

(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10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170966 A1

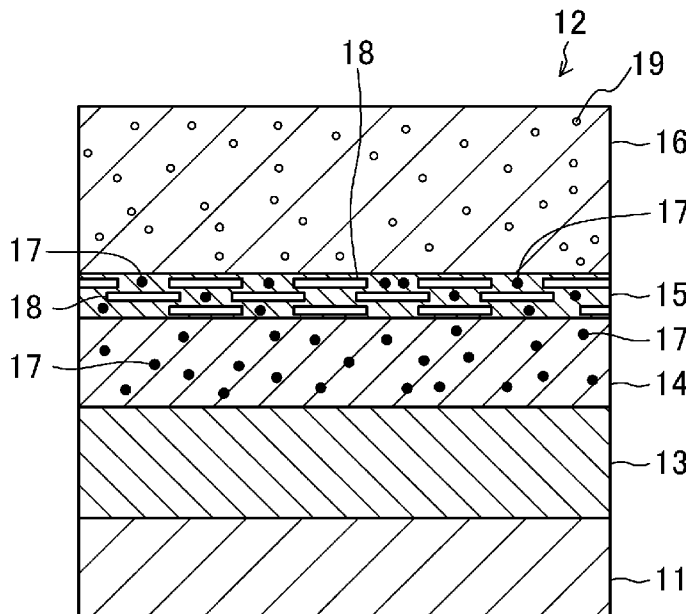
- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013472
- (22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-071882 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: マツダ株式会社(MAZDA MOTOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒7308670 広島県安芸郡府中町新地3番1号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 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). 中村 紀之(NAKAMURA Noriyuki); 〒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). 谷本 修一郎(TANIMOTO Shuichiro); 〒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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: COATING MATERIAL FOR VEHICLE, PRODUCTION PROCESS THEREFOR, AND COATING FILM FORMED FROM SAID COATING MATERIAL FOR VEHICLE

(54) 発明の名称: 車両用塗料、その製造方法及び当該車両用塗料を用いて形成された塗膜

[図2]



(57) Abstract: A coating material for vehicles which includes a coating-forming component, characterized by containing particles of a functional material dispersed in the coating-forming component, the particles of a functional material having an average primary-particle diameter of 1-30 nm.

(57) 要約: 【解決手段】塗料形成成分を含む車両用塗料であって、上記塗料形成成分中に分散された機能性材料の粒子を含み、上記機能性材料の粒子の平均一次粒子径は、1 nm以上30 nm以下であることを特徴とする車両用塗料。

WO 2017/170966 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

車両用塗料、その製造方法及び当該車両用塗料を用いて形成された塗膜
技術分野

[0001] 本発明は、車両用塗料、その製造方法及び当該車両用塗料を用いて形成された塗膜に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、塗料に対して機能性を付与するために数百 nm サイズの機能性材料の粒子を添加することが行われている。

[0003] 例えば特許文献 1 には、200 nm より小さいサイズの二酸化チタン粒子を含む抗菌性塗料の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表 2014-524948 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、車両の塗装材の原料として用いられる車両用塗料では、一般に平均粒子径数百 nm サイズの、例えば紫外線吸収剤や顔料等の機能性材料の粒子を含む原料液に水などの溶媒を加え再分散及び微細化させて、より平均粒子径の小さな機能性粒子を含む車両用塗料を得ることが行われている。

[0006] しかしながら、上記原料液中において数百 nm サイズの機能性粒子は実際にはさらに凝集して数 μ m の二次粒子となっており、水などの溶媒を加えて希釈後さらに微細化しようとしても凝集状態から均一に再分散及び微細化させることが困難であり、平均粒子径が十分に小さく且つ粒度分布が十分に狭い機能性粒子を得ることが困難であり、延いては塗料の透明性や発色性が低くなるという問題があった。

