(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7140141号
(P7140141)

(45)発行日　令和4年9月21日(2022.9.21)

(24)登録日　令和4年9月12日(2022.9.12)

(51)国際特許分類

C09D 127/12 (2006.01)		C09D	127/12
C09D 5/03 (2006.01)		C09D	5/03
C09D 201/00 (2006.01)		C09D	201/00
C09D 163/00 (2006.01)		C09D	163/00
C09D 167/00 (2006.01)		C09D	167/00

FI

請求項の数　15　（全24頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-562030(P2019-562030)
(86)(22)出願日　平成30年12月25日(2018.12.25)
(86)国際出願番号　PCT/JP2018/047582
(87)国際公開番号　WO2019/131636
(87)国際公開日　令和1年7月4日(2019.7.4)
審査請求日　令和3年8月12日(2021.8.12)
(31)優先権主張番号　201711446495.0
(32)優先日　平成29年12月27日(2017.12.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)

(73)特許権者　000000044
ＡＧＣ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目５番１号
(74)代理人　110001519
特許業務法人太陽国際特許事務所
(72)発明者　ロウ レイ
中華人民共和国上海市長寧区婁山関路５５５号長房国際広場２７０１－２７０５室 旭硝子化工貿易（上海）有限公司内
(72)発明者　ワン ジェホン
中華人民共和国上海市長寧区婁山関路５５５号長房国際広場２７０１－２７０５室 旭硝子化工貿易（上海）有限公司内
(72)発明者　射矢 健
中華人民共和国上海市長寧区婁山関路５
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　粉体塗料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含む粉体塗料の製造方法であって、

混練ゾーンを有するスクリューを備えた混練押出機を用いて、前記フッ素樹脂と前記非フッ素樹脂とを含む原料を混練する工程を含み、

前記スクリューの有効長さL_Sに対する前記混練ゾーンの長さL_Kの割合（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である、粉体塗料の製造方法。

【請求項２】

前記混練ゾーンが、ニュートラル型の混練セグメントを備えたニュートラルゾーンを含み、

前記混練ゾーンの長さL_Kに対する前記ニュートラルゾーンの長さL_Nの割合（L_N／L_K×１００）が３０％以上である、請求項１に記載の製造方法。

【請求項３】

前記スクリューが直径D_Sを有し、前記直径D_Sに対する前記スクリューの有効長さL_Sの比の値（L_S／D_S）が１０以上である、請求項１又は２に記載の製造方法。

【請求項４】

前記スクリューの回転数が、１０～１，０００ｒｐｍである、請求項１又は２に記載の製造方法。

【請求項５】

前記ニュートラル型の混練セグメントが、複数のニーディングディスクを備えたニュー

トラル型の混練セグメントである、請求項２に記載の製造方法。
【請求項６】
前記混練押出機が、２軸以上の複数軸を有する、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項７】
前記フッ素樹脂のガラス転移温度及び前記非フッ素樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度以上、且つ、前記原料の硬化開始温度以下で混練する、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項８】
１００℃以上、３００℃以下の温度で混練する、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項９】
前記非フッ素樹脂が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂からなる群から選ばれる一種以上である、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項１０】
前記フッ素樹脂が、フルオロオレフィンに基づく単位及びフッ素原子を含まない単量体に基づく単位を含む含フッ素重合体を含む、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項１１】
前記フッ素樹脂が、フルオロオレフィンに基づく単位及びフッ素原子を含まない単量体に基づく単位を含む含フッ素重合体を含み、
前記フッ素原子を含まない単量体に基づく単位が、架橋性基を有する単量体に基づく単位を含む、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項１２】
前記フッ素樹脂及び非フッ素樹脂が、水酸基価及び酸価の一方又は両方を有する、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項１３】
前記原料における、前記フッ素樹脂の含有量が、５～９５質量％である、請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項１４】
前記原料における、フッ素樹脂と非フッ素樹脂との質量比が、７０／３０～１０／９０である。請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項１５】
前記原料は、硬化剤を含む、請求項１又は２に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、粉体塗料の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、塗料分野において、環境保全の観点から、揮発性有機化合物（ＶＯＣ）を含まない粉体塗料が注目されている。このような粉体塗料のうち、耐候性等を向上させる塗料として、フッ素樹脂を含む粉体塗料の開発がなされている。
【０００３】
さらに、コストダウン等を目的として、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含むハイブリッド粉体塗料も提案されている。例えば、特許文献１には、フッ素樹脂とポリエステル樹脂とを含み、フッ素樹脂が上層に、ポリエステル樹脂が下層に分離した硬化膜を形成する粉体塗料が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２０１１－１２１１９号公報
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１に記載のようなハイブリッド粉体塗料は、原料を溶融混練し、得られた溶融物を固化し、粉砕して調製できる。しかしながら本発明者らは、特許文献１に記載の粉体塗料から形成された硬化膜は、層分離が充分でないことを知見した。特に、溶融混練の条件によって、得られる硬化膜が良好に層分離せず、フッ素樹脂が硬化膜表面の水平面に連続的に配置されないために、硬化膜の耐候性等が低下する場合があることを知見した。
【０００６】
上記の点に鑑みて、本発明は、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含むハイブリッド粉体塗料の製造方法であって、フッ素樹脂を含む上層と非フッ素樹脂を含む下層とが層分離し、且つ、フッ素樹脂を含む上層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成された硬化膜を形成することのできる粉体塗料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】
【０００７】
本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含む粉体塗料の製造方法であって、混練ゾーンを有するスクリューを備えた混練押出機を用いて、前記フッ素樹脂と前記非フッ素樹脂とを含む原料を混練する工程を含み、前記スクリューの有効長さL_Sに対する前記混練ゾーンの長さL_Kの割合（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である。
【発明の効果】
【０００８】
本発明は、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含むハイブリッド粉体塗料の製造方法であって、フッ素樹脂を含む上層と非フッ素樹脂を含む下層とが層分離し、且つ、フッ素樹脂を含む上層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成された硬化膜を形成することのできる粉体塗料の製造方法を提供する。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】本発明の一形態で用いられる混練押出機の構成を説明するための部分破断図である。
【図２】本発明の一形態で用いられる混練押出機のスクリューの構成を示す図である。
【図３】本発明の一形態で用いられる混練押出機のスクリューで用いられるニュートラル型の混練セグメントを示す図である。
【図４】本発明の一形態で用いられる混練押出機のスクリューで用いられる非ニュートラル型の混練セグメントを示す図である。
【図５】本発明の一形態による製造方法で得られた粉体塗料を用いて形成された硬化膜の断面の電子顕微鏡写真である。
【図６】従来の製造方法で得られた粉体塗料を用いて形成された硬化膜の断面の電子顕微鏡写真である。
【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。
【００１１】
（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの総称であり、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの総称である。
【００１２】
重合体における単位とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体１分子に基づく原子団と、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。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、重合体を核磁気共鳴スペクトル（ＮＭＲ）法により分析して求められる。
【００１３】

酸価及び水酸基価は、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。

【００１４】

ガラス転移温度は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法で測定される、重合体の中間点ガラス転移温度である。ガラス転移温度は、Ｔｇともいう。

【００１５】

軟化温度は、ＪＩＳ　Ｋ　７１９６（１９９１）の方法に準じて測定される値である。

【００１６】

数平均分子量は、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ともいう。

【００１７】

本発明において、ＳＰ値（溶解パラメータ）は、Ｆｅｄｒｏｓ法（文献：Ｒ．Ｆ．Ｆｅｄｏｒｓ，Ｐｏｌｙｍ．Ｅｎｇ．Ｓｃｉ．，１４［２］１４７（１９７４）により算出される値である。

【００１８】

膜厚は、膜厚計を用いて測定される値である。なお、実施例では、渦電流式膜厚計（商品名「ＥＤＹ－５０００」、サンコウ電子社製）を使用した。

【００１９】

粉体塗料が含む粉体粒子の平均粒子径は、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値である。なお、実施例では、商品名「Ｈｅｌｏｓ－Ｒｏｄｏｓ」（Ｓｙｍｐａｔｅｃ社製）を使用した。

【００２０】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。各図面において、同一の又は対応する構成には、同一の又は対応する符号を付して説明を省略する場合がある。また、本発明は、下記の実施形態に限定されることはない。

【００２１】

本形態は、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含む粉体塗料の製造方法であって、混練ゾーンを有するスクリューを備えた混練押出機を用いて、前記フッ素樹脂と前記非フッ素樹脂とを含む混合物を混練する工程を含み、前記スクリューの有効長さL_Sに対する前記混練ゾーンの長さL_Kの割合（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である。

【００２２】

以下においてまず、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含む粉体塗料（以下、「ハイブリッド粉体塗料」ともいう。）について説明する。本明細書において、非フッ素樹脂とは、フッ素樹脂以外の樹脂、すなわちフッ素原子を含まない樹脂を指す。また、本明細書において、フッ素樹脂及び非フッ素樹脂は、溶融し得る、常温で固体の樹脂である。

