

(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
2018年5月31日(31.05.2018)



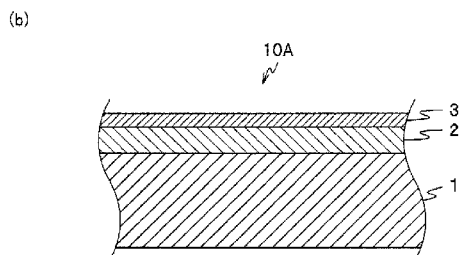
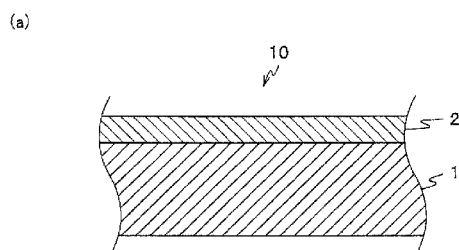
(10) 国際公開番号

WO 2018/096952 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01) C22C 21/02 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C22C 21/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040581
- (22) 国際出願日: 2017年11月10日(10.11.2017)
- (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 2016-228417 2016年11月24日(24.11.2016) JP
特願 2017-148627 2017年7月31日(31.07.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 太田 陽介 (OTA Yosuke). 俵 真 (TAWARA Makoto). 小島 徹也 (KOJIMA Tetsuya).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) Title: ALUMINUM ALLOY SHEET WITH LUBRICATION FILM

(54) 発明の名称: 潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板



(57) Abstract: This aluminum alloy sheet (10) with a lubrication film is provided with an aluminum alloy sheet 1 and a water-soluble lubrication film (2) formed on the surface thereof at 0.01-10 g/m². In an absorbance spectrum obtained by Fourier transform infrared spectrophotometry of the surface on which the lubrication film (2) is formed, the area A of a peak above a base line from 2500-3000 cm⁻¹, the area B of a peak above a base line from 978-1217 cm⁻¹ and the area C of a peak above a base line from 3300-3400 cm⁻¹ satisfy B/A of 0.1-10 and C/A of 0.001-0.5. The sodium content of the surface on which the lubrication film (2) is formed is less than 5 at%, as determined by glow discharge optical emission spectroscopy.

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: アルミニウム合金板1とその表面に $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 形成された水溶性の潤滑皮膜(2)とを備えた潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板(10)であって、潤滑皮膜(2)を形成した面のフーリエ変換赤外分光光度計分析による吸光度スペクトルにおいて、 2500 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をA、 978 cm^{-1} から 1217 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をB、 3300 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をCとしたときに、 $B/A: 0.1 \sim 10$ 、かつ $C/A: 0.001 \sim 0.5$ であり、潤滑皮膜(2)を形成した面のグロー放電発光分光分析によるナトリウムの含有率が5 at %未満である。

明 細 書

発明の名称：潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板に関する。

背景技術

[0002] 従来、金属板をプレス加工する際に、金型や金属板の破損を防止するために、また、金属板の成形性向上のために、金属板の表面に潤滑剤を塗布することが行われている。アルミニウム板に潤滑剤を塗布すると、プレス加工の際の熱や圧力によって化学反応が進行して、潤滑剤中の脂肪酸のカルボキシル基や脂肪油のエステル基と、アルミニウム板や金型に由来する金属イオンとが結合した金属石鹸が生成する。そして、アルミニウム板は、金属石鹸の生成に伴って変色や腐食が発生し、変色部分や腐食部分を起点として破損が生じ易い。この問題を解決するべく、アルミニウムに好適で、成形加工後には塗装前のアルカリ処理等によって脱膜可能な潤滑皮膜を表面に被覆したアルミニウム板が開示されている（特許文献1～3参照）。

[0003] 特許文献1に開示された潤滑皮膜塗装アルミニウム材は、アルミニウム基板の表面に形成された潤滑皮膜が、カルボキシル基等の親水基を含有するアルカリ脱膜型ウレタン樹脂と、金属ジルコニウム換算で $1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ の水溶性ジルコニウム化合物と、アルカリ脱膜型ウレタン樹脂100重量部に対して $1 \sim 30$ 重量部のポリオレフィン系ワックス等からなる平均粒径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子である潤滑剤と、を含有する。この潤滑皮膜塗装アルミニウム材は、アルカリ処理によって潤滑皮膜中のアルカリ脱膜型ウレタン樹脂および潤滑剤が除去された後に、フーリエ変換赤外分光光度計分析スペクトルのカルボキシル基の吸収ピークが現れる 1700 cm^{-1} 台の最大吸収率が1%以下になり、また、金属ジルコニウム換算で 0.5 mg/m^2 以上のジルコニウム化合物層が残存する。

[0004] 特許文献2に開示された潤滑組成物被覆金属板は、アルミニウム合金板等

の金属板の表面に、パラフィンワックスおよびポリオキシエチレンアルキルエーテル類の２種類の熱可塑性化合物を溶融させてポリエチレン等の微粒子を分散させた潤滑組成物を塗布して凝固させた皮膜が形成されている。この潤滑組成物被覆金属板は、潤滑皮膜に微粒子を分散させることにより、ブロッキングを抑制している。

- [0005] 特許文献３に開示された潤滑組成物被覆金属板は、アルミニウム合金板等の金属板の表面に、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの共重合体のようなエチレングリコール骨格を有する、針入度５～１００の有機化合物の水系溶媒に、ポリエチレンワックス等からなる微粒子を分散させた塗料を塗布して乾燥させてなる皮膜が形成されている。この潤滑組成物被覆金属板は、潤滑皮膜を構成する有機化合物が、エチレングリコール骨格を有するもので潤滑性と共に水溶性が高く、脱膜性に優れており、また、針入度を所定範囲に規定されていることにより、潤滑皮膜が脆くならず適度な硬さとなる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：日本国特開２０１１－５４２５号公報
特許文献２：日本国特開２０１４－８４４１６号公報
特許文献３：日本国特開２００７－２１０３０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献１に開示された潤滑皮膜塗装アルミニウム材は、潤滑皮膜のベースであるウレタン樹脂が、親水基等によりアルカリ処理で脱膜するように構成されているが、水溶性が不十分で、処理時間が短いと十分に脱膜することができない。さらに、潤滑皮膜が、主要構成成分としてウレタン樹脂を含有するため、皮膜形成後の時間経過に伴い変質し易く、潤滑性が低下し易い。潤滑性の低下を補うために潤滑油を併用すると、プレス加工の際に前記したようにアルミ石鹼が形成される虞がある。

[0008] 特許文献2に開示された潤滑組成物被覆金属板は、潤滑組成物が水に難溶のパラフィンワックスを含有するために、成形加工後のアルカリ脱脂において、脱脂浴温度が低く脱脂時間が短いと十分に脱脂することができず、改良の余地がある。特許文献3に開示された潤滑組成物被覆金属板は、潤滑皮膜が、水溶性の高いエチレングリコール骨格を有する有機化合物を含んでいるものの、不溶性の微粒子も含んでいることにより、処理時間が短いと十分に脱膜することができず、改良の余地がある。

[0009] 本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、潤滑性、耐食性、および密着性と共に、脱膜性に優れる潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板は、アルミニウム合金板と、前記アルミニウム合金板の表面に形成された水溶性の潤滑皮膜とを備え、前記潤滑皮膜の皮膜量が $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、前記潤滑皮膜を形成した面の、前記潤滑皮膜の表面におけるフーリエ変換赤外分光光度計分析による吸光度スペクトルにおいて、 2500 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をA、 978 cm^{-1} から 1217 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をB、 3300 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をCとしたときに、 $B/A : 0.1 \sim 10$ 、かつ $C/A : 0.001 \sim 0.5$ であり、前記潤滑皮膜を形成した面の、グロー放電発光分光分析によるナトリウムの含有率、前記潤滑皮膜の表面からアルミニウムの含有率が $50 \text{ at}\%$ 以下である深さまでにおいてが $5 \text{ at}\%$ 未満であることとする。

[0011] かかる構成の潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板は、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）分析による表面の吸光度スペクトルにおいて、2つの所定の波数域でのピーク面積の比を規定されることにより、潤滑皮膜がエチレンオキサイド系化合物およびウレタン系化合物を適度に含有するので、潤滑性および水溶性を確保しつつ、脆性を抑制することができる。また、