[0007] そこで本発明では、平均粒子径が十分に小さい機能性材料の粒子を含み、

透明度に優れた車両用塗料及びその製造方法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] 上記の目的を達成するために、本発明では、機能性材料の粒子を含む車両用塗料において、機能性材料の粒子の平均一次粒子径が所定範囲内となるようにした。
- [0009] すなわち、ここに開示する車両用塗料は、塗料形成成分を含む車両用塗料であって、上記塗料形成成分中に分散された機能性材料の粒子を含み、上記機能性材料の粒子の平均一次粒子径は、1 nm以上30 nm以下であることを特徴とする。
- [0010] なお、本明細書において、機能性材料の粒子の平均一次粒子径は、後述する車両用塗料の製造方法において、第1分散液又は第2分散液に含有される機能性材料の粒子の動的光散乱方式の粒度分布測定により得られた平均粒子径 D_{50} (nm)をいう。
- [0011] ここに開示する方法は、上述の車両用塗料を製造する方法であって、上記機能性材料の粒子を含有する第1分散液を準備する準備工程と、透過膜を用いて上記第1分散液から不純物を除去して第2分散液を得る除去工程と、上記第2分散液と、上記塗料形成成分とを混合して上記車両用塗料を調製する混合工程とを備えたことを特徴とする。
- [0012] また、ここに開示する塗膜は、上記車両用塗料を用いて好適に形成することができる。なお、好ましい態様では、塗膜中には、平均粒子径が1 nm以上100 μ m以下の機能性材料の粒子が含有され得る。
- [0013] 機能性材料の粒子は、車両用塗料及び塗膜中において、互いに凝集し、粒径の大きな集合体粒子となる傾向がある。従って、車両用塗料及び塗膜中には、集合体を形成していない粒子及び上記集合体粒子の両方が含まれ得る。従って、本明細書において、「塗膜に含まれる機能性材料の粒子」とは、そのような集合体を形成していない粒子及び上記集合体粒子を含む概念である。そして、「塗膜に含まれる機能性材料の粒子の平均粒子径」は、塗膜中における機能性材料の粒子の電子顕微鏡観察結果より算出した粒子径の平均値

である。

発明の効果

[0014] 以上述べたように、本発明によると、平均粒子径の小さな機能性材料の粒子が均一に分散した、透明度の高い車両用塗料及びその製造方法、及び当該車両用塗料を用いて形成された塗膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、一実施形態に係る車両用塗料の製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図2]図2は、一実施形態に係る車両用塗料を用いて形成された車体の積層塗膜の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。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。

[0017] <車両用塗料>

本実施形態に係る車両用塗料は、例えば自動車、航空機、電車等の車体の外装等に形成する塗膜用の材料として用いることができる塗料である。

[0018] 車両用塗料は、樹脂等の塗膜形成成分、機能性材料の粒子、必要に応じてその他の添加剤等を混合して調製される。

[0019] 塗料形成成分としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を例示することができる。さらに、上記樹脂のうち硬化性官能基を有するものと、これらの官能基と反応しうるアミノ樹脂や必要によりブロック化されたイソシアネート樹脂等の硬化剤とを含むことができる。

[0020] 機能性材料の粒子としては、例えば、顔料、劣化防止剤、強度確保材等の粒子が挙げられる。

[0021] 塗料は、必要に応じて、その他の表面調整剤、粘性制御剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の当業者によってよく知られている各種添加剤を含むことがで

きる。

[0022] <車両用塗料の製造方法>

以下に、本実施形態に係る車両用塗料の製造方法について説明する。

[0023] [準備工程]

図1に示すように、機能性材料の粒子を含有する第1分散液を準備する（S1）。第1分散液としては、市販のものを用いてもよいし、所望の機能性材料の粒子を含有するものを調製してもよい。

[0024] 機能性材料の粒子を含有する第1分散液には、市販のもの、調製したものに拘わらず、酸などの不純物が含有されている。塗料を調製する際には、これらの不純物を取り除いてから、塗膜形成成分等と混合させる必要がある。

[0025] [除去工程]

そして、透過膜を用いて浸透圧により第1分散液から不純物を除去する（S2）。具体的には、透過膜で形成された流路に、第1分散液をそのまま、又は例えば水や有機溶媒等で希釈したものを流し、透過膜外に配置された水や有機溶媒等に、酸等のサイズの小さな分子等の不純物のみを透過・溶解させることでこれらの不純物を除去する。そうして、不純物が除去された第2分散液を得る。

[0026] 透過膜は、機能性材料の粒子と不純物とを分離可能な膜であればよく、具体的には例えば、高分子素材の中空糸膜、セラミック膜等を用いることができる。

[0027] [混合工程]