【００２３】

ハイブリッド粉体塗料を使用する場合、粉体塗料を静電塗装法等によって被塗装面に１コート塗装して塗膜を形成し、得られた塗膜を加熱して溶融した後、硬化させて硬化膜を形成する。その際、フッ素樹脂と非フッ素樹脂との間でのＳＰ値（溶解パラメータ）の違い、表面自由エネルギーの違い等を調整すると、硬化膜において、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とが上下に偏析する傾向がある。この際、具体的には、硬化膜を形成する樹脂が、フッ素樹脂を主成分とする上層（空気側の層）と非フッ素樹脂を主成分とする下層（被塗装面側の層）とに層分離する。本明細書では、このような特性を層分離性と呼ぶ。

【００２４】

このように、硬化膜が層分離しており、フッ素樹脂が上層に偏析すると、硬化膜が耐候性に優れる。また、ハイブリッド粉体塗料では、塗料中に含有させるフッ素樹脂の割合を低減させることができるので、粉体塗料のコストを低減することもできる。

【００２５】

ハイブリッド粉体塗料は、フッ素樹脂と非フッ素樹脂とを含む原料を混練押出機におい

て溶融混練して混練物を得て、得られた混練物を粉砕することによって製造できる。しかしながら、混練押出機における混練条件によっては、製造された粉体塗料が、上述のような層分離性を呈さない場合があることを、本発明者らは知見している。すなわち、硬化膜を断面で観察した場合、上下層間に明確な界面が形成されない、或いはフッ素樹脂を主成分とする上層の、硬化膜表面の水平方向での連続性が低下することがある。そのため、得られた硬化膜の耐候性が低くなることがある。

【００２６】

これに対し、本発明者らは、混練押出機のスクリューにおいて、主として混練機能を有する混練ゾーンの長さ（後述するＬ$_K$）の、樹脂が通過する部分の長さ（後述するＬ$_S$）に対する割合を所定の範囲とすることによって、フッ素樹脂を含む上層（より具体的には、フッ素樹脂を主成分とする上層）と非フッ素樹脂を含む下層（非フッ素樹脂を主成分とする下層）とが層分離し、且つ、フッ素樹脂を含む上層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成された硬化膜を形成することのできる粉体塗料が得られることを見出した。

【００２７】

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。フッ素樹脂は、混練押出機内での溶融混練の際に、熱や圧力の影響を受けて局所的に増粘し、フッ素樹脂及びフッ素樹脂を含む原料全体の流動性が低下する場合がある。一方で、これを受けて溶融混練による熱の影響を軽減すべく混練時間を短縮した場合等には、原料の混合が不十分となり、原料中でフッ素樹脂が均一に分散されず、フッ素樹脂を主成分とする上層の、硬化膜表面に水平な方向での連続性が低下することがある。

【００２８】

しかしながら、本形態の製造方法では、混練押出機のスクリューの条件が好適であるために、上述のようなフッ素樹脂の局所的な増粘が抑制されると共に、原料の混合も十分に行うことができる。よって、本形態の製造方法によって製造された粉体塗料を用いた場合、フッ素樹脂を主成分とする上層と非フッ素樹脂を主成分とする下層とが層分離し、且つ、フッ素樹脂を主成分とする上層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成された硬化膜が得られ、硬化膜の耐候性を向上させることができる。さらには、得られる硬化膜の機械的強度（例えば硬化膜表面の硬度、耐衝撃性、耐屈曲性等）、硬化膜表面の視覚的特性（例えば表面平滑性、鏡面光沢度等）も良好である。

【００２９】

以下、フッ素樹脂を主成分とする層を、フッ素樹脂層といい、非フッ素樹脂を主成分とする層を、非フッ素樹脂層という。層分離している硬化膜について具体的には、例えば、後述の走査電子顕微鏡によって硬化膜を観察して得られる断面において、最上層であるフッ素樹脂層における非フッ素樹脂の面積が、１０％以下である。この状態であれば、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層とが層分離しており、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との明確な界面が視認されるといえる。また、後述の走査電子顕微鏡によって硬化膜を観察して得られる断面で見て、硬化膜の最上表面の位置において、硬化膜全体の範囲に対してフッ素樹脂が存在している範囲の合計が８５％以上、好ましくは９０％以上であれば、フッ素樹脂を含む上層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成されているといえる。また、走査電子顕微鏡によって硬化膜を上から観察して、硬化膜の全表面面積に対して、フッ素樹脂の表面面積が８５％以上、好ましくは９０％以上であれば、フッ素樹脂を含む上層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成されているといえる。

【００３０】

図１に、本発明の一形態による製造方法を実施するための混練押出機１０の概略図を示す。混練押出機１０は、円筒形のバレル（シリンダ）１と、バレル１内に配置され、モータ部６からの動力によって回転可能なスクリュー２とを備えている。図示の混練押出機１０はスクリュー２が水平方向に２本備えられている２軸混練押出機である。２軸混練押出機の回転方式は、同方向回転式でも逆方向回転式でもよいが、同方向回転式であると好ましい。また、混練押出機は、スクリューを３本以上備えた多軸押出機であってもよいし、１本のスクリュー２を備えた単軸押出機であってもよい。

【００３１】
図示の混練押出機１０は、バレル１の一方の端部側に、主として樹脂を含む原料をバレル１内へと供給するための供給部３を備え、他方の端部側にダイ５を備えている。原料は、供給部３から投入され、スクリュー２の軸方向に搬送されながら、バレル１内で溶融混練され、混練物が形成される。ダイ５に到達した混練物は、ダイ５を通して押し出される。ダイ５はカッタ等を備えていてもよく、この場合、混練物をペレット状の固体として押し出すことができる。
【００３２】
混練押出機は、ダイ５を備えていなくてもよく、ダイ５に代えてロールを備えていてもよい。混練押出機がダイ５を備えていない場合、バレル１内で形成される混練物は、スクリュー２の先端部に到着後、直接押し出される。混練押出機が、ダイ５に代えてロールを有する場合、バレル１内で形成される混練物を、ロールを通して板状の固体として押し出すことができる。図１においては、原料が搬送され押し出される方向を矢印で示す。
【００３３】
バレル１及びスクリュー２のシャフトには、ともに加熱手段が設けられていてよく、どちらかに加熱手段が設けられていてもよい。このような加熱手段により、投入された樹脂の溶融を促進させることができる。加熱手段による加熱温度は、後述の各ゾーンによって異なっていてもよい。また、バレル１には、必要に応じてベント口等が設けられていてもよい。
【００３４】
図２に、図１の混練押出機１０で用いられるスクリュー２を側面から見た模式図を示す。本形態による混練押出機１０には、バレル１内に、図２に示すようなスクリュー２が２本配置されている。図２において、スクリュー２の右側が混練押出機１０の供給部３側（上流側）に、左側がダイ５側（下流側）となるように配置される。
【００３５】
図示の形態では、スクリュー２の直径（外径）Ｄｓは一定である。Ｄｓは必ずしも一定でなくともよいが、原料の搬送性の点から、一定であるのが好ましい。また、図示の形態では、スクリュー２の溝深さは一定である。溝深さは、必ずしも一定でなくともよく、例えば、ダイ５に向かう程、又は供給部３に向かう程、溝深さが大きくなるスクリューを使用することもできる。一般的には、供給部３側の溝深さが深く、ダイ５側の溝深さが浅くなるスクリューが使用される。
【００３６】
図示のスクリュー２は、搬送ゾーン２１と混練ゾーン２２とを有している。搬送ゾーン２１は、スクリュー２における、原料の投入位置から下流側の所定位置までのゾーンであってよく、樹脂を下流側へと搬送する機能を主として有する。図示の形態では、搬送ゾーン２１及び混練ゾーン２２の数はそれぞれ１つであるが、各ゾーンの少なくとも一方の数は複数であってよい。その場合、搬送ゾーン２１と混練ゾーン２２とを交互に配置することもできる。また、混練ゾーン２２より下流には、図２に示すように、計量化ゾーン２３が設けられていてもよい。計量化ゾーン２３は、混練された材料を一定量で押し出す機能を有する。
【００３７】
搬送ゾーン２１は、螺旋状のフライトが設けられた１つ以上の搬送セグメント４１を有していてよい。このような螺旋状のフライトによって、搬送ゾーン２１では、スクリュー２が回転するごとに樹脂が下流側に押し出され、搬送される。
【００３８】
一方、混練ゾーン２２は、搬送ゾーン２１より下流に設けられており、原料を溶融混練する機能を主として有する。混練ゾーン２２は、搬送ゾーン２１の下流側の端部から、スクリュー先端部に至るまで又はスクリュー先端部から所定の距離離れた位置までのゾーンであってよい。混練ゾーン２２は、１つ以上の混練セグメント４２を有していてよい。混練セグメント４２は、１つ以上のニーディングディスクを備えたセグメント、ロータ等で

