

明 細 書

発明の名称：

粉体塗料組成物、硬化膜の製造方法、および塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、粉体塗料組成物、硬化膜の製造方法、および塗装物品に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化やオゾン層破壊、酸性雨等の地球的規模の環境破壊問題が大きくクローズアップされ、国際的に地球環境汚染対策が叫ばれており、これに伴い環境保護の観点から各種規制が行われるようになってきた。その中で、有機溶剤（VOC）の大気中への放出は大きな問題になっており、各業界においてもVOC規制強化の流れと共に脱有機溶剤化（脱VOC）の動きが活発になっている。塗料業界においても従来の有機溶剤型塗料に代わり得るものとして、VOCを全く含まず、排気処理・廃水処理が不要で回収再利用も可能な環境に優しい塗料として粉体塗料への期待が高まっている。

[0003] 粉体塗料としては、アクリル樹脂系や、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系の粉体塗料が主に使用されている。しかしながら、これらの粉体塗料は、耐候性に劣るという欠点がある。

一方、このような欠点を改良する粉体塗料として、フッ素樹脂を用いたフッ素樹脂系粉体塗料も開発されている（たとえば、特許文献1参照）。

また、コストダウン等を目的にポリエステル樹脂とフッ素樹脂をブレンドした粉体塗料も提案されている（たとえば、特許文献2参照）。

[0004] ポリエステル樹脂とフッ素樹脂をブレンドした粉体塗料は、アクリル樹脂系、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系の粉体塗料と比較し、耐候性に優れるが、使用するポリエステルの種類によっては、フッ素樹脂層に由来する耐候性向上の効果が発現しにくい場合があった。

[0005] また、ポリエステル樹脂の上にフッ素樹脂をコートして、2コートとする

ことで低コストで耐候性に優れた塗膜を形成することもできるが、２コートしなければならないので、塗膜の形成工程が煩雑となる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－２６６３６１号公報

特許文献2：特開２０１１－１２１１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、１コート塗装で、フッ素樹脂層とポリエステル層とを有し、耐水性、耐薬品性、および耐候性に優れた硬化膜を形成できる、粉体塗料組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、次の〔１〕～〔１２〕の構成を有する粉体塗料組成物、硬化膜の製造方法、および塗装物品を提供する。

[0009] 〔１〕フッ素樹脂（Ａ）、ポリエステル重合体（Ｂ）、硬化剤（Ｃ）および紫外線吸収剤（Ｄ）を含有する粉体塗料組成物であって、

ポリエステル重合体（Ｂ）が、炭素数８～１５の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数２～１０の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体であることを特徴とする粉体塗料組成物。

[0010] 〔２〕前記フッ素樹脂（Ａ）が水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１）である、〔１〕の粉体塗料組成物。

〔３〕前記フッ素樹脂（Ａ）がポリビニリデンフルオリドである、〔１〕の粉体塗料組成物。

[0011] 〔４〕水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１）、ポリエステル重合体（Ｂ）、ブロック化イソシアネート系硬化剤（Ｃ１）、無機系紫外線吸収剤、および分子量が２００～１，０００であり融点が５０～１５０℃の有機系紫外線吸収剤からなる群から選ばれる紫外線吸収剤（Ｄ１）を含有する粉体塗料組成物で

あって、

ポリエステル重合体（Ｂ）が、炭素数８～１５の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数２～１０の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体であることを特徴とする粉体塗料組成物。

[0012] [５]前記ポリエステル重合体（Ｂ）中の芳香族多価カルボン酸化合物由来の単位が、フタル酸由来の単位、イソフタル酸由来の単位、テレフタル酸由来の単位、ナフタレンジカルボン酸由来の単位、トリメリット酸由来の単位およびピロメリット酸由来の単位からなる群から選ばれる単位の少なくとも１種からなる、[１]～[４]のいずれかの粉体塗料組成物。

[６]前記ポリエステル重合体（Ｂ）が、前記芳香族多価カルボン酸化合物由来の単位を、ポリエステル重合体中の全単位に対して３０～６０モル％含有し、かつ、数平均分子量が５００～５，０００である、[１]～[５]のいずれかの粉体塗料組成物。

[0013] [７]前記フッ素樹脂（Ａ）と前記ポリエステル重合体（Ｂ）との含有比率が、質量比で７０／３０～１０／９０である、[１]～[６]のいずれかの粉体塗料組成物。

[８]前記硬化剤（Ｃ）の含有量が、前記フッ素樹脂（Ａ）と前記ポリエステル重合体（Ｂ）の合計１００質量部に対して、１０～１００質量部である、[１]～[７]のいずれかの粉体塗料組成物。

[0014] [９]さらに、顔料（Ｅ）を含有する、[１]～[８]のいずれかの粉体塗料組成物。

[１０]さらに、分子量が３００～５，０００であり、融点が５０～２５０℃のヒンダードアミン系光安定剤（Ｇ）を含有する、[１]～[９]のいずれかの粉体塗料組成物。

[0015] [１１]前記[１]～[１０]のいずれかの粉体塗料組成物を基材に塗装して基材上に前記粉体塗料組成物の溶融物からなる塗膜を形成し、前記粉体塗料組成物中の反応成分を反応させ、次いで、溶融状態の塗膜を室温まで冷却して固化させることを特徴とする硬化膜の製造方法。

[0016] [12]前記[11]の製造方法によって製造された硬化膜を表面に有することを特徴とする塗装物品。

発明の効果

[0017] 本発明の粉体塗料組成物は、1コート塗装で形成された塗膜であっても、粉体塗料組成物の溶融、硬化過程でフッ素樹脂層とポリエステル層が層分離して2層構造の硬化膜となり、その結果として耐水性、耐薬品性、および耐候性に優れた硬化膜を形成できる。

発明を実施するための形態

[0018] 本明細書における「塗膜」とは、本発明の粉体塗料組成物を塗装して形成された該粉体塗料組成物の溶融物からなる膜である。

本明細書における「硬化膜」とは、前記塗膜を固化させることにより形成される膜である。

本明細書における「1コート塗装」とは、1回だけ塗装する方法である。

本明細書における粉体塗料組成物の「溶融、硬化過程」とは、粉体塗料組成物を溶融状態にし、その中の反応成分を反応させ、その後固化させるまでの過程である。

[0019] 本明細書における「単位」とは、重合体中に存在して重合体を構成する、単量体に由来する部分をいう。炭素－炭素不飽和二重結合を有する単量体の付加重合により生じる、該単量体に由来する単位は、該不飽和二重結合が開裂して生じた2価の単位である。ポリエステル重合体を構成する、多価カルボン酸化合物に由来する単位は、多価カルボン酸化合物の少なくとも1個のカルボキシ基から水酸基を除いた1価以上の単位であり、多価アルコール化合物に由来する単位は、多価アルコール化合物の少なくとも1個の水酸基から水素原子を除いた1価以上の単位である。また、ある単位の構造を重合体形成後に化学的に変換したのも単位という。

なお、以下、場合により、個々の単量体化合物に由来する単位をその単量体化合物名に「単位」を付した名称で呼ぶ。

[0020] [粉体塗料組成物]

本発明の粉体塗料組成物を基材に1コート塗装して粉体塗料組成物の溶融物からなる塗膜を形成し、該組成物中の反応成分を反応させ、その後塗膜を冷却して固化させる際に、フッ素樹脂（A）を主成分とするフッ素樹脂層と、ポリエステル重合体（B）を主成分とするポリエステル層とが層分離する。基材側にはポリエステル層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置する。

本発明の粉体塗料組成物は、フッ素樹脂（A）、ポリエステル重合体（B）、硬化剤（C）および紫外線吸収剤（D）を含有する。また、必要に応じて硬化触媒（F）、ヒンダードアミン安定剤（G）およびその他の成分（H）を含有してもよい。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0021] 1. フッ素樹脂（A）

本発明におけるフッ素樹脂（A）は、フルオロオレフィンの単独重合体や共重合体等の含フッ素重合体からなる。共重合体の場合はフルオロオレフィンの2種以上の共重合体、フルオロオレフィンの1種以上とフルオロオレフィン以外の含フッ素単量体の1種以上との共重合体、フルオロオレフィンの1種以上とフッ素原子を有しない単量体の1種以上との共重合体等が挙げられる。

[0022] フルオロオレフィンとは、炭化水素系オレフィン（一般式 C_nH_{2n} ）の水素原子の1個以上がフッ素原子で置換された化合物である。

フルオロオレフィンの炭素数は、2～8が好ましく、2～6がより好ましい。

フルオロオレフィンにおけるフッ素原子の数は、2以上が好ましく、3～4がより好ましい。フッ素原子の数が2以上であれば、硬化膜の耐候性が優れる。フルオロオレフィンにおいては、フッ素原子で置換されていない水素原子の1個以上が塩素原子で置換されていてもよい。塩素原子があると、顔料等、特に、シアニンプルーやシアニングリーンといった有色の有機顔料を分散させやすい。また、含フッ素重合体のガラス転移温度を、50℃以上に設計することができ、ブロッキングを防止できる。

[0023] フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン（T F E）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリドおよびビニルフルオリドからなる群から選ばれる１種以上が好ましく、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンがより好ましい。

フルオロオレフィンは、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

フルオロオレフィン単位としては、フルオロオレフィンの重合により直接形成される単位が好ましい。

[0024] 本発明におけるフッ素樹脂（Ａ）としては、たとえば、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、「P F A」とも記す。）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、「F E P」とも記す。）、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、「E P A」とも記す。）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「E T F E」とも記す。）、ポリビニリデンフルオリド（以下、「P V D F」とも記す。）、ポリビニルフルオリド（以下、「P V F」とも記す。）、ポリクロロトリフルオロエチレン（以下、「P C T F E」とも記す。）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（以下、「E C T F E」とも記す。）等が挙げられる。