表面におけるナトリウムが、グロー放電発光分光（G D - O E S）分析で 5 a t %未満に規制されることにより、潤滑皮膜の吸湿性を抑えて、長期間放置されても腐食を抑制することができる。

発明の効果

[0012] 本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板によれば、潤滑性、耐食性、および密着性と共に、脱膜性に優れる潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の表面のフーリエ変換赤外分光光度計分析による、吸光度スペクトルにおけるピーク面積の算出方法を説明する図である。

[図3]本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の表面のグロー放電発光分光分析による、ナトリウムの含有率の測定方法を説明する図である。

[図4]本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の製造方法を説明するフローチャートである。

[図5]実施例におけるアルミニウム合金板の潤滑性の評価方法を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] [潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板]

本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板は、成形用に好適で、例えば自動車のパネル構造体に用いられる。以下、本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板を実現するための形態について、具体的に説明する。図 1（a）に示すように、本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、アルミニウム合金からなる基板（アルミニウム合金板）1 と、この基板 1 の表面に形成された水溶性の潤滑皮膜 2 と、を備えている。

[0015] <基板>

基板 1 はアルミニウム合金からなり、その板厚は、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の用途に応じて適宜設定される。そして、基板 1 の材料となるアルミニウム合金は、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の用途に応じて、JIS に規定される、または JIS に近似する、種々の非熱処理型アルミニウム合金または熱処理型アルミニウム合金から適宜選択される。非熱処理型アルミニウム合金は、純アルミニウム（1000 系）、Al-Mn 系合金（3000 系）、Al-Si 系合金（4000 系）、および Al-Mg 系合金（5000 系）である。熱処理型アルミニウム合金は、Al-Cu-Mg 系合金（2000 系）、Al-Mg-Si 系合金（6000 系）、および Al-Zn-Mg 系合金（7000 系）である。即ち、本発明において、アルミニウム合金板は、純アルミニウム板も含む。

[0016] 例えば、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 が自動車のパネル構造体に用いられる場合では、基板 1 は、0.2% 耐力が 100MPa 以上の高強度であることが好ましい。前記の高強度の特性を満足する基板 1 を構成するアルミニウム合金としては、通常、この種の構造部材用途に汎用される、5000 系、6000 系、7000 系等の耐力が比較的高い汎用合金であって、必要により調質されたアルミニウム合金が好適に用いられる。さらに、時効硬化能や成形性に優れ、合金元素量が比較的小さいためにスクラップのリサイクル性にも優れている点では、6000 系アルミニウム合金を用いることが好ましい。

[0017] 好適な 6000 系アルミニウム合金の組成の一例として、Mg : 0.2 ~ 1.5 質量%、Si : 0.3 ~ 2.3 質量%、Cu : 1.0 質量%以下を含有し、さらに任意で、Ti : 0.1 質量%以下、B : 0.06 質量%以下、Be : 0.2 質量%以下、Mn : 0.8 質量%以下、Cr : 0.4 質量%以下、Fe : 0.5 質量%以下、Zr : 0.2 質量%以下、V : 0.2 質量%以下から選択される 1 種以上を含有し、残部が Al および不可避免の不純物からなるアルミニウム合金が挙げられる。各元素の限定理由は以下の通りである。

[0018] (Mg : 0.2 ~ 1.5 質量%)

Mg は、アルミニウム合金の強度を向上させる効果があり、含有量が 0.2 質量%未満では、その効果が小さい。一方で、Mg は、含有量が 1.5 質量%を超えると、成形性を低下させる場合がある。

[0019] (Si : 0.3 ~ 2.3 質量%)

Si は、アルミニウム合金の強度を向上させる効果があり、含有量が 0.3 質量%未満では、その効果が小さい。一方で、Si は、含有量が 2.3 質量%を超えると、成形性や熱間圧延性を低下させる場合がある。

[0020] (Cu : 0 質量%を超え 1.0 質量%以下)

Cu は、アルミニウム合金の強度を向上させる効果がある。一方で、Cu は、含有量が 1.0 質量%を超えると、耐食性を低下させる場合がある。尚、Cu は強度向上に効果があるため、0 質量%を超える量が好ましい。

[0021] (Ti : 0.1 質量%以下)

Ti は、鋳塊の結晶粒を微細にし、成形性を向上させる効果がある。一方で、Ti は、含有量が 0.1 質量%を超えると、粗大な晶出物が形成されるため、成形性を低下させる場合がある。

[0022] (B : 0.06 質量%以下)

B は、鋳塊の結晶粒や晶出物を微細にし、成形性を向上させる効果がある。一方で、B は、含有量が 0.06 質量%を超えると、粗大な晶出物が形成されるため、成形性を低下させる場合がある。

[0023] (Be : 0.2 質量%以下)

Be は、アルミニウム合金の熱間圧延性および成形性を向上させる効果がある。ただし、Be は、含有量が 0.2 質量%を超えると、前記効果が飽和する。

[0024] (Mn : 0.8 質量%以下、Cr : 0.4 質量%以下、Fe : 0.5 質量%以下、Zr : 0.2 質量%以下、V : 0.2 質量%以下)

Mn, Cr, Fe, Zr, V は、それぞれアルミニウム合金の強度を向上させる効果がある。一方で、含有量が、Mn は 0.8 質量%、Cr は 0.4

質量%、Feは0.5質量%、Zrは0.2質量%、Vは0.2質量%をそれぞれ超えると、いずれも粗大な晶出物が形成されるため、成形性を低下させる場合がある。

[0025] (不可避免的不純物)

基板1を構成するアルミニウム合金は、上記の各含有量のMn, Cr, Fe, Zr, Ti、さらにZnが0.5質量%以下の含有量であれば、それぞれ不可避免的不純物としても含有してよく、積極的な添加も許容される。原料コスト低減のために、基板1の材料に多量のアルミニウム合金スクラップ材や低純度Al地金等を適用すると、アルミニウム合金溶湯にこれらの元素が必然的に混入され、これらの元素を低減しようと精錬することは、その精錬自体が却ってコストを増大させることになる。したがって、基板1を構成するアルミニウム合金は、Mn, Cr, Fe, Zr, Ti, Znについて、上記それぞれの含有量を許容して、精錬せずに製造してもよい。

[0026] (表面粗さ)

基板1は、表面が粗いほど、積み重ねられた基板1同士の、または潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10同士の接触面積が少ないので剥がし易く、いわゆるデスタック性に優れる。そのため、特に特許文献2、3のような固形パラフィンワックスを適用する場合は、放電ダル(EDT: Electric Discharge Textured)加工ロール等を使用した圧延加工を行ってから適用することが多い。一方で、本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10は、基板1の表面粗さにかかわらずデスタック性に優れるので、比較的平坦である通常の圧延品(MF: Mill Finish)も適用することができる。

[0027] <潤滑皮膜>

潤滑皮膜2は、潤滑組成物を、例えば塗料として基板1の表面に塗装して乾燥させることにより形成される。潤滑皮膜2は、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の一面あたりの皮膜量が0.01~10g/m²である。そして、潤滑皮膜2は、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の当該潤滑

皮膜2を形成した表面のFTIR吸光度スペクトルにおいて、 2500 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をA、 978 cm^{-1} から 1217 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をB、 3300 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をCとしたときに、 $B/A:0.1\sim1.0$ 、かつ $C/A:0.001\sim0.5$ を満足し、また、前記表面のグロー放電発光分光分析でナトリウムが5at%未満となる、水溶性の潤滑組成物で形成される。

[0028] (皮膜量： $0.01\sim10\text{ g/m}^2$)

潤滑皮膜2は、皮膜量が 0.01 g/m^2 未満では、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の表面の潤滑性が不十分で、成形性が確保できない。したがって、潤滑皮膜2は、皮膜量が 0.01 g/m^2 以上とし、潤滑性がより向上するように、 0.1 g/m^2 以上であることが好ましい。一方、潤滑皮膜2は、皮膜量が 10 g/m^2 を超えても潤滑性がさらには高くならず、生産性が低下する上、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10にブロッキングが発生する虞があり、デスタック性が低下する。したがって、潤滑皮膜2は、皮膜量が 10 g/m^2 以下とし、脱膜性がより向上するように、 9 g/m^2 以下であることが好ましい。潤滑皮膜2の皮膜量 $0.01\sim10\text{ g/m}^2$ は、膜厚に換算して $0.01\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。潤滑皮膜2の皮膜量の制御は、例えば後記するロールコート方式等の公知の塗布法によって行うことができる。また、潤滑皮膜2の皮膜量の測定方法は特に限定されないものの、例えば、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の質量を測定した後、潤滑皮膜2を溶解させる溶剤を使用することにより、基板1のみ（または、基板1とその表面の化成処理皮膜（後記変形例参照））となった状態の質量を測定し、各質量の差に基づいて算出するという方法が挙げられる。

