

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



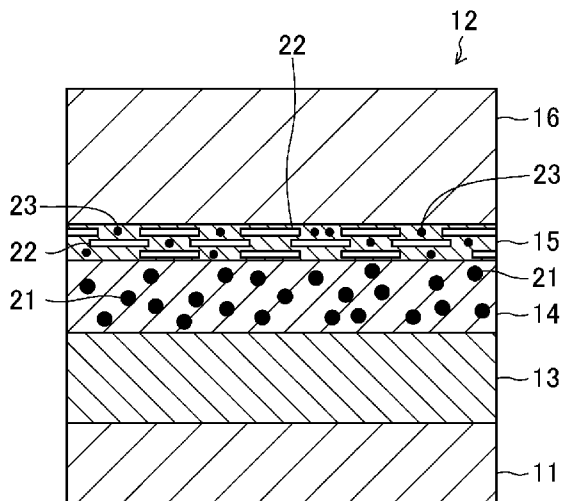
(10) 国際公開番号
WO 2017/146150 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 7/24 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006838
- (22) 国際出願日: 2017年2月23日(23.02.2017)
- (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 2016-035813 2016年2月26日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: マツダ株式会社(MAZDA MOTOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地3番1号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 山根 貴和(YAMANE Takakazu); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP). 寺本 浩司(TERAMOTO Kouji); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP). 平野 文美(HIRANO Fumi); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP). 岡本 圭一(OKAMOTO Keiichi); 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番1号 新ダイビル23階 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, 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, 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), ユーロピア (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),

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED COATING FILM, AND COATED ARTICLE

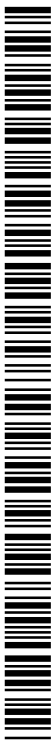
(54) 発明の名称: 積層塗膜及び塗装物



(57) Abstract: A laminated coating film 12 has a lower layer coating film 14 and an upper layer coating film 15. The lower layer coating film 14 has a lightness L* value of 30 or less. The upper layer coating film 15 contains aluminum flakes 22. The aluminum flakes 22 have a surface roughness Ra of 30 nm or less, and a thickness of 70 nm to 150 nm. At least 70 mass% of the aluminum flakes included in the upper layer coating film 15 have a long diameter of 7 μm to 15 μm, and an aspect ratio of 3 or less. When all the aluminum flakes 22 included in the upper layer coating film 15 are projected onto the surface of the upper layer coating film 15, the projection area proportion of the surface occupied by the portion in which the aluminum flakes 22 are projected is 40% to 90%.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/146150 A1



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))

積層塗膜 1 2 は下層塗膜 1 4 と上層塗膜 1 5 を備える。下層塗膜 1 4 の明度 L^* 値は 30 以下である。上層塗膜 1 5 はアルミフレーク 2 2 を含有する。アルミフレーク 2 2 は、表面粗さ R_a が 30 nm 以下であり、厚さは 70 nm 以上 150 nm 以下である。上層塗膜 1 4 に含まれるアルミフレークの 70 質量%以上は、長径が $7 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下で且つアスペクト比が 3 以下である。上層塗膜 1 5 が含有する全アルミフレーク 2 2 を上層塗膜 1 5 の表面に投影したときに該表面において当該アルミフレーク 2 2 が投影された部分が占める投影面積占有率が 40%以上 90%以下である。

明 細 書

発明の名称：積層塗膜及び塗装物

技術分野

[0001] 本発明は積層塗膜及び塗装物に関する。

背景技術

[0002] 一般に自動車の車体や自動車の部品等の基材表面には複数の塗膜が重ねられて基材の保護及び外観の向上が図られている。例えば、特許文献1には、金属板にカチオン電着塗料及び中塗り塗料を塗装してなる被塗物に、濃色顔料（カーボンブラック）を含有するマンセルカラーチャートN0～5の濃色塗料を塗装し、その塗面に厚み0.1～1 μ m、平均粒径20 μ mの鱗片状アルミ顔料（アルミニウム顔料）を含有するメタリック塗料を塗装し、さらにクリヤ塗料を塗装することにより、フリップフロップ性が顕著である積層塗膜を得ることが記載されている。

[0003] 特許文献2には、メタリック塗料組成物に関し、平均粒子径D50が13～40 μ m、平均厚さが0.5～2.5 μ mのアルミフレーク顔料A、平均粒子径D50が13～40 μ m、平均厚さが0.01～0.5 μ mのアルミフレーク顔料B、及び平均粒子径D50が4～13 μ m、平均厚さが0.01～1.3 μ mのアルミフレーク顔料Cを含有し、固形分質量比において、A/Bを10/90～90/10とし、(A+B)/Cを90/10～30/70とし、樹脂固形分100質量部に対する(A+B+C)量を固形分で5～50質量部とすることが記載されている。そのような構成にすることにより、輝度感、フリップフロップ性、隠蔽性を改善するというものである。

[0004] 特許文献3には、樹脂基材にアルミからなる扁平状光輝材を含有する塗料を塗装して光輝性塗膜を得ること、そして、光輝材はその平面が塗膜表面に沿うように配向し、塗膜表面と直交する直交線の一本と交わる光輝材の数の平均である平均重なり枚数 y と、同一の直交線と交わり隣り合う光輝材同士のこの直交線上における距離の平均である平均光輝材間距離 x とが所定の関

