

明 細 書

発明の名称：粉体塗料、塗装物品およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粉体塗料、塗装物品およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化、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ている。国際的に地球環境汚染対策が叫ばれ、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。中でも、有機溶剤（VOC）の大気中への放出は大きな問題になり、各業界においてもVOC規制強化の流れとともに脱有機溶剤化（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、および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、アクリル樹脂系粉体塗料、ポリエステル樹脂系粉体塗料、またはエポキシ樹脂系粉体塗料が主に用いられている。

しかし、これら粉体塗料を用いて形成された硬化膜は、耐候性に劣るという欠点を有する。

[0004] このような欠点を改良する粉体塗料としては、ポリエステル樹脂を含む粉体とフッ素樹脂を含む粉体とをドライブレンドしたハイブリッド粉体塗料が提案されている（たとえば、特許文献1～3参照）。

ハイブリッド粉体塗料を用いることによって、基材側のポリエステル樹脂からなる硬化樹脂層と空気側のフッ素樹脂層とからなる2層構造の硬化膜を1コートで形成できる。該硬化膜は、空気側にフッ素樹脂層を有するため、耐候性に優れる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開2010-221113号公報

特許文献2：日本特開2012-040503号公報

特許文献3：国際公開第2012/048650号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、本発明者らが検討したところ、特許文献1～3に記載のハイブリッド粉体塗料を用いて形成された硬化膜は、長期間屋外の環境にさらされると、フッ素樹脂層が剥離しやすいという欠点を有する。これは、紫外線によって硬化樹脂層が劣化し、フッ素樹脂層との界面の密着性が低下するためと考えられる。特に、ハイブリッド粉体塗料が顔料を含む場合、顔料は硬化樹脂層に偏在し、ポリエステル樹脂の硬化物と顔料との間に空隙ができやすい。空隙に水が浸入すると、顔料（酸化チタン等）の光触媒作用によって硬化樹脂層がさらに劣化しやすくなる。

また、本発明者らが検討したところ、ポリエステル樹脂を含む粉体およびフッ素樹脂を含む粉体の両方が硬化剤を含む場合、硬化膜の平面平滑性、耐屈曲性および耐衝撃性に劣るという欠点を有する。

[0007] 本発明の目的は、硬化樹脂層とフッ素樹脂層とからなる2層構造を有する硬化膜であって、耐候性に優れ、かつ長期間にわたってフッ素樹脂層が剥離しにくい硬化膜を、1コートで形成できる粉体塗料；硬化樹脂層とフッ素樹脂層とからなる2層構造を有する硬化膜であって、耐候性に優れ、かつ長期間にわたってフッ素樹脂層が剥離しにくい硬化膜を表面に有する塗装物品；およびそれらの製造方法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]～[15]の構成を有する粉体塗料、塗装物品およびそれらの製造方法を提供する。

[1] フッ素樹脂(A)と紫外線吸収剤(B)とを含む組成物(α)からなる粉体(X)と、

フッ素樹脂以外の熱硬化性樹脂(C)と硬化剤(D)と光安定剤(E)とを含む組成物(β)からなる粉体(Y)と、

を含む、粉体塗料。

[2] 前記粉体(X)と前記粉体(Y)との混合比(粉体(X)/粉体(Y))が、20/80~80/20(質量比)である、[1]に記載の粉体塗料。

[0009] [3] 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]または[2]に記載の粉体塗料。

[4] 前記組成物(β)における硬化剤(D)がブロック化イソシアネート系硬化剤であり、前記組成物(α)が前記ブロック化イソシアネート系硬化剤を実質的に含まない、[3]に記載の粉体塗料。

[0010] [5] 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]または[2]に記載の粉体塗料。

[6] 前記組成物(α)がさらにアクリル樹脂(J)を含む、[5]に記載の粉体塗料。

[0011] [7] 前記熱硬化性樹脂(C)が、硬化性アクリル樹脂、硬化性ポリエステル樹脂、硬化性エポキシ樹脂および硬化性ウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である、[1]~[6]のいずれかに記載の粉体塗料。

[8] 前記熱硬化性樹脂(C)が硬化性ポリエステル樹脂であり、硬化剤(D)がブロック化イソシアネート系硬化剤である、[1]~[7]のいずれかに記載の粉体塗料。

[0012] [9] 前記組成物(α)および前記組成物(β)のいずれか一方または両方が、顔料(F)をさらに含む、[1]~[8]のいずれかに記載の粉体塗料。

[10] 前記粉体(X)および前記粉体(Y)のいずれか一方または両方が、当該粉体を構成する粉体粒子として粉体粒子表面に光輝顔料が付着した粉体粒子を含む、[1]~[8]のいずれかに記載の粉体塗料。

[0013] [11] 前記[1]に記載の粉体塗料の製造方法であり、下記工程(a1)、工程(b1)、工程(a2)、工程(b2)および工程(d)を有する

ことを特徴とする粉体塗料の製造方法。

(a 1) フッ素樹脂 (A) と紫外線吸収剤 (B) とを含む混合物を溶融混練して組成物 (α) からなる混練物を得る工程。

(b 1) 前記組成物 (α) からなる混練物を粉砕して粉体 (X) を得る工程。

(a 2) フッ素樹脂以外の熱硬化性樹脂 (C) と硬化剤 (D) と光安定剤 (E) とを含む混合物を溶融混練して組成物 (β) からなる混練物を得る工程。

(b 2) 前記組成物 (β) からなる混練物を粉砕して粉体 (Y) を得る工程。

(d) 前記粉体 (X) と、前記粉体 (Y) とを、ドライブレンドする工程。

[1 2] 前記工程 (a 1) における混合物および前記工程 (a 2) における混合物のいずれか一方または両方が、顔料 (F) をさらに含む、[1 1] に記載の粉体塗料の製造方法。

[1 3] 前記工程 (d) においてドライブレンドする前に、粉体 (X) および粉体 (Y) のいずれか一方または両方の粉体粒子表面に光輝顔料を付着させ、その後に前記粉体 (X) および前記粉体 (Y) をドライブレンドする、[1 1] に記載の粉体塗料の製造方法。

[0014] [1 4] 基材の表面に、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の粉体塗料の硬化膜を有する、塗装物品。

[1 5] 基材の表面に硬化膜を有する塗装物品を製造する方法であって、下記工程 (e) および工程 (f) を有する、塗装物品の製造方法。

(e) [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の粉体塗料を基材に塗装し、前記粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成する工程。

(f) 前記塗膜を硬化させて硬化膜を形成する工程。

発明の効果

[0015] 本発明の粉体塗料は、硬化樹脂層とフッ素樹脂層とからなる2層構造を有

する硬化膜であって、耐候性に優れ、かつ長期間にわたってフッ素樹脂層が剥離しにくい硬化膜を、1コートで形成できる。

本発明の粉体塗料の製造方法によれば、前記効果を奏する粉体塗料を製造できる。

本発明の塗装物品は、硬化樹脂層とフッ素樹脂層とからなる2層構造を有する硬化膜であって、耐候性に優れ、かつ長期間にわたってフッ素樹脂層が剥離しにくい硬化膜を有する。

本発明の塗装物品の製造方法によれば、前記硬化膜を表面に有する塗装物品を製造できる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「熱硬化性樹脂」とは、加熱することによって硬化剤と反応し得る反応性基を有する化合物を意味する。

「紫外線吸収剤」とは、紫外線の化学作用から樹脂等を保護する目的で添加物として用いられる化合物であり、波長400nm以下の紫外線を吸収し、効率よく熱エネルギーに分散でき、かつ光に対して安定な化合物を意味する。

「光安定剤」とは、光による樹脂等の劣化を抑制する目的で添加物として用いられる化合物であり、光による樹脂等の劣化を、紫外線吸収以外の作用（ラジカル捕捉等）によって抑制する効果を有する化合物を意味する。

「ドライブレンド」とは、粉体を溶融することなく、また、溶媒を添加することなく、2種以上の粉体を混合することを意味する。

「塗膜」とは、粉体塗料を塗装して形成された該粉体塗料の溶融物からなる膜を意味する。

「硬化膜」とは、前記塗膜を硬化させることにより形成される膜を意味する。

「1コート」とは、1回だけ塗装することを意味する。

「粉体塗料を溶融、硬化させる」とは、粉体塗料を溶融状態にし、その中の反応成分を反応させ、硬化させることを意味する。

「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称である。

「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意味する。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。ポリエステル樹脂を構成する、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ものも単位という。

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

[0017] [粉体塗料]

本発明の粉体塗料は、下記粉体（X）および下記粉体（Y）を含む。

粉体（X）：フッ素樹脂（A）と紫外線吸収剤（B）とを含む組成物（ α ）からなる粉体。組成物（ α ）は、必要に応じて硬化剤（D）、光安定剤（E）、顔料（F）、硬化触媒（G）、その他の成分（H）を含んでもよい。

粉体（Y）：フッ素樹脂以外の熱硬化性樹脂（C）と硬化剤（D）と光安定剤（E）とを含む組成物（ β ）からなる粉体。組成物（ β ）は、必要に応じて紫外線吸収剤（B）、顔料（F）、硬化触媒（G）、その他の成分（H）を含んでもよい。

[0018] 本発明の粉体塗料を基材に1コートで塗装して加熱することで粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成し、該塗膜中の反応成分を反応させ、硬化膜を得る。硬化膜を得る際に、粉体（X）に由来するフッ素樹脂層と、粉体（Y）に由来する熱硬化性樹脂（C）の硬化物を主成分とする硬化樹脂層とが層分

