

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第6994864号  
(P6994864)

(45)発行日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(24)登録日 令和3年12月16日(2021.12.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D	127/12	(2006.01)	C 0 9 D	127/12	
B 0 5 D	1/36	(2006.01)	B 0 5 D	1/36	Z
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 L
B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 C
B 3 2 B	27/20	(2006.01)	B 3 2 B	27/18	A

請求項の数 8 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-150797(P2017-150797)  
 (22)出願日 平成29年8月3日(2017.8.3)  
 (65)公開番号 特開2019-26807(P2019-26807A)  
 (43)公開日 平成31年2月21日(2019.2.21)  
 審査請求日 令和2年6月1日(2020.6.1)

(73)特許権者 000116954  
 A G Cコーテック株式会社  
 東京都千代田区神田錦町二丁目9番地  
 (74)代理人 100152984  
 弁理士 伊東 秀明  
 (72)発明者 長岡 亮介  
 千葉県松戸市松飛台439番地2 A G  
 Cコーテック株式会社内  
 (72)発明者 中野 智覚  
 千葉県松戸市松飛台439番地2 A G  
 Cコーテック株式会社内  
 審査官 桜田 政美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素系塗料、ならびに、塗膜付き基材およびこれの製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

親水性基を有する含フッ素重合体と、平均粒子径が5～50 $\mu$ mである、酸化鉄で被覆されたアルミニウム顔料と、脂肪酸アミドを含むフッ素系塗料であって、前記フッ素系塗料の全質量に対する前記脂肪酸アミドの含有量が、0.1～3.0質量%であることを特徴とする、フッ素系塗料。

## 【請求項2】

前記フッ素系塗料の全質量に対する、前記酸化鉄で被覆されたアルミニウム顔料の含有量が、0.1～5.0質量%である、請求項1に記載のフッ素系塗料。

## 【請求項3】

前記親水性基が、水酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも一方であり、前記含フッ素重合体の水酸基価および酸価の合計が1～200mg KOH/gである、請求項1または2に記載のフッ素系塗料。

## 【請求項4】

さらに、紫外線吸収剤を含み、前記フッ素系塗料の全質量に対する前記紫外線吸収剤の含有量が、0.01～2.0質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のフッ素系塗料。

## 【請求項5】

前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、および、トリアジン構造とヒドロキシフェニル基とを有する化合物から選択される少なくとも1種である、請求項

4に記載のフッ素系塗料。

【請求項6】

前記紫外線吸収剤の全質量に対する、前記トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物の含有量が、20～40質量%である、請求項5に記載のフッ素系塗料。

【請求項7】

基材の表面に下塗り層、中塗り層および上塗り層をこの順に有する塗膜付き基材の製造方法であって、

請求項1～6のいずれか1項に記載のフッ素系塗料を用いて、前記中塗り層または前記上塗り層を形成する、塗膜付き基材の製造方法。

【請求項8】

基材と、請求項1～6のいずれか1項に記載のフッ素系塗料から形成されてなる塗膜とを少なくとも有する、塗膜付き基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素系塗料、ならびに、塗膜付き基材およびこれの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塗料を用いて形成される塗膜に意匠性を付与するために、着色顔料を含む塗料が広く用いられる。

このような着色顔料の中でも、塗膜に金属光沢性を付与できる観点から、光輝顔料が知られており、特許文献1には、酸化鉄等で被覆されたマイカ顔料を含む塗料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2001-316632号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、塗料を用いて形成されてなる塗膜に求められる性能は高くなっており、具体的には、意匠性および加工性に優れた塗膜が要求される。ここで、加工性に優れた塗膜とは、塗膜の形成された基材を折り曲げた際に、クラックや剥がれが生じにくい塗膜を意味する。本発明者らは、特許文献1に記載の、酸化鉄で被覆されたマイカ顔料を用いて得られた塗膜は、意匠性には優れるが、加工性が劣る場合があるのを知見した。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みて、意匠性および加工性に優れた塗膜を形成できるフッ素系塗料、塗膜付き基材およびこれの製造方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、親水性基を有する含フッ素重合体と、所定の平均粒子径をもつ、酸化鉄で被覆されたアルミニウム顔料とを含むフッ素系塗料を用いれば、所望の効果が得られるのを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できるのを見出した。

【0007】

[1] 親水性基を有する含フッ素重合体と、平均粒子径が5～50 $\mu$ mである酸化鉄で被覆されたアルミニウム顔料とを含むことを特徴とする、フッ素系塗料。

[2] 上記フッ素系塗料の全質量に対する、上記酸化鉄で被覆されたアルミニウム顔料の含有量が、0.1～50質量%である、[1]に記載のフッ素系塗料。

[3] 上記親水性基が、水酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも一方であり

10

20

30

40

50

、前記含フッ素重合体の水酸基価および酸価の合計が1～200mg KOH/gである、  
[1]または[2]に記載のフッ素系塗料。

[4]さらに、脂肪酸アミドを含み、上記フッ素系塗料の全質量に対する上記脂肪酸アミドの含有量が、0.1～30質量%である、[1]～[3]のいずれか1つに記載のフッ素系塗料。

[5]さらに、紫外線吸収剤を含み、上記フッ素系塗料の全質量に対する上記紫外線吸収剤の含有量が、0.01～20質量%である、[1]～[4]のいずれか1つに記載のフッ素系塗料。

[6]上記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、および、トリアジン構造とヒドロキシフェニル基とを有する化合物から選択される少なくとも1種である、  
[5]に記載のフッ素系塗料。

10

[7]上記紫外線吸収剤の全質量に対する、上記トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物の含有量が、20～40質量%である、[6]に記載のフッ素系塗料。

[8]基材の表面に下塗り層、中塗り層および上塗り層をこの順に有する塗膜付き基材の製造方法であって、[1]～[7]のいずれか1つに記載のフッ素系塗料を用いて、上記中塗り層または上記上塗り層を形成する、塗膜付き基材の製造方法。

[9]基材と、[1]～[7]のいずれか1つに記載のフッ素系塗料から形成されてなる塗膜とを少なくとも有する、塗膜付き基材。

【発明の効果】

【0008】

20

本発明によれば、意匠性および加工性に優れた塗膜を形成できるフッ素系塗料、塗膜付き基材およびこれの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例における180度曲げ試験を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明における用語の意味は以下の通りである。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

30

「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」と「メタクリル」の総称である。

「単位」とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体1分子に由来する原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。「単量体に基づく単位」は、以下、単に「単位」ともいう。なお、重合体が含む全単位に対する、それぞれの単位の含有量(モル%)は、重合体の製造に際して使用する成分の仕込み量から決定できる。

「平均粒子径」は、レーザー回折法を測定原理とした公知の粒度分布測定装置(Sympatec社製、商品名「Helos-Rodos」等。)を用いて測定される粒度分布より体積平均を算出して求められる50%径の値である。

40

「酸価」と「水酸基価」は、それぞれ、JIS K 0070-3(1992)の方法に準じて測定される値である。

「数平均分子量」および「質量平均分子量」は、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値である。「数平均分子量」は「Mn」ともいい、「質量平均分子量」は「Mw」ともいう。