[0029] (水溶性)

潤滑皮膜2は水溶性とする。具体的には、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10を室温で純水に1分間浸漬したときに、表面の潤滑皮膜2が重量比で90%以上溶出するものと定義する。潤滑皮膜2が水溶性であることで

、十分な脱膜性が確保される。このような潤滑皮膜2を構成する潤滑組成物は、後記する有機化合物を主たる材料とし、また、単独では水に溶解し難いまたは溶解しない成分、例えばパラフィンワックスや非親水性のウレタン樹脂等を含有しない。

[0030] (表面のFTIR吸光度スペクトル)

図2に示すように、FTIR吸光度スペクトルにおいて、 $2500\sim3000\text{ cm}^{-1}$ におけるピークは、有機化合物全般のC-H伸縮振動に由来し、表面の水和等によってピーク位置がシフトするものの、この波数の範囲に含まれる。潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の潤滑皮膜2を形成した表面のFTIR吸光度スペクトルについて、この波数の範囲におけるピーク面積をAとする。また、 $978\sim1217\text{ cm}^{-1}$ におけるピークは、エチレンオキサイド系化合物のC-O-C伸縮振動に由来し、水素結合状態によってピーク位置がシフトするものの、この波数の範囲に含まれ、この波数の範囲におけるピーク面積をBとする。そして、 $3300\sim3400\text{ cm}^{-1}$ におけるピークは、ウレタンまたはアミド結合のN-H伸縮振動に由来し、この波数の範囲におけるピーク面積をCとする。これらのピーク面積A, B, Cは、図2に破線で表した直線(両端に白丸を付す)のベースラインLa($2500\sim3000\text{ cm}^{-1}$)、ベースラインLb($978\sim1217\text{ cm}^{-1}$)、ベースラインLc($3300\sim3400\text{ cm}^{-1}$)のそれぞれと吸光度スペクトルの線とで囲まれた領域の面積を指す。正確には、吸光度スペクトルの線について、ベースラインLa, Lb, Lcのそれぞれの上側を正、下側を負とし、ベースラインが吸光度スペクトルの線を横切る場合には、ピーク面積は、ベースラインとその上側の線とで囲まれた領域の面積からベースラインとその下側の線とで囲まれた領域の面積を減じて算出される。なお、図2において、 $3300\sim3400\text{ cm}^{-1}$ におけるピークが小さいので、この範囲の部分を拡大して示す。

[0031] (B/A : 0.1~1.0)

B/Aが大きいことは、有機化合物中のエチレンオキサイド結合の比率が

高いことを示し、潤滑皮膜 2 の潤滑性と水溶性が高くなる。具体的には、 B/A は 0.1 以上とし、好ましくは 0.2 以上である。なお、類似したポリオール等のエーテル化合物、例えば潤滑性に優れるポリプロピレングリコールの分子量の大きなものによっても、 B/A が大きくなる。ただし、このような化合物は水に難溶であるため、潤滑皮膜 2 の水溶性が前記の本発明における基準を満足しない。一方、 B/A は、有機化合物中のエチレンオキサイド結合では、10 よりも大きくなり難い。あるいは、 B/A が 10 を超える皮膜は、ピーク面積 A が相対的に小さく、例えば 1122 cm^{-1} 近傍に Si-O-Si 結合に由来するピークを有するシリカ等の無機物を多く含有するものになる。したがって、 B/A は 10 以下とする。また、有機化合物中のエチレンオキサイド結合が多過ぎると、却って潤滑性が低下する場合があるため、好ましくは 5 以下である。

[0032] (C/A : 0.001 ~ 0.5)

C/A が大きいことは、有機化合物中のウレタンまたはアミド結合の比率が高いことを示し、ウレタン系化合物が、エチレンオキサイド結合を有する化合物をイソシアネート基と反応させたものに由来することに対応している。この結合を有することによって、有機化合物の水系塗料を塗装した膜の均一性が良好になり、また、潤滑皮膜 2 が脆くならず、基板 1 への密着性を確保することができる。あるいは、有機化合物が、前記の本発明における水溶性の基準を満足する範囲で、エチレンオキサイド基と直接に反応させていないウレタン系化合物を含有していても、同様の効果が得られる。具体的には、 C/A は 0.001 以上とし、好ましくは 0.005 以上である。ただし、 C/A が過剰に大きいと、水溶性が低下するので脱膜性が低下する。具体的には、 C/A は 0.5 以下とし、好ましくは 0.3 以下である。

[0033] (ナトリウム : 5 at %未満)

潤滑皮膜 2 は、ナトリウムをできるだけ含有しないことが好ましく、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の潤滑皮膜 2 を形成した表面のグロー放電発光分光分析 (GDOES : Glow Discharge Opti

cal Emission Spectroscopy) で5 at %未満とする。ナトリウムのようなアルカリ金属は皮膜の吸湿性を高くするため、ナトリウムを含有する皮膜を表面に被覆したアルミニウム合金板は、長期間放置されると、環境によっては腐食する虞がある。ナトリウムの含有率は、好ましくは1 at %以下である。

[0034] 本発明では、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の潤滑皮膜2を形成した表面に対してグロー放電発光分光分析を実施し、図3に示すように、前記表面、すなわち潤滑皮膜2の表面からアルミニウムが50 at %になる深さまで分析したときの、ナトリウムの含有率の最大値が5 at %未満とする。これは、ナトリウムの含有率の測定対象である潤滑皮膜2と基板1との境界を明確にして、測定の再現性を確保するためである。当然ながら、アルミニウムの比率が高くなるほど潤滑皮膜2と基板1の界面に近付いたことになるので、本発明では、このアルミニウム量を基準として、アルミニウムが50 at %を超える領域は、グロー放電発光分光分析の測定対象外とする。

[0035] 前記のB/A、C/Aの範囲、ナトリウムの含有量の範囲、ならびに水溶性を満足する潤滑皮膜2は、ナトリウムを含有しない、エチレンオキシド基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)とウレタン基($-\text{NH}-\text{COO}-$)とを適度に含有する水溶性の化合物で形成される。このような有機化合物は、エチレンオキシド基を有する化合物をイソシアネートと反応させて得られ、その製造方法は、例えば日本国特開平6-32976号公報に「水溶性ポリオキシアルキレン化合物とジフェニルメタンジイソシアネートなどのポリイソシアネートとの反応により得られるポリウレタン樹脂」の製造方法として記載されている。詳しくは、ポリイソシアネートとポリアルキレングリコールまたはそれらの誘導体の種類とモル比を調整することにより、製造されたポリマーにおいて、水溶性に寄与しないC-H基を含む成分、エチレンオキシド基の比率、ウレタン基の比率を制御して、B/A、C/Aを所望の値とすることが可能となる。このような例は、他に日本国特開平7-69739号公報や日本国特開平7-173304号公報等にも記載されており、水溶性の

度合いを調整できることが記載されている。

[0036] また、潤滑皮膜 2 を形成する有機化合物として、市販の材料を適用することができる。例えば、水溶性ウレタン樹脂として市販されている、パスコール H A - 5 2（明成化学工業株式会社製）、パスコール H A - 1 1 4（明成化学工業株式会社製）、アクアプレン W S - 1 0 5（明成化学工業株式会社製）、H A レジン P E - 1 B（明成化学工業社製）等が挙げられる。さらにこれらの市販材料に、例えばポリオキシエチレンメチルエーテル化合物を一定以下の比で混合してもよい。

[0037] また、潤滑皮膜 2 は、前記のエチレンオキサイド基とウレタン基とを含有する化合物を 2 種類以上混合して形成されてもよく、例えば市販の材料を適用してエチレンオキサイド基およびウレタン基の各比率を調整することができる。また、潤滑皮膜 2 は、エチレンオキサイド基を含有する化合物とウレタン基を含有する水溶性の化合物とを混合したり、エチレンオキサイド基とウレタン基とを含有する化合物に、エチレンオキサイド基およびウレタン基の一方を含有する化合物を混合して形成されてもよい。エチレンオキサイド基を含有する化合物としては、例えば、ポリオキシエチレンメチルエーテル、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。ウレタン基を含有する水溶性の化合物としては、例えば、ウレタン変性樹脂（エチレンオキサイド基を含有しない水溶性樹脂）、親水基を付与したウレタン樹脂等が挙げられる。これらの化合物についても、市販の材料を適用することができる。

