

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7322301号

(P7322301)

(45)発行日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(24)登録日 令和5年7月28日(2023.7.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 133/02 (2006.01)

C 0 9 D 133/02

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 5/00

D

C 0 9 D 7/61 (2018.01)

C 0 9 D 7/61

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

C 2 3 C 26/00

A

請求項の数 4 (全16頁)

(21)出願番号 特願2022-547530(P2022-547530)

(86)(22)出願日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/032122

(87)国際公開番号 WO2022/054667

(87)国際公開日 令和4年3月17日(2022.3.17)

審査請求日 令和4年12月26日(2022.12.26)

(31)優先権主張番号 特願2020-151019(P2020-151019)

(32)優先日 令和2年9月9日(2020.9.9)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 315006377

日本ペイント・サーフケミカルズ株式会
社

東京都品川区南品川4丁目1番15号

(74)代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(74)代理人 100120891

弁理士 林 一好

(72)発明者 和田 優子

東京都品川区南品川4丁目1番15号

日本ペイント・サーフケミカルズ株式会
社内

(72)発明者 内川 美和

東京都品川区南品川4丁目1番15号

日本ペイント・サーフケミカルズ株式会
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 下地処理剤、及び金属材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性ジルコニウム化合物、及び水溶性チタニウム化合物のうち少なくとも何れかである水溶性金属化合物と、水溶性又は水分散性アクリル樹脂と、を含有し、オキサゾリン基含有樹脂を含有しない下地処理剤であって、

前記水溶性金属化合物の濃度は、金属原子換算で500～60,000質量ppmであり、

前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、分子量が15,000～500,000であり、固形分酸価が150～740mg KOH/gであり、固形分水酸基価が24～350mg KOH/gであり、

前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂の濃度は、固形分換算で500～60,000質量ppmであり、

前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、前記下地処理剤の樹脂固形分の総量に対して90～100質量%含有され、

前記水溶性金属化合物の金属原子換算の濃度と、前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂の濃度との比は3/97～91/9であり、

ラミネート金属材料の製造に用いられる、下地処理剤。

【請求項2】

前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、モノマー(A)の共重合体であり、

前記モノマー(A)の少なくとも一部には、グリシジル基、アミド基、シラノール基、

リン酸基、及びイミド基のうち、少なくとも何れかを含有するモノマーが含まれる、請求項 1 に記載の下地処理剤。

【請求項 3】

少なくとも何れかの一面が請求項 1 又は 2 に記載の下地処理剤で処理されてなる、金属材料。

【請求項 4】

前記何れかの一面当たりの乾燥後皮膜質量で、前記水溶性金属化合物を金属原子換算で $0.8 \sim 3200 \text{ mg/m}^2$ 、前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分換算で $1.0 \sim 4000 \text{ mg/m}^2$ 含有する皮膜が形成されてなる、請求項 3 に記載の金属材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、下地処理剤、及び金属材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属材料を保護し、意匠を施すために、金属材料の表面に、ラミネート加工を施す技術が知られている。ラミネート加工において金属材料の表面に接着されるラミネートフィルムは、加工性、耐食性、及び内容物のバリア性等に優れる。また、塗料と異なり製造過程で揮発性有機化合物を発生しないことから、環境面においても優れており、食品缶、コンデンサーケース、電池部材等における表面保護材として広く用いられている。

【0003】

ラミネート加工を適用する際には、美観や耐食性維持の観点から、ラミネートフィルムと金属材料との密着性を向上させることが重要である。このため、金属材料の下地処理層として、オキサゾリン基を含有する樹脂とアクリル樹脂を用いて、金属材料とラミネートフィルムとの密着性を向上させる技術が知られている（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2011-187386 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に記載された技術は、下地処理層が、オキサゾリン基とカルボキシル基とが反応することで形成されるアミドエステル部位を有していることで、密着性を向上させるものであるが、好ましい密着性を得る観点で未だ改善の余地があった。また、オキサゾリン基を含有する樹脂を用いることが条件であることから、製造コストの点でも改善の余地があった。

【0006】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、金属材料にラミネートフィルムに対する好ましい密着性を付与できる下地処理剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

(1) 本発明は、水溶性ジルコニウム化合物、及び水溶性チタニウム化合物のうち少なくとも何れかである水溶性金属化合物と、水溶性又は水分散性アクリル樹脂と、を含有する下地処理剤であって、前記水溶性金属化合物の濃度は、金属原子換算で $500 \sim 2000$ 、 000 質量 ppm であり、前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、分子量が $15,000 \sim 500,000$ であり、固形分酸価が $150 \sim 740 \text{ mg KOH/g}$ であり、固形分水酸基価が $24 \sim 350 \text{ mg KOH/g}$ であり、前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂の濃度は、固形分換算で $500 \sim 200,000$ 質量 ppm であり、前記水溶性金属化合

10

20

30

40

50

物の金属元素換算の濃度と、前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂の濃度との比は3／97～91／9であり、ラミネート金属材の製造に用いられる、下地処理剤に関する。

【0008】

(2) 前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、モノマー(A)の共重合体であり、前記モノマー(A)の少なくとも一部には、グリシジル基、アミド基、シラノール基、リン酸基、及びイミド基のうち、少なくとも何れかを含有するモノマーが含まれる、(1)に記載の下地処理剤。

