

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

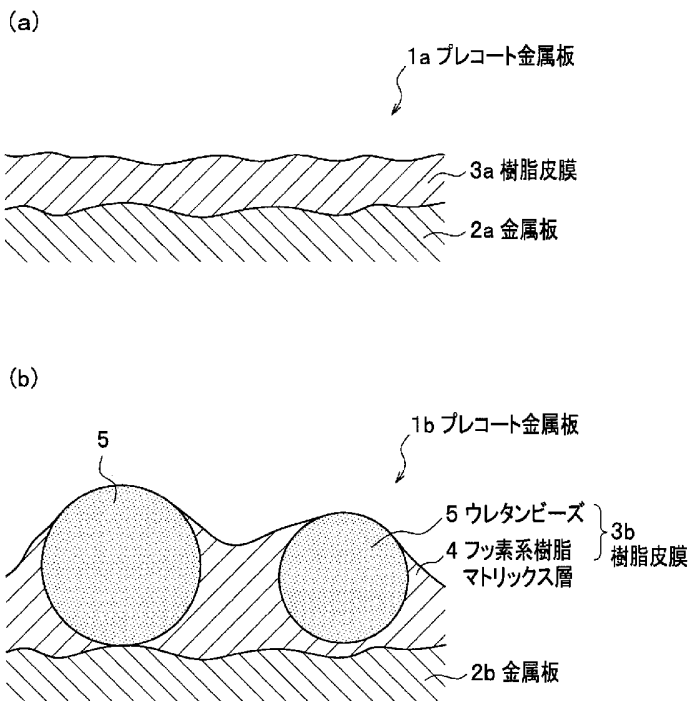
(10) 国際公開番号
WO 2006/080447 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/082 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *C09D 201/04* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301337
- (22) 国際出願日: 2006年1月27日 (27.01.2006)
- (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2005-022811 2005年1月31日 (31.01.2005) JP
 特願2005-090137 2005年3月25日 (25.03.2005) JP
 特願2005-294109 2005年10月6日 (06.10.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 服部 伸郎 (HATTORI, Nobuo) [JP/JP]; 〒3214367 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15番地 株式会社神戸製鋼所真岡製造所内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 磯野 道造 (ISONO, Michizo); 〒1020093 東京都千代田区平河町2丁目7番4号 砂防会館別館内 磯野国際特許商標事務所気付 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, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

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

(54) 発明の名称: プレコート金属板およびその製造方法



1a, 1b PRECOATED METAL SHEET
 2a, 2b METAL SHEET
 3a, 3b RESIN COATING FILM
 4 FLUORORESIN MATRIX LAYER
 5 URETHANE BEAD

(57) Abstract: A precoated metal sheet which comprises a metal sheet and, formed on a surface thereof, a resin coating film comprising a fluororesin, wherein the concentration proportion of fluorine in an uppermost layer of the resin coating film, as calculated using the equation (1), is 20% or higher and the concentration proportion of fluorine in an inner layer located in a position about 1/2 the thickness of the coating film, as calculated using the following equation (1), is 15% or lower. $A(\%) = \{F/(F+C+O+N)\} \times 100$ (1) (In the equation (1), A is the concentration proportion of fluorine; F is the amount of fluorine in mass%; C is the amount of carbon in mass%; O is the amount of oxygen in mass%; and N is the amount of nitrogen in mass%.)

(57) 要約: 金属板と、その表面に形成されたフッ素樹脂から構成される樹脂皮膜とを備えるプレコート金属板であって、前記樹脂皮膜の最表面でのフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、その割合が20%以上であると共に、前記樹脂皮膜の皮膜内部での、皮膜厚さの略1/2の位置におけるフッ素濃度の割合を下式(1)で計算したとき、その割合が15%以下であるプレコート金属板を提供する。 $A(\%) = \{F/(F+C+O+N)\} \times 100 \dots (1)$ なお、式(1)においては、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。



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

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

プレコート金属板およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、家庭用電気製品や自動車用車載部品などの外板材や構造部材、更には建材、屋根材等様々な用途に使用されるプレコート金属板およびその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 鋼板やアルミニウム板またはアルミニウム合金板に代表される金属薄板材は、強度と加工性に優れており、様々な加工を施すことにより家庭用電気製品、自動車用車載部品、更には建材など様々な用途に適用されている。これらの用途に使用される金属板の加工品は、外観や耐食性等の向上を目的として表面処理が行なわれることがある。この表面処理は、従来、金属板を所定の形状に加工してから行なうポストコート方式が主流であったが、最近では、職場環境の改善や加工工程の簡素化とコスト低減などを目的として、予め金属板に表面処理されたプレコート金属板を所定の形状に成形加工して用いるプレコート方式も定着している。さらに、近年、かかるプレコート金属板は、製品・機器の多様化と高品質化に応えるため、種々の機能、例えば耐指紋性、耐疵付き性、アース接続性、放熱性、遮熱性、抗菌性等を付与した機能性プレコート金属板が開発され、広く普及している。さらに、近年、このようなプレコート金属板は、製品・機器の多様化と高品質化に応えるため、種々の機能、例えば耐指紋性、耐疵付き性、アース接続性、放熱性、遮熱性、抗菌性等を付与した機能性プレコート金属板が開発され、広く普及している。
- [0003] プレコート金属板では、表面塗装が施された状態で成形加工が行なわれるので、塗膜には優れた成形加工性が要求されるばかりでなく、プレス成形後の外観がそのまま製品外観になるため、優れた表面外観及び性状等が要求される。例えば、日本国特許第3338156号公報(段落番号0008～0017)において、アルミニウム合金板材に、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂の単独或いはその混合物をベース樹脂とし、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の SiO_2 を5～40%、および潤滑剤を5～60%含む

塗料が、0.5～10 μ mの厚さで塗装され、摩擦係数を0.15以下に制御した成形性と耐疵付性に優れたプレコート金属板が開示されている。

- [0004] 日本国特許第3338156号公報(段落番号0008～0017)に開示されたプレコート金属板は、アルミニウム合金板材から構成されているが、一般にアルミニウムを素材とするプレコート金属板は軽さが求められる用途にしばしば用いられており、例としては、ノートパソコン搭載用の光ディスクドライブのカバー類や、液晶表示装置のフレーム、バックカバー類、車載用電装品である、ECU(Electronic Control Unit)やカーステレオ、カーナビゲーションシステム、ディスクオートチェンジャー等のカバー類や構造部材にも使用されている。この中で光ディスクドライブやオートチェンジャーに使用される場合には、CDやDVDなどのディスクが搭載される。最近では、書き込み型ドライブの普及により、音楽CD等を個人的に編集して、自作ディスク10を作製することも多くなっている。また、図4(a)に示すように、このような自作ディスク10は、ディスクDの表面に識別用の識別ラベルLが接着された状態で使用されることがある。

発明の開示

- [0005] しかしながら、前記した光ディスクドライブやディスクオートチェンジャーの様に、装置内に識別ラベルLの様な粘着物が挿入される可能性のある用途では、装置から発生する熱などによって、識別ラベルLの一部が剥離し、むき出しとなった粘着部Lnが、その後、装置内の各部位に再付着する危険性に備えておく必要がある。
- [0006] この様な危険性を防ぐための手法の一つとして、粘着物(識別ラベルL)が付着する可能性のある部位に、この粘着物が付着しにくい表面処理を施す方法が有効と考えられる。例えば、図4(b)に示すように、光ディスクドライブ20の場合では、自作光ディスク10が載るトレイ21の上側表面や、自作光ディスク10を覆うカバー22の内側表面など、自作光ディスク10に隣接し、かつ面積の大きい部材ほど粘着物が付着するリスクが大きいと考えられる。従って、これらの部品に加工して使用されるプレコート金属板に、あらかじめ識別ラベルLのような粘着物が付着しにくいように表面処理を施すことが、付着物の付着回避に有効と考えられる。また、このような粘着物の付着しにくい性質は、実際には、粘着物のみならず、油や汚れなどの様々な物質をはじく性質を兼ね備えるため、建材、自動車用車載部品、屋内機器などの長期間使用する用途

においても、メンテナンスの頻度を低減できるという点で期待されている。

[0007] また、前記の課題に加えて、図4(b)に示すように、従来の光ディスクドライブ20は、自作光ディスク10の出し入れの際に、自作光ディスク10をセットするトレイ21自身を光ディスクドライブ20中へ出し入れするドロワー方式が一般的であった。

[0008] これに対し、上述のように光ディスクをセットするトレイを用いて光ディスクを出し入れするのではなく、図示しないが、最近、光ディスクドライブカバーに設けられた開口部に光ディスク自体を差し込んで挿入するような、スロットイン方式の光ディスクドライブが開発されている。このようなスロットイン方式の光ディスクドライブでは、光ディスクを光ディスクドライブカバー内面にすれすれの状態で出し入れすることから、光ディスクの出し入れの際に光ディスク面が光ディスクドライブカバー内面と擦れて摺動疵がつきやすいという問題点がある。

[0009] スロットイン方式の光ディスクドライブで光ディスクを出し入れする際に、光ディスク表面に疵が付くことを防ぐために、従来は、光ディスクと摺動しそうな部位に、スプレー塗装などの手法で疵防止処理を行っている。しかし、このような手法は、プレス加工後の光ディスクドライブカバー成形品ごとに処理をする必要がある。このために、工程が繁雑になり、生産性が低下し、また、コストも非常に大きくなる等の問題点が指摘されている。そこで疵防止処理をあらかじめ成形前のアルミニウム板に施すことにより、工程の簡素化や生産性向上、コスト低減が期待されている。

[0010] そこで、本発明の発明者は、上記のような要求に応えるために、特定のフッ素樹脂と硬化剤を組み合わせたフッ素系塗料の塗布焼付により、金属板の表面に樹脂皮膜を形成し、合わせて焼付条件の最適化を行うことにより、樹脂皮膜の皮膜最表面のフッ素濃度を濃化させて粘着物の非粘着性を確保し、同時に皮膜内部のフッ素濃度を低下させて金属板と樹脂皮膜との接着力を良好に保った、非粘着特性に優れたプレコート金属板とその製造法を考案した。

[0011] 本発明は、成形加工して使用するプレコート金属板にとって望ましい、優れた成形性、潤滑性、外観だけでなく、粘着物を併用する用途に使用しても粘着物が付着しにくく、汚れや油がつきにくい特性を兼ね備えたプレコート金属板およびその製造方法を提供する。

[0012] 本発明は、成形加工して使用するプレコート金属板にとって望ましい、優れた成形性および外観を備えるだけでなく、粘着物を併用する用途において、粘着物が付着しにくく、汚れや油がつきにくく、また、光ディスク等が接触しても、その表面を疵付け難い特性を兼ね備えたプレコート金属板およびその製造方法を提供する。

[0013] 本発明の第1実施形態では、金属板と、その表面に形成されたフッ素系樹脂により構成された樹脂皮膜とを備えるプレコート金属板であって、前記樹脂皮膜の最表面でのフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が20%以上であると共に、前記樹脂皮膜の皮膜内部での、皮膜厚さの略1/2の位置におけるフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が15%以下であるプレコート金属板として構成したものである。

$$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$

前記式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。

[0014] このように構成すれば、樹脂皮膜のフッ素が最表面で濃化するため、樹脂皮膜の粘着物の剥離強度を低く維持できる。また、同時に最表面を除いた皮膜内部ではフッ素濃度が低く抑えられているため、樹脂系プライマー層や接着剤層を形成しなくても、樹脂皮膜が金属板と強固に接着する。

