

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

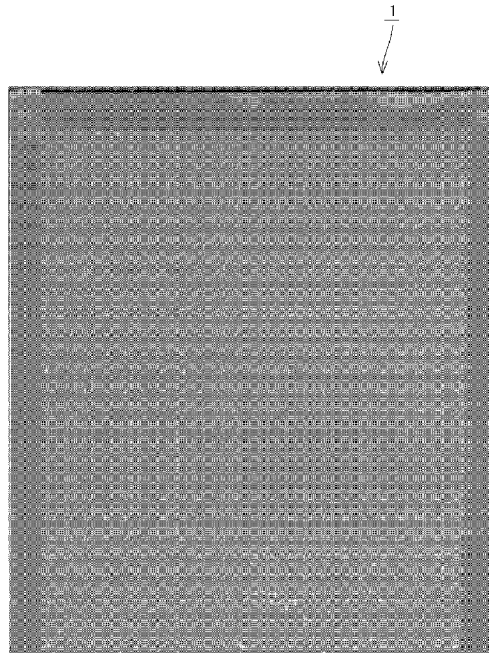
WO 2022/196441 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 1/22 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C09D 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009992
- (22) 国際出願日: 2022年3月8日(08.03.2022)
- (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 2021-041794 2021年3月15日(15.03.2021) JP
- (71) 出願人: 東 洋 ア ル ミ ニ ウ ム 株 式 会 社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA)
- [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 澤 田 侑 太 朗 (SAWADA Yutaro);
〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 赤岡 和夫, 外(AKAOKA Kazuo et al.);
〒5410047 大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番13号 弘栄ビルディング5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,

(54) Title: COATING MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物

[図1]



(57) Abstract: Provided are a stainless steel flake pigment, a coating material composition including the stainless steel flake pigment, and a coated product having a coating film formed from the coating material composition in which coating film thinness and adaptability to sliding members are improved over conventional coating material compositions. According to the present invention, a stainless steel flake pigment with an oil absorption amount per specific surface area of 0.25 g/m²-0.68 g/m² inclusive, a coating material composition including the

[続葉有]



WO 2022/196441 A1

HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

stainless steel flake pigment, and a coated product having a coating film formed from the coating material composition are provided. In addition, it is more preferable if the average particle size D_{50} of the stainless steel flake pigment of the present invention is greater than 10 μm .

(57) 要約：従来よりも塗膜の薄膜化や摺動部材への適応性が向上したステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物を提供する。本発明によれば、比表面積あたりの吸油量が 0.25 g/m^2 以上 0.68 g/m^2 以下であるステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物が提供される。また、本発明のステンレスフレーク顔料は、平均粒子径 D_{50} が $10 \mu\text{m}$ よりも大きいことがより好ましい。

明 細 書

発明の名称： 塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物に関し、より具体的には、所定の比表面積あたりの吸油量を有することにより高密度充填を可能にした、ステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、塗布物に金属調の外観を付与する目的の他、耐食性や高い硬度などの様々な機能を付与する目的で金属フレーク顔料が広く用いられている。中でも、ステンレスフレーク顔料が配合された塗料組成物および該塗料組成物により形成された塗膜は、ボルトなどの摺動部材に優れた防食性や摺動性を付与することが知られている。

[0003] 例えば、国際公開第2014/157177号（特許文献1）には、塗布物に高い耐食性を付与することを目的として、体積累積粒度分布の90%、径が55 μm 以下であり、目開き38 μm の篩いの通過率が99重量%以上であるフレーク状ステンレス顔料、それを配合してなる樹脂組成物および該樹脂組成物により形成された塗膜を有する塗布物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/157177号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、近年、環境面や経済面の観点から塗布物の塗膜のさらなる薄膜化が求められており、薄膜でも、薄膜化前の塗膜と同等またはそれ以上の機能を発揮することが求められるようになってきている。特にボルトなどの摺動

部材では、凹凸部やエッジ部での塗膜の形成において膜厚が不均一になり易く、ネジ山などの鋭利且つ曲面を有する部分ほど塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しや部分的な粗密化が起こり、防食性および摺動性が低下するおそれがあった。

[0006] そこで、本発明の目的は、従来よりも、塗膜の薄膜化や摺動部材への適応性が向上したステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、ステンレスフレーク顔料を含む塗膜を薄膜化した場合、該塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しや粗密化を抑制することが可能なステンレスフレーク顔料の性状について鋭意検討を重ねた。その結果、驚くことに、比表面積あたりの吸油量が少ないステンレスフレーク顔料を用いることで、それを含む塗料組成物により形成させた塗膜には高密度にステンレスフレーク顔料を充填することができ且つ塗膜からの突き出しが抑制されることを見出した。

[0008] これは、比表面積あたりの吸油量が少ないステンレスフレーク顔料の粒子表面が比較的平滑であるため、粒子表面が比較的微細な凹凸構造をとる比表面積あたりの吸油量が大きいステンレスフレーク顔料と比べ、粒子表面の表面エネルギーが低いことや空気のトラップが起き難いことにより樹脂や溶剤に対しての濡れ性が良くなったこと、また樹脂組成物中の増粘が少なく気泡が抜け易くなり塗膜中の空隙率が低下したことによるフレークの配向性が良くなったことによるものと推察される。その結果、本発明者らの上述のような知見に基づいて、本発明は以下のように構成される。

[0009] すなわち、本発明によれば、比表面積あたりの吸油量が 0.25 g/m^2 以上 0.68 g/m^2 以下であるステンレスフレーク顔料が提供される。

[0010] また、本発明のステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} は、 $10 \mu\text{m}$ よりも大きいことが好ましく、平均粒子径 D_{50} が $15 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0011] 本発明のステンレスフレーク顔料の平均厚み t は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、平均厚み t に対する平均粒子径 D_{50} の比であるアスペクト比 (D_{50}/t) は、 3 以上 100 以下であることが好ましく、 40 以上 60 以下であることがより好ましい。

[0012] また、本発明のステンレスフレーク顔料は、塗膜に使用される樹脂成分に配合することにより塗料組成物として構成することができ、また該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物は、その厚みを $5\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明のステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物は、上述のような構成とすることで、薄膜化した塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しや粗密化を抑制することが可能となり、従来よりも塗膜の薄膜化や摺動部材への適応性が向上するという優れた効果を奏することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例2のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜における 3000 時間経過時の状態を示す写真である。

[図2]実施例4のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜における 3000 時間経過時の状態を示す写真である。

[図3]実施例5のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜における 3000 時間経過時の状態を示す写真である。

[図4]実施例6のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜における 3000 時間経過時の状態を示す写真である。

[図5]比較例1のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜における発錆時 (1750 時間経過時) の状態を示す写真である。

[図6]比較例3のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜における発錆時 (250 時間経過時) の状態を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に従ったステンレスフレーク顔料およびそれを含む塗料組成物、該塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物について、さらに詳しく説明する。

[0016] <ステンレスフレーク顔料>

本発明のステンレスフレーク顔料は、比表面積あたりの吸油量が 0.25 g/m^2 以上 0.68 g/m^2 以下であり、 0.40 g/m^2 以上 0.55 g/m^2 以下であればより好ましい。

[0017] なお、本明細書における「比表面積あたりの吸油量」は、JISK5101-13-1に基づいて測定した試料1gあたりに吸油されるあまに油の重量を、BET法で測定した比表面積の値で除することにより求められる。

[0018] ステンレスフレーク顔料の吸油量が 0.25 g/m^2 未満では遮蔽性不十分となるおそれがあり、 0.68 g/m^2 を超えると、塗料の粘度を増加させてしまい、ステンレスフレーク顔料を塗膜中に高密度に充填できなくなる。また、塗膜の柔軟性、増膜性や密着性、塗膜中のステンレスフレーク顔料の配向性が不十分となり、防食性や摺動性が低下するおそれがある。さらに、ステンレスフレーク顔料の吸油量が指定範囲内であれば、塗膜からステンレスフレーク顔料が突き出してしまった場合でも、塗膜との密着性が良好であるため、防食性の低下を防ぐことができる。

[0019] 本発明のステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} は、 $10 \mu\text{m}$ よりも大きいことが好ましく、平均粒子径 D_{50} が $15 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0020] ステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} が $10 \mu\text{m}$ 以下であると、腐食物質などがフレークを迂回する距離が短くなり、ラビリンス効果が出難く防食性が低下するおそれがある。

