



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B05D 7/14, 7/24, B32B 15/08 C23C 22/00		A1	(11) 国際公開番号 WO 93/01004
		(43) 国際公開日 1993年1月21日 (21.01.1993)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00891 (22) 国際出願日 1992年7月10日 (10. 07. 92) (30) 優先権データ 特願平3/197165 1991年7月11日 (11. 07. 91) JP 特願平3/203547 1991年7月19日 (19. 07. 91) JP 特願平3/203548 1991年7月19日 (19. 07. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鋼管株式会社 (NKK CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目1番2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) 窪田隆広 (KUBOTA, Takahiro) [JP/JP] 山下正明 (YAMASHITA, Masaaki) [JP/JP] 渡辺豊文 (WATANABE, Toyofumi) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo, (JP) 菊田佳男 (KIKUTA, Yoshio) [JP/JP] 小堀公夫 (KOBORI, Kimio) [JP/JP] 尾形英昭 (OGATA, Hideaki) [JP/JP] 〒297 千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 吉米地正敏 (TOMABECHI, Masatoshi) 〒104 東京都中央区京橋1丁目14番5号 土屋ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, CA, DE (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : STEEL SHEET COATED WITH COMPOSITE ORGANIC FILM AND EXCELLENT IN OUTSIDE RUST-PROOFNESS AND BRIGHTNESS, AND PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 耐外面 錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板およびその製造方法 (57) Abstract A steel sheet coated with a composite organic film and excellent in rustproofness and brightness when applied to the outside of an outer panel of an automobile. It is produced by coating the surface of a galvanized steel sheet with a chromate layer at a given chromium coverage and forming thereon an organic resin film with a thickness of 0.2 to 2 μm prepared by adding a given proportion of a rustproofing additive to a block urethane-modified epoxy resin prepared by adding a given proportion of a block urethane comprising a polyol, a polyisocyanate and a blocking agent to a modified epoxy resin comprising an epoxy resin, a polyfunctional amine and, if necessary, a monoisocyanate or phosphoric acid.			

(57) 要約

この発明は、自動車車体の外板等に適用した場合、外板・外面側における優れた耐外面錆性と鮮映性を有する有機複合被覆鋼板およびその製造方法に関するもので、この有機複合被覆鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の表面に所定のクロム付着量のクロメート層を有し、その上層に、エポキシ樹脂および多官能アミンを含み、さらに必要に応じてモノイソシアネートまたはリン酸を含む変性エポキシ樹脂（A）に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン（B）を所定の割合で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤を所定割合添加した膜厚0.2～2μmの有機樹脂皮膜を有している。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
AU	オーストラリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GA	ガボン	MW	マラウイ
BE	ベルギー	GN	ギニア	NL	オランダ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	NZ	ニュージーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	PT	ポルトガル
CA	カナダ	IT	イタリア	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CH	スイス	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソウイェト連邦
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DE	ドイツ	MC	モナコ	TG	トーゴ
DK	デンマーク	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
ES	スペイン	ML	マリ	US	米国

明 細 書

耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合
被覆鋼板およびその製造方法

技 術 分 野

この発明は、自動車車体や家電製品等に使用される耐外面錆性、鮮映性に優れ、且つ耐パウダリング性、溶接性、塗料密着性にも優れた有機複合被覆鋼板およびその製造方法に関するものである。

背 景 技 術

近年、北米や北欧などの寒冷地では、冬期に散布する道路凍結防止の塩類による自動車車体の腐食が大きな社会問題となっている。この自動車車体の防錆対策の一つとして、従来の冷延鋼板に代わり、耐食性に優れた表面処理鋼板の使用比率が高まりつつあるのが現状である。

このような表面処理鋼板として、特開昭64-8033号公報や特開平2-15177号公報に示されるような有機複合被覆鋼板を挙げることができる。これらの鋼板は、亜鉛系めっき鋼板をベースとして、第1層にクロマト皮膜を有し、その上層に第2層としてエポキシ樹

2

脂の末端に 1 個以上の塩基性窒素原子と 2 個以上の一級水酸基とを付加させた基体樹脂と、ポリイソシアネート化合物およびブロックイソシアネート化合物とからなる有機樹脂に、シリカと難溶性クロム酸塩を特定の比率で添加した有機樹脂皮膜を有することを特徴とする、耐食性、溶接性、耐パウダリング性、塗料密着性に優れた有機複合被覆鋼板である。

一方、最近の自動車の高級化・個性化志向に伴い、塗装後の仕上がり品質、特に鮮映性が重要視されるようになってきた。しかし、上記のような有機複合被覆鋼板は、自動車車体の外板および内板の内面側に要求される耐孔あき性に関しては優れた特性を有しているものの、自動車車体の外板・外面側の耐外面錆性向上を目的として外板の外面側に適用した場合には、従来使用されている亜鉛系めっき鋼板と比較して鮮映性がやや劣るという問題がある。また、これらの有機複合被覆鋼板は、耐外面錆性に関しても必ずしも十分な特性を有しているとはいえない。

この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、自動車車体の外板等に適用した場合、外板・外面側における優れた耐外面錆性と鮮映性を有する有機複合被覆鋼板およびその製造方法を提供することを

その目的とする。

発明の開示

本発明の有機複合被覆鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量10～200 mg/m²のクロメート層を有し、その上層に第2層として、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂と防錆添加剤とをブロックウレタン変性エポキシ樹脂/防錆添加剤＝90/10～40/60の割合（重量比）で含む膜厚0.2～2 μmの有機樹脂皮膜を有している。上記ブロックウレタン変性エポキシ樹脂の基本的な組成は下記i)の通りである。

i) エポキシ樹脂および多官能アミンからなる変性エポキシ樹脂(A)と、

ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン(B)とを、

A/B＝95/5～50/50の割合（重量比）

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂

また、変性エポキシ樹脂として、エポキシ樹脂に、多官能アミンとともにモノイソシアネートを添加した変性エポキシ樹脂を用いることにより、皮膜の耐食性をより高めることができる。この場合のブロックウレタン変性

エポキシ樹脂の組成は下記 ii) のようになる。

ii) エポキシ樹脂、多官能アミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂 (A) と、

ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) とを、

$A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合 (重量比)

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂

さらに、変性エポキシ樹脂として、エポキシ樹脂に、多官能アミンとともにリン酸を添加した変性エポキシ樹脂を用いることにより、鋼板に対する皮膜の密着性を高めることができ、耐食性が向上する。この場合のブロックウレタン変性エポキシ樹脂の組成は下記 iii) のようになる。

iii) エポキシ樹脂、多官能アミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂 (A) と、

ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) とを、

$A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合 (重量比)

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂

第2層皮膜に含まれる防錆添加剤としては、シリカまたは難溶性クロム酸塩が好ましい。また、シリカと難溶性クロム酸塩の両方を下記割合 (重量比) で添加するこ

5

とにより、特に優れた耐食性を得ることができる。

ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ + 難溶性クロム酸塩) = 90/10 ~ 40/60

シリカ / 難溶性クロム酸塩 = 90/10 ~ 10/90

また、このような有機複合被覆鋼板を得るための本発明の製造方法では、亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を形成させ、次いで、上記 i) ~ iii) のいずれかのブロックウレタン変性エポキシ樹脂と防錆添加剤とを、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / 防錆添加剤 = 90 / 10 ~ 40 / 60 (不揮発分の重量比) の割合で含む塗料組成物を塗布して焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を形成させる。

塗料組成物に含まれる防錆添加剤としては、シリカまたは難溶性クロム酸塩が好ましい。また、シリカと難溶性クロム酸塩の両方を下記割合 (重量比) で添加することにより、特に優れた耐食性を得ることができる。

ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ + 難溶性クロム酸塩) = 90/10 ~ 40/60