係式を満たすようにすることにより、光輝性と電磁波透過性を得ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平10-192776号公報
特許文献2：特開2005-200519号公報
特許文献3：特開2010-30075号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1のように、明度が低い濃色塗膜の上にアルミフレークを含有するメタリック塗膜を積層すると、基本的には、ハイライト部分ではメタリック塗膜による光輝感が強くなり、シェード部分ではメタリック塗膜を透して見える濃色塗膜により光輝感が弱くなる。しかし、それだけでは、必ずしも金属調の光沢が得られるとは限らない。
- [0007] アルミフレークを塗膜に添加して金属調を得るには、光の拡散反射を抑えることが必要であるとされ、そのために、アルミフレークを塗膜内において塗膜面に平行になるように配向するようにされている。しかし、その場合でも、個々のアルミフレーク周縁のエッジで拡散反射を生じ、また、アルミフレーク間の段差によって拡散反射を生じ、その拡散反射のために、積層塗膜は白みがかった外観を示すようになる。
- [0008] これに対して、例えば、アルミニウム蒸着フィルムからアルミニウム膜を剥離し粉碎して得た蒸着アルミ顔料を光輝材として採用することが考えられる。この蒸着アルミ顔料の場合、その表面が非常に滑らかであるから、表面での幾何光学的反射が強くなり、また、厚みが非常に薄いから、粒子間の段差が小さくなり、該段差による拡散反射も抑えられる。しかし、幾何光学的反射が強くなる結果、鏡に近い状態になって、ハイライトが過度に強くなり、また、映り込みが強くなり、金属質感が得られないケースが出てくる。

[0009] すなわち、本発明は、従来のメタリック塗装のような散乱が強い反射でもなく、鏡のような幾何光学的反射でもない、適度に磨き上げられた金属で感じる質感を塗装で得ることを課題とする。その実現には、光輝材含有層の表面に対する光輝材の配向角の分布を制御することでも可能と推測されるが、実際には当該配向角を塗料特性や塗装工法で制御することは困難である。本発明は、配向角制御とは別の観点から上記課題を解決する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決するべく種々の実験、研究を行ない、幾何光学的反射と拡散反射とを適切なものにするという観点から「金属調」を実現するようにした。

[0011] ここに開示する積層塗膜は、被塗物の表面に直接又は間接的に形成された下層塗膜と、該下層塗膜上に積層された上層塗膜とを備えてなり、

上記下層塗膜の明度L*値が30以下であり、

上記上層塗膜は、光輝材として多数のアルミフレークを含有し、

上記アルミフレークの表面粗さRaは30nm以下であり、

上記アルミフレークの厚さは70nm以上150nm以下であり、

上記上層塗膜に含まれる上記アルミフレークは、その長径を短径で除したアスペクト比が3以下であり、その長径と短径の積の平方根を粒径としたとき、平均粒径が7 μ m以上15 μ m以下であり、粒径分布の標準偏差が平均粒径の30%以下であり、

上記上層塗膜が含有する全アルミフレークを該上層塗膜の表面に投影したときに該表面において当該アルミフレークが投影された部分が占める投影面積占有率が40%以上90%以下であることを特徴とする。

[0012] 上記積層塗膜によれば、下層塗膜の明度L*値が30以下であるから、積層塗膜を見る角度がハイライトからシェードに変わったとき、上層塗膜を透して見える下層塗膜によって明度が急激に落ちる。すなわち、明（ハイライト）と暗（シェード）のメリハリが強くなる（顕著なフリップフロップ性が得られる。）。

- [0013] ところで、アルミフレークの表面で光が反射するとき、その表面に凹凸があれば、その凹部と凸部の間で光路差を生ずる。しかし、上層塗膜に含まれるアルミフレークの表面粗さ R_a は 30 nm 以下であるから、可視光波長 ($400\sim 800\text{ nm}$) では、光路差による干渉は小さい (この点は後に詳述する。) 。よって、アルミフレーク表面では光の拡散反射成分は殆どなく、強い幾何光学的反射が得られる。
- [0014] 一方、先に説明したように、アルミフレークによる光の反射では、アルミフレーク間の段差による拡散反射とアルミフレーク周縁のエッジによる拡散反射とがある。
- [0015] これに対して、上記積層塗膜の場合、アルミフレークの厚さは 70 nm 以上 150 nm 以下であるから、上層塗膜では、アルミフレーク間の段差による拡散反射をある程度を生ずる。しかし、上層塗膜に含まれるアルミフレークは、その長径を短径で除したアスペクト比が 3 以下であり、その長径と短径の積の平方根を粒径としたとき、平均粒径が $7\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であり、粒径分布の標準偏差が平均粒径の 30% 以下であるから、エッジによる拡散反射は強くない。
- [0016] エッジによる拡散反射はエッジが長くなるほど強くなる場所、アルミフレークの平均粒径が $7\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であり且つアスペクト比が 3 以下であるということは、アルミフレーク 1 個の反射面の面積に対してエッジ長さ (周長) が長くないということである。つまり、個々のアルミフレークは、上述の表面粗さ R_a によって強い幾何光学的反射が得られる一方で、エッジによる拡散反射は弱いということである。好ましいアスペクト比は 2 以下である。
- [0017] また、上層塗膜に含まれるアルミフレークの平均粒径が $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であるから、外部観察で個々のアルミフレークが目立つことはなく、いわゆる粒子感を覚えることはない。
- [0018] 次に、上層塗膜におけるアルミフレークの投影面積占有率について説明する。この占有率が高くなるほどアルミフレークによる光の幾何光学的反射が強くなるが、この占有率が高いということはアルミフレーク同士の重なりが

