

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月22日 (22.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/132736 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 127/12 (2006.01) C09D 129/10 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01) C09D 131/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059681
- (22) 国際出願日: 2007年5月10日 (10.05.2007)
- (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2006-132503 2006年5月11日 (11.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 祥 (MASUDA, Sho) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 原 祐二 (HARA, Yuji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 康一 (SASAKI, Kouichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POWDER COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粉体塗料組成物

(57) Abstract: Disclosed is a powder coating composition which can prevent the occurrence of blocking therein and can be formed into a coating film having both good appearance and good flexibility. The powder coating composition comprises a fluorinated copolymer (X) and a curing agent (Y). The fluorinated copolymer (X) is prepared by the polymerization of a monomer mixture comprising (A) 45 to 55 mol% of chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene, (B) 2 to 40 mol% of a vinyl ether which has an alkyl group having 4 or 5 carbon atoms and containing a tertiary carbon atom, (C) 5 to 20 mol% of a vinyl ether having a crosslinkable functional group, and (E) 0 to 32 mol% of a vinyl ester which has an alkyl group having 3 to 5 carbon atoms and containing a tertiary or higher carbon atom, wherein the sum total of the components (B) and (E) is 30 to 50 mol%. The fluorinated copolymer (X) also has a glass transition temperature of 50°C or higher and a number average molecular weight of 10,000 to 22,000. The curing agent (Y) can react with the crosslinkable functional group.

(57) 要約: 粉体塗料におけるブロッキングを防止しつつ、良好な塗膜外観と可とう性を同時に達成する粉体塗料組成物を提供する。(A) クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンの45~55モル%、(B) 炭素数が4または5のアルキル基であって、3級の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエーテル類の2~40モル%、(C) 架橋反応可能な官能基を有するビニルエーテル類の5~20モル%、および(E) 炭素数が3~5のアルキル基であって、3級以上の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエステルの0~32モル%を含み、前記(B)と(E)の合計が30~50モル%である単量体混合物を重合させてなる共重合体であって、ガラス転移点が50°C以上、数平均分子量が10,000~22,000である含フッ素共重合体(X)と、前記架橋反応可能な官能基と反応しうる硬化剤(Y)を含有することを特徴とする粉体塗料組成物。

WO 2007/132736 A1

明 細 書

粉体塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は粉体塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 最近、粉体塗装は無公害、省資源、省力化といった点における長所から金属塗装全般に広く使用されており、特に、耐候性の重要な橋梁、高欄、門扉、フェンス、家屋用サイディング材などの道路建築資材や自動車の車体及び部品、家電製品等にも広く使用されている。

[0003] 粉体塗装に関して、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体からなる熱可塑性フッ素樹脂粉末コーティング法が知られている(下記特許文献1~3)。

また、粉体塗装に用いる熱硬化性粉体塗料として、ブロックイソシアネート化合物、トリグリシジルイソシアヌレート等を硬化剤とするポリエステル樹脂系粉体塗料、及び二塩基酸を硬化剤とするグリシジル基を有するアクリル樹脂系粉体塗料が知られている(下記非特許文献1)。

前者の熱可塑性フッ素樹脂系粉末からなる塗料は、耐候性は良好であるが、顔料分散性、塗膜表面の光沢度及び素材との密着性が悪い上、塗装作業において該フッ素樹脂の融点以上の高い温度に加熱する必要があり、多量の熱エネルギーを消費するなど塗装作業性に欠点がある。

一方、後者のポリエステル樹脂系粉体塗料やアクリル樹脂系粉体塗料では、前記熱可塑性フッ素樹脂系粉末からなる粉体塗料における欠点がない代わりに、耐候性が充分でないという欠点がある。

[0004] この問題に対し、下記特許文献4では、フルオロオレフィン単位を含有し、フッ素含有量が10重量%以上であり、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.05~2dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度が30~120℃であり、かつ、架橋性反応基を有する含フッ素共重合体(A)と、該含フッ素共重合体(A)が有する架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤[ただし、ケイ素原子に直接結合したイソシアナ

ート基を含有する多官能性有機ケイ素化合物を除いたもの] (B)とを、(A) / (B)が重量比で40 / 60 ~ 98 / 2になるように配合したものであって、該含フッ素共重合体 (A) の加熱減量が105℃において3時間の条件下で5重量%以下であることを特徴とする熱硬化性粉体塗料組成物及び特に該組成物のガラス転移温度が30 ~ 120℃であることを特徴する熱硬化性フッ素粉体塗料組成物が提案されている。

しかしながら、近年、熱硬化性フッ素粉体塗料組成物の適用範囲がビル外板やアルミ製サッシ等に拡大するに至り、より高度な塗膜の可とう性と外観が求められている。

[0005] 塗膜の可とう性は、例えば、塗料組成物中のバインダー成分となる含フッ素共重合体の分子量を増大することで向上させることができるが、これは樹脂の熔融粘度の増大を意味し、加熱による熔融から硬化反応へと成膜過程を経る粉体塗料においては、熔融粘度が増大すると塗膜外観が悪化する。逆に含フッ素共重合体の分子量を低下させると熔融粘度は低くなり、塗膜にしたときの外観は向上するが、可とう性は低下する。

