

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-215411

(P2009-215411A)

(43) 公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09C 3/10 (2006.01)	C09C 3/10	4J037
C09C 1/36 (2006.01)	C09C 1/36	4J038
C09C 1/40 (2006.01)	C09C 1/40	
C09D 5/03 (2006.01)	C09D 5/03	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-59875 (P2008-59875)	(71) 出願人	399054321 東洋アルミニウム株式会社 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号
(22) 出願日	平成20年3月10日 (2008.3.10)	(71) 出願人	000117009 旭サナック株式会社 愛知県尾張旭市旭前町新田洞5050
		(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132 弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703 弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781 弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

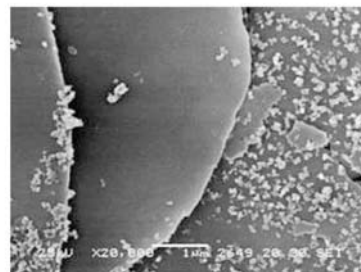
(54) 【発明の名称】 フレーク顔料、それを含む粉体塗料、それを用いて摩擦帯電式静電塗装機で塗装して得られた粉体塗装塗膜、それが形成された塗装物、およびフレーク顔料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、安価に製造できるドライブレンド粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、かつ色ムラを抑制し安定した摩擦帯電特性を有するフレーク顔料を提供することにある。

【解決手段】本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子と、該フレーク粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、微粒子と、を備え、該被膜の最外層は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の1種以上の第1結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の1種以上の第2結合ユニットと、を備える共重合体を含み、該微粒子は、上記最外層を介して固定されており、かつ摩擦帯電特性を該フレーク顔料に付与する特性を備えたものであることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレーク粒子と、該フレーク粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、微粒子と、を備えるフレーク顔料であって、

前記被膜の最外層は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の 1 種以上の第 1 結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の 1 種以上の第 2 結合ユニットと、を備える共重合体を含み、

前記微粒子は、前記最外層を介して固定されており、かつ摩擦帯電特性を前記フレーク顔料に付与する特性を備えたものであるフレーク顔料。

【請求項 2】

前記共重合体は、前記第 1 結合ユニットと前記第 2 結合ユニットと、さらに重合性モノマー由来の 1 種以上の第 3 結合ユニットと、を備える共重合体である、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 3】

前記第 3 結合ユニットは、スチレンまたはメチルメタクリレートに由来するものである、請求項 2 に記載のフレーク顔料。

【請求項 4】

前記フッ素を有するフッ素系重合性モノマーは、パーフルオロオクチルエチルアクリレートであり、

前記リン酸基を有する重合性モノマーは、2 - メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートまたは 2 - アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートである、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 5】

前記共重合体は、前記第 1 結合ユニットの含有率が 1 ~ 40 mol % の範囲であり、前記第 2 結合ユニットの含有率が 1 ~ 30 mol % の範囲であり、数平均分子量が 1000 ~ 50000 の範囲である、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 6】

前記共重合体は、溶媒に可溶な共重合体である、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 7】

前記微粒子は、アルミナ微粒子および / または酸化チタン微粒子である、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 8】

前記微粒子は、平均粒子径が 5 nm ~ 1 μm の範囲であり、前記フレーク粒子に対し 0.1 ~ 10 質量 % の範囲で固定されている、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 9】

前記フレーク粒子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金で構成される、請求項 1 に記載のフレーク顔料。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のフレーク顔料と、熱硬化性樹脂粉体と、を含む粉体塗料。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機で塗装し、焼付工程を経て得られた粉体塗装塗膜。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の粉体塗装塗膜が形成された塗装物。

【請求項 13】

前記共重合体を溶解し得る良溶媒中に前記フレーク粒子と前記共重合体とを添加する工程と、

前記良溶媒中において前記フレーク粒子と前記共重合体とを混練することにより前記フレーク粒子表面に前記共重合体を吸着させる工程と、

前記良溶媒中に前記微粒子を添加することにより前記共重合体表面に前記微粒子を吸着

10

20

30

40

50

させる工程と、

前記共重合体を溶解しない貧溶媒中に、前記良溶媒をその中の分散物とともに添加することにより前記共重合体を定着させる工程と、を含む請求項1に記載のフレーク顔料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗膜に高輝度感を与えると同時に色ムラを発生させないフレーク顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、最外層としてフッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の第1結合ユニットとリン酸基を有する重合性モノマー由来の第2結合ユニットとを備える共重合体からなる被膜を備え、さらにその最外層を介して摩擦帯電特性を付与する微粒子が固定されたフレーク顔料に関する。

10

【0002】

また、本発明は、該フレーク顔料を含有する粉体塗料に関する。さらに、本発明は、該フレーク顔料を用いた粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機にて塗装することにより色ムラがない外観を与える粉体塗装塗膜およびその塗膜が形成された塗装物に関する。また、本発明はフレーク顔料の製造方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

粉体塗料は有機溶剤を使用しない低公害型塗料として、自動車、家庭電化製品、家具、工作機械、事務機器、建材、玩具などの多くの産業分野において需要が増加しつつある。しかし、粉体塗料をアルミニウム顔料などのフレーク顔料を含んだメタリック塗装仕上げに適用する場合、フレーク顔料を基材に対し平行に配列させることが困難となるため色調が暗くなり、十分なメタリック感が得られないという欠点がある。そのため、このような粉体メタリック顔料組成物の有する欠点を克服するため、各方面で多くの研究開発努力がなされてきた。

20

【0004】

従来開発された粉体メタリック塗料の製造方法としては、金属フレーク顔料を熔融法によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練した後、粉碎などにより粉末化するメルトブレンド法、樹脂粉末とフレーク状顔料を混合して塗装するドライブレンド法、表面に金属フレーク状顔料を付着させた樹脂粉末を使用するボンデッド法などがある（たとえば、特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4参照）。

30

【0005】

しかし、メルトブレンド法においては、混練工程やその後の粉碎などによる樹脂粉末の粒度調整工程でフレーク顔料の変形が生じやすい。そのため、この方法で製造された粉体メタリック塗料を塗装して得られた塗膜の外観は十分に良好なものであるとはいえない。さらに、この製造方法においては、メタリック顔料としてアルミニウム粒子を用いた場合、粉碎工程においてアルミニウムの活性な表面が露出し、発火、粉塵爆発などの危険性が高くなるという問題がある。

【0006】

40

また、ドライブレンド法では、メタリック顔料の変形は比較的生じがたいという利点がある。しかし、粉体塗料をコロナ方式（高電圧強制帯電方式）の静電塗装により塗装する場合には、塗装時にメタリック顔料が帯電している必要があるため、アルミニウム粒子などの金属顔料をメタリック顔料として用いる場合には、あらかじめメタリック顔料の表面に樹脂をコーティングしておかねばならない。また、メタリック顔料と樹脂粉末の帯電率が異なるため、塗装時に樹脂粉末とメタリック顔料の分離現象が生じやすい。そのため、塗布前後で粉体塗料のメタリック顔料の含有率が変化するため、塗料を回収して使用すると色調が変化してしまい、塗料のリサイクルが事実上不可能であるという問題点がある。

【0007】

コロナ方式は、電極近傍を通過する空気を帯電させ、帯電した空気から樹脂粉末や顔料

50

粒子に電荷移動が生じ、結果的に樹脂粉末や顔料粒子が帯電するという帯電方式である。一般に空気から粉体塗料への電荷移動は1%未満と言われており、塗板には帯電した粉体塗料と大量の同荷電（一般にはマイナス）帯電空気が飛来することになる。この際、粉体メタリック塗料の場合には、いったん静電塗着したフレーク顔料が、同電荷帯電風により静電反発により部分的に吹き飛ばされるという現象が生じ、結果として焼付けた後の塗膜に色ムラが発生するという問題が生じる。また、メタリック顔料のドライブレンドをコロナ方式で塗装した場合、程度の差はあってもスピット発生の問題は避けられない。

【0008】

一方、粉体の静電塗装方式には、もうひとつ摩擦帯電式（トリボ式ともいう）塗装法がある。摩擦帯電式は樹脂粉末や顔料粒子を直接摩擦して帯電させるので、コロナ式と異なり帯電空気が発生しない。そのためメタリック顔料を含むドライブレンド粉体塗料を塗装した場合、色ムラを生じないという特長がある。また、高電圧電極が存在しないので、スピットも発生し難い。しかし、摩擦帯電式は樹脂粉末や顔料粒子を摩擦させて帯電させているので、摩擦帯電特性（摩擦により帯電する特性。トリボ特性ともいう）を有する素材でなければ使用できないという短所も併せ持つ。摩擦帯電特性の弱い素材に関しては、正電荷付与剤を添加剤として粉体塗料に添加することで摩擦帯電式の塗装が可能となる。一般にアルミナ微粒子（例えばアルミナのアエロジェルなど）や酸化チタンなどが使用される。しかし、正電荷付与剤を添加しても塗装可能となるだけの摩擦帯電特性を得られない素材もあり、そのような素材は摩擦帯電塗装ができない。

【0009】

メルトブレンド法およびドライブレンド法以外としては、樹脂粉末にフレーク顔料を結合させたボンデッド法が挙げられる。ボンデッド法としては、古くはブラシポリッシャーによりメタリック顔料を樹脂粉末表面に付着させる方法や、メタリック顔料で被覆されたアルミナボールなどの分散メディアに樹脂粉末を接触せしめて、樹脂粉末にメタリック顔料を転写し結合させる方法などが提案されてきた。しかし最近では以下の2つの手法が一般的に定着してきたようである。ひとつは、粉体塗料樹脂とメタリック顔料を粉体塗料樹脂の融点前後の温度をかけながら3次元回転式ミキサーなどで分散させる方法で、粉体塗料樹脂とメタリック顔料を熱融着させる方法である（H. Groebler, "Farbe und Lacke", 80, 930 (1974)）。もうひとつは、粉体塗料樹脂とメタリック顔料を結合剤を用いてボンディングする方法で、分散タンク内でドライブレンドを行なった後、そのまま攪拌分散を継続しながら結合剤溶液を噴霧し、引き続き分散タンク内を真空にして結合剤溶媒を留去する方法である（特許文献5参照）。これらの方法では、塗膜中へのメタリック顔料の導入率が安定しており、色ムラが発生し難く、基材に付着せずに回収された粉体塗料を再使用できるというメリットがある。

【0010】

しかし、熱融着法は量産設備の場合、粉体を温度ムラなく均一に加熱することが極めて困難で、そのため局所的に温度が上がり過ぎた部分の樹脂が溶融してブロッキングしてしまう。そのため運転が難しく、メタリック顔料のすべてを樹脂粉末に結合させるのは困難であり、樹脂粉末と結合しない遊離のメタリック顔料の粒子も多く共存してしまう。