多いということでもある。つまり、この占有率が高くなるほど、上記段差による拡散反射が強くなることになる。従って、当該占有率は、幾何光学的反射を確保する観点から40%以上であることが好ましく、段差による拡散反射を抑える観点から90%以下であることが好ましい。

[0019] 以上を要するに、本発明に係る積層塗膜によれば、上述のアルミフレークの表面粗さ R_a 、厚さ、アスペクト比及び粒径の規定とアルミフレークの投影面積占有率の規定とが相俟って、幾何光学的反射に対する拡散反射の割合が適切になり、適度に磨き上げられた金属で感じる質感が得られる。

[0020] 好ましい実施形態では、上記投影面積占有率が50%以上80%以下であることを特徴とする。

[0021] また、上記上層塗膜の膜厚は1.5 μm 以上4 μm 以下であることが好ましい。上層塗膜が4 μm を超える膜厚になると、アルミフレークの配向性が悪くなり、幾何光学的反射が弱くなる。一方、膜厚が1.5 μm 未満になるように塗膜を形成することは難しく、また、アルミフレーク同士が干渉し易くなる。

[0022] 被塗物に上記積層塗膜を備えた塗装物としては、例えば、自動車のボディがあり、また、自動二輪車、その他の乗物のボディであってもよく、或いはその他の金属製品であってもよい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、下層塗膜の明度 L^* 値を30以下とし、上層塗膜のアルミフレークについては、その表面粗さ R_a を30nm以下、厚さを70nm以上150nm以下とし、その長径を短径で除したアスペクト比を3以下とし、その長径と短径の積の平方根を粒径としたとき、平均粒径を7 μm 以上15 μm 以下とし、粒径分布の標準偏差を平均粒径の30%以下とし、上層塗膜におけるアルミフレークの投影面積占有率を40%以上90%以下としたから、幾何光学的反射に対する拡散反射の割合が適切になって、適度に磨き上げられた金属で感じる質感が得られるとともに、フリップフロップ性が顕著になる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]積層塗膜を模式的に示す断面図。
[図2]アルミフレーク表面での幾何光学的反射の説明図。
[図3]アルミフレークのエッジによる拡散反射の説明図。
[図4]アルミフレークの段差による拡散反射の説明図。
[図5]上層塗膜をその表面側から撮影した写真。
[図6]アルミフレークの長径の好ましい範囲と投影面積占有率（重なり率）の好ましい範囲を示す説明図。

発明を実施するための形態

- [0025] 以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

- [0026] <積層塗膜の構成例>

図1に示すように本実施形態の自動車の車体（鋼板）11の表面に設けられた積層塗膜12は、下層塗膜14、上層塗膜15及び透明クリヤ塗膜16を順に積層してなる。車体11の表面にはカチオン電着塗装によって電着塗膜（下塗り）13が形成され、電着塗膜13の上に上記積層塗膜12が設けられている。積層塗膜12と電着塗膜13の間に中塗り塗膜を設ける場合もある。なお、本発明は、電着塗膜13、中塗り塗膜及び透明クリヤ塗膜16の有無を問わない。

- [0027] 下層塗膜14は、ソリッド層であり、着色材としての濃色系顔料21を含有し、光輝材を含有しない。上層塗膜15は、メタリック層であり、光輝材としてのアルミフレーク22を含有する。上層塗膜15に着色材を添加することは必ずしも要しないが、図1は、上層塗膜15に着色材として顔料23を添加している例を示している。顔料21、23としては、例えば、カーボンブラック、ペリレンブラック、アニリンブラック等の黒顔料、或いはペリレンレッド等の赤顔料など種々の色相の顔料を採用することができる。上層塗膜15に顔料23を添加する場合、その顔料23としては、例えば、下層

塗膜 14 の顔料 21 と同系色のものを採用することが好ましい。但し、同系色にすることは必ずしも要しない。

[0028] <下層塗膜及び上層塗膜の詳細>

下層塗膜 14 の明度 L^* 値は 30 以下であり、20 以下にすることがさらに好ましい。ここに、「明度 L^* 値」は、 $L^*a^*b^*$ 表色系の明度 L^* の値であり、 L^* の値が大きくなるに従って白色 ($L^*=100$) に近づき、 L^* の値が小さくなるに従って黒色 ($L^*=0$) に近づく。

[0029] 上層塗膜 15 の厚さは $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である。この上層塗膜 15 のアルミフレーク 22 は、その表面粗さ R_a が 10nm 以上 30nm 以下であり、その厚さは 70nm 以上 150nm 以下である。

[0030] ここに、アルミフレーク 22 の表面粗さ R_a は、可視光波長 ($400 \sim 800 \text{nm}$) で光路差による干渉を抑える観点から、 30nm 以下としている。この点を説明すると、アルミフレーク 22 の表面凹凸の段差を d 、上層塗膜 15 の樹脂の屈折率を n とすると、この段差 d による光路差は $2nd$ となる。光路差 $2nd$ が光の波長 λ の $1/4$ 以下 (位相差が $\pi/2$ 以下) であれば、光の干渉は弱い。波長を 700nm とし、屈折率 n を 1.5 とすると、 $d = (1/2n) \times (1/4) \times \lambda \doteq 58 \text{nm}$ となる。これを表面粗さ R_a で表すと、 $R_a = 29 \text{nm}$ となり、 $R_a \leq 30$ であれば、拡散反射となるように強い干渉は現れない。