また含フッ素共重合体の分子量が比較的大きくてもガラス転移点を下げることで、熔融開始温度を下げるができるため、これにより硬化剤の反応開始温度までに十分に流展するようにして、物性と外観を両立させることが可能である。しかしながら、この手法を実現しようとする、ガラス転移点が50℃以下となってしまう、固体である粉体塗料同士が保管中に固まって塗装できなくなるというブロッキングの問題がある。

このように、粉体塗料におけるブロッキングを防止しつつ、塗膜外観と可とう性を両立させることは非常に困難である。

[0006] この問題に対し、下記特許文献5ではフッ化ビニリデンを主体とするフッ素共重合体とメタクリル酸メチルを主とするアクリルポリマーとを混合した組成物が提案されている。しかし、フッ化ビニリデン主体の共重合体は結晶性があるため透明性が低下しやすく、外観に優れた塗膜を作ることが難しい。

また下記特許文献6では、熱可塑性フッ素樹脂を熱硬化性フッ素樹脂粉体塗料組成物中にブレンドする技術が紹介されている。この方法では比較的高分子量の熱可塑性フッ素樹脂が物性を向上させ、かつ熱可塑性樹脂のため硬化反応を起こさず外

観の向上が期待できるが、熱硬化性フッ素樹脂粉体塗料組成物と熱可塑性フッ素樹脂との相溶性が劣るため光沢が低下しやすく、外観に優れた塗膜を得ることが難しい。また、熱可塑性フッ素樹脂を熱硬化性フッ素樹脂粉体塗料組成物中にブレンドするには、実際には製造上の困難を伴う。すなわち熱硬化性粉体塗料組成物の製造方法として現在主流である熔融混練方式では混練工程後の熱硬化性粉体塗料ペレットを粉砕する必要があるが、熱可塑性樹脂を効率よく粉砕するには脆化点以下に冷却するなどの冷凍粉砕が必要になり、粉砕にかなりのエネルギーが必要となる。

特許文献1:特開昭61-181567号公報

特許文献2:特開昭61-181571号公報

特許文献3:特開昭61-181572号公報

特許文献4:特許第1973174号公報

特許文献5:特開平9-165535号公報

特許文献6:特開2004-35876号公報

非特許文献1:「粉体と工業」日本粉体工業技術協会監修、1984年2月号、33~42ページ

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、粉体塗料におけるブロッキングを防止しつつ、良好な塗膜外観と可とう性を同時に達成できる粉体塗料組成物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

- [0008] 前記課題を解決するために、本発明の粉体塗料組成物は、(A)クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンの45~55モル%、(B)炭素数が4または5のアルキル基であって、3級の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエーテル類の2~40モル%、(C)架橋反応可能な官能基を有するビニルエーテル類の5~20モル%、および(E)炭素数が3~5のアルキル基であって、3級以上の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエステルの0~32モル%を含み、前記(B)と(E)の合計が30~50モル%である単量体混合物を重合させてなる共重合体であって、

ガラス転移点が50°C以上、数平均分子量が10,000~22,000である含フッ素共重合体(X)と、前記架橋反応可能な官能基と反応しうる硬化剤(Y)を含有することを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、粉体塗料として常温で問題なく使用することができるとともに、良好な塗膜外観と可とう性を両立させることができる粉体塗料組成物が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] <含フッ素共重合体(X)>

含フッ素共重合体(X)は、以下の単量体を重合させた共重合体である。

[単量体(A)]

単量体(A)としてクロロトリフルオロエチレンを用いてもよく、テトラフルオロエチレンを用いてもよく、両方を併用してもよい。

クロロトリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンは、含フッ素共重合体を構成する上での重要な単量体であり、ビニルエーテル類からなる単量体と交互共重合して、優れた耐候性を与える含フッ素共重合体を形成できる。クロロトリフルオロエチレンは、より交互共重合しやすい。

クロロトリフルオロエチレンは、主鎖の塩素原子が与える極性により、含フッ素共重合体の塗膜における密着性および顔料分散性が、テトラフルオロエチレンに比べて優れている点でも好ましい。

また、クロロトリフルオロエチレンを用いると、テトラフルオロエチレンを用いる場合に比べて、含フッ素共重合体の表面張力が大きくなり、多くの熱硬化性粉体塗料において使用される分岐型ポリエステル樹脂の表面張力に近くなるため、含フッ素樹脂が、ポリエステル樹脂系の粉体塗料中に誤って混入してしまっても、ハジキ等の塗膜欠陥を生じにくい。従って本発明の粉体塗料組成物を、既存のポリエステル樹脂系粉体塗料の製造設備を流用して製造できるという点でも、クロロトリフルオロエチレンがより好ましい。

[0011] 単量体(A)の使用量は、含フッ素共重合体(X)の合成に使用する全単量体の合計(すなわち、含フッ素共重合体(X)の合成に用いられる単量体混合物の全体。以