【0009】

(3) また、本発明は、少なくとも何れかの一面が(1)又は(2)に記載の下地処理剤で処理されてなる、金属材料に関する。

【0010】

(4) 前記何れかの一面当たりの乾燥後皮膜質量で、前記水溶性金属化合物を金属原子換算で0.8～3200mg/m²、前記水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分換算で1.0～4000mg/m²含有する皮膜が形成されてなる、(3)に記載の金属材料に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、金属材料にラミネートフィルムに対する好ましい密着性を付与できる下地処理剤を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態の記載に限定されない。

【0013】

<下地処理剤>

本実施形態に係る下地処理剤は、金属材料の表面上に、ラミネートフィルムとの密着性を向上させる皮膜を形成する。上記皮膜及びラミネートフィルムによりラミネート加工がされた金属材料(以下、「ラミネート金属材」と記載する場合がある)は、特に制限されないが、食品缶のボディーもしくは蓋材、飲料缶のボディーもしくは蓋材、熱交換器、電池用外装材、電池セパレーター、コンデンサーケース、車両のボディー、エンジン部品もしくはシャーシ部品、航空機のボディー、主翼、フレーム、燃料タンク、エンジンタービン、エンジンファンもしくは部品、鉄道車両の車体、台車もしくは部品、船、ロケット部材、自転車部品、自動販売機、エレベーターのかご側板、調速機もしくは巻上機、エスカレーターのステップもしくはインテリアパネル、工作機械、射出成型機、産業用ロボットの構造部材もしくは駆動部材、半導体製造装置、ディスプレイ、潜水艦、信号、自動織機、トンネル掘削機、パイプライン、道路標識、発電機、ごみ焼却炉、排ガス処理装置、モーター、トランス、電子回路、電球、光電子増倍管、ゴルフクラブ、アンテナ、ボルト、ナット、ねじ等の種々の用途に用いることができる。本実施形態に係る下地処理剤は、上記以外に、湿熱環境下における金属材料とラミネートフィルムとの密着性が要求される用途である、例えばアルミパウチ等の食品用軟包装材、または表面保護材としても使用できる。

【0014】

本実施形態に係る下地処理剤は、水溶性金属化合物、及び、水溶性又は水分散性アクリル樹脂を含有する。

【0015】

(水溶性金属化合物)

水溶性金属化合物は、水溶性ジルコニウム化合物、及び水溶性チタニウム化合物のうち少なくとも何れかである。水溶性金属化合物は、下地処理剤に含有されることで、金属材料の表面にジルコニウム化合物、及びチタニウム化合物のうち少なくとも何れかを包囲皮膜を形成する。水溶性ジルコニウム化合物としては、特に限定されないが、フッ化ジルコ

10

20

30

40

50

ン水素酸 (H_2ZrF_6)、六フッ化ジルコニウム酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$)、炭酸ジルコニウムアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$)、テトラアルキルアンモニウム変性ジルコニウム、ジルコニウムモノアセチルアセテート、ジルコニウムテトラアセチルアセテート等が挙げられる。また、水溶性チタン化合物としては、特に限定されないが、チタンフッ化アンモニウム塩、又はアルコキシチタン、チタンラクテートアンモニウム塩等が挙げられる。上記以外に、本明細書において、水溶性ジルコニウム化合物、及び水溶性チタニウム化合物には、ジルコニウム化合物又はチタニウム化合物の水分散体も含まれる。ジルコニウム化合物又はチタニウム化合物の水分散体としては、例えば、ジルコニウム化合物としてのジルコニア (ZrO_2) やチタニウム化合物としてのチタニア (TiO_2) を分散質とし、水を分散媒とするジルコニアゾル、チタニアゾル等が挙げられる。上記の水溶性金属化合物は、1種又は2種以上を併用して用いることができる。即ち、水溶性金属化合物の一実施形態として、水溶性ジルコニウム化合物及び水溶性チタニウム化合物を併用して用いることができる。

10

【0016】

水溶性金属化合物は、下地処理剤中の濃度が金属原子換算で500～200,000質量ppmである。上記濃度が500ppm未満であると、ラミネート金属材の密着性や防食性が低下する。上記濃度が200,000ppmを超えると、密着性が低下すると共に、下地処理剤のコストが上昇する。上記の観点から、水溶性金属化合物の濃度は金属原子換算で500～60,000質量ppmであることが好ましい。

【0017】

20

(水溶性又は水分散性アクリル樹脂)

水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、モノマー(A)の共重合体であり、モノマー(A)は、例えば、ラジカル重合性モノマー等の重合性モノマーである。水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、モノマー(A)を原料成分とする、重合反応を利用した公知の方法により得ることができる。ラジカル重合性モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとε-カプロラクトンとの付加物等の水酸基含有ラジカル重合性モノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アクリル酸二量体、アクリル酸のε-カプロラクトン付加物等の(メタ)アクリル酸及びその誘導体、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸及びそのハーフエステル、ハーフアミド、ハーフチオエステル等のカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマー等が挙げられる。

30

【0018】

上記以外に、水溶性又は水分散性アクリル樹脂を得る際に用いることができる、モノマー(A)としては、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリルメタアクリレート、フェニルアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルケトン、t-ブチルスチレン、パラクロロスチレン、ビニルナフタレン等の重合性芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ニトリル、エチレン、プロピレン等のα-オレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、ブタジエン、イソプレン等のジエン等を用いることができる。

