

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年9月10日 (10.09.2004)

PCT

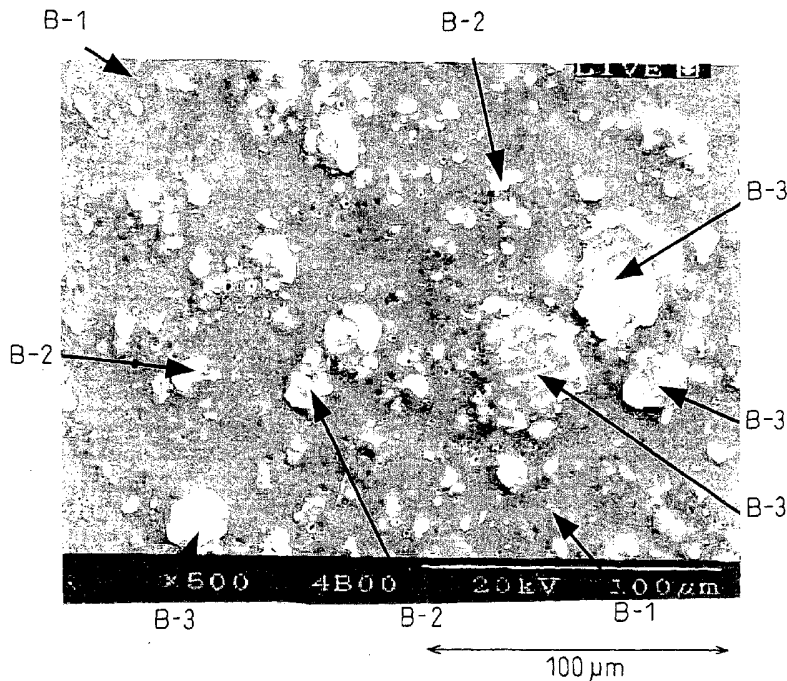
(10) 国際公開番号
WO 2004/076720 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 26/00, 30/00, B32B 15/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014943
- (22) 国際出願日: 2003年11月21日 (21.11.2003)
- (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2003-2916 2003年1月9日 (09.01.2003) JP
 - 特願2003-2917 2003年1月9日 (09.01.2003) JP
 - 特願2003-344281 2003年10月2日 (02.10.2003) JP
 - 特願2003-344282 2003年10月2日 (02.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲澤 真人 (NAKAZAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LUBRICATING METAL SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 潤滑性金属板とその製造方法



(57) Abstract: A material having a high degree of slipping properties which make even PET bottles slip thereon, press moldability which enables the material to withstand even multistage ironing, resistance to wearing by paper, snow slipping properties, etc. is stably supplied at low cost. The material is a surface-treated metal sheet which comprises a metal sheet and formed on one or each side thereof a continuous coating film (A) having an average thickness of 20 μm or smaller, the coating film containing a solid lubricant (B) having a major-axis length which is at least 3 times the average film thickness. Also provided are: the surface-treated metal sheet containing as the solid lubricant a fluororesin having a major-axis length which exceeds 20 μm when viewed from a direction perpendicular to the coating film, the number of the fluororesin particles is 10 or larger per mm²; a lubricating metal sheet which is obtained by mixing an

ingredient for the continuous coating film (A) with the solid lubricant (B) having a major-axis length at least 3 times the film thickness and applying the mixture to a metal sheet to hold the solid lubricant in the coating film by orienting the solid lubricant in flat arrangement by utilizing the areal pressure during the application; and a process for producing the lubricating metal sheet, which comprises irradiating a fluororesin synthesized, e.g., by suspension or emulsion polymerization with a radiation to make the fluororesin have a lower molecular weight, mixing this fluororesin with a water-compatible resin, applying the mixture with stirring to a metal sheet, and drying it.

[続葉有]

WO 2004/076720 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

PETボトルをも滑らせる高度な滑り性、多段しごき成形にも耐えるプレス成形性、耐紙摩耗性、滑雪性などを有する材料を、安価に安定供給するもので、平均膜厚が $20\mu\text{m}$ 以下の連続皮膜(A)を金属板の片面もしくは両面に有し、該皮膜中に、平均膜厚の3倍以上の長径を有する固形潤滑剤(B)が含有されている表面処理金属板。固形潤滑剤として、皮膜に垂直な方向から見ると長径が $20\mu\text{m}$ 超であるフッ素系樹脂を 1mm^2 あたり10個以上含有している表面処理金属板、および、連続皮膜(A)の成分と、膜厚の3倍より長径が大きい固形潤滑剤(B)とを混合して金属板に塗布し、塗布時の面圧を利用して固形潤滑剤を扁平化させることにより皮膜中に保持させる潤滑性金属板であり、この潤滑性金属板を製造するには、例えば、懸濁重合または乳化重合により合成されたフッ素系樹脂に放射線を照射して低分子量化したのちに、これを水性樹脂と混合して、攪拌しながら金属板に塗布、乾燥して得られる。

明 細 書

潤滑性金属板とその製造方法

技術分野

本発明は、添加剤を含有させた連続皮膜を表面に有する金属板とその製造方法に関する。特に、添加剤として固形潤滑剤を含有させた、潤滑性を有する金属板に関する。本発明は、従来の潤滑性金属板に比べてすべり性に優れていることから、特に物品等を滑らせて移動させる用途に好適に使用される。また、繰り返し摺動に対する耐久性にも優れているため、プレス成形用、特に多段成形用にも適用可能なものである。さらに、耐摩耗性にも優れていることから、複写機の通紙部分のような耐摩耗用途にも適用可能である。また、撥水性を有することから、滑雪性や耐汚染性を有する屋外用金属材料としても適用可能なものである。

背景技術

自動物流においては、ホッパー、シューター等による物品の移動が従来より広く行われてきたが、近年、その高効率化、すなわち移送途中の渋滞による機会損失の低減、あるいは移送板の低勾配化による装置全体の小型化などが求められるようになってきている。一方で、自動販売機を例にとれば、従来の缶入りや瓶入りの商品に加えて、これらよりも滑りにくいPETボトル入り商品の普及率が増え、高度の潤滑性を有する移送板へのニーズが高まりつつある。

古くから移送板として使用されてきた材料に、特開平6-325255号公報に見られるようなNi系めっきにフッ素系樹脂を共析させた複合めっき金属板がある。しかしこれは、コストが高いうえに、共析可

能なフッ素系樹脂の量に限界があることから、高度の潤滑性を発現することができない。

これを改善しうる従来技術としては、潤滑性、プレス成形性向上を目的に、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素系樹脂を固形潤滑剤として塗膜中に含有させた塗装金属板があげられる。例えば、特許第3071376号には、平均粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を固体潤滑剤としてエポキシ系樹脂に含有させ、亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布した有機複合鋼板が開示されている。特開平8-174758号公報には、親水性樹脂に、潤滑剤として平均粒子径が $0.05 \sim 7 \mu\text{m}$ の水分散性ポリオレフィン系樹脂もしくは水分散性フッ素系樹脂を含有させ、亜鉛系めっき鋼板に塗布、乾燥させた有機被覆めっき鋼板が開示されている。また、特許第2617837号には、めっき鋼板の表面に、いずれも粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以下のポリオレフィンワックスとポリテトラフルオロエチレン (テフロンワックス (商品名)) とを水性樹脂に混合し、塗布、乾燥する潤滑めっき鋼板の製造方法が開示されている。これらの技術においてフッ素系樹脂の粒子径を制限している理由は、粒子径が小さすぎると潤滑性が劣ること、大きすぎると樹脂皮膜からの突出が大きすぎて皮膜中に保持されにくくなり皮膜摺動時等に欠落しやすいこと、また大きすぎると樹脂中に均一分散しにくくなることである。特開平2-92536号公報ではこの関係を定量化し、膜厚を T 、フッ素系樹脂の粒子径を R としたときに、 $T/R = 0.6 \sim 2$ が好適範囲であるとしている。

フッ素系樹脂は表面自由エネルギーが低い樹脂であるため、他の樹脂と混合すると、乾燥時に皮膜表層に濃化する傾向にある。このことと関連した従来技術として、特開平2-92536号公報、特許第3075117号をあげることができる。特開平2-92536号公報には、フッ素

系樹脂の表面濃化による層分離を積極的に行わせる目的で、乾燥塗膜厚に適した粒子径のフッ素系樹脂粉末を選ぶ技術が開示されている。一方、特許第3075117号では、表面濃化がすすみすぎると表層が磨耗した段階で潤滑性が失われることから、むしろ皮膜中の金属板に近い側にフッ素系樹脂を残存させるべく、乾燥条件を適正化するという技術が開示されている。フッ素系樹脂の表面濃化による層分離は、ベース樹脂の乾燥塗膜厚に比べてフッ素系樹脂粉末の粒子径が相対的に小さいことから起こる技術課題であり、これらの公知例はそれを解決しようとしたものである。

一方、より粒子径の大きいフッ素系樹脂を用いる従来技術もある。特開2001-198522号公報には、アクリル樹脂をベースとして、粒子径0.1～5 μm のポリテトラフルオロエチレン粉末を3～30質量%加えて潤滑性を向上させ、さらに粒子径7～20 μm のポリテトラフルオロエチレン粉末を1～10質量%加えて、つや消し外観を与えるという技術が見られる。ここで、粒子径7～20 μm の粉末を10質量%以下に制限したのは、これを超えて添加するとむしろ耐磨耗性が低下するためである。特開昭62-179936号公報には、焼き付け硬化型樹脂に粒子径が1～110 μm のフッ素系樹脂粉末を添加し、乾燥膜厚5～200 μm としたプレコート鋼板が開示されている。

フッ素系樹脂を耐磨耗用途に適用した先行技術としては、特開2003-33995号公報がある。これは、平均粒子径1 μm 以下のフッ素樹脂粉末をポリエーテルスルホン等の耐熱塗料中に、鱗片状無機添加材とともに混合して金属板に塗布し、フッ素樹脂の熔融温度まで加熱したのち焼成することにより、皮膜の最表層にフッ素樹脂単体の薄膜を形成させるものである。このフッ素樹脂薄膜があることにより、初期磨耗性、非粘着性が付与される。これと同様の考え方、すなわちフッ素系樹脂の熱熔融による表面濃化により金属板に耐磨

耗性を付与するものとして、特開平8-57413号公報がある。

フッ素系樹脂の撥水性、耐汚染性を利用した従来技術も多数ある。特開平7-90691号公報には、金属やセラミクスかならる硬質母粒子の表面をフッ素系樹脂で被覆し、これをニッケル等の金属めっき中に共析させる技術が開示されている。また、特開平9-141780号公報には、鋼板表面に化成処理層を介して、フッ素系樹脂フィルムをラミネートすることにより、耐環境汚染性に優れた鋼板が得られることが開示されている。

フッ素系樹脂はまた、滑雪性に優れた金属板用表面処理としても利用されている。特開昭63-268636号公報および特開昭和64-58539号公報には、表層には滑雪性向上のために顔料を含まないフッ素系樹脂層を設け、第2層には耐久性向上のため顔料を含むフッ素系樹脂層を設けた金属板が開示されている。

しかしながら、これらの従来技術には課題がある。

粒子径が数 μm 以下のフッ素系樹脂は、乳化重合で得られる。また、フッ素系樹脂の水分散体は、乳化重合でできたフッ素系樹脂のラテックスに界面活性剤を添加したのち濃縮・安定化したものとして市販されている。これは、特開平7-90620号公報にも述べられているように塗料組成物中での分散安定性には優れている。しかし、乳化重合で得られた粒子径が数 μm 以下のフッ素系樹脂を、他の樹脂に混合して金属板に塗布すると、塗布ロール上にフッ素系樹脂の巻きつきが起こりやすい。これは、フッ素系樹脂の特性として、せん断力を受けると繊維化しやすいことによるものと思われる。特開平4-341375号公報には、アクリル系やポリエチレン系の樹脂を被覆した粒子径 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂粒子を用いると、製造時にフッ素系樹脂粒子が皮膜から剥脱してロールへ巻きつくという問題を解決できることが開示されている。しかしながらこれは、塗布、

乾燥終了後の皮膜からの剥脱であるので、塗布ロールより下工程にある搬送ロールへの巻きつきを回避しただけであって、塗布ロール上での繊維化の問題を直接解決するものではない。

粒子径が数 μm 以下のフッ素系樹脂を用いる場合のもうひとつの課題は、先に述べたフッ素系樹脂の表面濃化による層分離である。この問題を解決するのに特開平2-92536号公報の方法によるには、粒子径分布が非常に狭いフッ素系樹脂を準備しなければならない（粒子径が膜厚の $1/2$ 以上、 $5/3$ 以下）。そのためには、通常の方法で合成される粒子径分布が広いフッ素系樹脂をフィルター等で分別しなければならず、手間とコストがかかる。一方、特許第3075117号の方法は、乾燥条件のみによりフッ素系樹脂の表面濃化を制御しようとするものであるが、表面濃化を制御するにはベース樹脂の粘度が雰囲気温度によって変化することなども考慮する必要があり、安定的に所望の層分離構造を得るのは容易ではない。

特開2003-33995号公報や特開平8-57413号公報は、フッ素樹脂を熔融させることで表面濃化させる技術であるから、もともとのフッ素樹脂の粒子径によらず表面濃化できる点では有利である。しかし、乾燥板温をフッ素樹脂が熔融する温度まで上げてから、数分～数十分の間焼成する必要がある。これはラインスピード数十 mpm 以上のラインでは不可能である。また、フッ素が熔融する温度でも耐熱性を有するベース樹脂を用いる必要があるが、このような樹脂は高価である。

一方、フッ素系樹脂の粒子径が塗膜厚に比べて十分大きい場合、具体的には粒子径が塗膜厚の3倍以上あるような場合には、層分離の問題が無いかわりに、塗膜からの脱落の懸念がある。

すなわち、従来技術においては、1) 製造時に塗布ロール上でせん断力を受けたフッ素系樹脂が繊維化して塗布ロールへ巻きつく、

2) ベース樹脂の乾燥塗膜厚に比べてフッ素系樹脂粉末の粒子径が相対的に小さいとフッ素系樹脂が表面濃化して層分離する、3) ベース樹脂の乾燥塗膜厚に比べてフッ素系樹脂粉末の粒子径が相対的に大きいとフッ素系樹脂粉末が塗膜から脱落する、という課題をすべて解決した安価な材料は見られない。