「アスペクト比」は、基体粒子の厚さに対する最長の長さの比(最長の長さ/厚さ)を意味し、「平均アスペクト比」は、無作為に選択された50個の基体粒子のアスペクト比の平均値である。基体粒子の厚さは原子間力顕微鏡によって測定され、基体粒子の最長の長さは、透過型電子顕微鏡によって測定される。

【0011】

50

本発明のフッ素系塗料（以下、「本塗料」ともいう。）は、親水性基を有する含フッ素重合体と、平均粒子径が5～50 μmである、酸化鉄が被覆されたアルミニウム顔料（以下、「酸化鉄被覆A1顔料」ともいう。）を含む。

本塗料を用いて形成されてなる塗膜（以下、「本塗膜」ともいう。）は、意匠性、加工性等に優れる。本塗膜の加工性が優れる理由としては、含フッ素重合体の親水性基が、酸化鉄被覆A1顔料における酸化鉄部分と相互作用し、含フッ素重合体と酸化鉄被覆A1顔料におけるアルミニウム顔料部分との配置を好適に保持することで、含フッ素重合体と酸化鉄被覆A1顔料との間における部分的な自由運動が可能となり、柔軟性が向上したためと考えられる。

また、本塗膜が意匠性に優れる理由としては、酸化鉄被覆A1顔料の粒子径が好適であるためと考えられる。上述したように、含フッ素重合体は、酸化鉄被覆A1顔料と相互作用する。したがって、酸化鉄被覆A1顔料の粒子径が好適であると、上記相互作用が効果的に発揮され、含フッ素重合体中に酸化鉄被覆A1顔料が均一に分散できると考えられる。また、酸化鉄被覆A1顔料の粒子径が好適であると、長期間の貯蔵に際して酸化鉄被覆A1顔料の一部が沈殿した場合においても、酸化鉄被覆A1顔料と含フッ素重合体との相互作用を再び生じさせることが容易となり、再分散性に優れると考えられる。このように、含フッ素重合体中における酸化鉄被覆A1顔料の分散性に優れると、本塗料によって本塗膜を形成する際にも、酸化鉄被覆A1顔料が均一に配列しやすくなる結果、塗膜の意匠性が向上したと推測される。

#### 【0012】

含フッ素重合体は、親水性基を有し、かつ、フッ素原子を有する重合体である。フッ素原子は、フルオロオレフィンに基づく単位（以下、「単位F」ともいう。）によって、含フッ素重合体に導入されるのが好ましい。

フルオロオレフィンとは、水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたオレフィンである。フルオロオレフィンとは、フッ素原子で置換されていない水素原子の1個以上が塩素原子で置換されていてもよい。

フルオロオレフィンの具体例としては、 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CHF$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CF_2=CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CHCF_3$ 、 $CF_3CH=CHF$ 、 $CF_3CF=CH_2$ が挙げられ、共重合性の観点から、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_3CH=CHF$ 、 $CF_3CF=CH_2$ が好ましい。フルオロオレフィンは、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

単位Fの含有量は、含フッ素重合体を含む全単位に対して、本塗膜の耐候性の観点から、20～70モル%が好ましく、40～60モル%がより好ましい。

#### 【0013】

親水性基は、親水性基を有する単量体（以下、「単量体1」ともいう。）に基づく単位（以下、「単位1」ともいう。）によって、含フッ素重合体に導入されるのが好ましい。

親水性基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基が挙げられ、本塗膜の加工性がより向上する観点から、水酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも一方が好ましい。

#### 【0014】

単量体1は、式X<sup>11</sup>-Y<sup>11</sup>で表される単量体（以下、「単量体11」ともいう。）、式X<sup>12</sup>-Y<sup>12</sup>で表される単量体（以下、「単量体12」ともいう。）またはアリルアルコールが好ましい。

式中の記号は、以下の意味を示す。

X<sup>11</sup>は、 $CH_2=CH-$ 、 $CH(CH_3)=CH-$ または $CH_2=C(CH_3)-$ であり、 $CH_2=CH-$ または $CH(CH_3)=CH-$ が好ましい。

Y<sup>11</sup>は、カルボキシ基またはカルボキシ基を有する炭素数1～12の1価の飽和炭化水素基であり、カルボキシ基または炭素数1～10のカルボキシアルキル基が好ましい。

X<sup>12</sup>は、 $CH_2=CHO-$ または $CH_2=CHCH_2O-$ である。

Y<sup>12</sup>は、水酸基を有する炭素数2～12の1価の飽和炭化水素基である。1価の飽和炭

10

20

30

40

50

化水素基は、直鎖状であってもよく分岐鎖状であってもよい。また、1価の飽和炭化水素基は、環構造からなっているとしてもよく、環構造を含んでいてもよい。

1価の飽和炭化水素基は、炭素数2～6のアルキル基または炭素数6～8のシクロアルキレン基を含むアルキル基が好ましい。

【0015】

単量体11の具体例としては、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{n2}\text{COOH}$ で表される化合物(ただし、 $n2$ は1～10の整数を示す。)が挙げられる。

単量体12の具体例としては、 $\text{CH}_2 = \text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{cycloC}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O} - \text{CH}_2 - \text{cycloC}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が挙げられる。なお、「-cycloC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-」はシクロヘキシレン基を表し、「-cycloC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-」の結合部位は、通常1,4-である。

単量体1は、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】

本塗料が硬化剤を含む場合、単位1の親水性基が架橋点となって、含フッ素重合体間の架橋反応が硬化剤を介して進行し、本塗膜の硬度が向上するので、その耐候性、耐水性、耐薬品性、耐熱性等の塗膜物性が向上する。

単位1の含有量は、酸化鉄被覆A1顔料との相互作用の観点から、含フッ素重合体を含む全単位に対して、1～25モル%が好ましく、5～25モル%がより好ましく、5～20モル%が特に好ましい。

【0017】

含フッ素重合体は、式 $\text{X}^2 - \text{Z}^2$ で表される単量体(以下、「単量体2」ともいう。)に基づく単位(以下、「単位2」ともいう。)を含んでいてもよい。

$\text{X}^2$ は、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHOC}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHO}-$ または $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}-$ であり、本塗膜の耐候性に優れる観点から、 $\text{CH}_2 = \text{CHOC}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHO}-$ または $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}-$ が好ましい。

【0018】

$\text{Z}^2$ は炭素数1～24の1価の炭化水素基である。1価の炭化水素基は、直鎖状であってもよく分岐鎖状であってもよい。また、1価の炭化水素基は、環構造からなっているとしてもよく、環構造を含んでいてもよい。また、1価の炭化水素基は、1価の飽和炭化水素基であってもよく1価の不飽和炭化水素基であってもよい。

1価の炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基またはアラルキル基が好ましく、炭素数2～12のアルキル基、炭素数6～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリアル基または炭素数7～12のアラルキル基がより好ましい。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基が挙げられる。

シクロアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル基が挙げられる。

アラルキル基の具体例としては、ベンジル基が挙げられる。

アリアル基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

【0019】

単量体2は、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

単量体2の具体例としては、エチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、ピバル酸ビニルエステル、ネオノナン酸ビニルエステル(HEXION社製、商品名「ベオバ9」)、ネオデカン酸ビニルエステル(HEXION社製、商品名「ベオバ10」)、安息香酸ビニルエステルtert-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

