

明 細 書

発明の名称：含フッ素塗膜の耐候性評価方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素塗膜の耐候性を評価する方法に関する。

背景技術

[0002] 種々の物質等の耐候性を評価する方法として、その物質（試験片）を自然環境に暴露し、時間の経過に伴う種々の特性の変化を確認する方法（屋外暴露試験）が知られている。ところが、このような方法では、試験片の劣化が遅いため、耐候性の評価には長期間を有する。

そこで、短期間で耐候性を評価する方法として、促進耐候性試験が知られている。たとえば、塗膜についての耐候性を評価する方法として、「JIS K 5600-7-7（2008）：促進耐候性及び促進耐光性（キセノンランプ法）」がある。この方法では、試験片を水で濡らしながら、キセノンアーク放射を行うことで、塗膜の劣化を促進させている。

また、特許文献1には、樹脂マトリックス中に酸化チタンが分散した塗膜の評価方法として、酸素プラズマを作用させる第1劣化促進工程と、試験片の表面に過酸化水素水等を作用させる第2劣化促進工程とを行う方法が開示されている。

特許文献2には、アルキド樹脂、メラミン樹脂、および酸化チタンを含む塗料で塗装された塗装版を、過酸化水素水とともに光照射した耐候性の評価方法が記載されており、該評価方法で得られた結果と野外暴露の結果が良好な再現性を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-208675号公報

特許文献2：特開2001-262071号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、本発明者らが検討したところ、フッ素樹脂を含む含フッ素塗膜の耐候性を J I S K 5 6 0 0 - 7 - 7 (2 0 0 8) の方法で評価した場合には、妥当な評価結果が得られない傾向があった。

すなわち、一般に含フッ素塗膜は、他の樹脂塗膜に比べて耐候性に優れている。そのため、異なる種類の含フッ素塗膜を備えた複数種の試験片について、J I S K 5 6 0 0 - 7 - 7 (2 0 0 8) の方法で評価しても、試験片間の耐候性に差異が認められにくく、含フッ素塗膜の耐候性を適切に評価できなかった。

[0005] また、特許文献 1 には、該文献に開示の方法は、酸化チタン粒子を含む樹脂塗膜については耐候性の評価方法として有効である旨が記載されているが、含フッ素塗膜を評価する際の妥当性については何ら触れられていない。また、特許文献 2 にも、含フッ素塗膜を評価については何ら触れられていない。

[0006] 本発明の目的は、含フッ素塗膜の耐候性を短時間で的確に評価できる方法、および該方法を有する含フッ素塗膜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

[0007] 本発明は以下の構成を有する。

[1] 含フッ素塗膜にキセノンアーク放射を行う工程 (i a) と、前記キセノンアーク放射されている前記含フッ素塗膜に過酸化水素水を付着させ、濡らす工程 (i b) とを有する含フッ素塗膜の劣化工程 (l) と、

前記劣化工程 (l) の前後の前記含フッ素塗膜の特性を比較し、前記含フッ素塗膜の耐候性を評価する評価工程 (l l) とを有することを特徴とする、含フッ素塗膜の耐候性評価方法。

[2] 工程 (i a) におけるキセノンアーク放射の放射照度が、3 0 0 ~ 4 0 0 n m の波長範囲で 5 0 ~ 4 0 0 W / m ² である、[1] に記載の耐候性評価方法。

[3] 工程 (i b) における過酸化水素水の濃度が、0. 0 5 ~ 1 0. 0 質

量％である、〔１〕または〔２〕に記載の耐候性評価方法。

〔４〕前記工程（ｉｂ）を複数回有する、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の耐候性評価方法。」

〔５〕前記工程（ｉｂ）の後、評価工程（１１）を行う前に、更に乾燥させる工程（ｉｃ）を有する、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の耐候性評価方法。

〔６〕耐候性の評価が、光沢度、色差、走査型電子顕微鏡による塗膜外観、エネルギー分散型Ｘ線分析によるＦ原子とチタン原子のマッピング、及び赤外線分析によるフッ素樹脂のピーク変動からなる群から選ばれる少なくとも１つである、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の耐候性評価方法。

〔７〕前記キセノンアーク放射の合計時間が、１～１０，０００時間である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の耐候性評価方法。

〔８〕前記含フッ素塗膜は、１つ以上のフッ素樹脂を、含フッ素塗膜（１００質量％）中、５質量％以上含有しており、膜厚が１０～１００μｍである、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の耐候性評価方法。

〔９〕前記含フッ素塗膜が、粉体塗料、溶剤系塗料又は水性塗料を用いて形成される、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の耐候性評価方法。

〔１０〕基材上に含フッ素塗膜を形成させ、〔１〕～〔９〕に記載の耐候性評価方法により該含フッ素塗膜の耐候性評価を行い、該耐候性評価が任意の基準以上である含フッ素塗膜を選別することを特徴とする含フッ素塗膜の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の含フッ素塗膜の耐候性評価方法によれば、含フッ素塗膜の耐候性を短時間で的確に評価できる。また、本発明の含フッ素塗膜の製造方法によれば、本発明の耐候性評価方法を用いるため、短時間で耐候性に優れる含フッ素塗膜を選別できる。

