

(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
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137284 A1

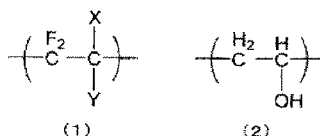
- (51) 国際特許分類:
C09D 127/12 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 129/04 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056857
- (22) 国際出願日: 2015年3月9日(09.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-046799 2014年3月10日(10.03.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 弘賢(YAMAMOTO, Hiromasa); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 俊(SAITO, Shun); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATING MATERIAL COMPOSITION, SOLVENT-BASED COATING MATERIAL, WATER-BASED COATING MATERIAL, POWDER COATING MATERIAL, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 塗料用組成物、溶剤系塗料、水系塗料、粉体塗料および塗装物品



(57) Abstract: Provided are a coating material composition with which it is possible to form a cured film free from flooding and color separation, and having exceptional weather resistance, as well as a solvent-based coating material, a water-based coating material, a powder coating material, and a coated article which employ this composition. This coating composition contains a fluorine-containing copolymer (A) and a pigment (B), the fluorine-containing copolymer (A) having units represented by the following formula (1) (where X and Y each independently represent H, F, CF₃, or Cl) and units represented by the following formula (2). The number-average molecular weight of the fluorine-containing copolymer (A) is 10,000-100,000, and the content of the pigment (B) is 20-200 mass parts per 100 mass parts of the fluorine-containing copolymer (A).

(57) 要約: 色浮きや色分かれがなく、耐候性に優れた硬化膜を形成できる塗料用組成物、これを用いた溶剤系塗料、水系塗料、粉体塗料および塗装物品の提供。含フッ素共重合体(A)と、顔料(B)とを含有し、前記含フッ素共重合体(A)が、下式(1) [XおよびYは、それぞれ独立に、H、F、CF₃またはClである。]で表される単位と、下式(2)で表される単位とを有し、前記含フッ素共重合体(A)の数平均分子量が10,000~100,000であり、前記顔料(B)の含有量が、前記含フッ素共重合体(A)の100質量部に対して、20~200質量部である塗料用組成物。

WO 2015/137284 A1

明 細 書

発明の名称：

塗料用組成物、溶剤系塗料、水系塗料、粉体塗料および塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、塗料用組成物、これを用いた溶剤系塗料、水系塗料、粉体塗料および塗装物品に関する。

背景技術

[0002] 従来、フルオロオレフィンと、ヒドロキシアルキルビニルエーテルと、必要に応じて他の単量体とを共重合した含フッ素共重合体を、塗料に用いることが提案されている。かかる含フッ素共重合体を含有する塗料は、室温で硬化可能で、形成される硬化膜は、耐候性、耐薬品性、撥水撥油性等を有する（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００６－１８８６３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、前記含フッ素共重合体においては、硬化が不均一になる傾向があり、硬化膜の耐候性が不十分である。

また、前述のような含フッ素共重合体は水酸基価が低いため、顔料と相互作用する官能基が少なく、該含フッ素共重合体と顔料とを含有する塗料には、色浮きや色分かれが生じやすい問題がある。

色浮きおよび色分れはともに、硬化膜中で顔料が他成分と分離して局在化する現象である。硬化膜表面で顔料濃度に差がある場合が色分れと呼ばれ、硬化膜表面に対して垂直方向で顔料濃度に差がある場合が色浮きと呼ばれる。色分れの場合、硬化膜表面にセル構造（ベナードセル）が見られることが多い。色浮きおよび色分れは、顔料として異なる２種以上の化合物を使用し

た場合に顕著に発現しやすい。

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、色浮きや色分かれがなく、耐候性に優れた硬化膜を形成できる塗料用組成物、これを用いた溶剤系塗料、水系塗料、粉体塗料および塗装物品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

[0006] 本発明は、以下の〔１〕～〔１４〕の構成を有する。

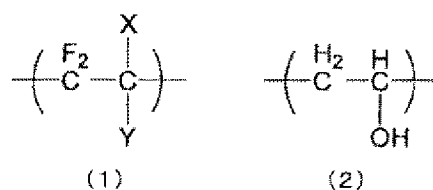
〔１〕含フッ素共重合体（Ａ）と、顔料（Ｂ）とを含有し、

前記含フッ素共重合体（Ａ）が、下式（１）で表される単位と、下式（２）で表される単位とを有し、

前記含フッ素共重合体（Ａ）の数平均分子量が１０，０００～１００，０００であり、かつ

前記顔料（Ｂ）の含有量が、前記含フッ素共重合体（Ａ）の１００質量部に対して、２０～２００質量部であることを特徴とする塗料用組成物。

[0007] [化１]



[式（１）中、XおよびYは、それぞれ独立に、H、F、CF₃またはClである。]

[0008] 〔２〕式（１）におけるXがFであり、かつYがFまたはClである、上記〔１〕に記載の塗料用組成物。

〔３〕前記顔料（Ｂ）の２種以上を併用する、上記〔１〕または〔２〕に記載の塗料用組成物。

〔４〕前記含フッ素共重合体（Ａ）の水酸基価が１００mg KOH/g以上である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔５〕前記含フッ素共重合体（Ａ）中の全単位の合計に対し、前記式（１）で表される単位が２０～８０モル％で、前記式（２）で表される単位が８

0～20モル％である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔6〕前記含フッ素共重合体（A）中、前記式（1）で表される単位と前記式（2）で表される単位とのモル比（単位（1）／単位（2））が40／60～60／40である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔7〕前記含フッ素共重合体（A）中、前記式（1）で表される単位と前記式（2）で表される単位との交互共重合比率が95％以上である、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔8〕硬化剤（C）をさらに含有する、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔9〕有機溶剤をさらに含有する、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔10〕前記有機溶剤が、カルボニル基を含む化合物である、上記〔9〕に記載の塗料用組成物。

〔11〕水性媒体をさらに含有する、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔12〕有機溶剤をさらに含有し、かつ、硬化剤（C）および硬化触媒（D）のいずれも含まない1液型塗料組成物である、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の塗料用組成物。

〔13〕上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の塗料用組成物を含む粉体塗料。

〔14〕基材の表面に、上記〔9〕～〔12〕のいずれかに記載の塗料用組成物、または上記〔13〕に記載の粉体塗料から形成された硬化膜を有する塗装物品。

発明の効果

[0009] 本発明の塗料用組成物を含有する、溶剤系塗料、水系塗料、または粉体塗料は、色浮きや色分かれがなく、耐候性に優れた硬化膜を形成できる。

また、本発明の塗装物品が有する硬化膜は、色浮きや色分かれがなく、耐候性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1における耐色浮き・色分かれ性の評価結果を示す顕微鏡像（倍率500倍）である。

[図2]比較例1における耐色浮き・色分かれ性の評価結果を示す顕微鏡像（倍率500倍）である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において「単位」は、重合体中に存在して重合体を構成する、単量体に由来する部分を意味する。炭素－炭素不飽和二重結合を有する単量体の付加重合により生じる、該単量体に由来する単位は、該不飽和二重結合が開裂して生じた2価の単位である。また、ある単位の構造を重合体形成後に化学的に変換したのも単位という。

「含フッ素樹脂」とは、分子中にフッ素原子を有する高分子重合体を意味する。

「非含フッ素樹脂」とは、分子中にフッ素原子を有しない高分子重合体を意味する。

[0012] [塗料用組成物]

本発明の塗料用組成物は、含フッ素共重合体（A）と、顔料（B）とを含有する。

本発明の塗料用組成物は、必要に応じて、硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の重合体（E）、有機溶剤、水等の媒体（F）、これら以外の他の成分（G）等を含有してもよい。

[0013] 本発明の塗料用組成物は、含フッ素共重合体（A）が有する水酸基同士が反応して架橋構造が形成されることで、または前記水酸基と、任意に配合される硬化剤（C）とが反応して架橋構造が形成されることで、硬化して硬化膜を形成し得る。

[0014] 本発明の塗料用組成物は、溶剤系塗料用組成物でもよく、水系塗料用組成

物でもよく、粉体塗料用組成物でもよい。

溶剤系塗料用組成物である場合、本発明の塗料用組成物は、有機溶剤をさらに含有することが好ましい。有機溶剤を含有する塗料用組成物をそのまま溶剤系塗料として用いてもよく、前記塗料用組成物と他の成分とを混合したものを溶剤系塗料として用いてもよい。

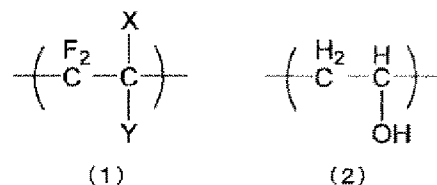
水系塗料用組成物である場合、本発明の塗料用組成物は、水性媒体をさらに含有することが好ましい。水性媒体を含有する塗料用組成物をそのまま水系塗料として用いてもよく、前記塗料用組成物と他の成分とを混合したものを水系塗料として用いてもよい。

粉体塗料用組成物である場合、本発明の塗料用組成物は、粉体とされる。本発明の塗料用組成物からなる粉体をそのまま粉体塗料として用いてもよく、本発明の塗料用組成物からなる粉体と他の成分（他の粉体等）とを混合したものを粉体塗料として用いてもよい。