あってよい。

【００３９】

混練ゾーン２２は、さらに、ニュートラルゾーン２４と、非ニュートラルゾーン２５とを有していてよい。図示の形態では、搬送ゾーン２１に隣接して非ニュートラルゾーン２５が設けられており、非ニュートラルゾーン２５に隣接してニュートラルゾーン２４が設けられている。ニュートラルゾーン２４及び非ニュートラルゾーン２５はいずれも１つ以上の混練セグメント４２を有しているが、セグメントの構成が互いに異なる。ニュートラルゾーン２４は、１つ以上のニュートラル型の混練セグメント（ニュートラルセグメント）４４を有しており、非ニュートラルゾーン２５は、１つ以上の非ニュートラル型の混練セグメント（非ニュートラルセグメント）４５を有している。

【００４０】

ニュートラルセグメント４４及び非ニュートラルセグメント４５はいずれも、複数のニーディングディスク（混練ディスク）を備えており、これらのニーディングディスクは、スクリュー２の軸方向に直交する平面で見て互いにずらされて配置されている。但し、ニュートラルセグメント４４及び非ニュートラルセグメント４５では、隣接するニーディングディスクがずらされている角度が異なり、そのため両者の機能も異なっている。

【００４１】

図３に、ニュートラルセグメント４４の例を模式的に示す。図３（ａ）はニュートラルセグメント４４の側面図を示し、図３（ｂ）は、図３（ａ）のセグメント４４を矢印Ｉ－Ｉで示す方向で見たニュートラルセグメント４４の端面図を示す。図示の形態では、ニュートラルセグメント４４は、複数のニーディングディスク（混練ディスク）４４１、４４２、４４３、及び４４４を有している。各ニーディングディスクは、スクリュー２の軸方向に直交する平面で見て同じ略楕円形状を有している。隣り合うニーディングディスク、例えばニーディングディスク４４１及び４４２は、互いにずらされて配置されている。具体的には、ニーディングディスク４４１の長径の方向とニーディングディスク４４２の長径の方向とが互いに直交するように配置されている。このような構成により、ニュートラルセグメントは、高い混練機能を有し、搬送機能をほとんど有さない。

【００４２】

本形態の製造方法で用いられるニュートラルセグメント４４の長径D_{N1}は、１０～２００mmであると好ましく、１５～１５０mmであるとより好ましい。また、ニュートラルセグメント４４の短径D_{N2}は、５～１８０mmであると好ましく、１０～１３０mmであるとより好ましい。なお、各ディスクで長径及び短径の少なくとも一方が異なる場合、ニュートラルセグメント４４の長径D_{N1}及び短径D_{N2}はそれぞれ、ニュートラルセグメントにおける全ディスクの平均値とすることができる。

【００４３】

１つのニュートラルセグメント４４の軸方向の長さP_N（ピッチ）は、１０～２００mmであると好ましく、１５～１５０mmであるとより好ましい。ニュートラルゾーン２４に複数のニュートラルセグメントが含まれている場合であって各セグメントの長さが異なる場合には、１つのニュートラルセグメント４４の長さP_Nは、ニュートラルゾーンにおける全ニュートラルセグメントの平均値とすることができる。

【００４４】

ニュートラルセグメント４４に含まれる１つのディスクの幅W_N（スクリュー２の軸方向の長さ）は、２．５～５０mmであると好ましく、４～４０mmであるとより好ましい。各ディスクで幅が異なる場合には、ディスクの幅はニュートラルセグメントにおける全ディスクの平均値とすることができる。

【００４５】

１つのニュートラルセグメント４４に含まれるニーディングディスクの数、形状、大きさ等は、所望の混練状態を得るために適宜設計することができる。例えば、１つのニュートラルセグメント４４に含まれるニーディングディスクの数を２～６とすることができるし、スクリュー２の軸方向に直交する平面で見たニーディングディスクの形状を円形、三

角形、楕円形等とすることもできる。また、混練押出機１０に設けられるニュートラル型混練セグメント４４の個数は２～６であると好ましく、３～４であるとより好ましい。

【００４６】

非ニュートラルセグメント４５は、混練機能を有する混練セグメントであるが、搬送機能も備えている。非ニュートラルセグメント４５としては、スクリューが回転することにより下流に材料を送り得る順送り型と、スクリューが回転することにより上流に材料を送り得る逆送り型とが知られている。本形態における非ニュートラルセグメント４５としては、溶融混練時の増粘を制御できる点から、順送り型のセグメントが好ましい。

【００４７】

非ニュートラルセグメント４５も、ニュートラルセグメント４４と同様、１つのセグメントにつき複数のディスクを備えていてよい。非ニュートラルセグメント４５としては、本形態では、隣接するディスクがずらされた角度が異なる２種類のセグメント４５Ａ、４５Ｂが用いられている（図２）。

【００４８】

図４に、非ニュートラルセグメント４５Ａの例を模式的に示す。図４（ａ）は非ニュートラルセグメント４５Ａの側面図を示し、図４（ｂ）は、図４（ａ）のセグメント４５Ａを矢印ＩＩ－ＩＩで示す方向で見た非ニュートラルセグメント４５Ａの端面図を示す。図示の形態では、非ニュートラルセグメント４５Ａは、４つのニーディングディスク（混練ディスク）４５１、４５２、４５３、及び４５４を有している。各ディスクは、スクリュー２の軸方向に直交する平面で見て同じ略楕円形状を有している。上述のニュートラルセグメント４４と同様、非ニュートラルセグメント４５Ａにおける隣り合うディスクは互いに所定の角度でずらされて配置されている。図示の例では、隣り合うニーディングディスクの長径の方向は３０°の角度ずつずらされて配置されている。

【００４９】

非ニュートラルセグメント４５Ｂは、隣り合うディスクがずらされている角度が６０°である点で、非ニュートラルセグメント４５Ａと異なっている。そのため、非ニュートラルセグメント４５Ｂは、非ニュートラルセグメント４５Ａよりも混練機能が高く、搬送機能は低い。

【００５０】

非ニュートラルセグメント４５Ａ、４５Ｂのいずれについても、その長径D_{M1}は、１０～２００mmであると好ましく、１５～１５０mmであるとより好ましい。また、その短径D_{M2}は、５～１８０mmであると好ましく、１０～１３０mmであるとより好ましい。なお、各ディスクで長径及び短径の少なくとも一方が異なる場合、非ニュートラルセグメント４５の長径D_{M1}及び短径D_{M2}はそれぞれ、非ニュートラルセグメントにおける全ディスクの平均値とすることができる。

【００５１】

非ニュートラルセグメント４５Ａ、４５Ｂのいずれについても、１つのセグメントの軸方向の長さP_M（ピッチ）は、１０～２００mmであると好ましく、１５～１５０mmであるとより好ましい。非ニュートラルセグメント４５Ａ、４５Ｂがそれぞれ複数のセグメントを有する場合であって各セグメントの長さが異なる場合には、１つのセグメント４５の長さP_Mは、非ニュートラルゾーンにおける全セグメントの平均値とすることができる。

【００５２】

また、非ニュートラルセグメント４５に含まれる１つのディスクの幅W_M（スクリュー２の軸方向の長さ）は、２．５～５０mmであると好ましく、４～４０mmであるとより好ましい。各ディスクで幅が異なる場合には、ディスクの幅は非ニュートラルセグメントにおける全ディスクの平均値とすることができる。

【００５３】

１つの非ニュートラルセグメント４５に含まれるニーディングディスクの数、形状、大きさ等は、所望の混練状態を得るために適宜設計することができる。例えば、１つの非ニュートラルセグメント４５に含まれるニーディングディスクの数を２～６とすることがで

きるし、スクリュー２の軸方向に直交する平面で見たニーディングディスクの形状を円形、三角形、楕円形等とすることもできる。また、隣接するニーディングディスクがずらされている角度は、所望される混練機能及び搬送機能に応じて、１５～７５°の間で適宜選択することができる。

【００５４】

図示の形態では、ニュートラルゾーン２４及び非ニュートラルゾーン２５はそれぞれ１つであるが、各ゾーンの少なくとも一方の数は複数であってよい。その場合、ニュートラルゾーン２４及び非ニュートラルゾーン２５を、交互に配置することができる。但し、搬送ゾーン２１に隣接するゾーンは、材料の搬送を円滑に行う観点から、搬送機能を有する非ニュートラルゾーン２５であると好ましい。また、搬送機能に差がある２種以上の非ニュートラルセグメントを用いる場合には、搬送機能の高い非ニュートラルセグメントを、搬送ゾーンに近い方に配置することが好ましい。混練押出機１０に設けられる非ニュートラル型混練セグメント４５の個数は、０～３個であると好ましい。

【００５５】

上述の混練ゾーン２２、ニュートラルゾーン２４、及び非ニュートラルゾーン２４の長さはそれぞれ、L_K、L_N、及びL_Rとする（図２）。なお、混練ゾーンを複数有する場合、L_Kは全ての混練ゾーンの長さの合計である。同様にして、L_Nは全てのニュートラルゾーンの合計であり、L_Rは全ての非ニュートラルゾーンの合計である。また、スクリュー２が有する全ての搬送ゾーン２１、混練ゾーン２２、及び計量ゾーン２３の合計の長さをスクリューの有効長さとし、L_Sで表す。スクリュー２の有効長さL_Sは、スクリュー２のD_Sにより適宜選択し得るが、１２～５６０ｃｍが好ましく、１５～５００ｃｍがより好ましい。