発明の開示

本発明の目的は、上記3つの課題を解決し、かつ、PETボトルをも滑らせる高度な滑り性を有する移送板用材料を、安価に安定供給することである。本発明はまた、プレス成形用、耐磨耗用、滑雪・耐汚染用にも適用可能な潤滑性金属板を意図したものである。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた。この結果、従来技術においては、フッ素系樹脂の塗布ロールへの巻きつきとフッ素系樹脂の構造や物性との関係が明確化されていないこと、またフッ素系樹脂の層分離や脱落を防ぐのに、フッ素系樹脂が球状もしくはそれに近い形状であることを前提に、その粒子径と乾燥膜厚の関係を適正化するという視点しかないことに気づいた。

そこで、まず塗布ロールへの巻きつきを抑制する方法について検討したところ、乳化重合ままのフッ素系樹脂はその粒子径によらずロールへ巻きつきやすいのに対して、これに放射線を照射してC-F結合を切り低分子量化したものはロールへ巻きつきにくいことを見出した。また、もうひとつの重合法である懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂は、そもそもロールへの巻きつきの問題が、乳化重合で合成されたものより少なく、これに放射線を照射してC-F結合を切り低分子量化したものはロールへ巻くことがほとんどないことも分かった。

つぎに層分離と脱落の問題については、乾燥膜厚よりも大きな粒

子径のフッ素系樹脂粉末を用いることで膜厚方向の層分離の問題をなくし、かつ塗布時のロール面圧によりフッ素系樹脂の皮膜から突出した部分を押しつぶすことにより脱落の問題をも回避するという方法を提案した。そして、それを実現するための方策について鋭意検討した。

まず、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂をモールドイングパウダー用に造粒（焼成）し、放射線照射により低分子量化した。これに塗布用ゴムロールで面圧をかけたところ、粒子は崩壊した。一方、乳化重合により合成されたフッ素系樹脂を粒子径数百ミクロンのファインパウダーとし、これを造粒（焼成）することなく、放射線照射により低分子量化したものは、ロール面圧によって塑性変形した。その理由は明らかではないが、モールドイングパウダーを造粒したのち放射線照射したものは「硬くもろい」粒子となっていたのに対して、ファインパウダーを造粒することなく放射線照射したものはサブミクロンの一次粒子がゆるく結合して全体として数十ミクロンの大きさの「柔らかく変形しやすい」二次粒子になっていたと推察される。

一方、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂についても、これを造粒することなく放射線照射により低分子量化し、塗布用ゴムロールで面圧をかけたところ、この場合にもやはり塑性変形が起こった。すなわち、乳化重合、懸濁重合を問わず、造粒（焼成）することなく放射線照射により低分子量化した粒子は、塑性変形することが分かった。なお、以後、造粒もしくは焼成とは、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂を融点以上で長時間加熱し、モールドイングパウダーとするために通常行われているものと、同等の熱処理を指すものとする。

さらに、PETボトルをも滑らせる高度な滑り性、多段成形に耐え

るプレス成形性、高度な耐磨耗性や滑雪性・耐汚染性を発現する方法について検討したところ、ロール面圧によってつぶされたと思われる、膜厚に比べて長径が大きく扁平な形状をしたフッ素系樹脂の皮膜中における含有率を高めることにより、おそらくこれが面接触による潤滑点として働き、滑り性、成形性、耐磨耗性、滑雪性・耐汚染性などが飛躍的に向上することを見出した。

更に、本発明者らは、すべり性向上効果を得るための別の要件についても検討した。すなわち、潤滑性皮膜の膜厚の3倍を超える大きな粒子径のものから、膜厚よりも小さなものまで、幅広い粒子径分布を有するフッ素系樹脂粉末を用いることで、まずは膜厚方向の層分離の問題をなくす。一方で塗布時にこれらを皮膜中にうまく取り込むことにより、皮膜表面に適度な盛り上がりを形成させてこれを潤滑点として機能させることができれば、粒子を皮膜表面に突出させるかもしくは表面濃化させることが必ずしも必要ないことを提案した。そして、それを実現するための方策について鋭意検討した。

まず、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂について検討した。懸濁重合後に軽度の熱処理を行って一旦「硬い粒子」にしたフッ素系樹脂に、放射線を照射して低分子量化した。これを水性樹脂と混合してロールコーター塗布すると、膜厚より過度に大きいものは弾き飛ばされ、短径が膜厚の2倍程度以下の粒子だけがうまく潤滑性皮膜中に取り込まれて盛り上がり部分を形成することが分かった。しかも低分子量化の効果により、この盛り上がり部分に荷重が加わるとわずかに変形が起こり、潤滑点として機能することが明らかになった。

一方、乳化重合により合成されたフッ素系樹脂についても、融点未満の温度での軽度の加熱処理を行ったのち放射線照射により低分

子量化した。これを水性樹脂と混合してロールコーター塗布すると、やはり潤滑性皮膜中に取り込まれて盛り上がり部分を形成することが分かった。この盛り上がり部分も荷重が加わると潤滑点として機能できた。この理由は明らかではないが、軽度の加熱処理を行ったのち放射線照射したものはサブミクロンの一次粒子が結合して全体として数十ミクロンの大きさの「柔らかく変形しやすい」凝集体になり、その形のままで皮膜に取り込まれたものと推察される。

さらに、PETボトルをも滑らせる高度な滑り性を発現する方法について検討したところ、上記の懸濁重合から出発したもの、および乳化重合から出発したもののいずれについても、潤滑性皮膜の表面に形成された盛り上がり部分の高さと密度を特定範囲に制御することにより、これが潤滑点として機能してPETボトルとの滑り性が飛躍的に向上することを見出した。本発明は上記知見に基づいてなされたもので、その要旨は次のとおりである。

(1) 金属板の片面もしくは両面に平均膜厚が $20\mu\text{m}$ 以下の連続皮膜を有し、該連続皮膜中に平均膜厚の3倍以上の長径を有する固形潤滑剤を添加物として含有することを特徴とする潤滑性金属板。

(2) 前記固形潤滑剤として、皮膜に垂直な方向から見ると長径が $20\mu\text{m}$ 超であるフッ素系樹脂を含有していることを特徴とする(1)記載の潤滑性金属板。

(3) 長径 $20\mu\text{m}$ 超であるフッ素系樹脂の個数が 1mm^2 あたり10個以上であることを特徴とする(2)記載の潤滑性金属板。

(4) 連続皮膜がフッ素を含有せず、かつフッ素系樹脂の金属板上での付着量が、F換算で $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする(2)または(3)に記載の潤滑性金属板。

(5) 連続皮膜中に、固形潤滑剤としてさらにフッ素を含有しないワックスを含有する(2)～(4)のいずれかに記載の潤滑性金

属板。

(6) 連続皮膜と金属板との間に下地処理層を有することを特徴とする(2)～(5)のいずれかに記載の潤滑性金属板。

(7) 連続皮膜の表面粗さ曲線において、製造ライン方向の長さ10mmについて高さ2 μ mを超えるピークが3個超、高さ5 μ mを超えるピークが1個未満であることを特徴とする(1)に記載の潤滑性金属板。

(8) 固形潤滑剤としてフッ素系樹脂を含有し、かつ連続皮膜がフッ素を含有せず、該フッ素系樹脂の金属板上での付着量が、F換算で20mg/m²以上であることを特徴とする(7)記載の潤滑性金属板。

(9) 連続皮膜中に、固形潤滑剤としてさらにフッ素を含有しないワックスを含有する(7)または(8)に記載の潤滑性金属板。

(10) 連続皮膜と金属板との間に下地処理層を有することを特徴とする(7)～(9)のいずれかに記載の潤滑性金属板。

(11) (1)記載の潤滑性金属板の製造方法において、連続皮膜の構成成分と固形潤滑剤とを混合して金属板表面に塗布する工程で、塗布時の面圧を利用して固形潤滑剤を扁平化することにより、連続皮膜中に含有させることを特徴とする潤滑性金属板の製造方法。

(12) 固形潤滑剤が、乳化重合により合成されたフッ素系樹脂のファインパウダーに、放射線を照射して低分子量化したものであって、これを連続皮膜の成分と混合し、攪拌しながら金属板に塗布、乾燥することを特徴とする(11)記載の潤滑性金属板の製造方法。

(13) 固形潤滑剤が、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂を焼成することなく、放射線を照射して低分子量化したものであって、これを連続皮膜の成分と混合して、攪拌しながら金属板に塗布、乾燥することを特徴とする(12)記載の潤滑性金属板の製造方法。

(14) 放射線を照射したフッ素系樹脂を、界面活性剤により水分散体とし、これを水性樹脂と混合し攪拌しながら金属板に塗布、乾燥することを特徴とする(12)または(13)に記載の表面処理金属板の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の金属板表面の走査型電子顕微鏡写真である。B-1は長径が $1\ \mu\text{m}$ 以下のフッ素系樹脂、B-2は長径が $1\ \mu\text{m}$ 超、 $20\ \mu\text{m}$ 以下のフッ素系樹脂、B-3は皮膜に垂直な方向から見ると長径が $20\ \mu\text{m}$ 超であるフッ素系樹脂を示す図である。

図2は、本発明の金属板の断面模式図である。

図3は、本発明の潤滑性金属板を表すもう一つの断面模式図である。A：連続皮膜、B：フッ素系樹脂、C：フッ素を含まない潤滑剤、白矢印：皮膜からの盛り上がり（潤滑点）。

図4は、本発明の金属板と比較材で連続摺動試験を行ったときの、動摩擦係数の変化を表すグラフである。

図5は、多段成形される自動車ミッション部品の写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳述する。

まず、本発明において、本発明の対象は、連続皮膜中に添加物を有する不均一な表面処理皮膜を片面もしくは両面に有する金属材料である。ここで連続皮膜と定義したのは、意図的に皮膜成分を金属板上に分散被覆させ、皮膜の無い部分が金属板全体の表面のうちかなりの割合、例えば数十%を占めるような場合を除外するためである。したがって、連続被覆を意図して形成されてはいるが、場所により膜厚の変化があったり、一部に金属が露出する部分があるよう

な場合は、連続皮膜と呼ぶものである。平均膜厚を $20\mu\text{m}$ 以下としたのは、いわゆる後処理金属板および塗装金属板を対象とするためである。平均膜厚はのちに述べる方法により求める。連続皮膜が単層であってもよいし、2層以上の複層皮膜であってもよい。また、その主成分は有機物であっても、無機物であっても良い。

添加物として使用可能なものには、固形潤滑剤、防錆剤、色材、金属粉、繊維、箔片、磁性体などがある。本発明の特徴は、添加物のうち、固形潤滑剤の長径が連続皮膜の平均膜厚の3倍以上であること、すなわち扁平な固形潤滑剤を含んでいることである。長径が平均膜厚の3倍未満のものは、ここでは扁平潤滑剤とは呼ばない。

従来技術では、固形潤滑剤の長径は、膜厚の2倍程度まででないこと、連続皮膜から脱落しやすいとされてきたのに対して、本発明では長径が膜厚の3倍以上である扁平な固形潤滑剤を、連続皮膜中に含有させている点に特徴がある。長径が平均膜厚の3倍以上あることにより、面接触による潤滑機能が発現され、高度なすべり性、耐摩耗性を得ることができる。さらに好適には5倍以上である。一方、固形潤滑剤の長径が平均膜厚の3倍未満では、点接触が支配的となり、すべり性、耐摩耗性のレベルは落ちる。

連続皮膜の成分として適用可能な有機物の種類に特に制限は無く、例えば、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、アイオノマー系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、あるいはポリエーテルサルホン、ポリフェニルスルフィド、ポリアミドイミドなどが例示される。これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いたり、共重合体を用いたり（例えばエチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体）、お互いに変性したり（例えばエポキシ変性ウレタン樹脂、アクリル変性アイオノマー

樹脂等)、あるいは別の有機物で変性したもの(例えばアミン変性エポキシ樹脂)を用いても良い。また、樹脂は溶剤系樹脂であっても、水系樹脂であっても良い。さらに、樹脂自身が以下に述べるようなフッ素系樹脂のなかの1つまたは2つ以上であっても良い。

また、連続皮膜の成分として適用可能な無機物の例としては、リチウムシリケート、ナトリウムシリケート(水ガラス)などの珪素化合物、ヴァナジン酸、チタン酸、ジルコン酸、モリブデン酸、クロム酸などの金属酸化物、りん酸、硝酸などの酸などが例示できる。

固形潤滑剤として適用可能なものの例としては、次項に述べるフッ素系樹脂のほか、フッ素を含有しないワックスとして、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、天然ワックス、ステアリン酸エステル、メラミンシアヌレート、二硫化モリブデン、グラファイト、二硫化タングステン、窒化ホウ素などがあげられる。

更に、本発明では、扁平な固形潤滑剤としてフッ素系樹脂を構成成分とすることが好ましい。フッ素系樹脂は固形潤滑剤としては最もすべり性に優れたもののひとつである。固形潤滑剤に用いるフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)などが使用可能である。これらのうち1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用しても良い。

また、本発明では、連続皮膜の最低膜厚と、固体潤滑剤として含有される扁平なフッ素系樹脂の最低長径を規定することが好ましい。連続皮膜の最低膜厚は、以下に述べるフッ素系樹脂の大きさや形態を活用するには $0.5\mu\text{m}$ 以上が良い。ここで膜厚は、供試材の断面を適正な倍率でSEM観察することにより決定した。金属板の十分離れた位置から最低10サンプルを採取し、各サンプルとも特異でない3～5箇所について断面観察により膜厚測定を行って、得られた合計30～50測定の平均値を膜厚とした。

