

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111571 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/18 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番
1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-
GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市
中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054658

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 1 日(01.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2010-054237 2010 年 3 月 11 日(11.03.2010) JP
特願 2010-060411 2010 年 3 月 17 日(17.03.2010) JP
特願 2010-089433 2010 年 4 月 8 日(08.04.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関
西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1
号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松田 英樹
(MATSUDA, Hideki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平
塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内 Kanagawa (JP). 林 眞弘(HAYASHI,
Masahiro) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八
幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会
社内 Kanagawa (JP). 三好 裕也(MIYOSHI, Yuya)
[JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目
1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kana-
gawa (JP). 村田 理章(MURATA, Michiaki) [JP/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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ZINC-PLATED STEEL SHEET HAVING COATING FILM FORMED THEREON AND HAVING EXCELLENT WHITE RUST RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐白さび性に優れた塗膜形成亜鉛めっき鋼板

(57) Abstract: Disclosed is a zinc-plated steel sheet having a coating film formed thereon, in which a multi-layered coating film composed of a non-chromium coating composition is formed on both the front surface and the rear surface thereof, and which has excellent corrosion resistance in a flat area and excellent resistance to white rust in a processed part and an edge part (which is highly visible particularly in the initial stage in use). Specifically disclosed is a zinc-plated steel sheet having a coating film formed thereon, in which a multi-layered coating film is formed on the front surface thereof and a one-layered or multi-layered coating film is formed on the rear surface thereof. In the steel sheet, a coating film composed of a coating composition that comprises a hydroxy-group-containing coating-film-forming resin and contains a predetermined amount of an anti-corrosion pigment is formed on the lowermost layer of at least one of the front and rear surfaces thereof, and a coating film composed of a coating composition that contains a predetermined amount of a silicic acid ion of a metal silicate salt and a metal ion exchange silica, a phosphoric acid group and/or a phosphate salt group of a phosphoric-acid-group-containing coating-film-forming resin and/or a phosphate-salt-group-containing coating-film-forming resin, and/or an azole compound is formed on the uppermost layer of at least one of the front and rear surfaces.

(57) 要約: 本発明が解決すべき課題は、表裏両面に非クロム系塗料組成物による複層塗膜が形成されておき、平面部の耐食性のみならず、特に使用初期において目立つ、加工部及び端面部の耐白さび性に優れた塗膜形成亜鉛めっき鋼板を提供することである。本発明は、表面に複層塗膜、裏面に 1 層又は複層塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板であって、表裏面の少なくとも一方の最下層に、水酸基含有塗膜形成性樹脂系に防錆顔料を所定量含有する塗料組成物による塗膜を形成し、表裏面の少なくとも一方の最上層に、金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカの珪酸イオン；リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／もしくはリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂の、リン酸基及び／もしくはリン酸塩基；ならびに／又はアゾール化合物を所定量含有する塗料組成物による塗膜が形成された塗膜形成亜鉛めっき鋼板を提供する。

WO 2011/111571 A1

明 細 書

発明の名称：耐白さび性に優れた塗膜形成亜鉛めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、非クロム系塗料組成物による防錆性に優れた、表裏両面に複層塗膜を形成した塗膜形成亜鉛めっき鋼板に関し、さらに詳しくは、特に加工部及び端面部の耐白さび性に優れた塗膜形成亜鉛めっき鋼板に関する。

背景技術

[0002] 従来、コイルコーティング等によって塗装されたプレコート鋼板等の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、建築物の屋根、壁、シャッター、ガレージ等の建築資材、各種家電製品、配電盤、冷凍ショーケース、鋼製家具及び厨房器具等の住宅関連商品として幅広く使用されている。

[0003] 塗膜形成亜鉛めっき鋼板からこれらの住宅関連商品を製造するには、通常、プレコート鋼板等の塗膜形成亜鉛めっき鋼板を切断しプレス成型し接合される。したがって、これらの住宅関連商品には、切断面である金属露出部及びプレス加工によるワレ発生部が存在することが多い。上記金属露出部及びワレ発生部は、他の部分に比べて耐食性が低下しやすいので耐食性の向上のため、塗膜形成亜鉛めっき鋼板の下塗塗膜中にクロム系の防錆顔料を含ませることが一般的に行われてきたが、クロム系の防錆顔料は、防錆性に優れた6価クロムを含有していたり生成したりし、この6価クロムは人体への健康面、環境保護の観点から問題となっている。

[0004] これまで、非クロム系顔料を組合せた塗料組成物、及び該塗料組成物の塗装により塗膜が形成された良好な耐食性を有する金属材として、種々のものが提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、水酸基含有塗膜形成性樹脂に、防錆顔料として、特定のバナジウム化合物、特定の金属珪酸塩及び特定のリン酸水素金属塩を所定量配合した塗料組成物が記載されている。

[0006] また、特許文献2には、水酸基含有塗膜形成性樹脂に、防錆顔料として、

特定バナジウム化合物、特定の珪素含有物及びリン酸系カルシウム塩を所定量配合した防錆塗料組成物による防錆塗膜が金属材の表裏両面に形成された塗膜形成金属材が記載されている。

- [0007] しかしながら、特許文献 1 及び 2 に記載された塗料組成物による塗膜が形成された金属材は、概ね良好な耐食性を有しているが、特に金属材が亜鉛めっき鋼板である場合、クロム系顔料を使用した塗料組成物による塗膜が形成された金属材に比べ、特に使用初期において、端面部の白さびの発生が目立ち、その抑制が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開 2 0 0 8 - 2 9 1 1 6 0 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 0 - 2 6 6 4 4 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、表裏両面に非クロム塗料組成物による塗膜が形成されており、平面部の耐食性のみならず、特に使用初期において目立つ、加工部及び端面部の耐白さび性に優れた塗膜形成亜鉛めっき鋼板を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、表裏両面に塗膜が形成され、表裏面の少なくとも一方の最下層に、水酸基含有塗膜形成性樹脂に防錆顔料を所定量含有する塗料組成物による塗膜が形成された塗膜形成亜鉛めっき鋼板において、表裏面の少なくとも一方の最上層に、水酸基含有塗膜形成性樹脂に、金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物；リン酸基含有塗膜形成性樹脂及びリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂；ならびに／又はアゾール化合物を所定量含有する塗料組成物による

塗膜を形成することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、以下の項を提供するものである：

項 1. 亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜、裏面に 1 層又は複層塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板であって、

表裏面の少なくとも一方の最下層に下記塗料組成物(I)による塗膜層が形成され、表裏面の少なくとも一方の最上層に下記塗料組成物(II)による塗膜層が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0012] 塗料組成物(I)：(A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂、(B) 架橋剤及び(C) 防錆顔料を含有する塗料組成物であって、該樹脂(A) 及び該架橋剤(B) の合計固形分 100 質量部に対して、防錆顔料(C) の量が 10～150 質量部である塗料組成物。

[0013] 塗料組成物(II)：(A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂及び(B) 架橋剤を含む塗料組成物であって、

さらに、(Da) 金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有し、かつ該樹脂(A) 及び該架橋剤(B) の合計固形分 100 質量部に対して、化合物(Da) の量が 3～50 質量部であるか、

(Db) リン酸基含有塗膜形成性樹脂及びリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂を含有し、かつ該樹脂(A) 及び該架橋剤(B) の合計固形分 100 質量部に対して、樹脂(Db) の量が 5～30 質量部であるか、又は

(Dc) アゾール化合物を含有し、かつ該樹脂(A) 及び該架橋剤(B) の合計固形分 100 質量部に対して、アゾール化合物(Dc) の量が 2～30 質量部である

塗料組成物。

[0014] 項 2. 亜鉛めっき鋼板のめっき中の亜鉛含有量が 10 質量%以上である項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

- [0015] 項 3. 水酸基含有塗膜形成性樹脂 (A) が、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水酸基含有エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種である項 1 又は 2 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0016] 項 4. 塗料組成物 (II) の水酸基含有塗膜形成樹脂 (A) が水酸基含有ポリエステル樹脂である項 3 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0017] 項 5. 架橋剤 (B) が、アミノ樹脂、フェノール樹脂及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の架橋剤である項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0018] 項 6. 防錆顔料 (C) が、(1) 五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、メタバナジン酸アンモニウム及びバナジン酸マグネシウムからなる群より選択される少なくとも 1 種のバナジウム化合物、(2) 珪素含有化合物及び(3) リン酸系金属塩である項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0019] 項 7. リン酸系金属塩 (3) が、リン酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム及び、金属元素がマグネシウム、アルミニウム、亜鉛、又はカルシウムであるトリポリリン酸金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種である項 6 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0020] 項 8. 化合物 (D a) を、25℃の 5 質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液 100 質量部に対して、1 質量部添加して、25℃で 6 時間攪拌した後、25℃で 24 時間静置した上澄み液を濾過した濾液の pH が 10 ～ 13 である項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0021] 項 9. 樹脂 (D b) が、分子量分布において、分子量 1000 以下の成分の質量分率が、5 ～ 30 質量%である項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [0022] 項 10. 樹脂 (D b) を、25℃の 5 質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液 100 質量部に対して、1 質量部添加して、25℃で 6 時間攪拌した後、25℃で 24 時間静置した上澄み液を濾過した濾液の pH が 3 ～ 7 である項 1

～ 9 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0023] 項 1 1. アゾール化合物 (D c) が、トリアゾール基又はチアジアゾール基を有するアゾール化合物である項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0024] 項 1 2. 塗料組成物 (I) が、さらに、二酸化チタン及び体質顔料からなる群より選択される少なくとも 1 種の顔料を含有する項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0025] 項 1 3. 塗料組成物 (II) が、さらに、化合物 (D a) 以外の防錆顔料、二酸化チタン及び体質顔料からなる群より選択される少なくとも 1 種の顔料を含有する項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0026] 項 1 4. 表面 (外向きに使用される面) の最下層に塗料組成物 (I) による塗膜層が形成され、反対側の裏面の最上層に塗料組成物 (II) による塗膜層が形成される項 6 又は 7 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0027] 項 1 5. 表裏両面の最下層に塗料組成物 (I) による塗膜層が形成され、裏面 (内向きに使用される面) の最上層に塗料組成物 (II) による塗膜層が形成される項 1 4 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0028] 項 1 6. 亜鉛めっき鋼板の表裏面の少なくとも一方の最下層に下記塗料組成物 (I) を塗装する工程、

塗料組成物 (I) の塗装により得られた塗膜を硬化させる工程、

表裏面の少なくとも一方の最上層に下記塗料組成物 (II) を塗装する工程、
及び

塗料組成物 (II) の塗装により得られた塗膜を硬化させる工程、
を含む、亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜を形成し、裏面に 1 層又は複層塗膜を形成する方法：

塗料組成物 (I)：(A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂、(B) 架橋剤及び (C) 防錆顔料を含有する塗料組成物であって、該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、防錆顔料 (C) の量が 10 ～ 150 質量部である塗料組成物。

[0029] 塗料組成物(I)：(A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂及び (B) 架橋剤を含む塗料組成物であって、

さらに、(D a) 金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有し、かつ該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、化合物 (D a) の量が 3～50 質量部であるか、

(D b) リン酸基含有塗膜形成性樹脂及びリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂を含有し、かつ該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、樹脂 (D b) の量が 5～30 質量部であるか、又は

(D c) アゾール化合物を含有し、かつ該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、アゾール化合物 (D c) の量が 2～30 質量部である

塗料組成物。

発明の効果

[0030] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、環境衛生面で有利な非クロム塗料組成物による塗膜が亜鉛めっき鋼板の両面に形成されてなるものであり、平面部の耐食性に優れるのみならず、これまで非クロム防錆塗料では達成が困難であった塗装亜鉛めっき鋼板における、特に使用初期において目立つ、加工部及び端面部の耐白さび性に優れた塗膜を形成できるという効果を発揮する。

[0031] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板において、平面部の防食性は、表裏面の少なくとも一方の最下層に形成された防錆顔料を含有する塗料組成物(I)により形成された塗膜層の防食効果により達成され、加工部及び端面部の耐白さび性は、表裏面の少なくとも一方の最上層に形成された金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有する塗料組成物(II)により形成された塗膜層の防錆効果により達成されるものである。

[0032] 亜鉛めっき鋼板における白さびは、メッキ中の亜鉛（イオン）が亜鉛酸化物となることにより生成する。白さびは、白色又は白色に一部淡褐色の斑点を伴う、かさばった亜鉛酸化物が亜鉛めっき表面に形成された状態で、外観は白墨の粉が付着しているような状態となる。特に、めっき層が、雨、露等でぬれて容易に乾燥しないような環境にさらされたとき、また、めっき層が雨又は露で不均一にぬれているときに発生しやすくなるので加工部及び端面部は白さびが発生しやすい部位である。白さびは、かさばった亜鉛酸化物なので、実際の腐食が僅かでも著しく腐食されているように見え、非常に目立つものである。

[0033] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板においては、前記成分（D a）、（D b）及び／又は（D c）を含有する塗料組成物（I I）により形成された塗膜層が表裏面の少なくとも一方の最上層に形成されており、白さびの原因である亜鉛酸化物が生成する前に、加工部及び端面部で生成した亜鉛イオンが、金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカの珪酸イオン；リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／もしくはリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂の、リン酸基及び／もしくはリン酸塩基；ならびに／又はアゾール化合物と反応して、亜鉛イオンを効率良く捕捉することができ、亜鉛酸化物の生成を抑制することができることから、加工部及び端面部の耐白さび性に非常に優れている。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、表面に複層塗膜、裏面に１層以上の塗膜が形成されており、表裏面の少なくとも一方の最下層に水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）、架橋剤（B）及び防錆顔料（C）を含有する塗料組成物（I）による塗膜層が形成され、表裏面の少なくとも一方の最上層に水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）、架橋剤（B）ならびに金属珪酸塩及び／もしくは金属イオン交換シリカ（D a）、リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／もしくはリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）ならびに／又はアゾール化合物（D c）を含有する塗料組成物（I I）による塗膜層が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板である。

[0035] 以下、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板（以下、「本発明のめっき鋼板」ということがある。）について詳細に説明する。

[0036] 塗料組成物(I)