【0011】

そして、遊離のメタリック顔料が多くなれば、付着効率の差から、塗料を回収して使用する場合に樹脂粉末とメタリック顔料の配合比が変わり、ドライブレンド法と同じく塗料回収後の再使用ができなくなる。さらに、メタリック顔料としてアルミニウム粒子などの金属顔料を用いる場合には、遊離のメタリック顔料が多く存在するため、発火、粉塵爆発などの危険も高くなる。

【0012】

いずれにしても、ボンデッド法は基材に塗着しなかった塗料の回収再利用、色ムラの改善という意味からは優れた方法であるが、十分なメタリック感という観点からはメルトブレンド法に勝るもののドライブレンド法と同等である。ボンデッド法の最大の問題はコスト的デメリットである。ボンデッド法はいずれの方法においても最初にドライブレンドして

10

20

30

40

50

からの処理であり、コスト的にドライブレンドと比較すると、処理代すべてがコストアップにつながる。

【0013】

メタリック感の改善という観点からは、表面がリン酸基含有化合物で被覆されたりん片状アルミニウムに関する技術も開示されている（たとえば、特許文献6参照）。しかし、上記の文献には、リン酸基含有不飽和単量体およびスチレンが記載されているが、同時に水酸基含有不飽和単量体が必須であると記載されている。水酸基のプロトンも活性プロトンであり、リン酸基含有不飽和単量体と水酸基含有不飽和単量体を同時に存在させて重合を行なった場合、性質の異なる2種の活性プロトン存在下で重合するのであるから、複雑な連鎖移動反応が生起し、生成したポリマー組成などの再現性がとれず、性能が安定しないという問題がある。また、この文献には、フッ素系モノマーについての記載はない。

10

【0014】

さらに、上記の文献ではリン酸基含有不飽和単量体とフッ素系単量体であるパーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレートとの重合体の記載があるが、この文献に記載されているのは、高分子分散安定剤により、重合粒子を分散させた分散液であり、重合体は溶液中に溶解しているわけではない。このような分散液で被覆させた場合、被覆過程において、ミセル微粒子がりん片状アルミニウム上に凝集して被覆するにしろ、ミセル破壊が生起して膜として被覆するにしろ、最外層は吸着高分子分散安定剤層であり、そのため発明の効果は高分子分散安定剤の影響を大きく受けるという問題がある。

【0015】

これらの問題を解決すべく本発明者らは、分子中にフッ化アルキル基を含有するフッ素系樹脂により表面が被覆されたアルミニウムフレーク顔料を用いるという方法を発明し、過去に出願した（たとえば、特許文献7参照）。この方法はフッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さを利用し、アルミニウムフレーク顔料を塗膜表面に浮かせることにより、アルミニウムフレーク顔料を基材に対し平行に配列させることができ、粉体塗装であるにもかかわらず優れたメタリック感が得られる。

20

【0016】

しかし、そのフッ化アルキル基の他物質に対する親和性の悪さゆえに、密着性に乏しく、オーバーコートクリアをかけた場合にオーバーコート層が剥離し易い、あるいは塗膜の傷などの補修に同じ塗料を塗装しても補修層が剥離し易い、などの問題があった。

30

【0017】

この問題を解決すべくさらに鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、フレーク粒子の表面をフッ化アルキル基を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体含有樹脂組成物からなる被膜で被覆することにより、粉体塗料中において好適に使用可能であり、さらに塗膜に高輝度感を与え、かつ良好な密着性を与えるフレーク顔料が得られることを見出し特許を出願した（特許文献8参照）。この発明により粉体塗装においても溶剤系や水系塗料と同レベルの十分なメタリック感を得られた。

【0018】

しかし、このような優れた顔料であってもドライブレンド法で製造した粉体塗料をコロナ方式で塗装するがぎり、コロナ特有の上述の問題点は解決できず、色ムラは発生してしまう。

40

【特許文献1】特開昭51-137725号公報

【特許文献2】特公昭57-035214号公報

【特許文献3】特開平09-071734号公報

【特許文献4】米国特許4138511号明細書

【特許文献5】国際公開第02/094950号パンフレット

【特許文献6】特開2001-029877号公報

【特許文献7】特開2003-213157号公報

【特許文献8】国際公開第2005/007755号パンフレット

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

上記の特許文献8の発明について摩擦帯電特性の有無を調べたところ、十分な摩擦帯電特性が認められなかったために好ましい塗膜が得られなかった。ここで、特許文献8の粉体塗料に、摩擦帯電特性を付与する目的で単にアルミナ微粒子を添加した場合には、塗装可能となるだけの摩擦帯電特性を得ることはできない。

【0020】

このように、アルミナ微粒子等の正電荷付与剤を添加しても摩擦帯電特性を得られない原因としては、以下のことが考えられる。すなわち、特開平9-310034号公報の段落0009には次のような記載がある。

「前記アルミナ微粒子を粉体粒子の表面に付着させるには、三井三池社製のヘンシェルミキサー、川田製作所製のスーパーミキサー、V型ブレンダー、コーン型ブレンダー等の混合機にて粉体粒子とアルミナ微粒子とを乾式混合すればよい。なお、前記アルミナ微粒子は前記乾式混合機を使用して粉体粒子の表面に単に付着しているだけでもよいし、該アルミナ微粒子の一部が粉体粒子の表面に埋没固着されていてもよい。該アルミナ微粒子の一部を粉体粒子表面に埋没固着させるには衝撃力及び圧縮力を粉体粒子とアルミナ微粒子の混合物に加えることで、粉体粒子の熱軟化を伴ってアルミナ微粒子を固着する表面改質機が使用できる。」

上記の記載から明らかなように、摩擦で帯電するのは正電荷付与剤であり、これが付着していれば付着した粒子があたかも帯電した粒子の挙動を示すが、付着せず外れてしまっただけでは正電荷付与剤（この場合はアルミナ微粒子）を添加しても摩擦帯電特性は得られない。そのため新たな工程を追加しても粒子の表面に正電荷付与剤を埋没固着する努力が払われるが高輝性顔料であるフレーク顔料に衝撃力及び圧縮力を加えることによりアルミナ微粒子を埋没固着させるとフレーク顔料が変形して高輝性が失われてしまう。また一般的に使用されているシランカップリング剤のような結合剤で処理することによってアルミナ微粒子をフレーク粒子表面に結合させることも可能であるが、このような結合剤を使用した場合にはフレーク粒子同士の互着や凝集が発生し好ましくない。もちろんこのような方法を採用すると工業的にはコストアップにつながる。このため、フレーク粒子の表面にアルミナ微粒子のような電荷付与剤を付着させることは知られていないし、そもそも付着させることは不可能であると考えられていた。

【0021】

安価なドライブレンド法で製造でき、高意匠の要因である高輝性と均一性（色ムラの抑制）を同時に実現しようとした場合、前者は特許文献8によりある程度実現可能であるが、後者はそれが摩擦帯電塗装を可能にしなければ実現することは困難である。すなわち、高輝性と均一性（色ムラの抑制）の両立は、特許文献8の粉体塗料に摩擦帯電特性を付与することが必要であり、その開発が強く望まれていた。

【0022】

したがって、本発明の主な課題は、安価に製造できるドライブレンド粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、かつ色ムラを抑制し安定した摩擦帯電特性を有するフレーク顔料を提供することである。

【0023】

また、本発明の別の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、安定した摩擦帯電特性を有する粉体塗料を提供することである。

【0024】

さらに、本発明の他の課題は、前記フレーク顔料を用いた粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機で塗装することにより、結果として優れたメタリック感および高輝度感を与え、色ムラのない粉体塗装塗膜およびその塗膜が形成された塗装物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明者は、上記課題を解決するために、メタリック顔料の基体粒子として用いられるフレーク粒子の表面を被覆する樹脂組成物の組成についてさまざまな工夫を検討し、鋭意研究開発を重ねた。

【0026】

その結果、本発明者は、フレーク粒子の表面をフッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の結合ユニットと、を備える共重合体を含有する被膜で被覆し、さらにその被膜を介して特定の微粒子を固定することにより、粉体塗料中において好適に使用可能であり、さらに塗膜に高輝度感を与え、摩擦帯電特性を与えるフレーク顔料が得られることを見出した。また、このようなフレーク顔料を用いた粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機で塗装することにより、優れたメタリック感および高輝度感を有し、色ムラのない粉体塗装塗膜および塗装物が得られることを見出し、本発明を完成した。

10

【0027】

すなわち、本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子と、該フレーク粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、微粒子と、を備え、該被膜の最外層は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の1種以上の第1結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の1種以上の第2結合ユニットと、を備える共重合体を含み、該微粒子は、上記最外層を介して固定されており、かつ摩擦帯電特性を該フレーク顔料に付与する特性を備えたものであることを特徴とする。

20

【0028】

ここで、この共重合体は、上記第1結合ユニットと上記第2結合ユニットと、さらに重合性モノマー由来の1種以上の第3結合ユニットと、を備える共重合体であってもよい。

【0029】

また、上記第3結合ユニットは、スチレンまたはメチルメタクリレートに由来するものであってもよい。また、上記フッ素を有するフッ素系重合性モノマーは、パーフルオロオクチルエチルアクリレートであり、上記リン酸基を有する重合性モノマーは、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートまたは2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートであってもよい。

【0030】

さらに、上記共重合体は、上記第1結合ユニットの含有率が1~40mol%の範囲であり、上記第2結合ユニットの含有率が1~30mol%の範囲であり、数平均分子量が1000~500000の範囲であってもよい。

30

【0031】

そして、この共重合体は、溶媒に可溶性共重合体であってもよい。

本発明のフレーク顔料において、摩擦帯電特性を付与する微粒子は、アルミナ微粒子および/または酸化チタン微粒子であってもよい。

【0032】

本発明のフレーク顔料に固定されている摩擦帯電特性を付与する微粒子は、平均粒子径が5nm~1μmの範囲であり、上記フレーク粒子に対し0.1~10質量%の範囲で固定されていてもよい。

40

【0033】

また、このフレーク粒子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金で構成されるフレーク粒子であってもよい。

【0034】

一方、本発明の粉体塗料は、上記のフレーク顔料と、熱硬化性樹脂粉体と、を含む粉体塗料である。

【0035】

本発明の粉体塗装塗膜およびその塗膜が形成された塗装物は、上記粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機で塗装し、焼付工程を経て得られたものである。

【0036】

50

また、本発明の上記フレーク顔料の製造方法は、上記共重合体を溶解し得る良溶媒中に上記フレーク粒子と上記共重合体とを添加する工程と、上記良溶媒中において上記フレーク粒子と上記共重合体とを混練することにより上記フレーク粒子表面に上記共重合体を吸着させる工程と、上記良溶媒中に上記微粒子を添加することにより上記共重合体表面に上記微粒子を吸着させる工程と、上記共重合体を溶解しない貧溶媒中に、上記良溶媒をその中の分散物とともに添加することにより上記共重合体を定着させる工程と、を含むものである。

