

明 細 書

発明の名称：粉体塗料および塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、粉体塗料および塗装物品に関する。

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、排気処理や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塗膜は、耐酸性や耐候性に劣るという欠点を有する。

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。

また、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、基材側の熱硬化性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。

[0004] ところで近年、特に都市部において屋外建造物の雨筋汚染が問題になって

いる。耐汚染性に優れた塗膜を形成できる粉体塗料としては、たとえば、下記の粉体塗料が提案されている。

(1) アクリル樹脂、ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂に低汚染化剤として有機シリケート化合物を配合した組成物からなる粉体塗料（特許文献4～7）。

(2) フッ素樹脂に低汚染化剤として特定のアルキルシリケート混合物を配合した組成物からなる粉体塗料（特許文献8）

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2010-221113号公報
特許文献2：特開2012-040503号公報
特許文献3：国際公開第2012/048650号
特許文献4：特開2002-294170号公報
特許文献5：特開2005-126512号公報
特許文献6：特開2005-126513号公報
特許文献7：特開2005-272499号公報
特許文献8：特開2008-266361号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、本発明者らの知見によれば、(1)の粉体塗料には、下記の問題がある。

(i) 塗膜の耐酸性や耐候性が劣る。

(ii) 粉体塗料を溶融した塗膜は、溶融粘度が高いため、有機シリケート化合物が塗膜の表層に移行しにくい。そのため、塗膜の表面を有機シリケート化合物で十分に覆うことができず、塗膜の水接触角が56～65°程度であり、耐汚染性が不十分である。

また、(2)の粉体塗料には、前記(ii)の問題がある。

[0007] 本発明の目的は、耐酸性、耐候性、耐汚染性に優れた塗膜を形成できる粉体塗料、および、耐酸性、耐候性および耐汚染性に優れた塗膜を表面に有する塗装物品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、以下の〔１〕～〔１５〕の構成を有する粉体塗料および塗装物品を提供する。

〔１〕フッ素樹脂と、フッ素系界面活性剤および下記塩から選ばれる少なくとも１種の低汚染化剤とを含む組成物の粉体からなる、粉体塗料。

塩：有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよび有機リン酸エステルイオンからなる群から選択される少なくとも１種のアニオンと、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、両性金属イオンおよび有機アンモニウムイオンからなる群から選択される少なくとも１種のカチオンとの塩（ただし、前記フッ素系界面活性剤を除く。）。

〔２〕前記組成物が、前記フッ素樹脂以外の樹脂をさらに含む、〔１〕の粉体塗料。

[0009] 〔３〕前記フッ素樹脂を含む第１の組成物からなる第１の粉体と、前記フッ素樹脂以外の樹脂を含み、前記フッ素樹脂を含まない第２の組成物からなる第２の粉体とを含む粉体混合物であって、前記第１の組成物および前記第２の組成物の少なくとも一方が、フッ素系界面活性剤および下記塩から選ばれる少なくとも１種の低汚染化剤を含む、粉体塗料。

塩：有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよび有機リン酸エステルイオンからなる群から選択される少なくとも１種のアニオンと、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、両性金属イオンおよび有機アンモニウムイオンからなる群から選択される少なくとも１種のカチオンとの塩（ただし、前記フッ素系界面活性剤を除く。）。

[0010] 〔４〕前記フッ素樹脂以外の樹脂の含有量が、前記フッ素樹脂と前記フッ素樹脂以外の樹脂との合計の１００質量部に対して、１０～９０質量部である、〔２〕または〔３〕の粉体塗料。

〔５〕前記フッ素樹脂以外の樹脂が、硬化性アクリル樹脂、硬化性ポリエステル樹脂、硬化性ウレタン樹脂、硬化性エポキシ樹脂または硬化性シリコン樹脂である、〔２〕～〔４〕のいずれかの粉体塗料。

〔６〕前記フッ素樹脂以外の樹脂が水酸基およびカルボキシ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する硬化性ポリエステル樹脂である、〔２〕～〔５〕のいずれかの粉体塗料。

〔７〕前記フッ素樹脂以外の樹脂の質量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が、１．０～３．０の範囲にある、〔２〕～〔６〕のいずれかの粉体塗料。

[0011] 〔８〕前記フッ素樹脂が、水酸基含有含フッ素重合体またはカルボキシ基含有含フッ素重合体である、〔１〕～〔７〕のいずれかの粉体塗料。

〔９〕硬化剤をさらに含む、〔５〕～〔８〕のいずれかの粉体塗料。

[0012] 〔１０〕前記フッ素樹脂がポリビニリデンフルオリドであり、前記フッ素樹脂以外の樹脂がアクリル樹脂である、〔２〕～〔４〕のいずれかの粉体塗料。

〔１１〕前記アクリル樹脂の質量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が、１．０～３．０の範囲にある、〔１０〕の粉体塗料。

[0013] 〔１２〕前記低汚染化剤の含有量が、前記粉体塗料に含まれる樹脂成分の１００質量部に対して、０．０１～１５質量部である、〔１〕～〔１１〕のいずれかの粉体塗料。

〔１３〕基材の表面に、〔１〕～〔１２〕のいずれかの粉体塗料から形成された塗膜を有する、塗装物品。

〔１４〕前記塗膜の水接触角が１～５５°である、〔１３〕の塗装物品。

〔１５〕前記基材の材質が、アルミニウムである、〔１３〕または〔１４〕の塗装物品。

発明の効果

[0014] 本発明の粉体塗料によれば、耐酸性、耐候性および耐汚染性に優れた塗膜

を形成できる。

本発明の塗装物品は、耐酸性、耐候性および耐汚染性に優れた塗膜を表面に有する。

発明を実施するための形態

[0015] 以下の用語の定義は、本明細書および請求の範囲にわたって適用される。

「ガラス転移温度」とは、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を意味する。

「含フッ素重合体」とは、分子中にフッ素原子を有する高分子化合物を意味する。

「フッ素樹脂」とは、含フッ素重合体、および反応性基を有する含フッ素重合体が反応して生成した含フッ素重合体の硬化物や架橋物を意味する。

「非フッ素樹脂」とは、フッ素樹脂以外の、硬化性または非硬化性の樹脂および硬化性樹脂の場合はさらにその硬化物や架橋物を意味する。

「樹脂成分」とは、組成物等に含まれるフッ素樹脂や非フッ素樹脂などの樹脂からなる成分を意味する。

「熱硬化性樹脂」とは、硬化剤の存在下または非存在下にて加熱することによって網状構造となって硬化する樹脂を意味する。

「フッ素系界面活性剤」とは、分子中に親水性部分と疎水性（親油性）部分とを有する化合物（いわゆる界面活性剤）のうち、疎水性部分（アルキル鎖等）にフッ素原子を有する化合物を意味する。

「有機スルホン酸イオン」とは、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）を有する有機化合物からプロトンが解離したアニオンを意味し、硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）を有する硫酸エステルからプロトンが解離したアニオンも包含する。

「有機カルボン酸イオン」とは、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）を有する有機化合物からプロトンが解離したアニオンを意味する。

「有機リン酸エステルイオン」とは、オルトリン酸の水素が有機基で置換されたリン酸エステルのうち、リン酸モノエステルまたはリン酸ジエステルからプロトンが解離したアニオンを意味する。

「両性金属イオン」とは、金属と非金属の性質を有する元素のカチオンを意味する。両性金属としては、アルミニウム、亜鉛等が挙げられる。

「有機アンモニウムイオン」とは、アンモニウムイオン (NH_4^+) の水素原子の 1 ～ 3 つが有機基に置換された化合物を意味する。

「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の膜および該溶融物の膜が硬化または固化した膜を意味する。

「硬化膜」とは、前記粉体塗料の溶融物の膜を反応硬化させることにより形成される塗膜を意味する。

「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。

[0016] 「フッ素樹脂」を、以下、「フッ素樹脂 (A 1)」とも記す。

「フッ素樹脂以外の樹脂」を、以下、「樹脂 (A 2)」とも記す。

請求の範囲で特定した「低汚染化剤」を、以下、「低汚染化剤（Ｂ）」とも記す。また、以下、フッ素系界面活性剤を「低汚染化剤（Ｂ１）」および請求の範囲で特定した塩を「低汚染化剤（Ｂ２）」とも記す。

「フッ素樹脂と低汚染化剤（Ｂ）とを含む組成物」を、以下、「組成物（Ｘ１）」ともいい、「組成物（Ｘ１）からなる粉体」を、以下、「粉体（Ｘ１）」とも記す。

請求の範囲で特定した「フッ素樹脂を含む第１の組成物」を、以下、「組成物（Ｘ２）」ともいい、「組成物（Ｘ２）からなる第１の粉体」を、以下、「粉体（Ｘ２）」とも記す。

