソホロレ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などが挙げられる。上記ポリイソシアネート成分は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] ≪ポリオール成分≫

ポリウレタン樹脂に用いられるポリオール成分は、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、及び、カルボキシル基を有するポリオールの3種類の全てのポリオールを必須的に含有することが好ましく、3種類全てをジオールとすることがさらに好ましい。これにより、耐食性や摺動性に優れる黒色金属板を得ることができる。特に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、ポリウレタン樹脂の防錆効果を高めることができる。

[0054] 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るものではなく、例えば、ポリオキシエチレングリコール（単に、「ポリエチレングリコール」と言われる場合がある）、ポリオキシプロピレングリコール（単に、「ポリプロピレングリコール」と言われる場合がある）、ポリオキシテトラメチレングリコール（単に、「ポリテトラメチレングリコール」或いは「ポリテトラメチレンエーテルグリコール」と言われる場合がある）などが挙げられ、市販されているものを使用することができる。上記ポリエーテルポリオールの中でも、ポリオキシプロピレングリコール又はポリテトラメチレンエーテルグリコールが好ましい。

[0055] ポリエーテルポリオールは、例えば、平均分子量が約400～4000程度までの市販のものを使用することが好ましい。平均分子量が約400未満だと黒色層が硬く、4000を超えると柔らかくなりすぎる。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。

[0056] 本発明において、前記1, 4-シクロヘキサンジメタノールとポリエーテルポリオールの質量比を、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とすることも好ましい態様である。防錆効果を有する1, 4-シクロヘキサンジメタノールを一定比率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一層高めることができる。

[0057] 本発明で用いる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、特に限定されず、例えば、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などが挙げられる。

[0058] 前記必須のポリオール成分の他にも、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が、必須のポリオール成分の含有率は、全ポリオール成分の70質量%以上であることが望ましい。必須のポリオール成分の含有率が70質量%未満であると、耐食性が低下する傾向がある。上述した必須のポリオール成分以外のポリオールとしては、水酸基を複数有するものであれば特に限定されず、例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオールなどが挙げられる。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り、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。

[0059] ≪ウレタンプレポリマー≫

ウレタンプレポリマー（詳細には、比較的分子量のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー）は、上述したポリイソシアネート成分とポリオール成分とを使用して、NCO/OH比でイソシアネート基が過剰になるように混合して得ることができる。ウレタンプレポリマーを合成する温度は、特に限定されないが、50～200℃であることが好ましい。

[0060] ウレタンプレポリマーの作製に際しては、粘度の調整および、該プレポリマーの乳化分散性を向上させる観点から溶剤を使用することも好ましい態様である。溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性な溶剤で、比較的親水性の高い溶剤を使用することが好ましく、例えば、N-メチルピロリドン、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどを使用することができ、N-メチルピロリドンを使用するのが好ましい。

[0061] ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応終了後、得られたウレタンプレポリマーは、塩基で中和して、水中へ乳化分散させることが好まし

い。中和剤としては、特に限定されるものではないが、アンモニア；トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を使用することができ、トリエチルアミンを使用するのが好ましい。

[0062] ≪カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂≫

本発明で用いるカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂は、上記ウレタンプレポリマーを乳化分散させた後、水中で鎖延長剤を使用して鎖延長反応を行うことによって得ることができる。なお、鎖延長反応は、使用する鎖延長剤の反応性に応じて、乳化分散前、乳化分散と同時、或いは、乳化分散後に適宜行うことができる。

[0063] 本発明で用いる鎖延長剤としては、特に限定されないが、例えば、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、イソホロレ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。これらの中でも、エチレンジアミンおよび／またはヒドラジンが好ましい。

[0064] 本発明で使用するカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂の酸価は、10 mg KOH/g 以上、60 mg KOH/g 以下であることが望ましい。酸価が10 mg KOH/g 未満であると、ポリウレタン樹脂の水性分散液の安定性が低下する場合がある。酸価が60 mg KOH/g 超になると、得られる黒色金属板の耐食性が低下する傾向がある。なお、酸価の測定はJIS-K0070に準ずる。

[0065] (黒色組成物)

本発明で用いる黒色組成物は、上記表面処理カーボンブラックとバインダー樹脂とを、上記所定の割合で混合して得ることができる。例えば、表面処理カーボンブラックの水溶液（カーボンブラックと水溶性樹脂を含む水溶

液)とバインダー樹脂とを混合して調製することができる。表面処理カーボンブラックの水溶液は、既知の方法(例えば、特開平7-188597号公報や特開平6-234946号公報)で調製することができ、また、墨汁として市販されている(例えば、株式会社呉竹製「超濃墨墨滴BA-8」)。

[0066] ここで、上記水溶液を用いる場合には、水溶液中の表面処理カーボンブラックの体積平均粒子径(二次凝集した粒子径)が1000nm以下の水溶液を用いるのが好ましい。かかる水溶液を用いて黒色組成物を調製することによって、薄膜でも金属板表面の光沢や色調を隠蔽して、深みのある黒色度を発現し得る黒色層を形成することができる。さらに深みのある黒色外観を得るためには、体積平均粒子径が700nm以下の水溶液を用いることが好ましく、500nm以下の水溶液を用いることがさらに好ましい。なお、従来公知の未処理カーボンブラックの水溶液は、体積平均粒子径が4400nmとなる場合がある。

[0067] 本発明の黒色金属板は、金属板の片面または両面に、上記黒色組成物を用いて、乾燥質量0.28g/m²以上、1.5g/m²以下で黒色層が形成される。特に、本発明の黒色金属板を薄型テレビのバックカバーとして用いる場合には、金属板の片面(外側に配される面)にのみ黒色層を形成してもよい。黒色層の付着量が0.28g/m²未満の場合には、黒色金属板の黒色度(L*値)が24超となり、暗茶色を呈する場合がある。黒色層の付着量が1.5g/m²を超える場合には、黒色金属板の黒色度(L*値)は24以下となるが、薄型テレビなど家電分野で要求される導電性を達成できない場合がある。また、黒色度の向上効果がなくなり安定する一方で、塗装や焼付けに時間が多くかかり、製造コストが上がるという問題もある。黒色金属板の導電性や製造コストを考慮すると、黒色層の付着量は0.35g/m²以上(より好ましくは0.5g/m²以上)であることが好ましく、1.0g/m²以下(より好ましくは0.75g/m²以下)であることが好ましい。

[0068] 上記黒色組成物を用いて黒色層を形成する方法および条件は特に限定されず、既知の塗布方法で、黒色組成物を金属板表面の片面または両面に塗布し

、加熱乾燥すればよい。黒色組成物の塗布方法として、例えばバーコーター法、カーテンフローコーター法、ロールコーター法、スプレー法、スプレーリンガー法等を挙げることができ、これらの中でも、コスト等の観点からバーコーター法、ロールコーター法、スプレーリンガー法が好ましい。また加熱乾燥条件としては、加熱乾燥温度として50～160℃程度、好ましくは70～140℃程度を例示することができる。なお、あまりに高い加熱乾燥温度は黒色層が劣化するので好ましくない。

[0069] <コロイダルシリカ>

本発明で用いる黒色組成物は、さらにコロイダルシリカを含有することが好ましい。かかる構成により、表面処理カーボンブラックを黒色層に良好に固定でき、また黒色金属板の耐食性や硬度を向上させることができる。このメカニズムの詳細は不明であるが、腐食環境下においてシリカが溶解、溶出して、pHの緩衝作用や不動体皮膜形成作用が生じることに起因すると推測される。さらに、黒色組成物の塗布・乾燥時のはじき防止などにも効果が認められる。なお、使用するコロイダルシリカとしては、特に限定されるものではないが、黒色組成物中での分散性や耐食性向上効果等の観点から、表面積平均粒子径が4～20nmのコロイダルシリカが好ましく、具体的には、表面積平均粒子径4～6nmのコロイダルシリカ（スノーテックスXS）、表面積平均粒子径8～11nmのコロイダルシリカ（スノーテックスS）、表面積平均粒子径10～20nmのコロイダルシリカ（スノーテックス40）（いずれも日産化学社製）等が挙げられる。

[0070] コロイダルシリカの含有量は、黒色組成物100質量部中、5質量部以上（より好ましくは7質量部以上）が好ましく、20質量部以下（より好ましくは15質量部以下）が好ましい。コロイダルシリカの含有量が5質量部未満では、表面処理カーボンブラックを黒色層に良好に固定できない場合がある。また、耐食性や皮膜硬度の向上効果が認められない。コロイダルシリカの含有量が20質量部を超えると、かえって耐食性が低下する場合があります、また、黒色組成物の安定性が悪くなり経過時間とともに増粘する場合がある

。さらに、黒色層中に表面処理カーボンブラックを良好に固定できない場合がある。

[0071] <シランカップリング剤>

本発明では、黒色組成物にシランカップリング剤を添加してもよい。シランカップリング剤を添加することによって、黒色金属板の耐食性を向上させることができる。また、得られる黒色層と金属板、あるいは後述するクリヤー層との密着性を高めることができる。シランカップリング剤としては、末端にグリシドキシ基を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シランなどが挙げられる。

[0072] シランカップリング剤の添加量は、黒色組成物 100 質量部に対して、1 質量部以上（より好ましくは 2 質量部以上）とすることが好ましく、17 質量部以下（より好ましくは 15 質量部以下）とすることが好ましい。添加量が 1 質量部未満の場合には、シランカップリング剤を添加したことによる効果を十分に得ることができない場合がある。また、シランカップリング剤の含有量が 17 質量部を超えると、反応に寄与しないシランカップリング剤の量が多くなって、却って耐食性が低下する傾向がある。

[0073] <ワックス>

本発明で用いる黒色組成物には、さらにワックスが添加されてもよい。薄型テレビなどの家電分野では、黒色金属板に複雑なプレス加工などが実施される場合が多い。その場合、黒色金属板の裏面への要求性能として、前述したような導電性や耐食性に加えて加工性が要求される。黒色組成物に水系のワックスを添加することにより、黒色層へ潤滑性を付与して加工性の向上を図ることができる。水系のワックスとしては、三井化学社製の「ケミパール W700」「ケミパール W950」「ケミパール W900」などのポリエチレン系ワックスが挙げられる。ワックスの添加量は、黒色組成物 100 質量部に対して、1～10 質量部（より好ましくは、3～7 質量部）とすること

が好ましい。ワックスの添加量が1質量部未満の場合には添加効果が見られない。ワックスを10質量部を超えて添加しても、動摩擦係数の低下効果が飽和する。

[0074] (クリヤー層)

本発明の黒色金属板は、黒色層上にクリヤー層を有してもよい。かかる構成により、本発明の黒色金属板は、耐疵付き性、加工性、および耐食性を向上できるとともに、黒色度(L*値)も向上する傾向がある(図4と図6)。また、クリヤー層の付着量の増加に伴い光沢度が上がるため、漆黒の黒色外観を有する黒色金属板を得ることができる(図7)。

[0075] クリヤー層の付着量は、乾燥質量で1 g/m²以上(より好ましくは1.5 g/m²以上、さらに好ましくは2 g/m²以上)が好ましく、4 g/m²以下(より好ましくは3.5 g/m²以下、さらに好ましくは3 g/m²以下)が好ましい。クリヤー層の付着量が1 g/m²未満では、耐疵付き性と加工性および耐食性の向上効果が得られない。また、付着量が4 g/m²を超える場合には、耐食性と耐疵付き性の向上効果は認められるが、加工性が低下して、例えばプレス成形の際に黒色層剥離が発生し易くなる。なお、クリヤー層の付着量が3 g/m²以上になると黒色度(L*値)および光沢度(G60)が大幅に変化する(図7)。

[0076] クリヤー層を構成するクリヤー樹脂組成物には、重量平均分子量が10,000~25,000(より好ましくは15,000~25,000)、T_gが35~75℃、水酸基価が5 mg KOH/g以上(より好ましくは6 mg KOH/g以上)である高分子ポリエステル系樹脂が含まれることが好ましい。かかる高分子ポリエステル系樹脂を用いてクリヤー層を形成することにより、加工性および耐疵付き性に優れた黒色金属板を得ることができる。

[0077] 高分子ポリエステル系樹脂の重量平均分子量が10,000未満であると、クリヤー層の柔軟性と強靱性が不十分となるため、黒色金属板の耐食性、加工性、耐疵付き性が低下する。また、重量平均分子量が25,000を超えると、柔軟性と強靱性には優れるが、架橋剤と反応する官能基の減少にと

もないクリヤー層の緻密化が不十分となり耐食性が劣化する場合がある。

- [0078] 高分子ポリエステル系樹脂の T_g が 35°C 未満では、十分なクリヤー層硬度が得られず耐疵付き性が低下したりプレス加工においてクリヤー層が剥離する場合がある。また、 T_g が 75°C を超えるとクリヤー層が硬くなりすぎ、クリヤー層形成時にクリヤー層にクラックが発生し耐食性が低下する場合がある。さらに、クリヤー層が脆くなるため加工時の衝撃によってクリヤー層剥離が発生する場合がある。
- [0079] 高分子ポリエステル系樹脂としては、「アラキード7021」、「KA-2112」、「KA-2049E」（以上、荒川化学工業株式会社製）、「バイロン28SS」、「バイロン29XS」（以上、東洋紡績株式会社製）、「スーパーベッコライトM-6805-40」、「スーパーベッコライトM-6801-30」、「ベッコライトM-620140-IM」（以上、DIC社製）などが挙げられる。なお、高分子ポリエステル系樹脂を用いて得られる黒色金属板の耐食性や加工性および耐疵付き性をさらに向上させるために、クリヤー樹脂組成物に架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、「サイメル303」、「サイメル370」、「サイメル325」（以上、日本サイテックインダストリーズ社製）、「スミマールM-40WT」（住友化学工業社製）、「スーパーベッカミンL-105-60」（DIC社製）等のメチル化メラミン樹脂；「スーパーベッカミンL-145-60」、「スーパーベッカミンL-117-60」、「スーパーベッカミンL-125-60」（以上、DIC社製）等のブチル化メラミン樹脂；「スーパーベッカミンTD-126」、「スーパーベッカミン15-594」（以上、DIC社製）などのブチル化ベンゾグアナミン樹脂が挙げられる。これらの架橋剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、架橋剤用の酸硬化触媒としては、楠本化成社製（製造元：KING INDUSTRIES, INC）「NACURE 5225」、「NACURE 3525」、およびDIC社製「ベッカミンP-198」などが挙げられる。
- [0080] 黒色金属板の耐食性をさらに向上させるために架橋密度を上げる手法とし