[0031] すなわち、図 2 に示すように、アルミフレーク 22 の表面に対する入射光の反射は、実質的には幾何光学的反射となる。

[0032] また、上層塗膜 15 に含まれるアルミフレーク 22 は、その長径を短径で除したアスペクト比が 3 以下であり、その長径と短径の積の平方根を粒径としたとき、平均粒径が $7 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であり、粒径分布の標準偏差が平均粒径の 30% 以下である。好ましいアスペクト比は 2 以下である。アルミフレーク 22 をこのような構成にしたことにより、図 3 に示す、アルミフレーク 22 のエッジによる拡散反射 25 が適切に抑えられる。

[0033] 上層塗膜 15 が含有する全アルミフレーク 22 を該上層塗膜 15 の表面に

投影したときに該表面において当該アルミフレークが投影された部分が占める投影面積占有率は40%以上90%以下である。より好ましい投影面積占有率は50%以上80%以下である。この投影面積占有率は、上層塗膜15の厚さ方向におけるアルミフレーク22同士の重なり率に対応し、図4に示すアルミフレーク22同士の段差によって生ずる拡散反射26の程度を表す指標になっている。投影面積占有率を上記のように設定することにより、段差による拡散反射を適切に抑えることができる。

[0034] 図5に示すように、鋼製基板に塗布した上層塗膜を平面視で観察したとき、上層塗膜内部に含まれているアルミフレーク22を視認することができる。なお、図5に示すサンプルでは顔料は上層塗膜に含まれていない。アルミフレーク22の厚さが薄い(70nm以上150nm以下)から、上層塗膜の表面側のアルミフレーク22だけでなく、表面側のアルミフレーク22を通して下側のアルミフレーク22も透けて見える。上層塗膜の厚さが薄い(1.5μm以上4μm以下)から、顔料が含まれている場合であっても、上層塗膜底部に位置するアルミフレーク22を含めて、全アルミフレーク22を視認することができる。上記投影面積占有率は、上層塗膜をその表面側から透明クリヤ層を介して又は介さずに撮影し、得られた画像から求めることができる。

[0035] 上記重なり率は、上層塗膜15に含まれる全アルミフレーク22の入射光を反射する反射面の総和を「Σ反射面積」とすると、次の式で表される。

[0036]
$$\text{重なり率(\%)} = [(\Sigma \text{反射面積} - \text{投影面積}) / \Sigma \text{反射面積}] \times 100$$

投影面積占有率が大きいということは、上層塗膜15におけるアルミフレーク22の含有量が多いということであり、それだけ、重なり率も大きくなり、従って、段差による拡散反射も強くなることを意味する。ここに、好ましい重なり率は21%以上59%以下であり、さらに好ましい重なり率は27%以上49%以下である。

[0037] 上層塗膜15のアルミフレーク22の含有量はPWC(アルミフレーク重量/(アルミフレーク重量+樹脂組成物重量)×100)で6%以上25%

以下であることが好ましい。

[0038] 図6はアルミフレーク22の長径の好ましい範囲と投影面積占有率（重なり率）の好ましい範囲を図示したものであり、縦軸の括弧書きの％は重なり率を表している。

[0039] 下層塗膜14及び上層塗膜15各々の樹脂成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニル樹脂等を用いることができる。

[0040] 透明クリア層16の樹脂成分としては、特に限定されるものではないが、アクリル樹脂及び／又はポリエステル樹脂とアミノ樹脂との組み合わせ、或いはカルボン酸・エポキシ硬化系を有するアクリル樹脂及び／又はポリエステル樹脂等を用いることができる。

[0041] <実施例及び比較例>

－実施例1－

鋼製基板の表面に下層塗膜（ソリッド層）及び上層塗膜（メタリック層）よりなる積層塗膜を設けた。下層塗膜は、樹脂としてアクリルメラミン樹脂を採用し、顔料としてカーボンブラックを採用し、明度L*値＝3となるように、膜厚及び顔料濃度を調整した。すなわち、カーボンブラック含有量がPWCで8.5％となるようにし、膜厚は20 μ mとした。

[0042] 上層塗膜は、厚さが2.5 μ m、アルミフレーク含有量がPWCで11％となるようにした。上層塗膜は着色材（顔料）を含有しない。

[0043] 上層塗膜のアルミフレークは、表面粗さRaが15nm、アスペクト比の平均値が1.5、平均粒径が11 μ m、粒径分布の標準偏差が平均粒径の10％～20％、厚さが0.11 μ m、アルミフレークの投影面積占有率が61％（重なり率が35％）である。

[0044] －実施例2～15，比較例1～6－

表1及び表2に示すように、下層塗膜の明度L*値、上層塗膜の厚さ、アルミフレーク含有量、又はアルミフレークの表面粗さRa、平均粒径、厚さ、若しくは投影面積占有率（重なり率）が相異なる実施例2～4，比較例1～

6の各積層塗膜を作製した。アルミフレークのアスペクト比の平均値はいずれも1.5である。アルミフレークの粒径分布の標準偏差はいずれも平均粒径の10%~20%である。

[0045]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
上層塗膜	アルミ諸元											
	表面粗さRa(nm)	15	15	15	30	15	15	15	15	15	15	15
	平均粒径(μm)	11	11	11	11	11	11	7	15	11	11	11
	厚さ(μm)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.07	0.15	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
下層塗膜	アルミ含有量PWC(%)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	6
	塗膜厚(μm)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	4	2.5
	面積占有率(%)	61	61	61	61	78	51	61	61	41	79	41
	重なり率(%)	35	35	35	35	47	27	35	35	23	48	22
下層塗膜	カーボン含有量PWC(%)	8.5	2.6	1.3	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	塗膜厚(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	L*値	3	20	30	3	3	3	3	3	3	3	3
金属調評価		◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○