請求の範囲で特定した「フッ素樹脂以外の樹脂を含み、フッ素樹脂を含まない第２の組成物」を、以下、「組成物（Ｙ）」ともいい、「組成物（Ｙ）からなる第２の粉体」、以下、「粉体（Ｙ）」とも記す。

[0017] 粉体塗料

本発明の粉体塗料は、フッ素樹脂（Ａ１）と低汚染化剤（Ｂ）とを含む組成物（Ｘ１）の粉体からなることを特徴とする。本発明の粉体塗料は、また、上記２成分に加えてさらに樹脂（Ａ２）等の上記２成分以外の成分を含んでもよい。本発明の粉体塗料が樹脂（Ａ２）を含む場合、本発明の粉体塗料は、以下の２つの態様に分かれる。

粉体塗料（Ⅰ）：フッ素樹脂（Ａ１）と低汚染化剤（Ｂ）と樹脂（Ａ２）が実質的に１つの粉体粒子に含まれ、その粉体粒子が集合した粉体（Ｘ１）からなる、粉体塗料。

粉体塗料（ⅠⅠ）：フッ素樹脂（Ａ１）が含まれる粉体粒子が集合した粉体（Ｘ２）と、樹脂（Ａ２）が含まれ、フッ素樹脂（Ａ１）が含まれない粉体粒子が集合した粉体（Ｙ）とを含む粉体混合物からなる、粉体塗料。低汚染化剤（Ｂ）は粉体（Ｘ２）と粉体（Ｙ）のいずれか一方のみに含まれていてもよく、その両方に含まれていてもよい。

[0018] 本発明の粉体塗料は、フッ素樹脂（Ａ１）、樹脂（Ａ２）および低汚染化剤（Ｂ）の３成分以外の成分が含まれていてもよい。上記３成分以外の成分

としては、顔料、硬化剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。粉体塗料（１１）において、上記３成分以外の成分は、低汚染化剤（Ｂ）と同様、粉体（Ｘ２）と粉体（Ｙ）のいずれかのみ含まれていてもよく、それら粉体の両方に含まれていてもよい。

[0019] 樹脂（Ａ２）が硬化性ポリエステル樹脂等のフッ素樹脂（Ａ１）と相溶性が低い樹脂である場合、樹脂（Ａ２）を含む粉体塗料（１）から形成される塗膜と粉体塗料（１１）から形成される塗膜は、いずれも、熔融状態で層分離し、基材側の非フッ素樹脂層と空気側のフッ素樹脂層とからなる２層構造の塗膜となりやすい。粉体塗料（１）が硬化性ポリエステル樹脂などのフッ素樹脂（Ａ１）と相溶性が低い非フッ素樹脂を含まない場合、フッ素樹脂層のみからなる単膜構造の塗膜が生成する。

また、粉体塗料（１）と粉体塗料（１１）の構成成分やその含有量が同じである場合、それらの粉体塗料からは実質的に同じ塗膜が形成される。ただし、２層構造の塗膜が形成される粉体塗料である場合には、粉体塗料（１１）の方が層分離がより良好な２層構造の塗膜が形成されやすい。

[0020] [粉体塗料用の組成物]

本発明における組成物（Ｘ１）は、フッ素樹脂（Ａ１）と、
フッ素系界面活性剤（Ｂ１）および下記塩（Ｂ２）のいずれか一方または両方とを含む、粉体塗料用の組成物である。

塩（Ｂ２）：有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよび有機リン酸エステルイオンからなる群から選択される少なくとも１種のアニオンと、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、両性金属イオンおよび有機アンモニウムイオンからなる群から選択される少なくとも１種のカチオンとの塩（ただし、フッ素系界面活性剤（Ｂ１）を除く。）。

[0021] 組成物（Ｘ１）は、必要に応じて、樹脂（Ａ２）、顔料（以下、顔料（Ｃ）とも記す。）、硬化剤（以下、硬化剤（Ｄ）とも記す。）、硬化触媒（以下、硬化触媒（Ｅ）とも記す。）、紫外線吸収剤、光安定剤、その他の成分（以下、これら紫外線吸収剤等の成分を成分（Ｆ）と総称する。）を含んで

いてもよい。

組成物 (X1) を用いることによって、後述する粉体 (X1) を製造できる。粉体 (X1) をそのまま後述する粉体塗料 (1) として用いてもよく、粉体 (X1) と他の成分 (他の粉体等) を混合した粉体塗料として用いてもよい。

なお、粉体塗料の粉体を構成する組成物は、粉体化前の、粉体塗料原料の混合物や該混合物の溶融物を構成する組成物と、原料混合物の溶融過程や溶融物の冷却、粉体化の過程等において蒸発等で失われる成分や分解等で変化する成分がない限り、実質的に同一であると考えられる。

[0022] (ツツ素樹脂 (A1))

ツツ素樹脂 (A1) は含ツツ素重合体からなり、該含ツツ素重合体はフルオロオレフィン重合体であることが好ましい。含ツツ素重合体は、反応性基を有しない重合体または反応性基を有する重合体であり、いずれの含ツツ素重合体も熱溶解性である。

反応性基を有しない含ツツ素重合体を含む粉体塗料の塗装においては、粉体塗料からその溶融物の塗膜が形成され、その後塗膜が冷却されて固体状の膜となる。反応性基を有する含ツツ素重合体を含む粉体塗料の塗装においては、粉体塗料からその溶融物の塗膜が形成され、その後冷却されて、溶融物の塗膜が固体状の膜となる。

[0023] 含ツツ素重合体としては、フルオロオレフィン重合体、すなわちフルオロ

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の1種以外の含ツツ素単量体の1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の1種以上の含ツツ素重合体、フルオロオレフィンの1種以上の含ツツ素原子を有しない単量体の1種以上の共重合体

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、塗膜への影響が少なく、かつ、製造工程で容易に除去できる。

[0024] フルオロオレフィンは、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 n 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、塗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（A1）に顔料（C）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（A1）のガラス転移温度を30℃以上に設計でき、塗膜のブロッキングを抑えることができる。

[0025] 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。

[0026] 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、反応性基を有する水酸基を有する単量体、ビニル系単量体等が挙げられる。

[0027] 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、ポリクロ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。

[0028] 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ン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。

[0029] 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、塗膜の表面平滑性に優れる。

[0030] 反応性基を有しない含フッ素重合体としては、フッ素樹脂層の柔軟性や耐

衝撃性に優れる点からは、P V D F が好ましい。組成物（X 1）がフッ素樹脂（A 1）としてP V D Fを含む場合、基材への密着性に優れる点から、樹脂（A 2）としてアクリル樹脂をさらに含むことが好ましい。

[0031] フッ素樹脂（A 1）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 1）としては、水酸基を含有する含フッ素重合体（A 1 1）（以下、「水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）」とも記す。）およびカルボキシ基を含有する含フッ素重合体（A 1 2）（以下、「カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 1 2）」とも記す。）が特に好ましい。水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）およびカルボキシ基含有含フッ素重合体（A 1 2）は、水酸基またはカルボキシ基を含むため、硬化剤としてイソシアナート系硬化剤（特にブロック化イソシアナート系硬化剤）を用いた場合に、硬化速度に優れる。また、顔料（C）等を分散させやすく、高光沢（60° 光沢度が60%以上）の硬化膜が得られる点で好ましい。

[0032] <水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）>

水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）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（m 1）」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（m 1）以外の他の単量体（以下、「単量体（m 2）」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。

[0033] 水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）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（m 2）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。

[0034] フルオロオレフィンと共重合させる単量体（単量体（m 1）、単量体（m 2）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もよいが、フッ素原子を有しない単量体が好ましい。

[0035] 単量体（m 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、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、シクロヘキサン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ルエーテル（2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等）、ヒドロキシアルカン酸ビニル（ヒドロキシプロピオン酸ビニル等）、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（m 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。

[0036] 単量体（m 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。

[0037] 反応性基を有しない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。

反応性基を有しない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。

[0038] 反応性基を有しない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（いずれもシエル化学社製、商品名）等を用いてもよい。

反応性基を有しな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。

[0039] 単量体（m2）としては、水酸基含有含フッ素重合体（A11）のガラス転移温度を30℃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（m2）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（m2）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。

[0040] 水酸基含有含フッ素重合体（A11）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、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：TFEまたはCTFE、

単量体（m1）：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体（m2）：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：TFE、

単量体（m1）：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体（m2）：CHVEまたはtert-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：ＣＴＦＥ、

単量体（ｍ１）：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体（ｍ２）：ＣＨＶＥまたはｔ ｅ ｒ ｔ ーブチルビニルエーテル。

[0041] 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（Ａ１１）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、硬化膜が単層構造の場合、基材との密着性に優れ、硬化膜が２層構造の場合、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との密着性に優れる。

[0042] 単量体（ｍ１）単位の割合は、水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１１）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（ｍ１）単位の割合が前記下限値以上であれば、硬化膜が単層構造の場合、基材との密着性に優れ、硬化膜が２層構造の場合、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との密着性に優れる。単量体（ｍ１）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。