塗料組成物(I)は、水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）、架橋剤（B）及び防錆顔料（C）を含有する塗料組成物である。

[0037] 水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）

塗料組成物(I)に用いられる水酸基含有塗膜形成性樹脂としては、塗料分野で通常使用できる塗膜形成能を有する水酸基含有樹脂である限り特に制限なく使用することができ、代表例として、水酸基を含有する、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、塩化ビニル樹脂等の1種又は2種以上の混合樹脂を挙げることができる。塗膜形成性樹脂としては、なかでも、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水酸基含有エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種の有機樹脂を好適に使用することができる。

[0038] 上記水酸基含有ポリエステル樹脂としては、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂、また、これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂等が包含される。上記水酸基含有ポリエステル樹脂は、数平均分子量1500～35000、好ましくは2000～25000、ガラス転移温度（ T_g ）10～100℃、好ましくは20℃～80℃、水酸基価2～100mg KOH/g、好ましくは5～80mg KOH/gを有するものが好適である。

[0039] 本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。

[0040] 具体的には、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSK gel G4000HXL」を1本、「TSK gel G30

OOHXL」を2本、及び「TSK gel G2000HXL」を1本（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1 mL/minの条件下で測定することができる。

また、本明細書において、樹脂のガラス転移温度（T_g）は、示差熱分析（DSC）によるものである。

[0041] 上記オイルフリーポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物である。多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸等から選ばれる1種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、p-tert-ブチル安息香酸等の一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸等の3価以上の多塩基酸等が併用される。これらの多塩基酸は単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。両成分のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。

[0042] アルキド樹脂は、上記オイルフリーポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめたものであ

って、油脂肪酸としては、例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸等を挙げることができる。アルキド樹脂の油長は30%以下、特に5～20%程度のものが好ましい。

[0043] ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記オイルフリーポリエステル樹脂、又は上記オイルフリーポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが挙げられる。また、ウレタン変性アルキド樹脂は、上記アルキド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得られる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが包含される。ウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造する際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等が挙げられる。上記のウレタン変性樹脂は、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するポリイソシアネート化合物の量がウレタン変性樹脂に対して30重量%以下の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

[0044] エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂とを反応させて得られる反応生成物；ポリエステル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介して結合した生成物等の、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との付加、縮合、グラフト等の反応による反応生成物を挙げることができる。かかるエポキシ変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキシ変性ポリエステル樹脂に対して、0.1～30重量%と

なる量であることが好適である。

[0045] アクリル変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基又は水酸基にこれらの基と反応性を有する基、例えばカルボキシル基、水酸基又はエポキシ基を含有するアクリル樹脂とを反応させて得られる反応生成物；ポリエステル樹脂に（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等を、重合開始剤を使用してグラフト重合してなる反応生成物等を挙げることができる。かかるアクリル変性ポリエステル樹脂における変性の割合は、一般に、アクリル樹脂の量がアクリル変性ポリエステル樹脂に対して、0.1～50重量%となる量であることが好適である。

[0046] 以上に述べたポリエステル樹脂のうち、なかでもオイルフリーポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂が、加工性、耐食性等のバランスの点から好適である。

[0047] 前記水酸基含有塗膜形成性樹脂として好適なエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂；これらのエポキシ樹脂中のエポキシ基又は水酸基に各種変性剤が反応せしめられた変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。変性エポキシ樹脂の製造において、その変性剤による変性時期は、特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂製造の途中段階に変性してもエポキシ樹脂製造の最終段階に変性してもよい。

[0048] 上記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、例えばエピクロルヒドリンとビスフェノール化合物とを、必要に応じて塩基性触媒等の触媒の存在下に高分子量まで縮合させてなる樹脂、エピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じて塩基性触媒等の触媒の存在下に、縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させることにより得られた樹脂のいずれであってもよい。

[0049] 上記ビスフェノール化合物としては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン〔ビスフェノールF〕、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタ

ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノールB]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-プロパン、p-(4-ヒドロキシフェニル)フェノール、オキシビス(4-ヒドロキシフェニル)、スルホニルビス(4-ヒドロキシフェニル)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン等を挙げることができる。なかでもビスフェノールA、ビスフェノールFが好適に使用される。上記ビスフェノール類は1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0050] ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン製の、エピコート828、同812、同815、同820、同834、同1001、同1004、同1007、同1009、同1010；旭チバ社製の、アラルダイトAER6099；及び三井化学（株）製の、エポミックR-309等を挙げることができる。

[0051] また、水酸基含有塗膜形成性樹脂として好適なエポキシ樹脂である前記ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、分子内に多数のエポキシ基を有するフェノールグリオキザール型エポキシ樹脂等、各種のノボラック型エポキシ樹脂を挙げることができる。

[0052] 前記変性エポキシ樹脂としては、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂又は上記ノボラック型エポキシ樹脂に、例えば、乾性油脂脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂；アクリル酸又はメタクリル酸等を含有する重合性不飽和モノマー成分を反応させたエポキシアクリレート樹脂；イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂；上記ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂又は上記各種変性エポキシ樹脂中のエポキシ基にアミン化合物を反応させて、アミノ基又は4級アンモニウム塩を導入してなるアミン変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0053] 架橋剤 (B)

架橋剤（B）は、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）と反応し、硬化塗膜を形成するものであり、加熱等により前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）と反応して硬化させることができるものであれば特に制限なく使用することができるが、なかでもアミノ樹脂、フェノール樹脂及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物が好適である。これらの架橋剤は、1種で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0054] 上記アミノ樹脂としては、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグラナミン、ステログタナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。上記反応に用いられるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等が挙げられる。また、上記メチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものもアミノ樹脂として使用できる。エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

[0055] 上記架橋剤として使用できるフェノール樹脂は、上記水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）と架橋反応するものであり、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを触媒の存在下で加熱して縮合反応させてメチロール基を導入して得られるメチロール化フェノール樹脂のメチロール基の一部又は全てをアルコールでアルキルエーテル化してなるレゾール型フェノール樹脂が挙げられる。

[0056] レゾール型フェノール樹脂の製造においては、出発原料である上記フェノール成分として、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物等を使用することができる。

[0057] 上記フェノール化合物として、例えば、2官能性フェノール化合物としては、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、

p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール等を挙げることができ、3官能性フェノール化合物としては、石炭酸、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、m-メトキシフェノール等が挙げられ、4官能性フェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF等を挙げることができる。中でも耐スクラッチ性の向上の観点から3官能性以上のフェノール化合物、特に石炭酸及び／又はm-クレゾールを用いることが好ましい。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上組合せて使用することができる。

[0058] フェノール樹脂の製造に用いられるホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はトリオキサン等が挙げられ、1種で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0059] メチロール化フェノール樹脂のメチロール基の一部をアルキルエーテル化するのに用いられるアルコールとしては、炭素原子数1～8個、好ましくは1～4個の1価アルコールを好適に使用することができる。好適な1価アルコールとしてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等を挙げることができる。

[0060] フェノール樹脂は、水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)との反応性等の点からベンゼン核1核当りアルコキシメチル基を平均して0.5個以上、好ましくは0.6～3.0個有するものが適している。

[0061] 上記架橋剤として使用できるブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物におけるブロック化されていないポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロレンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートもしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードMDIの如き芳香族ジイソシアネート類の如き有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリ

エステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等が挙げられる。

[0062] ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のフリーのイソシアネート基をブロック化剤によってブロック化したものである。上記ブロック化剤としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系ブロック化剤； ε -カプロラクタム； δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等ラクタム系ブロック化剤；メタノール、エタノール、 n -、 i -又は t -ブチルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール等のアルコール系ブロック化剤；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック化剤；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック化剤等のブロック化剤を好適に使用することができる。上記ポリイソシアネート化合物と上記ブロック化剤とを混合することによって容易に上記ポリイソシアネート化合物のフリーのイソシアネート基をブロックすることができる。

[0063] 前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）と上記架橋剤（B）との配合割合は、（A）及び（B）成分の合計固形分100質量部に基いて、水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）が55～95質量部、さらには60～95質量部であって、架橋剤（B）が5～45質量部、さらには5～40質量部の範囲内であることが耐食性、耐沸騰水性、加工性、硬化性等の点から好適である。

[0064] 塗料組成物(I)の硬化性向上のため必要に応じて硬化触媒を配合することができる。架橋剤（B）がアミノ樹脂、特に低分子量の、メチルエーテル化又はメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂を含有する場合には、硬化触媒としてスルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のア

ミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等を挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよい。これらのうち、塗料の安定性、反応促進効果、得られる塗膜の物性等の点から、p-トルエンスルホン酸のアミン中和物及び／又はドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物が好適である。

[0065] 架橋剤（B）がフェノール樹脂である場合、硬化触媒として、上記スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。

[0066] 架橋剤（B）がブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、ブロック剤の解離を促進する硬化触媒が好適であり、好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸鉛等の有機金属触媒等を挙げることができる。

[0067] 架橋剤（B）が2種以上の架橋剤の組合せである場合には、各架橋剤に有効な硬化触媒を組合せて使用することができる。

[0068] 防錆顔料（C）

防錆顔料（C）としては、防錆性を有する顔料であれば、クロム系顔料、非クロム系顔料のいずれも使用することができるが、人体への健康面、環境保護の観点から非クロム防錆顔料であることが好適である。

[0069] クロム防錆顔料としては、クロム酸ストロンチウム、クロム酸亜鉛、クロム酸亜鉛カリウム、クロム酸バリウム、無水クロム酸、クロム酸クロム、リン酸クロム等を挙げることができる。

[0070] 非クロム防錆顔料としては、五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、メタバナジン酸アンモニウム、バナジン酸リン等のバナジウム化合物；金属珪酸塩、シリカ微粒子等の珪素含有化合物；燐酸亜鉛、リン酸アルミニウム

、リン酸カルシウム、第2リン酸マグネシウム、トリポリリン酸アルミニウム等のリン酸系金属塩；モリブデン酸亜鉛、酸化マンガンと酸化バナジウムとの焼成物、リン酸カルシウムと酸化バナジウムとの焼成物等を挙げることができる。これらの防錆顔料は1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0071] 塗料組成物(I)において、防錆顔料(C)としては、なかでも下記(1)バナジウム化合物、(2)珪素含有化合物及び(3)リン酸系金属塩の組合せを好適に用いることができる。

[0072] バナジウム化合物(1)

バナジウム化合物(1)は、五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、メタバナジン酸アンモニウム及びバナジン酸マグネシウムからなる群より選択される少なくとも1種のバナジウム化合物である。五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、メタバナジン酸アンモニウム及びバナジン酸マグネシウムは5価バナジウムイオンの水への溶出性に優れており、バナジウム化合物(1)から放出される5価バナジウムイオンが、素材金属と反応したり、他の防錆顔料からのイオンと反応することにより耐食性向上に効果的に働く。

[0073] 珪素含有化合物(2)

珪素含有化合物(2)は、金属珪酸塩及びシリカ微粒子からなる群より選択される少なくとも1種である。金属珪酸塩は、二酸化珪素と金属酸化物とからなる塩であり、オルト珪酸塩、ポリ珪酸塩等のいずれであってもよい。珪酸塩としては、例えば、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸アルミニウム、オルト珪酸アルミニウム、水化珪酸アルミニウム、珪酸アルミニウムカルシウム、珪酸アルミニウムナトリウム、珪酸アルミニウムベリリウム、珪酸ナトリウム、オルト珪酸カルシウム、メタ珪酸カルシウム、珪酸カルシウムナトリウム、珪酸ジルコニウム、オルト珪酸マグネシウム、メタ珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウムカルシウム、珪酸マンガン、珪酸バリウム、カンラン石、ザクロ石、トルトバイタイト、イキョク鉱、ベニ

トアイト、ネプチュナイト、リョクチュウ石、トウキ石、ケイカイ石、バラキ石、トウセン石、ゾノトラ石、タルク、ギョガン石、アルミノ珪酸塩、ホウ珪酸塩、ベリロ珪酸塩、チョウ石、フツ石等を挙げることができる。金属珪酸塩としては、なかでも珪酸カルシウム、オルト珪酸カルシウム、メタ珪酸カルシウムが好適である。

[0074] シリカ微粒子としては、シリカ微粒子である限り特に制限なく使用でき、例えば、表面が無処理のシリカ微粉末、表面が有機物で処理されたシリカ微粉末、カルシウムイオン交換シリカ微粒子、有機溶剤分散性コロイダルシリカ等を挙げることができる。

[0075] 表面が無処理又は有機物で処理されたシリカ微粒子としては、平均粒子径 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ を有するシリカ微粉末、有機溶剤分散性コロイダルシリカが挙げられる。シリカ微粉末としては、吸油量が $30 \sim 350 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、好ましくは $30 \sim 150 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ の範囲内にあるものを好適に使用することができ、市販品として、サイリシア 710、サイリシア 740、サイリシア 550、アエロジル R 972（以上、いずれも富士シリシア化学（株）製）、ミズカシル P-73（水澤化学工業（株）製）、ガシル 200DF（クロスフィールド社製）等を挙げることができる。

[0076] カルシウムイオン交換シリカは、微細な多孔質のシリカ担体にイオン交換によってカルシウムイオンが導入されたシリカ微粒子である。カルシウムイオン交換シリカの市販品としては、SHIELD EX（シールドデックス、登録商標）C303、同 AC-3、同 AC-5（以上、いずれも W. R. Grace & Co. 社製）等を挙げることができる。カルシウムイオン交換シリカから放出されるカルシウムイオンは、電気化学的作用、種々の塩生成作用にかかわり、耐食性の向上に効果的に働く。また、塗膜中に固定化されるシリカは、腐食雰囲気下での塗膜の剥離抑制等に効果的に働く。

[0077] 有機溶剤分散性コロイダルシリカは、オルガノシリカゾルとも呼称され、アルコール類、グリコール類、エーテル類等の有機溶剤中に、粒子径が約 5

～120nm程度のシリカ微粒子が安定に分散されたものであって、市販品としては、オスカル（OSCAL）シリーズ（日揮触媒化成（株）製）、オルガノゾル（日産化学（株）製）等を挙げることができる。これらのうち、なかでもカルシウムイオン交換シリカ微粒子が好適である。