[0015] （含フッ素共重合体（A））

含フッ素共重合体（A）（以下、「共重合体（A）」ともいう。）は、下式（1）で表される単位（以下、「単位（1）」ともいう。）と、下式（2）で表される単位（以下、「単位（2）」ともいう。）とを有する。

[0016] [化2]



[0017] 式（1）中、XおよびYは、それぞれ独立に、H、F、CF₃またはC₁である。

単位（1）としては、色浮きや色分かれの生じにくさ（以下、「耐色浮き・色分かれ性」ともいう。）に優れる点で、前記XがFで、前記YがFまたはC₁である単位が好ましく、前記YがFである単位が特に好ましい。

[0018] 共重合体（A）中、単位（1）の含有量は、共重合体（A）を構成する全

単位の合計に対し、20～80モル%が好ましく、30～70モル%がより好ましく、40～60モル%が特に好ましい。単位(1)の含有量が前記範囲の下限值以上であると、共重合体(A)中のフッ素原子含量が高くなるため耐候性に優れる。上限値以下であると、溶剤への溶解性や、硬化膜の基材への密着性に優れる。

[0019] 共重合体(A)中、単位(2)の含有量は、共重合体(A)を構成する全単位の合計に対し、80～20モル%が好ましく、70～30モル%がより好ましく、60～40モル%が特に好ましい。単位(2)の含有量が前記範囲の下限值以上であると、共重合体(A)中の水酸基の量が多くなるため、基材への密着性、硬化性、耐色浮き・色分かれ性等に優れる。上限値以下であると、硬化速度や、硬化量が適切なため、均一な硬化膜が形成できる。

[0020] 共重合体(A)中、単位(1)と単位(2)とのモル比(単位(1)/単位(2))は、40/60～60/40が好ましく、45/55～55/45がより好ましく、50/50が特に好ましい。

単位(1)の含有量と単位(2)の含有量との差が少ないほど、耐色浮き・色分かれ性、耐候性等に優れる。

[0021] 共重合体(A)は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、単位(1)および単位(2)以外の他の単位をさらに有してもよい。

他の単位としては、例えば、以下の単量体に基づく単位が挙げられる。これらの単量体は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、酢酸アリル、プロピオン酸ビニル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等。

[0022] 共重合体(A)は、ランダム共重合体、交互共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。

共重合体(A)は、交互共重合体であることが好ましい。共重合体(A)

が交互共重合体であると、硬化膜の耐候性が特に優れる。また、耐色浮き・色分かれ性も向上する。

- [0023] 共重合体（A）における単位（1）と単位（2）との交互共重合比率は、耐候性、耐色浮き・色分かれ性などの点から、95%以上が好ましく、95～100%がより好ましく、97～100%が特に好ましい。

交互共重合比率とは、隣り合う2つの単位の組み合わせ数の合計に対する、異なる単位が隣り合っている組み合わせ数の比率である。例えば、共重合体が12122121212で表される共重合体（ただし、1は単位（1）を示し、2は単位（2）を示す。）である場合、隣り合う2つの単位の組み合わせ数は10であり、異なる単位が隣り合っている組み合わせ数が9であるので、交互共重合率は90%である。なお重合体が他の単位を含む場合には、最も多く含まれる単位と2番目に多く含まれる単位の2種類のみを考慮し、間に挿入された他の単位を除いて考えるものとする。

交互共重合比率は、共重合体の合成に用いる複数の単量体の重合反応性比から、モンテカルロ法により計算することが可能である。交互共重合比率は、単量体の組み合わせにより調整できる。各単量体の重合反応性が低く、かつ近いほど、交互共重合比率が高くなる。

- [0024] 共重合体（A）の数平均分子量（ M_n ）は、10,000～100,000であり、10,000～90,000が好ましく、10,000～80,000がより好ましく、10,000～75,000が特に好ましい。数平均分子量が前記範囲の下限値以上であると、分子鎖間の絡み合いが十分に確保され、強靱な硬化膜が形成できる。上限値以下であると、有機溶剤への溶解性、成形時の流動性等に優れ、均質な硬化膜が形成できる。

- [0025] 共重合体（A）の分子量分布（質量平均分子量（ M_w ）／ M_n ）は1～5が好ましく、1～3が特に好ましい。分子量分布が前記範囲の上限値以下であると、ゲル分が少なく、均一な硬化膜が得られる。

共重合体（A）の数平均分子量（ M_n ）、質量平均分子量（ M_w ）および分子量分布（ M_w/M_n ）は、ポリスチレン標準を用いたサイズ排除クロマ

トグラフィ (SEC) のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定される。

- [0026] 共重合体 (A) の水酸基価は、 100 mg KOH/g 以上が好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $150 \sim 450 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。共重合体 (A) の水酸基価が 100 mg KOH/g 以上であると、基材への密着性、硬化性、耐色浮き・色分かれ性等に優れる。共重合体 (A) の水酸基価が前記範囲の上限値以下であると、硬化速度、硬化量などが適切なため、均質な硬化膜が形成できる。

共重合体 (A) の水酸基価は、単位 (2) の含有量、単位 (1) および単位 (2) 以外の他の単位の含有量等によって調整できる。

共重合体 (A) の水酸基価は、核磁気共鳴法からの計算や、無水酢酸を用いて共重合体 (A) 中の水酸基をアセチル化し、余剰の酢酸を水酸化カリウム溶液で滴定する方法により測定できる。

- [0027] 共重合体 (A) は、公知の方法により製造できる。例えば、単位 (1) と単位 (2) との交互共重合比率が 95% 以上の共重合体は、国際公開第 2012/165503 号、国際公開第 2013/051668 号等に記載の方法に従って製造できる。所望の含フッ素共重合体が市販されていれば、それを共重合体 (A) として用いてもよい。

- [0028] 共重合体 (A) は 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。例えば、共重合体 (A) が交互共重合体である場合、交互共重合体は 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。共重合体 (A) として、交互共重合体と他の共重合体 (ランダム共重合体、ブロック共重合体など) とを併用してもよい。

共重合体 (A) は、硬化膜の耐候性に特に優れる点から、交互共重合体のみであることが好ましい。

- [0029] (顔料 (B))

顔料 (B) としては、特に限定されず、塗料等に用いられている各種顔料を用いることができる。

顔料（Ｂ）としては、光輝顔料、防錆顔料、着色顔料および体質顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。特に、白色を含む様々な色の塗料とするために、着色顔料を含有することが好ましい。

[0030] 光輝顔料は、硬化膜を光輝させるための顔料である。光輝顔料としては、アルミニウム粉、ニッケル粉、ステンレス粉、銅粉、ブロンズ粉、金粉、銀粉、雲母粉、グラファイト粉、ガラスフレーク、鱗片状酸化鉄粉等が挙げられる。

[0031] 防錆顔料は、防錆性が必要な基材に対して、基材の腐食や変質を防止するための顔料である。防錆顔料としては、環境への負荷が少ない無鉛防錆顔料が好ましい。無鉛防錆顔料としては、シアナミド亜鉛、酸化亜鉛、リン酸亜鉛、リン酸カルシウムマグネシウム、モリブデン酸亜鉛、ホウ酸バリウム、シアナミド亜鉛カルシウム等が挙げられる。

[0032] 着色顔料は、硬化膜を着色するための顔料である。着色顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ジオキサジン等が挙げられる。

着色顔料としては、耐候性に優れる顔料を用いることが好ましい。

[0033] 体質顔料は、硬化膜の硬度を向上させ、かつ硬化膜の厚さを増すための顔料である。また、体質顔料を含有することで、基材が切断された場合に、硬化膜の切断面をきれいにできる。体質顔料としては、タルク、硫酸バリウム、マイカ、炭酸カルシウム等が挙げられる。

[0034] 顔料（Ｂ）は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。本発明の塗料用組成物は、顔料（Ｂ）を２種以上併用した際に均一で耐候性に優れた塗膜が得られる。

[0035] （硬化剤（Ｃ））

硬化剤（Ｃ）は、硬化性基を有する重合体の前記硬化性基と反応して重合体を架橋したり高分子量化したりして、重合体を硬化させる化合物である。

硬化剤（Ｃ）は、共重合体（Ａ）および後述する他の重合体（Ｅ）が有す

る硬化性基に反応し得る反応性基を2個以上有する。

共重合体（A）および後述する他の重合体（E）が有する硬化性基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、アルコキシシリル基、イソシアナート基等が挙げられる。

[0036] 硬化剤（C）の反応性基は、共重合体（A）および後述する他の重合体（E）が有する硬化性基、塗料用組成物の用途等に応じて選択される。例えば、硬化性基が水酸基の場合、硬化剤（C）の反応性基は、イソシアナート基、ブロック化イソシアナート基、アミノ基、エポキシ基等が好ましい。

塗料用組成物が粉体塗料に用いられる場合、硬化剤（C）の反応性基は、常温で重合体の硬化性基に反応しやすいものは好ましくなく、粉体塗料が加熱溶融された際に反応し得る反応性基であることが好ましい。例えば、常温で高い反応性を有するイソシアナート基よりも、ブロック化イソシアナート基が好ましい。ブロック化イソシアナート基は、粉体塗料が加熱溶融された際にブロック剤が脱離してイソシアナート基となり、該イソシアナート基が反応性基として作用する。

