

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/083000 A1

- (51) 国際特許分類: **C09D 201/00**, 7/12, 133/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03812
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (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2002-098731 2002 年 4 月 1 日 (01.04.2002) JP
特願2002-098732 2002 年 4 月 1 日 (01.04.2002) JP
特願2003-037226 2003 年 2 月 14 日 (14.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県 神戸市 中央区北本町通一丁目 1 番 2 8 号 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 日比谷国際ビル 川崎製鉄株式会社 東京本社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樋貝 和彦 (HIGAI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒712-8074 岡山県 倉敷市 水
- 島川崎通一丁目 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Okayama (JP). 京野 一章 (KYONO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒712-8074 岡山県 倉敷市 水島川崎通一丁目 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Okayama (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING MATERIAL AND SURFACE TREATED METAL PLATE

(54) 発明の名称: 塗料および表面処理金属板

(57) Abstract: A coating material which comprises a thermoplastic resin having a glass transition temperature of higher than 100°C and an acid value of 20 to 350 mg-KOH/g, a metal soap comprising a stearic acid residue and a preventive agent against die galling; and a surface treated metal plate having the coating material as a coating film on the surface thereof. The coating material can form a coating film which is excellent in the durability, in particular, in the resistance to abrasion and exfoliation and the above surface treated metal plate is excellent in press workability, in particular, in the resistance to die galling and in lubricity, even during severe ironing and in a high temperature condition associated with the ironing. The film is also excellent in temporary rust inhibiting capability and in the property of being removed by an alkali.

(57) 要約: 本願では、ガラス転移点が100°Cを超えてかつ酸価が20~350mg-KOH/gである熱可塑性樹脂、ステアリン酸金属石鹸および型かじり防止剤を含有する塗料の発明と、この塗料を皮膜として有する表面処理金属板を提供する。本発明の塗料は、皮膜耐久性、特に耐摩耗性と耐剥離性に優れており、この塗料の皮膜を有する表面処理金属板は、厳しいしごき加工とそれに伴う高温下であっても、プレス成形性、特に耐型かじり性と潤滑性に優れ、なおかつ一次防錆性やアルカリ脱膜性にも優れる。

WO 03/083000 A1

明 細 書

塗料および表面処理金属板

技術分野

本発明は金属板の塗料、および該塗料で表面処理された金属板に関する。特に、厳しいしごき加工時でもプレス成形性に優れ、かつ防錆性にも優れた表面処理金属板、および該性能を付与するための塗料に関する発明である。

背景技術

従来、自動車のオートマチックトランスミッションに使用されるクラッチガイドなど、複雑な形状で強度が要求される機械類の駆動力伝達部品は、冷間鍛造により製造されてきた。しかし、近年、冷間鍛造法は生産速度が遅いので、このような部品はプレス成形により生産されるようになってきている。しかしながら、このプレス成形においては、厳しいしごき加工が伴うため、原料である金属板には非常に高いプレス成形性、なかでも高い耐型かじり性が要求される。そのため、金属板にボンデ処理を施した後、その表面に金属石鹸を塗布する表面処理が行われてきた。ところが、このボンデ処理には多大なコストがかかることから、ボンデ処理を行うことなく、金属板のプレス成形性を向上させるための様々な表面処理が提案されている。

例えば、特開平 8-290520 には、ガラス転移点が 10°C ～ 85°C の 1 種以上の水溶性及び/または水分散性アクリル系樹脂と、この樹脂の固形分に対して 0.2 重量%以上 5 重量%以下のシランカップリング剤及び 0.2 重量%～10 重量%の金属石鹸を含有する処理剤を塗布乾燥してなる膜厚 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下の潤滑処理皮膜を有する潤滑処理金属材が開示されている。また、特開 2000-38539 では、アクリル系樹脂および添加剤を含有する塗料において、該アクリル系樹脂が、スチ

レン、メタクリル酸エステルおよびカルボキシル基を有する単量体の水溶性共重合体であり、前記メタクリル酸エステルはガラス転移点が 0°C 以上であり、かつメタクリル酸エステルと炭素数 2 以上の脂肪族 1 価アルコールとからなるアルカリ脱膜型塗料および潤滑処理金属材が開示されている。なお、このアルカリ脱膜型塗料で開示されている水溶性共重合体のガラス転移点は最高でも 92°C である。