連続皮膜中におけるフッ素系樹脂（B）の形態については、図1のSEM写真ともあわせて説明する。皮膜中に含まれるフッ素系樹脂（B）を大きさや形態で分類すると図1に示すように、長径が $1\mu\text{m}$ 以下のもの（B-1）、長径が $1\mu\text{m}$ 超、 $20\mu\text{m}$ 以下のもの（B-2）、皮膜に垂直な方向から見ると長径が $20\mu\text{m}$ 超であるもの（B-3）から構成される。図1のSEM写真は皮膜と垂直な方向から、加速電圧20kV、倍率500倍で撮影したものである。なお、「皮膜に垂直な方向から見る」とは、SEM写真を撮影する時に、サンプルを意図的に傾斜させていないという意味である。白っぽい粒子が多数見えているが、これがフッ素系樹脂であることはEDXによる元素分析（面分析）で確認できる。加速電圧を20kVと高めに設定したのはフッ素系樹脂を明瞭にするためであり、加速電圧を下げると、全体に黒っぽい写真となる。本発明においては、（B-1）の含有量はなるべく少ないことが望ましく、好適にはフッ素系樹脂（B）全体の10重量%以下である。（B-2）のタイプは主成分として含まれている。（B-3）のタイプは、本発明の構成上最大の特徴である。（B-3）より長径の小さい（B-2）しか含有されていなくても、その長径が平均膜厚の3倍以上である限りにおいては、従来よりも高度なすべり性を発現できるが、さらに高度なすべり性、成

形性、耐摩耗性等が要求される場合には、長径 $20\mu\text{m}$ 超である（B-3）のタイプを含有することが必須要件になってくる。

（B-3）が含有されれば従来よりも優れたすべり性は発現できるが、更に高度なすべり性、耐摩耗性が要求される場合、例えばPETボトルのようなすべりにくい材料との潤滑性と耐摩耗性を改善するためには、（B-3）は皮膜 1mm^2 あたり10個以上含まれていることが必要である。10個未満では改善効果が少ない。また、長径が $20\mu\text{m}$ 以下ではやはり改善効果が少ない。

（B-3）のタイプの個数は、皮膜と垂直な方向から、すなわちサンプルを意図的に傾斜させずに、加速電圧 20kV 、倍率500倍でSEM写真を撮影し、その視野内でフッ素系樹脂（B）の長径を測定し、条件に合うものを数えるという操作を、1サンプルあたり最低40視野について行って合計し、 1mm^2 あたりに換算することで求めた。40視野の選は、サンプルの中の十分離れた位置から10~20箇所の小片を切り出し、各小片につきランダムに選んだ2~4視野のSEM写真を撮影するという方法で、なるべく偏りが無いように行った。

なお、（B-3）のタイプのフッ素系樹脂はその大きさと形態が重要であって、潤滑性皮膜の表面に露出しているかどうか、あるいは下地金属に接触する位置まで埋め込まれているかどうかは必ずしも重要でない。図2に示すように、（B-3）タイプの中には、ロール面圧で押しつぶされた際に、連続皮膜の成分によってその表面が覆われたと思われるものもあるが、完全に露出していなくても潤滑性皮膜から多少なりとも盛り上がった形となっているかぎり、へき開性コロ潤滑の潤滑点として機能できるためである。逆に、下地金属に接触する位置まで埋め込まれていない粒子もあるが、これについても潤滑性皮膜からの盛り上がりをも有するため、潤滑点として機能できる。

連続皮膜の成分としてフッ素を含有しないのは、安価に高度なすべり性を発現する必要がある場合の要件である。すなわち、連続皮膜（A）および固形潤滑剤（B）ともにフッ素系樹脂を用いれば、確かに高度なすべり性、耐摩耗性が得られるが、フッ素系樹脂は高価であることから全体コストが高くなる。これに対して、連続皮膜（A）にフッ素を含有せず、それ自身のすべり性は優れていないが安価なものを用い、固形潤滑剤（B）に本発明の扁平フッ素樹脂を用いることにより、すべり性を大幅に改善するものである。ただし、フッ素系樹脂の付着量がF換算で $20\text{mg}/\text{m}^2$ 未満ではすべり性改善効果が不十分である。

供試材のF付着量は、重量法により検量線を作成したのち、蛍光X線により測定した。その手順は以下の通りである。板厚 0.8mm の亜鉛めっき鋼板を $140\text{mm}\times 140\text{mm}$ に切断したものの10枚程度準備し、それぞれ重量を化学天秤で 0.1mg のオーダーまで正確に測定する。つぎに、フッ素を含有しない連続皮膜の成分（A）とフッ素系樹脂（B）を混合した組成物を準備する。これを重量測定済みの上記亜鉛めっき鋼板の片面に均一塗布する。この際、組成物中のフッ素系樹脂（B）の割合や水希釈率、塗布条件等を変えて、全付着量が $1\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 程度の範囲で10～15水準のもの（以下、各サンプルとよぶ）を作成する。塗乾燥後の亜鉛めっき鋼板の重量を再び化学天秤で測定し、重量増から組成物の全付着量（ g/m^2 ）を各サンプルごとに算出する。

ここで、組成物中のフッ素系樹脂（B）の割合、およびフッ素系樹脂（B）の分子構造（たとえばPTFEならば CF_2-CF_2 ）を考慮して、全付着量に対するFの重量比率（wt%）を算出し、この値を上記で求めた各サンプルごとの全付着量（ g/m^2 ）に乗じることにより、各サンプルにおけるFの付着量（ mg/m^2 ）が算出される。

つぎに、各サンプルを35mm×35mmに切断し、各16枚の小片サンプルとする。これを蛍光X線分析装置（理学電機工業製、RIX2000）で分析する。X線管のターゲットはRh、印加条件は50kV、50mA、測定面積は20mmφとした。測定元素はFとし、そのX線強度（kcps）を測定する。小片サンプル16枚の平均値をもって、各サンプルのFの強度（kcps）とした。

最後に、上記で求めた各サンプルのFの強度（kcps）と、さきに算出した各サンプルごとのFの付着量（mg/m²）とを相関させて直線近似することにより、蛍光X線におけるFの検量線とする。以後はこの検量線を用いて、未知サンプルのFの蛍光X線強度（kcps）から換算して、それぞれのF付着量（mg/m²）を求めた。

なお、全付着量が2 g/m²を超える場合には、付着量が増えるにしたがって、表面まで達するフッ素の蛍光X線量が減少してゆくことから、全付着量ごとにフッ素の検量線が必要になる。例えば、全付着量が4 g/m²の場合、含有するF量を正確に測定するには、全付着量を4 g/m²に統一し、フッ素添加率を変化させたサンプルを作成して、上記と同様に重量法と蛍光X線強度から、「全付着量4 g/m²用のフッ素検量線」を作成しなければならない。

固形潤滑剤として上記のフッ素系樹脂に加えて、フッ素を含有しないワックスを併用することにより、さらに高度な潤滑性を発現させることができる。ここでフッ素を含有しないワックスとして用いることができるワックスには、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、天然ワックス、ステアリン酸エステル、メラミンシアヌレート、二硫化モリブデン、グラファイト、二硫化タングステン、窒化ホウ素などがあげられる。なお、フッ素系樹脂が前記条件を満足する扁平な固形潤滑剤である限りにおいては、フッ素を含有しないワックスは扁平であってもな

くても良い。

連続皮膜と金属板との密着性を向上させるために、金属板と連続皮膜の間に下地処理を用いることが好ましい。下地処理層としては、化成処理層および／またはプライマー層を使用するのが良い。化成処理層の例としては、りん酸亜鉛処理層、クロメート処理層、非クロメート処理層、陽極酸化処理層など、浸漬処理、電解処理、塗布・乾燥などにより形成可能なものがあげられ、一方プライマー層としては、エポキシ系樹脂をはじめとする各種樹脂や、シランカップリング剤等のカップリング剤などが適用可能である。

連続皮膜（A）の表面粗度に関する要件については、図3ともあわせて説明する。皮膜中に含まれるフッ素系樹脂（B）には色々な大きさや形態のものがある。このうち、懸濁重合で得られるフッ素系樹脂のように、膜厚より大きなものから小さなものまで幅広い粒子径分布を有する場合には、皮膜から突出したもの、皮膜中に取り込まれたものが混在するが、結果として、連続皮膜から盛り上がった潤滑点を多数形成する。一方、乳化重合で得られるようなより小さなフッ素系樹脂は、融点未満の温度での軽度の熱処理を行って凝集させることで、皮膜中に集合体として保持されて、やはり連続皮膜から盛り上がった潤滑点を形成可能と考えられる。これらの潤滑点を図中に太矢印で示す。高度なすべり性を発現するために重要なのはこれらの盛り上がり部分の高さと個数である。

すなわち、連続皮膜（A）の表面粗度をライン方向、つまり金属板が塗布されてゆくときの進行方向に、長さ10mm測定した場合に、高さ2 μ m以上の盛り上がりの数が3個を越え、高さ5 μ m以上の盛り上がりは1個未満であることが本発明の要件である。ライン方向に測定するのは、ロールコーター塗布時にロール幅方向にはローピングによる凹凸が生じる場合があるので、その影響を避けるため

である。高さ $2 \mu\text{m}$ 以上の盛り上がりの数が 3 個以下では潤滑点の数として少なすぎて、高度なすべり性を発現できない。一方、高さ $5 \mu\text{m}$ 以上の盛り上がりがある場合、膜厚に対して盛り上がりの高い部位が多すぎて、連続皮膜 (A) からフッ素系樹脂 (B) が脱落する恐れがある。

なお、ここで重要なのは盛り上がり部分の高さと個数であって、盛り上がり部分に埋め込まれているフッ素系樹脂 (B) が連続皮膜 (A) の表面に露出しているかどうか、あるいは下地金属に接触する位置まで埋め込まれているかどうかは直接的には関係しない。フッ素系樹脂 (B) の中には、連続皮膜 (A) 中の成分によってその表面が覆われたと思われるものもあるが、完全に露出していなくても連続皮膜 (A) から多少なりとも盛り上がった形となっているかぎり、へき開性コロ潤滑の潤滑点として機能できるためである。逆に、下地金属に接触する位置まで埋め込まれていない粒子もあるが、これについても潤滑性皮膜からの盛り上がりをもつため、潤滑点として機能できる。

測定は供試金属板の十分離れた位置から 100mm 角のサンプルを 5 サンプル採取し、各サンプルについてそれぞれ 3 箇所を測定を行い、全 15 データを平均することにより行った。サンプリング位置、測定位置になるべく偏りが無いようにすることは言うまでも無い。

測定には触針式の表面粗度系 (東京精密サーフコム 570A) を用いた。測定子は標準測定子、測定条件は以下の通りである。

測定長さ : 10mm

走査速度 : 0.3mm/sec

カットオフ : 0.8mm

縦倍率 (高さ方向) : 5000

横倍率 (長さ方向) : 10

触針でトレースして得られた断面曲線を波長0.8mmで低域カットオフしたものが粗さ曲線である。これよりPc（ピークカウント）を求める手順は次の通りである。ピークカウントの測定にはV-LEVEL（負の基準レベル）とP-LEVEL（正の基準レベル）の設定が必要である。ここでは、V-LEVELを0 μm 、P-LEVELを2 μm もしくは5 μm とした。P-LEVELが2 μm の時のピークカウントをPc（2 μm ）と呼ぶことにすると、この値は、粗さ曲線にみられるピークのうち、負の基準位置からの高さが2 μm を越えるピークの数を表す。P-LEVELが5 μm の時のピークカウント、Pc（5 μm ）は同様に、負の基準位置からの高さが5 μm を越えるピークの数を表す。

測定長さが10mmであるから、負の基準位置は連続皮膜の中でもフッ素系樹脂粒子を含まない平坦な部位であると考えられ、したがって上記のPcは、フッ素系樹脂による皮膜からの盛り上がりを定量的に測定していることになる。Pc（2 μm ）>3とは、高さ2 μm 以上の盛り上がりの数が3個を越えていることを意味し、Pc（5 μm ）<1とは高さ5 μm 以上の盛り上がりは1個未満であることを意味する。Pc（2 μm ）が3以下では潤滑点の数として少なすぎて、高度なすべり性を発現できない。一方、Pc（5 μm ）が1を越えると、盛り上がり的高さが高い点が多すぎて、連続皮膜（A）からフッ素系樹脂（B）が脱落する恐れがある。

連続皮膜の粗度を規定した場合においても、連続皮膜がフッ素を含有しないことは安価に高度なすべり性を発現するための要件である。このときフッ素系樹脂（B）の付着量がF換算で20mg/m²未満ではすべり性改善効果が不十分である。

固形潤滑剤として上記のフッ素系樹脂（B）に加えて、さらにフッ素を含有しないワックス（C）を併用することにより、さらに高度な潤滑性を発現させることができる。ここで（C）として用いる

ことができるワックスには、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、天然ワックス、ステアリン酸エステルなどがあげられる。

本発明の対象は、連続皮膜中に、連続皮膜の平均膜厚の3倍以上の長径を有する、扁平な添加物を有する不均一な表面処理皮膜を、片面もしくは両面に有する金属材料である。これを製造するにあたって、連続皮膜の構成成分と添加物とを混合して金属板に塗布するのであるが、本発明の特徴は、連続皮膜の平均膜厚の3倍以上の長径を有する添加物を、塗布時の面圧を利用して扁平化し、連続皮膜に保持させることにある。

すなわち、従来技術においては、膜厚の2倍を超える粒子径を有する添加物は、皮膜から脱落する恐れがあるため使用できないとされてきた。したがってこのような添加物を使用するには、あらかじめボールミル等で粉砕することにより扁平化させたのち、連続皮膜成分と混合し、塗布するのが通例であった。これは例えば、特開平01-170666号公報、特開昭63-303001号公報などにその例が見られる。これに対して本発明では、膜厚の3倍を超える添加物であっても、塗布時の面圧によって突出部分を押しつぶすことにより、皮膜から脱落しないようにしたものである。したがって、塗布方式としては、直接接触可能なロールコーティング方式が最も適している。ただし、十分な面圧がかけられるのであれば、非接触方式、例えばエアワイピング方式であってもかまわない。

添加物として固形潤滑剤を用いる潤滑性金属板の製造方法においては、従来技術では、固形潤滑剤の長径は、膜厚の2倍程度までとされてきた。しかも、固形潤滑剤に関しては、先に述べたような予めボールミル等で粉砕することにより扁平化させるという従来技術すら無く、使用可能な固形潤滑剤の大きさは、連続皮膜の膜厚によ

