

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 5 月 31 日 (31.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/060751 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 175/04 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022124
- (22) 国際出願日: 2005 年 11 月 25 日 (25.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 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): 古川 博康 (FURUKAWA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 金井 洋 (KANAI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 稲田 賢治 (INADA, Kenji) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING MATERIAL COMPOSITION FOR PRECOATED METAL PLATE, WHICH IS LESS LIKELY TO CAUSE ELECTROSTATIC TROUBLES, AND PRECOATED METAL PLATE

(54) 発明の名称: 静電気による障害の発生しにくいプレコート金属板用塗料組成物及びプレコート金属板

(57) Abstract: This invention provides a precoated metal plate (PCM) comprising a coating film provided on at least one side of a metal plate, wherein the electrification voltage generated upon the separation and electrification of PCM at room temperature and that at 70°C by a predetermined method are less than 0.15 kV or less than 0.25 kV, respectively, and the electrostatic capacitance of a coating film in the precoated metal plate having a size of 4 × 4 cm is not less than 5 μF. According to the precoated metal plate (PCM), the occurrence of troubles due to static electricity generated upon friction against a material of which the position on triboelectric series is on minus side as compared with the PCM coating film can be suppressed at each temperature. At the same time, the adherence of foreign matter due to the static electricity generated upon friction against a material of which the position on triboelectric series is on plus side as compared with the PCM coating film can be avoided. The incorporation of not less than 5% by mass and less than 15% by mass, based on the total solid content, of an isocyanate derivative, particularly an isophorone diisocyanate (IPDI) derivative, in the coating material, or the incorporation of not less than 1% by mass, based on the total solid content, of an alkoxamine salt together with an isocyanate derivative into the coating material is effective for lowering the electrification voltage after separation and electrification. The addition of a high-permittivity material to the coating material or a reduction in film thickness is effective for electrostatic capacitance rise of the coating film.

(57) 要約: 金属板の少なくとも片面上に塗膜を形成させたプレコート金属板 (PCM) において、この PCM を室温または 70°C にて所定の方法で剥離帯電させたときに発生する帯電電圧の値が、それぞれ 0.15 kV 未満または 0.25 kV 未満であり、かつ 4 × 4 cm の該プレコート金属板の塗膜の静電容量が 5 μF 以上であることにより、PCM 塗膜よりも帯電列上の位置がマイナス側にあるものと擦れたときに発生する静電気による障害の発生を各温度にて抑制でき、かつ PCM 塗膜よりも帯電列上の位置がプラス側にあるものと擦れたときに発生する静電気によるゴミ付きも同時に回避することができる。剥離帯電後の帯電電圧の低下には、塗料中にイソシアネート誘導体、特にイソホロンジイソシアネート (IPDI) 誘導体を、全固形分に対し 5 質量%以上 15 質量%未満含有させること、及びイソシアネート誘導体と共にアルコキシアミン塩を、全固形分に対し 1 質量%以上含有させることが有効である。塗膜の静電容量の上昇には、塗料中に高誘電率物質を添加したり、膜厚を薄くすることが有効である。

WO 2007/060751 A1

明 細 書

静電気による障害の発生しにくいプレコート金属板用塗料組成物及びプレコート金属板

技術分野

本発明は、家電製品や建材等に使用される際に、塗膜の摩擦によって生ずる静電気による障害が発生しにくいプレコート金属板に関する。

背景技術

建材、家電、雑貨、自動車などの分野においては、金属板を成形加工後に組立・塗装するという従来のポストコート方式に変わって、あらかじめ塗装された金属板（プレコート金属板：PCMと略す）を成形加工し、接合して製品とするプレコート方式が多く採用されるようになってきた。その使用により、需要家での塗装工程が省略でき塗装廃棄物等による公害・環境問題の解決が図れ、さらに塗装のためのスペースを他の用途に転活用できるなどのメリットがあることから、その需要量は着実にのびてきている。しかし、PCMの加工ラインにて、塗膜と他の何らかの素材とが摩擦することによって生ずる静電気により、PCM表面にゴミが付着したり、帯電したPCMに触れて電撃を受けたりする問題が度々起こる。

特開平5-278170号公報及び特開平5-279641号公報には、PCMの帯電を防止するために、PCMの表面に、帯電防止剤を含有させた保護シートを貼り付ける方法が開示されている。しかし、このような方法は、シート脱着に手間がかかるうえ、PCMの製造コストが高くなる問題がある。

特開平9-254296号公報及び特開平10-16134号公報には、PCM塗膜へのフッ素やその他の添加物の添加によって、PCM塗膜の帯電列上の位置を低位化（マイナスに帯電しやすくする）したり、PCM表裏の帯電列関係を制御することで、静電気の発生を抑制する方法が開示されている。

また、特公平2-18708号公報には、電子線硬化型塗料を塗布・硬化させた塗装金属板の電子線照射時の耐ゴミ付き性が、その塗装金属板をスタティックオネストメーターにより測定したときの半減期と相関し、半減期が100秒（望ましくは80秒）より短いとゴミが付着しにくい傾向があることが記載されている。

さらに、特開平2004-2700号公報および国際公開第03/089534号パンフレットには、所定の条件でクロロプレンゴムシートと接触させたときの剥離帯電電圧を抑制することにより、静電気による障害（ゴミ付き、電撃）を抑制させる技術が開示されている。

しかし、これらの発明には問題がある。前述の帯電列に関する発明は、塗膜の帯電列上での位置がどちらが高位でどちらが低位かという相対的な位置関係のみに依存するものであり、定量的な考え方に基づく発明ではない。これだけでは確実に静電気の発生を抑制することは難しく、例えば、帯電列上での位置が同じ2種類の塗膜であっても、静電気による実際のゴミ付きの程度が異なるといった例が存在するなど、発明の効果の確実性が高くないのが実状である。その理由は、塗膜の形状、硬度、粘着性等、帯電列以外にも帯電性に影響を及ぼす因子はあり、これらが複合して塗膜の帯電性、ひいてはゴミ付き性が決定しているからである。確実に帯電抑制効果の良好なPCMを得るには、これらの因子を総合的に包括した定量的な指標に基づいた発明であることが必要である。また、詳細につい

ては後述するが、前述のスタティックオネストメーターによる半減期は、PCMのある一面での帯電性の指標とはなりうるであろうが、PCMの加工ラインで問題となっているような静電気障害に対しては明確な相関がとれず、適切な指標とはいえない。さらに、クロロプレンゴムシートと接触させたときの剥離帯電電圧を静電気障害の程度の指標とする方法は、摩擦の対象物によっては結果が異なる場合があり、万能な指標であるとはいえない（詳細は後述する）。

本発明は、様々な対象物と擦れるケースでも帯電による障害を抑制できる統一的な指標を与え、塗膜の静電気による帯電を確実に抑制できるようなPCMを、コストを大幅に上げることなく提供しようとするものである。