そして、上記第2分散液と、上述の塗料形成成分と、必要に応じて各種添加剤を混合して車両用塗料を調製する（S3）。機能性材料の粒子は、そのまま及び／又は集合体粒子を形成して、塗料形成成分中に分散されている。

[0028] ここに、本実施形態における車両用塗料の製造方法は、除去工程S2において透過膜を用いて不純物を除去することにより、得られた第2分散液中における機能性材料の粒子の濃度を粒子が凝集を起こさない程度の濃度に保持し、そのまま、塗料形成成分、その他の添加剤及び溶剤等を加えて塗料化す

ることにある。

[0029] なお、第2分散液に含まれる機能性材料の粒子の濃度は、機能性材料の種類により適宜変更されるものであり、特に限定されるものではないが、例えば0.1 g/L以上10 g/L以下、好ましくは0.2 g/L以上5 g/L以下とすることができる。

[0030] 第2分散液中の機能性材料の粒子の濃度が過度に高くなると、機能性材料の粒子は、分子間力により凝集し二次粒子化する。機能性材料の粒子の濃度が高くなるにつれて、その二次粒子は大きく成長し、例えば5 nm程度の平均粒子径 D_{50} を有する粒子であっても、凝集して平均粒子径 D_{50} が60 nm程度の二次粒子となる。そうすると、塗料化するとき、例えば超音波処理等を施して、機能性材料の粒子を再分散・微細化しようとしても、二次粒子の再分散・微細化が進行しづらく、機能性材料の粒子は大きく成長した二次粒子のまま塗料中に分散することになる。このように実質的に粒子径の大きな機能性材料の粒子が分散した塗料では、塗料及び該塗料により形成した塗膜の透明感が低下し、発色に濁りが生じ得る。

[0031] この点、本構成によれば、機能性材料の粒子の平均一次粒子径を範囲に保つことにより、機能性材料の粒子の凝集が抑制され、二次粒子の過度の成長が抑制される。そして、上述の第2分散液を用いて車両用塗料を調製することにより、平均粒子径の小さな機能性材料の粒子が均一に分散した車両用塗料が得られる。このような車両用塗料は、機能性材料の粒子の平均粒子径が十分に小さいために、レイリー散乱の効果が少なくなり高い透明感と鮮やかな発色を与え得る。そして、このような車両用塗料を用いて被塗層物表面に塗膜を形成すると、当該塗膜中における機能性材料の粒子の分散性が高まり、塗膜の鮮やかな発色と高い透明性が確保される。

[0032] 第1分散液及び第2分散液中において機能性材料の粒子は分散しており、上述の理由から、その平均一次粒子径は、好ましくは1 nm以上30 nm以下、より好ましくは1 nm以上25 nm以下、特に好ましくは2 nm以上20 nm以下である。

[0033] なお、車両用塗料の形態としては特に限定されず、溶剤型、水分散型、水溶型のいずれであってもよい。塗布される車両用塗料が溶剤型、水分散型または水溶型である場合、その固形分濃度および粘度は、有機溶剤（非水系溶媒）および／または水（水系溶媒）を用いて希釈することによって適宜調整することができる。

[0034] 車両用塗料中に含有される機能性材料の粒子の含有量としては特に限定されないが、被塗層物表面に塗膜を形成したときに濁りのない発色を与える観点から、機能性材料の粒子の質量濃度（塗料に含まれる機能性材料の粒子の質量）／（塗料に含まれる機能性材料の粒子の質量と塗料形成成分の固形分質量の和）で3～20質量%とすることが好ましい。3質量%より少ないと、機能性材料がもたらす機能を塗膜に十分にもたらすことができないおそれがある。20質量%を超えると、塗料粘度が増加し塗装性が不足し表面平滑性が得られず、塗膜品質も低下するおそれがある。また、樹脂分子の結合が少なくなるため、耐傷性や水浸み込み性などの物性が低下するおそれがある。より好ましい濃度は5～15質量%である。

[0035] <塗膜の形成>

車両用塗料を用いて塗膜が形成される被塗装物としては、例えば、鉄、鋼、アルミニウム、スズ、亜鉛等の金属やこれらを含む合金、および、これらの金属のメッキまたは蒸着した成型物、ならびに、ガラス、プラスチックや発泡体による成型物等を挙げることができ、具体的には、自動車車体や自動車部品が挙げられる。被塗装物は、その表面に下塗り塗膜、中塗り塗膜が設けられていてもよい。

