(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
2010 年 11 月 11 日(11.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/128684 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *C23C 22/53* (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) *C23C 22/56* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C23C 22/58* (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058074

(22) 国際出願日: 2010 年 5 月 6 日(06.05.2010)

(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 2009-113903 2009 年 5 月 8 日(08.05.2009) 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): 東新 邦彦 (TOSHIN, Kunihiko) [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). 植田 浩平(UEDA, Kohei) [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３７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.

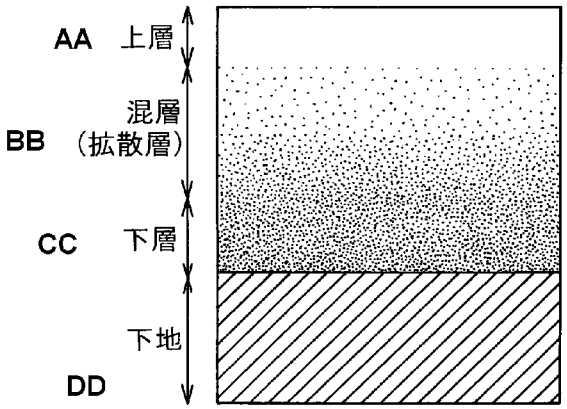
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) **Title**: SURFACE-TREATED METAL PLATE

(54) 発明の名称 : 表面処理金属板

Fig.1



AA Upper layer
BB Mixed layer (diffusion layer)
CC Lower layer
DD Underlying surface

(57) **Abstract**: Provided is a surface-treated metal plate that has at least two film layers and can be manufactured easily and at low cost using continuous coating equipment for surface-treated metal plates. The interlayer adhesion between one film layer and the film layer immediately therebelow is excellent, and both film layers have good film performance. One or both sides of the metal plate have at least two film layers with different components. This surface-treated metal plate is characterized in that a diffusion layer is formed at the boundary area between an upper first film layer and a second film layer immediately therebelow. The components of the two layers mix in the diffusion layer. If the thickness of the diffusion layer is t and the total thickness of the diffusion layer, the first film layer, and the second film layer is T, then $0.2 \leq t/T \leq 0.8$.

(57) 要約: 表面処理金属板の連続塗装設備を用いて、少なくとも２層以上の塗膜層を有する表面処理金属板において、一の塗膜層とその直下の塗膜層との層間密着性に優れ、かつ両塗膜層の塗膜性能を併せ持った容易かつ安価に製造可能な表面処理金属板を提供する。金属板の片面または両面に、配合成分が異なる少なくとも２層以上の塗膜層を有する表面処理金属板において、上層側の第１の塗膜層と当該第１の塗膜層の直下にある第２の塗膜層との境界部に各層の成分が混在する拡散層が形成され、前記拡散層の膜厚をｔとし、前記拡散層、前記第１の塗膜層、及び前記第２の塗膜層の総膜厚をＴとしたとき、０．２≦ｔ／Ｔ≦０．８であることを特徴とする、表面処理金属板。

WO 2010/128684 A1

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)）

明　細　書

発明の名称

表面処理金属板

技術分野

０００１

本発明は、自動車分野、家電分野、建材分野等に好適に使用できる塗膜密着性に優れる複層塗膜を有する表面処理鋼板に関し、積層する塗膜層各々の機能を阻害すること無く、塗膜層と塗膜層との層間密着性に優れる表面処理金属板に関する。

背景技術

０００２

容器、自動車、家電、建材等の種々の用途で使用される表面処理金属板には、従来から６価クロム酸塩等を用いたクロメートによる防錆処理が広く行われ、更に高度の耐食性、耐指紋性、耐傷つき性、潤滑性等を付与すべく有機樹脂による１μｍ程度の薄膜被覆を施して使用したり、必要に応じ更にその上に塗装を施こして使用されたりしていた。

０００３

しかし、近年、環境保護の観点から、６価クロム酸塩等の環境負荷物質の使用に対して厳しい規制が課されるようになった。そのため、クロメート処理の代替技術に関する研究が活発に行われている。例えば、特許文献１ではウレタン樹脂などの水性樹脂、有機質潤滑剤、シランカップリング剤等が配合された潤滑性のある表面処理鋼板に関する技術が開示されており、特許文献２では、水性樹脂に

チオカルボニル基含有化合物とリン酸イオン、さらに水分散性シリカを含有するクロメートフリー処理の亜鉛－アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板に関する技術が開示されている。

０００４

こうしたクロメート処理代替技術に対し、近年、多様な用途や、より厳しい条件下での使用を目的とし、防食、意匠性、加工性、加工部耐食性、耐溶剤性、耐アルカリ性、導電性、湿潤密着性、耐傷つき性など多くの機能を高いレベルで同時に発現することが求められている。この様な要求に対し、例えば、特許文献３では、カルボン酸基を少なくし、代わりに水酸基を導入した架橋樹脂マトリックス皮膜を塗装することで耐アルカリ性、耐食性、耐溶剤性、耐傷つき性を同時に付与する技術が開示されている。

０００５

この様に複数の異なる機能を高いレベルで同時に付与する為の技術として、必要な機能を複数の塗膜層に分担させた多層塗膜構造を持つ塗装金属板が提案されている。このように機能を多層に分担させているものとしては、例えば、アミノ変性フェノール樹脂の上層とシリカ含有樹脂の下層からなり、耐食性と上塗塗装密着性を付与している特許文献４が挙げられる。特許文献４に記載された、多層塗膜の場合、塗膜層と塗膜層との層間密着性は、塗膜間の化学結合や、水素結合及びファンデルワールス力等の物理結合によって保たれている。しかし、機能の分担を目的とした多層構造においては、性能の異なる塗膜を積層させるため、樹脂成分や添加剤が異なり、塗膜の極性や表面エネルギーに差異が生じる。その場合、塗膜間の物理的な結合力が非常に弱くなりやすく、塗膜層と塗膜層との層間密着性の確保が課題となる。層間密着性が不十分であると、加工性、耐食性等の性能も十分に発現されなくなる。また、腐食に伴うブ

リスター発生などの外観不良も顕著になる。

０００６

多層塗膜の塗膜層間の密着性を向上させる技術としては、例えば、特許文献５に記載されているように、下層にメラミンを導入する技術が開示されている。しかし、密着性以外の性能、例えば、加工性などに対して、メラミンは悪影響を及ぼすことが一般に知られている。

０００７

また、例えば、特許文献６には、下層塗膜に分散している熱可塑性樹脂粒子の一部が上層塗膜内にクサビ状に入り込んだ突起を形成することにより下層と上層の層間密着性を向上させる技術が開示されている。しかし、この技術では、熱可塑性樹脂粒子によるクサビの付近の密着性だけが向上するため、層間密着性を十分に得ることは難しい。

０００８

また、例えば、特許文献７に記載されているように、上層と下層を同時多層塗布方式もしくはウェットオンウェット方式によって塗布し、界面の微細な凹凸のアンカー効果により層間密着性を向上させる技術が開示されている。しかし、特許文献７で記載されている程度の凹凸による層間密着性向上効果は僅かなものであり、必要とする層間密着性を得ることはできない。

０００９

特許文献８には、下層を完全に硬化していない状態（半硬化）で特定組成の上層を塗布し上層に下層の一部を溶解することによって層間密着性を向上させる技術が開示されている。しかし、かかる技術には、特定の塗料しか利用できず、汎用性に欠けること等の課題がある。

先行技術文献

特許文献

０００１０

特許文献１　特開２００５－１３９４７７号公報

特許文献２　特開平１１－２９７２４号公報

特許文献３　特開２００５－２８１８６３号公報

特許文献４　特開平１１－２７６９８７号公報

特許文献５　特開２０００－２７１５３８号公報

特許文献６　特開２００５－１６９６４８号公報

特許文献７　国際公開番号ＷＯ２００６／０６２２１４

特許文献８　特開２００８－６８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

０００１１

そこで、本発明は、上記の従来技術の状況を鑑みてなされたものであり、表面処理金属板の連続塗装設備を用いて、少なくとも２層以上の塗膜層を有する表面処理金属板において、一の塗膜層とその直下の塗膜層との層間密着性に優れ、かつ両塗膜層の塗膜性能を併せ持った容易かつ安価に製造可能な表面処理金属板を提供する。

課題を解決するための手段

０００１２

本発明者らが、上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、以下の本発明に想到した。当該本発明の要旨は以下の通りである。（１）金属板の片面または両面に、配合成分が異なる少なくとも２層以上の塗膜層を有する表面処理金属板において、上層側の第１の

塗膜層と当該第１の塗膜層の直下にある第２の塗膜層との境界部に各層の成分が混在する拡散層が形成され、前記拡散層の膜厚をｔとし、前記拡散層、前記第１の塗膜層、及び前記第２の塗膜層の総膜厚をＴとしたとき、０．２≦ｔ／Ｔ≦０．８であることを特徴とする、表面処理金属板。