発明の開示

上記の目的を達成するためには、帯電性に影響を及ぼす諸因子を総合的に包括する定量的な指標を見だし、その値をコントロールする手段を講ずることが有用である。本発明者らは、PCMを適当な条件下で帯電させたときの塗膜の帯電電圧と、PCM塗膜の静電容量を、同時に適切に制御することにより、様々な対象物と擦れるケースでも帯電による障害を抑制できることを見いだした。この知見に基づき、種々のPCMについてこの帯電電圧及び静電容量を測定し、障害の発生しない条件を決定した。さらに、帯電電圧及び静電容量を制御するのに有用な添加用樹脂や添加剤を種々探索することにより、本発明を完成させた。本発明の要旨とするところは以下の通りである。

(1) 高分子ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、及びウレタン樹脂系から選ばれる1種類あるいは2種類以上の複合樹脂、硬化剤、及び帯電電圧抑制剤を

含有し、最表層塗膜として塗布・硬化させてプレコート金属板を製作するための塗料組成物であって、前記プレコート金属板を下記記載の「方法 1」にて測定したときに得られる帯電電圧の値が、0.15 kV 未満であり、かつ 4 × 4 cm の該プレコート金属板の塗膜の静電容量が 5 μ F 以上であることを特徴とする、静電気による障害の発生しにくいプレコート金属板用塗料組成物。

(方法 1)

標準状態（温度 23℃、相対湿度 50%）の室内で、7 × 15 cm に切断した平滑なプレコート金属板の対象塗装面の中央に、5 × 10 cm に切断した、硬度 50、カーボンブラック含有量 31 質量%、厚さ 5 mm のクロロプレンゴムシートを重ね合わせたものを、水平な陶磁製の台の上にプレコート金属板が下側になるように置き、クロロプレンゴムシート上に 1 kg の重りを 10 秒間置いて圧着した後、重りを取り除き、クロロプレンゴムシートを垂直方向に引き剥がし、その後速やかにプレコート金属板の塗装面中央部の帯電電圧を、非接触式フィールドメーターにて測定する。

(2) 高分子ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、及びウレタン樹脂系から選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上の複合樹脂、硬化剤、及び帯電電圧抑制剤を含有し、最表層塗膜として塗布・硬化させてプレコート金属板を製作するための塗料組成物であって、前記のプレコート金属板を下記記載の「方法 2」にて測定したときに得られる帯電電圧の値が、0.25 kV 未満であり、かつ 4 × 4 cm の該プレコート金属板の塗膜の静電容量が 5 μ F 以上であることを特徴とする、静電気による障害の発生しにくいプレコート金属板用塗料組成物。

(方法 2)

前記 (1) の方法 1 に記載のプレコート金属板、クロロプレンゴ

ムシート、陶磁製の台、及び重りを、70℃のオーブン中で10分間加熱し、取り出した後30秒以内に、方法1記載の工程をすべて完了させる。

(3) 塗料組成物中に、帯電電圧抑制剤としてイソシアネート誘導体を含有することを特徴とする、前記(1)または(2)記載のプレコート金属板用塗料組成物。

(4) 塗料組成物中に、帯電電圧抑制剤としてイソシアネート誘導体及びアルコキシアミン塩を同時に含有することを特徴とする、前記(1)または(2)記載のプレコート金属板用塗料組成物。

(5) イソシアネート誘導体としてイソホロンジイソシアネート(I P D I)誘導体を含有することを特徴とする、前記(3)または(4)記載のプレコート金属板用塗料組成物。

(6) イソホロンジイソシアネート(I P D I)誘導体の全固形分に対する割合が、5質量%以上、15質量%未満であることを特徴とする、前記(5)記載のプレコート金属板用塗料組成物。

(7) アルコキシアミン塩の全固形分に対する割合が、1質量%以上であることを特徴とする、前記(4)～(6)のいずれか1つに記載のプレコート金属板用塗料組成物。

(8) 前記(1)～(7)のいずれか1つに記載の塗料組成物を金属板の少なくとも片面に最表層塗膜として塗布・硬化させて作製したプレコート金属板。

発明を実施するための最良の形態

本発明について詳細に説明する。PCMの静電気による障害として先ず挙げられるのは、ゴミ付きである。電撃も問題になることがあるが、これは相当な摩擦により大量の静電気が蓄積された場合に発生するものであり、比較的少量の静電気により発生するゴミ付き

問題のほうが深刻である。ゴミ付きで実際に問題になったことのある例を示す。家電メーカーの冷蔵庫の組み立てラインにて、PCMを筐体に加工したものを、クロロプレン製の吸引治具にて吸引して搬送する際に、吸引治具がPCM塗膜に密着して離れたときに発生する静電気により、ライン内にある金属粉などのゴミが塗膜表面の吸引治具の触れていた部分に付着する問題が発生した。ゴミが付着しているままでは商品価値が低下するため、ふき取り作業が必要となり、コストが大幅にアップした。このような問題を解決するために、PCM塗膜が他の物質と接触して発生する静電気を抑制する必要がある。

塗膜の帯電性の指標として、これまでいくつかの物理量が導入されている。ひとつは表面抵抗値（JIS K 6911）である。プラスチックに関しては通常、表面抵抗値が $10^{12} \sim 10^{13}$ オーム以下のときに、材料の導電性が十分に高く、発生した静電気の分散及び放電によりゴミが付着しないとされる。しかし、家電製品に使用されるPCMでは、表面抵抗値を下げると耐食性などのその他の性能が確保できないため、表面抵抗値はこの値以上のものを使わざるを得ない。よって、家電製品用PCMにおいては、表面抵抗値をもって塗膜の帯電性の指標とすることには意味がない。

2つ目は、前述のスタティックオネストメーターによる初期帯電圧と半減期（JIS L 1094）である。これは、強制的に塗膜に電圧を印加して帯電させたときの初期帯電圧と、電圧印加を解除してから初期帯電圧の $1/2$ の電圧まで低下するまでの時間（半減期）を測定するもので、初期帯電圧が高いほど帯電しやすく、半減期が長いほど放電しにくいとされる。よって、初期帯電圧が低く、半減期が短いPCMほど、ゴミ付き等の静電気障害は起こりにくいとされる。ところが、各種のPCMの初期帯電圧及び半減期を測

定し、実際の冷蔵庫組み立てラインでのゴミ付きの実績と比較すると、ゴミの全く付かないPCM塗膜の初期帯電圧が比較的高く、半減期が長かった。つまり、これまでの初期帯電圧と半減期の理論では、実際のゴミ付き現象を説明できず、これらの値をもって塗膜の帯電性の指標とすることはできない。