[0021] 本発明のステンレスフレーク顔料の平均厚み t は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、また本発明のステンレスフレーク顔料のアスペクト比(D_{50}/t)は、3以上100以下であることが好ましく、40以上60以下であることがより好ましい。

- [0022] ステンレスフレーク顔料の平均厚み t が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であるか、或いはアスペクト比 (D_{50}/t) が 3 以上 100 以下であれば、該ステンレスフレーク顔料を含有する塗膜の遮蔽性やステンレス調の高輝感を保持したまま、該塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しを抑制することができる。
- [0023] なお、本明細書における「アスペクト比 (D_{50}/t)」は、ステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} の値を、その平均厚み t で除することにより求められる。
- [0024] 本発明のステンレスフレーク顔料は、ステンレス鋼の粉末を薄片状に延ばしたステンレスフレークからなる顔料である。ステンレスフレークが塗膜中で平行に配向することで、塩害粒子や砂塵による塗膜損傷を抑えられる。また、損傷した箇所からの腐食要因（例えば酸性雨など）の侵入を抑えるため、塗膜外観や高い耐久性を維持し、塗膜に安定した摺動性を付与することができる。
- [0025] 本発明のステンレスフレーク顔料において、ステンレスの種類は特に制限されず、従来公知のステンレス、例えばフェライト系ステンレス、オーステナイト系ステンレス、マルテンサイト系ステンレス、2相系ステンレスなどを用いることができる。特に高い耐食性および高い加工性を有する点で、フェライト系ステンレスまたはオーステナイト系ステンレスを用いることが好ましい。
- [0026] フェライト系ステンレスの中でも、SUS430、ならびに日新製鋼株式会社製のNSS445M2およびNSS447M1が好ましく、オーステナイト系ステンレスの中でも、SUS304、SUS316、SUS316Lが好ましい。また、海水中などの極めて厳しい腐食環境下においても高い耐食性を有する点で、日新製鋼株式会社製のNSSURCを好適に用いることもできる。なお、ステンレスは不可避不純物を含んでいてもよく、また、本発明の効果を発揮する限り、その組成は特に制限されないが、耐食性および加工性の観点から、ステンレスフレーク顔料における不可避不純物の含有割

合が1%以下であることが好ましい。

[0027] 本発明のステンレスフレーク顔料は、本発明の効果を有する限り、上記構成以外の他の任意の構成、例えばステンレスフレークの表面を被覆する被覆層などを含むことができる。ただし、塗膜の優れた遮蔽性の確保および製造工程の煩雑さの回避という点で、ステンレスフレークのみからなり、被覆層などの他の構成を有さないことが好ましい。

[0028] <ステンレスフレーク顔料の製造方法>

本発明のステンレスフレーク顔料は、以下の方法により製造することができる。

[0029] まず、原料となるステンレス粉末を準備する（準備工程）。このステンレス粉末には、公知のアトマイズ法、破砕法、回転円盤法、回転電極法、キャビテーション法、メルトスピニング法などにより得られる粉末を使用することができる。特に製造コスト、均一性の観点から、アトマイズ法により得られるステンレス粉末を用いることが好ましい。

[0030] 次に、準備したステンレス粉末をフレーク状に粉砕する（粉砕工程）。フレーク状に粉砕する方法としては、公知の方法を特に制限なく用いることができる。例えばステンレス粉末を湿式ボールミル、乾式ボールミル、ビーズミルなどにより粉砕してステンレス粉末を扁平化する方法が例示される。特に安全性および作業性の観点から、湿式ボールミルを用いることが好ましい。

[0031] 上記の粉砕工程では、試料を適宜抜き取り、粒度を測定することで粉砕時間を決定する。粉砕を進め行くと、初期は徐々にステンレス粉末の粒度が大きくなって行くが、加工が進みピークを超えると、ステンレス粉末の粒度が変化しなくなるか、或いは粒度が小さくなって行く。そのため、上記のピークを超え前に粉砕を終えることで、比表面積あたりの吸油量を所定の範囲に制御したステンレスフレーク顔料を得ることができる。この理由は定かではないが、ステンレス粉末の粉砕が進み過ぎると、フレークの凹凸や千切れが発生することにより吸油量が増大してしまうためと推察される。

[0032] また、例えば用途が塗膜の薄膜化が求められるボルトのように必要に応じて、上記の粉砕工程により得られたフレーク状ステンレス粉末をろ過する前に篩い分けてもよい（分級工程）。粗大粒子を除去するため、篩い分けは目開き $38\text{ }\mu\text{m}$ 以下の篩を用いることが好ましい。

[0033] 上記の準備工程において、出発原料であるステンレス粉末の平均粒子径 D_{90} 。（以下、単に「 D_{90} 」という場合もある。）は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この場合、最終的に得られるステンレスフレーク顔料の回収率を高めることができる。一方、 D_{90} が $20\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、粉砕工程を経て粗大化したステンレス粉末が大量に発生するため、最終的に得られるステンレスフレーク顔料の回収率が大きく低下する。また、分級工程において長時間を要するおそれがある。また、 D_{90} が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、その取り扱いが困難となり、例えば湿式ボールミルによる粉砕に伴う固液分離操作において長時間を要するおそれがある。

[0034] また、出発原料であるステンレス粉末の平均粒子径 D_{50} 。（以下、単に「 D_{50} 」という場合もある。）は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合にも、上記と同様に最終的に得られるステンレスフレーク顔料の回収率を高めることができる。なお、「回収率」とは、出発原料であるステンレス粉末の重量に対して、最終的に得られたステンレスフレーク顔料の重量比率を意味する。また、ステンレス粉末の D_{90} および D_{50} の意味、ならびにその算出方法は、後述するステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{90} および D_{50} と同様であるため、その説明は省略する。

[0035] また、上記の粉砕工程において湿式ボールミルを用いる場合、直径が 6 mm 以下のスチールボールを用いることが好ましい。この場合、上述したような D_{90} および D_{50} の値を有するステンレス粉末を効率的に粉砕することができ、また目的とする大きさに効率的に扁平化することができる。

[0036] また、上記の分級工程においては、ステンレス鋼からなる直径 200 mm 以上 2000 mm 以下の篩を用いることが好ましい。この場合、篩いの摩

耗や損傷が減少し、また効率的に篩い分けることができる。また、粉碎工程を経たステンレス粉末がスラリーの状態である場合、このスラリーをミネラルスピリットなどの溶剤で洗浄した後に篩い分けることが好ましい。

[0037] 上述した製造方法により、本発明のステンレスフレーク顔料を製造することができる。なお、本発明のステンレスフレーク顔料の製造方法は、上記の各工程に限定されず、他の工程を含むことができる。

[0038] <塗料組成物>

本発明は、上述のステンレスフレーク顔料の他に樹脂成分を配合することにより、塗料組成物を構成することができる。本発明の塗料組成物は、上述のステンレスフレーク顔料を配合することにより、従来よりも、塗膜を薄膜化した場合の該塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しや粗密化が抑制された高い耐食性を有する塗膜を形成することができる。このため、本発明の塗料組成物は、ボルトなどの摺動部材への利用に適している。

[0039] 本発明の塗料組成物中におけるステンレスフレーク顔料の配合量は、塗料組成物中の全固形分 100 重量部に対し 20 重量部以上 80 重量部以下であることが好ましく、30 重量部以上 60 重量部以下であることがより好ましい。ステンレスフレーク顔料の量が、塗料組成物中の全固形分 100 重量部に対し 20 重量部以上 80 重量部以下であれば、塗料組成物により形成された塗膜において十分な遮蔽性や防食性を得ることができる。

[0040] 別言すれば、ステンレスフレーク顔料の配合量が 20 重量部未満の場合、形成される塗膜の隠蔽性が低下し、同配合量が 80 重量部を超える場合、塗料組成物の付着性が低下し、またこれに伴い塗膜にクラックが発生し易くなる。なお、本明細書において「全固形分」とは、塗料組成物中の流動性の樹脂、溶剤を除いた残りの固形分を意味する。

[0041] 本発明の塗料組成物に用いられる樹脂成分としては、公知の樹脂成分を特に制限なく用いることができる。中でもエポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などを用いると耐食性が向上するため、好適に用いられる。