[0036] 車両用塗料の塗布方法としては特に限定されず、車両用塗料の種類および形態に応じて適宜選択することができ、具体的には、溶剤型、水分散型または水溶型の場合、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装および静電スプレー塗装等を挙げることができる。膜厚としては特に限定されないが、通常、乾燥膜厚で2～200 μm 、より好ましくは2～50 μm である。

[0037] なお、塗膜中に含有される機能性材料の粒子の平均粒子径は、優れた透明

性を有し鮮やかな発色をもたらす観点から、好ましくは1 nm以上100 μm以下、より好ましくは2 nm以上100 nm以下、特に好ましくは2 nm以上50 nm以下である。

[0038] <積層塗膜の構成例>

図2は、本実施形態に係る車両用塗料を用いて自動車の車体11の表面に設けられた積層塗膜12（塗膜）の一例である。積層塗膜12は、着色ベース塗膜14、メタリックベース塗膜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。

[0039] 本実施形態に係る車両用塗料は、例えば、図2に示すように、着色ベース塗膜14、メタリックベース塗膜15及び透明クリヤ塗膜16等の形成に用いられる着色ベース塗料、メタリックベース塗料、クリヤ塗料等として用いることができる。

[0040] 車両用塗料をこれらの塗料として用いる場合は、得られる塗膜の性能の観点から、硬化型塗料であることが好ましい。これらの塗料、延いては着色ベース塗膜14、メタリックベース塗膜15及び透明クリヤ塗膜16には、機能性材料の粒子として顔料粒子17や劣化防止剤粒子19等が含有されている。またメタリックベース塗料、延いてはメタリックベース塗膜15には、その他の添加剤として光輝材18が含有されている。

[0041] 顔料粒子17は、上記被塗装物表面の色を隠蔽するとともに、積層塗膜に濁りのない発色や透明性を与えるものであり、例えば、カーボンブラック、鉄黒、クロム黒、クロム酸銅、チタン系黒色顔料酸化鉄、ピグメントブラック、アニリンブラック、ペリレン等を例示することができる。これらの顔料を、ナノ結晶や粒子の態様として微細化及び均一分散化を進めることにより、塗膜により一層鮮やかな発色と透明感を与えることができる。

[0042] また、顔料粒子17は、顔料のナノ結晶又は粒子表面に、例えば親水性基や疎水性基が導入されたシリカコート等のコーティングを有するものを用いてもよい。これにより、顔料粒子17の水系溶媒又は非水系溶媒との親和性

が向上するとともに、塗料中での顔料粒子 17 の分散性が向上する。

[0043] 劣化防止剤粒子 19 は、例えば紫外線吸収剤等の粒子であり、具体的には酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の粒子を挙げることができる。

[0044] 光輝材 18 は、積層塗膜に明度を与えるための添加剤であり、例えば、フレーク状のアルミニウム粉、アルミナ粉、ブロンズ粉、銅粉、スズ粉、亜鉛粉、リン化鉄、金属コーティングマイカ粉、二酸化チタンコーティングマイカ粉等を例示することができる。光輝材 18 としては、所定の光線反射率を効率的に得て、良好な意匠性を得る点から、例えば粒径 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下、厚さ $25\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下のフレーク状のアルミニウム粉、すなわち、アルミフレーク等が挙げられる。

実施例

[0045] 次に、具体的に実施した実施例について説明する。

[0046] 実施例及び比較例の構成及び評価結果を表 1 に示す。

[0047] [表1]

	機能性材料 の粒子	第 1 分散液 平均粒子径 D_{50} (nm)	塗膜 平均粒子径 (nm)	塗料の ヘイズ
実施例 1	ペリレン ナノ結晶	15	27	<0.1
比較例 1		15	55	8
実施例 2		2	7	<0.1
比較例 2		40	85	10
実施例 3	酸化鉄 粒子	7	20	<0.1
比較例 3		7	62	11

[0048] <実施例 1>

[第 2 分散液の調製]

市販のペリレンのナノ結晶を含む硫酸溶液を第 1 分散液として用いた。

[0049] 透過膜（日本ガイシ社製セフィルトUF、孔径 $10\ \text{nm}$ ）を用いて形成された流路を備えた透過装置に、第 1 分散液を水で希釈しながら導入し、硫酸