6

シリカ／難溶性クロム酸塩＝90/10～10/90

発明の詳細な説明

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

ベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板、Zn-Cr合金めっき鋼板またはZn-Co-Cr合金めっき鋼板、若しくはこれらのめっき鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、難溶性クロム酸塩、ポリマー等の中から選ばれる1種または2種以上を分散させた亜鉛系複合めっき鋼板等を挙げることができる。また、上記のようなめっきのうち同種または異種のものを2層以上めっきした複層めっき鋼板であってもよい。めっき方法としては、電解法、熔融法、気相法のうち実施可能ないずれの方法を採用することもできるが、下地の冷延鋼板の選択性からは、電解法が有利である。

上記の亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されるクロメート層は、6価クロムのクロム酸イオンによる自己修復作用により亜鉛系めっき鋼板の腐食を抑制する。このクロメート層の付着量が、金属クロム換算で 10 mg/m^2 未満では十分な耐食性を期待することができず、一方、

200 mg / m²を超えると溶接性が劣化する。このためクロメート層の付着量は金属クロム換算で10～200 mg / m²とする。また、さらに高度な耐食性、溶接性を満足させるためには、金属クロム換算で20～100 mg / m²の範囲とすることが好ましい。

このクロメート層を形成するためのクロメート処理としては、反応型、電解型、塗布型のいずれの方法も適用可能である。耐食性の観点からは、クロメート層中に6価クロムのクロム酸イオンを多く含有する塗布型が好ましい。

塗布型クロメート処理は、部分的に還元されたクロム酸水溶液を主成分とし、これに下記①～⑦の成分の中から、必要に応じて1種以上を添加された処理液を亜鉛系めっき鋼板に塗布し、水洗することなく乾燥させる。

- ① 水溶性または水分散性のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の有機樹脂
- ② シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物コロイド類および／または粉末
- ③ モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸等の酸および／またはその塩類
- ④ リン酸、ポリリン酸等のりん酸類
- ⑤ ジルコニウムフッ化物、ケイフッ化物、チタン

フッ化物等のフッ化物

⑥ 亜鉛イオン等の金属イオン

⑦ リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫等の導電性微粉末

塗布型クロメート処理は、通常、ロールコーター法により処理液を塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。

上記のように、亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されたクロメート層の上層に、第2層として形成された有機樹脂皮膜は、クロメート層中の6価のクロム酸イオンの腐食環境中への過剰な溶出を抑制し、防食効果を持続させるとともに、有機樹脂皮膜中に添加されたシリカやクロム酸塩によりさらに耐食性を向上させる。この有機樹脂皮膜の膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 未満では十分な耐食性を期待することができず、一方、 $2\mu\text{m}$ を超えると溶接性や鮮映性が劣化する。このため有機樹脂皮膜の膜厚は $0.2\sim 2\mu\text{m}$ とする。また、さらに高度な耐食性、溶接性、鮮映性を満足させるためには、 $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

この有機樹脂皮膜は、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂と防錆添加剤とを含んでいる。

9

上記ブロックウレタン変性エポキシ樹脂の基本的な組成は下記 i) の通りである。

i) エポキシ樹脂および多官能アミンからなる変性エポキシ樹脂 (A) と、

ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) とを、

$A / B = 95 / 5 \sim 50 / 50$ の割合 (重量比)

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂

変性エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂に、多官能アミンとともにモノイソシアネートを添加したものをを用いることができ、この変性エポキシ樹脂を用いることにより、皮膜の耐食性をより高めることができる。この場合のブロックウレタン変性エポキシ樹脂の組成は下記 ii) のようになる。

ii) エポキシ樹脂、多官能アミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂 (A) と、

ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) とを、

$A / B = 95 / 5 \sim 50 / 50$ の割合 (重量比)

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂

さらに、変性エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂に、多官能アミンとともにリン酸を添加したものをを用いるこ

10

とができ、この変性エポキシ樹脂を用いることにより、鋼板に対する皮膜の密着性を高めることができ、耐食性が向上する。この場合のブロックウレタン変性エポキシ樹脂の組成は下記 iii) のようになる。

iii) エポキシ樹脂、多官能アミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂 (A) と、

ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) とを、

$A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合 (重量比)

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂

本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、

- ・ビスフェノール A、ビスフェノール F またはノボラック等をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂
- ・ビスフェノール A にプロピレンオキサイドまたはエチレンオキサイドを付加しグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂

等を例示することができる。さらに、脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂またはポリエーテル系エポキシ樹脂も用いることができる。また、これらのエポキシ樹脂を 2 種以上併用することも可能である。ここで、エポキシ樹脂のエポキシ当量は 400 以上が耐食性の点から

好ましい。

これらのエポキシ樹脂のグリシジル基と多官能アミンを反応させることで変性エポキシ樹脂（A）を得ることができる。多官能アミンとしては、

- ・エタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ブタノールアミン等の1級のアルカノールアミン
- ・プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン等の1級アルキルアミン
- ・エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、キシレンジアミン、アミノエチルピペラジン、ノルボルナンジアミノメチル等の1分子中に活性水素を2個以上有する多官能アミン

等を例示することができ、また、これらアミンを2種以上併用することも可能である。多官能アミンとしては、アルカノールアミンが耐食性および塗料密着性の点から特に好ましい。

この変性エポキシ樹脂（A）の合成例としては、エポキシ樹脂のグリシジル基に対し多官能アミンの活性水素を1.1～1.8倍当量となるように両者を混合し、70～150℃で4～10時間反応させ得られる。

また、上記のエポキシ樹脂のグリシジル基と多官能アミンを反応させ、さらにモノイソシアネートを反応させることで変性エポキシ樹脂（A）を得ることができる。

モノイソシアネートは、脂肪族モノアミンまたは芳香族モノアミンにホスゲンを反応させ得られる。さらに、ジイソシアネート化合物の一方のイソシアネート基と脂肪族アルコール、芳香族アルコールまたは脂環族アルコールとを反応させたものを用いることができる。ここで、アルコールとしては炭素数4以上のアルコールが、エポキシ樹脂との相溶性の点から好ましい。ジイソシアネートとしては、

- ・ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート
- ・キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート
- ・イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル等の脂環族イソシアネート

等を例示することができ、また、これらを2種以上混合して使用することも可能である。エポキシ樹脂をこれらのモノイソシアネートで変性することによって、耐食性

が向上する。

エポキシ樹脂、多官能アミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂（A）の合成例としては、エポキシ樹脂のグリシジル基に対し多官能アミンの活性水素を1.1～1.8倍当量となるように両者を混合し、70～150℃で4～10時間反応させ、さらにモノイソシアネートを残存するアミンの活性水素に対し0.7～2.0倍当量となるように添加し30～100℃で反応を継続する例が挙げられる。

また、上記のエポキシ樹脂のグリシジル基と多官能アミンおよびリン酸を反応させることで変性エポキシ樹脂（A）を得ることができる。

リン酸は、1分子中に少なくとも1個のP-OH基を有するもので、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、亜リン酸またはポリリン酸が挙げられる。また、リン酸エステルとしては、前述のリン酸のアルキルエステルまたはヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。リン酸で変性することで鋼板に対する密着性が向上する。

エポキシ樹脂、多官能アミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂（A）の合成例としては、エポキシ樹脂のグリシジル基に対し多官能アミンの活性水素を0.5～0.9倍当量、リン酸のP-OH基を0.1～0.5

倍当量となるように両者を混合し、70～150℃で4～10時間反応させるか、または、両者を段階的に反応させ得られる。

本発明で用いるブロックウレタンとは、イソシアネート化合物の活性の強いイソシアネート基を適当な化合物で保護し不活性としたもので、加熱すればブロック剤が解離し容易にイソシアネート基の活性を再生するものである。すなわち変性エポキシ樹脂の硬化剤としての役割を持つ。

ポリオールとしては、

- ・ エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の2価アルコール
- ・ グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール
- ・ ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール
- ・ カプロラクトンまたは低分子ポリオールとジカルボン酸から得られるポリエステルポリオール
- ・ 分子量が400以上である、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコール等の高分子ポリオール