[0042] 本発明の塗料組成物は、溶剤を含むことができる。本発明の塗料組成物に

用いられる溶剤としては、公知の樹脂成分を特に制限なく用いることができ、例えばアルコール系、グリコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、炭化水素系などの有機溶媒、水などを使用することができる。

[0043] また、本発明の塗料組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で着色剤、レベリング剤、消泡剤などの他の添加剤を含んでいてもよい。なお、本発明の塗料組成物を調整する方法は、上記の原料を用いて公知の方法を用いることができる。例えば、本発明のステンレスフレーク顔料をエポキシ樹脂と混合して塗料組成物を調製することができる。

[0044] <塗布物>

本発明は、上述の塗料組成物を用いて塗膜を形成させることにより塗布物を構成することができる。すなわち、本発明の塗布物は、本発明のステンレスフレーク顔料を含む塗膜を有していればよい。塗膜の厚みの下限としては、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。塗膜の厚みの下限が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、ステンレスフレーク顔料の突き出しが抑制され耐食性が良好となる。一方、塗膜の厚みの上限は特に制限されないが、コストの面から $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0045] また、本発明の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、その厚みがステンレスフレーク顔料の平均厚み t の $10\sim 500$ 倍であることが好ましい。

[0046] 塗膜の厚みがステンレスフレーク顔料の平均厚み t の 10 倍未満である場合、該塗膜の厚み方向においてステンレスフレーク顔料が好適に積層されないため、塗膜のラビリンス効果が小さくなり、耐食性が低下する場合がある。一方、塗膜の厚みがステンレスフレーク顔料の平均厚み t の 500 倍を超える場合、ステンレスフレーク顔料間の隙間が大きくなるため、ラビリンス効果が小さくなり、耐食性が低下する場合がある。また、塗膜の乾燥時、溶剤の揮発により塗膜中に気泡が生じ易くなったり、塗装の作業性が低下するおそれがある。また、塗膜中に溶剤が残存し易くなるため、塗膜の性能が低下するおそれもある。

[0047] また、本発明の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、その任意の断面に

において空隙率が5%以下であることが好ましい。塗膜の任意の断面における空隙率が5%を超える場合、塗膜内に腐食物質などが浸入し易くなるため、結果的に、塗膜の耐食性、耐摩耗性、摺動性等が低下する場合がある。

[0048] 本発明の塗布物において、塗膜が形成される基体は、金属、プラスチック、窯業製品、ガラス、木材、コンクリート、布、紙など、その素材は特に限定されない。また、その形状も、たとえば支柱、橋梁、ガードレール、締結部品（ボルト、ナット、リベット等）、摺動部品（シートベルト部品、工作機械部品など）、架台（太陽光発電パネル架台など）、タンク、車両、屋外用収納箱（キュービクルなど）などの立体構造物、プレコートメタル、板材、壁材、屋根材、シートなどの平面的なものを使用することができ、特に限定されない。なお、本発明の塗料組成物を基体上に塗布する方法は、従来公知の塗布方法を特に限定することなく採用することができる。

[0049] また、本発明の塗布物は、本発明の塗料組成物により形成された塗膜を有する限り他の層を有していてもよく、上記塗膜と基体との間に下地処理層を有していてもよい。下地処理層を有することにより、基体と塗膜との密着性を高めることができ、さらに本発明の効果をより好適に発揮することができる。

[0050] 下地処理層としては、特に限定はないが、例えば溶融めっき層、溶射めっき層、電解めっき層、無電解めっき層、蒸着層、化成処理層、電着塗装層、有機系プライマー層、ジンクリッチプライマー層などを例示することができる。

[0051] 以上のように、本発明の塗布物によれば、塗膜を薄膜化した場合においても、該塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しや粗密化が抑制され、高い耐食性を有する塗膜を形成することができる。このような塗膜は高い耐食性の他、高い摺動性、高い耐摩耗性を発揮することができるため、高腐食環境下に晒されるボルトなどの摺動部品を基材とした場合であっても、十分にその効果を発揮することができる。また、上記の塗膜は、厳しい環境下においても十分にその劣化を抑制することができる。

実施例

[0052] 本発明を実施例、試験例によりさらに詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例、試験例によって限定されるものではない。

[0053] <試験サンプルの作製>

[実施例 1]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が $7\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $14\mu\text{m}$ のステンレス粉末 1750g を準備した。このステンレス粉末を、直径 6mm のスチールボール 50kg が入った内径 50cm 長さ 15cm のボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット 2.7L および粉砕助剤としてのラウリン酸 140g を投入した。そして、回転数 48rpm で2時間粉砕を行った。1時間30分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は $13\mu\text{m}$ であり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は $16\mu\text{m}$ であった。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き $38\mu\text{m}$ を有する篩を用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、実施例1のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が 90% 、平均粒子径 D_{50} が $16\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $34\mu\text{m}$ であった。

[0054] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分 25g ）に 19g のエポキシ樹脂（JER828、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（TE-901専用シンナー、東西化学株式会社製） 20g を加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（DIC株式会社製、ラッカーマイドN-153-IM-59） 48g を添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が $30\mu\text{m}$ となるよう、スプレー塗装した後、 60°C 、120分間乾燥させることにより、実施例1のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（実施例1の試験片）を作製した。

[0055] [実施例 2]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が $7\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $14\mu\text{m}$ のステンレス

粉末 1 7 5 0 g を準備した。このステンレス粉末を、直径 6 mm のスチールボール 5 0 k g が入った内径 5 0 c m 長さ 1 5 c m のボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット 2. 7 L および粉砕助剤としてのラウリン酸 1 4 0 g を投入した。そして、回転数 4 8 r p m で 4 時間粉砕を行った。3 時間 3 0 分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は $18\ \mu\text{m}$ であり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は $19\ \mu\text{m}$ であった。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き $38\ \mu\text{m}$ を有する篩を用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、実施例 2 のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が 9 0 %、平均粒子径 D_{50} が $19\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $38\ \mu\text{m}$ であった。

[0056] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分 2 5 g）に 1 9 g のエポキシ樹脂（J E R 8 2 8、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（T E - 9 0 1 専用シンナー、東西化学株式会社製）2 0 g を加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（D I C 株式会社製、ラッカーマイド N - 1 5 3 - I M - 5 9）4 8 g を添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が $30\ \mu\text{m}$ となるよう、スプレー塗装した後、 60°C 、1 2 0 分間乾燥させることにより、実施例 2 のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（実施例 2 の試験片）を作製した。

[0057] [実施例 3]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が $5\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $10\ \mu\text{m}$ のステンレス粉末 1 4 0 0 g を準備した。このステンレス粉末を、直径 6 mm のスチールボール 5 0 k g が入った内径 5 0 c m 長さ 1 5 c m のボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット 2. 7 L および粉砕助剤としてのラウリン酸 1 4 0 g を投入した。そして、回転数 4 8 r p m で 4 時間粉砕を行った。3 時間 3 0 分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は $17\ \mu\text{m}$ であり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は $18\ \mu\text{m}$ であった。次に、ボールミル内のスラ

リーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き $38\ \mu\text{m}$ を有する篩を用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、実施例3のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が90%、平均粒子径 D_{50} が $18\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $33\ \mu\text{m}$ であった。

[0058] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分25g）に19gのエポキシ樹脂（JER828、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（TE-901専用シンナー、東西化学株式会社製）20gを加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（DIC株式会社製、ラッカーマイドN-153-IM-59）48gを添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が $30\ \mu\text{m}$ となるよう、スプレー塗装した後、 60°C 、120分間乾燥させることにより、実施例3のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（実施例3の試験片）を作製した。

[0059] [実施例4]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が $7\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $14\ \mu\text{m}$ のステンレス粉末1750gを準備した。このステンレス粉末を、直径6mmのスチールボール50kgが入った内径50cm長さ15cmのボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット2.7Lおよび粉砕助剤としてのラウリン酸140gを投入した。そして、回転数48rpmで1.0時間粉砕を行った。30分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は $10\ \mu\text{m}$ であり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は $12\ \mu\text{m}$ であった。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き $38\ \mu\text{m}$ を有する篩を用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、実施例4のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が90%、平均粒子径 D_{50} が $12\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $24\ \mu\text{m}$ であった。