[0037] 硬化剤（C）としては、公知の化合物を用いることができる。例えば、イソシアナート系硬化剤、ブロック化イソシアナート系硬化剤、アミン系硬化剤（メラミン樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂等）、 β -ヒドロキシアルキルアミド系硬化剤、トリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤等が挙げられる。

共重合体（A）が水酸基を有することから、硬化剤（C）は、水酸基に反応し得る反応性基を2個以上有する化合物を含有することが好ましい。硬度が高く、耐熱性、耐水性等の耐久性、耐候性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れた硬化膜を形成しやすい点から、イソシアナート系硬化剤、ブロック化イソシアナート系硬化剤、アミン系硬化剤およびエポキシ系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが特に好ましい。

[0038] イソシアナート系硬化剤としては、無黄変ポリイソシアナート、無黄変ポリイソシアナート変性体等が挙げられる。

無黄変ポリイソシアナートとしては、例えば、イソホロンジイソシアナート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート（HMDI）等の脂環族ポリイソシアナート；ヘキサメチレンジイソシアナート（HDI）等の脂肪族ポリイソシアナートが挙げられる。

[0039] 無黄変ポリイソシアナート変性体としては、例えば、下記変性体（c1）～（c4）が挙げられる。

（c1）脂肪族ジイソシアナートまたは脂環族ジイソシアナートのイソシアヌレート体。

（c2）脂肪族ジイソシアナートまたは脂環族ジイソシアナートをポリオールまたはポリアミンで変性した、 $-Z-C(=O)-NH-$ で表される構造を有する変性体。

（c3）脂肪族ジイソシアナートまたは脂環族ジイソシアナートのイソシアヌレート体の一部のイソシアナート基をポリオールまたはポリアミンで変性した、 $-Z-C(=O)-NH-$ で表される構造を有する変性体。

（c4）変性体（c1）と変性体（c2）の混合物からなる変性体。

ただし、 $-Z-C(=O)-NH-$ におけるZは、ポリオールまたはポリアミンに由来する有機基である。前記ポリオールまたはポリアミンが有する官能基数は2～3が好ましい。

[0040] ブロック化イソシアナート系硬化剤としては、前記イソシアナート系硬化剤のイソシアナート基がブロック化されたものが挙げられる。

イソシアナート基のブロック化は、イプシロンカプロラクタム（E-CAP）、メチルエチルケトンオキシム（MEK-OX）、メチルイソブチルケトンオキシム（MIBK-OX）、ピラリジン、トリアジン（TA）等によって行うことができる。

[0041] アミン系硬化剤としては、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。中でも、硬化速度が速い点で、メラミン樹脂が好ましい。

メラミン樹脂としては、具体的には、メラミンをアルキルエーテル化した

アルキルエーテル化メラミン樹脂等が挙げられる。中でも、メトキシ基および／またはブトキシ基で置換したメラミン樹脂が好ましい。

[0042] エポキシ系硬化剤としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート（TGIC）、TGICのグリシジル基部分にメチレン基を導入した「TM239」（商品名、日産化学社製）、トリメリット酸グリシジルエステルとテレフタル酸グリシジルエステルの混合物である「PT-910」（商品名、Ciba社製）、エポキシ基を含有する樹脂等が挙げられる。

[0043] 共重合体（A）は水酸基を有するため、この水酸基の一部に無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸のような酸無水物を作用させてカルボキシ基を生成し、硬化性基として用いてもよい。カルボキシ基を架橋性基とする場合、上述のアミン系硬化剤やエポキシ系硬化剤が好適に用いられる。

[0044] （硬化触媒（D））

硬化触媒（D）は、硬化反応を促進し、硬化膜に優れた化学性能および物理性能を付与するために用いられる。特に、低温において短時間で硬化させる場合には、硬化触媒（D）を含有させることが好ましい。

硬化触媒（D）としては、公知のものをを用いることができ、硬化剤（C）の種類等に応じて適宜選択すればよい。

[0045] 例えば、硬化剤（C）がイソシアネート系硬化剤またはブロック化イソシアネート系硬化剤である場合、硬化触媒（D）としては、錫触媒、ジルコニウム触媒等が好ましい。

錫触媒としては、例えば、オクチル酸錫、トリブチル錫ジラウレート、ジブチルチンジラウレート等が挙げられる。

ジルコニウム触媒としては、例えば、ジルコニウムキレート等が挙げられる。ジルコニウム触媒の市販品としては、例えば、「K-KAT XC-4205」（商品名、楠本化成社製）等が挙げられる。

[0046] 硬化剤（C）がアミン系硬化剤である場合、硬化触媒（D）としては、ブロック化した酸触媒が好ましい。

ブロック化した酸触媒としては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸等の各

種酸のアミン塩が挙げられる。中でも、p-トルエンスルホン酸のジエタノールアミン塩またはトリエチルアミン塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のジエタノールアミン塩またはトリエチルアミン塩等の高級アルキル置換スルホン酸アミン塩が好ましい。

硬化触媒（D）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0047] （他の重合体（E））

他の重合体（E）は、共重合体（A）に該当しない重合体である。

他の重合体（E）は、硬化性を有するものでもよく、有しないものでもよい。硬化性基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、アルコキシシリル基、イソシアナート基等が挙げられる。

他の重合体（E）としては、例えば、共重合体（A）以外の含フッ素重合体；アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ウレタン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂等の非含フッ素樹脂等が挙げられる。

他の重合体（E）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0048] 塗料用組成物が溶剤系塗料用組成物である場合、他の重合体（E）としては、硬化膜に光沢が出やすいことから、共重合体（A）と相溶し、均一な硬化膜が得られるものが好ましい。この場合、他の重合体（E）は、熱硬化性樹脂であっても熱可塑性樹脂であってもよい。

熱硬化性樹脂を他の重合体（E）として含む場合、他の重合体（E）は、硬化剤（C）により、共重合体（A）と連結し得ることが好ましい。具体的には、水酸基、エポキシ基、カルボニル基等を末端または側鎖に含有するポリエステル樹脂、アクリル樹脂が好ましい。

熱可塑性樹脂を他の重合体（E）として含む場合、他の重合体（E）は、共重合体（A）の水酸基と相互作用するような極性基、例えば、エステル基を含むことが好ましい。具体的には、硬化性を有しないポリエステル樹脂、アクリル樹脂が好ましい。

[0049] 塗料用組成物が粉体塗料用組成物である場合、他の重合体（E）としては、熱硬化性樹脂が好ましい。中でも、粉体塗料の溶融や、硬化過程において共重合体（A）と相溶することなく、層分離できるものが好ましい。かかる熱可塑性樹脂を他の重合体（E）として含む場合、該塗料用組成物からなる粉体を含む粉体塗料を、基材に1コートで塗装して、粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成し、該塗膜中の反応成分を反応させ、塗膜を冷却して硬化させる際に、前記粉体に含まれる共重合体（A）の硬化物を主成分とする含フッ素樹脂層と、前記粉体に含まれる他の重合体（E）またはその硬化物を主成分とする他の樹脂層とが層分離する。

熱硬化性樹脂としては、熱硬化性を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等が好ましく、基材への密着性に優れる点、共重合体（A）が他の樹脂層にコンタミしにくい点から、ポリエステル樹脂またはアクリル樹脂がより好ましく、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

[0050] （媒体（F））

媒体（F）としては、水および有機溶剤が挙げられる。

有機溶剤としては、共重合体（A）および必要に応じて他の成分を溶解または分散するものが好ましく、共重合体（A）を溶解するものが特に好ましい。

「共重合体（A）を溶解する」とは、常温下で有機溶剤に共重合体（A）を添加し混合したときに、透明な溶液となる共重合体（A）の添加量が、有機溶剤（100質量%）に対して10質量%以上であることを意味する。

[0051] 有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、炭化水素類等が挙げられる。

アルコール類としては、炭素数1～10のアルコールが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。

ケトン類としては、炭素数3～10のアルキルケトンが好ましく、例えば

、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等が挙げられる。

エステル類としては、炭素数2～10のエステルが好ましく、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸ターシャリーブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル等が挙げられる。

炭化水素類としては、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ミネラルスピリットに代表される脂肪族炭化水素混合物等が挙げられる。

これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0052] 本発明の塗料用組成物が溶剤系塗料用組成物である場合、塗料用組成物は、媒体（F）として、有機溶剤を含有することが好ましい。この場合、有機溶剤としては、共重合体（A）を溶解するものが好ましい。

有機溶剤としては、共重合体（A）の溶解性に優れる点から、カルボニル基を含む化合物が好ましい。具体例としては、前述のケトン類、エステル類等が挙げられる。

[0053] 本発明の塗料用組成物が水系塗料用組成物である場合、塗料用組成物は、媒体（F）として、水性媒体を含有することが好ましい。

水性媒体とは、水のみ、または、水と少量の有機溶剤からなる媒体を意味する。

水性媒体における有機溶剤の含有量は、水性媒体の全質量に対して0～10質量%であることが好ましい。前記有機溶剤の含有量の上限値は、3質量%が好ましく、1質量%がより好ましく、0.5質量%がさらに好ましく、0.3質量%が特に好ましい。

水性媒体が有機溶剤を含む場合、有機溶剤としては、常温下で水と任意の割合で混合した時に、均一な溶液となる水溶性有機溶剤が好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、エタノール、メタノール等が挙げられる。

[0054] (他の成分 (G))