を例示することができ、また、これらのポリオールを2

種以上併用することも可能である。ここでポリオールとしては、高分子ポリオールを用いると有機皮膜に適度な親水性が付与され、カチオン電着塗料とのなじみが向上して平滑な電着塗装面が得られ、中・上塗り塗装後の鮮映性に優れ好ましい。

ポリイソシアネートとしては、

- ・ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート
- ・キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート
- ・イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル等の脂環族イソシアネート

等を例示することができ、また、これらの混合物、多核体を用いることができる。

ブロック剤としては、

- ・フェノール等のフェノール系化合物
- ・ε-カプロラクタム等のラクタム系化合物
- ・メチルエチルケトオキシム等のオキシム系化合物
- ・エチレンイミン等のイミン系化合物

等を用いることができ、また、これら2種以上の混合物

を使用することも可能である。

ブロックイソシアネート（B）は、ポリイソシアネートのイソシアネート基がポリオールの水酸基に対し過剰となるように両者を混合・反応させることによりプレポリマーを合成し、さらにこのプレポリマーの残存イソシアネート基をブロック剤で保護することで得られる。なお、これらの反応温度は30～100℃である。

本発明のブロックウレタン変性エポキシ樹脂は、前述の変性エポキシ樹脂（A）とブロックウレタン（B）とを混合することにより得ることができる。混合割合（不揮発分の重量比）は、 $A/B = 95/5 \sim 50/50$ の範囲とする。ブロックウレタン（B）に対し変性エポキシ樹脂（A）の割合が95/5を超えると、中・上塗り塗装後の鮮映性が劣化するため好ましくない。また、変性エポキシ樹脂（A）の割合が50/50未満であると耐食性が劣化する。また、さらに高度な鮮映性、耐食性を得るためには、 $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の範囲とすることが好ましい。

本発明は、上記のブロックウレタン変性エポキシ樹脂にシリカおよび／または難溶性クロム酸塩を配合することにより耐食性を向上させることができる。

シリカは、亜鉛系めっき鋼板の腐食生成物のうち腐食

の抑制に有効な塩基性塩化亜鉛の生成を促進する効果を有するほか、腐食環境中に微量に溶解することにより、ケイ酸イオンが皮膜形成型腐食抑制剤として機能することにより、防食効果が発揮されるものと推定される。ここで、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂中へのシリカの添加量としては、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂／シリカの不揮発分の重量比が90／10を超えると、シリカによる防食効果が十分に発揮されず耐食性が劣る。一方、40／60未満であると、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂のバインダーとしての効果が不十分となり、塗料密着性が劣化する。したがって、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂／シリカの不揮発分の重量比は90／10～40／60とすることが好ましい。

本発明で使用するシリカとしては、

- ・ 乾式シリカ（例えば、日本アエロジル(株)製の
AEROSIL 130, AEROSIL 200, AEROSIL 300,
AEROSIL 380, AEROSIL R972, AEROSIL R811,
AEROSIL R805等）
- ・ オルガノシリカゾル（例えば、日産化学工業(株)製の
MA-ST, IPA-ST, NBA-ST, IBA-ST, EG-ST, XBA-ST,
ETC-ST, DMAC-ST等）
- ・ 沈降法湿式シリカ（例えば、徳山曹達(株)製のT-32

(S), K-41, F-80等)

- ・ゲル法湿式シリカ（例えば、富士デヴィソン化学(株)製のサイロイド244, サイロイド150, サイロイド72, サイロイド65, SHIELDEX等)

等を例示することができる。また、上記のシリカを2種以上混合して使用することも可能である。

シリカ表面のシラノール基をメチル基等で置換することにより表面を疎水化した疎水性シリカをブロックウレタン変性エポキシ樹脂に添加した場合には、有機皮膜とカチオン電着塗料とのなじみが悪くなり、平滑な電着塗装面が得られないことから、中・上塗り塗装後の鮮映性が劣る。したがって、優れた鮮映性を得るためには、表面を疎水化していないシリカの方が好ましい。

また、有機皮膜中に添加された難溶性クロム酸塩は、腐食環境中で微量に溶解することにより、6価のクロム酸イオンを放出し、クロメート層と同様の機構で亜鉛系めっき鋼板の腐食を抑制するものと考えられる。ここで、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂中への難溶性クロム酸塩の添加量としては、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂／難溶性クロム酸塩の不揮発分の重量比が90／10を超えると、難溶性クロム酸塩による防食効果が十分に発揮されず耐食性が劣る。一方、40／60未満であ

ると、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂のバインダーとしての効果が不十分となり、塗料密着性が劣化する。したがって、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂／難溶性クロム酸塩の不揮発分の重量比は90／10～40／60とすることが好ましい。

本発明で使用する難溶性クロム酸塩としては、クロム酸バリウム(BaCrO_4)、クロム酸ストロンチウム(SrCrO_4)、クロム酸カルシウム(CaCrO_4)、クロム酸亜鉛($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$)、クロム酸亜鉛カリウム($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)またはクロム酸鉛(PbCrO_4)等の微粉末を例示することができる。また、上記の難溶性クロム酸塩を2種以上混合して使用することも可能である。但し、耐食性の観点からは、長期にわたってクロム酸イオンによる自己修復効果の期待できるクロム酸バリウムまたは／およびクロム酸ストロンチウムを使用することが好ましい。また、自動車の塗装前処理工程において、有機皮膜中からの水可溶性クロムの溶出をできるだけ少なくするという観点からは、水に対する溶解度の小さいクロム酸バリウムが好ましい。

本発明では、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂にシリカおよび難溶性クロム酸塩を特定の比率で配合することにより、双方の防食効果の相乗効果により、最も優れ

20

た耐食性を実現できる。すなわち、シリカおよび難溶性クロム酸塩が不揮発分の重量比で、

① ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ + 難溶性クロム酸塩) = 90/10 ~ 40/60

② シリカ / 難溶性クロム酸塩 = 90/10 ~ 10/90

の割合で配合された場合に、最も優れた耐食性を得ることが可能となる。ここで、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ + 難溶性クロム酸塩) が 90 / 10 を超えると、シリカおよび難溶性クロム酸塩による防食効果が十分に発揮されず耐食性が劣る。一方、40 / 60 未満であると、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂のバインダーとしての効果が不十分となり、塗料密着性が劣化する。また、シリカ / 難溶性クロム酸塩が 90 / 10 を超えても、10 / 90 未満でも相乗効果が不十分となり、耐食性がやや劣る。

なお、本発明では、上記のシリカおよび / または難溶性クロム酸塩がブロックウレタン変性エポキシ樹脂中への主な添加剤成分となるが、その他にもシランカップリング剤、着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等）、着色染料（例えば、アゾ系染料、アゾ系金属錯塩染料等）、潤滑剤（例えば、ポリエチレン系ワックス、テフロン、グラファイト、二硫化

21

モリブデン等)、防錆顔料(例えば、トリポリリン酸二水素アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等)、導電顔料(例えば、りん化鉄、アンチモンドープ型酸化錫等)、界面活性剤等のうちの1種以上をさらに配合することも可能である。

上記の塗料組成物を亜鉛系めっき鋼板に塗布する方法としては、通常、ロールコーター法により塗料組成物を塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。また、塗料組成物を塗布した後の加熱処理方法としては、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉等を用いることができる。加熱処理は、到達板温で50～300℃、好ましくは60～250℃の範囲で行われる。さらに本発明をBH鋼板に適用する場合には、150℃以下の加熱処理が好ましい。

本発明の有機複合被覆鋼板は、通常、両面に亜鉛系めっき皮膜+クロメート層+有機皮膜を有するが、必要に応じて片面のみに適用し、他の片面を鋼板面、亜鉛系めっき面、或いは亜鉛系めっき皮膜+クロメート皮膜面とすることも可能である。