分子等の不純物を除去後濃縮して第2分散液を得た。第2分散液中におけるペリレンのナノ結晶の濃度は2 g/Lであった。

[0050] [車両用塗料の調製]

ステンレス容器に日本ペイント社製アクリル樹脂65.6質量部（固形分量）を入れ、これにペリレンのナノ結晶を含む第2分散液をペリレン換算で11.0質量部加えて分散させた。次いでユーバン128（三井化学社製ブチル化メラミン樹脂、商品名）15.5質量部（固形分量）を加えて卓上攪拌機で攪拌し、表1に示す車両用塗料を調製した。これを塗装粘度に調整した。

[0051] [被塗装物の調製]

リン酸亜鉛処理したガル鋼板に、パワーニクス110（日本ペイント社製カチオン電着塗料組成物）を乾燥膜厚が20 μm となるように電着塗装し、160℃で30分間加熱硬化し電着塗膜を形成した。これを被塗装物とした。

[0052] [塗膜の形成]

上記被塗装物に、上記車両用塗料を乾燥膜厚が12 μm となるようにメタベル（回転霧化式静電塗装機）により塗装した。

[0053] <比較例1>

除去工程において、透過膜を用いた不純物除去の代わりにペリレンのナノ結晶を沈殿させて上澄み液を除去し、ペリレンのナノ結晶を得た以外は、実施例1と同様に車両用塗料を調製し、塗膜を形成した。

[0054] <実施例2>

表1に示すように、第1分散液中のペリレンナノ結晶の平均粒子径 D_{50} が異なることと、透過膜（日本ガイシ社製セフィルトNF、孔径1 nm）を用いた以外は、実施例1と同様に車両用塗料を調製し、塗膜を形成した。

[0055] <比較例2>

表1に示すように、第1分散液中のペリレンナノ結晶の平均粒子径 D_{50} が異なる以外は、実施例1と同様に車両用塗料を調製し、塗膜を形成した。

[0056] <実施例 3>

市販の酸化鉄粒子の硫酸溶液を第 1 分散液として、実施例 1 のペリレンナノ結晶と同様に、透過膜（日本ガイシ社製セフィルト NF、孔径 1 nm）を用いた透過装置により不純物を除去後濃縮して第 2 分散液を得た。このときの第 2 分散液中における酸化鉄粒子の濃度は 0.5 g/L であった。

[0057] [塗料の調製]

ステンレス容器に日本ペイント社製アクリル樹脂 65.6 質量部（固形分量）を入れ、これに酸化鉄粒子を含む第 2 分散液を酸化鉄換算で 11.0 質量部加えて分散させた。次いでユーバン 128（三井化学社製ブチル化メラミン樹脂、商品名）15.5 質量部（固形分量）を加えて卓上攪拌機で攪拌し、表 1 に示す塗料を調製した。これを塗装粘度に調整した。

[0058] [被塗装物の調製]

実施例 1 と同様に被塗層物を調製した。

[0059] [塗膜の形成]

上記被塗装物に、上記塗料を乾燥膜厚が 12 μm となるようにメタベル（回転霧化式静電塗装機）により塗装した。

[0060] <比較例 3>

除去工程において、透過膜を用いた不純物除去の代わりに酸化鉄粒子を沈殿させて上澄み液を除去し、第 2 分散液を得た以外は、実施例 2 と同様に車両用塗料を調製し、塗膜を形成した。

[0061] <物性評価>

[機能性材料の粒子の平均粒子径]

実施例 1～3 及び比較例 1～3 の第 1 分散液に含まれる機能性材料の粒子の平均粒子径 D_{50} について、動的光散乱方式の粒度分布測定により評価した。

[0062] また、実施例 1～3 及び比較例 1～3 の塗膜に含まれる機能性材料の粒子の平均粒子径について、透過型電子顕微鏡（TEM、JEOL 社製）観察により評価した。なお、評価は、粒子 50 個程度の粒子径の平均値である。

[0063] [塗料のヘイズ測定]

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の各塗料について、その透明度を評価するため、ヘイズ測定を行った。ヘイズ測定には、スガ試験機社製ヘイズコンピュータ HGM-3D を用いた。なお、各塗料は、市販の透明なサンプル管に充填した状態で測定に供し、空のサンプル管の測定値を基準として、ヘイズを求めた。