[0078] 上記珪素含有化合物（2）は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0079] リン酸系金属塩（3）

リン酸系金属塩（3）は、リン酸金属塩、リン酸水素金属塩及びトリポリリン酸金属塩からなる群より選択される少なくとも1種である。リン酸系金属塩の金属は、特に制限されるものではなく、好適な金属として、Ca、Zn、Al又はMgを挙げることができ、なかでもCaが特に好適である。

[0080] 上記リン酸系金属塩としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸カルシウムアンモニウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸塩化フッ化カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素アルミニウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウムアンモニウム；トリポリ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等の金属元素がマグネシウム、アルミニウム、亜鉛、又はカルシウムであるトリポリリン酸金属塩を挙げることができる。これらのうち、リン酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、金属元素がマグネシウム、アルミニウム、亜鉛、又はカルシウムであるトリポリリン酸金属塩が耐食性の面から特に好適である。リン酸系金属塩（3）から放出されるリン酸イオン、Ca、Zn、Al又はMg等の金属イオンが耐食性の向上に効果的に働く。

[0081] 塗料組成物(I)において、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）及び架橋剤（B）の合計固形分100質量部に対して、防錆顔料（C）の量が10～150質量部、好ましくは15～90質量部であることが耐食性の観点から好ましく、なかでも防錆顔料（C）として、上記バナジウム化合物（1）、珪

素含有化合物（２）及びリン酸系金属塩（３）が下記範囲内にあることが耐食性向上の観点から好適である。

- [0082] バナジウム化合物（１）：３～５０質量部、好ましくは５～３０質量部、
珪素含有化合物（２）：３～５０質量部、好ましくは５～３０質量部、
リン酸系金属塩（３）：３～５０質量部、好ましくは５～３０質量部。
- [0083] 塗料組成物(I)においては、防錆顔料（Ｃ）として、上記（１）、（２）及び（３）を所定量組合せることによって、相乗的に耐食性を向上させることができる。
- [0084] また、防錆顔料（Ｃ）として、上記（１）、（２）及び（３）を所定量組合せて使用する場合、上記（１）、（２）及び（３）の各量的範囲内の質量部量の混合物を、２５℃の５質量％濃度の塩化ナトリウム水溶液１００質量部に対して、１質量部添加して、２５℃で６時間攪拌した後、２５℃で４８時間静置した上澄み液を濾過した濾液のｐＨが３～１０、好ましくは５～９であることが、上記（１）、（２）及び（３）の水分による溶解性及び防錆顔料の溶解液と金属板との反応性の観点から好適であり、この範囲にあることが耐食性の点からより好適である。
- [0085] 塗料組成物(I)には、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）、防錆顔料（Ｃ）、及び必要に応じて配合される硬化触媒以外に、塗料分野で可以使用できる着色顔料、体質顔料、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、有機溶剤；沈降防止剤、消泡剤、塗面調整剤等の添加剤等を必要に応じて配合することができる。塗料組成物(I)の形態は、有機溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料のいずれであってもよい。
- [0086] 上記着色顔料としては、例えばシアニンプルー、シアニングリーン、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料等の有機赤顔料等の有機着色顔料；チタン白、チタンエロー、ベンガラ、カーボンブラック、各種焼成顔料等の無機着色顔料を挙げることができ、なかでもチタン白を好適に使用することができる。
- [0087] 上記体質顔料としては、例えばタルク、クレー、シリカ、マイカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等を挙げることができる。

- [0088] 上記紫外線吸収剤としては、例えば2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、イソオクチル-3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ジ(1, 1-ジメチルベンジン)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-ジメチルベンジル-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート/ポリエチレングリコール300との縮合物等のベンゾトリアゾール化合物；2-[4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン化合物；エタンジアミド-N-(2-エトキシフェニル)-N'-(2-エチルフェニル)-(オキサリックアミド)、エタンジアミド-N-(2-エトキシフェニル)-N'-(4-イソドデシルフェニル)-(オキサリックアミド)等の脲酸アニリド化合物等を挙げることができる。
- [0089] 上記紫外線安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン化合物、ヒンダードフェノール化合物；CHIMASORB 944、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN 770、IRGANOX 1010、IRGANOX 1098（以上、これらの商品名の製品は、いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社の製品である。）等を挙げることができる。
- [0090] 紫外線吸収剤及び/又は紫外線安定剤を塗料中に配合することによって、上層塗膜を通過して塗料組成物(I)により形成された塗膜表面に到達した光による塗料組成物(I)により形成された塗膜表面の劣化を抑制することができるので、塗料組成物(I)により形成された塗膜と上層塗膜との層間剥離を防止でき、優れた耐食性を維持できる。
- [0091] 塗料組成物(I)に配合できる前記有機溶剤は、塗料組成物(I)の塗装性改善等のために必要に応じて配合されるものであり、水酸基含有塗膜形成性樹脂

(A) 及び架橋剤 (B) を溶解ないし分散できるものが使用でき、具体的には、例えば、トルエン、キシレン、高沸点石油炭化水素等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール系溶剤等を挙げることができ、これらは単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0092] 塗料組成物(I)は、塗料組成物(I)から得られる硬化塗膜のガラス転移温度が40～115℃、好ましくは50～105℃であることが塗膜の耐食性、耐酸性及び加工性等の点から好適である。本明細書において、塗膜のガラス転移温度は、DYNAMIC VISCOELASTOMETER MODEL VIBRON (ダイナミックビスコエラストメータ モデルバイブロン) DDV-II EA型 (東洋ボールドウィン社製、自動動的粘弾性測定機) を用いて周波数110Hzにおける温度分散測定による $\tan \delta$ の変化から求めた極大値の温度である。

[0093] 塗料組成物(I)において、防錆顔料 (C) が、上記 (1) バナジウム化合物、(2) 珪素含有化合物及び(3) リン酸系金属塩の組合せである場合、該塗料組成物(I)が亜鉛めっき鋼板上に塗装され、形成された塗膜は優れた耐食性を示す。その理由として本発明者らは、腐食環境下での塩化物イオン等による素材金属の溶解により生成される金属イオンと5価のバナジウムイオン (VO_3^- 、 VO_4^{3-} 等のバナジン酸イオン) との酸化還元反応を経ない直接的な沈殿性塩の生成、5価バナジウムイオンと素材金属との酸化還元反応により生成する3価バナジウムイオン及び素材金属イオンが、珪酸イオンと効果的に沈殿性の塩又は化合物を生成することで、素材露出面を効果的に被覆すること、更には、同時に溶出するリン酸イオンにより、腐食進行部位及びそ

の周辺が、特に 5 価バナジウムイオンと素材金属との酸化還元反応が進行するのに好適な pH 域に調整されるためであると考えている。特にアルミのような不導体化作用の強い金属の合金含有量の少ないタイプの亜鉛めっき鋼板では、エッジ部、深いカット部等の亜鉛と鉄の異種金属電池形成部において、防錆顔料より溶出する成分がいち早く皮膜形成により不導体化することが望ましく、この点において溶出した雰囲気 pH を酸性側に強く安定化する成分としてのリン酸水素金属塩が重要な役割を果たすものと考えられる。また、防錆顔料 (C) として、前記 (1)、(2) 及び (3) を併用することで、前記 (1)、(2) 及び (3) のそれぞれが有する耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性の弱さを効果的に打ち消すことができる。これら防錆顔料に基づく作用の相乗効果が大きく働き、優れた耐食性を達成できたものと考えている。

[0094] 塗料組成物 (I)

塗料組成物 (I) は、水酸基含有塗膜形成性樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び金属珪酸塩及び／もしくは金属イオン交換シリカ (D a)；リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／もしくはリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂 (D b)；ならびに／又はアゾール化合物 (D c) を、特定の割合で含有する塗料組成物である。

[0095] 水酸基含有塗膜形成性樹脂 (A)

塗料組成物 (I) に用いられる水酸基含有塗膜形成性樹脂としては、塗料組成物 (I) と同様に、塗料分野で通常使用できる塗膜形成能を有する水酸基含有樹脂である限り特に制限なく使用することができ、代表例として、水酸基を含有する、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、塩化ビニル樹脂等の 1 種又は 2 種以上の混合樹脂を挙げることができる。塗膜形成性樹脂としては、なかでも、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水酸基含有エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の有機樹脂を好適に使用することができる。

[0096] 上記水酸基含有ポリエステル樹脂としては、オイルフリーポリエステル樹脂

脂、油変性アルキド樹脂、また、これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂等が包含される。上記水酸基含有ポリエステル樹脂は、数平均分子量が2000～20000、特に3000～15000、ガラス転移温度（ T_g ）が0～70℃、特に10℃～50℃、水酸基価が5～80mg KOH/g、特に10～50mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。

[0097] 上記オイルフリーポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂としては、塗料組成物(I)で例示したものを挙げることができる。これらポリエステル樹脂のうち、なかでもオイルフリーポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂が、加工性、耐食性等のバランスの点から好適である。

[0098] 前記水酸基含有塗膜形成性樹脂として好適なエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂；これらのエポキシ樹脂中のエポキシ基又は水酸基に各種変性剤が反応せしめられた変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。変性エポキシ樹脂の製造において、その変性剤による変性時期は、特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂製造の途中段階に変性してもエポキシ樹脂製造の最終段階に変性してもよい。

[0099] 上記ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂としては、塗料組成物(I)で例示したものを挙げることができる。

[0100] 架橋剤 (B)

架橋剤 (B) は、塗料組成物(I)と同様、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂 (A) と反応し、硬化塗膜を形成するものであり、加熱等により前記水酸基含有塗膜形成性樹脂 (A) と反応して硬化させることができるものであれば特に制限なく使用することができるが、なかでもアミノ樹脂、フェノール樹脂及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物が好適である。これらの架橋剤は、1種で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0101] 上記アミノ樹脂、フェノール樹脂及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物としては、塗料組成物(I)で例示したものを挙げることができる。

[0102] 前記水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)と上記架橋剤(B)との配合割合は、(A)及び(B)成分の合計固形分100質量部に基いて、水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)が50～95質量部、特に70～90質量部であって、架橋剤(B)が5～50質量部、特に10～30質量部の範囲内であることが耐食性、耐沸騰水性、加工性、硬化性等の点から好適である。

[0103] 塗料組成物(II)の硬化性向上のため必要に応じて硬化触媒を配合することができる。硬化触媒としては、塗料組成物(I)で例示したものを同様に挙げることができる。

[0104] 架橋剤(B)が2種以上の架橋剤の組合せである場合には、各架橋剤に有効な硬化触媒を組合せて使用することができる。

[0105] 化合物(Da)

化合物(Da)は、金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0106] 金属珪酸塩

金属珪酸塩は、二酸化珪素と金属酸化物とからなる塩であり、オルト珪酸塩、ポリ珪酸塩等のいずれであってもよい。珪酸塩としては、例えば、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸アルミニウム、オルト珪酸アルミニウム、水化珪酸アルミニウム、珪酸アルミニウムカルシウム、珪酸アルミニウムナトリウム、珪酸アルミニウムベリリウム、珪酸ナトリウム、オルト珪酸カルシウム、メタ珪酸カルシウム、珪酸カルシウムナトリウム、珪酸ジルコニウム、オルト珪酸マグネシウム、メタ珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウムカルシウム、珪酸マンガン、珪酸バリウム、カンラン石、ザクロ石、トルトバイタイト、イキョク鉱、ベニトアイト、ネプチュナイト、リョクチュウ石、トウキ石、ケイカイ石、バラキ石、トウセン石、ゾノトラ石、タルク、ギョガン石、アルミノ珪酸塩、ホウ珪酸塩、ベリロ珪酸塩、チヨ

ウ石、フッ石等を挙げることができる。金属珪酸塩としては、カルシウム或いはマグネシウムを含有するものが好適である。これら金属珪酸塩は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0107] 金属イオン交換シリカ

金属イオン交換シリカは、微細な多孔質のシリカ担体にイオン交換によってカルシウムイオン等の金属陽イオンが導入されたシリカ微粒子である。金属イオン交換シリカとしては、カルシウムイオン交換シリカ、マグネシウムイオン交換シリカ、コバルトイオン交換シリカ等を挙げることができる。

[0108] 金属イオン交換シリカとしては、平均粒子径 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ を有するシリカ微粉末、吸油量が $30 \sim 300 \text{ml} / 100 \text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 150 \text{ml} / 100 \text{g}$ の範囲内にあるものを好適に使用することができる。

[0109] 金属イオン交換シリカとしては、なかでもカルシウムイオン交換シリカを好適に使用することができる。カルシウムイオン交換シリカの市販品としては、SHIELD EX（シールドエックス、登録商標）C303、同AC-3、同AC-5（以上、いずれもW. R. Grace & Co. 社製）等を挙げることができる。

[0110] 金属イオン交換シリカから放出されるカルシウムイオン等の金属陽イオンは、電気化学的作用、種々の塩生成作用にかかわり、耐食性の向上に効果的に働く。また、金属イオン交換シリカから放出される珪酸イオンは、複層塗膜の耐白さび性の向上及び剥離抑制等に効果的に働く。

[0111] 上記金属イオン交換シリカは、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0112] 塗料組成物(II)において、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)及び架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、化合物(Da)の量が3~50質量部、好ましくは5~30質量部であることが耐白さび性の観点から好ましい。化合物(Da)の量が50質量部を越えると耐白さび性が低下する傾向にあるが、これは化合物(Da)の量が過剰であると、塗膜の耐水性が

低下するためであると考えられる。

[0113] また、化合物（D a）を、25℃の5質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液100質量部に対して、1質量部添加して、25℃で6時間攪拌した後、24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpHが10～13であることが化合物（D a）の水分による溶解性及び化合物（D a）の溶解液と金属板との反応性の観点から好適であり、この範囲にあることが耐白さび性の点からより好適である。

[0114] リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）

リン酸（塩）基含有塗膜形成性樹脂（D b）のうち、リン酸基含有塗膜形成性樹脂は、リン酸基 $[-OPO(OH)(OR^1)]$ （ここで R^1 は水素原子、フェニル基又は炭素数1～20のアルキル基であり、特に水素原子、2～10のアルキル基が好ましい。）を含有するものであり、樹脂の種類については、水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）及び架橋剤（B）に相溶するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

