

(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
2002年8月8日 (08.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/060982 A1

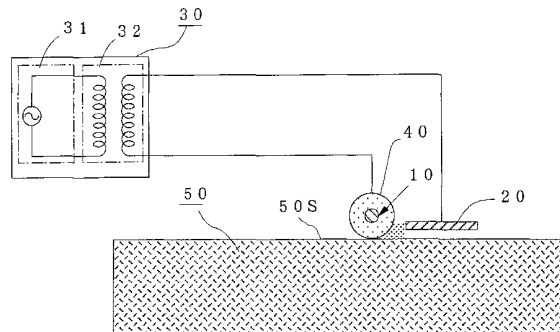
- (51) 国際特許分類: C08J 7/00 (74) 代理人: 宮園 純一 (MIYAZONO, Junichi); 〒102-0072 東京都千代田区飯田橋三丁目4番4第5田中ビル6F Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00576
- (22) 国際出願日: 2002年1月25日 (25.01.2002) (81) 指定国 (国内): SG, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-22462 2001年1月30日 (30.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (KABUSHIKI KAISHA BRIDGE-STONE) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋1-10-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 滝澤 俊樹 (TAK-IZAWA, Toshiki) [JP/JP]; 〒190-0033 東京都立川市一番町4-24-2-203 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: SURFACE TREATMENT METHOD AND CORONA DISCHARGE TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 表面処理方法及びコロナ放電処理装置



(57) Abstract: A surface treatment method, comprising the steps of covering either of first and second electrodes disposed close to each other with an insulator, and installing the first and second electrodes close to the treated surface of a treated material so that even a non-conductive thick large material can be surface-treated efficiently, whereby the treated surface can be modified by bringing a corona discharge generated by applying a high-frequency high-voltage across the electrodes into contact with the treated surface of the treated material.

[続葉有]

WO 02/060982 A1



(57) 要約:

互いに近接して配置された第1及び第2の電極の、いずれか一方を絶縁物質で被覆するとともに、非導電性でかつ厚みのある大型の材料であっても効率よく表面処理を行うことができるように、上記第1及び第2の電極を、ともに、被処理物の処理面側に近接して設置し、上記両電極間に高電圧の高周波電圧を印可して発生させたコロナ放電を、上記被処理物の処理面に接触させて上記処理面を改質するようにした。

1

明 細 書

表面処理方法及びコロナ放電処理装置

技術分野

本発明は、非導電性でかつ厚みのある大型の被処理物の表面処理を行う方法と上記表面処理に用いられるコロナ放電処理装置に関するものである。

背景技術

従来、ポリプロピレンやポリエチレンなどの樹脂フィルム表面にコロナ放電処理を施して上記樹脂フィルム表面のぬれ特性を改善し、塗装性や接着性を向上させる方法が知られている。コロナ放電処理は、第3図に示すように、放電電極1と対向電極2とから成る一对の電極を、空気中に数mm～数十mmの間隔で対向して配置し、高電圧発生装置3により、上記電極1, 2間に数十kVの高電圧の高周波電圧を印可して上記電極1, 2間にコロナ放電を発生させるとともに、上記両電極1, 2間に樹脂フィルムなどの被処理物50を配置して、この被処理物の表面をコロナ放電処理して改質するものである。

上記被処理物50の表面には、上記コロナ放電による電子の衝突や二次的に発生するオゾンや紫外線的作用により、反応性の高い活性基が発生するので、上記被処理物50表面のぬれ特性や反応性を向上させることができる。なお、コロナ放電処理を有効に行うため、通常は、上記電極1, 2のいずれか一方の電極(第3図では放電電極1)の表面を、塩化ビニルやテフロン等の絶縁物質から成る被覆部材4で被覆するようにしている。