そこで本発明者らが適用したのが、塗膜を適当な対象物と接触・剥離させて帯電させたときの帯電電圧（以後、剥離帯電後の帯電電圧と略す）である。この剥離帯電後の帯電電圧がスタティックオネストメータでの初期帯電圧と異なる点は、初期帯電圧が、非接触でかつ一定電圧の印加により帯電させるため、その塗膜固有の物理的性質にのみ基づく電圧となるのに対し、剥離帯電後の帯電電圧は、対象物との接触・剥離により帯電させるため、塗膜固有の物理的性質だけでなく、塗膜の形状や粘着性といった対象物とのアフィニティーに関わる因子も包括された電圧となることである。その結果、剥離帯電後の帯電電圧は、その塗膜の帯電性をトータル的に評価する指標として優れている。帯電電圧は、市販の非接触式フィールドメーターによって簡単に測定できる。

さらに、帯電電圧はゴミ付きの程度とほぼ一義的に対応する。このことを本発明者らは以下のような方法で確認した。実績にてゴミの付きやすいPCM、付きにくいPCM、塗膜厚の厚いPCM、薄いPCM、溶剤系塗料によるPCM、粉体塗料によるPCM、裏面塗膜の有るPCM、無いPCM等、様々な種類のPCMをA4サイズに切断したものを、非導電性の台上に垂直に置き、その状態でクロロプレンゴムと摩擦させて、帯電電圧が0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6kVになるように塗膜を強制帯電させる。所定の電圧に帯電電圧を合わせるために、少し高めの電圧になるまで摩擦で帯電させておき、フィールドメーターを見ながら、所定

の電圧になるまで、導電性の棒でPCMに軽く触れて放電させる方法をとった。所定の帯電電圧になったら、ゴミの代替品としてOHP用フィルムを1cm角に切断したものを、帯電したPCM塗膜の表面に付着させ、自重にて落下するかどうかを確認する。この試験を行ったところ、前述のPCM種類に全く関係なく、帯電電圧が0.4kV未満ではOHPフィルムは落下し、0.5kV以上では落下しないで吸着した。もちろん、クロロプレンゴムを摩擦させたときの帯電電圧の上昇のしかたは、PCM種類によって異なったが、帯電電圧が上昇しにくいものでも強制的に0.5kVまで帯電させると、やはりOHPフィルムは付着したのである。この事実から、塗膜の種類に関係なく、塗膜の帯電電圧が決定すればほぼ一義的にゴミ付きの程度は決定されるということができる。言い換えれば、ゴミの付きにくいPCM塗膜は、（同一条件下での）剥離帯電後の帯電電圧が低いのであって、決して帯電電圧が高くてもゴミが付着しないというものではないのである。さらに、一度付着したOHPフィルムは、その後に放電させて帯電電圧を0としても付着したままである。これは、OHPフィルムと塗膜表面とが密着している部分ではすでに電荷は中和され0となっており、この状態から放電しても密着部分の電荷バランスは変わらないからである。よって、ゴミが付着した瞬間の塗膜の帯電電圧が、ゴミ付きの度合いを決定するのであり、仮に放電性の良い材料を使用してゴミ付着後速やかに電荷が0となったとしても、ゴミ付着低減には関係ないのである。以上の議論から、剥離帯電後の帯電電圧が低いということと、静電気によるゴミ付きが少ないということとは等価に扱うことができる。

本発明における方法1及び方法2は、いずれも上述の剥離帯電後の帯電電圧を測定する条件である。方法1は、23℃、50%RH

の室内で、 $7 \times 15 \text{ cm}$ に切断した平滑なプレコート金属板の対象塗装面の中央に、 $5 \times 10 \text{ cm}$ に切断した、硬度50、カーボンブラック31%、厚さ5 mmのクロロプレンゴムシートを重ね合わせたものを、水平な陶磁製の台の上にプレコート金属板が下側になるように置き、上部に1 kgの重りを10秒間置いて圧着し、静かに重りを取り除いた後、ネオプレンゴムシートを垂直方向に引き剥がし、その後速やかにプレコート金属板の塗装面中央部の帯電電圧を、非接触式フィールドメーターにて測定する、というものである。方法1によって得られる帯電電圧が0.15 kV未満のPCMであれば、室温にて静電気によるゴミ付きは発生しない。一方、方法2は、あらかじめプレコート金属板、クロロプレンゴムシート、陶磁製の台、及び重りを、70℃のオーブン中で10分間加熱し、取り出した後30秒以内に、方法1記載の工程をすべて完了させる、というものである。方法2によって得られる帯電電圧が0.25 kV未満のPCMであれば、50～100℃程度の高温でも静電気によるゴミ付きは発生しない。高温での耐ゴミ付き性は、例えば、冷蔵庫加工工程にて要求される。冷蔵庫に加工後、断熱材として発泡ウレタンを注入するが、ウレタンの反応熱で80℃程度まで温度が上昇する。この状態でも静電気によるゴミ付きが発生しないことが要求されるのである。塗膜の温度が高いと、一般的に、接触・剥離により発生する静電気は多くなる。高温時には塗膜が軟化し、対象物と接触したときに粘着し、有効接触面積が上昇するためであると考えられる。

PCM用塗料中にイソシアネート誘導体を含有させると、剥離帯電後の帯電電圧を抑制するのにきわめて効果的である。理由は明確ではないが、イソシアネート誘導体を含有することで、塗膜の、帯電列上の位置が低位化し、クロロプレンゴムとの相対的位置が近く

なるため、発生する静電気量が抑制されるためと理解できる。

イソシアネート誘導体とは、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、TDI（トリレンジイソシアネート）、MDI（4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）、HMDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、水素化MDI、水素化XDI（キシリレンジイソシアネート）、水素化TDI等に代表される各種のイソシアネートの一量体、二量体、三量体及びこれらのイソシアネートを骨格に持つプレポリマーを、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、フェノール、クレゾール、クロロフェノール、ニトロフェノール、ヒドロフェノール、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、マロン酸エチル、カプロラクタム、ホスゲン、1-クロロ-2-プロパノール、MEKオキシム類等に代表されるブロック剤でブロックしたものをいう。ただし、イソシアネートの種類やブロック剤の種類は、上記のものに限定されるものではない。

イソシアネート誘導体として、イソホロンジイソシアネート（IPDI）誘導体を使用すると、PCM塗膜の焼き付け時の黄変や長期経時での黄変が抑制されて好ましい。また、IPDI誘導体の全固形分に対する割合が5質量%以上のとき、静電気抑制の効果が顕著となる。対クロロプレングム等の静電気抑制効果に関しては、IPDI誘導体の添加量に上限を設けるものではないが、添加量が多すぎると塗膜の静電容量を低下させ、後述のように対ナイロン等の静電気抑制効果がかえって悪化するため、その添加量は15質量%未満とするのが望ましい。ただし、他の添加剤の添加や膜厚の構成により、塗膜の静電容量が高く維持できる場合は、この限りではない。