て、重量平均分子量 10,000~25,000（より好ましくは 15,000~25,000）、 T_g 35~75℃の高分子ポリエステル系樹脂と、重量平均分子量 1,500~2,500、 T_g 10~45℃の低分子ポリエステル系樹脂とを、高分子ポリエステル系樹脂：低分子ポリエステル系樹脂（質量比）= 8：2~6：4の混合比で混合してクリアー樹脂組成物を構成してもよい。高分子ポリエステル系樹脂は水酸基価が 10 mg KOH/g 以下の場合が多く、架橋剤を添加した場合の架橋点（官能基）が少ないため架橋反応が不十分となりクリアー層の緻密化が図れない。そこで、水酸基価が大きい低分子ポリエステル系樹脂を添加して、架橋剤との架橋反応を促進することで、緻密なクリアー層が形成され耐食性や耐薬品性などを著しく向上させることができる。すなわち、高分子ポリエステル系樹脂と低分子ポリエステル系樹脂とを上記混合比でブレンドすることで、高分子ポリエステル系樹脂は加工性や耐疵付き性を発現させ、耐食性や耐薬品性などは、低分子ポリエステル系樹脂と架橋剤の架橋反応によるクリアー層の緻密化によって発現させる。なお、このときの混合ポリエステルの平均水酸基価は、25 mg KOH/g 以上となるのが好ましい。低分子ポリエステル系樹脂としては、「ベッコライト 46-118」、「ベッコライト M-6405-50」、「ベッコライト M-6402-50」などが好ましく挙げられる。

[0081] 上記ポリエステルの分子量（重量平均分子量）は、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラム（Shodex 製「KF-804L」）を 2 本直列に連結し、カラム温度 40℃、流速 1.0 ml/分の条件下、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）「JASCO 社製、Intelligent HPLC」を用いて測定し、ポリスチレン換算して求めた。水酸基価は JIS K 0070 に準じて求めることができる。なお、市販のポリエステル樹脂を用いる場合には、公称値が上記範囲のものを選択してもよい。

[0082] クリアー層を構成するクリアー樹脂組成物には、重量平均分子量 30,000~40,000、 T_g -3~23℃、水酸基価 10 mg KOH/g 以下であるポリエステルウレタン樹脂が含まれることが好ましい。かかるポリエ

ステルウレタン樹脂は、芳香族ポリエステルを基本骨格としているため、耐加水分解性(耐水性)に優れる。さらにウレタン結合を有するため、水酸基価および酸価が高くなり、その結果、黒色層との密着性が向上し、架橋剤(硬化剤)との反応性が高くなり、強靱な皮膜を形成することができる。

[0083] ポリエステルウレタン樹脂の重量平均分子量が30,000未満であると、クリヤー層の柔軟性、強靱性および耐水性が得られない場合がある。また、重量平均分子量が40,000を超えると、樹脂の流動性が悪くなり、均一で平滑な皮膜が得られなくなる場合がある。

[0084] ポリエステルウレタン樹脂の T_g が -3°C 未満であると、クリヤー皮膜の硬度が低下し、加工性や耐疵付き性が劣化する虞がある。また、 T_g が 23°C を超えると、クリヤー皮膜の硬度が上昇し、柔軟性が低下するため加工性が劣化する場合がある。同様に、水酸基価が 10mg KOH/g を超えると、樹脂の官能基が増加して、架橋点の増加につながりクリヤー皮膜の柔軟性が低下して加工性が劣化する場合がある。

[0085] ポリエステルウレタン樹脂としては、「バイロンUR-8300：重量平均分子量30,000、 T_g 23°C 、水酸基価 $3\sim 4\text{mg KOH/g}$ 」、「バイロンUR-2300：重量平均分子量32,000、 T_g 18°C 、水酸基価 $2\sim 4\text{mg KOH/g}$ 」、「バイロンUR-3210：重量平均分子量40,000、 T_g -3°C 、水酸基価 $2\sim 3\text{mg KOH/g}$ 」、「バイロンUR-3500：重量平均分子量40,000、 T_g 10°C 、水酸基価 10mg KOH/g 」(以上、東洋紡績株式会社製)などが好ましく挙げられる。

[0086] さらにクリヤー層を構成するクリヤー樹脂組成物としては、重量平均分子量30,000 $\sim$ 40,000、 T_g $-3\sim 23^{\circ}\text{C}$ のポリエステルウレタン樹脂と、重量平均分子量1,500 $\sim$ 2,500、 T_g $10\sim 45^{\circ}\text{C}$ の低分子ポリエステル系樹脂とを、ポリエステルウレタン樹脂：低分子ポリエステル系樹脂(質量比) = $2 : 8\sim 4 : 6$ の混合比で混合してなる平均水酸基価が 25mg KOH/g 以上の混合樹脂が含まれることも好ましい。かかる混

合樹脂であれば、ポリエステルウレタン樹脂に起因する効果（耐水性に優れ、黒色層との密着性が高く強靱な皮膜が形成できるなど）を充分に発揮しつつ、通常のポリエステル樹脂に比べ高価であるポリエステルウレタン樹脂の使用量を低減することができ、コスト面で有利である。前記混合比よりもポリエステルウレタン樹脂が少ないと、耐水性が著しく劣化し、沸騰水中に1時間程度浸漬することで黒色層とクリヤー皮膜層の界面に水が浸透し、界面の密着性が低下して、浸漬・乾燥後には、界面部で剥離が生じて斑点状の白色ムラを呈する虞がある。前記混合比よりもポリエステルウレタン樹脂が多い場合、コストに見合うだけの性能向上効果（耐水性など）が得られにくくなる。

[0087] <ポリエチレンワックス>

本発明では、クリヤー樹脂組成物（固形分）100質量部中、ポリエチレンワックスが2～10質量部含まれることが好ましい。かかる構成により、ポリエチレンワックスが潤滑剤として機能して、得られる黒色金属板に耐疵付き性や加工性付与することができる。ポリエチレンワックスの含有量が2質量部未満では、ワックス添加の効果が得られない。ポリエチレンワックスの含有量が10質量部を超えても、ワックス添加による摩擦係数低減効果が向上せず、かえって耐食性が低下する場合がある。より好ましくは4～6質量部である。ポリエチレンワックスとしては、例えば溶剤分散のワックスが挙げられ、具体的には、キシレンに分散させた株式会社岐阜セラック製のHIGH FLAT X-20P-2や、トルエンに分散させたHIGH FLAT T-20P-2が挙げられる。

[0088] <防錆剤>

本発明では、クリヤー樹脂組成物（固形分）100質量部中、防錆剤が5質量部以上（より好ましくは7質量部以上）含まれることが好ましく、20質量部以下（より好ましくは15質量部以下）含まれることが好ましい。防錆剤の添加量が5質量部未満の場合には、耐食性などの防錆効果が得られない。また、防錆剤の添加量が20質量部を超えると、クリヤー樹脂組成物中

で凝集や偏析が発生したり、光沢度の減少（艶びけ発生）などによる外観不良が発生する場合がある。さらに、溶剤系クリヤー樹脂組成物に沈殿物が発生するなど安定性が低下する場合がある。なお、防錆剤の種類および添加濃度によっては黒色金属板の光沢度の制御も可能であり、添加濃度を増やすことで黒色度を保持しながら艶消し外観も得ることができる。

[0089] 防錆剤としては、具体的には、カルシウムイオン交換シリカ、溶剤系コロイダルシリカ、トリポリリン酸二水素アルミニウムよりなる群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。カルシウムイオン交換シリカとしては、富士シリシア化学株式会社製の「サイロマスク５２」、「サイロマスク５５」、「サイリシア５３０」、「サイリシア７１０」などが挙げられる。溶剤系のコロイダルシリカとしては、日産化学社製の「XBAST」、「MI B K-S T」などが挙げられる。トリポリリン酸二水素アルミニウムとしては、株式会社テイカ製の「K-WHITE G105」、「K-WHITE G-110」、「K-WHITE #105」、「K-WHITE G730」などが挙げられる。

[0090] 上記クリヤー樹脂組成物を用いてクリヤー層を形成する方法および条件は特に限定されず、公知の方法でクリヤー樹脂組成物を黒色層および／または金属板の表面に塗布し、加熱乾燥すればよい。クリヤー樹脂組成物の塗布方法としては、黒色層を形成するときに用いた方法と同様であってよい。また、加熱乾燥条件としては、加熱乾燥温度として２００～２３０℃程度（加熱乾燥時間：約１～２分）を例示することができる。

[0091] 本発明の黒色金属板が金属板の片面にのみ黒色層を有する場合には、裏面（すなわち黒色層を有しない側の面）の金属板上にもクリヤー層を有してもよい。なお、本明細書においては、当該裏面に設けるクリヤー層を特に「裏面クリヤー層」と称し、上述した黒色層上に設けるクリヤー層と区別する。裏面クリヤー層を設けることにより、さらに耐食性などの向上を図ることができる。

[0092] 裏面クリヤー層の付着量は、乾燥質量で０．２ｇ／ｍ^２以上（より好ましく

は0.5 g/m²以上)が好ましく、2.5 g/m²以下(より好ましくは2.0 g/m²以下)が好ましい。裏面クリヤー層の付着量が0.2 g/m²未満であると、金属板への均一塗工が難しくなり、耐食性の向上効果が得られにくくなる。一方、裏面クリヤー層の付着量が2.5 g/m²を超えると、導電性が低下したり、プレス加工の際に樹脂皮膜の剥離量が多くなって、金型への剥離皮膜の付着蓄積が起こり、プレス成形に支障を生じるなどの問題を招く虞がある。

[0093] 裏面クリヤー層は、例えば、特開2005-246953号公報に開示されているようなエチレン-不飽和カルボン酸共重合体(中和状態も含む)を主成分とするエマルション組成物を塗布することにより形成することができる。このエマルション組成物は、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体が有するカルボキシル基1モルに対して0.2~0.8モル(20~80モル%)に相当する沸点100℃以下のアミンと、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体が有するカルボキシル基1モルに対して0.02~0.4モル(2~40モル%)に相当する1価の金属の化合物とを含むとともに、カルボキシル基と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を樹脂組成物の固形分100質量%に対し0.5~20質量%含み、かつ沸点100℃超のアミンおよびアンモニアは、実質的に含まないものである。さらに、かかるエマルション組成物には、シリカ粒子(コロイダルシリカなど)、ワックス、希釈溶媒、皮張り防止剤、レベリング剤、消泡剤、浸透剤、乳化剤、造膜助剤、着色顔料、増粘剤、シランカップリング剤、他の樹脂(例えばカルボン酸重合体など)などを適宜添加することができる。

[0094] (黒色金属板)

本発明では、黒色顔料として表面処理カーボンブラックを用いたことから、黒色度(L*値)が24以下の黒色金属板を容易に得ることができる。本発明の黒色金属板は、クリヤー層を有さない態様においては、黒色度(L*値)が23以下であることが好ましく、22以下であることがより好ましい。

実施例

[0095] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは全て本発明の技術的範囲に包含される。

[0096] 先ず、実験例で用いた評価方法と判定基準について、以下説明する。

[0097] (カーボンブラックの単一粒子径)

カーボンブラックの水溶液を0.2 μm のフィルターで吸引ろ過し、ろ過残渣を段階放出型走査電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所製「SU-70」)で観察した。

[0098] (水溶液中のカーボンブラックの体積平均粒子径)

カーボンブラックの水溶液を、マイクロトラックFRA9220(Leeds & Northrup社製)を用いて、レーザー回折/散乱式で測定した。

[0099] (黒色組成物中のカーボンブラックの体積平均粒子径)

上記水溶液中のカーボンブラックの体積平均粒子径の測定方法と同様に測定した。

[0100] (黒色度)

分光光度計(日本電色工業株式会社製「Spectro Color Meter SQ2000」)を用いて、黒色金属板およびクリヤー層付き黒色金属板のL値、a値、b値を測定し、下記式1に基づいてL*値に変換した。本発明では、L*値が24以下(L値:20以下)のものを合格とした。

$$L^* = 1.3632L - 3.5904 \cdots \text{式1}$$

[0101] また、目視判定により、黒色金属板およびクリヤー層付き黒色金属板の黒色の深み(漆黒)を判定し、下記基準で評価した。

◎: 深みのある黒色

○: 黒色

△: 茶黒色

×: 茶色

[0102] (光沢度)

日本電色工業株式会社製「G l o s s M e t e r V G 2 0 0 0」を用いて、黒色金属板およびクリヤー層付き黒色金属板の光沢度（G値）を、60°の角度（G60）で測定して求めた。

[0103] (黒色層剥離試験)

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 (1 9 9 9) に準じて、黒色金属板の表面にカッターナイフでゴバン目状（1mm×1mm、100マス）に切り、エリクセン試験機で6mm押し出した（エリクセン値：6mm）後、粘着テープ（ニチバン社製「C T 4 0 5 A P - 2 4」）を貼り付け、その後該テープを剥離するテープ剥離試験を実施して、カーボンブラックの剥離状態を観察し、下記基準で評価した。

◎：黒色層の残存率100%

○：黒色層の残存率100%未満90%以上

△：黒色層の残存率90%未満80%以上

×：黒色層の残存率80%未満

[0104] (カーボンブラック溶出試験)