上記コロナ放電処理は、上記樹脂フィルムに限らず、樹脂成型品などの非導電性材料の表面、樹脂フィルムラミネート品のフィルム面、木材等の樹脂塗装面などの表面処理に用いられているだけでなく、現像装置の感光ドラムなどの金属の表面処理にも用いられている。なお、被処理物が導電性材料である場合には、一般に、被処理物自身を対向電極とする場合が多い。

しかしながら、コロナ放電処理は、上述したように、被処理物50を互いに対

向する放電電極 1 と対向電極 2 との間に設置して行うために、被処理物 50 が上記樹脂フィルムのように厚みの極めて薄い材料である場合には有効であるが、厚みのある材料の場合には、電極間隔を広げる必要があるため、高電圧を印可しても放電が発生しない場合があった。

したがって、例えば、ポリフッ化ビニルフィルムラミネート木材やフッ素系樹脂塗装木材などのような、非導電性でかつ厚みのある材料のフィルム面あるいは樹脂塗装面をコロナ放電処理することが困難であった。

本発明は、従来の問題点に鑑みてなされたもので、非導電性でかつ厚みのある大型の材料であっても効率よく表面処理を行う方法と、上記表面処理に適したコロナ放電処理装置を提供することを目的とする。

発明の開示

請求の範囲 1 に記載の表面処理方法は、互いに近接して配置された第 1 及び第 2 の電極の、いずれか一方を絶縁物質で被覆するとともに、上記第 1 及び第 2 の電極を、ともに、被処理物の処理面側に近接して設置し、上記両電極間に高電圧の高周波電圧を印可して発生させたコロナ放電を、上記被処理物の処理面に接触させて上記処理面を改質するようにしたことを特徴とするもので、上記第 1 及び第 2 の電極とを被処理物の処理面側に設置することにより、非導電性でかつ厚みのある大型の材料であっても効率よく表面処理を行うことが可能となる。

請求の範囲 2 に記載の表面処理方法は、上記第 1 及び第 2 の電極を、被処理物の処理面上を連動して移動させて、上記被処理物の処理面をコロナ放電処理するようにしたことを特徴とするもので、これにより上記被処理物を移動させることなく、上記処理面を容易に表面処理することが可能となる。

請求の範囲 3 に記載の表面処理方法は、上記第 1 の電極と第 2 の電極との電極間距離を、5 mm 以下に設定したことを特徴とする。

また、請求の範囲 4 に記載の表面処理方法は、上記上記第 1 の電極と第 2 の電極間に、周波数が 15 kHz 以上 50 kHz 以下である、5 kV 以上 25 kV 以下の高周波電圧を印可したことを特徴とする。

請求の範囲 5 に記載の表面処理方法は、上記被処理物の処理面を、樹脂あるいは樹脂塗装面としたことを特徴とする。

また、請求の範囲 6 に記載の表面処理方法は、上記処理面を、フッ素樹脂を含む面としたものである。

請求の範囲 7 に記載のコロナ放電処理装置は、ロール状の絶縁物質で被覆され、被処理物の処理面に近接して設置された第 1 の電極と、被処理物の上記処理面と上記第 1 の電極と所定の間隔を保持して設置された第 2 の電極と、上記第 1 及び第 2 の電極との間に高電圧の高周波電圧を印可して上記両電極間にコロナ放電を発生させる高電圧発生装置とを備え、上記被処理物の処理面に上記コロナ放電を接触させながら、上記第 1 の電極を絶縁物質で被覆したロールを上記被処理物の処理面上を移動させて上記処理面を順次改質するように構成したものである。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の最良の形態に係わるコロナ放電処理装置の構成を示す図である。

第 2 図は、本発明の最良の形態に係わるコロナ放電処理装置における電極構成の一例を示す図である。

第 3 図は、従来のコロナ放電処理装置の構成を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の最良の形態について、図面に基づき説明する。