【発明の効果】

【0037】

本発明のフレーク顔料は、上記のような構成を有することにより、粉体塗料において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、加えて色ムラを抑制した安定な摩擦帯電特性を与えるフレーク顔料である。

10

【0038】

さらに、本発明の粉体塗料は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与え、さらに良好な密着性を与え、加えて色ムラを抑制した安定な摩擦帯電特性を与える粉体塗料である。

【0039】

本発明の粉体塗装塗膜およびその塗膜が形成された塗装物は、上記粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機で塗装し、焼付工程を経て得られたものであり、優れたメタリック感および高輝度感を与え、色ムラのない塗膜およびその塗膜が形成された塗装物である。

20

【0040】

この発明の上記および他の目的、特徴、局面および利点は、この発明に関する次の詳細な説明から明らかとなるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

<フレーク顔料>

本発明のフレーク顔料は、フレーク粒子と、該フレーク粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜と、微粒子と、を備えるものであって、該被膜の最外層は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の1種以上の第1結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の1種以上の第2結合ユニットと、を備える共重合体を含み、該微粒子は、該最外層を介して固定されており、かつ摩擦帯電特性をこのフレーク顔料に付与する特性を備えたものであることを特徴とする。以下、各構成要素について説明する。

30

【0042】

<フレーク粒子>

本発明に用いるフレーク粒子は、フレーク顔料の基体粒子として知られる従来公知のフレーク粒子を特に限定することなく用いることができる。たとえば、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属フレークおよびそれらの合金フレークが挙げられ、非金属フレークとしては、パールマイカ、透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ等を挙げることができる。

40

【0043】

これらのフレーク粒子の中でも、アルミニウムフレークまたはアルミニウム合金フレークは金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすく、特に好適である。すなわち、本発明で用いるフレーク粒子としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金で構成されるものが特に好ましい。

【0044】

本発明に用いるフレーク粒子の平均粒径は、通常1~100 μm 程度が好ましく、より好ましくは3~60 μm である。平均厚みは通常0.01~5 μm 程度が好ましく、より好ましくは0.02~2 μm である。

【0045】

50

平均粒径が100 μmを超える場合は、フレーク粒子が塗膜表面に突き出る傾向を示し、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があり、平均粒径が1 μm未満の場合は、メタリック感あるいは光輝感が低下する傾向がある。また、平均厚みが5 μmを超える場合は、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があることに加え、製造コストアップにもつながる場合もあり、平均厚みが0.01 μm未満の場合は、強度が低下する傾向があるばかりでなく、製造工程中の加工が困難になる場合がある。

【0046】

フレーク粒子の平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシーブ法、コールターカウンター法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布により体積平均を算出して求められる。平均厚みについては、フレーク粒子の隠蔽力と密度より算出される。

10

【0047】

また、本発明に用いるフレーク粒子としてアルミニウムフレーク（アルミニウムで構成されるフレーク粒子）を使用する場合には、当該アルミニウムフレークはどのような製造方法により得られたものであってもよく特に限定されないが、例えばアトマイズされたアルミニウム粉末をボールミル等により湿式あるいは乾式で磨砕する方法で得られたものが挙げられる。このような方法において得られたアルミニウムフレークの表面には、磨砕時に添加する磨砕助剤が吸着していてもよい。磨砕助剤としては、たとえば脂肪酸（オレイン酸、ステアリン酸）、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などが挙げられる。これらはアルミニウムフレーク表面の不必要な酸化を抑制し、光沢を改善する効果を有する。吸着量は、アルミニウムフレーク100質量部に対し2質量部未満であることが好ましい。2質量部以上の場合は、表面光沢が低下するおそれがある。

20

【0048】

本発明に用いるフレーク粒子に多彩な色彩を付与するため、フレーク粒子の表面に各種の着色剤や着色顔料を付着させることができる。

【0049】

その着色剤や着色顔料としては、特に限定するものではないが、たとえば、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、黄鉛、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、アゾ顔料（アゾメチン金属錯体、縮合アゾなど）、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、縮合多環類顔料、などが挙げられる。

30

【0050】

本発明に用いるフレーク粒子に着色剤や着色顔料を付着させる方法は、特に限定されないが、分散剤で着色顔料を被覆した後、非極性溶媒中でフレーク粒子と攪拌混合することにより、当該フレーク粒子に着色顔料を付着させる方法が好ましい。

【0051】

上記の分散剤としては、安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸、p-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸等の芳香族カルボン酸；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ化合物；アルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物などが好適に使用される。

40

【0052】

同じく、本発明に用いるフレーク粒子に多彩な色彩を付与するため、フレーク粒子の表

50

面に干渉膜などを形成することができる。その方法としては、特に限定はされないが、たとえば、金属フレークの個々の粒子表面に光干渉性酸化皮膜を形成するには、酸素量をコントロールした雰囲気中で金属フレークを300～700程度に加熱することにより、表面に空気酸化皮膜を形成する方法、あるいは遷移金属等の酸化物の前駆体でフレーク金属顔料を被覆し加熱分解する方法が好ましい。

【0053】

また、本発明に用いるフレーク粒子としては、マイカ、表面着色マイカ、ガラスフレーク、表面着色ガラスフレーク、パール、アルミナフレーク、着色アルミナフレーク、シリカフレーク、着色シリカフレーク、酸化鉄フレーク、グラファイトフレーク、ホログラム顔料フレーク、コレステリック液晶ポリマーからなるフレーク顔料などを単独あるいは2

10

【0054】

<被膜>

本発明の被膜は、上記フレーク粒子の表面を被覆するものであって、単層で構成されていてもよいし、複層で構成されていてもよい。そして、該被膜の最外層は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の1種以上の第1結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の1種以上の第2結合ユニットと、を備える共重合体を含むことを特徴としている。ここで、最外層とは、被膜の表面を構成する層であり、被膜が単層の場合はその層が最外層となる。

【0055】

一方、被膜が複層で構成される場合は、その最外層が上記の構成を有する限り、他の層（最外層以外の層）として種々の層を含むことができる。たとえば、本発明に用いるフレーク粒子に耐薬品性、耐水性あるいは耐候性を付与するため、最外層とフレーク粒子との間（好ましくはフレーク粒子の表面）に必要な応じて他の樹脂層を形成することができる。その方法としては、特に限定はされないが、フレーク粒子を有機溶媒中に分散したスラリーに重合性モノマーを添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱しながらアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどの重合開始剤を添加することにより、モノマーを重合させ金属フレーク表面に重合体を析出させる方法が好ましい。

20

【0056】

上記の重合性モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド、などが使用可能である。

30

40

【0057】

<最外層>

本発明の被膜の最外層は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマー由来の1種以上の第1結合ユニットと、リン酸基を有する重合性モノマー由来の1種以上の第2結合ユニットと、を備える共重合体を含むことを特徴としている。ここで、本発明において第1結合ユニットや第2結合ユニットなどとして表現される「結合ユニット」とは、共重合体等のポ

50

リマーを構成する繰り返し単位をいい、各モノマーに由来する構成単位である。また、「1種以上の第1結合ユニット」とは、フッ素を有するフッ素系重合性モノマーに由来する結合ユニットが共重合体に1種もしくは2種以上含まれること（すなわち共重合体がフッ素を有するフッ素系重合性モノマーを1種または2種以上用いて生成されること）を意味し、「1種以上の第2結合ユニット」とは、リン酸基を有する重合性モノマーに由来する結合ユニットが共重合体に1種もしくは2種以上含まれること（すなわち共重合体がリン酸基を有する重合性モノマーを1種または2種以上用いて生成されること）を意味する。

【0058】

本発明の被膜の最外層は、このような共重合体のみによって構成されていてもよいし、本発明の効果を妨げない程度であれば他の成分を含むこともできる。

10

【0059】

<第1結合ユニット>

本発明の最外層に含まれる共重合体を構成する第1結合ユニットは、フッ素を有するフッ素系重合性モノマーに由来するものである。ここで、第1結合ユニットの役割は、フッ素を有するフッ素系重合性モノマーに起因する他物質に対する親和性の低さを利用し、この共重合体が吸着したフレイク粒子（すなわちこの共重合体により被覆されたフレイク粒子）を塗膜表面に浮かせることにある。この効果により、フレイク顔料を基材に対し平行に配列させることができ、優れたメタリック感が得られる。

【0060】

ここで、フッ素を有するフッ素系重合性モノマーとは、重縮合や付加重合（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合）できるモノマーであり、これらが重合した結果得られる共重合体分子中にはフッ素が含有される。このフッ素は主鎖に含まれるものであってもよいし、側鎖に含まれるものであってもよく、その存在位置は特に限定されない。

20

【0061】

また、このようなフッ素を有するフッ素系重合性モノマーは、環状の重合性モノマーであってもよいし、直鎖式の重合性モノマーであってもよい。

【0062】

フッ素が主鎖に含有される共重合体を与えるフッ素系重合性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドなどが挙げられる。

30

【0063】

一方、フッ素が側鎖に含有される共重合体を与えるフッ素系重合性モノマーとしては、パーフルオロアルキルアルコールのメタクリル酸またはアクリル酸エステル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられ、具体的にはトリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフロロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチルアクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロプロピルビニルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0064】

本発明においては、上記のようなフッ素を有するフッ素系重合性モノマーの中でも特にパーフルオロオクチルエチルアクリレートを用いることが好ましい。フッ素を有するフッ素系重合性モノマーの原料として $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ が商業的に最も汎用性が高く（たとえば界面活性剤業界などで多用される）、そのため入手が容易でかつフッ素含有化合物の中では比較的安価なためである。また、パーフルオロアルキル基の長さがC8（炭素数8）というのが十分な撥水撥油性を発揮し易く、扱い易いため商業的に最も汎用性が高い。パーフルオロアルキル基が短かくても本発明の効果を奏することは可能であるが撥水撥油性が弱くなり、フレイク粒子を塗膜表面に浮かせる効果が弱くなる。また、パーフル

50

オロアルキル基が長すぎるとパーフルオロ基が微結晶を形成して溶媒への溶解性が乏しくなるなどの製造効率の面において不都合が生じる。

【0065】

<第2結合ユニット>

本発明の最外層に含まれる共重合体を構成する第2結合ユニットは、リン酸基を有する重合性モノマーに由来するものである。ここで、第2結合ユニットの役割は、リン酸基の優れた吸着性を利用し、この共重合体をフレーク粒子に吸着させることにある。さらに、このリン酸基が摩擦帯電特性を付与する後述の微粒子に吸着することにより、この最外層を介して摩擦帯電特性を付与する微粒子をフレーク粒子に固定することができる。なお、リン酸基がフレーク粒子に対し優れた吸着性を示すということは、吸着操作でフレーク粒子に共重合体を被覆することができるということであり、従来法である重合による樹脂被覆法と比較し、被覆対象となるフレーク粒子の品種ごとに長い反応時間と煩雑な重合プロセスを適用することが不要となり、工業的製造に有利なプロセスを提供できる。勿論、従来通り、重合による樹脂被覆法により共重合体をフレーク粒子に対して直接被覆してもよい。