他の成分 (G) は、共重合体 (A)、顔料 (B)、硬化剤 (C)、硬化触媒 (D)、他の重合体 (E) および媒体 (F) のいずれにも該当しない成分である。

他の成分 (G) としては、塗料に配合される成分として公知の各種成分を用いることができる。例えば、以下に示すものが挙げられる。

シランカップリング剤。

ヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤。

ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物等の有機系の紫外線吸収剤。

酸化亜鉛、酸化セリウム等の無機系の紫外線吸収剤。

超微粉合成シリカ等のつや消し剤。

ノニオン系、カチオン系、またはアニオン系の界面活性剤。

レベリング剤。

[0055] (塗料用組成物中の各成分の含有量)

塗料用組成物中の共重合体 (A) の含有量は、塗料用組成物中の固形分 (100質量%) に対し、10～75質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましく、25～60質量%が特に好ましい。共重合体 (A) の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化膜の耐候性に優れる。共重合体 (A) の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、硬化膜のコストを抑えることができる。また、十分な量の顔料 (B) を配合でき、顔料 (B) の機能を効率的に発現できる。

塗料用組成物中の固形分とは、塗料用組成物が媒体 (F) を含有しない場合は、塗料用組成物の全量を示し、塗料用組成物が媒体 (F) を含有する場合は、塗料用組成物の全量から媒体 (F) を除いた量を示す。後述の溶剤系塗料中の固形分、水系塗料中の固形分も同様である。

[0056] 塗料用組成物中の顔料 (B) の含有量は、共重合体 (A) の100質量部に対して、20～200質量部であり、40～200質量部が好ましく、4

0～150質量部がより好ましく、50～150質量部が特に好ましい。顔料（B）の含有量が前記範囲の下限值以上であると、顔料（B）の機能を効率的に発現できる。顔料（B）の含有量が前記範囲の上限値以下であると、耐色浮き・色分かれ性に優れ、また耐候性に優れた硬化膜が得られやすい。

[0057] 塗料用組成物が硬化剤（C）を含有する場合、塗料用組成物中の硬化剤（C）の含有量は、共重合体（A）の硬化性基のモル数に対する硬化剤（C）中の反応性基のモル数の比（反応性基／硬化性基）が0.1～1.2となる量とすることが好ましい。該モル比は、0.2～1.1がより好ましく、0.3～1.1が特に好ましい。硬化剤（C）の含有量が前記範囲の下限值以上であると、塗料の硬化度が高くなり、硬化膜と基材との密着性、硬化膜の硬度、耐薬品性等が優れる。硬化剤（C）の含有量が前記範囲の上限値以下であると、硬化膜が脆くなりにくく、また、硬化膜の耐候性、耐熱性、耐薬品性、耐湿性等が優れる。

[0058] 塗料用組成物が硬化触媒（D）を含有する場合、塗料用組成物中の硬化触媒（D）の含有量は、塗料用組成物中の固形分（100質量％）に対して、0.00001～10質量％が好ましい。硬化触媒（D）の含有量が前記範囲の下限值以上であると、触媒効果が十分に得られやすい。硬化触媒（D）の含有量が前記範囲の上限値以下であると、耐熱性および耐湿性に優れた硬化膜を形成しやすい。

[0059] 塗料用組成物が他の重合体（E）を含有する場合、塗料用組成物中の他の重合体（E）の含有量は、塗料用組成物中の共重合体（A）と他の重合体（E）との合計の100質量部に対して、10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、25～75質量部が特に好ましい。他の重合体（E）の含有量が前記下限値以上であれば、硬化膜のコストを抑えることができる。他の重合体（E）の含有量が前記上限値以下であれば、硬化膜の耐候性が優れる。

[0060] 塗料用組成物中の媒体（F）の含有量は、塗料用組成物の用途、共重合体（A）の溶解性等を考慮して適宜決定できる。

塗料用組成物中の他の成分（G）の合計の含有量は、塗料用組成物の固形分（100質量％）に対し、45質量％以下が好ましく、30質量％以下が特に好ましい。

[0061] （塗料用組成物の用途）

本発明の塗料用組成物は、溶剤系塗料、水系塗料、粉体塗料等の各種塗料として、またはその原料として用いることができる。

本発明の塗料用組成物が有機溶剤を含有する場合、前記塗料用組成物をそのまま溶剤系塗料として用いることができる。必要に応じて、前記塗料用組成物に、有機溶剤、硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の重合体（E）、他の成分（G）等を加えて溶剤系塗料としてもよい。

本発明の塗料用組成物が水性媒体を含有する場合、前記塗料用組成物をそのまま水系塗料として用いることができる。必要に応じて、前記塗料用組成物に、水性媒体、硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の重合体（E）、他の成分（G）等を加えて水系塗料としてもよい。

本発明の塗料用組成物を公知の方法により粉体化してもよい。この場合、得られる粉体をそのまま粉体塗料として用いることができる。前記粉体を他の粉体と混合して粉体塗料としてもよい。

[0062] 〔溶剤系塗料〕

本発明の溶剤系塗料は、前述の塗料用組成物を含有するものであって、共重合体（A）と、顔料（B）と、有機溶剤とを含有する。

本発明の溶剤系塗料は、必要に応じて、硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の重合体（E）、他の成分（G）等を含有してもよい。

これらの各成分は前記で挙げたものと同様である。

[0063] 溶剤系塗料中の有機溶剤の含有量は、共重合体（A）の溶解性、溶剤系塗料の粘度、塗装方法等を考慮し、所望の固形分濃度となるように適宜決定できる。

溶剤系塗料の固形分濃度は25～80質量％が好ましく、35～75質量％が特に好ましい。

有機溶剤以外の各成分の溶剤系塗料中の含有量の好ましい範囲は、塗料用組成物中の各成分の含有量の好ましい範囲と同様である。

[0064] 本発明の溶剤系塗料が硬化剤（C）を含有する場合、本発明の溶剤系塗料は、共重合体（A）を含み、硬化剤（C）を含まない組成物に、硬化膜を形成する直前に硬化剤（C）を加える2液型の塗料組成物としてもよく、重合体（A）と硬化剤（C）とを共に含む1液型の塗料組成物としてもよい。

このような1液型溶剤系塗料組成物の好適な配合処方としては、塗料組成物全体を100質量%とした時に、重合体（A）の30～70質量%、顔料（B）の10～50質量%、硬化剤（C）の5～40質量%、硬化触媒（D）の0.0001～0.1質量%、他の重合体（E）の0～10質量%、他の成分（G）の0～5質量%、残部が媒体（F）である処方が例示できる。

本発明の塗料用組成物は、硬化剤（C）および硬化触媒（D）のいずれも含まない1液型塗料組成物として好適である。すなわち、本発明の溶剤系塗料は、共重合体（A）、含量（B）、および有機溶剤を含み、他の重合体（E）および他の成分（G）を任意に含んでもよく、硬化剤（C）および硬化触媒（D）のいずれも含まない1液型の態様が好ましい。この態様であれば、硬化剤（C）を含まないため貯蔵安定性に優れる。

特に、本発明においては、共重合体（A）のガラス転移点（T_g）が高いため、硬化剤（C）を含まなくても、塗料を塗布し形成された塗膜の粘着性が低い。

塗料の形態としては、一般的な液体塗料（ハケ、ローラ等で塗布する形態）であってもよく、エアゾール塗料（スプレーで塗布する形態）であってもよい。

このような硬化剤（C）および硬化触媒（D）のいずれも含まない1液型塗料組成物の好適な配合処方としては、塗料組成物全体を100質量%とした時に、重合体（A）の25～45質量%、顔料（B）の10～40質量%、硬化剤（C）の0質量%、硬化触媒（D）の0質量%、他の重合体（E）の0～10質量%、他の成分（G）の0～5質量%、残部が媒体（F）であ

る処方为例示できる。

[0065] (溶剤系塗料の製造方法)

本発明の溶剤系塗料は、例えば、共重合体 (A)、顔料 (B) および有機溶剤、ならびに、必要に応じて硬化剤 (C)、硬化触媒 (D)、他の重合体 (E)、他の成分 (G) 等を混合することで得られる。各成分の混合順序は、特に限定されない。

各成分の混合方法としては、溶剤系塗料の製造に通常用いられる方法が使用できる。例えば、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、ジェットミル、ロッキングミル、アトライター、三本ロール、ニーダ等を用いる方法が挙げられる。

[0066] [水系塗料]

本発明の水系塗料は、前述の塗料用組成物を含有するものであって、共重合体 (A) と、顔料 (B) と、水性媒体とを含有する。

本発明の水系塗料は、必要に応じて、硬化剤 (C)、硬化触媒 (D)、他の重合体 (E)、他の成分 (G) 等を含有してもよい。

これらの各成分は前記で挙げたものと同様である。

[0067] 水系塗料中の水性媒体の含有量は、共重合体 (A) の分散性、水系塗料の粘度、塗装方法等を考慮し、所望の固形分濃度となるように適宜決定できる。

水系塗料の固形分濃度は 25 ~ 80 質量% が好ましく、35 ~ 75 質量% が特に好ましい。

水性媒体以外の各成分の水系塗料中の含有量の好ましい範囲は、塗料用組成物中の各成分の含有量の好ましい範囲と同様である。

[0068] 本発明の水系塗料が硬化剤 (C) を含有する場合、本発明の水系塗料は、共重合体 (A) を含み、硬化剤 (C) を含まない組成物に、硬化膜を形成する直前に硬化剤 (C) を加える 2 液型の塗料組成物としてもよく、重合体 (A) と硬化剤 (C) とを共に含む 1 液型の塗料組成物としてもよい。