第 1 図は、本実施の形態に係わるコロナ放電処理装置の構成を示す模式図で、10 は被処理物 50 の処理面 50 S に近接して設置された第 1 の電極、20 は上記第 1 の電極 10 に近接して設置された第 2 の電極で、この第 2 の電極は上記第 1 の電極 10 と上記被処理物 50 に対して同じ側、すなわち、上記被処理物 50 の処理面 50 S 側に設置される。30 は高周波発振器 31 と高圧トランス 32 とを備え、上記第 1 の電極 10 と第 2 の電極 20 との間に高電圧の高周波電圧を印可して上記電極 10、20 間にコロナ放電を発生させるための高電圧発生装置、40 は絶縁物質から成り、上記第 2 の電極 20 の表面を被覆するロール状の被覆

部材である。

上記第1の電極10は、例えば、第2図に示すように、上記被処理物50の処理面50Sと対向する部分10Tを含む部分が、シリコンチューブから成るロール状の被覆部材40で被覆された直径3mmのステンレス製棒から構成される。このとき、上記被覆部材40が処理面上で回転できるようにするため、上記ステンレス製棒と被覆部材40との間に若干の隙間を設けた。また、第2の電極20を、厚さ0.5mm、幅10mm、長さ80mmのステンレス製の平板から構成して、上記第1の電極10の対向部10Tと上記第2の電極20の長さ方向の側面20Tとが、所定の距離を隔てて、互いに平行になるように、上記第1の電極10と上記第2の電極20とを配置する。

次に、上記構成の装置によるコロナ放電処理について説明する。

本最良の形態では、コロナ放電処理する被処理物50を、非導電性でかつ厚みのある大型の材料であるフッ素系樹脂塗装木材とした。

まず、上記被処理物50の処理面50Sであるフッ素系樹脂塗装面に、上記被覆部材40で被覆された第1の電極10を配置するとともに、第2の電極20を、上記処理面50S側で上記第1の電極10の近傍に配置する。このとき、上記第1及び第2の電極10、20の電極間隔を $d = 1\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ に設定する。

次に、高電圧発生装置30により、上記電極10、20間に、周波数が $f = 20\text{ kHz} \sim 40\text{ kHz}$ 、電圧が $V = 5\text{ kV} \sim 20\text{ kV}$ 、出力が $P = 10\text{ W} \sim 1000\text{ W}$ の高周波電圧を印可し、上記第1及び第2の電極10、20間（実際には、被覆部材40の第2の電極20と対向する側面40Tと第2の電極20の側面20T間）にコロナ放電を発生させる。このコロナ放電の放電領域は、第1図に示すように、上記第1及び第2の電極10、20の直下に位置された処理面（フッ素系樹脂塗装面）50Sに接触するので、上記フッ素系樹脂塗装面はコロナ放電により改質され活性化される。

本例では、上記第1の電極10と第2の電極20とを1つの筐体内に配設するなどして一体化するとともに、上記ロール状の被覆部材40を上記被処理物50の処理面50S上で回転させることにより、上記第1及び第2の電極10、20を移動させて、上記被処理物50の処理面50S全体にコロナ放電処理を施すよ

うにしている。

なお、第1の電極10と第2の電極20の形状や材質は上記例に限るものではなく、被処理物50の処理面50Sの形状や材質等により適宜決定されるものである。

また、上記最良の形態では、被覆部材40をシリコンゴムで構成したが、天然ゴムあるいはセラミックを用いてもよい。

また、電極間隔等のコロナ放電処理の条件も、被処理物50の処理面50Sの形状や材質あるいは処理仕様等により適宜決定されるものであるが、第1の電極10と第2の電極20との電極間隔 d は5mm以下に設定することが望ましく、印可する電圧 V は5kV以上25kV以下、周波数 f は20kHz～40kHzとすることが望ましい。