10

【0066】

ここで、リン酸基を有する重合性モノマーとは、重縮合や付加重合（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合）できるモノマーであり、これらが重合した結果得られる共重合体分子中にはリン酸基が含有される。

【0067】

このようなリン酸基を有する重合性モノマーとしては、重合性不飽和結合およびリン酸基を同一分子中に少なくともひとつずつ有する化合物が挙げられる。具体的には、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドフォスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドフォスフェート、10-アクリロイルオキシデシルアシッドフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデシルアシッドフォスフェート、などの（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシッドフォスフェートなどが好ましい（アルキル鎖：炭素数2～20）。さらに、グリシジル（メタ）アクリレートとモノアルキル（炭素数1～20）リン酸との等モル付加物も、リン酸基含有不飽和単量体として使用できる。なお、リン酸基を有する重合性モノマーは、これらに限定されるものではない。

20

30

【0068】

本発明においては、上記のようなリン酸基を有する重合性モノマーの中でも特に2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートまたは2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートであってもよい。リン酸エステルは厳密にモノエステルのみの単体を合成するのは困難で、一般的にジエステルを不純物として含んでいる。重合性モノマーの場合、ジエステルは架橋剤となるので溶解性を阻害して好ましくない。工業製品として比較的モノエステルの純度が高いのは、化学構造の簡単な化合物であり、その条件に当てはまるのが上記のモノマーのためである。また、フッ素系重合性モノマーであるパーフルオロオクチルエチルアクリレートとの組み合わせを考えた場合、重合の均一性を勘案すれば重合性が似たモノマーが有利であり、その意味で重合活性部位が同じ（メタ）アクリル

40

【0069】

<第3結合ユニット>

上記共重合体は、上記第1結合ユニットと上記第2結合ユニットと、さらに重合性モノマー由来の1種以上の第3結合ユニットと、を備えるものであってもよい。

【0070】

このような第3結合ユニットは、当該共重合体の溶媒に対する溶解性を改善するために含有されることが好ましい。前述のリン酸基が有するOHのプロトンは活性プロトンであり、ラジカル重合を行なった場合、非常に連鎖移動し易いと考えられる。そのため、この第3結合ユニットを構成する重合性モノマーが共存しないとラジカル成長末端が、すでに

50

重合した共重合体のリン酸基に連鎖移動し三次元架橋を形成することにより不溶化し易くなる。ラジカル重合以外の重合法、たとえばイオン重合を用いれば、この問題は解消すると考えられるが、重合操作の簡便さからはラジカル重合が好ましい。

【0071】

ラジカル重合において、上記のような第3結合ユニットを構成する重合性モノマーを共存させずに不溶化を抑制しようとした場合、重合の際のモノマー濃度を極端に低下させなければならず、収率も極端に低下し、現実的ではない。このような第3結合ユニットを構成する重合性モノマーを利用することにより、ラジカル重合でも不溶化せず、収率も現実的な範囲で許容される共重合体を得られる。

【0072】

このように第3結合ユニットを構成する重合性モノマーを添加する目的は、上記のような架橋による不溶化を防止するためであり、第1結合ユニットおよび第2結合ユニットを構成するモノマーと同様、重合活性部位が1分子中に1ヶ所のみモノマー（単官能モノマー）であることが好ましい。

【0073】

このような条件を満足するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、フェニルビニルスルフィド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

上記に例示したモノマー中、スチレンまたはメチルメタクリレートを選択することが好ましい。すなわち、第3結合ユニットは、スチレンまたはメチルメタクリレートに由来するものが好ましい。後述するようにフレーク粒子表面に共重合体を定着させる際には、まず良溶媒中でフレーク粒子表面に共重合体を吸着させ、そしてこのような吸着状態のものを含むスラリーを貧溶媒中へ分散させる。しかし、貧溶媒中には微量の良溶媒が残存する場合があります、その場合には微量の良溶媒が共重合体のポリマー鎖に浸透することによってこれが一種の可塑剤として作用し、共重合体のTg（ガラス転移点）を低下させることがある。このように共重合体のTgが低下すると、得られるフレーク顔料表面にいわゆるタック性が発現してフレーク顔料同士が互着凝集する場合がある。本発明において、上記第3結合ユニットがスチレンまたはメチルメタクリレートに由来するものであれば、これらはともにこれらをモノマーとするホモポリマーのTgが高いので、これらのうち少なくとも一方が共重合体中に含まれる場合には、このような微量の良溶媒共存下において（本発明の製造工程は後述するが、その中でこのような場合がある）たとえ良溶媒が可塑剤として作用することによりTg低下が発生したとしても、それによるタック性の発現が比較的少なく、フレーク顔料の互着凝集を低減することが可能である。

【0075】

このように、ラジカル重合と第3結合ユニットを構成する重合性モノマーの使用とを前提とした場合、上記の共重合体は、上記第1結合ユニットの含有率が1~40mol%の範囲であり、上記第2結合ユニットの含有率が1~30mol%の範囲であり、数平均分子量が1000~500000の範囲であることが好ましい。なお、第1結合ユニットおよび第2結合ユニットの含有率は、それぞれフッ素を有するフッ素系重合性モノマーおよびリン酸基を有する重合性モノマーの含有率とみなすことができる。

【0076】

上記各含有率において、その上限を超えると重合して得られた共重合体は不溶化する傾向があり、また下限に満たない場合は塗膜のメタリック感、光輝感等の外観が極端に低下する傾向がある。また、上記数平均分子量が1000未満の場合、吸着性が低下し塗膜のメタリック感が極端に低下する。数平均分子量が500000を越える場合は、被覆処理

10

20

30

40

50

したフレーク顔料を貧溶媒に分散させる際、凝集傾向となり、粉体塗装用顔料として不適切なものとなる。

【0077】

< 共重合体の特性等 >

本発明における共重合体は、表面処理剤として吸着法でフレーク粒子表面を被覆する場合においては溶媒に可溶であることが望まれる。そのため上記フッ素を有するフッ素系重合性モノマーおよびリン酸基を有する重合性モノマーは、重合活性部位が1分子中に1ヶ所のみモノマー（単官能モノマー）であることが好ましく、得られた共重合体はリニア骨格ポリマー（三次元架橋されていないポリマー）であることが望ましい。

【0078】

重合活性部位が複数になると、一般に三次元架橋し、あらゆる溶媒に不溶となる。重合活性部位が複数であってもそのモル分率が非常に低い場合は、分岐骨格ポリマーとなり、この場合は可溶溶媒が存在する場合があるので、本発明において用いることができる。

【0079】

本発明の共重合体においてはリニア、分岐などのポリマー骨格構造に特に限定はなく、溶解可能な溶媒が存在すれば良い。また、溶媒は処理するフレーク粒子に影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではない。

【0080】

なお、本発明の共重合体においては、溶媒に対する溶解性を向上させる観点から、第1結合ユニットにおいてはフッ素を有する置換基が、また第2結合ユニットにおいてはリン酸基が、それぞれ側鎖として存在する構造が特に好ましい。

【0081】

< 共重合体の合成方法 >

本発明の被膜の最外層を構成する共重合体を合成するためには、上記モノマーを共重合させれば良いが、その重合法に特に制限は無い。重合方法は、付加重合（ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、開環重合）や重縮合が挙げられるが、ラジカル重合が簡便にできるので好ましい。ラジカル重合においても塊状重合、溶液重合、乳化重合、エマルジョン重合等、各種の手法があるが、本発明においてはその手法は限定されない。

【0082】

ただし本発明における共重合体は、表面処理剤として吸着法にてフレーク粒子表面を被覆する場合においては溶媒に可溶でなくてはならず、その観点からすると均一溶液重合が奨励される。なお本発明をより詳細に説明するために、以下では、第3結合ユニットを構成する重合性モノマーをも用いたラジカル均一溶液重合の場合を例にとり説明する。

【0083】

まず、当該重合に使用できる溶媒は、均一溶液重合を前提に考えているので、使用モノマー種すべてと生成した共重合体を溶解し得る溶媒であれば良く、特に限定はされない。一般にリン酸基を有する重合性モノマーは極性が高く、このため非極性溶媒にはあまり溶解しない。よってアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、炭素数が4以下のアルコール類、などが好ましいが、特にこれらに限定されるものではない。溶媒の使用量は、重合溶液のモノマー濃度に換算して5～50質量%に対応する量が好ましい。5質量%未満では共重合体の収率が極端に低下し、50質量%を超えるとゲル化して不溶化し易くなる。

【0084】

重合開始剤は上記で選択した溶媒に可溶であれば特に限定はない。アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）やベンゾイルパーオキサイド（BPO）、クメンヒドロペルオキシドなどが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

使用量も限定はないが、0.1～10質量%の範囲が好ましい。0.1質量%未満では共重合体の収率が極端に低下し、10質量%を超えるとオリゴマー化する。

【0086】

10

20

30

40

50

反応温度の適正範囲は、使用開始剤の種類により決まる。例えば前述の例は中温開始剤と呼ばれるカテゴリーに属する開始剤であり、40～100 が好ましい反応温度となる。40 未満では重合は進行せず、100 を超えると開始剤はすみやかに分解してしまうので、反応のコントロールが困難となる。もちろん開始剤種に限定はないので、反応温度にも限定はない。

【0087】

反応時間の適正範囲は、開始剤種と反応温度により決まる。開始剤種と反応温度が決定すれば、開始剤の半減期は一義的に決まる。半減期の0.2～4倍が反応時間としては好ましい。0.2倍未満では共重合体の収率が極端に低下し、4倍を超える時間反応を継続させてもあまり収率の増加はないが、これに限定されるものではない。

10

【0088】

本発明においては重合した共重合体の回収精製法も特に限定はされない。また、特に精製していない重合反応液を用いても本発明は達成できる。精製回収を行なう場合は、一般的な再沈殿法、フリーズドライ法、カラム分離法、抽出法などが使用できるが、再沈殿法が簡便で好ましい。本発明をより詳細に説明するための以下の記載は、再沈殿法を例にとるものである。