下同様。)に対して45～55モル%が好ましく、48～52モル%がより好ましい。45モル%以上であると、含フッ素共重合体(X)による耐候性能が良好となる。55モル%以下であると、含フッ素共重合体(X)中における単量体(A)のホモポリマー量が少なく結晶性が抑えられるため、塗膜の透明性が向上するほか、単量体(A)とビニルエーテル類の交互共重合性が良好であり、塗膜の耐候性能が良好となる。

[0012] [単量体(B)]

単量体(B)は、炭素数4または5のアルキル基であって、3級の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエーテル類である。

本発明における「ビニルエーテル類」とは、ビニルアルコールの水酸基の水素原子が置換基Rで置換された化合物であり、一般式： $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OR})\cdots(1)$ で表される化合物を意味する。

[0013] 単量体(B)は、上記一般式(1)における置換基Rが「炭素数4または5のアルキル基であって、3級の炭素原子を含むアルキル基」である。

単量体(B)の具体例としては、tert-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ネオペンチルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテルが挙げられる。これらのうちで、含フッ素共重合体(X)のガラス転移点が高くなりやすい点でtert-ブチルビニルエーテルが好ましい。

[0014] 単量体(B)において、置換基Rとしてのアルキル基が3級の炭素原子を含むことにより、立体障害によって共重合体の主鎖の屈曲自由度が抑制され、ガラス転移点が高くなり、硬化剤を用いて架橋反応をさせる際に、一分子内の官能基同士が架橋してしまう環化反応が抑制される。また、環状構造を持つアルキル鎖と比べて置換反応が生じにくいいため、不正な反応が発生しにくくなる。したがって架橋反応が均一になり、架橋反応後の硬化収縮応力が均一になり、外観及び可とう性に優れた塗膜が形成できる。

また該置換基Rとしてのアルキル基の炭素数が5以下であると、粉体塗料用途として好ましいガラス転移点である50℃以上が得られやすい。

[0015] 単量体(B)は、1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

単量体(B)の使用量は、含フッ素共重合体(X)の合成に使用する全単量体に対し

て2~40モル%が好ましく、3~30モル%がより好ましい。単量体(B)が2モル%以上であると、粉体塗料用途として好ましいガラス転移点である50°C以上が得られるとともに、含フッ素共重合体(X)の主鎖の自由度が良好に抑制され、塗膜の外観および物性が良好となる。一方、単量体(B)を40モル%以下とすることにより、含フッ素共重合体(X)に、架橋反応に寄与する単量体(C)を適度に導入することができ、良好な物性の塗膜が得られる。

[0016] [単量体(C)]

単量体(C)は、架橋反応可能な官能基を有するビニルエーテル類である。

単量体(C)は、上記一般式(1)における置換基Rが、「架橋反応可能な官能基を有する置換基」である。

架橋反応可能な官能基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基、グリシジル基、イソシアネート基、ビニル基等が挙げられる。これらの中でも共重合体の安定性に優れ、入手しやすい硬化剤を使用できる点で水酸基が好ましい。

上記一般式(1)における置換基Rとしての「架橋反応可能な官能基を有する置換基」は、1個の水素原子が前記「架橋反応可能な官能基」で置換された、鎖状、分岐状または環状のアルキル基が好ましい。該アルキル基の炭素数(架橋反応可能な官能基の炭素原子は含まない)は2~8が好ましく、2~5がより好ましい。

単量体(C)の具体例としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシネオペンチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類;シクロヘキシルメチルビニルエーテルモノメチルアルコール([4-(vinylloxymethyl)cyclohexyl]methanol)等のヒドロキシシクロアルキルビニルエーテル類が例示される。これらの中でも、反応性に優れ、ガラス転移点が下がりにくい点で、ヒドロキシブチルビニルエーテルが好ましい。

[0017] 単量体(C)は、1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

単量体(C)の使用量は、含フッ素共重合体(X)の合成に使用する全単量体に対して5~20モル%が好ましく、5~15モル%がより好ましい。5モル%以上であると、塗膜中に十分な架橋部位が形成されて塗膜の物性が良好となる。一方、単量体(C)が20モル%以下であると、架橋部位が適度となり塗膜が硬くなりすぎず、靱性が低下し

にくい。

[0018] [単量体(D)]

単量体(D)は、前記単量体(B)または単量体(C)に含まれるビニルエーテル類以外のビニルエーテル類である。すなわち、上記単量体(B)に含まれる単量体および上記単量体(C)に含まれる単量体は、単量体(D)には含まれないものとする。

単量体(D)において、前記一般式(1)の置換基Rとしてのアルキル基は、直鎖状、分岐状、または環状のいずれでもよく、単量体(B)の存在下での単量体(A)との反応性に優れる点から直鎖状アルキル基が好ましい。該直鎖状アルキル基の炭素数は2~6が好ましく、2~4がより好ましい。

単量体(D)の具体例としてはエチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等が好ましく挙げられる。これらの中でもガラス転移点が下がりにくい点でエチルビニルエーテルがより好ましい。

含フッ素共重合体(X)において、単量体(D)は1種でもよく2種以上でもよい。

本発明において単量体(D)は必須ではないが、これを使用することにより更に可とう性が向上する。

単量体(D)を用いる場合、その使用量は、含フッ素共重合体(X)の合成に使用する全単量体に対して1~15モル%が好ましく、5~15モル%がより好ましく、5~10モル%がさらに好ましい。単量体(D)の使用量を1~15モル%とすることにより、単量体(A)~(E)による所期の効果が十分に得られる。