[0064] <考察>

表 1 に示すように、実施例 1 及び比較例 1 並びに実施例 3 及び比較例 3 における第 1 分散液では、平均粒子径 D_{50} が各々 15 nm 並びに 7 nm、また、実施例 2 の第 1 分散液では、平均粒子径 D_{50} が 2 nm であり、機能性材料の粒子は十分に小さな粒子となっている。比較例 2 の第 1 分散液では、平均粒子径 D_{50} が 40 nm であり、機能性材料の粒子は大きめの粒子となっている。

[0065] 次に塗膜の平均粒子径を比較すると、実施例 1, 2, 3 では各々 27 nm、7 nm 及び 20 nm であり、2 ～ 3 個程度の粒子が凝集していることが判った。一方、比較例 1, 3 では、各々 55 nm 及び 62 nm であり、4 ～ 9 個程度の粒子が凝集していることが判った。なお、比較例 2 では、塗膜の平均粒子径 D_{50} は 85 nm であり、実施例 1, 2, 3 と同様に 2 ～ 3 個程度の粒子が凝集していると考えられるが、第 1 分散液中の粒子の大きさが大きいため、平均粒子径は 50 nm を超える大きさとなっていることが判った。

[0066] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の塗料のヘイズを測定すると、実施例 1, 2, 3 ではいずれも 0.1 未満で優れた透明性を示したのに対し、比較例 1, 2, 3 では、8、6 及び 11 で透明性が劣ることが判った。

[0067] 以上より、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1, 3 の結果から、透過膜を用いて第 1 分散液から不純物を除去することにより、塗膜中の機能性材料の粒子の過度の凝集を抑制し、透明性に優れ濁りのない発色を有する塗膜を与える塗料をもたらすことが判った。また、比較例 2 の結果から、透過膜を用いた場合であっても、第 1 分散液中の機能性材料の粒子の平均粒子径 D_{50} が 40

n mまで大きくなると、塗膜中の機能性材料の粒子の大きさも大きくなるため、透明性が低下することが判った。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、平均粒子径の小さな機能性材料の粒子が溶液内に均一に分散した、透明度の高い車両用塗料、その製造方法及び当該車両用塗料を用いて形成された車両用塗膜を提供することができるので、極めて有用である。