[0038]（その他の成分）

潤滑皮膜 2 は、前記の各条件を満足し、さらに、潤滑性（成形性）、脱膜性、密着性、耐ブロッキング性、耐食性等の潤滑皮膜 2 の物性を阻害しない限り、潤滑組成物に、酸化防止剤、導電性添加剤、界面活性剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、分散剤、乾燥剤、安定剤、皮張り防止剤、かび防止剤、防腐剤、凍結防止剤等を適度に含有してもよい。ただし、潤滑組成物は、揮発性有機化合物（VOC: Volatile Organic Comp

ounds) を溶媒として含まないものとする。

[0039] 基板 1 の表面に潤滑組成物で構成される潤滑皮膜 2 を形成することにより、プレス加工時の基板 1 とプレス金型との間における摩擦低減効果が向上する。また、潤滑皮膜 2 は、基板 1 のアルミニウム等の金属イオンに結合して金属石鹸を生成させる成分が少ない。つまり、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、当該潤滑組成物で構成される潤滑皮膜 2 を有するので、プレス加工時の成形性が向上し、また、変色し難い。潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、プレス加工により成形され、その後、アルカリ処理によって潤滑皮膜 2 が脱膜される。潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、プレス加工の際の優れた潤滑性（成形性）を備えると共に、潤滑皮膜の密着性に優れ、かつ脱膜性に優れ、さらに保管中の耐変色性（耐食性）に優れる。

[0040] <変形例>

本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、図 1 (a) においては、潤滑皮膜 2 を基板 1 の片面に備えているが、両面にそれぞれ備えていてもよく、あるいはさらに端面に備えていてもよい。また、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、潤滑皮膜 2 を基板 1 の表面（片面または両面）全体に備えなくてもよく、プレス加工領域等に限定的に形成されてもよいし、目的とする領域以外の領域に形成されることを禁止されるものではない。

[0041] また、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、基板 1 の表面に化成処理皮膜（図示省略）を備えて、その上に潤滑皮膜 2 を備えてもよい。化成処理皮膜は、無機酸化物または無機－有機複合化合物からなる。基板 1 の表面に化成処理皮膜を形成することにより、潤滑皮膜 2 の密着性をいっそう向上させることができ、また、環境中の水分が母材（基板 1）に接触せず、耐食性をいっそう向上させることができる。

[0042] （化成処理皮膜）

無機酸化物は、主成分として Cr または Zr を含むものが好ましい。この

ような無機酸化物として、具体的には、リン酸クロメート処理、リン酸ジルコニウム処理、クロム酸クロメート処理を基板 1 に行うことにより、形成されたものが挙げられる。無機－有機複合化合物としては、塗布型クロメート処理または塗布型ジルコニウム処理を行うことにより形成されたものを挙げられ、具体的には、アクリル－ジルコニウム複合体等が挙げられる。化成処理皮膜は、皮膜量が、例えば Cr または Zr 換算で $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。膜厚では、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。化成処理皮膜の膜厚が 100 nm を超えると、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の加工性が低下する場合があります、また、FTIR 吸光度スペクトルに影響する場合があります。

[0043] また、本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、防錆のために、潤滑皮膜 2 を形成された表面に、さらに一般的な防錆油を塗布されてもよい。潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 は、潤滑皮膜 2 が炭化水素系の液体の油に溶解しないので、防錆油を併用することが可能である。さらに、炭化水素系の液体油で皮膜を表面に形成した、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板を実現するための形態について、具体的に説明する。

[0044] 本発明に係る別の潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10A は、図 1 (b) に示すように、基板 1 と、基板 1 の表面に形成された潤滑皮膜 2 と、潤滑皮膜 2 の表面に形成された液体油皮膜 3 と、を備えている。基板 1 および潤滑皮膜 2 については、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の要素と同じものであるので、説明を省略する。なお、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10A における潤滑皮膜 2 の水溶性（純水への浸漬）、表面の FTIR 吸光度スペクトルおよびグロー放電発光分光分析は、液体油皮膜 3 のみを溶解させる溶剤で液体油皮膜 3 を除去して、表面に潤滑皮膜 2 を備える基板 1（または、この基板 1 の表面に化成処理皮膜をさらに備える（後記変形例参照））となった状態で行う。

[0045] <液体油皮膜>

液体油皮膜 3 は、液体油を、基板 1 上の潤滑皮膜 2 の表面に成膜（塗装等

）して形成される皮膜である。

[0046] 液体油皮膜3は、石油系炭化水素を主成分とする液体油で構成される。なお、「石油系炭化水素を主成分とする」とは、詳細には、液体油における石油系炭化水素の含有量が50質量%以上のことである。石油系炭化水素は特に限定されないが、例えば、炭素数8～18の鎖式飽和炭化水素等が挙げられる。また、液体油中の石油系炭化水素以外の物質としては、例えば、脂肪酸エステル、防錆剤、極圧剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0047] 液体油皮膜3は、皮膜量が0.05～3.00 g/m²であることが好ましい。液体油皮膜3の皮膜量が0.05 g/m²未満であると、十分な耐変色性を確保し難い。したがって、液体油皮膜3は、耐変色性の向上の観点から、皮膜量が0.05 g/m²以上であることが好ましく、0.10 g/m²以上であることがより好ましい。一方、液体油皮膜3の皮膜量が3.00 g/m²を超えると、耐変色性の向上の効果が飽和すると共に、塗装ムラが発生し易い。したがって、液体油皮膜3は、塗装ムラの発生を抑制する観点から、皮膜量が3.00 g/m²以下であることが好ましく、2.00 g/m²以下であることがより好ましい。液体油皮膜3の皮膜量の制御は、例えば後記するロールコート方式等の公知の塗布法によって行うことができる。また、液体油皮膜3の皮膜量の測定方法は特に限定されないものの、例えば、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aの質量を測定した後、液体油皮膜3のみを溶解させる溶剤を使用することにより、表面に潤滑皮膜2を備える基板1（または、この基板1の表面に化成処理皮膜をさらに備える（後記変形例参照））となった状態の質量を測定し、各質量の差に基づいて算出するという方法が挙げられる。

[0048] 液体油皮膜3を構成する液体油は、40℃における動粘度が1～7 cStであることが好ましい。液体油の動粘度が1 cSt未満であると、塗装時に皮膜量の均一性を確保し難い。したがって、液体油は、皮膜量の均一性の観点から、40℃における動粘度が1 cSt以上であることが好ましく、2 cSt以上であることがより好ましい。一方、液体油の動粘度が7 cStを超

えると、常温での静電塗布方式等で塗装し難い。したがって、液体油は、塗装の容易性の観点から、40℃における動粘度が7 cSt以下であることが好ましく、6 cSt以下であることがより好ましい。液体油の40℃における動粘度の測定方法は特に限定されないものの、例えば、JIS K 2283：2000に記載の方法等が挙げられる。

[0049] 潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10と同様に、当該潤滑組成物で構成される潤滑皮膜2を有するので、プレス加工時の成形性が向上する。さらに、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、潤滑皮膜2の表面に石油系炭化水素を主成分とする液体油で構成される液体油皮膜3を有することにより、保管中の耐変色性が向上する。潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、プレス加工により成形され、その後、アルカリ処理によって潤滑皮膜2がその上の液体油皮膜3ごと脱膜される。潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、プレス加工の際の優れた潤滑性（成形性）を備えると共に、潤滑皮膜の密着性に優れ、かつ脱膜性に優れ、さらに保管中の耐変色性（耐食性）に優れる。

[0050] <変形例>

本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、図1（b）においては、潤滑皮膜2および液体油皮膜3を基板1の片面に備えているが、両面にそれぞれ備えていてもよく、あるいはさらに端面に備えていてもよい。また、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、潤滑皮膜2および液体油皮膜3を基板1の表面（片面または両面）全体に備えなくてもよく、プレス加工領域等に限定的に形成されてもよいし、目的とする領域以外の領域に形成されることを禁止されるものではない。さらに、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、液体油皮膜3を潤滑皮膜2の表面全体に備えなくてもよい。