40

【0019】

水溶性又は水分散性アクリル樹脂を得る際に用いられるモノマー(A)には、グリシジル基、アミド基(アミド基の具体例としては、-CONR- (Rは、水素原子または炭素

50

数1以上4以下のアルキル基であり、上記アルキル基は、直鎖であってもよいし分岐鎖であってもよい）が挙げられる。）、シラノール基、リン酸基、及びイミド基のうち、少なくとも何れかを含有するモノマーが改質剤として含まれることが好ましい。これにより、下地処理剤により形成される皮膜と金属材料との密着性を向上できる。上記グリシジル基、アミド基、シラノール基、リン酸基、及びイミド基を含有するモノマー（A）は、複数種類を組み合わせて用いてもよい。

【0020】

上記改質剤として用いることができるモノマーとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジリエーテル等のグリシジル基含有モノマー、（メタ）アクリルアミド、N－メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジブチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジオクチル（メタ）アクリルアミド、N－モノブチル（メタ）アクリルアミド、N－モノオクチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート等のリン酸基含有モノマー、ビニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシラノール基含有モノマー、アミドイミド等のイミド基含有モノマー、水酸基含有モノマー等を用いることができる。

【0021】

上記モノマー（A）は、2種以上を混合して用いる。

【0022】

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、4，4’－アゾビス（4－シアノ吉草酸）、2，2’－アゾビス（2－メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、2，2’－アゾビス－2－（2－イミダゾリン－2－イル）プロパン塩酸塩、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム等が挙げられる。

【0023】

上記アクリル樹脂を得るための重合方法は、特に制限されず、溶液ラジカル重合法、乳化重合法、懸濁重合法等、公知の方法により合成することができる。例えば、重合温度60～160℃で2～10時間かけて、公知のラジカル重合開始剤と上記モノマーとの混合溶液とを、適当な溶媒中に滴下しながら攪拌することで、上記アクリル樹脂を得ることができる。

【0024】

上記アクリル樹脂の分子量は、数平均分子量が15，000～500，000である。数平均分子量が15，000未満である場合には、形成される皮膜の好ましい金属材料及びラミネートフィルムとの密着性が得られない。数平均分子量が500，000を超える場合には、得られる下地処理剤の粘度が上昇し、塗装作業性や貯蔵安定性が悪化する。上記の観点から、上記アクリル樹脂の数平均分子量は、55，000～200，000であることが好ましい。なお、上記アクリル樹脂の数平均分子量は、要求される性能等の条件によっては10，000～800，000とすることもできる。上記数平均分子量は、ポリエチレンオキサ이드を標準とするGPC法により決定される。

【0025】

上記アクリル樹脂の固形分水酸基価は、24～350mg KOH／gである。24mg KOH／g未満であると、ラミネート金属材の密着性や防食性が低下する。350mg KOH／gを超えると、得られるアクリル樹脂の貯蔵安定性が低下する。

【0026】

本明細書及び特許請求の範囲における上記アクリル樹脂の「固形分水酸基価」とは、上記アクリル樹脂の重合に用いた各モノマーの仕込み比に基づいて、上記アクリル樹脂の固形分1gに含まれる遊離の水酸基量を求め、これをアセチル化するために必要な酢酸を中和するのに要する水酸化カリウム量（単位：mg）を計算により算出した、固形分水酸基価の理論値を意味する。上記アクリル樹脂の固形分水酸基価は、重合に用いる各モノマー

10

20

30

40

50

の比率を調整することで、上記数値範囲内に調整される。

【0027】

上記アクリル樹脂の固形分酸価は、 $150 \sim 740 \text{ mg KOH/g}$ である。 150 mg KOH/g 未満であると、水溶性が低下して、皮膜外観の低下を招くほか、ラミネート金属材の密着性も低下する。 740 mg KOH/g を超えると、上述の必要な水酸基価が得られない。

【0028】

本明細書及び特許請求の範囲における上記アクリル樹脂の「固形分酸価」とは、上記アクリル樹脂の重合に用いた各モノマーの仕込み比に基づいて、上記アクリル樹脂の固形分 1 g に含まれる酸基を中和するのに要する水酸化カリウム量（単位： mg ）を計算により算出した、固形分酸価の理論値を意味する。上記アクリル樹脂の固形分酸価は、重合に用いる各モノマーの比率を調整することで、上記数値範囲内に調整される。

【0029】

上記アクリル樹脂は、下地処理剤中の濃度が固形分換算で $500 \sim 200,000$ 質量 ppm である。 500 質量 ppm 未満であると、ラミネート金属材の密着性や防食性が低下する。 $200,000$ 質量 ppm を超える場合には、得られる下地処理剤の粘度が上昇し、取り扱いが困難となる。また、配合量の増加に見合った性能向上が得られず、コストが上昇する。上記の観点から、アクリル樹脂の下地処理剤中の濃度は、固形分換算で $500 \sim 60,000$ 質量 ppm であることが好ましい。

【0030】

上記水溶性金属化合物の金属原子換算の質量濃度と、上記アクリル樹脂の固形分換算の質量濃度との比は、水溶性金属化合物濃度／アクリル樹脂濃度で $3/97 \sim 91/9$ である。上記濃度比において $91/9$ よりも上記水溶性金属化合物の割合が上昇すると、下地処理剤により形成される皮膜のアルミ素材等の金属材料、及びラミネートフィルムとの密着性が低下する。上記濃度比において $3/97$ よりも上記水溶性金属化合物の割合が低下すると、アルミ素材等の金属材料との密着性が低下する。