[0115] 上記リン酸基含有アクリル樹脂は、例えば、リン酸基含有不飽和単量体とその他の重合性不飽和単量体とを共重合することにより得ることが出来る。

[0116] 上記リン酸基含有不飽和単量体としては、（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、（2-アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、（2-メタクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、10-アクリロイルオキシデシルアシッドホスフェート、10-メタクリロイルオキシデシルアシッドホスフェート等の（メタ）アクリロイルオキシアルキル（炭素数2～20）アシッドホスフェート；オルトリン酸又は酸性リン酸エステル（炭素数1～20）にグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有不飽和単量体を等モル付加したもの；カヤマーPM-2、同PM-21（以上、日本化薬社製、商品名）等が挙げられる。ここで酸性リン酸エステ

ルの例としては、メチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、イソトリデシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート及びフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

[0117] 上記リン酸基含有アクリル樹脂を構成する、リン酸基含有不飽和単量体と共重合するその他の重合性不飽和単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等の水酸基含有不飽和単量体；アクリル酸、メタクリル酸；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレン等のビニル芳香族化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、（*n*-、*i*-、*t*-）ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。本発明において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート又はメタアクリレート」を意味する。

[0118] また、リン酸基含有アクリル樹脂は、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基をもつ不飽和単量体と上記その他の重合性不飽和単量体との共重合樹脂に、リン酸化合物を付加する方法によっても得ることができる。付加するリン酸化合物としては、オルトリン酸、酸性リン酸エステル等が適しており、酸性リン酸エステルの例としては、前記酸性リン酸エステルとして

例示したものを挙げることができる。

[0119] 前記リン酸基含有エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂にリン酸化合物を付加することにより得られる。リン酸化合物を付加するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂中のエポキシ基又は水酸基に各種変性剤が反応せしめられた変性エポキシ樹脂等を挙げるすることができる。付加するリン酸化合物の種類は、前記リン酸基含有アクリル樹脂の説明において、エポキシ基をもつ不飽和単量体とその他の重合性不飽和単量体との共重合樹脂に付加するリン酸化合物として挙げたものを同様に用いることができる。

[0120] 前記リン酸基含有ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂の水酸基にリン酸化合物を反応させることにより得られる。反応するリン酸化合物の種類は、リン酸基含有アクリル樹脂の説明において、リン酸化合物として挙げたものを同様に用いることができる。

[0121] リン酸基含有塗膜形成性樹脂又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）のうち、リン酸塩基含有塗膜形成性樹脂は、上記リン酸基含有塗膜形成性樹脂中のリン酸基を金属化合物と反応させてリン酸塩とすることにより得ることが出来る。上記リン酸基と反応させる金属化合物としては、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ランタン等を挙げるすることができる。

[0122] リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂は、数平均分子量が、1000～20000、特に、3000～15000、ガラス転移温度（T_g）が、0～100℃、特に、20℃～60℃、酸価が、20～120mg KOH/g、特に、30～100mg KOH/g、水酸基価が、0～50mg KOH/g、特に、5～30mg KOH/gを有するものを好適に使用することができる。

[0123] リン酸基含有塗膜形成性樹脂又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）は、耐白さび性（亜鉛イオンの捕捉）及び得られる塗膜の耐水性等の塗膜性能の観点から、分子量分布において、分子量1000以下の成分の質量分率

が、5～30質量%、特に、5～20質量%の範囲内であることが樹脂成分の溶出性と塗膜の耐水性との両立の観点から好ましい。

[0124] リン酸（塩）基含有塗膜形成性樹脂（D b）のリン酸基又はリン酸塩基は、亜鉛イオンの捕捉のみならず、酸性雰囲気中での付着付与性向上及び耐食性の向上にも効果的に働く。

[0125] 塗料組成物(II)において、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（A）及び架橋剤（B）の合計固形分100質量部に対して、リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）の固形分量が5～30質量部であり、特に、10～20質量部であることが塗膜の耐水性と耐白さび性の両立といった観点から好ましい。

[0126] また、リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）を、25℃の5質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液100質量部に対して、固形分量として、1質量部添加して、25℃で6時間攪拌した後、24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpHが3～7、特に、3～6であることが、リン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂（D b）の水分による溶解性及び樹脂（D b）の溶解液と金属板との反応性の観点から好適であり、この範囲にあることが耐白さび性の点からより好適である。

[0127] アゾール化合物（D c）

アゾール化合物は窒素原子を1つ以上含む複素5員環を有する化合物である。

[0128] アゾール化合物としては、例えば、チアゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基、ベンゾトリアゾール基、イミダゾール基、オキサゾール基、セレナゾール基、イソオキサゾール基、イソチアゾール基、オキサジアゾール基、オキサトリアゾール基、チアトリアゾール基、ベンダゾール基、インダゾール基、ベンズイミダゾール基等を有する化合物を挙げることができる。

[0129] チアゾール基を有する化合物としては、例えば、2-N，N-ジエチルチ

オベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール等を挙げることができる。

[0130] ピラゾール基を有する化合物としては、例えば、ピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチルー５－ピラゾロン、３－アミノ－５－メチルピラゾール等を挙げることができる。

[0131] トリアゾール基を有する化合物としては、例えば、１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、５－アミノ－３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２，３－ジヒドロ－３－オキソ－１，２，４－トリアゾール等を挙げることができる。

[0132] チアジアゾール基を有する化合物としては、例えば、５－アミノ－２－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール等を挙げることができる。

[0133] テトラゾール基を有する化合物としては、例えば、５－フェニルー１，２，３，４－テトラゾール、５－メルカプト－１－フェニルー１，２，３，４－テトラゾール等を挙げることができる。

[0134] ベンゾトリアゾール基を有する化合物としては、例えば、１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール（１水和物）等を挙げることができる。

[0135] 上記のうち、耐白さび性の観点から、特に、トリアゾール基、チアジアゾール基を有するアゾール化合物を好適に使用することができる。

[0136] 塗料組成物(II)において、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂（Ａ）及び架橋剤（Ｂ）の合計固形分１００質量部に対して、アゾール化合物（Ｄｃ）の量は、２～３０質量部であり、特に、３～２０質量部であることが塗膜の耐水性と耐白さび性の両立といった観点から好ましい。

[0137] また、上記アゾール化合物（Ｄｃ）は２種類以上を組合せて使用することも出来る。

[0138] また、アゾール化合物（Ｄｃ）を、２５℃の５質量％濃度の塩化ナトリウ

ム水溶液 100 質量部に対して、1 質量部添加して、25℃で6時間攪拌した後、25℃で24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpHが3～8、特に、4～7であることが、アゾール化合物(Dc)の水分による溶解性及びアゾール化合物(Dc)の溶解液と金属板との反応性の観点から好適であり、この範囲にあることが耐白さび性の点からより好適である。

[0139] 上記成分(Da)～(Dc)は、一種単独で、又は2種類以上を混合して用いることができる。例えば、成分(Db)と成分(Dc)とを組合わせる、成分(Da)と成分(Dc)とを組合わせる等して用いることができる。

[0140] 塗料組成物(II)には、前記水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)、上記成分(Da)～(Dc)、及び必要に応じて配合される硬化触媒以外に、塗料分野で使用できる防錆顔料((Da)以外のもの)、着色顔料、体質顔料、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、有機溶剤；沈降防止剤、消泡剤、塗面調整剤等の添加剤等を必要に応じて配合することができる。塗料組成物(II)の形態は、有機溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料のいずれであってもよい。

[0141] 上記着色顔料、体質顔料、紫外線吸収剤及び紫外線安定剤としては、塗料組成物(I)で例示したものを同様に挙げることができる。

[0142] 紫外線吸収剤及び／又は紫外線安定剤を塗料中に配合することによって、塗料組成物(II)により形成された塗膜表面に到達した光による塗料組成物(II)により形成された塗膜の劣化を抑制することができ、塗料組成物(II)により形成された塗膜と下層塗膜との層間剥離を防止でき、優れた耐食性を維持できる。

[0143] 塗料組成物(II)に配合できる前記有機溶剤は、塗料組成物(II)の塗装性改善等のために必要に応じて配合されるものであり、水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)、ならびに成分(Da)(Db)及び／又は(Dc)を溶解ないし分散できるものが使用でき、具体的には、塗料組成物(I)で例示したものを同様に挙げることができ、それらは単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。

- [0144] 塗料組成物(II)は、塗料組成物(II)から得られる硬化塗膜のガラス転移温度が $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、特に $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であることが塗膜の耐食性、耐酸性及び加工性等の点から好適である。
- [0145] 複層塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板において、最上層に塗料組成物(II)による塗膜層が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板は優れた耐白さび性を示す。その理由として本発明者らは、以下のように考えている。
- [0146] 亜鉛めっき鋼板における白さびは、特に、加工部及び端面部において発生しやすく、亜鉛酸化物の生成によるものである。
- [0147] 白さびの発生を防ぐには、亜鉛めっき中の亜鉛イオンが亜鉛酸化物となるのを抑制すればよい。成分(Da)を用いる場合、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、珪酸イオンの発生源である金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有する塗料組成物(II)により形成された塗膜層が表裏面の少なくとも一方の最上層に形成されていることから、珪酸イオンを複層塗膜からより効果的に発生させることができる。該珪酸イオンと亜鉛イオンとを反応させて珪酸亜鉛(ZnSiO_3 、 Zn_2SiO_4 等)を生じさせることにより、亜鉛酸化物の生成を抑制することができることから、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は耐白さび性に非常に優れていると考えられる。
- [0148] 成分(Db)を用いる場合、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、リン酸イオンの発生源であるリン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／又はリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂を含有する塗料組成物(II)により形成された塗膜層が表裏面の少なくとも一方の最上層に形成されていることから、リン酸(塩)基をもつ樹脂成分を複層塗膜からより効果的に発生させることができる。該リン酸(塩)基含有樹脂成分と亜鉛イオンとを反応させて、リン酸亜鉛基を有する樹脂成分を生じさせることにより、亜鉛酸化物の生成を抑制することができることから、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は耐白さび性に非常に優れていると考えられる。

[0149] 成分（D c）を用いる場合、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、アゾール化合物を含有する塗料組成物（I）により形成された塗膜層が表裏面の少なくとも一方の最上層に形成されていることから、アゾール化合物を複層塗膜からより効果的に発生させることができる。該アゾール化合物と亜鉛イオンとを反応させて、キレート化合物を生じさせることにより、亜鉛酸化物の生成を抑制することができることから、本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は耐白さび性に非常に優れていると考えられる。

[0150] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板及び塗膜形成方法

本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜、裏面に１層以上の塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板であり、

表裏面の少なくとも一方の最下層に上記塗料組成物（I）による塗膜層を形成させ、表裏面の少なくとも一方の最上層に上記塗料組成物（II）による塗膜層を形成させることにより得ることができる。

[0151] 例えば、亜鉛めっき鋼板の表裏面の少なくとも一方の最下層に上記塗料組成物（I）を塗装する工程、

塗料組成物（I）の塗装により得られた塗膜を硬化させる工程、

表裏面の少なくとも一方の最上層に上記塗料組成物（II）を塗装する工程、及び

塗料組成物（II）の塗装により得られた塗膜を硬化させる工程、を含む方法により、亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜を形成し、裏面に１層又は複層塗膜を形成することができる。

[0152] 亜鉛めっき鋼板は、めっき層中の亜鉛含有量が１０質量％以上である亜鉛めっき鋼板であり、例えば、熔融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、合金中アルミニウムを約５％含有するアルミニウム－亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルファン」（登録商標））、亜鉛めっき鋼製成型部品等の亜鉛めっき鋼材；鉄－亜鉛合金めっき鋼板（ガルバニル鋼板）、アルミニウム－亜鉛合金めっき鋼板（合金中アルミニウムを約５５％含有する「ガルバリウム鋼板」、合金中アルミニウムを約５％含有する「ガルファン」等）、亜鉛合

金めっき鋼製成型部品等の亜鉛合金めっき鋼材；が挙げられ、これらの表面には、化成処理がなされていてもよい。化成処理としては、例えば、リン酸亜鉛処理、リン酸鉄処理等のリン酸塩処理、ジルコニウム塩等からなる複合酸化膜処理、リン酸クロム処理、クロメート処理等を挙げることができる。

[0153] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板は、まず、上記亜鉛めっき鋼板の表裏面の少なくとも一方に、上記塗料組成物(I)を塗装して最下層の塗膜層を形成させる。表裏両面に上記塗料組成物(I)を塗装することもできる。一方にのみ塗料組成物(I)を塗装する場合、塗料組成物(I)は、表面（外向きに使用される面）に塗装するのが塗装鋼板の屋外耐久性等の観点から好ましい。

[0154] 一方にのみ塗料組成物(I)を塗装する場合、もう一方には、任意の（下塗）塗料を塗装することができる。塗料組成物(I)以外の（下塗）塗料としては、例えば、ポリエステル樹脂系塗料組成物、アルキド樹脂系塗料組成物、アクリル樹脂系塗料組成物等の（下塗）塗料を挙げることができる。

[0155] 最下層の塗膜層形成後、最下層の塗膜層上に、最上層の塗膜層の他、必要に応じて1層以上の塗膜層を形成させることができる。この任意の塗膜層を形成させる塗料としては、例えば、ポリエステル樹脂系塗料組成物、アルキド樹脂系塗料組成物、アクリル樹脂系塗料組成物等の任意の塗料を挙げることができる。

[0156] 最下層の塗膜層を形成させた（又は、さらに最下層の塗膜層上に、1層以上の塗膜層を形成させた）後、該塗膜層上に最上層の塗膜層を形成させる。裏面においては、最上層の塗膜層が1層のみとなる場合もある。

[0157] 塗料組成物(II)が、成分(D a)又は成分(D b)を含有する場合、亜鉛めっき鋼板の表裏両面に複層塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板が好ましい。従って、当該好ましい実施形態においては、表裏両面に最下層の塗膜層を形成させた（又は、さらに最下層の塗膜層上に、1層以上の塗膜層を形成させた）後、該両面の塗膜層上に最上層の塗膜層を形成させる。