（２）前記ｔ／Ｔが、０．４≦ｔ／Ｔ≦０．６であることを特徴とする、前記（１）に記載の表面処理金属板。

（３）前記膜厚総Ｔが１．０μｍ≦Ｔ≦２０．０・μｍであることを特徴とする、前記（１）または（２）に記載の表面処理金属板。

（４）前記第１の塗膜層の膜厚が、０．２μｍ以上であることを特徴とする、前記（１）～（３）のいずれかに記載の表面処理金属板。

（５）前記第２の塗膜層の膜厚が、０．２μｍ以上であることを特徴とする、前記（１）～（４）のいずれかに記載の表面処理金属板。

（６）前記第１の塗膜層と前記第２の塗膜層とが、各々水系塗料によって形成されることを特徴とする、上記（１）～（５）のいずれかに記載の表面処理金属板。

（７）前記水系塗料が、水系ディスパージョン塗料もしくはエマルジョン塗料であることを特徴とする、前記（６）に記載の表面処理金属板。

・前記、水系塗料が、界面活性作用のある物質を含むことを特徴とする、前記（６）、（７）に記載の表面処理金属板。

（８）前記第２の塗膜層にＳｉ、Ｐ、及びＶの中から選択されるいずれか一つ以上の元素を成分とする化合物からなる防錆顔料１種または複数種含有し、前記第１の塗膜層にはＳｉ、Ｐ、及びＶの内、前記第２の塗膜層に含まれる元素を成分とする化合物を含まないこ

とを特徴とする、前記（１）～（７）のいずれかに記載の表面処理金属板。

（９）前記金属板が亜鉛系めっき鋼板であることを特徴とする、前記（１）～（８）のいずれかに記載の表面処理金属板。

（１０）前記（１）～（９）のいずれかに記載の表面処理金属板の製造方法であって、

金属板の片面または両面に、前記第１の塗膜層を形成する第１の塗料および前記第２の塗膜層を形成する第２の塗料をそれぞれウェットオンウェット方式もしくは同時多層塗布方式によって塗布することで前記第１の塗膜層と前記第２の塗膜層との境界部に各層の成分が混在する拡散層を形成し、且つ、白金リング引き上げ法によって測定される前記第１の塗料の２０℃における表面張力（σ１）と前記第２の塗料の２０℃における表面張力（σ２）との差（Δσ＝σ２－σ１）が２～２０ｍＮ／ｍであり、Ｂ型粘度計により測定される前記第１の塗料の２０℃における粘度（φ１）と前記第２の塗料の２０℃における粘度（φ２）との差（Δφ＝φ２－φ１）が－１０～２００ｍＰａ・ｓであることを特徴とする、表面処理金属板の製造方法。

発明の効果

００１３

本発明によれば、表面処理金属板の連続塗装設備を用いて、配合成分が異なる、第１の塗膜層と当該第１の塗膜層の直下にある第２の塗膜層との層間密着性に優れ、かつ第１の塗膜層および第２の塗膜層の性能を併せ持ち、更に容易かつ安価に製造可能な表面処理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は、本発明の実施形態に係る表面処理金属板の混層（拡散層）を有する塗膜構造の断面概念図である。

図２は、従来の混層（拡散層）のない塗膜構造に断面概念図である。

図３は、本発明の実施形態に係る表面処理金属板の混層（拡散層）を有する塗膜のＳｉ濃度分布の説明図である。

図４は、従来の混層（拡散層）のない塗膜のＳｉ濃度分布の説明図である。

発明を実施するための形態

００１５

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

００１６

（塗膜層(拡散層)）

本発明の一実施形態に係る表面処理金属板は、金属板の片面または両面に、少なくとも２層以上の塗膜層を有する表面処理金属板において、上層（最上層）と下層（上層の直下の層）の塗膜層との境界部に各層の成分が混在することで上下各層の成分濃度が連続的に変化している混層（拡散層）を有し、この混層（拡散層）の膜厚をｔとし、混層（拡散層）及びその上層と下層の塗膜層との総膜厚をＴとしたとき、０．２≦ｔ／Ｔ≦０．８であることを特徴とする表面処理金属板である。なお、本実施形態において、上層とは、本発明の第１の塗膜層の一例であり、下層とは、本発明の第２の塗膜層の一例である。また、上層よりも下層は、表面処理基板により近い

側に形成される。このように、例えば、下層は、表面処理基板側であって、上層の直下に形成される。

００１７

同実施形態に係る混層（拡散層）とは、上層および下層の成分が互いに拡散しあうことで前述のように作られる新しい層のことであり、混層（拡散層）を形成する上下塗膜層の成分が各々２質量％以上含まれる事を特徴とする。

この混層（拡散層）は上層用塗料と下層用塗料とを液体の状態で積層させること、かつ各々塗料の粘度が小さいこと、更に焼付け工程での加熱による表面張力の変動により生成が可能となるものであって、特許文献7で示されるような粘度の高い溶剤系塗料により形成される凹凸の界面や一般に自動車分野等で用いられている下層をプレヒートし半固化状態で上層を重ねて塗装するウェットオンウェットによる界面ではこのような混層（拡散層）を作製することはできない。

００１８

（全膜厚の測定方法）

全膜厚Ｔは、実際の塗膜膜厚を測定し求めることができる。測定方法は、公知の方法を適用すればよく、例えば、電磁式膜厚計での測定や塗膜付着前後の重量差を測定し塗膜密度から膜厚を測定する重量法、腐食液で塗膜を剥がし、重量、時間、ガスの発生などにより求める侵食法、光学顕微鏡や電子顕微鏡（ＳＥＭ）等を用いて断面観察した結果から求める方法などが挙げられる。

００１９

（上層、下層、及び混層（拡散層）の膜厚の測定方法）

混層（拡散層）の膜厚ｔは、上層、又は下層のいずれか一方にのみ含まれる成分の膜厚方向の分布状態を分析することによって求め

ることが出来る。分析方法は、公知の分析方法を使用すればよく、例えば、Ｘ線プローブマイクロアナライザーもしくは電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）、Ｘ線光電子分光分析（ＸＰＳ）、オージェ電子分光分析（ＡＥＳ）、グロー放電発光分析（ＧＤＳ）等を利用して、塗膜の深さ方向の元素濃度分布を分析するか、或いは塗膜断面からの分析により、対象となる成分の濃度分布から混層（拡散層）膜厚ｔ及び上層、下層の膜厚を求めることができる。適用する成分分析の種類や方法は、膜厚、成分量などに応じて適宜選択して行えばよい。ＥＰＭＡ、ＸＰＳ、ＡＥＳ、ＧＤＳ以外であっても深さ方向の成分分析が可能な方法であれば選択してかまわない。混層（拡散層）の分析に使用可能な成分の代表例としては、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｐ、Ｓ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｖ、Ｎｂ等が挙げられるが、これ以外であってもかまわない。

００２０

例として、下層塗料としてＳｉを含有させた塗料を、上層塗料としてＳｉを含有しない塗料を用い、本願発明の混層（拡散層）を形成した塗膜と、従来の混層（拡散層）を有していない塗膜を作製し、それぞれについて、断面の概念図を図１及び図２に示し、高周波ＧＤＳにより塗膜深さ方向のＳｉを分析して求めた膜厚方向のＳｉ濃度分布を図３及び図４に示す。

００２１

まず、図３に示すように、本実施形態に係る塗膜層は、Ｓｉの存在しない上層の塗膜とＳｉを含有する下層の塗膜との間に明確な界面は存在せず、連続的にＳｉ濃度が変化する混層（拡散層）の存在が認められる。それに対して、図４に示すように、従来品にはＳｉ濃度の傾斜構造は認められず、上層と下層の界面が認められる。尚、本実施形態での混層（拡散層）は積層した塗膜の成分が互いに拡

散し、両方の成分が２質量％以上を占めていることを混層（拡散層）の条件とする。従って、図３に示した例では、Ｓｉの濃度が下層濃度の２質量％から９８質量％であるＡ部からＢ部の間が混層（拡散層）となる。

００２２

次いで、混層（拡散層の）形成方法について述べる。積層する塗料膜は表面張力を調整するため、上下層ともに界面活性作用のある物質を添加しているが、積層する塗料膜中の界面活性剤は上層と下層の界面部分に各々が疎水部が配向するように分子層を形成する。従って、上層塗料と下層塗料の界面部には、上層側界面活性剤の分子層と下層側界面活性剤の分子層が各々の疎水部を介して配向し膜状（配向膜）となることにより、界面が安定して混層（拡散層）が生じなくなると考えられる。この配向膜の安定性は、積層する各塗料の表面張力と粘度によって支配されており、上層側塗料と下層側塗料の表面張力（σ１）の差（Δσ＝σ２－σ１）を２～２０ｍＮ／ｍとなるように制御し、かつ下層塗料の粘度（φ２）と上層塗料の粘度（φ１）の差（Δφ＝φ２－φ１）が－１０～２００ｍＰａ・ｓとなるように制御することが好ましい。これらの条件を逸脱すると配向膜が形成されず界面が不安定となるため、上層と下層が完全に混じる層不良が生じやすい。