り必然的に制限されてきた。本発明は、長径が膜厚の3倍以上ある固形潤滑剤を、塗布時の面圧により押しつぶして扁平化させ、連続皮膜中に含有させるという製造方法により従来技術をブレイクスルーしたものである。

フッ素系樹脂は固形潤滑剤の中ではすべり性に最も優れたもののひとつであるが、ポリエチレンやパラフィンなどと比較すると、粒子径の揃ったものが得られにくい。すなわち通常、サブミクロンの微粒子であるか、もしくは数十～数百ミクロンの混合粉末である。したがって従来技術では、膜厚が $20\mu\text{m}$ 以下の連続皮膜に添加する場合は、必然的に微粒子タイプを選択せざるを得なかった。本技術はこの点をブレイクスルーしたものである。しかも、フッ素系樹脂という比較的「固くてもろい」と思われているものを、塗布ロールの面圧程度で扁平化可能とさせた点に大きな特徴がある。

本発明の金属板の製造方法について説明する。市販のフッ素系樹脂の水分散体は、乳化重合で得られたフッ素系樹脂のラテックスに界面活性剤を添加したのち濃縮・安定化したものである。しかしこれをそのまま、水系樹脂に混合して金属板に塗布したり、あるいは、これを乾燥・凝出させたいわゆるファインパウダーをそのまま溶剤系樹脂に添加したものを金属板に塗布すると、塗布ロール上にフッ素系樹脂の巻きつきが起りやすい。また、生成した潤滑性皮膜中には、先に述べた皮膜に垂直な方向から見ると長径が $20\mu\text{m}$ 超であるもの（B-3）が含まれず、高度なすべり性を発現できない。これに対して、乳化重合で得られたフッ素系樹脂のラテックスを凝析・乾燥してファインパウダーとし、必要に応じて粉碎したのちに、放射線照射により低分子量化したものをを用いると、塗布ロール上の巻きつきの問題が無く、また潤滑性皮膜中には（B-2）や（B-3）のタイプが含まれるようになる。

ここではファインパウダーを放射線で低分子量化したものを使用するので、この場合の粒子径は二次粒子径を意味し、これが $20\ \mu\text{m}$ を超えていれば良い。一次粒子径は $1\ \mu\text{m}$ 以下である。放射線照射後の低分子量ファインパウダーが、塗布ロールの面圧程度で扁平化可能になっているのは、一次粒子同士が適度に結合され、塑性変形可能な状態になっているためと思われる。

ファインパウダーとしては、通常得られる二次粒子径 $300\sim 600\ \mu\text{m}$ （一次粒子径はサブミクロン）のものが使用可能である。これに放射線を照射することにより低分子量化する。ここで用いる放射線とは、電子線、 γ 線、X線などを指す。

なお、フッ素系樹脂の分子量を正確に測定するのは困難であるため、分子量低下の目安としては、製造ままのファインパウダーと比較した時の融点の低下度を用いることができる。融点の低下度が 0.8°C 以上あれば、塗布ロールへの巻きつきを抑制する効果がある。なお、ここで言う融点とは、いったん融解してから冷却した焼成品を再度融解するときのものであり、示差熱分析法（DSC）を用いて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で融解、冷却、再融解した場合のものである。

本発明の金属板の別の製造方法について説明する。懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂をモールドイングパウダー用に造粒（焼成）することなく、必要に応じて粉碎したのちに、放射線を照射することにより低分子量化する。懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂はそもそも塗布ロールへの巻きつきの問題が少なく、ここで放射線を照射する主目的はむしろ、塑性変形をしやすくさせることである。塑性変形しやすければ、塗布時の面圧で扁平化することができ、この結果、皮膜中には（B-2）、（B-3）のタイプのフッ素樹脂が含まれるようになる。照射前と比較して融点の低下度が 0.8°C 以上あれば、その効果が見られる。

なお、粒子径が大きいいため、連続皮膜（A）の成分と混合して金属板に塗布する際には、混合液を連続的に攪拌する必要がある。攪拌が不足すると沈降を生じる。沈降の生成を抑制するには、少なくとも50rpm相当以上の攪拌をすることが好ましい。100rpm相当以上であれば殆ど沈降は生じない。

本発明の金属板のうち、表面粗度を規定したタイプについても、同様の製造方法が適用できるが、これに加えて、軽度の熱処理を施した以下のような製造方法も適用可能である。すなわち、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂については必要に応じて粉碎したのち、融点付近の温度で数分程度の短時間加熱を行う。これに放射線を照射して低分子量化させ、潤滑点として機能しうる程度の変形能を持たせる。分子量低下の目安としては、放射線照射前後での融点の低下度を用いることができ、融点低下度が0.8℃以上あれば、上記の変形能が得られる。

一方、乳化重合で得られたフッ素系樹脂については、乾固したのち融点未満の温度で軽度の熱処理を行い、さらに放射線照射して低分子量化する。分子量低下の目安は、やはり融点低下度として0.8℃以上である。また、熱処理温度としては、150～250℃程度が好ましい。

これらの方法により作成したフッ素系樹脂はいずれも、連続皮膜中に取り込まれて高さ2 μmを超える盛り上がりを形成することができる。

本発明を水性成分から構成される連続皮膜（A）に適用する場合の製造方法において、水性成分から構成される連続皮膜とは、水系樹脂、すなわち水溶性樹脂もしくは水分散性樹脂、あるいは水系無機化合物、例えば水ガラス、水系金属酸化物等のことである。ここでは、放射線照射により低分子量化されたフッ素系樹脂を、さらに

界面活性剤により水分散体とする。これを、連続皮膜（A）の水性成分と混合して、金属板に塗布・乾燥する。沈降の生成を抑制するには、やはり少なくとも50rpm相当以上の攪拌をすることが好ましい。

放射線照射により低分子量化されたフッ素系樹脂を、さらに界面活性剤により水分散体とする場合、水分散体自身の分散安定性を高めるには、固形分濃度を30重量%程度以上にするのが良い。一方、取り扱いの容易さからは、固形分濃度は60重量%程度以下としておくのが望ましい。長期保管後、使用する場合には、水分散体のままで保管し、使用前によく攪拌してから、連続皮膜（A）の水性成分と混合するのが良い。

次に本発明に使用可能なその他の原料、材料について述べる。

連続皮膜中には、すべり性を阻害しない範囲で、種々の添加物を加える事ができる。例えば、耐食性向上のために、有機化合物として各種インヒビターが、無機化合物としてシリカ、チタニア、ジルコニア等が添加できる。また、着色が必要であれば、各種有機、無機顔料を添加できる。塗布性を向上させるために、レベリング剤や消泡剤を添加しても差し支えない。

本発明に使用する組成物は、先に述べた成分（A）、（B）、および各種添加物を所定の割合で混合するだけで得られる。混合の順序は特に規定するものではないが、大スケールで安定的に組成物を得るためには、固形潤滑剤（B）をあらかじめ所定量だけ計りとり、これを連続皮膜（A）の成分で2～3倍に希釈してよく攪拌し、これを連続皮膜（A）の成分や添加物、溶媒等を混合した組成物の混合液にゆっくり攪拌しながら混合してゆくのが良い。できた組成物は定常的に攪拌しておくのがよい。

塗布は通常の方法でよく、例えばロールコーターによる方法、ス

プレー+ロール絞り、浸漬+ロール絞り、バーコーター、ローラー塗布、はけ塗りなどいずれの方法でも良いが、塗布時にロール面圧に相当する圧力が加わることが必要である。したがって、非接触で付着量制御するエアナイフ絞りを行う場合には、添加物の扁平化に十分な面圧がかかっているかどうかを確認する必要がある。乾燥は、連続皮膜（A）の種類にもよるが、一般的には溶剤もしくは水分が十分に除去される程度、すなわち乾燥板温100℃程度以上あればよい。乾燥方法も、直火炉、誘導加熱炉、電気抵抗炉、熱風乾燥炉など、通常の方法から選択できる。

本発明が適用可能な金属板としては、鋼板、アルミニウムおよびその合金板、マグネシウムおよびその合金板、チタンおよびその合金板、銅およびその合金板、ニッケルおよびその合金板などが例示できる。このうち鋼板の例としては、熱延鋼板、冷延鋼板、めっき鋼板、ステンレス板などがあげられる。

このうちめっき鋼板の例としては、電気めっき、熔融めっき、蒸着めっき、無電解めっき、熔融塩電解めっき等の方法により作成された各種めっき鋼板があげられる。たとえば、亜鉛めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、クロムめっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、銅めっき鋼板などの純金属でめっきされた鋼板がある。また、例えば亜鉛とニッケル、鉄、アルミニウム、クロム、チタン、マグネシウム、マンガン、コバルト、錫、鉛などの1種または2種以上の金属との合金めっき鋼板、さらにこれらのめっき層に他の金属および/またはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機物、および/または有機化合物を意図的に含有させた、もしくは不純物として含有するめっき鋼板、さらには、上述の2種類以上のめっきを複層有するめっき鋼板などがある。

実施例

(実施例 1)

次に、本発明を実施例を用いて説明する。

(1) 供試した金属板

下記の金属板を用いた。

GI (溶融亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり60 g / m²の溶融亜鉛めっきを施した鋼板。

EG (電気亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり20 g / m²の亜鉛めっき電析させた鋼板。

SUS (ステンレス鋼板) : 板厚1.2mmのSUS304

(2) 連続皮膜

表1に示す6種類の連続皮膜を用いた。

(3) 固形潤滑剤

表2に示した以下の2種類を用いた。

PTFE ポリテトラフルオロエチレン

PE ポリエチレンワックス

(4) 塗布、乾燥

連続皮膜の成分と固形潤滑剤を混合し、ロールコーターで金属板に塗布し、直火型の乾燥炉で乾燥した。

(5) 固形潤滑剤の最大長径の測定

走査型電子顕微鏡により、皮膜の表面観察および断面観察を行って、扁平な固形潤滑剤を選んでその最大長径を測定した。

(6) 滑り出し角度の測定

供試板を100mm角程度の大板と20mm角程度の小片に切り出し、大板の上に小片を乗せてから、大板を傾けていったときの小片の滑り

出し角度を求めた。測定は10回行い、最大、最小を除く8データを平均した。

結果を表2に示す。いずれの連続皮膜と固形潤滑材の組み合わせにおいても、固形潤滑剤が微粒子である場合に比べて、膜厚の3倍以上の長径を有するの扁平な潤滑剤を含有する場合のほうが滑り性に優れていることがわかる。

(実施例2)

(1) 供試した金属板

下記の金属板を用いた。

GI (溶融亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり60 g / m²の溶融亜鉛めっきを施した鋼板。

EG (電気亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり20 g / m²の亜鉛めっき電析させた鋼板。

AL (溶融アルミニウムめっき鋼板) : 板厚1.6mmの軟鋼板に片面あたり50 g / m²の溶融アルミニウムめっきを施した鋼板。
なお、めっき中には合金元素としてシリコンを8 wt%含有している。

HR (熱延鋼板) : 酸洗をした板厚2.3mmの熱延鋼板 (440MPa)

SUS (ステンレス鋼板) : 板厚1.2mmのSUS304

Ti (チタン板) : 板厚1.0mmの純チタン板

Al (アルミニウム板) : 板厚1.0mmのJIS3004

(2) 下地処理

金属板の種類に応じて、以下の各種下地処理を行った。

1) クロメート処理 : 部分還元クロム酸とコロイダルシリカの混

合物を塗布、乾燥した。

- 2) リン酸亜鉛処理：市販のリン酸亜鉛処理液を用いて処理を行った。
- 3) 非クロメート処理：タンニン酸とシランカップリング剤の混合物を塗布、乾燥した。
- 4) プライマー処理：エポキシ系のプライマーを塗布、乾燥した。
- 5) 陽極酸化処理：アルミニウム板用にはりん酸陽極酸化処理、チタン板用には過酸化水素陽極酸化処理を行った。

(3) 水性樹脂

水性樹脂として、以下のいずれかを用いた。

- 1) ウレタン樹脂：エーテル・エステル系ウレタン樹脂とエステル系ウレタン樹脂の1：1混合物
- 2) アイオノマー樹脂：Na中和型アイオノマー樹脂
- 3) アクリル樹脂：メタクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、スチレンの共重合体
- 4) オレフィン樹脂：エチレン-メタアクリル酸共重合体
- 5) ポリエステル樹脂：線状飽和ポリエステル樹脂

(4) フッ素系樹脂の水分散体

フッ素系樹脂としては、乳化重合で得られたPTFE、PFA、FEPのラテックスをそれぞれ凝析・乾燥したのち、放射線照射（ここでは電子線を使用）により融点の低下度が0.8℃以上となるように低分子量化し、これを界面活性剤等により水分散体としたものを主に用いた。また、一部の実施例（番号23、25、30）については、懸濁重合で得られたフッ素系樹脂を熱処理することなく、放射線を照射（ここではγ線を使用）して融点の低下度が0.8℃以上となるように低

分子量化したのち、界面活性剤により水分散体としたものを用いた。なお、比較として、乳化重合で得られたPTFEのラテックスに界面活性剤を添加したのち濃縮・安定化した市販の水分散体も用いた（番号34）。

（5）その他の潤滑剤

いくつかの例については、ポリエチレンワックス（PE）、マイクロクリスタリンワックス（MC）、パラフィンワックス（PAR）のいずれかを、それぞれ樹脂固形分の16重量%添加した。

（6）その他の添加物

いくつかの例については、コロイダルシリカを樹脂固形分の20重量%添加した。また、すべての例について、レベリング剤を微量添加し、樹脂のハジキを防止した。

（7）塗布、乾燥

上記（3）～（6）を混合して得られた組成物を攪拌しながらロールコーターにより金属帯に塗布し、直火型の乾燥炉にて、到達板温100～150℃で乾燥した。なお、ロールコーター上に樹脂の巻きつきが起こるかどうかを確認した。