[0015] また、前記樹脂皮膜は、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とがウレタン結合、酸アミド結合および尿素結合のうち少なくとも一種類の化学結合で結合されているプレコート金属板として構成したものである。このように構成すれば、フッ素系樹脂の分子が、これらの化学結合によって架橋反応することにより三次元網目構造を形成するため、樹脂皮膜が金属板とより一層強固に接着する。

[0016] また、前記フッ素系樹脂の分子量が、重量平均分子量で20万以下であるプレコート金属板として構成したものである。このように構成すれば、フッ素系樹脂と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との相溶性が向上し、得られたフッ素系樹脂皮膜の表面光沢度が60度鏡面光沢度測定で80を超え、光沢性に優れた外観が得られる。

- [0017] また、前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えるプレコート金属板として構成したものである。このように構成すれば、プレコート金属板の耐食性が向上すると共に、樹脂皮膜が金属板とよりいっそう強固に接着する。
- [0018] また、前記金属板はアルミニウム板またはアルミニウム合金板であるプレコート金属板として構成したものである。このように構成すれば、他の金属板を使用した場合と比べて軽量化が図れる。
- [0019] また、前記第1実施形態に係るプレコート金属板の製造方法において、前記金属板の表面にフッ素系塗料を塗布する第1工程と、前記フッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理してフッ素系樹脂皮膜を形成する第2工程とを含むプレコート金属板の製造方法として構成したものである。このように構成すれば、所定温度の焼付処理によって、樹脂皮膜のフッ素濃度が皮膜最表面で濃化されると共に、皮膜内部では低く抑えることが可能となるため、樹脂皮膜の粘着物の剥離強度がより一層低く維持できる。また、樹脂皮膜が金属板とより一層強固に接着する。
- [0020] 本発明の第2実施形態では、金属板と、その表面に形成された樹脂皮膜とを備えるプレコート金属板であって、前記樹脂皮膜がフッ素系樹脂マトリックス層と、前記フッ素系樹脂マトリックス層の中に分散されたウレタンビーズとを備え、前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、5質量%以上50質量%以下であり、前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.1倍以上5倍以下であり、前記樹脂皮膜の皮膜最表面でのフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が15%以上であると共に、前記樹脂皮膜の皮膜内部での、皮膜厚さの略1/2の位置におけるフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が15%以下であるプレコート金属板として構成したものである。
- [0021] このように構成すれば、フッ素系樹脂マトリックス層(樹脂皮膜)の中に分散されたウレタンビーズの含有率および平均粒径をコントロールすることにより、光ディスク等が接触しても、ウレタンビーズがクッション材として働くため、樹脂皮膜によって光ディスク等の表面に疵が入ることを防ぐことができる。また樹脂皮膜表面はフッ素が皮膜最表面で濃化するため、樹脂皮膜に対する粘着物の剥離強度を低く維持できる。また

、同時に皮膜最表面を除いた皮膜内部ではフッ素濃度が低く抑えられているため、樹脂系プライマー層や接着剤層を形成しなくても、フッ素系樹脂皮膜が金属板と強固に接着する。さらに、フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さよりも平均粒径が大きいウレタンビーズがフッ素系樹脂マトリックス層に含まれているため、樹脂皮膜の表面は微細凹凸の形成された表面となり、粘着物が樹脂皮膜に付着する際に、微細凹凸に微少な空気層が形成され、粘着物と樹脂皮膜の接触面積が低下する。その結果、樹脂皮膜に対する粘着物の剥離強度を低く維持できる。

[0022] また、前記樹脂皮膜のフッ素系樹脂マトリックス層は、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とがウレタン結合、酸アミド結合および尿素結合のうち少なくとも一種類の化学結合で結合されているプレコート金属板として構成したものである。

[0023] このように構成すれば、フッ素系樹脂マトリックス層の分子が、これらの化学結合によって架橋反応することにより三次元網目構造を形成するため、樹脂皮膜が金属板とより一層強固に接着する。

[0024] また、前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.5倍以上4倍以下であるプレコート金属板として構成したものである。

このように構成すれば、ウレタンビーズのクッション材としての作用が向上し、樹脂皮膜によって光ディスク等の表面に疵が入ることをより一層防ぐことができる。

[0025] また、前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、10質量%以上40質量%以下であるプレコート金属板として構成したものである。

[0026] このように構成すれば、ウレタンビーズのクッション材としての作用が向上し、樹脂皮膜によって光ディスク等の表面に疵が入ることをより一層防ぐことができる。また、樹脂皮膜を形成するために、金属板表面にウレタンビーズを分散させたフッ素系塗料を塗布する際、フッ素系塗料の粘度が所定範囲に調整され、塗装性が向上する。

[0027] また、前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えるプレコート金属板として構成したものである。

このように構成すれば、プレコート金属板の耐食性が向上すると共に、樹脂皮膜が

金属板とよりいっそう強固に接着する。

- [0028] また、前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であるプレコート金属板として構成したものである。

このように構成すれば、他の金属板を使用した場合と比べて軽量化が図れる。

- [0029] また、前記第2実施形態に係るプレコート金属板の製造方法において、前記金属板の表面に、ウレタンビーズを分散させたフッ素系塗料を塗布する第1工程と、前記フッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理して前記樹脂皮膜を形成する第2工程とを含む手順としたものである。

- [0030] このような手順によれば、所定温度の焼付処理によって、樹脂皮膜におけるフッ素濃度が皮膜最表面で濃化されると共に、樹脂皮膜内部では低く抑えることが可能となるため、樹脂皮膜に対する粘着物の剥離強度が低く維持できる。また、樹脂皮膜が金属板と強固に接着する。さらに、ウレタンビーズが樹脂皮膜中に固定され、クッション材として作用するため、光ディスク等の表面に疵が入ることを防止できる。

- [0031] また、本発明の第1実施形態に係るプレコート金属板によれば、金属板の表面に形成されたフッ素系樹脂皮膜によって、成形加工して使用するプレコート金属板にとって望ましい、優れた成形性、潤滑性、外観だけでなく、粘着物を併用する用途に使用しても、粘着物が付着しにくく、汚れや油がつきにくい特性を兼ね備えることができると共に、樹脂系プライマー層や接着剤層を介さずにフッ素系樹脂皮膜を金属板に強固に接着することができる。また、フッ素系塗料の主剤となるフッ素系樹脂の分子量を制御することにより、表面光沢を制御することができる。

- [0032] また、本発明の第1実施形態に係るプレコート金属板の製造方法によれば、粘着物剥離強度が小さいプレコート金属板が、樹脂系プライマー層や接着剤層の形成なしに、製造される。

- [0033] さらに、本発明の第2実施形態に係るプレコート金属板によれば、金属板の表面に形成された樹脂皮膜によって、成形加工して使用するプレコート金属板にとって望ましい、優れた成形性、外観だけでなく、粘着物を併用する用途に使用しても、粘着物が付着しにくく、汚れや油がつきにくい特性を兼ね備えることができると共に、樹脂系プライマー層や接着剤層を介さずに樹脂皮膜を金属板に強固に接着することができ

る。また、樹脂皮膜(フッ素系樹脂マトリックス層)に分散するウレタンビーズの含有率や平均粒径を最適化することにより、樹脂皮膜表面に粘着物が付着しにくい特性を兼ね備えたまま、樹脂皮膜表面と光ディスク表面が摺動した場合でも、光ディスクに疵が付くのを防ぐことができる。

- [0034] また、本発明の第2実施形態に係るプレコート金属板の製造方法によれば、粘着物剥離強度が小さい、光ディスク等への疵防止性に優れたプレコート金属板が、樹脂系プライマー層や接着剤層の形成なしに、製造される。また、疵防止処理をあらかじめ成形加工前のアルミニウム板に施すことにより、成形加工後に疵防止処理を施す場合に比べて、疵防止処理を簡素な工程、高い生産性、低いコストで実施できる。

図面の簡単な説明

- [0035] [図1]図1の(a)は、本発明の第1実施形態に係るプレコート金属板の構成を模式的に示す断面図であり、(b)は、本発明の第2実施形態に係るプレコート金属板の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、光ディスクへの疵付き防止性を判定する光ディスク疵見本の写真であって、(a)は疵付き防止性に優れた疵見本、(b)は疵付き防止性が良好な疵見本である。

[図3]図3は、光ディスクへの疵付き防止性を判定する光ディスク疵見本の写真であって、(a)は疵付き防止性がやや不良の疵見本、(b)は疵付き防止性が不良の疵見本である。

[図4]図4の(a)は、自作ディスクの構成、および識別ラベルの一部が剥がれた状態を概略的に示す斜視図、(b)は、光ディスクドライブの構成を概略的に示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0036] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

第1実施形態

- [0037] 1. プレコート金属板

まず、本発明の第1実施形態に係るプレコート金属板の構成について説明する。

本発明の第1実施形態に係るプレコート金属板1aは、図1aに示すように、ベース素

材である金属板2aと、金属板2aの表面に形成された、皮膜最表面と皮膜内部のフッ素濃度の割合が所定の値となる様に制御された樹脂皮膜3aとを備える。ここで、金属板2aの表面とは、金属板2aの少なくとも一方の面を指し、好ましくは両面を指す。次に、プレコート金属板1a各構成について説明する。

[0038] (1) 金属板

第1実施形態で用いられる金属板2aには特に制限がなく、最も一般的な冷延鋼板の他、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板や銅めっき鋼板、錫めっき鋼板等の各種めっき鋼板、更には、ステンレス鋼などの合金鋼板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金板や、銅または銅合金板などの非鉄金属板等の全てが適用可能である。また、ノートパソコン搭載用の光ディスクドライブのカバー、液晶表示装置のフレーム、車載用電装品のカバーなどで軽さが求められる用途に対しては、アルミニウムまたはアルミニウム合金板が好ましい。特に、JIS 5052やJIS 5182に準拠するAl-Mg系合金がより好ましい。

[0039] (2) 樹脂皮膜

(2-1) フッ素濃度の割合

本発明の第1実施形態で用いられるプレコート金属板1aは、式(1)で計算したときの、樹脂皮膜3aの皮膜最表面でのフッ素濃度の割合が20%以上であると共に、同じ式(1)で計算したときの、樹脂皮膜3aの皮膜内部のフッ素濃度の割合が15%以下である。

$$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$

式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。

この場合、フッ素濃度の割合は、ESCA等で測定、換算した、樹脂皮膜3aの皮膜最表面および皮膜内部のフッ素質量%、炭素質量%、酸素質量%および窒素質量%を使用して、式(1)で計算される。なお、ここで言う皮膜最表面とは、粘着物(図4に示す識別ラベルL等)が付着する側の表面、即ち、プレコート金属板1bの皮膜最表面を指し、樹脂皮膜3bと金属板2bとの界面のことを指すものではない。また、皮膜内部の測定については、樹脂皮膜3aの皮膜最表面から、厚さ方向に皮膜厚さの略1

／2の部分測定する。樹脂皮膜3aの皮膜最表面及び皮膜内部におけるフッ素濃度の割合の測定に関しては、第2実施形態の(2-1)「フッ素濃度の割合」において詳しく説明しているので、参照されたい。