このような 1 液型水系塗料組成物の好適な配合処方としては、塗料組成物

全体を100質量%とした時に、重合体（A）の30～70質量%、顔料（B）の10～50質量%、硬化剤（C）の5～40質量%、硬化触媒（D）の0.0001～0.1質量%、他の重合体（E）の1～10質量%、他の成分（G）の0～5質量%、残部が媒体（F）である処方が例示できる。

[0069] （水系塗料の製造方法）

本発明の水系塗料は、例えば、共重合体（A）、顔料（B）および水性媒体、ならびに、必要に応じて硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の重合体（E）、他の成分（G）等を混合することで得られる。各成分の混合順序は、特に限定されない。

各成分の混合方法としては、水系塗料の製造に通常用いられる方法が使用できる。例えば、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、ジェットミル、ロッキングミル、アトライター、三本ロール、ニーダ等を用いる方法が挙げられる。

[0070] 〔粉体塗料〕

本発明の粉体塗料は、前述の本発明の塗料用組成物からなる粉体（以下、「粉体（X）」ともいう。）を含有する。

本発明の粉体塗料は、必要に応じて、粉体（X）以外の他の粉体（以下、「粉体（Y）」ともいう。）をさらに含有してもよい。

[0071] （粉体（X））

粉体（X）は、共重合体（A）と、顔料（B）とを含有し、必要に応じて、硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の重合体（E）、他の成分（G）等を含有してもよい塗料用組成物（以下、「組成物（ α ）」ともいう。）からなる。

これらの各成分は前記で挙げたものと同様である。

各成分の組成物（ α ）中の含有量の好ましい範囲は、塗料用組成物中の各成分の含有量の好ましい範囲と同様である。

[0072] 粉体（X）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

本発明の粉体塗料中の粉体（X）の含有量は、20～100質量%が好ま

しく、35～100質量%がより好ましく、50～100質量%がさらに好ましく、75～100質量%が特に好ましい。粉体塗料が、粉体（X）のみからなる塗料であってもよい。粉体（X）の含有量が多いほど、硬化膜の耐候性に優れる。

[0073]（粉体（Y））

粉体（Y）としては、例えば、共重合体（A）以外の他の重合体（E）を含有し、共重合体（A）を含有しない塗料用組成物（以下、組成物（ β ）とも記す。）からなる粉体等が挙げられる。

組成物（ β ）は、必要に応じて、顔料（B）、硬化剤（C）、硬化触媒（D）、他の成分（G）等を含んでもよい。

これらの各成分は前記で挙げたものと同様である。

各成分の組成物（ β ）中の含有量の好ましい範囲は、塗料用組成物中の各成分の含有量の好ましい範囲と同様である。

粉体（Y）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

このような粉体塗料組成物の好適な配合処方としては、塗料組成物全体を100質量%とした時に、重合体（A）の30～70質量%、顔料（B）の10～50質量%、硬化剤（C）の5～40質量%、硬化触媒（D）の0.0001～0.1質量%、他の重合体（E）の0～10質量%、他の成分（G）の0～5質量%である処方が例示できる。

[0074]（粉体塗料の製造方法）

本発明の粉体塗料は、例えば、下記工程（a）、工程（b）、工程（c）および工程（d）を有する製造方法によって製造できる。

（a）組成物（ α ）を溶融混練して前記組成物（ α ）からなる混練物を得る工程。

（b）前記混練物を粉砕して粉体（X）を得る工程。

（c）必要に応じて、粉体（X）の分級を行う工程。

（d）必要に応じて、粉体（X）と粉体（Y）とをドライブレンドする工程。

[0075] <工程 (a) >

各成分を混合し、組成物 (α) を調製した後、該組成物 (α) を溶融混練して各成分が均一化された混練物を得る。

各成分は、あらかじめ粉砕して粉末状にすることが好ましい。

混合に用いる装置としては、高速ミキサ、V型ミキサ、反転ミキサ等が挙げられる。

溶融混練に用いる装置としては、1軸押出機、2軸押出機、遊星ギア等が挙げられる。

混練物は、冷却した後、ペレットとすることが好ましい。

[0076] <工程 (b) >

粉砕に用いる装置としては、ピンミル、ハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機が挙げられる。

[0077] <工程 (c) >

粒子径の大きすぎる粉体や粒子径の小さすぎる粉体を除去するために、粉砕後に分級を行うことが好ましい。分級を行う場合、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 未満の粒子および粒子径が $100\ \mu\text{m}$ を超える粒子の少なくともいずれかを除去することが好ましい。

分級方法としては、ふるい分けによる方法、空気分級法等が挙げられる。

[0078] 粉体 (X) の平均粒子径は、例えば、50%平均体積粒度分布で $25\sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましい。粉体の粒子径の測定は、通常、細孔通過時の電位変化を捉える形式、レーザー回折方式、画像判断形式、沈降速度測定方式等の粒子径測定機を用いて行われる。

[0079] <工程 (d) >

ドライブレンドに用いる装置としては、ハイスピードミキサ、ダブルコーンミキサ、ニーダ、ダンプラーミキサ、ミキシングシェーカ、ドラムシェーカ、ロッキングシェーカ等が挙げられる。

[0080] [塗装物品]

本発明の塗装物品は、基材の表面に、本発明の溶剤系塗料、水系塗料、ま

たは粉体塗料（以下、これらを総称して単に「塗料」ともいう。）を用いて形成された硬化膜を有する。

[0081] （基材）

基材の形状、サイズ等は、特に限定はされない。

基材の材質は、特に限定されず、例えば金属類、ガラス、樹脂、木材等が挙げられる。

[0082] 金属類としては、例えば、アルミニウム、鉄、マグネシウム等が挙げられる。防食性に優れ、軽量で、建築材料用途に優れた性能を有する点から、アルミニウムが特に好ましい。

ガラスとしては、特に限定されず、公知のガラスを用いることができ、例えば、ソーダライムガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラス、石英ガラス等が挙げられる。これらのガラスは化学強化されていてもよい。

[0083] 樹脂としては、含フッ素樹脂でも非含フッ素樹脂でもよい。本発明の塗料を用いて硬化膜を形成することの有用性の点で、非含フッ素樹脂が好ましい。

非含フッ素樹脂としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

樹脂には、添加剤が配合されてもよい。添加剤としては、公知の添加剤を用いることができ、無機フィラーでも有機フィラーでもよく、これらを併用してもよい。

[0084] 基材の表面には、硬化膜の密着性を向上させる点から、表面処理が施されてもよい。表面処理としては、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、シランカップリング剤による処理等が挙げられる。

[0085] （塗装物品の製造方法）

本発明の塗装物品は、下記工程（e）および工程（f）を有する製造方法によって製造できる。

(e) 塗料を基材に塗装して塗膜を形成する工程。

(f) 塗膜を硬化させて硬化膜を形成する工程。

[0086] <工程 (e)>

塗料の塗装方法としては、塗料の種類、基材の形状等を考慮して公知の塗装方法を適宜採用できる。

塗料が溶剤系塗料または水系塗料である場合の塗装方法としては、各種ウェット塗装法を採用でき、例えば、流動浸漬塗装、ロールコート、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、電着塗装等が挙げられる。

[0087] 塗料が粉体塗料である場合、塗装により、粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成する。粉体塗料の溶融物からなる塗膜は、基材への粉体塗料の塗装と同時に形成してもよく、基材に粉体塗料の粉体を付着させた後に、基材上で粉体を加熱溶融させて形成してもよい。粉体塗料が加熱溶融されるとほぼ同時に、組成物中の反応成分の硬化反応が開始するため、粉体塗料の加熱溶融と基材への付着はほぼ同時に行うか、粉体塗料の基材への付着の後に、粉体塗料の加熱溶融を行う必要がある。

塗料が粉体塗料である場合の塗装方法としては、静電塗装法、静電吹付法、静電浸漬法、噴霧法、流動浸漬法、吹付法、スプレー法、溶射法、プラズマ溶射法等が挙げられる。

[0088] <工程 (f)>

塗料が溶剤系塗料または水系塗料である場合、塗膜の硬化方法としては、赤外線乾燥炉、熱風循環式乾燥機等の加熱手段により加熱する方法が挙げられる。塗膜の加熱温度（硬化温度）は、40～250℃が好ましく、50～230℃がより好ましい。

塗料が粉体塗料である場合、工程 (e) で粉体塗料が加熱溶融されるとほぼ同時に、組成物中の反応成分の硬化反応が開始する。工程 (f) では、溶融状態の塗膜を室温（20～25℃）まで冷却して硬化させて硬化膜を形成する。

[0089] 硬化膜の厚さは、特に制限されないが、10～200 μmが好ましく、2

0～100 μmがより好ましく、30～80 μmが特に好ましい。硬化膜の厚さが前記範囲の下限值以上であると、ピンホールの無い耐候性に優れた硬化膜が得られ、上限値以下であると、塗装コストを抑えることができる。