【0089】

この再沈殿法に使用する貧溶媒は、生成する共重合体を溶解しないものでなくてはならない。さらに未反応モノマーを溶解するものが好ましい。未反応モノマーを溶解せず沈殿もしくは相分離させるような溶媒を使用した場合は、沈殿させた共重合体は未反応モノマーを含むので、別に生成した共重合体を溶解せず、未反応モノマーを溶解する溶媒で、未反応モノマーを抽出除去する必要がある。

20

【0090】

このような溶媒としては、エタノール、メタノール、プロピルアルコールなどの炭素数が3以下のアルコールが好ましい例として挙げられるが、他にヘキサン、ヘプタン、メルベイユ（商品名）などのアルカンを例示することができる。しかし、これらに限定されない。特にモノマー種が変わると上述の条件を満たす溶媒は変化するので、限定はできない。

【0091】

また、再沈殿法で使用する貧溶媒の種類や量、投入する共重合体溶液の量は、生成する共重合体の性状、濃度などによってケース・バイ・ケースでコントロールしなければならない。コントロールの方法は一般的な高分子再沈殿精製法と同様である。

30

【0092】

<微粒子>

本発明で用いられる微粒子は、上記最外層を介して固定されており、かつ摩擦帯電特性をフレイク顔料に付与する特性を備えたものである。ここで、「最外層を介して」固定されるとは、該微粒子が最外層によりフレイク顔料の表面に固着されることをいい、該微粒子の少なくとも一部のもが最外層から露出している限り（フレイク顔料の表面に露出する限り）、その全部または一部が最外層中に埋没されるものが含まれていてもよい。

40

【0093】

本発明において摩擦帯電特性をフレイク顔料に付与する特性を備えた微粒子（以下、単に「摩擦帯電特性を付与する微粒子」ともいう）をフレイク粒子表面に固定する目的は、フレイク顔料に摩擦帯電特性を付与することにある。よって、本発明における摩擦帯電特性を付与する微粒子は、一般に摩擦帯電式静電塗装で使用される帯電助剤であることが好ましく、入手のし易さ等を考慮すると、特に好適に使用されるのはアルミナ微粒子（アエロジェル）および/または酸化チタン微粒子であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、このような摩擦帯電特性をフレイク顔料に付与する特性を備えた微粒子は、平均粒子径が5nm～1μmの範囲であることが好ましい。

【0094】

本発明における摩擦帯電特性を付与する微粒子のフレイク粒子表面への固定方法の詳細

50

は後述するが、その工程の中で摩擦帯電特性を付与する微粒子は有機溶媒中に分散される。摩擦帯電特性を付与する微粒子の平均粒径が5 nm未満の場合は、完全には分散されず凝集して平均粒径5 nm以上の凝集塊を形成し、この凝集塊が固定される結果となる。摩擦帯電特性の付与という目的からは凝集塊の固定でも目的は達成される。すなわち本発明において好適に使用される摩擦帯電特性を付与する微粒子の平均粒子径の範囲の下限は、特に制限されないが、5 nm未満にする意味はない。また、平均粒子径の範囲の上限は1 μm以下とすることが好ましく、これを超えるとフレイク粒子表面への機械的固定強度が不十分となり、使用中に摩擦帯電特性を付与する微粒子が脱落する可能性がある。

【0095】

本発明における摩擦帯電特性を付与する微粒子の使用量は、フレイク粒子に対し0.1 ~ 10質量%が好ましい。0.1質量%未満であると摩擦帯電特性の付与が不十分となり、10質量%を超えると摩擦帯電特性を付与する微粒子自体の光の乱反射効果で、塗膜を形成した場合の輝度が低下してしまう。

【0096】

<共重合体によるフレイク粒子表面の被覆と微粒子の固定の原理>

本発明における共重合体によるフレイク粒子表面の被覆方法と摩擦帯電特性をフレイク顔料に付与する特性を備えた微粒子の固定方法を具体的に説明する前に、その原理を説明する。まず、共重合体が可溶性溶媒中でフレイク粒子と溶解した共重合体を接触させる。すると共重合体中のリン酸基がフレイク粒子表面に吸着する。この状態では共重合体分子はフレイク粒子表面に局在するものの、この吸着した部分(以下「吸着ユニット」という)以外の部分は溶媒に溶解しようとしているので、フレイク粒子が共重合体の固体被膜で完全に被覆されているわけではない。この状態を便宜上「吸着」または「吸着状態」と呼ぶ。この吸着状態における共重合体のリン酸基の吸着ユニットは吸着平衡状態にあり吸着と脱着を繰り返している。この状態の時に摩擦帯電特性を付与する微粒子を同じ溶媒で分散させた分散液を添加すると、フレイク粒子と吸着状態にある共重合体のリン酸基の吸着ユニット以外の未吸着ユニット(すなわちフレイク粒子と吸着していないリン酸基の吸着可能部位)の一部が摩擦帯電特性を付与する微粒子と吸着し摩擦帯電特性を付与する微粒子をこの共重合体を介してフレイク粒子表面に局在化させる。

【0097】

共重合体がフレイク粒子および摩擦帯電特性を付与する微粒子に吸着した吸着状態では、共重合体は半溶解状態にあるが、これを共重合体が溶解しない溶媒(貧溶媒)に投入すると、溶媒組成が変化して共重合体は固体として析出する。これを便宜上「定着」と呼ぶ。定着を行なう場合には共重合体が吸着したフレイク粒子同士が共重合体を介して結合しないように、十分に攪拌した貧溶媒中に共重合体が吸着したフレイク粒子および摩擦帯電特性を付与する微粒子を投入し、分散状態で定着させるのが重要である。定着操作を行なうことにより、共重合体は固体被膜となり、フレイク粒子表面への被覆と摩擦帯電特性を付与する微粒子固定が完成する。つまり、この定着操作により、フレイク粒子を被覆する被膜の最外層を構成する共重合体を介して摩擦帯電特性を付与する微粒子が固定されることになる。なお、摩擦帯電特性を付与する微粒子は共重合体とフレイク粒子との間や共重合体中に固定されるものもあるが、その大部分はフレイク粒子を被覆する被膜の最外層を構成する共重合体を介して固定されることになる。すなわち、摩擦帯電特性を付与する微粒子が、フレイク粒子に形成される最外層の表面に存在するという構成となる。このような構成とすることで、フレイク粒子に形成される最外層の表面に存在する摩擦帯電特性を付与する微粒子と粉体塗料を帯電させる働きをする摩擦帯電式静電塗装機のトリボガン内部のテフロン(登録商標)が摩擦して電荷が発生し、その結果、本発明のフレイク顔料に摩擦帯電特性が付与されることになる。したがって、摩擦帯電特性を付与する微粒子がフレイク粒子に形成される最外層の表面に存在せず、共重合体とフレイク粒子との間や共重合体中にのみ固定される構成とした場合には、摩擦帯電特性を付与する微粒子がテフロン(登録商標)と摩擦できず帯電しないことになり摩擦帯電特性が付与されない。

【0098】

この原理から明らかなように、共重合体溶液、フレーク粒子、摩擦帯電特性を付与する微粒子の混合順序はきわめて重要となる。もし、先に摩擦帯電特性を付与する微粒子と共重合体溶液とを混合すると、摩擦帯電特性を付与する微粒子が共重合体を介して凝集し、析出してしまふ。また、フレーク粒子と摩擦帯電特性を付与する微粒子を混合しておいて、そこに共重合体溶液を添加混合した場合は、局所的に摩擦帯電特性を付与する微粒子の凝集析出が発生し、均一な処理にはならない。あくまで共重合体溶液とフレーク粒子の混合が先で、その後に摩擦帯電特性を付与する微粒子を混合し、最後に定着を行なわなくては本発明は完成しない。

【0099】

なお、前述したように摩擦帯電特性を付与する微粒子を目的粒子に付着させるには、単にこれら両者を混合するだけで摩擦帯電特性を付与する微粒子が目的粒子（摩擦帯電特性が付与される粒子）に付着して摩擦帯電特性をその目的粒子に与えることができる場合とできない場合とがあり、本発明のフレーク粒子（目的粒子）の場合は後者であることが後述する実施例および比較例から明らかである。混合付着だけでは不十分な場合、前述したように埋没固着させる方法があるが、高輝性顔料である本発明のフレーク顔料ではこの方法により衝撃力および圧縮力を加えると変形して高輝性が失われてしまふ。また、特表2007-524733号公報のようにシランカップリング剤のような結合剤を使用して摩擦帯電特性を付与する微粒子を目的粒子に固定する方法の場合には、目的粒子であるフレーク粒子と摩擦帯電特性を付与する微粒子との結合のみを選択的に行なわせることは不可能であり、フレーク粒子同士の互着、すなわち凝集も併発し、使用できない。

【0100】

本発明において上記問題が発生しないのは、本発明の共重合体がフレーク粒子の最外表面に吸着して局在化している状態が存在し、そのタイミングで摩擦帯電特性を付与する微粒子を添加するためであり、さらに十分に攪拌した貧溶媒中に共重合体が吸着したフレーク粒子および摩擦帯電特性を付与する微粒子を投入し、分散状態で定着させるためである。

【0101】

<共重合体（最外層）のフレーク粒子表面への吸着方法>

まず、前述のようにして得られた共重合体を、それを可溶性溶媒に溶解させ、フレーク粒子に添加し混練する。該共重合体の精製していない重合反応液をそのまま用いる場合は、そのまま添加しても良いし、希釈溶剤で希釈してから添加しても良い。この際、フレーク粒子は無溶媒の粉体であってもよいし溶媒を含んだペーストであってもよい。共重合体の添加量はフレーク粒子に対し、0.1質量%～10質量%が好ましい。0.1質量%未満では本発明の効果が十分に発現せず、10質量%を超えると後の粉体化工程で凝集が生じ易く、実用性のある粉体メタリック顔料が得られ難い。しかし共重合体の添加量はこれに限定されない。溶媒はこの共重合体を溶解し、フレーク粒子に影響を与えないものであれば、特に限定はない。

【0102】

溶媒の使用量は、フレーク粒子（不揮発分）に対し10質量%～400質量%が好ましい。10質量%未満では均一混練が困難で、400質量%を超えると後述する分散工程で貧溶媒を大量に使用せざるを得なくなる。ただし、原料フレーク粒子に溶媒を含んだペーストを使用する場合は、必要溶媒量の計算に注意を要する。共重合体溶液とフレーク粒子のペーストとを混練するのであるから、混合系において溶媒は混合溶媒となる。この混合溶媒が共重合体を溶解する組成になっていないと、混練中に共重合体が析出して均一吸着を阻害する。よって溶媒の使用量は一概には限定できない。

【0103】

上記の混練工程中に共重合体分子中のリン酸基部分がフレーク粒子に吸着するものと考えられる。混練終了後にスラリー（フレーク粒子に共重合体を吸着させたスラリー）をエージングする、加温混練や加温エージングを行なうなどの手法によって、吸着をより確実なものにすることはできると考えられるが、特別の操作を行なわなくても本発明の効果は