イソシアネート誘導体と共に、PCM用塗料中にアルコキシアミン塩を含有させると、剥離帯電後の帯電電圧を相乗的に抑制するの

に効果的である。理由は明確ではないが、アルコキシアミン塩の含有により塗膜の誘電率が上昇し、塗膜の蓄電効果（静電容量）がアップすることで塗膜表層の電位は低下し、帯電電圧が下がる可能性が考えられる。アルコキシアミン塩の全固形分に対する割合が1質量%以上のとき、特に静電気抑制の効果が顕著となる。アルコキシアミン塩としては、例えば共栄社化学（株）製のフローレンAE-2、サンノプコ（株）製のSNスタット824、楠本化成（株）製のディスパロン1121等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

静電気抑制効果に関して、アルコキシアミン塩の添加量に上限を設けるものではないが、添加量が多すぎるとその効果が飽和し不経済であるだけでなく、加工性等の他の性能も低下する場合があるので、適宜必要に応じた量を添加することが望ましい。

以上のように、方法1及び方法2での帯電電圧を抑制できれば、実際の多くの静電気障害を回避することはできる。しかし、方法1及び方法2で帯電電圧が抑制されたPCMであっても、ある種の対象物、例えばナイロンやウール等と擦れたときには、ゴミが付着することがわかった。この理由は、以下のように考えられる。通常、冷蔵庫の組み立てライン等で設備に使用され、PCM塗膜と擦れる可能性のある材料は、各種金型等の金属製品やベルトコンベアや吸引治具等のゴム製品（クロロプレンも含む）がほとんどである。これらの材料はいずれも、PCM塗膜よりも帯電列上でマイナスの位置にある。よって、これらの材料がPCM塗膜と擦れたときには、常にPCM塗膜がプラスに帯電する。また、ゴミとしては、鋼板切断時やポンチ打ち抜き時に発生する金属粉（亜鉛、鉄）や、ウレタン発泡時に発生するウレタン粉がほとんどであり、これらも、PCM塗膜よりも帯電列上でマイナスの位置にあるため、ゴミもマイナ

スに帯電しやすく、プラスに帯電したPCM塗膜に容易に吸着する。以上のようなゴミの付着メカニズムから、対クロロプレンゴムとの接触による剥離帯電電圧を測定しておけば、家電製品の組み立て工程におけるほとんどの静電気障害についての指標とすることができたのである。

しかし、PCM塗膜よりも帯電列上でプラスの位置にある物と摩擦される場合は、状況が変わってくる。例えば、冷蔵庫の組み立て工程でゴミの付着が回避できたとしても、実際の使用時にナイロン製の雑巾で鋼板表面を拭いた場合、今度は塗膜がマイナスに大量に帯電し、ナイロン繊維やウール、毛髪といった帯電列上の位置がプラス傾向のゴミが付着するという問題が発生するのである。このような問題を同時に解決するための手段として、対クロロプレンゴムとの接触による剥離帯電電圧を抑制すると同時に、塗膜の静電容量を大きくすることが有用である。塗膜の帯電電位は移動電荷（クーロン）に比例し、塗膜の静電容量に反比例するため、塗膜の静電容量が大きいと、ナイロン繊維のように帯電列上の位置がプラス傾向のものと擦れて、塗膜がナイロンから電子を受け取りマイナスに帯電しても、塗膜表層の電位の絶対値が大きくなり、マイナスの帯電電圧がゼロに近づく。発明者らは、 $4 \times 4 \text{ cm}$ の塗膜について測定した静電容量が $5 \mu\text{F}$ 以上である場合に、プレコート金属板の耐ゴミ付き性が改善されることを見いだした。

塗膜の静電容量を上げる方法については限定されるものではないが、塗膜上層及び／または塗膜下層に例えばチタン酸バリウムのような高誘電率の物質を添加する方法が有用である。また、塗膜のトータル厚さを薄くすると、塗膜の静電容量が上がることもわかった。これは、静電容量が塗膜厚さに反比例するためであると考えられる。

塗膜厚さを薄くすることで塗膜の静電容量を上げる場合には、厚さの低下に伴いプレコート金属板の他の性能に悪影響を及ぼすことを考慮して、他の性能上問題が生じない範囲内で薄くするのが望ましい。例えば、実施例に示したように、下層塗膜と最表層塗膜のトータル膜厚を $20\ \mu\text{m}$ とし、あるいはそれより薄い $16\ \mu\text{m}$ 程度まで低下させても、耐ゴミ付き性に優れ、且つ他の性能も良好なプレコート金属板が得られた。

本発明の塗料に使用する樹脂としては、高分子ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系のいずれか 1 種類あるいは 2 種類以上の複合樹脂であればよく、硬化剤としてメラミン樹脂系、フェノール系、イソシアネート系やこれらの併用系など、いずれを用いてもよい。

本発明の基材としての金属板は、冷延鋼板、熱延鋼板、各種めっき鋼板（例えば亜鉛めっき、亜鉛合金めっき、錫めっき、鉛めっき、アルミニウムめっき、クロムめっき鋼板など）、ステンレス板、チタン板、アルミニウム板など任意のものが使用でき、これらをそのままあるいは通常の化成処理を施して使用すればよい。また、金属板と塗膜との密着性を向上させるために、金属板の下塗り塗料として、例えば、ナイロン、ポリアクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ、ポリアミド、フェノール、ポリオレフィン等を塗布したものを使用してもよい。

本発明の PCM を製造する方法としては、通常の PCM を製造するラインにおいて、通常と同様の方法で製造することができる。塗料の金属板表面への塗装方法としては、浸漬法、カーテンフロー法、ロールコート法、バーコート法、静電法、刷毛塗り法、T-ダイ法、ラミネート法など、任意の方法を用いることができる。

焼き付け方法としては、熱風、常温、近赤外線、遠赤外線、高周

波誘導加熱やこれらの複合による加熱法が挙げられる。

実施例

以下、本発明について、実施例及び比較例にて説明する。

作製したPCMの原板としては、0.6mm厚の溶融亜鉛めっき鋼板（YP：19kg/mm²、TS：34kg/mm²、EL：45%）（以後GIと略す）、及び0.6mm厚の電気亜鉛めっき鋼板（機械特性はGIと同等：EGと略す）を使用した。前処理としては、塗布型クロメート処理（日本パーカライジング製ZM1300）及び塗布型非クロメート処理（日本パーカライジング製E300N）を表裏同一仕様で、標準条件にて施した。