発明を実施するための形態

[0009] <耐候性評価方法>

本発明の耐候性評価方法は、フッ素樹脂を含む含フッ素塗膜の耐候性を評価する方法であって、劣化工程（１）と、評価工程（１１）とを有する。

劣化工程（１）は、含フッ素塗膜の劣化を促進させる工程であり、含フッ素塗膜にキセノンアーク放射を行う工程（ｉ a）と、キセノンアーク放射されている含フッ素塗膜に過酸化水素水を付着させ、濡らす工程（ｉ b）とを少なくとも有する。

評価工程（１１）は、劣化工程（１）の前後の含フッ素塗膜の特性を比較し、含フッ素塗膜の耐候性を評価する工程である。

[0010] このような耐候性評価方法は、劣化工程（１）において、試験片を濡らすために過酸化水素水を使用しているため、含フッ素塗膜の酸化劣化が進行しやすい。よって、一般的な塗膜よりも耐候性に優れ、試験片を濡らすために水を使用している J I S K 5600-7-7（2008）等に記載の方法では酸化劣化があまり進行しなかった含フッ素塗膜についても、耐候性を短時間で的確に評価できる。

[0011] 劣化工程（１）は、キセノンアーク放射されている状態の含フッ素塗膜に対して、過酸化水素水を付着させ、濡らす工程（ｉ b）を複数回有することが好ましく、キセノンアーク放射されている状態の含フッ素塗膜に対して、過酸化水素水を付着させ、濡らす工程（ｉ b）を複数回有し、各工程（ｉ b）後に、付着した過酸化水素水を乾燥させる工程（ｉ c）を有することがより好ましい。すなわち、キセノンアーク放射中、付着－乾燥を複数回有していることが好ましい。これにより高温多湿地域の天候を良好にシミュレート（模倣）できる。過酸化水素水を付着させ、濡らす工程（ｉ b）は、過酸化水素水の噴霧により行うことが好ましい。

噴霧の方法は、「J I S K 5600-7-7（2008）：促進耐候性及び促進耐光性（キセノンランプ法）」に準拠し、行うことができる。なかでも、キセノンウェザーメーター等を用いて、過酸化水素水の吐出圧力が 0.2 MPa・s、吐出ノズルの吐出孔が 0.3～1.0 mm、過酸化水素水の吐出流量が 80～150 g/m²等の条件で行うことが好ましい。

[0012] また、工程（i c）の後、次の工程（i b）を行う前に、イオン交換水等の水を用いて含フッ素塗膜を洗浄する工程（i d）を有していてもよい。工程（i d）は、全ての工程（i c）の後に行う必要はなく、少なくとも1つの工程（i c）の後に行えばよい。たとえば、少なくとも、劣化工程（I）における最後の工程（i c）の後、評価工程（I I）を行う前に、工程（i d）を行うことが好ましい。工程（i d）中は、キセノンアーク放射を停止することが好ましい。

[0013] 評価工程（I I）において、劣化工程（I）の前後の含フッ素塗膜について比較する特性としては、特に制限はなく、たとえば、光沢度の比較、色差の比較、走査型電子顕微鏡による塗膜外観比較、エネルギー分散型X線分析によるF原子とチタン原子のマッピングの比較、赤外線分析によるフッ素樹脂のピーク変動（ピークの位置、強度等の比較。）等が挙げられる。

特性として光沢度を採用する場合には、たとえば、劣化工程（I）の前の含フッ素塗膜の60°光沢度の値を100%としたときの、劣化工程（I）の後の含フッ素塗膜の60°光沢度の値の割合を光沢保持率（単位：%）として求め、該光沢保持率の値により、耐候性を評価できる。光沢保持率が高いほど、その含フッ素塗膜の耐候性は優れていることがわかる。光沢保持率は、J I S K 5600-4-7：1999（I S O 2813：1994）に準拠して測定し、算出する。

[0014] 特性として色差を採用する場合には、たとえば、劣化工程（I）の前の測色の測定と、劣化工程（I）の後の測色の測定を、色差計を用い、J I S K 5600-4-5：1999に準拠して行う。そして、J I S K 5600-4-6：1999に準拠して、劣化工程（I）前後の色差（ ΔE ）を算出する。該色差（ ΔE ）が小さいほど、その含フッ素塗膜の耐候性は優れていることがわかる。

[0015] 劣化工程（I）において、キセノンアーク放射を行う時間、噴霧（付着）および乾燥の各時間、試験槽の形態、過酸化水素水の濃度、試験片が保持される環境（試験槽）の相対湿度および温度、光源の放射照度等の各種条件は

適宜設定できる。

劣化工程（１）は、「ＪＩＳ Ｋ ５６００－７－７（２００８）：促進耐候性及び促進耐光性（キセノンランプ法）」の方法１に準拠し、以下の条件（１）～（５）により行うことが好ましい。なお、本明細書において、キセノンアーク放射の放射照度としては、３００～４００ｎｍの波長領域における放射照度であり、単に（３００～４００ｎｍ）として記す。