【００５６】

本形態では、スクリューの有効長さL_Sに対する混練ゾーン２２の長さL_Kの割合であるＫ値（L_K／L_S×１００）が、２１．０～５０．０％である。このＫ値は、２３．０～４５．０％が好ましく、２５．０～４０．０％がより好ましく、３５．０～４０．０％が特に好ましい。

【００５７】

Ｋ値が２１．０％以上であることで、溶融混練におけるフッ素樹脂及び非フッ素樹脂の分散を良好にすることができる。Ｋ値が５０．０％以下であることで、混練押出機中での過剰な混練を防ぎ、フッ素樹脂が増粘することを防止することができる。これにより、得られる硬化膜の優れた層分離性が得られる。すなわち、硬化膜中において、フッ素樹脂層が上層に、非フッ素樹脂層が下層に配置されており、フッ素樹脂層と、非フッ素樹脂層との間で明確な界面が観察され、また硬化膜表面に水平な方向での上層の高い連続性が得られる。例えば、硬化膜の断面を、後述する２種類の走査電子顕微鏡を用いて観察した場合の、硬化膜表面全体の面積に対するフッ素樹脂層の面積の割合を８５％以上とすることができ、好ましくは９０％以上とすることができ、より好ましくは９５％以上とすることができる。

【００５８】

また、混練ゾーン２２の長さL_Kに対するニュートラルゾーン２４の長さL_Nの割合であるＮ値（L_N／L_K×１００）は、３０％以上とすることができる。Ｎ値は、３０～１００％であると好ましく、４０～９０％であるとより好ましく、５０～７０％であると特に好ましく、６０～６５％であるとさらに好ましく、６０．０～６５．０％とすることができる。

Ｎ値を３０％以上とすることで、原料中でのフッ素樹脂及び非フッ素樹脂の分散を良好にすることができる。また、Ｋ値が２１．０～５０．０％且つＮ値が３０％以上であると、フッ素樹脂の増粘を制御しつつ、溶融混練におけるフッ素樹脂及び非フッ素樹脂の分散を良好にすることができる。

【００５９】

なお、Ｋ値が２１．０～５０．０％であればＮ値の上限は特になく、混練ゾーン２２の

長さＬKがニュートラルゾーン２４の長さＬNに等しい、すなわち、混練ゾーン２２がニュートラルセグメントから形成されていてもよい。但し、搬送ゾーン２１から混練ゾーン２２への材料の搬送を円滑に行うという観点では、混練ゾーン２２が、搬送ゾーン２１と隣接する端部に、搬送機能を有する混練ゾーン、すなわち非ニュートラルゾーン２５を備えていると好ましい。

【００６０】

スクリューの有効長さＬSに対するニュートラルゾーン２４の長さＬNの割合（ＬN／ＬS×１００）は、６～５０％であると好ましく、２１～５０％であるとより好ましい。

【００６１】

スクリュー２の直径（外径）ＤSに対するスクリューの有効長さＬSの比の値（ＬS／ＤS）は、１０～３０であると好ましく、１２～２８であるとより好ましい。ＬS／ＤSを１０以上とすることで、原料の混合を適切に行うことができ、得られる粉体塗料中においてフッ素樹脂を均一に分散させることができる。また、ＬS／ＤSを３０以下とすることで、樹脂の過剰な混練を防ぐことができる。

【００６２】

本形態による製造方法における混練工程では、スクリュー２の回転数に大きく影響されないが、１０～１，０００ｒｐｍ、好ましくは２００～６００ｒｐｍとすることができる。本形態によれば、上記のような広い範囲の回転数において、樹脂の過剰な混練を防止でき、フッ素樹脂の流動性の低下を防ぐことができるとともに、原料の混合も十分に行うことができる。

【００６３】

また、混練工程における混練温度は、原料に含まれるフッ素樹脂のガラス転移温度及び非フッ素樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度以上であるのが好ましい。また、混練工程における混練温度は、原料の硬化開始温度以下であるのが好ましい。ここで、原料の硬化開始温度とは、フッ素樹脂の硬化開始温度、及び非フッ素樹脂の硬化開始温度のうち低い温度を指す。また、原料が硬化剤を含む場合には、フッ素樹脂と硬化剤との配合物の硬化開始温度、及び非フッ素樹脂と硬化剤との配合物の硬化開始温度のうち低い温度を指す。混練温度を上記のようにすることで、樹脂同士を均一に混合できるとともに、原料が混練押出機内で硬化して混練を妨げることを防止することができる。混練温度は、溶融混練時の原料の増粘を制御しつつ均一に混合できる点から、１００℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましい。また、溶融混練時の原料を均一に混合しつつ原料が混練押出機内で硬化して混練を妨げることを防止する点から、３００℃以下が好ましく、１９０℃以下がより好ましい。混練温度は、１００～３００℃が好ましく、１１０～１９０℃がより好ましい。

【００６４】

本形態により製造される粉体塗料は、フッ素樹脂及び非フッ素樹脂を含むハイブリッド粉体塗料である。粉体塗料の製造においては、フッ素樹脂、非フッ素樹脂、及び、必要に応じて、硬化剤や顔料等のその他の成分を混練押出機に投入し、溶融混練し、得られた混練物を必要に応じて冷却し、粉砕して粉体塗料を得ることができる。また、得られた混練物を粉砕した後に、硬化剤やその他の成分を混合することもできる。

【００６５】

原料として用いられるフッ素樹脂としては、フルオロオレフィンに基づく単位を含む含フッ素重合体が好ましい。フルオロオレフィンは、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の炭素数は、２～８が好ましく、２～６がより好ましい。フルオロオレフィンにおけるフッ素原子の数は、２以上が好ましく、３～４がより好ましい。フッ素原子の数が２以上であれば、硬化膜の耐候性が優れる。フルオロオレフィンにおいては、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。

【００６６】

フルオロオレフィンの具体例としては、$CF_2=CF_2$、$CF_2=CFCl$、$CF_2=C$

ＨＦ、CH_2＝CF_2、CF_2＝ＣＦＣＦ$_3$、CF_2＝ＣＨＣＦ$_3$、CF_3ＣＨ＝ＣＨＦ、CF_3ＣＦ＝CH_2が挙げられ、共重合性の点から、CF_2＝ＣＦＣｌ、CF_3ＣＨ＝ＣＨＦ又はCF_3ＣＦ＝CH_2が好ましい。フルオロオレフィンは、２種以上を併用してもよい。

【００６７】

含フッ素重合体は、フルオロオレフィンに基づく単位のみを含んでもよく、フルオロオレフィン以外のフッ素原子を含む単量体に基づく単位を含んでもよく、フッ素原子を含まない単量体に基づく単位を含んでもよい。

【００６８】

フルオロオレフィンに基づく単位のみを含む含フッ素重合体としては、フルオロオレフィンの単独重合体、及びフルオロオレフィンの二種以上の共重合体が挙げられ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、並びに、ポリビニリデンフルオリドが挙げられる。

【００６９】

フルオロオレフィン以外のフッ素原子を含む単量体に基づく単位を含む含フッ素重合体としては、フルオロオレフィン－ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体が挙げられ、具体的には、テトラフルオロエチレン－ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体が挙げられる。

【００７０】

含フッ素重合体が含む全単位に対する、フルオロオレフィンに基づく単位の含有量は、５～１００モル％が好ましく、２０～７０モル％が好ましく、４０～６０モル％が特に好ましい。

【００７１】

本形態による製造方法は、溶融混練時における増粘をより効果的に制御できる点から、フッ素原子を含まない単量体に基づく単位を含む含フッ素重合体を用いる場合に特に有効である。

【００７２】

含フッ素重合体が、フッ素原子を含まない単量体に基づく単位を含む場合、この単位は、架橋性基を有する単位を含むのが好ましい。架橋性基を有する単位は、架橋性基を有する単量体に基づく単位であってもよく、架橋性基を有する含フッ素重合体における架橋性基を異なる架橋性基に変換させて得られる単位であってもよい。この場合、原料として硬化剤を含むと、上記架橋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によって進行し、硬化膜の物性が向上する。架橋性基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基、又はエポキシ基が挙げられ、硬化膜の耐水性、耐薬品性、耐衝撃性等の観点から、水酸基又はカルボキシ基が好ましく、水酸基がより好ましい。