発現するので、特に限定はされない。

【0104】

< 摩擦帯電特性を付与する微粒子の添加方法 >

上記フレーク粒子に共重合体を吸着させたスラリーに添加する摩擦帯電特性を付与する微粒子は、固体状態で添加しても良いが、溶媒に分散させて分散液として添加することが奨励される。分散溶媒は特に規定されないが共重合体に対して良溶媒であることが好ましい。貧溶媒を使用する場合は、最終的な混合系の溶媒組成が共重合体が溶解する組成になる量までしか使用できない。摩擦帯電特性を付与する微粒子は前述したようにアルミナ微粒子（アルミナエアロジェル）や酸化チタン微粒子が好適に使用されるが、この場合、摩擦帯電特性を付与する微粒子の平均粒径は凝集により十数～数十 μm となるので完全に分散させるためには溶媒の使用が不可欠となる。溶媒に分散させるにあたっては、塗料分散機のような高速攪拌型の分散機を使用したり、超音波で分散させることが奨励されるが、これに限定されるものではない。

10

【0105】

上記フレーク粒子に共重合体を吸着させたスラリーに摩擦帯電特性を付与する微粒子または該微粒子の分散液を添加する方法は、特に限定されないが、フレーク粒子スラリーを混練しながら徐々に添加することが均一性の面から奨励される。混練工程中に共重合体分子中のリン酸基部分が摩擦帯電特性を付与する微粒子に吸着するものと考えられる。混練終了後にこのスラリーをエージングする、加温混練や加温エージングを行なうなどの手法によって、吸着をより確実なものにすることはできると考えられるが、特別の操作を行わなくても本発明の効果は発現するので、特に限定はされない。

20

【0106】

< 定着方法と粉体化 >

上記のスラリー（共重合体がフレーク粒子に吸着し、かつ摩擦帯電特性を付与する微粒子にも吸着した状態のものを含むスラリー）に含まれる共重合体を定着するにあたっては、貧溶媒中へこのスラリーを分散させ、それを濾過して乾燥させる手法が奨励される。このスラリーをそのまま乾燥させるとフレーク粒子同士が互いに付着して凝集してしまう。再粉碎すれば十分利用できるが、粉碎の際にフレーク粒子が一部変形したり、摩擦帯電特性を付与する微粒子が脱着するなどの弊害も生起する。良溶媒で洗浄して乾燥させれば、前述の凝集問題は回避できるが、吸着した共重合体も徐々に洗い流されて行き、本発明の効果も徐々に低減してしまう。

30

【0107】

上記スラリーを強攪拌下の大量の貧溶媒に徐々に投入し、これを濾過して、乾燥させれば前述の問題は回避できる。すなわち、フレーク粒子は分散溶媒中で分散され、お互いが接触していない状態となる。同時に貧溶媒が良溶媒を抽出してしまい、吸着した共重合体は固体としてフレーク粒子表面に析出するため、粒子同士が再接触しても互いに付着しなくなる。この場合の貧溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、メルベユ（商品名）等のアルカンが好ましい。

【0108】

この定着工程が終了したスラリーは濾過して乾燥させ粉体化する。その際の乾燥方法は特に限定されないが、工業的な安全性、生産性を勘案した場合、真空加熱振動乾燥機、真空加熱攪拌乾燥機などで乾燥することが好ましい。

40

【0109】

以上要するに、本発明のフレーク顔料の製造方法は、上記共重合体を溶解し得る良溶媒中に上記フレーク粒子と上記共重合体とを添加する工程と、上記良溶媒中において上記フレーク粒子と上記共重合体とを混練することにより上記フレーク粒子表面に上記共重合体を吸着させる工程と、上記良溶媒中に上記微粒子を添加することにより上記共重合体表面に上記微粒子を吸着させる工程と、上記共重合体を溶解しない貧溶媒中に、上記良溶媒をその中の分散物とともに添加することにより上記共重合体を定着させる工程と、を含むものとするのが好ましい。

50

【0110】

<粉体塗料>

本発明の粉体塗料は、本発明のフレーク顔料と、摩擦帯電特性のある、もしくはアルミナのような帯電助剤を添加すれば摩擦帯電塗装可能な熱硬化性樹脂粉体と、を含有する。

【0111】

本発明の共重合体で被覆されたフレーク顔料を含む粉体塗料には、熱硬化性樹脂粉体が含まれる。熱硬化性樹脂粉体は、摩擦帯電特性のある、もしくはアルミナのような帯電助剤を添加すれば摩擦帯電塗装可能なものであれば、特に制限されず、加熱により熔融し、その後速やかに硬化する樹脂を含む樹脂組成物の粉体であり、かつ本発明の共重合体に影響を及ぼさない熱硬化性樹脂粉体を用いることができる。

10

【0112】

すなわち、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体としては、粉体塗装用の公知の熱硬化性樹脂粉体を特に好適に用いることができる。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などを含む樹脂組成物の粉体が挙げられる。また、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて硬化剤、分散剤などを添加してもよい。

【0113】

ここで、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る硬化剤としては、特に限定されず、公知の硬化剤を使用することができる。具体例としては、アミン、ポリアミド、ジシアンジアミド類、イミダゾール類、カルボン酸ジヒドラジド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、アミノ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、プリミド、エポキシ樹脂、その他の二塩基酸類、イミダゾリン類、ヒドラジド類、イソシアネート化合物などが挙げられる。また、これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。さらに、これらの硬化剤は、必要に応じて硬化促進剤と併用することもできる。

20

【0114】

そして、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る分散剤としては、特に限定されず、公知の分散剤を使用することができる。具体例としては、リン酸エステル類、アミン類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などの界面活性剤が挙げられる。また、これらの分散剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0115】

さらに、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて、上記以外にも、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクなどの各種充填材、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの各種流動性調整剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、アゾ顔料、縮合多環類顔料などの各種着色剤、アクリルオリゴマー、シリコーンなどの各種レベリング剤、ベンゾインなどの各種発泡防止剤、さらには、ワックス類、カップリング剤類、酸化防止剤、磁性粉などをはじめとする各種添加剤および各種機能性材料が添加されていてもよい。

30

【0116】

ここで、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粉体の平均粒径は、特に限定するものではないが、5 μm 以上であることが好ましく、特に15 μm 以上であることがより好ましい。また、この平均粒径は100 μm 以下であることが好ましく、特に60 μm 以下であることがより好ましい。この平均粒径が5 μm 未満の場合には、粉体塗装を行う際に均一な粉塵化が困難になり、樹脂の塊が塗板に付着し平滑性が失われる場合がある。また、この平均粒径が100 μm を超える場合は、粉体塗装塗膜の表面の平滑性が阻害され、良好な外観が得られないおそれがある。

40

【0117】

また、本発明の粉体塗料においては、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体100質量部に対して、本発明のフレーク顔料の含有量は1質量部以上であることが好ましく、特に2質量部以上であることがより好ましい。また、この含有量は40質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることがより好ましい。この含有量が1質量部未満の場

50

合には、十分なメタリック感および輝度感が得られないおそれがあり、基材を隠蔽するために塗膜厚を厚くしなければならない傾向がある。また、この含有量が40質量部を超える場合は、コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる傾向がある。

【0118】

本発明のフレーク顔料を粉体塗料として用いる場合、その粉体塗料の製造方法としては、コスト的にはドライブレンド法が優れるが、ボンデッド法等の他の方法を排除するものではない。したがって、本発明のフレーク顔料を粉体塗料用として評価するにあたっては、粉体塗装用熱硬化樹脂粉体と単にドライブレンドして粉体塗装し、塗装塗板を得ることもできるが、ボンデッド操作を行ないボンデッド塗料として粉体塗装することもできる。ボンデッド塗料の製造は例えば本発明者らにより提案された方法（特許文献5参照）が奨励されるが、これに限定されるものではない。

10

【0119】

すなわち、あらかじめ均一に混合した熱硬化性樹脂粉体とフレーク顔料に、溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤を添加し混練する。溶媒が蒸発し全体が粉体化するまで混練を継続し、完全に溶媒を除去した後、気流式分級機（スクリーン）により分級してメタリック塗装用粉体塗料を得る。結合剤を使用することにより、フレーク顔料と熱硬化性樹脂粉体との結合力を高め、混練と溶媒の留去を同時に行なうことにより熱硬化性樹脂粉体同士のプロッキングを抑制することができる。フレーク顔料と熱硬化性樹脂粉体の均一混合工程とそれに続く粘着性を備えた結合剤の混練・乾燥工程を真空ニーダーミキサーなどの同一装置内で連続的に行なうことも可能であるが、生産性向上のために均一混合工程と結合剤の混練・乾燥工程を分離して行なうこともできる。その場合には混合機として常圧ニーダーミキサー、2軸スクリュウ型混練機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの高速ミキサー、ブレンダーなどが使用でき、混練・乾燥機としては振動乾燥機、連続式流動乾燥機などが使用できる。

20

【0120】

あらかじめ溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤にフレーク顔料を分散させたものを、熱硬化性樹脂粉体に添加し、混合攪拌しながら、溶媒を蒸発させてもよい。

【0121】

粘着性を備えた結合剤を溶解する溶媒は特に限定されるものではないが、熱硬化性樹脂粉体を溶解、膨潤させないことが必要であり、低沸点であることが望ましい。一般に粉体塗装用の熱硬化性樹脂粉体は50～80で溶解するので、熱硬化性樹脂粉体の溶融温度未満で留去できる低沸点溶媒が好ましい。さらに、特に好ましくは、真空下40～50にて完全除去できることが望まれる。この要望に合致する溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどのアルカン類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、四塩化炭素などの有機ハロゲン化合物類などのほか、水なども挙げられる。

30

【0122】

熱硬化性樹脂粉体と混合されるフレーク顔料は、熱硬化性樹脂粉体100質量部あたり通常1～40質量部程度、特に2～20質量部となるように配合すればよい。フレーク顔料が1質量部未満では十分なメタリック感および光輝感が得られないおそれがある。また、基材を隠蔽するために塗膜厚を厚くする必要がある。40質量部を超える場合には、製造コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる。

40

【0123】

添加する粘着性を備えた結合剤の量は得られる粉体塗料に対し1～5質量%である。1質量%未満であれば結合が不十分で遊離のフレーク顔料が多く残存し、5質量%を超えるとプロッキングが著しい。

【0124】

結合剤を溶解する溶媒の量は特に限定されるものではないが混合湿粉（熱硬化性樹脂粉体と、フレーク顔料と、粘着性を備えた結合剤と、溶媒とを含むもの）の2～50質量%が好ましい。2質量%未満では結合剤溶液を熱硬化性樹脂粉体およびフレーク顔料全体と