レートが挙げられる。

含フッ素重合体が単位 2 を含む場合、単位 2 の含有量は、含フッ素重合体が含む全単位に対して、1 ~ 70 モル% が好ましく、10 ~ 50 モル% がより好ましい。

#### 【0020】

含フッ素重合体は、含フッ素重合体が有する全単位に対して、単位 F と単位 1 と単位 2 とを、この順に 20 ~ 70 モル%、1 ~ 25 モル%、0 ~ 70 モル% 含むのが好ましい。

含フッ素重合体の  $M_n$  は、本塗膜の加工性の観点から、2000 ~ 40000 が好ましく、5000 ~ 30000 がより好ましく、7000 ~ 20000 が特に好ましい。

含フッ素重合体が酸価を有する含フッ素重合体である場合、含フッ素重合体の酸価は、酸化鉄被覆 A 1 顔料との相互作用の観点から、1 ~ 150 mg KOH / g が好ましく、3 ~ 100 mg KOH / g がより好ましく、5 ~ 50 mg KOH / g が特に好ましい。

10

含フッ素重合体が水酸基価を有する含フッ素重合体である場合、含フッ素重合体の水酸基価は、酸化鉄被覆 A 1 顔料との相互作用の観点から、1 ~ 200 mg KOH / g が好ましく、20 ~ 150 mg KOH / g がより好ましく、40 ~ 100 mg KOH / g が特に好ましい。

含フッ素重合体は、水酸基価および酸価の少なくとも一方を有していればよく、両方を有していてもよい。含フッ素重合体が、水酸基価および酸価の両方を有する場合、水酸基価および酸価の合計は、1 ~ 200 mg KOH / g が好ましく、40 ~ 100 mg KOH / g が好ましい。

含フッ素重合体の含有量は、本塗料の全質量に対して、10 ~ 70 質量% が好ましい。

20

#### 【0021】

酸化鉄被覆 A 1 顔料は、アルミニウム基材を粉碎処理して得られたフレーク状のアルミニウム基材の表面に、酸化鉄の薄膜を形成して得られる顔料であるのが好ましい。

酸化鉄は、アルミニウム基材表面の少なくとも一部を被覆していればよい。

フレーク状とは、薄片状を意味し、鱗片状、平板状等の形状を含む概念である。

アルミニウム基材とは、アルミニウム原子を含む基材を意味する。アルミニウム基材を構成する材料の具体例としては、アルミニウム単体、アルミニウム合金、および、アルミニウムまたはアルミニウム合金と他の無機酸化物（例えば、酸化スズ、シリカ）との混合物が挙げられる。なお、アルミニウム原子は、酸化アルミニウムの形態でアルミニウム基材中に含まれていてもよい。

30

酸化鉄被覆 A 1 顔料における、酸化鉄の含有量は、含フッ素重合体との相互作用が好適である観点から、10 ~ 60 質量% が好ましく、20 ~ 55 質量% がより好ましい。

酸化鉄被覆 A 1 顔料における、アルミニウム基材が含むアルミニウムの含有量は、含フッ素重合体との相互作用が好適である観点から、10 ~ 40 質量% が好ましく、20 ~ 30 質量% がより好ましい。

#### 【0022】

酸化鉄被覆 A 1 顔料の平均粒子径は、含フッ素重合体との相互作用が好適となり、含フッ素重合体中における酸化鉄被覆 A 1 顔料の分散性に優れる観点から、5 ~ 50  $\mu\text{m}$  であり、5 ~ 30  $\mu\text{m}$  が好ましく、10 ~ 25  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。上記平均粒子径が 5  $\mu\text{m}$  以上であれば、酸化鉄被覆 A 1 顔料の凝集を抑制できるので、酸化鉄被覆 A 1 顔料が基材上で均一に配列する結果、塗膜の意匠性が向上する。また、上記平均粒子径が 50  $\mu\text{m}$  以下であれば、本塗料の貯蔵時に沈殿した酸化鉄被覆 A 1 顔料の再分散性が向上するので、本塗料の貯蔵安定性および本塗膜の意匠性が向上する。

40

酸化鉄被覆 A 1 顔料の平均アスペクト比は、1 ~ 200 が好ましく、1 ~ 100 がより好ましく、5 ~ 70 が特に好ましく、10 ~ 50 が最も好ましい。

#### 【0023】

酸化鉄被覆 A 1 顔料は、市販品を用いてもよく、例えば、Paliocrom L2020、Paliocrom L2050、Paliocrom L2800、Paliocrom L2850、Paliocrom L3505（以上全て BASF 社製の商品名）、Meoxal F120-30CWT、Meoxal F120-58CWT、Meoxa

50

1 F 1 2 1 - 5 1 C W T (以上全てメルク社製の商品名)が挙げられる。

酸化鉄被覆 A 1 顔料は、1 種を単独使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

酸化鉄被覆 A 1 顔料の含有量は、本塗料の全質量に対して、0.1 ~ 50 質量%が好ましく、1 ~ 20 質量%がより好ましく、1 ~ 10 質量%が特に好ましい。酸化鉄被覆 A 1 顔料の含有量が 0.1 質量%以上であれば、本塗膜の意匠性がより優れる。酸化鉄被覆 A 1 顔料の含有量が 50 質量%以下であれば、本塗料の貯蔵安定性が優れる。

#### 【0024】

本塗料は、貯蔵安定性が向上する観点から、脂肪酸アミドを含むのが好ましい。

脂肪酸アミドは、含フッ素重合体と酸化鉄被覆 A 1 顔料との親和性を調節する。これにより、脂肪酸アミドによって親和性が向上した酸化鉄被覆 A 1 顔料が、含フッ素重合体の表面に好適に配置される。その結果、本塗料中での酸化鉄被覆 A 1 顔料の分散性が向上して、本塗料の貯蔵安定性が向上すると推測される。

#### 【0025】

脂肪酸アミドの具体例としては、飽和脂肪酸モノアミド(例えば、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド)、不飽和脂肪酸モノアミド(オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ブラシジン酸アミド、エシル酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド等)、飽和脂肪酸ビスアミド(メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルアジピン酸アミド、N, N' - ジステアリルセバシン酸アミド、メチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、メチレンビスベヘン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサエチレンビスパルミチン酸アミド等)、不飽和脂肪酸ビスアミド(エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等)、置換アミド(N - ステアリルステアリン酸アミド、N - オレイルオレイン酸アミド、N - ステアリルオレイン酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミド、N - オレイルパルミチン酸アミド等)、芳香族ビスアミド(N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド、メタキシリレンビスステアリン酸アミド等)、分岐型アミド(N, N' - 2 - ヒドロキシエチルステアリン酸アミド、N, N' - エチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等)、アルカノールアミド(ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、オレイン酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノプロパノールアミド、ラウリン酸モノプロパノールアミド、ミリスチン酸モノプロパノールアミド、オレイン酸モノプロパノールアミド、ポリオキシアルキレンアルカノールアミド等)が挙げられる。