【００７３】

架橋性基を有する単量体としては、ビニルアルコール、フルオロオレフィンと重合し得るカルボン酸、ならびに、架橋性基を有する、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが挙げられ、具体的には、CH_2＝ＣＨＣＯＯＨ、ＣＨ（CH_3）＝ＣＨＣＯＯＨ、CH_2＝Ｃ（CH_3）ＣＯＯＨ、式CH_2＝ＣＨ（CH_2）$_{n2}$ＣＯＯＨで表される化合物（但し、ｎ２は１～１０の整数を示す。）、CH_2＝ＣＨＯ－CH_2－ｃｙｃｌｏC_6H_{10}－CH_2ＯＨ、CH_2＝ＣＨＣH_2Ｏ－CH_2－ｃｙｃｌｏC_6H_{10}－CH_2ＯＨ、CH_2＝ＣＨＯＣH_2ＣH_2ＯＨ、CH_2＝ＣＨＣH_2ＯＣH_2ＣH_2ＯＨ、CH_2＝ＣＨＯＣH_2ＣH_2ＣH_2ＣH_2ＯＨ、CH_2＝ＣＨＣH_2ＯＣH_2ＣH_2ＣH_2ＣH_2ＯＨ、CH_2＝ＣＨＣＯＯＣH_2ＣH_2ＯＨ、CH_2＝Ｃ（CH_3）ＣＯＯＣH_2ＣH_2ＯＨが挙げられる。なお、「－ｃｙｃｌｏC_6H_{10}－」はシクロヘキシレン基を表し、「－ｃｙｃｌｏC_6H_{10}－」の結合部位は、通常１，４－である。

【００７４】

架橋性基を有する単量体は、２種以上を併用してもよい。

【００７５】

含フッ素重合体が含む全単位に対する、架橋性基を有する単量体に基づく単位の含有量は、硬化膜の物性に優れる点から、０．５～３５モル％が好ましく、３～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％が特に好ましく、５～２０モル％が最も好ましい。

【００７６】

含フッ素重合体は、フッ素原子を含まず架橋性基を有しない単量体に基づく単位を含んでもよい。上記単位としては、アルケン、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が挙げられ、具体的には、エチレン、プロピレン、エチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルが挙げられる。

【００７７】

なかでも、含フッ素重合体は、含フッ素重合体のＴｇの点から、炭素数３～９の３級炭素原子を有するアルキル基又は炭素数４～１０のシクロアルキル基を側鎖に有する単量体に基づく単位を含むのが好ましい。但し、この単位はフッ素原子及び架橋性基を含まない。

【００７８】

炭素数３～９の３級炭素原子を有するアルキル基及び炭素数４～１０のシクロアルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオノニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、４－シクロヘキシルシクロヘキシル基、１－デカヒドロナフチル基等が挙げられる。

【００７９】

上記単位の具体例としては、シクロヘキシルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、ピバル酸ビニル、ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸ビニル、ネオノナン酸ビニルが挙げられる。上記単位は、２種以上を併用してもよい。

【００８０】

含フッ素重合体が含む全単位に対する、フッ素原子を含まず架橋性基を有しない単量体に基づく単位の含有量は、含フッ素重合体のＴｇ及び硬化膜の柔軟性の点から、５～６０モル％が好ましく、１０～５０モル％がより好ましい。

【００８１】

含フッ素重合体は、フッ素重合体が有する全単位に対して、フルオロオレフィンに基づく単位と、架橋性基を有する単量体に基づく単位と、フッ素原子を含まず架橋性基を有しない単量体に基づく単位とを、この順に２０～７０モル％、０．５～３５モル％、５～６０モル％含むのが好ましい。

【００８２】

含フッ素重合体のＭｎは、硬化膜の耐水性及び平滑性の点から、３，０００～５０，０００が好ましく、５，０００～３０，０００がより好ましい。

【００８３】

含フッ素重合体の水酸基価は、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との密着性の点から、５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、１０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。

【００８４】

含フッ素重合体の酸価は、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との密着性の点から、１～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、５～５０ｍｇＫＯＨ／ｇが特に好ましい。

【００８５】

含フッ素重合体は、酸価及び水酸基価のどちらか一方のみを有してもよく、両方を有してもよい。酸価及び水酸基価の合計が上記範囲内にあれば、含フッ素重合体のＴｇを好適に調整でき、また、硬化膜の物性が優れる。

【００８６】

フッ素樹脂の融点は、３００℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましく、１８０

℃以下が特に好ましい。フッ素樹脂のＴｇは、粉体塗料の耐ブロッキング性及び硬化膜の平滑性の点から、３０～１５０℃が好ましく、４０～１２０℃がより好ましく、５０～１００℃がさらに好ましい。

【００８７】

フッ素樹脂のＳＰ値は、硬化膜の層分離性の点から、１６．０～２０．０（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$が好ましく、１６．５～１９．５（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$がより好ましく、１７．０～１９．０（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$が特に好ましい。

【００８８】

本形態の製造方法で用いられる非フッ素樹脂としては、フッ素樹脂との相溶性が低いものが好ましい。例えば、用いられるフッ素樹脂のＳＰ値と非フッ素樹脂のＳＰ値との差が０．６（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上となるような非フッ素樹脂であることが好ましい。非フッ素樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。このうち、耐候性とコストとのバランスの点から、ポリエステル樹脂又はアクリル樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂がより好ましい。これらの樹脂は、２種以上を併用してもよい。

【００８９】

非フッ素樹脂としてポリエステル樹脂を含む場合、多価カルボン酸化合物に基づく単位と多価アルコール化合物に基づく単位とがエステル結合で連結した構造を含む。ポリエステル樹脂は、カルボン酸単位とアルコール単位以外の単位として、ヒドロキシカルボン酸に基づく単位等を含んでもよい。

【００９０】

ポリエステル樹脂としては、例えば、炭素数８～１５の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数２～１０の多価アルコール化合物に由来する単位とを有する重合体を用いることができる。

【００９１】

ポリエステル樹脂の水酸基価は、２０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、３０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。ポリエステル樹脂の酸価は、１～８０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、３～５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。

【００９２】

ポリエステル樹脂のＭｎ及びＭｗは、粉体塗料の溶融粘度の観点から、Ｍｎが５，０００以下且つＭｗが６，０００～２０，０００であるのが好ましく、Ｍｎが５，０００以下且つＭｗが６，０００～１０，０００であるのがより好ましい。

【００９３】

ポリエステル樹脂の具体例としては、日本サイテックインダストリーズ社製の「ＣＲＹＬＣＯＡＴ（登録商標）　４６４２－３」、「ＣＲＹＬＣＯＡＴ（登録商標）　４８９０－０」、日本ユピカ社製の「ＧＶ－２５０」、「ＧＶ－７４０」、「ＧＶ－１７５」が挙げられる。

【００９４】

（メタ）アクリル樹脂は、アルキル（メタ）アクリレートに基づく単位を有する重合体からなる樹脂であり、第二の架橋性基を有する単量体に基づく単位をさらに有する共重合体が好ましい。

【００９５】

アルキル（メタ）アクリレートとしては、アルキルメタクリレート（メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等）、アルキルアクリレート（エチルアクリレート等）が挙げられる。第二の架橋性基を有する単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アククリレート（ヒドロキシエチルメタクリレート等）、エポキシ基を有する（メタ）アククリレート（グリシジルメタクリレート等）等が挙げられる。（メタ）アクリル樹脂としては、（メタ）アクリレート以外の単量体（スチレン等）に基づく単位をさらに有していてもよい。

【００９６】

アクリル樹脂の具体例としては、ＤＩＣ社製の「ファインディック（登録商標） Ａ－２４９」、「ファインディック（登録商標） Ａ－２５１」、「ファインディック（登録商標） Ａ－２６６」、三井化学社製の「アルマテックス（登録商標） ＰＤ６２００」、「アルマテックス（登録商標） ＰＤ７３１０」、三洋化成工業社製の「サンペックス ＰＡ－５５」が挙げられる。

【００９７】

エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を２以上有する化合物である。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ－ジグリシジルエーテル等のグリシジルオキシ基を有する芳香族化合物等が好ましい。

【００９８】

エポキシ樹脂の具体例としては、三菱化学社製の「エピコート（登録商標） １００１」、「エピコート（登録商標） １００２」、「エピコート（登録商標） ４００４Ｐ」、ＤＩＣ社製の「エピクロン（登録商標） １０５０」、「エピクロン（登録商標） ３０５０」、新日鉄住金化学社製の「エポトート（登録商標） ＹＤ－０１２」、「エポトート（登録商標） ＹＤ－０１４」、ナガセケムテックス社製の「デナコール（登録商標） ＥＸ－７１１」、ダイセル社製の「ＥＨＰＥ３１５０」が挙げられる。

【００９９】

ウレタン樹脂は、ポリオール（アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、プロピレングリコール等）とイソシアネート化合物との混合物、又はこの混合物を反応させて得られる樹脂であり、粉体のポリオール（アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール）と粉体のイソシアネートとの混合物が好ましい。

【０１００】

非フッ素樹脂としては、常温で固体状であり、軟化温度が１００～１５０℃であるものが好ましく、Ｔｇが３０～６０℃であるものが好ましく、融点が２００℃以下であるものが好ましい。

【０１０１】

非フッ素樹脂のＳＰ値は、フッ素樹脂のＳＰ値よりも大きいことが好ましい。また、非フッ素樹脂のＳＰ値は、硬化膜の層分離性の点から、１８．０～３０．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$が好ましく、１８．５～２９．５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$がより好ましく、１９．０～２９．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$が特に好ましい。