００２３

このように配向膜を形成することで安定した界面を有する積層塗膜を形成した後、乾燥焼付けを行う。この乾燥焼付け為の加熱により積層する各塗料の表面張力が変化し、上層塗料と下層塗料界面の表面張力バランスが崩れ配向膜が破れるため上下層の成分が相互に拡散が始まり混層（拡散層）が形成される。さらに加熱され溶媒が蒸発することで拡散は収束し完全に溶媒が蒸発し塗膜が成膜すると

拡散が止まる。

この上下塗料層界面の表面張力バランスが崩れることによる拡散開始温度が低すぎると、拡散層が厚くなりすぎる、或いは下層塗料が上層塗料の表面に露出する層不良が発生する等の問題が起きやすくなるため、拡散開始温度は６０℃超が好ましい。

００２４

拡散層の厚みは拡散開始温度と拡散終了温度の温度差とその間の昇温速度に依存する。この温度差を５度以上４０度未満とすることで、一般的な工業生産で用いられる塗装焼き付け設備の加熱昇温条件で必要な拡散層の厚みを確保することが可能となる。より安定的な拡散層厚み制御の観点から拡散開始温度と拡散終了温度の温度差は１０度以上４０度未満とすることが好ましく、２０度以上４０度未満とすることがより好ましい。

拡散開始温度は溶媒の種類と量、固形分濃度、界面活性剤の種類と濃度により、拡散終了温度は溶媒の種類と量、固形分濃度及び昇温速度により制御できる。

このように、前述した塗料の前記表面張力、粘度の条件を満たし、さらにこの拡散開始温度と終了温度を適切な範囲に設定することで拡散層を制御することができる。

００２５

ｔ／Ｔは、混層（拡散層）及びその上層と下層をあわせた、混層（拡散層）及び混層（拡散層）形成に関わる全層の厚みの合計に対する混層（拡散層）の厚みの占める割合である。本実施形態では、０．２≦ｔ／Ｔ≦０．８の範囲が好ましく、０．４≦ｔ／Ｔ≦０．６の範囲がより好ましい。

００２６

混層（拡散層）の厚みｔが０．２＞ｔ／Ｔと薄い場合には、混層

（拡散層）による層間の密着性向上効果を安定して得ることができない。より安定した密着性向上効果を得るためには、ｔ／Ｔ≧０．４であることが望ましい。

００２７

一方、ｔ／Ｔ＞０．８と混層（拡散層）が厚くなりすぎると、必要な機能を分担している上層及び下層の塗膜の厚みを充分に確保する事が困難となる。そのため、上層が最上層である場合、最上層の厚み不足による外観不良が起き易くなる等、上層塗膜及び下層塗膜自体の性能維持が困難となり、実質的に上層塗料と下層塗料を混合した塗料により形成される塗膜と同じ性能となってしまうため、必要とする本来の上層膜と下層膜の性能が得られない。

００２８

また、ｔ／Ｔ≧０．４であることで、混層（拡散層）の厚みｔはより十分なものとなり、層間の密着性をより向上させることができる。更に、塗膜の種類によらず上層膜或いは下層膜の機能分担を安定して発現するには、混層（拡散層）の厚みｔについて、ｔ／Ｔ≦０．６であることが好ましい。つまり、混層（拡散層）の厚みｔについて、０．４≦ｔ／Ｔ＜０．６であることがより好ましい。

００２９

本実施形態では、混層（拡散層）、上層、及び下層をあわせた総膜厚Ｔは２０．０μｍ以下である事が好ましい。総膜厚Ｔが２０．０μｍより厚くなると、不揮発成分の絶対量の増加により、ワキなどの外観不良が発生し易くなるため不適である。総膜厚Ｔが１．０μｍ未満であると、混層（拡散層）を制御することが困難となり、実質的に混層（拡散層）及び上層、下層について必要な膜厚を確保する事が不可能となり、各層の機能分担による性能確保も不可能となる。

００３０

下層の膜厚は、０．２μｍ以上である事が好ましい。上層および下層の膜厚が０．２μｍより小さいと、上下各層の皮膜性能の発揮が困難となり、実質的に上層塗料と下層塗料を混合した塗料により得られる塗膜と同じ性能となってしまうことがある。

００３１

本実施形態で用いる塗料は、表面張力や粘度の調整しやすい水系塗料であることが好ましい。さらに、上記の水系塗料は、水系のエマルジョンまたはディスパージョン塗料であることで、樹脂が分散されているため、塗料界面での成分の相互拡散が容易になり、混層（拡散層）を生成させやすく好ましい。

００３２

下層塗膜にはＳｉ、Ｐ、及びＶの中から選択される少なくとも１つ以上の元素が含まれていると耐食性が向上するためより好適である。Ｓｉ、Ｐ、及びＶは、一般に公知のＳｉ、Ｐ、及びＶのいずれか一つ以上を含む化合物を用いることができる。これらの例としては、シリカ、リン酸アルミニウム、トリポリリン酸二水素アルミニウム、リン酸二水素マグネシウム、バナジン酸アンモニウム、酸化バナジウムなどが挙げられる。上層塗膜には、Ｓｉ、Ｐ、及びＶの中から選択される少なくとも１つ以上の元素が含まれていると耐アルカリ性が低下することがあるため、耐アルカリ性を必要とする場合には下層塗膜のみに含まれていることが望ましい。また、これらの化合物は層構造を特定するための基準物質としても使用可能なことから、これらを下層塗膜に添加した場合、上層塗膜には、Ｓｉ、Ｐ、及びＶの内、下層に含まれる元素を成分とする化合物を含まないようにすると、容易に層構造が特定できるため好適である。

００３３

本実施形態に使用する金属板は、一般に公知の金属材料を用いることができる。金属材料は合金材料であってもよく、例えば、鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、チタン板、鋼板等が挙げられる。これらの金属板の表面にはめっきが施されていてもよい。当該めっきの種類としては、亜鉛めっき、アルミニウムめっき、銅めっき、ニッケルめっき等が挙げられ、これらの合金めっきであってもよい。金属板が鋼板の場合には、熱延鋼板、冷延鋼板、及び溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板、溶融合金化亜鉛めっき鋼板、アルミめっき鋼板、アルミ－亜鉛合金化めっき鋼板、又はステンレス鋼板等、一般に公知の鋼板及びめっき鋼板を適用できる。ここで、亜鉛系めっき鋼板とは、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板等の亜鉛をめっきした亜鉛めっき鋼板や、亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板、溶融合金化亜鉛めっき鋼板、アルミ－亜鉛合金化めっき鋼板等の亜鉛と他の金属との合金めっき鋼板のことを指す。これら亜鉛系めっき鋼板の中でも、溶融亜鉛めっき鋼板や電気亜鉛めっき鋼板のような亜鉛めっき鋼板は、犠牲防食効果が大きく耐食性により優れ、また、生産性やコスト的にも優れるため、より好適である。

００３４

金属板の表面には、一般に公知の化成処理を施すと、金属板と塗膜層との密着性が向上するため、より好適である。上記の化成処理としては、りん酸亜鉛系化成処理、塗布クロメート処理、電解クロム酸処理、反応クロメート処理、クロメートフリー系化成処理等を使用することができる。クロメートフリー系化成処理としては、シランカップリング剤、ジルコニウム化合物、チタニウム化合物、タンニン又はタンニン酸、樹脂、シリカ等を含む水溶液で処理したもの等が知られており、特開昭５３－９２３８号公報、特開平９－２

４１５７６号公報、特開平２００１－８９８６８号公報、特開平２００１－３１６８４５号公報、特開２００２－６０９５９号公報、特開２００２－３８２８０号公報、特開２００２－２６６０８１号公報、特開２００３－３５３４６４号公報等に記載されている公知の技術を使用しても良い。これらの化成処理には、市販のものである、例えば、日本パーカライジング社製のクロメートフリー化成処理「ＣＴ－Ｅ３００Ｎ」、日本ペイント社製の３価クロム系化成処理皮膜「サーフコートＮＲＣ１０００」等を使用することができる。

００３５

本実施形態に係る表面処理金属板は、多層同時塗布もしくはウェットオンウェット塗装により製造することができる。すなわち、液状で上層塗料と下層塗料を接触させることで、各層の成分が混在する混層（拡散層）を作製することができる。

００３６

３層以上を液体の状態で多層同時塗布もしくはウェットオンウェット塗装により製造する場合、どの層も層同士が接する界面の上と下の層を本実施形態同様に上層、下層とみなすことができる。

００３７

上下層に含まれる界面活性作用のある物質は、疎水部と親水部を合わせもつ物質であればなんでもよく、例えば、ポリビニルアルコールやポリエチレングリコールなどの樹脂やそれらの合成物、市販されているレベリング剤、界面活性剤、消泡剤、樹脂分散剤などが挙げられるがこれら以外であってもかまわない。