実 施 例

自動車車体用の表面処理鋼板として、亜鉛系めっき鋼板をアルカリ脱脂後、水洗・乾燥し、クロメート処理を施し、次いで、塗料組成物をロールコーターにより塗布し、焼き付けた。

得られた有機複合被覆鋼板について、耐外面錆性、鮮映性、塗料密着性、溶接性の各試験を行った。本実施例の処理条件は、以下の通りである。

(1) 亜鉛系めっき鋼板

厚さ 0.8 mm、表面粗さ (Ra) 1.0 μ m の冷延鋼板に各種亜鉛系めっきを施し、処理原板として用いた (表 1 参照)。

(2) クロメート処理

① 塗布型クロメート処理

下記に示す液組成のクロメート処理液をロールコーターにより塗布し、水洗することなく乾燥させた。クロメート層の付着量は、ロールコーターのピックアップロールとアプリーターロールの周速比を変化させ調整した。

無水クロム酸 : 20 g / l

りん酸イオン : 4 g / l

ジルコニウムフッ化物イオン : 1 g / l

亜鉛イオン : 1 g / l

6 価クロム / 3 価クロム : 3 / 3 (重量比)

無水クロム酸 / ジルコニウムフッ化物イオン :

20 / 1 (重量比)

② 電解クロメート処理

無水クロム酸 30 g / l、硫酸 0.2 g / l、浴温 40 °C の処理液を用いて、電流密度 10 A / dm² で、亜鉛系めっき鋼板に陰極電解処理を行い、水洗・乾燥した。クロメート層の付着量は、陰極電解処理の通電量を制御することにより調整した。

③ 反応型クロメート処理

無水クロム酸 30 g / l、りん酸 10 g / l、NaF 0.5 g / l、K₂TiF₆ 4 g / l、浴温 60 °C の処理液を用いて、亜鉛系めっき鋼板にスプレー処理し、水洗・乾燥した。クロメート層の付着量は、処理時間を変化させ調整した。

(3) 有機樹脂

表 2 ～ 表 4 に、使用した有機樹脂を示す。なお、これら表に示す変性エポキシ樹脂 (A₁) ～ (A₃) およびブロックウレタン (B) は下記に示す方法で作成した。

① 変性エポキシ樹脂 (A₁)

コンデンサー、攪拌機、温度計を備えた反応器に、

24

エポキシ当量が 2000 であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1200 部、キシレン 800 部、シクロヘキサノン 1050 部を入れ、攪拌下に加熱・溶解した。さらに、イソプロパノールアミン 36 部を加え、100℃で 5 時間反応させ、樹脂分が 40% の変性エポキシ樹脂 A₁を得た。

② 変性エポキシ樹脂 (A₂)

コンデンサー、攪拌機および温度計を備えた反応器に、エポキシ当量が 1500 であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 500 部、キシレン 385 部、シクロヘキサノン 385 部を入れ、攪拌下に加熱・溶解した。さらに、イソプロパノールアミン 20 部を加え、100℃で 5 時間反応させ、さらに NCO% (イソシアネート%) が 13% である 2, 4-トリレンジイソシアネートとオクチルアルコール付加物のモノイソシアネート 65 部を加え、60℃で 5 時間反応させ樹脂分が 40% の変性エポキシ樹脂 A₂を得た。

③ 変性エポキシ樹脂 (A₃)

コンデンサー、攪拌機、温度計を備えた反応器に、エポキシ当量が 2500 であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 500 部、キシレン 385 部、シクロ

ヘキサノン 385 部を入れ、攪拌下に加熱・溶解した。さらに、モノエタノールアミン 5 部を加え、ジブチルリン酸 7.6 部を加え、100℃で5時間反応させ樹脂分が40%の変性エポキシ樹脂 A₃を得た。

④ブロックウレタン (B)

コンデンサー、攪拌機、温度計を備えた反応器に、分子量1000のポリエチレングリコール440部、キシレン125部を入れ、攪拌下に60℃で加熱し、2,6-トリレンジイソシアネート153部を添加した。この中間体のNCO%は4.8%であった。さらに、ε-カプロラクタム106部を加え反応を継続し、NCO%が0であることを確認した後にブタノール175部を加え樹脂分が70%のブロックウレタン B1を得た。

同様の装置、反応条件で分子量4000のポリプロピレングリコール500部、キシレン300部とヘキサメチレンジイソシアネート42部よりNCO%が1.2の中間体を得た。さらに、メチルエチルケトオキシム23部を加え反応を継続し、NCO%が0であることを確認した後に、ブタノール77部を加え樹脂分が60%のブロックウレタン B2を得

た。

また、有機皮膜中に添加したシリカを表 5 に、同じく難溶性クロム酸塩を表 6 に示す。

以上のようにして作成した有機複合被覆鋼板の構成およびそれらの耐食性（耐外面錆性）、鮮映性、塗料密着性、溶接性の評価結果を表 7 ないし表 18 に示す。なお、各特性の評価方法は以下の通りである。

(a) 耐食性（耐外面錆性）

供試材に日本ペイント(株)製 U-600 で電着塗装（25 μ ）を行い、次いで、関西ペイント(株)製 KPX-36 で中塗り塗装（30 μ ）し、さらに関西ペイント(株)製ルーガベーク B-531 で上塗り塗装（35 μ ）を行った。これらの試験片にカッターナイフでクロスカットを入れて、〔塩水噴霧試験・10分→乾燥・155分→湿潤試験・75分→乾燥・160分→湿潤試験・80分〕を1サイクルとする複合腐食試験を300サイクルおよび400サイクル行い、クロスカット部からの腐食の膨れ幅で耐食性（耐外面錆性）を評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎：2 mm 未満

○：2 mm 以上、4 mm 未満

△ : 4 m m 以上、6 m m 未満

× : 6 m m 以上

(b) 鮮映性

供試材に上記(a)と同様の電着塗装・中塗り塗装・上塗り塗装を行い、スガ試験機(株)製の写像性測定器(ICM-2DP)を用い、0.5 m mのスリットを使用した場合の像鮮明度Cにより評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 8 0 以上

○ : 8 0 未満、7 5 以上

△ : 7 5 未満、7 0 以上

× : 7 0 未満

(c) 塗料密着性

供試材に上記(a)と同様の電着塗装・中塗り塗装・上塗り塗装を行い、これらの試験片を40℃のイオン交換水中に240時間浸漬した。次いで、試験片を取り出し、24時間・室温で放置した後、塗膜に2 m m間隔の碁盤目を100個刻み、接着テープを粘着・剥離して、塗膜の剥離率で評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 剥離なし

○ : 3 % 未満

△：3%以上、10%未満

×：10%以上

(d) 溶接性

C F 型電極、加圧力：200 k g f、通電時間：10 サイクル／50 H z、溶接電流：10 k A で連続打点性の試験を行い、連続打点数で評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎：5000 点以上

○：4000 点以上、5000 点未満

△：3000 点以上、4000 点未満

×：3000 点未満

なお、表 7 ～ 表 18 中の *1 ～ *8 は、以下の内容を示している。

* 1 “発” は本発明例、“比” は比較例を示す。

* 2 数字は表 1 に記載の“めっき鋼板”の No. を示す。

* 3 数字は金属クロム換算のクロメート付着量である。

* 4 数字は表 2 ～ 表 4 に記載の“有機樹脂”の No. を示す。

* 5 数字は表 5 に記載の“シリカ”の No. を示す。

* 6 数字は表 6 に示す“難溶性クロム酸塩”の

No.を示す。

* 7 数字は不揮発分の重量比である。

* 8 数字は不揮発分の重量比である。

表 1

No.	め っ き 鋼 板
1	電気 Zn-12% Ni 合金めっき鋼板 (めっき付着量 30 g/m ²)
2	電気 Zn-15% Fe 合金めっき鋼板 (めっき付着量 40 g/m ²)
3	電気亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 40 g/m ²)
4	熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 90 g/m ²)
5	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 60 g/m ²)
6	2 層合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 30 g/m ²)
7	熔融 Zn-5% Al-0.5% Mo 合金めっき鋼板 (めっき付着量 90 g/m ²)
8	電気 Zn-60% Mn 合金めっき鋼板 (めっき付着量 30 g/m ²)