（8）評価試験

（8-1）すべり性

供試板を水平に対して一定の角度で傾けて保持し、その上にフィルムが全身に巻かれた市販のPETボトル（500cc入り）を横向きに静置したとき、何度の角度で保持した場合にすべり出すかを調べた。

◎：7°未満ですべり出した。

○：7°以上、9°未満ですべり出した。

△：9°以上、11°未満ですべり出した。

×：11°以上にしないと滑らなかった。

（8-2）耐磨耗性

上記のPETボトルを、供試剤の上に横向きに置いて、1分間に60往復の速度で摺動を行い、10万往復後の供試材表面の損傷状態を調べた。

- ◎：摺動部に目立った傷が見られない。
- ：摺動部の両端にのみ傷が見られる。
- △：摺動部の中央部分にも浅い傷が見られる。
- ×：摺動部の中央部分にも深い傷が多数見られる。

(8-3) 磨耗後すべり性

上記(8-2)の耐磨耗性試験終了後に、(8-1)のすべり性試験を行った。

- ◎：7°未満ですべり出した。
- ：7°以上、9°未満ですべり出した。
- △：9°以上、11°未満ですべり出した。
- ×：11°以上にしないと滑らなかった。

(8-4) 皮膜密着性

供試板の潤滑性皮膜面に1mmゴバン目状にカッターナイフでクロスカットを入れ、テープ剥離した。

- ：皮膜剥離が見られない
- △：皮膜剥離が5%未満
- ×：皮膜剥離が5%超

結果を表3に示す。本発明品はいずれも、塗布時にロールへの樹脂巻きがなく、かつ塗布後の金属板は優れたすべり性、耐磨耗性、磨耗後すべり性および皮膜密着性を兼ね備えているため、自販機シューター、トップトレイ用材料として適用可能である。

(実施例3)

表3に示した18(実施例)と35(比較例)のめっき鋼板について円筒成形試験を行った。限界絞り比を求めたところ、18が2.7、35

が2.2となり、1が優れていた。したがって、本発明品は成形用途にも適用できる優れた摺動性を示す。

(実施例4)

表3に示した30(実施例)と39(比較例)の熱延鋼板をしごき成形した。いずれも板厚減少率を15%として、別々の金型で各々1000サンプル試験したあと、それぞれの金型の損傷を比較したところ、30を用いたものが圧倒的に損傷軽微であった。したがって、本発明は金型損傷対策としても有効なものである。

(実施例5)

(1) フッ素系樹脂の水分散体

表4に示すような、樹脂種類、重合方法、重合後処理方法、熱処理有無、低分子量化方法の異なるフッ素系樹脂の水分散体を用意した。水分散化には、極性基を有するフルオロカーボン系界面活性剤を用いた。低分子量化したものについては、高分子量体に対する融点低下度を、さきに述べた示差熱分析法(DSC)で求めた。また、水分散体の粒子径を光散乱法により測定した。

なお、表4のH、Kは乳化重合ままで濃縮・安定化させた市販の水分散体であり本発明の比較例である。またC、Gは、フッ素系樹脂を乳化重合により合成する途中で反応を停止させて低分子量化したものであり、これも比較例である。さらに、BおよびDは低分子量化を行っておらず、これらもやはり比較例である。

(2) 水性樹脂

ウレタン樹脂：エーテル・エステル系ウレタン樹脂とエステル系ウレタン樹脂の1：1混合物

(3) 供試した金属板

GI(溶融亜鉛めっき鋼板)：板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり60g/m²の溶融亜鉛めっきを施した

鋼板。

(4) 下地処理

非クロメート処理：タンニン酸とシランカップリング剤の混合物

(5) 塗布、乾燥

上記(4)を全付着量が $100\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥した金属板(3)に、(1)と(2)を、固形分比率で20:80となるように混合して攪拌しながら塗布し、直火型の乾燥炉にて、到達板温 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥した。乾燥後の膜厚は $3\sim 4\ \mu\text{m}$ となるようにした。

(6) 水分散体および金属板の評価試験

(6-1) 水性樹脂+水分散体の分散安定性

上記(5)で用いた(1)と(2)の混合物を全固形分濃度25wt%としたものを500ccのビーカーに入れ、金属製の攪拌羽を水面近傍にセットして、50rpmもしくは100rpmで攪拌させた。これを18時間連続したのち停止し、ビーカーの底に溜まった沈殿の量を測定した。

◎：沈殿の生成なし

○：沈殿量がフッ素系樹脂固形分の10%未満

△：沈殿量がフッ素系樹脂固形分の10%超、30%未満

×：沈殿量がフッ素系樹脂固形分の30%超

(6-2) 水性樹脂+水分散体の塗布ロールへの巻きつき

前記(6-1)と同じ混合物を1L用意し、ラボロールコーターにて塗布時をシミュレートしたロール回転テストを行った。ロール形式は2ロール(ピックアップロールは金属ロール、アプリケーションロールはゴムロール)のナチュラルコーターで、ロール幅300mm、ロール径120mmである。これを、受けパン内に1Lの上記混合物を満たした状態で、アプリケーションロールの回転速度15rpm、ピッ

クアップロールの回転速度10mpm、線圧200 g/mmで2時間連続回転したときのロールへの樹脂巻き発生を観察した。なお実作業により近い条件とするため、GI板をアプリケーションロールに常時接触するように固定したまま、ロールコーターを回転させた。

- ◎：ロールへの樹脂巻き発生なし
- ：ロールの一部にわずかに樹脂巻きが見られる
- △：1時間以内に顕著な樹脂巻きが発生
- ×：15分以内に顕著な樹脂巻きが発生

(6-3) 潤滑性皮膜中の(B-3)個数

先に述べたように、潤滑性皮膜中におけるフッ素系樹脂(B)の形態をSEM観察により確認し、皮膜に垂直な方向から見ると長径20 μ m超である(B-3)のタイプのフッ素系樹脂が1 mm^2 あたり10個以上含有されているかどうかを確認した。

- ：(B-3)タイプのフッ素系樹脂が1 mm^2 あたり10個以上含有されている。
- ×：(B-3)タイプのフッ素系樹脂が1 mm^2 あたり10個以上含有されていない。

(6-4) 金属板のすべり性

供試板を水平に対して一定の角度で傾けて保持し、その上にフィルムが全身に巻かれた市販のPETボトル(500cc入り)を横向きに静置したとき、何度の角度で保持した場合にすべり出すかを調べた。

- ◎：7°未満ですべり出した。
- ：7°以上、9°未満ですべり出した。
- △：9°以上、11°未満ですべり出した。
- ×：11°以上にしないと滑らなかった。

結果を表4に示す。本発明の水分散体はいずれも塗布ロールへの樹脂巻きを起こしにくく、回転数100rpmで攪拌すれば沈殿生成もわ

ずかであり、かつ金属板に塗布することにより、優れたすべり性を発現させることができる。すなわち、本発明は安定的に製造が可能であり、品質も安定している。

(実施例 6)

(1) 供試した金属板

板厚2.3mmの熱延鋼板（440MPa級）を用いた。

(2) 連続皮膜と固形潤滑剤の種類

表5に示す実施例3水準、比較例3水準および市販潤滑剤であるボンデ・ボンダリユーベ（日本パーカライジング）処理された熱延鋼板を用いた。ここで、実施例-2および比較例-2は、連続皮膜として溶剤系樹脂を用いているため、固形潤滑剤としてはそれぞれ、表4のEおよび市販のポリエチレンワックスを、水分散体とすることなく、粉末のまま添加した。

(3) 塗布、乾燥

表5の混合物を酸洗された熱延鋼板にロールコーターで塗布し、熱風炉で乾燥した。

(4) 金属板の連続摺動性

塗布、乾燥の済んだサンプルから20mm×360mmの試験片を切り出し、連続引き抜き試験を行った。ダイスはSKD11で肩R2.5、幅5mm、面圧は40kgf/mm²とし、引き抜き速度3.3mm/secで長さ260mmを引き抜き、引き抜き荷重の平均値より動摩擦係数を求めた。引き抜き試験を30～50回繰り返し、動摩擦係数が上昇してゆくかどうかを調べた。

結果を図4に示す。比較例は摺動回数が少ないと、市販ボンデ処理よりも低い動摩擦係数を示すが、摺動回数が増えると動摩擦係数が増加する傾向にある。これに対して本発明品は、動摩擦係数が比較例よりもさらに低い値であり、かつ摺動回数が増えてもそのまま

の値で安定しており、高面圧での連続摺動性に優れている。

(実施例 7)

(1) 供試した金属板

板厚2.3mmの熱延鋼板(440MPa級)を用いた。

(2) 連続皮膜と固形潤滑剤の種類

表6に示す実施例3水準、比較例1水準および市販潤滑剤であるボンデボンダリユーベ(日本パーカライジング)処理された熱延鋼板を用いた。実施例4と5では、熱延鋼板の下地処理として、りん酸亜鉛皮膜を電解処理により付着させた。処理時間は1~2秒である。

(3) 塗布、乾燥

表6の混合物を酸洗された熱延鋼板にロールコーターで塗布し、熱風炉で乾燥した。

(4) 金属板の多段成形性

塗布、乾燥の済んだサンプルを円形にブランキングしたのち、図5に示す自動車ミッション部品の形状となるように多段成形により成形した。塗油は行わず、歯型部分は合計4回のしごき成形により板厚減少率30%となるようにした。成形は300個行い、以下のようにランクづけ評価した。ボンデ処理品を基準にとったのは、現状、多段成形に多用されているためである。

◎：割れ無く成形でき、寸法精度、製品タクトタイムともボンデ処理品と同等であった。

○：割れ無く成形でき、寸法精度はボンデ処理品と同等だが、ノックアウトが遅れ気味でタクトタイムが長くなった。

△：割れ無く成形できたが、寸法精度がボンデ処理品に比べて劣っていた。

×：成形途中で割れが発生した。

結果を表6に示す。本発明品はボンデ処理とほぼ同等の多段成形性を示し、特に下地処理として電解ボンデを行ったものは、製品タクトタイムも含めてボンデ処理同等であった。したがって、本発明品はミッション部品等をプレスが多段成形により製造する場合にも適用可能である。

(実施例8)

(1) 供試した金属板

EG (電気亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり20 g / m²の亜鉛めっき電析させた鋼板。

(2) 連続皮膜と固形潤滑剤の種類

表7に示す実施例3水準、比較例1水準を用いた。

(3) 塗布、乾燥

表7の混合物をEGにロールコーターで塗布し、直火炉で乾燥した。

(4) 通紙適性試験

供試材の複写機通紙部材としての適性を以下の方法で調べた。

(4-1) 紙滑り性

30mm×30mmのKB用紙を金属板上に置き、荷重250g、滑り速度150mm/minで摺動させて動摩擦係数を求めた。

(4-2) 耐紙摩耗性

φ50mmの円筒にKB用紙を巻きつけ、荷重500gで金属板に押し付けながら振幅30mm、1往復ごとに1°回転しながら、合計5000回摺動して、紙摩耗に対する耐久性を以下のように判定した。

○ : 金属板表面に擦り傷がほとんど認められず、紙の汚れもほとんど無い。

△ : 金属板表面に浅い擦り傷 (連続皮膜の傷) が認められ、紙の

汚れも若干認められる。

×：金属板表面に深い擦り傷（金属表面の傷）が認められ、紙の汚れも激しい。

（４－３）帯電性

KB用紙で供試材を摩擦し、摩擦前後の電位差を測定して帯電の目安とする。

○：10V以下

△：10V超、100V以下

×：100V超

結果を表7に示す。本発明は通紙適性にも優れており、複写機やプリンターの通紙部材としても適用可能である。

（実施例9）

（1）供試した金属板

SUS（ステンレス鋼板）：板厚1.2mmのSUS304

（2）連続皮膜と固形潤滑剤の種類

表8に示す実施例2水準、比較例1水準を用いた。ここでは、金属板上に3層の有機皮膜（下塗り、中塗り、上塗り）が形成されているが、本発明はこのうち上塗り樹脂に適用するものである。また、上塗りの連続皮膜として溶剤系樹脂を用いているため、固形潤滑剤としてはそれぞれ、表4のEおよび市販のポリエチレンワックスを、水分散体とすることなく、粉末のまま添加した。

（3）塗布、乾燥

下地処理、中塗り、上塗りともそれぞれロールコーターで金属板に塗布し、熱風炉で乾燥する、いわゆる3コート、3ベーク方式で行った。

（4）滑雪性試験

氷を供試板の上に静置し、水平方向に力を加えて、動摩擦係数を

求めた。

(5) 耐候性試験

紫外線照射と乾湿繰り返しからなる耐候性サイクル試験をラボにて4000時間行い、皮膜の剥離有無、および滑雪性の変化を調べた。

結果を表8に示す。本発明品は滑雪性、耐候性にも優れ、屋根材としても適用可能であることがわかる。

表1

分類	下地処理	連続皮膜成分	乾燥条件
溶剤系 有機	プライマー	溶剤系ポリエステル樹脂	到達板温180℃ 保持 30秒
	化成処理	溶剤系エポキシ樹脂	到達板温180℃ 保持 20秒
水系無機	化成処理	水ガラス+ コロイダルシリカ	到達板温150℃ 保持 5秒
	なし	バナジン酸+りん酸+ コロイダルシリカ	到達板温60℃ 保持 2秒
水系有機	化成処理	水系アクリル樹脂	到達板温140℃ 保持 6秒
溶剤系有機 F含有	化成処理+ プライマー	溶剤系PVDF (2フッ化ビニリデン)	到達板温280℃ 保持 180秒

表 2

番号	金属板種類	連続皮膜 (A)		固形潤滑剤 (B)			比率 L/T	金属板の 滑り出し 角度	備考
		分類	種類	膜厚 T (μm)	種類	添加率 (wt%)			
1	GI	溶剤系 有機	ポリエステル	20	PTFE	10	0.3	0.015	比較例
2	"		"	20	"	10	60	3	請求項 1
3	"		"	"	20	"	10	100	5
4	"	エポキシ	"	10	"	15	0.3	0.03	比較例
5	"		"	10	"	15	30	3	請求項 1
6	"		"	10	"	15	50	5	"
7	EG	水系 無機	水ガラス	2	PE	5	8	4	請求項 1
8	"		"	2	"	5	0.4	0.2	比較例
9	"		バナジウム酸	0.5	"	5	5	10	7
10	"	"	"	0.5	"	5	0.1	0.2	比較例
11	SUS	水系 有機	水系アクリル	3	PE	12	24	8	請求項 1
12	"		"	3	"	12	15	5	"
13	"		"	"	3	"	12	1.5	0.5
14	GI	溶剤系 有機 フッ素 含有	PVDF	10	PTFE	20	0.3	0.03	比較例
15	"		"	10	"	20	30	3	請求項 1
16	"		"	10	"	20	70	7	"
17	"		"	10	"	20	100	10	"