[0051] また、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10Aは、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10の変形例と同様に、基板1の表面に化成処理皮膜（図示省略）を備えて、その上に潤滑皮膜2を備えてもよく、化成処理皮膜を

形成することにより、潤滑皮膜 2 の密着性、および耐食性をいっそう向上させることができる。化成処理皮膜の構成については、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の変形例の要素と同じものであるので、説明を省略する。

[0052] 〔潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の製造方法〕

本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の製造方法について、図 4、および適宜図 1 を参照して説明する。図 4 (a) に示すように、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 の製造方法は、基板作製工程 S 1 と、潤滑皮膜形成工程 S 2 と、を行う。また、図 4 (b) に示すように、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 10 A の製造方法は、基板作製工程 S 1 と、潤滑皮膜形成工程 S 2 と、液体油皮膜形成工程 S 3 と、を行う。以下、各工程について説明する。

[0053] (基板作製工程)

基板作製工程 S 1 は、圧延によって基板 1 を作製する工程である。具体的には、以下の様な手順で基板 1 を作製することができる。

[0054] 所定の組成を有するアルミニウム合金を連続鋳造により溶解、鋳造して鋳塊を製造し（溶解鋳造工程）、前記製造された鋳塊に、均質化熱処理を施す（均質化熱処理工程）。次に、前記均質化熱処理された鋳塊に、熱間圧延を施して熱延板を製造する（熱間圧延工程）。次に、熱延板に 300～580℃で荒焼鈍または中間焼鈍を行い、最終冷間圧延率 5%以上の冷間圧延を少なくとも 1 回施して、所定の板厚の冷延板（基板 1）を製造する（冷間圧延工程）。荒焼鈍または中間焼鈍の温度を 300℃以上とすることで、成形性向上の効果がより発揮され、580℃以下とすることで、バーニングの発生による成形性の低下を抑制し易くなる。最終冷間圧延率を 5%以上とすることで、成形性の向上の効果がより発揮される。なお、均質化熱処理、熱間圧延の条件は、特に限定されるものではなく、熱延板を通常得る場合の条件でよい。また、中間焼鈍は行わなくてもよい。

[0055] また、上記冷間圧延後に、板平坦度の矯正のためのスキンプス圧延や表面

粗さ制御のための放電ダル（EDT: Electric Discharge Textured）加工ロールを用いた圧延等の低加工率の冷間圧延を行ってもよい。

[0056] （潤滑皮膜形成工程）

潤滑皮膜形成工程S2は、基板1の表面に潤滑皮膜2を形成する工程である。潤滑皮膜2を形成する方法としては、塗装法が挙げられる。工業的にはロールコート等によって、潤滑組成物を水溶液の状態で基板1に塗装することが望ましく、その後、乾燥させて潤滑皮膜2が形成される。

[0057] ロールコート方式は、コーターパンに入った水溶液となっている塗料をピックアップロールで持ち上げ、これを直接アPLICエーターロールに転写する、またはトランスファーロールに一度転写してからアPLICエーターロールに転写し、連続通板させている基板1にアPLICエーターロールで塗布を行う方法である。ロールコート方式は幅方向および長手方向に均一に塗装できる方式である。また、潤滑皮膜2の皮膜量（膜厚）を制御する方法としては、塗料の濃度（水系溶媒による希釈濃度）を調整すればよい。すなわち、高濃度に調整された塗料を塗布すれば皮膜量が多く（皮膜が厚く）なり、低濃度に調整された塗料を塗布すれば皮膜量が少なく（皮膜が薄く）なる。また、ロールコート時のピックアップロールとアPLICエーターロール（またはトランスファーロール）とのニップ圧を高くすると皮膜が厚くなり、ニップ圧を低くすると皮膜が薄くなる。

[0058] 基板1に塗装された塗料は、炉等で溶媒である水分を揮発乾燥させて塗膜（潤滑皮膜2）とする。このとき、加熱温度が高いと塗料（潤滑組成物）中のエチレンオキサイド基が熱分解するので、基板1の到達温度としては120℃程度以下とすることが好ましく、効率的に揮発乾燥させるために70℃程度以上とすることが好ましい。加熱乾燥工程後は、得られた潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板10を、空冷により冷却して巻き取る。他の冷却方法として例えば水冷方式があるが、水冷方式は、水溶性の潤滑皮膜2に水を接触させることになるので、不適である。

[0059] (液体油皮膜工程)

液体油皮膜形成工程 S 3 は、基板 1 上の潤滑皮膜 2 の表面に、さらに液体油皮膜 3 を形成する工程である。液体油皮膜 3 を形成する方法としては、潤滑皮膜 2 を形成する方法と同様、塗装法が挙げられる。ただし、液体油皮膜 3 を形成する方法は潤滑皮膜 2 を形成する方法と異なり、液体油皮膜 3 を塗装した後において、積極的に加熱し乾燥させる作業は行わない。

[0060] <変形例>

潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の製造方法は、以上説明したとおりであるが、前記各工程に悪影響を与えない範囲において、前記各工程の間、または前後に、他の工程を含めてもよい。

[0061] 例えば、前記基板作製工程 S 1 において、冷間圧延（スキンプス圧延等も含む）後に、予備時効処理を施す予備時効処理工程を設けてもよい。予備時効処理は、冷間圧延終了後 7 2 時間以内に 4 0 ～ 1 2 0 ℃ で 8 ～ 3 6 時間の低温加熱することにより行うことが好ましい。この条件で予備時効処理することにより、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板 1 0 （基板 1 ）の成形性、および、潤滑皮膜 2 を脱膜して塗装し、加熱（ベーキング）した後における強度向上を図ることができる。

[0062] また、前記基板作製工程 S 1 の後、潤滑皮膜形成工程 S 2 の前に、例えばリン酸クロメート処理等の化成処理を基板 1 に行って化成処理皮膜を形成してもよい。

また、前記基板作製工程 S 1 の後、潤滑皮膜形成工程 S 2 の前に、長尺の基板 1 を枚葉状に切断する切断工程を行ってもよい。この場合、潤滑皮膜形成工程 S 2 で、基板 1 の切断面（端面）にも潤滑皮膜 2 を形成してもよい。

また、例えば、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板の表面の異物を除去する異物除去工程や、各工程で発生した不良品を除去する不良品除去工程等を含めてもよい。

実施例

[0063] 以上、本発明を実施するための形態について述べてきたが、以下に、本発

明の効果を確認した実施例を、本発明の要件を満たさない比較例と対比して具体的に説明する。なお、本発明はこの実施例によって制限を受けるものではなく、請求項に示した範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0064] 〔供試材作製〕

(基板)

基板として、平均厚さ1 mmの6000系アルミニウム合金板(MF材)を適用し、幅100 mm×長さ100 mm、幅25 mm×長さ250 mm(潤滑性の評価用)にそれぞれ切り出した。これらの基板を、常温でpH 2～3に調製した硝酸水溶液に20秒間浸漬することによって洗浄し、その後、純水ですすいで乾燥させた。

[0065] (潤滑皮膜)

潤滑皮膜を構成する潤滑組成物の原料を以下に示し、さらに、成分やエチレンオキサイド結合(C-O-C結合)等の有無(結合を含有するものは「○」で示す)等の詳細を表1に示す。

a : HAレジジンPE-1B (明成化学工業(株)製)

b : パスコールHA-52 (明成化学工業(株)製)

c : パスコールHA-114 (明成化学工業(株)製)

d : アクアプレンWS-105 (明成化学工業(株)製)

e : ノニオンB-250 (日油(株)製)

f : PEG-6000S (三洋化成工業(株)製)

g : HECダイセルSP400 (ダイセルファインケム(株)製)

h : サンノールLMT-1430 (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)

i : ハイテックS-3148 (東邦化学工業(株)製)

j : PW-135 (日本精蠟(株)製)

k : 珪酸ソーダ3号 (富士化学(株)製)

[0066] 原料a～kを表2に示す配合で、固形分濃度が5%～10%程度の水溶液

となるように容器に投入し、均一に混合した状態になるまで攪拌して塗料（潤滑組成物溶液）とした。調製した塗料を基板の一方の面に滴下して、バーコーター#4～#16を用いて塗装した後、基板の到達温度が80℃となるように炉内で乾燥させて、皮膜を形成した。同様に、基板の他方の面にも同じ条件で皮膜を形成して、両面に皮膜を有する供試材No. 1～15を得た。なお、供試材No. 11は、原料j（パラフィンワックス）をキシレンに溶解させて適当な濃度に調製し、原料h（アニオン性界面活性剤）を表2に示す配合になるように投入して、バーコーターで塗装して皮膜を形成した。

