

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/131775 A1

(43) 国際公開日

2010 年 11 月 18 日(18.11.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:  
B32B 15/08 (2006.01) C09D 183/10 (2006.01)  
C09D 5/16 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058485
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 13 日(13.05.2010)
- (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 2009-117686 2009 年 5 月 14 日(14.05.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金井 隆雄(KANAI, Takao) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 野村 広正(NOMURA, Hiromasa) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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.
- (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, 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: PRECOATED METAL PLATE HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO CONTAMINATION, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND SURFACE-TREATMENT LIQUID

(54) 発明の名称: 耐汚染性に優れるプレコート金属板及びその製造方法ならびに表面処理液

(57) Abstract: Provided is a precoated metal plate that can maintain photocatalytic contamination resistance and self-cleaning functionality over a long period of time. A surface-treatment liquid and a method for suitably manufacturing the precoated metal plate are also provided. The precoated metal plate has two or more photocatalytically active film layers formed on top of a precoated metal plate base material, which comprises a base metal plate with an organic resin coating layer on the surface thereof. The two or more film layers contain an inorganic-organic complex resin, a photocatalytically active substance, and inorganic flat particles. Said inorganic-organic complex resin comprises a condensate of an alkoxysilane selected from a set comprising the following and combinations thereof: an alkoxysilane having an organic group selected from a set comprising a C<sub>1-12</sub> alkyl group, an aryl group, a carboxyl group, a hydroxyl group, and combinations thereof; an alkoxysilane having an epoxy group; an alkoxysilane having an amino group; and tetraalkoxysilane. The outermost film layer contains the largest amount of the photocatalytically active substance, and the amount of said substance in each layer is less the further inward that layer is.

(57) 要約: 本発明は、光触媒による耐汚染性、及びセルフクリーニング機能を、長期間に亘って維持することができるプレコート金属板を提供する。また、前記プレコート金属板を好適に製造するための方法及び表面処理液を提供する。本発明のプレコート金属板は、下地金属板、及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板上に、少なくとも 2 層の光触媒活性を有する皮膜を形成したプレコート金属板であって、該少なくとも 2 層の皮膜が、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、並びにそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシランの縮合物からなる無機-有機複合体樹脂と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子とを含有し、かつ光触媒活性を有する物質の含有量が最外層に位置する皮膜で最も多く、内層側の皮膜ほど少なくなるように含有していることを特徴とする。

WO 2010/131775 A1

## 明 細 書

発明の名称 耐汚染性に優れるプレコート金属板及びその製造方法  
ならびに表面処理液

### 技術分野

0 0 0 1

本発明は、基材として有機樹脂被覆層を有するプレコート金属板（以後、「基材プレコート金属板」と表記とする）の表面に更に少なくとも2層の光触媒活性を示す皮膜を有し、耐汚染性に優れたプレコート金属板、その製造方法、及びプレコート金属板を好適に製造する表面処理液に関する。より詳しく言えば、本発明は、光触媒活性を有する物質と、光触媒による劣化の少ない無機－有機複合体樹脂と、密着性を高める無機系平板状粒子とを含有する少なくとも2層以上の皮膜を表面に有することで、長期間にわたって光触媒活性が得られ、また耐候性や皮膜密着性に優れるプレコート金属板とその製造方法に関するものである。また、このプレコート金属板を好適に製造するための表面処理液に関するものである。

### 背景技術

0 0 0 2

鉄に代表される金属材料は耐久性を向上させることを目的として、あるいは美しい外観を得ることを目的として塗装して使用されるのが一般的であり、塗装された金属板は、家電、自動車、建材、屋外構造物等の分野で広く用いられている。このうち、特に屋外での用途については雨、風、砂塵等にさらされるため、耐食性に加えて耐汚染性に優れることが必要とされている。

## 0 0 0 3

光触媒技術は、光触媒粒子が有する光触媒活性を利用して、表面を親水化する技術、及び有機物を中心とした汚染物質を分解・除去する技術であり、プレコート金属板においては、光触媒活性に優れた粒子を表面の皮膜中に分散、含有させることで、耐汚染性やセルフクリーニング効果を期待するものである。この技術では、表面の汚染物質の分解、除去に対して優れた効果を得ることができるが、光触媒粒子を有機樹脂系の塗膜に分散させた場合、あるいは光触媒皮膜を有機樹脂系の塗膜表面に形成した場合、光触媒効果によって有機樹脂系塗膜が徐々に分解し、劣化が進行するため、長期間にわたって使用することは困難であった。

## 0 0 0 4

この対策として、塗膜の劣化を抑制するための技術が提案されてきた。例えば、皮膜を構成する樹脂として無機系成分を用いる方法が特許文献 1、特許文献 2 に開示されている。また、有機樹脂のうち、フッ素樹脂は光触媒に対して比較的安定であるため、これを皮膜成分として用いる方法が開示されている（特許文献 3）。また、特にプレコート金属板用には、光触媒に対する高い安定性と加工性が必要とされるが、この目的に対しては、シリカーオルガノシラン系樹脂を皮膜成分として用いる方法が、アクリル樹脂とオルガノアルコキシシランとの重合反応によって得られたアルキルシリケートを皮膜成分として用いる方法が、それぞれ特許文献 4 と特許文献 5 に開示されている。また、フッ化ビニリデン樹脂およびアクリル樹脂を用いる方法が特許文献 6 に開示されている。

## 0 0 0 5

発明者らも、有機樹脂塗膜を有するプレコート金属板に対しても使用可能な光触媒に対する高い安定性、すなわち優れた耐候性と加

工性とを高いレベルで満足する皮膜樹脂成分を提案している。（特許文献 7 ～ 9）

0 0 0 6

また、光触媒物質を含む皮膜層と下層の有機樹脂系塗膜層との間に、光触媒物質を含まない保護層を介在させることにより、有機樹脂系塗膜の劣化を防ぐことも行われてきた。

先行技術文献

特許文献

0 0 0 7

特許文献 1 特開平 0 7 - 1 1 3 2 7 2 号公報

特許文献 2 特開平 0 8 - 1 6 4 3 3 4 号公報

特許文献 3 特開平 0 7 - 1 7 1 4 0 8 号公報

特許文献 4 特開平 1 0 - 2 2 5 6 5 8 号公報

特許文献 5 特開 2 0 0 0 - 3 1 7 3 9 3 号公報

特許文献 6 特開 2 0 0 0 - 0 6 3 7 3 3 号公報

特許文献 7 特開 2 0 0 6 - 1 9 2 7 1 6 号公報

特許文献 8 特開 2 0 0 6 - 1 9 2 7 1 7 号公報

特許文献 9 特開 2 0 0 7 - 2 6 8 7 6 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

0 0 0 8

発明者らの検討によれば、上記の耐候性に優れた樹脂を使用した場合であっても、光触媒活性を有する皮膜（以下、「光触媒皮膜」）は、光触媒作用によって皮膜が劣化し、チョーキング（白亜化）が生じるため、徐々に減耗することとなる。この結果、表面の光触媒皮膜がなくなった時点で光触媒機能が失われ、汚染性、セルフク

リーニング性能が著しく低下することがわかった。

0 0 0 9

これまで、光触媒皮膜の形成方法としてはポストコート法が主流であった。そのため、金属材料を最終製品の形状に加工した後、また建材、屋外構造物であれば、現地での施工時に光触媒皮膜を形成するのが一般的であった。この方法では、最終製品の形状としたのちに皮膜を塗装し、あるいは塗装は現地での施工となることから、皮膜を構成する樹脂や塗装する膜厚などに制限がなく、要求性能に応じた皮膜を形成することが可能であった。

0 0 1 0

ところが、あらかじめ塗装して、需要家で使用する状態、すなわち最表面の塗装まで行った状態で出荷するプレコート金属板では、加工性の制約やコストの観点から、一定以上の厚さの皮膜を形成することは難しく、この制限の中で、長期間にわたって耐汚染性、セルフクリーニング性を維持することができるプレコート金属板が望まれていた。また、プレコート金属板表面の有機樹脂被覆層（下地被覆層）の材質、光触媒活性を有する物質の種類や添加量によっては、光触媒皮膜と下地被覆層との密着性が悪く、十分なセルフクリーニング性能が得られない場合もあった。特に、曲げ加工部において密着性が劣り、長期間にわたって十分なセルフクリーニング性が得られないことが問題点として指摘されていた。

0 0 1 1

本発明は、この課題を解決すべくなされたものであり、皮膜厚さ等の制約が存在する状態で、光触媒による耐汚染性、及びセルフクリーニング機能を長期間に亘って維持することができるプレコート金属板を提供するものである。また、上記のプレコート金属板を好適に製造するための方法及び表面処理液を提供することを目的とし

ている。

#### 課題を解決するための手段

0012

上記の課題に対し、発明者らが鋭意検討を行った結果、有機樹脂被覆層を有するプレコート金属板を基材とし、この基材プレコート金属板表面に、無機－有機複合体樹脂に光触媒活性を有する物質及び無機系平板状粒子を配合した少なくとも2層の皮膜を有するプレコート金属板によって課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明のプレコート金属板は、詳しく言えば、光触媒皮膜下層の有機樹脂塗膜を保護するために光触媒皮膜と有機樹脂塗膜の間に設けられていた従来の保護層にも光触媒を添加し、かつ、光触媒皮膜中に無機系平板状粒子を添加したプレコート金属板である。光触媒皮膜と有機樹脂塗膜の間に設けられていた従来の保護層にも光触媒を添加したことによって、有機樹脂を保護する保護層としての機能を維持しつつ、上層の光触媒皮膜層が減耗、消失した後であっても、保護層に添加した光触媒によって耐汚染性、セルフクリーニング機能が発揮される。光触媒皮膜中に無機系平板状粒子を添加したことで、光触媒皮膜層と有機樹脂塗膜との密着性が良好となり、かつ紫外線遮蔽効果を有する皮膜が表面に形成される。具体的には、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 下地金属板及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板上に、少なくとも2層の光触媒活性を有する皮膜を形成したプレコート金属板であって、該少なくとも2層の光触媒活性を有する皮膜が、炭素数1以上12以下のアルキル基、アリール基、カルボキシル基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有す

るアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、並びにそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシランの縮合物からなる無機-有機複合体樹脂と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子とを含有し、かつ光触媒活性を有する物質の含有量が最外層に位置する皮膜で最も多く、内層側の皮膜ほど少なくなるように含有していることを特徴とするプレコート金属板。

(2) 前記無機-有機複合体樹脂に含まれる有機基がメチル基、またはフェニル基である上記(1)に記載のプレコート金属板。

(3) 前記皮膜の各層中の光触媒活性を有する物質の含有量が、各層の全質量の0.1%~50%である上記(1)または(2)に記載のプレコート金属板。

(4) 有機樹脂被覆層に接する最も内層側皮膜中の光触媒物質の含有量が、当該皮膜の全質量の0.05%~25%である上記(1)~(3)のいずれか1つに記載のプレコート金属板。