表 3

番号	金属板の仕様		潤滑性皮膜の仕様							塗布 ロール への 樹脂巻き	潤滑性金属板の性能				対応 する 請求項
	金属板 種類	下地 処理	樹脂 (A)	フッ素系樹脂 (B)		他の 潤滑剤 (C)	他の 添加剤	膜厚 (μm)	すべり性		耐磨耗性	磨耗後 すべり性	皮膜 密着性		
				種類	重合 方式									F 付着量 (mg/m^2)	
18	GI	クロムト	ウレタ	PTFE	乳化	230	44	PE	シカ	3.7	○	○	○	請求項 3~6	
19	"	"	"	"	"	80	15			2.0	○	△	○		
20	"	"	"	"	"	520	86	PE	シカ	6.3	◎	◎	◎		
21	"	"	"	"	"	1000	150			10.0	◎	◎	◎		
22	"	非クロムト	"	"	"	300	55	PE	シカ	4.2	○	○	○		
23	"	"	"	"	懸濁	155	23	PE	シカ	2.3	○	△	○		
24	EG	"	アクリル	"	乳化	300	63			3.0	◎	○	○		
25	"	なし	アクリル	"	懸濁	450	95	PE	シカ	3.5	◎	○	○		
26	"	球ビ	"	"	乳化	20	10	PE	シカ	1.0	△	△	△		
27	"	りん酸亜鉛	"	"	"	100	25			2.5	○	△	○		
28	"	クロムト	ホリン	FEP	"	60	22	PAR	シカ	2.0	○	△	○		
29	AL	"	"	PFA	"	285	34	MC		4.2	○	○	○		
30	HR	なし	ウレタ	PTFE	懸濁	150	30	PE	シカ	3.2	○	○	○		
31	SUS	クロムト	アクリル	"	乳化	250	21	MC		2.5	◎	○	○		
32	Ti	陽極酸化	ホリエステル	FEP	"	68	12			1.8	△	△	△		
33	Al	陽極酸化	ウレタ	PFA	"	55	31			1.4	○	△	△		
34	GI	クロムト	ウレタ	PTFE*	乳化	270	0	PE	シカ	4.2	○	△	△		
35	"	"	"	なし	"	0	0	PE	シカ	4.5	×	○	×		
36	"	"	"	PTFE	乳化	40	7			3.5	△	○	×		
37	"	"	"	"	"	11	5	PE		2.5	△	△	×		
38	EG	非クロムト	アクリル	FEP	"	55	8			2.0	△	△	×		
39	HR	なし	ウレタ	なし	"	0	0	PE	シカ	3.5	×	○	×		

PTFE* 乳化重合後、ラテックスを界面活性剤で安定化したもの (市販品)

表 4

記号	フッ素系樹脂 (B) 水分散体の仕様							水性樹脂 + 水分散体の特性			潤滑性金属板の特性		備考
	樹脂種類	重合方法	後処理方法	熱処理有無	低分子量化	融点低下度 (°C)	水分散体平均粒径 (μm)	分散安定性		塗布ロールへの樹脂巻き	(B-3)	すべり性	
								回転数 50rpm	回転数 100rpm				
A	PTFE	乳化	凝析	なし	電子線照射	1.2	11	○	○	○	○	○	実施例
B	"	乳化	凝析	なし	なし	0	13	○	○	×	×	△	比較例
C	"	乳化	凝析	なし	反応停止	0.4	22	△	○	△	×	△	"
D	"	懸濁	粉碎	有り	なし	0	30	△	○	○	×	×	"
E	"	懸濁	粉碎	なし	電子線照射	1.7	50	×	○	◎	○	○	実施例
F	"	懸濁	粉碎	なし	γ線照射	2.5	3	○	◎	◎	○	○	"
G	"	乳化	なし	なし	反応停止	0.6	0.2	◎	◎	△	×	△	比較例
H	PTFE*	乳化	なし	なし	なし	0	0.2	◎	◎	×	×	△	"
I	FEP	乳化	凝析	なし	電子線照射	4.5	17	△	○	○	○	○	実施例
J	"	懸濁	粉碎	なし	γ線照射	5.7	6	○	○	◎	○	○	"
K	FEP*	乳化	なし	なし	なし	0	0.2	◎	◎	×	×	△	比較例
L	PFA	乳化	凝析	なし	X線照射	0.8	7	○	○	○	○	○	実施例
M	"	乳化	凝析	なし	電子線照射	2.2	7	○	○	○	○	○	"

PTFE*, FEP* 乳化重合後、ラテックスを界面活性剤で安定化したもの (市販品)

表 5

記号	金属板	下地処理	連続皮膜		固形潤滑剤			連続摺動結果*	備考	
			種類	膜厚 (μm)	種類	添加率 (wt%)	最大長径 (μm)			
実-1	熱延鋼板	なし	水ガラス	3		12	65			
実-2	"	なし	溶剤系エポキシ樹脂	4	表 4、E の PTFE	12	72	○	実施例	
実-3	"	なし	水系ウレタン樹脂	4		12	75			
比-1	"	なし	水ガラス	3	市販のポリエチレン	12	4.5			
比-2	"	なし	溶剤系エポキシ樹脂	4	ワックス	12	4	×	比較例	
比-3	"	なし	水系ウレタン樹脂	4		12	5			
ボンデ	"	りん酸亜鉛	ステアリン酸系 潤滑皮膜						△	

* 図 3 参照

表 6

記号	金属板	下地処理		連続皮膜		固形潤滑剤			多段成形結果	備考
		種類	付着量 (g/m ²)	種類	膜厚 (μm)	種類	添加率 (wt%)	最大長径 (μm)		
P	熱延鋼板	電解ポンド	2	水系ウレタン樹脂	4		12	75	◎	
Q	"	"	5	"	4	表 4、E の PTFE	12	77	◎	実施例
R	"	なし	0	"	4		12	68	○	
S	"	なし	0	水系ウレタン樹脂	4	市販ポリエチレン	12	5	×	比較例
ポンド	"	りん酸亜鉛	5			ステアリン酸系 潤滑皮膜			◎	

表 7

記号	金属板	下地処理	連続皮膜		固形潤滑剤			金属板の通紙材適性			備考
			種類	膜厚 (μm)	種類	添加率 (wt%)	最大長径 (μm)	紙滑り性	耐紙摩耗性	帯電性	
T	EG	なし	水系ウレタン樹脂	0.7	表 4、E の PTFE	15	65	0.21	○	○	実施例
U	"	なし	"	0.7	表 4、E の PTFE 市販のポリエチレン	8 10	72 4	0.16	○	○	
V	"	なし	"	0.7	市販のポリエチレン ワックス	15	4.5	0.35	×	○	
W	"	なし	"	0.7	表 4、H の PTFE	12	0.2	0.37	×	○	

表 8

記号	金属板	下地処理	中塗り塗料	連続皮膜 (上塗り)		固形潤滑剤			金属板の滑雪性、耐候性			備考		
				種類	膜厚 (μm)	種類	添加率 (wt%)	最大長径 (μm)	滑雪摩擦係数	耐侯試験 4000h 後	滑雪		剥離	
X					3	種類			15	65	0.07	0.08	○	
Y	SUS	エポキシ アクリマー (5 μm)	ポリエステル 樹脂 (20 μm)	PVDF (2-アッ化ビニリデン) +アクリル樹脂	3	種類	表 4、E の PTFE	10	5	72	0.06	0.07	○	実施例
Z					3	種類	市販のホリエポキシ アクリス	15	15	4.5	0.11	0.25	○	比較例

(実施例10)

(1) 供試した金属板

下記の金属板を用いた。

GI (熔融亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり60 g / m²の熔融亜鉛めっきを施した鋼板。

EG (電気亜鉛めっき鋼板) : 板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり20 g / m²の亜鉛めっき電析させた鋼板。

AL (熔融アルミニウムめっき鋼板) : 板厚1.6mmの軟鋼板に片面あたり50 g / m²の熔融アルミニウムめっきを施した鋼板。

なお、めっき中には合金元素としてシリコンを8 wt%含有している。

HR (熱延鋼板) : 酸洗をした板厚2.3mmの熱延鋼板 (440MPa)

SUS (ステンレス鋼板) : 板厚1.2mmのSUS304

Ti (チタン板) : 板厚1.0mmの純チタン板

Al (アルミニウム板) : 板厚1.0mmのJIS3004

(2) 下地処理

金属板の種類に応じて、以下の各種下地処理を行った。

- 1) クロメート処理 : 部分還元クロム酸とコロイダルシリカの混合物を塗布、乾燥した。
- 2) りん酸亜鉛処理 : 市販のりん酸亜鉛処理液を用いて処理を行った。
- 3) 非クロメート処理 : タンニン酸とシランカップリング剤の混合物を塗布、乾燥した。
- 4) プライマー処理 : エポキシ系のプライマーを塗布、乾燥した

- 5) 陽極酸化処理：アルミニウム板用にはりん酸陽極酸化処理、チタン板用には過酸化水素陽極酸化処理を行った。

(3) 連続皮膜

連続皮膜の主成分としては、以下のいずれかを用いた。

- 1) 水系ウレタン樹脂：エーテル・エステル系ウレタン樹脂とエステル系ウレタン樹脂の1：1混合物
- 2) 水系アイオノマー樹脂：Na中和型アイオノマー樹脂
- 3) 水系アクリル樹脂：メタクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、スチレンの共重合体
- 4) 水系オレフィン樹脂：エチレン-メタアクリル酸共重合体
- 5) 溶剤系ポリエステル樹脂：線状飽和ポリエステル樹脂
- 6) 溶剤系エポキシ樹脂：ビスフェノールF型エポキシ樹脂
- 7) 水ガラス+コロイダルシリカ

(4) フッ素系樹脂

フッ素系樹脂としては、乳化重合で得られたPTFE、PFA、FEPを、200℃で5分間加熱したのち、放射線照射（ここでは電子線を使用）により融点の低下度が0.8℃以上となるように低分子量化した粉末、および、懸濁重合で得られたフッ素系樹脂を380℃で5分間熱処理したのち、放射線を照射（ここではγ線を使用）して融点の低下度が0.8℃以上となるように低分子量化した粉末を用いた。連続皮膜が水系の場合には、それぞれ界面活性剤で水分散したのものを用いた。なお、比較として、乳化重合で得られたPTFEのディスパージョンそのものを用いた（番号19）。

(5) その他の潤滑剤

いくつかの例については、ポリエチレンワックス（PE）、パラフィンワックス（PAR）のいずれかを、それぞれ樹脂固形分の16重量%添加した。

（6）その他の添加物

いくつかの例については、シリカを樹脂固形分の20重量%添加した。また、すべての例について、レベリング剤を微量添加し、樹脂のハジキを防止した。

（7）塗布、乾燥

上記（3）～（6）を混合して得られた組成物を攪拌しながらロールコーターにより金属帯に塗布し、直火型の乾燥炉にて、到達板温100～150℃で乾燥した。なお、ロールコーター上に樹脂の巻きつきが起こるかどうかを確認した。

（8）評価試験

（8-1）表面粗度の測定

潤滑性皮膜の表面粗度をライン方向（金属板が塗布されてゆくときの進行方向）に長さ10mm測定した。ライン方向に測定するのは、ロールコーター塗布時の幅方向のローピングの影響を避けるためである。測定は供試金属板の十分離れた位置から100mm角のサンプルを5サンプル採取し、各サンプルについてそれぞれ3箇所の測定を行い、全15データを平均することにより行った。サンプリング位置、測定位置になるべく偏りが無いようにすることは言うまでも無い。

表面粗度の測定は触針式の表面粗度計（東京精密 サーフコム570A）を用いた。測定子は標準測定子、測定条件はさきに述べた通りである。これより、ピークカウントとしてPc（2 μ m）およびPc（5 μ m）を得た。

（8-2）すべり性

供試板を水平に対して一定の角度で傾けて保持し、その上にフィルムが全身に巻かれた市販PETボトル（500cc入り）を横向きに静置したとき、何度の角度で保持した場合にすべり出すかを調べた。

- ◎：7°未満ですべり出した。
- ：7°以上、9°未満ですべり出した。
- △：9°以上、11°未満ですべり出した。
- ×：11°以上にしないと滑らなかった。

（8-3）耐磨耗性

上記のPETボトルを、供試剤の上に横向きに置いて、1分間に60往復の速度で摺動を行い、10万往復後の供試材表面の損傷状態を調べた。

- ◎：摺動部に目立った傷が見られない。
- ：摺動部の両端にのみ傷が見られる。
- △：摺動部の中央部分にも浅い傷が見られる。
- ×：摺動部の中央部分にも深い傷が多数見られる。

（8-4）磨耗後すべり性

上記（8-3）の耐磨耗性試験終了後に、（8-2）のすべり性試験を行った。

- ◎：7°未満ですべり出した。
- ：7°以上、9°未満ですべり出した。
- △：9°以上、11°未満ですべり出した。
- ×：11°以上にしないと滑らなかった。

（8-5）皮膜密着性

供試板の潤滑性皮膜面に1mmゴバン目状にカッターナイフでクロスカットを入れ、テープ剥離した。

- ：皮膜剥離が見られない
- △：皮膜剥離が5%未満

×：皮膜剥離が5%超

結果を表9に示す。本発明品はいずれも、塗布時にロールへの樹脂巻きがなく、かつ塗布後の金属板は優れたすべり性、耐磨耗性、磨耗後すべり性および皮膜密着性を兼ね備えている。

(実施例11)

