(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
2020年8月27日(27.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/171194 A1

(51) 国際特許分類:
B05D 7/24 (2006.01)　*B32B 15/06* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)　*B32B 15/092* (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)　*C09D 7/63* (2018.01)
C09D 163/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/006982

(22) 国際出願日：　2020年2月21日(21.02.2020)

(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 2019-029422　2019年2月21日(21.02.2019)　JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 三瓶　大輔 (**MIKAME, Daisuke**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 城丸 智洋(**SHIROMARU, Tomohiro**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 中谷 安利 (**NAKATANI, Yasukazu**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

WO 2020/171194 A1

(54) **Title:** COATING MATERIAL COMPOSITION AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称： 塗料組成物及び塗装物品

(57) **Abstract:** Provided is a coating material composition that produces a coating film having excellent water/heat resistance and adhesion with a metal substrate and a top layer. The coating material composition is characterized in comprising an epoxy resin, a curing agent, an organosilane compound, and an organic solvent.

(57) 要約：金属基材及び上層との密着性並びに耐熱水性に優れる塗膜を与える塗料組成物を提供する。エポキシ樹脂、硬化剤、有機シラン系化合物及び有機溶剤を含むことを特徴とする塗料組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： 塗料組成物及び塗装物品

技術分野

[0001] 本開示は、塗料組成物及び塗装物品に関する。

背景技術

[0002] 金属基材とエラストマー層との密着性を向上させるために、従来、エポキシ樹脂を用いた下塗り塗料が検討されている。

[0003] 特許文献１には、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤とを含むエラストマー用下塗り塗料組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００８－３０８５０９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、金属基材及び上層との密着性並びに耐熱水性に優れる塗膜を与える塗料組成物、並びに、そのような塗膜を備える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] 本開示は、エポキシ樹脂、硬化剤、有機シラン系化合物及び有機溶剤を含むことを特徴とする塗料組成物に関する。

[0007] 上記エポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0008] 上記硬化剤は、アミン系硬化剤であることが好ましい。

[0009] 上記硬化剤は、芳香族アミン系硬化剤であることが好ましい。

[0010] 上記有機シラン系化合物は、シランカップリング剤であることが好ましい。

[0011] 上記有機シラン系化合物は、アミノ基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。

[0012] 上記有機シラン系化合物は、エポキシ基を有するシランカップリング剤であることも好ましい。

[0013] 上記塗料組成物は、エラストマー用下塗り塗料組成物であることが好ましい。

[0014] 上記塗料組成物は、フッ素ゴム用下塗り塗料組成物であることが好ましい。

[0015] 本開示は、金属板と、上記金属板の片面又は両面に設けられた、上記塗料組成物から形成された塗膜と、上記塗膜の上に設けられたエラストマー層とを有することを特徴とする塗装物品にも関する。

[0016] 上記エラストマー層は、フッ素ゴム層であることが好ましい。

[0017] 上記塗装物品は、フッ素ゴムコートガスケット材料であることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本開示によれば、金属基材及び上層との密着性並びに耐熱水性に優れる塗膜を与える塗料組成物、並びに、そのような塗膜を備える塗装物品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本開示を具体的に説明する。

本開示は、エポキシ樹脂、硬化剤、有機シラン系化合物及び有機溶剤を含むことを特徴とする塗料組成物に関する。

本開示の塗料組成物は、上記成分を含むので、金属基材及び上層（本開示の塗料組成物の塗膜の上に設けられる層）との密着性並びに耐熱水性に優れる塗膜を与えることができる。

本開示の塗料組成物は、また、耐熱性（高温下での密着性）及び耐不凍液性にも優れる塗膜を与えることができる。

[0020] 上記エポキシ樹脂は、分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する樹脂、又は、上記エポキシ基の少なくとも１つが変性された樹脂（変性エポキシ樹脂）であれば特に限定されない。上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、アルコールエーテル型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、変性ノボラック型、グリシジルア

ミン型等の各種のエポキシ樹脂が挙げられる。上記エポキシ樹脂としては、一般に市販されている全てのタイプのエポキシ樹脂を使用することができる。本開示におけるエポキシ樹脂は、耐熱性の観点から、好ましくはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である。