[0040] 後記する比較例に示す様に、樹脂皮膜3aの架橋反応が不十分な場合や、熱劣化(分解)が生じている場合には、皮膜最表面のフッ素濃度の割合が20%未満となる場合がある。この場合、樹脂皮膜3aの皮膜最表面に存在する、粘着物の剥離性に関与するフッ素の割合が少ないため、樹脂皮膜3aの粘着物剥離強度が大きくなると共に、汚れや油がつきやすくなる。一方、皮膜内部のフッ素濃度の割合が15%を超えてしまうと、樹脂プライマー層や接着剤層等を形成するなどの処置をしないと、皮膜を金属板1aの表面に強固に接着させることができなくなる。

[0041] 樹脂皮膜3aは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂と、2個以上のイソシアネート基、好ましくは3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とがウレタン結合、酸アミド結合および尿素結合のうち少なくとも一種類の化学結合で結合(架橋)されていることが好ましい。これにより、樹脂皮膜3aに安定した架橋構造が形成され、樹脂皮膜3aが金属板2aに一層強固に接着する。上記の水酸基としては、アルコール系水酸基やフェノール系水酸基はもちろん、イソシアネート基と反応する誘導体が広い意味で含まれる。また上記のカルボキシル基としては、カルボキシル基単体はもちろん、無水化されたカルボキシル基など、イソシアネート基と反応するすべての誘導体が含まれる。同様に、上記のアミノ基として、イソシアネート基と反応するすべての誘導体が含まれる。なお、架橋された樹脂皮膜3aの架橋度は、その架橋度の指標であるJIS K6796に規定されたゲル含量で、80%以上が好ましい。

[0042] (2-2)フッ素系樹脂の分子量

フッ素系塗料の主剤となるフッ素系樹脂の分子量は、樹脂皮膜3aの表面光沢に影響し、結果的にプレコート金属板1aの表面光沢を決定するものである。本第1実施形態に係るプレコート金属板1aの表面光沢は、光沢の高いもの、光沢の低いもの(艶消し外観)のいずれでもよいが、家庭用電気製品の外板材等の用途を考慮すると、光沢の高いものが好ましい。そして、フッ素系樹脂の分子量と表面光沢の関係を以

下の通りに述べる。

- [0043] フッ素系樹脂の分子量が、重量平均分子量で20万以下の場合には、主剤と硬化剤とが均一に相溶し合うため光沢性の高い樹脂皮膜3aとなる。また、主剤となるフッ素系樹脂の分子量が、重量平均分子量で20万を超えた場合には、主剤と硬化剤との相溶性が低下するため、艶消し外観になるものと考えられる。なお、主剤であるフッ素系樹脂の分子量が、重量平均分子量で20万を超えた場合、主剤の粘度が高くなりすぎるため、主剤を重合する際に均一に反応し難くなったり、ロール塗装時に塗料のピックアップ性が低下し、表面の光沢度が均一になり難い。また、主剤であるフッ素系樹脂の分子量が、重量平均分子量で10万以下の場合、主剤の粘度が低くなりすぎるため、例えば、ロール塗装により金属板2aの表面に樹脂皮膜3aを形成する際に膜厚の均一性が保ち難くなることもある。

- [0044] (2-3) 樹脂皮膜の厚さ: 0.1~20 μm

本第1実施形態に係る樹脂皮膜3aの厚さは、0.1~20 μm が好ましい。厚さが0.1 μm 未満の場合では、金属板2aの全面を均一に被覆することができず、粘着物の剥離強度が大きくなる。また、厚さが20 μm を超える場合では、金属板2aとの密着性が低下し、樹脂皮膜3aの金属板2aへの接着性が低下する。

- [0045] (2-4) 耐食性皮膜

本第1実施形態に係るプレコート金属板1aは、金属板2aと樹脂皮膜3aとの間に、耐食性皮膜をさらに備えてもよい。耐食性皮膜が形成されていることによって、プレコート金属板1aに耐食性が付与されると共に、金属板2aと樹脂皮膜3bとの接着性が向上する。耐食性皮膜の構成は、例えば、以下の通りである。

- [0046] 本第1実施形態に係る耐食性皮膜としては、CrまたはZrを成分として含む従来公知の耐食性皮膜である、リン酸クロメート皮膜、クロム酸クロメート皮膜、リン酸ジルコニウム皮膜、酸化ジルコニウム系皮膜、塗布型クロメート皮膜、あるいは塗布型ジルコニウム皮膜等を適宜使用することができる。また、耐食性皮膜の付着量は、CrまたはZrの換算値で10~50mg/ m^2 が好ましい。耐食性皮膜の付着量が10mg/ m^2 より少なくなると、金属板2aの全面を均一に被覆することができず、耐食性の確保が難しくなり、長期間の使用に耐えられなくなる。また、付着量が50mg/ m^2 を超えると、プ

レス成形等において、耐食性皮膜に割れ(剥離)が生じ、長期間にわたって高い耐食性を維持することが難しくなる。

[0047] 2. プレコート金属板の製造方法

本第1実施形態に係るプレコート金属板1aの製造方法は、金属板2aの表面にフッ素系塗料を塗布する第1工程と、フッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理してフッ素系樹脂皮膜3aを形成する第2工程とを含むものである。以下、各工程について説明する。

[0048] (1) 第1工程

第1工程は、本第1実施形態に係る金属板2aの表面にフッ素系塗料を塗布する工程である。このフッ素系塗料は、主剤として水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂に、硬化剤として、2個以上、好ましくは3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、さらに好ましくはイソシアネート基をブロックしたブロックイソシアネート化合物を混合したものが好ましい。また、フッ素系塗料に天然ワックス、石油ワックス、合成ワックスまたはそれらの混合物等の潤滑剤を添加してもよい。さらには着色を目的とした染料や顔料、樹脂皮膜3aの硬さや耐疵付き性を高めるための各種無機充填剤、導電性添加剤などの添加剤は、本発明の請求の範囲内で特に制限なく添加することができる。

[0049] ブロックイソシアネート化合物とは、イソシアネート化合物の活性イソシアネート基が活性水素化合物等のブロック化剤によって安定化されたもので、常温では反応性がない。このブロックイソシアネート化合物は、焼付処理等の加熱によって、ブロック化剤が解離して、活性イソシアネート基が再生され、反応性を有することとなる。ブロックイソシアネート基のブロック化剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びtert-ブタノール等のアルコール類、フェノール、m-クレゾール及びイソオクチルフェノールおよびレゾルシノール等のフェノール類、ε-カプロラクタム類、オキシム類、アセチルアセトン、メチルエチルケトン及びエチレンクロルヒドリン等の活性メチレン化合物類ならびに亜硫酸ナトリウム等が含まれる。一方、ブロックイソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、イソホロンジイソシアネー

トおよびヘキサメチレンジイソシアネート等が含まれる。また、多価アルコール変性タイプのポリイソシアネート及びビュレット結合またはイソシアネート結合によるポリイソシアネート等も、イソシアネート化合物として含まれる。

[0050] この様にブロック化された硬化剤を使用したフッ素系塗料は、常温では硬化剤のイソシアネート基がブロックされているため、主剤の水酸基、カルボキシル基およびアミノ基と硬化剤のイソシアネート基との反応(架橋反応)は進行せず、後記する第2工程の焼付処理によってはじめて反応(架橋)して、フッ素系塗料が硬化する。したがって、フッ素系塗料を主剤と硬化剤とを混合した状態で長期間保存することが可能となると共に、フッ素系塗料を長尺の金属板へ連続塗布することが可能となり、工業的に有利となる。

[0051] フッ素系塗料の塗布は、はけ、ロールコータ、カーテンフローコータ、ローラーカーテンコータ、静電塗装機、ブレードコータ、ダイコータ等、いずれの方法で行ってもよいが、特に、塗布量が均一となると共に、作業が簡便なロールコータの使用がさらに好ましい。塗布量は、金属板2aの表面に厚さ0.1～20 μ mのフッ素系樹脂皮膜3aが形成されるように、金属板2aの搬送速度、ロールコータの回転方向と回転速度等を考慮して、適宜設定する。

[0052] フッ素系塗料の塗布に先立って、金属板2aの表面を脱脂する脱脂工程を設けてもよい。例えば、金属板2aの表面にアルカリ水溶液をスプレーし、その後、水洗して、金属板2aの表面を脱脂する。さらに、前記したように、金属板2aとフッ素系樹脂皮膜3aとの間に耐食性皮膜を備える場合には、脱脂工程に引き続いて、クロムイオン等を含む化成処理液を金属板2aの表面にスプレー等することで耐食性皮膜を形成することができる。

[0053] (2)第2工程

本第1実施形態に係る金属板2aの表面にフッ素系樹脂皮膜3aを形成する工程であって、第1工程で塗布したフッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理して、フッ素系塗料を硬化(架橋)させる。そして、フッ素系塗料が硬化(架橋)することによって、皮膜最表面のフッ素濃度の割合が20%以上、かつ皮膜内部のフッ素濃度の割合が15%以下のフッ素系樹脂皮膜3aが形成される。また、フッ素系樹脂皮膜3a

が金属板2aに強固に接着する。ここで、焼付温度とは、金属板2aの温度のピーク温度とする。

[0054] 焼付温度が200℃未満であると、フッ素系塗料の硬化(架橋)が不十分となり、焼付温度が280℃を超えると、フッ素系塗料が熱劣化(分解)するため、フッ素濃度の割合を所望の値とすることができず、フッ素系樹脂皮膜3aの皮膜表面に対する粘着物の剥離強度が高くなる。焼付処理時間は20～60秒が好ましい。処理時間が20秒未満では焼付が不十分となりやすく、60秒を超えると焼付処理時間が長すぎて時間あたりの生産性が低下しやすい。また、焼付処理は、例えば、熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉、遠赤外線炉、エネルギー線硬化炉を用いて行う。

[0055] 次に、第1実施形態に係る実施例について詳細に説明する。

(実施例1～5)

実施例1～5として、上記の製造方法に従ってプレコート金属板1aを作製した。プレコート金属板1aの各構成は以下のとおりである。

(金属板)

厚み0.5mm、JIS 5052-H34に準拠するアルミニウム合金板を使用した。

(耐食性皮膜)

アルミニウム合金板の両面にリン酸クロメート皮膜を形成した。リン酸クロメート皮膜の付着量はCr換算で20mg/m²であった。

(フッ素系樹脂皮膜)

リン酸クロメート皮膜の最表面にフッ素系塗料を塗布し、焼付温度(金属板2aのピーク温度)200、220、250、260、280℃で焼付処理を行い、皮膜厚さ5μmのフッ素系樹脂皮膜とした。ここで、フッ素系塗料としては、以下の二液を混合したフッ素系塗料を使用した。

(主剤): 水酸基を有するフッ素系樹脂(重量平均分子量:176000)。

(硬化剤): 3個のイソシアネート基を有するブロックドイソシアネート化合物。

[0056] (比較例1～7)

比較例1～4では、焼付温度125、150、170、300℃で行った以外は実施例1～5と同じ方法でプレコート金属板1aを作製した。また、比較例5、6では本第1実施形態