表 2

No.	変性エポキシ樹脂 (A ₁)	ブロックウレタン(B)	A/B
1	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	95/5
2	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	95/10
3	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	70/30
4	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	60/40
5	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	50/50
6	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 2	95/5
7	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 2	90/10
8	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 2	70/30
9	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 2	60/40
10	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 2	50/50
11	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	97/3
12	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	45/55
13	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	97/3
14	変性エポキシ樹脂 A ₁	ブロックウレタン B 1	45/55

表 3

No.	変性エポキシ樹脂 (A ₂)	ブロックウレタン(B)	A/B
15	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	95/5
16	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	95/10
17	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	70/30
18	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	60/40
19	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	50/50
20	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 2	95/5
21	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 2	90/10
22	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 2	70/30
23	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 2	60/40
24	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 2	50/50
25	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	97/3
26	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	45/55
27	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	97/3
28	変性エポキシ樹脂 A ₂	ブロックウレタン B 1	45/55

表 4

No.	変性エポキシ樹脂 (A ₃)	ブロツクウレタン(B)	A/B
29	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	95/5
30	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	95/10
31	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	70/30
32	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	60/40
33	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	50/50
34	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 2	95/5
35	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 2	90/10
36	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 2	70/30
37	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 2	60/40
38	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 2	50/50
39	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	97/3
40	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	45/55
41	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	97/3
42	変性エポキシ樹脂 A ₃	ブロツクウレタン B 1	45/55
43	アミン変性エポキシ樹脂 (特開昭64-8033号 第3表 No. 2)		

表 5

No.	名 称
1	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 200 (乾式シリカ)
2	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 380 (乾式シリカ)
3	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R974 (乾式シリカ)
4	日産化学工業(株)製 ETC-ST (オルガノシリカゾル)
5	徳山曹達(株)製 ファインシール T-32(S) (湿式シリカ・沈降法)
6	富士デゾヴィン化学(株)製 サイロイド 244 (湿式シリカ・ゲル法)
7	富士デゾヴィン化学(株)製 SHIELDDEX (カルシウム交換シリカ)

表 6

No.	名	称
1	菊地色素工業(株)製	クロム酸バリウム
2	菊地色素工業(株)製	クロム酸ストロンチウム
3	菊地色素工業(株)製	クロム酸カルシウム
4	菊地色素工業(株)製	クロム酸亜鉛(ZnO)
5	菊地色素工業(株)製	クロム酸亜鉛カリウム(ZnPC)

表 7

No.	区分	原板	クロムメーティング皮膜		有機機皮膜					耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル		
	*1	*2		*3	*4	*5	*6	*7	*8					
1	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
2	発	2	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
3	発	3	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	○
4	発	4	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	△
5	発	5	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	○
6	発	6	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
7	発	7	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	△
8	発	8	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
9	発	1	電解型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△	◎	◎
10	発	1	反応型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△	◎	◎
11	比	1	塗布型	5	3	1	1	60/40	75/25	0.8	△	×	◎	◎
12	発	1	塗布型	10	3	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△	◎	◎
13	発	1	塗布型	20	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
14	発	1	塗布型	100	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
15	発	1	塗布型	200	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	○

表 8

No.	区分	原板 *2	クロマト皮膜		有機皮膜						耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²) *3	有機樹脂 *4	シリカ *5	Cr酸塩 *6	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩) *7	シリカ/ Cr酸塩 *8	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル			
16	比	1	塗布型	300	3	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	×
17	発	1	塗布型	50	1	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎	◎
18	発	1	塗布型	50	2	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	◎
19	発	1	塗布型	50	4	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	◎
20	発	1	塗布型	50	5	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△	◎	◎	◎
21	発	1	塗布型	50	6	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎	◎
22	発	1	塗布型	50	7	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	◎
23	発	1	塗布型	50	8	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	◎
24	発	1	塗布型	50	9	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	◎
25	発	1	塗布型	50	10	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△	◎	◎	◎
26	比	1	塗布型	50	11	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	×~△	◎	◎
27	比	1	塗布型	50	12	1	1	60/40	75/25	0.8	×~△	×	◎	◎	◎
28	比	1	塗布型	50	13	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	×~△	◎	◎
29	比	1	塗布型	50	14	1	1	60/40	75/25	0.8	×~△	×	◎	◎	◎
30	比	1	塗布型	50	43	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△	×~△	◎	◎

表 9

No.	区分	原板	クロマト皮膜		有機皮膜					耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂 *4	シリカ *5	Cr酸塩 *6	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩 *8	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル		
31	発	1	塗布型	50	3	2	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
32	発	1	塗布型	50	3	3	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	△	◎
33	発	1	塗布型	50	3	4	1	60/40	75/25	0.8	○	△	◎	◎
34	発	1	塗布型	50	3	5	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
35	発	1	塗布型	50	3	6	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
36	発	1	塗布型	50	3	7	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	△	◎
37	発	1	塗布型	50	3	1	2	60/40	75/25	0.8	◎	○	○~◎	◎
38	発	1	塗布型	50	3	1	3	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎
39	発	1	塗布型	50	3	1	4	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎
40	発	1	塗布型	50	3	1	5	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎
41	発	1	塗布型	50	3	1	1	90/10	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
42	発	1	塗布型	50	3	1	1	40/60	75/25	0.8	◎	○	◎	◎
43	比	1	塗布型	50	3	1	1	95/5	75/25	0.8	△	×	◎	◎
44	比	1	塗布型	50	3	1	1	30/70	75/25	0.8	◎	○	×	◎
45	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	90/10	0.8	◎	○	◎	◎

表 10

No.	区分	原板	クロマト皮膜		有機皮膜						耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機 樹脂	シリ カ	Cr 酸 塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩 *8	付 着 量 (μ m)	300 サイクル	400 サイクル			
*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8								
46	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	10/90	0.8	◎	○	◎	◎	◎
47	発	1	塗布型	50	3	1	—	60/40	100/0	0.8	○	△	◎	◎	◎
48	発	1	塗布型	50	3	—	1	60/40	0/100	0.8	○	△	◎	◎	◎
49	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.2	○	△	◎	◎	◎
50	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.3	◎	○	◎	◎	◎
51	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	1.5	◎	○	◎	◎	◎
52	発	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	2.0	◎	○	◎	◎	○
53	比	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	0.1	×	×	◎	◎	◎
54	比	1	塗布型	50	3	1	1	60/40	75/25	2.5	◎	○	◎	◎	×

表 11

No.	区分	原板	クロムコート皮膜		有機機皮膜					耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂 *4	シリカ *5	Cr酸塩 *6	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩) *7	シリカ/ Cr酸塩 *8	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル		
55	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
56	発	2	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
57	発	3	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	○
58	発	4	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	△
59	発	5	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	○
60	発	6	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
61	発	7	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	△
62	発	8	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
63	発	1	電解型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎
64	発	1	反応型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎
65	比	1	塗布型	5	17	1	1	60/40	75/25	0.8	△	△	◎	◎
66	発	1	塗布型	10	17	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎
67	発	1	塗布型	20	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
68	発	1	塗布型	100	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
69	発	1	塗布型	200	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	○

表 12

No.	区分	原板	クロメート皮膜		有機皮膜					耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル		
	*1	*2		*3	*4	*5	*6	*7	*8					
70	比	1	塗布型	300	17	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	×
71	発	1	塗布型	50	15	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
72	発	1	塗布型	50	16	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
73	発	1	塗布型	50	18	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
74	発	1	塗布型	50	19	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎
75	発	1	塗布型	50	20	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
76	発	1	塗布型	50	21	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
77	発	1	塗布型	50	22	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
78	発	1	塗布型	50	23	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎
79	発	1	塗布型	50	24	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎
80	比	1	塗布型	50	25	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	×~△	◎
81	比	1	塗布型	50	26	1	1	60/40	75/25	0.8	×~△	×	◎	◎
82	比	1	塗布型	50	27	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	×~△	◎
83	比	1	塗布型	50	28	1	1	60/40	75/25	0.8	×~△	×	◎	◎