[0021] 上記硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール樹脂系硬化剤、ポリアミド樹脂系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、メルカプタン系硬化剤等の、エポキシ樹脂の硬化剤を使用することができる。

なかでも、密着性、耐熱水性及び耐不凍液性に一層優れる塗膜が得られる点で、アミン系硬化剤が好ましい。

[0022] 上記アミン系硬化剤は、特に限定されず、モノアミン、ジアミン、トリアミンの何れであってもよいが、モノアミン又はジアミンであることが好ましく、硬化性の点でジアミンであることがより好ましい。上記アミン系硬化剤は、耐熱性及びポットライフの点で芳香族アミンであることが好ましい。上記芳香族アミンは、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンの何れであってもよいが、硬化反応性の点で第一級アミンであることが好ましく、なかでも芳香族ジアミンであることがより好ましい。上記芳香族ジアミンとしては、例えば、メタフェニレンジアミン〔ＭＰＤＡ〕、メチレンジアニリン〔ＤＤＭ〕、ジアミノジフェニルスルホン〔ＤＤＳ〕、４－クロロ－ｏ－フェニレンジアミン〔ＭＯＣＡ〕等が挙げられるが、中でもＤＤＳが好ましい。上記アミン系硬化剤は、１種のみ配合するものであってもよいし、２種以上を混合して配合するものであってもよい。

[0023] 上記硬化剤の配合量は、上記エポキシ樹脂１当量（ｇ／ｅｑ）に対し、０．５～１．５当量（H^+ｇ／ｅｑ）であることが好ましい。上記硬化剤の配合割合は、上記エポキシ樹脂１当量（ｇ／ｅｑ）に対し、より好ましい下限が０．８当量（H^+ｇ／ｅｑ）であり、また、より好ましい上限が１．２当量（H^+ｇ／ｅｑ）である。

[0024] 上記有機シラン系化合物は、シランカップリング剤であることが好ましい。上記シランカップリング剤は、官能基を有する。上記官能基としては、アミ

ノ基、エポキシ基、メルカプト基、ビニル基、（メタ）アクリル基等が挙げられる。なかでも、密着性及び耐熱水性に一層優れる塗膜が得られる点で、アミノ基、エポキシ基が好ましい。

なお、上述の官能基を有するシランカップリング剤には、当該官能基が保護された形態のシランカップリング剤も包含される。例えば、保護されたアミノ基を有するシランカップリング剤は、アミノ基を有するシランカップリング剤に分類するものとする。

[0025] 上記有機シラン系化合物としては、密着性及び耐熱水性に一層優れる塗膜が得られる点で、アミノ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ基を有するシランカップリング剤の少なくとも一方を用いることが好ましく、アミノ基を有するシランカップリング剤を用いることがより好ましく、アミノ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ基を有するシランカップリング剤を併用することが更に好ましい。また、有機シラン系化合物として、エポキシ基を有するシランカップリング剤を用いることも好ましい。

[0026] 上記アミノ基を有するシランカップリング剤としては、保護されたアミノ基を有するものが好ましい。これにより、塗料組成物のポットライフが向上し、一液型塗料として使用することが可能となる。

上記保護されたアミノ基を有するシランカップリング剤としては、ケチミン構造を有するものや、アルジミン構造を有するもの等が挙げられ、ケチミン構造を有するものが好ましい。

[0027] 上記アミノ基を有するシランカップリング剤としては、Ｎ－２－(アミノエチル)－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－(アミノエチル)－３－アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0028] 上記エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロ

ピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0029] 上記有機シラン系化合物の配合量は、上記エポキシ樹脂１００質量部に対し、７０～１２０質量部であることが好ましく、８５～１０５質量部であることがより好ましい。

[0030] 上記アミノ基を有するシランカップリング剤及び上記エポキシ基を有するシランカップリング剤を併用する場合、両者の質量比（アミノ基を有するシランカップリング剤／エポキシ基を有するシランカップリング剤）は、７／１～１／１であることが好ましく、３．５／１～１．５／１であることがより好ましい。