これらの含フッ素重合体は、必要に応じて、その本質的な特性を損なわない範囲で、他の単量体に由来する単位をさらに含んでもよい。

他の単量体に由来する単位とは、当該含フッ素重合体を構成する単位として必須の単位を形成する単量体（たとえばE T F Eにおけるエチレンおよびテトラフルオロエチレン、P F Aにおけるテトラフルオロエチレンおよびペルフルオロ（アルキルビニルエーテル））以外の単量体に基づく単位を示す。

基材（特にアルミニウム製基材）への密着性に優れ、シーリング剤による

アルミニウム製カーテンウォールの固定がしやすい等の点からは、P V D F が特に好ましい。

[0025] 本発明におけるフッ素樹脂（A）としては、融点が300℃以下で溶融する含フッ素重合体が好ましい。200℃以下がより好ましく、180℃以下が特に好ましい。上限値以下であれば、硬化膜の平滑性に優れる。

[0026] 本発明におけるフッ素樹脂（A）としては、反応性基を有する含フッ素重合体であってもよい。反応性基としては水酸基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられる。フッ素樹脂（A）としては、特に水酸基を含有する含フッ素重合体（A1）（以下、「水酸基含有含フッ素重合体（A1）」とも記す。）が好ましい。水酸基含有含フッ素重合体（A1）は、水酸基を含むため、硬化剤としてイソシアネート系硬化剤（特にブロック化イソシアネート系硬化剤（C1））を用いた場合に、硬化速度に優れる。また、顔料等を分散させやすく、高光沢（60°グロスで、60以上）の硬化膜が得られる点で好ましい。

[0027] 水酸基含有含フッ素重合体（A1）としては、フルオロオレフィンに由来する単位と、フルオロオレフィンと共重合可能な、水酸基を有する単量体（以下、「単量体（a1）」と記す。）に由来する単位と、必要に応じてフルオロオレフィンおよび単量体（a1）以外の他の単量体（以下、「単量体（a2）」と記す。）に由来する単位とを有する水酸基含有含フッ素重合体が好ましい。

また、水酸基含有含フッ素重合体（A1）としては、重合体の反応性基変換で水酸基を導入した水酸基含有含フッ素重合体であってもよい。このような水酸基含有含フッ素重合体としては、フルオロオレフィンに由来する単位と、水酸基以外の反応性官能基を有する単量体に由来する単位と、必要に応じて前記単量体（a2）とを有する含フッ素重合体に、前記反応性官能基と反応する第2の反応性官能基と水酸基を有する化合物を反応させて得られる含フッ素重合体（A1-2）が好ましい。

上記単量体（a1）および単量体（a2）等のフルオロオレフィンと共重

合させる単量体としては、フルオロオレフィン以外のフッ素原子を有する単量体であってもよいが、フッ素原子を有しない単量体が好ましい。

[0028] 単量体 (a 1) は、水酸基を有する単量体である。

水酸基を有する単量体としては、たとえば、アリルアルコール；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノ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；2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル；ヒドロキシプロピオン酸ビニル等のヒドロキシアルカン酸ビニル；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。

単量体 (a 1) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] 単量体 (a 2) としては、ビニル系単量体、すなわち、炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましい。ビニル系単量体は、フルオロオレフィンとの交互共重合性に優れ、重合収率が高くできる。また、未反応で残存した場合でも、硬化膜への影響が少なく、かつ、製造工程で容易に除去できる。

ビニル系単量体としては、たとえば、ビニルエーテル、アリルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、カルボン酸アリルエステル、オレフィン等が挙げられる。

[0030] ビニルエーテルとしては、たとえば、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）等のシクロアルキルビニルエーテル；ノニルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルが挙げられる。

アリルエーテルとしては、たとえば、エチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテルが挙げられる。

[0031] カルボン酸ビニルエステルとしては、たとえば、酢酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸、プロピオン酸等のカルボン酸のビニルエステルが挙げられる。

また、分枝鎖状のアルキル基を有するカルボン酸のビニルエステルとして、市販されているベオバー 9、ベオバー 10（いずれもシェル化学社製、商品名）等を使用してもよい。

カルボン酸アリルエステルとしては、たとえば、前記カルボン酸ビニルエステルで挙げたカルボン酸のアリルエステルが挙げられる。

オレフィンとしては、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

単量体（a 2）は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0032] 水酸基含有含フッ素重合体（A 1）としては、フルオロオレフィンとしてテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン、単量体（a 1）としてシクロアルキルビニルエーテルまたはアルキルビニルエーテル、単量体（a 2）としてヒドロキシアルキルビニルエーテルまたはカルボン酸ビニルエステルを用いて得られる含フッ素重合体が好ましい。フルオロオレフィンとしてテトラフルオロエチレン、単量体（a 1）として *t*-ブチルビニルエーテル、単量体（a 2）としてヒドロキシアルキルビニルエーテルとカルボン酸ビニルエステルとの共重合体、フルオロオレフィンとしてクロロトリフルオロエチレン、単量体（a 1）として *t*-ブチルビニルエーテル、単量体（a 2）としてヒドロキシアルキルビニルエーテルとカルボン酸ビニルエステルとの共重合体が特に好ましい。

[0033] 水酸基含有含フッ素重合体（A 1）中のフルオロオレフィン単位の割合は、水酸基含有含フッ素重合体（A 1）中の全単位に対して 30～70 モル% が好ましく、40～60 モル% がより好ましい。フルオロオレフィン単位が前記下限値以上であれば、硬化膜の耐候性が優れる。フルオロオレフィン単位が前記上限値以下であれば、層分離した際にフッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる。

[0034] 水酸基含有含フッ素重合体（A 1）中の単量体（a 1）単位の割合は、0.5～20 モル% が好ましく、1～15 モル% がより好ましい。単量体（a

1) 単位の割合が前記下限値以上であれば、層分離した際にフッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる。単量体 (a 1) 単位の割合が前記上限値以下であれば、硬化膜の耐擦り傷性が優れる。

[0035] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) 中の単量体 (a 2) 単位の割合は、20～60モル%が好ましく、30～50モル%がより好ましい。単量体 (a 2) 単位の割合が前記下限値以上であれば、水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) のガラス転移温度 (以下、「T_g」とも記す。) が適切で、粉体塗料を製造しやすい。単量体 (a 2) 単位の割合が前記上限値以下であれば、層分離した際にフッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる。

[0036] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の数平均分子量は、3,000～50,000が好ましく、5,000～30,000がより好ましい。水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の数平均分子量が前記下限値以上であれば、硬化膜の耐水性、耐塩水性に優れる。水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の数平均分子量が前記上限値以下であれば、硬化膜の平滑性に優れる。

[0037] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の水酸基価は、5～100mg KOH/g が好ましく、10～80mg KOH/g がより好ましい。下限値以上であれば、層分離した際にフッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる。上限値以下であれば、100℃以上の高温と10℃以下の低温での温度サイクル下での硬化膜の耐クラック性が優れる。なお、水酸基価の測定は J I S K 1557-1 (2007年度版) に準じて行うことができる。

[0038] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の T_g は、40～150℃が好ましく、45～120℃がより好ましく、50～100℃がさらに好ましい。下限値以上であれば、粉体塗料を製造しやすい。上限値以下であれば、硬化膜の平滑性が良好である。

[0039] 2. ポリエステル重合体 (B)

本明細書における「ポリエステル重合体」は、多価カルボン酸化合物に由来する単位と多価アルコール化合物に由来する単位とがエステル結合で連結した重合体であり、これら2種の単位以外の単位 (たとえば、ヒドロキシカ

ルボン酸化合物に由来する単位等）を有していてもよい。

[0040] ポリエステル重合体の重合鎖の末端は1価の単位であり、末端単位が多価カルボン酸化合物に由来する単位である場合はその末端単位はカルボキシ基を有し、末端単位が多価アルコール化合物に由来する単位である場合はその末端単位は水酸基を有する。

末端単位以外の単位は2価以上の単位からなり、線状重合体では、末端単位を除き、2価の単位のみからなる。すなわち、線状のポリエステル重合体は、末端単位を除き、多価カルボン酸化合物に由来する2価の単位或多価アルコール化合物に由来する2価の単位等の2価の単位のみからなる。分岐状のポリエステル重合体は少なくとも1個の3価以上の単位を有し、その3価以上の単位と末端単位以外は実質的に2価の単位のみからなる。3価以上の単位としては、3価以上の多価カルボン酸化合物の3個以上のカルボキシ基からそれぞれ水酸基を除いた単位、3価以上の多価アルコール化合物の3個以上の水酸基からそれぞれ水素原子を除いた単位、等が挙げられる。

なお、以下、多価カルボン酸化合物に由来する単位を「多価カルボン酸単位」、多価アルコール化合物に由来する単位を「多価アルコール単位」ともいう。

[0041] ポリエステル重合体（B）は、炭素数8～15の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数2～10の多価アルコール化合物に由来する単位とを有する重合体である。

ポリエステル重合体（B）は、線状重合体であるか少数の分岐を有する分岐重合体であることが好ましく、線状重合体であることが好ましい。分岐の多い分岐重合体は軟化点や溶融温度が高くなりやすいことより、分岐重合体であるポリエステル重合体（B）としては軟化点が200℃以下の重合体が好ましい。ポリエステル重合体（B）としては、常温で固体状であり、軟化点が、100～150℃であるポリエステル重合体が好ましい。

[0042] 数平均分子量は、塗膜の溶融粘度を適度に低くできる点で5,000以下が好ましい。質量平均分子量は、塗膜の溶融粘度を適度に低くできる点で1

0, 000~20, 000が好ましい。ポリエステル重合体（B）としては、数平均分子量が5, 000以下で、かつ、質量平均分子量が10, 000~20, 000であることが特に好ましい。