離する。本発明においては、該反応と硬化と層分離とが同時進行してもよい。硬化膜において、基材側には硬化樹脂層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置される。

[0019] (フッ素樹脂 (A))

フッ素樹脂 (A) としては、フルオロオレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。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、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。

フルオロオレフィンと共重合性の単量体としては、炭素-炭素二重結合を有するフルオロオレフィン以外の化合物であることが好ましい。炭素-炭素二重結合を有する単量体は、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。

[0020] フッ素樹脂 (A) は、熱溶融性のフルオロオレフィン重合体からなる。熱溶融性のフルオロオレフィン重合体は、また、水酸基などの反応性基を有するフルオロオレフィン重合体であってもよい。反応性基を有するフルオロオレフィン重合体は硬化剤 (D) と反応して硬化しうるものであることが好ましい。その場合、硬化膜におけるフッ素樹脂層のフッ素樹脂は反応性基を有するフルオロオレフィン重合体の硬化物からなる。

[0021] フルオロオレフィンとは、炭化水素系オレフィン (一般式 $C_n H_{2n}$) 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が特に好ましい。

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が特に好ましい。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。フルオロオレフィンが塩素原子を有すると、フッ素樹脂（A）に顔料等（特にシアニンブルー、シアニングリーン等の有色の有機顔料）を分散させやすい。また、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度を50℃以上に設計でき、硬化膜のブロッキングを抑えることができる。

[0022] フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）、クロロトリフルオロエチレン（以下、「CTFE」とも記す。）、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が好ましく、TFEおよびCTFEが特に好ましい。

フルオロオレフィンは、1種を単独で用いてもよく、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。

[0023] フルオロオレフィン以外の含フッ素単量体としては、フルオロ（アルキルビニルエーテル）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）等のフッ素原子を有する単量体が挙げられる。フッ素原子を有する単量体はまた反応性基を有していてもよい。

フッ素原子を有しない単量体としては、反応性基を有しない単量体と反応性基を有する単量体が挙げられる。反応性基を有しない単量体としては、たとえば、オレフィン、反応性基を有しないビニルエーテル等が挙げられ、反応性基を有する単量体としては、水酸基を有する単量体等が挙げられる。

[0024] 反応性基を有しない含フッ素重合体としては、たとえば、TFEーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、「PFA」とも記す。）、TFEーヘキサフルオロプロピレン共重合体、TFE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、エチレンーTFE共重合体（以下、「ETFE」とも記す。）、ポリビニリデンフルオリド（以下、「PVDF」とも記す。）、ポリビニルフルオリド、ポリク

クロトリフルオロエチレン、エチレンーＣＴＦＥ共重合体等が挙げられる。

[0025] 反応性基を有しない含フッ素重合体は、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有していてもよい。

他の単量体は、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、ＥＴＦＥにおけるエチレンおよびＴＦＥ、ＰＦＡにお

けるＴＦＥ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

である。

他の単量体としては、得られる含フッ素重合体が基材（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スウ

ォールの固定がしやすい等の点から、ビニリデンフルオリドが特に好ましい

[0026] 反応性基を有しない含フッ素重合体の融点は、３００℃以下が好ましく、

２００℃以下がより好ましく、１８０℃以下が特に好ましい。含フッ素重合

体の融点が前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性に優れる。

[0027] 反応性基を有しない含フッ素重合体であるフッ素樹脂（Ａ）としては、フ

ッ素樹脂層の柔軟性や耐衝撃性に優れる点からは、ＰＶＤＦが好ましい。組

成物（α）がフッ素樹脂（Ａ）としてＰＶＤＦを含む場合、基材への密着性

に優れる点から、アクリル樹脂（Ｊ）をさらに含むことが好ましい。

[0028] フッ素樹脂（Ａ）としては、防汚性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性に優

れる点からは、反応性基を有する含フッ素重合体が好ましい。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、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。）が特に好ましい。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（Ｄ１））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°グロスが

６０以上）の硬化膜が得られる点で好ましい。

硬化剤は水酸基含有含フッ素重合体 (A1) とともに粉体 (X) に配合される。しかし後述のように、粉体 (Y) に含まれる硬化剤 (D) がブロッケ化イソシアネート系硬化剤等である場合、粉体 (X) には硬化剤を配合せず、粉体 (Y) に含まれる硬化剤 (D) によって水酸基含有含フッ素重合体 (A1) を硬化させることが好ましい場合もある。

[0029] 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)」とも記す。) 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)」とも記す。) 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。

[0030] 水酸基含有含フッ素重合体 (A1) 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。該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が好ましい。

[0031] フルオロオレフィンと共重合させる単量体 (単量体 (a1)、単量体 (a2) 等) 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よいが、フッ素原子を有しない単量体が好ましい。

[0032] 単量体 (a1) 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、アリアルアルコール、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)、ヒドロキシアルキルアリアルエーテル (2-ヒドロキシエチルアリアルエーテル等)、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (ヒドロキシエチル (メ

タ) アクリレート等) 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。

[0033] 単量体 (a 2) としては、たとえば、反応性基を有しない、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。

[0034] ビニルエーテルとしては、たとえば、シクロアルキルビニルエーテル (シクロヘキシルビニルエーテル (以下、「CHVE」とも記す。)) 等)、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、tert-ブチルビニルエーテル等) が挙げられる。

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

[0035] カルボン酸ビニルエステルとしては、たとえば、カルボン酸 (酢酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸、プロピオン酸等) 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) 等を用いてもよい。

カルボン酸アリルエステルとしては、たとえば、カルボン酸 (酢酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸、プロピオン酸等) 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。

[0036] 単量体 (a 2) としては、水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) のガラス転移温度を 50℃以上に設計でき、硬化膜のブロッキングを抑えることができる点からは、シクロアルキルビニルエーテルが好ましく、CHVE が特に好ましい。

単量体 (a 2) としては、硬化膜の柔軟性に優れる点からは、炭素数 3 以

上の直鎖状または分岐状のアルキル基を有するものが好ましい。

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。

[0037] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) を構成する単量体の組み合わせとしては、耐候性、密着性、柔軟性、および耐ブロッキング性の点から、下記の組み合わせ (1) が好ましく、組み合わせ (2) または (3) が特に好ましい。

組み合わせ (1)

フルオロオレフィン : T F E または C T F E、

単量体 (a 1) : ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体 (a 2) : シクロアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエーテルおよびカルボン酸ビニルエステルからなる群から選ばれる 1 種以上。

組み合わせ (2)

フルオロオレフィン : T F E、

単量体 (a 1) : ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体 (a 2) : C H V E または t e r t - ブチルビニルエーテル。

組み合わせ (3)

フルオロオレフィン : C T F E、

単量体 (a 1) : ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体 (a 2) : C H V E または t e r t - ブチルビニルエーテル。

[0038] 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 (100 モル%) のうち、30 ~ 70 モル% が好ましく、40 ~ 60 モル% が特に好ましい。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硬化樹脂層との密着性に優れる。

[0039] 単量体 (a 1) 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 (100 モル%) のうち、0.5 ~ 20 モル% が好ましく、1 ~ 15 モル% が特に好ましい。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硬化樹脂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。

[0040] 単量体（a 2）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（100モル%）のうち、20～60モル%が好ましく、30～50モル%が特に好ましい。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硬化樹脂層との密着性に優れる。

[0041] 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が特に好ましい。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、硬化膜の表面平滑性に優れる。

[0042] 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が特に好ましい。水酸基含有含フッ素重合体（A 1）の水酸基価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硬化樹脂層との密着性に優れる。水酸基含有含フッ素重合体（A 1）の水酸基価が前記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。水酸基価の測定は、JIS K 1557-1（2007年度版）に準じて行う。

[0043] 水酸基含有含フッ素重合体（A 1）のガラス転移温度は、40～150℃が好ましく、45～120℃がより好ましく、50～100℃が特に好ましい。水酸基含有含フッ素重合体（A 1）のガラス転移温度が前記下限値以上であれば、粉体塗料を製造しやすい。水酸基含有含フッ素重合体（A 1）のガラス転移温度が前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性が良好である。

[0044] (紫外線吸収剤 (B))

粉体 (X) の材料である組成物 (α) が紫外線吸収剤 (B) を含むことによって、フッ素樹脂層に紫外線吸収剤 (B) が偏在しやすくなる。そのため、フッ素樹脂層を透過して硬化樹脂層に届く紫外線の量が減り、硬化樹脂層の劣化が抑制され、フッ素樹脂層が硬化樹脂層から剥離する問題を回避できる。

本発明においては、紫外線吸収剤 (B) を、粉体 (X) の材料である組成物 (α) だけでなく、粉体 (Y) の材料である組成物 (β) にも含ませることにより、硬化樹脂層にも紫外線吸収剤 (B) が偏在することができるが、コストを抑える点からは、紫外線吸収剤 (B) は、硬化樹脂層にできるだけ存在させない、すなわち粉体 (Y) の材料である組成物 (β) に含ませないことが好ましい。

[0045] 粉体塗料の溶融、硬化過程において紫外線吸収剤 (B) 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 (B) 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 (B) を選択することが好ましい。たとえば、親油性の紫外線吸収剤 (B) と親水性の紫外線吸収剤 (B) とでは親油性の紫外線吸収剤 (B) の方がフッ素樹脂層に偏在しやすい。また、紫外線吸収剤 (B) の種類 (化学的構造の相違)、物性 (分子量、融点、沸点等) の相違によって、フッ素樹脂 (A) に対する親和性が異なることがある。