さらに、特開平 8-291294 には、可とう性があり、かつアルカリ水溶液に可溶で、ガラス転移点が 5 から 100°C である水溶性または水分散性樹脂と固体潤滑剤からなる樹脂に、 SiO_2 など酸化物系の顔料が不揮発分に対して $5\sim 40$ 重量%含有される脱膜型潤滑処理剤と、潤滑処理メタル板が開示されている。特開平 3-203996 には、無水マレイン酸とスチレンとを主たる単量体とする共重合物を、1 種または 2 種以上の水酸基含有化合物により少なくとも部分的にエステル化したエステル化物またはその塩を必須成分として含有する塑性加工用有機潤滑被覆塑性物とその被覆金属板が開示されている。特開昭 63-8489 では、ガラス転移点が $-10\sim 25^{\circ}\text{C}$ に調整された熱硬化型アクリル系樹脂 $10\sim 35$ 重量部とワックス $3\sim 15$ 重量部と界面活性剤 $0.5\sim 5$ 重量部と残りは水を含有し、かつ前記熱硬化型アクリル系樹脂/ワックス重量比が $2\sim 12$ に調整された水性液であることを特徴とする金属の冷間加工用潤滑剤によりプレス成形性を向上させる提案がされている。

さらに EP 1 038 933 A1 では、スチレンもしくは置換スチレンと、炭素数 2 以上のアルコールとメタクリル酸から得られるメタクリル酸エステルと、カルボキシル基を少なくとも 1 個以上含有するオレフィン化合物をそれぞれ $1 : (0.05\sim 44.5) : (0.12\sim 13)$ のモル比で共重合させたメタクリル系樹脂を含有する塗料塑性物とこれを塗布した潤滑処理金属板により、プレス成形性を向上させる提案がされている。

すなわち、特開平 8-290520、特開 2000-38539、特開平 8-291294、特昭 63-8489 公報に記載のいずれの表面処理金属板も、十分なガラス転移点を有していない。例えば、金型温度が $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で、板厚減少率が 50% を超える機械の駆動力

伝達部品などに適用した場合、型かじりや皮膜の磨耗が発生してしまい、プレス成形性が充分とは言えない。これは、厳しいしごき加工を施すと、それに伴う発熱で金型温度が高くなり、表面処理皮膜が軟弱な状態となって、素材である金属と金型が容易に接触してしまうためである。その結果、金属板への型かじりの発生や著しい摺動特性の低下を招くのである。また、EP 1 038 933 A1 の技術も、共重合体のガラス転移点は 100℃以上とはならず、同様に金属板への型かじりの発生や著しい摺動特性の低下を招く。

さらに特開平 3-203996 では、スチレン-マレイン酸共重合体自体はガラス転移点が高いものの、1 種または 2 種以上の水酸基含有化合物により少なくとも部分的にエステル化したエステル化物またはその塩を必須成分としていることから皮膜全体のガラス転移点が低下してしまうことや、潤滑剤を含有していないため、厳しいしごき加工時の潤滑性に問題があった。

機械の駆動力伝達部品は、通常、数段階の円筒成形加工を経た後、最後に最も加工の厳しい歯付け工程がある。この歯付け工程までに表面処理皮膜が磨耗や剥離してしまうと、破断や型かじりが発生してしまうため、皮膜の耐磨耗性確保は重要な課題である。

一般に金型温度の上昇を緩和するために、プレス油を金型および／または金属板にかけながら成形する。しかし、プレス成形の回数の増加に従ってプレス油による冷却効果が低下し、破断や型かじりが生じてしまう場合もある。また、上述した公報に記載のいずれの表面処理金属板も、腐食環境下で使用すると、防錆剤を添加した場合であっても錆が発生してしまう場合があり、防錆性についても未だ改善の余地があった。

そこで、上記事情に鑑み、本願は、厳しいしごき加工下であっても、プレス成形性、特に耐型かじり性と潤滑性に優れ、なおかつ防錆性にも優れた表面処理金属板の発明を提供することを目的とする。同時に、該発明の表面処理金属板を与えるための皮膜耐久性、特に耐磨耗性と耐剥離性に優れた塗料の発明も提供

することを目的とする。

発明の開示

すなわち、本発明は、ガラス転移点が 100℃ 超えでかつ酸価が 20～350mg-KOH/g である熱可塑性樹脂、ステアリン酸金属石鹸および型かじり防止剤を含有する塗料である。

なお、この塗料は、前記ステアリン酸金属石鹸が、ステアリン酸 Zn であるのが好ましい。

また、これらの塗料は、前記熱可塑性樹脂が、重量平均分子量が 10000～1000000 でかつ水溶性重合体であるのが好ましい。

さらに、上記のいずれの塗料も、前記型かじり防止剤が、リン酸、モリブデン酸およびリンモリブデン酸の Zn 塩、Mg 塩、Ca 塩およびアンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であるのが好ましい。