黒色金属板またはクリヤー層付き黒色金属板を沸騰水に1時間浸漬した後、黒色金属板またはクリヤー層付き黒色金属板からのカーボンブラックの溶出による外観変化（耐水性）を目視で観察し、下記基準で評価した。

◎：外観に変化無し

○：極わずかに変化あり

△：黒色度の低下あり（光沢低下）

×：色抜けによる外観むら発生

[0105] (S S T時間)

黒色金属板またはクリヤー層付き黒色金属板について、J I S Z 2 3 7 1 に基づいて塩水噴霧試験を実施して、白錆が5%発生するまでの時間（耐食性）を測定した。本発明では、黒色金属板の場合、上記時間が48時間、クリヤー層付き黒色金属板の場合、上記時間が120時間のものを合格とした

。

[0106] (S S T サイクル試験)

クリヤー層付き黒色金属板について、J I S Z 2 3 7 1 に基づく塩水噴霧（噴霧時間 8 時間）、休止 1 6 時間を 1 サイクルとする塩水噴試験を実施して、白錆が 5 % 発生するまでのサイクル数（耐食性）をカウントした。本発明では、4 サイクル以上を合格とした。

◎：6 サイクル以上

○：4 サイクル以上、6 サイクル未満

△：2 サイクル以上、4 サイクル未満

×：2 サイクル未満

[0107] (裏面導電性)

テスターの端子により、クリヤー層付き黒色金属板の裏面（クリヤー層が形成されていない側の黒色金属板）を軽く摺動させた時の抵抗値を測定して、下記基準により、クリヤー層付き黒色金属板の裏面の導電性を評価した。

◎：1 0 0 Ω 未満

○：1 0 0 Ω 以上～2 0 0 Ω 未満

△：2 0 0 Ω 以上～5 0 0 Ω 未満

×：5 0 0 Ω 以上

[0108] (鉛筆硬度)

黒色金属板またはクリヤー層付き黒色金属板について、J I S K - 5 4 0 0 (1 9 9 0) に基づいて、黒色層またはクリヤー層表面に鉛筆引っかかり試験機で疵の発生しない鉛筆硬度（表面の耐疵付き性）を求めた。

[0109] (T 曲げ加工性)

5 0 × 5 0 mm の大きさにカットしたクリヤー層付き黒色金属板を、室温（2 0 °C）で、表面（クリヤー層形成面）を外側にして万力で軽く折り曲げ、その曲げ部に同様の金属板を挟み限界まで曲げ、加工後の折り曲げ部におけるクラックの有無を、目視もしくは 1 0 倍のルーペで観察した。評価方法は、挟みこむクリヤー層付き黒色金属板の枚数が 0 枚を 0 T とし、1 枚を 1

Tとして表面にクラックが発生した枚数の1ランク下をクラック限界（例えば、1 Tでクラック発生した場合には、2 Tがクラック限界）とした。

[0110] （0℃T曲げ加工性）

50×50mmの大きさにカットしたクリヤー層付き黒色金属板を0℃に冷却し、0℃で表面（クリヤー層形成面）を外側にして折り曲げたこと以外は、上記T曲げ加工性と同様にして評価した。

[0111] （耐白化性）

80トンのクランクプレス装置（アイダエンジニアリング社製「NCL-80TS」）を用いて、下記条件で、黒色金属板またはクリヤー層付き黒色金属板の単発のプレス試験を実施した。

金型：円筒型

金型寸法：ブランク径110mmφ、パンチ外径：50.64mmφ、ダイ内径：51.

64mm、パンチR：5mm、ダイR：3mm、クリアランス：±0mm

加工速度：40spm

しわ押さえ圧力：1kg/cm²

[0112] 成形品の曲げ部および摺動面において、黒色層やクリヤー層の伸びや衝撃による剥離による黒色外観の変化（耐白化性）を目視で観察して、下記基準により、黒色金属板またはクリヤー層付き黒色金属板の深絞り加工性を評価した。

◎：極めて良好

○：良い

△：悪い

×：極めて悪い

[0113] （耐テープ剥離性）

上記耐白化性と同様にしてクリヤー層付き黒色金属板の単発のプレス試験を実施した。得られた成形品の摺動部（円筒の側面部）に、粘着テープ（スリオンテック社製「#9510」）を貼り付け、その後該テープを剥離するテ

テープ剥離試験を実施したときの皮膜の剥離状態を目視にて観察し、下記の基準により耐テープ剥離性を評価した。

- ◎：極めて良好（皮膜剥離無し）
- ：良好（極わずかに剥離）
- △：悪い（剥離あり）
- ×：極めて悪い（殆ど全てが剥離）

[0114] （動摩擦係数）

新東科学社製HEIDON表面性測定試験機（TYPE；14DR）を用いて、下記条件で、クリヤー層付き黒色金属板の表面（クリヤー層形成面）上に、SUSボールを一定荷重で加圧しながら摺動させて動摩擦係数を算出した。

試験荷重：500g

摺動速度：100mm／分

摺動距離：40mm

試験回数：室温で3回（3回の平均値で評価）

摺動治具：SUSボール 10mmφ

[0115] （塗装外観）

目視で観察するとともに、指で軽く触って「ざらつき感」の有無を確かめて、下記基準により評価した。

- ◎：平滑で、ざらつき感なし
- ：平滑だが、極わずかにざらつき感あり
- △：艶がなく、ざらつき感あり
- ×：ざらつき感大

[0116] （耐候性）

クリヤー層付き黒色金属板について、JIS K 5400 に準じ下記の条件でサンシャインカーボンウェザーメーター試験を実施した。

環境条件：63±3℃

照射時間：150時間

18分／120分間の連続シャワー（降雨）

[0117] サンシャインカーボンウェザーメーター試験前後のクリヤー層付き黒色金属板の外観を目視で観察し、その変化を下記の基準で評価した。

◎：外観に変化無し

○：極わずかに変化あり

△：色調・光沢に変化あり

×：色調・光沢に変化ムラ発生

[0118] 次に、実験例で用いた各原料の調製とその物性評価について、以下説明する。

（表面処理カーボンブラック、未処理カーボンブラックの単一粒子径）

実験例で用いる表面処理カーボンブラック水溶液（株式会社呉竹製「超濃墨墨滴BA-8」）、および未処理カーボンブラック（東海カーボン株式会社製「自己分散型カーボンブラックAqua-Black 162」）の単一粒子径を測定したところ、それぞれ、約150nm、約100nmであった。

[0119] （水溶液中の表面処理カーボンブラック、未処理カーボンブラックの体積平均粒子径）

実験例で用いる表面処理カーボンブラック水溶液（BA-8）、および未処理カーボンブラック（Aqua-Black 162）の体積平均粒子径を測定したところ、それぞれ、約430nm、約4400nmであった。

[0120] 以上の通り、表面処理カーボンブラックと未処理カーボンブラックは、単一粒子径はほぼ同等であるが、水溶液中の表面処理カーボンブラックの方が未処理カーボンブラックに比して体積平均粒子径が格段に小さいことから、表面処理カーボンブラックは水中で二次凝集し難いことが分かる。

[0121] （黒色組成物中の表面処理カーボンブラック、未処理カーボンブラックの体積平均粒子径）

墨汁（BA-8）45質量部（表面処理カーボンブラック換算）に、バインダー樹脂として、ポリエチレン樹脂（三井化学社製「ケミパールS100

」)、ポリウレタン樹脂(ADEKA社製「アデカボンタイターHUX541」)、エポキシ樹脂(荒川化学工業社製「KA-1826YA」)、またはアクリル樹脂(中央理化学工業社製「リカボンドES-21」)を45質量部(樹脂固形分換算)と、コロイダルシリカ(日産化学社製「スノーテックスXS」)を10質量部添加して、固形分濃度10%の黒色組成物を作製した。

[0122] 得られた黒色組成物の粒度分布(二次粒子径)を測定すると、バインダー樹脂としてアクリル樹脂やエポキシ樹脂を用いた場合には体積平均粒子径がそれぞれ13.05 μ m、14.35 μ mであり、二次粒子径が著しく増大していた。これに対して、ポリエチレン樹脂やポリウレタン樹脂を用いた場合には、体積平均粒子径がそれぞれ2.82 μ m、4.46 μ mであった。

[0123] 以上のことから、本発明で用いるバインダー樹脂としては、ポリエチレン樹脂やポリウレタン樹脂を用いる方が、表面処理カーボンブラックの二次凝集を妨げることができる点で好ましいことが分かる。

[0124] (バインダー樹脂(ポリエチレン樹脂)前駆体の調製)

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた乳化設備を有するオートクレーブに、オレフィン酸共重合体としてエチレン-アクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール(登録商標)5990I」、アクリル酸由来の構成単位:20質量%、質量平均分子量(Mw):20,000、メルトインデックス:1300、酸価:150)200.0質量部、カルボン酸重合体としてポリマレイン酸水溶液(日油社製「ノンポール(登録商標)PMA-50W」、Mw: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「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。次いでグリシドキ

シ基含有シランカップリング剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ（旧社名：GE東芝シリコン）社製「TSL8350」、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）10.4質量部、カルボジイミド基含有化合物（日清紡社製「カルボジライト（登録商標）SV-02」、ポリカルボジイミド、 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、バインダー樹脂（ポリエチレン系樹脂）前駆体の水性分散体（エマルジョン）を調製した（固形分濃度約20質量%、JIS K6833に準じて測定）。以下、当該エマルジョンを「バインダー樹脂（a）前駆体」と称する場合がある。

[0125] （バインダー樹脂（ポリウレタン樹脂）の調製）

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた合成装置に、ポリオール成分として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1000）を60質量部、1,4-シクロヘキサジメタノール14質量部、ジメチロールプロピオン酸20質量部を仕込み、さらに反応溶媒としてN-メチルピロリドン30.0質量部を加えた。イソシアネート成分としてトリレンジイソシアネート（以下、単に「TDI」という場合がある）を104質量部仕込み、80～85℃に昇温し5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーのNCO含有量は、8.9%であった。さらにトリエチルアミン16質量部を加えて中和を行い、エチレンジアミン16質量部と水480質量部の混合水溶液を加えて、50℃で4時間乳化し、鎖延長反応させてポリウレタン樹脂の水性分散体（エマルジョン）を調製した（固形分濃度29.1%、酸価41.4）。以下、当該エマルジョンを「バインダー樹脂（b）」と称する場合がある。

[0126] 実験例1-1～1-10：黒色金属板の作製

（黒色組成物の調製）

表面処理カーボンブラックとして墨汁（株式会社呉竹製「超濃墨墨滴、BA-8」）44.4～133.3質量部に、純水138.2～107.8質量部を攪拌しながら加え、次に、バインダー樹脂（a）前駆体99.8～4

2. 8質量部を加えた後、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「スノーテックス（登録商標）XS」、固形分濃度20%）を15質量部添加し、最後に、オキサゾリン基含有重合体としてエポクロス（登録商標）K-2030E（株式会社日本触媒製）を2.6～1.1質量部添加して、黒色組成物100質量部中、表面処理カーボンブラック20～60質量部、バインダー樹脂（a）30～70質量部、コロイダルシリカ10質量部を含む黒色組成物（固形分濃度10質量%）をそれぞれ300質量部調製した。なお、オキサゾリン基含有重合体は、エチレン-アクリル酸共重合体とポリマレイン酸との合計100質量部に対し5質量部含まれるように添加した。

[0127] （黒色金属板の作製）

調製した黒色組成物を、板厚0.5mmの電気亜鉛めつき鋼板（EG；Zn付着量20g/m²）、溶融亜鉛めつき鋼板（GI；Zn付着量60g/m²）、チタン板（Ti）、アルミ板（Al）の片面に、バーコーターで乾燥質量0.5g/m²になるように塗布し、乾燥温度120℃で60秒乾燥させ、黒色金属板を作製した。

[0128] 実験例1-11～1-20：クリヤー層付き黒色金属板の作製

（クリヤー樹脂組成物1の調製）

高分子ポリエステル系樹脂（荒川化学工業社製「KA-2112」、重量平均分子量23,000、T_g70℃）45.3質量部に、架橋剤（日本サイテックインダストリーズ社製「サイメル303」）3.4質量部と酸硬化触媒（楠本化成社製「NACURE 5225」）2.5質量部とを攪拌しながら添加し、次に、ポリエチレンワックス（岐阜セラック社製「X-20P-2」）5.1質量部を添加した後、防錆剤としてトリポリリン酸二水素アルミニウム（テイカ社製「K-WHITE G105」）1.0質量部、およびカルシウムイオン交換シリカ（富士シリシア化学社製「サイロマスク52」）1.0質量部を添加し、希釈シンナー（日本ペイント社製「Nシンナー450」）144.2質量部で希釈・攪拌した。得られた溶剤系クリヤー樹脂組成物1は、高分子ポリエステル系樹脂68質量%、架橋剤17質量%、

防錆剤としてトリポリリン酸二水素アルミニウム 5 質量%、カルシウムイオン交換シリカ 5 質量%、及びポリエチレンワックス 5 質量%からなり、外枠で酸硬化触媒を 2.6 質量%用いたものである。

[0129] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

実験例 1-1 ~ 1-10 で得た黒色金属板の黒色層表面に、乾燥質量が 2 g/m^2 になるように溶剤系クリヤー樹脂組成物 1 をバーコート塗装して、クリヤー層付き黒色金属板を作製した。

[0130] (黒色金属板、クリヤー層付き黒色金属板の評価結果)

黒色金属板とクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表 1 に示す。

[0131]

[表1]