【0031】

（その他の成分）

本実施形態に係る下地処理剤は、上記水溶性金属化合物及びアクリル樹脂以外に、その他の樹脂を含有していてもよい。例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等を含有していてもよい。これらの樹脂は、1種又は2種以上を併用して用いることができる。樹脂固形分の総量に対して、上記アクリル樹脂は $70 \sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $90 \sim 100$ 質量%であることがより好ましい。

【0032】

本実施形態に係る下地処理剤は、架橋剤を含有していなくてもよい。本実施形態に係る下地処理剤は、架橋剤を含有していなくても、好ましいラミネート金属材の密着性や防食性が得られる。しかし、本実施形態に係る下地処理剤は、架橋剤を含有していてもよい。架橋剤としては、特に限定されないが、水溶性メラミン樹脂、水溶性フェノール樹脂等の水分散性熱硬化型架橋剤が挙げられる。

【0033】

上記以外に、本実施形態に係る下地処理剤は、必要に応じて公知の安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤、抗菌剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0034】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

【0035】

表面調整剤としては、例えば、ノニオン性又はカチオン性の界面活性剤、ポリアセチレングリコールのポリエチレンオキサイド又はポリプロピレンオキサイドの付加物、アセチレングリコール化合物等が挙げられる。

【0036】

消泡剤としては、例えば、鉱油系消泡剤、脂肪酸系消泡剤、シリコーン系消泡剤等が挙げられる。

【0037】

抗菌剤としては、例えば、ジンクピリチオン、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、1,2-ベンズイソチアゾリン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N-ジメチル-N'-フェニル-N'-(フルオロジクロロメチルチオ)-スルファミド、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジサルファイド、N-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボキシイミド、メタホウ酸バリウム、イソチオシアン酸アリル；ポリオキシアルキレントリアルキルアンモニウム、有機シリコーン第4級アンモニウム塩、ヘキサメチレンビググアニド塩酸塩等の第4級アンモニウム塩；トリ-n-ブチルテトラデシルホスホニウムクロリド等の第4級ホスホニウム塩；ポリフェノール系抗菌剤、フェニルアミド系抗菌剤、ピクアニド系抗菌剤等が挙げられる。

【0038】

<下地処理剤の製造方法>

本実施形態に係る下地処理剤の製造方法としては、特に限定されず、上記水溶性金属化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂、及び必要に応じてその他の成分を溶媒としての水に混合し攪拌する等の公知の方法により製造することができる。

【0039】

本実施形態に係る下地処理剤は、上記水溶性金属化合物及び、水溶性又は水分散性アクリル樹脂の水溶液又は水分散液として調製される。これにより、下地処理剤に有機溶剤を含有させる必要が無く、環境面や作業性の点においても優れている。

【0040】

<ラミネート金属材>

本実施形態に係る下地処理剤は、金属材料の少なくとも何れかの一面上に皮膜を形成し、ラミネートフィルムを接着させることで製造されるラミネート金属材の製造に用いられる。上記ラミネート金属材の製造方法としては特に限定されない。例えば、薄板材等の金属材料に脱脂処理を施し、必要に応じて水洗、酸洗、表面調整等を行った後、本実施形態に係る下地処理剤を塗布し、加熱乾燥させて金属材料の表面に皮膜を形成し、更に熱可塑性樹脂等からなるラミネートフィルムを接着させる方法が挙げられる。

【0041】

本実施形態に係る下地処理剤の被処理物である金属材料としては、アルミニウム又はアルミニウム合金、鉄、鉄合金、銅、銅合金、SUS等が挙げられる。中でも、加工性及び密着性の観点から、金属材料としては、アルミニウム又はアルミニウム合金、が好ましく用いられる。例えば、飲料・食品缶ボディー用としてアルミニウム合金3004材、3104材、アルミニウム合金3005材等、飲料・食品缶蓋材としてアルミニウム合金5052材、アルミニウム合金5182材等、乾電池容器としてアルミニウム合金1050材、アルミニウム合金1100材、1200材、電池包材用のアルミニウム合金として8079材、電極材として8021材等が好ましく用いられる。アルミニウム合金としては、Al-Cu系合金、Al-Mn系合金、Al-Si系合金、Al-Mg系合金、Al-Mg-Si系合金、Al-Zn-Mg系合金、アルミダイカスト(ADC材)を用いてもよい。上記以外に、金属材料としての銅合金としては、例えば、黄銅、C1020P等の無酸素銅や市販の銅箔が用いられ、SUSとしては、例えば、SUS304、SUS301等のオーステナイト系ステンレス鋼、SUS430等のフェライト系ステンレス鋼、SUS410等のマルテンサイト系ステンレス鋼等が挙げられる。ニッケル合金としては、例えば、Ni-P合金等が挙げられる。上記以外に、金属材料として、Niめっき鋼板、Znめっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板等のメッキを施した金属材料を用いてもよい。上記の例としては、例えば、SPCC、SPCD、SPCE等を母材鋼板としたNiめっき鋼板、Znめっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板等が挙げられる。

【0042】

金属の形状としては、特に限定されないが、例えば、箔状又は板状等が挙げられる。箔状又は板状の形状を有する金属を表面処理する場合は、片方の面だけを本実施形態に係る下地処理剤で表面処理してもよいし、両方の面を下地処理剤で表面処理してもよい。また、両方の面を処理する場合は、単一の下地処理剤で両面を表面処理してもよいし、片面ごとにそれぞれ別の組成の下地処理剤で表面処理してもよい。