塗膜構成は、おもて面は、下層塗膜、上層塗膜の2コート2ベークとした。上層塗膜が最表層塗膜に相当する。下層塗膜としては、ポリエステル系塗料A及びエポキシ系塗料Bを使用し、乾燥膜厚で5μm（あるいは4μm）となるようにロールコートにて塗布し、熱風オーブンでPMT（最高到達板温度）が215℃で焼き付けた。その上に最表層塗膜として、表1に示す各種の塗料を、乾燥膜厚で15μm（あるいは14または12μm）となるようにロールコートにて塗布し、熱風オーブンにてPMT230℃で焼き付けた。裏面は、すべてメラミンアルキド系裏面用塗料を、乾燥膜厚で5μmとなるようにロールコートにて塗布し、熱風オーブンにてPMTが215℃、及び230℃で2度焼き付けを行った。

表1に示す最表層塗膜用の各塗料は、いずれも日本ペイント（株）製であり、チタン顔料により着色した白色塗料である。使用した樹脂は、C（高分子ポリエステル／メラミン硬化系）、E（アクリル／メラミン硬化系）、及びK（ウレタン系）である。添加したイソシアネート誘導体は、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、MDI（4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）、及び

HMDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）のそれぞれ1量体をカプロラクタムブロックしたものである。また、アルコキシアミン塩としては、F（3級アンモニウム塩：楠本化成（株）製ディスパロン1121）を使用した。表中のイソシアネート誘導体およびアルコキシアミン塩の含有量は、塗料全固形分に対するその添加物の固形分質量％である。

塗膜の静電容量を増加させるために下層塗膜及び上層塗膜に添加したチタン酸バリウム（ $TiBaO_3$ ）は、大塚化学製のものを使用した。下層塗膜には、通常のTi白顔料を添加する代わりに、同量の $TiBaO_3$ を添加した。 $TiBaO_3$ の固形分比率は50wt％とした。また、上層塗膜には $TiBaO_3$ を20wt％（固形分比率）添加した。

方法1及び方法2による帯電電圧は、以下のように測定した。

方法1は、23℃、50％RHの室内で、 7×15 cmに切断した平滑なPCMを、絶縁物である陶器製のコップの上に測定対象の塗装面が上になるように置き、一時的にアースしてPCMの電荷を0にする。次に、PCMの中央に、 5×10 cmに切断した、硬度50、カーボンブラック31％、厚さ5 mmのクロロプレンゴムシート（型番：黒350、加貫ローラ製作所製）を置き、上部に、このクロロプレンゴムシートの全面に均等に荷重がかかるような底面の平坦な1 kgの重りを10秒間置いて圧着し、静かに重りを取り除いた後、3秒以内にネオプレンゴムシートを垂直方向に引き剥がし、その後3秒以内にプレコート金属板の塗装面中央部の帯電電圧を、シムコ社製フィールドメーターFMX-002にて測定する。同一条件で5回の測定を行い、これらの平均をとった。

方法2は、PCM、クロロプレンゴムシート、陶器製のコップ、及び重りを5組用意し、これらを70℃のオープン中で10分間加

熱した後一組ずつ取り出し、取り出し後30秒以内に方法1の帯電電圧測定作業を完了させる。このようにして得られた $n = 5$ の値を平均した。

PCM塗膜の静電容量については、以下の方法にて測定した。試料プレコート金属板の測定塗装面に、 4×4 cmの正方形部分を残してマスキングするようにメンディングテープを貼付し、塗装の露出部分に金を蒸着後、金蒸着部を含む 5×5 cmの部分を金属板から切り出してテストピースを作製した。テストピースの塗膜静電容量を、YOKOGAWA-HPのImpedance/gain-phase analyzer 4194A、HEWLETT PACKARDのPrecision LCRmeter 4284A、及びHEWLETT PACKARDのBinding post fixture 16093Bを使用して、測定周波数1 kHzにて測定した。

耐ゴミ付き性Aについては、実際の冷蔵庫組み立てラインに各PCMを持ち込んで調査した。耐ゴミ付き性Aは、発泡ウレタン注入前の工程（常温）及び、発泡ウレタン注入後の工程（PCM塗膜表面は約70℃まで温度上昇している）での、クロロプレン製吸引治具による筐体搬送後のゴミ付き程度を評価した（摩擦対象物：クロロプレン、付着物：金属粉、ウレタン粉）。それぞれ、ゴミ付きの顕著なものを×、若干のゴミ付きが見えられるものを△、ゴミ付きの見られないものを○と評価した。

耐ゴミ付き性Bについては、鋼板表面をナイロン繊維で擦ったときの繊維付着程度を評価した（摩擦対象物：ナイロン繊維、付着物：ナイロン繊維）。ゴミ付きの顕著なものを×、若干のゴミ付きが見られるものを△、ゴミ付きの見られないものを○と評価した。

焼き付け時の黄変性については、イソシアネート誘導体を添加しておらず黄変の見られない比較例（例22）を基準として、目視にて焼き付け後の塗膜に黄変の顕著なものを×、若干の黄変が見られ

るものを△、比較例（例 2 2）と同様に全く黄変が見られないものを○と評価した。

評価結果を表 2 に示す。

実施例及び比較例（例 1 ～ 2 4）を見ると、剥離帯電後の帯電電圧と耐ゴミ付き性 A とには高い相関があることがわかる。方法 1 による帯電電圧が 0.15 kV を越えると、また方法 2 による帯電電圧が 0.25 kV を越えると、それぞれ常温及び 70℃での耐ゴミ付き性 A が低下している。イソシアネート誘導体の添加量の増量、アルコキシアミン塩の添加量の増量により、剥離帯電後の帯電電圧は下がっていく傾向が見られる。また、イソシアネート誘導体とアルコキシアミン塩とを併用すると、特に方法 2 において相乗的に剥離帯電後の帯電電圧が下がる。剥離帯電後の帯電電圧が所定の範囲内に入るようにしさえすれば、耐ゴミ付き性 A を向上させることができ、イソシアネート誘導体やアルコキシアミン塩を添加する手法に限定されるものではない。原板の種類を G I から E G に変更しても、前処理をクロメートから非クロメートに変更しても、また下層塗膜をポリエステル系からエポキシ系に変更しても、PCM としての剥離帯電後の帯電電圧に大きな変化はなく、耐ゴミ付き性 A にも変化は無い。最表層塗膜の樹脂系を高分子ポリエステル／メラミン硬化系からアクリル／メラミン硬化系に変えると、全体的に剥離帯電後の帯電電圧は上がる傾向が見られるが、帯電電圧と耐ゴミ付き性との相関は同一線上にある。

イソシアネートの種類として IPDI、MDI、及び HMDI を使用したとき、一様に剥離帯電後の帯電電圧低下の効果が見られるが、焼き付け時の耐黄変性は IPDI が最も良好であり、HMDI では若干、MDI では大幅に耐黄変性が低下するため、耐黄変性が要求される場合には IPDI を用いるのが好ましい。