[0090] 〔作用効果〕

本発明の塗料用組成物、溶剤系塗料、水系塗料、または粉体塗料によれば、色浮きや色分かれ、耐候性を改善できる。特に共重合体（A）における単位（1）と単位（2）との交互共重合比率が高いほど、前記の効果は高く、特に耐候性の改善効果が高い。

上記効果が得られる理由は、明らかではないが、水酸基の酸性度が高くなっていることが影響していると考えられる。すなわち、単位（2）においては、水酸基が直接、主鎖の炭素原子に結合している。共重合体（A）中には、この水酸基が結合した炭素原子に、単位（1）の $-\text{CF}_2-$ が結合した構造（ $-\text{CF}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ）が存在する。 $-\text{CF}_2-$ が結合した炭素原子に直接結合した水酸基の酸性度は、フェノールと同程度の高いものである。酸性度が高いことで、顔料（B）の分散性が向上する。また、硬化剤（C）との反応性が穏やかになるため、水酸基価を高くした場合にも過剰に硬化することが抑制でき、色浮きや色分かれが改善されることが考えられる。また、交互共重合比率が高いと、共重合体（A）の分子中に水酸基が均一に分布する。そのため、塗膜中での水酸基の分布が均一になり、架橋反応に偏りが生じにくいこと等によって、硬化膜の耐候性が向上すると考えられる。

実施例

[0091] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。なお、固形分の「%」は「質量%」を示す。使用した材料および評価方法を以下に示す。

[0092] 〔使用材料〕

共重合体（A1）：合成例1で得られた、テトラフルオロエチレン／ビニルアルコール＝50／50（モル%）の含フッ素共重合体（質量平均分子量（Mw）：29,000、数平均分子量（Mn）：18,000、分子量分

布 (M_w/M_n) : 1.6、水酸基価 : 390 mg KOH/g、交互共重合比率 : 95%以上)。

共重合体 (A2) : 合成例2で得られた、テトラフルオロエチレン/ビニルアルコール = 50/50 (モル%) の含フッ素共重合体 (質量平均分子量 (M_w) : 275,000、数平均分子量 (M_n) : 74,000、分子量分布 (M_w/M_n) : 3.3、水酸基価 : 390 mg KOH/g、交互共重合比率 : 80~85%)。

共重合体 (H1) : 特公平7-110890号公報の記載に基づいて製造した。テトラフルオロエチレン/ヒドロキシエチルアリルエーテル/ビニルバーサテート/安息香酸ビニル/酢酸ビニル = 43/13/32/6/6 (モル%) の含フッ素重合体 (質量平均分子量 (M_w) : 34,000、数平均分子量 (M_n) : 12,000、分子量分布 (M_w/M_n) : 2.8、水酸基価 : 55 mg KOH/g)。

顔料 (B1) : 酸化チタン (堺化学社製、商品名「D-918」)。

顔料 (B2) : フタロシアニンブルー (クラリアントジャパン社製、商品名「PV Fast Blue A2R」)。

硬化剤 (C1) : HDIイソシアヌレートタイプのポリイソシアナート樹脂 (日本ポリウレタン社製、商品名「コロネートHX」)。

硬化触媒 (D1) : ジブチルチンジラウレート。

繊維素誘導体 : セルロースアセテートブチレート (CAB) (イーストマンケミカル社製、商品名「EASTMAN CAB」)

表面調整剤 (E1) : ビックケミー社製、BYK (登録商標) - 130

表面調整剤 (E2) : ビックケミー社製、BYK (登録商標) - 161

[0093] [評価方法]

(共重合体 (A) の質量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および分子量分布 (M_w/M_n))

各例で得られた共重合体の質量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) は、東ソー社製の高速GPC装置「HL

C-8220GPC」を使用し、ポリスチレンゲル換算のゲル濾過クロマトグラフィ（GPC）で測定した。溶離液はテトラヒドロフランを用いた。カラムは、ガードカラムとしてTSKgel guardcolumn MP（商品名）を、分析カラムとして2本のTSKgel Multipore HXL-M（商品名）を直列に接続して使用した。（東ソー社製）、カラム温度は40℃とした。

[0094]（水接触角）

作製した硬化膜付試験板について、空気中にて、硬化膜の表面に水の液滴を落とした際の接触角を、接触角計（協和界面科学社製、CA-X型）を用いて測定した。水の接触角が小さいほど親水性が高いことを示す。水の液滴の量は約1μL、測定温度は23℃とした。

[0095]（基材への密着性）

作製した硬化膜付試験板について、硬化膜の基材への密着性を、JIS K5600-5-6：1999（塗料一般試験方法—第5部：塗膜の機械的性質—第6節：付着性（クロスカット法））に準拠した方法で評価した。

○（良好）：硬化膜の剥離が観察されなかった。

×（不可）：硬化膜の剥離が観察された。

[0096]（基材の腐食性）

作製した硬化膜付試験板について、JIS K5600-7-1：1999（塗料一般試験方法—第7部：塗膜の長期耐久性—第1節：耐中性塩水噴霧性）に準拠した方法で、基材上のさびの発生を確認した。

○（良好）：スクラッチ部から、錆水が確認されなかった。

△（可）：スクラッチ部から、錆水がわずかに確認された。

×（不可）：スクラッチ部から、錆水が大量に確認された。

[0097]（促進耐候性試験）

作製した硬化膜付試験板について、Accelerated Weathering Tester（Q-PANEL LAB PRODUCTS社製、モデル：QUV/SE）を用い、5,000時間暴露（暴露条件；JIS

－K－5600－7－8)の促進耐候性試験を行った。

5, 000時間暴露後と初期とを比較して、硬化膜の光沢保持率、および硬化膜剥離の有無について評価した。

[0098] <1. 硬化膜の光沢保持率>

硬化膜表面の光沢を、PG-1M（光沢計、日本電色工業社製）を用いて測定し、以下の基準に従って耐候性を評価した。

○（良好）：光沢保持率が80%以上であった。

△（可）：光沢保持率が60%以上80%未満であった。

×（不可）：光沢保持率が60%未満であった。

[0099] <2. 硬化膜剥離の有無>

以下の基準に従って耐候性を評価した。

○（良好）：硬化膜の剥離が観察されなかった。

×（不可）：硬化膜の剥離が観察された。

[0100]（耐色浮き・色分かれ性の評価）

評価試料の0.1gを、スライドガラスとカバーガラスに挟み込み、顕微鏡で倍率500倍にて観察し、以下の基準に従って評価した。

○（良好）：ベナードセルの形成が見られない。

×（不可）：ベナードセルの形成が見られる。

[0101]（合成例1：共重合体（A1）の合成）

<重合工程>

内容積1L（リットル）のステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、tert-ブチルアルコールの317g、tert-ブチルビニルエーテル（以下、「t-BuVE」ともいう。）の111g、炭酸カリウムの0.98gおよびtert-ブチルペルオキシピバレート（以下、「PBPV」ともいう。）の50%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の2.72gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）の113gをオートクレーブ中に導入し、55℃まで

加熱した。この時点での圧力は1.62 MPaを示した。その後、8時間反応を続行し、圧力が0.86 MPaまで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体を析出させた後、真空乾燥を行い、共重合体（P1）を固体として得た。共重合体（P1）の収量は122 g、収率は56%であった。

得られた共重合体（P1）のMwは29,000、Mnは18,000、Mw/Mnは1.6であった。¹H NMRスペクトルおよび¹⁹F NMRスペクトルから、共重合組成比はTFE/t-BuVE=50/50（モル%）であった。また、TFEおよびt-BuVEの共重合反応性比からの計算で、共重合体（P1）の交互共重合比率が95%以上であり、実質的に交互構造を有していることが分かった。

[0102] <脱保護工程>

5 Lフラスコに、前記共重合体（P1）の118 g、36質量%濃塩酸の118 g、エタノールの1,540 gを仕込み、内温78℃で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を8時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃で真空乾燥を行い、共重合体（A1）の80 gを得た。

¹H NMRスペクトルを測定し、共重合体（A1）において、99%以上の保護基（t-BuVEに由来するtert-ブチル基）が脱離して水酸基が生成したことが確認できた。

[0103] （合成例2：共重合体（A2）の合成）

<重合工程>

内容積1 Lのステンレス鋼製攪拌機付きオートクレーブに、酢酸メチルの354 g、酢酸ビニル（以下、「VAc」という。）の63 g、およびPBPPVの50%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の2.3 gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、TFEの179 gをオートクレーブ中に

導入し、55℃まで加熱した。その後、10分間反応を続行した後、オートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体を析出させた後、真空乾燥を行い、共重合体（P2）を固体として得た。共重合体（P2）の収量は110g、収率は45%であった。

得られた共重合体（P2）のMwは278,000、Mnは84,000、Mw/Mnは3.3だった。¹H NMRスペクトルおよび¹⁹F NMRスペクトルから、共重合組成比はTFE/VAc=50/50（モル%）であった。また、両単量体の共重合反応性比からの計算で、共重合体（P2）の交互配列率は80～85%であった。

[0104] <脱保護工程>

1Lフラスコに、前記共重合体（P2）の40g、36質量%濃塩酸の41g、エタノールの520gを仕込み、内温78℃で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を32時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃で真空乾燥を行い、共重合体（A2）の27gを得た。