#### 【0026】

脂肪酸アミドは、市販品を用いてもよく、具体例としては、ディスパロン 6300、ディスパロン 6500、ディスパロン 6600、ディスパロン 6650、ディスパロン 6700、ディスパロン 6900 - 10X、ディスパロン 6900 - 20X、ディスパロン 6810 - 20X、ディスパロン 6820 - 10X、ディスパロン 6820 - 20X、ディスパロン 6850 - 20X、ディスパロン F - 9050、ディスパロン F S - 6010、ディスパロン P F A - 220、ディスパロン P F A - 231、ディスパロン P F A - 131、ディスパロン A 603 - 10X、ディスパロン A 603 - 20X、ディスパロン A 650 - 20X、ディスパロン A 670 - 20M、ディスパロン

10

20

30

40

50

A 6 7 1 - E Z、ディスパロン NS - 5 0 1 0、ディスパロン NS - 5 0 2 5、ディスパロン NS - 5 8 1 0、ディスパロン NS - 5 2 1 0、ディスパロン NS - 5 3 1 0（以上全て楠本化成社製）、ターレン 7 2 0 0 - 2 0、ターレン 8 2 0 0 - 2 0、ターレン 8 3 0 0 - 2 0、ターレン 8 7 0 0 - 2 0、ターレン BA - 6 0 0、ターレン RCM - 2 2 0、ターレン M - 1 0 2 0 X F S、ターレン M - 1 0 2 1 B、フローレン RCM - 2 1 0、フローレン SP - 1 0 0 0、フローレン SP - 1 0 0 0、フローレン SP - 1 0 0 0 A F、フローレン RCM - 2 3 0 A F、フローレン SH - 2 9 0、フローレン SH - 2 9 5 S、フローレン SH - 3 5 0、フローレン HR - 2、フローレン HR - 2 G、フローレン HR - 4 A F（以上全て共栄社化学社製）が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

また、脂肪酸アミドと、脂肪酸アミド以外の化合物とを予め混合して用いてもよい。この場合、脂肪酸アミド自体の安定性が向上するとともに、脂肪酸アミドが、含フッ素重合体と酸化鉄被覆顔料 A 1 との親和性を上げる効果を促進する。

上記化合物としては、含フッ素重合体以外の重合体が挙げられ、酸化ポリオレフィンが好ましく、酸化ポリエチレンがより好ましい。つまり、本塗料が脂肪酸アミドを含む場合、脂肪酸アミドとともに、酸化ポリエチレンが含まれるのが好ましい。

脂肪酸アミドと酸化ポリオレフィンとを含む市販品の具体例としては、ディスパロン NS - 5 0 1 0、ディスパロン NS - 5 0 2 5、ディスパロン NS - 5 8 1 0、ディスパロン NS - 5 2 1 0、ディスパロン NS - 5 3 1 0（以上全て楠本化成社製）が挙げられる。

脂肪酸アミドは、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 8 】

脂肪酸アミドの含有量は、本塗料の全質量に対して、0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましく、1～10質量%が特に好ましい。脂肪酸アミドの含有量が0.1質量%以上であれば、本塗料の貯蔵安定性がより向上する。脂肪酸アミドの含有量が30質量%以下であれば、塗装作業性および塗膜の耐候性がより向上する。

【 0 0 2 9 】

本塗料は、紫外線から本塗膜を保護する観点から、紫外線吸収剤を含むのが好ましい。

紫外線吸収剤の具体例としては、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物、ベンゾフェノン構造を有する化合物、ジシアノアクリレート構造を有する化合物が挙げられる。

紫外線吸収剤は、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、および、トリアジン構造とヒドロキシフェニル基とを有する化合物から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

中でも、本塗膜の優れた意匠性を長期間維持できる（すなわち、本塗膜の意匠持続性に優れる）観点から、紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、ならびに、トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物であるのが好ましい。すなわち、紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、ならびに、トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物の混合物であるのが好ましい。この理由は、必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。

ベンゾトリアゾール構造を有する化合物と、トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物とを混合すると、上記2種の化合物の有する構造が、好適に作用し合った状態、かつ好適な疎水性を帯びた状態で保持される。この状態にある混合物が、上記疎水性によって、酸化鉄被覆 A 1 顔料および含フッ素重合体の相互作用を保護するように配置されるため、本塗膜の意匠持続性に好適に作用すると考えられる。

【 0 0 3 0 】

ベンゾトリアゾール構造を有する化合物は、市販品を用いてもよく、具体例としては、Tinuvin P、Tinuvin PS、Tinuvin 99 - 2、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 326 FL、Tinuvin 328、Tinuvin 384 - 2、Tinuvin 329、Tinuvin 329 FL、

10

20

30

40

50

Tinuvin 900、Tinuvin 928、Tinuvin 1130、Tinuv  
vin CarboProtect、Tinuvin 99-DW、UVA-1700、U  
VA-1935LH、Tinuvin 5050、Tinuvin 5060、Tinu  
vin 5151、(以上全てBASF社製)が挙げられる。

トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合物は、市販品を用いてもよく、  
具体例としては、Tinuvin 400、Tinuvin 405、Tinuvin 4  
60、Tinuvin 477、Tinuvin 479、Tinuvin 400-DW  
、Tinuvin 477-DW、Tinuvin 479-DW、Tinuvin 15  
77-ED、(以上全てBASF社製)が挙げられる。

#### 【0031】

紫外線吸収剤の含有量は、本塗料の全質量に対して、0.01~20質量%が好ましく、  
0.5~10質量%がより好ましく、0.5~5質量%が特に好ましい。紫外線吸収剤の  
含有量が上記範囲内であれば、本塗膜の意匠持続性がより向上する。

紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、ならびに、トリアジン構造お  
よびヒドロキシフェニル基を有する化合物の混合物である場合、トリアジン構造およびヒ  
ドロキシフェニル基を有する化合物の含有量は、紫外線吸収剤(すなわち、上記混合物)  
の全質量に対して、5~90質量%が好ましく、10~50質量%がより好ましく、20  
~40質量%が特に好ましい。トリアジン構造およびヒドロキシフェニル基を有する化合  
物の含有量が上記範囲内であれば、本塗膜の意匠持続性により優れる。

#### 【0032】

本塗料は、硬化剤を含んでもよい。硬化剤としては、塗料用硬化剤として知られた種々の  
硬化剤が使用でき、水酸基およびカルボキシ基と反応し得る基を1分子中に2以上有する  
化合物が好ましい。硬化剤が、含フッ素重合体が含む活性水素を有する基と反応すると、  
含フッ素重合体が架橋し、本塗膜が硬化する。硬化剤は、上記反応し得る基を、通常2~  
30有する。

含フッ素重合体が水酸基を有する場合の硬化剤は、イソシアネート基またはブロック化イ  
ソシアネート基を1分子中に2以上有する化合物が好ましい。

含フッ素重合体がカルボキシ基を有する場合の硬化剤は、エポキシ基、カルボジイミド基  
、オキサゾリン基または -ヒドロキシアシルアミド基を、1分子中に2以上有する化  
合物が好ましい。

含フッ素重合体が水酸基およびカルボキシ基の両方を有する場合は、イソシアネート基ま  
たはブロック化イソシアネート基を1分子中に2以上有する化合物と、エポキシ基、カル  
ボジイミド基、オキサゾリン基または -ヒドロキシアシルアミド基を1分子中に2以  
上有する化合物と、を併用するのが好ましい。

#### 【0033】

イソシアネート基を1分子中に2以上有する化合物は、ポリイソシアネート単量体または  
ポリイソシアネート誘導体が好ましい。

ポリイソシアネート単量体は、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、  
および芳香族ポリイソシアネートが好ましい。ポリイソシアネート誘導体は、ポリイソシ  
アネート単量体の多量体または変性体が好ましい。