また、上記のいずれの塗料も、前記型かじり防止剤を 0.5 質量%～40 質量% 含有するのが好ましい。

さらに、上記のいずれの塗料も、さらに有機潤滑剤を 0.5～10 質量% 含有するのが好ましい。

また、上記のいずれの塗料も、さらに乾燥促進剤を含有するのが好ましい。

さらに、本願では、上記のいずれかに記載の塗料の皮膜を有する表面処理金属板の発明も提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する

本発明は、ガラス転移点が 100℃ 超えでかつ酸価が 20～350mg-KOH/g である熱可塑性樹脂、ステアリン酸金属石鹸および型かじり防止剤を含有する塗料である。また、この塗料の皮膜を有する表面処理金属板の発明でもある。

本発明の塗料を構成する熱可塑性樹脂は、本発明の表面処理金属板が厳しいしごき加工とそれに伴う高温環境下においても耐型かじり性と潤滑性を確保できるようにするために、ガラス転移点 (T_g とも表記する) を 100°C 超えとする必要がある。熱可塑性樹脂のガラス転移点が 100°C 以下であると、軟質成分が加工時の摺動や熱により金属板から離脱したり、熔融してしまう。その結果、金型と金属板自体が直接接触することになるので、潤滑性の低下や、型かじりが発生してしまう。該熱可塑性樹脂の好ましいガラス転移点は、 100°C 超え $\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは 100°C 超え $\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。なお、本願で言う、「厳しいしごき加工とそれに伴う高温環境下」とは、板厚減少率が50%程度、金型温度が 100°C 以上、連続加工を実施した場合には 200°C にも達する環境である。

また、該表面処理金属板が厳しいしごき加工とそれに伴う高温環境下における潤滑性および防錆性を確保するために、該熱可塑性樹脂の酸価は、 $20\sim 350\text{mg-KOH/g}$ とする必要がある。なお、この範囲の酸価であると、該樹脂自身の水溶化にも有利であるし、該金属表面処理金属板のアルカリ脱膜性も確保できる。酸価が 20mg-KOH/g 未満であると、該塗料の皮膜密着性が低下するため、該表面処理金属板のプレス成形性を低下させてしまう。一方、酸価が 350mg-KOH/g を超えると、該表面処理金属板の防錆性が極端に低下してしまう。なお、酸価とは、熱可塑性樹脂1g中に含まれるカルボキシル基を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数を指す。本願では、 mg-KOH/g で表現した。

本発明の塗料は、水性あるいは非水性であるかは問わないが、水性で用いる方が好ましい。したがって、以上説明した該熱可塑性樹脂としては、水溶性樹脂が好ましい。樹脂は大別すると水溶性樹脂と水分散性樹脂に分類できる。水溶性樹脂を得るには、樹脂の分子

鎖中にカルボキシル基などの所定の官能基を導入することで水溶性を付与することができる。それぞれの樹脂を用いた場合の成膜過程を考慮すると、水溶性樹脂は、溶媒である水を蒸発させることで樹脂同士の絡み合いにより成膜することができる。また、若干の水分が皮膜中に残留していても樹脂独自の機械的特性をほとんど損なうことが無い。一方、通常、水分散性樹脂は粒状で界面活性剤等により水中に分散させるので、成膜には樹脂粒子同士の融着が必須であり、樹脂のガラス転移点以上の加熱が必要である。水分散性樹脂自体は、一般的に非常に分子量が高いが、界面活性剤を必要とするため、場合によっては皮膜強度が低下する場合がある。以上のことから、50～100℃程度の低温乾燥条件で皮膜を形成させ、かつガラス転移点の高い樹脂の特性を引き出すためには、溶媒蒸発のみで成膜が可能な水溶性樹脂を選択することが好ましい。

水溶性樹脂としてはアクリル樹脂を用いることが好ましい。なかでも、メタクリル酸エステル、スチレン、アクリルアミド、およびカルボキシル基を有する単量体などの共重合体で水溶性のものが好適である。

単量体であるメタクリル酸エステルは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸iso-ブチル等のメタクリル酸と脂肪族1価アルコールとからなるものを使用する。これらメタクリル酸エステルは、たとえばアクリル酸エステルと比較してガラス転移点が高いため、プレス成形時に皮膜の耐磨耗性が優れる。またエステルとしたのは、アクリル酸もしくはメタクリル酸のような有機酸を単量体とすると極端に防錆性が低下するためである。これは、樹脂中のカルボキシル基量が多過ぎてしまい、酸価の上昇により水との相互作用が強過ぎてしまうためである。またメタクリル酸エステルを構成す