[0031] 本開示の塗料組成物は、有機溶剤を含む。本開示の塗料組成物は、溶剤系塗料であってよい。

上記有機溶剤は、特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン〔ＭＥＫ〕、メチルイソブチルケトン〔ＭＩＢＫ〕等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の炭化水素類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド類を用いることができる。本開示の塗料組成物は、上記有機溶剤を１種のみ用いるものであってもよいし、２種以上の有機溶剤を用いるものであってもよい。上記有機溶剤の配合量は、上記塗料組成物に配合するエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、有機シラン化合物の種類に応じて適宜調整することができる。

[0032] 本開示の塗料組成物は、上述のエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、有機シラン系化合物に加え、必要に応じて硬化触媒等を含むものであってもよい。

[0033] 本開示の塗料組成物は、上述のエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、有機シラン系化合物に加え、安定剤を含むものであってもよい。安定剤としては例えば、オルトギ酸エステル、オルト炭酸エステル、環状オルトエステル、ラクトンアセタール、オルトギ酸トリメチルエステル、オルトギ酸トリエチルエス

テル、オルト酢酸トリメチルエステル、オルト酢酸トリエチルエステル、オルト炭酸トリメチルエステル、オルト炭酸トリエチルエステル、オルト炭酸テトラメチルエステル、オルト炭酸テトラエチルエステル等のオルトエステル類を用いることができる。本開示の塗料組成物は、上記安定剤を１種のみ用いるものであってもよいし、２種以上の安定剤を用いるものであってもよい。

[0034] 本開示の塗料組成物には、上記成分に加え各種添加剤、例えば充填材、着色剤、消泡剤、表面調整剤等を配合することができる。

上記充填材としては、カーボンブラック、二硫化モリブデン、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、珪酸カルシウム、上塗りに使用するエラストマー等が例示できる。

上記着色剤としては、無機顔料、複合酸化物顔料等が例示できる。

上記消泡剤としてはシリコン系消泡剤、ポリマー系消泡剤等が例示できる。

上記表面調整剤としてはシロキサン化合物、アクリル系共重合物、メタクリル系共重合物等が例示できる。

[0035] 本開示の塗料組成物を基材に塗布し、乾燥することにより、塗膜を形成することができる。本開示の塗料組成物を基材に直接塗布することが好ましい。

[0036] 上記塗料組成物の塗布は、ハケ塗り、スプレーコーティング、浸漬塗布、フローコーティング、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティング等、公知の塗布方法により行うことができる。

[0037] 上記塗布・乾燥の後、必要に応じて硬化を行ってもよい。上層を設ける場合、上記硬化は、一層ごとに行ってもよく、複数の層についてまとめて行ってもよい。また、上記硬化を、上記乾燥と同時に行ってもよい。

乾燥及び硬化の条件は、本開示の塗料組成物及び上層の種類等に応じて適宜設定することができる。

[0038] 本開示の塗料組成物を塗布することが可能な基材としては、金属、コンクリート、プラスチック、石材、木材、紙等からなる基材が使用できる。なかでも、本開示の塗料組成物から得られる塗膜の密着性が一層顕著に発揮される

点で、金属からなる基材が好ましい。

[0039] 上記金属としては、鉄；ステンレス；アルミニウム；銅；真鍮；チタン；亜鉛メッキ、アルミニウムメッキ等を施したメッキ鋼鈑等が挙げられる。なかでもステンレスが好ましい。

[0040] 本開示の塗料組成物は、上層との密着性に優れる塗膜を与えることから、プライマー等の下塗り塗料組成物として好適に使用することができる。上層がエラストマー層である場合に、密着性が一層顕著に発揮されることから、エラストマー用下塗り塗料組成物として特に好適に使用することができる。上記上層は、エラストマーを含む塗料組成物の塗膜であることが好ましい。

[0041] 上記上層に使用し得るエラストマーとしては、フッ素ゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、エチレン－α－オレフィンゴム、エチレン－α－オレフィン－非共役ジエンゴム、塩素化ポリオレフィンゴム、クロロスルホン化ポリオレフィンゴム、アクリルゴム、エチレン系アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコーンゴム、ブチルゴム（ＩＩＲ）、エチレン－ビニルエステルゴム及びエチレン－メタクリレートゴム等が挙げられる。なかでも、フッ素ゴムが好ましい。本開示の塗料組成物がフッ素ゴム用下塗り塗料組成物であることは、好適な態様の１つである。