[0158] 表裏面の少なくとも一方は、上記塗料組成物(II)により、最上層の塗膜層を形成させる。表裏両面を上記塗料組成物(II)により、最上層の塗膜層を形

成させることもできる。一方にのみ、塗料組成物(II)により最上層の塗膜層を形成させる場合、塗料組成物(II)により形成される塗膜層は、裏面（内向きに使用される面）に形成されるのが塗装鋼板表面の耐候性の観点から好ましい。

[0159] 一方にのみ塗料組成物(II)を塗装する場合、もう一方には、任意の上塗塗料により塗膜層を形成させることができる。

[0160] 該上塗塗料としては、例えば、ポリエステル樹脂系塗料組成物、アルキド樹脂系塗料組成物、アクリル樹脂系塗料組成物、シリコン変性ポリエステル樹脂系塗料組成物、シリコン変性アクリル樹脂系塗料組成物、フッ素樹脂系等の上塗塗料を挙げることができる。プレコート鋼板用途等加工性が特に重視される場合には高度加工用のポリエステル系上塗塗料を使用することによって加工性の特に優れた塗膜形成亜鉛めっき鋼板を得ることができる。

[0161] 上記各塗膜層の形成は、塗料組成物(I)及び塗料組成物(II)をはじめとする各塗料をロールコート法、カーテンフローコート法、スプレー法、刷毛塗り法、浸漬法等の公知の方法により塗装し、硬化させることによって行なうことができる。

[0162] 上記各塗膜層の形成において、片面のみ塗装し硬化させた後、もう一方の面に塗装し硬化させる方法、及び表裏両面に塗装した後、表裏両面を同時に硬化させる方法のいずれの方法で塗膜層を形成させてもよい。

[0163] 上記各塗膜層の硬化膜厚は、特に制限されるものではないが、塗料組成物(II)による塗膜層の硬化膜厚は、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、任意の下塗塗料による塗膜層の硬化膜厚は、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲であり、任意の上塗塗料による塗膜層の硬化膜厚は、好ましくは $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0164] 塗料組成物(I)による塗膜層の硬化膜厚は、塗料組成物(II)の原料として金属珪酸塩及び／もしくは金属イオン交換シリカ(Da)を用いる場合、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲である。塗料組成

物(II)の原料としてリン酸基含有塗膜形成性樹脂及び／もしくはリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂(Db)又はアゾール化合物(Dc)を用いる場合、塗料組成物(I)による塗膜層の硬化膜厚は、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0165] 塗膜の硬化は、上記各塗料に使用されている樹脂の種類等に応じて適宜設定すればよく、コイルコーティング法等によって塗装したものを連続的に焼付ける場合には、通常、素材到達最高温度が $160 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180 \sim 230^{\circ}\text{C}$ となる条件で $15 \sim 60$ 秒間焼付けられる。バッチ式で焼付ける場合には、通常、 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で $10 \sim 30$ 分間焼付けることによって行なうことができる。

[0166] 上記塗膜の硬化において、塗料に使用されている樹脂の種類等により、塗膜形成過程における架橋反応に特に加熱を必要としない場合には、常法に従い、常温乾燥にて硬化させることができる。

[0167] 本発明の塗膜形成亜鉛めっき鋼板において、好ましい塗膜構成の塗膜形成亜鉛めっき鋼板として、以下の2つを挙げることができる。

[0168] 1. 表面（外向きに使用される面）の最下層に塗料組成物(I)による塗膜層が形成され、反対側の裏面の最上層に塗料組成物(II)による塗膜層が形成される塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0169] 上記1において、裏面（内向きに使用される面）の最下層には、任意の下塗塗料による塗膜層が形成される。必要に応じて、さらに、表裏両面の少なくとも一方に任意の塗料により、1層以上の塗膜層を形成させてもよい。

[0170] 両面に最下層の塗膜層を形成させた（さらに、表裏両面の少なくとも一方に任意の塗料により、1層以上の塗膜層を形成させた）後、裏面の最上層に塗料組成物(II)による塗膜層を形成させ、表面の最上層には、塗料組成物(II)を含む任意の上塗塗料による塗膜層を形成させる。

[0171] 上記1において、裏面は塗料組成物(II)による塗膜層のみであってもよい。

[0172] 2. 表裏両面の最下層に塗料組成物(I)による塗膜層が形成され、裏面（内

向きに使用される面)の最上層に塗料組成物(II)による塗膜層が形成される塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[0173] 上記2において、最下層の塗膜形成後、必要に応じて、さらに、表裏両面の少なくとも一方に任意の塗料により、1層以上の塗膜層を形成させてもよい。

[0174] 両面に最下層の塗膜層を形成させた(さらに、表裏両面の少なくとも一方に任意の塗料により、1層以上の塗膜層を形成させた)後、裏面の最上層に塗料組成物(II)による塗膜層を形成させ、表面の最上層には、塗料組成物(II)を含む任意の上塗塗料による塗膜層を形成させる。

[0175] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は、これらにより限定されない。各例において、「部」及び「%」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づく。

実施例

[0176] ポリエステル樹脂の製造1

製造例 a 1 ポリエステル樹脂 A a 1 溶液の合成

攪拌機、温度計、還流冷却器等の備わった反応槽に、下記の原料混合物を入れ、160℃から230℃まで3時間かけて昇温させ、生成した水を精留塔を通して留去した。230℃で1時間保持後、キシレンを添加し、230℃でキシレンを還流させながら脱水し、エステル化反応を行った。

エチレングリコール 0.9モル

ネオペンチルグリコール 0.1モル

イソフタル酸 0.95モル

[0177] 酸価がほぼ0になった時点で140℃まで冷却し2時間保持し、冷却後、スワゾール1500(丸善石油化学(株)製、高沸点芳香族石油系溶剤)を加えて固形分35%のポリエステル樹脂 A a 1 溶液を得た。得られた樹脂は、数平均分子量3800、ガラス転移温度45℃、水酸基価30mg KOH/g、酸価約0mg KOH/gを有していた。

[0178] フェノール樹脂の製造 1

製造例 a 2 レゾール型フェノール樹脂 B a 1 溶液の製造

反応容器に、ビスフェノール A 100 部、37%ホルムアルデヒド水溶液 178 部及び水酸化ナトリウム 1 部を配合し、60℃で3時間反応させた後、減圧下、50℃で1時間脱水した。ついでn-ブタノール100部とリン酸3部を加え、110~120℃で2時間反応を行った。反応終了後、得られた溶液を濾過して生成したリン酸ナトリウムを濾別し、固形分50%のレゾール型フェノール樹脂 B a 1 溶液を得た。得られた樹脂は、数平均分子量 880 で、ベンゼン核 1 核当たり平均メチロール基数が 0.4 個及び平均アルコキシメチル基数が 1.0 個であった。

[0179] 塗料組成物(I)の製造 1

製造例 a 3

エピコート#1009（ジャパンエポキシレジン社製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水酸基含有樹脂）90 部を混合溶剤 1 [シクロヘキサノン／エチレングリコールモノブチルエーテル／ソルベッソ 150（エッソ石油社製、高沸点芳香族炭化水素系溶剤）= 3／1／1（質量比）] 135 部に溶解したエポキシ樹脂溶液 225 部に、五酸化バナジウム 20 部、リン酸カルシウム 20 部、珪酸カルシウム 20 部、二酸化チタン 20 部、バリタ 20 部及び混合溶剤 2 [ソルベッソ 150（エッソ石油社製、高沸点芳香族炭化水素系溶剤）／シクロヘキサノン= 1／1（質量比）] の適当量を混合し、ツブ（顔料粗粒子の粒子径）が 20 μm 以下となるまで顔料分散を行った。次いで、この分散物にデスモジュール BL-3175（住化バイエルウレタン社製、メチルエチルケトオキシムでブロック化した HDI イソシアヌレート型ポリイソシアネート化合物溶液、固形分約 75%）13.3 部（固形分量で 10 部）及びタケネート TK-1（武田薬品社製、有機錫系ブロック剤解離触媒、固形分約 10%）1 部（固形分量で 0.1 部）を加えて均一に混合し、さらに上記混合溶剤 2 を加えて粘度約 80 秒（フォードカップ #4 / 25℃）に調整することにより塗料組成物（I-1a）を得た。

[0180] 製造例 a 4 ~ a 10

製造例 a 3 において、水酸基含有樹脂、架橋剤、防錆顔料、その他顔料及び触媒を下記表 1 に示すとおりとする以外は、製造例 a 3 と同様に行い、各塗料組成物 (1-2 a) ~ (1-8 a) を得た。表 1 における各成分の量は、いずれも固形分質量による表示である。

[0181] 表 1 及び表 2 において、表中の (注) は、それぞれ下記の意味を有する。

[0182] (注 1) サイメル 303 : 日本サイテックインダストリーズ (株) 社製、商品名、メチルエーテル化メラミン樹脂 ;

(注 2) K-White G105 : テイカ社製、商品名、トリポリリン酸二水素アルミニウムの酸化マグネシウム処理物 ;

(注 3) シールデックス C303 : W. R. Grace & Co. 社製、商品名、カルシウムイオン交換シリカ ;

(注 4) Coイオン交換シリカ : コバルトイオン交換シリカ、濃度 5 質量 % の塩化コバルト水溶液 10000 質量部中で 10 質量部のサイリシア 710 (富士シリシア化学 (株) 製、商品名、シリカ微粒子、吸油量約 105 ml / 100 g) を 5 時間攪拌混合した後、ろ過して固形分を取り出し、固形分をよく水洗し乾燥して Coイオン交換シリカを得た ;

(注 5) Nature 5225 : キングインダストリーズ社製、商品名、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物 ;

(注 6) Mgイオン交換シリカ : マグネシウムイオン交換シリカ、濃度 5 質量 % のフッ化マグネシウム水溶液 10000 質量部中で 10 質量部のサイリシア 710 (富士シリシア化学 (株) 製、商品名、シリカ微粒子、吸油量約 105 ml / 100 g) を 5 時間攪拌混合した後、ろ過して固形分を取り出し、固形分をよく水洗し乾燥して Mgイオン交換シリカを得た。

[0183] なお、塗料組成物 (1-8 a) は、従来のクロム系の防錆顔料を含有する塗料組成物であり、参考例用である。

[0184]

[表1]

表1

製造例No.		a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10
塗料組成物名(塗料組成物(I-))		I-1a	I-2a	I-3a	I-4a	I-5a	I-6a	I-7a	I-8a
水酸基 含有樹脂	エピコート#1009	90	90	90	90		90	90	90
	ポリエステル樹脂Aa1					80			
架橋剤	デスモジュールBL3175	10	10	10			10	10	10
	サイメル303(注1)				10	20			
	レゾール型フェノール樹脂Ba1				3				
防錆顔料	五酸化バナジウム	20	20	20	20	20			
	リン酸カルシウム	20	20		20	20		50	
	K-White G105(注2)			20					
	珪酸カルシウム	20			20	20			
	シールデックスC303(注3)		20				50		
	Coイオン交換シリカ(注4)			20					
	クロム酸ストロンチウム								60
その他 顔料	二酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20
	バリタ	20	20	20	20	20	30	30	20
触媒	タケネートTK-1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1
	Nacure5225(注5)				1	1			

[0185] 塗料組成物(II)の製造 1

製造例 a 1 1

製造例 a 1 で製造したポリエステル樹脂 A a 1 溶液 2 1 4、3 部（樹脂固形分 7 5 部）に、珪酸カルシウム 1 5 部、二酸化チタン 3 0 部、バリタ 4 0 部及び混合溶剤 2（製造例 a 3 と同じ）の適当量を混合し、ツブ（顔料粗粒子の粒子径）が $20\ \mu\text{m}$ 以下となるまで顔料分散を行った。

[0186] 次いで、この分散物にサイメル 3 0 3（注 1）2 5 部を加えて均一に混合し、Nacure 5 2 2 5（注 6；上記参照）3 部（固形分量で 1 部）及び上記混合溶剤 2 を加えて粘度約 8 0 秒（フォードカップ # 4 / 25°C ）に調整することにより塗料組成物（II-1 a）を得た。

[0187] 製造例 a 1 2 ~ a 2 0

製造例 a 1 1 において、水酸基含有樹脂、架橋剤、化合物（D a）、防錆顔料、その他顔料及び触媒を下記表 2 に示すとおりとする以外は、製造例 a 1 1 と同様に行い、各塗料組成物（II-2 a）～（II-1 0 a）を得た。表 2 における各成分の量は、いずれも固形分質量による表示である。

[0188] 表 2 に、各塗料組成物(II)の化合物（D a）1 部を、 25°C の 5 質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液 1 0 0 質量部に添加して、 25°C で 6 時間攪拌し

た後、25℃で24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpH（化合物（Da）溶解液のpH）も併せて示す。

[0189] なお、塗料組成物（II-8a）及び（II-9a）は比較例用である。

[0190] また、塗料組成物（II-10a）は、従来のクロム系の防錆顔料を含有する塗料組成物であり、参考例用である。

[0191] [表2]

表2

製造例No.		a11	a12	a13	a14	a15	a16	a17	a18	a19	a20
塗料組成物名(塗料組成物(II-))		II-1a	II-2a	II-3a	II-4a	II-5a	II-6a	II-7a	II-8a	II-9a	II-10a
水酸基含有樹脂	ポリエステル樹脂Aa1	75	75	75	75	75	75		75	75	75
	エポコート#1009							75			
架橋剤	サイメル303(注1)	25	25	25	25	25	25		25	25	25
	デスモジュールBL3175							25			
	レゾール型フェノール樹脂Ba1						3				
化合物(Da)	珪酸カルシウム	15					10	15		70	
	珪酸マグネシウム		15								
	シールデックスC303(注3)			15							
	Coイオン交換シリカ(注4)				15						
	Mgイオン交換シリカ(注6)					15					
防錆顔料	五酸化バナジウム						10				
	リン酸カルシウム						10		15		
	クロム酸ストロンチウム										30
その他顔料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	10	30
	バリタ	40	40	40	40	40	20	40	40		40
触媒	Nacure5225(注5)	1	1	1	1	1	1		1	1	1
	タケネートTK-1							0.1			
化合物(Da)溶解液のpH		11.8	10.5	10	10.5	8.8	8.3	11.8	—	12.8	—