金属板	カーボン ブラック 濃度 (質量%)	実験例	黒色層								実験例	クリヤー層								カーボン ブラック 溶出試験
			黒色度				黒色 深み (目視)	光沢度 (G60)	黒色層 剥離試験	黒色度				黒色 深み (目視)	光沢度 (G60)					
			L値	L*値	a値	b値				L値		L*値	a値		b値	L値	L*値	a値	b値	
EG	25	1-1	19.1	22.4	0.22	0.71	○	17.6	◎	1-11	19.6	23.1	0.12	-0.70	○	26.4	◎			
EG	30	1-2	18.6	21.8	0.06	0.68	◎	17.4	◎	1-12	18.7	21.9	0.10	-0.65	◎	26.7	◎			
EG	40	1-3	18.5	21.6	0.13	0.58	◎	18.6	◎	1-13	18.5	21.6	0.06	-0.70	◎	26.2	◎			
EG	50	1-4	18.8	22.0	0.11	0.87	◎	19.9	◎	1-14	19.1	22.4	0.01	-0.70	◎	26.6	◎			
EG	60	1-5	19.0	22.3	0.08	0.88	◎	19.9	○	1-15	19.4	22.9	0.13	-0.66	◎	26.5	○			
GI	30	1-6	19.2	22.6	0.12	0.67	◎	24.5	◎	1-16	18.3	21.4	0.14	-0.54	◎	29.6	◎			
TI	30	1-7	19.0	22.3	0.14	0.92	◎	12.6	◎	1-17	19.1	22.4	0.11	0.32	◎	19.5	◎			
AI	30	1-8	19.8	23.4	0.07	0.94	○	23.1	◎	1-18	19.8	23.4	0.01	0.36	○	33.3	◎			
EG	20	1-9	20.6	24.5	0.36	1.15	×	17.8	◎	1-19	20.3	24.1	0.30	0.45	△	27.4	◎			
EG	65	1-10	18.7	21.9	0.05	0.84	◎	20.4	×	1-20	18.1	21.1	0.11	-0.46	○	26.6	△			

[0132] 実験例 1-1~1-8 と、実験例 1-9~1-10 との比較、及び、実験例 1-11~1-18 と、実験例 1-19~1-20 との比較から、表面処理カーボンブラックの含有率が 25~60 質量%の場合には、黒色度に優れた (L^* 値 24 以下) 黒色金属板が得られることが分かる。また、表面処理カーボンブラックの含有率が 60 質量%を超える場合には、黒色層と金属層との密着性が劣る場合があることが分かる。実験例 1-11~1-18 のクリヤー層付き黒色金属板では、カーボンブラックが黒色層から溶出することを十分に防ぐことができた。

[0133] 金属板として EG を用いた際の、カーボンブラック濃度と黒色金属板の b 値、及び L^* 値の関係を、図 3~6 に示した。図 4 と図 6 との比較から、クリヤー層を設けた黒色金属板の方が、黒色度は向上する (L^* 値が小さくなる) 傾向があることが分かる。

[0134] 実験例 2-1~2-10 : 黒色金属板の作製

(黒色組成物の調製)

墨汁 (BA-8) 259.3 質量部に、純水 422.6 質量部を攪拌しながら加え、次に、バインダー樹脂 (a) 前駆体 261.3 質量部を加えた後、コロイダルシリカ (スノーテックス (登録商標) XS) を 50 質量部添加し、最後に、エポクロス (登録商標) K-2030E を 6.9 質量部添加した以外は実験例 1-1 と同様にして、黒色組成物 100 質量部中、表面処理カーボンブラック 35 質量部、バインダー樹脂 (a) 55 質量部、コロイダルシリカ 10 質量部を含む黒色組成物 (固形分濃度 10 質量%) を 1000 質量部調製した。

[0135] (黒色金属板の作製)

調製した黒色組成物を、板厚 0.5 mm の電気亜鉛めつき鋼板 (EG ; Zn 付着量 20 g/m^2) の両面に、手動ロールコート装置で乾燥質量 $0.25 \sim 1.7 \text{ g/m}^2$ になるように塗布し、乾燥温度 120°C で 60 秒乾燥させ、黒色金属板を作製した。

[0136] 実験例 2-11~2-15 : 黒色金属板の作製

(黒色組成物の調製)

墨汁 (B A - 8) に代えて、自己分散型カーボンブラック (東海カーボン株式会社製、A q u a - B l a c k 1 6 2) を用いた以外は実験例 2 - 1 と同様にして、黒色組成物 1 0 0 質量部中、自己分散型カーボンブラック 3 5 質量部、バインダー樹脂 5 5 質量部、コロイダルシリカ 1 0 質量部を含む黒色組成物 (固形分濃度 1 0 質量%) を 1 0 0 0 質量部調製した。

[0137] (黒色金属板の作製)

実験例 2 - 1 で調製した黒色組成物に代えて、実験例 2 - 1 1 で調製した黒色組成物を用い、当該黒色組成物の乾燥質量を $0.30 \sim 1.80 \text{ g/m}^2$ になるように塗布した以外は実験例 2 - 1 と同様にして、黒色金属板を作製した。

[0138] 実験例 2 - 1 6 ~ 2 - 3 0 : クリヤー層付き黒色金属板の作製

(クリヤー樹脂組成物 2 の調製)

高分子ポリエステル系樹脂 (荒川化学工業社製「アラキード 7 0 1 2」; 重量平均分子量 2 5, 0 0 0、 $T_g 50^\circ\text{C}$) 3 8. 9 質量部に、架橋剤 (サイメル 3 0 3) 3. 4 質量部と酸硬化触媒 (N A C U R E 5 2 2 5) 2. 0 質量部とを攪拌しながら添加し、次に、ポリエチレンワックス (X - 2 0 P - 2) 5. 1 質量部を添加した後、防錆剤としてトリポリリン酸二水素アルミニウム (K - W H I T E G 1 0 5) 2. 0 質量部を添加し、希釈シンナー (N シンナー 4 5 0) 1 5 0. 7 質量部で希釈・攪拌して、高分子ポリエステル系樹脂 6 8 質量%、架橋剤 1 7 質量%、酸硬化触媒 2. 6 質量%、防錆剤 1 0 質量%、及びポリエチレンワックス 5 質量%を含む、溶剤系クリヤー樹脂組成物 2 を調製した。

[0139] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

実験例 2 - 1 ~ 2 - 1 5 で得た黒色金属板の片面に、乾燥質量が 2 g/m^2 になるように溶剤系クリヤー樹脂組成物 2 をバーコート塗装してクリヤー層付き黒色金属板を作製した。

[0140] (黒色金属板、クリヤー層付き黒色金属板の評価結果)

黒色金属板とクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表2に示す。

[0141] [表2]

黒色層 付着量 (g/m ²)	実験例	黒色層						クリヤー層					
		黒色度			黒色 深み (目視)	黒色層 剥離試験	カーボン ブラック 溶出試験	SST 時間	黒色 深み (目視)	カーボン ブラック 溶出試験	SST 時間	SST サイクル	表面 導電性
		L値	L*値	b値									
0.30	2-1	19.8	23.4	-0.70	○	◎	◎	48	2-16	◎	120	○	◎
0.35	2-2	19.0	22.3	-0.65	◎	◎	◎	48	2-17	◎	144	○	◎
0.50	2-3	17.3	20.0	-0.70	◎	◎	◎	72	2-18	◎	168	◎	◎
0.75	2-4	17.1	19.7	-0.70	◎	◎	◎	72	2-19	◎	168	◎	◎
0.85	2-5	17.0	19.6	-0.66	◎	◎	◎	72	2-20	◎	168	◎	◎
1.00	2-6	17.1	19.7	-0.54	◎	◎	◎	72	2-21	◎	168	◎	○
1.30	2-7	17.2	19.9	0.32	○	◎	◎	96	2-22	◎	168	◎	○
1.50	2-8	16.9	19.4	0.36	○	◎	◎	96	2-23	◎	168	◎	○
0.25	2-9	22.3	26.8	2.06	×	◎	◎	24	2-24	◎	96	△	◎
1.70	2-10	17.0	19.6	0.70	△	◎	○	96	2-25	◎	168	◎	×
0.30	2-11	25.6	31.3	3.55	×	△	△	<24	2-26	△	48	×	◎
0.35	2-12	21.6	25.9	2.24	×	△	△	<24	2-27	△	48	×	◎
0.62	2-13	20.8	24.8	0.35	×	△	△	24	2-28	△	72	△	○
1.00	2-14	18.9	22.2	0.08	○	×	△	48	2-29	◎	72	△	△
1.80	2-15	17.0	19.6	0.72	△	×	×	48	2-30	○	72	△	×

- [0142] 実験例 2-1~2-8 と実験例 2-11~2-15、及び実験例 2-16~2-23 と実験例 2-26~2-30 との比較から、黒色顔料として表面処理カーボンブラックを用いることによって、未処理カーボンブラックを用いた場合に比して、黒色度や耐食性に優れた黒色金属板が得られることが分かる。未処理カーボンブラックは黒色組成物中で二次凝集して、黒色層の表面が粗くポーラスな状態になったためと考えられる。
- [0143] また、黒色顔料として表面処理カーボンブラックを用いることによって、黒色層からのカーボンブラックの剥離も抑制されることが分かる。特に、本発明の（クリヤー層付き）黒色金属板（実験例 2-1~2-8、実験例 2-16~2-23）では、黒色層からのカーボンブラックの溶出は全く認められない。
- [0144] 表面処理カーボンブラックを用いた場合（実験例 2-1~2-10）、及び未処理カーボンブラックを用いた場合（実験例 2-11~2-15）の、黒色層付着量と黒色金属板の L^* 値の関係を図 1 及び 2 に示した。図 1 から、表面処理カーボンブラックを用いた場合には、黒色層の付着量が約 0.3 g/m^2 で黒色度（ L^* 値）が 24 以下の黒色金属板が得られ、付着量の増加に伴い L^* 値は減少して、付着量約 0.5 g/m^2 以上で L^* 値はほぼ安定することが分かる。これに対し、図 2 から、未処理カーボンブラックを用いた場合には、黒色層の付着量が 0.3 g/m^2 では黒色度（ L^* 値）が 24 以下の黒色金属板を得ることはできず、また、 L^* 値のバラツキが大きく、安定した黒色度が得られないことが分かる。
- [0145] 実験例 3-1~3-9：黒色金属板の作製
（黒色組成物の調製）
- バインダー樹脂（a）組成物であるオキサゾリン基含有重合体として、エポクロス（登録商標）K-2030E（A）、エポクロス（登録商標）K-2020E（B）、エポクロス（登録商標）K-2010E（C）（いずれも、日本触媒社製、スチレン／アクリル系樹脂）のいずれかを用い、かつ、オキサゾリン基含有重合体を、エチレン－アクリル酸共重合体とポリマレイ

ン酸との合計 100 質量部に対し 1～10 質量部含まれるように添加した以外は実験例 1-1 と同様にして、黒色組成物 100 質量部中、表面処理カーボンブラック 35 質量部、バインダー樹脂 (a) 55 質量部、コロイダルシリカ 10 質量部を含む黒色組成物を調製した。

[0146] (黒色金属板の作製)

調製した黒色組成物を、板厚 0.5 mm の電気亜鉛めっき鋼板 (EG; Zn 付着量 20 g/m²) の両面に、手動ロールコート装置で乾燥質量 0.5 g/m² になるように塗布し、乾燥温度 120℃ で 60 秒乾燥させ、黒色金属板を作製した。得られた黒色金属板の評価結果を表 3 に示す。

[0147] [表3]

実験例	オキサゾリン基含有共重合体		黒色深み (目視)	黒色層剥離試験	カーボンブラック溶出試験	SST 時間
	種類	含有率 (%)				
3-1	A	2	◎	○	○	48
3-2	A	4	◎	◎	◎	72
3-3	A	5	◎	◎	◎	72
3-4	A	6	◎	◎	◎	72
3-5	A	8	◎	◎	◎	72
3-6	B	5	◎	◎	○	72
3-7	C	5	◎	○	○	48
3-8	A	1	◎	△	×	<24
3-9	A	10	◎	△	△	48

[0148] 実験例 3-1～3-7 と実験例 3-8～3-9 との比較から、バインダー樹脂としてポリエチレン系樹脂を用いる場合、当該樹脂中のオキサゾリン基含有共重合体の含有率を 2～8 質量% とすることにより、黒色層中に表面処理カーボンブラックを良好に固定でき、また、耐食性に優れる黒色金属板が得られることが分かる。

[0149] 実験例 4-1～4-11：黒色金属板の作製

(黒色組成物の調製)

コロイダルシリカとして、スノーテックス XS (A; 表面積平均粒子径 4～6 nm)、スノーテックス 40 (B; 表面積平均粒子径 10～20 nm)、スノーテックス S (C; 表面積平均粒子径 8～11 nm) (いずれも日産化学社製) のいずれかを用い、かつ、黒色組成物 100 質量部中の含有量を

、表面処理カーボンブラック 35 質量部、バインダー樹脂 (a) 50~75 質量部、コロイダルシリカ 0~25 質量部とした以外は実験例 1-1 と同様にして黒色組成物を調製した。なお、コロイダルシリカの表面積平均粒子径は、表面積平均粒子径が 1~10 nm 程度の場合にはシアーズ法、10~100 nm 程度の場合には BET 法により測定される値、あるいは製造者のパンフレットに記載の公称値を意味するものである。

[0150] (黒色金属板の作製)

調製した黒色組成物を、板厚 0.5 mm の電気亜鉛めっき鋼板 (EG; Zn 付着量 20 g/m²) の両面に、手動ロールコート装置で乾燥質量 0.5 g/m² になるように塗布し、乾燥温度 120℃ で 60 秒乾燥させ、黒色金属板を作製した。得られた黒色金属板の評価結果を表 4 に示す。

[0151] [表4]

実験例	コロイダルシリカ		黒色深み (目視)	黒色層 剥離試験	カーボン ブラック 溶出試験	SST 時間	鉛筆硬度
	種類	含有率 (%)					
4-1	A	5	◎	○	○	48	B
4-2	A	7	◎	◎	◎	48	HB
4-3	A	10	◎	◎	◎	72	HB
4-4	A	15	◎	◎	◎	72	HB
4-5	A	20	◎	○	○	48	F
4-6	B	10	◎	◎	◎	48	HB
4-7	C	10	◎	○	○	72	HB
4-8	A	0	◎	△	×	<24	2B
4-9	A	4	◎	○	△	<24	B
4-10	A	22	◎	△	△	48	HB
4-11	A	25	△	×	×	<24	F