[0042] 上記フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド［ＶｄＦ］系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／プロピレン［Ｐｒ］系フッ素ゴム、ＴＦＥ／Ｐｒ／ＶｄＦ系フッ素ゴム、エチレン［Ｅｔ］／ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］系フッ素ゴム、Ｅｔ／ＨＦＰ／ＶｄＦ系フッ素ゴム、Ｅｔ／ＨＦＰ／ＴＦＥ系フッ素ゴム、フルオロシリコーン系フッ素ゴム、フルオロホスファゼン系フッ素ゴム等が挙げられる。なかでもＶｄＦ系フッ素ゴムが好ましい。

上記フッ素ゴムは、１種又は２種以上を用いることができる。

[0043] 上記ＶｄＦ系フッ素ゴムとしては、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦ

Ｅ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）［ＰＡＶＥ］共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／Ｐｒ共重合体、ＶｄＦ／Ｅｔ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／式（１）で表される含フッ素単量体の共重合体等が挙げられる。

式（１）：

$CH_2=CFR_f$　　（１）

（式中、Ｒｆは炭素数１～１２の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基）

[0044] 本開示は、金属板と、上記金属板の片面又は両面に設けられた、上述の本開示の塗料組成物から形成された塗膜と、上記塗膜の上に設けられたエラストマー層とを有することを特徴とする塗装物品にも関する。

本開示の塗装物品は、本開示の塗料組成物から形成された塗膜を有するので、各層の層間密着性及び耐熱水性に優れる。

本開示の塗装物品は、また、耐熱性（高温下での密着性）及び耐不凍液性にも優れる。

[0045] 上記金属板としては、本開示の塗料組成物を塗布することが可能な基材として例示した金属からなる板を使用することができる。

[0046] 上記塗膜は、上記金属板の片面又は両面に設けられる。上記塗膜は、上記金属板上に直接設けられることが好ましい。

[0047] 上記塗膜は、厚みが０．１～１５μｍであることが好ましく、０．２～１０μｍであることがより好ましい。

[0048] 上記エラストマー層を構成するエラストマーとしては、上述の上層に使用し得るエラストマーとして例示したエラストマーを使用することができ、なかでもフッ素ゴムが好ましい。上記エラストマー層がフッ素ゴム層であることは、好適な態様の１つである。

[0049] 上記エラストマー層は、上記エラストマーを含む塗料組成物の塗膜であるこ

とが好ましい。

[0050] 上記エラストマー層は、厚みが５～５０μｍであることが好ましく、１０～３０μｍであることがより好ましい。

[0051] 上記エラストマー層は、上記塗膜の上に直接設けられてもよく、他の層を介して設けられてもよい。

また、上記エラストマー層の上に、更に他の層が設けられてもよい。

[0052] 本開示の塗装物品は、例えば、上記金属板上に本開示の塗料組成物を塗布し、乾燥して得られた塗膜の上に、上記エラストマーを含む塗料組成物を塗布し、乾燥することにより、製造することができる。

各層を形成する塗料組成物を塗布・乾燥した後、必要に応じて硬化を行ってもよい。上記硬化は、一層ごとに行ってもよく、複数の層についてまとめて行ってもよい。また、上記硬化を、上記乾燥と同時に行ってもよい。

乾燥及び硬化の条件は、本開示の塗料組成物及びエラストマー層の種類等に応じて適宜設定することができる。

[0053] 本開示の塗料組成物及び塗装物品は、層間密着性、耐熱水性、耐不凍液性、耐熱性等が要求される分野において使用することができ、例えば、各種シート・ベルト類；Ｏ－リング、ダイヤフラム、バルブシール、化学プラント用ガスケット、エンジンガスケット等のシーリング材；耐薬品性チューブ、燃料ホース、継手等の薬液等流体輸送部材；複写機、プリンター、ファクシミリ等のＯＡ機器用のロール（例えば、定着ロール、圧着ロール）又は搬送ベルト等に使用することができ、中でも、ガスケットに好適に使用することができる。本開示の塗装物品がフッ素ゴムコートガスケット材料であることは、好適な態様の１つである。