[0060] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分25g）に19

gのエポキシ樹脂（j E R 8 2 8、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（T E - 9 0 1 専用シンナー、東西化学株式会社製）20 gを加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（D I C株式会社製、ラッカーマイドN - 1 5 3 - I M - 5 9）48 gを添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が30 μ mとなるよう、スプレー塗装した後、60℃、120分間乾燥させることにより、実施例4のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（実施例4の試験片）を作製した。

[0061] [実施例5]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が7 μ m、 D_{90} が14 μ mのステンレス粉末1750 gを準備した。このステンレス粉末を、直径6 mmのスチールボール50 kgが入った内径50 cm長さ15 cmのボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット2.7 Lおよび粉砕助剤としてのラウリン酸140 gを投入した。そして、回転数48 rpmで30分間粉砕を行った。15分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は9 μ mであり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は10 μ mであった。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き38 μ mを有する篩いを用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、実施例5のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が90%、平均粒子径 D_{50} が10 μ m、 D_{90} が19 μ mであった。

[0062] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分25 g）に19 gのエポキシ樹脂（j E R 8 2 8、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（T E - 9 0 1 専用シンナー、東西化学株式会社製）20 gを加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（D I C株式会社製、ラッカーマイドN - 1 5 3 - I M - 5 9）48 gを添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が30 μ mとなるよう、スプレー塗装した後、60℃、120分間乾燥させることにより、実施例5の

ステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（実施例5の試験片）を作製した。

[0063] [実施例6]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が $17\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $37\mu\text{m}$ のステンレス粉末 1400g を準備した。このステンレス粉末を、直径 6mm のスチールボール 50kg が入った内径 50cm 長さ 15cm のボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット 2.7L および粉碎助剤としてのラウリン酸 140g を投入した。そして、回転数 48rpm で4時間粉碎を行った。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き $150\mu\text{m}$ を有する篩いを通過かつ目開き $38\mu\text{m}$ を通過しなかったスラリーを回収した後ろ過して、実施例6のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が 90% 、平均粒子径 D_{50} が $60\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $112\mu\text{m}$ であった。

[0064] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分 25g ）に 19g のエポキシ樹脂（JER828、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（TE-901専用シンナー、東西化学株式会社製） 20g を加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（DIC株式会社製、ラッカーマイドN-153-IM-59） 48g を添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が $30\mu\text{m}$ となるよう、スプレー塗装した後、 60°C 、 120 分間乾燥させることにより、実施例6のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（実施例6の試験片）を作製した。

[0065] [比較例1]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が $17\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $37\mu\text{m}$ のステンレス粉末 1400g を準備した。このステンレス粉末を、直径 6mm のスチールボール 50kg が入った内径 50cm 長さ 15cm のボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット 2.7L および粉碎助剤としてのラウリン酸

140 gを投入した。そして、回転数48 rpmで5時間粉碎を行った。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き38 μm を有する篩を用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、比較例1のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が90%、平均粒子径 D_{50} が28 μm 、 D_{90} が48 μm であった。

[0066] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分25 g）に19 gのエポキシ樹脂（JER 828、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（TE-901専用シンナー、東西化学株式会社製）20 gを加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（DIC株式会社製、ラッカーマイドN-153-IM-59）48 gを添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が30 μm となるよう、スプレー塗装した後、60℃、120分間乾燥させることにより、比較例1のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（比較例1の試験片）を作製した。

[0067] [比較例2]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が7 μm 、 D_{90} が14 μm のステンレス粉末1750 gを準備した。このステンレス粉末を、直径6 mmのスチールボール50 kgが入った内径50 cm長さ15 cmのボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット2.7 Lおよび粉碎助剤としてのラウリン酸140 gを投入した。そして、回転数48 rpmで8時間粉碎を行った。7時間30分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は24 μm であり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は24 μm であった。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き38 μm を有する篩を用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、比較例2のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が90%、平均粒子径 D_{50} が24 μm 、 D_{90} が49 μm であった。

[0068] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分25g）に19gのエポキシ樹脂（JER828、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（TE-901専用シンナー、東西化学株式会社製）20gを加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（DIC株式会社製、ラッカーマイドN-153-IM-59）48gを添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が30 μ mとなるよう、スプレー塗装した後、60℃、120分間乾燥させることにより、比較例2のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（比較例2の試験片）を作製した。

[0069] [比較例3]

出発原料として、平均粒子径 D_{50} が6 μ m、 D_{90} が13 μ mのステンレス粉末1400gを準備した。このステンレス粉末を、直径6mmのスチールボール50kgが入った内径50cm長さ15cmのボールミル内に投入し、さらにミネラルスピリット2.7Lおよび粉砕助剤としてのラウリン酸140gを投入した。そして、回転数48rpmで12時間粉砕を行った。11時間30分時点で抜き取ったサンプルの平均粒子径 D_{50} は22 μ mであり、終了時点での平均粒子径 D_{50} は20.5 μ mであった。次に、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出してスラリーとして回収し、目開き38 μ mを有する篩いを用いて、回収したスラリーの篩い分けを行った後ろ過して、比較例3のステンレスフレーク顔料を含むペーストを得た。得られたステンレスフレーク顔料を含むペーストは、固形分が75%、平均粒子径 D_{50} が16 μ m、 D_{90} が32 μ mであった。

[0070] 得られたステンレスフレーク顔料を含むペースト（固形分25g）に19gのエポキシ樹脂（JER828、三菱ケミカル株式会社製）、溶剤（TE-901専用シンナー、東西化学株式会社製）20gを加え、ディスパーで混合した。続いてエポキシ硬化剤（DIC株式会社製、ラッカーマイドN-153-IM-59）48gを添加後、ガラス棒で攪拌し塗料を作製した。得られた塗料を、冷間圧延鋼板に乾燥後の塗膜厚が30 μ mとなるよう、ス

プレー塗装した後、60℃、120分間乾燥させることにより、比較例3のステンレスフレーク顔料を含有する塗膜が形成された塗板（比較例3の試験片）を作製した。

[0071] ＜ステンレスフレーク顔料などの特性＞

実施例1～6および比較例1～3で得られた各ステンレスフレーク顔料を含むペーストについて、該ペーストに含まれる固形分量（重量％）を確認した。なお、この固形分量（重量％）は、ペースト中のステンレスフレーク顔料の重量（％）に相当するものである。また、ペースト中のステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} および D_{90} 、平均厚み t 、ならびにアスペクト比（ D_{50}/t ）について確認した。

[0072] ＜固形分量＞

各ステンレスフレーク顔料を含むペーストについて、次の方法により、固形分量（重量％）を算出した。

[0073] まず、100mlビーカーに得られたペーストを採取し、約5mlのミネラルスピリットを加えて分散させた。次に、これを105℃±2℃に保った乾燥機内に3時間静置して乾燥させ、その後これをデシケーター中で室温まで放冷させた。そして、ビーカー内の残渣の重量を測定し、下記式（1）により、固形分量（重量％）を算出した。

[0074] 固形分量（重量％）＝ $(W2/W1) \times 100 \cdots (1)$

（式（1）中、 $W1$ は乾燥前のステンレスフレーク顔料を含むペーストの重量を示し、 $W2$ は乾燥および放冷後の残渣の重量を示す。）

[0075] ＜平均粒子径 D_{50} 、 D_{90} ＞

平均粒子径 D_{50} 、 D_{90} は、レーザー回折散乱法を用いた粒子径分布測定装置（例えば、機器名：「マイクロトラックMT3300II」、日機装株式会社製）を用いて測定することができる。本明細書における平均粒径 D_{50} 、 D_{90} は、レーザー回折散乱法により測定された値を示すものであり、体積累積粒度分布曲線における体積平均粒子径50％、90％での粒子径（ μm ）を示す。

[0076] <平均厚み t >

ステンレスフレーク顔料の平均厚み t は、J I S K 5 9 0 6に基づいて水面拡散面積 (cm^2/g) が測定された標準試料 (リーフィングアルミニウムペースト、商品名: 「O 1 0 0 M」、東洋アルミニウム社製) を準備した。標準試料の固形分は 6 5 重量%、水面拡散面積 S_0 は $2 5 0 0 0 \text{ cm}^2/\text{g}$ であった。

[0077] 次に、上記標準試料を固形分として 0. 5 g 秤量し、これを固形分としてアクリルクリヤーラッカー (商品名: 「オートクリヤー」、日本ペイント社製) 4 9. 5 g に加え、攪拌脱泡機 (製品名: 「マゼルスター K K - 4 0 0 W」、クラボウ社製) により 3 分間攪拌混合して塗料を調製した。