００３８

多層同時塗布とは、スロットダイコーターもしくはスライドホッパー型のカーテンコーター等を用いて、複数層の塗料を同時に積層

した状態で基材に塗布し、その後、多層同時塗布した塗料を同時に乾燥焼付する方法である。また、ウェットオンウェット塗装とは、一度基材上に塗料を塗装した後に、この塗料が乾燥する前のウェット状態のうちに、その上に他の塗料を塗布し、この積層された多層塗料を同時に乾燥焼付けする方法である。

００３９

ウェットオンウェット塗装の方法としては、ロールコーター、ディップ、カーテンフローコーター、ローラーカーテンコーター等の一般に公知の塗装方法で、塗膜層を１層塗装した後、この塗膜層を乾燥焼付けする前に、更にその上に、カーテンフロー塗装、ローラーカーテン塗装、スライドホッパー式カーテンコーター、スロットダイコーター等の一般に公知の基材と非接触で塗装できる方法にて塗装を施し、この積層したウェット塗膜を同時に乾燥焼付けする方法で塗装できる。また、多層同時塗布方法としては、スライドホッパー式カーテンコーターに代表されるような、平行な２個以上のスリット等から異なる塗料を積層するように吐出させることで塗布する方法を用いることができる。

００４０

安定した混層（拡散層）を形成するためには、混層（拡散層）を形成する下層塗料の表面張力（σ２）と混層（拡散層）を形成する上層塗料の表面張力（σ１）の差（Δσ＝σ２－σ１）を２～２０ｍＮ／ｍとなるように制御し、かつ混層（拡散層）を形成する下層塗料の粘度（φ２）と混層（拡散層）を形成する上層塗料の粘度（φ１）の差（Δφ＝φ２－φ１）が－１０～２００ｍＰａ・ｓとなるように制御することが好ましい。特に混層（拡散層）を形成する下層塗料の粘度（φ２）と混層（拡散層）を形成する上層塗料の粘度（φ１）との差（Δφ＝φ２－φ１）が０～２００ｍＰａ・ｓで

あると特に好ましい。また、塗料の種類や塗装条件に合わせ、混層（拡散層）を形成する上層、下層用塗料の表面張力と粘度の関係を前記条件内の適正な値に適宜調整する事で、安定した混層（拡散層）の生成と膜厚の制御が達成可能となる。前記Δσが２０ｍＮ／ｍ以下であることで、十分な厚みの混層（拡散層）形成が可能となり層間密着性がより向上する。また、Δσが２ｍＮ／ｍ以上であることで、上層塗膜及び下層塗膜の膜厚が十分なものとなり、より安定に上層塗膜及び下層塗膜それぞれの性能を確保することができる。また、前記Δφが－１０ｍＰａ・ｓ以上であることで、上層塗膜及び下層塗膜の膜厚が十分なものとなり、より安定に上層塗膜及び下層塗膜それぞれの性能を確保することができる。前記Δφが０ｍＰａ・ｓ以上であることで、より安定に上層塗膜及び下層塗膜それぞれの性能を確保することができる。また、Δφが２００ｍＰａ・ｓ以下であることで、十分な厚みのあまり混層（拡散層）形成が可能となるため層間密着性がより向上する。尚、本願発明での表面張力は、２０℃における白金リング引き上げ法によって測定することができる。又、粘度は、Ｂ型粘度計を用い、２０℃で測定することができる。上層および下層の表面張力が２０～５０ｍＮ／ｍであるとさらに好ましい。２０ｍＮ／ｍより小さいと塗液に泡が入りやすく、５０ｍＮ／ｍより大きいと塗液の収縮が起こり十分に隠ぺいできない。

００４１

また、本実施形態の塗膜形成には、上層塗膜用塗料とその下層塗膜用塗料の両方に２５０ｍＰａ以下の低粘度塗料を用いるとより好適である。低粘度塗料を用いて、上層塗膜用塗料の成分とその下層塗膜用塗料の成分の拡散速度を早くすることで混層（拡散層）を形成させることができる。

００４２

本実施形態に係る表面処理金属板に用いる塗膜層としては、一般に公知の塗膜、例えば、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、オレフィン樹脂系、アクリル樹脂系、メラミン樹脂系等の塗膜を１種もしくは２種以上を組み合わせて用いることができる。ポリエステル樹脂は一般に公知のものを使用することができ、市販のものとしては、例えば、東洋紡績社製の「バイロン（登録商標）シリーズ」「バイロナール（登録商標）シリーズ」や住化バイエルウレタン社製の「デスモフェン（登録商標）シリーズ」などを用いることができる。エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン社製の「ｊＥＲ（登録商標）」やＤＩＣ社製の「ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）シリーズ」などを用いることができる。ウレタン樹脂としては、住化バイエルウレタン社製の「バイヒドロール（登録商標）シリーズ」、三井化学社製「コスモネート（登録商標）シリーズ」、東邦化学工業社製「ハイセル（登録商標）シリーズ」、ＤＩＣ社製の「ボンディック（登録商標）シリーズ」などを用いることができる。オレフィン樹脂としては、東邦化学工業社製の「ハイテック（登録商標）シリーズ」などを用いることができる。アクリル樹脂としては、ＤＩＣ社製の「アクリディック（登録商標）シリーズ」、日本触媒社製のアクリル樹脂「アクリセット（登録商標）シリーズ」などを用いることができる。メラミン樹脂としては、三井サイテック社製のメラミン樹脂「サイメル（登録商標）シリーズ」や「マイコート（登録商標）シリーズ」、ＤＩＣ社製の「ベッカミン（登録商標）シリーズ」、「スーパーベッカミン（登録商標）シリーズ」などを用いることができる。

００４３

塗料の表面張力の調整には、界面活性剤（消泡剤やレベリング剤

も含む）を利用することが好ましい。界面活性剤は公知のものが使用でき、市販されているものとしては、ＢＹＫ社のＢＹＫ－３３３、ＢＹＫ－３０７や花王社のエルマゲンなどが知られるが、その他にも多数あり、塗料に応じて適宜添加することができる。また、希釈や他溶媒を混合するなどの界面活性剤以外の調整方法であってもかまわない。尚、表面張力が大きすぎると、塗装性が悪くなる可能性があるため、上層用塗料、下層用塗料とも表面張力を５０ｍＮ／ｍ以下とすることが好ましい。

００４４

塗料の粘度の調整には、増粘剤（レオロジー調整剤、粘度調整剤含む）を利用することが望ましい。増粘剤は公知のものであればよく、市販されているものとしては、ＢＹＫ社のＢＹＫ－４１１、ＢＹＫ－４２５などが知られるが、その他にも無数にあり、塗料に応じて適宜添加すればよい。また、希釈や他溶媒を混合する、又は固形成分の割合を増加させるなどの増粘剤以外の調整方法であってもかまわない。

００４５

また、本実施形態の塗膜形成には、上層塗膜用塗料とその下層塗膜用塗料の両方に２５０ｍＰａ以下の低粘度塗料を用いるとより好適である。低粘度塗料を用いて、上層塗膜用塗料の成分とその下層塗膜用塗料の成分の拡散速度を早くすることで混層（拡散層）を形成させることができる。

００４６

本実施形態に係る表面処理金属板には、必要に応じ本実施形態の上層塗膜の更に上層や下層塗膜の更に下層に異なる塗膜層を設けることによって、更に性能を付与してもよい。

００４７

本実施形態の金属板が亜鉛系めっき鋼板であった場合、連続電気めっき鋼板設備、或いは連続溶融亜鉛めっき鋼板設備の、めっき工程の後にウェットオンウェット塗装設備もしくは同時多層塗布設備を有するラインにて製造することによって、めっき金属表面の酸化皮膜が形成される前に塗布することができ、酸化皮膜によるハジキ外観不良が起こらない。また、下層塗膜の焼付工程を省略でき、塗装ラインの生産性が向上し、製造コストも削減できる。

００４８

使用する樹脂の硬化方法としては、熱風オーブン、直下型オーブン、遠赤外線オーブン、誘電過熱型オーブン等の一般に公知の乾燥焼付け方法を用いることができる。

００４９

実施例

［実施例－１］

以下に実施例－１の詳細について記載する。

００５０

１．金属原板

新日本製鐵株式会社製の溶融亜鉛めっき鋼板「シルバージンク（登録商標）」（以降、ＧＩと称す）、新日本製鐵株式会社製の電気亜鉛めっき鋼板「ジンコート（登録商標）」（以降、ＥＧと称す）、新日本製鐵株式会社製の亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板「ジンクライト（登録商標）」（以降、ＺＬと称す）、アルミニウム板「ＪＩＳ３００４」（以降、Ａｌ）、ステンレス鋼板「ＳＵＳ４３０」（以降、ＳＵＳ）を原板として使用した。板厚は０．６ｍｍのものを使用した。