実施例

[0054] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0055] ＜エラストマー用下塗り塗料組成物の調製＞

実施例１

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポシキ当量：２１８ｇ／ｅｇ）に対し、芳香族アミン硬化剤をエポキシ当量１ｇ／ｅｇに対し１H^+ｇ／ｅｇとなる割合で配合し、更に、アミノシラン（ケチミンシラン）を上記エポキシ樹脂１００質量部に対し、６０質量部、エポキシシシラン（グリシドキシシシラン）を上記エポキシ樹脂１００質量部に対し、３５質量部配合した。上記エポキシ樹脂、上記芳香族アミン系硬化剤、上記アミノシラン及び上記エポキシシシランの合計質量が３％になるようメチルエチルケトン〔ＭＥＫ〕に溶かして、エラストマー用下塗り塗料組成物を得た。

[0056] 実施例２

エポキシシシランを配合しない点以外は実施例１と同様にして、エラストマー用下塗り塗料組成物を得た。

[0057] 実施例３

アミノシランを配合しない点以外は実施例１と同様にして、エラストマー用下塗り塗料組成物を得た。

[0058] 比較例１

アミノシラン及びエポキシシシランを配合しない点以外は実施例１と同様にして、エラストマー用下塗り塗料組成物を得た。

[0059] ＜塗装板（塗装物品）の作製＞

予めアセトン洗浄しておいたＳＵＳ３０１板（縦１００ｍｍ×横５０ｍｍ×厚み０．５ｍｍ）に、実施例及び比較例で得られたエラストマー用下塗り塗料組成物をディップ塗装して、風乾後、２００℃にて５分乾燥し、冷却後、フッ素ゴム層として、フッ素ゴム塗料（ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体のジイソブチルケトン（ＤＩＢＫ）溶液）をフローコーターにて塗装し、１００℃で３０分乾燥した後に、２００℃で３０分焼成して、下塗り層厚み１μｍ、フッ素ゴム層厚み２５μｍの塗装板（塗装物品）を得た。

[0060] 上記で得られた塗装板を用いて、以下の方法により各物性を評価した。結果を表１に示す。

＜耐熱水性評価＞

５００ｍｌ容積の瓶にイオン交換水４００ｍｌを注入し、実施例及び比較例の塗装板を入れて密閉し、１２０℃にて２５０時間又は５００時間、塗装板を浸漬した。浸漬後、塗装板を取り出して洗浄、乾燥し、後述の碁盤目試験及び外観評価を実施した。

[0061] ＜耐不凍液性評価＞

市販のトヨタ純正ロングライフクーラント（ＬＬＣ）を水に溶かして５０％（容量）水溶液を調製し、この水溶液に、１２０℃で５００時間、塗装板を浸漬した。浸漬後、塗装板を取り出して洗浄、乾燥し、後述の碁盤目試験及び外観評価を実施した。

[0062] ＜耐熱性評価＞

２００℃で５００時間熱老化させた２０ｍｍ×１００ｍｍの塗装板を用いて、後述の碁盤目試験を実施した。

[0063] ＜碁盤目試験＞

ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠してセロハンテープ剥離を１０回繰り返し、剥離せずに残存した塗膜のマス数（１００マス中）を求めた。

＜外観評価＞

目視にて、塗膜表面のブリスターの有無を観察し、ブリスターがないものを○、部分的にブリスターが発生したものを△、全面にブリスターが発生したものを×と評価した。

[0064]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
硬化剤			アミン系	アミン系	アミン系	アミン系
アミノシラン			有	有	無	無
エポキシシラン			有	無	有	無
耐熱水性	250Hr処理	碁盤目試験	100/100	100/100	100/100	100/100
		外観	○	○	○	○
	500Hr処理	碁盤目試験	100/100	100/100	100/100	0/100 基材剥離
		外観	○	△	△	×
耐LLC性		碁盤目試験	100/100	100/100	100/100	80/100 層間剥離
		外観	○	○	○	△
耐熱性		碁盤目試験	100/100	100/100	100/100	100/100

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂、硬化剤、有機シラン系化合物及び有機溶剤を含むことを特徴とする塗料組成物。