とは異なるフッ素系樹脂を使用してフッ素系樹脂被覆アルミニウム板を作製した。なお、被覆膜(樹脂皮膜)として使用したETFE(エチレンテトラフルオロエチレン)フィルムは、そのままではアルミ板表面に接着することができなかったため、樹脂系プライマーを介してETFEフィルムをラミネートする方法を選択した。また、比較例7では、フッ素系塗料の代わりにエポキシ系塗料を使用した以外は実施例3と同じ方法で、プレコート金属板1aを作製した。

[0057] つぎに、実施例1～5、比較例1～7のプレコート金属板1aの樹脂皮膜3aについて、樹脂皮膜3aの最表面及び皮膜内部におけるフッ素濃度の割合、ウレタン結合の有無を測定し、その結果を表1に示した。なお、各特性の測定方法は以下のとおりとした。

[0058] (フッ素濃度の割合)

樹脂皮膜3aの皮膜最表面および皮膜内部を、ESCA(島津製作所製)で測定して、フッ素、炭素、酸素、窒素およびアルミニウムの5元素の原子%を得た。これらの原子%を、各元素の原子量を使用して質量%に換算した。このうち、皮膜を構成する元素のみ、即ちフッ素質量%(F)、炭素質量%(C)、酸素質量%(O)および窒素質量%(N)だけを使用して、式(1)でフッ素濃度の割合(A(%))を算出した。

$$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$

式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。

ここで、皮膜最表面としては、前記のとおりで作製したプレコート金属板1bの表面を、そのままの状態、即ちアルゴンスパッタ時間がゼロの状態に測定し、皮膜内部については、アルゴンスパッタリングで樹脂皮膜3bを厚さ方向に皮膜厚さの1/2までエッチングした深さ状態で測定した。ここで、皮膜厚さの1/2とはアルゴンスパッタ時間が、樹脂皮膜3bとアルミニウムの界面に到達するまでの丁度1/2の時間における皮膜の深さ状態のことであり、また樹脂皮膜3bとアルミニウムとの界面とは測定した上記の5元素(フッ素質量%(F)、炭素質量%(C)、酸素質量%(O)および窒素質量%(N)およびアルミニウム質量%(Al))の内、金属板に相当するAlの質量%が全体質量%の50%となるアルゴンスパッタ時間における皮膜の深さ状態を示す。

[0059] (ウレタン結合)

樹脂皮膜3aをFTIR(サーモ・ニコレージャパン社製)で測定し、ウレタン結合に相当する吸収ピークの有無を確認した。

[0060] (粘着物剥離性)

実施例1～5、比較例1～7のプレコート金属板1aの粘着物剥離性を測定、評価した。その結果を表1に示す。なお、粘着物剥離性の測定、評価方法は以下のとおりとした。

[0061] 粘着物剥離強度は、JISK6854-2に規定された180度剥離試験により測定した。粘着物には、コニカインクジェットペーパーフォトラベル(コニカミノルタホールディングス(株)製、品番QP10A4GMT)を使用した。また、測定条件として、長さ100mm×巾60mmのプレコート金属板1a、長さ100mm×巾6mmのラベルを使用し、剥離速度を50mm/minとした。なお、表1における剥離評価は、粘着物剥離強度が0.1N/6mm以下の場合は、“G”を用いて「良好(Good)」であることを表し、0.1N/6mmを超える場合は、“B”を用いて「不良(Bad)」であることを表した。

[0062] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
樹脂皮膜	本願塗料	本願塗料	本願塗料	本願塗料	本願塗料	本願塗料	本願塗料	本願塗料	本願塗料	ETFEフィルム	ETFEフィルム	エポキシ系塗料
焼付温度 (°C)	200	220	250	260	280	125	150	170	300	ラミネート	ラミネート	250
皮膜最表面の フッ素濃度の割合 (%)	20	27	26	29	29	19	19	19	10	51	56	0
皮膜内部の フッ素濃度の割合 (%)	8	9	10	12	6	10	9	9	8	34	32	0
ウレタン結合	有	有	有	有	有	無	有	有	有	無	無	無
粘着物 剥離性	粘着物 剥離強度 (N/6mm)	0.06	0.07	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.13	0.04	0.06	3
		G	G	G	G	G	G	B	B	G	G	B
備考										金属板との接着に、樹脂系プライマー層が必要。		

(注)表中の各下線付き値は、本発明の請求の範囲を満たしていないことを示す。

[0063] 表1の結果から、実施例1～5のプレコート金属板1aは、粘着物剥離強度が小さいことが確認された。一方、比較例1～4および比較例7のプレコート金属板1aは、粘着物剥離強度が高い結果となり、比較例5および比較例6のプレコート金属板1aは、粘着物剥離強度は低いものの、樹脂皮膜3aを金属板2aに被覆(接着)することが難し

かった。

[0064] また、実施例1～5のプレコート金属板1aを、光ディスクドライブのトレイ(自作CDを載せる部位)および光ディスクドライブの上カバー(自作CDをカバーする部位)にプレス加工した。その際、成形不良等の発生もなく、作製されたディスク表面には疵等の外観不良、汚れや油等の付着もなかった。さらに、実施例1～5のプレコート金属板1aの摩擦係数をバウデンすべり試験にて測定した結果、摩擦係数が0.04～0.05で、潤滑性においても極めて良好であることが確認できた。なお、摩擦係数は、3/16インチ鋼球、荷重0.5kg、すべり速度200mm/min、無塗油にて、金属板2aの圧延方向に直角に測定した。

[0065] (実施例6～13)

次に、主剤となるフッ素系樹脂の重量平均分子量と外観に関する実施例について説明する。実施例6～13として、前記の製造方法に従ってプレコート金属板1aを作製した。プレコート金属板1aの各構成は以下のとおりである。

(金属板)

厚み0.5mm、JIS 5052-H34に準拠するアルミニウム合金板を使用した。

(耐食性皮膜)

アルミニウム合金板の両面にリン酸クロメート皮膜を形成した。リン酸クロメート皮膜の付着量はCr換算で20mg/m²であった。

(樹脂皮膜)

リン酸クロメート皮膜の最表面にフッ素系塗料を塗布し、焼付温度(金属板2aのピーク温度)250℃で焼付処理を行い、皮膜厚さ5μmのフッ素系樹脂皮膜3aとした。ここで、フッ素系塗料としては、以下の二液を混合して調製したフッ素系塗料を使用した。

(主剤): 水酸基を有するフッ素系樹脂。重量平均分子量は130000～224000の範囲の8種類を使用。

(硬化剤): 3個のイソシアネート基を有するブロックダイソシアネート化合物。

[0066] つぎに、実施例6～13のプレコート金属板1aの樹脂皮膜3aについて、表面の光沢度を測定し、その結果を表2に示した。なお、測定方法は以下のとおりとした。

(光沢度)

光沢度計(日本電色工業製)を使用し、JIS Z8741に基づく60度鏡面光沢条件にて、プレコート金属板1aの樹脂皮膜3aの表面の光沢度を測定した。測定は、アルミニウム合金板の圧延平行方向と圧延直角方向で測定し、平均値を算出した。

(目視外観評価)

無作為に抽出した10人に、プレコート金属板1aの外観を目視で観察してもらい、光沢性があると判断した人数が9人以上の場合を「光沢」、光沢性があると判断した人数が8人以下の場合を「艶消し」と評価した。

[0067] つぎに、実施例6～13のプレコート金属板1aの粘着物剥離性を測定、評価した。その結果を表2に示す。なお、粘着物剥離性の測定、評価方法は、実施例1同様の方法で実施した。

[0068] [表2]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
主剤の重量平均分子量	130000	147000	150000	154000	176000	177000	209000	224000
60度鏡面 光沢度	圧延直角方向	103	99	103	90	103	51	31
	圧延平行方向	130	134	143	133	142	67	36
	平均値	112	117	123	112	123	59	34
目視外観	光沢	光沢	光沢	光沢	光沢	光沢	艶消し	艶消し
粘着物 剥離性	粘着物 剥離強度 (N/6mm)	0.04	0.03	0.06	0.05	0.03	0.06	0.04
		G	G	G	G	G	G	G

[0069] 表2の結果から、実施例6～13のプレコート金属板1aは、いずれも粘着物剥離強度が小さいことが確認された。

また、主剤となるフッ素系樹脂として、重量平均分子量が200000以下のものを使

用した実施例6～11のプレコート金属板1aは、すべて80以上であり、目視評価でも優れた光沢性を呈していた。

第2実施形態

[0070] 1. プレコート金属板

次に、本発明の第2実施形態に係るプレコート金属板の構成について説明する。

本発明の第2実施形態に係るプレコート金属板1bは、図1bに示すように、ベース素材である金属板2bと、金属板2bの表面に形成され、皮膜最表面と皮膜内部でフッ素濃度の割合が所定の値となる様に制御された樹脂皮膜3bとを備える。このうち樹脂皮膜3bについては、フッ素系樹脂マトリックス層4と、このフッ素系樹脂マトリックス層4の中に分散されたウレタンビーズ5とで構成され、ウレタンビーズ5の含有率および平均粒径が所定の値となる様に制御されている。ここで、ウレタンビーズ5における「ウレタン」とは、ウレタン結合で架橋反応を終了したポリウレタン樹脂を意味する。また、表面とは、金属板2bの少なくとも一方の面を指す。次に、各構成について説明する。

[0071] (1) 金属板

本第2実施形態で用いられる金属板2bには特に制限がなく、最も一般的な冷延鋼板の他、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板や銅めっき鋼板、錫めっき鋼板等の各種めっき鋼板、更には、ステンレス鋼などの合金鋼板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金板や、銅または銅合金板などの非鉄金属板等の全てが適用可能である。ここで、ノートパソコン搭載用の光ディスクドライブのカバー、液晶表示装置のフレーム、車載用電装品のカバーなど軽さが求められる用途に対しては、アルミニウムまたはアルミニウム合金板が好ましい。特に、JIS 5052やJIS 5182に準拠するAl-Mg系合金がより好ましい。

[0072] (2) 樹脂皮膜

(2-1) フッ素濃度の割合

本発明の第2実施形態で用いられるプレコート金属板1aは、式(1)で計算したときの、樹脂皮膜3bの皮膜最表面でのフッ素濃度の割合が15%以上であると共に、同じ式(1)で計算したときの、樹脂皮膜3bの皮膜内部のフッ素濃度の割合が15%以下である。

$$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$

式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。

[0073] この場合、フッ素濃度の割合は、ESCAで測定、換算した、樹脂皮膜3bの皮膜最表面および皮膜内部のフッ素質量%、炭素質量%、酸素質量%および窒素質量%を使用して、式(1)で計算される。なお、ここで言う皮膜最表面とは、粘着物(図4に示す識別ラベルL等)が付着する側の表面、即ち、プレコート金属板1bの最表面を指し、樹脂皮膜3bと金属板2bとの界面のことを指すものではない。また、皮膜内部とは、粘着物と付着する表面(最表面)と金属板2bと接着する表面を除いた樹脂皮膜3bの部分の部分を指し、皮膜内部は、樹脂皮膜3bの皮膜最表面から、厚さ方向に皮膜厚さの略1/2の部分の部分を指す。