００５１

２．下層塗料

樹脂Ａ：

東邦化学工業株式会社製のポリオレフィン樹脂「ハイテックＡＲ－２３００」を用いた。

樹脂Ｂ：

ＤＩＣ社製のアクリル樹脂「アクリディックＡＣＲＹＤＩＣＡ－４０５」を用いた。

樹脂Ｃ：

東洋紡績社製水分散ポリエステル樹脂「バイロナールＭＤ－１４００」を用いた。

００５２

・Ｓｉ含有防錆剤

日本アエロジル社製のシリカ「ＡＥＲＯＳＩＬ（登録商標）２００」（平均粒径：約１２ｎｍ）を用いた。

・Ｐ含有防錆剤

試薬であるリン酸二水素マグネシウム（関東化学）を用いた。

・Ｖ含有防錆剤

試薬である酸化バナジウム（関東化学）を用いた。

これらの樹脂と顔料を表１に示す組み合わせで配合し、塗料を調合した。防錆剤は樹脂固形分に対して１質量部添加した。

００５３

表１

下層塗料 No	樹脂名	添加剤
下層塗料-1	樹脂A	未添加
下層塗料-2	樹脂A	P含有
下層塗料-3	樹脂A	V含有
下層塗料-4	樹脂B	Si含有
下層塗料-5	樹脂C	V含有

００５４

３．上層塗料

樹脂Ｄ：

住化バイエルウレタン株式会社製の水性ポリウレタン「バイヒドロールＰＲ１３５」を用いた。

樹脂Ｅ：

ジャパンエポキシレジン社製のエポキシ樹脂「ｊＥＲ（登録商標）シリーズＷ１１４４Ｒ５５」を用いた。

・Ｔｉ含有防錆剤

塩化チタン（Ⅲ）（関東化学）を用いた。

・Ｖ含有防錆剤

試薬である酸化バナジウム（関東化学）を用いた。

これらの樹脂と顔料を表２に示す組み合わせで配合し、塗料を調合した。防錆剤は樹脂固形分１００質量に対して１質量部で添加した。

００５５

表２

上層塗料 No	樹脂名	添加剤
上層塗料-1	樹脂D	未添加
上層塗料-2	樹脂E	Ti含有
上層塗料-3	樹脂E	V含有

００５６

４．塗料の調整

上層及び下層の塗料に界面活性剤ＢＹＫ－３３３（ＢＹＫ社製）、ＢＹＫ－３０７（ＢＹＫ社製）および増粘剤ＢＹＫ－４２５（ＢＹＫ社製）を添加し、表面張力および粘度を調整した。成膜後の皮膜性能に影響がないよう、界面活性剤および増粘剤の添加量は塗料に対する濃度で１．０質量％以下とした。表面張力は、ＢＹＫ社製ダイノメーターを用い、２０℃における白金リング引き上げ法によ

って測定した。粘度は、Ｂ型粘度計（東京計器社製）を用い、２０℃で測定した。（下層の表面張力：σ２）－（上層の表面張力：σ１）の値をΔσとし、（下層の粘度：φ２）－（上層の粘度：φ１）の値をΔφで表す。尚、表面張力は塗装性を損なわないよう２０～５０ｍＮ／ｍの範囲で、粘度は１～２５０ｍＰａの範囲で、本願の条件を満たす様調整した。

００５７

５．試験板の作製

各種金属板を、温度が６０℃であって、濃度が２質量％であるＦＣ－４３３６（日本パーカライジング製）の水溶液中に１０秒間浸漬することで脱脂を行い、水洗後、乾燥した。

００５８

金属板上に下層塗料と上層塗料をスライドポッパー型カーテンコーターにて多層同時に積層塗装し、積層した塗料を熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで試験板を得た（本方法で作製した試験板を以降［２コート１ベーク］もしくは「２Ｃ１Ｂ」と称す）。

００５９

金属板上に下層塗料をロールコーターで塗布した後、上層塗料をスライドポッパー型カーテンコーターにてウェットオンウェット塗装し、積層した塗料を熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで試験板を得た（本方法で作製した試験板を以降［ウェットオンウェット２コート１ベーク］もしくは「ＷＯＷ２Ｃ１Ｂ」と称す）。

００６０

また、金属板上に下層塗料をロールコーターにて塗装し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて鋼板の到達板温が１８０℃となる条件で

同時に乾燥焼付し、水冷した後にその上に上塗塗料をロールコーターにて塗装し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで、試験板を得た（本方法で作製したプレコート鋼板を以降［２コート２ベーク］もしくは「２Ｃ２Ｂ」と称す）。

００６１

また、下層塗料もしくは上層塗料をロールコーターにて塗装し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで試験板を得た（本方法で作製したプレコート鋼板を以降［１コート１ベーク］もしくは「１Ｃ１Ｂ」と称す）。

００６２

全膜厚Ｔは、電子顕微鏡観察写真より求めた。上層膜厚、下層膜厚、混層（拡散層）膜厚は、理学電気工業社製のＳｙｓｔｅｍ３８６０を用い、放電電力３０Ｗ、アルゴン流量２５０ｍｌ／分の条件で、塗膜の深さ方向のＳｉ、Ｐ、Ｖ、Ｔｉのスペクトル強度を測定し、サンプリング時間と全膜厚の関係からサンプリング時間を膜厚に変換した。

００６３

上層と混層（拡散層）の界面は最大のＳｉ濃度またはＰ濃度、Ｖ濃度、Ｔｉ濃度に対して２質量％の濃度を示すところとし、混層（拡散層）と下層の界面は最大のＳｉ濃度またはＰ濃度、Ｖ濃度、Ｔｉ濃度に対して９８質量％の濃度を示すところとする。これより上層膜厚、混層（拡散層）膜厚、下層膜厚を求めた。作製した試験板を表３にまとめる。

００６４

表３

番号	金属板	下層		混層(拡散層)	上層		全膜厚T(μm)	t/T	塗装方法	Δσ(mN/m)	Δφ(mPa·s)	備考
		塗料	厚み(μm)	厚みt(μm)	塗料	厚み(μm)						
1-1	EG	下層塗料－2	3.2	1.2	上層塗料－1	1.6	6	0.2	2C1B	20	200	本発明例
1-2	EG	下層塗料－2	1.5	1.8	上層塗料－1	2.7	6	0.3	2C1B	15	120	本発明例
1-3	EG	下層塗料－2	2.4	2.4	上層塗料－1	1.2	6	0.4	2C1B	15	30	本発明例
1-4	EG	下層塗料－2	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-5	EG	下層塗料－2	1	3.6	上層塗料－1	1.4	6	0.6	2C1B	7	10	本発明例
1-6	EG	下層塗料－2	0.5	4.2	上層塗料－1	1.3	6	0.7	2C1B	5	5	本発明例
1-7	EG	下層塗料－2	0.8	4.8	上層塗料－1	0.4	6	0.8	2C1B	4	-5	本発明例
1-8	EG	下層塗料－1	2	3	上層塗料－2	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-9	GI	下層塗料－2	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-10	EG	下層塗料－3	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-11	EG	下層塗料－4	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-12	EG	下層塗料－5	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-13	EG	下層塗料－2	0.2	0.5	上層塗料－1	0.3	1	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-14	GI	下層塗料－2	0.5	1.5	上層塗料－1	1	3	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-15	GI	下層塗料－2	1.8	3	上層塗料－1	1.2	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-16	GI	下層塗料－2	2	4	上層塗料－1	2	8	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-17	GI	下層塗料－2	3	5	上層塗料－1	2	10	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-18	GI	下層塗料－2	5.3	5.5	上層塗料－1	0.2	11	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-19	GI	下層塗料－2	3	7.5	上層塗料－1	4.5	15	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-20	GI	下層塗料－2	5	10	上層塗料－1	5	20	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-21	GI	下層塗料－2	6.5	10.5	上層塗料－1	4	21	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-22	GI	下層塗料－2	6.5	11.5	上層塗料－1	5	23	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-23	GI	下層塗料－2	0.1	7	上層塗料－1	8.3	14	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-24	GI	下層塗料－2	8.3	7	上層塗料－1	0.1	14	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-25	GI	下層塗料－2	2	3	上層塗料－3	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-26	GI	下層塗料－2	1	4	上層塗料－1	1	6	0.7	2C1B	0	15	本発明例
1-27	GI	下層塗料－2	4	2	上層塗料－1	1	7	0.3	2C1B	22	15	本発明例
1-28	GI	下層塗料－2	1	4.5	上層塗料－1	1	6.5	0.7	2C1B	5	-15	本発明例
1-29	GI	下層塗料－2	4	2	上層塗料－1	1	7	0.3	2C1B	5	220	本発明例
1-30	ZL	下層塗料－2	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-31	Al	下層塗料－2	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-32	SUS	下層塗料－2	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-33	EG	下層塗料－2	2	3	上層塗料－1	1	6	0.5	WOW2C1B	10	15	本発明例
1-34	SUS	下層塗料－2	5.3	5.5	上層塗料－1	0.2	11	0.5	2C1B	10	15	本発明例
1-35	EG	下層塗料－2	5.3	5.5	上層塗料－1	0.2	11	0.5	WOW2C1B	10	15	本発明例
1-36	EG	下層塗料－2	2	0	－	－	2	0	1C1B	－	－	比較例
1-37	EG	－	－	－	上層塗料－1	2	2	0	1C1B	－	－	比較例
1-38	EG	下層塗料－2	3.5	0	上層塗料－1	2.5	6	0	2C2B	2	5	比較例
1-39	EG	下層塗料－2	0.2	5.4	上層塗料－1	0.4	6	0.9	2C1B	-5	-20	比較例