[0046] 紫外線吸収剤 (B) としては、有機系紫外線吸収剤、および無機系紫外線吸収剤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 (B) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 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紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0048] 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以上であれば、粉体塗料の溶融、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以下であれば、フッ素樹脂層中に留まることができる。

[0049] 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℃以上であれば、粉体塗料の溶融、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℃以下であれば、粉体塗料の溶融、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。

[0050] 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℃である化合物が特に好ましい。粉体塗料の溶融、硬化過程において150～220℃の温度条件を必要とするため、前記範囲内であれば、揮発しにくく、かつフッ素樹脂層に留まりやすい。

[0051] 有機系紫外線吸収剤の市販品としては、BASF社製の「Tinuvin (登録商標)

326」(分子量:315.8、融点:139℃)、「Tinuvin (登録商標) 405」(分子量:583.8、融点:74～77℃)、「Tinuvin (登録商標)

460」(分子量:629.8、融点:93～102℃)、「Tinuvin (登録商標) 900」(分子量:447.6、融点:137～141℃)、「Tinuvin (登録商標) 928」(分子量:441.6、融点:109～113℃)、Clariant社製の「Sanduvor (登録商標) VSU powder」(分子量:312.0、融点:123～127℃)、Clariant社製の「Hastavin (登録商標) PR-25 Gran」(分子量:250.0、融点:55～59℃)等が挙げられる。

[0052] 無機系紫外線吸収剤としては、紫外線吸収性酸化物(酸化亜鉛、酸化セリウム等)を含むフィラー型無機系紫外線吸収剤等が挙げられる。

無機系紫外線吸収剤としては、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が好ましい。

[0053] (熱硬化性樹脂 (C))

熱硬化性樹脂 (C) としては、粉体塗料の溶融、硬化過程においてフッ素樹脂 (A) と相溶することなく、層分離できるものが好ましい。熱硬化性樹脂 (C) としては、硬化性アクリル樹脂、硬化性ポリエステル樹脂、硬化性エポキシ樹脂、および硬化性ウレタン樹脂が好ましく、基材への密着性に優れる点、フッ素樹脂が硬化樹脂層にコンタミしにくい点から、硬化性ポリエステル樹脂、および硬化性アクリル樹脂がより好ましく、硬化性ポリエステル樹脂が特に好ましい。

なお、硬化性の樹脂とは、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基等の反応性基を有する重合体や化合物を意味する。

[0054] <硬化性ポリエステル樹脂>

硬化性ポリエステル樹脂は、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。

硬化性ポリエステル樹脂の重合鎖の末端に存在する単量体単位（以下、末端単位と記す。）は、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、線状の硬化性ポリエステル樹脂は、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、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。分岐状の硬化性ポリエステル樹脂は少なくとも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。

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」とも記す。

[0055] 硬化性ポリエステル樹脂としては、線状重合体、または少数の分岐を有する分岐重合体が好ましく、線状重合体が特に好ましい。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から、硬化性ポリエステル樹脂が分岐重合体である場合、軟化点は200℃以下が好ましい。硬化性ポリエステル樹脂としては、常温で固体状であり、軟化点が100～150℃であるものが好ましい。

[0056] 硬化性ポリエステル樹脂の数平均分子量は、塗膜の溶融粘度を適度に低くできる点から、5,000以下が好ましい。硬化性ポリエステル樹脂の質量平均分子量は、塗膜の溶融粘度を適度に低くできる点から、6,000～20,000が好ましく、6,000～10,000がより好ましい。硬化性ポリエステル樹脂としては、数平均分子量が5,000以下であり、かつ質量平均分子量が6,000～20,000であるものがさらに好ましく、数平均分子量が5,000以下であり、かつ質量平均分子量が6,000～10,000であるものが特に好ましい。

[0057] 硬化性ポリエステル樹脂は、硬化剤(D)と反応し得る反応性基を有する。硬化性ポリエステル樹脂の重合体鎖の末端単位の少なくとも一部は、多価カルボン酸単位であるか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つ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価の単位は、フリーの水酸基を有する単位であることから、硬化性ポリエステル樹脂は該反応性基を有する2価以上の単位を有していてもよい。

[0058] 硬化性ポリエステル樹脂における反応性基としては、硬化膜の耐水性、耐

アルカリ性、および耐酸性に優れる点から、水酸基が好ましい。硬化性ポリエステル樹脂は通常水酸基とカルボキシ基を有し、硬化性ポリエステル樹脂としては主として水酸基を有するものが好ましい。

硬化性ポリエステル樹脂の水酸基価は、 $20 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $30 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。酸価は、 $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $3 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

水酸基価および酸価は、JIS K 0070（1992年度版）に準じて測定される。

[0059] 硬化性ポリエステル樹脂としては、フッ素樹脂層との密着性に優れ、かつ硬化膜の耐衝撃性に優れる点、顔料（F）等の分散性に優れる点から、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硬化性のポリエステル樹脂（C1）が好ましい。

[0060] 多価カルボン酸単位としては、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が好ましい。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個のカルボキシル基が脱水した構造を有する無水物であってもよい。

芳香環としては、ベンゼン環またはナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。ベンゼン環の場合は1分子に2個存在していてもよい。

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、2個が特に好ましい。

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から、イソフタル酸に由来する単位が好ましい。

[0061] 多価アルコール単位としては、炭素数2～10の多価アルコール化合物に

由来する単位が好ましい。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る。多価アルコール化合物としては、脂肪族多価アルコール、および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特に好ましい。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、2 個が特に好ましい。

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。

[0062] 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から、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特に好ましい。

多価アルコールとしては、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およびトリメチロールプロパンがより好ましい。

[0063] 硬化性ポリエステル樹脂は、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、公知の粉体塗料用ポリエステル樹脂の製造方法によって製造できる。たとえば、原材料を 200 ～ 280℃ でエステル化またはエステル交換反応させた後、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硬化性ポリエステル樹脂が得られる。

[0064] 粉体塗料の溶融、硬化過程でフッ素樹脂層と硬化樹脂層が層分離して 2 層構造の硬化膜を形成しやすくするためには、硬化性ポリエステル樹脂が適切

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。

[0065] エステル基濃度は、硬化性ポリエステル樹脂中のエステル基の含有割合を質量％で表したものであり、下式（１）から求めることができる。

$$\text{エステル基濃度（質量％）} = 2m / [(a + b) \times m + a] \quad \cdots (1)$$

m：各単位の分子量の平均値と硬化性ポリエステル樹脂の数平均分子量の値から算出される、硬化性ポリエステル樹脂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。

ポリエステル樹脂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。

[0066] 芳香環濃度とは、硬化性ポリエステル樹脂中の芳香環の含有割合をmmol/gで表したものであり、下式（２）から求めることができる。

$$\text{芳香環濃度（mmol/g）} = [(\text{硬化性ポリエステル樹脂を得るのに用いられた原料中の芳香環の総数（mol）}) / (\text{硬化性ポリエステル樹脂を得るのに用いられた原料の総重量（g）})] \times 1,000$$

硬化性ポリエステル樹脂の芳香環濃度は、20～35mmol/gが好ましく、22～34mmol/gがより好ましく、25～33mmol/gが特に好ましい。

[0067] 硬化性ポリエステル樹脂の市販品としては、日本サイテックインダストリーズ社製の「CRYLCOAT（登録商標） 4642-3」、「CRYLCOAT（登録商標） 4890-0」、日本ユピカ社製の「GV-250」、「GV-740」、「GV-175」等が挙げられる。

[0068] <硬化性アクリル樹脂>

硬化性アクリル樹脂は、（メタ）アクリレートに由来する単位を有する重合体であり、カルボキシ基、水酸基、スルホ基、エポキシ基等の反応性基を有する。該硬化性アクリル樹脂は、顔料（F）の分散性に優れる。

硬化性アクリル樹脂のガラス転移温度は、30～60℃が好ましい。ガラ

ス転移温度が前記下限値以上であれば、ブロッキングしにくい。ガラス転移温度が前記上限値以下であると、硬化膜の表面平滑性に優れる。

[0069] 硬化性アクリル樹脂がカルボキシ基を有する場合、硬化性アクリル樹脂の酸価は、 $150 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ が好ましい。硬化性アクリル樹脂の酸価が前記下限値以上であれば、顔料（F）の分散性向上効果がある。硬化性アクリル樹脂の酸価が前記上限値以下であれば、硬化膜が耐湿性に優れる。

同様の理由で、エポキシ基等の他の反応性基を有する場合、反応性基当たりの分子量（たとえば、エポキシ当量）は $300 \sim 800$ が好ましい。

[0070] 硬化性アクリル樹脂の市販品としては、DIC社製の「ファインディック（登録商標） A-249」、「ファインディック（登録商標） A-251」、「ファインディック（登録商標） A-266」、三井化学社製の「アルマテックス（登録商標） PD6200」、「アルマテックス（登録商標） PD7310」、三洋化成工業社製の「サンペックス PA-55」等が挙げられる。

[0071] <硬化性エポキシ樹脂>

硬化性エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物（プレポリマー）である。硬化性エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルやそのオリゴマーなどのグリシジルオキシ基を有する芳香族化合物やそのオリゴマーが好ましい。