[0043] ポリエステル重合体（B）は、通常、硬化剤（C）と反応しうる反応性基を有する。ポリエステル重合体（B）の重合体鎖の末端単位の少なくとも一部は、1価の多価カルボン酸単位であるか1価の多価アルコール単位であることが好ましく、前者の場合はその単位が有するフリーのカルボキシ基が、後者の場合はその単位が有するフリーの水酸基が反応性基として機能する。反応性基を有する単位は末端単位以外の単位であってもよい。たとえば、3以上の水酸基を有する多価アルコール化合物に由来する2価の多価アルコール単位は、フリーの水酸基を有する単位であることより、ポリエステル重合体（B）はこのような反応性基を有する2価以上の単位を有していてもよい。

[0044] ポリエステル重合体（B）における反応性基としては、硬化膜の耐水性や耐アルカリ性、耐酸性に優れる点から水酸基であることが好ましい。ポリエステル重合体は通常水酸基とカルボキシ基を有し、ポリエステル重合体（B）としては主として水酸基を有するポリエステル重合体であることが好ましい。

ポリエステル重合体（B）の水酸基価は、20~100mg KOH/gが好ましく、30~80mg KOH/gがより好ましい。酸価は、1~80mg KOH/gが好ましく、3~50mg KOH/gがより好ましい。なお、水酸基価や酸価の測定はJIS K 0070（1992年度版）に準じて行うことができる。

[0045] ポリエステル重合体（B）における多価カルボン酸単位は、炭素数8~15の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位である。炭素数8~15の芳香族多価カルボン酸化合物は、芳香環と2個以上のカルボキシ基を有する化合物であり、カルボキシ基は芳香環の炭素原子に結合している。また、2個のカルボキシ基が脱水した構造を有する無水物であってもよい。

芳香環はベンゼン環またはナフタレン環であることが好ましく、ベンゼン環がより好ましい。ベンゼン環の場合は1分子に2個存在していてもよい。

上記芳香族多価カルボン酸化合物におけるカルボキシ基の数は、2～4個が好ましく、特に2個が好ましい。

炭素数8～15の芳香族多価カルボン酸化合物としては、たとえば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フタル酸無水物等が挙げられる。

多価カルボン酸単位としては、硬化膜の耐候性が優れる点で、イソフタル酸に由来する単位が好ましい。

[0046] ポリエステル重合体（B）における多価アルコール単位は、炭素数2～10の多価アルコール化合物に由来する単位である。炭素数2～10の多価アルコール化合物は、2個以上の水酸基を有する化合物であり、脂肪族多価アルコールや脂環族多価アルコールが好ましく、脂肪族多価アルコールがより好ましい。上記多価アルコール化合物における水酸基の数は、2～4個が好ましく、特に2個が好ましい。

炭素数2～10の多価アルコール化合物としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、スピログリコール、1，10－デカンジオール、1，4－シクロヘキサジメタノール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0047] 多価アルコール単位としては、基材との密着性に優れ、また、柔軟性に優れることで熱履歴（熱サイクル）がかかった場合でも、フッ素樹脂層との層間剥離がしにくい点で、炭素数3～8の多価アルコールに由来する単位が好ましく、炭素数4～6の多価アルコールに由来する単位がより好ましい。

多価アルコールとしては、たとえば、ネオペンチルグリコール、1，2－ペンタンジオール、1，5－ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等

が好ましく、入手容易の点で、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンがより好ましい。

[0048] ポリエステル重合体（B）は、上記の芳香族多価カルボン酸化合物と多価アルコール化合物とを原料とし、粉体塗料用ポリエステル重合体製造の常法によって製造することができる。たとえば、上記の原材料を200～280℃でエステル化またはエステル交換反応を行った後、減圧下で触媒を用い、230～290℃で重縮合反応を行い、その後、アルコール成分で解重合反応を行ってポリエステル重合体（B）が得られる。

[0049] 粉体塗料組成物が溶融、硬化過程でフッ素樹脂層とポリエステル層が層分離して2層構造の硬化膜を形成しやすくするためには、ポリエステル重合体（B）が適切なエステル基濃度と芳香環濃度を有することが好ましい。

[0050] 上記エステル基濃度とは、ポリエステル重合体（B）中のエステル基の含有割合を質量％で表したものであり、下記式にしたがって計算することで、エステル基濃度を求めることができる。

（エステル基濃度）

$$\text{エステル基濃度（％）} = 2m / [(a + b) \times m + a]$$

m：各単位の分子量の平均値とポリエステル重合体の数平均分子量の値から算出される、ポリエステル重合体中の単位個数の平均値。

a：多価アルコール単位の炭素原子数の平均値。

b：多価カルボン酸単位の炭素原子数の平均値。

ポリエステル重合体（B）のエステル基濃度は、20～60質量％が好ましく、25～50質量％がより好ましく、30～40質量％が特に好ましい。

[0051] 上記芳香環濃度とは、ポリエステル重合体（B）中の芳香環の含有割合を質量％で表したものであり、下記式にしたがって計算することで、芳香環濃度を求めることができる。

（芳香環濃度）

$$\text{芳香環濃度（mmol/g）} = [(\text{ポリエステル重合体を得るのに用いら}$$

れた原料中の芳香環の総数（ $m o L$ ））／（ポリエステル重合体を得るのに用いられた原料の総重量（ g ））］×１００

ポリエステル重合体（Ｂ）の芳香環濃度は、２０～３５質量％が好ましく、２２～３４質量％がより好ましく、２５～３３質量％が特に好ましい。

[0052] 本発明の粉体塗料組成物におけるポリエステル重合体（Ｂ）の含有量は、粉体塗料組成物中のフッ素樹脂（Ａ）に対して１０～９０質量％が好ましく、３０～７０質量％がより好ましい。

[0053] ３．硬化剤（Ｃ）

本発明において「硬化剤（Ｃ）」は、フッ素樹脂（Ａ）やポリエステル重合体（Ｂ）の反応性基に反応してその重合体を架橋したり高分子量化して、その重合体を硬化させる化合物である。硬化剤（Ｃ）は、水酸基やカルボキシ基等の前記重合体が有する反応性基に反応しうる反応性基を２個以上有する。また、硬化剤（Ｃ）の反応性基は常温で重合体の反応性基に反応しやすいものは好ましくないことより、粉体塗料組成物が加熱溶融された際に反応しうる反応性基であることが好ましい。たとえば、常温で高い反応性基を有するイソシアネート基よりもブロック化イソシアネート基が好ましい。ブロック化イソシアネート基は粉体塗料組成物が加熱溶融された際にブロック剤が脱離してイソシアネート基となり、そのイソシアネート基が反応性基として作用する。

[0054] 硬化剤（Ｃ）としては、公知の化合物を使用することができ、たとえば、ブロック化イソシアネート系硬化剤、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂等のアミン系硬化剤、 β -ヒドロキシアルキルアミド系硬化剤、トリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤が挙げられる。

フッ素樹脂（Ａ）として水酸基含有フッ素重合体（Ａ１）を用いる場合には、イソシアネート系硬化剤、アミン系硬化剤が好ましく用いられ、中でも基材との密着性や、塗装後の製品の加工性、硬化膜の耐水性に優れる点からブロック化イソシアネート系硬化剤（Ｃ１）が特に好ましい。

フッ素樹脂（A）としてカルボキシ基含有含フッ素重合体を用いる場合には、 β -ヒドロキシアルキルアミド系硬化剤、トリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤が好ましく用いられる。

[0055] 硬化剤（C）の軟化温度は、10～120℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。軟化温度が10℃未満であると、粉体塗料が室温で硬化したり、粒状の塊が出来て好ましくない。また、120℃を超えると粉体塗料を熔融練合して製造する際、硬化剤（C）を塗料中に均質に分散させることが難しくなり、得られる硬化膜の平滑性、硬化膜の強度および耐湿性等が低下する。

[0056] 本発明の粉体塗料組成物における硬化剤（C）の含有量は、粉体塗料組成物中（100質量部）において1～50質量部が好ましく、3～30質量部が好ましい。

硬化剤（C）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] ブロック化イソシアネート系硬化剤（C1）は、室温で固体のものであることが好ましい。ブロック化イソシアネート系硬化剤（C1）は、脂肪族、芳香族、および芳香脂肪族のジイソシアネートと、活性水素を有する低分子化合物とを反応させて得たポリイソシアネートを、ブロック剤と反応させ、マスキングすることにより製造したものが好ましい。ジイソシアネートの具体例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサニソホロンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0058] 活性水素を有する低分子化合物としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ヘキサメチレ

ンジアミン、イソシアヌレート、ウレチジオン、ヒドロキシル基を含有する低分子量ポリエステル、ポリカプロラクトン等が挙げられる。

[0059] ブロック剤としては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール類、カプロラクタム、ブチロラクタム等のラクタム類、シクロヘキサノン、オキシム、メチルエチルケトオキシム等のオキシム類が挙げられる。

[0060] 本発明の粉体塗料組成物におけるブロック化イソシアネート系硬化剤（C1）の含有量は、粉体塗料組成物中の水酸基に対するイソシアネート基のモル比が0.05～1.5となる量が好ましく、0.8～1.2となる量がより好ましい。該モル比が0.05未満の場合、塗料の硬化度が不足し、密着性、硬化膜の硬度および耐薬品性等が低下する。該モル比が1.5を超えると、硬化膜が脆くなり、しかも、硬化膜の耐熱性、耐薬品性、耐湿性等が低下する。

[0061] 4. 紫外線吸収剤（D）

本発明の粉体塗料組成物は、ポリエステル層を保護する目的で、紫外線吸収剤（D）を含む。紫外線吸収剤（D）によりポリエステル層の劣化が抑制され、フッ素樹脂層がポリエステル層から剥離する問題を回避できる。