００６５

このようにして作製した試験板について、以下の評価試験を実施

した。

００６６

１．層間密着性試験

素地に達するように、塗装面に１ｍｍ四方の碁盤目を１００個描き、セロテープ（登録商標）で剥離する。下層塗膜のテープ剥離後の残存碁盤目数により下記のランクに分けて評価した。セロテープ（登録商標）に付着した部分と、剥離した後の試験板をメチルバイオレットで染色し、染色された部分が一致したことから、上層塗膜と下層塗膜がともに剥離することはなく、剥離した場合は上層と下層との層間で剥離したことが分かった。

◎：残存碁盤目数１００個

○：残存碁盤目数９５個以上

△：残存碁盤目数８０個以上

×：残存碁盤目数８０個未満

００６７

２．耐アルカリ性試験

試験板を５５℃のアルカリ脱脂剤（サーフクリーナー５３、日本ペイント社製）２％水溶液（ｐＨ１２．５）に攪拌しながら３０分間浸漬した後の皮膜状態を観察し、皮膜残存面積％を下記基準で評価した。

◎：剥離なし

○：剥離が１０％未満

△：剥離が５０％未満

×：剥離が５０％以上

００６８

３．加工性試験

試験板をエリクセンテスターにて８ｍｍ押出し加工した後、押出

し部にセロハン（登録商標）テープ（ニチバン製）を貼り、強制剥離した。剥離なしの場合を○、剥離ありの場合を△、完全剥離の場合を×として評価した。

００６９

４．耐食性試験

試験板のエッジ、裏面をテープシールし、ＳＳＴ（ＪＩＳ－Ｚ－２３７１）試験を行った。７２時間後の白錆発生状況を観察し、白錆発生面積％を下記基準で評価した。

○：白錆発生なし

△：白錆発生が１０％未満

×：白錆発生が１０％以上

００７０

５．外観評価

外観が美麗なものを○、むらが見られるものを×として評価した。

００７１

試験結果について詳細を記載する。

表４に作製した金属板の評価結果を示す。

００７２

単層塗膜（番号１－３６，３７）では耐アルカリ性に劣るもしくは耐食性に劣る。これらの塗膜を上下層に設計した本発明の金属板は、層間密着性、耐アルカリ性、加工性、耐食性、外観に優れる。０．４≦ｔ／Ｔ≦０．６の範囲であると特に優れており、より好ましい。

００７３

下層に防錆顔料が含まれない場合、下層に防錆顔料が含まれる表面処理金属板に比べ、耐食性がやや劣る傾向であった（番号１－８

）。

００７４

上層が０．２μｍ未満のもの（番号１－２４）は、上層性能である耐アルカリ性がわずかに劣る傾向があり、０．２μｍ以上が好適である。下層が０．２μｍ未満のもの（番号１－２３）は下層性能である耐食性がわずかに劣る傾向があり、０．２μｍ以上が好適である。

００７５

全膜厚が２０μｍを超えたもの（番号１－２１，２２）ではワキが見られ２０μｍ以下が好適である。上層に防錆剤が添加されたもの（番号２５）は、耐アルカリ性が劣る傾向であり、下層のみに防錆剤を添加することが望ましい。

００７６

Δσが２０ｍＮ／ｍより大きくなるものは（番号１－２７）、層間密着性が劣る。また、Δσが２ｍＮ／ｍより小さくなるものは、性能がわずかに劣る（番号１－２６）。

００７７

Δφが－１０ｍＰａ・ｓより小さくなるもの（番号１－２８）は性能がわずかに劣る。Δφが２００ｍＰａ・ｓより大きくなるもの（番号１－２９）は層間密着性がわずかに劣る。

００７８

一方、混層（拡散層）を形成していないもの（番号１－３８）は、層間密着性、加工性が劣っており不適である。また、混層（拡散層）膜厚が全膜厚に占める割合の大きいもの（番号１－３９）は、加工性、耐食性がやや劣り、外観にむらが見られ不適である。

００７９

表４

番号	層間密着性	耐ｱﾙｶﾘ性	加工性	耐食性	外観
1-1	○	◎	○	○	○
1-2	○	◎	○	○	○
1-3	◎	◎	○	◎	○
1-4	◎	◎	○	◎	○
1-5	◎	◎	○	◎	○
1-6	◎	○	○	○	○
1-7	◎	○	○	○	○
1-8	◎	◎	○	○	○
1-9	◎	◎	○	◎	○
1-10	◎	◎	○	◎	○
1-11	◎	◎	○	◎	○
1-12	◎	◎	○	◎	○
1-13	◎	◎	○	◎	○
1-14	◎	◎	○	◎	○
1-15	◎	◎	○	◎	○
1-16	◎	◎	○	◎	○
1-17	◎	◎	○	◎	○
1-18	◎	◎	○	◎	○
1-19	◎	◎	○	◎	○
1-20	◎	◎	○	◎	○
1-21	◎	◎	○	◎	○（ﾜｷ発生）
1-22	◎	◎	○	◎	○（ﾜｷ発生）
1-23	◎	◎	○	○	○
1-24	◎	○	○	◎	○
1-25	◎	○	○	◎	○
1-26	◎	○	○	○	○
1-27	○	◎	○	○	○
1-28	◎	○	○	○	○
1-29	○	◎	○	○	○
1-30	◎	◎	○	◎	○
1-31	◎	◎	○	◎	○
1-32	◎	◎	○	◎	○
1-33	◎	◎	○	◎	○
1-34	◎	◎	○	◎	○
1-35	◎	◎	○	◎	○
1-36	－	×	○	◎	○
1-37	－	◎	○	×	○
1-38	×	◎	×	○	○
1-39	○	×	○	×	×

００８０

［実施例－２］

１．金属原板

新日本製鐵株式会社製の溶融亜鉛めっき鋼板「シルバージンク（登録商標）」（以降、ＧＩと称す）を原板として使用した。板厚は０．６ｍｍのものを使用した。

００８１

２．下層塗料

実施例１と同じ下層塗料－２を用いた。

００８２

３．上層塗料

樹脂として、実施例１と同じ樹脂Ｂと樹脂Ｄ、及び以下に示す樹脂Ｆと樹脂Ｇを用いた。

樹脂Ｆ：

ＤＮＴ社製のシリコーン樹脂「シリコーンスマイルクリーン」を用いた。

樹脂Ｇ：

東洋紡績社製水分散ポリエステル樹脂「バイロナールＭＤ－１２００」を用いた。

００８３

これらの樹脂と顔料を表５に示す組み合わせで配合し、塗料を調合した。顔料濃度は以下のように添加した。

００８４

大日精化工業株式会社製カーボンブラック「ＡＦブラック」を樹脂固形分に対して２０、５０質量部添加した。

００８５

ＡＧＣ社製フッ素樹脂「ＦＬＵＯＮ　ＰＴＦＥ」を樹脂固形分に

対して５、２０質量部添加した。

００８６

表５

上層塗料 No	樹脂名	添加剤
上層塗料-4	樹脂B	未添加
上層塗料-5	樹脂D	AFﾌﾟﾗｯｸ 5%
上層塗料-6	樹脂D	AFﾌﾟﾗｯｸ 20%
上層塗料-7	樹脂F	未添加
上層塗料-8	樹脂G	FLUON 5%
上層塗料-9	樹脂G	FLUON 20%

００８７

４．塗料の調整

実施例１と同様に調整した。

００８８

５．試験板の作製

各種金属板を、温度が６０℃であって、濃度が２質量％であるＦＣ－４３３６（日本パーカライジング製）水溶液中に１０秒間浸漬することで脱脂を行い、水洗後、乾燥した。

００８９

金属板上に下層塗料と上層塗料をスライドポッパー型カーテンコーターにて多層同時に積層塗装し、積層した塗料を熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで試験板を得た（本方法で作製した試験板を以降［２コート１ベーク］もしくは「２Ｃ１Ｂ」と称す）。

００９０

また、金属板上に下層塗料をロールコーターにて塗装し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて鋼板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷した後にその上に上層塗料をロールコーターにて塗装し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温

が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで、試験板を得た（本方法で作製したプレコート鋼板を以降［２コート２ベーク］もしくは「２Ｃ２Ｂ」と称す）。

００９１

また、下層塗料もしくは上層塗料をロールコーターにて塗装し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉にて金属板の到達板温が１８０℃となる条件で同時に乾燥焼付し、水冷することで試験板を得た（本方法で作製したプレコート鋼板を以降［１コート１ベーク］もしくは「１Ｃ１Ｂ」と称す）。