る脂肪族 1 価アルコールは、炭素数が 2 以上である方が好ましい。

スチレンは耐湿性が高く、かつガラス転移点が高いので、得られる該表面処理金属板のプレス成形性及び防錆性を両立させる効果を発揮する。

カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びイタコン酸等が好ましい。このカルボキシル基は、潤滑皮膜を形成する塗料に程よい水溶性を付与する。すなわち、カルボキシル基により共重合樹脂に酸基が導入されるため、例えばアンモニアやアミンなどで中和すると水溶化が可能となり、水溶性共重合体を得られる。その結果、塗料全体として耐皮膜剥離性と皮膜密着性に優れると共にアルカリ脱膜性も同時に確保できる。

また、本発明の塗料を構成する熱可塑性樹脂は、重量平均分子量が 10000～1000000 であることが好ましい。該分子量が 10000 以上であれば、得られる該表面処理金属板は一時防錆性も確保され、さらにはプレス成形性が充分である。一方、該分子量が 1000000 以下であると、塗料粘度が上昇することもなく、金属板に塗布することが容易である。

この熱可塑性樹脂は、水溶性の重合体であることが好ましい。例えば、上述したカルボキシル基を含有した熱可塑性樹脂であるのが好い。このような構成からなる水溶性樹脂は、水溶性溶媒を用いた公知の溶液共重合法にて得ることができる。例えば、80～140℃に調整したブチルセロソルブなどの水溶性溶剤に、窒素雰囲気下で、単量体を重合開始剤とともに 4～5 時間かけて滴下しながら重合させる。さらに、同温度で 2～8 時間の加熱攪拌を行なって重合を完結させる。そして、55～60℃に冷却後、アンモニア、アミン等のアルカリで中和して水溶化を行ない、所定の水溶性樹脂を得る。

ここで、熱可塑性樹脂のガラス転移点及び酸価の調整は原料単量

体の重合比を調整することにより実現できる。特にメタクリル酸エステルは、カルボキシル基を有する単量体のアルキル側鎖が短い程ガラス転移点が高いため、これらの重合率を高めることで共重合体のガラス転移点を高めることができる。またアクリルアミドを共重合の単量体に用いると、樹脂全体のガラス転移点を格段に高めることが可能となる。

本発明の塗料を構成するステアリン酸金属石鹸とは、ステアリン酸残基を有する金属石鹸である。これらは、厳しいしごき加工とそれに伴う高温環境下においても該表面処理金属板に潤滑性および防錆性を付与するために添加される無機系潤滑剤である。従来、ポリエチレンワックスなどの有機系潤滑剤がしばしば使用されてきたが、この場合、100℃以上になると潤滑剤は熔融状態となってしまう、その効力を発揮することが出来なかった。しかし、本発明の塗料に、ステアリン酸金属石鹸を添加すると、厳しいしごき加工とそれに伴う高温環境下においても塗料の耐皮膜磨耗性を確保できると同時に、該表面処理金属板に潤滑性を付与することが可能となる。また、有機系潤滑剤は比較的粒径が大きいので、分散安定性の確保のため、界面活性剤を使用している場合が多い。このような有機系潤滑剤を使用すると、乾燥後の皮膜に不連続部が発生する場合がある。また、高度な潤滑特性の要求に応えるため、これを大量に使用すると、むしろ耐型かじり性を低下させてしまう場合がある。

ステアリン酸金属石鹸は、金属石鹸の中でも極性が小さく、またステアリン酸Znはステアリン酸石鹸の中でも最も極性が小さい。本発明では、ステアリン酸Znがより好ましい。

金属石鹸は、金属原子が同一面上に秩序よく並んで形成された金属平面とこの平面に対してくし状に規則正しく並んだ脂肪酸層から

なる層状の結晶構造となっている。この層状の結晶表面に凝集エネルギーの小さな末端 CH_3 が規則正しく並んだ平面を有し、各層が末端 CH_3 からなる平面で互いに接しているため、層間に沿って結晶が剥離することで、該表面処理金属板に潤滑性が発現する。中でもステアリン酸 Zn は最も潤滑性に優れる。さらにステアリン酸 Zn は水に対する接触角が石鹼の中でも最も大きいいため、防錆性に優れる。

ステアリン酸金属石鹼の添加量は、樹脂固形分に対して0.5～30重量%が好ましい。該添加量が0.5重量%以上であれば、該表面処理金属板に十分な潤滑性が見られ、一方、30重量%以下の方が、塗料皮膜の連続性が確保し易く、塗料皮膜の耐摩耗性に好ましい。

なお、本発明の塗料は、該表面処理金属板にプレス成形性と防錆性とを付与するために、ステアリン酸金属石鹼としてステアリン酸 Zn を用い、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が10000～1000000でかつカルボキシル基を含有する水溶性共重合体を用いることが最も好ましい。