[0192] 塗料組成物(III)の製造1

製造例 a 2 1

製造例 a 1 で製造したポリエステル樹脂 A a 1 溶液 2 1 4、3 部（樹脂固形分 7 5 部）に、二酸化チタン 3 0 部、バリタ 4 0 部及び混合溶剤 2（製造例 a 3 と同じ）の適当量を混合し、ツブ（顔料粗粒子の粒子径）が 2 0 μm 以下となるまで顔料分散を行った。

[0193] 次に、この分散物にサイメル 3 0 3（注 1）2 5 部を加えて均一に混合し、Nacure 5 2 2 5（注 6；上記参照）3 部（固形分量で 1 部）及び上記混合溶剤 2 を加えて粘度約 8 0 秒（フォードカップ # 4 / 2 5℃）に調整することにより塗料組成物（III-1 a）を得た。

[0194] 塗膜形成亜鉛めっき鋼板の製造 1

実施例 a 1

化成処理が施されたガルバリウム鋼板（板厚 0.4 mm、アルミニウム-亜鉛合金メッキ鋼板、合金中アルミニウムを約 5 5 % 含有、合金メッキ目付

量 150 g/m^2) に、製造例 a 3 で得た塗料組成物 (I-1 a) を乾燥膜厚 $5 \mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗装し、素材到達最高温度が 180°C となるようにして 30 秒間焼付けて、下層裏面塗膜を形成した。この下層裏面塗膜を形成した塗装板の下層裏面塗膜と反対側の表面の鋼板面に、製造例 a 3 で得た塗料組成物 (I-1 a) を乾燥膜厚 $5 \mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗装し、素材到達最高温度が 220°C となるようにして 40 秒間焼付けて下層表面塗膜を形成した。

[0195] その後、該下層裏面塗膜上に、製造例 a 10 で得た塗料組成物 (II-1 a) を乾燥膜厚 $10 \mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗装し、素材到達最高温度が 200°C となるようにして 30 秒間焼付けて、上層裏面塗膜を形成した。

[0196] 冷却後、該下層表面塗膜上に、KP カラー 1580B40 (関西ペイント社製、商品名、ポリエステル系上塗塗料、青色、硬化塗膜のガラス転移温度約 70°C) をバーコーターにて乾燥膜厚が約 $15 \mu\text{m}$ となるように塗装し、素材到達最高温度が 220°C となるようにして 40 秒間焼付けることにより、塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 1 a を得た。

[0197] 実施例 a 2 ~ a 17、比較例 a 1 ~ a 2 及び参考例 a 1

実施例 a 1 において、表面と裏面に使用する塗料組成物を後記表 3 に示すとおりとする以外は実施例 a 1 と同様の操作を行い、各塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 2 a ~ 20 a を得た。

[0198] なお、表 3 において、表裏面各層において、○印の塗料組成物が塗装されていることを意味する。

[0199] 塗膜性能試験 1

上記実施例 a 1 ~ a 17、比較例 a 1 ~ a 2 及び参考例 a 1 で得られた各塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 1 a ~ 20 a を試験板として、下記試験方法 1 に従って各塗膜性能試験を行った。試験結果を後記表 3 に示す。

[0200] 試験方法 1

試験片の作成

各試験板を、その長辺側のエッジ部のバリが表面側塗膜面に向かって右側において表面側に向き、左側において裏面側に向くように、6 cm×12 cmの大きさに切断した。切断した各試験板の表面側中央部に、素地に達する狭角30度、線幅0.5 mmのクロスカットをカッターナイフの背中を用いて入れることにより各試験片を得た。

[0201] 各試験片につき、複合腐食試験（CCT：JIS K5621）を200サイクル実施し、腐食の具合を下記基準にて評価した；

エッジさび外観：目視にて以下の基準により評価した；

A；白さびの発生が殆ど認められない

B；クロムを含有する参考例と同程度である

C；白さびの発生がやや認められる

D；白さびの発生が著しい、或いはやや認められる程度であるものの赤さびの発生も認められる。

[0202] エッジふくれ評価：表裏左右のエッジから進行したフクレ幅の平均値から以下により判断した；

A；5 mm未満

B；5 mm以上10 mm未満

C；10 mm以上20 mm未満

D；20 mmを越える。

[0203] カット部：0.5 mmカット幅の素地露出部における白さび発生長さの割合、及びカット部を跨いで両側に広がったフクレ幅より以下の基準により評価した；

A；素地露出部における白さび発生長さ割合50%未満でかつフクレ幅3 mm未満

B；素地露出部における白さび発生長さ割合50%以上でかつフクレ幅3 mm未満、又は素地露出部における白さび発生長さ割合50%未満でかつフクレ幅3 mm以上で5 mm未満

C；素地露出部における白さび発生長さ割合50%以上でかつフクレ幅5

mm以上で10mm未満

D；素地露出部における白さび発生長さ割合50%以上でかつフクレ幅10mm以上。

[0204] 耐湿試験（50℃、相対湿度98%、500時間）を実施し、腐食の具合を下記基準にて評価した；

エッジさび外観：目視にて以下の基準により評価した；

A；白さびの発生が殆ど認められない

B；クロムを含有する参考例と同程度である

C；白さびの発生がやや認められる

D；白さびの発生が著しい、或いはやや認められる程度であるものの赤さびの発生も認められる。

[0205] エッジふくれ評価：表裏左右のエッジから進行したフクレ幅の最大値から以下の基準により評価した；

A；2mm未満

B；2mm以上4mm未満

C；4mm以上7mm未満

D；7mmを越える。

[0206] 総合評価：塗膜形成亜鉛めっき鋼板においては、加工部及び端面部の耐白さび性が全て高いことが重要である。従って、以下の基準にて総合評価を行った；

A；上記の複合腐食試験後のエッジ錆外観、エッジふくれ外観、及びカット部の評価、ならびに耐湿試験後のエッジ錆外観及びエッジふくれ外観の評価が全てA又はBであり、かつ少なくとも1つがAである

B；上記5項目が全てBである

C；上記5項目が全てA、B又はCであり、かつ少なくとも1つがCである

D；上記5項目のうち少なくとも1つがDである。

[0207]

[表3]

表3

		実施例																	比較例		参考例
塗膜形成亜鉛めっき鋼板No.		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10	a11	a12	a13	a14	a15	a16	a17	a1	a2	a1
		1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	11a	12a	13a	14a	15a	16a	17a	18a	19a	20a
表面 最下層	I-1a	○	○	○	○	○	○	○								○		○	○	○	
	I-2a								○												
	I-3a									○											
	I-4a										○										
	I-5a											○									
	I-6a												○	○							
	I-7a														○						
	I-8a																				○
	I I I-1a																○				
表面 最表層	KPカラー 1580B40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
裏面 最下層	I-1a	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○		○	○	○
	I-6a													○	○	○					
	I I I-1a																	○			
	I I I-1a	○							○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
裏面 最表層	I I-2a		○																		
	I I-3a			○																	
	I I-4a				○																
	I I-5a					○															
	I I-6a						○														
	I I-7a							○													
	I I-8a																		○		
	I I-9a																			○	
	I I-10a																				○
	I I-10a																				○
複合 腐食試験	エッジさび外観	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	D	D	B
	エッジふくれ評価	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B
	カット部	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	A	B	B	A
耐湿 試験	エッジさび外観	A	A	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	D	C	B
	エッジふくれ評価	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	A
総合評価		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	B	A	D	D	B

[0208] ポリエステル樹脂の製造 2

製造例 b 1 ポリエステル樹脂 A b 1 溶液の合成

製造例 a 1 で得られたポリエステル樹脂 A a 1 を、以下の実施例において、ポリエステル樹脂 A b 1 として用いた。

[0209] フェノール樹脂の製造 2

製造例 b 2 レゾール型フェノール樹脂 B b 1 溶液の製造

製造例 a 2 で得られたレゾール型フェノール樹脂 B a 1 を、以下の実施例において、レゾール型フェノール樹脂 B b 1 として用いた。

[0210] リン酸（塩）基含有樹脂の製造 1

製造例 b 3 リン酸基含有アクリル樹脂 D b 1 の製造

反応容器に、ブタノール 100 部を仕込み、反応容器内温度を 110℃ に維持しながら、予めモノマー原料等を混合した下記組成の混合物を 3 時間か

けて滴下した；

スチレン	50部
2-エチルヘキシルメタアクリレート	35部
グリシジルメタアクリレート	15部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	3部

その後、更に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を添加し、さらに110℃で2時間反応を行った。次いで、反応容器内温度を80℃にし、濃度85%のオルトリン酸12.2部とブタノール10.4部を徐々に添加し、反応容器内の濁りがなくなるまで1時間反応を行い、固形分50%のリン酸基含有アクリル樹脂Db1溶液を得た。得られたリン酸基含有アクリル樹脂Db1は、酸価54mg KOH/g（リン酸基濃度は0.096当量/100g樹脂）、分子量分布において、分子量1000以下の成分の質量分率は20%であった（GPCチャートの面積比より算出した。以下、同様）。

[0211] 製造例b4 リン酸基含有アクリル樹脂Db2の製造

反応容器に、ブタノール100部を仕込み、反応容器内温度を110℃に維持ながら、予めモノマー原料等を混合した下記組成の混合物を3時間かけて滴下した；

スチレン	40部
2-エチルヘキシルメタアクリレート	30部
グリシジルメタアクリレート	30部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	3部

その後、更に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を添加し、110℃で2時間反応を行った。次いで、反応容器内温度を80℃にし、濃度85%のオルトリン酸25部とブタノール17部を徐々に添加し、反応容器内の濁りがなくなるまで1時間反応を行い、固形分50%のリン酸基含有アクリル樹脂Db2溶液を得た。得られたリン酸基含有アクリル樹脂Db2は、酸価98mg KOH/g（リン酸基濃度は0.17当量/100g樹脂

）、分子量分布において、分子量 1000 以下の成分の質量分率は 27% であった。

[0212] 製造例 b 5 リン酸塩基含有アクリル樹脂 D b 3 の製造

頑丈なガラス容器に、製造例 b 3 で得た固形分 50% のリン酸基含有アクリル樹脂 D b 1 溶液の 100 部（固形分量で 50 部）と、乳鉢ですりつぶした酸化カルシウム 5 部とを配合し、ガラスビーズを充填し、スキャンディックスにて樹脂溶液が透明になるまで分散を行った。次いで室温にて 48 時間放置した。その後、ガラスビーズを除去することにより、固形分 53% のリン酸塩（カルシウム塩）基含有アクリル樹脂 D b 3 溶液を得た。

[0213] 塗料組成物(I)の製造 2

製造例 b 6

製造例 a 3 で製造した塗料組成物（I-1 a）を、以下の実施例において、塗料組成物（I-1 b）として用いた。

[0214] 製造例 b 7 ~ b 13

製造例 b 6 において、水酸基含有樹脂、架橋剤、防錆顔料、その他顔料及び触媒を下記表 4 に示すとおりとする以外は、製造例 b 6 と同様に行い、各塗料組成物（I-2 b）～（I-8 b）を得た。表 4 における各成分の量は、いずれも固形分質量による表示である。

[0215] 表 4 及び表 5 において、表中の（注）は、それぞれ前述の表 1 及び 2 について記載した通りである。

[0216] なお、塗料組成物（I-8 b）は、従来のクロム系の防錆顔料を含有する塗料組成物であり、参考例用である。

[0217]

[表4]

表4

製造例No.		b6	b7	b8	b9	b10	b11	b12	b13
塗料組成物名(塗料組成物(Iー))		Iー1b	Iー2b	Iー3b	Iー4b	Iー5b	Iー6b	Iー7b	Iー8b
水酸基 含有樹脂	エポコート#1009	90	90	90	90		90	90	90
	ポリエステル樹脂Ab1					80			
架橋剤	デスモジュールBL3175	10	10	10			10	10	10
	サイメル303(注1)				10	20			
	レゾール型フェノール樹脂Bb1				3				
防錆顔料	五酸化バナジウム	20	20	20	20	20			
	リン酸カルシウム	20	20		20	20		50	
	K-White G105(注2)			20					
	珪酸カルシウム	20			20	20			
	シールデックスC303(注3)		20				50		
	Coイオン交換シリカ(注4)			20					
	クロム酸ストロンチウム								60
その他 顔料	二酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20
	バリタ	20	20	20	20	20	30	30	20
触媒	タケネートTK-1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1
	Nacure5225(注5)				1	1			

[0218] 塗料組成物(II)の製造2

製造例 b 1 4

製造例 b 1 で製造したポリエステル樹脂 A b 1 溶液 2 1 4、3 部（樹脂固形分 7 5 部）及び製造例 b 3 で製造したリン酸基含有アクリル樹脂 D b 1 溶液 2 0 部（樹脂固形分 1 0 部）に、二酸化チタン 3 0 部、バリタ 4 0 部及び混合溶剤 2（製造例 b 6 と同じ）の適当量を混合し、ツブ（顔料粗粒子の粒子径）が 2 0 μ m 以下となるまで顔料分散を行った。

[0219] 次いで、この分散物にサイメル 3 0 3（注 1）2 5 部を加えて均一に混合し、さらに N a c u r e 5 2 2 5（注 6）3 部（固形分量で 1 部）及び上記混合溶剤 2 を適当量加えて粘度約 8 0 秒（フォードカップ # 4 / 2 5 $^{\circ}$ C）に調整することにより塗料組成物（IIー 1 b）を得た。

[0220] 製造例 b 1 5 ~ b 2 3

製造例 b 1 4 において、水酸基含有樹脂、リン酸（塩）基含有樹脂、架橋剤、防錆顔料、その他顔料及び触媒を下記表 5 に示すとおりとする以外は、製造例 b 1 4 と同様に行い、各塗料組成物（IIー 2 b）~（IIー 1 0 b）を得た。表 5 における各成分の量は、いずれも固形分質量による表示である。