硬化性エポキシ樹脂の市販品としては、三菱化学社製の「エピコート（登録商標） 1001」、「エピコート（登録商標） 1002」、「エピコート（登録商標） 4004P」、DIC社製の「エピクロン（登録商標） 1050」、「エピクロン（登録商標） 3050」、新日鉄住金化学社製の「エポトート（登録商標） YD-012」、「エポトート（登録商標） YD-014」、ナガセケムテックス社製の「デナコール（登録商標） EX-711」、ダイセル社製の「EHPE3150」等が挙げられる。

注）エポキシ樹脂を「硬化性エポキシ樹脂」という必要はないが、他の硬化

性樹脂に「硬化性」を付加したので、エポキシ樹脂にも付加した。

[0072] <硬化性ウレタン樹脂>

硬化性ウレタン樹脂は、ポリオール（アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、プロピレングリコール、プロピレンオキサイド等）と、イソシアネート化合物とを混合した混合物、または反応させた樹脂である。粉体のポリオール（アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール）と粉体のイソシアネートからなる粉体塗料を用いることが好ましい。

[0073] （硬化剤（D））

硬化剤（D）は、重合体（フッ素樹脂（A）または熱硬化性樹脂（C））の反応性基と反応して重合体を架橋したり高分子量化して、重合体を硬化させる化合物である。硬化剤（D）は、重合体が有する反応性基（水酸基、カルボキシ基、エポキシ基等）に反応し得る反応性基を2個以上有する。硬化剤（D）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点から、粉体塗料が加熱溶融された際に反応し得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、該イソシアネート基が反応性基として作用する。

[0074] 水酸基やカルボキシ基を有する硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤（D）としては、公知の化合物を用いることができ、たとえば、ブロック化イソシアネート系硬化剤、 β -ヒドロキシアルキルアミン系硬化剤エポキシ系硬化剤等が挙げられる。 β -ヒドロキシアルキルアミン系硬化剤としては、ヒドロキシメチル基やアルコキシメチル基がアミノ基やアミド基の窒素原子に結合した、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、硬化剤（D）としては、イソシアネート系硬化剤および β -ヒドロキシア

ルキルアミン系硬化剤が好ましく、基材との密着性、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（D 1）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、硬化剤（D）としては、 β -ヒドロキシアルキルアミン系硬化剤およびトリグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ系硬化剤が好ましい。

熱硬化性樹脂（C）が水酸基やカルボキシ基を有する硬化性樹脂である場合も、上記と同様の硬化剤が使用される。硬化性ポリエステル樹脂の硬化剤としては、ブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）やエポキシ系硬化剤が好ましい。

また、熱硬化性樹脂（C）がエポキシ基を有する硬化性樹脂である場合は、アミン系硬化剤、カルボキシ基を有する硬化剤、イミダゾールやジシアンジアミドなどの硬化剤が使用される。

硬化剤（D）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0075] 硬化剤（D）の軟化温度は、10～120℃が好ましく、40～100℃が特に好ましい。軟化温度が前記下限値以上であれば、粉体塗料が室温で硬化しにくく、粒状の塊ができにくい。軟化温度が前記上限値以下であれば、組成物を熔融練合して粉体を製造する際、硬化剤（D）を粉体中に均質に分散させやすく、得られる硬化膜の表面平滑性、強度および耐湿性等に優れる。

[0076] ブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）としては、室温で固体のものが好ましい。

ブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）としては、脂肪族、芳香族または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って製造したものが好ましい。

[0077] ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフ

エ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。

[0078] 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、水酸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。

[0079] ブロック剤としては、アルコール類(メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等)、フェノール類(フェノール、クレゾール等)、ラクタム類(カプロラクタム、ブチロラクタム等)、オキシム類(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)等が挙げられる。

[0080] フッ素樹脂(A)が反応性基を有する含フッ素重合体の場合、組成物(α)はその反応性基を有する含フッ素重合体を硬化させる硬化剤を含有する。

組成物(β)における硬化剤が含フッ素重合体を硬化させる硬化剤と異なる場合、組成物(α)と組成物(β)はそれぞれ別個の硬化剤を含む。

反応性基を有する含フッ素重合体を硬化させる硬化剤と組成物(β)における硬化剤が同種の硬化剤の場合、組成物(α)と組成物(β)はそれぞれ硬化剤を含んでいてもよく、組成物(α)は硬化剤を含まず、組成物(β)のみが硬化剤を含んでいてもよい。

具体的には、たとえば、フッ素樹脂(A)が水酸基含有含フッ素重合体(A1)、熱硬化性樹脂(C)が水酸基を有する硬化性ポリエステル樹脂、硬化剤(D)がイソシアネート系硬化剤(D1)の場合、組成物(α)と組成物(β)はそれぞれブロック化イソシアネート系硬化剤(D1)を含む組成物であってもよく、組成物(α)はブロック化イソシアネート系硬化剤(D1)を含まず、組成物(β)のみがブロック化イソシアネート系硬化剤(D1)を含む。

1)を含む組成物であってもよい。

[0081] 反応性基を有する含フッ素重合体を硬化させる硬化剤と組成物 (β) における硬化剤が同種の硬化剤の場合、硬化剤 (D) は、下記の理由から、粉体 (Y) を構成する組成物 (β) のみに含まれることが好ましい。

組成物 (α) に含まれるフッ素樹脂 (A) (具体的には反応性基を有する含フッ素重合体、特に水酸基含有含フッ素重合体 (A1)) は、硬化速度が速いため、硬化剤 (D) が存在すると速やかに硬化し、粉体 (X) に由来する硬化膜中に空隙が多く残る。そのため、硬化膜の平面平滑性、耐屈曲性および耐衝撃性が不十分となる。

組成物 (β) のみが硬化剤 (D) を含むことによって、粉体塗料の溶融、硬化過程の初期では、組成物 (α) に含まれるフッ素樹脂 (A) は硬化剤 (D) と接触することがない。そのため、フッ素樹脂 (A) が十分に溶融することになり、粉体 (X) に由来する均一な塗膜を形成できる。その後、粉体 (Y) に由来する塗膜に含まれている硬化剤 (D) が粉体 (X) に由来する塗膜に移行し、フッ素樹脂 (A) が硬化することによって、空隙が少ない、すなわち平面平滑性、耐屈曲性および耐衝撃性に優れる硬化膜が形成される。

[0082] (光安定剤 (E))

光安定剤 (E) は、フッ素樹脂層を透過した紫外線から、硬化樹脂層を保護するものである。

[0083] 光安定剤 (E) としては、粉体塗料の溶融、硬化過程で硬化樹脂層に偏在しやすい点からは、分子量が300～5,000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。混練時に組成物中に均一に拡散していくという点からは、分子量が400～4,000であり、かつ融点が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。

光安定剤 (E) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0084] ヒンダードアミン系光安定剤の市販品としては、BASF社製の「Tinuvin (登録商標) 111FDL」(分子量: 2,000~4,000、融点: 63℃)、「Tinuvin (登録商標) 144」(分子量: 685、融点: 146~150℃)、「Tinuvin (登録商標) 152」(分子量: 756.6、融点: 83~90℃)、Clariant社製の「Sanduvor (登録商標) 3051 powder」(分子量: 364.0、融点: 225℃)、「Sanduvor (登録商標) 3070 powder」(分子量: 1,500、融点: 148℃)、「VP Sanduvor (登録商標) PR-31」(分子量: 529、融点: 120~125℃)等が挙げられる。

[0085] 粉体(Y)の材料である組成物(β)が光安定剤(E)を含むことによって、硬化樹脂層に光安定剤(E)が存在することになる。そのため、フッ素樹脂層を透過して硬化樹脂層に届く紫外線による硬化樹脂層の劣化が抑制され、フッ素樹脂層が硬化樹脂層から剥離する問題を回避できる。

本発明においては、光安定剤(E)を、粉体(Y)の材料である組成物(β)だけでなく、粉体(X)の材料である組成物(α)にも含ませてもよいが、コストを抑える点からは、光安定剤(E)は、フッ素樹脂層にできるだけ存在させない、すなわち粉体(X)の材料である組成物(α)に含ませないことが好ましい。

[0086] (顔料(F))

組成物(α)および前記組成物(β)のいずれか一方または両方が、顔料(F)をさらに含んでもよい。

顔料(F)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。

[0087] 光輝顔料は、塗膜を光輝させるための、フレーク状粉末粒子からなる顔料である。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、雲母、金属酸化物で表面を被覆した雲母、雲母状酸化鉄

等が挙げられる。

フレーク状のアルミニウム粉は、腐食防止、変色防止、ボンデッド法などによる樹脂成分との接着性向上のために、アルミニウム表面が、単層または複層の被膜で覆われたものが好ましい。

アルミニウム粉の具体例としては、東洋アルミニウム社製、商品名「PCF7640A」、「PCF1440」、「PCF7160」、「7640NS」、「1440YL」などが挙げられる。

光輝顔料は、他の顔料と同様に、樹脂等の成分とともに混合し、溶融混練して組成物に配合できる。また、ボンデッド法と呼ばれる方法などで粉体製造後に粉体粒子表面に付着させて、光輝顔料を有する粉体とすることもできる。たとえば、本発明において、組成物 (α) または組成物 (β) からなる粉体を製造後、得られた粉体と光輝顔料と結合剤溶液（ただし、溶液の溶剤は粉体を溶解しない溶剤を使用）とを混合し、次いで溶剤を蒸発除去させることによって、結合剤を介して光輝顔料を粉体粒子表面に付着させて、光輝顔料を有する粉体とすることができる（特開2004-175813号公報等参照）。