備考:「アルミ」は「アルミフレーション」を表す。「面積占有率」は「アルミフレーションの投影面積占有率」を表す。「カーボン」は「カーボンブラック」を表す。

[表2]

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
上層塗膜	アルミ諸元										
	表面粗さRa(nm)	15	25	20	20	20	45	30	20	15	15
	平均粒径(μm)	11	9	14	14	14	12	5	18	11	11
	厚さ(μm)	0.11	0.15	0.14	0.14	0.14	0.12	0.15	0.15	0.11	0.11
	アルミ含有量PWC(%)	25	13	9	21	29	14	15	15	5	11
	塗膜厚(μm)	2.5	4	3	3	3	2.5	3	3	2.5	2.5
	面積占有率(%)	90	76	52	86	95	70	70	70	36	61
	重なり率(%)	59	45	28	54	66	41	40	40	18	35
下層塗膜	カーボン含有量PWC(%)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	0.5
	塗膜厚(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	L*値	3	3	3	3	3	3	3	3	3	45
金属調評価		○	○	◎	○	x	x	x	x	x	x

備考:「アルミ」は「アルミフレーク」を表す。「面積占有率」は「アルミフレークの投影面積占有率」を表す。「カーボン」は「カーボンブラック」を表す

[0047]

[金属調評価]

実施例 1～15, 比較例 1～6 の各積層塗膜について、外観観察によって金属調の程度（適度に磨き上げられた金属のような質感があるか否か、フリップフロップ性が強いかな否か）を 3 段階で評価した。その評価結果を表 1 に示す。「◎」は金属調を示すレベルが高いこと、「○」は金属調を示すレベルが中程度であること、「×」は金属調を示すレベルが低いことをそれぞれ表す。

- [0048] 実施例 1～15 は金属調の積層塗膜が得られた。特に実施例 1, 2, 14 は金属調のレベルが高いという結果になった。
- [0049] 実施例 3 の金属調評価が実施例 1, 2 に比べて少し劣る。これは、実施例 3 は下層塗膜の L* 値が高く、そのため、フリップフロップ性が低くなったことによると認められる。この点は、比較例 6 (L* 値 = 45) の金属調評価レベル「△」になっていることから明らかである。
- [0050] 実施例 4 の金属調評価が実施例 1 に比べて少し劣る。これは、実施例 4 はアルミフレークの表面粗さが大きく、そのため、アルミフレークによる反射が拡散反射傾向になった、すなわち、幾何光学的反射が弱くなって金属質感が低くなったことによると認められる。この点は、比較例 2 (表面粗さ $R_a = 45 \text{ nm}$) の金属調評価レベル「×」になっていることから明らかである。
- [0051] 実施例 5 の金属調評価が実施例 1 に比べて少し劣る。実施例 5 は、アルミフレークの含有量は実施例 1 と同じでも、アルミフレークの厚さが薄いことから、アルミフレークの含有数が多くなる。そのため、実施例 5 はアルミフレークの投影面積占有率（重なり率）が大きくなっている。その結果、アルミフレーク間の段差による拡散反射の効果が強くなり、金属調評価レベルが少し低くなったと認められる。一方、実施例 6 の金属調評価が実施例 1 に比べて少し劣るのは、アルミフレークの厚さが実施例 5 とは逆に厚く、その結果、上記投影面積占有率が小さくなって幾何光学的反射が弱くなったことによると認められる。
- [0052] 実施例 7 の金属調評価が実施例 1 に比べて少し劣るのは、アルミフレーク

の粒径が小さいため、そのエッジによる拡散反射の効果が強くなったことによると認められる。この点は、比較例3（アルミフレーク平均粒径＝5 μm）の金属調評価レベル「×」になっていることから明らかである。一方、実施例8の金属調評価が実施例1に比べて少し劣るのは、実施例7とは逆にアルミフレークの粒径が大きいため、粒子感が出たことによる。この点は、比較例4（アルミフレーク平均粒径＝18 μm）の金属調評価レベル「×」になっていることから明らかである。

[0053] 実施例9の金属調評価が実施例1に比べて少し劣るのは、上層塗膜の膜厚が薄いため、上記投影面積占有率が小さくなって幾何光学的反射が弱くなったことによると認められる。一方、実施例10の金属調評価が実施例1に比べて少し劣るのは、上層塗膜の膜厚が厚いため、上記投影面積占有率（重なり率）が大きくなって段差による拡散反射の効果が強くなったことによると認められる。

[0054] 実施例11の金属調評価が実施例1に比べて少し劣るのは、アルミフレークの含有量が少ないため、上記投影面積占有率が小さくなって幾何光学的反射が弱くなったことによると認められる。この点は、比較例5（アルミフレーク含有量＝5%）の金属調評価レベル「×」になっていることから明らかである。一方、実施例12の金属調評価が実施例1に比べて少し劣るのは、アルミフレークの含有量が多いため、上記投影面積占有率（重なり率）が大きくなって段差による拡散反射の効果が強くなったことによると認められる。この点は、比較例1（アルミ含有量＝29%）の上記投影面積占有率が90%を超え、金属調評価レベル「×」になっていることから明らかである。