紫外線吸収剤（D）は、フッ素樹脂層とポリエステル層の2層構造の硬化膜が形成された際、フッ素樹脂層とポリエステル層のいずれかの層に偏在していてもよく、両層ともに存在していてもよい。紫外線は主にポリエステル層を劣化させることより、ポリエステル層に入射する紫外線量を低減させるために、紫外線吸収剤（D）をフッ素樹脂層に偏在させることが好ましい。

粉体塗料組成物の溶融、硬化過程で紫外線吸収剤をフッ素樹脂層に偏在させやすくするためには、紫外線吸収剤の物性等を考慮してフッ素樹脂層に偏在しやすい紫外線吸収剤を選択し、紫外線吸収剤（D）として使用することが好ましい。たとえば、親油性の紫外線吸収剤と親水性の紫外線吸収剤とでは親油性の紫外線吸収剤の方がフッ素樹脂層に偏在しやすい。また、紫外線吸収剤の種類（化学的構造の相違）、分子量、融点や沸点等々の物性の相違

により、含フッ素重合体に対する親和性が異なることがある。

[0062] 紫外線吸収剤（D）としては、有機系、無機系のいずれの紫外線吸収剤も用いることができる。

紫外線吸収剤（D）は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 有機系紫外線吸収剤としては、たとえば、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系化合物等が挙げられる。

有機系紫外線吸収剤としては、分子量が200～1,000である化合物が好ましい。分子量が200以上であると、粉体塗料組成物の溶融、硬化過程で揮発しにくく、硬化膜中に残存できる。分子量が1,000以下であると、フッ素樹脂層中に留まることができる。

有機系紫外線吸収剤としては、融点が50～150℃である化合物が好ましい。融点が50℃以上であると、溶融、硬化過程で揮発しにくく、硬化膜中に残存できる。融点が150℃以下であると、溶融、硬化過程で溶融しやすくなり、フッ素樹脂層中に留まることができる。

有機系紫外線吸収剤としては、揮発温度が180～400℃である化合物が好ましく、220～350℃である化合物がより好ましい。溶融、硬化過程において150～220℃の温度条件を必要とするため、上記の範囲であることが、揮発しにくく、かつ、溶融、硬化過程において2層分離する際にフッ素樹脂層に留まりやすい点で好ましい。

[0064] 有機系紫外線吸収剤は市販品を用いてもよく、市販品としては、BASF製の「Tinuvin 326」（分子量：315.8、融点：139℃）、「Tinuvin 405」（分子量：583.8、融点：74～77℃）、「Tinuvin 460」（分子量：629.8、融点：93～102℃）、「Tinuvin 900」（分子量：447.6、融点：137～141℃）、「Tinuvin 928」（分子量：441.6、融点：109～113℃）、Clariant製の「Sanduvor VSU

powder」(分子量：312.0、融点：123～127℃)、Clariant製の「Hastavin PR-25 Gran」(分子量：250.0、融点：55～59℃)等が挙げられる。

[0065] 無機系紫外線吸収剤としては、酸化亜鉛、酸化セリウム等の紫外線吸収性酸化物を含むフィラー型無機系紫外線吸収剤等が挙げられる。

酸化亜鉛と酸化チタンの複合粒子、酸化セリウムと酸化チタンの複合粒子、酸化亜鉛と酸化セリウムの複合粒子、酸化チタンと酸化亜鉛と酸化セリウムの複合粒子等を用いることが好ましい。

[0066] 本発明の粉体塗料組成物における紫外線吸収剤(D)の含有量は、粉体塗料組成物中のフッ素樹脂(A)に対して0.1～15質量%であることが好ましい。紫外線吸収剤(D)の量が少なすぎる場合には、ポリエステル層の保護効果が十分に得られない。

なお、紫外線吸収剤(D)が無機系の場合には、0.01～3.0質量%が特に好ましい。少量でも効果があり、かつ、劣化しにくいため、長持ちする。有機系の場合には、0.1～5質量%が好ましい。劣化しやすい傾向にあるため、少し多めに配合する必要がある。

[0067] 5. 顔料(E)

本発明の粉体塗料組成物は、さらに顔料(E)を含有することが好ましい。

顔料(E)としては、光輝顔料、防錆顔料、着色顔料および体質顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0068] 光輝顔料は、塗膜を光輝させるための顔料である。光輝顔料としては、アルミニウム粉、ニッケル粉、ステンレス粉、銅粉、ブロンズ粉、金粉、銀粉、雲母粉、グラファイト粉、ガラスフレーク、鱗片状酸化鉄粉等が挙げられる。

[0069] 防錆顔料は、防錆性が必要な基材に対して、基材の腐食や変質を防止するための顔料である。防錆顔料は、環境への負荷が少ない無鉛防錆顔料が好ましい。無鉛防錆顔料としては、シアナミド亜鉛、酸化亜鉛、リン酸亜鉛、リ

ン酸カルシウムマグネシウム、モリブデン酸亜鉛、ホウ酸バリウム、シアナミド亜鉛カルシウム等が挙げられる。

[0070] 着色顔料は、塗膜を着色するための顔料である。着色顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ジオキサジン等が挙げられる。

[0071] 体質顔料は、塗膜の硬度を向上させ、かつ、塗膜の厚みを増すための顔料である。また、塗装基材が切断された場合に、切断面をきれいにできることから配合することが好ましい。体質顔料としては、タルク、硫酸バリウム、マイカ、炭酸カルシウム等が挙げられる。

[0072] 酸化チタンを含む無機顔料は、高温多湿地域において、光触媒反応が進行しやすい。光触媒反応は、水分と紫外線により促進される。無機顔料はポリエステル層に偏在しやすいことより、酸化チタンはポリエステル層に偏在しやすい。しかし、本発明の粉体塗料組成物から形成される硬化膜の表面のフッ素樹脂層は水分を透過しにくいことより、硬化膜の表面からポリエステル層に水分が移行しにくい。このためポリエステル層に酸化チタンが存在しても水分が少ないことより、ポリエステル層が光触媒反応で劣化しにくい。よって、顔料として酸化チタンを含む無機顔料を含む粉体塗料組成物の場合であっても、耐候性の優れた硬化膜が得られる。

[0073] 酸化チタンとしては、光触媒反応が進行しにくくなるような表面処理がなされたものが好ましく、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セレン、ポリオール等の有機成分等で表面処理された酸化チタンが好ましく、これらの表面処理によって、酸化チタン含有量が、83～90質量％に調整された酸化チタンがより好ましい。酸化チタン含有量が上記下限値以上であると、硬化膜の白色度に優れる。上記上限値以下であると、ポリエステル層が劣化しにくく、フッ素樹脂層が剥離しにくい。

[0074] 酸化チタンは市販品を用いてもよく、市販品としては、石原産業社製「タイペーク PFC105」（酸化チタン含有量：87質量％）、「タイペー

ク CR95」（酸化チタン含有量：90質量%）、堺化学社製「D918」（酸化チタン含有量：85質量%）、デュポン社製「Ti-Pure R960」（酸化チタン含有量：89質量%）、「Ti-Select」（酸化チタン含有量：90質量%）等が挙げられる。

[0075] 本発明の粉体塗料組成物における顔料（E）の含有量は、粉体塗料組成物中のフッ素樹脂（A）に対して20～200質量%が好ましく、50～150質量%がより好ましい。

[0076] 6. 硬化触媒（F）

本発明の粉体塗料組成物は、硬化反応を促進し、硬化膜に良好な化学性能および物理性能を付与させる目的で、硬化触媒を含有させることが好ましい。

ブロック化イソシアネート系硬化剤（C1）を使用する場合の硬化触媒としては、たとえば、オクチル酸スズ錫、トリブチルスズ錫ジラウレート、ジブチルスズジラウレート等のスズ触媒が好ましい。

硬化触媒は、1種であってもよく、2種以上を併用してもよい。

[0077] 本発明の粉体塗料組成物における硬化触媒の含有量は、顔料以外の固形分の合計100質量部に対して、0.0001～10.0質量部が好ましい。硬化触媒の含有量が0.0001質量部以上であれば、触媒効果が十分に得られやすい。硬化触媒の含有量が10.0質量部以下であれば、粉体塗料組成物の溶融、硬化過程で粉体塗料組成物中に巻き込まれた空気等の気体が抜けやすく、気体が残存することで生じる硬化膜の耐熱性、耐候性および耐水性の低下が少ない。

[0078] 7. ヒンダードアミン系光安定剤（G）

本発明の粉体塗料組成物には、フッ素樹脂層を通過した紫外線から、ポリエステル層を保護する目的で、ヒンダードアミン系光安定剤（G）を含有することが好ましい。

ヒンダードアミン系光安定剤（G）としては、粉体塗料組成物の溶融、硬化過程でポリエステル層に移行しやすい点からは、分子量が300～5,000

00であり、かつ、融点が50～250℃であるヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

混練時に、粉体塗料組成物中に均一に拡散していくという点で、分子量が400～4,000、融点が60～200℃であるヒンダードアミン系光安定剤がより好ましい。

ヒンダードアミン系光安定剤（G）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0079] ヒンダードアミン系光安定剤（G）は市販品を用いてもよく、市販品としては、BASF製の「Tinuvin 111FDL」（分子量：2,000～4,000、融点：63℃）、「Tinuvin 144」（分子量：685、融点：146～150℃）、「Tinuvin 152」（分子量：756.6、融点：83～90℃）、Clariant製の「Sanduvor 3051 powder」（分子量：364.0、融点：225℃）、「Clariant製の「Sanduvor 3070 powder」（分子量：1,500、融点：148℃）、「Clariant製の「VP Sanduvor PR-31」（分子量：529、融点：120～125℃）が挙げられる。