表9に示した8(実施例)と20(比較例)のめっき鋼板について円筒成形試験を行った。限界絞り比を求めたところ、8が2.7、18が2.2となり、8が優れていた。

(実施例12)

表9に示した13(実施例)と21(比較例)の熱延鋼板をしごき成形した。いずれも板厚減少率を15%として、別々の金型で各々1000サンプル試験したあと、それぞれの金型の損傷を比較したところ、13を用いたものが圧倒的に損傷軽微であった。

(実施例13)

(1) フッ素系樹脂の水分散体

表10に示すような、樹脂種類、重合方法、熱処理方法(温度、時間)、低分子量化方法の異なるフッ素系樹脂の水分散体を用意した。水分散化には、極性基を有するフルオロカーボン系界面活性剤を用いた。低分子量化したものについては、高分子量体に対する融点低下度を、さきに述べた示差熱分析法(DSC)で求めた。また、水分散体の粒子径を光散乱法により測定した。

(2) 水性樹脂

水系ウレタン樹脂：エーテル・エステル系ウレタン樹脂とエステル系ウレタン樹脂の1：1混合物

(3) 供試した金属板

GI(溶融亜鉛めっき鋼板)：板厚0.8mmの軟鋼板に片面あたり60g/m²の溶融亜鉛めっきを施した

鋼板。

(4) 下地処理

非クロメート処理：タンニン酸とシランカップリング剤の混合物

(5) 塗布、乾燥

上記(4)を全付着量が $100\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥した金属板(3)に、(1)と(2)を、固形分比率で20:80となるように混合して攪拌しながら塗布し、直火型の乾燥炉にて、到達板温 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥した。乾燥後の皮膜全付着量は $3\sim 4\ \mu\text{m}$ となるようにした。

(6) 水分散体および金属板の評価試験

(6-1) 水性樹脂+水分散体の分散安定性

上記(5)で用いた(1)と(2)の混合物を全固形分濃度25wt%としたものを500ccのビーカーに入れ、金属製の攪拌羽を水面近傍にセットして、50rpmもしくは100rpmで攪拌させた。これを18時間連続したのち停止し、ビーカーの底に溜まった沈殿の量を測定した。

◎：沈殿の生成なし

○：沈殿量がフッ素系樹脂固形分の10%未満

△：沈殿量がフッ素系樹脂固形分の10%超、30%未満

×：沈殿量がフッ素系樹脂固形分の30%超

(6-2) 水性樹脂+水分散体の塗布ロールへの巻きつき

前記(6-1)と同じ混合物を1L用意し、ラボロールコーターにて塗布時をシミュレートしたロール回転テストを行った。ロール形式は2ロール(ピックアップロールは金属ロール、アプリケーションロールはゴムロール)のナチュラルコーターで、ロール幅300mm、ロール径120mmである。これを、受けパン内に1Lの上記混合物を満たした状態で、アプリケーションロールの回転速度15rpm、ピッ

クアップロールの回転速度10mpm、線圧200 g/mmで2時間連続回転したときのロールへの樹脂巻き発生を観察した。なお実作業により近い条件とするため、GI板をアプリケーションロールに常時接触するように固定したまま、ロールコーターを回転させた。

- ◎：ロールへの樹脂巻き発生なし
- ：ロールの一部にわずかに樹脂巻きが見られる
- △：1時間以内に顕著な樹脂巻きが発生
- ×：15分以内に顕著な樹脂巻きが発生

(6-3) 潤滑性皮膜の表面粗度

実施例10と同様に供試板の表面粗度を測定して、Pc (2 μm) およびPc (5 μm) を求めた。

(6-4) 金属板のすべり性

供試板を水平に対して一定の角度で傾けて保持し、その上にPPフィルムが全身に巻かれたPETボトル (500cc入り) を横向きに静置したとき、何度かの角度で保持した場合にすべり出すかを調べた。

- ◎：7°未満ですべり出した。
- ：7°以上、9°未満ですべり出した。
- △：9°以上、11°未満ですべり出した。
- ×：11°以上にしないと滑らなかった。

結果を表10に示す。本発明の水分散体はいずれも塗布ロールへの樹脂巻きを起こしにくく、回転数100rpmで攪拌すれば沈殿生成もわずかであり、かつ金属板に塗布することにより、優れたすべり性を発現させることができる。

表 9

番号	金属板の仕様		潤滑性皮膜の仕様							塗布 ロール への 樹脂巻き	潤滑性金属板の性能			備考	
	金属板 種類	下地 処理	連続 皮膜 (A)	フッ素系樹脂 (B)	他の 潤滑剤 (C)	他の 添加剤	膜厚 (μm)	表面粗度			すべり 性	耐磨耗 性	磨耗後 すべり 性		皮膜 密着性
				種類	重合 方式	F 付着量 (mg/m^2)			Pc ($2\mu\text{m}$)	Pc ($5\mu\text{m}$)					
1	GI	コート	カル	PTFE	懸濁	250	PE	シリカ	4.2	13.4	0.0	○	○	○	
2	"	"	"	"	"	440	PE		6.7	17.4	0.4	◎	◎	◎	
3	"	"	"	"	"	170		シリカ	2.6	5.2	0.0	○	○	○	
4	"	"	"	"	乳化	153	PE		1.5	6.8	0.0	○	△	○	
5	"	非コート	"	"	懸濁	380	PE	シリカ	3.1	11.0	0.0	○	○	○	
6	"	"	"	"	"	1000		シリカ	10.0	30.2	0.8	◎	◎	◎	
7	EG	"	アル	"	"	210	PAR		1.3	15.4	0.0	◎	△	○	
8	"	なし	アル	"	乳化	135	PE		2.0	4.2	0.0	△	△	△	
9	"	"	水	"	"	40		シリカ	1.0	3.2	0.0	△	△	△	
10	"	りん酸亜鉛	"	"	"	185	PE		2.5	5.0	0.0	○	○	△	
11	"	コート	アル	"	懸濁	175	PE	シリカ	3.2	11.8	0.0	○	○	○	
12	AL	コート	アル	PFA	乳化	55			1.9	3.8	0.0	△	△	△	
13	HR	なし	カル	PTFE	懸濁	330	PE	シリカ	5.2	8.4	0.0	○	◎	○	
14	SUS	コート	アル	"	"	170		シリカ	3.5	4.4	0.0	△	△	△	
15	Ti	陽極酸化	アル	"	"	330		シリカ	2.5	17.8	0.0	◎	○	◎	
16	AL	陽極酸化	アル	FEP	乳化	605			6.2	7.6	0.0	○	◎	○	
17	EG	非コート	カル	PTFE	懸濁	200	PE	シリカ	0.5	3.2	0.0	○	○	△	
18	"	なし	アル	PTFE	"	2000	PE		20.0	15.0	0.0	◎	◎	◎	
19	GI	コート	カル	PTFE*	乳化	270	PE	シリカ	4.2	2.2	0.0	△	△	△	
20	EG	なし	アル	なし		0	PE		2.5	0.0	0.0	×	△	×	
21	HR	なし	カル	"		0	PE	シリカ	5.6	0.0	0.0	×	○	×	
22	AL	コート	アル	"		0	PE		1.5	0.0	0.0	×	×	×	

実施例

PTFE* 乳化重合後、ラテックスを界面活性剤で安定化したもの (市販品)

比較例

表 10

記号	フッ素系樹脂 (B) 水分散体の仕様						水性樹脂 + 水分散体の特性			潤滑性金属板の特性			備考	
	樹脂種類	重合方法	熱処理温度 °C	熱処理時間 分	低分子 量化	融点 低下度 (°C)	水分散体 平均粒径 (μm)	分散安定性 回転数 50rpm	分散安定性 回転数 100rpm	塗布ロール への 樹脂巻き	Pc ($2\mu\text{m}$)	Pc ($5\mu\text{m}$)		すべり 性
A	PTFE	乳化	150	7	電子線照射	2.7	9	△	○	○	12.4	0.8	○	実施例
B	"	乳化	200	7	なし	0	15	×	○	△	1.2	0.0	△	比較例
C	"	懸濁	380	8	なし	0	7	△	○	○	1.2	0.2	△	"
D	"	懸濁	380	8	電子線照射	1.5	6	△	○	◎	3.8	0.0	○	実施例
E	"	懸濁	350	6	電子線照射	2.5	6	△	○	◎	3.2	0.8	○	"
F	"	懸濁	350	12	γ 線照射	5.5	7	△	○	◎	22.8	0.0	○	"
G	"	乳化	250	1	γ 線照射	3.1	3	○	◎	○	3.2	0.0	○	"
H	PTFE*	乳化	なし	なし	なし	0	0.2	◎	◎	×	0.0	0.0	△	比較例
I	FEP	乳化	150	3	電子線照射	4.9	4	○	○	○	8.4	0.0	○	実施例
J	"	懸濁	280	7	γ 線照射	5.2	5.3	○	○	◎	4.8	0.0	○	"
K	FEP*	乳化	なし	なし	なし	0	0.2	◎	◎	×	0.0	0.0	△	比較例
L	PFA	乳化	160	2	X線照射	0.8	4.9	○	○	○	3.8	0.0	○	実施例
M	"	乳化	180	3	電子線照射	1.1	6.3	△	○	○	14.4	0.0	○	"

PTFE*, FEP* 乳化重合後、ラテックスを界面活性剤で安定化したもの (市販品)

産業上の利用可能性

本発明は、フッ素系樹脂を固形潤滑剤として用いる従来技術が有していた製造上の3つの課題を解決し、かつ、PETボトルをも滑らせる高度な滑り性を有する移送板用材料、さらにはプレス成形性、しごき加工性にすぐれた潤滑性金属板、紙摩耗に耐え得る通紙用部材、および滑雪屋根用材料などを、安価に安定供給することができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属板の片面もしくは両面に平均膜厚が $20\ \mu\text{m}$ 以下の連続皮膜を有し、該連続皮膜中に平均膜厚の3倍以上の長径を有する固形潤滑剤を添加物として含有することを特徴とする潤滑性金属板。

2. 前記固形潤滑剤として、皮膜に垂直な方向から見ると長径が $20\ \mu\text{m}$ 超であるフッ素系樹脂を含有していることを特徴とする請求項1記載の潤滑性金属板。

3. 長径 $20\ \mu\text{m}$ 超であるフッ素系樹脂の個数が $1\ \text{mm}^2$ あたり10個以上であることを特徴とする請求項2記載の潤滑性金属板。

4. 連続皮膜がフッ素を含有せず、かつフッ素系樹脂の金属板上での付着量が、F換算で $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする請求項2または3に記載の潤滑性金属板。

5. 連続皮膜中に、固形潤滑剤としてさらにフッ素を含有しないワックスを含有する請求項2～4のいずれかに記載の潤滑性金属板。

6. 連続皮膜と金属板との間に下地処理層を有することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の潤滑性金属板。

7. 連続皮膜の表面粗さ曲線において、製造ライン方向の長さ $10\ \text{mm}$ について高さ $2\ \mu\text{m}$ を超えるピークが3個超、高さ $5\ \mu\text{m}$ を越えるピークが、1個未満であることを特徴とする請求項1に記載の潤滑性金属板。

8. 固形潤滑剤としてフッ素系樹脂を含有し、かつ連続皮膜がフッ素を含有せず、該フッ素系樹脂の金属板上での付着量が、F換算で $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする請求項7記載の潤滑性金属板。

9. 連続皮膜中に、固形潤滑剤としてさらにフッ素を含有しない

ワックスを含有する請求項 7～8 に記載の潤滑性金属板。

10. 連続皮膜と金属板との間に下地処理層を有することを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載の潤滑性金属板。

11. 前記 1 記載の潤滑性金属板の製造方法において、連続皮膜の構成成分と固形潤滑剤とを混合して金属板表面に塗布する工程で、塗布時の面圧を利用して固形潤滑剤を扁平化することにより、連続皮膜中に含有させることを特徴とする潤滑性金属板の製造方法。

12. 固形潤滑剤が、乳化重合により合成されたフッ素系樹脂のファインパウダーに、放射線を照射して低分子量化したものであって、これを連続皮膜の成分と混合し、攪拌しながら金属板に塗布、乾燥することを特徴とする請求項 11 記載の潤滑性金属板の製造方法。

13. 固形潤滑剤が、懸濁重合により合成されたフッ素系樹脂を焼成することなく、放射線を照射して低分子量化したものであって、これを連続皮膜の成分と混合して、攪拌しながら金属板に塗布、乾燥することを特徴とする請求項 12 記載の潤滑性金属板の製造方法。

14. 放射線を照射したフッ素系樹脂を、界面活性剤により水分散体とし、これを水性樹脂と混合し攪拌しながら金属板に塗布、乾燥することを特徴とする請求項 12～13 のいずれかに記載の潤滑性金属板の製造方法。