¹H NMRスペクトルを測定し、共重合体（A2）において、99%以上のアセチル基が脱離して水酸基が生成したことが確認できた。

[0105] （実施例1）

<溶剤系塗料の製造>

共重合体（A1）を、酢酸ブチルに溶解させ、共重合体（A1）の酢酸ブチル溶液（固形分60%）を得た。

上記の共重合体（A1）の酢酸ブチル溶液（固形分60%）の83gに、顔料（B1）の200g、キシレンの43g、および酢酸ブチルの43gを加え、さらに、直径1mmのガラスビーズの369gを投入して、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後、濾過を行ってガラスビーズを取り除き、塗料用組成物である顔料組成物（1-1）を得た。

次に、顔料組成物（1-1）の100gに、上記の共重合体（A1）の酢

酸ブチル溶液（固形分60%）の150gと、硬化剤（C1）の37.0gと、硬化触媒（D1）（酢酸ブチルで4倍に希釈して3gとしたもの。）とを、さらに加えて混合し、溶剤系塗料（1）を得た。

[0106] <硬化膜付試験板の作製と評価>

サイズ150mm×75mm、厚さ3mmのSUS304のステンレス鋼材の表面に、溶剤系塗料（1）を、硬化後の膜厚が40μmとなるように塗装し、25℃の恒温室中で1週間養生させることにより硬化膜を形成して、硬化膜付試験板（塗装物品）を得た。

得られた硬化膜付試験板について、硬化膜の水接触角、硬化膜の基材への密着性、基材の腐食性、および硬化膜の耐候性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0107] <耐色浮き・色分かれ性の評価>

共重合体（A1）の酢酸ブチル溶液（固形分60%）の23.5gに、顔料（B2）の7.5g、および酢酸ブチルの76.7gを加え、さらに、直径1mmのガラスビーズの108gを投入して、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後、ろ過を行って、ガラスビーズを取り除き、顔料組成物（1-2）を得た。

次いで、顔料組成物（1-1）と顔料組成物（1-2）とを質量比で1：1になるように混合した。得られた混合物の0.1gを、スライドガラスとカバーガラスに挟み込み、顕微鏡で倍率500倍にて観察し、以下の基準に従って評価した。評価結果を表1に示す。また、その顕微鏡像を図1に示す。

○（良好）：ベナードセルの形成が見られない。

×（不可）：ベナードセルの形成が見られる。

[0108] （実施例2）

<溶剤系塗料の製造>

共重合体（A1）の代わりに共重合体（A2）を用い、固形分を50%に変更した以外は、実施例1と同様に顔料組成物の調製を行って顔料組成物（

2-1)を得た。顔料組成物(1-1)の代わりに顔料組成物(2-1)を用いた以外は、実施例1と同様に溶剤系塗料(1)の調製を行って溶剤系塗料(2)を得た。

[0109] <硬化膜付試験板の作製と評価>

溶剤系塗料(1)の代わりに溶剤系塗料(2)を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化膜付試験板を作製し、硬化膜の水接触角、硬化膜の基材への密着性、基材の腐食性、および硬化膜の耐候性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0110] <耐色浮き・色分かれ性の評価>

共重合体(A1)の代わりに共重合体(A2)を用い、固形分を50%に変更した以外は、実施例1と同様に顔料組成物(1-2)の調製を行って顔料組成物(2-2)を得た。

顔料組成物(1-1)および顔料組成物(1-2)の代わりに顔料組成物(2-1)および顔料組成物(2-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして耐色浮き・色分かれ性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0111] (比較例1)

<溶剤系塗料の製造>

共重合体(H1)を、キシレンに溶解させ、共重合体(H1)のキシレン溶液(固形分60%)を得た。

共重合体(A1)の酢酸ブチル溶液(固形分60%)の代わりに上記の共重合体(H1)のキシレン溶液(固形分60%)を用いた以外は、実施例1と同様に顔料組成物の調製を行って顔料組成物(3-1)を得た。

次に、顔料組成物(3-1)の100gに、上記の共重合体(H1)のキシレン溶液(固形分60%)の150gと、硬化剤(C1)の19.4gと、硬化触媒(D1)(酢酸ブチルで4倍に希釈して3gとしたもの。)とを、さらに加えて混合し、溶剤系塗料(3)を得た。

[0112] <硬化膜付試験板の作製と評価>

溶剤系塗料(1)の代わりに溶剤系塗料(3)を用いた以外は、実施例1

と同様にして硬化膜付試験板を作製し、硬化膜の水接触角、硬化膜の基材への密着性、基材の腐食性、および硬化膜の耐候性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0113] <耐色浮き・色分かれ性の評価>

共重合体（H 1）のキシレン溶液（固形分 60%）の 23.5 g に、顔料（B 2）の 7.5 g、および酢酸ブチルの 76.7 g を加え、さらに、直径 1 mm のガラスビーズの 108 g を投入して、ペイントシェーカーで 2 時間攪拌した。攪拌後、ろ過を行って、ガラスビーズを取り除き、顔料組成物（3-2）を得た。

顔料組成物（1-1）および顔料組成物（1-2）の代わりに顔料組成物（3-1）および顔料組成物（3-2）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして耐色浮き・色分かれ性を評価した。評価結果を表 1 に示す。また、その顕微鏡像を図 2 に示す。

[0114] なお、実施例 1 および 2 において、硬化剤（C 1）の配合量は、立体的に込み入っているため、共重合体（A 1）に含まれる水酸基の 1/4 の量が反応するとして、水酸基量と硬化剤の反応性基とのモル比を比較例 1 と合わせて、決定した。

[0115] [表 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
耐色浮き・色分かれ性	○	○	×
水接触角	79.3	80.7	82.9
基材への密着性	○	○	×
基材の腐食性	○	○	○
促進耐候性試験			
1. 硬化膜の光沢保持率	○	△	×
2. 硬化膜剥離の有無	○	○	×

[0116] 実施例 1 および 2 においては、表 1 および図 1 に示すとおり、色分かれ（ベナードセルの形成）が見られなかった。また、形成された硬化膜は、基材への密着性に優れ、耐候性も良好であった。実施例 1 の硬化膜の耐候性が特に優れていた。

一方、比較例 1 においては、表 1 および図 2 に示すとおり、色分かれが見

られた。また、形成された硬化膜は、耐候性および基材への密着性が悪かった。

[0117] (実施例3)

＜エアゾール塗料用組成物の製造＞

共重合体(A1)を、酢酸ブチルに溶解させ、共重合体(A1)の酢酸ブチル溶液(固形分60%)を得た。

上記の共重合体(A1)の酢酸ブチル溶液(固形分60%)の58.3gに、顔料(B1)の22.8g、酢酸メトキシプロピルの12.4g、セルロースアセテートブチレート(CAB)(E3)の3.2g、表面調整剤(E1)の2.4g、および表面調整剤(E2)の0.9gを加え、さらに、直径1mmのガラスビーズの200gを投入して、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後、濾過を行って、ガラスビーズを取り除き、エアゾール塗料原液組成物(1)を得た。

次に、このエアゾール塗料原液組成物90mLをエアゾール用ブリキ缶に充填した後、噴霧剤としてジメチルエーテル210mLを封入してエアゾール塗料(A1)とした。

(実施例4)

顔料(B1)の22.8gを、顔料(B1)の11.4g及び顔料(B2)の11.4gの併用に変更した以外は、全て実施例3と同様にしてエアゾール塗料(A2)を得た。

[0118] (比較例2)

＜エアゾール塗料用組成物の製造＞

共重合体(A1)の代わりに共重合体(H1)を用いた以外は、実施例と同様にエアゾール塗料原液組成物の調製を行ってエアゾール塗料(B)を得た。

[0119] ＜塗料評価と塗膜評価＞

サイズ150mm×75mm、厚さ3mmのステンレス鋼材(JIS-US304)の表面に、エアゾール塗料(A)または(B)を、塗布量12

5 g / m²の割合でスプレー塗装した。25℃の恒温槽(湿度50%RH)中で1週間養生させることにより塗膜を形成して、塗膜付試験板(塗装物品)を得た。得られた塗膜付試験板について、塗膜の不粘着性を評価した。

[0120] <スプレー性>

エアゾール塗料を10秒間スプレー塗装して、霧の状態を目視で観察した。

エアゾール塗料として問題のない霧の状態(顔料分散性が良好な場合)を○(良好)とした。粗い霧などエアゾール塗料として問題のある霧の状態(顔料分散性が不良の場合)を×(不可)とした。

[0121] <不粘着性>

養生後の塗膜付試験板の塗膜表面上にガーゼ5枚を重ね、ガーゼ中央に500gの錘を置き、45℃で24時間、大気中に放置した。放置後にガーゼを塗膜面より引きはなし、塗膜面とガーゼとの粘着の程度と、塗膜面についた布目の跡とを調べた。粘着も布目の跡もないものを○(良好)、いずれかがあるものを×(不可)とした。

[0122] [表2]

	実施例3	実施例4	比較例2
エアゾール塗料	A1	A2	B
共重合体	A1	A1	H1
共重合体のT _g (℃)	70	70	20
スプレー性	○	○	×
不粘着性	○	○	×

[0123] 実施例3においては、塗料中に硬化剤が含まれないにも関わらず、塗膜にべたつきなどの粘着性は見られなかった。また、不粘着性試験後の塗膜表面には、ガーゼの布目の跡は見られなかった。さらに、顔料分散性も良好で、スプレー塗装時の霧状態は良好で、塗膜の平滑性にも優れていた。