[0152] 実験例 4-1~4-7 と、実験例 4-8~4-11 との比較から、黒色組成物中にコロイダルシリカを 5~20 質量%含有させることにより、耐食性や耐疵付き性に優れた黒色金属板が得られることが分かる。また、黒色層中に表面処理カーボンブラックを良好に固定できることが分かる。

[0153] 実験例 5-1~5-7 : 黒色金属板の作製

(黒色組成物の調製)

バインダー樹脂 (a) 前駆体に代えて、バインダー樹脂 (b) を用いた以外は実験例 2-1 と同様にして、黒色組成物 100 質量部中、表面処理カー

ボンブラック 35 質量部、バインダー樹脂 (b) 55 質量部、コロイダルシリカ 10 質量部を含む黒色組成物を調製した。また、黒色組成物 100 質量部に対して、シランカップリング剤 (信越化学工業社製「KBM403」) を 0 ~ 17 質量部添加した。

[0154] 調製した黒色組成物 (シランカップリング剤含有) を、板厚 0.5 mm の電気亜鉛めっき鋼板 (EG; Zn 付着量 20 g/m^2) の両面に、手動ロールコート装置で乾燥質量 0.5 g/m^2 になるように塗布し、乾燥温度 120°C で 60 秒乾燥させ、黒色金属板を作製した。

[0155] 実験例 5-8 ~ 5-14 : クリヤー層付き黒色金属板の作製
(クリヤー樹脂組成物 3 の調製)

高分子ポリエステル系樹脂 (東洋紡績株式会社製「バイロン 29XS」; 重量平均分子量 20,000 ~ 25,000、 $T_g = 72^\circ\text{C}$ 、水酸基価 6.5 mg KOH/g) 60 質量部に、架橋剤 (住友化学工業社製「スミマール M-40WT」) 15 質量部と、防錆剤 (日産化学工業社製「XBA-ST」; 溶剤系コロイダルシリカ) 10 質量部とを攪拌しながら添加し、次にポリエチレンワックス (X-20P-2) 5 質量部を添加した後、希釈シンナー (Nシンナー 450) 10 質量部で希釈・攪拌して、高分子ポリエステル系樹脂 68 質量%、架橋剤 17 質量%、防錆剤 10 質量%、及びポリエチレンワックス 5 質量%を含む、溶剤系クリヤー樹脂組成物 3 (固形分濃度 10 質量%) を調製した。

[0156] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

実験例 5-1 ~ 5-7 で得た黒色金属板の片面に、乾燥質量が 2 g/m^2 になるように、溶剤系クリヤー樹脂組成物 3 をバーコート塗装してクリヤー層付き黒色金属板を作製した。得られたクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表 5 に示す。

[0157]

[表5]

シリラン カップリング剤 添加量 (質量部)	実験例	黒色層						実験例	クリヤー層							
		黒色 深み (目視)	黒色層 剥離試験	カーボン ブラック 溶出試験	SST 時間	鉛筆 硬度	実験例		黒色度			黒色 深み (目視)	カーボン ブラック 溶出試験	SST 時間	SST サイクル	裏面 導電性
									L値	L*値	b値					
0	5-1	◎	○	○	48	HB	5-8	17.9	20.8	-0.77	◎	◎	120	○	◎	
2	5-2	◎	◎	◎	72	HB	5-9	17.8	20.7	-0.70	◎	◎	168	◎	◎	
5	5-3	◎	◎	◎	96	H	5-10	17.2	19.9	-0.78	◎	◎	192	◎	◎	
7	5-4	◎	◎	◎	96	H	5-11	17.1	19.7	-0.76	◎	◎	192	◎	◎	
10	5-5	◎	◎	◎	96	H	5-12	17.0	19.6	-0.79	◎	◎	192	◎	◎	
15	5-6	◎	◎	◎	96	H	5-13	17.2	19.9	-0.73	◎	◎	168	◎	◎	
17	5-7	◎	○	○	72	H	5-14	17.1	19.7	-0.77	◎	◎	168	◎	◎	

[0158] 表5から、バインダー樹脂（a）（ポリエチレン樹脂）に代えてバインダー樹脂（b）（ポリウレタン樹脂）を用いても、黒色層と金属層の密着性に優れ、カーボンブラックが溶出し難く、耐食性にも優れる黒色金属板が得られることが分かる。

[0159] また、黒色組成物にシランカップリング剤を添加することによって、黒色金属板の耐食性が向上することが分かる。

[0160] 実験例6-1～6-9：クリヤー層付き黒色金属板の作製

（黒色組成物の調製）

実験例2-1と同様にして、黒色組成物を調製した。

[0161] （黒色金属板の作製）

調製した黒色組成物を、板厚0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板（EG；Zn付着量20g/m²）の両面に、手動ロールコート装置で乾燥質量0.5g/m²になるように塗布し、乾燥温度120℃で60秒乾燥させ、黒色金属板を作製した。

[0162] （クリヤー層付き黒色金属板の作製）

実験例6-1～6-9で得た黒色金属板の片面に、乾燥質量が0.5～5g/m²になるように、実験例2-16で調製した溶剤系クリヤー樹脂組成物2をバーコート塗装してクリヤー層付き黒色金属板を作製した。得られたクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表6に示す。

[0163] [表6]

実験例	クリヤー層 付着量 (g/m ²)	黒色度 (L*値)	光沢度 (G60)	SST 時間	SST サイクル	鉛筆硬度	T曲げ 加工性	耐白化性
6-1	1.0	23.7	18.0	120	○	H	1T	○
6-2	1.5	23.5	18.0	144	◎	2H	1T	◎
6-3	2.0	23.6	18.1	168	◎	2H	0T	◎
6-4	2.5	22.5	24.3	168	◎	2H	0T	◎
6-5	3.0	21.4	30.5	192	◎	2H	0T	◎
6-6	3.5	18.6	47.7	192	◎	2H	1T	○
6-7	4.0	18.2	53.5	216	◎	2H	2T	○
6-8	0.5	24.4	17.8	72	△	HB	4T	×
6-9	5.0	17.9	57.4	240	◎	2H	3T	×

[0164] 実験例6-1～6-7と、実験例6-8～6-9との比較から、クリヤー

層の付着量を $1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ とすることにより、耐食性、耐疵付き性、加工性に優れた黒色金属板が得られることが分かる。

[0165] クリヤー層付着量が黒色金属板の黒色度（ L^* 値）及び光沢度に及ぼす影響を図 7 に示した。付着量が 3 g/m^2 付近で黒色度と光沢度が大きく変動することが分かる。

[0166] 実験例 7-1 ～ 7-33：クリヤー層付き黒色金属板の作製

（黒色金属板の作製）

黒色組成物 100 質量部に対して、シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM403」）を 7 質量部添加した以外は実験例 5-1 と同様にして、黒色金属板を作製した。

[0167] （クリヤー樹脂組成物 4 の調製）

下記の高分子ポリエステル系樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、あるいは低分子ポリエステル系樹脂（A～E；荒川化学工業社製、F～I、O；東洋紡績株式会社製、J～M、P～Q；DIC 株式会社製）を用いた以外は実験例 5-8 と同様にして、ポリエステル系樹脂 68 質量%、架橋剤 17 質量%、防錆剤 10 質量%、及びポリエチレンワックス 5 質量%を含む、溶剤系クリヤー樹脂組成物 4 を調製した。

A：アラキード 7012、重量平均分子量 25,000、 T_g 50℃、水酸基価 7.5

B：KA-2112、重量平均分子量 23,000、 T_g 70℃、水酸基価 7.0

C：KA-2049E、重量平均分子量 22,000、 T_g 70℃、水酸基価 7.0

D：KA-2059S、重量平均分子量 22,000、 T_g 70℃、水酸基価 4.0

E：アラキード 7036、重量平均分子量 26,000、 T_g 20℃、水酸基価 12.5

F：パイロン 29XS、重量平均分子量 20,000～25,000、 T_g

72°C、水酸基価6.5

G：バイロン28SS、重量平均分子量15,000~20,000、Tg

68°C、水酸基価6.5

H：バイロンGK59CS、重量平均分子量5,000~8,000、Tg

15°C、水酸基価17.0

I：バイロンGK13CS、重量平均分子量5,000~8,000、Tg

15°C、水酸基価20.5

J：スーパーベッコライトM-6801-30、重量平均分子量15,00

0、Tg72°C、水酸基価10.0

K：ベッコライト46-118、重量平均分子量1,500、Tg20°C、

水酸基価120

L：ベッコライトM-6405-50、重量平均分子量2,500、Tg4

2°C、水酸基価120

M：ベッコライトM-6402-50、重量平均分子量2,500、Tg1

0°C、水酸基価120

O：バイロンUR-3500、重量平均分子量40,000、Tg10°C、水

酸基価10

P：スーパーベッコライトM-6805-40、重量平均分子量15,000

、Tg35°C、水酸基価10

Q：ベッコライトM-6201-40-IM、重量平均分子量10,000、

Tg41°C、水酸基価30

[0168] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記黒色金属板の片面に、乾燥質量が2g/m²になるように上記溶剤系クリヤー樹脂組成物4をバーコート塗装してクリヤー層付き黒色金属板を作製した。得られたクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表7に示す。

[0169]

[表7]

実験例	ポリエステル（ウレタン）樹脂			SST 時間	SST サイクル	鉛筆硬度	T 曲げ 加工性	耐白化性
	高分子（ウレタン）：低分子 混合比（質量比）		水酸基価 mg/KOH					
	高分子（ウレタン）	低分子						
7-1	A	—	7.5	168	◎	2H	0T	◎
7-2	B	—	7	168	◎	2H	0T	◎
7-3	C	—	7	168	◎	H	0T	○
7-4	F	—	6.5	168	◎	3H	1T	◎
7-5	G	—	6.5	168	◎	H	0T	◎
7-6	J	—	10	168	◎	H	0T	○
7-7	A（80）	K（20）	30.0	168	◎	2H	0T	◎
7-8	A（70）	K（30）	41.3	192	◎	2H	0T	◎
7-9	A（60）	K（40）	52.5	192	◎	H	0T	○
7-10	A（70）	L（30）	41.3	168	◎	2H	0T	◎
7-11	A（70）	M（30）	41.3	192	◎	H	0T	◎
7-12	B（70）	K（30）	40.9	168	◎	2H	0T	◎
7-13	C（70）	K（30）	40.9	168	◎	2H	0T	◎
7-14	F（70）	K（30）	40.6	192	◎	3H	0T	◎
7-15	F（80）	K（20）	29.2	168	◎	2H	0T	○
7-16	F（70）	L（30）	40.6	168	◎	2H	1T	◎
7-17	F（70）	M（30）	40.6	192	◎	2H	0T	◎
7-18	G（70）	K（30）	40.6	168	◎	2H	0T	○
7-19	J（70）	K（30）	43.0	168	◎	2H	1T	○
7-20	D	—	4.0	96	△	F	3T	×
7-21	D（80）	K（20）	27.2	144	○	H	2T	△
7-22	E	—	12.5	168	○	H	1T	△
7-23	H	—	17.5	120	△	F	3T	×
7-24	I	—	20.5	144	△	F	3T	△
7-25	O	—	10.0	168	◎	3H	0T	◎
7-26	O（30）	K（70）	65.0	192	◎	2H	0T	◎
7-27	O（30）	L（70）	65.0	192	◎	2H	0T	◎
7-28	O（30）	M（70）	65.0	192	◎	3H	1T	◎
7-29	P（70）	L（30）	65.0	168	◎	2H	0T	◎
7-30	P（70）	M（30）	65.0	168	◎	2H	0T	◎
7-31	J（70）	L（30）	65.0	168	◎	2H	0T	◎
7-32	J（70）	M（30）	65.0	192	◎	2H	0T	◎
7-33	Q（70）	L（30）	75.0	192	◎	H	2T	○

[0170] 実験例 7-1～7-19 および実験例 7-25～7-33 と、実験例 7-20～7-24 との比較から、クリアー樹脂組成物として、本発明で規定するポリエステル系樹脂を用いることにより、耐食性、加工性に優れた黒色金属板が得られることが分かった。

[0171] 実験例 8-1～8-8：クリアー層付き黒色金属板の作製
(黒色金属板の作製)

実験例 6-1 と同様にして、黒色金属板を作製した。

[0172] (クリヤー樹脂組成物 2 (a) の調製)

ポリエチレンワックスの含有率を 1～12 質量%とし、高分子ポリエステル系樹脂と架橋剤を 80：20 で混合した樹脂物を 75.4～86.4 質量%にした以外は実験例 2-16 と同様にして、溶剤系クリヤー樹脂組成物 2 (a) を調製した。

[0173] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記黒色金属板の片面に、乾燥質量が 2 g/m² になるように上記溶剤系クリヤー樹脂組成物 2 (a) をバーコート塗装してクリヤー層付き黒色金属板を作製した。得られたクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表 8 に示す。

[0174] [表8]

実験例	ワックス 濃度 (質量%)	SST 時間	SST サイクル	鉛筆硬 度	T 曲げ 加工性	耐白化性	動摩擦 係数
8-1	2	168	◎	H	1T	○	0.161
8-2	4	168	◎	2H	0T	◎	0.153
8-3	5	168	◎	2H	0T	◎	0.150
8-4	6	168	◎	2H	0T	◎	0.150
8-5	8	168	◎	2H	0T	◎	0.149
8-6	10	168	◎	2H	0T	◎	0.148
8-7	1	168	◎	H	2T	△	0.182
8-8	12	144	○	2H	0T	◎	0.150

[0175] 実験例 8-1～8-6 と、実験例 8-7～8-8 との比較から、クリヤー樹脂組成物中にポリエチレンワックスを 2～10 質量%含有させることにより、耐食性と耐疵付き性に優れ、また、摩擦係数の低い黒色金属板が得られることが分かる。