#### 【0034】

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタ  
メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル  
-1,6-ジイソシアナトヘキサン、およびリジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシ  
アネート、ならびに、リジントリイソシアネート、4-イソシアナトメチル-1,8-オ  
クタメチレンジイソシアネート、およびビス(2-イソシアナトエチル)2-イソシアナ  
トグルタレートが挙げられる。

脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、1,3-ピ  
ス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシ  
アネート、ノルボルネンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂環族

10

20

30

40

50

ジイソシアネートが挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレ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、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

【0035】

ブロック化イソシアネート基を1分子中に2以上有する化合物は、上述したポリイソシアネート単量体またはポリイソシアネート誘導体が有する2以上のイソシアネート基が、ブロック化剤によってブロックされている化合物が好ましい。

ブロック化剤は、活性水素を有する化合物であり、具体例としては、アルコール、フェノール、活性メチレン、アミン、イミン、酸アミド、ラクタム、オキシム、ピラゾール、イミダゾール、イミダゾリン、ピリミジン、グアニジンが挙げられる。

10

【0036】

エポキシ基を1分子中に2以上有する化合物の具体例としては、ビスフェノール型エポキシ化合物(A型、F型、S型等)、ジフェニルエーテル型エポキシ化合物、ヒドロキノン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、フルオレン型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールA含核ポリオール型エポキシ化合物、ポリプロピレングリコール型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、グリオキサール型エポキシ化合物、脂環型エポキシ化合物、脂環式多官能エポキシ化合物、複素環型エポキシ化合物(トリグリシジルイソシアネート等)が挙げられる。

20

【0037】

カルボジイミド基を1分子中に2以上有する化合物の具体例としては、脂環族カルボジイミド、脂肪族カルボジイミド、および芳香族カルボジイミド、ならびにこれらの多量体および変性体が挙げられる。

【0038】

オキサゾリン基を1分子中に2以上有する化合物の具体例としては、2 - オキサゾリン基を有する付加重合性オキサゾリン、この付加重合性オキサゾリンの重合体が挙げられる。

【0039】

- ヒドロキシアルキルアミド基を1分子中に2以上有する化合物の具体例としては、N, N, N', N' - テトラキス - (2 - ヒドロキシエチル) - アジパミド(Primid XL - 552、EMS社製)、N, N, N', N' - テトラキス - (2 - ヒドロキシプロピル) - アジパミド(Primid QM 1260 Primid XL - 552、EMS社製)が挙げられる。

30

【0040】

硬化剤は、上記硬化剤に限定されず、アミノプラスト、尿素樹脂などのアミノ系硬化剤等であってもよい。硬化剤は、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本塗料が硬化剤を含む場合、硬化剤の含有量は、本塗料中の含フッ素重合体の全質量に対して、1 ~ 100質量%が好ましく、1 ~ 50質量%が特に好ましい。

なお、自己硬化性の樹脂を用いる場合、硬化剤は必須ではない。

40

本塗料は、硬化の方式に限定はなく、熱硬化型、熱可塑型、常温乾燥型または常温硬化型等のいずれの硬化形式の塗料であってもよい。

【0041】

本塗料は、塗料溶媒として水を主として含む水性塗料、塗料溶媒として有機溶剤を主として含む溶剤型塗料、水および有機溶剤等の塗料溶媒を含まない粉体塗料等のいずれであってもよいが、本塗膜の意匠性を効果的に発揮する観点から、溶剤型塗料が好ましい。

有機溶剤の具体例としては、石油系混合溶剤(トルエン、キシレン、エクソンモービル社製ソルベッソ100、エクソンモービル社製ソルベッソ150等)、芳香族炭化水素溶剤(ミネラルスピリット等)、エステル溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、ケトン溶剤(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)が挙げられる。有

50

機溶剤は、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本塗料が塗料溶媒を含む場合、塗料溶媒の含有量は、本塗料の全質量に対して、1～99質量%が好ましく、3～60質量%がより好ましく、5～40質量%が特に好ましい。

【0042】

本塗料は、塗膜の密着性等の観点から、本発明における含フッ素重合体以外の重合体を含んでもよい。本発明における含フッ素重合体以外の重合体としては、本発明における含フッ素重合体以外の含フッ素重合体を含むフッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン等）、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、変性ポリエステル樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

10

【0043】

本塗料は、必要に応じて上記以外の成分（以下、「他の添加剤」と称する。）を含んでもよい。他の添加剤の具体例としては、フィラー（シリカ等の無機フィラー、樹脂ビーズ等の有機フィラー等）、光安定剤（ヒンダードアミン系光安定剤等）、レベリング剤、表面調整剤（本塗膜の表面平滑性を向上させる。）、界面活性剤、硬化触媒、脱ガス剤、可塑剤、充填剤、熱安定剤、粘性調整剤、たれ防止剤、防錆剤、分散剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、防汚剤、低汚染化処理剤、無機系着色顔料、有機系着色顔料、防錆顔料、体質顔料、本発明における酸化鉄被覆A1顔料以外の光輝顔料、光沢調整剤および艶消し剤が挙げられる。また、塗膜に色調を付与するために、エナメル塗料等を混合してもよい。

20

【0044】

本発明の塗膜付き基材は、基材と、本塗料から形成されてなる塗膜（本塗膜）とを少なくとも有する。本発明の塗膜付き基材は、本塗膜を有するので、意匠性および加工性に優れる。

本発明の塗膜付き基材は、基材上に本塗料を塗布して、本塗膜を形成することで製造できる。本塗料は、基材の表面に直接塗布してもよく、基材の表面に公知の表面処理を施した上に塗布してもよい。

上記表面処理の具体例としては、基材表面の研磨、サンダー処理、封孔処理、ブラスト処理、化成処理、プライマー処理、下塗り剤の塗布が挙げられる。

30

また、基材に下塗り層を形成した後、この下塗り層上に本塗料を塗布してもよい。さらに、基材に下塗り層および中塗り層を形成した後、この中塗り層上に本塗料を塗布してもよい。つまり、本発明の塗膜付き基材が複層膜を有する場合、本塗膜は、上記複層膜におけるいずれの層を形成していてもよい。

【0045】

本発明の塗膜付き基材の製造方法の一例として、基材の表面に下塗り層、中塗り層および上塗り層をこの順に有する複層膜を有する、塗膜付き基材の製造方法（以下、「本実施形態の製造方法」ともいう。）であって、中塗り層または上塗り層が本塗料を用いて形成される方法を説明する。

【0046】

40

基材の材質に特に限定はなく、具体例としては、セメントコンクリート、自然石、ガラス、鉄、鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、チタン等から構成される無機基材、アクリル樹脂、ポリカーボネート、FRP、樹脂強化コンクリート等から構成される有機基材が挙げられる。

なかでも、家電製品、家具、建材および自動車部品等の外装部材用途においては、基材として、鉄、鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、チタン等の金属板（金属基材）が好ましく、アルミニウムがより好ましい。