また、上記例では、被処理物50をフッ素系樹脂塗装木材としたが、これに限るものではなく、本発明のコロナ放電処理装置は、ポリフッ化ビニルフィルムやエチレン-4フッ化エチレン共重合体フィルムなどの樹脂フィルムや、ポリフッ化ビニルフィルムラミネート紙やエチレン-4フッ化エチレン共重合体フィルムラミネート紙あるいはポリフッ化ビニルフィルムラミネート木材などのラミネート部材、ポリエチレンシートやプロピレンシートのようなシート材、更には、フッ素系樹脂塗装コンクリート押出し成型板やフッ素系樹脂塗装窯業系サイディングボードなどの塗装された建築材などの表面処理にも適用可能である。

<実験例1>

ポリフッ化ビニルフィルムラミネート紙を貼り付けた厚さ10mmの木製板を、電極間隔を1mmとして、電極間電圧及び周波数を様々に変化させ、電極を1メートル/分の速さで上記ラミネート紙上を移動させてコロナ放電処理を行った後、処理面に東レダウコーニング社製の1液型シリコーンシーリング材(SH780)を、幅10mm、厚さ5mmで打設して、室温にて2週間養生させた後、90度引張試験を行って接着性の評価を行った結果を以下の表1に示す。

また、比較例1として、コロナ放電処理を行わなかった試料についての結果を合わせて示した。

[表1]

	放電電圧	周波数	破壊形態	接着性
比較例 1	(未処理)		フィルム-シリコーンシーラント界面破壊	不良
比較例 2	3 kV	40 kHz	フィルム-シリコーンシーラント界面破壊	不良
本発明 1	7 kV	40 kHz	シリコーンシーラント材料破壊	良好
本発明 2	7 kV	40 kHz	シリコーンシーラント材料破壊	良好
本発明 3	20 kV	40 kHz	シリコーンシーラント材料破壊	良好
本発明 4	7 kV	20 kHz	シリコーンシーラント材料破壊	良好

表 1 から明らかなように、上記比較例 1 ではシリコーンシーラントが、ポリフッ化ビニルフィルムラミネート紙との界面から剥離してしまうのに対して、本発明 1 ~ 4 の試料では、シリコーンシーラント材が破壊されることから、シリコーンシーラントとポリフッ化ビニルフィルムラミネート紙との接着が強固であることが確認された。

なお、比較例 2 に示した、放電電圧が 5 kV 未満の低い電圧である場合には、コロナ放電処理が十分に行われなため、接着性が改善されていなかった。

<実験例 2>

次に、電極間電圧を 14 kV、周波数を 40 kHz に固定し、電極間隔を様々な変化させて、上記実験例 1 と同様のコロナ放電処理を行った結果を以下の表 2 に示す。

[表 2]

	電極間隔	破壊形態	接着性
本発明 5	1 mm	シリコーンシーラント材料破壊	良好
本発明 6	2 mm	シリコーンシーラント材料破壊	良好
本発明 7	4 mm	シリコーンシーラント材料破壊	良好
比較例 3	7 mm	フィルム-シリコーンシーラント界面破壊	不良

表 2 から明らかなように、本発明 5, 6, 7 のように、電極間隔が 5 mm 以下の条件下にてコロナ放電処理されたラミネート紙は、シリコーンシーラント材が破壊されることから、接着性が良好であることが確認された。一方、比較例 3 に