[0043] 単量体（ｍ２）単位の割合は、水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１１）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（ｍ２）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（Ａ１１）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（ｍ２）単位の割合が前記上限値以下であれば、硬化膜が単層構造の場合、基材との密着性に優れ、硬化膜が２層構造の場合、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との密着性に優れる。

[0044] 水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１１）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（Ａ１１）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（Ａ１１）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。

[0045] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) の水酸基価は、5 ~ 1 0 0 m g K O H / g が好ましく、1 0 ~ 8 0 m g K O H / g が特に好ましい。水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) の水酸基価が前記下限値以上であれば、硬化膜が単層構造の場合、基材との密着性に優れ、硬化膜が2層構造の場合、フッ素樹脂層と非フッ素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 1) の水酸基価が前記上限値以下であれば、1 0 0 °C 以上の高温と1 0 °C 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、J I S K 1 5 5 7 - 1 (2 0 0 7 年度版) に準じて行う。

[0046] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) のガラス転移温度は、3 0 ~ 1 5 0 °C が好ましく、3 5 ~ 1 2 0 °C がより好ましく、3 5 ~ 1 0 0 °C が特に好ましい。水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 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 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に優れる。

[0047] <カルボキシ基含有含フッ素重合体 (A 1 2)>

カルボキシ基含有含フッ素重合体 (A 1 2) は、たとえば、下記の方法によって得られる。

・有機溶媒中、水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) の水酸基と酸無水物とを反応させてエステル結合およびカルボキシル基を形成させる方法。

・水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) と酸無水物とを熔融混練し、水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) の水酸基と酸無水物とを反応させてエステル結合およびカルボキシル基を形成させる方法。

[0048] 該方法で得られたカルボキシ基含有含フッ素重合体 (A 1 2) におけるカルボキシ基は、酸無水物に由来する。カルボキシ基含有含フッ素重合体 (A 1 2) は、原料の水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1) に由来する水酸基を有していてもよい。

組成物 (X 1) 中に未反応の原料 (水酸基含有含フッ素重合体 (A 1 1))

、酸無水物）が含まれる場合、未反応の原料は、カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 1 2）として取り扱う。

[0049] 酸無水物としては、水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）との反応性に優れる点から、分子量が90～200の化合物が好ましい。水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）との反応性に優れる点から、炭素数が4～15の化合物が好ましい。水酸基含有含フッ素重合体（A 1 1）との反応性に優れる点から、融点が20～180℃の化合物が好ましい。

酸無水物としては、二塩基性酸無水物が挙げられる。

二塩基性酸無水物としては、無水コハク酸（分子量：100.1、融点：120℃、炭素数：4）、無水グルタル酸（分子量：114.1、融点：52℃、炭素数：5）、無水イタコン酸（分子量：112.1、融点：67℃、炭素数：5）、無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸（ヘキサヒドロ無水フタル酸）（分子量：154.0、融点：35℃、炭素数：8）、無水*cis*-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸（分子量：152.0、融点：66℃、炭素数：8）、無水フタル酸（分子量：148.1、融点：131℃、炭素数：8）、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（分子量：168.0、融点：22℃、炭素数：9）、無水1,8-ナフタル酸（分子量：198.2、融点：17℃、炭素数：11）、無水マレイン酸（分子量：98.1、融点：52.6℃、炭素数：4）等が挙げられる。

[0050] カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 1 2）のガラス転移温度は、30～150℃が好ましく、35～120℃がより好ましく、35～100℃が特に好ましい。カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 1 2）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。カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 1 2）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に優れる。

[0051] （低汚染化剤（B））

低汚染化剤（B）はフッ素系界面活性剤（B 1）と塩（B 2）の少なくとも1種からなる。

<フッ素系界面活性剤 (B 1) >

フッ素系界面活性剤 (B 1) としては、アニオン性フッ素系界面活性剤、カチオン性フッ素系界面活性剤、両性フッ素系界面活性剤、ノニオン性フッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0052] フッ素系界面活性剤 (B 1) の疎水性部分としては、溶融した塗膜の溶融粘度が高くても塗膜の表層に移行しやすい点から、ペルフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有するペルフルオロアルキル基が好ましい。塗膜の表面をフッ素系界面活性剤 (B 1) の親水性部分で十分に覆うことができる点から、アルキル鎖が短いこと、すなわち炭素数が 1～6 のペルフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有するペルフルオロアルキル基が好ましく、炭素数が 1～6 のペルフルオロアルキル基が特に好ましい。

[0053] フッ素系界面活性剤 (B 1) の親水性部分としては、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、ポリオキシエチレン鎖等が挙げられる。柔軟な状態で分子鎖がある程度長くなるため、塗膜の表面を十分に覆うことができる点から、ポリオキシエチレン鎖が特に好ましい。

よって、フッ素系界面活性剤 (B 1) としては、炭素数が 1～6 のペルフルオロアルキル基を有するエチレンオキシド付加物が特に好ましい。

[0054] フッ素系界面活性剤 (B 1) の表面張力は、 40 mN/m 以下が好ましく、 38 mN/m 以下が特に好ましい。表面張力が前記上限値以下であれば、溶融した塗膜の表層にフッ素系界面活性剤 (B 1) が移行しやすい。また、塗膜の表層以外の内部に残存するフッ素系界面活性剤 (B 1) が少なくなるため、塗膜と基材との密着性に優れる。

表面張力は、下記の方法で測定した値である。

フッ素系界面活性剤 (B 1) を水に溶かし、0.1 質量%の水溶液を調製し、自動表面張力計を用いて、ウィルヘルミー法にて室温の静的表面張力を測定する。

[0055] フッ素系界面活性剤 (B 1) の市販品としては、下記のものが挙げられる。

・ 3 M社製、ノベック（登録商標）シリーズ：

FC-4430（ノニオン性、ペルフルオロブタンスルホン酸基含有、表面張力：21 mN/m）、

FC-4432（ノニオン性、ペルフルオロブタンスルホン酸基含有、表面張力：21 mN/m）。

[0056] ・ AGCセイミケミカル社製、サーフロン（登録商標）シリーズ：

S-211（アニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有、表面張力：15.8 mN/m）、

S-221（カチオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有、表面張力：15.8 mN/m）、

S-231（両性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有、表面張力：17.5 mN/m）、

S-241（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有、表面張力：16.2 mN/m）、

S-242（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有エチレンオキシド付加物、表面張力：22.9 mN/m）、

S-243（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有エチレンオキシド付加物、表面張力：23.2 mN/m）、

S-420（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有エチレンオキシド付加物、表面張力：23.1 mN/m）、

S-611（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有重合物、表面張力：18.4 mN/m）、

S-651（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有重合物、表面張力：23.0 mN/m）、

S-386（ノニオン性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有重合物、表面張力：22.9 mN/m）、

S-232（両性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有、表面張力：14.7 mN/m）、

S-233（両性、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基含有、表面張力：14.7 mN/m）。

[0057] ・DIC社製、メガファック（登録商標）シリーズ：

F-410（アニオン性、ペルフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、表面張力：23.7 mN/m）、

F-444（ノニオン性、ペルフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、表面張力：16.8 mN/m）。

[0058] <塩（B2）>

塩（B2）は、有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよび有機リン酸エステルイオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンと、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、両性金属イオンおよび有機アンモニウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンとの塩（ただし、フッ素系界面活性剤（B1）を除く。）である。

[0059] 塩（B2）のカチオンとしては、塗膜中に残存しにくく、塗膜の黄変による外観不良や硬化不良が発生しにくい点から、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよび両性金属イオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンが好ましく、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンがより好ましく、アルカリ金属イオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンがさらに好ましく、ナトリウムイオンが特に好ましい。

[0060] 塩（B2）のアニオンとしては、溶融した塗膜の表層に移行しやすく、かつ、親水性が高い点から、有機スルホン酸イオンが好ましい。

有機スルホン酸イオンとしては、結晶化しにくく、塗膜表層全面を薄い膜で覆うことができる点から、炭素数6～30のアルキル基を有するものが好ましく、炭素数5～30のアルキル基を有するものが特に好ましい。

[0061] 塩（B2）の具体例としては、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩、

アルキルリン酸エステル塩等が挙げられ、入手しやすい点および塗膜が着色しにくい点から、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

[0062] 塩（B2）の市販品としては、日油社製の「ラピゾール（登録商標） A-90（ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム）」、HUNTSMAN社製の「NANSA（登録商標） HS90/S（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）」等が挙げられる。

[0063] （樹脂（A2））

フッ素樹脂（A1）以外の樹脂である樹脂（A2）としては、前記反応性基を有しない含フッ素重合体と組み合わせて使用される樹脂と前記反応性基を有する含フッ素重合体と組み合わせて使用される樹脂とがある。