[0019] [単量体(E)]

単量体(E)は、「炭素数3~5のアルキル基であって、3級以上の炭素原子を含むアルキル基」を有するビニルエステルである。

単量体(E)は、一般式： $R'COOCH=CH_2$ (2) [式中のR'は、炭素数3~5のアルキル基であって、3級の炭素原子を含むアルキル基を表す。]で表される。すなわちR'は、炭素数3~5のアルキル基であって、該アルキル基を構成する炭素原子のうちの1以上は3個または4個の炭素原子(エステル結合-COO-を構成する炭素原子を含む)と結合している。R'の炭素数は3~5が好ましく、4がより好ましい。

単量体(E)の具体例としては、ピバリン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバル酸ビニル

、イソ吉草酸ビニル、ヒドロアンゲリカ酸ビニル等が挙げられる。これらのうちで、含フッ素共重合体(X)のガラス転移点が高くなりやすい点でピバリン酸ビニルが好ましい。

含フッ素共重合体(X)において、単量体(E)は1種でもよく2種以上でもよい。

[0020] 単量体(E)の使用量は、含フッ素共重合体(X)の合成に使用する全単量体に対して0～32モル%の範囲内であり、単量体(B)と(E)の合計が全単量体に対して30～50モル%となるようにする。単量体(B)と(E)の合計が30モル%より少ないと含フッ素共重合体(X)のガラス転移点を50℃以上にすることが難しい。該単量体(B)と(E)の合計の含有量は、30～40モル%が好ましい。

すなわち本発明において、単量体(B)が全単量体の30モル%以上である場合は、単量体(E)は使用しなくてもよい(単量体(E)の使用量が0モル%でもよい)。この場合に単量体(E)を使用するとき、その使用量は1モル%以上が好ましく、単量体(B)と(E)の合計が上記の範囲内となるように設定される。

単量体(B)が全単量体の2モル%以上30モル%未満である場合は、単量体(E)は必須であり、含フッ素共重合体(X)の合成に使用する全単量体に対して、1モル%以上32モル%以下の単量体(E)を使用することが好ましい。単量体(B)と(E)の合計は上記の範囲内とする。

本発明において、単量体(B)と単量体(E)を併用することが好ましい。単量体(B)と(E)を併用する場合、含フッ素共重合体(X)の合成に用いられる全単量体における単量体(E)の含有量に対する単量体(B)の含有量のモル比(B)/(E)は、2/39～2/3が好ましく、1/11～10/25がより好ましい。該(B)/(E)が上記範囲の下限值以上、上限値以下であると韌性外観のバランスに優れた塗膜を得ることができる。

[0021] [その他の単量体]

上記単量体(A)～(E)の他に、必要に応じて、クロロトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンと共重合可能な二重結合含有単量体((B)～(E)に含まれるものは除く。)を用いてもよい。かかるその他の単量体の例としては、前記単量体(E)に含まれないビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類、アクリレート類、メタアクリレート類等が挙げられる。

該その他の単量体を使用する場合、その使用量は含フッ素共重合体(X)の合成に

使用する全単量体に対して10モル%以下が好ましい。

[0022] 含フッ素共重合体(X)は、単量体(A)～(E)、および必要であればその他の単量体を所定割合で含む混合物に、重合媒体の存在下または非存在下で、重合開始剤または電離性放射線などの重合開始源を作用せしめて重合反応を行うことによって製造できる。

[0023] 含フッ素共重合体(X)の数平均分子量は10,000～22,000であり、12,000～18,000が好ましい。10,000以上であると一分子当たりの架橋反応可能な官能基の数が充分となり、架橋反応後の塗膜の強度が良好となる。22,000以下であると、熱硬化性粉体塗料における常用の焼付け温度である160℃～220℃の領域での熔融粘度の増大が抑えられて良好な外観の塗膜が得られる。

本発明における含フッ素共重合体(X)の数平均分子量の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)によりポリスチレン換算で求めた値である。

含フッ素共重合体(X)の数平均分子量は、開始剤の添加量、連鎖移動剤の使用、および/または重合系内における単量体の濃度によって制御できる。

[0024] 含フッ素共重合体(X)のガラス転移点は50℃以上である。ガラス転移点が50℃以上であると、固体である粉体塗料同士が常温での保管中に固まって塗装できなくなるブロッキングが良好に防止される。

含フッ素共重合体(X)のガラス転移点は、単量体の側鎖の種類および/または分子量によって制御できる。具体的に、ガラス転移点を50℃以上にするには単量体(B)および単量体(E)を使用することが好ましい。また、含フッ素共重合体(X)の分子量を大きくすることが好ましい。

含フッ素共重合体(X)のガラス転移点の上限は、特に制限されないが、含フッ素共重合体(X)が非結晶性である点、および粉体塗料の塗膜形成時には、塗料の液化を経て硬化するため、一般的な熱硬化粉体塗料の硬化開始温度170～210℃よりも低温の100～120℃付近で液化が始まり、硬化開始温度に到達するまでに被塗装物表面に流展して硬化前の塗膜が良好に形成されることが理想的である点から、100℃以下が好ましい。