本発明の型かじり防止剤とは、潤滑性を有する無機系化合物であって該型かじり防止剤は、厳しいしごき加工とそれに伴う高温環境下において、本発明の塗料に耐皮膜磨耗性を付与し、延いては該表面処理金属板に耐型かじり性を付与する。

このような型かじり防止剤としては、リン酸、モリブデン酸、リンモリブデン酸の Zn 塩、 Mg 塩、 Ca 塩およびアンモニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種があげられる。

この型かじり防止剤の添加量は、樹脂の固形分に対して0.5～40重量%が好ましい。0.5重量%以上の方が、塗料に十分な耐皮膜磨耗性が維持され易く、該表面処理金属板に耐型かじり性が発現する。添加量が40重量%以下の方が、該表面処理金属板の潤滑性が維持し易い。

さらに、これら以外の添加剤として、有機系潤滑剤を加えてもよい。

有機系潤滑剤は、常温環境下における潤滑性を確保するために添加することが

できる。つまり、樹脂が高いガラス転移点を有する場合、常温環境下における塗料皮膜の耐磨耗性は確保できるが、プレス成形加工時の動摩擦係数が厳しいしごき加工時の高温環境下と比較して高くなる。プレス条件が、プレス成形開始時とプレス終了時とで変化して、プレス条件が常温から高温まで広範囲にわたる場合を考慮すると、常温環境下における潤滑性を有機系潤滑剤によって確保することが好ましい。この有機系潤滑剤として融点が100℃以上のポリエチレン系もしくはフッ素系ワックスからなる群より選ばれる1種を該熱可塑性樹脂成分に対して0.5~5wt%含有させることが好ましい。融点が100℃以上であれば、常温環境下での該表面処理金属板の潤滑性も維持できるばかりでなく、高温環境下に至った場合も、塗料の皮膜が軟化することもないので該表面処理金属板のプレス成形性が維持されやすい。また有機系潤滑剤の添加量については、樹脂成分に対して0.5wt%以上の方が常温環境下での効果が発揮され易いし、5wt%以下程度の方が、高温環境下に至った場合も、塗料の皮膜が軟化し難く、該表面処理金属板のプレス成形性が維持され易い。

さらに、別の添加剤として、乾燥促進剤を加えてもよい。

乾燥促進剤は、本発明の表面処理用塗料を効率よく乾燥することで、皮膜厚を厚くし、皮膜の性能向上を図るために効果を有する。この乾燥促進剤として、沸点が30~250℃であるのアミン類およびアルコール類からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。沸点が30℃以上であると、塗料安定性が低下しない。一方、沸点が250℃以下の方が、塗料皮膜中にアミン類およびアルコール類が残存し難く、防錆性の維持上から好ましい。同様の理由から、乾燥促進剤の添加量も樹脂成分に対して1~5wt%の範囲であるのが好ましい。1重量%以上の方が、塗料乾燥性の向上効果が認められ易いし、5質量%以下である方が、皮膜中にアミンまたはアルコール類が残存し難く、該表面処理金属板に防錆性を維持する点で好ましい。

つぎに、本発明の表面処理金属板について、さらに詳細に説明する。本願では

、以上説明したいずれかの塗料を金属板の表面に塗布して乾燥することで潤滑性付与皮膜が形成された表面処理金属板を提供する。なお、本発明の塗料は、金属板の片面あたりの付着量が乾燥重量で $0.5\sim7.0\text{g/m}^2$ となるように塗布後乾燥するのが好ましい。該皮膜の形成は、プレス成形性を向上させる観点から、金属板の両面に行うのが好ましい。

金属板としては、特に限定されない。熱延鋼板、冷延鋼板、ステンレス鋼板、あるいはこれらにめっき等の、従来から行われている化学処理が施された金属板を例示できる。このような鋼板に本発明の塗料を塗布するのが好ましい。その場合、該塗料の付着量は、片面当たり乾燥重量で $0.5\sim7.0\text{g/m}^2$ とすることが有利である。すなわち 0.5g/m^2 以上であれば、鋼板の凹凸を埋めることができ、該表面処理鋼板のプレス加工性が向上する。また 7.0g/m^2 以下である方が、皮膜乾燥が容易であり、皮膜の軟弱化による耐型かじり性が発揮され易くなる。より好ましい範囲は $1.0\sim5.0\text{g/m}^2$ である。なお、上記鋼板は、帯状である鋼板である鋼帯も含むものである。

また塗料の塗布は、ロール塗布、スプレー塗布、浸漬塗布及び刷毛塗り塗布など、公知の方法を利用できる。該塗料の乾燥条件は、鋼板温度として $50^\circ\text{C}\sim150^\circ\text{C}$ 、乾燥時間は $1\sim90$ 秒程度とする。