[0080] 本発明の粉体塗料組成物におけるヒンダードアミン系光安定剤（G）の含有量は、粉体塗料組成物中のフッ素樹脂（A）に対して0.05～20質量％であることが好ましい。フッ素樹脂（A）が水酸基含有フッ素重合体（A1）の場合には、特に、0.1～15質量％であることが好ましい。ヒンダードアミン系光安定剤（G）の量が少なすぎる場合には、ポリエステル層の保護効果が十分に得られず、また、多すぎても効果が飽和する。

[0081] 8. その他の成分（H）

本発明の粉体塗料組成物は、目的に応じて、超微粉合成シリカ等のつや消し剤；ノニオン系、カチオン系、またはアニオン系の界面活性剤；レベリング剤；表面調整剤（硬化膜の表面平滑性を向上させる）；脱ガス剤（粉体に巻き込まれる空気、硬化剤（C）から出てくるブロック剤、水分等が硬化膜

内部に留まらないよう、塗膜外へ出す作用がある。なお、通常は、固体だが、溶融すると非常に低粘度になる。)；充填剤；熱安定剤；増粘剤；分散剤；帯電防止剤；防錆剤；シランカップリング剤；防汚剤；低汚染化処理剤等を含むしてもよい。さらに、アクリル樹脂やエポキシ樹脂等の非フッ素樹脂（ポリエステル重合体（B）を除く。）等を含むさせてもよい。

アクリル樹脂は、顔料の分散性を向上させることができる。アクリル樹脂としては、カルボキシ基や水酸基等の反応性基を有し、 T_g が $30\sim60^{\circ}\text{C}$ である樹脂が好ましい。 T_g が上記範囲の下限值以上であると、ブロッキングしにくく、 T_g が上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の表面平滑性に優れる。アクリル樹脂としては、数平均分子量が $5,000\sim50,000$ である樹脂が好ましい。数平均分子量が上記範囲の下限值以上であると、ブロッキングしにくく、数平均分子量が上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の表面平滑性に優れる。アクリル樹脂としては、カルボキシ基を有し、酸価が $150\sim400\text{mg KOH/g}$ である樹脂が好ましい。酸価が上記範囲の下限值以上であると、顔料の分散性向上効果があり、酸価が上記範囲の上限値以下であると、硬化膜が耐湿性に優れる。

[0082] 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質量%以下がより好ましい。特に、アクリル樹脂を用いる場合には、1～10質量%がより好ましい。

[0083] [粉体塗料組成物の製造方法]

本発明の粉体塗料組成物は、公知の方法で製造できる。たとえば、成分（A）～（D）と、必要に応じて成分（E）～（H）（以下、まとめて「原料」とも記す。）をそれぞれ予め粉末状に粉砕した後に混合する方法、原料を固体状態で混合した後に粉末状に粉砕する方法、原料を固体状態で混合した後、溶融混練し、冷却して塊状とし、これを粉末状に粉砕する方法等が挙げられる。得られる粉末中に均一に各成分が分布しているために、得られる硬化膜の均質性に優れる点で、原料を固体状態で混合した後、溶融混練し、冷却して塊状とし、これを粉末状に粉砕する方法が好ましい。

[0084] 原料の固体状態での混合は、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。用いる各成分は、粉末状のものをを用いることが好ましい。各成分は、予め粉砕して粉末状にしてから用いることが好ましい。

溶融混練は、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溶融状態で練り合わせて、各成分の均一化を図る。押し出された溶融混練物を冷却してペレットとすることが好ましい。

[0085] ペレットの粉砕は、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、分級を行うことが好ましい。分級を行う場合は、径が $10\mu\text{m}$ 未満の粒子および径が $100\mu\text{m}$ を超える粒子の少なくともいずれかを除去することが好ましい。

[0086] 本発明の粉体塗料組成物の粒子径は、たとえば、50%平均体積粒度分布で $25\sim 50\mu\text{m}$ 程度が好ましい。粉体塗料組成物の粒子径の測定は、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。

[0087] [硬化膜の製造方法]

本発明の硬化膜は、本発明の粉体塗料組成物を基材に塗装して基材上に前記粉体塗料組成物の溶融物からなる塗膜を形成し、前記粉体塗料組成物中の反応成分を反応させ、次いで、溶融状態の塗膜を室温（ $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）まで冷却して固化させて製造することが好ましい。

粉体塗料組成物の溶融物からなる塗膜は、基材への粉体塗料組成物の塗装と同時に形成してもよく、基材に粉体塗料組成物の粉体を付着させた後に基材上で粉体を加熱溶融させて形成してもよい。

粉体塗料組成物は加熱溶融されるとほぼ同時にその組成物中の反応成分の反応が開始することより、粉体塗料組成物の加熱溶融と基材への付着は、ほぼ同時にまたは基材への付着の後に加熱溶融を行う必要がある。

[0088] 粉体塗料組成物を加熱して溶融し、その溶融状態を所定時間維持するため

の加熱温度（以下、「焼付け温度」とも記す。）と加熱維持時間（以下、「焼付け時間」とも記す。）は、粉体塗料組成物の原料成分の種類や組成、所望する硬化膜の膜厚、等により適宜設定される。特に、焼付け温度は、使用する硬化剤（C）の反応温度に応じて設定することが好ましい。たとえば、硬化剤（C）としてブロック化ポリイソシアネート系硬化剤（C1）を用いる場合の焼付け温度は、170～210℃程度であることが好ましい。焼付け時間は、5～120分が好ましく、10～60分がより好ましい。

焼付け後の冷却は、急冷、徐冷いずれでもよいが、フッ素樹脂層とポリエステル層との硬化収縮の違いによる界面剥離がしにくい点で、徐冷が好ましい。

[0089] （塗装方法）

本発明の粉体塗料組成物の塗装方法としては、静電塗装法、静電吹付法、静電浸漬法、噴霧法、流動浸漬法、吹付法、スプレー法、溶射法、プラズマ溶射法等を用いることができる。

[0090] 塗膜を薄膜化した場合でも、塗膜の平滑性に優れ、さらに、硬化膜の隠ぺい性に優れる点では、粉体塗装ガンを用いた静電塗装法が好ましい。粉体塗装ガンとしては、コロナ帯電型塗装ガンまたは摩擦帯電型塗装ガンが挙げられる。コロナ帯電型塗装ガンは粉体塗料組成物をコロナ放電処理して吹き付けるものであり、また、摩擦帯電型塗装ガンは、粉体塗料組成物を摩擦帯電処理して吹き付けるものである。

[0091] 粉体塗装ガンからの粉体塗料組成物の吐出量は、50～200g／分に設定するのが好ましい。また、粉体塗装ガンのガン部分の先端から基材までの距離は、塗着効率の観点から、150～400mmに設定するのが好ましい。

[0092] コロナ帯電型塗装ガンから粉体塗料組成物を吐出させて塗装する際には、コロナ放電処理により粉体塗料組成物を構成する成分に加える荷電圧は、-50～-100KV、さらに塗着効率（粉体塗料組成物が基材に付着する割合）と塗膜の外観に優れる点から、-60～-80KVに設定するのが好ま

しい。

[0093] 一方、摩擦帯電型塗装ガンから粉体塗料組成物を吐出させて塗装する際には、粉体塗料組成物の内部発生電流値は、塗着効率と塗膜の外観に優れる点から、 $1.0 \sim 8.0 \mu A$ になるよう摩擦帯電処理するのが好ましい。

[0094] 静電塗装法を工業的に実施する場合には、たとえば、未塗装の鏡を設置し、かつアースをするための、アースが取られた導電性水平ベルトコンベアを、塗装室に敷設し、塗装室上部にガンを設置する。ここで塗装パターン幅は $50 \sim 500 \text{ mm}$ ガンの運行スピードは $1 \sim 30 \text{ m/分}$ 、コンベアスピードは $1 \sim 50 \text{ m/分}$ の範囲が好ましく、目的に合わせてこれらの範囲から適した条件を選択すればよい。

[0095] 比較的膜厚の厚い硬化膜を形成する方法としては、流動浸漬法が好ましい。流動浸漬法では、空気等のガスに担持されて流動している粉体が収容されている流動槽中に、粉体塗料組成物の溶融温度以上の温度に塗装面が加熱されている基材を浸漬し、粉体を基材の塗装面に付着させるとともに溶融し、基材上に所定の膜厚の塗膜が形成された後塗装された基材を流動槽から取り出し、場合により所定時間塗膜の溶融状態を維持し、その後冷却して溶融状態の塗膜を冷却して固化して、硬化膜が形成された基材とすることが好ましい。流動浸漬法で形成される硬化膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、 $100 \sim 1,000 \mu m$ であることが好ましい。

流動浸漬法における流動槽内の温度は $15 \sim 55^\circ C$ が好ましく、粉体を流動化させるために層に吹き込む空気基等のガスの温度も $15 \sim 55^\circ C$ が好ましい。流動槽に浸漬する際の基材の少なくとも塗装面の温度は $300 \sim 450^\circ C$ が好ましく、その基材を流動槽内に浸漬させておく時間は $1 \sim 120 \text{ 秒}$ が好ましい。流動槽から取り出した基材は $1 \sim 5 \text{ 分間 } 150 \sim 250^\circ C$ の温度に維持し、その後室温まで冷却することが好ましい。

[0096] 基材の材質としては、アルミニウム、鉄、マグネシウム等の金属類が好ましい。

硬化膜の厚さは、特に制限されないが、一般的に $200 \mu m$ 以下である。

海岸沿いに設置してあるエアコンの室外機や信号機のポール、標識等の耐候性の要求が高い用途では、100～200 μm が好ましい。

[0097] [作用機序]