表 13

No.	区分	原板	クロマト皮膜		有機機皮膜				耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機 樹脂	シリ カ	Cr 酸 塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付 着 量 (μm)			
*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8		300 サイクル	400 サイクル			
84	発	1	塗布型	50	17	2	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
85	発	1	塗布型	50	17	3	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
86	発	1	塗布型	50	17	4	1	60/40	75/25	0.8	○	◎	◎
87	発	1	塗布型	50	17	5	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
88	発	1	塗布型	50	17	6	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
89	発	1	塗布型	50	17	7	1	60/40	75/25	0.8	◎	△	◎
90	発	1	塗布型	50	17	1	2	60/40	75/25	0.8	◎	○～◎	◎
91	発	1	塗布型	50	17	1	3	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎
92	発	1	塗布型	50	17	1	4	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎
93	発	1	塗布型	50	17	1	5	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎
94	発	1	塗布型	50	17	1	1	90/10	75/25	0.8	◎	◎	◎
95	発	1	塗布型	50	17	1	1	40/60	75/25	0.8	◎	◎	◎
96	比	1	塗布型	50	17	1	1	95/5	75/25	0.8	△	◎	◎
97	比	1	塗布型	50	17	1	1	30/70	75/25	0.8	◎	×	◎
98	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	90/10	0.8	◎	◎	◎

表 14

No.	区分	原板	クロメート皮膜		有機皮膜				耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)			
	*1	*2		*3	*4	*5	*6	*7	*8		300 サイクル	400 サイクル	
99	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	10/90	0.8	◎	◎	◎
100	発	1	塗布型	50	17	1	—	60/40	100/0	0.8	○	○	◎
101	発	1	塗布型	50	17	—	1	60/40	0/100	0.8	○	○	◎
102	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.2	○	○	◎
103	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.3	◎	◎	◎
104	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	1.5	◎	◎	◎
105	発	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	2.0	◎	◎	○
106	比	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	0.1	×	×	◎
107	比	1	塗布型	50	17	1	1	60/40	75/25	2.5	◎	◎	×

表 15

No.	区分	原板	クロメート皮膜		有機皮膜						耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル			
*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8								
108	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
109	発	2	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
110	発	3	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	○
111	発	4	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	◎	△
112	発	5	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	◎	○
113	発	6	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
114	発	7	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	◎	△
115	発	8	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	○	◎	◎	◎
116	発	1	電解型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎	◎
117	発	1	反応型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎	◎
118	比	1	塗布型	5	31	1	1	60/40	75/25	0.8	△	△	◎	◎	◎
119	発	1	塗布型	10	31	1	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎	◎
120	発	1	塗布型	20	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
121	発	1	塗布型	100	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
122	発	1	塗布型	200	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	○

表 16

No.	区分	原板	クロメート皮膜		有機皮膜				耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)			
*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8						
123	比	1	塗布型	300	31	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	×
124	発	1	塗布型	50	29	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
125	発	1	塗布型	50	30	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
126	発	1	塗布型	50	32	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
127	発	1	塗布型	50	33	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△~○	◎
128	発	1	塗布型	50	34	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
129	発	1	塗布型	50	35	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
130	発	1	塗布型	50	36	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
131	発	1	塗布型	50	37	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎
132	発	1	塗布型	50	38	1	1	60/40	75/25	0.8	○	△~○	◎
133	比	1	塗布型	50	39	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	×~△	◎
134	比	1	塗布型	50	40	1	1	60/40	75/25	0.8	×~△	◎	◎
135	比	1	塗布型	50	41	1	1	60/40	75/25	0.8	◎	×~△	◎
136	比	1	塗布型	50	42	1	1	60/40	75/25	0.8	×~△	◎	◎

表 17

No.	区分	原板	クロメート皮膜		有機皮膜						耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)	300 サイクル	400 サイクル			
	*1	*2		*3	*4	*5	*6	*7	*8						
137	発	1	塗布型	50	31	2	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
138	発	1	塗布型	50	31	3	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	△	◎	◎
139	発	1	塗布型	50	31	4	1	60/40	75/25	0.8	○	○	◎	◎	◎
140	発	1	塗布型	50	31	5	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
141	発	1	塗布型	50	31	6	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
142	発	1	塗布型	50	31	7	1	60/40	75/25	0.8	◎	◎	△	◎	◎
143	発	1	塗布型	50	31	1	2	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○～◎	◎	◎
144	発	1	塗布型	50	31	1	3	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎	◎
145	発	1	塗布型	50	31	1	4	60/40	75/25	0.8	◎	○	○	◎	◎
146	発	1	塗布型	50	31	1	5	60/40	75/25	0.8	◎	◎	○	◎	◎
147	発	1	塗布型	50	31	1	1	90/10	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
148	発	1	塗布型	50	31	1	1	40/60	75/25	0.8	◎	◎	◎	◎	◎
149	比	1	塗布型	50	31	1	1	95/5	75/25	0.8	△	△～×	◎	◎	◎
150	比	1	塗布型	50	31	1	1	30/70	75/25	0.8	◎	○	◎	×	◎
151	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	90/10	0.8	◎	◎	◎	◎	◎

表 18

No.	区分	原板	クロメート皮膜		有機皮膜				耐食性		鮮映性	密着性	溶接性
			処理法	付着量 (mg/m ²)	有機樹脂	シリカ	Cr酸塩	樹脂/ (シリカ+ Cr酸塩)	シリカ/ Cr酸塩	付着量 (μm)			
*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8						
152	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	10/90	0.8	◎	◎	◎
153	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	100/0	0.8	○	◎	◎
154	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	0/100	0.8	○	◎	◎
155	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.2	○	◎	◎
156	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.3	◎	◎	◎
157	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	1.5	◎	◎	◎
158	発	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	2.0	◎	◎	○
159	比	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	0.1	×	◎	◎
160	比	1	塗布型	50	31	1	1	60/40	75/25	2.5	◎	◎	×

産業上の利用可能性

優れた耐外面錆性と鮮映性を有し、また、塗料密着性、溶接性にも優れていることから、自動車および家電用表面処理鋼板として利用できる。

請求の範囲

- (1) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ樹脂および多官能アミンからなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を $A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合 (重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤がブロックウレタン変性エポキシ樹脂/防錆添加剤 = $90/10 \sim 40/60$ の割合 (重量比) で添加された膜厚 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。
- (2) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ樹脂、多官能アミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を $A/B = 95/5 \sim 50/50$

の割合（重量比）で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤がブロックウレタン変性エポキシ樹脂／防錆添加剤＝90／10～40／60の割合（重量比）で添加された膜厚0.2～2 μ mの有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (3) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量10～200mg/m²のクロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ樹脂、多官能アミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂（A）に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン（B）をA／B＝95／5～50／50の割合（重量比）で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤がブロックウレタン変性エポキシ樹脂／防錆添加剤＝90／10～40／60の割合（重量比）で添加された膜厚0.2～2 μ mの有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (4) 有機樹脂皮膜に含まれる防錆添加剤がシリカである請求の範囲(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (5) 有機樹脂皮膜に含まれる防錆添加剤が難溶性クロム酸塩である請求の範囲(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。
- (6) 有機樹脂皮膜に含まれる防錆添加剤が、下記割合(重量比)からなるシリカおよび難溶性クロム酸塩である請求の範囲(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。
- シリカ／難溶性クロム酸塩＝90／10～10／90
- (7) 有機樹脂皮膜に含まれる防錆添加剤がクロム酸バリウムまたは／およびクロム酸ストロンチウムである請求の範囲(1)、(2)、(3)、(5)、(6)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。
- (8) ブロックウレタン変性エポキシ樹脂を構成する変性エポキシ樹脂(A)とブロックウレタン(B)との混合割合(重量比)が $A/B = 90/10 \sim 60/40$ である請求の範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。
- (9) 多官能アミンがアルカノールアミンである請求の