[0078] 調製した塗料を、1 ミル ($2 5 \mu\text{m}$) のドクターブレードを用いて厚み $1 2 \mu\text{m}$ の透明 P E T フィルムに塗布した。そして、紫外可視近赤外分光光度計 (製品名: 「V - 5 7 0」、日本分光社製) を用い、透過測定モードにて、波長 $4 0 0 \text{ nm} \sim 8 0 0 \text{ nm}$ の光に対する塗膜の透過率を測定し、その平均値を標準試料の透過率とした。

[0079] 次に、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 のステンレスフレーク顔料を含むペーストについて、上記の手順に従って、固形分配合量の異なる 5 点以上の塗料を調製した。すなわち、各ステンレスフレーク顔料を含むペーストの固形分 W (g) にアクリルクリヤーラッカーを $[5 0 - W]$ (g) 加え、攪拌脱泡機により 3 分間攪拌混合して塗料を調製することより、固形分配合量 (すなわち、ペースト配合量) の異なる塗料を 5 0 g ずつ調製した。そして、上記の手順に従って各塗膜を形成し、各塗膜の上記透過率を測定した。

[0080] 測定された透過率が、標準試料の透過率と同じ値となった塗膜の形成に用いられたペーストの質量 W (g) を下記式 (2) に代入することにより、実施例 1 に係るペーストの水面拡散面積 S を算出した。

$$S = S_0 \times 0. 5 / W \cdots (2)$$

[0081] 上記式 (2) から算出された水面拡散面積 S を下記式 (3) に代入することにより、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 の各ペーストに含まれるステン

レスフレーク顔料の平均厚みを算出した。

$$t = 10000 / S \times \rho \cdots (3)$$

(なお、上記式(3)において ρ はステンレスの密度であって、その値は7.8である。)

[0082] <アスペクト比>

ステンレスフレーク顔料のアスペクト比(D_{50}/t)は、実施例1～6および比較例1～3で得られた各ペーストにおいて、各ペーストに含まれるステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} の値(μm)を、その厚み t (μm)で除することにより求めた。

[0083] <比表面積あたりの吸油量>

ステンレスフレーク顔料の比表面積あたりの吸油量(g/m^2)は、JIS K 5101-13-1に基づいて測定した実施例1～6および比較例1～3のステンレスフレーク顔料1gあたりに吸油されるあまに油の重量を、BET法で測定した比表面積の値で除することにより求めた。上述の各ステンレスフレーク顔料の吸油量、比表面積、粘度は以下の方法により測定した。

[0084] [吸油量測定]

ステンレスフレーク顔料の溶剤分であるミネラルスピリットおよび吸着脂肪酸または遊離脂肪酸による濡れ性の影響をなくするため、脱脂工程を行った。具体的には水、IPAの混合物の分散媒に、実施例1～6および比較例1～3で得られた各ステンレスフレーク顔料を含むペースト(固形分27g)を分散させたスラリーへ20%水酸化ナトリウム溶液6gを加え、30分間ディスパーにて攪拌をした。その後、グラスフィルターで固液分離し、IPA、次にアセトンで洗浄した後、回収した粉末を105℃で10分間乾燥して脱脂されたパウダー状のステンレスフレーク顔料を得た。

[0085] 脱脂工程後のステンレスフレーク顔料を測定板の上に20g置く。あまに油をスポイトで徐々に加える。その都度、パレットナイフであまに油を試料に練り込む。これを繰り返し、あまに油および試料の塊ができるまで滴下を続ける。さらに繰り返して、ペーストが滑らかな硬さになったところで、デ

デジタルB型粘度計（コーンプレート型粘度計DV2T、英弘精機株式会社）にて、粘度測定を行い $0.50 \sim 0.60 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ になったところを終点とする。その時のスポイトの値（消費した油量）を読み取る。そして、ステンレスフレーク顔料の重量 20 g あたりに消費したあまに油量（ g ）を、ステンレスフレーク顔料の重量 20 g で除することにより各ステンレスフレーク顔料 1 g あたりの吸油量（ g ）を求めた。

[0086] [比表面積測定]

ステンレスフレーク顔料のBET法による比表面積（ m^2/g ）は、比表面積測定装置（Mac sorb HM Model-1200 Series、株式会社マウンテック）を用いて、脱脂工程後の実施例1～6および比較例1～3の各ステンレスフレーク顔料を測定した。脱気温度 350°C 、脱気時間30分で脱気し、使用ガスは窒素を用いた。

[0087] [粘度測定]

吸油量測定における粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{S}$ ）は、デジタルB型粘度計（コーンプレート型粘度計DV2T、英弘精機株式会社）を用いて、吸油量測定後の実施例1～6および比較例1～3の各ステンレスフレーク顔料を測定した。コーンプレートはCPA-51Z、回転数 100 rpm 、温度 25°C の条件で実施した。

[0088] 実施例1～6および比較例1～3で得られた各ペースト中のステンレスフレーク顔料の平均粒子径 D_{50} （ μm ）および D_{90} （ μm ）、吸油量（ g/g ）、BET法による比表面積（ m^2/g ）、比表面積あたりの吸油量（ g/m^2 ）、平均厚み t （ μm ）、アスペクト比（ D_{50}/t ）を表1に示す。

[0089]

[表1]

	ステンレスフレーション顔料						
	平均粒子径 D_{50} (μm)	平均粒子径 D_{90} (μm)	比表面積 (m^2/g)	吸油量 ($\text{g}/20\text{g}$)	比表面積あたりの吸油量 (g/m^2)	平均厚み t (μm)	アスペクト比 (—)
実施例1	16	34	0.60	5.5	0.46	0.67	24
実施例2	19	38	1.23	14.5	0.59	0.35	54
実施例3	18	33	1.30	16.0	0.62	0.19	95
実施例4	12	24	0.32	4.1	0.64	0.83	16
実施例5	10	19	0.25	3.1	0.62	1.03	10
実施例6	60	112	1.12	15.3	0.68	0.67	90
比較例1	28	48	1.39	19.5	0.70	0.33	85
比較例2	24	49	2.56	36.0	0.70	0.18	133
比較例3	16	32	8.50	178.0	1.05	0.08	200

[0090] 〈塩水噴霧試験〉

塗膜の耐食性については、実施例1～6および比較例1～3において作製

した各塗板（試験片）に対し、J I S Z 2 3 7 1に基づき、塩水噴霧試験を3 0 0 0時間実施し、塗板（試験片）の塗膜における発錆時間を測定することにより評価した。その結果を表2および図1～6に示す。なお、図1～4は、実施例2，4～6の塗板（試験片）における3 0 0 0時間経過時の塗膜の状態を示す写真であるのに対して、図5は、比較例1の塗板（試験片）における1 7 5 0時間経過時の塗膜の発錆状態を示す写真であり、図6は、比較例3の塗板（試験片）における2 5 0時間経過時の塗膜の発錆状態を示す写真である。

[0091] [表2]

	発錆時間
実施例1	3, 000時間以上
実施例2	3, 000時間以上
実施例3	3, 000時間以上
実施例4	3, 000時間以上
実施例5	3, 000時間以上
実施例6	3, 000時間以上
比較例1	1, 750時間
比較例2	1, 750時間
比較例3	250時間

[0092] 表2および図1～6から理解されるように、実施例1～6のステンレスフ
レーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜は、3 0 0 0時間の塩水噴
霧試験後においても僅かに膨れは生じたものの錆びが発生しなかった。なお
、図1～4は、3 0 0 0時間の塩水分見試験後の実施例2，4～6の試験片
である。特に実施例1～6のステンレスフレーク顔料は、比較例1～3のス

ステンレスフレーク顔料との対比により（表 1 参照）、比表面積あたりの吸油量が 0.25 g/m^2 以上 0.68 g/m^2 以下とすることにより錆びの発生を防止し、高い耐食性を示すことが判った。一方、比表面積あたりの吸油量が 0.25 g/m^2 未満であるか、または 0.68 g/m^2 よりも大きい比較例 1～3 のステンレスフレーク顔料を配合した塗料は、1750 時間または 250 時間という極めて短い時間で膨れや錆びが発生していた。なお、図 5 は、比較例 1 の 1750 時間の塩水噴霧試験後の試験片であり、図 6 は、比較例 3 の 250 時間塩水噴霧試験後の試験片である。