実施例

脱脂した鋼帯（板厚 1.2mm ）の表面に、表1に示す組成の塗料を乾燥塗膜重量で片面あたり 3.0g/m^2 となるように両面に塗布し、乾燥開始から5秒後の板温度が 60°C になるように熱風乾燥機を用いて乾燥させた。その後、さらに両面に防錆油（ $16.0\text{cSt}/40^\circ\text{C}$ ）を 1.5g/m^2 になるように塗布し、試験片とした。

かくして得られた試験片について、潤滑性、耐磨耗性、プレス成形性、一時防錆性およびアルカリ脱膜性を評価した。なお、皮膜の乾燥性についてのみ、 90°C の熱風にて2秒間乾燥させて評価した。結

果を表2にまとめて示す。なお、各特性の評価は次のとおりに行った。

(1) 潤滑性

バウデン試験機を用いて次の条件で初期動摩擦係数を測定した。

先端球状圧子曲率：4.8mmR

摺動速度：3.9mm/sec

摺動距離：26mm

押付荷重：3kgf

評価温度：室温（25℃）及び高温（150℃）

(2) 耐磨耗性

バウデン試験機を用いて次の条件で繰返摺動を実施し、100回摺動前後の摺動部の炭素カウントをEPMAにて測定し、皮膜残存率（％）を求めた。

先端球状圧子曲率：4.8mmR

摺動速度：3.9mm/sec

摺動距離：26mm

押付荷重：3kgf

評価温度：150℃

評価基準は以下の通りとした。

○：皮膜残存率100～90％

△：皮膜残存率90～70％

×：皮膜残存率70％未満

(3) 耐型かじり性

エリクセンカップ絞り試験機を用いて、次の条件でプレス成形を

行った際の、耐型かじり性を評価した。

プレス条件

ポンチ径：33mmφ

絞りダイス肩曲率：2mmR

ディスククリアランス：0.6mm

ブランク径：68mmφ

絞り速度：10mm/sec

しわ押さえ荷重：1ton

成形時金型温度：120℃

上記条件で深絞り性を評価したサンプルの側壁部を観察し、型かじりの有無を評価した。

評価基準は以下の通りである。

◎：型かじりなし（優良）

○：型かじり若干あり（良）

△：型かじりやや多い（やや劣る）

×：型かじり多い（劣る）

(4) 一時防錆性

JIS Z2371に規定された条件でSST (Salt Spray Test) を行ない、24時間後の赤錆もしくは白錆が占める面積率を計測した。

評価基準は以下の通りとした。

○：面積率5%未満

△：面積率5%～50%

×：面積率50%以上

(5) アルカリ脱膜性

濃度3重量%で液温40℃に調製した脱脂液（ファインクリーナー4

460、日本パーカライジング（株）社製）を、スプレー圧1kgf/cm²で10秒間、試験片にスプレーして脱脂した。試験片の脱脂面を蛍光X線によるCカウント測定を実施し、塗料塗布前のCカウント及び脱脂前のCカウントから脱膜率を算出した。

評価基準は以下の通りとした。

- ◎：アルカリ脱膜率100%
- ：アルカリ脱膜率99～95%
- ×：アルカリ脱膜率95%未満

（6）乾燥性

脱脂した鋼帯（板厚1.2mm）の表面に、表1に示す組成の塗料を乾燥塗膜重量で片面あたり3.0g/m²となるように両面に塗布し、90℃熱風にて2秒間放置した後、皮膜乾燥性を指触により評価した。評価基準は以下の通りとした。