００９２

全膜厚Ｔは、電子顕微鏡観察写真より求めた。上層膜厚、下層膜厚、混層（拡散層）膜厚は、理学電気工業社製のＳｙｓｔｅｍ３８６０を用い、放電電力３０Ｗ、アルゴン流量２５０ｍｌ／分の条件で、塗膜の深さ方向のＰのスペクトル強度を測定し、サンプリング時間と全膜厚の関係からサンプリング時間を膜厚に変換した。

００９３

上層と混層（拡散層）の界面は最大のＰ濃度に対して２質量％の濃度を示すところとし、混層（拡散層）と下層の界面は最大のＰ濃度に対して９８質量％の濃度を示すところとする。これより上層膜厚、混層（拡散層）膜厚、下層膜厚を求めた。作製した試験板を表６にまとめる。

００９４

表６

番号	下層		混層(拡散層)	上層		全膜厚T(μm)	t/T	塗装方法	Δσ(mN/m)	Δφ(mPa·s)
	塗料	厚み(μm)	厚みt(μm)	塗料	厚み(μm)					
2-1	下層塗料-2	1.0	3.6	上層塗料-4	1.4	6.0	0.6	2C1B	7	10
2-2	下層塗料-2	1.0	3.6	上層塗料-5	1.4	6.0	0.6	2C1B	7	10
2-3	下層塗料-2	1.0	3.6	上層塗料-6	1.4	6.0	0.6	2C1B	7	10
2-4	下層塗料-2	1.0	3.6	上層塗料-7	1.4	6.0	0.6	2C1B	7	10
2-5	下層塗料-2	1.0	3.6	上層塗料-8	1.4	6.0	0.6	2C1B	7	10
2-6	下層塗料-2	1.0	3.6	上層塗料-9	1.4	6.0	0.6	2C1B	7	10
2-7	-	-	-	上層塗料-4	6.0	6.0	0	1C1B	-	-
2-8	-	-	-	上層塗料-5	6.0	6.0	0	1C1B	-	-
2-9	-	-	-	上層塗料-6	6.0	6.0	0	1C1B	-	-
2-10	-	-	-	上層塗料-7	6.0	6.0	0	1C1B	-	-
2-11	-	-	-	上層塗料-8	6.0	6.0	0	1C1B	-	-
2-12	-	-	-	上層塗料-9	6.0	6.0	0	1C1B	-	-
2-13	下層塗料-2	1.0	-	-	-	1.0	0	1C1B	-	-
2-14	下層塗料-2	2.5	0	上層塗料-4	3.5	6.0	0	2C2B	7	10
2-15	下層塗料-2	2.5	0	上層塗料-5	3.5	6.0	0	2C2B	7	10
2-16	下層塗料-2	2.5	0	上層塗料-6	3.5	6.0	0	2C2B	7	10
2-17	下層塗料-2	2.5	0	上層塗料-7	3.5	6.0	0	2C2B	7	10
2-18	下層塗料-2	2.5	0	上層塗料-8	3.5	6.0	0	2C2B	7	10
2-19	下層塗料-2	2.5	0	上層塗料-9	3.5	6.0	0	2C2B	7	10

００９５

このようにして作製した試験板について、以下の評価試験を実施した。

００９６

１．層間密着性試験

実施例１と同様にして行った。

００９７

２．耐汚染性

揮発性の潤滑油である日本工作油社製の「Ｇ－６２１６ＦＳ」に汚染物として市販のカーボンブラックを２０質量％添加して攪拌した溶液を、塗膜表面に塗布し、５０℃雰囲気中に２４時間放置した。放置後に塗膜表面をエタノールで拭き取った後の塗膜外観を目視観察した。そして、黒い汚染物が付着していなかった場合を○、塗膜表層が黒く汚染されている場合を×と評価した。

００９８

３．放射性

日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「ＶＡＬＯＲ－ＩＩＩ」を用いて、作製した金属板の板温を８０℃にしたときの波数６００～３０００ｃｍ$^{-1}$の領域における赤外発光スペクトルを測定し、これを標準黒体の発光スペクトルと比較することで、金属板の全放射率を測定した。なお、標準黒体は、鉄板にタコスジャパン社販売（オキツモ社製造）の「ＴＨＩ－１Ｂ黒体スプレー」を３０±２μｍの膜厚でスプレー塗装したものを用いた。

００９９

全反射率が０．９０以上の場合を◎、０．７０以上０．９０未満の場合を○、０．５０以上０．７０未満を△、０．５０未満の場合を×とした。

０１００

４．耐疵つき性

ラビングテスターに設置後、直径１０ｍｍのステンレス球を、荷重４．９０３３Ｎ（０．５ｋｇｆ）、１回（往復）／ｓｅｃの条件で５回（往復）ラビングした後の試験板表面の疵つき具合を下記基準で評価した。

◎：全く疵跡がない。

○：かすかに疵跡が残る。

△：疵跡が残る。

×：金属光沢の疵跡が残る。

０１０１

５．耐薬品性

試験板をラビングテスターに設置後、エタノールを含浸させた脱脂綿を４９．０３３ｋｐａ（０．５ｋｇｆ／ｃｍ^2）の荷重で１０回（往復）、及び、ケロシン含浸させた脱脂綿を４９．０３３ｋｐａ（０．５ｋｇｆ／ｃｍ^2）の荷重で５０回（往復）擦った後の皮膜状態を下記の評価基準で評価した。

◎：擦り面に全く跡が付かない

○：擦り面にわずかに跡が付く

△：擦り面に白い跡が付く

×：擦り面に皮膜がなくなる

０１０２

６．加工性試験

実施例１と同様にして行った。

０１０３

７．耐食性試験

実施例１と同様にして行った。

０１０４

８．外観評価

実施例１と同様にして行った。

０１０５

試験結果について詳細を記載する。表７に作製した金属板の評価結果を示す。

０１０６

上層塗膜単層のみの表面処理金属板では、加工性、耐食性に劣っ

た（番号２－７～２－１２）。下層塗膜単層のみの表面処理金属板では、耐汚染性、放射率、耐疵つき性、耐薬品性に劣った（番号２－１３）。本発明に係る表面処理金属板は、加工性、耐食性に優れ、耐汚染性（番号２－１）、放射率（番号２－２，３）、耐疵つき性（番号２－４）、耐薬品性（番号２－５，６）にも優れていた。

０１０７

また、カーボンブラックを添加すると放射率は優れる傾向であったが、加工性、耐食性が劣る傾向であった（番号２－８，９）。一方、本発明に係る表面処理金属板では、加工性、耐食性がすべて優れていた（番号２－２，３）。フッ素樹脂を添加すると耐薬品性は優れる傾向であったが加工性、耐食性が劣る傾向であった（番号２－１１，１２）。一方、本発明に係る表面処理金属板では、加工性、耐食性がすべて優れていた（番号２－５，６）。

０１０８

２Ｃ２Ｂで作製した試験板（番号２－１４～２－１９）は、混層（拡散層）の厚みｔが０となり、すなわちｔ／Ｔが０となるため、加工性、層間密着性が劣った。

０１０９

表７

番号	層間密着性	耐汚染性	放射率	耐疵つき性	耐薬品性	加工性	耐食性	外観
2-1	◎	◎	－	－	－	◎	◎	○
2-2	◎	－	○	－	－	◎	◎	○
2-3	◎	－	◎	－	－	◎	◎	○
2-4	◎	－	－	◎	－	◎	◎	○
2-5	◎	－	－	－	○	◎	◎	○
2-6	◎	－	－	－	◎	◎	◎	○
2-7	－	◎	－	－	－	○	×	○
2-8	－	－	○	－	－	△	△	○
2-9	－	－	◎	－	－	×	×	○
2-10	－	－	－	◎	－	△	×	○
2-11	－	－	－	－	○	△	△	○
2-12	－	－	－	－	◎	×	×	○
2-13	－	×	×	×	×	◎	◎	○
2-14	×	◎	－	－	－	×	◎	○
2-15	×	－	○	－	－	×	◎	○
2-16	×	－	◎	－	－	×	◎	○
2-17	×	－	－	◎	－	×	◎	○
2-18	×	－	－	－	○	×	◎	○
2-19	×	－	－	－	◎	×	◎	○

０１１０

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

請　求　の　範　囲

請求項１

金属板の片面または両面に、配合成分が異なる少なくとも２層以上の塗膜層を有する表面処理金属板において、

上層側の第１の塗膜層と当該第１の塗膜層の直下にある第２の塗膜層との境界部に各層の成分が混在する拡散層が形成され、

前記拡散層の膜厚をｔとし、前記拡散層、前記第１の塗膜層、及び前記第２の塗膜層の総膜厚をＴとしたとき、０．２≦ｔ／Ｔ≦０．８であることを特徴とする、表面処理金属板。

請求項２

前記ｔ／Ｔが、０．４≦ｔ／Ｔ≦０．６であることを特徴とする、請求項１に記載の表面処理金属板。

請求項３

前記総膜厚Ｔが、１．０μｍ≦Ｔ≦２０．０μｍであることを特徴とする、請求項１または２に記載の表面処理板。

請求項４

前記第１の塗膜層の膜厚が、０．２μｍ以上であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の表面処理金属板。