結合剤としては、粘着性樹脂が好ましく、たとえば、テルペン系樹脂、テルペン・フェノール系樹脂、テルペン系水素添加系樹脂等が挙げられる。

[0088] 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。防錆顔料としては、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。

[0089] 着色顔料は、硬化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。

[0090] 体質顔料は、硬化膜の硬度を向上させ、かつ硬化膜の厚さを増すための顔

料である。また、基材が切断された場合に、硬化膜の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。

[0091] 酸化チタンを含む無機顔料は、高温多湿地域において、光触媒反応を進行させやすい。光触媒反応は、水分と紫外線によって促進される。無機顔料は硬化樹脂層に偏在しやすいことから、酸化チタンは硬化樹脂層に偏在しやすく、硬化樹脂と酸化チタンとの間に空隙ができやすい。空隙に水が浸入すると、酸化チタンの光触媒作用によって硬化樹脂層が劣化する。本発明の粉体塗料から形成される硬化膜においては、フッ素樹脂層を透過して硬化樹脂層に届く紫外線の量が減っているため、硬化樹脂層において光触媒反応が進行しにくい。そのため、硬化樹脂層に酸化チタンが存在しても、硬化樹脂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粉体塗料を用いて硬化膜を形成しても、フッ素樹脂層が硬化樹脂層から剥離しにくい。

[0092] 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、有機成分（ポリオール等）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特に好ましい。酸化チタン含有量が前記下限値以上であれば、硬化膜の白色度に優れる。酸化チタン含有量が前記上限値以下であれば、硬化樹脂層が劣化しにくく、フッ素樹脂層が剥離しにくい。

[0093] 酸化チタンの市販品としては、石原産業社製の「タイペーク（登録商標） P F C 1 0 5」（酸化チタン含有量：87質量％）、「タイペーク（登録商標） C R 9 5」（酸化チタン含有量：90質量％）、堺化学社製の「D 9 1 8」（酸化チタン含有量：85質量％）、デュポン社製の「T i - P u r e（登録商標） R 9 6 0」（酸化チタン含有量：89質量％）、「T i - S e l e c t（登録商標）」（酸化チタン含有量：90質量％）等が挙げられる。

[0094] (硬化触媒 (G))

硬化触媒 (G) 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するものである。

ブロック化イソシアネート系硬化剤 (D 1) を用いる場合、硬化触媒 (G) としては、スズ触媒 (オクチル酸スズ、トリブチルスズラウレート、ジブチルスズジラウレート等) が好ましい。

硬化触媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0095] (その他の成分 (H))

組成物 (α) および組成物 (β) のいずれか一方または両方は、必要に応じて、その他の成分 (H) を含んでもよい。

その他の成分 (H) としては、たとえば、つや消し剤 (超微粉合成シリカ等)、界面活性剤 (ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、またはアニオン系界面活性剤)、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 (D) 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、熔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、非フッ素樹脂 (熱硬化性樹脂 (C) を除く。) 等が挙げられる。なお、フッ素樹脂 (A) が P V D F の場合、組成物 (α) に含まれることが好ましいアクリル樹脂 (J) は、上記非フッ素樹脂の 1 例である。

[0096] (アクリル樹脂 (J))

アクリル樹脂 (J) は、(メタ) アクリレートに由来する単位を有する重合体であり、反応性基を実質的に有しない重合体である。アクリル樹脂 (J) はアルキルメタクリレートの単独重合体や共重合体が好ましく、アルキル基の炭素数が 4 以下のアルキルメタクリレートの単独重合体や共重合体により好ましい。特に、メチルメタクリレートの単独重合体やメチルメタクリレートとエチルメタクリレートとの共重合体が好ましい。

[0097] アクリル樹脂（J）のガラス転移温度は、30～60℃が好ましい。ガラス転移温度が前記下限値以上であれば、ブロッキングしにくい。ガラス転移温度が前記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（J）の数平均分子量は、5,000～10万が好ましく、3万～10万が特に好ましい。アクリル樹脂（J）の数平均分子量が前記下限値以上であれば、ブロッキングしにくい。アクリル樹脂（J）の数平均分子量が前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性に優れる。

アクリル樹脂（J）の質量平均分子量は、6,000～15万が好ましく、4万～15万がより好ましく、6万～15万が特に好ましい。アクリル樹脂（J）の質量平均分子量が前記下限値以上であれば、ブロッキングしにくい。アクリル樹脂（J）の質量平均分子量が前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性に優れる。

[0098] （組成物（ α ））

組成物（ α ）中の紫外線吸収剤（B）の含有量は、組成物（ α ）中のフッ素樹脂（A）の100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましい。紫外線吸収剤（B）の量が少なすぎる場合には、フッ素樹脂層を透過して硬化樹脂層に届く紫外線の量の低減効果が十分に得られない。

紫外線吸収剤（B）が無機系紫外線吸収剤の場合、組成物（ α ）中の紫外線吸収剤（B）の含有量は、組成物（ α ）中のフッ素樹脂（A）の100質量部に対して、0.01～3質量部が特に好ましい。無機系紫外線吸収剤は、少量でも効果があり、かつ劣化しにくいため、含有量が少なくてもよい。

紫外線吸収剤（B）が有機系紫外線吸収剤の場合、組成物（ α ）中の紫外線吸収剤（B）の含有量は、組成物（ α ）中のフッ素樹脂（A）の100質量部に対して、0.1～5質量部が特に好ましい。有機系紫外線吸収剤は、劣化しやすい傾向にあるため、含有量は少し多めにする。

[0099] 組成物（ α ）が硬化剤（D）を含む場合、組成物（ α ）中の硬化剤（D）の含有量は、組成物（ α ）中のフッ素樹脂（A）の100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、3～30質量部が特に好ましい。

硬化剤（D）がブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）の場合、組成物（ α ）中のブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）の含有量は、組成物（ α ）中の水酸基に対するイソシアナート基のモル比が0.05～1.5となる量が好ましく、0.8～1.2となる量が特に好ましい。該モル比が前記範囲の下限值以上であれば、塗料の硬化度が高くなり、硬化樹脂層との密着性、硬化膜の硬度および耐薬品性等が優れる。該モル比が前記範囲の上限值以下であれば、硬化膜が脆くなりにくく、しかも、硬化膜の耐熱性、耐薬品性、耐湿性等が優れる。

[0100] 組成物（ α ）が硬化触媒（G）を含む場合、組成物（ α ）中の硬化触媒（G）の含有量は、顔料（F）以外の固形分の合計100質量部に対して、0.0001～10質量部が好ましい。硬化触媒の含有量が前記下限値以上であれば、触媒効果が十分に得られやすい。硬化触媒の含有量が前記上限値以下であれば、粉体塗料の溶融、硬化過程で粉体塗料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。

組成物（ α ）中のその他の成分（H）の合計の含有量は、組成物（ α ）（100質量%）のうち、45質量%以下が好ましく、30質量%以下が特に好ましい。

[0101] 組成物（ α ）がフッ素樹脂（A）としてPVDFを含み、かつアクリル樹脂（J）を併用する場合、組成物（ α ）中のアクリル樹脂（J）の含有量は、組成物（ α ）中のPVDFの100質量部に対して、10～250質量部が好ましい。

[0102] （組成物（ β ））

組成物（ β ）中の硬化剤（D）の含有量は、組成物（ β ）中の熱硬化性樹脂（C）の100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、3～30質量部が特に好ましい。組成物（ α ）がフッ素樹脂（A）を硬化させる硬化剤を含まず、組成物（ β ）中の硬化剤（D）によってフッ素樹脂（A）も硬化させる場合は、組成物（ β ）中の硬化剤（D）の含有量はフッ素樹脂（A）

を硬化させるために必要な量も含む。

硬化剤（D）がブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）の場合、組成物（ β ）中のブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）の含有量は、組成物（ β ）中の水酸基に対するイソシアナート基のモル比が0.05～1.5となる量が好ましく、0.8～1.2となる量が特に好ましい。該モル比が前記範囲の下限値以上であれば、塗料の硬化度が高くなり、硬化樹脂層との密着性、硬化膜の硬度および耐薬品性等が優れる。該モル比が前記範囲の上限値以下であれば、硬化膜が脆くなりにくく、しかも、硬化膜の耐熱性、耐薬品性、耐湿性等が優れる。

組成物（ α ）が水酸基含有含フッ素重合体（A 1）を硬化させるブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）を含まず、組成物（ β ）中のブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）によって水酸基含有含フッ素重合体（A 1）も硬化させる場合、上記組成物（ β ）中のブロック化イソシアネート系硬化剤（D 1）の含有量は、組成物（ α ）と組成物（ β ）の合計の水酸基に対するイソシアナート基のモル比が0.05～1.5となる量が好ましく、0.8～1.2となる量が特に好ましい。

[0103] 組成物（ β ）中の光安定剤（E）の含有量は、組成物（ β ）中の熱硬化性樹脂（C）の100質量部に対して、0.05～20質量部が好ましく、0.1～15質量部が特に好ましい。光安定剤（E）の含有量が前記下限値以上であれば、硬化樹脂層の保護効果が充分に得られる。光安定剤（E）の含有量が前記上限値を超えても、硬化樹脂層の保護効果は上限値を用いたとき以上に向上しない。