本発明の粉体塗料組成物は、フッ素樹脂（A）とポリエステル重合体（B）とを含有することで、フッ素樹脂（A）を主成分とするフッ素樹脂層と、ポリエステル重合体（B）を主成分とするポリエステル層とが層分離した硬化膜を得ることができる。基材側にはポリエステル層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置する。そのため、耐水性、耐薬品性、および耐候性に優れた硬化膜を得ることができる。

実施例

[0098] 以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

[0099] 例1～12は製造例であり、例14、15、20、21、23、24、26～36は実施例で、例16～19、22、25、37は比較例である。

[評価方法]

（含フッ素共重合体、ポリエステル重合体およびアクリル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）および数平均分子量（ M_n ））

T_g は示差熱量測定装置（DSC）により測定した値である。 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（GPC）によりポリスチレン換算で求めた値である。

[0100] [例1：水酸基含有含フッ素重合体（A1-1）の製造]

内容積250 mLのステンレス鋼製攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）（単量体（a2）に該当）の51.2 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）（単量体（a1）に該当）の13.3 g、キシレンの55.8 g、エタノールの15.7 g、炭酸カリウムの1.1 g、tert-ブチルパーオキシピバレート（PBPV）の50質量%キシレン溶液の0.7 g、およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）（フルオロオレフィンに該当）の63 gを導入した。次いで徐々

に昇温し、55℃に達した後、20時間保持した。その後65℃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、水酸基含有含フッ素重合体(A1-1)の119.9gを得た。得られた水酸基含有含フッ素重合体(A1-1)のT_gは54℃、M_nは12,000であった。

[0101] [例2：水酸基含有含フッ素重合体(A1-2)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)(単量体(a2)に該当)の36.5g、エチルビニルエーテル(EVE)(単量体(a2)に該当)の3.8g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)(単量体(a1)に該当)の13.7g、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(PBPV)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)(フルオロオレフィンに該当)の65gを導入した。以降は例1と同様にして、水酸基含有含フッ素重合体(A1-2)の111.9gを得た。得られた水酸基含有含フッ素重合体(A1-2)のT_gは54℃、M_nは18,000であった。

[0102] [例3：含フッ素重合体(A-3)]

市販の下記ポリビニリデンフルオリド(PVDF)を入手して使用した。

製品名「PVDF DS203」(SHENZHOU NEWMATERIAL CO., LTD(東岳社)製)

質量平均分子量(M_w): 27万

数平均分子量(M_n): 16万

融点: 170℃

[0103] [例4：ポリエステル重合体(B-1)の製造]

内容積250mLのステンレス鋼製攪拌機付きオートクレーブに、イソフタル酸の31.7g、ネオペンチルグリコールの21.6g、キシレンの2.0gを仕込み、温度を100℃から徐々に昇温し、250℃で4時間、エステル化反応を行った。その後、触媒として、三酸化アンチモンの0.01

gを添加し、0.5 mmHg以下に減圧し、280℃で3時間、重縮合反応を行い、ポリエステル重合体(B-1)の51.2gを得た。

得られたポリエステル重合体(B-1)のT_gは58℃、M_nは4,000であった。また、¹H-NMRおよび¹³C-NMRより、1分子あたり平均のイソフタル酸単位とネオペンチルグリコール単位との合計数が、20であることが確認できた。水酸基価は30.0 mg KOH/g、酸価は1.9 mg KOH/gであった。また、ポリエステル重合体(B-1)のエステル基濃度は35.63質量%、芳香環濃度は29.07質量%であった。

[0104] [例5：ポリエステル重合体(B-2)の製造]

例4のイソフタル酸をテレフタル酸に変更した以外は、全て同様の方法で、ポリエステル重合体(B-2)の50.9gを得た。

得られたポリエステル重合体(B-2)のT_gは61℃、M_nは4,400であった。また、¹H-NMRおよび¹³C-NMRより、1分子あたり平均のイソフタル酸単位とネオペンチルグリコール単位との合計数が、21であることが確認できた。水酸基価は31.0 mg KOH/g、酸価は1.8 mg KOH/gであった。また、ポリエステル重合体(B-2)のエステル基濃度は35.84質量%、芳香環濃度は29.24質量%であった。

[0105] [例6：ポリエステル重合体(B-3)の製造]

例4のイソフタル酸の31.7gを、アジピン酸(炭素数8~15の芳香族多価カルボン酸化合物ではない)の27.9gに変更した以外は、全て同様の方法で、ポリエステル重合体(B-3)の47.0gを得た。

得られたポリエステル重合体(B-3)のT_gは33℃、M_nは4,900であった。また、¹H-NMRおよび¹³C-NMRより、1分子あたり平均のアジピン酸単位とネオペンチルグリコール単位との合計数が、27であることが確認できた。水酸基価は30.2 mg KOH/g、酸価は2.3 mg KOH/gであった。また、ポリエステル重合体(B-3)のエステル基濃度は38.81質量%、芳香環濃度は0.0質量%であった。

[0106] [例7：ポリエステル重合体(B-4)の製造]

例4のイソフタル酸の31.7gを、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸（炭素数8～15の芳香族多価カルボン酸化合物ではない）の32.9gに変更した以外は、全て同様の方法で、ポリエステル重合体（B-4）の51.8gを得た。

得られたポリエステル重合体（B-4）のT_gは43℃、M_nは3,900であった。また、¹H-NMRおよび¹³C-NMRより、1分子あたり平均の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位とネオペンチルグリコール単位との合計数が、22であることが確認できた。水酸基価は35.5mg KOH/g、酸価は2.1mg KOH/gであった。また、ポリエステル重合体（B-4）のエステル基濃度は35.22質量%、芳香環濃度は0.0質量%であった。

[0107] [例8：ポリエステル重合体（B-5）の製造]

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、フタル酸無水物の95.8g、エチレングリコールの13.6g、シクロヘキサノンの60.0gを仕込み、60℃に保ちながら均一になるまで攪拌した。次いで、該混合物を140℃に昇温し、同温度を維持しながら反応を続け、反応率が98%になった時点で反応を終了した。反応終了後、減圧下において、反応生成物から溶媒であるシクロヘキサノン除去し、炭素数18のジカルボン酸誘導体を得た。

例4のイソフタル酸の31.7gを、前述の炭素数18のジカルボン酸誘導体の68.4gに変更した以外は、全て同様の方法で、ポリエステル重合体（B-5）の85.5gを得た。

得られたポリエステル重合体（B-5）のT_gは68℃、M_nは3,900であった。また、¹H-NMRおよび¹³C-NMRより、1分子あたり平均の前述の炭素数18のジカルボン酸誘導体の単位とネオペンチルグリコール単位との合計数が、16であることが確認できた。水酸基価は32.5mg KOH/g、酸価は2.0mg KOH/gであった。また、ポリエステル重合体（B-5）のエステル基濃度は35.43質量%、芳香環濃度は36.

８９質量％であった。

[0108] [例９：アクリル樹脂（１）の製造]

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた容量５００ｍＬの４つ口フラスコに、キシレンの７５ｇを仕込み、攪拌しながら加熱して８０℃に昇温した。次いで、８０℃の温度で、アクリル酸メチルの６４ｇ、アクリル酸の３６ｇ、日油社製の過酸化物系重合開始剤ペルヘキシルＯの５ｇ、およびキシレンの２５ｇを予め均一混合したもの（滴下成分）を、２時間かけて滴下ポートより等速滴下した。滴下終了後、１００℃で７時間保持した後、反応を終了した。反応終了後、減圧下において、反応生成物から溶媒であるキシレンを除去し、固形分濃度が９９．５質量％、 M_w が３１，０００、酸価が２８０．４ｍｇＫＯＨ／ｇ、 T_g が３６．８℃の、カルボキシ基を有するアクリル樹脂（１）を得た。

[0109] [例１０、１１：アクリル樹脂（２）および（３）の製造]

仕込み量を表１に変更した以外は例９と同様にして、カルボキシ基を有するアクリル樹脂（２）および（３）を得た。なお、表１のメタクリル酸メチルは、アクリル酸等と共に均一混合した。

[0110] [表１]

例	仕込み量(g)				評価				
	アクリル酸メチル	アクリル酸	メタクリル酸メチル	ペルヘキシルＯ	生成物	固形分濃度(質量%)	M_w	酸価(mgKOH/g)	$T_g(^{\circ}C)$
9	64	36	0	5	アクリル樹脂(1)	99.5	31,000	280.4	36.8
10	84	16	0	5	アクリル樹脂(2)	99.6	29,000	124.6	20.0
11	30	16	54	5	アクリル樹脂(3)	99.6	28,000	127.2	69.7

[0111] [例１２：アクリル樹脂（４）の製造]

冷却管、温度計を備えた内容量１リットルの四つ口フラスコに、脱イオン水の２００ｍＬ、コハク酸エステル誘導体の反応性乳化剤ＪＳ２（三洋化成工業社製）の２ｇ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ＥＯ１０）の２ｇを添加し、窒素気流下において温浴中で８０℃に達したところで、過硫酸アンモニウムの２重量％水溶液１０ｍＬを添加し、次いで、メタクリ

ル酸メチルの140.2gと、メタクリル酸エチルの80.0gと、連鎖移動剤としてのn-ラウリルメルカプタンの0.2gとの混合物を1時間かけて滴下した。直後に過硫酸アンモニウムの2重量%水溶液の1mLを添加し反応を開始した。3時間後に、槽内温度を85℃に上げ、1時間保持した後、300メッシュの金網で濾過して青白色の水性分散液を得た。得られた水性分散液を-25℃で凍結凝析し、脱水洗浄後、80℃で真空乾燥し、白色パウダー状のアクリル樹脂(4)の209.2gを得た。得られたアクリル樹脂(4)のT_gは90℃、M_wは21.万であった。

[0112] なお、アクリル樹脂のT_g、M_wは以下に示す方法で測定した。

T_g : Thermal Analysis System (パーキンエルマー社製)を用いて、アクリル樹脂の10mgを-25~200℃の温度範囲で昇温スピード10℃/分で熱収支を測定し、得られたチャートの変曲点から中点法により求めた。