[0074] さらに具体的に説明すると、皮膜最表面のフッ素濃度の割合とは、プレコート金属板1bの表面から内部に向けて、アルゴンスパッタなどによりエッチングしてESCAで各元素分析を行った場合に、アルゴンスパッタ時間がゼロのときに得られるフッ素質量%、炭素質量%、酸素質量%および窒素質量%の各元素質量%に基づいて得られる値のことである。即ち、アルゴンスパッタ時間がゼロというのはアルゴンで全く表面をエッチングしていないことを意味するため、皮膜最表面における測定であると定義できる。一方、アルゴンスパッタを継続していくと、アルゴンスパッタ時間に比例して表面が深くエッチングされるため、アルゴンスパッタ時間が長くなるほど、より深い内部の元素状態を示すことになる。ある程度エッチングしたところで、金属板2bの成分が出始めるので、この金属板2bの元素組成の質量%が、全体質量%の50%を超えた時点のアルゴンスパッタ時間を樹脂皮膜3bと金属板2bの界面と定義する。この界面に到達するまでのアルゴンスパッタ時間を「T」とすると、本第2実施形態に係る皮膜内部でのフッ素濃度の割合とは、言い換えれば、樹脂皮膜3bの皮膜最表面から厚さ方向に皮膜厚さの1/2の部分でのフッ素濃度の割合とは、アルゴンスパッタ時間が上記「T」の1/2の時点で得られる各元素質量%に基づいて得られる値のことと定義する。

[0075] なお、本第2実施形態によれば、フッ素系樹脂マトリックス層4と、ウレタンビーズ5か

らなる樹脂皮膜3bは、ミクロに見ると不均一な皮膜である。従ってESCAで分析する際に、分析表面の面積を狭くしすぎると、局部的にフッ素系樹脂マトリックス層4がリッチの部位や、逆に局部的にウレタンビーズ5がリッチの部位の情報が得られることになるため、測定のタイミング毎にフッ素濃度の割合がばらつくおそれがある。従って、本第2実施形態では、樹脂皮膜3bの平均的な情報が得られる様に、分析表面の面積が3mm φでの測定値を使用した。

[0076] 後記する比較例に示す様に、フッ素系樹脂マトリックス層4の架橋反応が不十分な場合や、熱劣化(分解)が生じている場合には、皮膜最表面のフッ素濃度の割合が15%未満となる場合がある。この場合、粘着物の剥離性に影響する、樹脂皮膜3bの皮膜最表面でのフッ素の割合が少ないため、樹脂皮膜3bに対する粘着物の剥離強度が大きくなると共に、汚れや油がつきやすくなる。一方、皮膜内部のフッ素濃度の割合が15%を超えてしまうと、樹脂プライマー層や接着剤層等を形成するなどの処置をしなければ、樹脂皮膜3bを金属板2b表面に強固に接着させることができなくなる。

[0077] (2-2)フッ素系樹脂マトリックス層

フッ素系樹脂マトリックス層4は、主剤となるフッ素系樹脂と硬化剤とが、熱によって反応し、その分子内に架橋構造を有するのが望ましい。さらに主剤と硬化剤の組み合わせとしては、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂である主剤と、2個以上のイソシアネート基、好ましくは3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物である硬化剤とが、ウレタン結合、酸アミド結合および尿素結合のうち少なくとも一種類の化学結合で結合(架橋)されたものが好ましい。これにより、フッ素系樹脂マトリックス層4に安定した架橋構造が形成され、フッ素系樹脂マトリックス層4(樹脂皮膜3b)が金属板2bとより一層強固に接着する。上記の水酸基としては、アルコール系水酸基やフェノール系水酸基はもちろん、イソシアネート基と反応する誘導体が広い意味でこれに含まれる。また、上記のカルボキシル基としては、カルボキシル基単体はもちろん、無水化されたカルボキシル基など、イソシアネート基と反応するすべての誘導体が含まれる。同様に、上記のアミノ基として、イソシアネート基と反応するすべての誘導体が含まれる。なお、架橋された

フッ素系樹脂マトリックス層4の架橋度は、その架橋度の指標であるJIS K6796に規定されたゲル含量で、80%以上が好ましい。

[0078] (2-3)ウレタンビーズ

光ディスク等と直接摺動する部位にプレコート金属板1bを適用するためには、摺動による光ディスク等への疵付きを抑えることが必要である。ここで、光ディスク等への疵付きを防ぐためには、樹脂皮膜3bを軟らかくすることが不可欠となる。通常、樹脂を軟らかくする方法としては、樹脂のガラス転移温度を下げる方法や、樹脂と硬化剤の架橋反応を抑制する方法などがある。樹脂皮膜3bを有効に軟らかくするには、樹脂皮膜3bの主成分であるマトリックス樹脂を軟質化するのが最も効果的であり、実際、マトリックス樹脂に対してこれらの手法を用いることで樹脂皮膜3bを軟質化することができる。

[0079] ただし、これらの方法で樹脂皮膜3bの軟質化を進めると、副作用として樹脂皮膜3bにタック性が出てしまうため、樹脂皮膜3bへの粘着物(識別ラベルL、図4参照)の付着防止性が損なわれるという問題が生じる。一方、樹脂皮膜3bのマトリックス樹脂を軟質化することではなく、ウレタンビーズ5のような軟質な微粒子を樹脂皮膜3b(フッ素系樹脂マトリックス層4)中に添加すると、マトリックス樹脂のガラス転移温度を下げたり、架橋反応を抑えることなく、樹脂皮膜3b全体を軟質化することができる。そのため、樹脂皮膜3bへの粘着物(識別ラベルL、図4参照)の付着防止性を阻害するタックを生じることなく、光ディスク等への疵付き防止性を確保することができる。なお、このようなウレタンビーズ5としては、三洋化成製のメルテックス(登録商標)、大日精化製ダイミックビーズ(登録商標)、根上工業製のアートパール(登録商標)などが挙げられる。

[0080] (ウレタンビーズの含有率:5質量%以上50質量%以下)

光ディスク等への疵付き防止性を高めるためには、ウレタンビーズ5の含有率が、フッ素系樹脂マトリックス層4に対して、多い方が好ましい。ウレタンビーズ5の含有率が5質量%未満では、フッ素系樹脂マトリックス層4中に固定されるウレタンビーズ5の量が少なく、クッション材としての作用が低下し、疵付き防止性が不十分である。また、ウレタンビーズ5の含有率を高くするほど、ウレタンビーズ5を分散させた塗料の粘度が

大きくなるため、ロール塗装などで金属板2bに塗料を塗装する場合には、均一膜厚での塗装性が低下する。さらに樹脂皮膜3bに占めるフッ素系樹脂マトリックス層4の比率が必要以上に低下するため、皮膜最表面のフッ素濃度の割合が15%を下回り、粘着物(識別ラベルL)の付着防止性も低下する。以上の理由から、ウレタンビーズ5の含有率は、フッ素系樹脂マトリックス層4に対して、5質量%以上50質量%以下とする。また、疵付き防止性能を高いレベルで確保するには、ウレタンビーズ5の含有率は10質量%以上であることが好ましく、安定した塗装性を確保するためには、ウレタンビーズ5の含有率は40質量%以下であることが好ましい。

[0081] (ウレタンビーズの平均粒径:フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.1倍以上5倍以下)

ウレタンビーズ5にて光ディスク等への疵付き防止性を確保するためには、ウレタンビーズ5の平均粒径がフッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さより大きいことが重要である。こうなることにより、図1に示すように、樹脂皮膜3bの断面形状は、ウレタンビーズ5の存在する部分が凸化するために、微細凹凸形状となる。これにより、光ディスク等とフッ素系樹脂マトリックス層4との接触面積を大幅に減少させ、同時に、接触部位では柔らかいウレタンビーズ5がクッション材として働くため、光ディスク等への疵付き防止性を確保することができる。

[0082] ここで、ウレタンビーズ5の平均粒径が、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さに対して5倍を超えると、ウレタンビーズ5の大半がフッ素系樹脂マトリックス層4中に固定されにくくなることから、光ディスク等への摺動疵を防止する効果が低下する。また、ウレタンビーズ5の平均粒径がフッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さに対して1.1倍以下であると、このように粒径の小さいウレタンビーズ5は、フッ素系樹脂マトリックス層4に埋没しやすくなるため、光ディスク等への摺動疵を防止する効果が低下する。したがって、ウレタンビーズ5の平均粒径は、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さの1.1倍以上5倍以下とするのが好ましく、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さの1.5倍以上4倍以下であることがさらに好ましい。

[0083] ウレタンビーズ5の平均粒径とフッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さが、上記の關係に保たれていれば、光ディスク等への摺動疵を防ぐことが可能である。ただし、上

記の関係が保たれていたとしても、必要以上に大きい粒径のウレタンビーズ5を使用した場合には、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さも厚くする必要があるため、樹脂皮膜3bが必要以上に厚くなり、経済的ではない。逆に、必要以上に小さいウレタンビーズ5を使用した場合には、ウレタンビーズ5の平均粒径とフッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さの関係をコントロールするのが工業的に難しくなる。従って、ウレタンビーズ5としては、平均粒径が5～30 μ m程度のウレタンビーズを利用するのが望ましく、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さが、3 μ m以上10 μ m以下であることが好ましい。なお、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さは、単位面積あたりの樹脂皮膜3bの重量を測定し、比重を1として換算した値とする。

[0084] 実際のウレタンビーズの粒径には分布が存在する。例えば、積算体積50%粒子径でおよそ8 μ m程度のビーズであれば、その粒径分布は、最小1 μ m程度から最大で20 μ m程度の範囲で分布している(大日精化の日本語ホームページのダイミックビーズ(登録商標)の粒度分布(粒径分布と同義)参照)。したがって、本第2実施形態では、ウレタンビーズ5の粒径の指標として、平均粒径を採用した。なお、平均粒径とは、ウレタンビーズ5を水に分散させた状態で、レーザー回折式粒度分布測定器などで測定した積算体積50%の粒子径である。

[0085] また、上記したように、ウレタンビーズ5の平均粒径がフッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さよりも大きくすることで、樹脂皮膜3bの表面には微細凹凸が形成される。これにより、粘着物が樹脂皮膜3bに付着する際に、微細凹凸に微少な空気層が形成され、粘着物と樹脂皮膜3bとの接触面積が減少する。従って、樹脂皮膜3bに対する粘着物の剥離強度を低く維持できる。

[0086] 次に、本第2実施形態に係るプレコート金属板1bは、金属板2bと、ウレタンビーズ5を含むフッ素系樹脂マトリックス層4との間に、耐食性皮膜(図示せず)を備えてもよい。耐食性皮膜が形成されていることによって、プレコート金属板1bに耐食性が付与されると共に、金属板2bと樹脂皮膜3bとの接着性が向上する。耐食性皮膜の構成は、例えば、以下の通りである。

[0087] (2-4) 耐食性皮膜

耐食性皮膜としては、CrまたはZrを成分として含む従来公知の耐食性皮膜である

、リン酸クロメート皮膜、クロム酸クロメート皮膜、リン酸ジルコニウム皮膜、酸化ジルコニウム系皮膜、塗布型クロメート皮膜、あるいは塗布型ジルコニウム皮膜等を適宜使用することができる。また、耐食性皮膜の付着量は、CrまたはZrの換算値で10～50 mg/m²が好ましい。耐食性皮膜の付着量が10mg/m²より少なくなると、金属板2bの全面を均一に被覆することができず、耐食性の確保が難しくなり、長期間の使用に耐えられなくなる。また、付着量が50mg/m²を超えると、プレス成形等において、耐食性皮膜自体に割れ(剥離)を生じ、長期間にわたって高い耐食性を維持することが難しくなる。