一方、比較例2においては、塗料中に硬化が含まれていないことから、塗膜にべたつきなどがあつた。不粘着性試験後の塗膜表面においては、ガーゼが塗膜に粘着し、引きはがすのが困難で、かつ、布目も残った。さらに、顔

料分散性が不良で、スプレー塗装時の霧の状態が悪く、均一に塗布することができなかった。

産業上の利用可能性

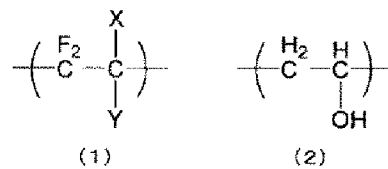
[0124] 本発明の塗料用組成物を含有する溶剤系塗料、水系塗料および粉体塗料を用いて塗装した物品は、色浮きや色分かれのない、耐候性に優れた硬化膜を有しているため、各産業分野において有用である。

なお、2014年3月10日に出願された日本特許出願2014-046799号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 含フッ素共重合体（A）と、顔料（B）とを含有し、
 前記含フッ素共重合体（A）が、下式（1）で表される単位と、下式（2）で表される単位とを有し、
 前記含フッ素共重合体（A）の数平均分子量が10,000～100,000であり、かつ
 前記顔料（B）の含有量が、前記含フッ素共重合体（A）の100質量部に対して、20～200質量部であることを特徴とする塗料用組成物。

[化1]



[式（1）中、XおよびYは、それぞれ独立に、H、F、CF₃またはC₁である。]

- [請求項2] 式（1）におけるXがFであり、かつYがFまたはC₁である、請求項1に記載の塗料用組成物。
- [請求項3] 前記顔料（B）の2種以上を併用する、請求項1または2に記載の塗料用組成物。
- [請求項4] 前記含フッ素共重合体（A）の水酸基価が100mg KOH/g以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の塗料用組成物。
- [請求項5] 前記含フッ素共重合体（A）中の全単位の合計に対し、前記式（1）で表される単位が20～80モル%で、前記式（2）で表される単位が80～20モル%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の塗料用組成物。
- [請求項6] 前記含フッ素共重合体（A）中、前記式（1）で表される単位と前記式（2）で表される単位とのモル比（単位（1）／単位（2））が

40／60～60／40である、請求項1～5のいずれか一項に記載の塗料用組成物。

[請求項7] 前記含フッ素共重合体（A）中、前記式（1）で表される単位と前記式（2）で表される単位との交互共重合比率が95％以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の塗料用組成物。

[請求項8] 硬化剤（C）をさらに含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の塗料用組成物。

[請求項9] 有機溶剤をさらに含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の塗料用組成物。

[請求項10] 前記有機溶剤が、カルボニル基を含む化合物である、請求項9に記載の塗料用組成物。

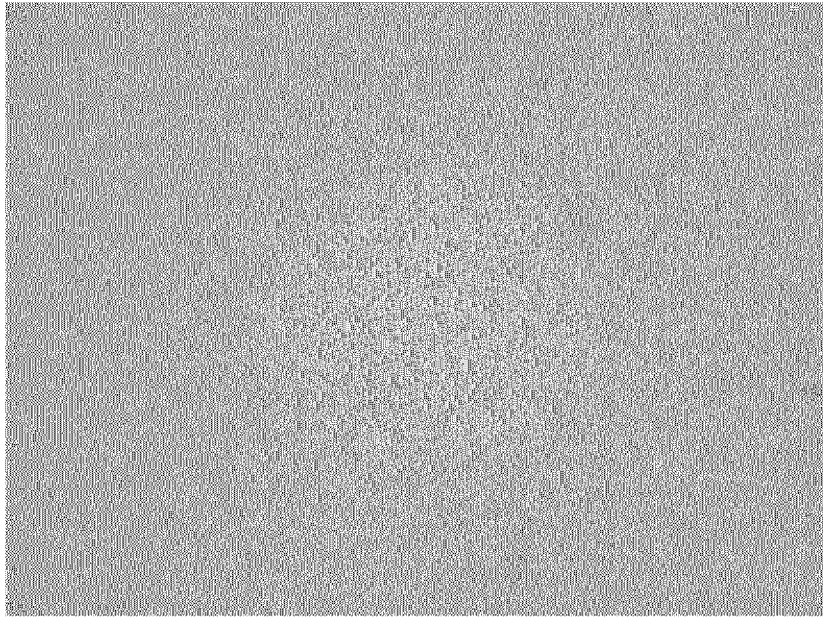
[請求項11] 水性媒体をさらに含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の塗料用組成物。

[請求項12] 有機溶剤をさらに含有し、かつ、硬化剤（C）および硬化触媒（D）のいずれも含まない1液型塗料組成物である、請求項1～7のいずれか一項に記載の塗料用組成物。

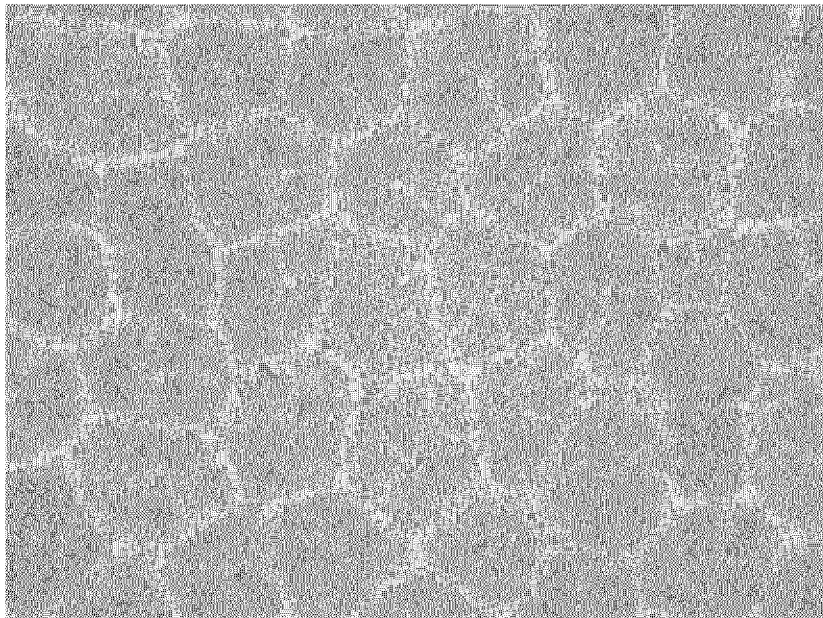
[請求項13] 請求項1～8のいずれか一項に記載の塗料用組成物を含む粉体塗料。

[請求項14] 基材の表面に、請求項9～12のいずれか一項に記載の塗料用組成物、または請求項13に記載の粉体塗料から形成された硬化膜を有する塗装物品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/12(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D129/04(2006.01)i

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)

C09D127/12, C09D5/02, C09D5/03, C09D7/12, C09D129/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-177585 A (Daikin Industries, Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), claims 1 to 21; paragraphs [0112], [0174], [0181]; synthesis examples 1 to 19; examples 1 to 18 & WO 2013/118784 A1 & TW 201343684 A	1-12, 14 13
Y A	Toryo no Erabikata Tsukaikata, 1st edition, 2nd print, Japanese Standards Association, 15 July 1981 (15.07.1981), pages 22 to 24	1-12, 14 13
A	JP 9-504995 A (W.L. Gore & Associates, Inc.), 20 May 1997 (20.05.1997), claims 1 to 8; examples 1 to 3 & US 5352511 A & WO 1995/013859 A1 & EP 729380 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May 2015 (29.05.15)

Date of mailing of the international search report
09 June 2015 (09.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056857

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 4-336072 A (Japan Gore-Tex Inc.), 24 November 1992 (24.11.1992), claims 1 to 8; examples 1 to 3 (Family: none)	1-13
A	JP 10-513217 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 15 December 1998 (15.12.1998), claims 1 to 40; examples I to XVIII & US 5712355 A & WO 1996/023819 A2 & EP 807129 A2	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D127/12(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
C09D129/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D127/12, C09D5/02, C09D5/03, C09D7/12, C09D129/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
Y A	JP 2013-177585 A（ダイキン工業株式会社）2013.09.09, 請求項 1 - 2 1、段落【0 1 1 2】、【0 1 7 4】、【0 1 8 1】、合成例 1 - 1 9、実施例 1 - 1 8 & WO 2013/118784 A1 & TW 201343684 A	1-12, 14 13
Y A	塗料の選び方・使い方, 第 1 版第 2 刷, 財団法人 日本規格協会, 1981.07.15, P22-24	1-12, 14 13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

増永 淳司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 5 1 1

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 請求項の番号
A	JP 9-504995 A (ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシエイツ, インコーポレイティド) 1997. 05. 20, 請求項 1 - 8、例 1 - 3 & US 5352511 A & WO 1995/013859 A1 & EP 729380 A1	1-13
A	JP 4-336072 A (ジヤパンゴアテツクス株式会社) 1992. 11. 24, 請求項 1 - 8、実施例 1 - 3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-513217 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1998. 12. 15, 請求項 1 - 4 0、実施例 I - X V I I I & US 5712355 A & WO 1996/023819 A2 & EP 807129 A2	1-13