一方、耐ゴミ付き性 B については、PCM 塗膜の静電容量が $5 \mu\text{F}$ 未満のものはいずれも悪い結果となっている。比較例（例 4 及び例 5）は、対クロロプレングムの帯電電圧が低く、耐ゴミ付き性 A では良好な結果となっているが、イソシアネート誘導体の添加量が 15% と多いことにより、静電容量が $5 \mu\text{F}$ 未満であるため、ナイロン繊維と擦れてマイナス帯電したときに電圧の絶対値が大きくなり、ゴミが付着してしまっている。しかし、比較例（例 4 及び例 5）の上層塗膜及び／あるいは下層塗膜にチタン酸バリウムを添加し、塗膜の誘電率を上昇させた実施例（例 6 ～ 11）、及び、上層あるいは下層塗膜を薄くした実施例（例 12 ～ 15）については、いずれも塗膜の静電容量が上昇し $5 \mu\text{F}$ 以上となっているため、耐ゴミ付き性 B は良好な結果となっている。

以上示したように、本発明により、様々な対象物と擦れるケースでも帯電による障害を抑制できる統一的な指標を与え、塗膜の静電気による帯電を確実に抑制できるような PCM を、大幅にコストを上げることなく提供することが可能となった。

表 1

	原板 種類	前処理	下層塗膜			最表層塗膜					トータル 膜厚 (μm)
			樹脂	BaTiO ₃	膜厚 (μm)	樹脂系	イソシアネート誘導体		アルキルシラン塩 含有量	BaTiO ₃	膜厚 (μm)
							種類	含有量			
実施例	例 1	クマート	A		5	C	IPDI	12	2		15
実施例	例 2	パクロメート	A		5	C	IPDI	12	2		15
実施例	例 3	クマート	B		5	C	IPDI	12	2		15
比較例	例 4	クマート	A		5	C	IPDI	15	—		15
比較例	例 5	クマート	A		5	C	IPDI	15	2		15
実施例	例 6	クマート	A	○	5	C	IPDI	15	—		15
実施例	例 7	クマート	A	○	5	C	IPDI	15	2		15
実施例	例 8	クマート	A		5	C	IPDI	15	—	○	15
実施例	例 9	クマート	A		5	C	IPDI	15	2	○	15
実施例	例 10	クマート	A	○	5	C	IPDI	15	—	○	15
実施例	例 11	クマート	A	○	5	C	IPDI	15	2	○	15
実施例	例 12	クマート	A		4	C	IPDI	15	—		14
実施例	例 13	クマート	A		4	C	IPDI	15	2		14
実施例	例 14	クマート	A		4	C	IPDI	15	—		12
実施例	例 15	クマート	A		4	C	IPDI	15	2		12
実施例	例 16	パクロメート	A		5	C	MDI	12	2		15
実施例	例 17	パクロメート	A		5	C	HMDI	12	2		15
比較例	例 18	クマート	A		5	E	IPDI	6	2		15
比較例	例 19	クマート	A		5	E	IPDI	12	—		15
比較例	例 20	クマート	A		5	E	IPDI	12	2		15
比較例	例 21	クマート	A		5	K	IPDI	12	2		15
比較例	例 22	クマート	A		5	C	—	—	—		15
比較例	例 23	クマート	A		5	C	—	—	1		15
比較例	例 24	クマート	A		5	C	—	—	2		15

EG：電気亜鉛メッキ鋼板、GI：溶融亜鉛メッキ鋼板、A：ポリエステル系、B：エポキシ系、C：高分子ポリエステル/マリン硬化系、
 E：アクリル/マリン硬化系、K：ウレタン系、IPDI：イソシアネート、MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、HMDI：ヘキサメチレンジイソシアネート、
 F：3級アンモニウム塩（楠本化成製「イソロン1121」）

表 2

		静電容量 (μ F)	帯電電圧		耐ゴミ付き性A		耐ゴミ付き性B	焼き付け 黄変性
			方法 1 (kV)	方法 2 (kV)	常温	70℃	常温	
実施例	例 1	5.33	0.06	0.08	○	○	○	○
実施例	例 2	5.32	0.06	0.08	○	○	○	○
実施例	例 3	5.41	0.06	0.08	○	○	○	○
比較例	例 4	4.78	0.07	0.20	○	○	×	○
比較例	例 5	4.92	0.06	0.10	○	○	×	○
実施例	例 6	5.23	0.07	0.19	○	○	○	○
実施例	例 7	5.39	0.06	0.09	○	○	○	○
実施例	例 8	6.04	0.05	0.16	○	○	○	○
実施例	例 9	6.13	0.05	0.08	○	○	○	○
実施例	例 10	6.98	0.05	0.14	○	○	○	○
実施例	例 11	7.08	0.05	0.07	○	○	○	○
実施例	例 12	5.3	0.06	0.18	○	○	○	○
実施例	例 13	5.51	0.06	0.09	○	○	○	○
実施例	例 14	5.95	0.06	0.17	○	○	○	○
実施例	例 15	6.15	0.05	0.08	○	○	○	○
実施例	例 16	5.41	0.07	0.09	○	○	○	×
実施例	例 17	5.39	0.06	0.13	○	○	○	△
比較例	例 18	4.21	0.14	0.41	○	×	×	○
比較例	例 19	2.36	0.12	0.38	○	×	×	○
比較例	例 20	2.88	0.12	0.27	○	×	×	○
比較例	例 21	4.95	0.02	0.05	○	○	×	○
比較例	例 22	8.02	0.20	0.72	×	×	△	○
比較例	例 23	8.16	0.18	0.58	×	×	△	○
比較例	例 24	8.27	0.16	0.48	△	×	○	○

請 求 の 範 囲

1. 高分子ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、及びウレタン樹脂系から選ばれる1種類あるいは2種類以上の複合樹脂、硬化剤、及び帯電電圧抑制剤を含有し、最表層塗膜として塗布・硬化させてプレコート金属板を作製するための塗料組成物であって、前記プレコート金属板を下記記載の「方法1」にて測定したときに得られる帯電電圧の値が、0.15 kV未満であり、かつ4×4 cmの該プレコート金属板の塗膜の静電容量が5 μ F以上であることを特徴とする、静電気による障害の発生しにくいプレコート金属板用塗料組成物。

(方法1)

標準状態（温度23℃、相対湿度50％）の室内で、7×15 cmに切断した平滑なプレコート金属板の対象塗装面の中央に、5×10 cmに切断した、硬度50、カーボンブラック含有量31質量％、厚さ5 mmのクロロプレンゴムシートを重ね合わせたものを、水平な陶磁製の台の上にプレコート金属板が下側になるように置き、クロロプレンゴムシート上に1 kgの重りを10秒間置いて圧着した後、重りを取り除き、クロロプレンゴムシートを垂直方向に引き剥がし、その後速やかにプレコート金属板の塗装面中央部の帯電電圧を、非接触式フィールドメーターにて測定する。

2. 高分子ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、及びウレタン樹脂系から選ばれる1種類あるいは2種類以上の複合樹脂、硬化剤、及び帯電電圧抑制剤を含有し、最表層塗膜として塗布・硬化させてプレコート金属板を作製するための塗料組成物であって、前記のプレコート金属板を下記記載の「方法2」にて測定したときに得られる帯電電圧の値が、0.