M_w : アクリル樹脂の0.5%THF溶液を、キャリアー(THF)の流量を1.0mL/minとし、カラムTSK gel G4000XL(東ソー社製)を用いて、スチレン換算分子量を求めた。

[0113] [粉体塗料組成物の製造に使用する各成分]

硬化剤(C1-1) : ブロック化イソシアネート系硬化剤 : ベスタゴンB1530(商品名、デグサ社製)

紫外線吸収剤(D-1) : Tinuvin 326(商品名、BASF社製、分子量 : 315.8、融点 : 139℃、揮発温度 : 325.2℃)

紫外線吸収剤(D-2) : Tinuvin 405(商品名、BASF社製、分子量 : 583.8、融点 : 76.3℃、揮発温度 : 348.5℃)

紫外線吸収剤(D-3) : Tinuvin 928(商品名、BASF社製、分子量 : 441.6、融点 : 113.5℃、揮発温度 : 296.9℃)

紫外線吸収剤(D-4) : Hostavin PR-25 Gran(商品名、Clariant社製、分子量 : 250.0、融点 : 58.6℃、揮発温度 : 213.8℃)

紫外線吸収剤(D-5) : Tinuvin 900(商品名、BASF社

製、分子量：447.6、融点：113.5℃、揮発温度：317.8℃)

なお、紫外線吸収剤(D)の融点および揮発温度の測定条件は以下の通り。

融点：Thermal Analysis System (パーキンエルマー社製)を用いて、10mgの各紫外線吸収剤を-25～200℃の温度範囲で昇温スピード10℃/分で熱収支を測定し、ピークトップを融点とした。

揮発温度：TG/DTA 7200 (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いて、10mgの各紫外線吸収剤を30～500℃の温度範囲で昇温スピード10℃/分で昇温し、重量が5%減少する温度を、揮発温度とした。

[0114] 顔料(E-1)：タイピュアR960 (商品名、デュポン社製、酸化チタン含有量：89%)

顔料(E-2)：タイペーク PFC105 (商品名、石原産業社製、酸化チタン含有量：87%)

顔料(E-3)：D918 (商品名、堺化学社製、酸化チタン含有量：85%)

顔料(E-4)：タイペーク CR97 (商品名、石原産業社製、酸化チタン含有量：93%)

顔料(E-5)：TR-81 (商品名、ハンツマン社製、酸化チタン含有量：93%)

硬化触媒(F-1)：ジブチルスズジラウレート

硬化触媒(F-2)：日東化成社製、商品名「NEOSTANN U-600H」(トリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス(95質量%)と2-エチルヘキサン酸(5質量%)との混合物)

ヒンダードアミン系光安定剤(G-1)：Tinuvin 111FDL (商品名、BASF社製)

脱ガス剤(H-1)：ベンゾイン

表面調整剤(H-2)：ビッケミー社製、商品名：BYK-360P

[0115] [例 1 4 ~ 3 4]

(粉体塗料組成物の製造)

表 2 および表 3 に記載の成分とその配合量 (質量部) の全量を、高速ミキサー (佐崎有限公司社製) を用いて 1 0 ~ 3 0 分間程度混合し、粉末状の混合物を得た。該混合物を 2 軸押出し機 (サーモプリズム社製、1 6 m m 押出し機) を用いて、1 2 0 °C のバレル設定温度にて溶融混練を行い、ペレットを得た。該ペレットを粉砕機 (F R I T S C H 社製、商品名: ロータースピードミル P 1 4) を用いて常温で粉砕し、1 5 0 メッシュによる分級を行い、平均粒子径が約 4 0 μ m の粉体塗料組成物を得た。

平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定機 (S y m p a t e c 社製、商品名: H e l o s - R o d o s) で測定し、5 0 % 平均体積粒度分布により求めた値である。

得られた粉体塗料組成物を用いて、後述するように硬化膜を得て、各種評価を行った。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0116] (硬化膜の評価)

<試験片の作成>

粉体塗料組成物を用い、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: G X 3 6 0 0 C) を用いて静電塗装を行い、2 0 0 °C 雰囲気中で 2 0 分間保持し、次いで、放置して室温まで冷却し、厚さ 5 5 ~ 6 5 μ m の硬化膜付きアルミ板を得た。得られた硬化膜付きアルミ板 (1 - 1) を試験片として以下の試験を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0117] <硬化膜の外観>

硬化膜表面の状態を目視し、以下の基準で判定した。

○ (良好) : 硬化膜の平滑性に優れ、はじきや塗れ性の不良等が確認されなかった。

× (不良) : 硬化膜の平滑性が悪く、はじきや塗れ性の不良等が確認された。

[0118] <硬化膜の分離性>

硬化膜付きアルミ板（１－１）を切断し、硬化膜の断面を走査電子顕微鏡により断面観察した。

測定条件は以下の通りである。

装置；日本電子社製「J S M－５ ９ ０ ０ L V」、

加速電圧；２ ０ k V、

倍率；１ ０， ０ ０ ０ 倍、

測定前処理；J E O L 社製オートファインコーター「J F C－１ ３ ０ ０」による、２ ０ m A、４ ５ 秒の白金コート。

また、以下の基準で判定した。

○（良好）：フッ素樹脂層とポリエステル層との界面が確認された。

×（不良）：フッ素樹脂層とポリエステル層との界面が確認されなかった。

[0119] <耐沸水性>

硬化膜付きアルミ板（１－１）をイオン交換水（ $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ）に２４時間浸漬し、水冷後、乾燥させ、J I S K 5 6 0 0－５－６（クロスカット法）に準拠した方法で硬化膜の密着性を評価し、以下の基準で判定した。

○（良好）：硬化膜の剥離が確認されなかった。

×（不良）：硬化膜のフッ素樹脂層の剥離が確認された。

[0120] <耐塩酸性>

１０％塩酸水溶液を硬化膜上に１０滴置き、時計皿で蓋をし、１週間静置した。イオン交換水を用いて水洗し、乾燥させて、硬化膜の状態を目視にて評価し、以下の基準で判定した。

○（良好）：膨れや硬化膜の消失等が確認されなかった（基材の腐食がなかった）。

×（不良）：膨れや硬化膜の消失等が確認された（基材が腐食していた）。

[0121] <耐アルカリ性>

１０％水酸化ナトリウム水溶液を硬化膜上に１０滴置き、時計皿で蓋をし、１週間静置した。イオン交換水を用いて水洗し、乾燥させて、硬化膜の状

態を目視にて評価し、以下の基準で判定した。

○（良好）：膨れや硬化膜の消失等が確認されなかった（基材の腐食がなかった）。

×（不良）：膨れや硬化膜の消失等が確認された（基材が腐食していた）。

[0122] ＜耐湿性＞

硬化膜付きアルミ板（１－１）を５０℃・９５ＲＨ％の耐湿環境下に３，０００時間静置し、イオン交換水を用いて水洗・放冷・乾燥後、硬化膜の状態を目視にて評価し、以下の基準で判定した。

○（良好）：膨れや硬化膜の色味の変化が確認されなかった。

×（不良）：膨れや硬化膜の色味の変化が確認された。

[0123] ＜耐塩水噴霧性＞

硬化膜付きアルミ板（１－１）を３５℃塩水噴霧環境下に３，０００時間静置し、イオン交換水を用いて水洗・放冷・乾燥後、硬化膜の状態を目視にて評価し、以下の基準で判定した。

○（良好）：さびの発生が確認されなかった。

×（不良）：さびの発生が確認された。

[0124] ＜シーリング密着性＞

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、ガス式加熱炉中で、２００℃雰囲気中で２０分間保持し、次いで、放置して室温まで冷却し、厚さ５５～６５μｍの硬化膜付きアルミ板（１－２）を得た。

シーリング剤として、東レ・ダウコーニング社製の商品名「ＳＨ７８０」を使用し、アルミ板（１－１）と（１－２）のプルオフ式付着性試験を実施し、評価した。

なお、プルオフ式付着性試験の試験条件は以下の通りである。

装置：エルコメーター社製プルオフ試験機

ドリーの直径：２０ｍｍ

また、以下の基準で判定した。

○（良好）：シーリング剤の凝集破壊により、ドリーが剥離した。

×（不良）：シーリング剤と基材との界面破壊により、ドリーが剥離した。

[0125] <耐候性>

沖縄県那覇市の屋外に硬化膜付きアルミ板を設置し、設置直前と、3年後における硬化膜表面の光沢を、PG-1M（光沢計：日本電色工業社製）を用いて測定した。設置直前の光沢の値を100%としたときの、2年後の光沢の値の割合を光沢保持率（単位：%）として算出し、以下の基準に従って耐候性を判定した。

なお、光沢保持率は、JIS K 5600-1-7に準拠して測定、算出した。

○（良好）：光沢保持率が80%以上であり、変色はしなかった。

△（可）：光沢保持率が60%以上80%未満であり、変色はしなかった。

×（不良）：光沢保持率が60%未満であったか、黄色に変色した。

[0126] <促進耐久性>

キセノンウェザーメーター（スガ試験機社製）を使用し、フッ素樹脂層が剥離するまでの時間（剥離時間）を測定した。なお、通常は水を噴霧するが、水を噴霧する代わりに、1%の過酸化水素水を使用して試験を行った。

試験条件は以下の通り。

相対湿度：70%RH

温度：50℃

光源：80W/m²（300～400nm）

[0127] <硬化膜の表面平滑性>

PCI（パウダーコーティングインスティテュート）により平滑性目視判定用標準板を用いて判定した。標準板は、1～10の10枚あり、数字が大きくなるに従い、平滑性に優れる。

[0128]

[表2]