[0055] 実施例13が実施例1に比べて金属調が少し劣るのは、アルミフレークの粒径が小さいためにエッジによる拡散反射が少し強くなったこと、並びにアルミフレークの投影面積占有率（重なり率）が大きいたために段差による拡散反射が少し強くなったことによると認められる。実施例15が実施例14に比べて金属調が少し劣るのは、アルミフレークの投影面積占有率（重なり

率) が大きいために段差による拡散反射が少し強くなったことによると認められる。

[0056] なお、上記実施例は、上層塗膜が着色材を含有しないが、着色材、例えば赤等の顔料等を添加して金属調カラーを得るようにすることもできる。

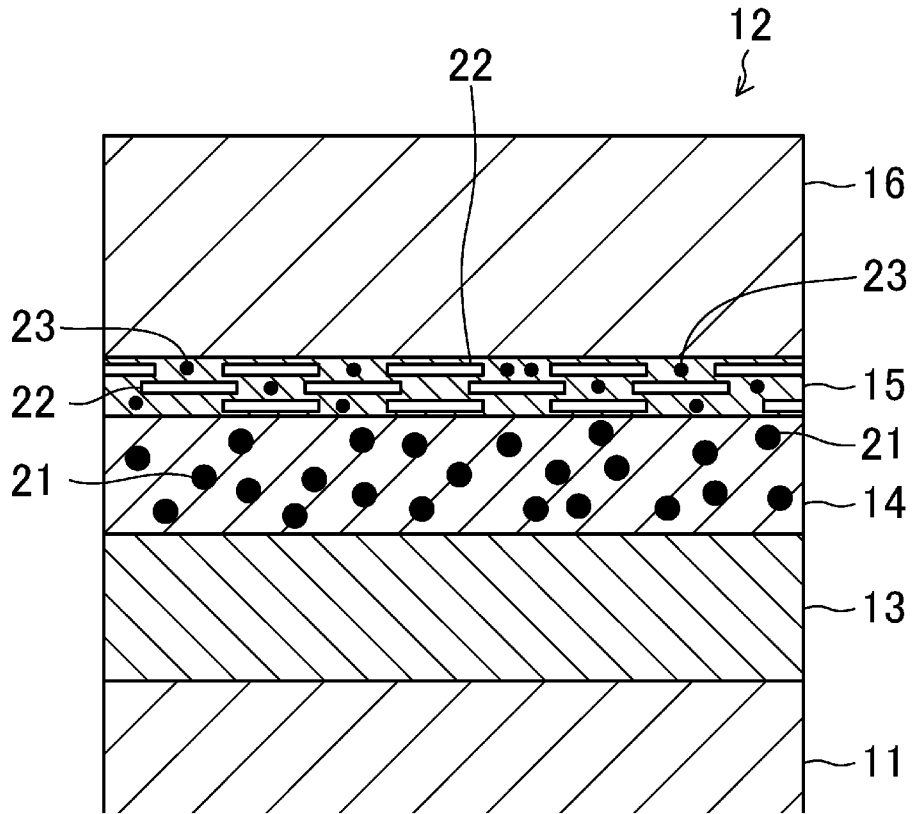
符号の説明

- [0057]
- | | |
|-----|------------|
| 1 1 | 車体 (鋼板) |
| 1 2 | 積層塗膜 |
| 1 3 | 電着塗膜 |
| 1 4 | 下層塗膜 |
| 1 5 | 上層塗膜 |
| 1 6 | 透明クリヤ層 |
| 2 1 | 顔料 (着色材) |
| 2 2 | アルミフレーク |
| 2 3 | 顔料 (着色材) |
| 2 5 | エッジによる拡散反射 |
| 2 6 | 段差による拡散反射 |

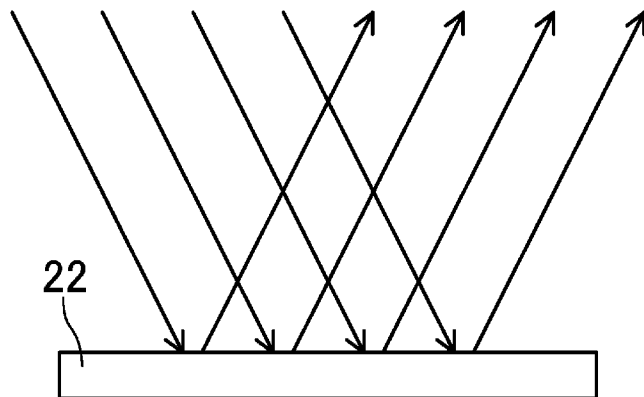
請求の範囲

- [請求項1] 被塗物の表面に直接又は間接的に形成された下層塗膜と、該下層塗膜上に積層された上層塗膜とを備えてなる積層塗膜において、
上記下層塗膜の明度L*値が30以下であり、
上記上層塗膜は、光輝材として多数のアルミフレークを含有し、
上記アルミフレークの表面粗さRaは30nm以下であり、
上記アルミフレークの厚さは70nm以上150nm以下であり、
上記上層塗膜に含まれる上記アルミフレークは、その長径を短径で除したアスペクト比が3以下であり、その長径と短径の積の平方根を粒径としたとき、平均粒径が7 μ m以上15 μ m以下であり、粒径分布の標準偏差が平均粒径の30%以下であり、
上記上層塗膜が含有する全アルミフレークを該上層塗膜の表面に投影したときに該表面において当該アルミフレークが投影された部分が占める投影面積占有率が40%以上90%以下であることを特徴とする積層塗膜。
- [請求項2] 請求項1において、
上記投影面積占有率が50%以上80%以下であることを特徴とする積層塗膜。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2において、
上記上層塗膜の膜厚は1.5 μ m以上4 μ m以下であることを特徴とする積層塗膜。
- [請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれかーに記載された積層塗膜を備えていることを特徴とする塗装物。