[請求項2] 前記エポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である請求項１記載の塗料組成物。

[請求項3] 前記硬化剤は、アミン系硬化剤である請求項１又は２記載の塗料組成物。

[請求項4] 前記硬化剤は、芳香族アミン系硬化剤である請求項１～３のいずれかに記載の塗料組成物。

[請求項5] 前記有機シラン系化合物は、シランカップリング剤である請求項１～４のいずれかに記載の塗料組成物。

[請求項6] 前記有機シラン系化合物は、アミノ基を有するシランカップリング剤である請求項１～５のいずれかに記載の塗料組成物。

[請求項7] 前記有機シラン系化合物は、エポキシ基を有するシランカップリング剤である請求項１～６のいずれかに記載の塗料組成物。

[請求項8] エラストマー用下塗り塗料組成物である請求項１～７のいずれかに記載の塗料組成物。

[請求項9] フッ素ゴム用下塗り塗料組成物である請求項１～８のいずれかに記載の塗料組成物。

[請求項10] 金属板と、
前記金属板の片面又は両面に設けられた、請求項１～９のいずれかに記載の塗料組成物から形成された塗膜と、
前記塗膜の上に設けられたエラストマー層と
を有することを特徴とする塗装物品。

[請求項11] 前記エラストマー層は、フッ素ゴム層である請求項１０記載の塗装物品。

[請求項12] フッ素ゴムコートガスケット材料である請求項１０又は１１記載の塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/006982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B05D 7/24(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 163/04(2006.01)i; B32B 15/06(2006.01)i; B32B 15/092(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D163/00; C09D7/63; C09D5/00 D; C09D163/04; B32B15/092; B32B15/06; B05D7/24 302U
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)
B05D7/24; C09D5/00; C09D163/00; C09D163/04; B32B15/06; B32B15/092; C09D7/63

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-141401 A (NIPPON PAINT MARINE COATINGS CO., LTD.) 17.08.2017 (2017-08-17) claims 1-2, 6-8, paragraphs [0020]-[0022], [0026]-[0036], [0050]-[0052], [0060], [0067]-[0068], [0071], [0075]-[0079], table 1, examples	1, 3-8, 10
X	JP 2016-117795 A (KIKUSUI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 30.06.2016 (2016-06-30) claims 1-3, paragraphs [0009]-[0019], [0022], [0026]-[0027], [0033]-[0046], tables 1-6, examples	1-7
X	WO 2014/119741 A1 (CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.) 07.08.2014 (2014-08-07) claims 1, 10, paragraphs [0024]-[0025], [0034], [0065], [0078]-[0083], [0112]-[0118], tables 1-2, examples	1-7
Y	claims 1, 8, 10, paragraphs [0019], [0080]-[0083]	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 May 2020 (12.05.2020)	26 May 2020 (26.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/006982

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/159740 A1 (CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.) 21.09.2017 (2017-09-21) claims 1-2, 7, paragraphs [0024]-[0025], [0031], [0037]-[0038], [0052]-[0055], [0081]-[0082], [0110]-[0113], [0124]-[0125], tables 1-3, examples	1-7
X	JP 05-200357 A (SEKISUI JUSHI CORPORATION) 10.08.1993 (1993-08-10) claim 1, paragraphs [0008]-[0011], [0013]-[0014], [0016], [0023], examples	1, 3-5, 7
Y	JP 2008-308509 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 25.12.2008 (2008-12-25) claims 1-5, 8-9, paragraphs [0006]-[0008], [0011], [0014], [0020]-[0021], [0023]-[0025], [0029]-[0034], examples	1-12
Y	JP 2007-126565 A (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 24.05.2007 (2007-05-24) claim 1, paragraphs [0035]-[0036]	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/006982