[0088] 2. プレコート金属板の製造方法

本発明のプレコート金属板1bの製造方法は、金属板2bの表面に、ウレタンビーズ5を分散させたフッ素系塗料を塗布する第1工程と、塗布されたフッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理して樹脂皮膜3bを形成する第2工程とを含むものである。以下、各工程について説明する。

[0089] (1) 第1工程

金属板2bの表面に、ウレタンビーズ5を分散させたフッ素系塗料を塗布する工程であって、フッ素系塗料は、主剤として水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂に、硬化剤として、2個以上、好ましくは3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、さらに好ましくはイソシアネート基をブロックしたブロックドイソシアネート化合物を混合したものが好ましい。また、フッ素系塗料に天然ワックス、石油ワックス、合成ワックスまたはそれらの混合物等の潤滑剤を添加してもよい。さらには着色を目的とした染料や顔料、樹脂皮膜の硬さや耐疵付き性を高めるための各種無機充填剤、導電性添加剤などの添加剤は、本発明の請求の範囲内で特に制限なく添加することができる。

[0090] ブロックドイソシアネート化合物とは、イソシアネート化合物の活性イソシアネート基が活性水素化合物等のブロック化剤によって安定化されたもので、常温では反応性がない。このブロックドイソシアネート化合物は、焼付処理等の加熱によって、ブロック化剤が解離して、活性イソシアネート基が再生され、反応性を有することとなる。ブロックドイソシアネート基のブロック化剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノ

ール及びtert-ブタノール等のアルコール類、フェノール、m-クレゾール及びイソオクチルフェノールおよびレゾルシノール等のフェノール類、ε-カプロラクタム類、オキシム類、アセチルアセトン、メチルエチルケトン及びエチレンクロルヒドリン等の活性メチレン化合物類ならびに亜硫酸ナトリウム等が含まれる。一方、ブロックダイソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、イソホロンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネート等が含まれる。また、多価アルコール変性タイプのポリイソシアネート及びビュレット結合またはイソシアネート結合によるポリイソシアネート等もイソシアネート化合物として含まれる。

- [0091] この様にブロック化された硬化剤を使用したフッ素系塗料は、常温では硬化剤のイソシアネート基がブロックされているため、主剤の水酸基、カルボキシル基およびアミノ基と硬化剤のイソシアネート基との反応(架橋反応)は進行せず、後記する第2工程の焼付処理によってはじめて反応(架橋)して、フッ素系塗料が硬化する。したがって、フッ素系塗料を主剤と硬化剤とを混合した状態で長期間保存することが可能となると共に、フッ素系塗料を長尺の金属板へ連続塗布することが可能となり、工業的に有利となる。
- [0092] フッ素系塗料へのウレタンビーズ5の分散処理方法としては、超音波処理、マグネット・スターラやインペラー攪拌機による攪拌処理、ホモジナイザー、アトライター、ボールミル、ビーズミル等を用いた攪拌処理等が含まれる。
- [0093] フッ素系塗料の塗布は、はけ、ロールコータ、カーテンフローコータ、ローラーカーテンコータ、静電塗装機、ブレードコータ、ダイコータ等、いずれの方法で行ってもよいが、特に、塗布量が均一となると共に、作業が簡便なロールコータの使用がさらに好ましい。塗布量は、金属板2bの表面に平均厚さ3~10 μmのフッ素系樹脂マトリックス層4が形成されるように、金属板2bの搬送速度、ロールコータの回転方向と回転速度等を考慮して、適宜設定する。
- [0094] フッ素系塗料の塗布に先立って、金属板2bの表面を脱脂する脱脂工程を設けてもよい。例えば、金属板2bの表面にアルカリ水溶液をスプレーし、その後、水洗して、金属板2bの表面を脱脂する。さらに、前記したように、金属板2bとフッ素系樹脂皮膜

3bとの間に耐食性皮膜を備える場合には、脱脂工程に引き続いて、クロムイオン等を含む化成処理液を金属板2bの表面にスプレー等することで耐食性皮膜を形成することができる。

[0095] (2)第2工程

金属板2bの表面に樹脂皮膜3b(ウレタンビーズ5を含むフッ素系樹脂マトリックス層4)を形成する工程であって、第1工程で塗布したフッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理して、フッ素系塗料を硬化(架橋)させる。そして、フッ素系塗料が硬化(架橋)することによって、皮膜最表面のフッ素濃度の割合が15%以上となり、かつ皮膜内部のフッ素濃度の割合が15%以下の樹脂皮膜3bが形成される。また、樹脂皮膜3bが金属板2bに強固に接着する。ここで、焼付温度とは、金属板2bの温度のピーク温度とする。このとき同時に、ウレタンビーズ5がフッ素系樹脂マトリックス層4に固定される。

[0096] 焼付温度が200℃未満であると、フッ素系塗料の硬化(架橋)が不十分となり、焼付温度が280℃を超えると、フッ素系塗料が熱劣化(分解)するため、フッ素濃度の割合を所望の値とすることができず、皮膜表面に対する粘着物の剥離強度が高くなる。焼付処理時間は20～60秒が好ましい。処理時間が20秒未満では焼付が不十分となりやすく、60秒を超えると焼付処理時間が長すぎて時間あたりの生産性が低下しやすい。また、焼付処理は、例えば、熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉、遠赤外線炉、エネルギー線硬化炉を用いて行う。

[0097] 次に、第2実施形態に係る実施例について詳細に説明する。

本実施例では、第2実施形態に係るプレコート金属板1bにおいて、樹脂皮膜3b(フッ素系樹脂マトリックス層4)に分散されたウレタンビーズ5の含有率、平均粒径を変更した場合の、光ディスク等への疵付き防止性と粘着物剥離性の変化に関する試験を実施し、その確認を行った。

[0098] (実施例1～9)

実施例1～9として、前記の製造方法に従ってプレコート金属板1bを作製した。プレコート金属板1bの各構成は以下のとおりである。

(金属板)

厚み0.5mm、JIS5052-H34に準拠するアルミニウム合金板を使用した。

(耐食性皮膜)

アルミニウム合金板の両面にリン酸クロメート皮膜を形成した。リン酸クロメート皮膜の付着量はCr換算で $20\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

(樹脂皮膜)

リン酸クロメート皮膜の最表面にウレタンビーズ5を分散させたフッ素系塗料を塗布し、焼付温度(金属板2bのピーク温度)250℃で焼付処理を行い、樹脂皮膜3b(フッ素系樹脂マトリックス層4)を形成した。

- [0099] ここで、フッ素系塗料としては、以下の二液を混合して調製したフッ素系塗料を使用した。また、フッ素塗料へのウレタンビーズ5の分散には、マグネット・スターラによる攪拌処理を用いた。さらに、フッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さ(A)、使用したウレタンビーズ5の平均粒径(B)、 (B/A) および含有率については、表3に記載した。
- (主剤): 水酸基を有するフッ素系樹脂。重量平均分子量は182000を使用。
- (硬化剤): 3個のイソシアネート基を有するブロックダイイソシアネート化合物。

[0100] (比較例1～9)

前記実施例1～9に対応するように、比較例1～9において、プレコート金属板1bを作製した。比較例1では、ウレタンビーズ5を含まないフッ素系塗料を使用したプレコート金属板1bを、比較例2～7では、ウレタンビーズ5が、平均粒径とフッ素系樹脂マトリックス層4の平均厚さとの関係あるいはウレタンビーズ5の含有率のどちらかの条件で本発明の請求の範囲を満足しない以外は、実施例1～9と同じ条件で作製したプレコート金属板1bを使用した。また、比較例8、9については、本発明の請求の範囲を満足しない焼付温度で焼付処理を行なった。

- [0101] つぎに、実施例1～9、比較例1～9のプレコート金属板1bの樹脂皮膜3bについて、樹脂皮膜3bの皮膜最表面及び皮膜内部におけるフッ素濃度の割合を測定すると共に、フッ素系樹脂マトリックス層4の架橋構造を表すウレタン結合の有無を測定し、その結果を表3に示した。なお、各特性の測定方法は以下のとおりとした。

[0102] (フッ素濃度の割合)

樹脂皮膜3bの皮膜最表面および皮膜内部を、ESCA(島津製作所製)で測定して

、フッ素、炭素、酸素、窒素およびアルミニウムの5元素の原子%を得た。これらの原子%を、各元素の原子量を使用して質量%に換算した。このうち、皮膜を構成する元素のみ、即ちフッ素質量%(F)、炭素質量%(C)、酸素質量%(O)および窒素質量%(N)だけを使用して、式(1)でフッ素濃度の割合(A(%))を算出した。

$$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$

式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。

[0103] ここで、皮膜最表面としては、前記のとおりに作製したプレコート金属板1bの表面を、そのままの状態、即ちアルゴンスパッタ時間がゼロの状態に測定し、皮膜内部については、アルゴンスパッタリングで樹脂皮膜3bを厚さ方向に皮膜厚さの1/2までエッチングした深さ状態で測定した。ここで、皮膜厚さの1/2とはアルゴンスパッタ時間が、樹脂皮膜3bとアルミニウムの界面に到達するまでの丁度1/2の時間における皮膜の深さ状態のことであり、また樹脂皮膜3bとアルミニウムとの界面とは測定した上記の5元素(フッ素質量%(F)、炭素質量%(C)、酸素質量%(O)および窒素質量%(N)およびアルミニウム質量%(Al))の内、金属板に相当するAlの質量%が全体質量%の50%となるアルゴンスパッタ時間における皮膜の深さ状態を示すことは先に述べたとおりである。

[0104] さらに、樹脂皮膜3bのマイクロな不均一性が分析に影響しない様にするために、分析表面の面積は3mm φとした。皮膜最表面および皮膜内部共に、油類等で汚染を受けていない部位を選択して測定した。

[0105] (ウレタン結合)

樹脂皮膜3bをFTIR(サーモ・ニコレージャパン社製)で測定し、ウレタン結合に相当する吸収ピークの有無を確認した。

[0106] つぎに、実施例1～9および比較例1～9のプレコート金属板1bの光ディスクへの疵付き防止性および粘着物剥離性を測定、評価した。その結果を表3に示す。なお、疵付き防止性および粘着物剥離性の測定、評価方法は以下のとおりとした。

[0107] (光ディスクへの疵付き防止性)

市販の光ディスクの記録面の全面を、プレコート金属板1bの樹脂皮膜3bの表面に

接触させて、軽く指で押さえた状態で10回左右に10往復擦りつけた後、光ディスク表面の疵を目視にて評価した。この際、図2～図3の光ディスク疵見本に照らし合わせ、疵付き状態の近い疵見本を選定し、その選定した疵見本をプレコート金属板1bの疵付き防止性の判定結果とした。

なお、光ディスク疵見本では、図2の(a)は“E”を用いて「優れている(Excelent)」ことを、図2の(b)は“G”を用いて「良好(Good)」であることを表し、図3の(a)は“NG”を用いて「やや不良(Not So Good)」であることを、図3の(b)は“B”を用いて「不良(Bad)」であることを表している。また、疵付き防止性の判定結果を、“E”、“G”、“NG”、“B”のいずれかの文字を用いて表3に示す。