[0176] 実験例 9-1～9-12：クリヤー層付き黒色金属板の作製
(黒色金属板の作製)

実験例 6-1 と同様にして、黒色金属板を作製した。

[0177] (クリヤー樹脂組成物 2 (b) の調製)

下記の防錆剤 (A～B；テイカ株式会社製、C～E；富士シリシア化学株式会社製、F；日産化学工業株式会社製) を用い、その含有率を 3～22 質量%とし、高分子ポリエステル系樹脂と架橋剤を 80：20 で混合した樹脂

物を 70.4 ～ 89.4 質量%にした以外は実験例 2-16 と同様にして、
溶剤系クリヤー樹脂組成物 2 (b) を調製した。

A : トリポリリン酸二水素アルミニウム K-WHITE G105、粒子径
2.3 μm

B : トリポリリン酸二水素アルミニウム K-WHITE G730、粒子径
2.3 μm

C : カルシウムイオン交換シリカ サイロマスク 62-Ca6%、粒子径 2.
8 μm

D : カルシウムイオン交換シリカ サイリシア 530、粒子径 2.7 μm

E : カルシウムイオン交換シリカ サイリシア 710、粒子径 2.8 μm

F : コロイダルシリカ XBA-ST、粒子径 10 ～ 20 nm

[0178] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記黒色金属板の片面に、乾燥質量が 2 g/m² になるように上記溶剤系ク
リヤー樹脂組成物 2 (b) をバーコート塗装してクリヤー層付き黒色金属板
を作製した。得られたクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表 9 に示す。

[0179] [表9]

実験例	防錆剤		SST 時間	SST サイクル	T 曲げ 加工性	耐白化性	塗装外観
	種類	濃度 (質量%)					
9-1	A	5	120	◎	1T	◎	◎
9-2	A	7	168	◎	0T	◎	◎
9-3	A	10	168	◎	0T	◎	◎
9-4	A	15	168	◎	0T	◎	◎
9-5	A	20	168	◎	2T	○	○
9-6	B	10	168	◎	0T	◎	◎
9-7	C	10	144	○	0T	◎	◎
9-8	D	10	144	○	1T	◎	○
9-9	E	10	144	○	1T	◎	○
9-10	F	10	144	◎	0T	◎	◎
9-11	A	3	96	×	0T	◎	◎
9-12	A	22	120	△	4T	×	×

[0180] 実験例 9-1 ～ 9-10 と、実験例 9-11 ～ 9-12 との比較から、ク
リヤー樹脂組成物中に防錆剤を 5 ～ 20 質量%含有させることにより、耐食
性、加工性、及び外観に優れる黒色金属板が得られることが分かる。

[0181] 実験例 10-1 ～ 10-10 : 裏面クリヤー層付き黒色金属板および表裏

面クリヤー層付き黒色金属板の作製

(下地処理組成物の調製)

酸性コロイダルシリカ（日産化学社製「スノーテックス（登録商標）O」）55質量部に対して、重リン酸アルミニウム（米山化学社製）45質量部と純水を加え、酸性コロイダルシリカと重リン酸アルミニウムの合計100質量部に対して、ポリアクリル酸（日本純薬社製「ジュリマーAC-10-LP」）0.5質量部を添加し、さらに、シランカップリング剤（信越化学社製「KBM403」）7.5質量部を添加して下地処理組成物を調製した。

[0182] (下地処理金属板の作製)

調製した下地処理組成物を手動ロールコート装置にて、電気亜鉛めっき鋼板（EG；Zn付着量 20 g/m^2 ）の表裏面に、乾燥質量で $0\sim 120\text{ mg/m}^2$ 付着するように塗布し、乾燥温度 120°C で60秒乾燥させて、下地処理金属板を作製した。

[0183] (黒色組成物の作製)

表面処理カーボンブラックとして墨汁（株式会社呉竹製「超濃墨墨滴、BA-8」）55.6質量部に、純水357.4質量部を攪拌しながら加え、次に、バインダー樹脂（a）前駆体71.3質量部を加えた後、コロイダルシリカ（スノーテックス（登録商標）XS）を12.5質量部添加し、さらに、シランカップリング剤1.3質量部と、オキサゾリン基含有重合体としてエポクロス（登録商標）K-2030E1.9質量部とを加えて、黒色組成物100質量部中、表面処理カーボンブラック30質量部、バインダー樹脂（a）60質量部、コロイダルシリカ10質量部、シランカップリング剤5質量部（外枠）を含む黒色組成物（固形分濃度5質量%）を500質量部調製した。

[0184] (黒色層の形成)

調製した黒色組成物を下地処理金属板の片面（表面）に、バーコート塗装装置で乾燥質量 1 g/m^2 になるように塗布し、乾燥温度 160°C で60秒乾燥させ、黒色層を形成した。

[0185] (裏面用水系クリヤー樹脂組成物の作製)

まず、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乳化物(エマルション)を調製した。すなわち、攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた乳化設備を有するオートクレイブに、オレフィンー酸共重合体としてエチレンーアクリル酸共重合体(ダウケミカル社製「プリマコール(登録商標) 5990 I」；アクリル酸由来の構成単位：20質量%、質量平均分子量(Mw)：20,000、メルトインデックス：1300、酸価：150)200.0質量部、カルボン酸重合体としてポリマレイン酸水溶液(日油社製「ノンポール(登録商標) PMA-50W」；Mw：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(エチレンー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(エチレンー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「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℃、5気圧で3時間高速攪拌した後、30℃まで冷却した。次いで、グリシドキシ基含有シランカップリング剤(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ(旧社名：GE東芝シリコーン)社製「TSL8350」； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)10.4質量部、カルボジイミド(Mw：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、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体とカルボン酸重合体の乳化物(エマルション)を調製した(固形分濃度約20質量%、JIS K6833に準じて測定)。

[0186] 次に、得られた乳化物に、表面積平均粒子径4~6nm(公称値)のコロイダルシリカ(a)(日産化学工業社製「スノーテックス(登録商標)XS」；固形分濃度20質量%)と、表面積平均粒子径10~20nm(公称値)のコロイダルシリカ(b)(日産化学工業社製「スノーテックス(登録商標)40」；固形分濃度40質量%)とを順次加え、両者をよく混合した後、グリシドキシ基含有シランカップリング剤(信越化学工業社製「KBM403」；固形分濃度

100質量%)を添加し、次いでメタバナジン酸塩としてメタバナジン酸ナトリウム(新興化学工業社製「メタバナジン酸ソーダ」; 固形分濃度約66質量%)を添加した。この混合物にさらに、アクリル変性エポキシ樹脂(荒川化学工業社製「モデピクス(登録商標)302」; 固形分濃度33.5質量%)を加えて、裏面用水系クリヤー樹脂組成物を調製した。

[0187] なお、裏面用水系クリヤー樹脂組成物の調製に際し、各成分の混合量(あるいは混合比)は、コロイダルシリカ(a):コロイダルシリカ(b)(質量比)=50:50、無機成分:樹脂成分(上記乳化物の全固形分とアクリル変性エポキシ樹脂との合計量)(質量比)=30:70~95:5、アクリル変性エポキシ樹脂が上記乳化物中の全固形分95質量部に対して5質量部(樹脂成分中5質量%)、グリシドキシ基含有シランカップリング剤が無機成分と樹脂成分との合計100質量部に対して10質量部、メタバナジン酸塩が無機成分と樹脂成分との合計100質量部に対して1質量部、とした。

[0188] (裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製(裏面用水系クリヤー層の形成))

黒色層を形成した下地処理金属板の裏面(黒色層を有さない下地処理面)に、バーコート塗装装置で乾燥質量0.5g/m²になるように裏面用水系クリヤー樹脂組成物を塗布し、乾燥温度170℃で60秒乾燥させて、裏面用水系クリヤー層を形成し、裏面クリヤー層付き黒色金属板(表面には黒色層を有し、裏面にはクリヤー層を有する金属板)を作製した。

[0189] (表面用溶剤系クリヤー樹脂組成物5の作製)

ポリエステルウレタン樹脂(東洋紡績社製「バイロンUR-3500」; 重量平均分子量40,000、T_g10℃、水酸基価10mg KOH/g、固形分濃度40質量%)76質量部に、希釈シンナー(日本ペイント社製「Nシンナー450」)200質量部を加えて攪拌し、溶解後に、架橋剤(DIC社製「スーパーベッカミンTD-126」; ブチル化ベンゾグアミン樹脂; 重量平均分子量600、固形分濃度60%)12.7質量部を加え、攪拌を継続して溶解させた。次に、予め希釈シンナー86.6質量部に酸硬化触媒(楠本化成社製「NACURE 5225」)4.6質量部を加えて溶解させた

溶液を加え、順次、つや消し剤（富士シリシア社製「MIBKシリカスラリー」；固形分濃度8質量%）10質量部、ポリエチレンワックス（岐阜セラック社製「X-20P-2」）10.2質量部を加えた。得られた溶剤系クリヤー樹脂組成物5は、ベース樹脂76質量%、架橋剤19質量%、及びワックス5質量%からなり、外枠で、酸硬化触媒を4.6質量%と、つや消し剤（シリカ）2質量%とを用いたものである。

[0190]（表裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製（表面用溶剤系クリヤー層の形成））

上記裏面クリヤー層付き黒色金属板の表面（黒色層を有する面）にバーコート塗装装置を用いて乾燥質量が 3 g/m^2 になるように表面用溶剤系クリヤー樹脂組成物5を塗布し、乾燥温度 230°C で60秒乾燥させて、表裏面クリヤー層付き黒色金属板（表裏面ともにクリヤー層を有する金属板）を作製した。

[0191]（裏面クリヤー層付き黒色金属板、表裏面クリヤー層付き黒色金属板の評価結果）

裏面クリヤー層付き黒色金属板と表裏面クリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表10に示す。

[0192]

[表10]

実験例	下地処理 付着量 (mg/m ²)	裏面クリヤー層付き 黒色金属板				表裏面クリヤー層付き黒色金属板				
		評 価 面	SST 時間	SST サケル	導電性	SST 時間	SST サケル	0°C T曲げ 加工	耐候性	耐テープ 剥離性
10-1	12	表	96	○	—	168	◎	1T	○	◎
10-2	20	表	96	○	—	192	◎	0T	○	◎
10-3	40	表	120	◎	—	216	◎	0T	◎	◎
10-4	60	表	144	◎	—	240	◎	0T	◎	◎
10-5	80	表	144	◎	—	240	◎	0T	◎	◎
10-6	100	表	144	◎	—	264	◎	1T	◎	◎
10-7	117	表	144	◎	—	264	◎	2T	○	○
10-8	120	表	144	○	—	264	◎	3T	○	△
10-9	8	表	72	△	—	168	◎	2T	△	○
10-10	0	表	72	△	—	168	◎	3T	△	△
10-3	40	裏	96	○	◎	—	—	—	—	—
10-4	60	裏	120	○	◎	—	—	—	—	—
10-5	80	裏	120	○	◎	—	—	—	—	—
10-6	100	裏	120	○	○	—	—	—	—	—
10-10	0	裏	48	△	◎	—	—	—	—	—
10-8	120	裏	120	△	△	—	—	—	—	—

[0193] 実験例 11-1～11-9：裏面クリヤー層付き黒色金属板および表裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製

(下地処理組成物の調製)

実験例 10-1 と同様にして、下地処理組成物を調製した。

[0194] (下地処理金属板の作製)

調製した下地処理組成物を手動ロールコート装置にて、溶融亜鉛めっき鋼板(GI; Zn 付着量 45 g/m²)の表裏面に、乾燥質量で 0～120 mg/m² 付着するように塗布し、乾燥温度 120℃で 60 秒乾燥させて、下地処理金属板を作製した。

[0195] (裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同様にして、裏面クリヤー層付き黒色金属板を作製した。

[0196] (表裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同

様にして、表裏面クリヤー層付き黑色金属板を作製した。

[0197] (裏面クリヤー層付き黑色金属板、表裏面クリヤー層付き黑色金属板の評価結果)

裏面クリヤー層付き黑色金属板と表裏面クリヤー層付き黑色金属板の評価結果を表 11 に示す。

[0198] [表11]

実験例	下地処理 付着量 (mg/m ²)	裏面クリヤー層付き 黑色金属板				表裏面クリヤー層付き黑色金属板				
		評価面	SST 時間	SST サイクル	導電性	SST 時間	SST サイクル	0°C T 曲げ 加工	耐候性	耐テープ 剥離性
11-1	12	表	120	◎	—	192	◎	2T	◎	○
11-2	40	表	120	◎	—	216	◎	1T	◎	◎
11-3	60	表	144	◎	—	240	◎	1T	◎	◎
11-4	80	表	168	◎	—	264	◎	1T	◎	◎
11-5	100	表	168	◎	—	288	◎	2T	◎	○
11-6	117	表	168	◎	—	288	◎	3T	◎	△
11-7	120	表	168	◎	—	288	◎	4T	◎	△
11-8	8	表	96	○	—	192	◎	2T	○	○
11-9	0	表	96	○	—	192	◎	4T	○	△
11-2	40	裏	144	○	○	—	—	—	—	—
11-3	60	裏	168	○	○	—	—	—	—	—
11-4	80	裏	168	◎	○	—	—	—	—	—
11-5	100	裏	144	◎	△	—	—	—	—	—
11-9	0	裏	72	△	○	—	—	—	—	—
11-7	120	裏	144	○	△	—	—	—	—	—

[0199] 実験例 12-1～12-8：裏面クリヤー層付き黑色金属板および表裏面クリヤー層付き黑色金属板の作製

(下地処理組成物の調製)

酸性コロイダルシリカ(日産化学社製「スノーテックス(登録商標)O」)0～70質量部に対して、重リン酸アルミニウム(米山化学社製)0～70質量部と純水を加え、酸性コロイダルシリカと重リン酸アルミニウムの合計100質量部に対して、ポリアクリル酸(日本純薬社製「ジュリマーAC-100-LP」)0.5質量部を添加し、さらに、シランカップリング剤(信越化学社製「KBM403」)7.5質量部を添加して下地処理組成物を調製した。