鋼板の具体例としては、亜鉛めっき鋼板（電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっき等）、合金化亜鉛めっき鋼板（溶融亜鉛めっき後に合金化処理した合金化溶融亜鉛めっき等）、亜鉛合金めっき鋼板（溶融亜鉛-マグネシウムめっき、溶融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム

50

めっき、溶融亜鉛 - アルミニウムめっき等)、溶融アルミニウムめっき鋼板、溶融亜鉛 - ケイ素めっき鋼板、電気亜鉛 - 鉄めっき鋼板、電気亜鉛 - ニッケルめっき鋼板、電気亜鉛 - クロムめっき鋼板、これらの組み合わせの多層めっき鋼板およびステンレス鋼板が挙げられる。

金属板(アルミニウム等)を基材として用いる場合、塗膜密着性や耐食性の観点から、その表面に化成処理皮膜が形成された金属板が好ましい。化成処理の具体例としては、塗布クロメート処理、電解クロメート処理、クロムフリー処理およびリン酸塩処理が挙げられる。

#### 【0047】

下塗り層は、本塗膜の密着性、耐食性または防錆性を向上させる機能を有する。下塗り層の形成方法の具体例としては、下塗り塗料(プライマー塗料)を基材または化成処理皮膜の表面に塗布して、これを硬化させる方法が挙げられる。

10

中塗り層は、塗膜付き基材の意匠性や、本塗膜の層間密着性を向上させる機能を有する。中塗り層の形成方法の具体例としては、本塗料または本塗料以外の塗料を中塗り塗料として用い、上記中塗り塗料を下塗り層の表面に塗布して塗膜を形成し、形成した塗膜を硬化させる方法が挙げられる。

上塗り層は、中塗り層を保護し、塗膜付き基材の意匠性を向上させる機能を有する。上塗り層の形成方法の具体例としては、本塗料または本塗料以外の塗料を上塗り塗料として用い、上記上塗り塗料を中塗り層の表面に塗布して塗膜を形成し、形成した塗膜を硬化させる方法が挙げられる。

20

下塗り塗料、中塗り塗料、または上塗り塗料の塗布方法の具体例としては、静電塗装法、刷毛塗り、ローラー塗り、浸漬コーティング法、キャストコーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバーコート法、マイクログラビア法、インクジェット法、および、コンマコーター法が挙げられる。

#### 【0048】

下塗り塗料、中塗り塗料、または上塗り塗料を塗布して塗装層を形成し、塗装層を硬化させて塗膜を形成する際の硬化方法としては、使用する基材の耐熱性および硬化剤の種類によって、常温乾燥、強制乾燥、焼き付け乾燥等を適宜採用できる。

30

下塗り層、中塗り層、または上塗り層の膜厚は、通常0.5~200μmであり、0.5~100μmがより好ましく、1~60μmが特に好ましい。

下塗り塗料、中塗り塗料、または上塗り塗料に含まれ得る成分の具体例としては、本発明における含フッ素重合体、本発明における含フッ素重合体以外の含フッ素重合体を含むフッ素樹脂(ポリフッ化ビニリデン等)、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、変性ポリエステル樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。また、防錆顔料(リン酸亜鉛、鉛丹、亜鉛末、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、シアナミド鉛、塩基性クロム酸鉛、塩基性硫酸鉛等)、鱗片状顔料(酸化鉄、雲母、アルミニウム、ガラスフレーク等)を含んでもよく、防錆力を高める観点から、防錆顔料を含むのが好ましい。特に、下塗り塗料においては、ジソクリッチプライマーを用いてもよい。上記成分は、1種を単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、本塗料で挙げた成分を含んでもよい。

40

#### 【0049】

上記本実施形態の製造方法において、本発明の塗膜付き基材は、下塗り層、中塗り層、および上塗り層の各層間および層上に他の層が形成されていてもよい。また、下塗り層、中塗り層、および上塗り層は、下塗り塗料、中塗り塗料、および上塗り塗料を、それぞれ複数回塗り重ねて形成してもよく、各層が多層構造であってもよい。

#### 【0050】

上述した通り、本塗膜は意匠性および加工性に優れるため、本発明の塗膜付き基材は、優

50

れた外観を要求される窯業建材の用途において好適に使用できる。

【実施例】

【0051】

以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。例16、22～27は実施例であり、例17～21、28、29は比較例である。

【0052】

[含フッ素重合体の製造]

オートクレーブに、シクロヘキシルビニルエーテル (CHVE) (18.9g)、エチルビニルエーテル (18.2g)、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) (11.6g)、キシレン (55.8g)、エタノール (15.7g)、炭酸カリウム (1.1g)、tert-ブチルペルオキシピバレート (PBPV) の50質量%キシレン溶液 (0.7g)、およびクロロトリフルオロエチレン (CTFE) (58.2g) を導入して、攪拌下、65℃にて15時間重合した。オートクレーブ内溶液をろ過し、得られたる液を減圧留去して、含フッ素重合体1を含む溶液 (含フッ素重合体濃度60質量%) を得た。

含フッ素重合体1は、含フッ素重合体1が含む全単位に対して、CTFEに基づく単位、CHVEに基づく単位、EVEに基づく単位、HBVEに基づく単位を、この順に50モル%、15モル%、25モル%、10モル%含む重合体であった。また、含フッ素重合体1は、水酸基価が52mg KOH/gであり、Mnが2000であった。

【0053】

[上塗り光輝塗料の製造]

(例1～例10)

含フッ素重合体1に、表1に記載の成分を攪拌しながら添加したのち、さらに15～30分間攪拌して、上塗り光輝塗料1～10を得た。各成分の詳細は後述の通りである。

【0054】

[中塗り光輝塗料の製造]

(例11～例13)

含フッ素重合体1に、表2に記載の成分を攪拌しながら添加したのち、さらに15～30分間攪拌して、中塗り光輝塗料1～3を得た。各成分の詳細は後述の通りである。

【0055】

[トップクリヤー塗料の製造]

(例14～例15)

含フッ素重合体1に、表2に記載の成分を攪拌しながら添加したのち、さらに15～30分間攪拌して、トップクリヤー塗料1および2を得た。各成分の詳細は後述の通りである。

【0056】

(塗料の製造に使用した成分)

顔料1: Meoxal F120-58CWT (商品名) (メルク社製、酸化鉄被覆アルミニウムフレーク顔料 (平均粒子径17μm、酸化鉄含有量39%))

顔料2: フレンドカラー D851YE (商品名) (東洋アルミ社製、着色樹脂被覆アルミニウムフレーク顔料 (平均粒子径23μm))

顔料3: Iriodin 502 WNT (商品名) (メルク社製、酸化鉄被覆マイカフレーク顔料 (平均粒子径20μm))

顔料4: Colorstream F20-00 WNT (メルク社製、酸化鉄被覆シリカフレーク顔料 (平均粒子径21μm))

顔料5: 酸化鉄被覆アルミニウムフレーク顔料 (平均粒子径4μm、開発品、酸化鉄含有量15%)

顔料6: 酸化鉄被覆アルミニウムフレーク顔料 (平均粒子径55μm、開発品、酸化鉄含有量57%)

分散剤1: ディスパロン NS-5210 (商品名) (楠本化成社製、脂肪酸アミドを含

10

20

30

40

50

む分散剤)

分散剤 2 : D I S P E R B Y K - 2 1 5 2 (商品名) (ビクケミー社製、ポリエステルを含む分散剤)