【0043】

上記脱脂処理としては特に限定されず、例えば、アルカリ脱脂洗浄等の公知の方法を用いることができる。上記脱脂処理は、通常、スプレー法で行われる。上記脱脂処理を行った後は、基材表面に残存する脱脂剤を除去するために、水洗処理を行った後、ロールによる水切り、エアブロー、熱空気乾燥等の方法によって、基材表面の水分を除去する。

【0044】

上記金属材料の少なくとも何れかの一面上に形成される皮膜は、一面当たりの乾燥後皮膜質量で、上記水溶性金属化合物を金属原子換算で $0.8 \sim 3200 \text{ mg/m}^2$ 含有することが好ましい。同様に、一面当たりの乾燥後皮膜質量で、上記水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分換算で $1.0 \sim 4000 \text{ mg/m}^2$ 含有することが好ましい。上記皮膜は、金属材料の何れかの一面上に形成されていればよく、例えば薄板材の両面に上記皮膜が形成されていてもよい。上記水溶性金属化合物の一面当たりの乾燥後皮膜質量が金属原子換算で 0.8 mg/m^2 未満である場合、皮膜とラミネートフィルムとの十分な密着性が得られない。同様に、 3200 mg/m^2 を超える場合、皮膜と被処理物である金属材料との十分な密着性が得られない。上記水溶性又は水分散性アクリル樹脂の一面当たりの乾燥後皮膜質量が固形分換算で 1.0 mg/m^2 未満である場合、皮膜とラミネートフィルムとの十分な密着性が得られない。同様に、 4000 mg/m^2 を超える場合、皮膜と被処理物である金属材料との十分な密着性が得られない。

【0045】

本実施形態に係る下地処理剤の塗布方法としては、形成される皮膜の各成分の重量が上記範囲となるように行えばよく、特に限定されない。例えば、ロールコーター塗装、グラビアコーター塗装、リバースコーター塗装、スロットダイコーター塗装、リップコーター塗装、ナイフコーター塗装、ブレードコーター塗装、チャンバードクターコーター塗装、エアナイフコーター塗装、カーテンコート塗装、スピニングコート塗装、刷毛塗り塗装、ローラー塗装、バーコーター塗装、ディップ塗装、アプリケーター塗装、スプレー塗装、流し塗り塗装等及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

【0046】

本実施形態に係る下地処理剤の加熱乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、オープン乾燥、熱空気の強制的循環による方法、IHヒーター等を用いた電磁誘導加熱炉により乾燥させる方法等が挙げられる。加熱乾燥の条件は、例えば、 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ で $2 \sim 60$ 秒間とすることができる。乾燥方法で設定する風量や風速等は任意に設定できる。

【0047】

上記下地処理剤により表面に皮膜が形成された金属材料に対してラミネートフィルムを接着させる方法としては特に限定されず、ドライラミネート法、ヒートラミネート法、押出ラミネート法等、公知の方法を用いることができる。上記ラミネートフィルムとしては、特に限定されず、公知のラミネートフィルムを用いることができる。上記ラミネートフィルムとしては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレンイソフタレート樹脂、共重合ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリメタキシリレンアジバミド等および、これらの樹脂を含む2種以上の樹脂を混合した樹脂等が挙げられる。これらの材料からなるラミネート

フィルムは、1軸もしくは2軸延伸されたものであってもよい。

【0048】

本実施形態に係るラミネート金属材は、下地処理剤により形成される皮膜及び、ラミネートフィルム以外の層を有していてもよい。例えば、下地処理剤により形成される皮膜とラミネートフィルムとの間に配置される接着層を有していてもよい。上記接着層としては、特に限定されず、1液系の接着剤により形成されてもよいし、2液系の接着剤により形成されてもよい。上記接着層の形成に使用できる接着剤の樹脂成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、アミノ系樹脂、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、シリコン系樹脂、フッ化エチレンプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの樹脂成分は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。2種以上の樹脂成分の組み合わせとしては、例えば、ポリウレタン系樹脂と変性ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂と酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂と金属変性ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂と酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂と金属変性ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。

10

【0049】

接着層の形成方法は特に限定されないが、例えば、押出成形法、ディスパージョン法等が挙げられる。

20

【0050】

本実施形態に係る下地処理剤は、上記水溶性金属化合物、及びアクリル樹脂を特定量含有するので、塗装作業性や安定性に優れるとともに、得られるラミネート金属材は十分な密着性を有する。アクリル樹脂とジルコニウム化合物とを単に含む下地処理剤は耐食性を有するが、本実施形態に係る下地処理剤は、ラミネートフィルムとの密着性が向上するとともに耐食性も得られる利点を有する。従って、本実施形態に係る下地処理剤は、高度な加工後の密着性及び耐食性を求められるラミネート金属材の製造に特に好ましく用いられる。

【実施例】

30

【0051】

以下、実施例に基づいて本発明の内容を更に詳細に説明する。本発明の内容は以下の実施例の記載に限定されない。

【0052】

(アクリル樹脂の合成例1)

イオン交換水を94.98質量部、加熱・攪拌装置付きコルベンに仕込み、攪拌及び窒素還流しながら、80℃に加熱した。次いで、加熱、攪拌、及び窒素還流を行いながら、表1に示すモノマー種の混合モノマー液、重合開始剤としてのACVA(4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸))、及び25%アンモニア水溶液の混合液を、滴下漏斗を用いてそれぞれ3時間かけて滴下した。滴下終了後、加熱、攪拌、及び窒素還流を2時間続けた。その後、加熱及び窒素還流を停止して溶液を攪拌しながら30℃まで冷却し、25%アンモニア水で中和し、200メッシュでろ過を行い、無色透明の水溶性アクリル樹脂を得た。得られたアクリル樹脂は、表1に示す通り、数平均分子量50,000、固形分酸価620mg KOH/g、固形分水酸基価82mg KOH/gであった。なお、表1中、単位が記載されていない数値の単位は質量部である。