本発明の粉体塗料組成物における含フッ素共重合体(X)の含有量は44～80質

量%が好ましく、50～60質量%がより好ましい。

[0025] <硬化剤(Y)>

硬化剤(Y)は、含フッ素共重合体(X)中に存在する架橋反応可能な官能基と反応しうる化合物であればよい。

例えばポリイソシアネート硬化剤が好適である。ポリイソシアネート硬化剤の具体例としては、イソホロンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト体であって、イプシロンカプロラクタムやオキシム類でイソシアネート基が保護されることによって、特定の温度で保護基が解離して反応が開始するように構成されたブロックイソシアネート;イソシアネート基同士をカップリングさせて、特定の温度で解離して反応開始するように構成されたブロック剤フリーポリイソシアネート等が好ましく挙げられる。具体的な商品名として、デグサ社製のベスタゴンシリーズ、バイエル社製のクレランシリーズ、イーストマン社製のアルキュアシリーズ等が挙げられる。

また、ポリイソシアネート以外の硬化剤としては、グリコールウリア構造をもつメラミン硬化剤(例えば、サイメル社製、商品名:パウダーリンクシリーズ)が挙げられる。

またカルボキシル基を有するポリマーを硬化剤として用い、エステル交換触媒で縮合反応させる既知の方法も適用できる(例えば特許3716946号公報、特許第3711624号公報に開示されている)。

本発明の粉体塗料組成物における硬化剤(Y)の含有量は、含フッ素共重合体(X)中に存在する、硬化剤(Y)と反応可能な官能基のモル数を1とするときの、硬化剤(Y)中に存在する架橋反応基のモル数の比(INDEX)が、0.7～1.3であることが好ましく、0.8～1.2がより好ましい。

[0026] <その他の成分>

粉体塗料組成物には、含フッ素共重合体(X)および硬化剤(Y)のほかに、必要に応じて、着色顔料、体質顔料、脱泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、表面調整剤、防腐剤、腐食防止剤、抗菌剤、硬化反応触媒、流動改質剤等の添加剤;ワックス;熱可塑性または熱硬化性のフッ素樹脂;アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の非フッ素樹脂等を含ませてもよい。

本発明の粉体塗料組成物におけるその他の成分の合計の含有量は45質量%以

下が好ましく、30～40質量%がより好ましい。

[0027] 本発明の粉体塗料組成物は、例えば、含フッ素共重合体(X)、硬化剤(Y)、および必要に応じてその他の成分を、固体状態で混合した後、熔融混練し、冷却して塊状とし、これを粉末状に粉砕する方法で製造できる。

各成分を固体状態で混合する工程は、高速ミキサー、V型ミキサー、反転ミキサー等の混合機を用いて行うことができる。各成分は粉末状で混合することが好ましい。

熔融混練工程は、1軸、2軸、遊星ギア等の各種形式の押し出し機を用いて行うことができる。各成分の混合物を加熱熔融状態で練り合わせて、各成分の均一化を図る。押し出された熔融混練物を冷却してペレット状とすることが好ましい。

ペレット状の組成物を粉砕する工程は、ピンミル、ハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機を用いて行うことができる。粉砕後、必要な粒子径を得るため分級工程を行うことが好ましい。

こうして得られる粉体塗料組成物の粒子径は、一般的な粉体塗料の粒子径と同等とすることができる。例えば、50%平均体積粒度分布で25～50 μ m程度が好ましい。粉体塗料の粒子径の測定は、通常、細孔通過時の電位変化を捉える形式、レーザー回折方式、画像判断形式、沈降速度測定方式等の粒子径測定機を用いて行われる。

[0028] 本発明の粉体塗料組成物は、静電塗装機、流動浸漬塗装機、摩擦帯電塗装機、クラウド塗装機、ブラシ型塗装機等の塗装手段を用いて被塗物に塗装される。

被塗物の材質としては、アルミニウム、鉄、マグネシウム等の金属被塗物が好適である。

塗装後、所定の温度で焼付けされることにより、塗膜が形成される。焼付け温度は、使用する硬化剤の反応温度に応じて設定される。例えば、ポリイソシアネート硬化剤を用いる場合の焼付け温度は、通常170～210℃程度である。

塗膜の厚さは、特に制限されないが、一般的に100 μ m以下である。

[0029] 本発明の粉体塗料組成物は、これに含有される含フッ素共重合体(X)のガラス転移点が50℃以上であるため、粉体塗料同士が保管中に固まってしまうブロッキングが良好に防止される。

そして、本発明の粉体塗料組成物を用いて形成された塗膜は、平滑性に優れ、良好な光沢を有し、外観が良好であるとともに、可とう性に優れ、被塗物の変形による損傷が生じ難いほか、塗膜の硬度も高い。また塗膜成分が含フッ素共重合体であるので耐候性能にも優れる。

[0030] このように本発明によれば、粉体塗料のブロッキングを防止しつつ、従来の粉体塗料組成物では両立が困難であった、良好な塗膜外観と良好な物性を同時に達成できる。