示した、電極間隔が5 mmを越えた条件下で処理したラミネート紙は、コロナ放電処理が十分に行われないため、接着性が改善されなかった。

産業上の利用可能性

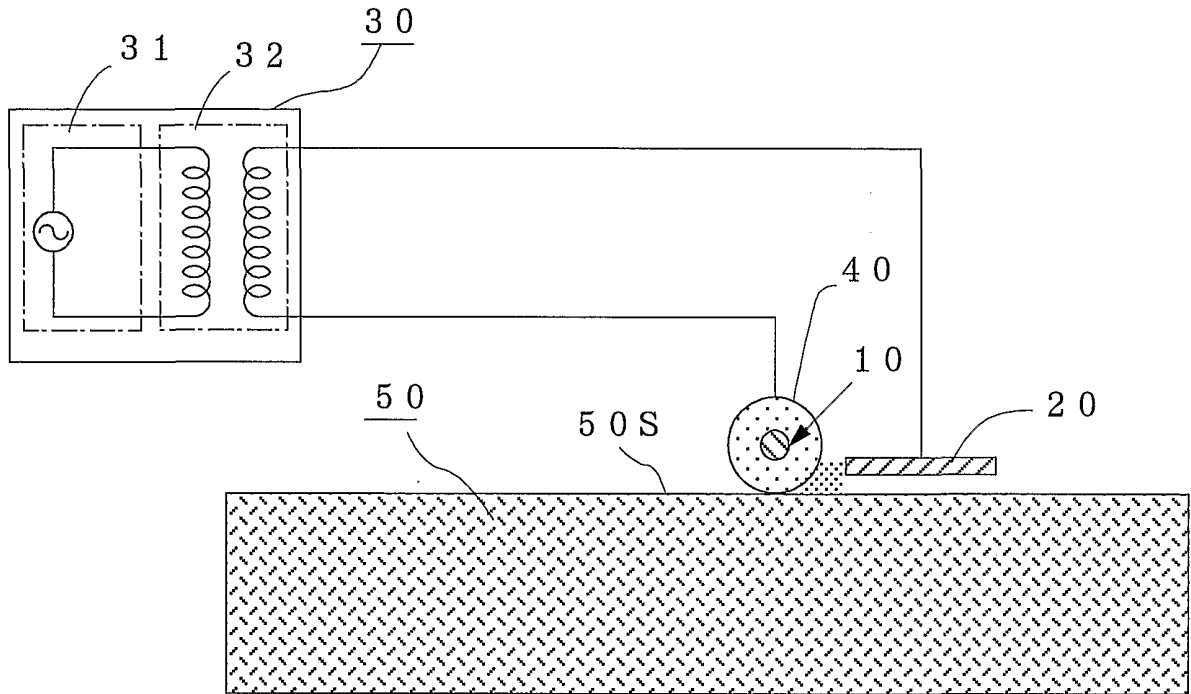
以上説明したように、本発明によれば、互いに近接して配置された第1及び第2の電極の、いずれか一方を絶縁物質で被覆するとともに、上記第1及び第2の電極を、ともに、被処理物の処理面側に近接して設置し、上記両電極間に高電圧の高周波電圧を印可して発生させたコロナ放電を、上記被処理物の処理面に接触させて上記処理面を改質するようにしたので、従来コロナ放電処理が困難であった、非導電性でかつ厚みのある大型の材料であっても効率よくコロナ放電処理を行うことができる。

また、上記絶縁物質をロール状に形成し、上記ロールを上記被処理物の処理面上を移動させて上記処理面を順次改質するようにしたので、被処理物の処理面を効率よくコロナ放電処理することができる。