[0200] (下地処理金属板の作製)

調製した下地処理組成物を手動ロールコート装置にて、電気亜鉛めっき鋼板（EG；Zn付着量 20 g/m^2 ）の表裏面に、乾燥質量で 60 mg/m^2 付着するように塗布し、乾燥温度 120°C で60秒乾燥させて、下地処理金属板を作製した。

[0201] （裏面クリヤー層付き黑色金属板の作製）

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例10-1と同様に、裏面クリヤー層付き黑色金属板を作製した。

[0202] （表裏面クリヤー層付き黑色金属板の作製）

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例10-1と同様に、表裏面クリヤー層付き黑色金属板を作製した。

[0203] （裏面クリヤー層付き黑色金属板、表裏面クリヤー層付き黑色金属板の評価結果）

裏面クリヤー層付き黑色金属板と表裏面クリヤー層付き黑色金属板の評価結果を表12に示す。

[0204] [表12]

実験例	酸性コロイダルシリカと重リン酸アルミニウムの混合比（質量部）		裏面クリヤー層付き黑色金属板		表裏面クリヤー層付き黑色金属板				
	シリカ	重リン酸	SST 時間	SST サイクル	SST 時間	SST サイクル	0°C T曲げ 加工	耐候性	耐テープ 剥離性
12-1	35	65	72	○	168	○	1T	○	◎
12-2	40	60	96	○	192	◎	1T	◎	◎
12-3	45	55	120	◎	240	◎	0T	◎	◎
12-4	50	50	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
12-5	55	45	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
12-6	60	40	144	○	240	○	1T	◎	◎
12-7	65	35	120	△	144	○	4T	○	△
12-8	70	30	48	△	120	△	5T	△	△

[0205] 実験例13-1～13-8：裏面クリヤー層付き黑色金属板および表裏面クリヤー層付き黑色金属板の作製

（下地処理組成物の調製）

酸性コロイダルシリカ（日産化学社製「スノーテックス（登録商標）O」）55質量部に対して、重リン酸アルミニウム（米山化学社製）45質量部と純水

を加え、酸性コロイダルシリカと重リン酸アルミニウムの合計 100 質量部に対して、ポリアクリル酸(日本純薬社製「ジュリマーAC-10-LP」) 0~1.2 質量部を添加し、さらに、シランカップリング剤(信越化学社製「KBM403」) 7.5 質量部を添加して下地処理組成物を調製した。

[0206] (下地処理金属板の作製)

調製した下地処理組成物を手動ロールコート装置にて、電気亜鉛めっき鋼板(EG; Zn 付着量 20 g/m²)の表裏面に、乾燥質量で 60 mg/m² 付着するように塗布し、乾燥温度 120 °C で 60 秒乾燥させて、下地処理金属板を作製した。

[0207] (裏面クリヤー層付き黑色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同様にして、裏面クリヤー層付き黑色金属板を作製した。

[0208] (表裏面クリヤー層付き黑色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同様にして、表裏面クリヤー層付き黑色金属板を作製した。

[0209] (裏面クリヤー層付き黑色金属板、表裏面クリヤー層付き黑色金属板の評価結果)

裏面クリヤー層付き黑色金属板と表裏面クリヤー層付き黑色金属板の評価結果を表 13 に示す。

[0210] [表13]

実験例	ポリアクリル酸 添加量 (質量部)	裏面クリヤー層付き 黑色金属板		表裏面クリヤー層付き黑色金属板				
		SST 時間	SST サイクル	SST 時間	SST サイクル	0°C T 曲げ 加工	耐候性	耐テープ 剥離性
13-1	0.2	96	○	168	◎	1T	◎	◎
13-2	0.4	96	○	192	◎	0T	◎	◎
13-3	0.5	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
13-4	0.6	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
13-5	0.8	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
13-6	1.0	144	◎	240	◎	2T	◎	○
13-7	0	72	△	168	◎	1T	◎	◎
13-8	1.2	144	◎	144	◎	4T	◎	△

[0211] 実験例 14-1 ~ 14-8 : 裏面クリヤー層付き黒色金属板および表裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製

(下地処理組成物の調製)

酸性コロイダルシリカ(日産化学社製「スノーテックス(登録商標)O」) 55 質量部に対して、重リン酸アルミニウム(米山化学社製) 45 質量部と純水を加え、酸性コロイダルシリカと重リン酸アルミニウムの合計 100 質量部に対して、ポリアクリル酸(日本純薬社製「ジュリマーAC-10-LP」) 0.5 質量部を添加し、さらに、シランカップリング剤(信越化学社製「KBM403」) 0 ~ 17 質量部を添加して下地処理組成物を調製した。

[0212] (下地処理金属板の作製)

調製した下地処理組成物を手動ロールコート装置にて、電気亜鉛めっき鋼板(EG; Zn 付着量 20 g/m^2) の表裏面に、乾燥質量で 60 mg/m^2 付着するように塗布し、乾燥温度 120°C で 60 秒乾燥させて、下地処理金属板を作製した。

[0213] (裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同様にして、裏面クリヤー層付き黒色金属板を作製した。

[0214] (表裏面クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同様にして、表裏面クリヤー層付き黒色金属板を作製した。

[0215] (裏面クリヤー層付き黒色金属板、表裏面クリヤー層付き黒色金属板の評価結果)

裏面クリヤー層付き黒色金属板と表裏面クリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表 14 に示す。

[0216]

[表14]

実験例	シラン カップリング剤 添加量 (質量部)	裏面クリヤー層付き 黒色金属板		表裏面クリヤー層付き黒色金属板				
		SST 時間	SST サイクル	SST 時間	SST サイクル	0°C T曲げ 加工	耐候性	耐テープ 剥離性
14-1	3.0	120	◎	192	◎	1T	○	◎
14-2	5.0	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
14-3	7.5	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
14-4	10.0	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
14-5	12.5	144	◎	240	◎	0T	◎	◎
14-6	15.0	120	◎	240	◎	1T	◎	◎
14-7	0	72	△	168	◎	3T	○	△
14-8	17.0	96	○	144	○	3T	○	△

[0217] 実験例 15-1～15-10：クリヤー層付き黒色金属板の作製

(下地処理組成物の調製)

酸性コロイダルシリカ(日産化学社製「スノーテックス(登録商標)O」)5質量部に対して、重リン酸アルミニウム(米山化学社製)45質量部と純水を加え、酸性コロイダルシリカと重リン酸アルミニウムの合計100質量部に対して、ポリアクリル酸(日本純薬社製「ジュリマーAC-10-LP」)0.5質量部を添加し、さらに、シランカップリング剤(信越化学社製「KB M403」)7.5質量部を添加して下地処理組成物を調製した。

[0218] (下地処理金属板の作製)

調製した下地処理組成物を手動ロールコート装置にて、電気亜鉛めっき鋼板(EG; Zn付着量20g/m²)の表裏面に、乾燥質量で60mg/m²付着するように塗布し、乾燥温度120°Cで60秒乾燥させて、下地処理金属板を作製した。

[0219] (クリヤー樹脂組成物6の調製)

ポリエステルウレタン樹脂(バイロンUR-3500)に代えて、下記の高分子ポリエステル系樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、あるいは低分子ポリエステル系樹脂(いずれもクリヤー樹脂組成物4の調製で用いた樹脂である)を用いた以外は、実験例10-1の(表面用溶剤系クリヤー樹脂組成物5の作製)と同様にして、溶剤系クリヤー樹脂組成物5を調製した。

G : バイロン 28SS、重量平均分子量 15,000~20,000、T_g 68℃、水酸基価 6.5

J : スーパーベッコライト M-6801-30、重量平均分子量 15,000、T_g 72℃、水酸基価 10.0

K : ベッコライト 46-118、重量平均分子量 1,500、T_g 20℃、水酸基価 120

L : ベッコライト M-6405-50、重量平均分子量 2,500、T_g 42℃、水酸基価 120

M : ベッコライト M-6402-50、重量平均分子量 2,500、T_g 10℃、水酸基価 120

O : バイロン UR-3500、重量平均分子量 40,000、T_g 10℃、水酸基価 10

P : スーパーベッコライト M-6805-40、重量平均分子量 15,000、T_g 35℃、水酸基価 10

Q : スーパーベッコライト M-6801-30、重量平均分子量 15,000、T_g 72℃、水酸基価 10

[0220] (クリヤー層付き黒色金属板の作製)

上記で得られた下地処理金属板を用い、かつ上記で得られたクリヤー樹脂組成物 6 を用いたこと以外は、実験例 10-1 と同様にして、クリヤー層付き黒色金属板を作製した。このクリヤー層付き黒色金属板の評価結果を表 15 に示す。

[0221]

[表15]

実験例	ポリエステル（ウレタン）樹脂			SST 時間	SST サイクル	0℃ T曲げ 加工性	耐候性	耐テープ 剥離性
	高分子(ウレタン):低分子 混合比(質量比)		水酸基価 mg/KOH					
	高分子(ウレタン)	低分子						
15-1	O	—	10	240	◎	0T	◎	◎
15-2	O（30）	K（70）	65	240	◎	0T	◎	◎
15-3	O（30）	L（70）	65	216	◎	0T	◎	◎
15-4	O（30）	M（70）	65	216	◎	1T	◎	◎
15-5	P（70）	L（30）	65	216	◎	1T	◎	◎
15-6	P（70）	M（30）	65	216	◎	1T	◎	◎
15-7	J（70）	L（30）	65	192	◎	2T	◎	◎
15-8	J（70）	M（30）	65	240	◎	2T	◎	◎
15-9	Q（70）	L（30）	75	216	◎	2T	◎	◎
15-10	G	—	6.5	264	◎	2T	◎	◎

請求の範囲

- [請求項1] 金属板と、
 該金属板の少なくとも片面に形成された黒色層と、を有し、
 前記黒色層は、水溶性樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンブラック 22～60 質量部と、バインダー樹脂 20～73 質量部と、を含む 100 質量部の黒色組成物から構成され、
 前記黒色層の乾燥質量は、0.28～1.5 g/m²であり、
 前記黒色層表面の黒色度（L*値）が 24 以下である黒色金属板。
- [請求項2] 前記バインダー樹脂が、ポリエチレン樹脂および／またはポリウレタン樹脂である請求項 1 に記載の黒色金属板。
- [請求項3] 前記ポリエチレン樹脂が、オレフィン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体、 α 、 β -不飽和カルボン酸重合体、およびオキサゾリン基含有重合体から構成され、
 前記オキサゾリン基含有重合体を、オレフィン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体と α 、 β -不飽和カルボン酸重合体との合計 100 質量部に対し、2～8 質量部含有する請求項 2 に記載の黒色金属板。
- [請求項4] 前記ポリウレタン樹脂が、カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂であり、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートからなる群から選択された少なくとも 1 種のポリイソシアネート成分と、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を含有するポリオール成分と、から構成されるウレタンプレポリマーを鎖延長剤で鎖延長反応させてなる請求項 3 に記載の黒色金属板。
- [請求項5] 前記黒色組成物が、カーボンブラックと前記水溶性樹脂とを含む水溶液に、前記バインダー樹脂を添加して調製される請求項 1 に記載の黒色金属板。
- [請求項6] 前記黒色組成物 100 質量部中、さらにコロイダルシリカを 5～2

0質量部含む請求項1に記載の黑色金属板。

[請求項7] 前記金属板は、少なくとも片面に、予め下地処理により形成された下地層をさらに有してなり、前記下地層は、重リン酸アルミニウム、コロイダルシリカおよびポリアクリル酸を含む下地処理組成物により乾燥質量12～117mg/m²となるように形成されたものである請求項1に記載の黑色金属板。

[請求項8] 前記下地処理組成物中、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの含有割合は、重リン酸アルミニウム：コロイダルシリカ（質量比）＝35：65～65：35であり、ポリアクリル酸は、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの合計100質量部に対して0.2～1.0質量部含まれる請求項7に記載の黑色金属板。

[請求項9] 前記下地処理組成物中、さらにシランカップリング剤を、重リン酸アルミニウムとコロイダルシリカの合計100質量部に対して3～15質量部含有する請求項7に記載の黑色金属板。

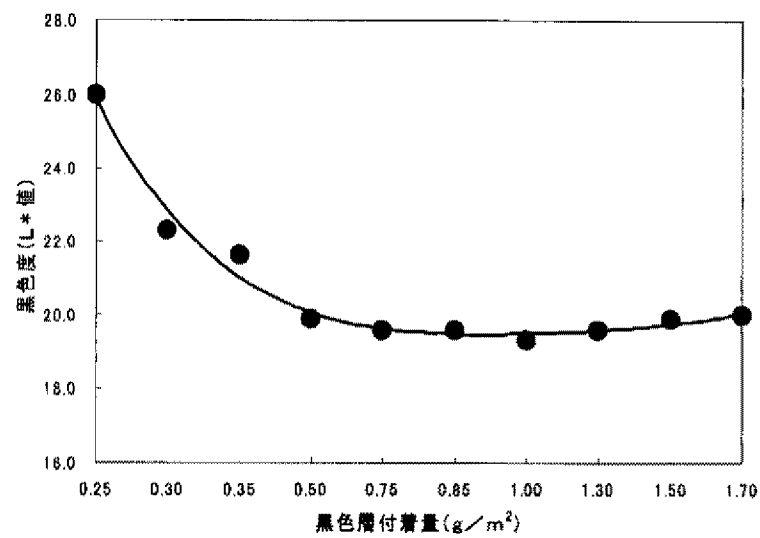
[請求項10] 前記黑色層上に、さらにクリヤー層を有し、該クリヤー層の乾燥質量は、1～4g/m²であり、前記クリヤー層表面の黒色度（L*値）が24以下である請求項1に記載の黑色金属板。