その理由は以下のように考えられる。すなわち本発明者らは、熱硬化性粉体塗料の硬化反応後の硬化収縮現象に着目し、同一分子内の架橋性官能基間で架橋が生じる等の現象によって不均一な網目構造をもつ硬化状態が形成されると、不均一な硬化収縮が発生し、その結果、塗膜外観の低下、物性の低下、特に可とう性の低下を招くことを見出した。そして、本発明における上記単量体を特定の割合で共重合させることにより、高いガラス転移点が得られるとともに、含フッ素共重合体における分子の屈曲自由度が抑制されて、同一分子内の架橋性官能基どうしの接近が抑制され、異分子間の架橋反応が促進されて、均一な硬化状態が形成される。その結果、ブロッキングの防止、および塗膜の良好な外観と物性が同時に達成できると考えられる。

特に、単量体(B)および単量体(E)は共重合体の主鎖と結合してないアルキル鎖の鎖長が長く、より主鎖の自由度を抑制する効果が高く、環状のアルキル鎖を持つものに比べ、置換反応も発生しにくい。また単量体(A)がクロロトリフルオロエチレンである場合には前述の交互共重合構造をとることで単量体(C)が適度に共重合体分子内に配分され、架橋反応時の網目構造がより均一になる。したがって、本発明の効果に対する単量体(B)の寄与は大きいと考えられる。また後述の実施例に示されるように、ビニルエーテル類である単量体(B)とビニルエステルである(E)を併用することにより、塗膜の外観および可とう性がより向上する。その理由は詳細には不明であるが、側鎖の主鎖からの距離を変えることで嵩高い側鎖官能基が配向しやすくなるためと考えられる。

実施例

[0031] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定して解釈されるものではない。

以下の例において、含フッ素共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)によりポリスチレン換算で求めた値である。

[0032] [製造例1:含フッ素共重合体(1)の製造]

内容積250mLのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、tert-ブチルビニルエーテル(t-BuVE)の36.5gと、エチルビニルエーテル(EVE)の3.8gと、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)の13.7gとの単量体混合物、キシレンの57.5g、エタノールの16.2g、炭酸カリウムの1.1g、tert-ブチルパーオキシピバレート(PB PV)の50質量%キシレン溶液の0.7g、およびクロロトリフルオロエチレン(CTFE)の65gを導入した。次いで徐々に昇温し、55°Cに達した後、20時間保持した。その後65°Cに昇温し5時間保持した。その後冷却し、ろ過を行って残渣を除去した。

こうして得られた含フッ素共重合体のキシレン溶液を薄膜蒸発し、固形分濃度99質量%以上になるまで乾燥を行った。こうして得られた含フッ素共重合体(1)は、示差熱量測定装置(DSC)によるガラス転移点(Tg)が54°Cであり、クロマトグラフ(GPC)による数平均分子量(Mn)は18,000であった。

下記表1に、含フッ素共重合体の合成に用いた各単量体の使用割合(単位:モル%)を示すとともに、得られた含フッ素共重合体の数平均分子量とガラス転移温度の測定結果を示す(以下、同様。)

[0033] [製造例2:含フッ素共重合体(2)の製造]

前記製造例1において、単量体混合物を、t-BuVEの10.4gと、ピバリン酸ビニル(VPV)の38.5gと、HBVEの13.2gとの混合物に変更した。

キシレンの使用量を55.5g、エタノールの使用量を15.7gにそれぞれ変更した。また、CTFEの使用量を63gに変更した。

その他は製造例1と同様の操作を行い、Tg56°C、Mn12,000の含フッ素共重合体(2)を得た。

[0034] [製造例3:含フッ素共重合体(3)の製造]

単量体(B)を使用せずに含フッ素共重合体を製造した。すなわち、製造例1では単

量体(B)としてtert-ブチルビニルエーテルを使用し、かつ単量体(D)としてエチルビニルエーテルを使用したが、本例ではこれらを使用せず、単量体(D)としてシクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)を使用した。

具体的には、前記製造例1において、単量体混合物を、HBVEの13.3gと、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)の51.2gとの混合物に変更した。

キシレンの使用量を55.8g、エタノールの使用量を15.7gにそれぞれ変更した。また、CTFEの使用量を63gに変更した。

その他は製造例1と同様の操作を行い、Tg53°C、Mn12,000の含フッ素共重合体(3)を得た。

[0035] [製造例4:含フッ素共重合体(4)の製造]

単量体(B)を使用せずに含フッ素共重合体を製造した。すなわち、製造例1では単量体(B)としてtert-ブチルビニルエーテルを使用し、かつ単量体(D)としてエチルビニルエーテルを使用したが、本例ではこれらを使用せず、単量体(D)としてシクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)と2-エチルヘキシルビニルエーテル(2EHVE)を使用した。

具体的には、前記製造例1において、単量体混合物を、HBVEの9.6gと、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)の24g、2-エチルヘキシルビニルエーテル(2EHVE)の22gとの混合物に変更した。