40

【0053】

(アクリル樹脂の合成例2~20)

原料の配合量を表1に示すものとしたこと以外は、合成例1と同様にして、合成例2~20のアクリル樹脂を得た。なお、表1に記載した各種略称として、以下に示すものを用いた。モノマー種として、ホスマーM(アシッドホスホオキシエチルメタクリレート(ユ

50

ニケミカル（株）製）、重合開始剤としてAPS（過硫酸アンモニウム）を用いた。数平均分子量、固形分酸価、固形分水酸基価をそれぞれ表1に示した。

【0054】

【表1】

	イオン交換水	モノマー(A)								ACVA	APS	アセト水溶液	分子量(MN)	固形分酸価 (mgKOH/g)	固形分水酸基価 (mgKOH/g)
		アクリル酸	メタクリル酸	アクリル酸エチル	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	グリシジルメタクリレート	アクリルアミド	n-ドールアクリルアミド						
合成例1	94.98	3.86	0.10	-	-	0.94	-	0.05	-	0.05	-	0.02	50,000	620	82
合成例2	94.98	3.87	0.10	-	-	0.94	-	0.05	-	0.04	-	0.02	100,000	621	82
合成例3	94.98	3.88	0.10	-	-	0.94	-	0.05	-	0.03	-	0.02	200,000	621	82
合成例4	95.00	3.88	0.10	-	-	0.94	-	0.05	-	0.02	-	0.01	500,000	621	82
合成例5	95.14	3.86	-	-	-	0.94	-	-	-	0.04	-	0.02	100,000	626	84
合成例6	95.16	3.86	-	-	-	0.94	-	-	-	-	0.04	-	90,000	626	84
合成例7	94.98	3.87	0.10	0.05	-	0.94	-	-	0.05	0.04	-	0.02	100,000	614	96
合成例8	94.99	3.87	0.10	-	-	0.94	0.05	-	-	0.04	-	0.02	100,000	621	82
合成例9	94.99	3.87	0.10	-	0.05	0.94	-	-	0.05	0.04	-	0.02	120,000	614	86
合成例10	94.99	3.87	0.10	-	-	0.94	0.05	-	-	0.04	-	0.02	120,000	608	84
合成例11	94.99	3.87	0.10	-	-	0.94	-	-	-	0.04	-	0.02	110,000	626	84
合成例12	95.13	2.48	-	-	-	2.33	-	-	-	0.04	-	0.02	100,000	401	209
合成例13	95.14	2.48	-	-	-	2.33	-	-	-	0.03	-	0.02	200,000	401	209
合成例14	95.06	1.00	-	0.05	-	3.88	-	-	-	0.04	-	0.02	60,000	158	339
合成例15	95.15	1.00	-	0.05	-	3.86	-	-	-	0.02	-	0.02	80,000	159	339
合成例16	94.98	2.48	-	0.05	-	2.33	-	-	-	-	0.20	-	9,000	397	207
合成例17	94.98	2.48	-	0.05	-	2.33	-	-	-	0.22	-	0.02	13,000	397	207
合成例18	94.94	0.70	-	0.05	-	5.60	-	-	-	0.04	-	0.02	50,000	86	380
合成例19	95.00	4.50	-	-	-	0.50	-	-	-	0.20	-	0.02	20,000	701	43
合成例20	95.00	4.76	-	-	-	0.24	-	-	-	0.20	-	0.02	20,000	741	21

【0055】

《下地処理剤の調製》

（実施例1）

イオン交換水を加熱・攪拌装置付きコルベンに仕込み、常温にて攪拌しながら、合成例1で得たアクリル樹脂水溶液を固形分換算で7,500質量ppmとなるように徐々に添加し、攪拌しながら、水溶性ジルコニウム化合物（炭酸ジルコニウムアンモニウム、第一

希元素化学工業社製、商品名、ジルコゾールAC-7、Zr原子換算で13%含有)をジルコニウム金属原子換算で2,500質量ppmとなるように徐々に添加し、20分間攪拌を継続して、実施例1の下地処理剤を調製した。

【0056】

(実施例2～31、比較例1～9)

アクリル樹脂及び水溶性金属化合物の種類及び濃度を表2に示すものとしたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2～31、比較例1～9の下地処理剤を調製した。実施例19、20及び比較例3においては架橋剤としてメラミン樹脂(日本サイテック社製「サイメル370N」(不揮発分80%))、又はフェノール樹脂(アイカ工業社製「ショーノールBRL-204」(不揮発分70%))を表2に示す量用いた。実施例21においては、水溶性ジルコニウム化合物としてテトラアルキルアンモニウム変性ジルコニウム(マツモトファインケミカル社製、「オルガノチックスZC700」(不揮発成分20%))を用いた。実施例22、実施例23はそれぞれジルコンフッ化アンモニウム、チタントリエタノールアミネートを用いた。実施例30は水溶性金属化合物として、炭酸ジルコニウムアンモニウム(Zr換算で2250質量ppm)とチタントリエタノールアミネート(Ti換算で250質量ppm)とを併用した。実施例31はその他の樹脂としてポリエステル樹脂(東洋紡社製「バイロナールMD1245」(500質量ppm))を用いた。