[0093] 以上の結果より、本発明のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜は、高い耐食性を有することが確認された。この機序は定かではないが、塗膜からのステンレスフレーク顔料の突き出しや粗密化が抑制されたことによるものと推察される。このため、本発明のステンレスフレーク顔料を配合した塗料により形成された塗膜は、高い耐食性の他、高い摺動性、高い耐摩耗性を発揮することが期待され、塗膜の薄膜化や摺動部材への利用に適しているものと考えられる。

[0094] 以上に開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の説明ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変形を含むものである。

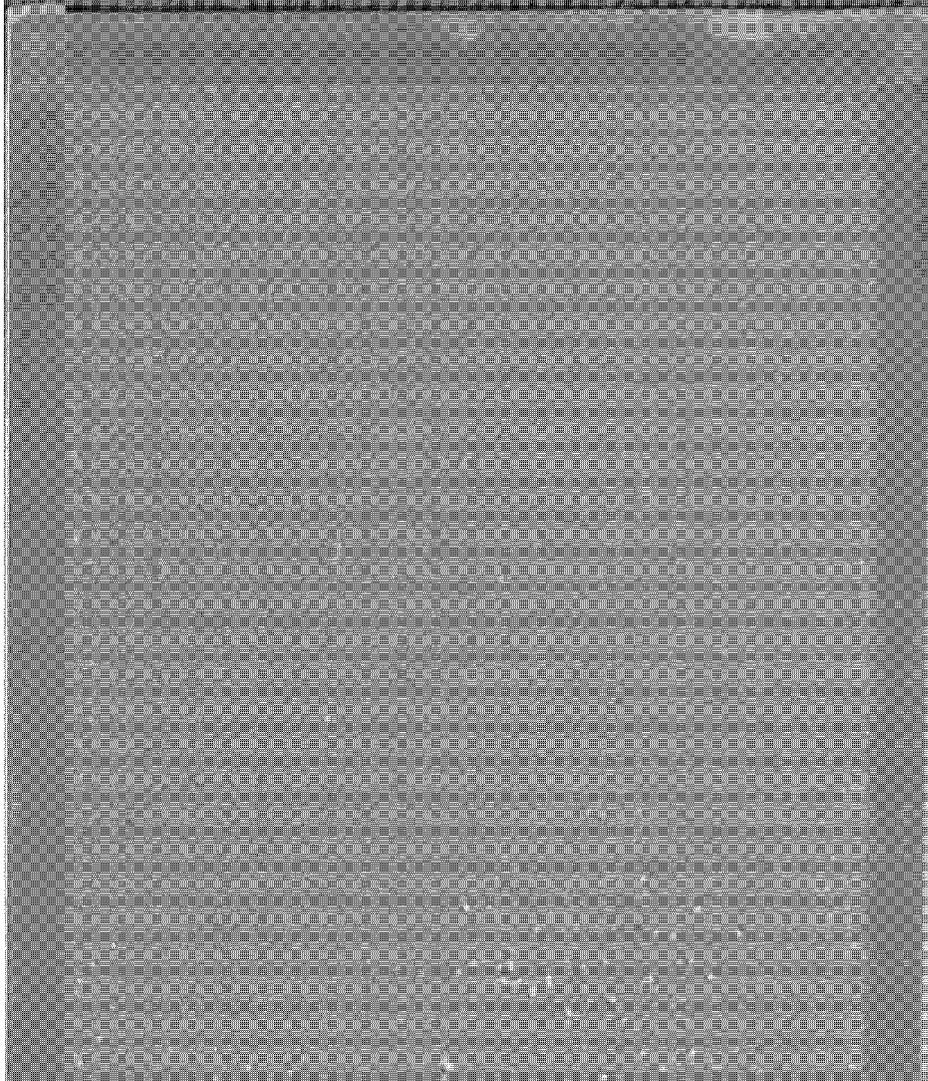
符号の説明

[0095] 1・・・塗板（試験片）
2・・・膨れ
3・・・錆

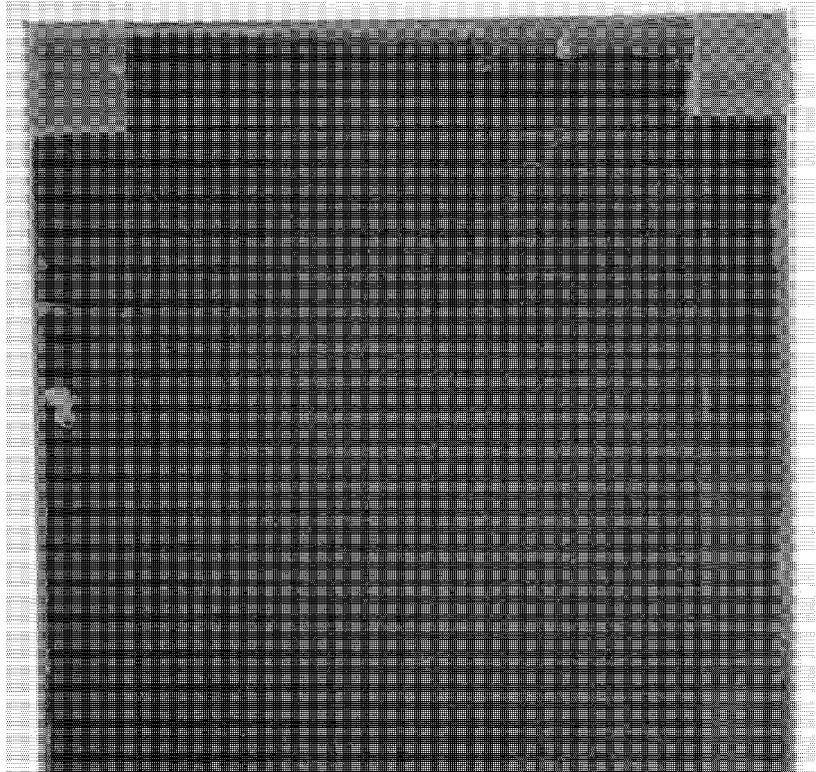
請求の範囲

- [請求項1] 比表面積あたりの吸油量が 0.25 g/m^2 以上 0.68 g/m^2 以下であるステンレスフレーク顔料。
- [請求項2] 平均粒子径 D_{50} が $10\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい、請求項1に記載のステンレスフレーク顔料。
- [請求項3] 平均厚み t が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2に記載のステンレスフレーク顔料。
- [請求項4] 平均厚み t に対する平均粒子径 D_{50} の比であるアスペクト比(D_{50}/t)が3以上100以下である、請求項1から3のいずれか1項に記載のステンレスフレーク顔料。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載のステンレスフレーク顔料を配合してなる、塗料組成物。
- [請求項6] 請求項5項に記載の塗料組成物により形成された塗膜を有する塗布物。
- [請求項7] 前記塗膜の厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項6に記載の塗布物。

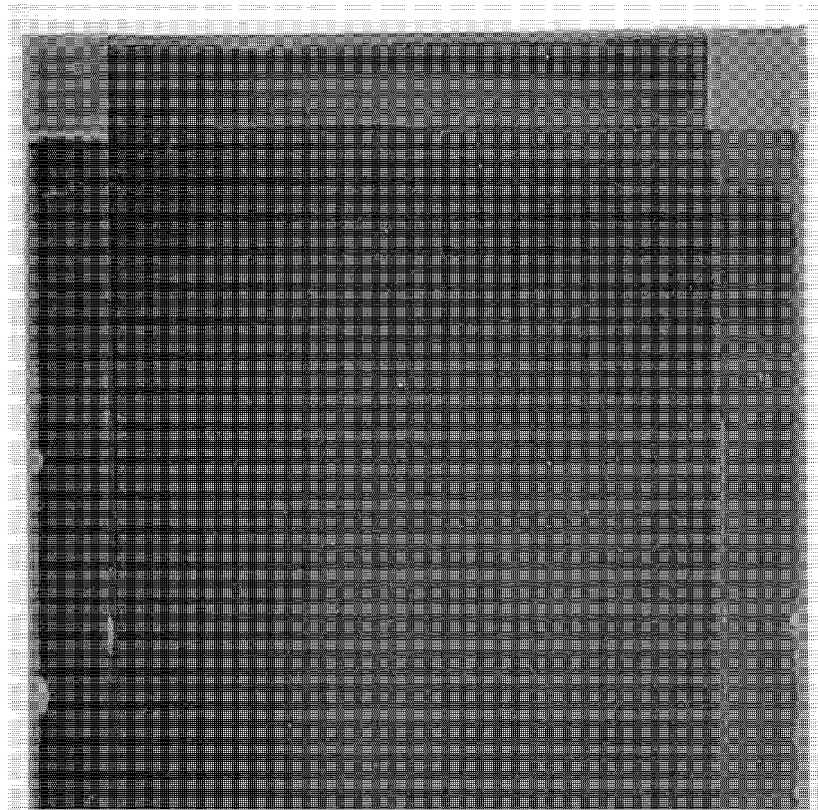
[図1]