ただし、光ディスクのエッジが擦れて生じた疵については判定対象から除外し、厳密に、樹脂皮膜3bの表面とディスク記録面との摺動疵のみを判定した。

[0108] (粘着物剥離性)

粘着物剥離強度は、JIS K6854-2に規定された180度剥離試験により測定した。粘着物には、「コニカインクジェットペーパー フォトラベル」(コニカミノルタホールディングス(株)製、品番QP10A4GMT)を使用した。また、測定条件として、長さ100mm×巾60mmのプレコート金属板、長さ100mm×巾6mmのラベルを使用し、剥離速度を50mm/minとした。なお、表3における剥離評価は、粘着物剥離強度が0.1N/6mm以下の場合は、“G”を用いて「良好(Good)」であることを表し、0.1N/6mmを超える場合は、“B”を用いて「不良(Bad)」であることを表した。

[0109] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
フッ素系樹脂 マトリックス層 平均厚さ(A: μm)	5	5	5	5	5	10	10	10	20	5	5	5	10	20	20	20	5	5
ウレタンビーズ 平均粒径(B: μm)	14	14	14	14	14	14	21	30	30	なし	14	14	6	6	14	21	14	14
B/A	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	1.4	2.1	3.0	1.5	なし	2.8	2.8	0.6	0.3	0.7	1.05	2.8	2.8
ウレタンビーズ 含有率(質量%)	5	10	20	40	50	20	20	20	20	なし	3	60	20	20	20	20	20	20
焼付温度($^{\circ}\text{C}$)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	300	125
ウレタン結合	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無
樹脂皮膜 皮膜最表面フッ素濃度 の割合(%)	29	28	26	19	15	25	24	25	23	29	28	12	26	25	27	26	7	13
樹脂皮膜 皮膜内部フッ素濃度 の割合(%)	9	9	8	7	7	7	7	8	7	10	8	5	8	8	8	8	7	9
光ディスクへの 疵付き防止性	G	E	E	E	E	G	E	E	G	B	NG	E	B	B	B	NG	E	E
剥離強度 (N/6mm)	0.04	0.05	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.12	0.04	0.04	0.03	0.04	0.11	1.55
粘着物 剥離性	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	B	G	G	G	G	B	B
備考					塗装性 やや難							塗装性 難						

(注) 表中の各下線付き値は、本発明の請求の範囲を満たしていないことを示す。

[0110] 表3の結果から、実施例1～9のプレコート金属板1bは、いずれも粘着物剥離強度が0.1N/6mmを下回り、優れた粘着物剥離性を示すと共に、光ディスクへの疵付き防止性についても良好であった。また、ウレタンビーズ5の含有率が多くなるほど、

疵付き防止性が向上する傾向が認められ、含有率が5質量%以上であれば概ね良好であり、含有率10質量%以上であれば優れた疵付き防止性を示した。さらに、実施例5は、ウレタンビーズ5の含有率が50質量%と多いため、フッ素系塗料の粘度が増加し、塗装性にやや難があったが、実用上問題となるものではなかった。

[0111] 一方、比較例1～2、比較例4～7のプレコート金属板1bは、いずれも粘着物剥離強度が0.1N/6mmを下回り、粘着物剥離性については優れていたが、光ディスクへの疵付き防止性については劣っていた。また、比較例3、8、9については、いずれも光ディスクへの疵付き防止性については優れていたが、粘着物剥離強度が0.1N/6mmを超え、粘着物剥離性については劣っていた。さらに、比較例3は、ウレタンビーズ5の含有率が60質量%と本発明の請求の範囲を超えるものであるため、フッ素系塗料の粘度が著しく増加し、塗装性に難があった。

[0112] また、実施例1～9のプレコート金属板1bを、光ディスクドライブのトレイ(自作光ディスクを載せる部位)および光ディスクドライブの上カバーの自作光ディスクと対応する部位にプレス加工した。その際、成形不良等の発生もなく、作製されたトレイ、上カバー表面には疵等の外観不良、汚れや油等の付着も確認されなかった。

請求の範囲

- [1] 金属板と、その表面に形成されたフッ素系樹脂により構成された樹脂皮膜とを備えるプレコート金属板であって、
- 前記樹脂皮膜の最表面でのフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が20%以上であると共に、
- 前記樹脂皮膜の皮膜内部での、皮膜厚さの略1/2の位置におけるフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が15%以下であることを特徴とするプレコート金属板。
- $$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$
- 前記式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。
- [2] 前記樹脂皮膜は、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とがウレタン結合、酸アミド結合および尿素結合のうち少なくとも一種類の化学結合で結合されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプレコート金属板。
- [3] 前記フッ素系樹脂の分子量が、重量平均分子量で20万以下であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のプレコート金属板。
- [4] 前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えることを特徴とする請求の範囲第1項ないし請求の範囲第3項のいずれか一項に記載のプレコート金属板。
- [5] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし請求の範囲第3項のいずれか一項に記載のプレコート金属板。
- [6] 前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備え、
- 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし請求の範囲第3項のいずれか一項に記載のプレコート金属板。
- [7] 金属板と、その表面に形成されたフッ素系樹脂により構成された樹脂皮膜とを備える請求の範囲第1項に記載のプレコート金属板の製造方法であって、

前記金属板の表面にフッ素系塗料を塗布する第1工程と、

前記フッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理してフッ素系樹脂皮膜を形成する第2工程とを含むことを特徴とするプレコート金属板の製造方法。

- [8] 金属板と、その表面に形成された樹脂皮膜とを備えるプレコート金属板であって、前記樹脂皮膜がフッ素系樹脂マトリックス層と、前記フッ素系樹脂マトリックス層の中に分散されたウレタンビーズとを備え、

前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、5質量%以上50質量%以下であり、

前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.1倍以上5倍以下であり、

前記樹脂皮膜の皮膜最表面でのフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が15%以上であると共に、

前記樹脂皮膜の皮膜内部での、皮膜厚さの略1/2の位置におけるフッ素濃度の割合を式(1)で計算したとき、前記フッ素濃度の割合が15%以下であることを特徴とするプレコート金属板。

$$A(\%) = \{F / (F + C + O + N)\} \times 100 \cdots (1)$$

前記式(1)において、Aはフッ素濃度の割合、Fはフッ素質量%、Cは炭素質量%、Oは酸素質量%、Nは窒素質量%である。

- [9] 前記樹脂皮膜のフッ素系樹脂マトリックス層は、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のうち少なくとも一種類を有するフッ素系樹脂と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とがウレタン結合、酸アミド結合および尿素結合のうち少なくとも一種類の化学結合で結合されていることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のプレコート金属板。

- [10] 前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.5倍以上4倍以下であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。

- [11] 前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、10質量%以上40質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載

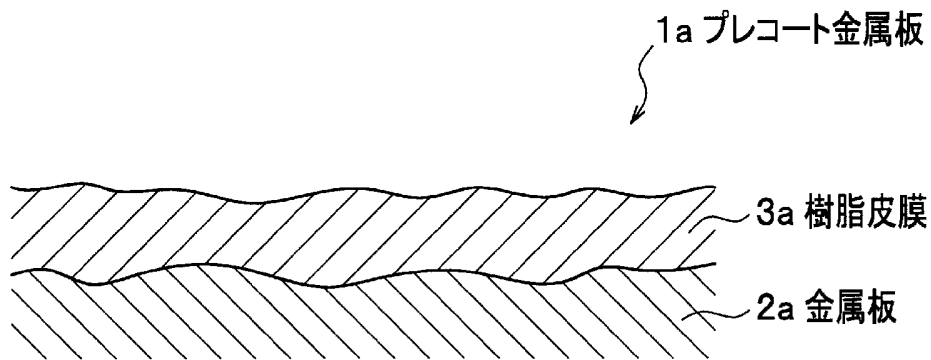
のプレコート金属板。

- [12] 前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.5倍以上4倍以下であり、
前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、10質量%以上40質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。
- [13] 前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。
- [14] 前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.5倍以上4倍以下であり、
前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。
- [15] 前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、10質量%以上40質量%以下であり、
前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。
- [16] 前記金属板と前記樹脂皮膜との間に、耐食性皮膜を備えることを特徴とする請求の範囲第12項に記載のプレコート金属板。
- [17] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。
- [18] 前記ウレタンビーズの平均粒径が、前記フッ素系樹脂マトリックス層の平均厚さの1.5倍以上4倍以下であり、
前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。
- [19] 前記ウレタンビーズの含有率が、前記フッ素系樹脂マトリックス層に対して、10質量%以上40質量%以下であり、
前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載のプレコート金属板。

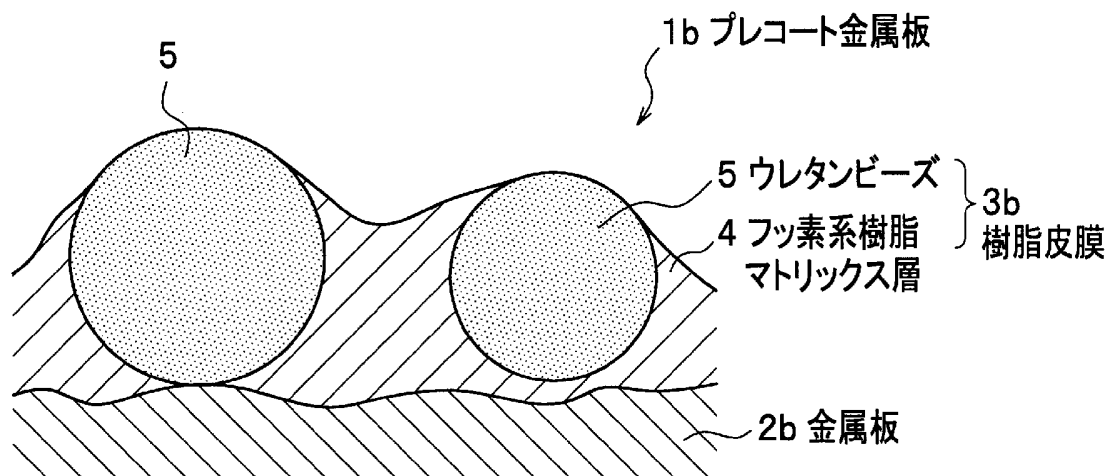
- [20] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載のプレコート金属板。
- [21] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載のプレコート金属板。
- [22] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載のプレコート金属板。
- [23] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載のプレコート金属板。
- [24] 前記金属板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載のプレコート金属板。
- [25] 金属板と、その表面に形成された樹脂皮膜とを備える請求の範囲第8項に記載のプレコート金属板の製造方法において、
前記金属板の表面に、ウレタンビーズを分散させたフッ素系塗料を塗布する第1工程と、
前記フッ素系塗料を200℃以上280℃以下で焼付処理して前記樹脂皮膜を形成する第2工程とを含むことを特徴とするプレコート金属板の製造方法。

[図1]

(a)