[0067] また、本発明の液体油皮膜を備える実施例の供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2を作製した。前記潤滑皮膜を形成した供試材No. 1, 2, 6について、下記の石油系炭化水素を主成分とする原料を、表2に示す皮膜量となるように、潤滑皮膜が形成された基板の一方の面に滴下して、バーコーター#4～#16を用いて塗装し、液体油皮膜を形成した。同様に、潤滑皮膜が形成された基板の他方の面にも同じ条件で液体油皮膜を形成した。

[0068] （液体油皮膜）

液体油皮膜を構成する、石油系炭化水素を主成分とする原料を以下に示す。

m：ダフニーパンチオイルAF-3A（出光興産(株)製）

n：プロホーマーRF530（エヌ・エス ルブリカンツ(株)製）

[0069] また、特許文献1～3のそれぞれの実施例と同様の供試材を作製した。詳しくは、前記基板の両面に、特許文献1の実施例1、特許文献2の製造例1（潤滑組成物No. 1）、特許文献3の実施例1（被複層No. 1）と同じ仕様の潤滑皮膜を形成して、供試材No. 16～18を作製した。

[0070]

[表1]

記号	商品名	原料		C-H 結合	C-O-C 結合	ウレタン 結合	アルカリ 金属
		成分等					
a	HALゼジンPE-1B	ウレタン変性ポリエチレングリコール樹脂、分子量10万		○	○	○	
b	パスコールHA-52	水溶性ウレタン樹脂		○	○	○	
c	パスコールHA-114	水溶性ウレタン樹脂		○	○	○	
d	アクアブレンWS-105	ウレタン変性ポリエチレンオキサ이드樹脂、分子量10000		○	○	○	
e	ノニオンB-250	ノニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンペンベニルエーテル		○	○		
f	PEG-6000S	ポリエチレングリコール、分子量8300		○	○		
g	HECダイセルSP400	ヒドロキシエチルセルロース		○	○		
h	サンノールLMT-1430	アニオン性界面活性剤、 ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム		○	○	○	Na
i	ハイテックS-3148	ウレタン変性ポリエチレンーポリメタクリル酸樹脂エマルジョン		○		○	
j	PW-135	パラフィンワックス		○			
k	珪酸ソーダ3号	ケイ酸ナトリウム(水ガラス)、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 = 3.1~3.3					Na

[0071] [測定]

(皮膜量)

供試材の作製時において、供試材（供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、液体油皮膜形成前の、潤滑皮膜で被覆した基板）と潤滑皮膜形成前の基板との重量を測定して、差により潤滑皮膜の皮膜量を算出した。また、供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2と液体油皮膜形成前の潤滑皮膜で被覆した基板との重量を測定して、差により液体油皮膜の皮膜量を算出した。表2にそれぞれの皮膜量を記載する。

[0072] (水溶性)

幅100mm×長さ100mmの供試材（供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、液体油皮膜形成前の、潤滑皮膜で被覆した基板）を、室温で、1リットルの純水に1分間浸漬し、自然乾燥させた。浸漬前後の重量を測定して、浸漬前の潤滑皮膜の皮膜量に対する変化量の比を算出した。90%以上を水溶性として「○」で、90%未満を「×」で、それぞれ表2に示す。

[0073] (フーリエ変換赤外分光光度計分析)

供試材No. 1～15および液体油皮膜形成前の供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2の表面に、フーリエ変換赤外分光装置（Nicolet iS50: Thermo Fisher Scientific製）で、入射角75°の平行偏光を使用して、高感度反射法により赤外分光分析した。ソフトウェアは、Thermo ScientificのOMNIC 9.2.86を使用した。得られた吸光度スペクトルから、2500cm⁻¹から3000cm⁻¹までをベースラインとしたピーク面積をA、978cm⁻¹から1217cm⁻¹までをベースラインとしたピーク面積をB、3300cm⁻¹から3400cm⁻¹までをベースラインとしたピーク面積をCとして、それぞれ算出した。B/AおよびC/Aを表2に示す。

[0074] (グロー放電発光分光分析)

供試材No. 1～15および液体油皮膜形成前の供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2の表面に、グロー放電発光分光分析装置（JY-5000RF: ホリバ・ジョバンイボン社製）で、潤滑皮膜の表面から深さ方向に元素分布を計測した。ソフトウェアは、HORIBAのQuantum Version 2.08を使用した。表面からアルミニウムが50at%以下である深さまでの範囲におけるナトリウムの含有率の最大値を表2に示す。

[0075] [評価]

(密着性)

供試材の表面に、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 に示されているテープ剥離試験（1 m m 間隔、 $5 \times 5 = 25$ マス）を、テープ（セロテープ（登録商標）、ニチバン社製）を使用して行い、テープを剥がした後の皮膜の剥離部分を目視で確認した。剥離した部分の面積が30%未満を合格とし、まったく剥離しないもの（0%）を「A」、0%を超え30%未満を「B」で、表2に示す。一方、剥離した部分の面積が30%以上を不合格として「C」で、表2に示す。

[0076] （脱膜性）

供試材を、アルカリ洗浄液（日本ペイント社製サーフクリーナEC90、pH 11～12、40℃）にスターラーで攪拌しながら1分間浸漬した後、流水で1分間水洗した。供試材の表面を目視で観察し、水濡れ面積率を算出した。皮膜が脱膜して基板が露出した部分の面が水濡れ性がよく、皮膜が完全に脱膜すると、水濡れ面積率が100%となる（表面全体が水濡れ）。なお、皮膜形成前の基板はすべて、水濡れ面積率が100%であった。供試材毎に3枚ずつ両面について評価して、3枚の両面の水濡れ面積率の平均が65%以上を合格とし、3枚すべての両面の水濡れ面積率が100%を「A」、100%未満65%以上（表面に水のハジキやツブが残る）を「B」で、表2に示す。一方、3枚の両面の水濡れ面積率の平均が65%未満（表面の水のハジキやツブが明らかに多い）を不合格として「C」で、表2に示す。

[0077] （潤滑性）

幅25mm×長さ250mmの供試材で平板摺動試験を実施した。概要を図5において模式的に示す。供試材を、その長さ方向に向きに揃えて長さ30mm程度の平坦部を有する一对の金型で両面側から挟み込み、両側から約600kgに加圧した状態で、供試材を長さ方向に金型から引き抜くように速度500mm/分で50mm移動させ、引抜き開始時の荷重と30mm引抜き時の荷重とを測定した。供試材毎に3枚ずつ測定して、平均値（引抜き開始時の荷重と30mm引抜き時の荷重との平均、かつ3枚の平均）で評価した。

[0078] 評価基準として、供試材と同じ基板の両面にパラフィンワックス（原料 J）をキシレンに溶解させて塗布したものと比較した。詳しくは、パラフィンワックスを各面に 0.1 g/m^2 塗布した基板の荷重以下のものを合格とした。さらに、パラフィンワックスを各面に 10 g/m^2 塗布した基板の荷重以下のものを、十分な加工性に寄与するとして「A」で表 2 に示す。また、前記荷重を超え、パラフィンワックスを 0.1 g/m^2 塗布した基板の荷重以下のものを、成形加工条件に依存するものの加工性に寄与するとして「B」で表 2 に示す。一方、パラフィンワックスを 0.1 g/m^2 塗布した基板の荷重を超えるものは、加工性に寄与しないものとし、不合格として「C」で表 2 に示す。

[0079] （耐変色性）

供試材を、JIS K5600-7-2 相当の評価で 30 時間放置した。その後、表面を目視で観察した。変色のないものを「A」、部分的に白く変色したものを「B」で表 2 に示し、これらを合格とした。一方、黒く変色したものの、または表面全体が白く変色したものを不合格として「C」で表 2 に示す。

[0080] （デスタック性）

$100 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の供試材を、塗装面同士を合わせ、その上から 3 kg の荷重をかけながら $100^\circ\text{C} \times 24 \text{ Hr}$ で放置した。冷却後、上側の板を持ち上げたときの様子を観察した。上側の板が下側の板から自然に離れて持ち上げることができるものを「A」、下側の板が上側の板と共に持ち上がる現象は確認されたが、自重で数秒～1 分以内に離れて落下したものを「B」で表 2 に示し、これらを合格とした。一方、下側の板が、上側の板と共に持ち上がって、そのまま保持されて 1 分以上経過しても自重では落下しなかったものを不合格として「C」で表 2 に示す。