分散剤 3 : D I S P E R B Y K - 2 1 5 5 (商品名) (ビクケミー社製、ブロック共重合体を含む分散剤)

紫外線吸収剤 1 : T i n u v i n 1 1 3 0 (商品名) (B A S F社製、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物)

紫外線吸収剤 2 : T i n u v i n 4 7 9 (商品名) (B A S F社製、トリアジン構造とヒドロキシフェニル基とを有する化合物)

硬化触媒 : スズ系の硬化触媒

硬化剤 : ブロック化イソシアネート基を 1 分子中に 2 以上有する化合物

光安定剤 : ヒンダードアミン系化合物

消泡剤 : アクリル重合体とシリコーンを含む溶液

レベリング剤 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンを含む溶液

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
塗料の種類	上塗り光輝塗料1	上塗り光輝塗料2	上塗り光輝塗料3	上塗り光輝塗料4	上塗り光輝塗料5	上塗り光輝塗料6	上塗り光輝塗料7	上塗り光輝塗料8	上塗り光輝塗料9	上塗り光輝塗料10
含フッ素重合体1を含む溶液の質量(g)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	81.0
含フッ素重合体1の質量(g)	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
顔料1(g)	3.09						3.19	3.15	3.15	3.09
顔料2(g)				3.09						
顔料3(g)					3.09					
顔料4(g)						3.09				
顔料5(g)		3.09								
顔料6(g)			3.09							
分散剤1(g)							3.0			
分散剤2(g)								2.0		
分散剤3(g)									2.0	
紫外線吸収剤1(g)	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18
紫外線吸収剤2(g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
硬化触媒(g)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硬化剤(g)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
光安定剤(g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
消泡剤(g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
バリア剤(g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2	例11	例12	例13	例14	例15
塗料の種類	中塗り光輝塗料1	中塗り光輝塗料2	中塗り光輝塗料3	トップクリヤー塗料1	トップクリヤー塗料2
含フッ素重合体1を含む溶液の質量(g)	74.8	74.8	78.2	81.0	80.0
含フッ素重合体1の質量(g)	42.3	42.3	42.3	43.4	43.4
顔料1(g)	10.00				
顔料2(g)		10.00			
顔料4(g)			3.00		
紫外線吸収剤1(g)	2.58	2.58	2.58	2.18	2.18
紫外線吸収剤2(g)					1.00
硬化触媒(g)	1.1	1.1	1.1	1.4	1.4
硬化剤(g)	11.1	11.1	11.1	14.1	14.1
光安定剤(g)				1.0	1.0
消泡剤(g)	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2
レベリング剤(g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

## 【0059】

## [試験片の作製]

## (例16)

ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂とを含むプライマー塗料を、パーコーターを用いて、クロメート処理された基材（アルミニウム板）に塗布して、下塗り層であるプライマー層を有するプライマー板（乾燥膜厚 5 μm）を得た。

次いで、フッ素樹脂を含むエナメル塗料を、パーコーターを用いて、上記プライマー板のプライマー層上に塗布し、190 にて60秒間乾燥させて、中塗り層であるエナメル層を有するエナメル板（下塗り層と中塗り層との合計乾燥膜厚 25 μm）を得た。

次いで、上塗り光輝塗料1を、パーコーターを用いて、上記エナメル板のエナメル層上に塗布し、230 にて60秒間乾燥させて、上塗り層である、上塗り光輝塗料1から形成されてなる塗膜を形成し、基材上に下塗り層（プライマー層）、中塗り層（エナメル層）および上塗り層（上塗り光輝塗料1からなる塗膜）がこの順に積層された3層の複層膜（下塗り層、中塗り層および上塗り層の合計乾燥膜厚 43 μm）を有する塗膜付きアルミニウム板1を得た。塗膜付きアルミニウム板1を試験片1として、後述の通り評価した。結果を表3に示す。

## 【0060】

## (例17～25)

上塗り光輝塗料1を、上塗り光輝塗料2～10に変更する以外は例14と同様にして、試験片2～10を得て、後述の通り評価した。結果を表3に示す。

## 【0061】

## (例26)

ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂とを含むプライマー塗料を、パーコーターを用いて、クロメート処理されたアルミニウム板に塗布して、下塗り層であるプライマー層を有するプライマー板（乾燥膜厚 5 μm）を得た。

次いで、中塗り光輝塗料1を、パーコーターを用いて、上記プライマー板のプライマー層上に塗布し、190 にて60秒間乾燥させて、中塗り層である、中塗り光輝塗料1から形成されてなる塗膜を有するメタリック板（下塗り層と中塗り層との合計乾燥膜厚 19 μm）を得た。

次いで、トップクリヤー塗料1を、パーコーターを用いて、上記メタリック板の中塗り層上に塗布し、230 にて60秒間乾燥させて、上塗り層であるトップクリヤー層を形成し、基材上に下塗り層（プライマー層）、中塗り層（中塗り光輝塗料1からなる塗膜）および上塗り層（トップクリヤー層）がこの順に積層された複層膜（下塗り層、中塗り層および上塗り層の合計乾燥膜厚 33 μm）を有する塗膜付きアルミニウム板11を得た。塗膜付きアルミニウム板11を試験片11として、後述の通り評価した。結果を表4に示す。

## 【0062】

## (例27～29)

10

20

30

40

50

トップクリアー塗料 1 を、トップクリアー塗料 2 に変更する以外は例 2 6 と同様にして、試験片 1 2 を得た。また、中塗り光輝塗料 1 を、中塗り光輝塗料 2 または 3 に変更する以外は例 2 6 と同様にして、試験片 1 3 および 1 4 を得た。得られた試験片 1 2 ~ 1 4 を後述の通り評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 3 】

[ 塗膜の評価 ]

( 塗膜の加工性 )

図 1 に示す 1 8 0 度曲げ試験によって判定した。試験片 X を氷水に浸漬させて 5 に冷却し、板厚 1 T のスペーサー 2 0 ( 図 1 ( B ) のスペーサー 2 0 A ) および 2 T のスペーサー 2 0 ( 図 1 ( C ) のスペーサー 2 0 B ) を荷重台 3 0 に挟み込んだ状態で、試験片 X を  
10  
基材圧延方向に対して垂直に 1 8 0 折り曲げた ( 図 1 ( A ) 参照 )。折り曲げ後、塗膜面の折り曲げ部 X c を観察して、割れやはがれ等の変状が生じるかをルーペ拡大で評価した。スペーサー 2 0 の板厚 T は、1 T につき 0 . 5 mm である。

：曲げ直径 X 1 が 0 . 5 mm ( 板厚 1 T ) でも、曲げ部 X c にクラックや剥がれが生じない。

x : 曲げ直径 X 1 が 0 . 5 mm ( 板厚 1 T ) だと、曲げ部 X c にクラックや剥がれが生じるが、曲げ直径 X 1 が 1 . 0 mm ( 板厚 2 T ) だと、曲げ部 X c にクラックや剥がれが生じない。

【 0 0 6 4 】

( 塗膜の意匠性 1 )

試験片における塗膜面の外観の意匠性を目視で評価した。

：塗膜の外観にむらがなく、一貫して金属光沢感があり、かつ色調が華やかである。

x : 塗膜の外観にむらがあり、金属光沢感がないか、部分的に色調がくすんでいる。

【 0 0 6 5 】

( 塗膜の意匠性 2 )