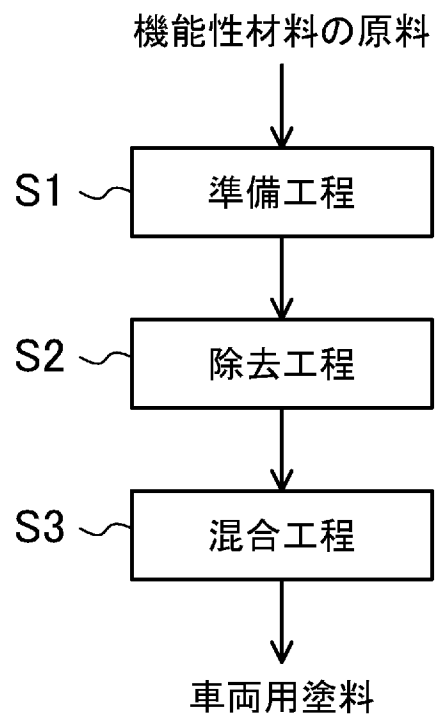
符号の説明

- [0069] 1 7 顔料粒子（機能性材料の粒子）
1 9 劣化防止剤粒子（機能性材料の粒子）

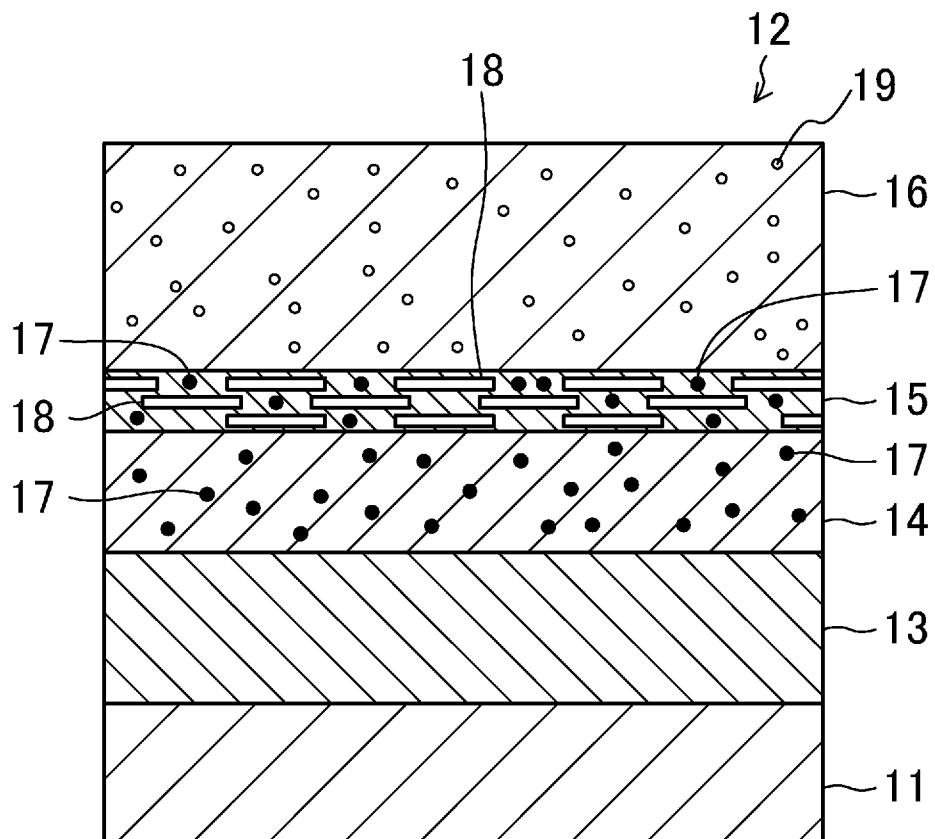
請求の範囲

- [請求項1] 塗料形成成分を含む車両用塗料であって、
上記塗料形成成分中に分散された機能性材料の粒子を含み、
上記機能性材料の粒子の平均一次粒子径は、1 nm以上30 nm以下である
ことを特徴とする車両用塗料。
- [請求項2] 請求項1に記載された車両用塗料を製造する方法であって、
上記機能性材料の粒子を含有する第1分散液を準備する準備工程と、
透過膜を用いて上記第1分散液から不純物を除去して第2分散液を得る除去工程と、
上記第2分散液と、上記塗料形成成分とを混合して上記車両用塗料を調製する混合工程とを備えた
ことを特徴とする車両用塗料の製造方法。
- [請求項3] 請求項1に記載された車両用塗料を用いて形成された塗膜。
- [請求項4] 請求項3に記載された塗膜であって、
平均粒子径が1 nm以上100 μ m以下の機能性材料の粒子を含有
することを特徴とする塗膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, C09D7/12(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)

C09D201/00, B05D7/14, C09D7/12

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-285632 A (Mikuni Color Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; examples; table 1; paragraphs [0029], [0046] (Family: none)	1-4
X A	JP 2007-211155 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; examples; paragraphs [0086] to [0089], [0101] (Family: none)	1, 3-4 2
X A	JP 2006-131734 A (Teijin Chemicals Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims; examples; paragraphs [0072], [0082] (Family: none)	1, 3-4 2

☒ 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
28 April 2017 (28.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

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/JP2017/013472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-123766 A (Toto Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), claims; examples; paragraphs [0001], [0072]; table 2 (Family: none)	1, 3-4 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, C09D7/12(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. C09D201/00, B05D7/14, C09D7/12

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）

CAplus (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 請求項の番号
X	JP 2008-285632 A（御国色素株式会社）2008.11.27, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1, [0029], [0046] (ファミリーなし)	1-4
X --- A	JP 2007-211155 A（住友大阪セメント株式会社）2007.08.23, 特許請求の範囲, 実施例, [0086]-[0089], [0101] (ファミリーなし)	1, 3-4 --- 2

☒ 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

28.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

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）

小久保 敦規

4Z

4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X --- A	JP 2006-131734 A (帝人化成株式会社) 2006. 05. 25, 特許請求の範囲, 実施例, [0072], [0082] (ファミリーなし)	1, 3-4 --- 2
X --- A	JP 2004-123766 A (東陶機器株式会社) 2004. 04. 22, 特許請求の範囲, 実施例, [0001], [0072], 表 2 (ファミリーなし)	1, 3-4 --- 2