[0081]

[表2]

供試材 区分	No.	潤滑皮膜				液体油皮膜				評価			
		潤滑組成物*	皮膜量 (g/m^2)	水溶性	FT-IR B/A C/A	Na (at%)	潤滑 組成物	皮膜量 (g/m^2)	潤滑性	脱膜性	耐 変色性	デスタ ック性	密着性
実施例	1	a	0.09	○	0.23 0.012	<1			A	A	B	A	A
	1-1	a	0.09	○	0.23 0.012	<1	m	0.1	A	A	A	A	A
	2	b	0.5	○	0.25 0.017	<1			A	A	B	A	A
	2-1	b	0.5	○	0.25 0.017	<1	m	0.1	A	A	A	A	A
	3	c:g = 50:50	3.0	○	8.9 0.027	<1			B	A	B	B	A
	4	c	0.02	○	0.72 0.002	<1			B	A	B	A	B
	5	d	9.1	○	0.3 0.005	<1			A	A	B	B	A
	6	d:h = 50:50	5.1	○	0.33 0.11	4.5			A	A	B	B	A
比較例	6-1	d:h = 50:50	5.1	○	0.33 0.11	4.5	n	1.0	A	A	A	B	A
	6-2	d:h = 50:50	5.1	○	0.33 0.11	4.5	n	2.0	A	A	A	B	A
	7	a:e = 70:30	2.1	○	0.25 0.28	<1			A	A	B	A	A
	8	e:i = 90:10	2.5	○	1.1 0.45	<1			A	B	B	A	A
	9	a	0.004	○	0.21 0.001	<1			C	A	B	B	A
	10	a	12.0	○	0.25 0.004	<1			A	A	B	C	A
	11	j:h = 90:10	3.1	×	0.04 0.011	<1			A	C	B	B	A
	12	a:k = 90:10	4.2	×	15.0 0.005	12			C	A	C	C	A
例	13	f	0.5	○	0.5 0.0001	<1			A	A	B	B	C
	14	i:e = 90:10	0.2	×	1.5 0.90	<1			A	C	B	B	A
	15	h	0.5	○	1.1 0.02	7.5			A	A	C	B	A
	16	特許文献1実施例	0.5	×					A	C	B	B	A
	17	特許文献2実施例	1.0	×					A	C	B	C	A
	18	特許文献3実施例	1.0	×					A	C	B	C	A

下線は本発明の範囲外

*: 配合は固形分質量比

[0082] 表2に示すように、供試材No. 1～8, 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、本発明の範囲内の実施例であり、密着性、脱膜性、潤滑性、耐変色性、デスタック性のいずれも良好であった。特に、皮膜量が下限値に対してマージンを有して十分に設けられ、かつB/Aが好ましい範囲(0.2以上5以下)の供試材No. 1, 2, 5～8, 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、潤滑性が、パラフィンワックスを10g/m²塗布した基板と同等以上であった。また、C/Aが好ましい範囲(0.3以下)の供試材No. 1～7, 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、アルカリ洗浄液への1分間の浸漬によって、潤滑皮膜が完全に脱膜された。一方、C/Aが好ましい範囲(0.0

0.5以上)の供試材No. 1~3, 5~8, 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、テープ剥離試験で潤滑皮膜がまったく剥離せず、密着性に特に優れていた。また、液体油皮膜を表面に形成した供試材No. 1-1, 2-1, 6-1, 6-2は、耐変色性に特に優れていた。

[0083] これに対して、供試材No. 9は、潤滑皮膜の皮膜量が不足したため、潤滑性が不十分であった。反対に、供試材No. 10は、皮膜量が過剰で、密着性、脱膜性、潤滑性、耐変色性は良好であるものの、デスタック性が低下し、また、供試材の作製において塗料を塗布し難く、生産性が低下することになる。

[0084] 供試材No. 11は、皮膜の多くがパラフィンワックスからなるため、ピーク面積Aが相対的に大きく、 B/A が不足して非水溶性となり、その結果、脱膜性が低下した。供試材No. 12は、皮膜がケイ酸ナトリウムを含有するため、 $Si-O-Si$ 結合に由来するピークによってピーク面積Bが相対的に大きくて B/A が過剰になり、また、エチレンオキサイド基を十分に含有していても、潤滑性がケイ酸ナトリウムによって低下した。さらに、ケイ酸ナトリウムは基板表面に固着するため、供試材No. 12は、皮膜の水溶性が不十分で、また、皮膜がナトリウムを含有するため耐食性（耐変色性）が低下した。また、供試材No. 12は、デスタック性が低下した。

[0085] 供試材No. 13は、皮膜がポリエチレングリコールで形成され、エチレンオキサイド基を有するがウレタン基を含有せず、 C/A が不足し、潤滑性や脱膜性等は良好であったが、皮膜が脆く、密着性が低下した。一方、供試材No. 14は、ウレタン基を過剰に含有して、 C/A が過剰であるため、非水溶性となり、その結果、脱膜性が低下した。供試材No. 15は、皮膜がナトリウムを含有するため、耐食性（耐変色性）が低下した。

[0086] 供試材No. 16, 17, 18は、それぞれ特許文献1, 2, 3に記載された発明に係る実施例であり、潤滑性、密着性、および耐変色性がいずれも優れている。しかし、供試材No. 16, 17, 18は、皮膜が、本発明における水溶性の基準を満足せず、アルカリ洗浄液への1分間の浸漬では十分

に脱膜されなかった。さらに、供試材No. 17, 18は、デスタック性が低下した。

[0087] 本発明に係る潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板について実施の形態および実施例を示して詳細に説明したが、本発明の趣旨は前記した内容に限定されることなく、その権利範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて解釈新ければならない。なお、本発明の内容は、前記した記載に基づいて改変、変更することができることは言うまでもない。

[0088] 本出願は、2016年11月24日出願の日本特許出願（特願2016-228417）、2017年7月31日出願の日本特許出願（特願2017-148627）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明のアルミニウム合金板は、プレス加工工程に有用である。

符号の説明

[0090] 10, 10A 潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板

1 基板

2 潤滑皮膜

3 液体油皮膜

S1 基板作製工程

S2 潤滑皮膜形成工程

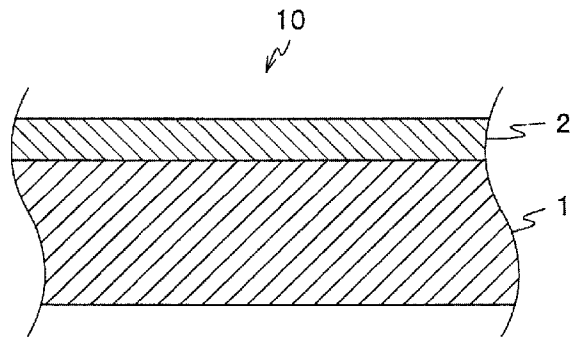
S3 液体油皮膜形成工程

請求の範囲

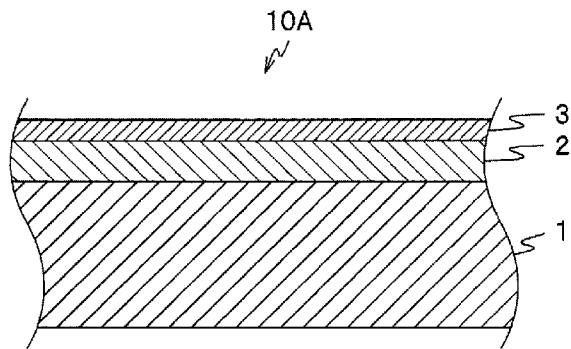
- [請求項1] アルミニウム合金板と、前記アルミニウム合金板の表面に形成された水溶性の潤滑皮膜とを備えた、潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板であって、
- 前記潤滑皮膜は、皮膜量が $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、
- 前記潤滑皮膜を形成した面の、前記潤滑皮膜の表面におけるフーリエ変換赤外分光光度計分析による吸光度スペクトルにおいて、 2500 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をA、 978 cm^{-1} から 1217 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をB、 3300 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までをベースラインとしたピーク面積をCとしたときに、 $B/A : 0.1 \sim 10$ 、かつ $C/A : 0.001 \sim 0.5$ であり、
- 前記潤滑皮膜を形成した面の、グロー放電発光分光分析によるナトリウムの含有率が、前記潤滑皮膜の表面からアルミニウムの含有率が $50 \text{ at}\%$ 以下である深さまでにおいて $5 \text{ at}\%$ 未満であることを特徴とする潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板。
- [請求項2] 前記潤滑皮膜の表面に、石油系炭化水素を主成分とする液体油皮膜をさらに有することを特徴とする請求項1に記載の潤滑皮膜を有するアルミニウム合金板。