【０１０２】

フッ素樹脂と非フッ素樹脂のＳＰ値の差は、硬化膜の層分離性の点から、０．６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上とすることができ、０．６～１６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$が好ましく、２．０～１０．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$が特に好ましい。

【０１０３】

粉体塗料の原料中に含まれるフッ素樹脂の含有量は、原料の全質量に対して５～９５質量％が好ましく、１０～８０質量％がより好ましく、１０～５０質量％が特に好ましい。また、粉体塗料の原料中に含まれるフッ素樹脂と非フッ素樹脂との質量比（フッ素樹脂の質量／非フッ素樹脂の質量）は、７０／３０～１０／９０であると好ましく、５０／５０～３０／７０であるとより好ましい。また、フッ素樹脂の質量と非フッ素樹脂との質量の合計は、原料又は粉体塗料の全質量に対して３０～１００質量％とすることができ、４０～９０質量％とすることができ、５０～８０質量％とすることができる。

【０１０４】

本形態の製造方法で得られる粉体塗料であれば、フッ素樹脂の含有量が低くとも、硬化膜においてフッ素樹脂層が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成された硬化膜を形成できる。

【０１０５】

原料には、フッ素樹脂及び非フッ素樹脂に加え、硬化剤を含むことが好ましい。但し、硬化剤を原料の段階で添加せず、フッ素樹脂及び非フッ素樹脂を混練して粉砕した後に、

添加することもできる。また、フッ素樹脂及び非フッ素樹脂が、硬化剤を用いずに、電子線架橋等の別の手段によって硬化可能であれば、硬化剤は添加しなくともよい。

【０１０６】

硬化剤としては、公知の化合物を使用することができ、例えば、ブロック化イソシアネート系硬化剤、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、アニリン樹脂等のアミン系硬化剤、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が挙げられる。硬化剤は、２種以上を併用してもよい。

【０１０７】

硬化剤の軟化温度は、１０～１２０℃が好ましく、４０～１００℃がより好ましい。軟化温度を１０℃以上とすることで、粉体塗料が室温で硬化したり、粒状の塊が形成されたりすることを防止できる。また、１２０℃以下とすることで、混練工程において硬化剤を原料中に均質に分散させることができ、得られる硬化膜の平滑性、硬化膜の強度等を向上させることができる。

【０１０８】

硬化剤の含有量は、粉体塗料の原料の全質量に対して１～５０質量％が好ましく、３～３０質量％が好ましい。

【０１０９】

本形態の製造方法で用いられる原料は、上述したフッ素樹脂、非フッ素樹脂、及び硬化剤に加え、その他の成分を含んでいてよい。その他の成分としては、顔料、硬化触媒、脱ガス剤、表面調整剤、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、充填剤、熱安定剤、増粘剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤、シランカップリング剤、防汚剤、低汚染化処理剤等が挙げられる。

【０１１０】

顔料としては、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。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。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く、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。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。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。

【０１１１】

本形態によって得られる粉体塗料における顔料の含有量は、粉体塗料中のフッ素樹脂１００質量部に対して２０～２００質量部が好ましく、５０～１５０質量部がより好ましい。

【０１１２】

硬化触媒は、例えば、オクチル酸スズ錫、トリブチルスズ錫ジラウレート、ジブチルスズジラウレート等のスズ触媒であってよい。硬化触媒は、２種以上を併用してもよい。

【０１１３】

本形態の製造方法により製造される粉体塗料は、アルミニウム、鉄、マグネシウム等の金属類の塗装に好適に用いることができる。本形態により製造される粉体塗料によれば、フッ素樹脂を含む上層（より具体的には、フッ素樹脂を主成分とする上層）と非フッ素樹脂とを含む下層（非フッ素樹脂を主成分とする下層）とが層分離し、且つ、フッ素樹脂を含む上層（より具体的には、フッ素樹脂を主成分とする上層）が硬化膜表面の水平方向に連続的に形成された硬化膜を形成することができるので、耐候性に優れるため、室外に設置される被塗装面、例えば、海岸沿いに設置してあるエアコンの室外機や信号機のポール、標識等の、高い耐候性が要求される用途で好適に用いることができる。

【０１１４】

なお、本形態の粉体塗料の製造方法における混練工程の後は、得られた混練物を、０℃～４０℃にて冷却し、ミル、グラインダー等の粉砕機等により粉砕して粉体組成物を得て、必要に応じて粉体状の成分を加えて混合して、粉体塗料を得ることができる。冷却は、急冷でもよく、徐冷でもよい。粉砕によって得られる粉体塗料における、粉体粒子の平均粒径は、硬化膜の表面平滑性の点から、１２０μｍ以下とすることができ、好ましくは９０μｍ以下とすることができる。

【０１１５】

また、本形態の製造方法により製造された粉体塗料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。硬化膜を薄膜化した場合でも硬化膜の平滑性に優れ、硬化膜の隠ぺい性に優れる点では、粉体塗装ガンを用いた静電塗装法が好ましい。粉体塗装ガンとしては、コロナ帯電型塗装ガン、摩擦帯電型塗装ガンが挙げられる。また、比較的膜厚の厚い硬化膜を形成する方法としては、流動浸漬法が好ましい。

【０１１６】

粉体塗料を基材に塗装して、基材上に粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成できる。基材としては、アルミニウム、鉄、マグネシウム等の金属類およびその合金等が好ましい。基材の形状、および、サイズ等は、用途に応じて定められる。

【０１１７】

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。粉体塗料が硬化剤を含む場合、加熱溶融されるとほぼ同時に、組成物中の反応成分の架橋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のが好ましい。

【０１１８】

粉体塗料を加熱して溶融し、その溶融状態を所定時間維持して硬化させるための加熱温度と加熱維持時間は、粉体塗料の原料成分の種類や組成、所望する塗膜の膜厚等により適宜設定される。加熱温度は、硬化剤の反応温度に応じて設定され、硬化剤がブロック化ポリイソシアネートである場合には、通常１５０～３００℃であり、１７０～２２０℃が好ましい。加熱維持温度は、通常５～１２０分である。

【０１１９】

本形態の製造方法により製造された粉体塗料によって形成される硬化膜の膜厚は、４０～１，０００μｍとすることができ、５０～１００μｍとすることができる。本形態の製造方法により製造された粉体塗料は、塗膜が溶融する際のフッ素樹脂の流動性が確保されているため、上記範囲の膜厚において良好な層分離性を得ることができるので、高い耐候性が得られる。また、硬化膜の機械的強度、視覚的特性も優れている。

【０１２０】

また、本発明の一形態は、フッ素樹脂と、非フッ素樹脂とを含む粉体塗料であって、混練ゾーンを有するスクリューを備えた混練押出機を用いて、フッ素樹脂と、非フッ素樹脂とを含む原料を混練する工程を含み、前記スクリューの有効長さL_Sに対する前記混練ゾーンの長さL_Kの割合（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である、粉体塗料の製造方法によって製造された粉体塗料である。本形態による粉体塗料を用いることで、フッ素樹脂層が連続性をもって空気側に形成された、耐候性の高い塗膜を形成することができる。

【０１２１】

また、本発明の一形態は、混練ゾーンを有するスクリューを備え、前記スクリューの有効長さL_Sに対する前記混練ゾーンの長さL_Kの割合（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である混練押出機を用いて、フッ素樹脂と、非フッ素樹脂とを含む原料を混練して混練物を得て、前記混練物を粉砕して粉体組成物を得て、前記粉体組成物を含む粉体塗料を被塗装面に塗装して塗膜を形成し、前記塗膜を硬化させて得られた硬化膜である。

【０１２２】

また、本発明の一形態は、混練ゾーンを有するスクリューを備え、前記スクリューの有効長さL_Sに対する前記混練ゾーンの長さL_Kの割合（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である混練押出機を用いて、フッ素樹脂と、非フッ素樹脂とを含む原料を混練して混練物を得て、前記混練物を粉砕して粉体組成物を得て、前記粉体組成物を含む粉体塗料を被塗装面に塗装して塗膜を形成し、前記塗膜を硬化させて得られた硬化膜であって、前記硬化膜の断面を、後述の２種類の走査電子顕微鏡を用いて側面から観察した際の、硬化膜表面全体の面積に対するフッ素樹脂を主として含む（主成分とする）上層の面積の割合が８５％以上である硬化膜である。

【実施例】

【０１２３】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの例に限定されない。

【０１２４】

以下の各例では、フッ素樹脂、非フッ素樹脂、硬化剤、及びその他の添加剤を配合し、混練押出機において溶融混練した後、粉砕して粉体塗料を得た。なお、例１～６は実施例であり、例７～１２は比較例である。

【０１２５】

［製造例１（フッ素樹脂の製造）］

オートクレーブ内に、キシレン（５０３ｇ）、エタノール（１４２ｇ）、ＣＴＦＥ（３８７ｇ）、ＣＨＶＥ（３２６ｇ）、ＨＢＶＥ（８４．９ｇ）、炭酸カリウム（１２．３ｇ）、及びｔｅｒｔ－ブチルペルオキシピバレートの５０質量％キシレン溶液（２０ｍＬ）を導入して昇温し、６５℃で１１時間重合した。次いで、オートクレーブ内溶液をろ過し、含フッ素重合体からなるフッ素樹脂を含む溶液を得た。得られた溶液を、６５℃で２４時間真空乾燥することによって溶媒を除去し、さらに１３０℃で２０分間真空乾燥した。得られたブロック状のフッ素樹脂を粉砕して、粉末状のフッ素樹脂を得た。