【0057】

10

20

30

40

50

【表 2】

		下地処理剤									
		金属化合物(A)		アクリル樹脂(B)					架橋剤/その他の樹脂		(A)/(B)
		種類	濃度 (金属原子 換算、 質量ppm)	合成例	固形分酸価 (mgKOH/g)	固形分 水酸基価 (mgKOH/g)	分子量	濃度 (固形分換算、 質量ppm)	種類	配合量 (質量ppm)	
実施例	1	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例1	620	82	50,000	7,500	-	-	25/75
	2	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例2	621	82	100,000	7,500	-	-	25/75
	3	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例3	621	82	200,000	7,500	-	-	25/75
	4	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例4	621	82	500,000	7,500	-	-	25/75
	5	炭酸ジルコニウムアンモニウム	500	合成例5	626	84	100,000	500	-	-	50/50
	6	炭酸ジルコニウムアンモニウム	60,000	合成例5	626	84	100,000	60,000	-	-	50/50
	7	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例6	626	84	90,000	7,500	-	-	25/75
	8	炭酸ジルコニウムアンモニウム	500	合成例5	626	82	100,000	13,500	-	-	4/96
	9	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例8	621	82	100,000	7,500	-	-	25/75
	10	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例11	626	84	80,000	7,500	-	-	25/75
	11	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例7	614	96	100,000	7,500	-	-	25/75
	12	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例9	614	86	120,000	7,500	-	-	25/75
	13	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例10	608	84	120,000	7,500	-	-	25/75
	14	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	15	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	16	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	17	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	18	炭酸ジルコニウムアンモニウム	13,600	合成例5	626	84	100,000	1,400	-	-	91/9
	19	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	メシ	500	25/75
	20	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	フェノール	500	25/75
	21	テトラアルキルアンモニウム変性 ジルコニウム	2,500	合成例2	621	82	100,000	7,500	-	-	25/75
	22	ジルコニウム化アンモニウム	2,500	合成例2	621	82	100,000	7,500	-	-	25/75
	23	チタートリエタールアミン	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	24	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	25	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例12	401	209	100,000	7,500	-	-	25/75
	26	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例13	401	209	200,000	7,500	-	-	25/75
	27	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例19	701	43	20,000	7,500	-	-	25/75
	28	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例14	158	339	60,000	7,500	-	-	25/75
	29	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例15	159	339	80,000	7,500	-	-	25/75
	30	炭酸ジルコニウムアンモニウム/ チタートリエタールアミン	2,250/250	合成例5	626	84	100,000	7,500	-	-	25/75
	31	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例5	626	84	100,000	7,000	ポリエステル樹脂	500	26/74
比較例	1	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	ポリ アクリル酸	760	0	25,000	7,500	-	-	25/75
	2	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例16	397	207	9,000	7,500	-	-	25/75
	3	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例16	397	207	9,000	7,500	メシ	500	25/75
	4	炭酸ジルコニウムアンモニウム	7,500	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	炭酸ジルコニウムアンモニウム	100	合成例2	621	82	100,000	100	-	-	50/50
	6	-	-	合成例2	621	82	100,000	7,500	-	-	-
	7	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例17	397	207	13,000	7,500	-	-	25/75
	8	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例18	86	380	50,000	7,500	-	-	25/75
	9	炭酸ジルコニウムアンモニウム	2,500	合成例20	741	21	20,000	7,500	-	-	25/75

【 0 0 5 8 】

《下地処理剤の塗装》

金属材料としてのアルミニウム合金 3 0 0 4 板材 (A l) を、日本ペイント・サーフケミカルズ社製「サーフクリーナー 3 3 0」の 2 % 希釈液を用いて脱脂し (6 5 °C × 3 秒間処理)、得られたアルミニウム材に、上記実施例及び比較例の下地処理剤を、バーコーターにて塗布し、熱風式オーブンで素材温度 1 0 0 °C 以上にて乾燥させ、下地処理剤により表面に皮膜が形成された金属材料を得た。乾燥後の皮膜重量 (m g / m ²) として、アクリル樹脂の固形分重量及び、水溶性金属化合物中の金属原子換算の重量を、それぞれ表 3 に示した。また金属材料として、実施例 1 4 では銅 (古河電気工業 (株) 製 N C - W S

）、実施例 15 では SUS (SUS304)、実施例 16 では S P C C を母材鋼板とした Niめっき鋼板、実施例 17 ではアルミダイカスト (ADC-12) をそれぞれ用いた。

【0059】

【表 3】

		乾燥皮膜重量		金属材料
		アクリル樹脂	金属化合物 (金属原子換算)	
		(mg/m ²)	(mg/m ²)	
実施例	1	54	18	Al
	2	60	20	Al
	3	54	18	Al
	4	54	18	Al
	5	3	3	Al
	6	360	360	Al
	7	54	18	Al
	8	120	5	Al
	9	54	18	Al
	10	54	18	Al
	11	51	17	Al
	12	54	18	Al
	13	51	17	Al
	14	54	18	Cu
	15	51	17	SUS
	16	51	17	Niめっき鋼板
	17	51	17	ADC
	18	10	100	Al
	19	54	18	Al
	20	54	18	Al
	21	45	15	Al
	22	60	20	Al
	23	54	18	Al
	24	54	18	Al
	25	54	18	Al
	26	54	18	Al
	27	54	18	Al
	28	54	18	Al
	29	54	18	Al
	30	60	20	Al
	31	54	18	Al
比較例	1	54	18	Al
	2	54	18	Al
	3	54	18	Al
	4	0	60	Al
	5	0.6	0.6	Al
	6	60	0	Al
	7	54	18	Al
	8	54	18	Al
	9	54	18	Al