(5) 前記光触媒活性を有する物質がアナターゼ型の構造を含む酸化チタンである上記(1)~(4)のいずれか1つに記載のプレコート金属板。

(6) 前記皮膜の各層中の無機系平板状粒子の含有量が、当該皮膜の全質量の0.05%~30%である上記(1)~(5)のいずれか1つに記載のプレコート金属板。

(7) 前記無機系平板状粒子が、マイカを含むものである上記(1)~(6)のいずれか1つに記載のプレコート金属板。

(8) 前記下地金属板が、鋼板、ステンレス鋼板、チタン板、チタン合金板、アルミニウム板、アルミニウム合金板又はこれら金属板にめっき処理しためっき金属板から選ばれる上記(1)~(7)のいずれか1つに記載のプレコート金属板。

(9) 炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシラン (a1)、当該アルコキシシラン (a1) の加水分解物 (a2) 並びに／又は当該アルコキシシラン (a1) の縮合物 (a3) を含む無機－有機複合樹脂原料と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子と、を含有することを特徴とする表面処理液。

(10) (a) 金属層、及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板を準備するステップ；

(b) 上記 (9) に記載の表面処理液である第 1 の表面処理液を、前記基材プレコート金属板上に適用し、未硬化の第 1 の表面被覆層を形成するステップ；

(c) 加熱により、前記未硬化の第 1 の表面被覆層を硬化させ、第 1 の表面皮膜を形成するステップ；

(d) 上記 (9) に記載の表面処理液である第 2 の表面処理液を、第 1 の表面皮膜上に適用し、未硬化の第 2 の表面被覆層を形成するステップ；そして

(e) 加熱により、前記未硬化の第 2 の表面被覆層を硬化させ、第 1 の表面皮膜上に第 2 の表面皮膜を形成するステップ；  
を含むことを特徴とする、プレコート金属板の製造方法。

(11) (a) 金属層、及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板を準備するステップ；

(b) 上記 (9) に記載の表面処理液である第 1 の表面処理液を、前記基材プレコート金属板上に適用し、未硬化の第 1 の表面被覆層を形成するステップ；

(c) 上記(9)に記載の表面処理液である第2の表面処理液を、未硬化の第1の表面被覆層上に適用し、未硬化の第2の表面被覆層を形成するステップ；そして

(d) 加熱により、前記未硬化の第1の表面被覆層及び前記未硬化の第2の表面被覆層を硬化させ、第1の表面皮膜及び第2の表面皮膜を形成するステップ；

を含むことを特徴とする、プレコート金属板の製造方法。

#### 発明の効果

0013

本発明によれば、光触媒による耐汚染性、及びセルフクリーニング機能を長期間に亘って維持、継続することができるプレコート金属板を容易に得ることができる。また、本発明の製造方法及び表面処理液を使用することで、上記のプレコート金属板を好適に製造することができる。

#### 発明を実施するための形態

0014

本発明の耐汚染性に優れたプレコート金属板は、金属板表面に有機樹脂塗装を施した一般的なプレコート金属板の塗装された表面に、少なくとも2層の、耐汚染性を発現する更なる塗装皮膜を設けたプレコート金属板である。更なる塗装皮膜の各層は、所定の無機-有機複合体樹脂と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子とを含有する。更なる塗装皮膜による耐汚染性の発現は、その各層が、表面の汚染物質の分解、除去に対して優れた効果を示す光触媒活性を有する物質（光触媒物質）を含有していることに起因する。更なる塗装皮膜の各層が含有する無機系平板状粒子は、皮膜の下地

有機樹脂被覆層に対する密着性と、プレコート金属板の耐食性の向上に寄与するとともに、紫外光の遮蔽効果による下地有機樹脂被覆層の保護に加えて、皮膜自身の光触媒が原因の劣化の抑制に寄与する。

0 0 1 5

本発明の特徴の一つである、更なる塗装皮膜の各層が光触媒物質を含有することについて、説明することにする。

0 0 1 6

プレコート金属板の塗装された表面に、光触媒物質を含むことにより耐汚染性に寄与する更なる塗装皮膜層を設けた層構成のプレコート金属板は、従来から知られている。このような従来のプレコート金属板では、光触媒物質を含む皮膜層が、有機樹脂系材料で一般に形成された基材プレコート金属板の塗膜層と接触し、光触媒物質の光触媒効果により下地のプレコート金属板の塗膜層が徐々に分解し、劣化が進行するため、長期間にわたって使用することは困難である。特に、シーリング汚染など光触媒によっても分解しにくい汚れに対して優れた効果を発揮するためには多量の光触媒を添加しなければならず、基材プレコート金属板表面の塗膜層の劣化が著しく、かつ光触媒層自身の減耗も激しいという状況であった。

0 0 1 7

この欠点を回避しようとした場合、従来は、光触媒物質を含む皮膜層と下層の有機樹脂系塗膜層との間に、光触媒物質を含まない保護層を介在させることが行われてきた。この場合、光触媒層及び保護層は、光触媒耐性を担保するため無機成分主体とするのが一般的であるが、無機成分主体の皮膜は加工性が良くないことから、一定以上の皮膜厚さとすることが困難である。このため、この方法では、保護層皮膜を形成する分だけ光触媒層を薄くしなければならず、

耐汚染性、セルフクリーニング性が短縮されるという欠点を有していた。

#### 0018

本発明は、光触媒物質を含む皮膜層と下層の有機樹脂系塗膜層との直接の接触を避ける目的で用いられてきた保護層に、その上層の光触媒物質含有量よりも少ない光触媒を添加することによって、従来技術のように（１）有機樹脂系塗膜層の上に光触媒物質を含む層（光触媒層）を直接設けた場合、及び（２）有機樹脂系塗膜層の上に光触媒物質を含まない保護層と光触媒物質を含む層を順に設けた場合、に比較して、プレコート金属板の耐汚染性を飛躍的に持続させることに成功したものである（例えば、実施例７と比較例１の耐汚染性効果の持続時間は、それぞれ約４０年と約３２年である（表３の「セルフクリーニング性持続期間」参照））。

#### 0019

このように、本発明は、従来は光触媒物質を含む皮膜層の光触媒効果が下層の有機樹脂系塗膜層に及ぶのを避けることを目的として、それらの直接の接触を避けるために、光触媒物質を含まずにそれらの間に介在していた保護層に、光触媒物質を添加することによって、かえって耐汚染性効果の持続時間を延ばすことができるという、これまでにない独特な知見を基になされたものである。

#### 0020

塗装された状態で出荷され、需要家において塗装を必要とせずに成形加工されるプレコート金属板は、加工性の観点から、全体の塗装膜厚に制限を受ける。従来技術に比べて耐汚染性効果の持続時間を延ばすことができる本発明によれば、そのような塗装膜厚の制限内で、より耐汚染性効果に優れたプレコート金属板を提供することが可能である。

0 0 2 1

本発明によるプレコート金属板において光触媒物質を含有している層を少なくとも2つ設けることにより耐汚染性効果が延長される理由は、次のように考えることができる。

0 0 2 2

これまで、光触媒効果による耐汚染性機能を示すプレコート金属板の代表的な塗膜構成としては、上述のように、(1) 基材プレコート金属板の有機樹脂系塗膜層の上に直接光触媒層を設けたもの、及び(2) 基材プレコート金属板の有機樹脂系塗膜層と光触媒層との間に光触媒物質を含まない保護層を設けたもの、が知られている。これらの場合において、光触媒層が自身の光触媒作用のために劣化し、その結果光触媒層が減耗によって消失するまでの期間Aと、光触媒層と接した基材プレコート金属板の有機樹脂塗膜の表面が光触媒効果によって劣化するまでの期間B、について検討する。(1) では基材(ここでは、下地金属板とその表面に形成した有機樹脂塗膜層で構成されたプレコート金属板のことをいう)の有機樹脂塗膜層に光触媒層が直接接触しているため、一般には、劣化した光触媒層が減耗によって消失するまでの期間A1と比較して、有機樹脂塗膜の表面が光触媒効果によって劣化するまでの期間B1の方が短く、すなわち $A1 > B1$ の関係となっている。(2) では有機樹脂塗膜層が保護層によって保護されていることから、有機樹脂塗膜の表面が光触媒効果によって劣化するまでの期間B2は、劣化した光触媒層が減耗によって消失するまでの期間A2と比較して大幅に長く、すなわち $A2 \ll B2$ の関係となる。このため、光触媒による耐汚染性、セルフクリーニング機能の持続期間は、(1) の場合にはB1に、(2) の場合にはA2に支配されることとなる。

0 0 2 3

一方、本発明では、従来の保護層皮膜にも光触媒を添加しているため、光触媒添加量や皮膜厚さを調整することで  $A3 \approx B3$  とすることが可能である（ここで、 $A3$  は劣化した光触媒層が減耗によって消失するまでの期間、 $B3$  は有機樹脂塗膜の表面が光触媒効果によって劣化するまでの期間）。すなわち、有機樹脂塗膜の上に設けた同等の厚さの皮膜で比較した場合、本発明によれば、上記の（１）や（２）と比較して、最も長い期間にわたって光触媒効果による耐汚染性、セルフクリーニング効果が持続することになり、塗膜厚さの制約を受けるプレコート金属板において優れた効果をもたらすことができる。

#### 0024

ここで、上記の従来（１）のケースで、光触媒層表面近傍の光触媒濃度を高く、有機樹脂系塗膜層近傍の光触媒濃度を低くした、いわゆる傾斜組成塗膜層を形成することによって、上述の本発明の効果と同様の効果が得られる可能性がある。しかしながら、一層の塗膜の中で、厚み方向で光触媒濃度を制御することは極めて困難である。本発明によるプレコート金属板では、２層以上の皮膜の各層ごとに光触媒添加量を変えることができるため、容易に非汚染、セルフクリーニング機能の持続時間を設定することができる。

#### 0025

さらには、従来の保護層にも光触媒を添加することで、次のような効果も期待することができる。最上層の光触媒層は、光触媒の効果によって徐々に減耗するが、必ずしも均一に減耗するわけではなく、微細に見た場合、皮膜の残存が多い（皮膜の減耗が少ない）領域と皮膜の残存が少ない（皮膜の減耗が多い）領域とが存在し、厚さ方向の凹凸を形成しながら減耗している。光触媒皮膜の下に保護層を設けた従来のケースにおいて、光触媒皮膜が減耗し、保護層と