反応性基を有しない含フッ素重合体と組み合わせて使用される樹脂（A2）としては、アクリル樹脂やポリエステル樹脂が挙げられる。反応性基を有しない含フッ素重合体と組み合わせて使用される樹脂としては、後述の反応性基を有するアクリル樹脂や反応性基を有するポリエステル樹脂等であってもよいが、反応性基を有しない樹脂が好ましい。

前記PVDFと組み合わせて使用される樹脂（A2）としては、アクリル樹脂が好ましい。PVDFと併用されるアクリル樹脂としては、反応性基を有しないアクリル樹脂が好ましい。反応性基を有しないアクリル樹脂としては、アルキルメタクリレート単位やアルキルアクリレート単位を主成分とする単独重合体や共重合体が好ましい。特に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が好ましい。

[0064] アクリル樹脂の数平均分子量（ M_n ）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。アクリル樹脂の数平均分子量が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性に優れる。

アクリル樹脂の質量平均分子量（ M_w ）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

樹脂の質量平均分子量が前記下限値以上であれば、プロッキンクしにくい。
 アクリル樹脂の質量平均分子量が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性に優れる。

[0065] アクリル樹脂の数平均分子量に対する質量平均分子量の割合である M_w/M_n (以下、 M_w/M_n を多分散度とも記す。) は、1.0～3.0 の範囲にあることが好ましい。多分散度 (M_w/M_n) が、1.0～3.0 の範囲にあると、樹脂の溶解が短時間で完結し、これにより塗膜が均一にまた緻密になりやすく、これにより塗膜の耐久性が向上する。

[0066] 反応性を有する含フッ素重合体と組み合わせて使用される樹脂 (A2)

としては、フッ素原子を有しない熱硬化性樹脂等が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、粉体塗料の溶解、硬化過程においてフッ素樹脂 (A1) と相溶することなく、層分離できるものが好ましい。熱硬化性樹脂としては、熱硬化性アクリル樹脂、熱硬化性ポリエーテル樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱硬化性シリコン樹脂が好ましく、基材への密着性に優れる点、フッ素樹脂 (A1) が非フッ素樹脂層にコンタミしにくい点から、熱硬化性ポリエーテル樹脂、熱硬化性アクリル樹脂がより好ましく、熱硬化性ポリエーテル樹脂が特に好ましい。

樹脂 (A2) の多分散度 (M_w/M_n) は、1.0～3.0 の範囲にあることが好ましい。多分散度 (M_w/M_n) が、1.0～3.0 の範囲にあると、樹脂の溶解が短時間で完結するので、硬化剤と反応しやすくなり、硬化膜が均一になりやすく、また硬化膜が緻密になりやすい。したがって、硬化塗膜を劣化させる成分が浸透しにくくなり、硬化膜の耐久性が向上する。たとえば、犬猫の糞尿に由来する耐アゾモニア性、鳥糞に由来する耐尿酸性、虫の死骸に由来する耐蟻酸性、大気汚染に由来する耐酸性雨性等に優れる硬化塗膜が得られる。

[0067] <熱硬化性ポリエーテル樹脂>

熱硬化性ポリエーテル樹脂としては、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を有し、必要に応じてこれら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）を有するものが挙げられる。

熱硬化性ポリエステル樹脂の重合鎖の末端は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、線状の熱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。分岐状の熱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。

[0068] 熱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、熱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。熱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。

[0069] 熱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。熱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、2,000～20,000が好ましく、2,000～10,000がより好ましい。熱

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2,000~20,000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2,000~10,000であるものが特に好ましい。

[0070] 熱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。熱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、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から、熱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。

[0071] 熱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、耐酸性に優れる点から、水酸基が好ましい。熱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、熱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。

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

[0072] 熱硬化性ポリエステル樹脂としては、硬化膜が2層構造の場合にフッ素樹脂層との密着性に優れる点、硬化膜の耐衝撃性に優れる点、顔料(C)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熱硬化性ポリエステル樹脂が好ましい。

[0073] 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。

[0074] 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、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。

[0075] 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、硬化膜が2層構造の

場合に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、トリメチロールプロパンがより好ましい。

[0076] 熱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、公知の粉体塗料用の熱硬化性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熱硬化性ポリエステル樹脂が得られる。

[0077] 粉体塗料の溶融、硬化過程でフッ素樹脂層と非フッ素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、熱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。

[0078] エステル基濃度は、熱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熱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、熱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。

熱硬化性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。

[0079] 芳香環濃度とは、熱硬化性ポリエステル樹脂中の芳香環の含有割合をmm

oL/gで表したものであり、下式(2)から求めることができる。

芳香環濃度 (mmol/g) = [(熱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)) / (熱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))] × 1,000

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

[0080] 熱硬化性ポリエステル樹脂の市販品としては、ダイセル・オルネクス社製の「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。

[0081] <熱硬化性アクリル樹脂>

熱硬化性アクリル樹脂としては、(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ものが挙げられる。該熱硬化性アクリル樹脂は、顔料(C)の分散性に優れる。

熱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れば、と、硬化膜の表面平滑性に優れる。

[0082] 熱硬化性アクリル樹脂がカルボキシ基を有する場合、熱硬化性アクリル樹脂の酸価は、150～400 mg KOH/gが好ましい。熱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(C)の分散性向上効果がある。熱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300～800が好ましい。

[0083] 熱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-2

51」、「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「サンベックス PA-55」等が挙げられる。

[0084] <熱硬化性エポキシ樹脂>

熱硬化性エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等が挙げられる。

熱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。

[0085] <熱硬化性ウレタン樹脂>

熱硬化性ウレタン樹脂としては、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、イソシアナート化合物とを混合した混合物、または反応させた樹脂が挙げられる。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）と粉体のイソシアナート化合物からなる粉体塗料を用いることが好ましい。

[0086] <熱硬化性シリコーン樹脂>

シリコーン樹脂としては、分岐構造を有し、反応活性基としてシラノール基（Si-OH）を有しており、互いに脱水縮合することで硬化し、硬化後は三次元架橋構造の硬化膜を形成し得るものが挙げられる。また、比較的低分子量のシリコーン樹脂（変性用シリコーン樹脂中間体）と他の熱硬化性樹脂（熱硬化性アルキッド樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、熱硬化性エポキ

シ樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等）とを併用してもよい。

熱硬化性シリコン樹脂の市販品としては、ＪＳＲ社製の「グラスカ ＨＰＣ－７５０６」、カネカ社製の「ゼムラック（登録商標）」、エボニック社製の「ＳＩＬＩＫＯＰＯＮ（登録商標） ＥＦ」、「ＳＩＬＩＫＯＰＯＮ（登録商標） ＥＷ」、「ＳＩＬＩＫＯＰＯＮ（登録商標） ＥＣ」、「ＳＩＬＩＫＯＰＯＮ（登録商標） ＥＤ」等が挙げられる。

[0087]（顔料（Ｃ））

顔料（Ｃ）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。

[0088] 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、鱗片状酸化鉄粉等が挙げられる。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 体質顔料は、塗膜の硬度を向上させ、かつ塗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、塗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。

[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、塗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、塗膜が劣化しにくい。

[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） PFC105」（酸化チタン含有量：87質量％）、「タイペーク（登録商標） CR95」（酸化チタン含有量：90質量％）、堺化学社製の「D918」（酸化チタン含有量：85質量％）、デュポン社製の「Ti-Pure（登録商標） R960」（酸化チタン含有量：89質量％）、「Ti-Select（登録商標）」（酸化チタン含有量：90質量％）等が挙げられる。

[0094] （硬化剤（D））

硬化剤（D）は、樹脂（フッ素樹脂（A1）、樹脂（A2））の反応性基と反応して樹脂を架橋したり高分子量化して、樹脂を硬化させる化合物である。硬化剤（D）は、樹脂が有する反応性基（水酸基、カルボキシ基等）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、常温で樹脂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ナート基よりもブロック化イソシアナート基が好ましい。ブロック化イソシアナート基は、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ナート基となり、該イソシアナート基が反応性基として作用する。

[0095] 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ナート系硬化剤、 β -ヒドロキシアシルアミン系硬化剤、エポキシ系硬化剤等が挙げられる。 β -ヒドロキシアシ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。エポキシ系硬化剤としては、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

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ナート系硬化剤が特に好ましい。

水酸基含有フッ素樹脂（A 1 1）の水酸基がすべてカルボキシ基に変換されたカルボキシ基含有フッ素樹脂（A 1 2）の場合、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、エポキシ系硬化剤が好ましい。

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。

[0096] 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。

[0097] ブロック化イソシアナート系硬化剤としては、室温で固体のものが好ましい。

ブロック化イソシアナート系硬化剤としては、脂肪族、芳香族または芳香脂肪族のジイソシアナートと、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ナートを、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。