【０１２６】

得られたフッ素樹脂は、ＣＴＦＥに基づく単位、ＣＨＶＥに基づく単位、ＨＢＶＥに基づく単位をこの順に５０モル％、３９モル％、１１モル％含む重合体（水酸基価：５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、ガラス転移温度Ｔｇ：５２℃、融点：１３６℃、数平均分子量Ｍｎ：１０，０００、ＳＰ値：１８．６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）であった。

【０１２７】

［粉体塗料組成物の製造に使用した各成分］

粉体塗料組成物の製造に使用した各成分の詳細、及び組成物全量に対する各成分の質量％を以下に示す。

・フッ素樹脂：製造例１で製造したフッ素樹脂　１６質量％

・非フッ素樹脂：ポリエステル（ＡＬＬＮＥＸ社製、商品名「ＣＲＹＬＣＯＡＴ（登録商標）４８９０－０」、Ｍｎ：２，５００、軟化温度：１２０℃、ＳＰ値：２２．８（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）　３６．７質量％

・硬化剤：ブロック化イソシアネート系硬化剤（デグサ社製、商品名「ベスタゴン（登録商標）Ｂ１５３０」）　９質量％

・顔料：デュポン社製、商品名「タイピュア（登録商標）Ｒ９６０」、酸化チタン含有量８９％　３３質量％

・硬化触媒：ジブチルスズジラウレートの１００倍希釈キシレン溶液　０．２質量％

・脱ガス剤：ベンゾイン　０．４質量％

・表面調整剤１：ビックケミー社製、商品名「ＢＹＫ（登録商標）－３６０Ｐ」　１．９質量％

・表面調整剤２：ＥＡＳＴＭＡＮ社製、商品名「Ｂｅｎｚｏｆｌｅｘ（商標）３５２」　２．８質量％

【０１２８】

［例１（粉体塗料の製造）］

上述の成分を、高速ミキサー（凌宇社製）を用いて１０秒間混合し、粉末状の混合物を得た。得られた混合物を原料として、２軸押出機（凌宇社製、２５mm径スクリュー押出機）を用いて以下の混練条件にて溶融混練を行い、混練物を得た。用いられた２軸押出機は図１に示したものと同様の構成を有する押出機である。また、スクリュー２の構成、ニュートラル型混練セグメント、非ニュートラル型混練セグメントの各セグメントの構成もそれぞれ、図２～４に示したものと同様である。

・Ｋ値（L_K／L_S×１００）：３７．９％
・Ｎ値（L_N／L_K×１００）：６０．６％
・ニュートラル型混練セグメントの個数：４個
・L_S／D_S：１７．４
・バレル設定温度：１２０℃
・スクリュー回転数：１００ｒｐｍ

【０１２９】

得られた混練物を、２３℃まで徐冷し、粉砕機（凌宇社製、商品名：ＤＪ－０５）を用いて２３℃にて粉砕して粉体組成物を得て、１８０メッシュにて分級し、粉体塗料（平均粒子径９０μｍ）とした。

【０１３０】

［例２～１２（粉体塗料の製造）］

例１において、混練条件のうち、Ｋ値（％）、Ｎ値（％）、ニュートラル型の混練セグメントの個数、スクリュー回転数を表１のように変更した以外は同様にして、各例においてそれぞれ粉体塗料を得た。

【０１３１】

（硬化膜の評価）

＜試験片の作成＞

クロメート処理を行ったアルミ板の一面に、静電塗装機（ＧＥＭＡ社製、商品名：Ｃｌａｓｓｉｃ　Ｓｔａｎｄａｒｄ）を用いて、各例で得られた粉体塗料を静電塗装した。次いで、２００℃雰囲気中で２０分間保持して硬化させ、２３℃まで冷却して、厚さ５５～６５μｍの硬化膜が形成されたアルミ板を得た。得られた硬化膜付きアルミ板（７５ｍｍ×１５０ｍｍ）を試験片として、後述の評価に供した。結果を表１に示す。

【０１３２】

＜層分離性＞

試験片を切断し、硬化膜の断面を、下記２種類の走査電子顕微鏡（装置１及び装置２）により観察した。断面観察は、以下の条件にて行った。

装置１：日本電子社製「ＪＳＭ－５９００ＬＶ」
・加速電圧：２０ｋＶ
・倍率：１０，０００倍
・測定前処理：ＪＥＯＬ社製オートファインコーター「ＪＦＣ－１３００」による、２０ｍＡ、４５秒の白金コート

装置２：日本電子社製「ＪＣＭ－６０００」
・加速電圧：１５ｋＶ
・倍率：１０，０００倍
・測定前処理：日本電子社製オートファインコーター「Ｓｍａｒｔ　Ｃｏａｔｅｒ」による、２０ｍＡ、６０秒の白金コート

【０１３３】

上記の両装置によって得られた断面写真に基づき、以下の基準で判定した。

Ａ：断面写真において、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との明確な界面が視認され、且つフッ素樹脂層が連続していることが確認された。
Ｂ：断面写真において、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との界面が視認されなかった、又はフッ素樹脂層に不連続な部分があった。

【０１３４】

なお、例１～１２の二層分離性の評価はいずれも、装置１及び装置２で同じであった。また、装置１によって撮影された、例６及び例１２の走査電子顕微鏡写真を、それぞれ図５及び図６に示す。図５、６に示す写真においては、フッ素は白色で表されている。

【０１３５】

＜硬化膜表面特性＞

上記の両装置によって得られた断面写真において、硬化膜の表面の全表面面積に対して、最上層であるフッ素樹脂層の表面面積が何％存在するかを目視で算出した。

【０１３６】

＜鏡面光沢度＞

得られた試験片における硬化膜表面の入射角６０度鏡面光沢度（％）を、ＪＩＳ　Ｋ　５６００－４－７に準拠して測定した。測定は、試験機器（日本電色工業社製、商品名「ＰＧ－１Ｍ」）を用い、試験片の上部・中部・下部の三か所に対して行い、得られた測定値の平均値を算出した。

【０１３７】

＜外観（平滑性）＞

試験片における硬化膜表面の平滑性を、ＰＣＩ（パウダーコーティングインスティチュート）により平滑性目視判定用標準板を用いて、以下の基準に従って判定した。標準板の数値（ＰＣＩ値）は１～１０であり、このＰＣＩ値が大きくなるほど平滑性に優れる。

Ａ：ＰＣＩ値が３以上であり、はじきや濡れ性の不良等が確認されなかった。

Ｂ：ＰＣＩ値が３未満であり、はじきや濡れ性の不良等が確認された。

【０１３８】

＜表面硬度＞

ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４に準拠して、試験片における硬化膜の鉛筆硬度を測定した。

【０１３９】

＜耐衝撃性＞

ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－３に準拠して、５００ｇのおもりの落下高５～１００ｃｍに対する硬化膜の抵抗性について、硬化膜の剥離が生じない落下高の最大値（ｃｍ）で評価した。落下高の最大値が大きいほど、耐衝撃性に優れる。

【０１４０】

＜耐屈曲性＞

ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－１に準拠して、規定された直径の円筒形マンドレルに試験片の硬化膜を巻き付けたときの硬化膜の抵抗性について、硬化膜の割れが生じない円筒形マンドレルの直径の最低値（ｍｍ）で評価した。円筒形マンドレルの直径の最低値が小さいほど、耐屈曲性に優れる。

【０１４１】

【表１】

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
混練条件	K値 ($L_K/L_S\times100$) (%)	37.9	37.9	37.9	32.2	32.2	32.2	55.1	55.1	55.1	20.7	20.7	20.7
	N値 ($L_N/L_K\times100$) (%)	60.6	60.6	60.6	53.6	53.6	53.6	72.9	72.9	72.9	27.8	27.8	27.8
	ニュートラル型混練セグメントの個数 (個)	4	4	4	3	3	3	7	7	7	1	1	1
	バレル設定温度 (℃)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	L_S/D_S	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	スクリュー回転数 (rpm)	100	300	500	100	300	500	100	300	500	100	300	500
硬化膜の評価結果	層分離性	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
	塗膜表面特性 (%)	95	95	95	90	90	90	60	60	60	40	40	40
	鏡面光沢度 (%)	89.2	88.5	91.0	89.6	94.3	93.1	86.2	88.1	90.0	85.3	90.7	89.4
	外観 (PCI値)	4	4	4	4	4	4	2	4	4	2	2	2
	表面硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	H	2H	2H	2H	2H	2H
	耐衝撃性 (cm)	20	20	20	20	20	20	10	20	5	15	10	15
	耐屈曲性 (mm)	16	16	16	16	16	16	32	16	32	25	32	20