の界面が露出した場合、保護層はセルフクリーニング効果を持たないため、一定割合の保護層が露出した時点でセルフクリーニング性が著しく低下することとなる。これに対し、保護層にも光触媒を添加した本発明の場合は、保護層にもセルフクリーニング機能を持たせることができるため、保護層が露出した後も優れたセルフクリーニング性を維持することができる。言い換えれば、保護層に光触媒を添加していない従来の表面処理プレコート金属板の場合、最上層の光触媒層が残存している状態であっても保護層の露出によってセルフクリーニング性が低下するのに対し、保護層にも光触媒を添加する本発明の表面処理プレコート金属板では、保護層皮膜を含めた光触媒皮膜が残存している間は、十分なセルフクリーニング性が得られることとなる。

0 0 2 6

本発明のプレコート金属板では、保護層にも光触媒を添加しているため、保護層に光触媒を添加していない従来のプレコート金属板と比較して有機樹脂塗膜が劣化しやすい傾向がある。しかし、有機樹脂塗膜と接する保護層の光触媒添加量は上層の光触媒層と比較して少なく、保護層中の光触媒による有機樹脂塗膜の劣化は小さい。更に、保護層に光触媒を添加しない場合には、劣化した光触媒層が減耗によって消失するまでの期間 A 2 と有機樹脂塗膜の表面が光触媒効果によって劣化するまでの期間 B 2 の間に、 $A 2 \ll B 2$  の関係があり、A 2 と比較して B 2 が圧倒的に長期間であるため、本発明により保護層に光触媒を添加したことによって B 2 が短くなることによる影響は小さい。従って、本発明により保護層に光触媒を添加することによるデメリットと比較してセルフクリーニング機能の寿命が増加することによる効果の方がはるかに大きい、といえることができる。

0 0 2 7

以上をまとめると、本発明により有機樹脂塗膜と接する保護層にも光触媒を添加することで、基材プレコート金属板に形成した光触媒皮膜が存在しているすべての期間にわたって耐汚染性、セルフクリーニング性を発現させることができ、また、一定割合の保護層が露出した後であっても上記の効果を持続することができるため、飛躍的にセルフクリーニング寿命を延ばすことができたと考えている。

0 0 2 8

次に、本発明のもう一つの特徴である、更なる塗装皮膜（光触媒皮膜）が無機系平板状粒子を含有することについて、説明する。

0 0 2 9

本発明のプレコート金属板表面の光触媒皮膜は、無機系平板状粒子を含有している。この粒子を添加する利点のひとつは、優れた密着性と耐食性を確保することができる点にある。添加される粒子は、平板形状をしているため、皮膜中で基材プレコート金属板表面と平行に配向することで光触媒皮膜と基材プレコート金属板表面の有機樹脂被覆層との、また光触媒皮膜を構成している層どうしの密着性を向上させることができる。特に、プレコート金属板における最大の課題である曲げ加工部の密着性を向上させることができる。粒子が皮膜中で配向するメカニズムは、アスペクト比の大きい平板形状を有していることから、後述するように、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、ロールコート法、スピコート法、カーテンコート法などによって塗装を行う際に、粒子が金属面と並行に配向し、積層されるというものである。その後、乾燥、焼付けを行って皮膜を形成するが、平板状粒子はそのままの状態を維持し、最終的に皮膜を形成した後も配向、積層状態が維持されること

となる。

0 0 3 0

また、皮膜中で平板形状の粒子が積層していることで、腐食因子の侵入が妨げられ、耐食性が向上する。腐食因子の一つである水分を例として説明すると、通常、水分は、皮膜中の空隙を通過して移動し、基材の金属表面に到達するが、皮膜中に平板状粒子が積層していることで、鋼板表面に到達するまでの距離が長くなり、結果として耐食性が向上する。

0 0 3 1

更に、光触媒皮膜の内層側の皮膜層が基材プレコート金属板と強固に密着することで、外層側の皮膜層に曲げ加工によってひび割れが入ったような場合でも皮膜を残存させることができる。光触媒皮膜が存在していることによってセルフクリーニング機能を発現させることができる本発明のプレコート金属板は、皮膜にひび割れが入っていても、金属板表面に光触媒皮膜が存在していることでセルフクリーニング機能を発現させることができる。

0 0 3 2

平板状粒子を添加する2番目の利点は、上記した通り、皮膜中において、粒子が基材プレコート金属板面と平行に配向しているため、紫外光の遮蔽効果を有していることである。内層側の皮膜ほど光が届きにくくなり、基材プレコート金属板表面の有機樹脂層を効果的に保護できるだけでなく、光触媒皮膜自身の耐光触媒性を向上させることができる。光触媒皮膜表面には、所定量の光触媒活性を有する物質が平板状粒子とともに存在していることから、表面のセルフクリーニング機能は特に損なわれることはない。また、平板状粒子は無機系粒子であるため、光触媒によって劣化する心配もない。すなわち、光触媒皮膜に無機系の平板状粒子を添加することで、セ

セルフクリーニング性能を低下させることなく、長寿命化させることができる。

#### 0033

さらにもう一つの重要な利点として、光触媒皮膜を乾燥、加熱固化する際のひび割れを効果的に抑制することができることがある。一般に、光触媒皮膜用には無機系樹脂を使用することが多いが、無機系樹脂は1回の塗布量を多くするとひび割れしやすいという欠点を有している。このため、通常は極端な厚塗りを避けたり、複数回の塗布によって所定の膜厚を確保するなどの工夫を行っている。本発明はプレコート金属板に係るものであることから、皮膜の顕著な厚塗りという態様はなく、所望の厚さの皮膜を1回の塗布工程で、ひび割れなく形成することができるという利点を有している。

#### 0034

以上をまとめると、無機系の平板状粒子を添加することで、光触媒皮膜と基材プレコート金属板、及び光触媒皮膜を構成している層どうしの密着性を向上させることができ、特に曲げ加工部の密着性を顕著に向上させることができる。また、平板状という特徴ある形状によって紫外光を遮蔽する効果が期待でき、併せて皮膜を形成する際のひび割れを効果的に防止することができる。これらの効果によって、光触媒活性を有する物質に起因するセルフクリーニング効果を長時間維持することができる。

#### 0035

この結果、例えば、比較例1に示したセルフクリーニング性持続時間約32年に対し、実施例7では約40年と飛躍的な長寿命化が達成されたと考えている。

#### 0036

本発明のプレコート金属板表面の皮膜は、光触媒活性を有する物

質（以下、「光触媒」）を含有している場合であっても劣化が起こりにくい成分、構造を有している。具体的には、表面の皮膜は、光触媒の含有量が最外層皮膜で最も多く、内層皮膜となるほど少なくなる多層構造を有するとともに、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、アリール基、カルボキシル基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、並びにそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシランの縮合物からなる無機－有機複合体樹脂を含んでいる。ここで、アルコキシシランの縮合物とは、原料として用いたアルコキシシランが加水分解し、一旦加水分解物を生成した後、皮膜を形成する際の乾燥焼付け（熱処理）工程で縮合して生成したものである。このように、表面の皮膜のマトリックスを構成する材料は、ケイ素を主成分とした無機系樹脂に有機物を配合しているため、表面の皮膜は光触媒に対する優れた安定性、耐候性に加えて、加工性にも優れた皮膜となっている。

#### 0037

ここで、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基など、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。また、カルボキシル基は $-\text{COOH}$ 、アミノ基は $-\text{NH}_2$ 、水酸基は $-\text{OH}$ をそれぞれ指している。この内、本発明の有機基として特に好適に用いられるのはメチル基、またはフェニル基である。また、本発明で用いる有機成分は、2種類以上のものを同時に使用することもできる。

#### 0038

本発明の表面処理プレコート金属板は、その表面に、光触媒を含

む少なくとも2層の皮膜（ここでは、「光触媒皮膜」と称する）を有している。これは、光触媒による耐汚染性、あるいはセルフクリーニング効果を長期間に亘って維持することを企図したものである。従来の光触媒皮膜では、光触媒皮膜の劣化、あるいはチョーキングによって基材の光触媒機能を持たない有機樹脂被覆層が露出した段階で、著しくかつ急激にセルフクリーニング性が低下する。これに対して、本発明のプレコート金属板では、少なくとも2層の光触媒皮膜を形成し、その両者に光触媒を含有しているため、光触媒によるセルフクリーニング性を長期に亘って持続させることができる。

#### 0039

また、少なくとも2層の光触媒皮膜が、基材プレコート金属板に近い内層側の皮膜ほど光触媒含有量を少なくなるようにすることによって、光触媒含有量の多い外側の光触媒皮膜が失われてからも、初期状態ほど顕著な効果は持続しないものの、長期間にわたって必要十分なセルフクリーニング性が得られる。このように、本発明の多層構造の光触媒皮膜はまた、光触媒皮膜層自体の劣化も抑制することができるため、長期に亘って汚れのないプレコート金属板を得ることができる。

#### 0040

本発明で用いる、光触媒活性を有する物質の代表例は光触媒粒子であるが、本発明のプレコート金属板においては、粒子のみならず粒子とはいえないようなゾル状物質、金属錯体を加熱して生成した物質も含めて用いることができる。

#### 0041

2層以上の皮膜中に含まれる光触媒含有量は、最外層皮膜で最も多く、内層皮膜となるほど少なくなっている。これは、光触媒効果

の維持と皮膜の減耗のバランスを取ることににより、耐汚染性、セルフクリーニング性を長期にわたって発現させることを狙ったものである。

0042

光触媒としては、アナターゼ型の構造を含む酸化チタンが有名であり、本発明の光触媒としても最も好適に用いられる。しかしながら、本発明の光触媒としては、アナターゼ型の酸化チタンに限定されるものではなく、他の光触媒、例えば $\text{TiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdFeO}_3$ 、 $\text{LaRhO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ なども好適に用いられ、必要とされる性能などによって適宜選択することができる。

0043

また、多くの場合、光触媒としては光触媒粒子を用いるのが一般的であるが、本発明で用いる光触媒粒子の性状は特に限定を受けるものではない。しかしながら、高い触媒活性を得るためにはできるだけ細かい粒子を用いるのが好ましい。好ましい光触媒粒子の大きさとしては一次粒子径で $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下である。粒子サイズの下限は特に限定を受けないが、細かすぎても扱いにくくなるため、通常は一次粒子径で $5\text{nm}$ 以上のものが好適に用いられる。

0044

粒子径が細かく、活性の高い粒子を触媒として使用した場合、優れた触媒効果、すなわち汚染物質の除去効果が得られるが、通常は同時に光触媒を保持している皮膜マトリックス部が劣化するため、長期間にわたって耐汚染性、セルフクリーニング性を発現させることはできない。本発明で用いる皮膜マトリックス部は、光触媒粒子