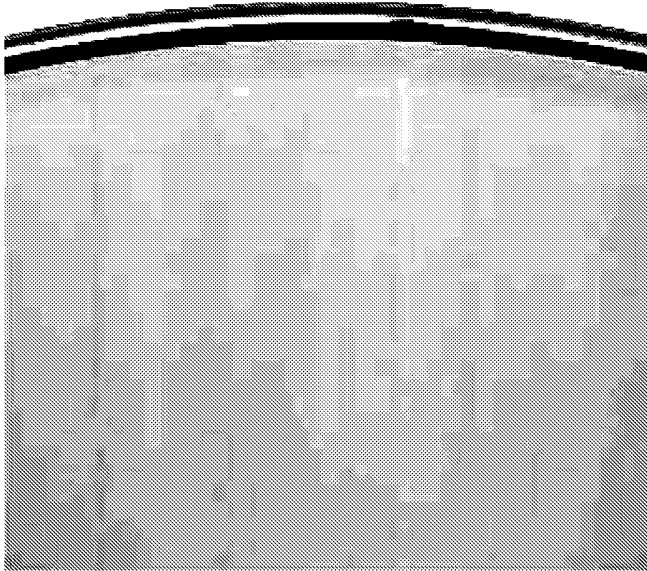


(b)

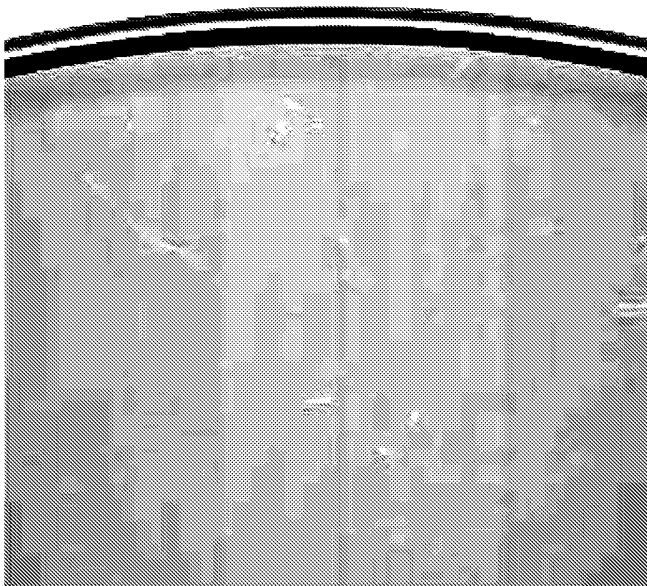


[図2]

(a) 判定: 優 (E)

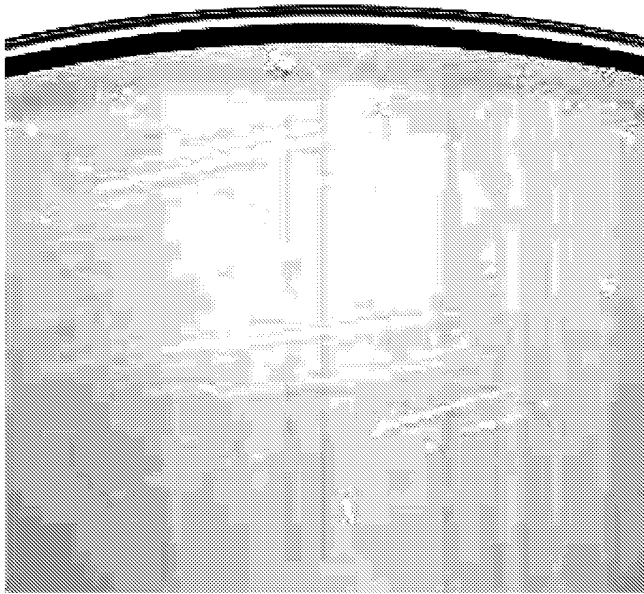


(b) 判定: 良好 (G)

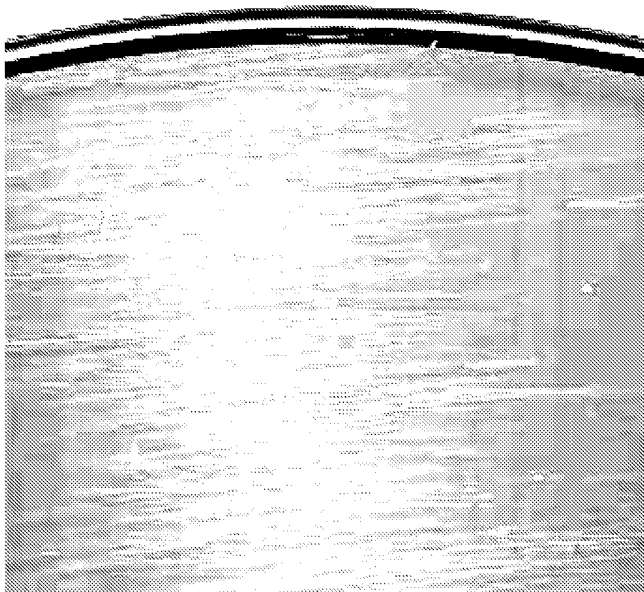


[図3]

(a) 判定: やや不良 (NG)

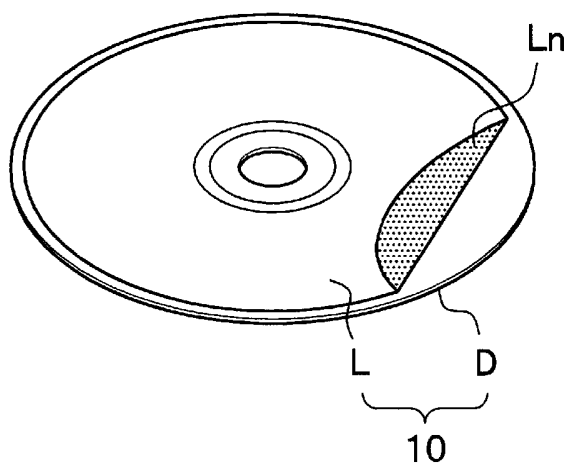


(b) 判定: 不良 (B)

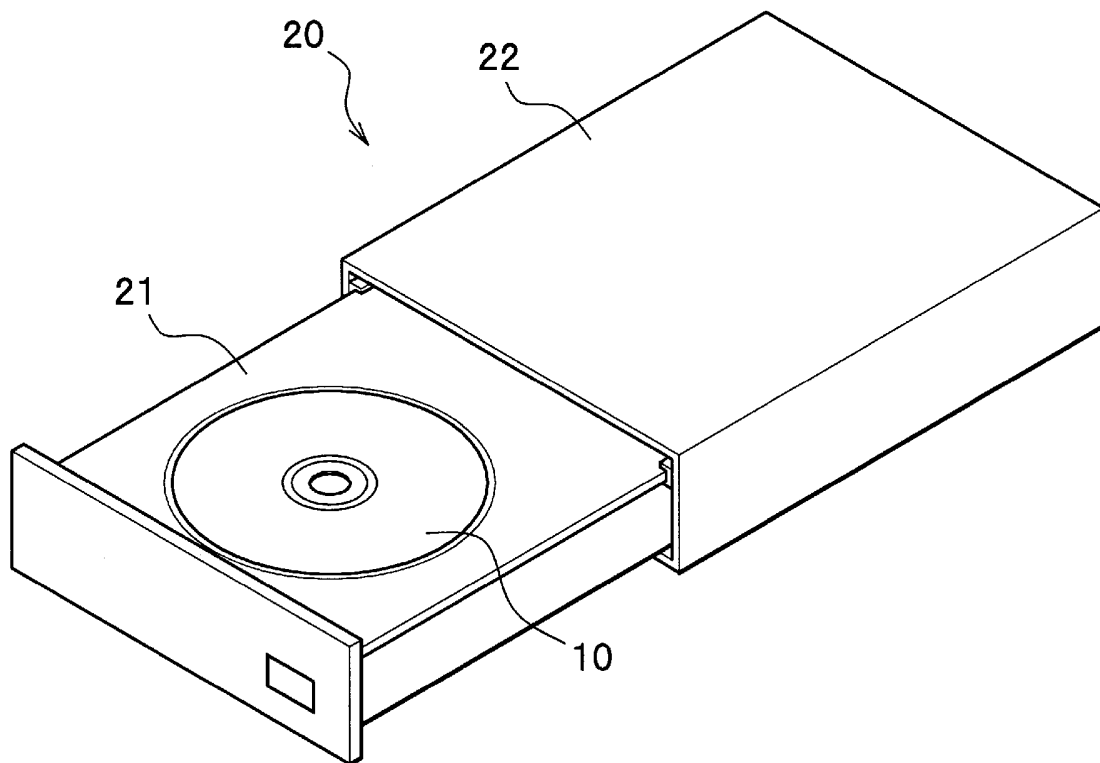


[図4]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/082 (2006.01), **B05D3/02** (2006.01), **B05D7/14** (2006.01), **B05D7/24** (2006.01), **C09D201/04** (2006.01), **C23C28/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B05D3/02, B05D7/14, B05D7/24, C09D201/04, C23C28/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2004-74606 A (Mitsubishi Kagaku Sanshi Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0011] to [0020], [0023], [0029], [0031], [0034], [0036], [0037], [0044] (Family: none)	1-2 3-25
Y	JP 2002-69369 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. Nos. [0015] to [0018], [0045], [0046] (Family: none)	1-25

☒ 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
21 April, 2006 (21.04.06)

Date of mailing of the international search report
02 May, 2006 (02.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301337

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 2003-293169 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Par. No. [0017] (Family: none)	1-25
Y	JP 4-249507 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 September, 1992 (04.09.92), Par. Nos. [0004], [0017], [0044] & EP 483750 A1 & US 5142011 A1	3-6
Y	JP 8-176477 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Par. Nos. [0010], [0016] (Family: none)	3-6
Y	JP 2004-98624 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claim 1; Par. No. [0001] (Family: none)	8-25
Y	JP 6-56951 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Par. Nos. [0001], [0010] & EP 509494 A2	8-25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B15/082(2006. 01), B05D3/02(2006. 01), B05D7/14(2006. 01), B05D7/24(2006. 01), C09D201/04(2006. 01), C23C28/00(2006. 01)															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D3/02, B05D7/14, B05D7/24, C09D201/04, C23C28/00															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 6 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年				
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年														
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年														
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年														
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 Y	JP 2004-74606 A（三菱化学産資株式会社）2004. 03. 11, 請求項 1、【0003】、【0011】－【0020】、【0023】、 【0029】、【0031】、【0034】、【0036】、【0037】、 【0044】（ファミリーなし）	1-2 3-25													
Y	JP 2002-69369 A（住友金属工業株式会社）2002. 03. 08, 【0015】－【0018】、【0045】、【0046】 （ファミリーなし）	1-25													
☒ 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。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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 2 1 . 0 4 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 2 . 0 5 . 2 0 0 6													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 菊地 則義 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 3 7 5 4												

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	JP 2003-293169 A (古河電気工業株式会社) 2003. 10. 15, 【0017】 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 4-249507 A (ダイキン工業株式会社) 1992. 09. 04, 【0004】、【0017】、【0044】 & EP 483750 A1 & US 5142011 A1	3-6
Y	JP 8-176477 A (日本ペイント株式会社) 1996. 07. 09, 【0010】、【0016】 (ファミリーなし)	3-6
Y	JP 2004-98624 A (住友軽金属工業株式会社) 2004. 04. 02, 請求項1、【0001】 (ファミリーなし)	8-25
Y	JP 6-56951 A (大日精化工業株式会社) 1994. 03. 01, 【0001】、【0010】 & EP 509494 A2	8-25