例			14	15	16	17	18	19	20	21	22
使用量 (g)	フッ素樹脂(A)	(A1-1)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	-	50.0	52.0
		(A-3)	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-
	ポリエステル重合体(B)	(B-1)	117.0	-	-	-	-	117.0	117.0	-	-
		(B-2)	-	117.0	-	-	-	-	-	117.0	-
	ポリエステル重合体	(B-3)	-	-	117.0	-	-	-	-	-	-
		(B-4)	-	-	-	117.0	-	-	-	-	-
		(B-5)	-	-	-	-	117.0	-	-	-	-
	硬化剤(C)	(C1-1)	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	20.3	29.0	13.0
	紫外線吸収剤(D)	(D-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-
	顔料(E)	(E-1)	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	73.5	105.0	35.0
	硬化触媒(F)	(F-1)	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0050	-	0.0050
		(F-2)	-	-	-	-	-	-	-	0.0063	-
	その他の成分(H)	脱ガス剤(H-1)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	1.2	0.4
		表面調整剤(H-2)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.1	3.0	1.1
		アクリル樹脂(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
得られる粉体塗料組成物			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
評価結果	硬化膜の外観		○	○	○	○	○	○	○	○	△
	硬化膜の分離性		○	○	×	×	×	○	○	○	-
	耐沸水性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐塩酸性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐アルカリ性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐湿性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐塩水噴霧性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	シーリング密着性 (電気式加熱炉)		○	○	×	×	×	-	○	○	○
	シーリング密着性 (ガス式加熱炉)		○	×	×	×	×	-	○	○	○
	耐候性		○	△	×	×	×	×	○ (光沢保持率は 80%以上であ ったが、黄変 した。)	○	△

[0129]

[表3]

例			23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
使用量 (質量部)	フッ素樹脂 (A)	水酸基含有含 フッ素重合体 (A1-1)	16.7	15.7	15.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	ポリエステル 重合体 (B)	(B-1)	38.9	—	—	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
		(B-2)	—	36.7	36.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硬化剤(C)	(C1-1)	9.5	12.6	12.6	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
	紫外線吸 収剤(D)	(D-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		(D-2)	4	4	—	—	—	—	—	—	—	4	4	4
		(D-3)	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—
		(D-4)	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—
		(D-5)	—	—	—	—	—	4	4	4	4	—	—	—
	顔料(E)	(E-1)	35	35	35	35	35	—	—	—	—	35	35	35
		(E-2)	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—
		(E-3)	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—
		(E-4)	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—
		(E-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—
	硬化触媒 (F)	(F-1)	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063
	ヒンダード アミン系光 安定剤(G)	(G-1)	2	2	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	その他の成 分(H)	脱ガス剤 (H-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		表面調整剤 (H-2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		アクリル樹脂 (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—
		アクリル樹脂 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—
		アクリル樹脂 (3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0
得られる粉体塗料組成物			(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)
評価結果	耐候性		○	○	×	○	△	○	○	△	△	○	○	○
	促進耐候性 (剥離時間(時間))		200	150	32	200	100	250	220	53	61	200	200	200
	硬化膜の表面平滑性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	7	3	3

[0130] 表2に示すように、粉体塗料組成物(1)、(2)、(7)、(8)を用いて製造した硬化膜は、基材側にポリエステル層が、空気側にフッ素樹脂層が配置するように層分離していることが観察され、優れた耐水性、耐薬品性および耐候性を示した。

ポリエステル重合体(B)を含有しない粉体塗料組成物(3)～(5)、(9)を用いて製造した硬化膜は、フッ素樹脂層とポリエステル層との層分離が観察されず、耐水性、耐薬品性および耐候性が不充分であった。

[0131] 紫外線吸収剤(D)を含有しない粉体塗料組成物(6)を用いて製造した硬化膜は、耐候性試験において黄変が確認された。これは、ポリエステル層が分解して生成した分解物に起因するものと考えられる。

[0132] 表3の例23～27に示すように、紫外線吸収剤(D)とヒンダードアミン系光安定剤(G)とを含有した粉体塗料組成物(10)、(11)、(1

3) を用いて製造した硬化膜は、促進耐候性試験において、フッ素樹脂層が剥離するまでの時間が100時間以上であり、特に優れた耐候性を示した。一方、紫外線吸収剤(D)とヒンダードアミン系光安定剤(G)とを含有しない粉体塗料組成物(12)を用いて製造した硬化膜は、耐候性は不十分であった。なお、粉体塗料組成物(14)に比べて(10)、(11)の耐候性に優れたのは、粉体塗料組成物(14)に使用の紫外線吸収剤(D)の揮発温度が213.8℃と比較的、焼付け温度の200℃に近く、一部、揮散してしまっているためと考えられる。

表3の例28～31に示すように、顔料(E)として酸化チタンの含有率が83～90質量%のものを使用すると、耐候性に優れていた。一方、酸化チタンの含有率が83～90質量%以外のものを使用すると、促進耐候性試験において、フッ素樹脂層が剥離するまでの時間が50～70時間程度であった。

表3の例32～34に示すように、その他の成分(H)としてアクリル樹脂を使用する場合には、硬化膜の表面平坦性を向上させることを確認した。特に酸価が150～400mg KOH/gであるアクリル樹脂(1)を使用した粉体塗料組成物(19)が優れていた。

[0133] [例35～37]

クロメート処理を行ったアルミ板を、例14、20、22で製造した粉体塗料組成物(1)、(7)、(9)を用いて、流動浸漬塗装を実施した。すなわち、アルミ板を380℃で3分間の加熱し、その後、35℃に調節した各粉体塗料組成物が入った流動槽内に6秒間浸漬して取り出し、200℃で2分間の加熱をし、室温まで冷却した。得られた硬化膜の平均厚さは、300μmであった。

硬化膜の外観、表面のピンホールの発生有無を、目視で確認し、表4に示す。硬化膜の外観の評価は例14と同様である。

[0134]

[表4]

例	35	36	37
粉体塗料組成物	(1)	(7)	(9)
硬化膜の外観	○	○	×
ピンホールの発生	なし	なし	あり

[0135] ポリエステル重合体（B）を含有した粉体塗料組成物（1）、（7）を用い流動浸漬法で塗装して製造した硬化膜は、硬化膜の外観に優れていた。ポリエステル重合体（B）を含有しない粉体塗料組成物（9）を用いて製造した硬化膜には、ピンホールが確認された。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明により、1コート塗装で、粉体塗料組成物の溶融、硬化過程でフッ素樹脂層とポリエステル層が層分離し、耐水性、耐薬品性、および耐候性に優れた硬化膜を形成できる粉体塗料組成物を提供できる。そのため、ワイパーブレード、エアコンの室外機、信号機、電柱、道路標示のポール、戸建屋根、庇、温水器の外装、トランス、ナス電池外装、太陽電池のバックシート、太陽熱発電用集熱鏡の裏面塗料、自動車用ボディ、自動車用バンパー、風力発電用のブレード等の用途に使用することができる。

なお、2012年6月29日に出願された日本特許出願2012-146412号の明細書、特許請求の範囲およ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

- [請求項1] フッ素樹脂（Ａ）、ポリエステル重合体（Ｂ）、硬化剤（Ｃ）および紫外線吸収剤（Ｄ）を含有する粉体塗料組成物であって、
- ポリエステル重合体（Ｂ）が、炭素数８～１５の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数２～１０の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体であることを特徴とする粉体塗料組成物。
- [請求項2] 前記フッ素樹脂（Ａ）が水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１）である、請求項１に記載の粉体塗料組成物。
- [請求項3] 前記フッ素樹脂（Ａ）がポリビニリデンフルオリドである、請求項１に記載の粉体塗料組成物。
- [請求項4] 水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１）、ポリエステル重合体（Ｂ）、ブロック化イソシアネート系硬化剤（Ｃ１）、無機系紫外線吸収剤、および分子量が２００～１，０００であり融点が５０～１５０℃の有機系紫外線吸収剤からなる群から選ばれる紫外線吸収剤（Ｄ１）を含有する粉体塗料組成物であって、
- ポリエステル重合体（Ｂ）が、炭素数８～１５の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数２～１０の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体であることを特徴とする粉体塗料組成物。
- [請求項5] 前記ポリエステル重合体（Ｂ）中の芳香族多価カルボン酸化合物由来の単位が、フタル酸由来の単位、イソフタル酸由来の単位、テレフタル酸由来の単位、ナフタレンジカルボン酸由来の単位、トリメリット酸由来の単位およびピロメリット酸由来の単位からなる群から選ばれる単位の少なくとも１種からなる、請求項１～４のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。
- [請求項6] 前記ポリエステル重合体（Ｂ）が、前記芳香族多価カルボン酸化合物由来の単位を、ポリエステル重合体中の全単位に対して３０～６０

モル％含有し、かつ、数平均分子量が500～5,000である、請求項1～5のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。

[請求項7] 前記フッ素樹脂（A）と前記ポリエステル重合体（B）との含有比率が、質量比で70／30～10／90である、請求項1～6のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。

[請求項8] 前記硬化剤（C）の含有量が、前記フッ素樹脂（A）と前記ポリエステル重合体（B）の合計100質量部に対して、10～100質量部である、請求項1～7のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。

[請求項9] さらに、顔料（E）を含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。

[請求項10] さらに、分子量が300～5,000であり、融点が50～250℃のヒンダードアミン系光安定剤（G）を含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の粉体塗料組成物を基材に塗装して基材上に前記粉体塗料組成物の溶融物からなる塗膜を形成し、前記粉体塗料組成物中の反応成分を反応させ、次いで、溶融状態の塗膜を室温まで冷却して固化させることを特徴とする硬化膜の製造方法。

[請求項12] 請求項11に記載の製造方法によって製造された硬化膜を表面に有することを特徴とする塗装物品。