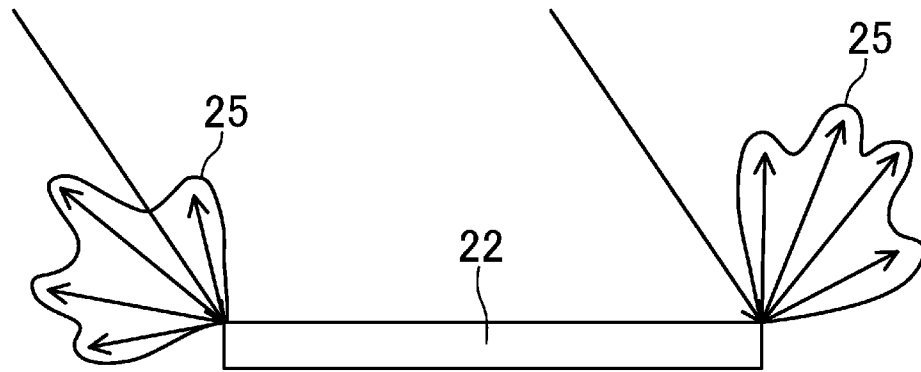
[図1]



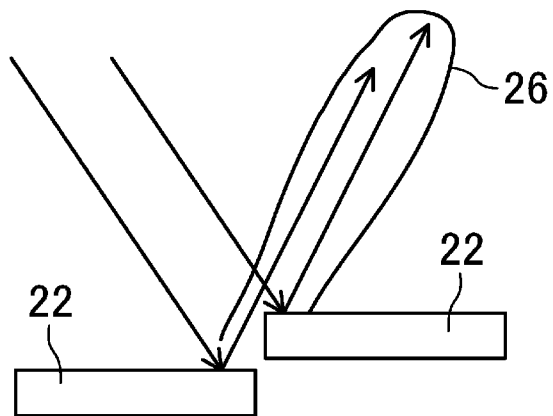
[図2]



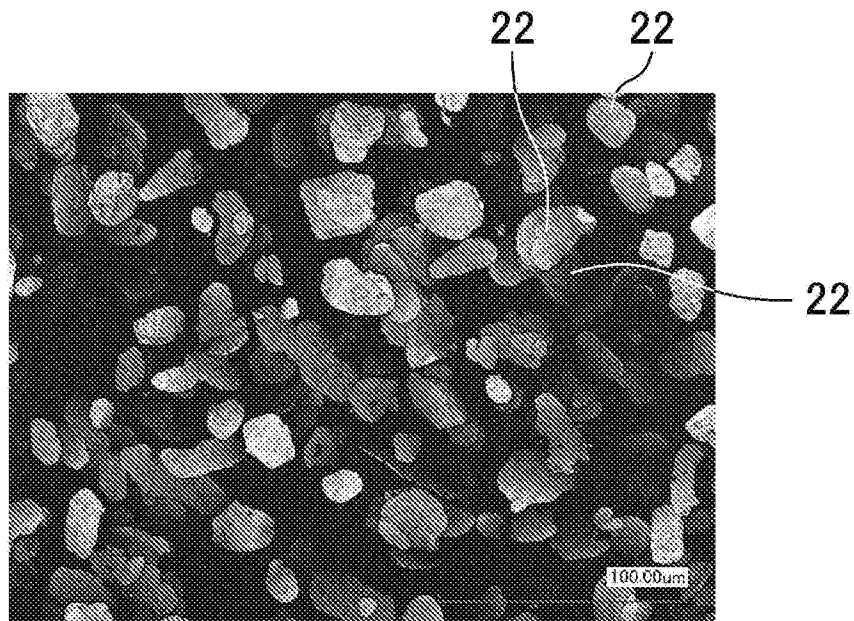
[図3]