- ：ベタツキなし
- ×：ベタツキあり

表 1

No.	金属板種	重合体組成	樹脂		T _g (°C)	酸価 (mg-KOH/g)	分子量	ステアリン酸金属石鹸 (添加量 * 1)	型かじり防止剤 (添加量 * 1)	有機系潤滑剤 (添加量 * 1)		融点 (°C)	乾燥促進剤 (添加量 * 1)	備考
			樹脂	重合体組成										
1	熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	160	50000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	—	—	—	エチルアルコール(1)	発明例
2	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	—	—	—	エチルアルコール(1)	発明例
3	冷延銅板	スチレン/アクリルアミド/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	—	—	—	エチルアルコール(1)	発明例
4	溶融亜鉛めっき銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	—	—	—	エチルアルコール(1)	発明例
5	電気亜鉛めっき銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	—	—	—	エチルアルコール(1)	発明例
6	ステンレス銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	—	—	—	エチルアルコール(1)	発明例
7	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸Iso-ブチル/メタクリル酸			110	150	40000	ステアリン酸Zn(30)	リン酸Zn(30)	—	—	—	—	発明例
8	酸洗熱延銅板	メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	130	40000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	—	—	—	—	発明例
9	酸洗熱延銅板	スチレン/アクリルアミド/アクリル酸			140	160	60000	ステアリン酸Zn(5)	リンモリブデン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(2)	—	124	ジエチルアミン(1)	発明例
10	酸洗熱延銅板	スチレン/アクリルアミド/アクリル酸			140	160	60000	ステアリン酸Zn(1)	リン酸Zn(3)	ポリエチレンワックス(1)	—	124	ジエチルアミン(1)	発明例
11	酸洗熱延銅板	スチレン/アクリルアミド/メタクリル酸			150	120	60000	ステアリン酸Zn(20)	リンモリブデン酸Ca(40)	ポリエチレンワックス(10)	—	124	ジエチルアミン(1)	発明例
12	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸Iso-ブチル/メタクリル酸			110	150	60000	ステアリン酸Zn(30)	リン酸Zn(30)	ポリエチレンワックス(2)	—	124	ジエチルアミン(1)	発明例
13	酸洗熱延銅板	メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	130	60000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	ワックス系ワックス(1)	—	150	ジエチルアミン(1)	発明例
14	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	250	80000	ステアリン酸Na(5)	リン酸Ca(10)	—	—	—	—	発明例
15	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			100	100	80000	ステアリン酸Ca(3)	リン酸Zn(30)	—	—	—	—	発明例
16	酸洗熱延銅板	スチレン			100	0	60000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	—	—	—	ジエチルアミン(2)	比較例
17	酸洗熱延銅板	メタクリル酸n-ブチル/メタクリル酸			40	100	60000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	—	—	—	ジエチルアミン(2)	比較例
18	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	160	60000	—	リン酸Zn(20)	—	—	—	ジエチルアミン(2)	比較例
19	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	160	60000	ステアリン酸Zn(3)	—	—	—	—	ジエチルアミン(2)	比較例
20	酸洗熱延銅板	ボンデ後処理+金属石鹸塗布			—	—	—	—	—	—	—	—	ジエチルアミン(2)	比較例
21	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	250	80000	ステアリン酸Na(5)	リン酸Ca(10)	ポリエチレンワックス(2)	—	115	ジエチルアミン(2)	発明例
22	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			100	100	80000	ステアリン酸Ca(3)	リン酸Zn(30)	ポリエチレンワックス(2)	—	115	ジエチルアミン(2)	発明例
23	酸洗熱延銅板	スチレン/アクリルアミド/アクリル酸			150	200	80000	ステアリン酸Al(20)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(2)	—	115	ジエチルアミン(2)	発明例
24	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			100	100	5000	ステアリン酸Ca(3)	リン酸Zn(30)	—	—	—	—	比較例
25	熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	160	60000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(1)	—	115	ジエチルアミン(2)	発明例
26	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	60000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(1)	—	115	ジエチルアミン(3)	発明例
27	冷延銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	80000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(2)	—	124	ジエチルアミン(2)	発明例
28	溶融亜鉛めっき銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(2)	—	124	ブチルアミン(2)	発明例
29	電気亜鉛めっき銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	50000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(1)	—	115	ブチルアミン(2)	発明例
30	ステンレス銅板	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	200	80000	ステアリン酸Zn(2)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(1)	—	115	ブチルアミン(2)	発明例
31	酸洗熱延銅板	スチレン/メタクリル酸Iso-ブチル/メタクリル酸			110	150	80000	ステアリン酸Zn(30)	リン酸Zn(30)	ポリエチレンワックス(1)	—	115	ブチルアミン(2)	発明例
32	酸洗熱延銅板	メタクリル酸メチル/メタクリル酸			120	130	80000	ステアリン酸Zn(3)	リン酸Zn(20)	ポリエチレンワックス(1)	—	124	ジエチルアミン(2)	発明例