 $\frac{1}{\downarrow}$ 

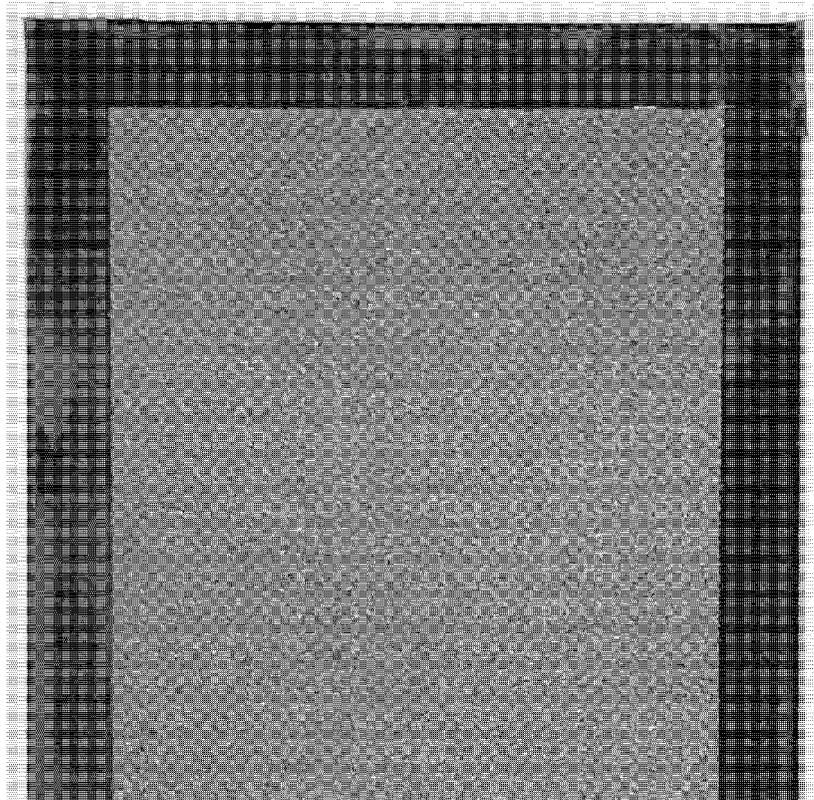
[図2]

 $\frac{1}{\downarrow}$ 

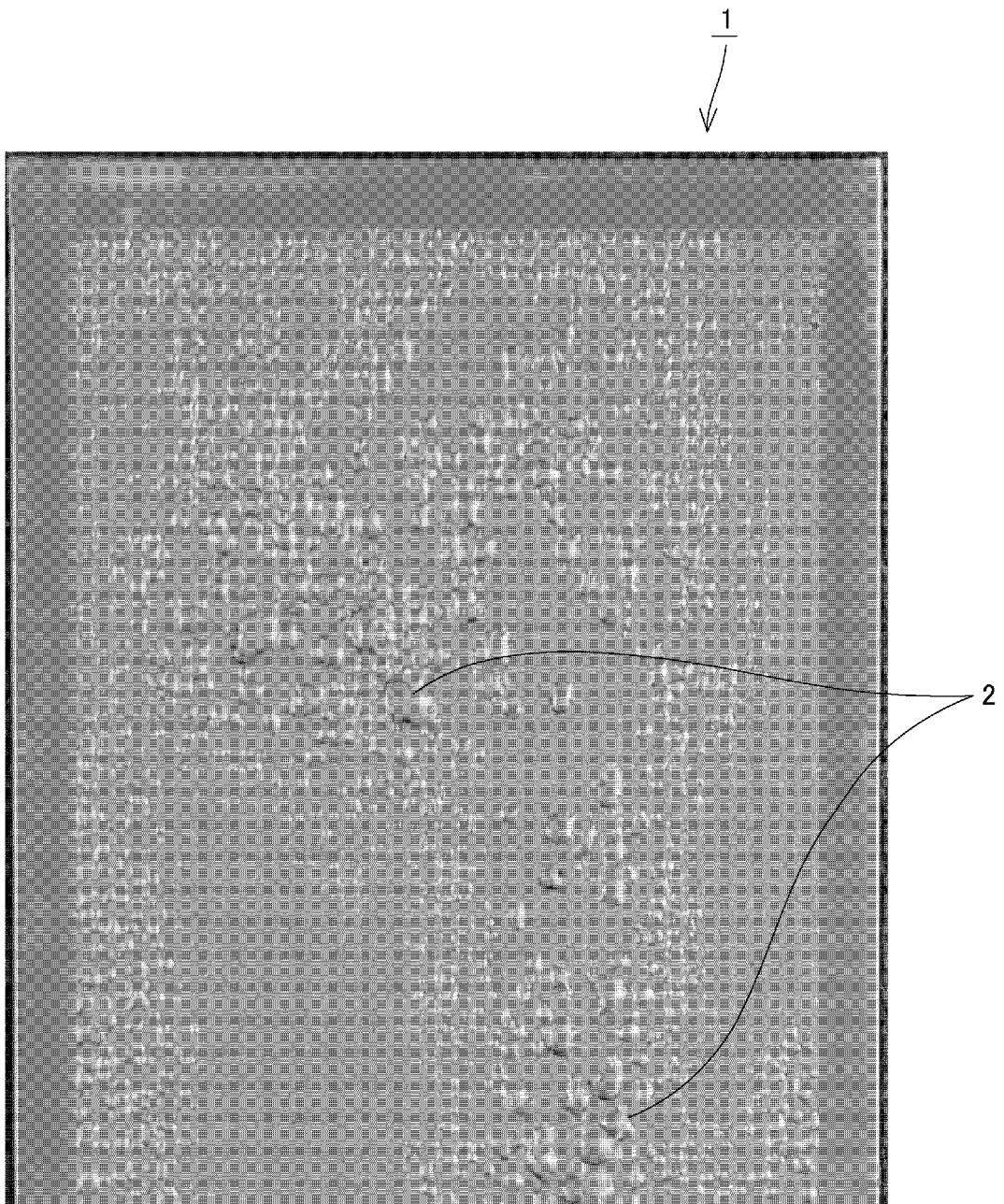
[図3]