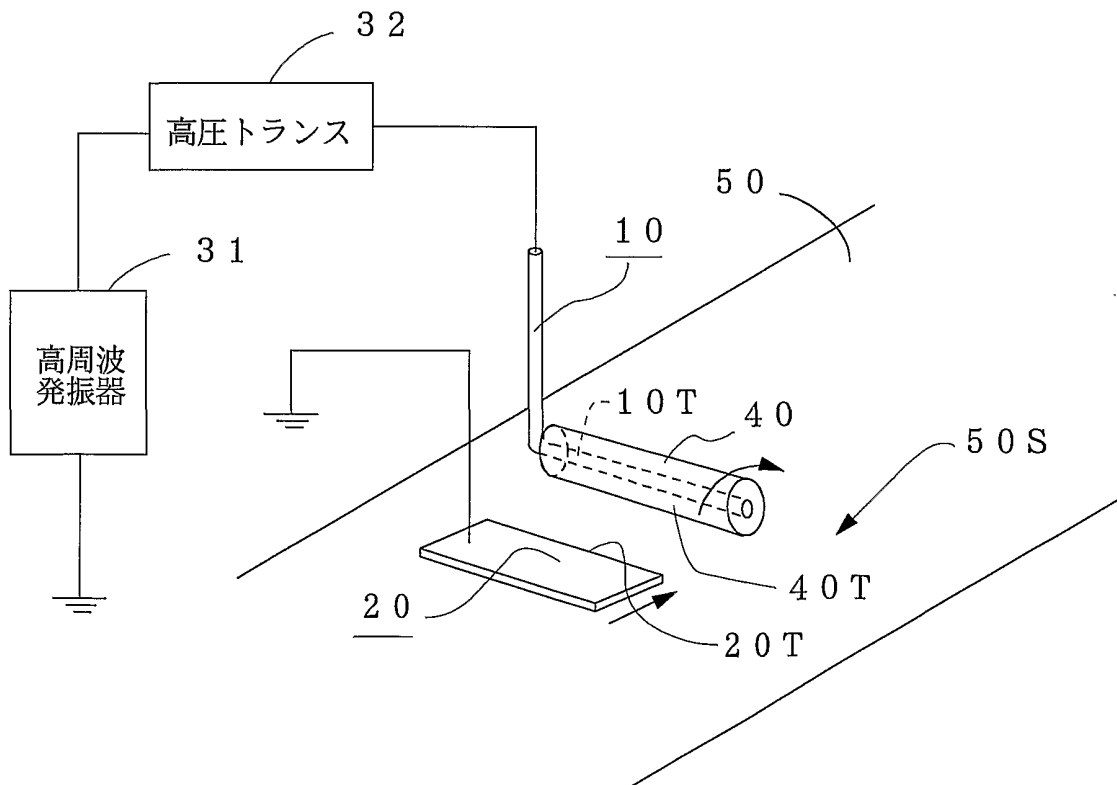
請求の範囲

1. 互いに近接して配置された第1及び第2の電極の、いずれか一方を絶縁物質で被覆するとともに、上記第1及び第2の電極を、ともに、被処理物の処理面側に近接して設置し、上記両電極間に高電圧の高周波電圧を印可して発生させたコロナ放電を、上記被処理物の処理面に接触させて上記処理面を改質するようにしたことを特徴とする表面処理方法。
2. 上記第1及び第2の電極を、被処理物の処理面上を連動して移動させて、上記被処理物の表面をコロナ放電処理するようにしたことを特徴とする請求の範囲1に記載の表面処理方法。
3. 上記第1の電極と第2の電極との電極間距離を、5 mm以下に設定したことを特徴とする請求の範囲1または請求の範囲2に記載の表面処理方法。
4. 上記第1の電極と第2の電極間に、周波数が15 kHz以上50 kHz以下である、5 kV以上25 kV以下の高周波電圧を印可したことを特徴とする請求の範囲1～請求の範囲3のいずれかに記載の表面処理方法。
5. 上記被処理物の処理面を、樹脂あるいは樹脂塗装面としたことを特徴とする請求の範囲1～請求の範囲4のいずれかに記載の表面処理方法。
6. 上記処理面はフッ素樹脂を含むことを特徴とする請求の範囲5に記載の表面処理方法。
7. ロール状の絶縁物質で被覆され、被処理物の処理面に近接して設置された第1の電極と、被処理物の上記処理面と上記第1の電極と所定の間隔を保持して設置され第2の電極と、上記第1及び第2の電極との間に高電圧の高周波電圧を印可して上記両電極間にコロナ放電を発生させる高電圧発生装置とを備えたことを特徴とするコロナ放電処理装置。