[0104] 組成物（ β ）が硬化触媒（G）を含む場合、組成物（ β ）中の硬化触媒（G）の含有量は、顔料（F）以外の固形分の合計100質量部に対して、0.0001～10質量部が好ましい。硬化触媒の含有量が前記下限値以上であれば、触媒効果が充分に得られやすい。硬化触媒の含有量が前記上限値以下であれば、粉体塗料の溶融、硬化過程で粉体塗料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。

組成物 (β) 中のその他の成分 (H) の合計の含有量は、組成物 (β) (100質量%) のうち、45質量%以下が好ましく、30質量%以下が特に好ましい。

[0105] 組成物 (α) 中の顔料 (F) および組成物 (β) 中の顔料 (F) の合計の含有量は、組成物 (α) 中のフッ素樹脂 (A) および組成物 (β) 中の熱硬化性樹脂 (C) の合計100質量部に対して、20～200質量部が好ましく、50～150質量部が特に好ましい。

顔料 (F) が光輝顔料である場合、光輝顔料の一部または全量は組成物 (α) や組成物 (β) に配合せず、粉体 (X) や粉体 (Y) の粉体粒子表面に付着させて粉体塗料とすることができる。その場合、粉体粒子表面の光輝顔料の合計量は粉体塗料におけるフッ素樹脂 (A) および熱硬化性樹脂 (C) の合計100質量部に対して、0.1～40質量部が好ましく、1～20質量部が特に好ましい。

[0106] (作用機序)

以上説明した本発明の粉体塗料にあっては、フッ素樹脂 (A) を主成分とするフッ素樹脂層と、熱硬化性樹脂 (C) の硬化物を主成分とする硬化樹脂層とが層分離した硬化膜を1コートで形成できる。基材側には硬化樹脂層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置するため、該硬化膜は耐候性に優れる。

また、以上説明した本発明の粉体塗料にあっては、紫外線吸収剤 (B) が存在するフッ素樹脂層と、光安定剤 (E) が存在する硬化樹脂層とが層分離した硬化膜を形成できる。基材側には硬化樹脂層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置されるため、フッ素樹脂層を透過して硬化樹脂層に届く紫外線の量が減るとともに、フッ素樹脂層を透過して硬化樹脂層に届く紫外線による硬化樹脂層の劣化も抑制される。そのため、長期間にわたってフッ素樹脂層が硬化樹脂層から剥離しにくくなる。

[0107] [粉体塗料の製造方法]

本発明の粉体塗料の製造方法は、下記工程 (a1)、工程 (b1)、工程

(c 1)、工程(a 2)、工程(b 2)、工程(c 2)および工程(d)を有する方法が好ましい。

(a 1) フッ素樹脂(A)と紫外線吸収剤(B)とを含み、必要に応じて硬化剤(D)、光安定剤(E)、顔料(F)、硬化触媒(G)、その他の成分(H)を含んでもよい混合物を熔融混練して組成物(α)からなる混練物を得る工程。

(b 1) 組成物(α)からなる混練物を粉砕して粉体(X)を得る工程。

(c 1) 必要に応じて、粉体(X)の分級を行う工程。

(a 2) フッ素樹脂以外の熱硬化性樹脂(C)と硬化剤(D)と光安定剤(E)とを含み、必要に応じて紫外線吸収剤(B)、顔料(F)、硬化触媒(G)、その他の成分(H)を含んでもよい混合物を熔融混練して組成物(β)からなる混練物を得る工程。

(b 2) 前記組成物(β)からなる混練物を粉砕して粉体(Y)を得る工程。

(c 2) 必要に応じて、粉体(Y)の分級を行う工程。

(d) 粉体(X)と粉体(Y)とをドライブレンドする工程。

[0108] (工程(a 1)、(a 2))

各成分を混合し混合物を調製した後、該混合物を熔融混練して各成分が均一化された混練物を得る。

各成分は、あらかじめ粉砕して粉末状にすることが好ましい。

混合に用いる装置としては、高速ミキサ、V型ミキサ、反転ミキサ等が挙げられる。

熔融混練に用いる装置としては、1軸押出機、2軸押出機、遊星ギア等が挙げられる。

混練物は、冷却後、ペレットとすることが好ましい。

[0109] (工程(b 1)、(b 2))

粉砕に用いる装置としては、ピンミル、ハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機が挙げられる。

[0110] (工程 (c 1)、(c 2))

粒子径の大きすぎる粉体や粒子径の小さすぎる粉体を除去するために、粉碎後に分級を行うことが好ましい。分級を行う場合、粒子径が $10\mu\text{m}$ 未満の粒子および粒子径が $100\mu\text{m}$ 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。

分級方法としては、ふるい分けによる方法、空気分級法等が挙げられる。

[0111] 粉体 (X) および粉体 (Y) の平均粒子径は、たとえば、50%平均体積粒度分布で $25\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。粉体の粒子径の測定は、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。

[0112] (工程 (d))

ドライブレンドに用いる装置としては、ハイスピードミキサ、ダブルコーンミキサ、ニーダ、ダンプラーミキサ、ミキシングシェーカ、ドラムシェーカ、ロッキングシェーカ等が挙げられる。

粉体 (X) と粉体 (Y) との混合比 (粉体 (X) / 粉体 (Y)) は、 $20/80\sim 80/20$ (質量比) が好ましく、 $25/75\sim 75/25$ (質量比) が特に好ましい。粉体 (X) の割合が前記下限値以上であれば、硬化膜の耐候性が優れる。粉体 (Y) の割合が前記下限値以上であれば、硬化膜のコストを抑えることができる。

[0113] 粉体粒子表面に光輝顔料を含む粉体塗料を製造する場合、ボンデッド法と呼ばれる方法などでその粉体粒子表面に光輝顔料を付着させる。具体的には、たとえば、工程 (c 1) や (c 2) の後、得られた粉体 (X) および粉体 (Y) の少なくとも一方の粉体の粒子表面に光輝顔料を付着させ、得られた光輝顔料付着粉体を用いてドライブレンドを行い (工程 (d))、光輝顔料が配合された粉体塗料を製造することができる。さらに、場合によっては、ドライブレンド後の粉体の粉体粒子に光輝顔料を付着させて光輝顔料が配合された粉体塗料を製造することもできる。

粉体粒子表面に光輝顔料を含む粉体塗料を製造する場合は、工程 (d) に

においてドライブレンドする前に、粉体（X）および粉体（Y）のいずれか一方または両方の粉体粒子表面に光輝顔料を付着させ、その後に粉体（X）および粉体（Y）をドライブレンドすることが好ましい。

粉体粒子表面に光輝顔料が付着した粉体は粉体の一部であってもよく、全部であってもよい。たとえば、粉体（Y）として、粉体粒子表面に光輝顔料が付着した粉体のみを用いてもよく、粉体粒子表面に光輝顔料が付着した粉体と光輝顔料が付着していない粉体を併用してもよい。

[0114] [塗装物品の製造方法]

本発明の塗装物品の製造方法は、基材の表面に硬化膜を有する塗装物品を製造する方法であって、下記工程（e）および工程（f）を有する。

（e）本発明の粉体塗料を基材に塗装し、粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成する工程。

（f）塗膜を硬化させて硬化膜を形成する工程。

[0115] （工程（e））

本発明の粉体塗料を基材に塗装して基材上に粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成する。塗膜においては、フッ素樹脂（A）の溶融物を主成分とする上層と、熱硬化性樹脂（C）の溶融物を主成分とする下層とに層分離し、各層中の反応成分が硬化反応を起こす。

[0116] ＜基材＞

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。

基材の形状、サイズ等は、特に限定はされない。

[0117] ＜塗膜の形成方法＞

粉体塗料の溶融物からなる塗膜は、基材への粉体塗料の塗装と同時に形成してもよく、基材に粉体塗料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。

粉体塗料が加熱溶融されるとほぼ同時に、組成物中の反応成分の硬化反応が開始するため、粉体塗料の加熱溶融と基材への付着はほぼ同時に行うか、

粉体塗料の基材への付着の後に粉体塗料の加熱溶融を行う必要がある。

- [0118] 粉体塗料を加熱して溶融し、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、粉体塗料の原料成分の種類や組成、所望する硬化膜の厚さ等により適宜設定される。特に、焼付け温度は、硬化剤（D）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（D）としてブロック化ポリイソシアネート系硬化剤（D1）を用いた場合の焼付け温度は、 $170 \sim 210^{\circ}\text{C}$ が好ましい。焼付け時間は、 $5 \sim 120$ 分が好ましく、 $10 \sim 60$ 分が特に好ましい。

- [0119] <塗装方法>

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、プラズマ溶射法等が挙げられる。塗膜を薄膜化した場合でも、塗膜の表面平滑性に優れ、さらに、硬化膜の隠ぺい性に優れる点からは、粉体塗装ガンを用いた静電塗装法が好ましい。

- [0120] 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、粉体塗料をコロナ放電処理して吹き付けるものである。摩擦帯電型塗装ガンは、粉体塗料を摩擦帯電処理して吹き付けるものである。

粉体塗装ガンからの粉体塗料の吐出量は、 $50 \sim 200 \text{ g/分}$ が好ましい。

粉体塗装ガンのガン部分の先端から基材までの距離は、塗着効率の点から、 $150 \sim 400 \text{ mm}$ が好ましい。

- [0121] コロナ帯電型塗装ガンを用いる場合、コロナ放電処理によって粉体塗料を構成する成分に加える荷電圧は、 $-50 \sim -100 \text{ kV}$ が好ましく、塗着効率（粉体塗料が基材に付着する割合）と塗膜の外観に優れる点から、 $-60 \sim -80 \text{ kV}$ が好ましい。