範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

(10) エポキシ樹脂のエポキシ当量が400以上である請求の範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

(11) ポリオールが高分子ポリオールである請求の範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

(12) クロメート層が金属クロム換算で付着量20～100mg/m²の塗布型クロメート層である請求の範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

(13) エポキシ樹脂のエポキシ当量が400以上であり、多官能アミンがアルカノールアミンからなり、ブロックウレタン(B)のポリオールが高分子ポリオールからなり、且つ、変性エポキシ樹脂(A)とブロックウレタン(B)との混合割合(重量比)がA/B = 90/10～60/40である請求の範囲(1)、

(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (14) クロメート層が金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ の塗布型クロメート層であり、

有機樹脂皮膜において、エポキシ樹脂のエポキシ当量が400以上であり、多官能アミンがアルコールアミンからなり、ブロックウレタン(B)のポリオールが高分子ポリオールからなり、且つ、変性エポキシ樹脂(A)とブロックウレタン(B)との混合割合(重量比)が $A/B = 90/10 \sim 60/40$ である請求の範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (15) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ の塗布型クロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂およびアルコールアミンからなる変性エポキシ樹脂(A)に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン(B)を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合(重量比)で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリ

カまたは難溶性クロム酸塩がブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカまたは難溶性クロム酸塩) = 90 / 10 ~ 40 / 60 の割合 (重量比) で添加された膜厚 0.3 ~ 1.5 μ m の有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (16) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 20 ~ 100 mg / m² の塗布型クロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ当量が 400 以上のエポキシ樹脂およびアルカノールアミンからなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を A / B = 90 / 10 ~ 60 / 40 の割合 (重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカおよび難溶性クロム酸塩が、

ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ + 難溶性クロム酸塩) = 90 / 10 ~ 40 / 60

シリカ / 難溶性クロム酸塩 = 90 / 10 ~ 10 / 90

の割合 (重量比) で添加された膜厚 0.3 ~ 1.5 μ m の有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

(17) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布型クロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂(A)に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン(B)を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合(重量比)で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカまたは難溶性クロム酸塩が、ブロックウレタン変性エポキシ樹脂/(シリカまたは難溶性クロム酸塩) = $90/10 \sim 40/60$ の割合(重量比)で添加された膜厚 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

(18) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布型クロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂(A)に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロック

ウレタン (B) を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合 (重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカおよび難溶性クロム酸塩が、

$$\text{ブロックウレタン変性エポキシ樹脂} / (\text{シリカ} + \text{難溶性クロム酸塩}) = 90/10 \sim 40/60$$

$$\text{シリカ} / \text{難溶性クロム酸塩} = 90/10 \sim 10/90$$

の割合 (重量比) で添加された膜厚 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (19) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ の塗布型クロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合 (重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカまたは難溶性クロム酸塩が、
- $$\text{ブロックウレタン変性エポキシ樹脂} / (\text{シリカまたは難溶性クロム酸塩}) = 90/10 \sim 40/60$$
- の割合 (重量比) で添加された膜厚 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の

有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (20) 亜鉛系めっき鋼板の表面に第1層として金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布型クロメート層を有し、その上層に第2層として、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合 (重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカおよび難溶性クロム酸塩が、

$$\text{ブロックウレタン変性エポキシ樹脂} / (\text{シリカ} + \text{難溶性クロム酸塩}) = 90/10 \sim 40/60$$

$$\text{シリカ} / \text{難溶性クロム酸塩} = 90/10 \sim 10/90$$

の割合 (重量比) で添加された膜厚 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を有してなる耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板。

- (21) 有機樹脂皮膜に含まれる難溶性クロム酸塩がクロム酸バリウムまたは／およびクロム酸ストロンチウムである請求の範囲(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に

優れた有機複合被覆鋼板。

- (22) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ樹脂および多官能アミンからなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を $A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合 (不揮発分の重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤がブロックウレタン変性エポキシ樹脂/防錆添加剤 = $90/10 \sim 40/60$ (不揮発分の重量比) の割合で添加された塗料組成物を塗布して焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (23) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメー

ト層を形成させ、次いで、エポキシ樹脂、多官能アミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂（A）に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン（B）を $A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合（不揮発分の重量比）で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤がブロックウレタン変性エポキシ樹脂／防錆添加剤 $= 90/10 \sim 40/60$ （不揮発分の重量比）の割合で添加された塗料組成物を塗布して焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚 $0.2 \sim 2 \mu m$ の有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (24) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ樹脂、多官能アミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂（A）に対し、ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン（B）を $A/B = 95/5 \sim 50/50$ の割合（不揮発分の重量比）

で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、防錆添加剤がブロックウレタン変性エポキシ樹脂／防錆添加剤＝90／10～40／60（不揮発分の重量比）の割合で添加された塗料組成物を塗布して焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚0.2～2μmの有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

(25) 塗料組成物中の防錆添加剤がシリカである請求の範囲(22)、(23)、(24)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

(26) 塗料組成物中の防錆添加剤が難溶性クロム酸塩である請求の範囲(22)、(23)、(24)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

(27) 塗料組成物中の防錆添加剤が下記割合（重量比）からなるシリカおよび難溶性クロム酸塩である請求の範囲(22)、(23)、(24)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

シリカ／難溶性クロム酸塩＝90／10～10／90

61

- (28) 塗料組成物中の防錆添加剤がクロム酸バリウムまたは／およびクロム酸ストロンチウムである請求の範囲(22)、(23)、(24)、(26)、(27)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。
- (29) 塗料組成物中の変性エポキシ樹脂(A)とブロックウレタン(B)との混合割合(不揮発分の重量比)が $A/B = 90/10 \sim 60/40$ である請求の範囲(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。
- (30) 塗料組成物中の多官能アミンがアルカノールアミンである請求の範囲(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)、(29)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。
- (31) 塗料組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ当量が400以上である請求の範囲(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)、(29)、(30)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。
- (32) 塗料組成物中のポリオールが高分子ポリオールである請求の範囲(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(2

7)、(28)、(29)、(30)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

(33) 塗料組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ当量が400以上であり、多官能アミンがアルカノールアミンからなり、ブロックウレタン(B)のポリオールが高分子ポリオールからなり、且つ、変性エポキシ樹脂(A)とブロックウレタン(B)との混合割合(不揮発分の重量比)が $A/B = 90/10 \sim 60/40$ である請求の範囲(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

(34) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂およびアルカノールアミンからなる変性エポキシ樹脂(A)に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン(B)を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合(不揮発分の重量比)で混合したブ

ブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカまたは難溶性クロム酸塩がブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカまたは難溶性クロム酸塩) = 90 / 10 ~ 40 / 60 (不揮発分の重量比) の割合で添加された塗料組成物を塗布して 50 ~ 300 °C (到達板温) で焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚 0.3 ~ 1.5 μ m の有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (35) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 20 ~ 100 mg / m² のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ当量が 400 以上のエポキシ樹脂およびアルカノールアミンからなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を A / B = 90 / 10 ~ 60 / 40 の割合 (不揮発分の重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカおよび難溶性クロム酸塩が、

ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ

+ 難溶性クロム酸塩) = 90 / 10 ~ 40 / 60

シリカ / 難溶性クロム酸塩 = 90 / 10 ~ 10 / 90

の割合（不揮発分の重量比）で添加された塗料組成物を塗布して 50 ~ 300 °C（到達板温）で焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚 0.3 ~ 1.5 μm の有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (36) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 20 ~ 100 mg / m² のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ当量が 400 以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂（A）に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン（B）を A / B = 90 / 10 ~ 60 / 40 の割合（不揮発分の重量比）で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカまたは難溶性クロム酸塩がブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / （シリカまたは難溶性クロム酸塩） = 90 / 10 ~ 40 / 60（不揮発分