による劣化を大幅に抑制しているため、粒子径が細かく、活性が高い光触媒粒子を特に支障なく用いることができる。また、微細な光触媒粒子を用いた場合、分散が困難であることにより、皮膜中で凝集体を形成する可能性が考えられる。しかしながら、通常、これらの凝集体の間隙には皮膜を構成する樹脂成分が存在しない場合が多いため、汚染物質が触媒表面に到達しやすくなるという利点も考えられる。

0 0 4 5

皮膜中における光触媒物質は、均一に分散していることが望ましいが、必ずしも完全な均一性、均質性を追求する必要はない。例えば、上で述べた通り、凝集体を形成している場合や、粒子の含有濃度が最表面部と内部とで異なっている場合や、含有濃度に傾斜をつける場合などがあげられ、これらの状態であっても好適に用いることができる。

0 0 4 6

皮膜中に含有する光触媒の量は、特に限定を受けるものではなく、所望の効果が得られる範囲内で適宜決定することができる。この場合、皮膜の均一性、平滑性等が損なわれないように、通常は、皮膜全体に対する質量割合で50%以下、好ましくは40%以下であり、さらに好ましくは30%以下とするのが良い。添加量の下限についても特に限定を受けるものではなく、通常は皮膜全体に対する質量割合で0.1%以上、好ましくは0.5%以上である。添加量が上記の範囲を超えて多すぎる場合、上述の通り、均一で平滑な皮膜とするのが困難になるだけでなく、経済的でない。また、添加量が上記範囲よりも少なすぎる場合、所望の効果が得られない場合が多い。

0 0 4 7

本発明で用いる少なくとも2層の光触媒皮膜中に含まれる光触媒量は、最表層皮膜で最も多く、内層皮膜となるほど少なくする。この結果、最表層皮膜が劣化、チョーキングを起こして消失し、2層目の皮膜が露出した場合であっても、それまでの最表層によって得られたセルフクリーニング性よりは若干劣るものの、引き続き耐汚染効果を期待することができ、基材であるプレコート金属板表面が露出するまでの長期間に亘って、優れた耐汚染性、セルフクリーニング効果を得ることができる。また、段階的に光触媒含有量を少なくしているため、内層側の皮膜ほど皮膜の劣化が抑制されることとなり、著しく長期間に亘って優れたセルフクリーニング性が維持されることになる。

#### 0048

光触媒の含有量を変化させた皮膜中の光触媒の量は、特に限定を受けるものではなく、上記した光触媒量の範囲で適宜決定することができる。例えば、2層皮膜を形成する場合、表層皮膜と内層皮膜の光触媒量の組合せとして、各皮膜全体に対する質量割合で50%/20%、35%/10%あるいは20%/5%などに設定することができる。また、3層皮膜の場合には、表層皮膜と中間皮膜と最内層皮膜の光触媒料の組合せとして、各皮膜全体に対する質量割合で50%/30%/10%、35%/20%/10%あるいは20%/15%/1%などに設定することができる。

#### 0049

望ましくは、最も内層側皮膜中の光触媒の含有量を、最内層側皮膜全体に対する質量割合で0.05%~30%にすると良い。最内層皮膜は基材プレコート金属板表面に形成したポリエステル、ウレタン、アクリル、エポキシ等の有機樹脂を主成分とする皮膜と接しているため、必要以上に光触媒を含有しないことが望ましい。最も

内層側皮膜における好ましい光触媒量は、最内層側皮膜全体に対する質量割合で0.05%~25%であり、より好ましくは0.05%~20%、さらに好ましくは0.1%~15%である。

0050

光触媒活性を有する物質は、そのままの状態で皮膜中に存在し、用いることも可能であるが、担体表面に担持させた状態で使用することも可能である。担体を用いることで、光触媒と皮膜を構成するマトリックスとが直接接触する面積を減らすことができるため、光触媒による皮膜の減耗、劣化を抑制することができる。また、分散が困難であるような塗料（樹脂）と光触媒粒子との組合せであるような場合、担体として適当な材質を選択することによって、より光触媒の分散状態に優れた皮膜を得ることができる。担体には、光触媒に対して安定な無機系の酸化物、特に酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化カルシウムなどが好適に用いられる。

0051

本発明で用いる光触媒皮膜の厚さは、2層以上の皮膜でそれぞれ独立に決定することができる。必要とされる特性あるいは用途によっても異なるが、1層の皮膜あたり0.05 $\mu$ m以上15 $\mu$ m以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下である。さらに製品プレコート金属板の膜厚の制約が厳しい場合には、0.1 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下とすることが好ましい。皮膜厚さがこれらの範囲を超えて薄い場合、均一な皮膜を形成して所定の特性を発現することが困難であり、一方で、皮膜が上記範囲を超えて厚すぎる場合には、プレコート金属板として必要な成形加工性が得られない、あるいは成形加工した時の皮膜密着性が十分でなくなる可能性がある。

0 0 5 2

本発明のプレコート金属板表面の光触媒皮膜は、無機系の平板状粒子を含有することを特徴としている。この物質を添加する効果と利点は上記した通りである。

0 0 5 3

平板状粒子の形態は、平面方向の平均粒子径を厚さの平均値で除して得た値が5以上であることが好ましく、より好ましくは30以上、さらに好ましくは60以上である。また、含有する粒子の大きさは、著しく大きくなければ使用可能であるが、光触媒皮膜の厚さから考えると、平面方向の粒子径が $120\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。上記の平板状粒子が皮膜中で層状に積層することで密着性が確保され、紫外光遮蔽効果が発生し、乾燥時等に発生するひび割れを抑制し、また水の浸透を防ぐことによって耐食性が確保されることとなる。

0 0 5 4

ここでいう「平面方向の平均粒子径」とは、平板面の面積（粒子の投影面積が最大となるときのその投影面上の面積をいう）から円相当径に換算した値の平均値であり、平薄板形状の粒子を電子顕微鏡で観察することによって求めることができる。一方、「厚さの平均値」とは、平板状粒子の厚さ（粒子の投影面積が最大となるときの投影面と垂直方向における最大の粒子寸法）の平均値であり、同じく電子顕微鏡で観察することによって求められる。「平面方向の平均粒子径」と「厚さの平均値」を求める場合、できるだけ多くの粒子を観察することが望ましいが、発明者らの検討によれば、50個程度以上の粒子を観察した場合で多くの粒子を観察した結果とほぼ等しいことがわかっている。すなわち、この方法においては、5

0 個の粒子を観察した結果で「平面方向の平均粒子径」と「厚さの平均値」を代表することができる。

#### 0 0 5 5

上記の平板状粒子は、皮膜に対する質量割合で 0. 0 5 ~ 3 0 % の範囲で含有していることが好ましく、より好ましくは 0. 0 5 ~ 2 5 % の範囲であり、さらに好ましくは 0. 1 ~ 2 0 % の範囲である。含有量が上記の範囲を超えて少ない場合、十分な密着性が確保できず、また、皮膜形成時のひび割れが抑えられず、耐食性に対する十分な効果が得られない場合がある。逆に上記の範囲を超えて多すぎる場合、皮膜中の添加物粒子が多すぎるため、良好な外観の皮膜が得られず、また密着性や硬さ、強度などの皮膜特性も不十分なものとなる。

#### 0 0 5 6

添加する平板状粒子は、粘土鉱物、黒鉛及び黒鉛化カーボンプラックのうちから選択することが望ましく、特に粘土鉱物から選択して使用することが望ましい。添加する粒子は一種類であっても差し支えなく、二種類以上の粒子を組み合わせることも可能である。ここで、粘土鉱物とは、層状ケイ酸塩鉱物全般を指し、カオリン、マイカ、パイロフィライト、スメクタイト、バーミキュライト、ハイドロタルサイト類などが知られている。このうち、本発明の平板状粒子としては、マイカが特に好適に用いられる。マイカは、 $X Y_n (Si, Al)_4 O_{10} (OH, F)_2$  (式中の  $X = K, Ca, Na$  など、 $Y = Mg, Al, Li, Fe, Mn, Ti$  など、 $n = 2 \sim 3$ ) の化学組成を有する層状アルミノケイ酸塩であり、白雲母、黒雲母、金雲母などが広く知られている。

#### 0 0 5 7

本発明の皮膜中には、無機-有機複合体樹脂の金属成分として S

iが含まれているが、これ以外の元素としてB、Al、Ge、Ti、Y、Zr、Nb、Ta等から選ばれる一種以上の金属元素を添加することができる。このうち、Al、Ti、Nb、Taは、触媒として酸を添加したときに、皮膜の固化を低温あるいは短時間で完了させるための触媒的な働きを示すものである。酸を触媒としてこれらの金属アルコキシドを添加したときには、エポキシの開環速度が速くなり、低温短時間での皮膜硬化が可能となる。特にしばしば用いられるのはTiであり、Ti-エトキシド、Ti-イソプロポキシド等のTiのアルコキシドが原料として用いられる。また、Zrを添加した系では、皮膜の耐アルカリ性が顕著に改善されるため、特に耐アルカリ性が必要とされる用途で好適に用いられる。

#### 0058

本発明のプレコート金属板の基材となるプレコート金属板については、材質を問わずいかなるものも好適に使用することができる。例えば、鋼材、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、アルミニウム合金あるいはこれらにめっき処理を行い、さらに有機樹脂被覆を行ったものを用いることができる。中でも特に好ましいプレコート金属板としては、ステンレス鋼板、チタン板、アルミニウム板、アルミニウム合金板またはこれらにめっき処理を行っためっき金属板表面に有機塗膜を形成したものがあげられる。めっき鋼板としては亜鉛めっき鋼板、亜鉛-鉄合金めっき鋼板、亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、亜鉛-クロム合金めっき鋼板、亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム-シリコン合金めっき鋼板、アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、亜鉛めっきステンレス鋼板、アルミニウムめっきステンレス鋼板等があげられる。ステンレス鋼板としてはフェライト系ステンレス鋼

板、マルテンサイト系ステンレス鋼板、オーステナイト系ステンレス鋼板等があげられる。ステンレス鋼板の厚さとしては、10 mm程度の厚いものから、圧延により10  $\mu$ m程度まで薄くした、いわゆるステンレス箔までがあげられる。ステンレス鋼板およびステンレス箔の表面は、ブライトアニール、バフ研磨などの表面処理を施してあってもよい。アルミニウム合金板としてはJIS 1000番系（純Al系）、JIS 2000番系（Al-Cu系）、JIS 3000番系（Al-Mn系）、JIS 4000番系（Al-Si系）、JIS 5000番系（Al-Mg系）、JIS 6000番系（Al-Mg-Si系）、JIS 7000番系（Al-Zn系）等があげられる。