[0098] ジイソシアナートとしては、トリレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] （硬化触媒（E））

硬化触媒（E）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ナート系硬化剤を用いる場合、硬化触媒（E）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。

[0102] （成分（F））

組成物（X1）は、必要に応じて、成分（F）を含んでもよい。

成分（F）としては、たとえば、紫外線吸収剤、光安定剤、つや消し剤（超微粉合成シリカ等）、レベリング剤、表面調整剤（塗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、水分等が塗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、低汚染化剤等が挙げられる。

[0103] ＜紫外線吸収剤＞

塗膜が2層構造の場合、粉体塗料の溶融、硬化過程において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）、物性（分子量、融点、沸点等）の相違によって、フッ素樹脂（A 1）に対する親和性が異なることがある。

[0104] 紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤、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。

[0105] 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。

[0106] 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、粉体塗料の溶融や硬化の過程で揮発しにくく、塗膜中に残存できる。分子量が1,000以下であれば、塗膜が2層構造の場合にフッ素樹脂層中に留まることができる。

[0107] 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、塗膜中に残存できる。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、塗膜が2層構造の場合にフッ素樹脂層中に留まることができる。

[0108] 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、かつ塗膜が2層構造の場合にフッ素樹脂層中に留まりやすい。

[0109] 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：74～7

7℃)、「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。

[0110] 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。

[0111] <光安定剤>

光安定剤は、紫外線から塗膜中の樹脂(フッ素樹脂(A1)、樹脂(A2))を保護するものである。特に、紫外線に対して影響を受けやすい樹脂(A2)を保護するために使用される。

光安定剤としては、粉体塗料の熔融、硬化過程で非フッ素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。

[0112] 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。

[0113] (組成物(X1)の各成分の含有量)

組成物(X1)中のフッ素樹脂(A1)の含有量は、組成物(X1)(100質量%)のうち、10～85質量%が好ましく、15～80質量%がより好ましく、15～75質量%が特に好ましい。フッ素樹脂(A1)の含有量が前記下限値以上であれば、塗膜の耐候性に優れる。フッ素樹脂(A1)の含有量が前記上限値以下であれば、塗膜のコストを抑えることができる。

[0114] 組成物(X1)が樹脂(A2)を含む場合、組成物(X1)中の樹脂(A2)の含有量は、組成物(X1)中のフッ素樹脂(A1)と樹脂(A2)との合計の100質量部に対して、10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、25～75質量部が特に好ましい。樹脂(A2)の含有量が前記下限値以上であれば、塗膜のコストを抑えることができる。樹脂(A2)の含有量が前記上限値以下であれば、塗膜の耐候性が優れる。

[0115] 組成物(X1)中の低汚染化剤(B)の含有量は、組成物(X1)に含まれる樹脂成分の100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましく、0.05～10質量部が特に好ましい。該合計量が前記下限値以上であれば、耐汚染性にさらに優れる。該合計量が前記上限値以下であれば、塗膜が耐水性や耐湿性に優れる。

組成物(X1)中のフッ素系界面活性剤(B1)の含有量は、組成物(X1)に含まれる樹脂成分の100質量部に対して、0.05～10質量部がさらに好ましく、0.05～5質量部が特に好ましい。フッ素系界面活性剤(B1)は、少量でも効果があるため、含有量が少なくてもよく、粉体塗料(I)が低コストで得られる。

組成物（X 1）中の前記塩（B 2）の含有量は、組成物（X 1）に含まれる樹脂成分の 100 質量部に対して、0.01～15 質量部がさらに好ましく、0.05～10 質量部が特に好ましい。前記塩（B 2）は、フッ素系界面活性剤（B 1）に比べ効果が弱いため、含有量は多めにする。

[0116] 組成物（X 1）が顔料（C）を含む場合、組成物（X 1）中の顔料（C）の含有量は、組成物（X 1）に含まれる樹脂成分の 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。

[0117] 組成物（X 1）が硬化剤（D）を含む場合、組成物（X 1）中の硬化剤（D）の含有量は、組成物（X 1）に含まれる樹脂成分の 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ナート系硬化剤の場合、組成物（X 1）中のブロック化イソシアナート系硬化剤の含有量は、組成物（X 1）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、フッ素樹脂層と非フッ素樹脂層との密着性、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。

[0118] 組成物（X 1）が硬化触媒（E）を含む場合、組成物（X 1）中の硬化触媒（E）の含有量は、顔料（C）以外の組成物（X 1）中の固形分の合計 100 質量部に対して、0.0001～10 質量部が好ましい。硬化触媒（E）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（E）の含有量が前記上限値以下であれば、粉体塗料（I）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。

[0119] 組成物（X 1）が成分（F）を含む場合、組成物（X 1）中の成分（F）の合計の含有量は、組成物（X 1）（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。

[0120] [粉体塗料 (1)]]

粉体塗料 (1) は、粉体 (X1) の少なくとも 1 種を含む。

[0121] 粉体塗料 (1) 中の粉体 (X1) の含有量は、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、80～100質量%がさらに好ましく、90～100質量%が特に好ましい。粉体塗料 (1) が、粉体 (X1) のみからなる塗料であってもよい。

[0122] 粉体塗料 (1) に含まれる粉体 (X1) が、フッ素樹脂 (A1) と相溶することなく、層分離できる樹脂 (A2) を含む場合、粉体塗料 (1) を基材に 1 コートで塗装することによって、基材側に非フッ素樹脂層、空気側にフッ素樹脂層を有する 2 層膜が形成される。

たとえば、前記水酸基含有フッ素重合体と前記硬化性ポリエスナル樹脂を含む粉体塗料 (1) の場合、その粉体塗料 (1) を基材に 1 コートで塗装して粉体塗料 (1) 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、塗膜を冷却して硬化させる際に、粉体 (X1) に含まれるフッ素樹脂 (A1) の硬化物を主成分とするフッ素樹脂層と、粉体 (X1) に含まれる樹脂 (A2) またはその硬化物を主成分とする非フッ素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。

[0123] (粉体塗料 (1) の製造方法)

粉体塗料 (1) は、たとえば、下記工程 (a)、工程 (b) および工程 (c) を有する製造方法によって製造できる。

(a) フッ素樹脂 (A1) と低汚染化剤 (B) とを含み、必要に応じて、樹脂 (A2)、顔料 (C)、硬化剤 (D)、硬化触媒 (E)、成分 (F) を含んでもよい混合物を溶融混練して組成物 (X1) からなる混練物を得る工程。

(b) 組成物 (X1) からなる混練物を粉砕して粉体 (X1) を得る工程

(c) 必要に応じて、粉体 (X1) の分級を行う工程。

[0124] <工程 (a) >

各成分を混合し混合物を調製した後、該混合物を溶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。

溶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。

[0125] <工程 (b) >

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。

[0126] <工程 (c) >

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、粉砕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。

[0127] 粉体 (X1) 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。

[0128] (作用機序)

以上説明した粉体塗料 (I) にあっては、フッ素樹脂 (A1) を含むため、耐酸性、耐候性に優れた塗膜を形成できる。特に、フッ素樹脂 (A1) と相溶性が低く、層分離できる樹脂 (A2) を含む場合、フッ素樹脂 (A1) の硬化物を主成分とするフッ素樹脂層と、樹脂 (A2) またはその硬化物を主成分とする非フッ素樹脂層とが層分離した塗膜を1コートで形成できる。

基材側には非フッ素樹脂層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置されるため、該塗膜は耐酸性、耐候性に優れる。

また、以上説明した粉体塗料（１）にあっては、低汚染化剤（Ｂ）を含むため、耐汚染性に優れた塗膜を形成できる。これは、低汚染化剤（Ｂ）が、粉体塗料（１）の溶融と硬化または固化とが進む短い時間内で、溶融した塗膜の表層に容易に移行し、塗膜の表面を十分に覆い、塗膜の表面を親水性化しやすいためである。

[0129] また、低汚染化剤として有機シリケート化合物を含む従来の粉体塗料の場合、粉体塗料を製造する際の溶融混練時に有機シリケート化合物の縮合反応による凝集により、塗膜の表面に凹凸が現れやすい（塗膜の表面平滑性が劣る）。また、高光沢の塗膜が得られにくい。一方、以上説明した粉体塗料（１）にあっては、塗膜の表面を親水化するための有機シリケート化合物を含む必要がない。そのため、粉体塗料を製造する際の溶融混練時に有機シリケート化合物の縮合反応による凝集物が発生しにくく、塗膜の表面に凹凸が現れにくい（塗膜の表面平滑性に優れる）。また、塗膜の光沢性に優れる。

[0130] [粉体塗料（１１）]