摩擦帯電型塗装ガンを用いる場合、摩擦帯電処理による粉体塗料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、 $1.0 \sim 8.0 \mu\text{A}$ が

好ましい。

[0122] 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。塗装パターン幅は50～500mmが好ましく、ガンの運行スピードは1～30m/分が好ましく、コンベアスピードは1～50m/分が好ましく、目的に合わせて前記範囲から適した条件を選択すればよい。

[0123] 塗装方法としては、比較的厚い硬化膜を形成できる点からは、流動浸漬法が好ましい。

流動浸漬法においては、空気等のガスに担持されて流動している粉体塗料が収容されている流動槽中に、粉体塗料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、基材上に所定の厚さの塗膜を形成した後、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硬化して、硬化膜が形成された基材とすることが好ましい。

[0124] 流動浸漬法における流動槽内の温度は15～55℃が好ましく、粉体を流動化させるために流動槽に吹き込む空気等のガスの温度も15～55℃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300～450℃が好ましく、基材を流動槽内に浸漬させておく時間は1～120秒が好ましい。流動槽から取り出した基材は1～5分間、150～250℃の温度に維持することが好ましい。

[0125] (工程(f))

溶融状態の塗膜を室温(20～25℃)まで冷却して硬化させて硬化膜を形成する。

焼付け後の冷却は、急冷、徐冷いずれでもよく、フッ素樹脂層と硬化樹脂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。

硬化膜の厚さは、特に制限されないが、100～1,000μmが好まし

い。海岸沿いに設置してあるエアコンの室外機、信号機のポール、標識等の耐候性の要求が高い用途では、 $100\sim200\mu\text{m}$ が好ましい。なお、上述したように、厚さが厚い場合には、流動浸漬法を選択することで達成できる。

実施例

[0126] 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。例1～例12はドライブレンド前の各粉体を製造した例であり、例13～17、22、23は実施例、例18～21は比較例である。

[0127] [測定方法、評価方法]

(ガラス転移温度)

ガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)法で測定した中間点ガラス転移温度である。

アクリル樹脂(J)については、具体的には下記のようにして測定した。

Thermal Analysis System (パーキンエルマー社製)を用い、アクリル樹脂(J)の10mgについて、 $-25\sim200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、昇温スピード $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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ってガラス転移温度を求めた。

[0128] (分子量)

数平均分子量および質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によってポリスチレン換算で求めた値である。

アクリル樹脂(J)については、具体的には下記のようにして測定した。

アクリル樹脂(J)の0.5%テトラヒドロフラン(THF)溶液について、キャリアー(THF)の流量を $1.0\text{mL}/\text{min}$ とし、カラムTSK gel G4000XL (東ソー社製)を用いてGPC法によってスチレン換算分子量を求めた。

[0129] (融点)

Thermal Analysis System (パーキンエルマー社

製)を用い、紫外線吸収剤の10mgについて、 $-25\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、昇温スピード $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で熱収支を測定し、ピークトップを紫外線吸収剤の融点とした。

[0130] (揮発温度)

示差熱重量同時測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、TG/DTA 7200)を用いて、紫外線吸収剤の10mgについて、 $30\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、昇温スピード $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、質量が5%減少する温度を紫外線吸収剤の揮発温度とした。

[0131] (平均粒子径)

粉体の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定機(Sympatec社製、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。

[0132] (硬化膜の外観)

硬化膜の表面の状態を目視し、下記基準で判定した。

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

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

[0133] (硬化膜の分離性)

硬化膜付きアルミニウム板を切断し、硬化膜の断面を下記測定条件で走査電子顕微鏡によって断面観察し、下記基準で判定した。

<測定条件>

試験機; 日本電子社製、JSM-5900LV、

加速電圧; 20 kV 、

倍率; 10, 000倍、

測定前処理; 日本電子社製オートファインコーター、JFC-1300による、 20 mA 、45秒の白金コート。

<判定基準>

○（良好）：フッ素樹脂層と硬化樹脂層との界面が確認された。

×（不良）：フッ素樹脂層と硬化樹脂層との界面が確認されなかった。

[0134]（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したがい、表面平滑性に優れる。

[0135]（耐候性）

沖縄県那覇市の屋外に硬化膜付きアルミニウム板を設置し、設置直前の硬化膜の表面の光沢と、3年後における硬化膜の表面の光沢を、光沢計（日本電色工業社製、PG-1M）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、3年後の光沢の値の割合を光沢保持率（単位：%）として算出し、下記基準で耐候性を判定した。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、硬化膜の変色、フッ素樹脂層の剥離等は見られなかった。

×（不良）：光沢保持率が80%未満であり、硬化膜の変色、フッ素樹脂層の剥離等が見られた。

[0136]（促進耐候性）

キセノンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用い、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%の過酸化水素水を用いて試験を行った。

<試験条件>

相対湿度：70%RH、

温度：50℃、

光源：80W/m²（300～400nm）。

[0137]（耐屈曲性）

JIS K 5600-5-1に準拠し、判定した。折り曲げ試験装置を用い、硬化膜の割れまたは剥離が起こりはじめるマンダレルの最小直径を測

定した。数字が小さいほど、耐屈曲性に優れることを表している。

○（良好）：硬化膜の割れまたは剥離が起こりはじめるマンドレルの最小直径が6 mm未満。

×（不良）：硬化膜の割れまたは剥離が起こりはじめるマンドレルの最小直径が6 mm以上。

[0138]（耐おもり落下性）

J I S K 5600-5-3に準拠し、判定した。デュポン式衝撃変形試験器を用い、500 gのおもりを70 cmの高さから落下させ、硬化膜の割れおよび剥離の発生を目視により判定した。

○（良好）：硬化膜に割れおよび剥離は確認されない。

×（不良）：硬化膜に割れまたは剥離が確認された。

[0139] [製造例1]

（フッ素樹脂（A1-1）の製造）

攪拌機付き内容積250 mLのステンレス鋼製オートクレーブに、CHVEの51.2 g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの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-ブチルペルオキシピバレートの50質量%キシレン溶液の0.7 g、およびCTFEの63 gを導入した。徐々に昇温し、55℃に達した後、20時間保持した。65℃に昇温し5時間保持した。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であるフッ素樹脂（A1-1）の119.9 gを得た。フッ素樹脂（A1-1）のガラス転移温度は54℃であり、数平均分子量は12,000であった。

[0140] [製造例2]

（熱硬化性樹脂（C-1）の製造）

攪拌機付き内容積250 mLのステンレス鋼製オートクレーブに、テレフタル酸の31.7 g、ネオペンチルグリコールの21.6 g、キシレンの2.0 g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。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、硬化性ポリエステル樹脂である熱硬化性樹脂（C-1）の52.2gを得た。熱硬化性樹脂（C-1）のガラス転移温度は58℃であり、数平均分子量は4,400、質量平均分子量は7,200であった。

[0141] [製造例3]

（アクリル樹脂（J-1）の製造）

冷却管、温度計を備えた内容量1Lの四つ口フラスコに、脱イオン水の200mL、反応性乳化剤（三洋化成工業社製、エレミノール（登録商標）JS-2、コハク酸エステル誘導体）の2g、およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド10モル付加）の2gを添加した。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質量%水溶液の10mLを添加した。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質量%水溶液の1mLを添加し反応を開始した。3時間後に、フラスコ内の温度を85℃に上げ、1時間保持した後、300メッシュの金網でろ過して青白色の水性分散液を得た。水性分散液を-25℃で凍結凝析し、脱水洗浄した後、80℃で真空乾燥し、白色パウダー状のアクリル樹脂であるアクリル樹脂（J-1）の209.2gを得た。アクリル樹脂（J-1）のガラス転移温度は40℃であり、数平均分子量は6.5万、質量平均分子量は11万であった。

[0142] [粉体塗料の調製に用いた各成分]

フッ素樹脂（A-2）：PVDF（東岳社製、PVDF DS203、質量平均分子量：27万、数平均分子量：16万、融点：170℃）。

紫外線吸収剤（B-1）：有機系紫外線吸収剤（BASF社製、Tinuvin 405、分子量：583.8、融点：76.3℃、揮発温度：348.5℃）。

硬化剤（D1-1）：ブロック化イソシアネート系硬化剤（デグサ社製、

ベスタゴン（登録商標）B 1 5 3 0）。

光安定剤（E－1）：ヒンダードアミン系光安定剤（B A S F社製、T i n u v i n（登録商標） 1 1 1 F D L）。

顔料（F－1）：酸化チタン（デュポン社製、T i－P u r e（登録商標） R 9 6 0、酸化チタン含有量：8 9質量％）。

アルミフレーク（F－2）：粉体塗料用アルミフレーク顔料（東洋アルミニウム社製、商品名「P C F 7 6 4 0 A」、平均粒径2 1 μ m、平均厚み0 . 6 μ m）

硬化触媒（G－1）：ジブチルスズジラウレート。

脱ガス剤（H－1）：ベンゾイン。

表面調整剤（H－2）：粉体塗料用レベリング剤（ビッケミー社製、B Y K（登録商標）－3 6 0 P）。

[0143] [例1～12]