キシレンの使用量を66.5g、エタノールの使用量を18.8gにそれぞれ変更した。また、CTFEの使用量を50gに変更した。

その他は製造例1と同様の操作を行い、含フッ素共重合体(4)のキシレン溶液を得た。DSC及びGPCによるガラス転移点、数平均分子量はTg24°C、Mn12,200であった。

[0036] [製造例5:含フッ素共重合体(5)の製造]

単量体(B)を使用せずに含フッ素共重合体を製造した。すなわち、製造例1では単量体(B)としてtert-ブチルビニルエーテルを使用したが、本例ではこれらを使用せず、単量体(E)としてピバリン酸ビニル(VPV)およびその他の単量体として2-メキシプロペン(2MP)を使用した。

具体的には、前記製造例1において、単量体混合物を、HBVEの12.4gと、エチルビニルエーテル(EVE)の3.8g、2-エトキシプロペン(2MP)の7.7g、ピバリン酸ビニル(VPV)の34.2gとの混合物に変更した。

キシレンの使用量を57.2g、エタノールの使用量を16.1gにそれぞれ変更した。また、CTFEの使用量を64.6gに変更した。

その他は製造例1と同様の操作を行い、Tg54°C、Mn14,000の含フッ素共重合体(5)を得た。

[製造例6:含フッ素共重合体(6)の製造]

前記製造例1において、前記単量体混合物を、t-BuVEの3.1gと、EVEの4.5gと、HBVEの12.1gと、VPVの41.5gの混合物に変更した。キシレンの使用量を56g、エタノールの使用量を15.8gにそれぞれ変更した。また、CTFEの使用量を63.2gに変更した。

その他は製造例1と同様の操作を行い、Tgが52°C、Mnが12,000の含フッ素共重合体(6)を得た。

[0037] [表1]

単量体		単量体の使用割合(モル%)					
		含フッ素 共重合体(1)	含フッ素 共重合体(2)	含フッ素 共重合体(3)	含フッ素 共重合体(4)	含フッ素 共重合体(5)	含フッ素 共重合体(6)
A	CTFE	50	50	50	50	50	50
B	t-BuVE	34	10				3
C	HBVE	11	11	11	10	10	10
D	EVE	5				5	6
	CHVE			34	23		
	2EHVE				17		
E	VPV		29			25	31
その他	2MP					10	
数平均分子量		18000	12000	12000	12200	14000	12000
ガラス転移温度(°C)		54	56	53	24	54	52

[0038] [実施例1~3、比較例1、2]

上記製造例1~3、5、6で得られた含フッ素共重合体(1)~(3)、(5)および(6)をそれぞれ用いて粉体塗料組成物(1)~(3)、(5)および(6)を製造した。

すなわち含フッ素共重合体の116g、硬化剤(デグサ社製、商品名:ベスタゴンB1530)の28g(INDEX=1)、ベンゾインの0.8g、表面調整剤(ビックケミー社製、商品名:BYK-360P)の2g、添加剤としてジブチルスズジラウレートの0.0042g、および着色剤として二酸化チタン(デュポン社製、商品名:タイピュアR960)の70gを、高速ミキサーを用いて、粉末状態で各成分を混合した。得られた混合物を2軸押し機(サーモプリズム社製、16mm押し機)を用いて、120°Cのバレル設定温度にて熔融混練を行い、塗料組成物ペレットを得た。得られたペレットを粉砕機を用いて常温で粉砕し、メッシュによる分級を行い、平均粒子径約40 μ mの粉体塗料組成物(1)~(3)、(5)および(6)を得た。

なお、含フッ素共重合体(4)はガラス転移温度が50°Cより低いいため、粉体塗料組成物を製造できなかった。

[0039] 上記実施例および比較例における平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定機(Sympatec社製、製品名:Helos-Rodos)で測定し、50%平均体積粒度分布により求めた値である。

[0040] [塗膜の物性評価]

(試験片の作成)

上記実施例および比較例で得られた粉体塗料組成物をそれぞれ用い、クロメート処理を行ったアルミ板の一面に、静電塗装機(小野田セメント社製、商品名:GX3600C)を用いて静電塗装を行い、200°C雰囲気中で20分間保持し、その後冷却して塗装膜厚55~65 μ mの塗装板を得た。

得られた各塗装板を試験片として以下の試験を実施した。その結果を下記表2に示す。

[0041] (耐おもり落下性 表撃ち)

JIS K5600-5-3に準拠する試験法で行った。デュポン式衝撃変形試験器を用い、半径6.35mmの撃ち型、受け台、質量500gのおもりを使用し、試験片の塗装面に対しておもりを落下させ、衝撃による変形で割れ・剥がれができない最高のおもり落下高さ(単位はcm)を測定した。

[0042] (耐おもり落下性 裏撃ち)

試験片の非塗装面(塗装面の裏面)に対しておもりを落下させた他は「耐おもり落下性 表撃ち」と同様にした。衝撃による塗装面の変形が生じた部位に対して、透明感圧付着テープによる引き剥ぎを実施し、塗膜の剥がれが生じなかった最高のおもり落下高さ(単位はcm)を測定した。

[0043] (引っかかり硬度)

JIS K5600-5-4に準拠する試験法で行った。きずあとを生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を測定した。

(平滑性)