粉体塗料（１１）は、下記粉体（Ｘ２）の少なくとも１種および下記粉体（Ｙ）の少なくとも１種を含む。

粉体（Ｘ２）：フッ素樹脂（Ａ１）を含む組成物（Ｘ２）からなる粉体。組成物（Ｘ２）は、必要に応じて、樹脂（Ａ２）、低汚染化剤（Ｂ）、顔料（Ｃ）、硬化剤（Ｄ）、硬化触媒（Ｅ）、成分（Ｆ）を含んでいてもよい。ただし、組成物（Ｙ）が低汚染化剤（Ｂ）を含まない場合は、組成物（Ｘ２）は、低汚染化剤（Ｂ）を必ず含む。

粉体（Ｙ）：樹脂（Ａ２）を含み、フッ素樹脂（Ａ１）を含まない組成物（Ｙ）からなる粉体。組成物（Ｙ）は、必要に応じて、低汚染化剤（Ｂ）、顔料（Ｃ）、硬化剤（Ｄ）、硬化触媒（Ｅ）、成分（Ｆ）を含んでもよい。ただし、組成物（Ｘ２）が低汚染化剤（Ｂ）を含まない場合は、組成物（Ｙ）は、低汚染化剤（Ｂ）を必ず含む。

[0131] 粉体塗料 (11) 中の粉体 (X2) と粉体 (Y) との合計の含有量は、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、80～100質量%がさらに好ましく、90～100質量%が特に好ましい。粉体塗料 (11) が、粉体 (X2) および粉体 (Y) のみからなる塗料であってもよい。粉体塗料 (11) 中の粉体 (X2) と粉体 (Y) との混合比 (粉体 (X2) / 粉体 (Y)) は、10/90～90/10 (質量比) が好ましく、20/80～80/20 (質量比) がより好ましく、25/75～75/25 (質量比) が特に好ましい。粉体 (X2) の割合が前記下限値以上であれば、塗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、塗膜のコストを抑えることができる。

[0132] 粉体塗料 (11) 中の粉体 (X2) と粉体 (Y) の混合物における各成分の合計の組成を組成物と仮定すると、その組成物 (以下、組成物 (X2+Y) と記す。) の組成は、前記粉体塗料 (1) における組成物 (X1) (ただし、樹脂 (A2) を含む組成物 (X1)) と同等の組成物である。

たとえば、組成物 (X2+Y) における樹脂 (A2) の含有量は、前記組成物 (X1) と同様に、組成物 (X2+Y) 中のフッ素樹脂 (A1) と樹脂 (A2) との合計の100質量部に対して、10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、25～75質量部が特に好ましい。したがって、組成物 (X2+Y) 中の樹脂 (A2) の含有量と組成物 (X1) 中の樹脂 (A2) の含有量が同じ場合、組成物 (X2) の樹脂 (A2) の含有量は、組成物 (X1) 中の樹脂 (A2) の含有量より少なく、また、組成物 (X2) は樹脂 (A2) を含まなくてもよい。

前記組成物 (X2+Y) における樹脂以外の成分の含有量は、樹脂 (A2) を含む組成物 (X1) と実質的に同じ含有量である。

[0133] 粉体塗料 (11) に含まれる粉体 (Y) が、フッ素樹脂 (A1) と相溶することなく、層分離できる樹脂 (A2) を含む場合、粉体塗料 (11) を基材に1コートで塗装することによって、基材側に非フッ素樹脂層、空気側にフッ素樹脂層を有する2層膜が形成される。

たとえば、前記水酸基含有含フッ素重合体を含む粉体（X 2）と前記硬化性ポリエステル樹脂を含む粉体（Y）を含む粉体塗料（11）の場合、その粉体塗料（11）を基材に1コートで塗装して粉体塗料（11）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、塗膜を冷却して硬化させる際に、粉体（X 2）に由来するフッ素樹脂（A 1）の硬化物を主成分とするフッ素樹脂層と、粉体（Y）に由来する樹脂（A 2）の硬化物を主成分とする非フッ素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。

粉体塗料（11）においては、粉体（X 2）の粉体粒子と粉体（Y）の粉体粒子とが別個に存在していることより、粉体塗料（1）に比較して、粉体が溶融された塗膜において非フッ素樹脂層とフッ素樹脂層の分離がより生じやすく、良好に層分離した塗膜が生じやすい。したがって、たとえば、フッ素樹脂（A 1）と相溶性が多少あるような樹脂（A 2）の場合であっても、層分離が起こりやすいと考えられる。

[0134] 低汚染化剤（B）は、組成物（X 2）と組成物（Y）の一方のみに配合されていてもよく、両方に配合されていてもよい。また、低汚染化剤（B）が組成物（X 2）と組成物（Y）の両方に配合されている場合、組成物（X 2）と組成物（Y）に含有される低汚染化剤（B）の種類は異なってもよい。たとえば、組成物（X 2）にはフッ素系界面活性剤（B 1）、組成物（Y）には塩（B 2）が配合されていてもよい。

低汚染化剤（B）は、粉体塗料（11）の溶融と硬化が進む短い時間内で、溶融した塗膜の表層に容易に移行し、塗膜のフッ素樹脂層の表面を十分に覆い、親水性化しやすい点から、組成物（X 2）に含まれていることが好ましく、組成物（X 2）および組成物（Y）の両方に含まれていることが特に好ましい。

[0135] 低汚染化剤（B）と同様に、任意成分である、顔料（C）、硬化剤（D）、硬化触媒（E）および成分（F）もまた、それが配合されている場合は、組成物（X 2）と組成物（Y）の一方のみに配合されていてもよく、両方に

配合されていてもよい。ただし、任意成分によっては、両方に配合されていることが好ましい場合があり、また、どちらか一方のみに（または、どちらか一方に主として）配合されていることが好ましい場合もある。

たとえば、フッ素樹脂が反応性基を有する含フッ素重合体であり、樹脂（A 2）が熱硬化性樹脂である場合は、硬化剤（D）や硬化触媒（E）は組成物（X 2）と組成物（Y）の両方に配合されていることが好ましい。硬化剤（D）がブロック化イソシアナート系硬化剤の場合、組成物（X 2）と組成物（Y）にそれぞれにおける反応性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。各組成物における硬化触媒（E）の含有量は、顔料（C）以外の組成物中の固形分の合計100質量部に対して、0.0001～10質量部が好ましい。

[0136] また、紫外線吸収剤は組成物（X 2）に配合されていることが好ましく、光安定剤は組成物（Y）に配合されていることが好ましい。

組成物（X 2）が紫外線吸収剤を含むことによって、フッ素樹脂層に紫外線吸収剤が偏在しやすくなる。そのため、フッ素樹脂層を透過して非フッ素樹脂層に届く紫外線の量が減り、非フッ素樹脂層の劣化が抑制され、フッ素樹脂層が非フッ素樹脂層から剥離する問題を回避できる。

紫外線吸収剤を、組成物（X 2）だけでなく、組成物（Y）にも含ませることにより、非フッ素樹脂層にも紫外線吸収剤が偏在することができるが、コストを抑える点からは、紫外線吸収剤は、非フッ素樹脂層にできるだけ存在させない、すなわち組成物（Y）に含ませないことが好ましい。

[0137] 組成物（Y）が光安定剤を含むことによって、非フッ素樹脂層に光安定剤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非フッ素樹脂層に届く紫外線による非フッ素樹脂層の劣化が抑制され、フッ素樹脂層が非フッ素樹脂層から剥離する問題を回避できる。

光安定剤を組成物（Y）だけでなく、組成物（X 2）にも含ませてもよいが、コストを抑える点からは、光安定剤は、フッ素樹脂層にできるだけ存在

させない、すなわち組成物（X 2）に含ませないことが好ましい。

[0138] （粉体塗料（11）の製造方法）

粉体塗料（11）は、たとえば、下記工程（a 1）、工程（b 1）、工程（c 1）、工程（a 2）、工程（b 2）、工程（c 2）および工程（d）を有する製造方法によって製造できる。

（a 1）原料成分の混合物を溶融混練して組成物（X 2）からなる混練物を得る工程。

（b 1）組成物（X 2）からなる混練物を粉砕して粉体（X 2）を得る工程。

（c 1）必要に応じて、粉体（X 2）の分級を行う工程。

（a 2）原料成分の混合物を溶融混練して組成物（Y）からなる混練物を得る工程。

（b 2）前記組成物（Y）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。

[0139] ＜工程（a 1）、（a 2）＞

各成分を混合し混合物を調製した後、該混合物を溶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。

溶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。

[0140] ＜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。

[0141] <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。

[0142] 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。

[0143] <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、 $10/90\sim 90/10$ (質量比) が好ましく、 $20/80\sim 80/20$ (質量比) がより好ましく、 $25/75\sim 75/25$ (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、塗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、塗膜のコストを抑えることができる。

[0144] (作用機序)