（粉体塗料用の粉体の製造）

表1に記載の各成分を、高速ミキサ（佑崎有限公司社製）を用いて10～30分間程度混合し、粉末状の混合物を得た。該混合物を2軸押出機（サーモプリズム社製、16mm押出機）を用いて、120℃のバレル設定温度にて熔融混練を行い、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、ロータースピードミルP 1 4）を用いて常温で粉砕し、150メッシュのふるいによる分級を行い、平均粒子径が約40 μ mの粉体塗料用の粉体を得た。

なお、例12では、顔料（F－1）を含まない粉体を上記と同様に製造した後、得られた粉体粒子表面に特開2004－175813号公報記載の実施例1と同様の方法で顔料（F－2）を付着させて、粉体（Y－4）を製造した。

[表1]

例			1	2	3	4	5	6
配合量 (質量部)	フッ素樹脂 (A)	(A1-1)	52.0	52.0	—	52.0	—	—
		(A-2)	—	—	45.5	—	—	—
	アクリル樹脂(J-1)		—	—	19.5	—	—	—
	紫外線吸収剤(B-1)		4.0	4.0	4.0	—	4.0	—
	熱硬化性樹脂(C-1)		—	—	—	—	57.0	57.0
	硬化剤(D1-1)		—	13.0	—	—	21.0	21.0
	光安定剤(E)		—	2.0	—	—	2.0	2.0
	顔料(F)		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	顔料(F-2)		—	—	—	—	—	—
	硬化触媒(G-1)		0.0063	0.0063	—	0.0063	0.0063	0.0063
	その他の 成分(H)	(H-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		(H-2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
粉体			(X-1)	(X-2)	(X-3)	(Z-1)	(Y-1)	(Y-2)

例			7	8	9	10	11	12
配合量 (質量部)	フッ素樹脂 (A)	(A1-1)	—	—	—	52.0	52.0	—
		(A-2)	—	—	—	—	—	—
	アクリル樹脂(J-1)		—	—	—	—	—	—
	紫外線吸収剤(B-1)		—	4.0	—	4.0	4.0	4.0
	熱硬化性樹脂(C-1)		57.0	57.0	57.0	—	—	57.0
	硬化剤(D1-1)		8.0	21.0	21.0	—	13.0	21.0
	光安定剤(E)		2.0	—	—	—	—	2.0
	顔料(F)		35.0	35.0	35.0	—	—	—
	顔料(F-2)		—	—	—	—	—	12.0
	硬化触媒(G-1)		0.0063	0.0063	0.0063	—	0.0063	0.0063
	その他の 成分(H)	(H-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		(H-2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
粉体			(Y-3)	(Z-2)	(Z-3)	(X-4)	(X-5)	(Y-4)

[0144] [例 1 3 ~ 2 3]

(粉体塗料の製造)

表 2 に記載の各粉体を、それぞれ 5 0 0 g ずつハイスピードミキサ（アーステクニカ社製、容量 2 L）を用い、アジテータ羽根の毎分 5 0 0 回転、チョッパ羽根の毎分 4, 0 0 0 回転の条件で、室温で 1 分間、ドライブレンドし、粉体塗料を製造した。

[0145] (試験片の作製)

静電塗装機（小野田セメント社製、G X 3 6 0 0 C）を用い、クロメート

処理を行ったアルミニウム板の一面に粉体塗料の静電塗装を行い、200℃雰囲気中で20分間保持した。放置して室温まで冷却し、厚さ55～65μmの硬化膜付きアルミニウム板を得た。得られた硬化膜付きアルミニウム板を試験片として評価を行った。結果を表2に示す。

[0146] [表2]

		実施例					比較例				実施例	
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
粉体		(X-1)	(X-1)	(X-1)	(X-2)	(X-3)	(X-1)	(X-1)	-	-	(X-4)	(X-5)
		(Y-1)	(Y-2)	(Y-3)	(Y-3)	(Y-3)	-	-	-	(Y-1)	(Y-4)	(Y-4)
		-	-	-	-	-	-	-	(Z-1)	(Z-1)	-	-
		-	-	-	-	-	(Z-2)	(Z-3)	(Z-3)	-	-	-
硬化膜 の評価	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	分離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面平滑性	6	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	促進耐候性(時間)	200	200	200	200	200	100	100	45	100	200	200
	耐屈曲性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○
	耐おもり落下性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○

[0147] 例13～17、22、23の粉体塗料を用いて製造した硬化膜は、基材側に硬化樹脂層が、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確認され、優れた耐候性、および促進耐候性を示した。

例15と例16とを比較すると、例16よりも例15の方が表面平滑性、耐屈曲性、および耐おもり落下性に優れていた。これは、例15の粉体(X)が硬化剤(D)を含まないことによって、フッ素樹脂層の形成速度を制御でき、硬化膜中にボイド(空隙)が生成しにくかったためと考えられる。

例18～21の粉体塗料を用いて製造した硬化膜は、基材側に硬化樹脂層が、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確認されたものの、促進耐候性が不十分であった。特に、空気側に配置されたフッ素樹脂層が剥離するという問題が発生した。中でも例20の粉体塗料を用いて製造した硬化膜は、促進耐候性が著しく不十分であり、耐候性も不十分であった。

以上の結果は、空気側に配置されたフッ素樹脂層には、紫外線吸収剤が充分に存在し、かつ基材側の硬化樹脂層には、光安定剤が充分に存在する必要

性があることを意味している。

産業上の利用可能性

[0148] 本発明の粉体塗料は、信号機、電柱、道路標示のポール、橋梁、高欄、建築資材（門扉、フェンス、家屋用サイディング材、カーテンウォール、屋根等）、自動車の車体や部品（バンパー、ワイパーブレード等）、家電製品（エアコンの室外機、温水器の外装等）、風力発電用のブレード、太陽電池のバックシート、太陽熱発電用集熱鏡の裏面、ナス電池外装等の表面の硬化膜を形成するために有用である。

なお、2013年7月29日に出願された日本特許出願2013-157168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

- [請求項1] フッ素樹脂（A）と紫外線吸収剤（B）とを含む組成物（ α ）からなる粉体（X）と、
 フッ素樹脂以外の熱硬化性樹脂（C）と硬化剤（D）と光安定剤（E）とを含む組成物（ β ）からなる粉体（Y）と、
 を含む、粉体塗料。
- [請求項2] 前記粉体（X）と前記粉体（Y）との混合比（粉体（X）／粉体（Y））が、20／80～80／20（質量比）である、請求項1に記載の粉体塗料。
- [請求項3] 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または2に記載の粉体塗料。
- [請求項4] 前記組成物（ β ）における硬化剤（D）がブロック化イソシアネート系硬化剤であり、前記組成物（ α ）が前記ブロック化イソシアネート系硬化剤を実質的に含まない、請求項3に記載の粉体塗料。
- [請求項5] 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または2に記載の粉体塗料。
- [請求項6] 前記組成物（ α ）がさらにアクリル樹脂（J）を含む、請求項5に記載の粉体塗料。
- [請求項7] 前記熱硬化性樹脂（C）が、硬化性アクリル樹脂、硬化性ポリエステル樹脂、硬化性エポキシ樹脂および硬化性ウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項8] 前記熱硬化性樹脂（C）が硬化性ポリエステル樹脂であり、硬化剤（D）がブロック化イソシアネート系硬化剤である、請求項1～7のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項9] 前記組成物（ α ）および前記組成物（ β ）のいずれか一方または両方が、顔料（F）をさらに含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の粉体塗料。

- [請求項10] 前記粉体（X）および前記粉体（Y）のいずれか一方または両方が、当該粉体を構成する粉体粒子として粉体粒子表面に光輝顔料が付着した粉体粒子を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項11] 請求項1に記載の粉体塗料の製造方法であり、下記工程（a1）、工程（b1）、工程（a2）、工程（b2）および工程（d）を有することを特徴とする粉体塗料の製造方法。
- （a1）フッ素樹脂（A）と紫外線吸収剤（B）とを含む混合物を溶融混練して組成物（ α ）からなる混練物を得る工程。
- （b1）前記組成物（ α ）からなる混練物を粉砕して粉体（X）を得る工程。
- （a2）フッ素樹脂以外の熱硬化性樹脂（C）と硬化剤（D）と光安定剤（E）とを含む混合物を溶融混練して組成物（ β ）からなる混練物を得る工程。
- （b2）前記組成物（ β ）からなる混練物を粉砕して粉体（Y）を得る工程。
- （d）前記粉体（X）と、前記粉体（Y）とを、ドライブレンドする工程。
- [請求項12] 前記工程（a1）における混合物および前記工程（a2）における混合物のいずれか一方または両方が、顔料（F）をさらに含む、請求項11に記載の粉体塗料の製造方法。
- [請求項13] 前記工程（d）においてドライブレンドする前に、粉体（X）および粉体（Y）のいずれか一方または両方の粉体粒子表面に光輝顔料を付着させ、その後に前記粉体（X）および前記粉体（Y）をドライブレンドする、請求項11に記載の粉体塗料の製造方法。
- [請求項14] 基材の表面に、請求項1～10のいずれか一項に記載の粉体塗料の硬化膜を有する、塗装物品。
- [請求項15] 基材の表面に硬化膜を有する塗装物品を製造する方法であって、

下記工程（e）および工程（f）を有する、塗装物品の製造方法。

（e）請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の粉体塗料を基材に塗装し、前記粉体塗料の溶融物からなる塗膜を形成する工程。

（f）前記塗膜を硬化させて硬化膜を形成する工程。