25 kV未満であり、かつ4×4 cmの該プレコート金属板の塗膜の静電容量が5 μ F以上であることを特徴とする、静電気による障害の発生しにくいプレコート金属板用塗料組成物。

(方法2)

請求項1の方法1に記載のプレコート金属板、クロロプレンゴムシート、陶磁製の台、及び重りを、70℃のオーブン中で10分間加熱し、取り出した後30秒以内に、方法1記載の工程をすべて完了させる。

3. 塗料組成物中に、帯電電圧抑制剤としてイソシアネート誘導体を含むことを特徴とする、請求項1または2記載のプレコート金属板用塗料組成物。

4. 塗料組成物中に、帯電電圧抑制剤としてイソシアネート誘導体及びアルコキシアミン塩を同時に含むことを特徴とする、請求項1または2記載のプレコート金属板用塗料組成物。

5. イソシアネート誘導体としてイソホロンジイソシアネート (IPDI) 誘導体を含むことを特徴とする、請求項3または4記載のプレコート金属板用塗料組成物。

6. イソホロンジイソシアネート (IPDI) 誘導体の全固形分に対する割合が、5質量%以上、15質量%未満であることを特徴とする、請求項5記載のプレコート金属板用塗料組成物。

7. アルコキシアミン塩の全固形分に対する割合が、1質量%以上であることを特徴とする、請求項4～6のいずれか1つに記載のプレコート金属板用塗料組成物。

8. 請求項1～7のいずれか1つに記載の塗料組成物を金属板の少なくとも片面に最表層塗膜として塗布・硬化させて作製したプレコート金属板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D175/04 (2006.01), **B32B15/08** (2006.01), **C09D133/00** (2006.01), **C09D163/00** (2006.01), **C09D167/00** (2006.01)

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)

C09D1/00-C09D201/10, B32B1/00-B32B35/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 11-61001 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Full text (Family: none)	1-8
X	JP 11-256099 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Full text (Family: none)	1-8
X	JP 7-331117 A (Hitachi, Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Full text (Family: none)	1-8

☒ 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
19 April, 2006 (19.04.06)

Date of mailing of the international search report
25 April, 2006 (25.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-170048 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Full text & WO 96/12748 A1 & EP 741154 A1 & US 5854360 A	1-8
X	JP 2005-255698 A (BASF Kotingusu Japan Kabushiki Kaisha), 22 September, 2005 (22.09.05), Full text (Family: none)	1-8
X	JP 61-145201 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 02 July, 1986 (02.07.86), Full text (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022124

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022124

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The claims of this international application are constituted by the following six dependent linkage groups in series connection.

- Dependent linkage group 1 (main invention):
 - Claim 1
 - Claim 3 in its part dependent only upon claim 1
 - Claims 4 to 8 in their parts dependent upon "claim 1 and "claim 3 in its part dependent only upon claim 1""
- Dependent linkage group 2 (second invention):
 - Claim 4 in its part dependent only upon claim 1
 - Claims 5 to 8 in their parts dependent upon "claim 4 in its part dependent only upon claim 1"
- Dependent linkage group 3 (third invention):
 - Claim 8 in its part dependent only upon claim 1
- Dependent linkage group 4 (fourth invention):
 - Claim 2
 - Claim 3 in its part dependent only upon claim 2
 - Claims 4 to 8 in their parts dependent upon "claim 2 and "claim 3 in its part dependent only upon claim 2""
- Dependent linkage group 5 (fifth invention):
 - Claim 4 in its part dependent only upon claim 2
 - Claims 5 to 8 in their parts dependent upon "claim 4 in its part dependent only upon claim 2"
- Dependent linkage group 6 (sixth invention):
 - Claim 8 in its part dependent only upon claim 2

On the other hand, the coating material composition for a precoated metal plate, comprising (1) one or more resins selected from polyester resins, epoxy resins, acrylic resins and urethane resins, (2) a curing agent, and (3) a material considered to function as "electrification voltage suppressant" such as an electrically conductive agent, an antistatic agent, or a block isocyanate (an isocyanate derivative) is described, for example, in the following documents D1 to D6 and thus is already known in the art.

In claims 1 and 2, the coating material composition for a precoated metal plate is specified as satisfying the requirement that a coating film after the formation of a precoated metal plate satisfies the value of electrification voltage as measured by a predetermined measuring method and the value of electrostatic capacitance under predetermined conditions. From the fact that there is no difference in constituents of the coating material composition per se between claims 1 and 2 and the documents, it is considered that the coating material composition for a precoated metal plate described in documents D1 to D6 also form a coating film satisfying the above electrification voltage value and electrostatic capacitance value.

Therefore, it is apparent that at least the inventions of claims 1 and 2 do not involve novelty and inventive step. Thus, the technical feature described in claims 1 and 2 is not "a special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Accordingly, there is no technical relationship among the above dependent linkage groups (main invention and second invention to sixth invention) involving one or more of the same or corresponding "special technical features", and they are not so linked as to form a single general inventive concept.

(Continued to the next sheet)

(Documents)

- D1: JP 11-61001 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99)
D2: JP 11-256099 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99)
D3: JP 7-331117 A (Hitachi, Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95)
D4: JP 8-170048 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96)
D5: JP 2005-255698 A (BASF Kotingusu Japan Kabushiki Kaisha), 22 September, 2005 (22.09.05)
D6: JP 61-145201 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 02 July, 1986 (02.07.86)

<Concerning the subject of search>

(1)

Claims 1 to 8 relate to a coating material composition for a precoated metal plate comprising, as a constituent, "an electrification voltage suppressant", i.e., "agent" (material) defined by desired properties, and a precoated metal plate prepared using the coating material composition. All "agents" (materials) having the properties of the electrification voltage suppressant are used as the component. The "electrification voltage suppressant" disclosed within the meaning of PCT Article 5, however, is a very limitative "agent" (material) and is inadequately supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

Further, regarding "electrification voltage suppressant", in view of the common general technical knowledge at the time of filing, the range of compounds having properties of "agent" (material) cannot be specified. Thus, claims 1 to 8 also do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

(2)

Claims 1 and 3 to 8 specify the inventions by a parameter of the electrification voltage obtained by measuring the prepared precoated metal plate by "method 1" and a parameter of the electrostatic capacitance of the coating film of the precoated metal plate having a specific shape. Since, however, the parameters are not parameters commonly used in the art, it is impossible to specify, even in view of the common general technical knowledge at the time of filing, the range of the coating material composition for a precoated metal plate specified by the parameter and the range of the prepared precoated metal plate prepared using the coating material composition. Thus, claims 1 and 3 to 8 do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