[図1]

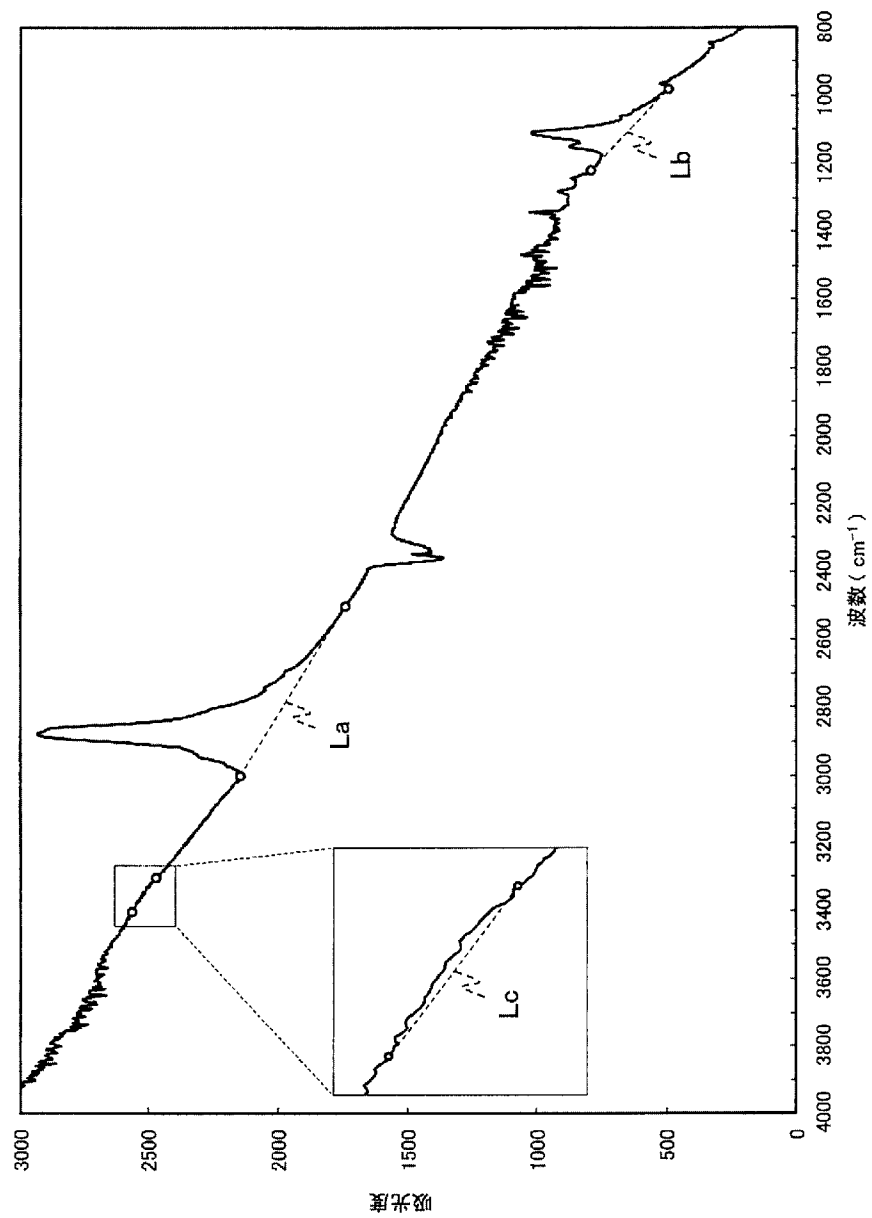
(a)



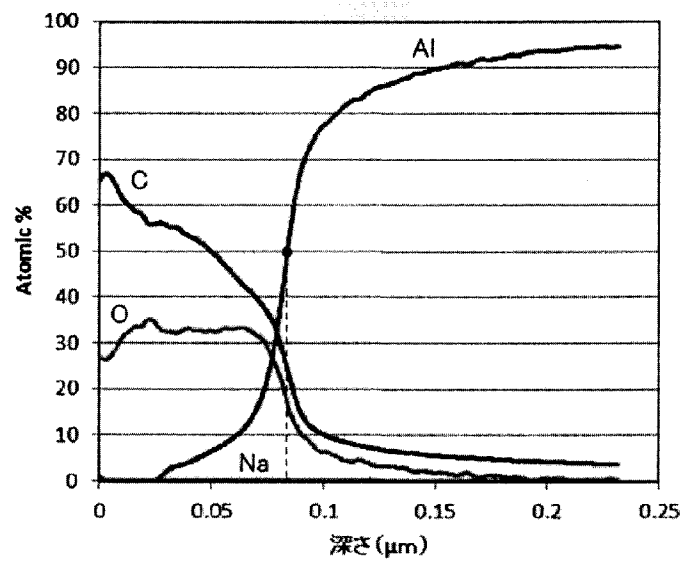
(b)



[図2]

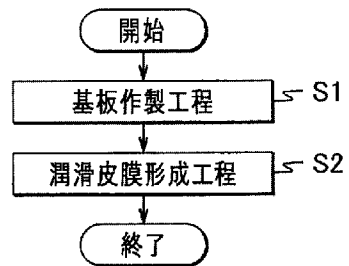


[図3]

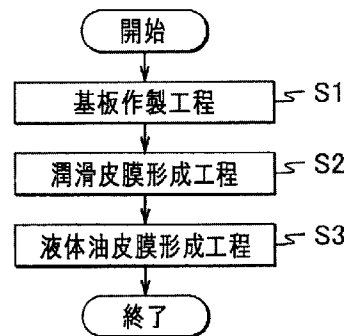


[図4]

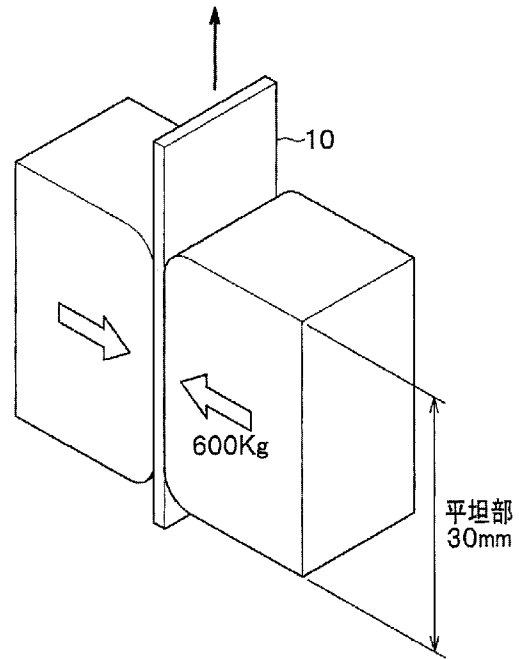
(a)



(b)



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C26/00 (2006.01) i, B32B15/08 (2006.01) i, C22C21/02 (2006.01) i,
C22C21/06 (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)

Int.Cl. C23C26/00, B32B15/08, C22C21/02, C22C21/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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.
A	JP 2011-5425 A (NIPPON STEEL CORP.) 13 January 2011 (Family: none)	1-2
A	JP 2015-3514 A (KOBE STEEL, LTD.) 08 January 2015 & US 2016/0082702 A1 & WO 2014/189090 A1 & CN 105228822 A	1-2

☐ 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
22 November 2017 (22.11.2017)

Date of mailing of the international search report
19 December 2017 (19.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C26/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(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 (IPC))

Int.Cl. C23C26/00, B32B15/08, C22C21/02, C22C21/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2011-5425 A (新日本製鐵株式会社) 2011.01.13, (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2015-3514 A (株式会社神戸製鋼所) 2015.01.08, & US 2016/0082702 A1 & WO 2014/189090 A1 & CN 105228822 A	1-2

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.11.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

坂本 薫昭

4 E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425