[0221] 表 5 に、各塗料組成物(II)のリン酸（塩）基含有樹脂（D b）1 部を、2

5℃の5質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液100質量部に添加して、25℃で6時間攪拌した後、25℃で24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpH（樹脂（Db）溶解液のpH）も併せて示す。

[0222] なお、塗料組成物（II-8b）及び（II-9b）は比較例用である。

[0223] また、塗料組成物（II-10b）は、従来のクロム系の防錆顔料を含有する塗料組成物であり、参考例用である。

[0224] [表5]

製造例No.		b14	b15	b16	b17	b18	b19	b20	b21	b22	b23
塗料組成物名(塗料組成物(II-))		II-1b	II-2b	II-3b	II-4b	II-5b	II-6b	II-7b	II-8b	II-9b	II-10b
水酸基含有樹脂架橋剤	ポリエステル樹脂Ab1	75	75	75	75	75	75		75	75	75
	エポコート#1009							75			
	サイメル303(注1)	25	25	25	25	25	25		25	25	25
	デスモジュールBL3175							25			
リン酸(塩)基含有アクリル樹脂	レゾール型フェノール樹脂Bb1						3				
	リン酸基含有アクリル樹脂Db1	10		25		10	10	10	3	35	
	リン酸基含有アクリル樹脂Db2		10								
	リン酸塩基含有アクリル樹脂Db3				20						
防錆顔料	五酸化バナジウム					10	10	10			
	リン酸カルシウム					10	10	10			
	珪酸カルシウム					10					
	珪酸マグネシウム						10				
化合物(Da)	シールデックスC303(注3)							10			
	クロム酸ストロンチウム										30
	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	バリタ	40	40	40	40	40	20	40	40	40	40
触媒	Nacure5225(注5)	1	1	1	1	1	1		1	1	1
	タケネートTK-1							0.1			
樹脂(Db)溶解液のpH		3.8	3.5	3.6	6.3	6.3	6.2	5.4	4.0	3.3	—

[0225] 塗料組成物(III)の製造2

製造例b24

製造例a20で製造した塗料組成物（III-1a）を、以下の実施例において、塗料組成物（III-1b）として用いた。

[0226] 塗膜形成亜鉛めっき鋼板の製造2

実施例b1

塗料組成物（II-1a）の代わりに製造例b14で得た塗料組成物（II-1b）を用いる以外、実施例a1と同様の操作を行い、塗膜形成亜鉛めっき鋼板No. 1bを得た。

[0227] 実施例b2～b17、比較例b1～b2及び参考例b1

実施例b1において、表面と裏面に使用する塗料組成物を後記表6に示すとおりとする以外は実施例b1と同様の操作を行い、各塗膜形成亜鉛めっき鋼板No. 2b～20bを得た。

[0228] なお、表6において、表裏面各層において、○印の塗料組成物が塗装されていることを意味する。

[0229] 塗膜性能試験 2

上記実施例 b 1 ～ b 17、比較例 b 1 ～ b 2 及び参考例 b 1 で得られた各塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 1b ～ 20b を試験板として用いる以外、前記試験方法 1 と同様にして、塗膜性能試験を行った。試験結果を後記表 6 に示す。

[0230] [表6]

表6

		実施例																	比較例		参考例
塗膜形成亜鉛めっき鋼板No.		b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7	b8	b9	b10	b11	b12	b13	b14	b15	b16	b17	b1	b2	b1
		1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b	11b	12b	13b	14b	15b	16b	17b	18b	19b	20b
表面 最下層	I-1b	○	○	○	○	○	○	○								○		○	○	○	
	I-2b							○													
	I-3b								○												
	I-4b									○											
	I-5b										○										
	I-6b											○	○								
	I-7b													○							
	I-8b																				○
	I I I-1b															○					
表面 最表層	KPカラー 1580B40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
裏面 最下層	I-1b	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○		○	○	○
	I-6b													○	○	○					
	I I I-1b																	○			
裏面 最表層	I I I-1b	○							○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	I I I-2b		○																		
	I I I-3b			○																	
	I I I-4b				○																
	I I I-5b					○															
	I I I-6b						○														
	I I I-7b							○													
	I I I-8b																		○		
	I I I-9b																			○	
	I I I-10b																				○
複合 腐食試験	エッジさび外観	B	A	A	B	B	A	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	D	D	B
	エッジふくれ評価	B	B	B	A	A	B	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B
	カット部	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A	B	A	B	A
耐湿 試験	エッジさび外観	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	D	C	B
	エッジふくれ評価	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	A
総合評価		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	B	A	D	D	B

[0231] ポリエステル樹脂の製造 3

製造例 c 1 ポリエステル樹脂 A c 1 溶液の合成

製造例 a 1 で得られたポリエステル樹脂 A a 1 を、以下の実施例において、ポリエステル樹脂 A c 1 として用いた。

[0232] フェノール樹脂の製造 3

製造例 c 2 レゾール型フェノール樹脂 B c 1 溶液の製造

製造例 a 2 で得られたレゾール型フェノール樹脂 B a 1 を、以下の実施例において、レゾール型フェノール樹脂 B c 1 として用いた。

[0233] リン酸基含有樹脂の製造 2

製造例 c 3 リン酸基含有アクリル樹脂 D b 1 の製造

リン酸基含有アクリル樹脂として、製造例 b 3 で製造したリン酸基含有アクリル樹脂 D b 1 を用いた。

[0234] 塗料組成物 (I) の製造 3

製造例 c 4

製造例 a 3 で製造した塗料組成物 (I-1 a) を、以下の実施例において、塗料組成物 (I-1 c) として用いた。

[0235] 製造例 c 5 ~ c 11

製造例 c 4 において、水酸基含有樹脂、架橋剤、防錆顔料、その他顔料及び触媒を下記表 7 に示すとおりとする以外は、製造例 c 4 と同様に行い、各塗料組成物 (I-2 c) ~ (I-8 c) を得た。表 7 における各成分の量は、いずれも固形分質量による表示である。

[0236] 表 7 及び表 8 において、表中の (注) は、それぞれ前述の表 1 及び 2 について記載した通りである。

[0237] なお、塗料組成物 (I-8 c) は、従来のクロム系の防錆顔料を含有する塗料組成物であり、参考例用である。

[0238]

[表7]

表7

製造例No.		c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
塗料組成物名(塗料組成物(I-))		I-1c	I-2c	I-3c	I-4c	I-5c	I-6c	I-7c	I-8c
水酸基 含有樹脂	エピコート#1009	90	90	90	90		90	90	90
	ポリエステル樹脂Ac1					80			
	架橋剤	10	10	10			10	10	10
	サイメル303(注1)				10	20			
防錆顔料	レゾール型フェノール樹脂Bc1				3				
	五酸化バナジウム	20	20	20	20	20			
	リン酸カルシウム	20	20		20	20		50	
	K-White G105(注2)			20					
	珪酸カルシウム	20			20	20			
	シールデックスC303(注3)		20				50		
	Coイオン交換シリカ(注4)			20					
	クロム酸ストロンチウム								60
その他 顔料	二酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20
	バリタ	20	20	20	20	20	30	30	20
触媒	タケネートTK-1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1
	Nacure5225(注5)				1	1			

[0239] 塗料組成物(II)の製造3

製造例 c 1 2

製造例 c 1 で製造したポリエステル樹脂 A c 1 溶液 2 1 4、3 部（樹脂固形分 7 5 部）に、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール 1 0 部、二酸化チタン 3 0 部、バリタ 4 0 部及び混合溶剤 2（製造例 c 4 と同じ）の適当量を混合し、ツブ（顔料粗粒子の粒子径）が $20\mu\text{m}$ 以下となるまで顔料分散を行った。

[0240] 次いで、この分散物にサイメル 3 0 3（注 1）2 5 部を加えて均一に混合し、さらに N a c u r e 5 2 2 5（注 6）3 部（固形分量で 1 部）及び上記混合溶剤 2 を適当量加えて粘度約 8 0 秒（フォードカップ # 4 / 25°C ）に調整することにより塗料組成物（II-1 c）を得た。

[0241] 製造例 c 1 3 ~ c 2 3

製造例 c 1 2 において、水酸基含有樹脂、アゾール化合物、架橋剤、防錆顔料、その他顔料及び触媒（さらに、必要に応じてリン酸基含有樹脂を配合）を下記表 8 に示すとおりとする以外は、製造例 c 1 2 と同様に行い、各塗料組成物（II-2 c）~（II-12 c）を得た。表 8 における各成分の量は、いずれも固形分質量による表示である。

[0242] 表 8 に、各塗料組成物(II)のアゾール化合物 (D c) 1 部を、25℃の5質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液 100 質量部に添加して、25℃で6時間攪拌した後、25℃で24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpH (アゾール化合物 (D c) 溶解液のpH) も併せて示す。

[0243] なお、塗料組成物 (II-10c) 及び (II-11c) は比較例用である。

[0244] また、塗料組成物 (II-12c) は、従来のクロム系の防錆顔料を含有する塗料組成物であり、参考例用である。

[0245] [表8]

表 8		c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21	c22	c23
製造例No.		I I-1c	I I-2c	I I-3c	I I-4c	I I-5c	I I-6c	I I-7c	I I-8c	I I-9c	I I-10c	I I-11c	I I-12c
水酸基含有樹脂架橋剤	ポリエステル樹脂Ac1	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	エポコート#1009									75			
	サイメル303(注1)	25	25	25	25	25	25	25	25		25	25	25
	テスモジュールBL3175									25			
アゾール化合物(Dc)	イソール型フェノール樹脂Bc1								3				
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	10		25			10	5		5	1	35	
	3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール		10					5		5			
	5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアゾール				10								
リン酸基含有樹脂(Db)	3-アミノ-5メルカプト-1,2,4-トリアゾール					10			10				
	リン酸基含有アクリル樹脂Db1						10						
	五酸化バナジウム							10	10	10			
	リン酸カルシウム							10	10	10			
化合物(Da)	珪酸カルシウム							10					
	珪酸マグネシウム								10				
	シールドックスC303(注3)									10			
	クロム酸ストロンチウム												30
その他顔料触媒	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	バリタ	40	40	40	40	40	40	40	20	40	40	40	40
	Nacure5225(注5)	1	1	1	1	1	1	1			1	1	1
	タケネートTK-1									0.1			
アゾール化合物(Dc)溶解液のpH		6.6	4.2	6.7	3.5	5.8	6.6	7.1	6.8	5.5	6.4	6.8	—

[0246] 塗料組成物(III)の製造 3

製造例 c 2 4

製造例 a 2 0 で製造した塗料組成物 (III-1 a) を、以下の実施例において、塗料組成物 (III-1 c) として用いた。

[0247] 塗膜形成亜鉛めっき鋼板の製造 3

実施例 c 1

化成処理が施されたガルバリウム鋼板 (板厚 0.4 mm、アルミニウム-亜鉛合金メッキ鋼板、合金中アルミニウムを約 55% 含有、合金メッキ目付量 150 g/m²) に、製造例 c 4 で得た塗料組成物 (I-1 c) を乾燥膜厚 5 μm となるようにバーコーターにて塗装し、素材到達最高温度が 180℃ となるようにして 30 秒間焼付けて、下層裏面塗膜を形成した。この下層裏面塗膜を形成した塗装板の下層裏面塗膜と反対側の表面の鋼板面に、製造例

c 4 で得た塗料組成物 (I-1 c) を乾燥膜厚 $5 \mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗装し、素材到達最高温度が 220°C となるようにして 40 秒間焼付けて下層表面塗膜を形成した。

[0248] その後、該下層裏面塗膜上に、製造例 c 12 で得た塗料組成物 (II-1 c) を乾燥膜厚 $10 \mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗装し、素材到達最高温度が 200°C となるようにして 30 秒間焼付けて、上層裏面塗膜を形成した。

[0249] 冷却後、該下層表面塗膜上に、KP カラー 1580B40 (関西ペイント社製、商品名、ポリエステル系上塗塗料、青色、硬化塗膜のガラス転移温度約 70°C) をバーコーターにて乾燥膜厚が約 $15 \mu\text{m}$ となるように塗装し、素材到達最高温度が 220°C となるようにして 40 秒間焼付けることにより、塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 1 c を得た。

[0250] 実施例 c 2 ~ c 20、比較例 c 1 ~ c 3 及び参考例 c 1

実施例 c 1 において、表面と裏面に使用する塗料組成物を後記表 9 に示すとおりとする以外は実施例 c 1 と同様の操作を行い、各塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 2 c ~ 24 c を得た。

[0251] なお、表 9 において、表裏面各層において、○印の塗料組成物が塗装されていることを意味する。

[0252] 塗膜性能試験 3

上記実施例 c 1 ~ c 20、比較例 c 1 ~ c 3 及び参考例 c 1 で得られた各塗膜形成亜鉛めっき鋼板 No. 1 c ~ 24 c を試験板として用いる以外、前記試験方法 1 と同様にして、塗膜性能試験を行った。試験結果を後記表 9 に示す。

[0253]

[表9]

表9

		実施例																				比較例				参考例
		c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c1	c2	c3	c1	
塗膜形成亜鉛めっき鋼板No.		1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c	9c	10c	11c	12c	13c	14c	15c	16c	17c	18c	19c	20c	21c	22c	23c	24c	
表面 最下層	I-1c	○	○	○	○	○	○	○	○	○								○		○	○	○	○	○		
	I-2c										○															
	I-3c											○														
	I-4c												○													
	I-5c													○												
	I-6c														○	○										
	I-7c																○									
	I-8c																								○	
	I I I-1c																			○						
表面 最表層	KPカラー 1580B40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
裏面 最下層	I-1c	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○			○	○	○	○	
	I-6c																○	○	○							
	I I I-1c																			○						
裏面 最表層	I I I-1c	○									○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
	I I I-2c		○																							
	I I I-3c			○																						
	I I I-4c				○																					
	I I I-5c					○																				
	I I I-6c						○																			
	I I I-7c							○																		
	I I I-8c								○																	
	I I I-9c									○																
	I I I-10c																					○				
	I I I-11c																						○			
	I I I-12c																								○	
複合 腐食試験	エッジさび外観	B	B	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	D	D	C	B	
	エッジふくれ評価	B	B	B	B	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	
	カット部	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	A	B	B	B	C	A	
耐湿 試験	エッジさび外観	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	D	C	C	B	
	エッジふくれ評価	B	B	A	B	A	A	A	B	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	A	
総合評価		A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	B	A	B	D	D	C	B	