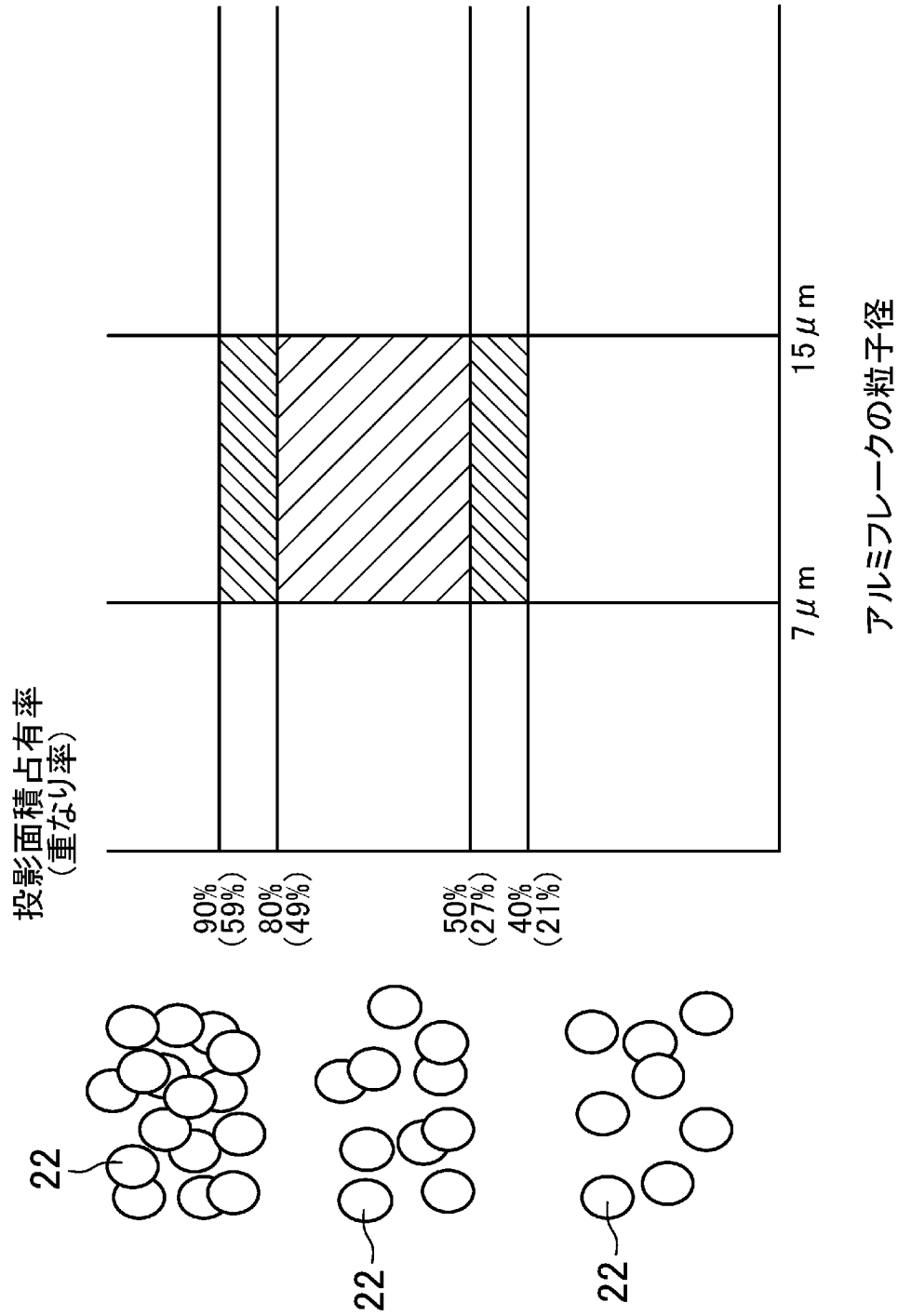
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B05D7/24(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/20(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)
B05D1/00-B05D7/26, B32B1/00-B32B43/00, C09D1/00-C09D201/10, C09C1/00-C09C3/12

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2017</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2017</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2017</i>

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.
A	JP 2001-212499 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 07 August 2001 (07.08.2001), (Family: none)	1-4
A	JP 2012-170910 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), (Family: none)	1-4
A	JP 11-80620 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), & US 6156379 A & GB 2326420 A	1-4
A	WO 2015/099150 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), & US 2017/0001217 A1 & CN 105899304 A & GB 2538882 A & CA 2934926 A1	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 April 2017 (13.04.17)	Date of mailing of the international search report 25 April 2017 (25.04.17)
---	--

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/JP2017/006838

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 2009-142822 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), (Family: none)	1-4
A	JP 2005-205262 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), (Family: none)	1-4
A	JP 10-28926 A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 03 February 1998 (03.02.1998), & CN 1217236 A	1-4
A	WO 1999/054074 A1 (Asahi Kasei Metals, Ltd.), 28 October 1999 (28.10.1999), & US 6454847 B1 & EP 1080810 A1 & AU 199933448 A	1-4
P,A	WO 2017/006529 A1 (Mazda Motor Corp.), 12 January 2017 (12.01.2017), & JP 2017-19146 A	1-4
P,A	WO 2017/006530 A1 (Mazda Motor Corp.), 12 January 2017 (12.01.2017), & JP 2017-19147 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05D7/24(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/20(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（IPC））

Int.Cl. B05D1/00~B05D7/26, B32B1/00~B32B43/00, C09D1/00~C09D201/10, C09C1/00~C09C3/12

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	J P 2001-212499 A (日本ペイント株式会社) 2001.08.07, (ファミリーなし)	1~4
A	J P 2012-170910 A (関西ペイント株式会社) 2012.09.10, (ファミリーなし)	1~4

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
13.04.2017

国際調査報告の発送日
25.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
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） 安藤 達也	4 S	9 2 8 5
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 4	

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 11-80620 A (日本ペイント株式会社) 1999. 03. 26, & US 6156379 A & GB 2326420 A	1~4
A	WO 2015/099150 A1 (日本ペイント株式会社) 2015. 07. 02, & US 2017/0001217 A1 & CN 105899304 A & GB 2538882 A & CA 2934926 A1	1~4
A	JP 2009-142822 A (日本ペイント株式会社) 2009. 07. 02, (ファミリーなし)	1~4
A	JP 2005-205262 A (関西ペイント株式会社) 2005. 08. 04, (ファミリーなし)	1~4
A	JP 10-28926 A (ヤマハ発動機株式会社) 1998. 02. 03, & CN 1217236 A	1~4
A	WO 1999/054074 A1 (旭化成メタルズ株式会社) 1999. 10. 28, & US 6454847 B1 & EP 1080810 A1 & AU 199933448 A	1~4
P, A	WO 2017/006529 A1 (マツダ株式会社) 2017. 01. 12, & JP 2017-19146 A	1~4

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
P, A	WO 2017/006530 A1 (マツダ株式会社) 2017.01.12, & JP 2017-19147 A	1~4