50

均一に混合することが困難である。50質量%を超えると流動性を帯びたスラリーとなり、乾燥が困難となる。

【0125】

<塗装方法および塗装物>

本発明の粉体塗料を塗装する方法としては、あらかじめ被塗装材の表面をブラスト処理後、化成処理などの公知の処理を施した上で粉体塗料を付着させ、その後加熱硬化させることが好ましい。

【0126】

被塗装材（基材）としては特に制限されないが、焼付けにより変形、変質などが発生しないものが好ましい。たとえば、公知の鉄、銅、アルミニウム、チタンなどの金属および各種合金などが好ましいものとして挙げられる。具体的な形態としては、たとえば車体、事務用品、家庭用品、スポーツ用品、建築材料、電気製品などに利用される。

【0127】

本発明の粉体塗料を基材表面に付着させる方法としては、摩擦帯電式静電塗装機で塗装する摩擦帯電式静電粉体塗装方法を用いる。一般に摩擦帯電壁からアースへの電荷開放電流値が3～5 μ Aであれば摩擦帯電塗装は可能であるが、摩擦帯電し難い場合は、塗料に対し0.2重量%前後のアルミナエアロジェルをドライブレンドすると良い。

【0128】

加熱温度は用いる熱硬化性樹脂粉末の種類に応じて適宜設定できるが、通常は120以上、好ましくは150～230とすればよい。加熱時間は加熱温度に応じて適宜選択することができるが、一般的には1分間以上、好ましくは5～30分間とすればよい。加熱により形成された塗膜は、限定的ではないが、その厚みは通常20～100 μ m程度である。

【0129】

このように、本発明は、上記粉体塗料を摩擦帯電式静電塗装機で塗装し、焼付工程を経て得られた粉体塗装塗膜をも対象としている。また、本発明は、このような粉体塗装塗膜が形成された塗装物をも対象としている。

【0130】

なお、上記において、本発明のフレーク顔料（およびそれを含む粉体塗料）は、摩擦帯電式静電塗装方法に好適に用いられる旨説明してきたが、本発明のフレーク顔料（およびそれを含む粉体塗料）をコロナ式静電塗装方法に用いることも可能である。

【実施例】

【0131】

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0132】

<評価方法>

<粉体塗装塗膜中のフレーク顔料の濃度>

塗装を行なうにあたっては、できる限り同様に塗装した2枚以上の塗板を作製し、その内1枚は塗着した粉体塗料を焼付け前に全量サンプリングし、これを分析することにより、他の塗板も同じフレーク顔料濃度であるという仮定からフレーク顔料濃度を決定した。すなわち、サンプリングした塗着粉体塗料約1gを精秤し、N-メチルピロリドン（NMP）にて溶解する。あらかじめ精秤した濾紙を用いて溶解液を濾過し、NMPにて十分に洗浄し、粉体塗料中の熱硬化性樹脂粉体を完全に洗い落とす。その後、アセトンで溶媒置換をして濾紙と濾物を105のオーブンで2時間以上乾燥させて精秤する。（乾燥物の精秤値 - 濾紙の精秤値）/ サンプルの精秤値 \times 100（%）から粉体塗装塗膜中のフレーク顔料濃度を決定する。結果を以下の表1の「塗膜中のフレーク顔料濃度」の欄に示す。

【0133】

なお、フレーク顔料の最外層（複層の被膜が形成される場合でも最外層のみ）は、NMPに溶解する。しかし、この最外層の溶解量は熱硬化性樹脂粉体の質量に比し極めて微量

10

20

30

40

50

であるため、上記のようにして決定される濃度はフレーク顔料の濃度とみなすことができる。

【0134】

<輝度>

本発明においては、粉体塗装塗膜の輝度感およびメタリック感を評価パラメータ L を用いて評価している。フレーク粒子としてアルミニウムフレークを使用し、着色顔料などを含まないシルバーメタリック調塗膜を作製した場合は、 L が 110 が望ましい。この評価パラメータ、すなわち L は次の式(1)から導かれるものである。

$$\text{式(1)}: L = \left[\frac{1}{\cos^2 \theta + 1} \right] +$$

ここで、 L は分光光度計(商品名「X-Rite MA68」; X-Rite社製)を用いて観測角 θ で測色した明度指数($L^*a^*b^*$ 測色系(CIEが1976年に定めた均等色空間にもとづく表色系))、 θ は観測角、 k_1 、 k_2 および k_3 は定数である。

10

【0135】

式(1)の右辺の第1項目は、観測角 θ に依存するメタリック特有の指向性散乱に対応し、同第2項目は、観測角 θ に依存しない等方性散乱に対応するものである。視覚輝度は指向性散乱の正反射位置($\theta = 0$)での L 値、すなわち L に良く相関するため、 L を輝度感の評価パラメータとして使用している。

【0136】

L の算出に関しては、まず k_1 、 k_2 および k_3 を決定する必要がある。本発明では、まず観測角 θ が15度、25度、45度、75度、および110度における実測 L 値を測定し、それら L および θ の関係が式(1)に従うものと仮定して、最小二乗法で k_1 、 k_2 および k_3 を決定する。結果を以下の表1に示す。

20

【0137】

<色ムラ>

本発明において粉体塗装塗膜の色ムラは目視による官能試験で行なっている。1枚の評価塗板を色ムラの程度によって5段階に分類し、色ムラの少ないグループから順次5点、4点、3点、2点、1点と得点を付ける(色ムラが同レベルと判断されるものは同得点になる)。5名の審査員にそれぞれ分類させ、その平均点を色ムラの評価結果とした。結果を以下の表1に示す。

【0138】

<本発明の共重合体の合成>

1リットルのセパラブルフラスコに、第1結合ユニットを構成するフッ素を有するフッ素系重合性モノマーとしてパーフルオロオクチルエチルアクリレート(商品名「ライトアクリレートFA-108」; 共栄社化学株式会社製)60.3gと、第2結合ユニットを構成するリン酸基を有する重合性モノマーとして2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート(商品名「ライトエステルP-1M」; 共栄社化学株式会社製)8.2gと、第3結合ユニットを構成する重合性モノマーとしてメチルメタクリレート57.9gと、シクロヘキサノン430gとを入れ、良く攪拌して均一溶液とした。系内を窒素で十分に置換した後、加熱し70℃まで昇温させた。重合開始剤としてAIBN1.1gをシクロヘキサノン21.2gに溶解させた溶液を添加し、攪拌しながら反応させた。AIBN添加後3時間後にメチルメタクリレート11.4gを添加し、さらに6時間後にメチルメタクリレート12.3gを添加した。AIBN添加後、70℃で20時間反応させた後、冷却して反応を停止させ重合禁止剤として2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-p-クレゾール1.5gを加えて未精製の共重合体を含む溶液(以下「共重合体A溶液」といい、そこに含まれる共重合体を「共重合体A」という)を得た。

40

【0139】

容量2リットルのポリプロピレン・カップ(以下「PPカップ」という)にエタノール1700mlを入れて強力に攪拌する。ここに共重合体A溶液20.1gを徐々に添加すると共重合体成分が再沈殿し、白濁する。白濁液を500mlのPPカップ4個に均等に分ける。2リットルのPPカップ内壁に付着した共重合体は、薬匙で剥がすことができる

50

ので、回収して先ほどの白濁液に入れる。白濁液の入った500mlのPPカップを遠心分離機にかけて遠心分離を行なうと、透明な上澄液と餅状の沈殿物に分かれる。

【0140】

餅状の沈殿物を取り出し、アセトン約25gに溶解させる(以下「共重合体B溶液」という)。容量2リットルのPPカップにヘキサン1500mlを入れ、激しく攪拌させた中に、上記共重合体B溶液を徐々に添加すると再度、共重合体が沈殿する。これを濾過してヘキサンで洗浄、乾燥させて重量を測定すると3.7gの共重合体を得られた。この結果から共重合体A溶液の共重合体成分は18.2質量%であることがわかった。

【0141】

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により精製した共重合体Aの分子量を測定した結果、ポリスチレン換算で、数平均分子量60000であった。ICPにより燐量を、イオンクロマト法によりフッ素量を定量分析し、共重合体中の第1結合ユニットと第2結合ユニットの組成を決定した。その結果、第1結合ユニットは14mol%であり、第2結合ユニットは5mol%であった。

10

【0142】

<実施例1>

フレーク粒子を含有するペースト(商品名「7640NS」;東洋アルミニウム株式会社製;フレーク粒子として平均粒子径17 μ m、平均厚み0.4 μ mのアルミニウムフレークを含む)を濾過装置に充填し、該ペーストの2倍量のミネラルスピリットにより洗浄した。十分に濾過した後、ニーダーミキサーで5分間混練し、一部を取り出し、不揮発成分を定量したところ、不揮発成分は80.3%であった。この洗浄ペースト373.8gをニーダーミキサーに充填し、シクロヘキサノン195.8gを加えて均一になるまで混練した。

20

【0143】

上記の共重合体A溶液25.7gをシクロヘキサノン502gで希釈し、混練中の上記のスラリーに少しずつ添加し、添加が終わった後さらに20分間混練を継続し共重合体A溶液中の共重合体をフレーク粒子に吸着させた。

【0144】

次に、摩擦帯電特性を付与する微粒子としてアルミナ微粒子であるアルミナアエロジェル(商品名「AEROXIDE Alu C」;degussa社製;平均粒子径13nm)3.0gにシクロヘキサノン181.3gを加え、チップ型の超音波発生装置にてダマ(未分散体)がなくなるまで分散した。この分散液を混練中の上記のスラリーに少しずつ添加し、添加が終わった後さらに20分間混練を継続しアルミナ微粒子を共重合体Aを介してフレーク粒子表面に吸着させた。

30

【0145】

5リットルのステンレスビーカーにn-ヘプタン2400gを充填し、攪拌機にて激しく攪拌した。その中へ上記スラリーを少しずつ添加し、定着工程を行なった。スラリーは濾過し、濾物の上からn-ヘプタン1200gをかけて洗浄した。さらにn-ヘキサン1200gをかけて溶媒置換を行ない、得られた濾物をバットに広げて一晚自然乾燥させた。そして、乾燥したサンプルを目開き100 μ mのスクリーンを通すことにより、本発明のフレーク顔料を得た。

40

【0146】

<比較例1>

摩擦帯電特性を付与する微粒子としてアルミナ微粒子であるアルミナアエロジェルの添加を行なわなかった以外は、すべて実施例1と同様の操作を行ない、比較例のフレーク顔料を得た。

【0147】

<比較例2>

実施例1のフレーク顔料に代えて、フレーク粒子としてアルミニウムフレークを含み、そのアルミニウムフレークの表面に本発明の最外層ではない単層の被膜を供えたフレーク

50

顔料（商品名「PCF7640A」；東洋アルミニウム株式会社製；平均粒径 $21\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.6\mu\text{m}$ ）を用いた。このフレーク顔料は、従来の粉体塗装用フレーク顔料製品である。