サンシャインウェザーメーター方式 ( J I S B 7 7 5 3 : 2 0 0 7 ) に準拠した促進耐候性試験機を用い、試験時間を 8 0 0 0 時間として促進耐候性試験を行った。試験開始前の 6 0 度鏡面光沢値の初期値を 1 0 0 % として、試験後の塗膜の 6 0 度鏡面光沢値の保持率 ( 光沢保持率 ) ( % ) を求め、以下の基準で評価した。なお、6 0 度鏡面光沢値は、変角光沢計 ( 商品名「 U G V - 6 P 」、入反射角 6 0 度、スガ試験機 ( 株 ) 製 ) にて測定した  
30  
。なお、光沢保持率が高いほど、塗膜の外観の持続性が高く、意匠性が良好である。

：8 0 0 0 時間における光沢保持率が 8 0 % 以上である。

x : 8 0 0 0 時間における光沢保持率が 8 0 % 未満である。

【 0 0 6 6 】

( 塗膜の意匠性 3 )

サンシャインウェザーメーター方式 ( J I S B 7 7 5 3 : 2 0 0 7 ) に準拠した促進耐候性試験機を用い、試験時間を 8 0 0 0 時間として促進耐候性試験を行った試験後の塗膜と、試験前の塗膜との色差を分光測色計 ( 商品名「 C M - 5 」、コニカミノルタ ( 株 ) 製 ) を用いて測定した。色差が小さいほど、塗膜の外観の持続性が高く、意匠性が良好である。

色差 (  $E^* a b$  ) = [ (  $L^*$  ) <sup>2</sup> + (  $a^*$  ) <sup>2</sup> + (  $b^*$  ) <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>

$L^*$  = 試験後の塗膜の  $L^*$  値 - 試験前の塗膜の  $L^*$  値

$a^*$  = 試験後の塗膜の  $a^*$  値 - 試験前の塗膜の  $a^*$  値

$b^*$  = 試験後の塗膜の  $b^*$  値 - 試験前の塗膜の  $b^*$  値

：8 0 0 0 時間における色差が 5 未満である。

：8 0 0 0 時間における色差が 5 以上 1 0 未満である。

x : 8 0 0 0 時間における色差が 1 0 以上である。

【 0 0 6 7 】

( 塗料の貯蔵安定性 )

貯蔵時に生じる沈殿物の凝集具合から光輝塗料の貯蔵安定性を評価した。光輝塗料 1 0 0 g をそれぞれ遠沈管に入れ、2 3 において 2 ヶ月静置し、生じる沈殿物の攪拌の容易性  
50

を評価した。

：ガラス棒などで光輝塗料を攪拌する時、沈殿物による抵抗を感じない。

：ガラス棒などで光輝塗料を攪拌する時、沈殿物による抵抗を感じるが、1分以内に抵抗は消失する。

：ガラス棒などで光輝塗料を攪拌する時、沈殿物による抵抗を感じるが、1分超3分以内に抵抗は消失する。

×：ガラス棒などで光輝塗料を攪拌する時、沈殿物による抵抗が大きく、3分超でも抵抗が消失しない。

【0068】

【表3】

10

表3	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25
塗料の種類	上塗り光輝塗料1	上塗り光輝塗料2	上塗り光輝塗料3	上塗り光輝塗料4	上塗り光輝塗料5	上塗り光輝塗料6	上塗り光輝塗料7	上塗り光輝塗料8	上塗り光輝塗料9	上塗り光輝塗料10
試験片の番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
塗膜の加工性	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○
塗膜の厚み1	○	×	×	○	○	×	○	○	○	○
塗膜の厚み3	○	○	○	×	○	○	○	○	○	△
上塗り光輝塗料の貯蔵安定性	○	△	×	◎	×	×	◎	△	△	○

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

【 表 4 】

表4	例26	例27	例28	例29
塗料の種類	中塗り光輝塗料1		中塗り光輝塗料2	中塗り光輝塗料3
試験片の番号	11	12	13	14
トップクリアー塗料の種類	トップクリアー塗料1	トップクリアー塗料2	トップクリアー塗料1	トップクリアー塗料1
塗膜の加工性	○	○	○	×
塗膜の意匠性1	○	○	○	×
塗膜の意匠性2	○	○	○	×
塗膜の意匠性3	○	○	×	○
中塗り光輝塗料の貯蔵安定性	○		◎	×

10

【 0 0 7 0 】

表3および表4に示す通り、親水性基を有する含フッ素重合体と、粒子径が所定範囲にある酸化鉄被覆アルミニウム顔料と、を含むフッ素系塗料から形成されてなる塗膜は、意匠性および加工性を具備する。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 1 】

X 試験片

X c 折り曲げ部

X 1 曲げ直径

1 T , 2 T 板厚

2 0 , 2 0 A , 2 0 B スペース

3 0 荷重台

20

30

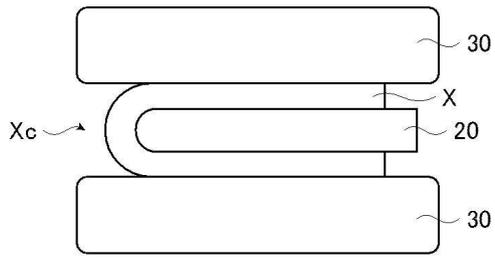
40

50

【図面】

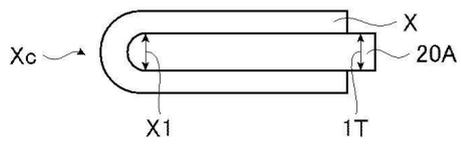
【図 1】

(A)



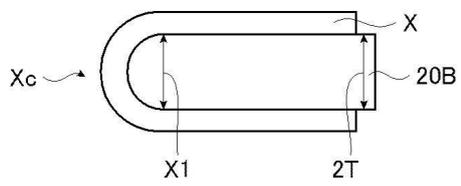
10

(B)



20

(C)



30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/30 (2006.01)</b>	B 3 2 B	27/20	A
<b>C 0 9 D</b>	<b>7/61 (2018.01)</b>	B 3 2 B	27/30	D
<b>C 0 9 D</b>	<b>7/63 (2018.01)</b>	C 0 9 D	7/61	
		C 0 9 D	7/63	
(56)参考文献	特開 2 0 0 2 - 2 8 5 0 9 3 ( J P , A )			
	特開 2 0 0 6 - 2 3 2 9 7 3 ( J P , A )			
	特開 2 0 0 0 - 1 8 6 2 3 4 ( J P , A )			
	特開 2 0 0 2 - 2 5 6 2 1 7 ( J P , A )			
	特開 2 0 1 4 - 0 5 8 6 1 2 ( J P , A )			
	特開平 0 9 - 0 3 1 3 7 2 ( J P , A )			
(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)			
	C 0 9 D 1 2 7 / 1 2			
	B 0 5 D 1 / 3 6			
	B 0 5 D 7 / 2 4			
	B 3 2 B 2 7 / 1 8			
	B 3 2 B 2 7 / 2 0			
	B 3 2 B 2 7 / 3 0			
	C 0 9 D 7 / 6 1			
	C 0 9 D 7 / 6 3			