請求の範囲

[請求項1] 亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜、裏面に1層又は複層塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板であって、

表裏面の少なくとも一方の最下層に下記塗料組成物(I)による塗膜層が形成され、表裏面の少なくとも一方の最上層に下記塗料組成物(I)による塗膜層が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

塗料組成物(I): (A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂、(B) 架橋剤及び(C) 防錆顔料を含有する塗料組成物であって、該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、防錆顔料(C)の量が10～150質量部である塗料組成物。

塗料組成物(II): (A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂及び(B) 架橋剤を含む塗料組成物であって、

さらに、(Da) 金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有し、かつ該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、化合物(Da)の量が3～50質量部であるか、

(Db) リン酸基含有塗膜形成性樹脂及びリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有し、かつ該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、樹脂(Db)の量が5～30質量部であるか、又は

(Dc) アゾール化合物を含有し、かつ該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、アゾール化合物(Dc)の量が2～30質量部である塗料組成物。

[請求項2] 亜鉛めっき鋼板のめっき中の亜鉛含有量が10質量%以上である請求項1に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項3] 水酸基含有塗膜形成性樹脂(A)が、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水酸基含有エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1

種である請求項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項4] 塗料組成物(II)の水酸基含有塗膜形成樹脂(A)が水酸基含有ポリエステル樹脂である請求項 3 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項5] 架橋剤(B)が、アミノ樹脂、フェノール樹脂及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の架橋剤である請求項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項6] 防錆顔料(C)が、(1)五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、メタバナジン酸アンモニウム及びバナジン酸マグネシウムからなる群より選択される少なくとも 1 種のバナジウム化合物、(2)珪素含有化合物及び(3)リン酸系金属塩である請求項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項7] リン酸系金属塩(3)が、リン酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム及び、金属元素がマグネシウム、アルミニウム、亜鉛、又はカルシウムであるトリポリリン酸金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項8] 化合物(D a)を、25℃の5質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液100質量部に対して、1質量部添加して、25℃で6時間攪拌した後、25℃で24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpHが10～13である請求項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項9] 樹脂(D b)が、分子量分布において、分子量1000以下の成分の質量分率が、5～30質量%である請求項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

[請求項10] 樹脂(D b)を、25℃の5質量%濃度の塩化ナトリウム水溶液100質量部に対して、1質量部添加して、25℃で6時間攪拌した後、25℃で24時間静置した上澄み液を濾過した濾液のpHが3～7である請求項 1 に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

- [請求項11] アゾール化合物（D c）が、トリアゾール基又はチアジアゾール基を有するアゾール化合物である請求項１に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [請求項12] 塗料組成物（I）が、さらに、二酸化チタン及び体質顔料からなる群より選択される少なくとも１種の顔料を含有する請求項１に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [請求項13] 塗料組成物（II）が、さらに、化合物（D a）以外の防錆顔料、二酸化チタン及び体質顔料からなる群より選択される少なくとも１種の顔料を含有する請求項１に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [請求項14] 表面（外向きに使用される面）の最下層に塗料組成物（I）による塗膜層が形成され、反対側の裏面の最上層に塗料組成物（II）による塗膜層が形成される請求項６に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [請求項15] 表裏両面の最下層に塗料組成物（I）による塗膜層が形成され、裏面（内向きに使用される面）の最上層に塗料組成物（II）による塗膜層が形成される請求項１４に記載の塗膜形成亜鉛めっき鋼板。
- [請求項16] 亜鉛めっき鋼板の表裏面の少なくとも一方の最下層に下記塗料組成物（I）を塗装する工程、
 塗料組成物（I）の塗装により得られた塗膜を硬化させる工程、
 表裏面の少なくとも一方の最上層に下記塗料組成物（II）を塗装する工程、及び
 塗料組成物（II）の塗装により得られた塗膜を硬化させる工程、を含む、亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜を形成し、裏面に１層又は複層塗膜を形成する方法：
 塗料組成物（I）：（A）水酸基含有塗膜形成性樹脂、（B）架橋剤及び（C）防錆顔料を含有する塗料組成物であって、該樹脂（A）及び該架橋剤（B）の合計固形分１００質量部に対して、防錆顔料（C）の量が１０～１５０質量部である塗料組成物。
 塗料組成物（II）：（A）水酸基含有塗膜形成性樹脂及び（B）架橋

剤を含む塗料組成物であって、

さらに、(D a) 金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有し、かつ該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、化合物(D a)の量が3～50質量部であるか、

(D b) リン酸基含有塗膜形成性樹脂及びリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有し、かつ該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、樹脂(D b)の量が5～30質量部であるか、又は

(D c) アゾール化合物を含有し、かつ該樹脂(A)及び該架橋剤(B)の合計固形分100質量部に対して、アゾール化合物(D c)の量が2～30質量部である
塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/18(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C23C2/06(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)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, C23C2/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-291160 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims 1 to 5, 9; paragraphs [0074], [0085] to [0086] (Family: none)	1-8, 12-14, 16 9-11, 15
A	JP 2001-335955 A (NKK Corp.), 07 December 2001 (07.12.2001), claim 1; paragraphs [0027], [0097] (Family: none)	1-16
A	JP 2002-97418 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), claim 1; paragraph [0032] (Family: none)	1-16



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
26 May, 2011 (26.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054658

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

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

<Unity of invention>

The coating composition disclosed in [claim 1] of document 1 (JP 2008-291160 A (Kansai Paint Co., Ltd.) 04 December 2008 (04.12.2008)) corresponds to the coating composition (I) in the invention described in claim 1 of the present application. The "metal silicate (2)" in the coating composition disclosed in [claim 1] of document 1 corresponds to "(Da) at least one compound selected from the group consisting of metal silicates and metal ion exchange silica compounds" in the invention described in claim 1 of the present application. In addition, document 1 discloses that the coating composition is applied onto the back surface of a steel sheet and that the coating composition is applied onto the front surface and a top coating is applied onto the coating composition (see document 1: [claim 9], [0074] and [0085]-[0086]). When a matter that the coating composition disclosed in [claim 1] of document 1 corresponds to both the coating composition (I) and the coating composition (II) in the invention described in claim 1 of the present application is taken into consideration, it could be said that document 1 discloses that "a coating layer comprising the coating composition (I) mentioned below is formed on the lowermost layer of at least one of the front and back surfaces, and a coating layer comprising the coating composition (II) mentioned below is formed on the uppermost layer of at least one of the front and back surfaces".

Therefore, the invention described in claim 1 of the present application is not novel over the invention disclosed in document 1, and has no special technical feature. Further, the inventions described in claims 2-7 of the present application (which refer to claim 1 of the present application) and claims 12-14 of the present application are not novel over the invention disclosed in document 1 (see document 1: [claim 1]-[claim 5]), and have no special technical feature. Furthermore, the invention described in claim 16 of the present application has no special technical feature, like the invention described in claim 1 of the present application.

The claims include six (groups of) inventions which do not share a common special technical feature with claim 1 of the present application. The technical features of the (groups of) inventions are as follows.

(Invention 1) The inventions described in claims 1-7, 12-14 and 16 of the present application.

The technical feature: "a zinc-plated steel sheet having a coating film formed thereon, wherein a multi-layered coating film is formed on the front surface of a zinc-plated steel sheet and a one-layered or multi-layered coating film is formed on the back surface of the zinc-plated steel sheet, and wherein a coating layer comprising the coating composition (I) mentioned below is formed on the lowermost layer of at least one of the front and back surfaces, and a coating layer comprising the coating composition (II) mentioned below is formed on the uppermost layer of at least one of the front and back surfaces.

The coating composition (I): a coating composition comprising (A) a resin containing a hydroxy group and capable of forming a coating film, (B) a cross-linking agent, and (C) a corrosion-proof pigment,

(continued to next sheet)

wherein the corrosion-proof pigment (C) is contained in an amount of 10 to 150 parts by mass relative to the total solid content (100 parts by mass) of the resin (A) and the cross-linking agent (B).

The coating composition (II): a coating composition comprising (A) a resin containing a hydroxy group and capable of forming a coating film and (B) a cross-linking agent, wherein (Da) at least one compound selected from the group consisting of metal silicates and metal ion exchange silica compounds is additionally contained and the content of the compound (Da) is 3 to 50 parts by mass relative to the total solid content (100 parts by mass) of the resin (A) and the cross-linking agent (B), or wherein (Db) at least one resin selected from the group consisting of resins each containing a phosphoric acid group and capable of forming a coating film and resins each containing a phosphate group and capable of forming a coating film and the content of the resin (Db) is 5 to 30 parts by mass relative to the total solid content (100 parts by mass) of the resin (A) and the cross-linking agent (B), or wherein (Dc) an azole compound is contained and the content of the azole compound (Dc) is 2 to 30 parts by mass relative to the total solid content (100 parts by mass) of the resin (A) and the cross-linking agent (B)."

(Invention 2) The invention described in claim 8 of the present application.

The technical feature: the compound (Da) is defined as in the invention described in claim 8 of the present application.

(Invention 3) The invention described in claim 9 of the present application.

The technical feature: the compound (Db) is defined as in the invention described in claim 9 of the present application.

(Invention 4) The invention described in claim 10 of the present application.

The technical feature: the compound (Db) is defined as in the invention described in claim 10 of the present application.

(Invention 5) The invention described in claim 11 of the present application.

The technical feature: the compound (Dc) is defined as in the invention described in claim 11 of the present application.

(Invention 6) The invention described in claim 15 of the present application.

The technical feature: the layer structure is defined as in the invention described in claim 15 of the present application.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C23C2/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, C23C2/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-291160 A（関西ペイント株式会社）2008.12.04, [請求項1] - [請求項5], [請求項9], [0074], [0085] - [0086]（ファミリーなし）	1-8, 12-14, 16 9-11, 15
A	JP 2001-335955 A（日本鋼管株式会社）2001.12.07, [請求項1], [0027], [0097]（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2002-97418 A（関西ペイント株式会社）2002.04.02, [請求項1], [0032]（ファミリーなし）	1-16

☐ 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

2 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

山本 昌広

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

4 6 7 6

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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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。
特別ページを参照。

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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はあったが、異議申立てはなかった。

＜発明の単一性について＞

文献 1（JP 2008-291160 A（関西ペイント株式会社）2008.12.04）の〔請求項 1〕に記載された塗料組成物は、本願請求項 1 に係る発明の塗料組成物(I)に相当する。また、文献 1 の〔請求項 1〕に記載された塗料組成物中の「金属珪酸塩(2)」は、本願請求項 1 に係る発明の「(D a) 金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物」に相当する。さらに、文献 1 には、塗料組成物を鋼板の裏面に塗装すること、及び塗料組成物を表面に塗装した後、その上に上塗塗料を塗装することが記載されている（文献 1：〔請求項 9〕、〔0074〕及び〔0085〕－〔0086〕参照）。ここで、文献 1 の〔請求項 1〕に記載された塗料組成物は、本願請求項 1 に係る発明の塗料組成物(I)及び塗料組成物(II)の両方に相当することを考えると、文献 1 には、「表裏面の少なくとも一方の最下層に下記塗料組成物(I)による塗膜層が形成され、表裏面の少なくとも一方の最上層に下記塗料組成物(II)による塗膜層が形成され」ることが記載されているといえる。

したがって、本願請求項 1 に係る発明は、文献 1 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。また、本願請求項 1 を引用する本願請求項 2－7 及び 12－14 に係る発明についても、文献 1 に記載された発明に対して新規性が認められず（文献 1：〔請求項 1〕－〔請求項 5〕参照）、特別な技術的特徴を有しない。さらに、本願請求項 16 に係る発明も、本願請求項 1 に係る発明と同様に特別な技術的特徴を有しない。

そして、請求の範囲には、本願請求項 1 と共通の特別な技術的特徴を有しない 6 の発明（群）が含まれる。これらの各発明（群）の技術的特徴は以下のとおりである。

（発明 1）本願請求項 1－7、12－14 及び 16 に係る発明

技術的特徴：「亜鉛めっき鋼板の表面に複層塗膜、裏面に 1 層又は複層塗膜が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板であって、表裏面の少なくとも一方の最下層に下記塗料組成物(I)による塗膜層が形成され、表裏面の少なくとも一方の最上層に下記塗料組成物(II)による塗膜層が形成されてなる塗膜形成亜鉛めっき鋼板。

塗料組成物(I)：(A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂、(B) 架橋剤及び (C) 防錆顔料を含有する塗料組成物であって、該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、防錆顔料 (C) の量が 10～150 質量部である塗料組成物。

塗料組成物(II)：(A) 水酸基含有塗膜形成性樹脂及び (B) 架橋剤を含む塗料組成物であって、さらに、(D a) 金属珪酸塩及び金属イオン交換シリカからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有し、かつ該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、化合物 (D a) の量が 3～50 質量部であるか、(D b) リン酸基含有塗膜形成性樹脂及びリン酸塩基含有塗膜形成性樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂を含有し、かつ該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、樹脂 (D b) の量が 5～30 質量部であるか、又は (D c) アゾール化合物を含有し、かつ該樹脂 (A) 及び該架橋剤 (B) の合計固形分 100 質量部に対して、アゾール化合物 (D c) の量が 2～30 質量部である塗料組成物。」

（発明 2）本願請求項 8 に係る発明

技術的特徴：化合物 (D a) を本願請求項 8 に係る発明のように規定する点。

（発明 3）本願請求項 9 に係る発明

技術的特徴：化合物 (D b) を本願請求項 9 に係る発明のように規定する点。

（発明 4）本願請求項 10 に係る発明

技術的特徴：化合物 (D b) を本願請求項 10 に係る発明のように規定する点。

（発明 5）本願請求項 11 に係る発明

技術的特徴：化合物 (D c) を本願請求項 11 に係る発明のように規定する点。

（発明 6）本願請求項 15 に係る発明

技術的特徴：層構成を本願請求項 15 に係る発明のように規定する点。