#### 0059

本発明のプレコート金属板を好適に製造するための処理液は、炭素数1以上12以下のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシラン（a1）、当該アルコキシシラン（a1）の加水分解物（a2）並びに／又は当該アルコキシシラン（a1）の縮合物（a3）を含む無機-有機複合樹脂原料と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子とを含有してなる液である。

#### 0060

炭素数1～12のアルキル基を有するアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシ

シラン、デシルトリエトキシシランなどが挙げられる。アリール基を有するアルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどがあげられる。

#### 0061

エポキシ基を有するアルコキシシランとしては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(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、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが好適に用いられ、取扱いの容易さ、反応性等の点で $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが特に好適に用いられる。

#### 0062

アミノ基を有するアルコキシシランとしては、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、( $\beta$ -アミノエチル)- $\beta$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、( $\beta$ -アミノエチル)- $\beta$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが好適に用いられ、なかでもアミノプロピルトリエトキシシランが扱いやすさなどの点から特に好適に用いられる。また、テトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等があげられる。

#### 0063

エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシランを配合するメリットは、光触媒皮膜と基材となるプレコート金属板との密着性および光触媒皮膜の光触媒に対する安定性が向上することである。この理由について、詳しいことは明らかにできていないが、エポキシ基やアミノ基を添加することで光触媒皮膜と基材プレコート金属板表面の有機樹脂層との間に強固な結合が形成されることで密着性が向上し、この結果、皮膜のチョーキングや剥離が起こりにくくなり、皮膜の安定性が向上すると推定している。

#### 0064

本発明の処理液中には光触媒活性を有する物質を含有している。繰り返しになるが、本発明で用いる光触媒活性を有する物質は特に限定を受けるものではなく、上記した光触媒粒子を始めとして粒子とはいえないようなゾル状物質、金属錯体のような物質も含めて使用することができる。ここで、ゾル状物質とは、処理液中において金属アルコキシドの加水分解によって生成した析出物や、水または有機溶媒中に分散、安定化された極めて微細なコロイドのことをいう。なかでも、本発明の光触媒としては、特にアナターゼ型の酸化チタン粒子を好適に用いることができる。光触媒粒子の性状も特に限定を受けるものではないが、高い触媒活性を得るためにはできるだけ径の小さい粒子を用いるのが好ましい。好ましい光触媒粒子の大きさとしては $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下である。粒子サイズの下限は特に限定を受けないが、細かすぎても扱いにくくなるため、通常は一次粒子径で $5\text{nm}$ 以上のものが用いられる。

#### 0065

処理液中に含まれる光触媒物質の量は、特に限定を受けるもので

はなく、皮膜を形成したときに所望の効果が得られる範囲内で適宜決定することができる。この場合、皮膜を形成したときの均一性、平滑性等が損なわれないように、通常は、最も内層側の皮膜を形成するための処理液を除き、処理液中の不揮発分全体に対する質量割合で50%以下、好ましくは40%以下であり、さらに好ましくは30%以下とするのが良い。添加量の下限についても特に限定を受けるものではなく、通常は処理液に含まれる固形分に対する質量割合で0.5%以上、好ましくは1.0%以上である。

#### 0066

光触媒物質の量は、最も内層側の皮膜を形成するための処理液の場合には、処理液中の不揮発分全体に対する質量割合で25%以下、好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは15%以下とするのが良い。添加量の下限は特に限定を受けるものではなく、通常は処理液に含まれる固形分に対する質量割合で0.05%以上である。

#### 0067

添加量が上記の範囲を超えて多すぎる場合、処理液における不都合はないものの、均一で平滑な皮膜を形成するのが困難になるだけでなく、必要量以上の触媒を添加しているため経済的でない。また、添加量が上記範囲を超えて少なすぎる場合、所望の効果が得られない場合が多い。

#### 0068

本発明の処理液には、無機系の平板状粒子を含有している。平板状粒子の種類としては、上述した通り、粘土鉱物、黒鉛及び黒鉛化カーボンプラックのうちから選択することが望ましく、特に粘土鉱物から選択して使用することが望ましい。添加する粒子は一種類であっても差し支えなく、二種類以上の粒子を組み合わせで添加する

ことも可能である。ここで、粘土鉱物とは、層状ケイ酸塩鉱物全般を指し、カオリン、マイカ、パイロフィライト、スメクタイト、バーミキュライト、ハイドロタルサイト類などが知られている。このうち、本発明の平板状粒子としては、マイカが特に好適に用いられる。

#### 0069

この平板状粒子は、処理液中の不揮発分全体に対する質量割合で0.05～30%の範囲で含有していることが好ましく、より好ましくは0.05～25%、さらに好ましくは0.1～20%の範囲である。含有量が上記の範囲を超えて少ない場合、本発明のプレコート金属板表面の皮膜として十分な密着性が確保できず、また、耐食性に対する十分な効果が得られない、皮膜形成時のひび割れが抑えられないなどの不具合が発生することがある。逆に上記の範囲を超えて多すぎる場合、皮膜中の平板状粒子が多すぎるため、良好な外観の皮膜が得られず、また密着性や硬さ、強度などの皮膜特性も不十分なものとなる。

#### 0070

本発明の処理液には、必要に応じて、アルコキシシラン以外の金属成分のアルコキシドを添加物として用いることもできる。特に、Ti、Al、Ta、Nbから選ばれる少なくとも1種以上の金属のアルコキシドを添加し、酢酸を酸触媒として用いたとき、エポキシ基の開環速度が速くなり、低温短時間硬化の効果が特に大きくなる。アルコキシシラン以外の金属アルコキシドは、アルコキシ基のすべて、または一部が加水分解されていてよい。

#### 0071

本発明の処理液には、必要に応じて、ジルコニウムの化合物、例えばジルコニウムアルコキシド、その加水分解物、あるいは酸化ジ

ルコニウム（ジルコニア）ゾルの少なくとも1種を含有させることができる。この成分は、本発明の処理液の耐アルカリ薬品性を改善する成分である。本成分を添加することによって耐アルカリ性がどのようなメカニズムで改善されるのかは必ずしも明らかにされていないが、シロキサン結合を構成するSiの位置にZrが置換して、シリカとジルコニウムを中心としたネットワークが形成され、アルカリに対して安定化されるためであると考えている。また、必要に応じてジルコニアゾル以外の無機粒子を添加することができる。

#### 0072

本発明の処理液には、塗膜の意匠性、耐食性、耐摩耗性、触媒機能等を向上させることを目的として、着色顔料、体質顔料、触媒、防錆顔料、金属粉末、高周波損失剤、骨材等を添加することも可能である。

#### 0073

着色顔料としては、Ti、Al等の酸化物や複合酸化物、Zn粉末、Al粉末等の金属粉末などが挙げられる。防錆顔料としては、環境汚染物質を含まないモリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸アルミニウムをはじめとしたリン酸塩、カルシウム塩、アルミニウム塩等の非クロム酸顔料を用いることが好ましい。また、高周波損失剤としてはZn-Niフェライトが、骨材としてはチタン酸カリウム繊維などがあげられる。

#### 0074

また、本発明の処理液には、必要に応じて酸触媒を添加することができる。酸触媒としては、ギ酸、マレイン酸、安息香酸などの有機酸、塩酸、硝酸などの無機酸が挙げられるが、特に酢酸が好適に用いられる。触媒として酸を用いることで、原料として用いているアルコキシシランが製膜に適した重合状態となることに加えて、酢

酸を触媒として用いたときにはエポキシ基の開環が促進され、低温短時間硬化の効果が大きくなる。

0 0 7 5

また、本発明の処理液には、添加剤としてレベリング効果剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、安定剤、可塑剤、ワックス、添加型紫外線安定剤などを混合させて用いることができる。また必要に応じて、皮膜の耐熱性等を損なわない範囲、あるいは光触媒による劣化が生じない範囲でフッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂系塗料を含んでもよい。

0 0 7 6

これら添加剤は1種のみを用いてもよく、2種類以上を適宜混合して用いることもできる。

0 0 7 7

本発明の処理液は、対象物質を好適に分散、溶解できる有機溶媒中に、炭素数1以上12以下のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシラン(a1)を添加、必要に応じて加水分解、縮重合することにより調製することができる。有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系有機溶剤等を単独で、あるいは混合して使用するのが好ましい。

0 0 7 8

この有機溶媒溶液に光触媒活性を有する物質と無機系平板状粒子

を添加して、表面処理液を作製する。

0079

作製した表面処理液は、必要な膜厚に適合するように有機溶媒または水で希釈して用いることができる。一般的には1回のコーティングで得られる膜厚が0.2～5  $\mu\text{m}$ の範囲となるように希釈を行う。ただし、本発明の処理液には無機系平板状粒子を含有しているため、より厚い皮膜を形成することが可能である。また、複数回の塗装によってそれ以上の厚さの塗膜を形成することもできる。一方、溶媒として用いた、あるいは加水分解で生成したアルコール等の一部分を常圧あるいは減圧下で留去した後に塗布することも可能である。

0080

本発明のプレコート金属板表面の光触媒皮膜は、上記の表面処理液を基材となるプレコート金属板表面に塗布後、乾燥、硬化することによって形成することができる。塗布は、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法などによって行われる。

0081

本発明の処理液により形成した塗膜の硬化は、通常、加熱することによって行う。標準的な加熱条件としては、150℃以上400℃程度までの温度域で、1時間から数秒程度の熱処理を行うことが好ましい。一般に、熱処理温度が高い場合は短い熱処理時間で皮膜の硬化が可能であり、熱処理温度が低い場合には長時間の処理が必要である。また、乾燥あるいは熱処理に十分な温度、時間をかけられないような場合には、一旦乾燥、焼付け硬化を行った後に、必要に応じて室温で1～5日放置することができる。この工程を経ることで、塗膜形成直後より塗膜の硬度が高くなる効果が期待できる。

また、処理液を塗布後に室温で放置することによって、硬化した皮膜を得ることも可能である。ただし、その場合には、実用的な硬度となるまでには長時間を必要とする場合が多い。

0082

本発明による光触媒量の異なる2層以上の皮膜は、本発明による光触媒含有量の異なる2種以上の表面処理液を基材プレコート金属板上に順に塗布、硬化させることによって得られる。一方で、光触媒含有量の異なる2種以上の表面処理液を基材プレコート金属板表面に同時に塗布した後に、同時に乾燥焼付けし、プレコート金属板表面に光触媒活性を有する粒子の含有量が異なる2層以上の皮膜が積層された多層皮膜を形成することができる。また、有機樹脂層を含めて3層以上の皮膜を形成する場合、例えば1層の有機樹脂層と2層の光触媒皮膜を形成する場合には、有機系樹脂を含む塗料（X）及び光触媒含有量の異なる2種類の表面処理液（A）、（B）を同時に塗布、焼き付けることで3層以上の皮膜を形成することができる。本発明による表面処理液（又は有機系樹脂層用の塗料と表面処理液）の同時の塗布、乾燥焼付けの場合には、多層カーテンコーター等を用いる方法が好適に用いられる。