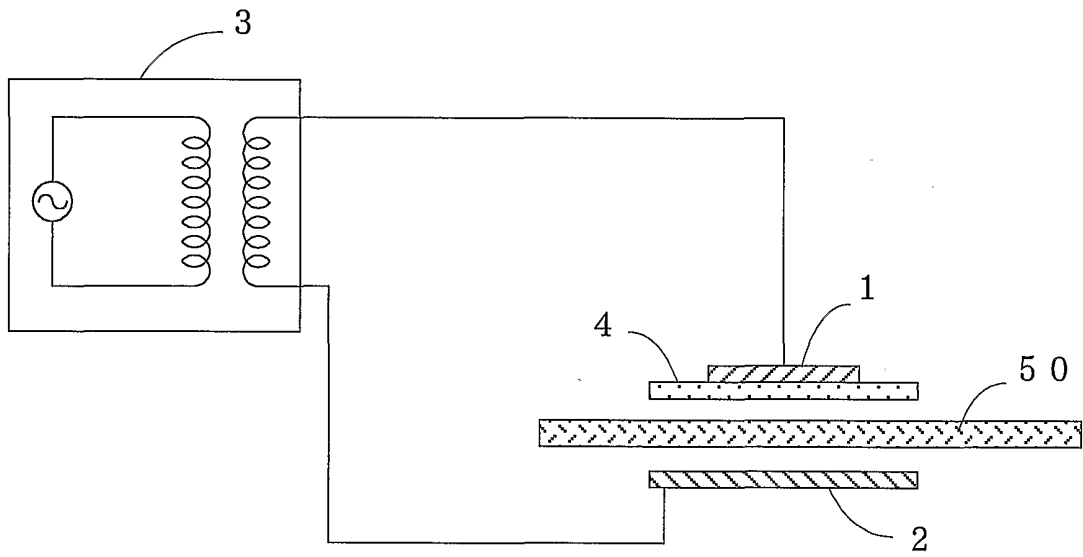
第1図



第2図



第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08J7/00		
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.Cl. ⁷ C08J7/00-7/18, B01J19/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-155292, A (SPC Electronics Corp.), 18 June, 1996 (18.06.96), Claims; Par. No. [0015]; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1, 3, 5-7
X	US, 5038036, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 06 August, 1991 (06.08.91), Claims; column 9; Figs. 1 to 12 & JP 3-189129 A & EP 434177 A	1, 2, 4-7
X	JP, 2-31835, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 01 February, 1990 (01.02.90), Claims; page 2, lower right column; page 3, lower right column; page 4, upper left column; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-3, 5-7
A	JP, 5-59198, A (Softal electronic GmbH), 09 March, 1993 (09.03.93), Claims & EP 497996 B & DE 59101384 T2	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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 referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&" 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 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 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 26 March, 2002 (26.03.02)		Date of mailing of the international search report 09 April, 2002 (09.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-163743, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 20 July, 1987 (20.07.87), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08J7/00		
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.Cl ⁷ C08J7/00-7/18, B01J19/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-155292 A (島田理化工業株式会社) 1996.06.18 特許請求の範囲、【0015】及び図1-10 (ファミリーなし)	1,3,5-7
X	US 5038036 A (Nippon Paint CO.,Ltd.) 1991.08.06 特許請求の範囲、第9欄及びFig.1-12& JP 3-189129 A&EP 434177 A	1,2,4-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		の日の後に公表された文献
「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		「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
「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)		「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「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
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日	26.03.02	国際調査報告の発送日
		09.04.02
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (ISA/JP)		吉澤 英一
郵便番号100-8915		4J 9543
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3493

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
X	JP 2-31835 A (日本ペイント株式会社) 1990. 02. 01 特許請求の範囲、第2頁右下欄、第3頁右下欄、第4頁左上欄及び第1-4図 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
A	JP 5-59198 A (ソフタル エレクトロニック ゲーエムベーパー) 1993. 03. 09 特許請求の範囲&EP 497996 B&DE 5910138 4 T2	1-7
A	JP 62-163743 A (日本ペイント株式会社) 1987. 07. 20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7