(3)

Claims 2 to 8 specify the inventions by a parameter of the electrification voltage obtained by measuring the prepared precoated metal plate by "method 2" and a parameter of the electrostatic capacitance of the coating film of the precoated metal plate having a specific shape. Since, however, the parameters are not parameters commonly used in the art, it is impossible to specify, even in view of the common general technical knowledge at the time of filing,

(Continued to the next sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022124

the range of the coating material composition for a precoated metal plate specified by the parameter and the range of the prepared precoated metal plate prepared using the coating material composition. Thus, claims 2 to 8 do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

Therefore, this search has been made on the basis of the coating material composition for a precoated metal plate and the precoated metal plate prepared using the coating material composition concretely described in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D175/04(2006.01), B32B15/08(2006.01), C09D133/00(2006.01), C09D163/00(2006.01),
C09D167/00(2006.01)

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. C09D1/00 ~ C09D201/10, B32B1/00 ~ B32B35/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X	J P 11-61001 A (日本ペイント株式会社) 1999.03.05 全文 (ファミリーなし)	1 ~ 8
X	J P 11-256099 A (関西ペイント株式会社) 1999.09.21 全文 (ファミリーなし)	1 ~ 8

☒ 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

19.04.2006

国際調査報告の発送日

25.04.2006

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)

安 藤 達 也

4V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-331117 A (株式会社日立製作所) 1995.12.19 全文 (ファミリーなし)	1~8
X	J P 8-170048 A (三洋化成工業株式会社) 1996.07.02 全文 &WO 96/12748 A1 &EP 741154 A1 &US 5854360 A	1~8
X	J P 2005-255698 A (BASFコーティングスジャパン株式会社) 2005.09.22 全文 (ファミリーなし)	1~8
X	J P 61-145201 A (日本ペイント株式会社) 1986.07.02 全文 (ファミリーなし)	1~8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲_____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲_____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

この国際出願の請求の範囲は、以下に記載される6の直列的な従属系列により構成されている。

●従属系列1（主 発 明）：

- ・請求の範囲1
- ・請求の範囲3で、請求の範囲1のみに従属する部分
- ・請求の範囲4～8で、「請求の範囲1及び「請求の範囲3で、請求の範囲1のみに従属する部分」」に従属する部分

●従属系列2（第2発明）：

- ・請求の範囲4で、請求の範囲1のみに従属する部分
- ・請求の範囲5～8で、「請求の範囲4で、請求の範囲1のみに従属する部分」に従属する部分

●従属系列3（第3発明）：

- ・請求の範囲8で、請求の範囲1のみに従属する部分

●従属系列4（第4発明）：

- ・請求の範囲2
- ・請求の範囲3で、請求の範囲2のみに従属する部分
- ・請求の範囲4～8で、「請求の範囲2及び「請求の範囲3で、請求の範囲2のみに従属する部分」」に従属する部分

●従属系列5（第5発明）：

- ・請求の範囲4で、請求の範囲2のみに従属する部分
- ・請求の範囲5～8で、「請求の範囲4で、請求の範囲2のみに従属する部分」に従属する部分

●従属系列6（第6発明）：

- ・請求の範囲8で、請求の範囲2のみに従属する部分

一方、（1）ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系及びウレタン樹脂系から選ばれる1種類以上の樹脂、（2）硬化剤、（3）導電剤、帯電防止剤、ブロックイソシアネート（イソシアネート誘導体）等の「帯電電圧抑制剤」として機能し得ると推認し得る物質、を含有するプレコート金属板用塗料組成物は、例えば下記に示す文献D1～文献D6に記載されるように当技術分野において既に知られているものである。

なお、請求の範囲1及び2において、プレコート金属板用塗料組成物は、プレコート金属板とした後の塗膜が、所定の測定方法による帯電電圧の値及び所定の条件による静電容量の値を満たすものであると規定されるが、塗料組成物自体の構成成分に差異がないことからみて、文献D1～D6に記載されるプレコート金属板用塗料組成物もこのような帯電電圧の値及び静電容量の値を満たす塗膜を形成するものと推認できる。

そうすると、少なくとも請求の範囲1及び2に係る発明は、新規性及び進歩性を有さないことが明らかであるので、請求の範囲1及び2に記載されている技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」とは認められない。

したがって、上記従属系列（主発明及び第2発明～第6発明）には、一又は二以上の同一又は対応する「特別な技術的特徴」を含む技術的關係がないことから、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

（文献）

- D1：JP 11-61001 A（日本ペイント株式会社）1999.03.05
D2：JP 11-256099 A（関西ペイント株式会社）1999.09.21
D3：JP 7-331117 A（株式会社日立製作所）1995.12.19
D4：JP 8-170048 A（三洋化成工業株式会社）1996.07.02
D5：JP 2005-255698 A（BASFコーティングスジャパン株式会社）
2005.09.22
D6：JP 61-145201 A（日本ペイント株式会社）1986.07.02

<調査の対象について>

(1)

請求の範囲1～8は、「帯電電圧抑制剤」という所望の性質により定義された「剤」(物質)を構成成分とするプレコート金属板用塗料組成物及び当該塗料組成物を用いて作製したプレコート金属板に関するもので、帯電電圧抑制という性質を有するあらゆる「剤」(物質)を成分とするものであるが、PCT第5条の意味において開示されている「帯電電圧抑制剤」は、極めて限定的な「剤」(物質)にすぎず、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認められる。

また、「帯電電圧抑制剤」は、出願時の技術常識を勘案しても、そのような性質を有する「剤」(物質)の範囲を特定できないから、請求の範囲1～8は、PCT第6条における明確性の要件も欠いている。

(2)

請求の範囲1, 3～8は、作製したプレコート金属板を「方法1」にて測定したときに得られる帯電電圧及び特定の形状のプレコート金属板の塗膜の静電容量というパラメータにより発明を特定しているが、当該パラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定されるプレコート金属板用塗料組成物及び当該塗料組成物を用いて作製したプレコート金属板の範囲を特定することができないから、請求の範囲1, 3～8はPCT第6条における明確性の要件を欠いている。

(3)

請求の範囲2～8は、作製したプレコート金属板を「方法2」にて測定したときに得られる帯電電圧及び特定の形状のプレコート金属板の塗膜の静電容量というパラメータにより発明を特定しているが、当該パラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定されるプレコート金属板用塗料組成物及び当該塗料組成物を用いて作製したプレコート金属板の範囲を特定することができないから、請求の範囲2～8はPCT第6条における明確性の要件を欠いている。

したがって、調査は、明細書に具体的に記載されているプレコート金属板用塗料組成物及び当該塗料組成物を用いて作製したプレコート金属板について行った。