## 実施例

0083

本発明を以下の実施例によって具体的に説明する。

0084

（実施例1～10、比較例1、2）

表1に示した割合で配合した $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（GPTE S）、フェニルトリエトキシシラン（PhTE S）、テトラエトキシシラン（TEOS）、チタニウムテトラエ

トキシド (TE) を十分に攪拌した後、エタノールで希釈した蒸留水を用いて酢酸酸性下で加水分解を行った。ここにアミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を加え、さらに蒸留水／エタノール混合溶液を用いて加水分解を行い、無機－有機複合樹脂を主成分とする塗布液を調製した。加水分解には十分な量の水を添加し、塗布液は 150℃ で乾燥させたときの固形分濃度が 20 質量％となるようにした。この塗布液に、表 1 に示した光触媒粒子と無機系平板状粒子としてマイカを添加し、コーティング用の表面処理液を作製した。光触媒の添加量は、内層側皮膜の光触媒量が、外層側皮膜の光触媒量の 1/2 となるようにした。表 1 中の光触媒粒子とマイカの添加量は、表面処理液に含まれる固形分全体に対する質量割合である。用いた光触媒粒子の粒子径は、ZnO が約 60 nm、TiO<sub>2</sub> が約 10 nm である。マイカの平均粒子径は約 5.0 μm、厚さは約 0.05 μm (平均粒子径／厚さ平均値 = 100) である。

0085

実施例 1 ～ 10 の光触媒皮膜を形成したプレコート金属板は、亜鉛めっき鋼板表面にメラミン架橋のポリエステル皮膜を約 15 μm の厚さで塗装した 0.6 mm 厚のプレコート鋼板を基材として作製した。2 層構造の光触媒皮膜のうちの第 1 層目 (内層側) の皮膜は、基材プレコート金属板に内層側皮膜用の表面処理液をバーコータで塗布し、50 秒後に板温が 250℃ となるような昇温条件を用いて最高温度 210℃ で熱処理を行い、形成した。形成した皮膜の厚さは約 3 μm であった。第 2 層目 (外層側) の皮膜は、外層側皮膜用の表面処理液を 1 層目の皮膜を形成した表面にバーコータで塗布し、50 秒後に板温が 250℃ となるような昇温条件を用いて最高温度 250℃ で熱処理を行って形成した。形成した皮膜の厚さは約 3 μm であった。比較材としては、実施例 7 と同じ樹脂組成、光触

媒添加量で平板状粒子を配合していない光触媒皮膜のプレコート金属板（比較例 1）、及び実施例 10 と同じ樹脂組成、光触媒添加量で平板状粒子を配合していない光触媒皮膜のプレコート金属板（比較例 2）を準備した。

0 0 8 6

光触媒皮膜を形成したプレコート金属板の評価試験は、以下の方法によって行った。

（1）屋外での暴露試験を行い、雨だれ汚染性を評価した。試験片は光触媒皮膜を形成した面を南側に向け、地面に対して垂直となるように設置した。

0 0 8 7

（2）塗膜（基材プレコート金属板の有機樹脂皮膜）の劣化（損傷）状況は、暴露試験片表面の色と光沢をほぼ 1 ヶ月おきに測定することによって調べた。光触媒皮膜は白みがかった透明であるため、色、光沢の測定結果は、下層のポリエステル皮膜の状態を少なからず反映している。

0 0 8 8

（3）上記の暴露試験片表面を軽く指でこすり、チョーキングの状況を判断した。

（4）6 ヶ月経過ごとに、皮膜断面を観察し、皮膜厚さの減少を測定することにより、セルフクリーニング機能のおよその持続期間を推定した。

0 0 8 9

試験結果の評価は、皮膜厚さの減少及びセルフクリーニング機能の持続期間を除いて、高い方から順に◎、○、△、×の 4 段階とした。それぞれの評価の基準は、表 2 に示した。

0 0 9 0

結果を表 3 に示した。実施例のプレコート金属板はいずれも優れた耐雨だれ汚染性を有していた。実施例では、皮膜の劣化が少なく、またチョーキング性が比較的良好である。皮膜厚さは適度に減少しているが、2 層皮膜としているためセルフクリーニング性の持続期間が、通常の光触媒皮膜と比較して長期間にわたっている。

#### 0 0 9 1

表には記載していないが、0 T、1 T、2 T 曲げ加工試験を行ったところ、実施例のプレコート金属板では、ほとんどの 0 T、1 T、2 T 曲げ試験で皮膜のわれ、剥離とも認められず、良好な曲げ加工性を示したものの、実施例 3 のプレコート金属板の 0 T 曲げ試験で皮膜のわれと僅かな剥離が認められた（実施例 3 の総合評価の○は、これを反映している）。

#### 0 0 9 2

一方で、平板状粒子を添加していない比較例 1 では、セルフクリーニング（耐雨だれ汚染）性、皮膜の劣化、及びチョーキング性などの外観変化は実施例 7 と同等であるが、皮膜厚さの減少が実施例と比較して大きく、結果としてセルフクリーニング性持続期間が実施例 7 と比較して短い。加えて、0 T、1 T、2 T 曲げ加工試験を行ったところ、2 T 曲げで皮膜のわれと剥離が認められ、実施例 7 と比較して曲げ加工性に劣っていることがわかった。

#### 0 0 9 3

比較例 2 も比較例 1 と同様、セルフクリーニング性持続期間が実施例 1 0 と比較して短い。また、曲げ加工試験において、比較例 2 のプレコート金属板も 2 T 曲げで皮膜のわれと剥離が認められ、実施例 1 0 と比較して曲げ加工性に劣っていることがわかった。

#### 0 0 9 4

以上をまとめると、実施例 7 と比較例 1、実施例 1 0 と比較例 2

の比較でわかる通り、無機系平板状粒子を添加することで、皮膜による紫外光遮蔽効果が大きくなり、セルフクリーニング性持続時間を長くすることができる。また、特に曲げ加工部における皮膜の密着性を高めることができる。この効果は、光触媒含有量の多少、平板状粒子添加量の多少にかかわらず得ることができるが、実施例 3 と実施例 4 を比較すると、実施例 3 の密着性がやや劣ることから、平板状粒子の添加量が少ない場合、上記したセルフクリーニング性の長寿命化、密着性向上効果が小さくなる可能性が示唆されている。

0 0 9 5

(実施例 1 1 ~ 1 8、比較例 3 ~ 1 0)

表 4 に示した割合で配合した  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (GPTE S)、フェニルトリエトキシシラン (PhTE S)、メチルトリエトキシシラン (MTE S)、テトラエトキシシラン (TEOS)、チタニウムテトラエトキシド (TE) を十分に攪拌した後、エタノールで希釈した蒸留水を用いて酢酸酸性下で加水分解を行った。ここにアミノプロピルトリエトキシシラン (APTE S) を加え、さらに蒸留水/エタノール混合溶液を用いて加水分解を行い、無機-有機複合樹脂を主成分とする塗布液を調製した。加水分解には十分な量の水を添加し、塗布液は 1 5 0 °C で乾燥させたときの固形分濃度が 1 5 質量% となるようにした。この塗布液に、表 5 に示した量のゾル状態の光触媒と無機系平板状粒子を添加し、コーティング用の表面処理液 A ~ D を作製した。光触媒の添加量は、ゾル中に含まれる光触媒としての固形分で換算したものであり、塗布液に含まれる固形分全体に対する質量割合とした。用いた光触媒粒子の粒子径は ZnO が約 6 0 nm、TiO<sub>2</sub> が約 1 0 nm、マイカの平均粒子径は 5 . 0  $\mu$ m、厚さは 0 . 0 5  $\mu$ m (平均

粒子径／厚さ平均値＝100）、ハイドロタルサイトの平均粒子径は4.5  $\mu\text{m}$ 、厚さは0.15  $\mu\text{m}$ （平均粒子径／厚さ平均値＝30）である。

0096

一方、比較例3～10として、樹脂組成、及び光触媒の種類と量がそれぞれ実施例11～18と同じであって、無機系平板状粒子を含まない処理液を作製した（表6参照）。

0097

実施例の基材プレコート金属板は、0.5mm厚のステンレス鋼板（SUS430）を基材金属とし、その表面にシリコンアクリル皮膜を形成して作製した。処理液による塗装は、まず、基材プレコート金属板表面に表面処理液Dをバーコーターを用いて塗布後、210℃に加熱して第4層皮膜（最内層皮膜）を形成した。続いてこの表面に、表面処理液C、表面処理液Bの順で、表面処理液Dと同じ手順、方法によって第三層、第二層皮膜を形成した。さらに、この表面に、表面処理液Aをバーコーターで塗布後、250℃に加熱して第1層皮膜（最外層皮膜）を形成した。この結果、基材プレコート金属板表面に、光触媒含有量が異なる4層（実施例11～14は3層）の光触媒皮膜が形成されているプレコート金属板を得た。皮膜の厚さは、いずれの実施例の各層皮膜とも4  $\mu\text{m}$ であった。比較例3～10も実施例11～18と同じ手順により光触媒皮膜を形成したプレコート金属板を作製した。

0098

光触媒皮膜を形成したプレコート金属板の性能評価試験は、耐雨だれ汚染性、皮膜の劣化及び1T曲げ密着性について、実施例1と同じ方法によって行った。結果は、実施例1と同様、◎、○、△、×の4段階で評価した。それぞれの評価の基準は表2に示した通り

である。

0 0 9 9

結果を表 7 に示した。表 7 の結果から、実施例 1 1 ～ 1 8 の表面処理プレコート金属板は、最外層皮膜から最内層皮膜のいずれも耐雨だれ汚染性に優れること、加えて 3 層または 4 層構造としているため、良好な耐汚染性を長期間に亘って維持することができ、また、光触媒効果による塗膜（基材プレコート金属板の有機樹脂皮膜）の劣化が少なく、耐光触媒性を有していることから、長期間に亘って、皮膜劣化の少ない優れた耐汚染性を維持することができること、がわかる。また、1 T 曲げ試験を行って曲げ加工性（皮膜密着性）を試験したところ、皮膜のわれ、剥離とも認められず、優れた曲げ加工性を有していた。

0 1 0 0

一方、比較例 3 ～ 1 0 のプレコート金属板は、耐雨だれ汚染性、皮膜の劣化とも実施例と同じく良好な結果であるものの、密着性に劣っており、1 T 曲げ試験で評価した密着性はいずれも△～×であった。