【0148】

<フレーク顔料の観察>

図1に実施例1で得られたフレーク顔料の表面電子顕微鏡写真を、図2に比較例1で得られたアルミニウム顔料の表面電子顕微鏡写真を示す。図1において、摩擦帯電特性を付与する微粒子がフレーク顔料の表面に固定されているのがよくわかる（図1において多数の微小な不定形の白点が摩擦帯電特性を付与する微粒子である）。図3に比較例1で得られたフレーク顔料に1質量%のアルミナエアロジェルをドライブレンドした電子顕微鏡写真を、図4に比較例2で得られたフレーク顔料に1質量%のアルミナエアロジェルをドライブレンドした電子顕微鏡写真を示す。図1と比較するとアルミナエアロジェルの添加量は同じであるにもかかわらず、図3および図4におけるアルミナエアロジェル（摩擦帯電特性を付与する微粒子）のフレーク顔料への付着量はかなり少ない。これは単に混合しただけでは摩擦帯電特性を付与する微粒子はフレーク顔料表面にあまり付着せず、微粒子同士の凝集塊を形成するためと考えられる。これに対し化学的結合力で摩擦帯電特性を付与する微粒子をフレーク顔料表面に固定している本発明では、多量の摩擦帯電特性を付与する微粒子がフレーク顔料表面に存在する。

10

【0149】

<粉体塗装>

<粉体塗料の調製>

上記で得られた各フレーク顔料を、熱硬化性樹脂粉体であるポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名「Teodur PE 785-900」；久保孝ペイント株式会社製；平均粒径 $34\mu\text{m}$ ）とブレンドすることにより粉体塗料（メタリック粉体塗料）を調製した。ブレンド比は塗装塗板がフレーク顔料により完全に隠蔽され、かつ表面が平滑である条件を満たす値が望ましい。この条件で熱硬化性樹脂粉体 100g に対してフレーク顔料 15g 以上のようなブレンド比が要求される場合、実験的には塗装可能であるが、実際の工業生産では現実的ではなく塗装不能と判断される。

20

【0150】

なお、上記の熱硬化性樹脂粉体は摩擦帯電特性が不十分であるため、使用にあたってはアルミナエアロジェルを熱硬化性樹脂粉体 100g に対して 0.2g 添加する必要性があった。添加にあたってはあらかじめ目開き $100\mu\text{m}$ のスクリーンで凝集物を除去したアルミナエアロジェルを熱硬化性樹脂粉体に所定量添加してドライブレンドし、さらに再度スクリーンにかけて、アルミナエアロジェル含有熱硬化性樹脂粉体とした。ドライブレンドを行なうに当たっては、このアルミナエアロジェル含有熱硬化性樹脂粉体を用いてドライブレンドを行なった。

30

【0151】

<塗装と焼付け>

粉体塗装は、摩擦帯電式で塗装した。摩擦帯電式塗装は、摩擦帯電式静電塗装機（商品名「MTR-100」；旭サナック株式会社製）を用いて塗料フィード速度 $47\text{g}/\text{min}$ 、搬送エア流量 $70\text{L}/\text{min}$ 、加速エア圧 0.3MPa 、ハンドガンタイプのトリボガン（商品名「T-2m」；旭サナック株式会社製；ノズル：シャワー）にて手吹きで行なった。なおテストピースは縦 300mm ×横 210mm のサイズである。焼付けは、いずれの場合も 190°C で20分間行なうことにより塗板を作製した。

40

【0152】

結果を以下の表1にまとめた（実験No.1～No.5）。表1中、各実験No.に使用したフレーク顔料の種類を「使用したフレーク顔料」の欄に実施例No.または比較例No.で示した。また、表1中の「粉体塗料の組成」の欄は、粉体塗料中に占めるフレーク顔料とアルミナエアロジェル（フレーク顔料の表面に最外層を介して固着した微粒子ではなく熱硬化性樹脂粉体に含有されるもの）の割合を熱硬化性樹脂粉体 100 質量部に対

50

する質量部数で示してある（「アルミナ」の欄はアルミナアエロジェルの質量部数を示す）。

【 0 1 5 3 】

実験 No. 1 ~ 3 を比較すると、粉体塗料中のフレーク顔料濃度を一定に揃えた場合、本発明である実施例 1 のフレーク顔料を使用した実験 No. 1 以外は、透けてしまって輝度および色ムラの評価をすることができなかつた（なお、表 1 の「塗膜状態」の欄において、隠蔽が十分なものを「3」、中庸のものを「2」、透けてしまうものを「1」と評価した）。

【 0 1 5 4 】

そこで評価できる塗板が得られるまで粉体塗料中のフレーク顔料濃度を上げたのが実験 No. 4 と No. 5 である。実験的には良好な塗板は得られるものの、その粉体塗料中のフレーク顔料濃度は非現実的な高い値となっており、実質的に摩擦帯電特性がなく、摩擦帯電式静電塗装が不能と判断される。

【 0 1 5 5 】

【表 1】

実験 No.	使用した フレーク顔料	粉体塗料の組成		塗膜 状態	塗膜中のフレーク 顔料濃度(質量%)	輝度 (β/α)	色ムラ
		フレーク顔料	アルミナ				
1	実施例 1	5	0.2	3	2.3	247	4.8
2	比較例 1	5	0.2	1	0.9	透けて評価不能	
3	比較例 2	5	0.2	1	1.9	透けて評価不能	
4	比較例 1	15	0.2	2	2.1	235	4.2
5	比較例 2	25	0.5	3	7.7	123	4.4

10

20

30

【0156】

なお、表 1 中、「輝度」は数値が大きいもの程、輝度が高いこと（メタリック感に優れること）を示し、色ムラは、前述の通り 5 点形式の官能試験の結果であるため、数値が大きいもの程、色ムラが少ないことを示す。

40

【0157】

色ムラが無く、さらに高輝度な塗板が得られたのは実験 No. 1 と No. 4 だけであり、中でも粉体塗料中のフレーク顔料濃度が現実的な範囲にある（摩擦帯電特性がある）のは、実験 No. 1 だけである。この事実が本発明の効果を顕著に証明している。

【0158】

以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

【0159】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものでは

50

ないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0160】

【図1】本発明のフレーク顔料表面を撮影した電子顕微鏡写真である。

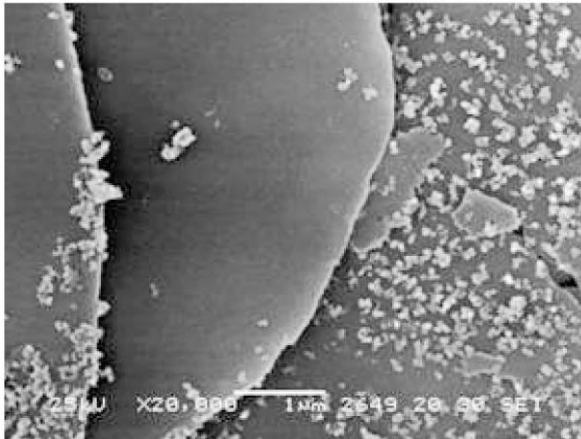
【図2】比較例のフレーク顔料表面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例のフレーク顔料にアルミナエアロジェルをドライブレンドした状態を撮影した電子顕微鏡写真である。

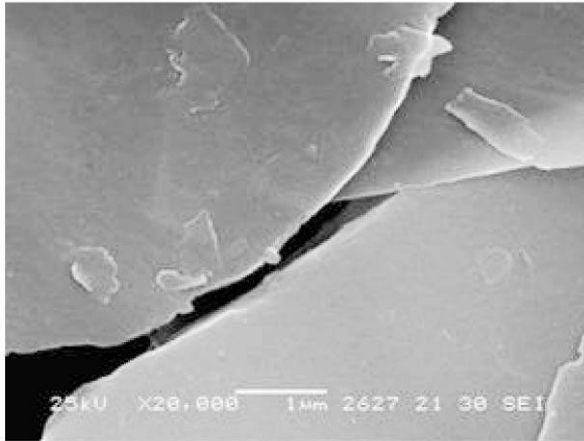
【図4】別の比較例のフレーク顔料にアルミナエアロジェルをドライブレンドした状態を撮影した電子顕微鏡写真である。

10

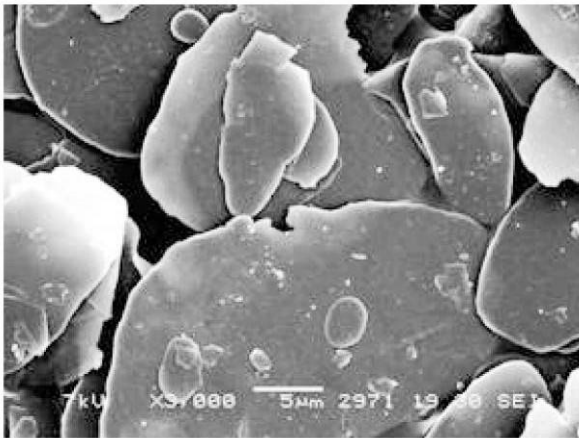
【図1】



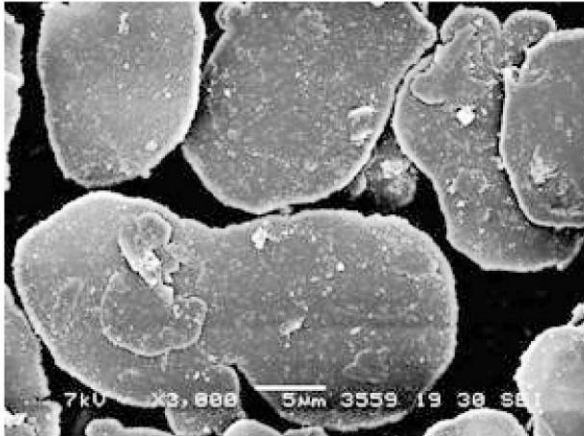
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

(74)代理人 100098316
弁理士 野田 久登

(74)代理人 100109162
弁理士 酒井 将行

(74)代理人 100111246
弁理士 荒川 伸夫

(72)発明者 高野 靖
奈良県橿原市葛本町 5 1 1 番 1 6

(72)発明者 森光 太郎
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内

(72)発明者 海住 晴久
愛知県尾張旭市旭前町新田洞 5 0 5 0 旭サナック株式会社内

F ターム(参考) 4J037 AA05 AA06 AA22 AA25 AA26 CC13 CC16 DD05 DD10 EE03
FF09
4J038 CG001 DD001 KA03 KA08 KA15 KA20 NA01 PA02