[請求項11] 前記クリヤー層を形成するクリヤー樹脂組成物が、重量平均分子量10,000～25,000、T_g35～75℃、水酸基価5mg KOH/g以上の高分子ポリエステル系樹脂を含む請求項10に記載の黑色金属板。

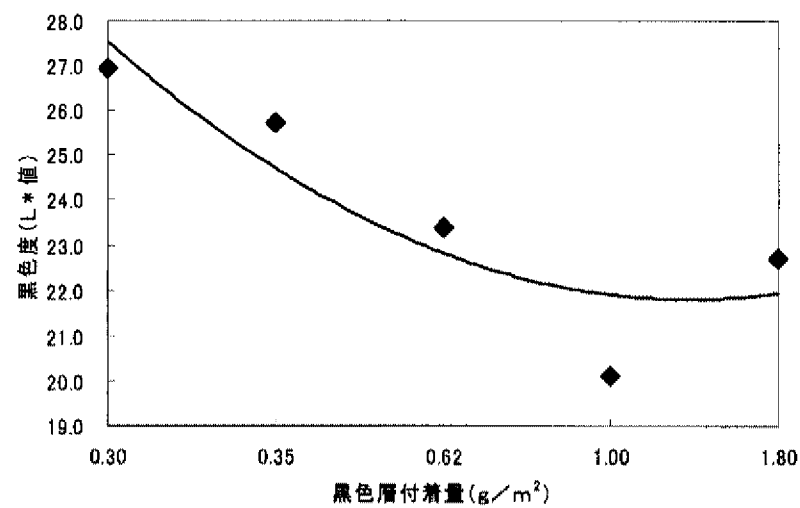
[請求項12] 前記クリヤー層を形成するクリヤー樹脂組成物が、重量平均分子量10,000～25,000、T_g35～75℃の高分子ポリエステル系樹脂と、重量平均分子量1,500～2,500、T_g10～45℃の低分子ポリエステル系樹脂とを、高分子ポリエステル系樹脂：低分子ポリエステル系樹脂（質量比）＝8：2～6：4で混合してなる平均水酸基価が25mg KOH/g以上の混合樹脂を含む請求項10に記載の黑色金属板。

- [請求項13] 前記クリヤー層を形成するクリヤー樹脂組成物が、重量平均分子量 30,000～40,000、 T_g 3～23℃、水酸基価 10 mg KOH/g 以下のポリエステルウレタン樹脂を含む請求項 10 に記載の黒色金属板。
- [請求項14] 前記クリヤー層を形成するクリヤー樹脂組成物が、重量平均分子量 30,000～40,000、 T_g 3～23℃のポリエステルウレタン樹脂と、重量平均分子量 1,500～2,500、 T_g 10～45℃の低分子ポリエステル系樹脂とを、ポリエステルウレタン樹脂：低分子ポリエステル系樹脂（質量比）＝2：8～4：6 で混合してなる平均水酸基価が 25 mg KOH/g 以上の混合樹脂を含む請求項 10 に記載の黒色金属板。
- [請求項15] 前記クリヤー樹脂組成物 100 質量部中、さらにポリエチレンワックスを 2～10 質量部含む請求項 11 に記載の黒色金属板。
- [請求項16] 前記クリヤー樹脂組成物 100 質量部中、さらに防錆剤を 5～20 質量部含む請求項 11 から 15 のいずれかに記載の黒色金属板。

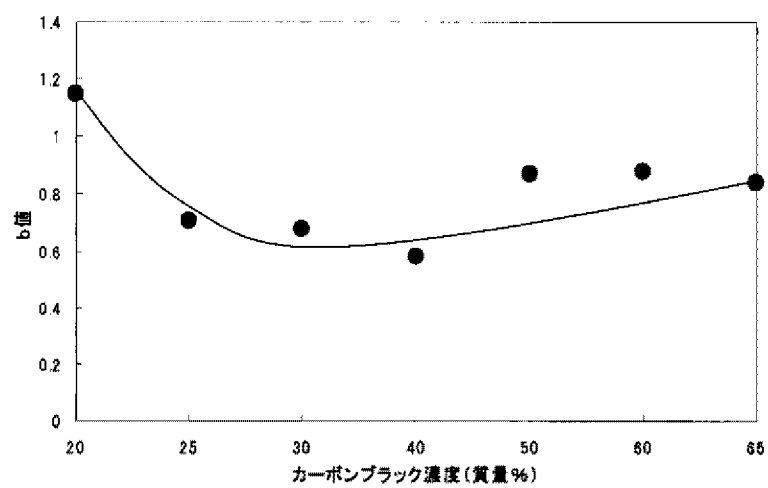
[図1]



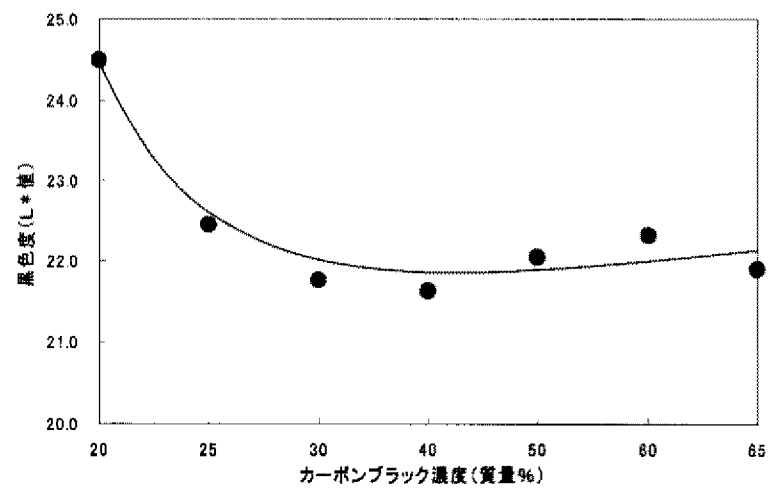
[図2]



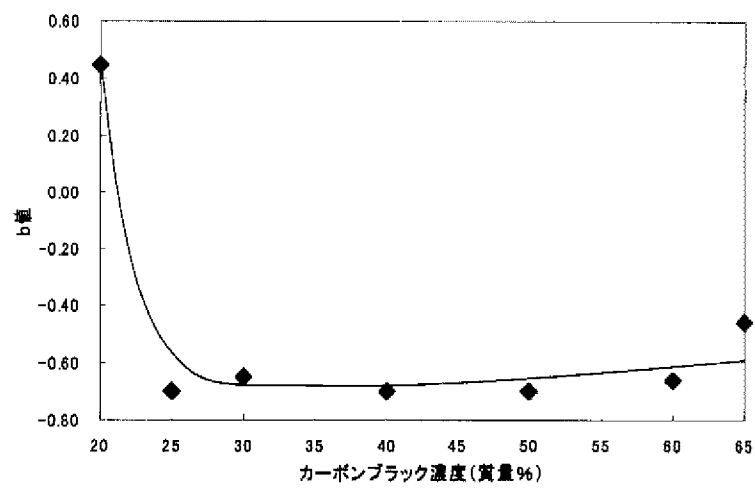
[図3]



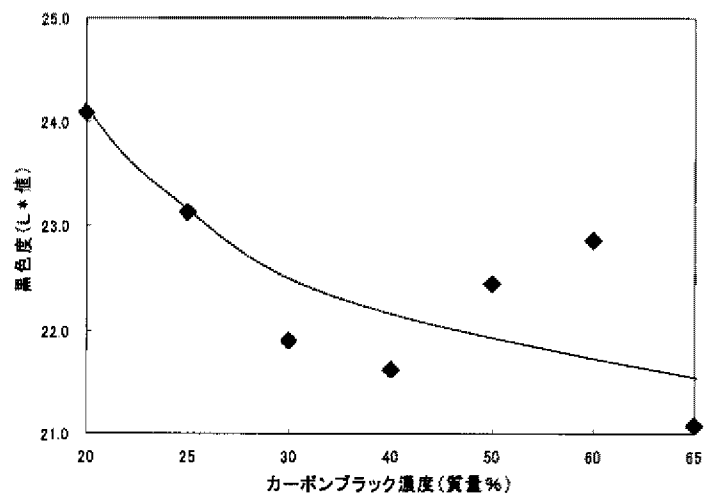
[図4]



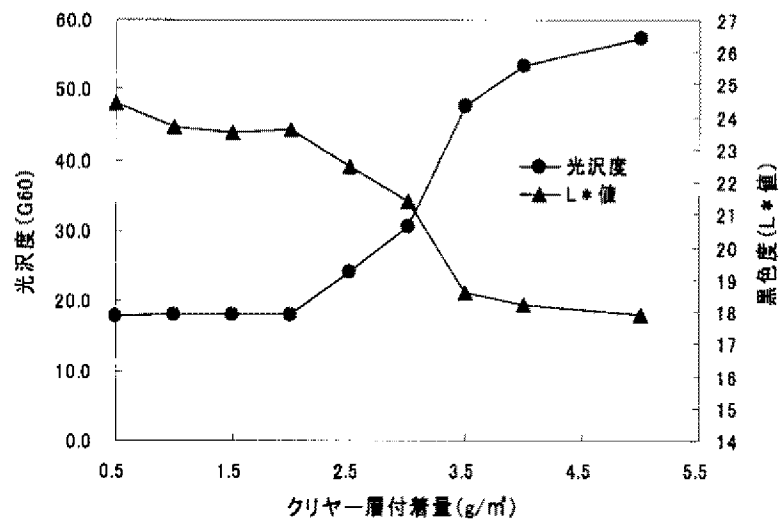
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08 (2006.01) i, B32B27/20 (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)

B32B15/08, B32B27/20

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 A	JP 2-78540 A (Nippon Steel Corp.), 19 March 1990 (19.03.1990), no.3, 5 of example 1; example 2 & US 4968391 A example 6, sample no.3, 5; example 7 & US 5023146 A & DE 3902457 A1	1-12, 15, 16 13, 14
Y A	JP 3-210373 A (Canon Inc.), 13 September 1991 (13.09.1991), claims; page 5, upper right column, line 14 to lower left column, line 12 & EP 429828 A1 page 5, lines 33 to 43; claims & US 5184148 A	1-12, 15, 16 13, 14



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
31 March, 2011 (31.03.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056001

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	JP 2008-285632 A (Mikuni Color Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), examples 1 to 6; comparative examples 1 to 8 (Family: none)	1-12, 15, 16 13, 14
Y A	JP 2008-31453 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraph [0053]; examples 1, 8, 13 (Family: none)	3, 4 1, 2, 5-16
Y A	JP 3-111468 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 13 May 1991 (13.05.1991), page 4, upper left column, lines 14 to 20; example 4 & EP 0420063 A2 page 4, lines 22 to 25; example 4 & US 5213846 A	6 1-5, 7-16
Y A	JP 2006-272768 A (Kobe Steel, Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claim 8; paragraph [0028] (Family: none)	7-9 1-6, 10-16
Y A	JP 2001-348672 A (Nippon Steel Corp.), 18 December 2001 (18.12.2001), paragraphs [0007], [0008] (Family: none)	8 1-7, 9-16
Y A	JP 2006-272765 A (Kobe Steel, Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), paragraph [0063] (Family: none)	9 1-8, 10-16
Y A	JP 2001-9966 A (Kobe Steel, Ltd.), 16 January 2001 (16.01.2001), paragraphs [0023], [0024]; no.29 to 32, 35 of example 2 (Family: none)	10-12, 15, 16 1-9, 13, 14
Y A	JP 2005-288963 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraphs [0037] to [0039] (Family: none)	11, 12 1-10, 13-16
Y A	JP 10-130571 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 19 May 1998 (19.05.1998), claims (Family: none)	12 1-11, 13-16

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, B32B27/20 (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. B32B15/08, B32B27/20

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 A	JP 2-78540 A (新日本製鐵株式会社) 1990.03.19, 実施例1のNo.3, 5, 実施例2 & US 4968391 A, example6 sample No.3, 5, example7 & US 5023146 A & DE 3902457 A1	1-12, 15, 16 13, 14
Y A	JP 3-210373 A (キヤノン株式会社) 1991.09.13, 特許請求の範囲, 第5頁右上欄第14行-左下欄第12行 & EP 429828 A1, page5 line33-43, claims & US 5184148 A	1-12, 15, 16 13, 14

☒ 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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

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)

横田 晃一

4 S

4 5 1 8

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
Y A	JP 2008-285632 A (御国色素株式会社) 2008. 11. 27, 実施例 1-6, 比較例 1-8 (ファミリーなし)	1-12, 15, 16 13, 14
Y A	JP 2008-31453 A (関西ペイント株式会社) 2008. 02. 14, 【0053】 , 実施例 1, 8, 13 (ファミリーなし)	3, 4 1, 2, 5-16
Y A	JP 3-111468 A (大日本塗料株式会社) 1991. 05. 13, 第 4 頁左上欄第 14-20 行, 実施例 4 & EP 0420063 A2, page4 line22-25, example4 & US 5213846 A	6 1-5, 7-16
Y A	JP 2006-272768 A (株式会社神戸製鋼所) 2006. 10. 12, 請求項 8, 【0028】 (ファミリーなし)	7-9 1-6, 10-16
Y A	JP 2001-348672 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 12. 18, 【0007】 , 【0008】 (ファミリーなし)	8 1-7, 9-16
Y A	JP 2006-272765 A (株式会社神戸製鋼所) 2006. 10. 12, 【0063】 (ファミリーなし)	9 1-8, 10-16
Y A	JP 2001-9966 A (株式会社神戸製鋼所) 2001. 01. 16, 【0023】 , 【0024】 , 実施例 2 の No. 29-32, 35 (ファミリーなし)	10-12, 15, 16 1-9, 13, 14
Y A	JP 2005-288963 A (株式会社神戸製鋼所) 2005. 10. 20, 【0037】 - 【0039】 (ファミリーなし)	11, 12 1-10, 13-16
Y A	JP 10-130571 A (関西ペイント株式会社) 1998. 05. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12 1-11, 13-16