* 1: 添加量は樹脂成形分に対する質量%

表2

No	潤滑性 (初期動摩擦係数)		耐摩耗性	耐型かじり性	一次防錆性	アルカリ脱膜性	乾爆性	備考
	高温	室温						
1	0.03	0.08	○	◎	○	○	○	発明例
2	0.03	0.08	○	◎	○	○	○	発明例
3	0.03	0.08	○	◎	○	○	○	発明例
4	0.03	0.09	○	◎	○	○	○	発明例
5	0.03	0.08	○	◎	○	○	○	発明例
6	0.03	0.08	○	◎	○	○	○	発明例
7	0.03	0.08	○	◎	○	○	×	発明例
8	0.03	0.07	○	◎	○	○	×	発明例
9	0.03	0.04	○	◎	○	○	○	発明例
10	0.03	0.04	○	◎	○	○	○	発明例
11	0.03	0.04	○	◎	○	○	○	発明例
12	0.03	0.04	○	◎	○	○	○	発明例
13	0.03	0.04	○	◎	○	○	○	発明例
14	0.06	0.06	○	◎	○	○	×	発明例
15	0.06	0.06	○	◎	○	○	×	発明例
16	0.03	0.08	○	◎	○	×	○	比較例
17	0.20	0.07	×	×	△	○	○	比較例
18	0.10	0.08	×	×	△	○	○	比較例
19	0.03	0.08	×	×	○	○	○	比較例
20	0.05	0.08	○	◎	○	×	○	比較例
21	0.03	0.08	○	○	○	○	○	発明例
22	0.06	0.03	○	○	○	○	○	発明例
23	0.03	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
24	0.08	0.08	△	△	△	○	×	比較例
25	0.03	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
26	0.03	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
27	0.03	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
28	0.05	0.05	○	◎	○	○	○	発明例
29	0.03	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
30	0.03	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
31	0.02	0.03	○	◎	○	○	○	発明例
32	0.02	0.02	○	◎	○	○	○	発明例

産業上の利用可能性

本発明の塗料は、皮膜耐久性、特に耐磨耗性と耐剥離性に優れる。この塗料を表面に塗布して皮膜を形成させた表面処理鋼板は、ボンデ処理材に代替しうる性能を有する。すなわち、厳しいしごき加工とそれに伴う高温下であっても、プレス成形性、特に耐型かじり性と潤滑性に優れる。さらには、アルカリ脱膜性や一時防錆性にも優れる。よって、自動車のオートマチックトランスミッションに使用されるクラッチガイドなどの複雑な形状で強度が要求される、機械類の駆動力伝達部品がプレス成形により効率よく生産される。よって、産業に大きく寄与できる。

請 求 の 範 囲

1. ガラス転移点が 100℃超えでかつ酸価が 20～350mg-KOH/g である熱可塑性樹脂、ステアリン酸金属石鹸および型かじり防止剤を含有する塗料。
2. 前記ステアリン酸金属石鹸が、ステアリン酸 Zn である請求項 1 に記載の塗料。
3. 前記熱可塑性樹脂が、重量平均分子量が 10000～1000000 でかつ水溶性重合体である請求項 1 に記載の塗料。
4. 前記型かじり防止剤が、リン酸、モリブデン酸およびリンモリブデン酸の Zn 塩、Mg 塩、Ca 塩およびアンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の塗料。
5. 前記型かじり防止剤を 0.5 質量%～40 質量%含有する請求項 1 に記載の塗料。
6. さらに有機潤滑剤を 0.5～10 質量%含有した請求項 1 に記載の塗料。
7. さらに乾燥促進剤を含有した請求項 1 に記載の塗料。
8. 請求項 1～7 のいずれかに記載の塗料の皮膜を有する表面処理金属板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D201/00, 7/12, 133/00

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 C09D201/00, 7/12, 133/00

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

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 Y	JP 9-156030 A (Kawasaki Steel Corp.), 17 June, 1997 (17.06.97), (Family: none)	1-5, 8 4, 7
X Y	JP 9-296132 A (Kawasaki Steel Corp.), 18 November, 1997 (18.11.97), (Family: none)	1-6, 8 4, 7
X Y	JP 2000-38539 A (Kawasaki Steel Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), (Family: none)	1-6, 8 4, 7
Y	JP 9-239896 A (Kawasaki Steel Corp.), 16 September, 1997 (16.09.97), (Family: none)	4

☒ 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 26 June, 2003 (26.06.03)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2003 (15.07.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-327989 A (Kawasaki Steel Corp.), 28 November, 2000 (28.11.00), (Family: none)	7
Y	JP 2000-191976 A (Kawasaki Steel Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, 7/12, 133/00

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. Cl⁷ C09D201/00, 7/12, 133/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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 Y	J P 9-156030 A (川崎製鉄株式会社) 1997. 06. 17 (ファミリーなし)	1-5, 8 4, 7
X Y	J P 9-296132 A (川崎製鉄株式会社) 1997. 1. 18 (ファミリーなし)	1-6, 8 4, 7
X Y	J P 2000-38539 A (川崎製鉄株式会社) 2000. 02. 08 (ファミリーなし)	1-6, 8 4, 7

☒ 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

26. 06. 03

国際調査報告の発送日

15.07.03

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)

吉住 和之

4 V

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-239896 A (川崎製鉄株式会社) 1997. 0 9. 16 (ファミリーなし)	4
Y	J P 2000-327989 A (川崎製鉄株式会社) 200 0. 11. 28 (ファミリーなし)	7
Y	J P 2000-191976 A (川崎製鉄株式会社) 200 0. 07. 11 (ファミリーなし)	7