請求項５

前記第２の塗膜層の膜厚が、０．２μｍ以上であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の表面処理金属板。

請求項６

前記第１の塗膜層と前記第２の塗膜層とが、各々水系塗料によって形成されることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の表面処理金属板。

請求項７

前記水系塗料が、水系ディスパージョン塗料もしくは水系エマルジョン塗料であることを特徴とする、請求項６に記載の表面処理金属板。

請求項８

前記第２の塗膜層にＳｉ、Ｐ、及びＶの中から選択されるいずれか一つ以上の元素を成分とする化合物からなる防錆顔料を１種または複数種含有し、前記第１の塗膜層にはＳｉ、Ｐ、及びＶの内、前記第２の塗膜層に含まれる元素を成分とする化合物を含まないことを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載の表面処理金属板。

請求項９

前記金属板が亜鉛系めっき鋼板であることを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項に記載の表面処理金属板。

請求項１０

請求項１～９のいずれか１項に記載の表面処理金属板の製造方法であって、　金属板の片面または両面に、前記第１の塗膜層を形成する第１の塗料および前記第２の塗膜層を形成する第２の塗料をそれぞれウェットオンウェット方式もしくは同時多層塗布方式によって塗布して、乾燥焼付けすることで前記第１の塗膜層と前記第２の塗膜層との境界部に各層の成分が混在する拡散層を形成することを特徴とし、さらに、

白金リング引き上げ法によって測定される前記第１の塗料の２０℃における表面張力（σ１）と前記第２の塗料の２０℃における表面張力（σ２）との差（Δσ＝σ２－σ１）が２～２０ｍＮ／ｍであり、

Ｂ型粘度計により測定される前記第１の塗料の２０℃における粘度（φ１）と前記第２の塗料の２０℃における粘度（φ２）との差

（Δφ＝φ２－φ１）が－１０～２００ｍＰａ・ｓであることを特徴とする、表面処理金属板の製造方法。

Fig.1

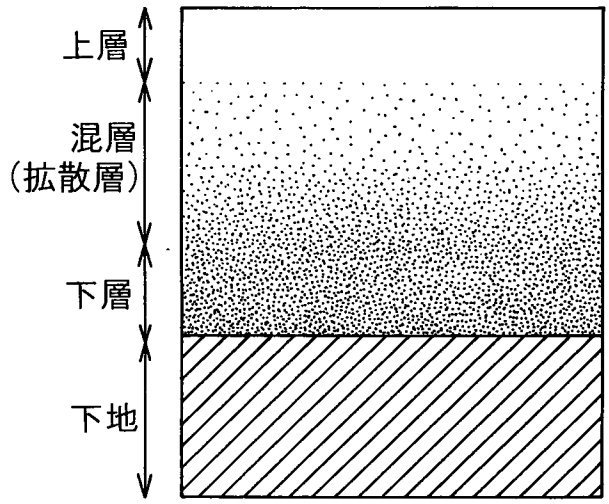


Fig.2

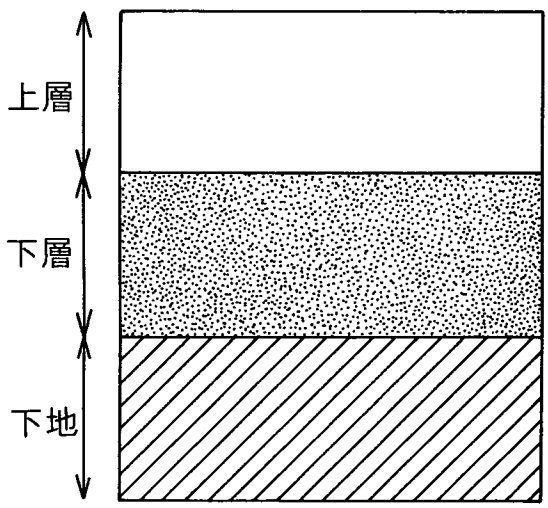


Fig.3

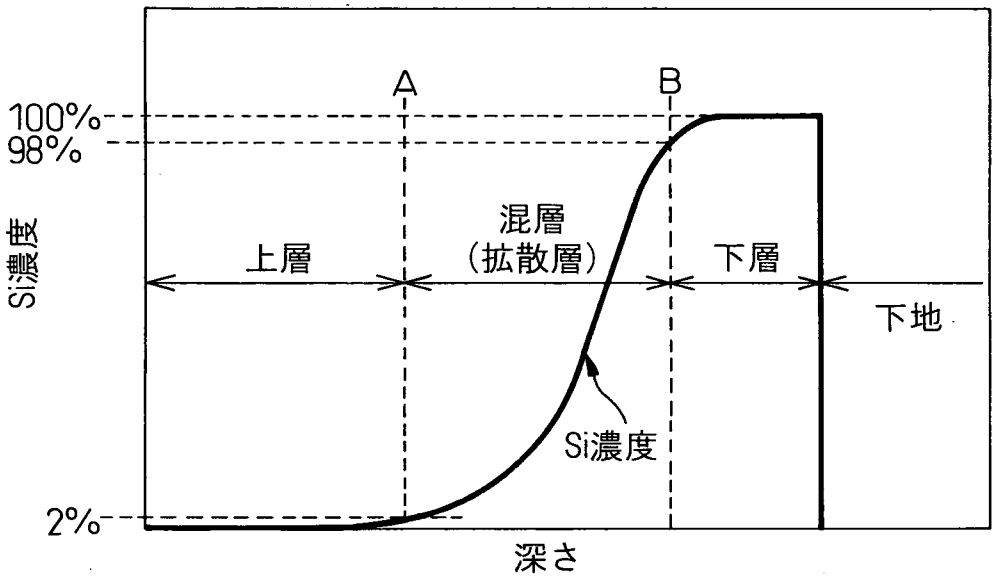
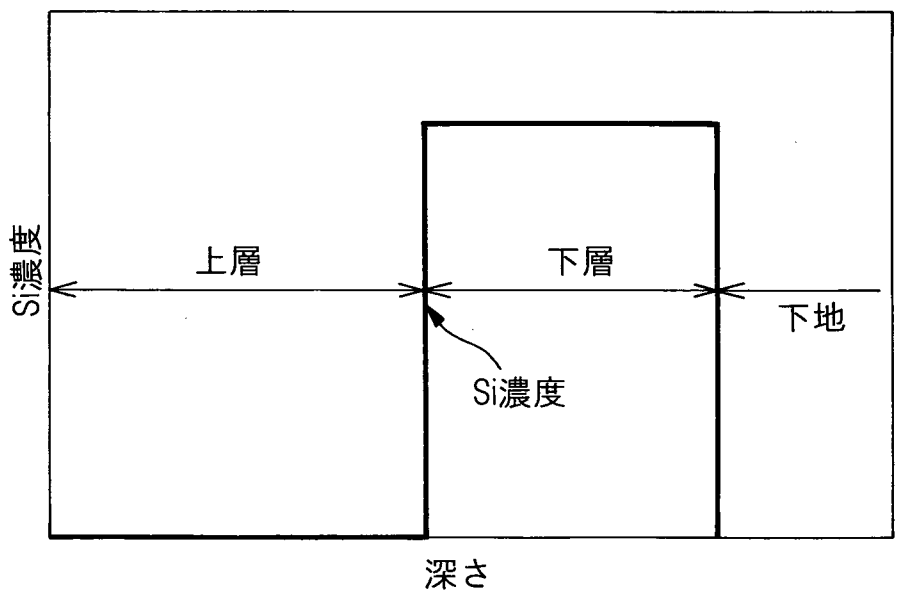


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/058074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B15/08(2006.01)i, *B05D1/36*(2006.01)i, *B05D7/14*(2006.01)i, *C23C22/50*(2006.01)i, *C23C22/53*(2006.01)i, *C23C22/56*(2006.01)i, *C23C22/58*(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, B05D1/36, B05D7/14, C23C22/50, C23C22/53, C23C22/56, C23C22/58

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	JP 2007-111988 A (Nippon Steel Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 6-145392 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 May 1994 (24.05.1994), 0010 (Family: none)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 August, 2010 (06.08.10)	17 August, 2010 (17.08.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５８０７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/08(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, C23C22/50(2006.01)i, C23C22/53(2006.01)i, C23C22/56(2006.01)i, C23C22/58(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/08, B05D1/36, B05D7/14, C23C22/50, C23C22/53, C23C22/56, C23C22/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ	ＪＰ　２００７－１１１９８８　Ａ（新日本製鐵株式会社） ２００７．０５．１０　全文　ファミリーなし	１－１０
Ａ	ＪＰ　６－１４５３９２　Ａ（凸版印刷株式会社） １９９４．０５．２４　００１０　ファミリーなし	１－１０

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．０８．２０１０	国際調査報告の発送日 １７．０８．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９８４３ 加賀　直人 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４