0 1 0 1

以上のとおり、シリコンアクリル皮膜を有するプレコートステンレス鋼板表面に所定の添加量の光触媒粒子、無機系平板状粒子を含有する皮膜を複数層形成することができる。得られた表面処理プレコートステンレス鋼板は、それぞれの皮膜の耐汚染性、塗膜（基材プレコート金属板の有機樹脂皮膜）の劣化状況の評価結果から、長期間に亘って、優れた耐汚染性、セルフクリーニング性が得られ、かつ皮膜の劣化が少なく、皮膜の密着性に優れるプレコートステンレス鋼板であることがわかった。

0 1 0 2

(実施例 19、20)

表 1 中の実施例 1 に記載した配合割合の表面処理液を、0.6 mm 厚の亜鉛めっき鋼板を基材とし、その最表面にメラミン架橋のポリエステル皮膜を約 15  $\mu$ m の厚さで塗装したプレコート鋼板表面に下記の方法によって塗装し、2 層からなる光触媒皮膜を形成した (実施例 19)。また、表 1 の実施例 9 に記載した配合割合の表面処理液を上記と同じプレコート鋼板表面に下記の方法によって塗装し、2 層の光触媒皮膜を形成した (実施例 20)。

0103

光触媒皮膜はスリットカーテンコーターによって、2 層の皮膜用の処理液を同時に塗布した後、引き続き 250℃ で加熱、硬化させて形成した。作製した表面処理プレコート金属板の外観は全く問題なく、良好であった。形成した皮膜の厚さは、いずれも内層皮膜が約 3  $\mu$ m、外層皮膜が約 4  $\mu$ m であった。

0104

作製した表面処理プレコート金属板に対して、実施例 1 と同じく、屋外暴露試験による雨だれ汚染性、皮膜の劣化 (損傷) 状況、チョーキングの状況を評価した。また、セルフクリーニング機能のおよその持続期間を推定した。

0105

その結果、雨だれ汚染性、皮膜の劣化状況、チョーキングの状況について、実施例 19 は表 2 に示した実施例 1 と、実施例 20 は表 2 に示した実施例 9 と全く同じ試験結果が得られた。また、セルフクリーニング機能の推定持続期間は、実施例 19 の表面処理鋼板で約 35 年、実施例 28 の表面処理鋼板で約 18 年であった。

0106

実施例 19、20 から、多層同時塗布法によっても、本発明のプ

レコート金属板を問題なく製造できることがわかった。また、その性能は、各層の皮膜を独立に形成した場合となんら変わりがないことがわかった。すなわち、実施例 19、20 に記載した方法で製造した表面処理プレコート金属板においても、良好な耐汚染性、セルフクリーニング性を長期間に亘って持続し、かつ光触媒による皮膜劣化の少ない表面処理プレコート金属板が得られることがわかった。

0 1 0 7

表 1

| No.   | GPTES<br>(質量部) | PhTES<br>(質量部) | TEOS<br>(質量部) | TE<br>(質量部) | APTES<br>(質量部) | 光触媒粒子                      | 光触媒粒子の添加量<br>(質量%)   | 無機平板状粒子<br>(質量%)           |
|-------|----------------|----------------|---------------|-------------|----------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| 実施例1  | 0              | 144.0          | 87.0          | 0           | 0              | ZnO                        | 10.0 (外)<br>5.0 (内)  | マイカ<br>10.0 (外)<br>5.0 (内) |
| 実施例2  | "              | "              | "             | "           | "              | アナターゼ型<br>TiO <sub>2</sub> | 10.0 (外)<br>5.0 (内)  | "<br>5.0 (外)<br>2.5 (内)    |
| 実施例3  | 100            | 144.0          | 87.0          | 8.2         | 39.7           | ZnO                        | 10.0 (外)<br>5.0 (内)  | "<br>0.01 (外)<br>0.01 (内)  |
| 実施例4  | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 10.0 (外)<br>5.0 (内)  | "<br>0.1 (外)<br>0.1 (内)    |
| 実施例5  | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 20.0 (外)<br>10.0 (内) | "<br>5.0 (外)<br>0.5 (内)    |
| 実施例6  | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 40.0 (外)<br>20.0 (内) | "<br>5.0 (外)<br>1.0 (内)    |
| 実施例7  | "              | "              | "             | "           | "              | アナターゼ型<br>TiO <sub>2</sub> | 1.0 (外)<br>0.5 (内)   | "<br>30.0 (外)<br>10.0 (内)  |
| 実施例8  | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 5.0 (外)<br>2.5 (内)   | "<br>20.0 (外)<br>5.0 (内)   |
| 実施例9  | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 25.0 (外)<br>12.5 (内) | "<br>10.0 (外)<br>1.0 (内)   |
| 実施例10 | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 50.0 (外)<br>25.0 (内) | "<br>5.0 (外)<br>0.1 (内)    |
| 比較例1  | 100            | 144.0          | 87.0          | 8.2         | 39.7           | アナターゼ型<br>TiO <sub>2</sub> | 1.0 (外)<br>0.5 (内)   | なし                         |
| 比較例2  | "              | "              | "             | "           | "              | "                          | 50.0 (外)<br>25.0 (内) | "                          |

0 1 0 8

表 2

| 基準 | 雨だれ汚染                   | 塗膜の劣化                                   | チョーキング性         | T曲げ密着性<br>(0 T~2 T<br>曲げ) |
|----|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------|---------------------------|
| ◎  | 6 か月暴露後において、汚れが目立たない    | 6 か月暴露後において、劣化なし<br>(光沢保持率90%以上)        | 指でこすっても、全く付着しない | 剥離なし                      |
| ○  | 6 か月暴露後において、僅かに汚れが付着    | 6 か月暴露後において、少し劣化している<br>(光沢保持率60-90%未満) | 指でこすると、わずかに付着する | 僅かな剥離あり                   |
| △  | 6 か月暴露後において、汚れが付着している   | 6 か月暴露後において、劣化が認められる<br>(光沢保持率60%未満)    | 指でこすると、明らかに付着する | 面積割合で50%未満の剥離             |
| ×  | 3 ヶ月暴露時点で、明らかに汚れが付着している | 3 か月暴露時点で、劣化が認められる<br>(光沢保持率50%未満)      | 指でこすると、顕著に付着する  | 面積割合で50%以上の剥離             |

0 1 0 9

表 3

| No.   | 耐雨だれ<br>汚染 | 皮膜の<br>劣化 | チョー<br>キング | 皮膜厚さの減少<br>( $\mu\text{m}$ ) |     | セルフ<br>クリーニング性<br>持続期間 | 総合<br>評価 |
|-------|------------|-----------|------------|------------------------------|-----|------------------------|----------|
|       |            |           |            | 6 か月後                        | 1年後 |                        |          |
| 実施例1  | ○          | ◎         | ◎          | 0.2                          | 0.4 | 約28年                   | ○        |
| 実施例2  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.3                          | 0.6 | 約20年                   | ◎        |
| 実施例3  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.2                          | 0.4 | 約25年                   | ○        |
| 実施例4  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.2                          | 0.4 | 約26年                   | ○        |
| 実施例5  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.3                          | 0.6 | 約20年                   | ◎        |
| 実施例6  | ◎          | ○         | ○          | 0.5                          | 1.0 | 約12年                   | ○        |
| 実施例7  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.1                          | 0.3 | 約40年                   | ◎        |
| 実施例8  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.1                          | 0.3 | 約36年                   | ◎        |
| 実施例9  | ◎          | ◎         | ○          | 0.4                          | 0.9 | 約12年                   | ◎        |
| 実施例10 | ◎          | ○         | ○          | 0.6                          | 1.3 | 約10年                   | ○        |
| 比較例1  | ◎          | ◎         | ◎          | 0.2                          | 0.3 | 約32年                   | ×        |
| 比較例2  | ◎          | △         | △          | 0.7                          | 1.5 | 約7年                    | ×        |

0 1 1 0

表 4

| No.   | GPES<br>(質量部) | PhTES<br>(質量部) | MTES<br>(質量部) | TEOS<br>(質量部) | TE<br>(質量部) | APTES<br>(質量部) |
|-------|---------------|----------------|---------------|---------------|-------------|----------------|
| 実施例11 | 100           | 0              | 106.8         | 87.0          | 8.2         | 39.7           |
| 実施例12 | "             | "              | "             | "             | "           | "              |
| 実施例13 | "             | "              | "             | "             | "           | "              |
| 実施例14 | "             | "              | "             | "             | "           | "              |
| 実施例15 | 100           | 72.0           | 53.4          | 87.0          | 8.2         | 39.7           |
| 実施例16 | "             | "              | "             | "             | "           | "              |
| 実施例17 | "             | "              | "             | "             | "           | "              |
| 実施例18 | "             | "              | "             | "             | "           | "              |

0 1 1 1

表 5

| No.   | 表面処理液A<br>(最外層皮膜)                 |              | 表面処理液B<br>(第二層皮膜)       |              | 表面処理液C<br>(第三層皮膜)       |              | 表面処理液D<br>(最内層皮膜)                 |              |
|-------|-----------------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
|       | 光触媒平板状<br>添加物                     | 含有量<br>(質量%) | 光触媒平板状<br>添加物           | 含有量<br>(質量%) | 光触媒平板状<br>添加物           | 含有量<br>(質量%) | 光触媒平板状<br>添加物                     | 含有量<br>(質量%) |
| 実施例11 | TiO <sub>2</sub><br>ハイドロ<br>タルサイト | 20.0<br>15.0 | TiO <sub>2</sub><br>マイカ | 5.0<br>10.0  | なし                      |              | TiO <sub>2</sub><br>ハイドロ<br>タルサイト | 1.0<br>5.0   |
| 実施例12 | "<br>"                            | 30.0<br>10.0 | "<br>"                  | 10.0<br>10.0 |                         |              | "<br>"                            | 5.0<br>2.0   |
| 実施例13 | ZnO<br>マイカ                        | 10.0<br>30.0 | ZnO<br>ハイドロ<br>タルサイト    | 3.0<br>10.0  | "                       |              | ZnO<br>マイカ                        | 0.5<br>1.0   |
| 実施例14 | "<br>"                            | 30.0<br>10.0 | "<br>"                  | 20.0<br>10.0 | "                       |              | "<br>"                            | 10.0<br>5.0  |
| 実施例15 | TiO <sub>2</sub><br>マイカ           | 10.0<br>5.0  | TiO <sub>2</sub><br>マイカ | 5.0<br>2.5   | TiO <sub>2</sub><br>マイカ | 2.5<br>1.0   | TiO <sub>2</sub><br>マイカ           | 0.5<br>0.1   |
| 実施例16 | "<br>"                            | 25.0<br>10.0 | "<br>"                  | 20.0<br>10.0 | "<br>"                  | 7.5<br>5.0   | "<br>"                            | 2.5<br>1.0   |
| 実施例17 | ZnO<br>ハイドロ<br>タルサイト              | 20.0<br>25.0 | ZnO<br>ハイドロ<br>タルサイト    | 10.0<br>10.0 | ZnO<br>ハイドロ<br>タルサイト    | 5.0<br>1.0   | ZnO<br>ハイドロ<br>タルサイト              | 2.0<br>0.1   |
| 実施例18 | "<br>"                            | 30.0<br>15.0 | "<br>"                  | 15.0<br>15.0 | "<br>"                  | 10.0<br>5.0  | "<br>"                            | 2.5<br>1.0   |