Fig.1

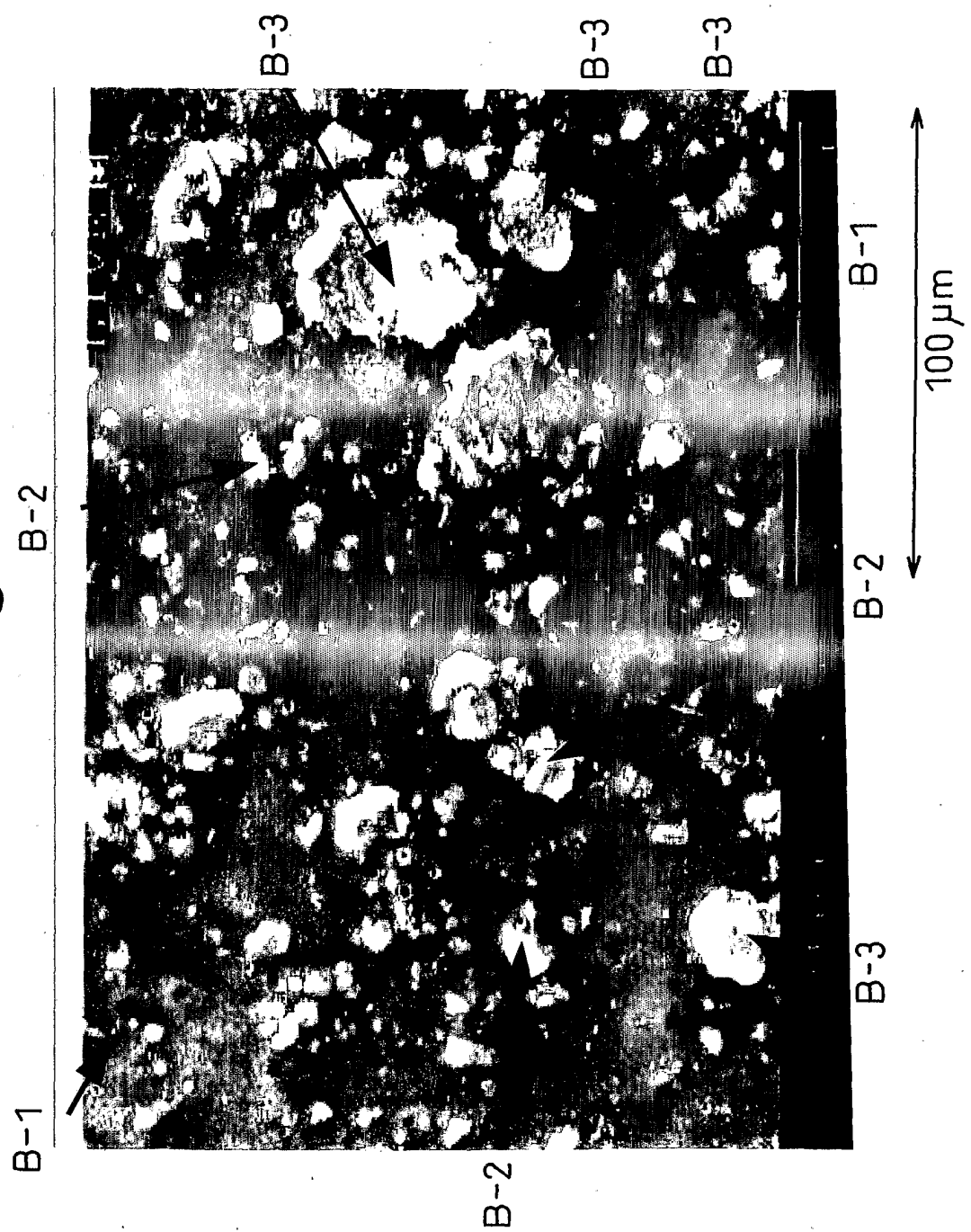


Fig.2

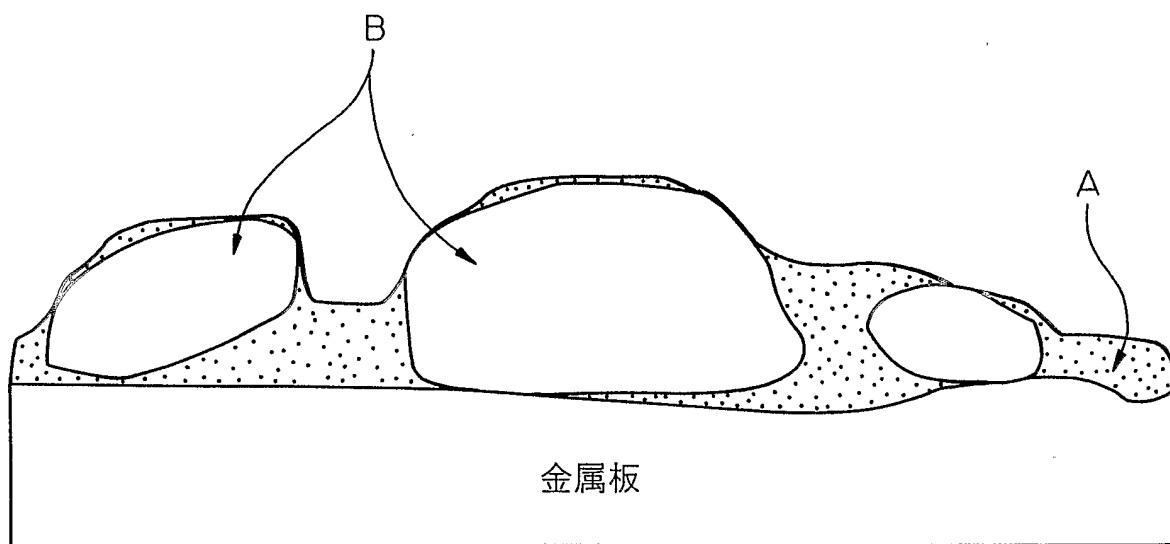


Fig.3

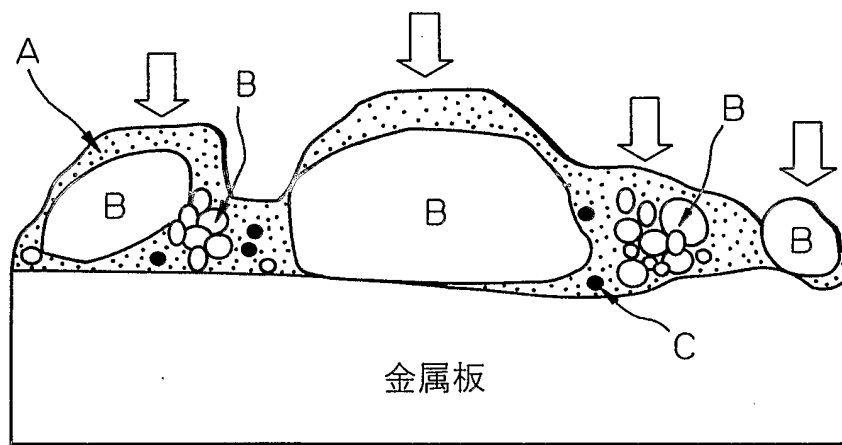


Fig.4

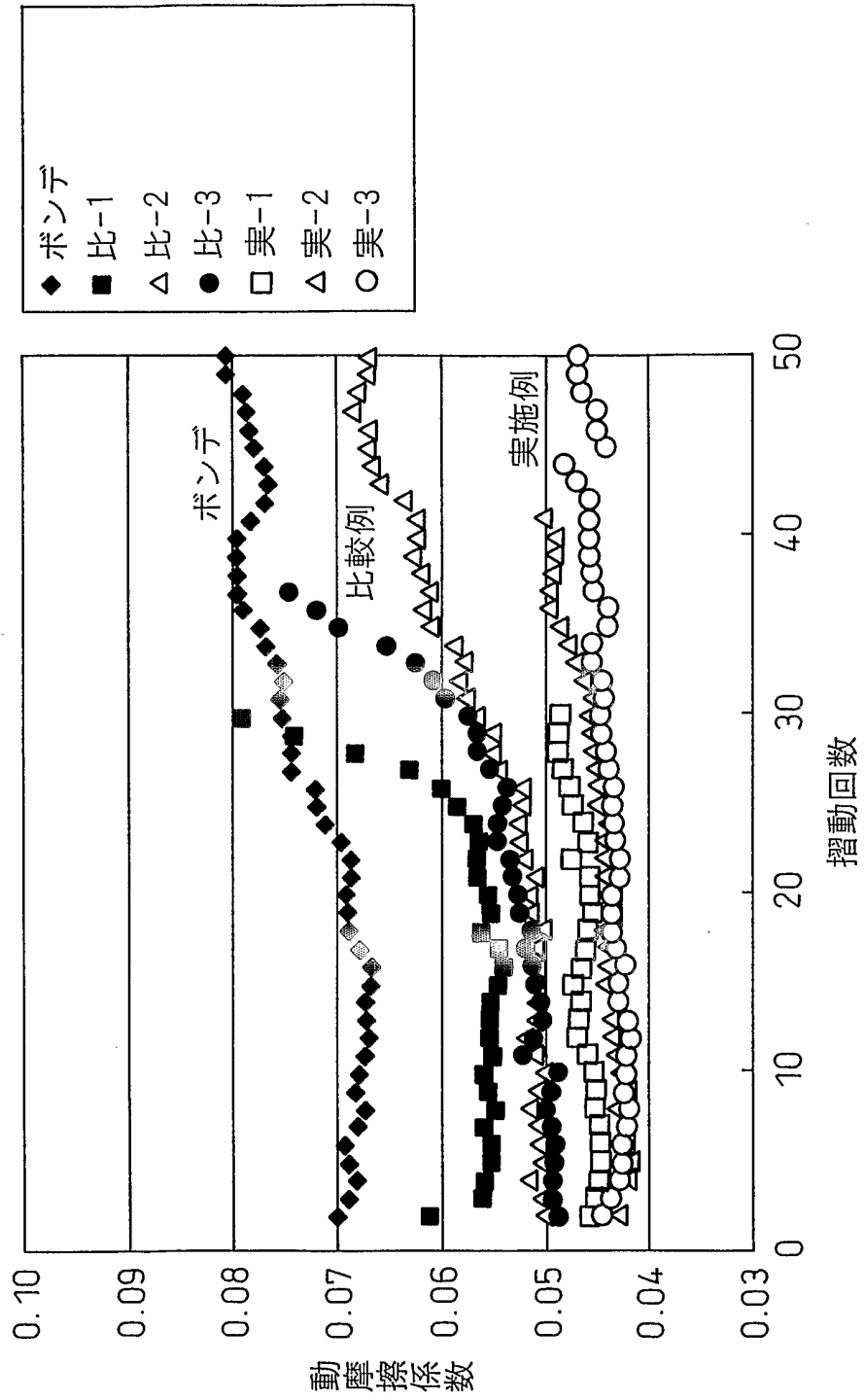
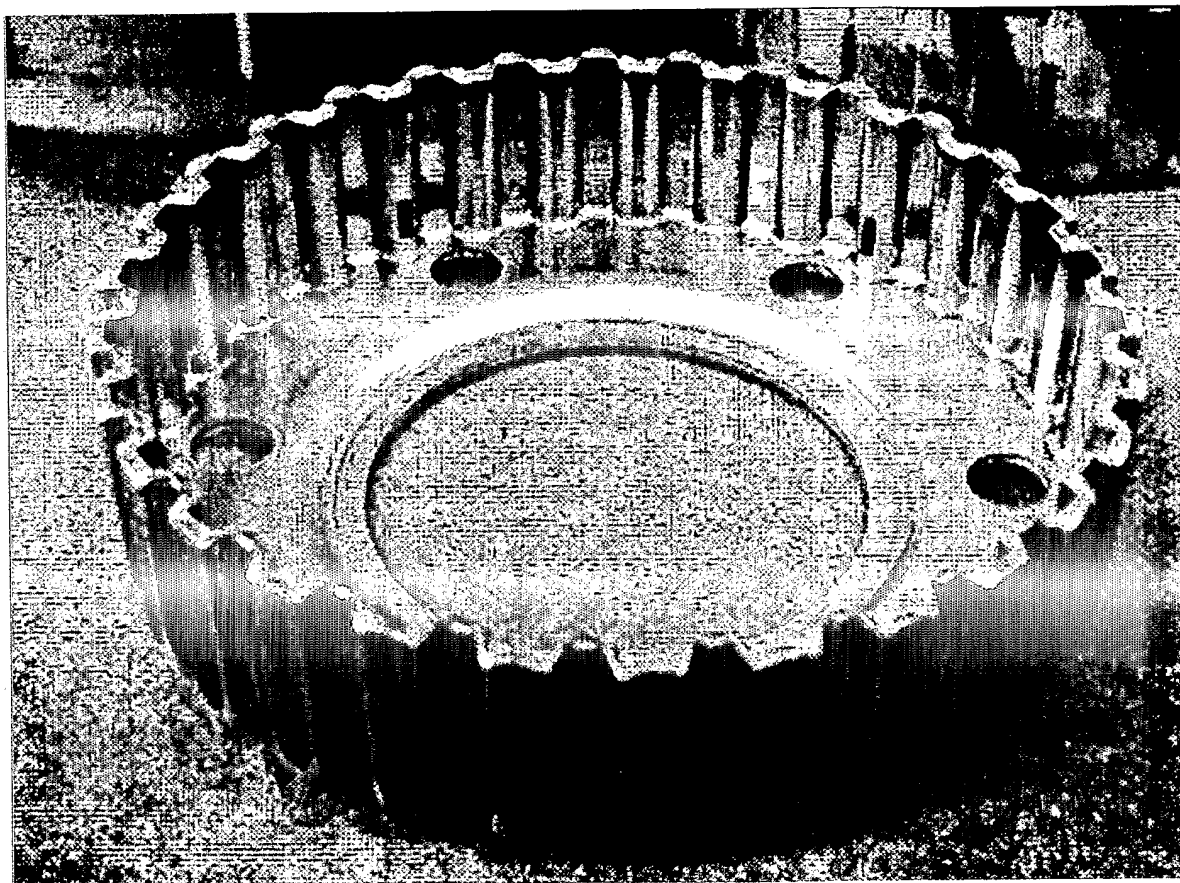


Fig.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C26/00, 30/00, B32B15/08

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)
Int.Cl⁷ C23C26/00, 30/00, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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.
<u>X</u> A	JP 2001-172776 A (Nippon Steel Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Table 1 (Family: none)	<u>1</u> 2-14
A	JP 7-163940 A (NKK Corp.), 27 June, 1995 (27.06.95), (Family: none)	1-14
A	US 6060205 A (RICOH CO., LTD.), 09 May, 2000 (09.05.00), & JP 2000-35735 A	12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 February, 2004 (19.02.04)	Date of mailing of the international search report 02 March, 2004 (02.03.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C 26/00, 30/00, B32B 15/08		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C 26/00, 30/00. B32B 15/08		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-172776 A (新日本製鐵株式会社)	<u>1</u>
A	2001.06.26, 表1 (ファミリーなし)	2-14
A	JP 7-163940 A (日本鋼管株式会社) 1995. 06.27 (ファミリーなし)	1-14
A	US 6060205 A (RICOH COMPANY, Lt d.) 2000.05.09 & JP 2000-35735 A	12-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	19.02.2004	国際調査報告の発送日
		02.3.2004
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4E 8520
日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	鈴木正紀 印	
	電話番号 03-3581-1101	内線 3423