 $\frac{1}{\downarrow}$ 

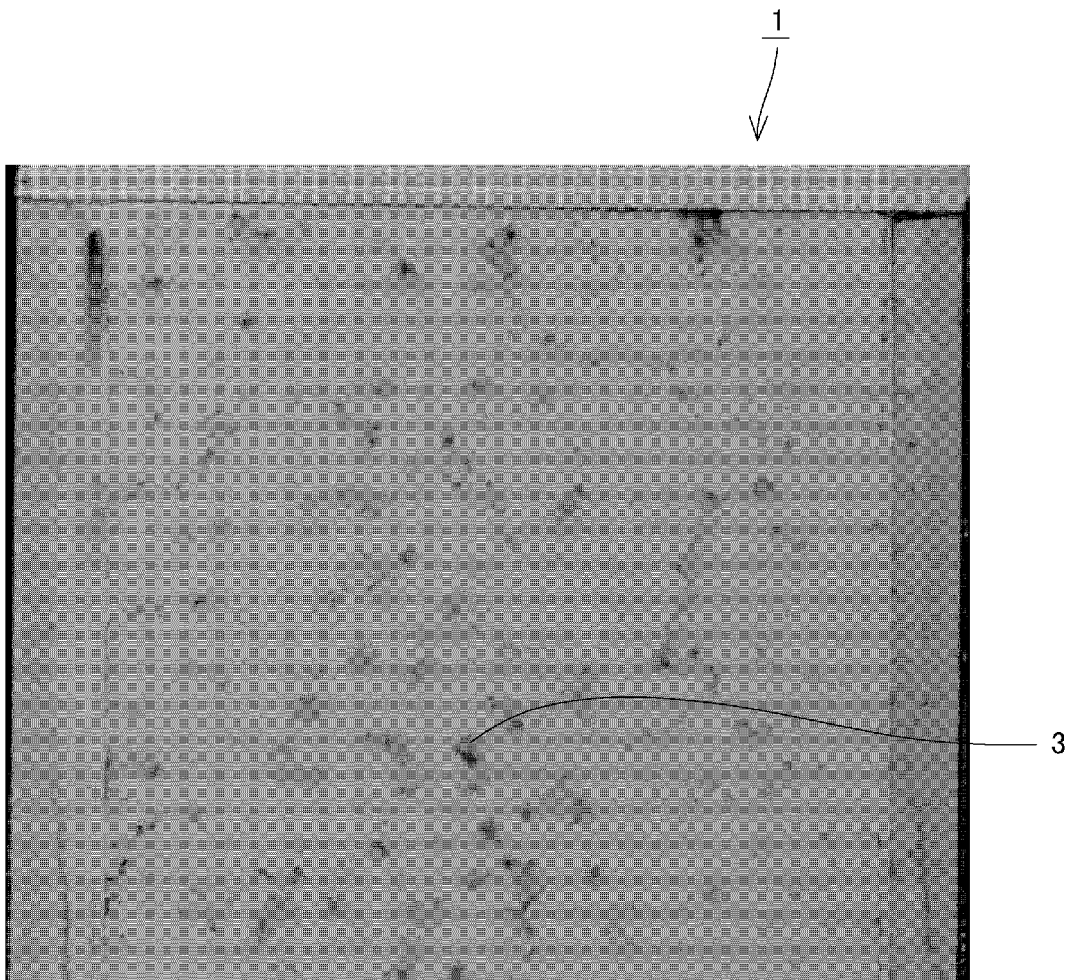
[図4]

 $\frac{1}{\downarrow}$ 

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C 1/22(2006.01)i; **C09C 3/04**(2006.01)i; **C09D 17/00**(2006.01)i; **C09D 201/00**(2006.01)i; **C09D 7/61**(2018.01)i
 FI: C09C1/22; C09D7/61; C09D201/00; C09D17/00; C09C3/04

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)

C09C1/00-3/12; C09D1/00-10/00; C09D11/00-13/00; C09D15/00-17/00; C09D101/00-201/10

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2004-269647 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO., LTD.) 30 September 2004 (2004-09-30)	1-2, 5-7
Y	claims 1-4, paragraphs [0001], [0005], [0013], [0027], example 1	3-4
Y	WO 2017/043447 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 16 March 2017 (2017-03-16)	3-4
A	claim 1, paragraphs [0007], [0042], [0044], [0046], [0047], examples	1-2, 5-7
Y	JP 2016-69584 A (UNITIKA LTD.) 09 May 2016 (2016-05-09)	3-4
A	claim 1, paragraphs [0001], [0006], [0026]-[0029], examples	1-2, 5-7
A	JP 2010-84165 A (SEIKO EPSON CORP.) 15 April 2010 (2010-04-15)	1-7
	claims 1-2, 8-9, paragraphs [0003], [0026]-[0029], [0051], examples	
A	JP 2004-313922 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 November 2004 (2004-11-11)	1-7
	claims 1-5, paragraphs [0001], [0010], [0037]-[0042], examples	

☒ 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

23 May 2022

Date of mailing of the international search report

07 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009992**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/157177 A1 (TOYO ALUMINIUM KK) 02 October 2014 (2014-10-02) claims 1-7, paragraphs [0001], [0014]-[0037], examples	1-7
A	JP 2002-80792 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 19 March 2002 (2002-03-19) claims 1-4, 10, paragraphs [0003], [0011], examples	1-7
A	JP 10-110113 A (NIHON MUKI KAGAKU KOGYO KK) 28 April 1998 (1998-04-28) claim 1, paragraphs [0010], [0012], examples	1-7
A	JP 10-95953 A (THE TOKYO ELECTRIC POWER CO., INC.) 14 April 1998 (1998-04-14) claims 1, 4, paragraph [0008], examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/009992

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-269647	A	30 September 2004	(Family: none)	
WO	2017/043447	A1	16 March 2017	US 2018/0185877 A1 claim 1, paragraphs [0015], [0099], [0104], [0111]-[0116], examples EP 3348331 A1 CN 108025329 A	
JP	2016-69584	A	09 May 2016	(Family: none)	
JP	2010-84165	A	15 April 2010	(Family: none)	
JP	2004-313922	A	11 November 2004	(Family: none)	
WO	2014/157177	A1	02 October 2014	US 2016/0040015 A1 claims 1-7, paragraphs [0001], [0021]-[0045], examples EP 2979779 A1 CN 105102156 A KR 10-2015-0136117 A	
JP	2002-80792	A	19 March 2002	(Family: none)	
JP	10-110113	A	28 April 1998	(Family: none)	
JP	10-95953	A	14 April 1998	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09C 1/22(2006.01)i; C09C 3/04(2006.01)i; C09D 17/00(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i FI: C09C1/22; C09D7/61; C09D201/00; C09D17/00; C09C3/04		
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）） C09C1/00-3/12; C09D1/00-10/00; C09D11/00-13/00; C09D15/00-17/00; C09D101/00-201/10 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2004-269647 A（福田金属箔粉工業株式会社）30.09.2004（2004-09-30） [請求項1]-[請求項4], [0001], [0005], [0013], [0027], 実施例1	1-2, 5-7
Y		3-4
Y	WO 2017/043447 A1（旭硝子株式会社）16.03.2017（2017-03-16） [請求項1], [0007], [0042], [0044], [0046]-[0047], 実施例	3-4
A		1-2, 5-7
Y	JP 2016-69584 A（ユニチカ株式会社）09.05.2016（2016-05-09） [請求項1], [0001], [0006], [0026]-[0029], 実施例	3-4
A		1-2, 5-7
A	JP 2010-84165 A（セイコーエプソン株式会社）15.04.2010（2010-04-15） [請求項1]-[請求項2], [請求項8]-[請求項9], [0003], [0026]-[0029], [0051], 実施例	1-7
A	JP 2004-313922 A（日本ペイント株式会社）11.11.2004（2004-11-11） [請求項1]-[請求項5], [0001], [0010], [0037]-[0042], 実施例	1-7
☒ 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 23.05.2022		国際調査報告の発送日 07.06.2022
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） 藤田 雅也 4Z 8381 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
A	WO 2014/157177 A1 (東洋アルミニウム株式会社) 02.10.2014 (2014 - 10 - 02) [請求項1]-[請求項7], [0001], [0014]-[0037], 実施例	1-7
A	JP 2002-80792 A (日本ペイント株式会社) 19.03.2002 (2002 - 03 - 19) [請求項1]-[請求項4], [請求項10], [0003], [0011], 実施例	1-7
A	JP 10-110113 A (日本無機化学工業株式会社) 28.04.1998 (1998 - 04 - 28) [請求項1], [0010], [0012], 実施例	1-7
A	JP 10-95953 A (東京電力株式会社) 14.04.1998 (1998 - 04 - 14) [請求項1], [請求項4], [0008], 実施例	1-7

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/JP2022/009992

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-269647	A	30.09.2004	(ファミリーなし)	
WO	2017/043447	A1	16.03.2017	US 2018/0185877 A1	
				Claim1, [0015], [0099],	
				[0104], [0111]-[0116], exa	
				mples	
				EP 3348331 A1	
				CN 108025329 A	
JP	2016-69584	A	09.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	2010-84165	A	15.04.2010	(ファミリーなし)	
JP	2004-313922	A	11.11.2004	(ファミリーなし)	
WO	2014/157177	A1	02.10.2014	US 2016/0040015 A1	
				Claims1-7, [0001], [0021]-	
				[0045], examples	
				EP 2979779 A1	
				CN 105102156 A	
				KR 10-2015-0136117 A	
JP	2002-80792	A	19.03.2002	(ファミリーなし)	
JP	10-110113	A	28.04.1998	(ファミリーなし)	
JP	10-95953	A	14.04.1998	(ファミリーなし)	