米国PCIの粉体塗料外観標準板(「外観悪い～外観良い」を「1～10」の10段階で評価、10が最も良い。)を使用し、目視による比較を行って外観の平滑性を数値化した。評価の値が6以上を合格とし、5.5以下を不合格とする。

(鏡面光沢度)

JIS K5600-4-7に準拠する試験法で塗装面の光沢度(60度および20度)を測定した。数値が大きいほど光沢が優れることを示す。

[0044] [表2]

塗膜の評価	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3
	粉体塗料組成物(1)	粉体塗料組成物(2)	粉体塗料組成物(3)	粉体塗料組成物(5)	粉体塗料組成物(6)
耐おもり落下性 表撃ち(cm)	70	45	35	45	75
耐おもり落下性 裏撃ち(cm)	100	40	25	60	100以上
引っかかり硬度	F	H	H	F	F
平滑性	合格	合格	不合格	不合格	合格
	6.5	7	3.5	5.5	7.5
鏡面光沢度 60度	71	76	83	76	74
鏡面光沢度 20度	44	49	55	46	51

[0045] 表2の結果より、実施例1～3は比較例1と比較して、耐おもり落下性が向上しており、外観も目標値を満たしている。比較例2は、比較例1と比べて耐おもり落下性は向上しているものの、外観は目標値を満たしていない。引っかかり硬度および鏡面光沢性はいずれもほぼ同等であった。このことから、実施例1～3では良好な塗膜外観と可とう性が同時に達成されていることが認められた。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の粉体塗料組成物は、粉体塗料として常温で問題なく使用することができるとともに、良好な塗膜外観と可とう性を両立させることができ、耐候性の重要な橋梁、高欄、門扉、フェンス、家屋用サイディング材などの道路建築資材や自動車の車体及び部品、家電製品等に利用可能である。

なお、2006年5月11日に出願された日本特許出願2006-132503号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] (A)クロロトリフルオロエチレンおよび／またはテトラフルオロエチレンの45～55モル%、(B)炭素数が4または5のアルキル基であって、3級の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエーテル類の2～40モル%、(C)架橋反応可能な官能基を有するビニルエーテル類の5～20モル%、および(E)炭素数が3～5のアルキル基であって、3級以上の炭素原子を含むアルキル基を有するビニルエステルの0～32モル%を含み、前記(B)と(E)の合計の含有量が30～50モル%である単量体混合物を重合させてなる共重合体であって、
- ガラス転移点が50℃以上、数平均分子量が10,000～22,000である含フッ素共重合体(X)と、
- 前記架橋反応可能な官能基と反応しうる硬化剤(Y)を含有することを特徴とする粉体塗料組成物。
- [2] 前記単量体混合物における、前記(E)の含有量が1～32モル%である、請求項1に記載の粉体塗料組成物。
- [3] 前記単量体混合物における、前記(E)の含有量に対する前記(B)の含有量のモル比(B)/(E)が2/39～2/3である、請求項1または2に記載の粉体塗料組成物。
- [4] 前記単量体混合物における、前記(B)と(E)の合計の含有量が30～40モル%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。
- [5] 前記単量体混合物が、(D)前記(B)または前記(C)に含まれるビニルエーテル類以外のビニルエーテル類の1～15モル%を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。
- [6] 前記単量体混合物における、前記(D)の含有量が5～15モル%である、請求項5に記載の粉体塗料組成物。
- [7] 前記(D)が炭素数2～6の直鎖状アルキル基を有するビニルエーテル類である、請求項5または6に記載の粉体塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/12(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D129/10(2006.01)i, C09D131/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D127/12, C09D5/03, C09D7/12, C09D129/10, C09D131/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-082295 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0020], [0025] to [0027], [0035], [0041] to [0043] (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-002034 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 January, 2006 (05.01.06), Claims; Par. Nos. [0010] to [0019], [0021] (Family: none)	1-7
Y	JP 07-003202 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; Par. Nos. [0005] to [0009], [0015] to [0016], [0029], [0034], [0038] (Family: none)	1-7

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
28 May, 2007 (28.05.07)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2007 (05.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D127/12(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D129/10(2006.01)i, C09D131/02(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. C09D127/12, C09D5/03, C09D7/12, C09D129/10, C09D131/02			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) CA, REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	J P 2 0 0 3 - 0 8 2 2 9 5 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 3 . 1 9 , 特許請求の範囲, 【0012】 ~ 【0020】 , 【0025】 ~ 【0027】 , 【0035】 , 【0041】 ~ 【0043】 (ファミリーなし)	1-7	
Y	J P 2 0 0 6 - 0 0 2 0 3 4 A (旭硝子株式会社) 2 0 0 6 . 0 1 . 0 5 , 特許請求の範囲, 【0010】 ~ 【0019】 , 【0021】 (ファミリーなし)	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28.05.2007		国際調査報告の発送日 05.06.2007	
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) 天野 宏樹	4V 9272 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
Y	JP 07-003202 A (旭硝子株式会社) 1995.01.06, 特許請求の範囲, 【0005】～【0009】, 【0015】～【0016】, 【0029】, 【0034】, 【0038】 (ファミリーなし)	1-7