【０１４２】

表１より、Ｋ値（L_K／L_S×１００）が２１．０～５０．０％である例１～６では、硬化膜断面において高い層分離性が観察された。この結果から、本形態の製造方法によれば、１００ｒｐｍ、３００ｒｐｍ、５００ｒｐｍのいずれのスクリュー回転数での製造においても、得られる硬化膜の層分離性が高いことが分かる。また、例１～６は、例７～１２と同等以上の光沢度、平滑性、表面硬度、耐衝撃性、及び耐屈曲性を示した。

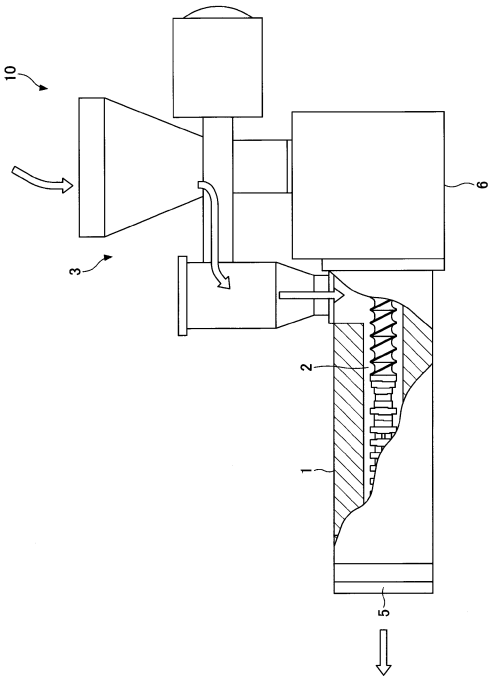
【０１４３】

本出願は、２０１７年１２月２７日に中国特許庁に出願された中国特許出願第２０１７１１４４６４９５．０号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容は参照をもっ

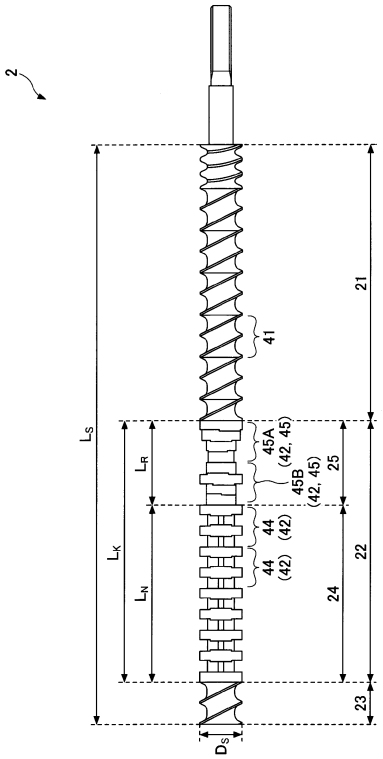
てここに援用される。
【符号の説明】
【０１４４】
１　バレル
２　スクリュー
３　供給部
５　ダイ
６　モータ部
１０　混練押出機
２１　搬送ゾーン
２２　混練ゾーン
２３　計量化ゾーン
２４　ニュートラルゾーン
２５　非ニュートラルゾーン
４１　搬送セグメント
４２　混練セグメント
４４　ニュートラル型の混練セグメント
４５、４５Ａ、４５Ｂ　非ニュートラル型の混練セグメント
４４１～４４４　ニュートラルセグメントのニーディングディスク（混練ディスク）
４５１～４５４　非ニュートラルセグメントのニーディングディスク（混練ディスク）
D_{M1}　非ニュートラルセグメントの長径
D_{M2}　非ニュートラルセグメントの短径
D_{N1}　ニュートラルセグメントの長径
D_{N2}　ニュートラルセグメントの短径
D_S　スクリュー直径（外径）
L_K　混練ゾーンの長さ
L_N　ニュートラルゾーンの長さ
L_R　非ニュートラルゾーンの長さ
L_S　スクリューの有効長さ
P_M　非ニュートラルセグメントの軸方向の長さ（ピッチ）
P_N　ニュートラルセグメントの軸方向の長さ（ピッチ）
W_M　非ニュートラルセグメントのディスク幅
W_N　ニュートラルセグメントのディスク幅

【図面】

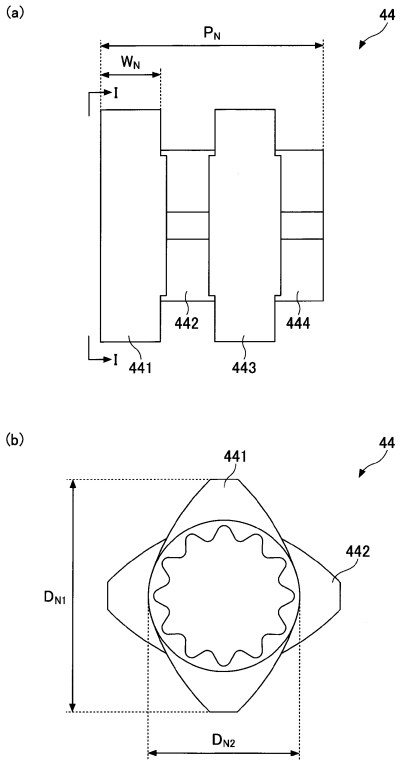
【図１】


10
3
6
2
1
5

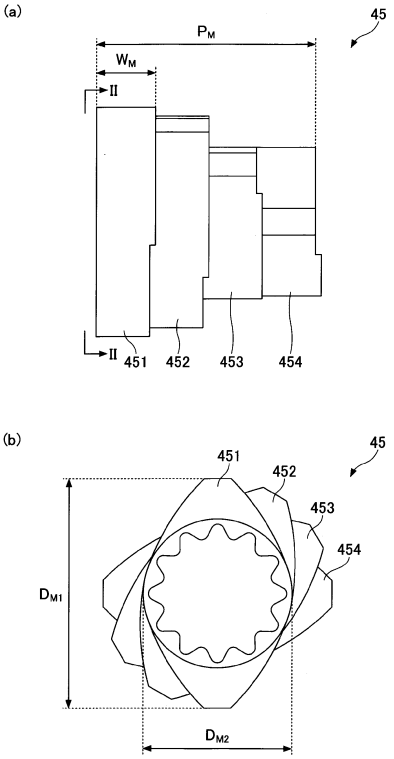
【図２】


2
21
41
L_S
L_R
45A (42, 45)
45B (42, 45)
25
L_K
L_N
44 (42)
44 (42)
22
24
23
D_S

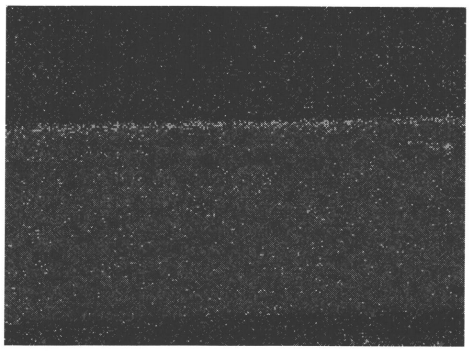
【図３】


(a)
44
P_N
W_N
I
I
441
442
443
444
(b)
44
441
442
D_{N1}
D_{N2}

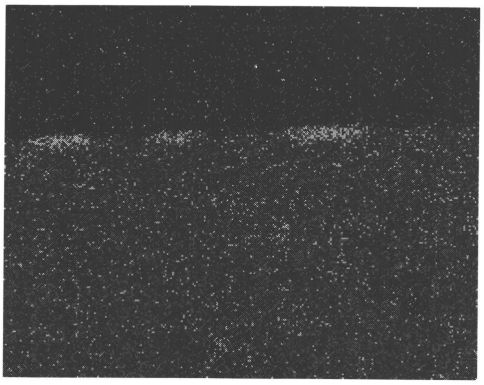
【図４】


(a)
45
P_M
W_M
II
II
451
452
453
454
(b)
45
451
452
453
454
D_{M1}
D_{M2}

【図５】



【図６】



フロントページの続き

(51)国際特許分類			F I	
C09D 133/00	*(2006.01)*		C09D	133/00
C09D 123/06	*(2006.01)*		C09D	123/06
C09D 7/40	*(2018.01)*		C09D	7/40

５５号長房国際広場２７０１－２７０５室 旭硝子化工貿易（上海）有限公司内

審査官 上條 のぶよ

(56)参考文献 国際公開第２０１７／２０４０８５（WO，Ａ１）
国際公開第２０１７／１１０９２４（WO，Ａ１）
特開２０１２－１１１８３４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１５５１０６（WO，Ａ１）
国際公開第２０１７／１８８３９７（WO，Ａ１）
特開２０１１－２４５７１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－６３２１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－４７４９６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１０９６６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０９Ｄ １２７／１２
Ｃ０９Ｄ ５／０３
Ｃ０９Ｄ ２０１／００
Ｃ０９Ｄ １６３／００
Ｃ０９Ｄ １６７／００
Ｃ０９Ｄ １３３／００
Ｃ０９Ｄ １２３／０６
Ｃ０９Ｄ ７／４０