樹脂 (A 2) がフッ素樹脂 (A 1) と相溶性が低く、層分離できる樹脂である粉体塗料 (I I) にあっては、粉体塗料 (I) と同様に、フッ素樹脂 (A 1) を主成分とするフッ素樹脂層と非フッ素樹脂層とが層分離した塗膜を1コートで形成できる。基材側には非フッ素樹脂層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置するため、該塗膜は耐酸性、耐候性に優れる。

また、以上説明した粉体塗料 (I I) にあっては、粉体塗料 (I) と同様に、低汚染化剤 (B) 含むため、耐汚染性に優れた塗膜を形成できる。これ

は、低汚染化剤（Ｂ）が、粉体塗料（１１）の溶融と硬化が進む短い時間内で、溶融した塗膜の表層に容易に移行し、塗膜のフッ素樹脂層の表面を充分に覆い、塗膜のフッ素樹脂層の表面を親水性化しやすいためである。

[0145] [塗装物品]

本発明の塗装物品は、基材の表面に、粉体塗料（１）または粉体塗料（１１）（以下、粉体塗料（１）および粉体塗料（１１）をまとめて粉体塗料とも記す。）からなる塗膜を有する。

[0146] (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く、防食性に優れ、軽量で、建築材料用途に優れた性能を有する点から、アルミニウムが特に好ましい。

基材の形状、サイズ等は、特に限定はされない。

[0147] (塗膜)

塗膜の水接触角は、 $1 \sim 55^\circ$ が好ましく、 $3 \sim 50^\circ$ が特に好ましい。塗膜の水接触角が前記下限値以上であれば、鳥の糞や虫の死骸に由来する有機酸成分により、塗膜が浸食されにくく、また、塗膜表層へのカビの発生が抑制される（カビの発生は、外観不良につながる）。塗膜の水接触角が前記上限値以下であれば、耐汚染性に優れる。

[0148] (塗装物品の製造方法)

本発明の塗装物品は、下記工程（e）および工程（f）を有する製造方法によって製造できる。

（e）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）溶融物からなる塗膜を硬化または固化させて固体状の塗膜を形成する工程。

[0149] <工程（e）>

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。樹脂（Ａ）としてフッ素樹脂（Ａ１）と相溶性の低い樹脂を使用して

得られる塗膜においては、フッ素樹脂（Ａ１）の溶融物を主成分とする上層と、樹脂（Ａ２）または樹脂（Ａ２）の溶融物を主成分とする下層とに層分離し、２層構造の塗膜が得られる。

[0150] 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。

含フッ素樹脂（Ａ１）や樹脂（Ａ２）が反応性の樹脂である場合、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。

[0151] 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、所望する塗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ナート系硬化剤を用いた場合の焼付け温度は、１７０～２１０℃が好ましい。焼付け時間は、５～１２０分が好ましく、１０～６０分が特に好ましい。

[0152] 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、塗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。

[0153] 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、５０～２００ｇ／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、150～400mmが好ましい。

- [0154] 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～-100kV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～-80kV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、1～8 μ Aが好ましい。

- [0155] 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（基材）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。

- [0156] 塗装方法としては、比較的厚い塗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または固化して、塗膜が形成された基材とすることが好ましい。

- [0157] 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。

[0158] <工程(f)>

熔融状態の塗膜を室温(20～25℃)まで冷却して硬化または固化させて塗膜を形成する。

焼付け後の冷却は、急冷、徐冷いずれでもよく、フッ素樹脂層と非フッ素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。

塗膜の厚さは、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、100～200μm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

[0159] 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1～7および21～23は実施例であり、例8～11および24は比較例である。

[0160] [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。

[0161] (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(GPC)法によってポリスチレン換算で求めた値である。

[0162] (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。

[0163] (塗膜の外観)

塗膜表面の状態を目視し、以下の基準で判定した。

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

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

[0164] (水接触角)

空気中にて塗膜に水の液滴を落とした際の接触角を、接触角計(協和界面科学社製、CA-X型)を用いて測定した。水の接触角が小さいほど親水性が高いことを示す。

[0165] (光沢度)

光沢計(日本電色工業社製、PG-1M)を用いて塗膜の表面の60°光沢度を測定した。

[0166] (耐候性)

<光沢維持率>

沖縄県那覇市の屋外に塗膜付きアルミニウム板を設置し、設置直前の塗膜の表面の光沢と、2年後における塗膜の表面の60°光沢度を、光沢計(日本電色工業社製、PG-1M)を用いて測定した。設置直前の光沢度の値を100%としたときの、2年後の光沢度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、塗膜の変色等は見られなかった。

×(不良) : 光沢保持率が80%未満であり、塗膜の変色等が見られた。

[0167] <塗膜の汚れ>

光沢維持率の評価に用いた2年後における塗膜について、表面の汚れの付着度合いを目視で確認し、下記基準で評価した。

○(良好) : 塗膜の表面に目立った汚れの付着は確認されなかった。

×（不良）：塗膜の表面の全体に汚れが付着していた。

[0168]（耐酸性）

10%塩酸水溶液を塗膜上に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、塗膜の状態を目視し、下記基準で評価した。

○（良好）：膨れや塗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）：膨れや塗膜の消失等が確認された（基材が腐食していた）。

[0169] [製造例1]

（フッ素樹脂（A1-1）の製造）

攪拌機を備えた内容積250mLのステンレス鋼製オートクレーブに、CHVEの51.2g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの13.3g、キシレンの55.8g、エタノールの15.7g、炭酸カリウムの1.1g、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0.7g、およびCTFEの63g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（A11）であるフッ素樹脂（A1-1）の119.9g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であり、水酸基価は、51.3mgKOH/gであった。

[0170] [製造例2]

（フッ素樹脂（A1-2）の製造）

温度計、還流冷却器および攪拌機を備えた内容量2Lの4つ口フラスコに、例1で得たフッ素樹脂（A1-1）のキシレン溶液（固形分：50質量%）の1,000gおよび無水コハク酸の1.37gを導入した。フッ素樹脂（A1-1）の水酸基への無水コハク酸の付加反応を60℃で5時間行った。真空乾燥機で24時間かけてキシレンを除去した後、得られた固形物を衝撃式ハンマーミルで粉碎した。フッ素樹脂（A1-1）中の水酸基の100

モル％に対して3モル％のカルボキシ基が導入されたカルボキシ基含有含フッ素重合体（A1-2）である粉末状のフッ素樹脂（A1-2）を得た。フッ素樹脂（A1-2）のガラス転移温度は55℃であり、数平均分子量は15,000であった。

[0171] [製造例3]

（樹脂（A2-2）の製造）

冷却管と温度計を備えた内容量1Lの4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、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を導入した。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20mL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2mL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、白色粉末状のアクリル樹脂である樹脂（A2-2）の209.2gを得た。樹脂（A2-2）のガラス転移温度は56.6℃であり、質量平均分子量は92,000であり、数平均分子量は43,000であった。

[0172] [粉体塗料用組成物および粉体塗料の調製に用いた各成分]

フッ素樹脂（A1-3）：PVDF（SHENZHOU NEWMATERIAL社（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℃）。

樹脂（A2-1）：ポリエステル樹脂（ダイセル・オルネクス社製、CRYLCOAT（登録商標）4890-0、質量平均分子量：4,400、数平均分子量：2,500、水酸基価：30mg KOH/g）。

[0173] フツ素系界面活性剤 (B1-1) : ノニオン性フツ素系界面活性剤 (AG

Cセイミケミカル社製、サーフロソ (登録商標) S-243)。

塩 (B2-1) : ジー2-エチルヘキシルアルホコハク酸ナトリウム (日

油社、ラピゾール (登録商標) A-80)。

塩 (B2-2) : アルキルベンゼンアルホソ酸ナトリウム (HUNTS

AN社製、NANSA (登録商標) HS90/S)。

有機シリケート化合物 : メチルシリケートオリゴマー (三菱化学社製、M

KC (登録商標) シリケート MS56S)。

[0174] 顔料 (C-1) : 酸化チタン (デュボソ社製、T1-Pure (登録商標

) R960、酸化チタン含有量 : 89質量%)。

硬化剤 (D-1) : プロック化イソシアネート系硬化剤 (エポニツク社製

、ヘスタゴン (登録商標) B1530)。

硬化触媒 (E-1) : ジブチルアズラウレートのキシレン溶液 (10,

000倍希釈品)。

紫外線吸収剤 (F-1) : 有機系紫外線吸収剤 (BASF社製、Tinu

vin (登録商標) 405、分子量 : 583、8、融点 : 76、3℃、揮

発温度 : 348、5℃)。

脱ガス剤 (F-2) : ベンゾイン。

表面調整剤 (F-3) : 粉体塗料用レベリング剤 (ビツクケミー社製、B

YK (登録商標) -360P)。

[0175] [例1~11]

表1および表2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 (サームプリズム社製、16mm押出機) を用いて、120℃のバルル