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-141401 A	17 Aug. 2017	JP 5913762 B1 WO 2017/138168 A1 KR 10-2017-0116094 A CN 107960092 A	
JP 2016-117795 A	30 Jun. 2016	(Family: none)	
WO 2014/119741 A1	07 Aug. 2014	US 2015/0368506 A1 claims 1, 8, 10, paragraphs [0027]- [0028], [0036]- [0039], [0051]- [0055], [0108]- [0110], [0138]- [0147], [0193]- [0198], tables 1-2, examples JP 2014-148639 A EP 2952548 A1 CN 104968738 A KR 10-2015-0103137 A	
WO 2017/159740 A1	21 Sep. 2017	US 2019/0085177 A1 claims 1-2, 7, paragraphs [0039]- [0041], [0048]- [0049], [0056]- [0057], [0072]- [0078], [0127]- [0131], [0174]- [0177], tables 1-3, examples EP 3431560 A1 KR 10-2018-0113217 A CN 108884357 A	
JP 05-200357 A	10 Aug. 1993	(Family: none)	
JP 2008-308509 A	25 Dec. 2008	WO 2007/034866 A1 CN 101218315 A	
JP 2007-126565 A	24 May 2007	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/006982

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B05D 7/24(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 163/04(2006.01)i; B32B 15/06(2006.01)i; B32B 15/092(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D163/00; C09D7/63; C09D5/00 D; C09D163/04; B32B15/092; B32B15/06; B05D7/24 302U

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B05D7/24; C09D5/00; C09D163/00; C09D163/04; B32B15/06; B32B15/092; C09D7/63

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

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
X	JP 2017-141401 A (日本ペイントマリン株式会社) 17.08.2017 (2017-08-17) 請求項1-2,6-8, 段落[0020]-[0022],[0026]-[0036],[0050]-[0052],[0060],[0067]-[0068],[0071],[0075]-[0079], 表1, 実施例	1,3-8,10
X	JP 2016-117795 A (菊水化学工業株式会社) 30.06.2016 (2016-06-30) 請求項1-3, 段落[0009]-[0019],[0022],[0026]-[0027],[0033]-[0046], 表1-6, 実施例	1-7
X	WO 2014/119741 A1 (中国塗料株式会社) 07.08.2014 (2014-08-07) 請求項1,10, 段落[0024]-[0025],[0034],[0065],[0078]-[0083],[0112]-[0118], 表1-2, 実施例	1-7
Y	請求項1,8,10, 段落[0019],[0080]-[0083]	1-12
X	WO 2017/159740 A1 (中国塗料株式会社) 21.09.2017 (2017-09-21) 請求項1-2,7, 段落[0024]-[0025],[0031],[0037]-[0038],[0052]-[0055],[0081]-[0082],[0110]-[0113],[0124]-[0125], 表1-3, 実施例	1-7
X	JP 05-200357 A (積水樹脂株式会社) 10.08.1993 (1993-08-10) 請求項1, 段落[0008]-[0011],[0013]-[0014],[0016],[0023], 実施例	1,3-5,7

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
12.05.2020	26.05.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
田澤　俊樹 4Z 3836

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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	JP 2008-308509 A (ダイキン工業株式会社) 25.12.2008 (2008-12-25) 請求項1-5,8-9, 段落[0006]-[0008],[0011],[0014],[0020]-[0021],[0023]-[0025],[0029]-[0034], 実施例	1-12
Y	JP 2007-126565 A (大日本塗料株式会社) 24.05.2007 (2007-05-24) 請求項1, 段落[0035]-[0036]	1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/006982

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-141401 A	17.08.2017	JP 5913762 B1 WO 2017/138168 A1 KR 10-2017-0116094 A CN 107960092 A	
JP 2016-117795 A	30.06.2016	（ファミリーなし）	
WO 2014/119741 A1	07.08.2014	US 2015/0368506 A1 請求項1,8,10, 段落[0027]-[0028],[0036]-[0039],[0051]-[0055],[0108]-[0110],[0138]-[0147],[0193]-[0198], TABLES1-2, EXAMPLES JP 2014-148639 A EP 2952548 A1 CN 104968738 A KR 10-2015-0103137 A	
WO 2017/159740 A1	21.09.2017	US 2019/0085177 A1 請求項1-2,7, 段落[0039]-[0041],[0048]-[0049],[0056]-[0057],[0072]-[0078],[0127]-[0131],[0174]-[0177], TABLES1-3, EXAMPLES EP 3431560 A1 KR 10-2018-0113217 A CN 108884357 A	
JP 05-200357 A	10.08.1993	（ファミリーなし）	
JP 2008-308509 A	25.12.2008	WO 2007/034866 A1 CN 101218315 A	
JP 2007-126565 A	24.05.2007	（ファミリーなし）	