の重量比)の割合で添加された塗料組成物を塗布して50～300℃(到達板温)で焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚0.3～1.5μmの有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (37) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量20～100mg/m²のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびモノイソシアネートからなる変性エポキシ樹脂(A)に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン(B)をA/B=90/10～60/40の割合(不揮発分の重量比)で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカおよび難溶性クロム酸塩が、

$$\text{ブロックウレタン変性エポキシ樹脂} / (\text{シリカ} + \text{難溶性クロム酸塩}) = 90 / 10 \sim 40 / 60$$

$$\text{シリカ} / \text{難溶性クロム酸塩} = 90 / 10 \sim 10 / 90$$

の割合(不揮発分の重量比)で添加された塗料組成

物を塗布して50～300℃（到達板温）で焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚0.3～1.5μmの有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (38) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量20～100mg/m²のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ当量が400以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂（A）に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン（B）をA/B=90/10～60/40の割合（不揮発分の重量比）で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカまたは難溶性クロム酸塩がブロックウレタン変性エポキシ樹脂/（シリカまたは難溶性クロム酸塩）=90/10～40/60（不揮発分の重量比）の割合で添加された塗料組成物を塗布して50～300℃（到達板温）で焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚0.3～1.5μmの有機

樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性
および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

- (39) 亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート液を塗布して水洗することなく乾燥させるクロメート処理を施すことにより、亜鉛系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ のクロメート層を形成させ、次いで、エポキシ当量が 400 以上のエポキシ樹脂、アルカノールアミンおよびリン酸からなる変性エポキシ樹脂 (A) に対し、高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤からなるブロックウレタン (B) を $A/B = 90/10 \sim 60/40$ の割合 (不揮発分の重量比) で混合したブロックウレタン変性エポキシ樹脂に、シリカおよび難溶性クロム酸塩が、

ブロックウレタン変性エポキシ樹脂 / (シリカ
+ 難溶性クロム酸塩) = $90/10 \sim 40/60$

シリカ / 難溶性クロム酸塩 = $90/10 \sim 10/90$

の割合 (不揮発分の重量比) で添加された塗料組成物を塗布して $50 \sim 300^\circ\text{C}$ (到達板温) で焼付処理することにより、上記クロメート層上に、膜厚 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の有機樹脂皮膜を形成させることを特徴とする耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複

合被覆鋼板の製造方法。

- (40) 塗料組成物中の難溶性クロム酸塩がクロム酸バリウムまたは／およびクロム酸ストロンチウムである請求の範囲(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39)のいずれかに記載の耐外面錆性および鮮映性に優れた有機複合被覆鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00891

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ B05D7/14, 7/24, B32B15/08, C23C22/00																				
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table border="1"> <tr> <th>Classification System</th> <th>Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td>IPC</td> <td>B05D1/00-7/26, B32B15/00-15/20, C23C22/00-22/86</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1992			Classification System	Classification Symbols	IPC	B05D1/00-7/26, B32B15/00-15/20, C23C22/00-22/86														
Classification System	Classification Symbols																			
IPC	B05D1/00-7/26, B32B15/00-15/20, C23C22/00-22/86																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1"> <tr> <th>Category ¹⁰</th> <th>Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th>Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 1-8033 (NKK Corp.), January 12, 1989 (12. 01. 89), US, A, 4,775,600, DE, A1, 3,640,662, AU, A, 8,665,596, FR, A1, 2,596,420, GB, A, 2,195,560</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 2-15177 (NKK Corp.), January 18, 1990 (18. 01. 90), US, A, 4,971,636, AU, A, 8,936,788, EP, A, 348,890</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 3-26539 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), February 5, 1991 (05. 02. 91), (Family: none)</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 2-274532 (Nippon Steel Corp.), November 8, 1990 (08. 11. 90), (Family: none)</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 2-92533 (Kawasaki Steel Corp.), April 3, 1990 (03. 04. 90), (Family: none)</td> <td>1-40</td> </tr> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	JP, A, 1-8033 (NKK Corp.), January 12, 1989 (12. 01. 89), US, A, 4,775,600, DE, A1, 3,640,662, AU, A, 8,665,596, FR, A1, 2,596,420, GB, A, 2,195,560	1-40	A	JP, A, 2-15177 (NKK Corp.), January 18, 1990 (18. 01. 90), US, A, 4,971,636, AU, A, 8,936,788, EP, A, 348,890	1-40	A	JP, A, 3-26539 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), February 5, 1991 (05. 02. 91), (Family: none)	1-40	A	JP, A, 2-274532 (Nippon Steel Corp.), November 8, 1990 (08. 11. 90), (Family: none)	1-40	A	JP, A, 2-92533 (Kawasaki Steel Corp.), April 3, 1990 (03. 04. 90), (Family: none)	1-40
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																		
A	JP, A, 1-8033 (NKK Corp.), January 12, 1989 (12. 01. 89), US, A, 4,775,600, DE, A1, 3,640,662, AU, A, 8,665,596, FR, A1, 2,596,420, GB, A, 2,195,560	1-40																		
A	JP, A, 2-15177 (NKK Corp.), January 18, 1990 (18. 01. 90), US, A, 4,971,636, AU, A, 8,936,788, EP, A, 348,890	1-40																		
A	JP, A, 3-26539 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), February 5, 1991 (05. 02. 91), (Family: none)	1-40																		
A	JP, A, 2-274532 (Nippon Steel Corp.), November 8, 1990 (08. 11. 90), (Family: none)	1-40																		
A	JP, A, 2-92533 (Kawasaki Steel Corp.), April 3, 1990 (03. 04. 90), (Family: none)	1-40																		
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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																				
IV. CERTIFICATION <table border="1"> <tr> <td>Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td>Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td>September 18, 1992 (18. 09. 92)</td> <td>October 13, 1992 (13. 10. 92)</td> </tr> <tr> <td>International Searching Authority</td> <td>Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td>Japanese Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	September 18, 1992 (18. 09. 92)	October 13, 1992 (13. 10. 92)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	Japanese Patent Office											
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																			
September 18, 1992 (18. 09. 92)	October 13, 1992 (13. 10. 92)																			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																			
Japanese Patent Office																				

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A JP, A, 1-80522 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.),
March 27, 1989 (27. 03. 89),
EP, A, 308,563

1-40

V ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

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

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

2. ☐ Claim numbers , 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. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT/JP 92/00891

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁵ B 05 D 7/14, 7/24, B 32 B 15/08, C 23 C 22/00		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	B 05 D 1/00-7/26, B 32 B 15/00-15/20, C 23 C 22/00-22/86	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-8033 (日本鋼管株式会社), 12. 1月 1989 (12. 01. 89), US, A, 4,775,600, DE, A1, 3,640,662, AU, A, 8,665,596, FR, A1, 2,596,420, GB, A, 2,195,560	1-40
A	JP, A, 2-15177 (日本鋼管株式会社), 18. 1月 1990 (18. 01. 90), US, A, 4,971,636, AU, A, 8,936,788, EP, A, 348,890	1-40
A	JP, A, 3-26539 (住友金属工業株式会社), 5. 2月 1991 (05. 02. 91), (ファミリーなし)	1-40
A	JP, A, 2-274532 (新日本製鐵株式会社), 8. 11月 1990 (08. 11. 90), (ファミリーなし)	1-40
※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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
18. 09. 92	13.10.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 D 8 6 1 6
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	富 永 正 史

第2ページから続く情報

(画欄の続き)		
A	JP, A, 2-92533 (川崎製鉄株式会社), 3. 4月 1990 (03. 04. 90), (ファミリーなし)	1-40
A	JP, A, 1-80522 (住友金属工業株式会社), 27. 3月 1989 (27. 03. 89), EP, A, 308,563	1-40

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度に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。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき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、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。