設定温度にて熔融混練を行い、粉体塗料用組成物からなるペレットを得た。

例1~7で製造した粉体塗料用組成物は組成物 (X1) に該当する。次に、

得られたペレットを粉碎機 (FRITSCH社製、ロータースピードミルP

14) を用いて常温で粉碎し、150メッシュのふるいによる分級を行い、

平均粒子径が約 $40\ \mu\text{m}$ の粉体 (1) ~ (11) を得た。

[0176] 得られた粉体を粉体塗料として用い、クロメート処理を行ったアルミニウム板の一面に、静電塗装機（小野田セメント社製、GX3600C）にて静電塗装を行い、 200°C 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 $55\sim 65\ \mu\text{m}$ の塗膜付きアルミニウム板を得た。得られた塗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1および表2に示す。

[0177] [表1]

例			1	2	3	4	5	6
使用 量 (g)	フッ素 樹脂 (A1)	(A1-1)	52.0	-	52.0	52.0	50.0	16.7
		(A1-2)	-	52.0	-	-	-	-
		(A1-3)	-	-	-	-	-	-
	樹脂 (A2)	(A2-1)	-	-	-	-	-	38.9
		(A2-2)	-	-	-	-	-	-
	低汚染 化剤	(B1-1)	6.0	6.0	3.0	-	-	-
		(B2-1)	-	-	-	6.0	-	-
		(B2-2)	-	-	-	-	6.0	6.0
		MS56S	-	-	-	-	-	-
	顔料(C-1)		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	硬化剤(D-1)		13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	9.5
	硬化触媒(E-1)		0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063
	その他 の成分 (F)	(F-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(F-2)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
(F-3)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
粉体の種類			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
塗膜 の 評価	外観		○	○	○	○	○	○
	水接触角		10.9	12.1	25.6	41.3	36.7	42.3
	60°光沢度(%)		81.3	79.9	80.9	80.4	80.1	80.7
	耐候性	光沢保持率	○	○	○	○	○	○
		塗膜の汚れ	○	○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○	○

[0178]

[表2]

例			7	8	9	10	11
使用 量 (g)	フッ素 樹脂 (A1)	(A1-1)	-	50.0	52.0	-	-
		(A1-2)	-	-	-	-	-
		(A1-3)	45.5	-	-	-	-
	樹脂 (A2)	(A2-1)	-	-	-	52.0	52.0
		(A2-2)	19.3	-	-	-	-
	低汚染 化剤	(B1-1)	-	-	-	3.0	-
		(B2-1)	-	-	-	-	-
		(B2-2)	6.0	-	-	-	-
		MS56S	-	6.0	-	-	-
	顔料(C-1)		35.0	35.0	35.0	32.1	32.1
	硬化剤(D-1)		-	13.0	13.0	7.6	7.6
	硬化触媒(E-1)		-	0.0063	0.0063	0.0050	0.0050
	その他 の成分 (F)	(F-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		(F-2)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(F-3)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
粉体の種類			(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
塗膜 の 評価	外観		○	×	○	○	○
	水接触角(°)		41.1	58.0	87.2	17.1	77.1
	60°光沢度(%)		30.5	45.2	78.9	95.1	93.5
	耐候性	光沢保持率	○	○	○	○	○
		塗膜の汚れ	○	×	×	○	×
	耐酸性		○	○	○	×	×

[0179] [例21～24]

表3に記載の各粉体を、それぞれ500gずつハイスピードミキサ（アーステクニカ社製、容量2L）を用い、アジテータ羽根の毎分500回転、チョッパ羽根の毎分4,000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。

[0180] 得られた粉体塗料を用い、クロメート処理を行ったアルミニウム板の一面に、静電塗装機（小野田セメント社製、GX3600C）にて静電塗装を行い、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の塗膜付きアルミニウム板を得た。得られた塗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3に示す。

[0181]

[表3]

例		21	22	23	24
粉体の種類		(1)	(1)	(9)	(9)
		(10)	(11)	(10)	(11)
塗膜 の評価	外観	○	○	○	○
	水接触角(°)	11.3	41.3	30.2	80.9
	60° 光沢度(%)	83.2	82.1	81.4	81.5
	耐候性	光沢保持率	○	○	○
		塗膜の汚れ	○	○	×
	耐酸性		○	○	○

[0182] 例 1 ～ 7 の粉体塗料から形成された塗膜は、外観に優れ、水接触角が低く、耐候性、耐酸性に優れていた。例 1 と例 4 とを比較すると、同じ質量のフッ素系界面活性剤（B 1）または塩（B 2）を用いた場合、フッ素系界面活性剤（B 1）を用いた例 1 の方が水接触角が低くなった。例 1 ～ 6 の粉体塗料から形成された塗膜は、さらに光沢性にも優れていた。

これに対し、低汚染化剤（B）を含まない例 9、11 は、塗膜の水接触角が高く、耐候性試験において塗膜の全体に汚れが付着していた。フッ素系界面活性剤（B 1）または塩（B 2）の代わりに有機シリケート化合物を用いた例 8 も、塗膜の水接触角が高く、耐候性試験において塗膜の全体に汚れが付着していた。フッ素樹脂（A 1）を含まない例 10、11 の粉体塗料から形成された塗膜は、耐酸性に劣っていた。

[0183] フッ素系界面活性剤（B 1）または塩（B 2）を含む粉体（例 1、例 10）を用いた例 21 ～ 23 の粉体塗料から形成された塗膜は、外観に優れ、水接触角が低く、光沢性、耐候性、耐酸性に優れていた。

これに対し、フッ素系界面活性剤（B 1）または塩（B 2）を含まない粉体のみを用いた例 24 の粉体塗料から形成された塗膜は、水接触角が高く、耐候性試験において塗膜の全体に汚れが付着していた。

産業上の利用可能性

[0184] 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塗膜を形成するために有用である。

なお、２０１３年９月２７日に出願された日本特許出願２０１３－２０２５８９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] フッ素樹脂と、
 フッ素系界面活性剤および下記塩から選ばれる少なくとも1種の低汚染化剤と
 を含む組成物の粉体からなる、粉体塗料。
 塩：有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよび有機リン酸エステルイオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンと、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、両性金属イオンおよび有機アンモニウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンとの塩（ただし、前記フッ素系界面活性剤を除く。）。
- [請求項2] 前記組成物が、前記フッ素樹脂以外の樹脂をさらに含む、請求項1に記載の粉体塗料。
- [請求項3] 前記フッ素樹脂を含む第1の組成物からなる第1の粉体と、
 前記フッ素樹脂以外の樹脂を含み、前記フッ素樹脂を含まない第2の組成物からなる第2の粉体と
 を含む粉体混合物であって、
 前記第1の組成物および前記第2の組成物の少なくとも一方が、フッ素系界面活性剤および下記塩から選ばれる少なくとも1種の低汚染化剤を含む、粉体塗料。
 塩：有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよび有機リン酸エステルイオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンと、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、両性金属イオンおよび有機アンモニウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンとの塩（ただし、前記フッ素系界面活性剤を除く。）。
- [請求項4] 前記フッ素樹脂以外の樹脂の含有量が、前記フッ素樹脂と前記フッ素樹脂以外の樹脂との合計の100質量部に対して、10～90質量

部である、請求項 2 または 3 に記載の粉体塗料。

- [請求項5] 前記フッ素樹脂以外の樹脂が、硬化性アクリル樹脂、硬化性ポリエステル樹脂、硬化性ウレタン樹脂、硬化性エポキシ樹脂または硬化性シリコン樹脂である、請求項 2 ～ 4 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項6] 前記フッ素樹脂以外の樹脂が水酸基およびカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 種の反応性基を有する硬化性ポリエステル樹脂である、請求項 2 ～ 5 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項7] 前記フッ素樹脂以外の樹脂の質量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、1.0 ～ 3.0 の範囲にある、請求項 2 ～ 6 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項8] 前記フッ素樹脂が、水酸基含有含フッ素重合体またはカルボキシ基含有含フッ素重合体である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項9] 硬化剤をさらに含む、請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項10] 前記フッ素樹脂がポリビニリデンフルオリドであり、前記フッ素樹脂以外の樹脂がアクリル樹脂である、請求項 2 ～ 4 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項11] 前記アクリル樹脂の質量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、1.0 ～ 3.0 の範囲にある、請求項 10 に記載の粉体塗料。
- [請求項12] 前記低汚染化剤の含有量が、前記粉体塗料に含まれる樹脂成分の 100 質量部に対して、0.01 ～ 15 質量部である、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項13] 基材の表面に、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の粉体塗料から形成された塗膜を有する、塗装物品。
- [請求項14] 前記塗膜の水接触角が $1 \sim 55^\circ$ である、請求項 13 に記載の塗装

物品。

[請求項15] 前記基材の材質が、アルミニウムである、請求項 1 3 または 1 4 に記載の塗装物品。