0 1 1 2

表 6

| No.   | 表面处理液A<br>(最外層皮膜) |              | 表面处理液B<br>(第二層皮膜) |              | 表面处理液C<br>(第三層皮膜) |              | 表面处理液D<br>(最内層皮膜) |              |
|-------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
|       | 光触媒               | 含有量<br>(質量%) | 光触媒               | 含有量<br>(質量%) | 光触媒               | 含有量<br>(質量%) | 光触媒               | 含有量<br>(質量%) |
| 比較例3  | TiO <sub>2</sub>  | 20.0         | TiO <sub>2</sub>  | 5.0          | なし                |              | TiO <sub>2</sub>  | 1.0          |
| 比較例4  | "                 | 30.0         | "                 | 10.0         | "                 |              | "                 | 5.0          |
| 比較例5  | ZnO               | 10.0         | ZnO               | 3.0          | "                 |              | ZnO               | 0.5          |
| 比較例6  | "                 | 30.0         | "                 | 20.0         | "                 |              | "                 | 10.0         |
| 比較例7  | TiO <sub>2</sub>  | 10.0         | TiO <sub>2</sub>  | 5.0          | TiO <sub>2</sub>  | 2.5          | TiO <sub>2</sub>  | 0.5          |
| 比較例8  | "                 | 25.0         | "                 | 20.0         | "                 | 7.5          | "                 | 2.5          |
| 比較例9  | ZnO               | 20.0         | ZnO               | 10.0         | ZnO               | 5.0          | ZnO               | 2.0          |
| 比較例10 | "                 | 30.0         | "                 | 15.0         | "                 | 10.0         | "                 | 2.5          |

0 1 1 3

表 7

| No.   | 第1層目<br>(最外層皮膜) |           |  | 第2層目<br>(第二層皮膜) |           |  | 第3層目<br>(第三層皮膜) |           |  | 第4層目<br>(最内層皮膜) |           |  | 皮膜密着性<br>(IT曲げ) | 総合<br>評価 |
|-------|-----------------|-----------|--|-----------------|-----------|--|-----------------|-----------|--|-----------------|-----------|--|-----------------|----------|
|       | 耐雨だれ<br>汚染      | 皮膜の<br>劣化 |  | 耐雨だれ<br>汚染      | 皮膜の<br>劣化 |  | 耐雨だれ<br>汚染      | 皮膜の<br>劣化 |  | 耐雨だれ<br>汚染      | 皮膜の<br>劣化 |  |                 |          |
| 実施例11 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎        |
| 実施例12 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎        |
| 実施例13 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ○               | ◎         |  | ◎               | ◎        |
| 実施例14 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎        |
| 実施例15 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ○               | ◎         |  | ○               | ◎        |
| 実施例16 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎        |
| 実施例17 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ○               | ◎        |
| 実施例18 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎        |
| 比較例3  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ◎               | ◎         |  | △               | △        |
| 比較例4  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ◎               | ◎         |  | △               | △        |
| 比較例5  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ○               | ◎         |  | △               | △        |
| 比較例6  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | なし              |           |  | ◎               | ◎         |  | ×               | ×        |
| 比較例7  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ○               | ◎         |  | △               | △        |
| 比較例8  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | △               | △        |
| 比較例9  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | △               | △        |
| 比較例10 | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | ◎               | ◎         |  | △               | △        |

## 請 求 の 範 囲

### 請求項 1

下地金属板及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板上に、少なくとも2層の光触媒活性を有する皮膜を形成したプレコート金属板であって、該少なくとも2層の光触媒活性を有する皮膜が、炭素数1以上12以下のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、並びにそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシランの縮合物からなる無機-有機複合体樹脂と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子とを含有し、かつ光触媒活性を有する物質の含有量が最外層に位置する皮膜で最も多く、内層側の皮膜ほど少なくなるように含有していることを特徴とするプレコート金属板。

### 請求項 2

前記無機-有機複合体樹脂に含まれる有機基がメチル基、またはフェニル基である請求項1に記載のプレコート金属板。

### 請求項 3

前記皮膜の各層中の光触媒活性を有する物質の含有量が、各層の全質量の0.1%~50%である請求項1または2に記載のプレコート金属板。

### 請求項 4

有機樹脂被覆層に接する最も内層側皮膜中の光触媒物質の含有量が、当該皮膜の全質量の0.05%~25%である請求項1~3のいずれか1項に記載のプレコート金属板。

## 請求項 5

前記光触媒活性を有する物質がアナターゼ型の構造を含む酸化チタンである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のプレコート金属板。

## 請求項 6

前記皮膜の各層中の無機系平板状粒子の含有量が、当該皮膜の全質量の 0.05% ～ 30% である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のプレコート金属板。

## 請求項 7

前記無機系平板状粒子が、マイカを含むものである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のプレコート金属板。

## 請求項 8

前記下地金属板が、鋼板、ステンレス鋼板、チタン板、チタン合金板、アルミニウム板、アルミニウム合金板又はこれら金属板にめっき処理しためっき金属板から選ばれる請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のプレコート金属板。

## 請求項 9

炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、水酸基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機基を有するアルコキシシラン、エポキシ基を有するアルコキシシラン、アミノ基を有するアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコキシシラン (a1)、当該アルコキシシラン (a1) の加水分解物 (a2) 並びに／又は当該アルコキシシラン (a1) の縮合物 (a3) を含む無機－有機複合樹脂原料と、光触媒活性を有する物質と、無機系平板状粒子と、を含有することを特徴とする表面処理液。

## 請求項 10

(a) 金属層、及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板を準備するステップ；

(b) 請求項 9 に記載の表面処理液である第 1 の表面処理液を、前記基材プレコート金属板上に適用し、未硬化の第 1 の表面被覆層を形成するステップ；

(c) 加熱により、前記未硬化の第 1 の表面被覆層を硬化させ、第 1 の表面皮膜を形成するステップ；

(d) 請求項 9 に記載の表面処理液である第 2 の表面処理液を、第 1 の表面皮膜上に適用し、未硬化の第 2 の表面被覆層を形成するステップ；そして

(e) 加熱により、前記未硬化の第 2 の表面被覆層を硬化させ、第 1 の表面皮膜上に第 2 の表面皮膜を形成するステップ；  
を含むことを特徴とする、プレコート金属板の製造方法。

請求項 11

(a) 金属層、及びその表面に有機樹脂被覆層を有する基材プレコート金属板を準備するステップ；

(b) 請求項 9 に記載の表面処理液である第 1 の表面処理液を、前記基材プレコート金属板上に適用し、未硬化の第 1 の表面被覆層を形成するステップ；

(c) 請求項 9 に記載の表面処理液である第 2 の表面処理液を、未硬化の第 1 の表面被覆層上に適用し、未硬化の第 2 の表面被覆層を形成するステップ；そして

(d) 加熱により、前記未硬化の第 1 の表面被覆層及び前記未硬化の第 2 の表面被覆層を硬化させ、第 1 の表面皮膜及び第 2 の表面皮膜を形成するステップ；

を含むことを特徴とする、プレコート金属板の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058485

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/10  
(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B15/08, C09D5/16, C09D7/12, C09D183/10, C23C26/00

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. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 2005-290369 A (Central Japan Railway Co.),<br>20 October 2005 (20.10.2005),<br>claims; paragraphs [0002], [0008], [0025],<br>[0043]<br>& US 2008/0280103 A1 & EP 1860166 A1<br>& WO 2006/095464 A1 & KR 10-2007-0110350 A<br>& CN 101137731 A                  | 9<br>1-8, 10, 11      |
| A         | JP 2006-522199 A (Dow Corning Corp.),<br>28 September 2006 (28.09.2006),<br>claims; paragraphs [0018], [0020], [0021]<br>& US 2006/0194067 A1 & EP 1620491 A<br>& WO 2004/094503 A1 & DE 602004006112 D<br>& AT 360660 T & KR 10-2006-0002926 A<br>& ES 2286625 T | 1-11                  |



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  
17 August, 2010 (17.08.10)

Date of mailing of the international search report  
31 August, 2010 (31.08.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | <p>JP 2008-516023 A (Volkswagen AG.),<br/> 15 May 2008 (15.05.2008),<br/> claims; paragraphs [0005], [0016], [0020],<br/> [0021], [0026]<br/> &amp; US 2007/0238257 A1 &amp; EP 1809714 A<br/> &amp; WO 2006/040030 A1 &amp; DE 102004049413 A<br/> &amp; DE 502005009004 D &amp; DE 102004049413 A1<br/> &amp; KR 10-2007-0083699 A &amp; CN 101076574 A<br/> &amp; BRA PI0516558 &amp; AT 457335 T<br/> &amp; ES 2340942 T</p> | 1-11                  |

## 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, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/10(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/08, C09D5/16, C09D7/12, C09D183/10, C23C26/00

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 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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<br>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<br>請求項の番号                        |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| X<br>A<br><br>A | JP 2005-290369 A（東海旅客鉄道株式会社）2005. 10. 20, 特許請求の範囲、【0002】、【0008】、【0025】、【0043】 & US 2008/0280103 A1 & EP 1860166 A1 & WO 2006/095464 A1 & KR 10-2007-0110350 A & CN 101137731 A<br>JP 2006-522199 A（ダウ・コーニング・コーポレーション）2006. 09. 28, 特許請求の範囲、【0018】、【0020】、【0021】 & US 2006/0194067 A1 & EP 1620491 A & WO 2004/094503 A1 & DE 602004006112 D & AT 360660 T & KR 10-2006-0002926 A & ES 2286625 T | 9<br>1 - 8、1 0、<br>1 1<br><br>1 - 1 1 |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

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）

鴨野 研一

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

4 S

7 1 4 8

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2008-516023 A (フオルクスワーゲン・アクチエンゲゼルシャフト) 2008.05.15, 特許請求の範囲、【0005】、【0016】、【0020】、【0021】、【0026】 & US 2007/0238257 A1 & EP 1809714 A & WO 2006/040030 A1 & DE 102004049413 A & DE 502005009004 D & DE 102004049413 A1 & KR 10-2007-0083699 A & CN 101076574 A & BRA PI0516558 & AT 457335 T & ES 2340942 T | 1 - 1 1        |