【0060】

《ラミネート金属材の製造》

上記実施例及び比較例に係る下地処理剤を塗装し、表面に皮膜が形成された金属材料に対し、以下に示す3通りのラミネート金属材作製方法により、それぞれラミネート金属材の作製を行った。ラミネート法1では、接着剤としてポリエステル系の2液型接着剤を使用し、乾燥時に3g/m²となるよう、金属材料の表面に形成された皮膜上に塗装を行っ

た。次に100℃、0.38MPaで上記塗装表面にPPフィルムを圧着し、その後60℃で6日間保管し、ラミネート金属材を得た。ラミネート法2では、接着剤として酸変性ポリプロピレンを使用し、乾燥時に3g/m²となるよう、金属材料の表面に形成された皮膜上に塗装を行い、200℃で30秒間乾燥させた。次に上記塗装表面にPPフィルムを張り付け、180℃、0.38MPaで圧着し、ラミネート金属材を得た。ラミネート法3では、金属材料の表面に形成された皮膜上にPETフィルムを180℃、0.38MPaで圧着したのち、240℃で60秒間乾燥させ、ラミネート金属材を得た。

【0061】

〔初期密着性試験〕

上記製造した実施例及び比較例に係るラミネート金属材を150mm×15mmのサイズに切断した。「テンシロン引張り試験機」(LST-200N-S ミネルバ製)を用いて、この試験片のフィルム面を引き剥がす際にかかる剥離強度(kgf/15mm幅)を測定した。測定結果を初期密着性として、以下の評価基準にて評価を行い、評価4以上を合格とした。結果を表4に示す。

5: 8.0kgf/15mm幅以上

4: 6.0kgf/15mm幅以上、8.0kgf/15mm幅未満

3: 4.0kgf/15mm幅以上、6.0kgf/15mm幅未満

2: 2.0kgf/15mm幅以上、4.0kgf/15mm幅未満

1: 2.0kgf/15mm幅未満

【0062】

〔レトルト処理後密着性試験〕

上記圧着した金属板を150mm×15mmに切り出した試験片をオートクレーブに入れ、125℃の加圧蒸気中で30分間加熱処理した(レトルト処理)。レトルト処理を行った試験片を、「テンシロン引張り試験機」(LST-200N-S ミネルバ製)を用いて、フィルム面を引き剥がす際に係る剥離強度(kgf/15mm幅)を測定した。測定結果をレトルト処理後密着性として、初期密着性と同様の評価基準にて評価を行い、評価4以上を合格とした。結果を表4に示す。

【0063】

10

20

30

40

50

【表 4】

		密着性評価 (ラミネート法1)		密着性評価 (ラミネート法2)		密着性評価 (ラミネート法3)	
		初期	処理後	初期	処理後	初期	処理後
実施例	1	5	4	5	4	5	4
	2	5	5	5	5	5	4
	3	5	5	5	5	5	4
	4	5	5	5	5	5	4
	5	5	4	5	4	5	5
	6	5	4	5	4	5	5
	7	5	5	5	5	5	5
	8	5	4	5	4	5	5
	9	5	5	5	5	5	4
	10	4	4	4	4	4	4
	11	5	5	5	5	5	4
	12	5	5	5	5	5	4
	13	5	5	5	5	5	4
	14	4	4	4	4	4	4
	15	4	4	4	4	4	4
	16	4	4	4	4	4	4
	17	4	4	4	4	4	4
	18	4	4	4	4	4	4
	19	5	5	5	5	5	5
	20	5	5	5	5	5	5
	21	5	5	5	5	5	4
	22	5	5	5	5	5	4
	23	5	5	5	5	5	5
	24	5	5	5	5	5	5
	25	5	5	5	5	5	5
	26	5	5	5	5	5	5
	27	5	4	5	4	5	4
	28	5	4	5	4	5	4
	29	5	4	5	4	5	4
	30	5	4	5	4	5	4
	31	4	4	4	4	4	4
比較例	1	5	1	5	1	5	1
	2	3	1	3	1	3	1
	3	4	1	4	1	4	1
	4	2	1	2	1	2	1
	5	2	1	2	1	2	1
	6	4	1	4	1	4	1
	7	4	1	4	1	4	1
	8	4	1	4	1	4	1
	9	5	1	5	1	5	1

【 0 0 6 4 】

表 4 の結果から、各実施例に係るラミネート金属材は、比較例に係るラミネート金属材と比較して、好ましい密着性が得られる結果が確認された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 社内
(72)発明者 平澤 秀公
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内
- (72)発明者 松井 徳純
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内
- (72)発明者 斉藤 宏一
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内
- 審査官 井上 明子
- (56)参考文献 特開2012-212511 (JP, A)
国際公開第2016/129640 (WO, A1)
国際公開第2014/057899 (WO, A1)
特開2009-084516 (JP, A)
特開2002-060699 (JP, A)
特開2002-265821 (JP, A)
特開2002-275648 (JP, A)
特開2002-060975 (JP, A)
特開2013-023702 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D 1/00 - 201/10
C23C 26/00