（１）噴霧液：０．０５～１０．０質量％の過酸化水素水。

（２）相対湿度：３０～９０％ＲＨ。

（３）ブラックパネル温度：２０～７０℃。

（４）キセノンアーク放射の放射照度：５０～４００Ｗ／ｍ^２（３００～４００ｎｍ）。

（５）噴霧液の噴霧と乾燥のサイクル：噴霧１～６０分－乾燥１～３６０分。

[0016] 上記の（１）噴霧液の過酸化水素濃度は、耐候性をよりの確に評価する点、自然暴露試験との相関性の精度向上の点、過酸化水素の取扱いの容易性の点等から、０．０５～１０．０質量％が好ましく、０．０７～８．０質量％がより好ましく、０．１～５．０質量％が特に好ましい。

上記の（２）相対湿度は、耐候性をよりの確に評価する点等から、３０～９０％ＲＨが好ましく、３５～８５％ＲＨがより好ましく、４０～８０％ＲＨが特に好ましい。上記範囲の相対湿度は、たとえば、含フッ素塗膜が、顔料として酸化チタンを含む場合、該酸化チタンからの光ラジカル発生量について自然暴露試験と相関性を持たすという点からも好ましい。

上記の（３）ブラックパネル温度は、耐候性をよりの確に評価する点、自然暴露試験下での塗膜の温度履歴を再現するという点等から、２０～７０℃が好ましく、２３～６７℃がより好ましく、２５～６５℃が特に好ましい。

[0017] 上記の（４）キセノンアーク放射の放射照度は、耐候性をよりの確に評価する点、太陽光の波長分布を再現するという点等から、５０～４００Ｗ／ｍ^２（３００～４００ｎｍ）が好ましく、５２～３９０Ｗ／ｍ^２がより好ましく、

55～380W/m²が特に好ましい。なかでも、評価期間の短縮という点から、キセノンアーク放射の放射照度は60～300W/m²がさらに好ましく、60～200W/m²が最も好ましい。

上記の(5)噴霧液の噴霧と乾燥のサイクルは、耐候性をよりの確に評価する点、自然暴露試験下での降雨を再現するという点等から、噴霧時間1～60分ー乾燥時間1～360分が好ましく、噴霧時間2～55分ー乾燥時間2～330分がより好ましく、噴霧時間3～50分ー乾燥時間2～300分が特に好ましい。

上述の劣化工程(1)および評価工程(11)の手順の一例は、たとえば、以下のとおりである。該方法で採用する試験片ぬれサイクルとしては、サイクルAまたはサイクルBであり、以下の例ではサイクルAを採用している。

[0018] 手順：

(1a) 含フッ素塗膜を備えた試験片を用意する。

(2a) 試験片をキセノンウェザーメーター試験装置の槽内へ固定する。

(3a) 槽内の相対湿度が70%RH、ブラックパネル温度が50℃、キセノンアーク放射の放射照度が80W/m²(300～400nm)、試験片へ噴霧する過酸化水素水の濃度が1質量%、にそれぞれ調整する。

(4a) 上記条件にて、2時間連続で、キセノンウェザーメーターを運転する。

(5a) 運転中の上記過酸化水素水の噴霧は、3分間噴射した後に、2分間停止し、これを24回繰り返す(すなわち、噴霧液の噴霧と乾燥のサイクルは、噴霧3分ー乾燥2分。)。乾燥中には、白金測温抵抗体式温度計により、試験片の塗膜表面が、30±1.0℃であることを監視する。

(6a) その後、上記条件の運転を停止し、試験片の含フッ素塗膜の表面に対して、30分間、イオン交換水でスプレー洗浄する。

(7a) (4a)～(6a)を、4回繰り返す(合計10時間。キセノンアーク放射は合計8時間。)

(8 a) その後、試験片を取り出し、水滴を除去し、色差（たとえば色差計（日本電色工業社製、S A 4 0 0 0）を使用。）と光沢度（たとえば、光沢計（日本電色工業社製、P G - 1 M）を使用。）を測定する。

(9 a) (7 a) ~ (8 a) を5サイクル繰り返す（合計50時間（ただし(8 a) に要する時間は除く。））。）。

(10 a) (9 a) 終了後、必要に応じて、含フッ素塗膜の表面及び塗膜断面について、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析、赤外分光法等により、試験前の試験片との差異を確認する。

[0019] キセノンアーク放射を行う時間には特に制限はないが、含フッ素塗膜の耐候性をよりの確に評価する点からは、放射の合計時間は、1~10,000時間が好ましく、3~5,000時間がより好ましく、5~1,000時間が特に好ましい。上記手順では、キセノンアーク放射の合計時間は、40時間である。

[0020] <含フッ素塗膜>

本発明が評価対象とする含フッ素塗膜は、少なくとも1種のフッ素樹脂を含んでいればよく、フッ素樹脂以外の成分の1種以上を含んでいてよい。

また、含フッ素塗膜の厚みには特に制限はないが、10~100 μm が好ましく、15~80 μm がより好ましい

また、含フッ素塗膜は、たとえば、アルミニウム、鉄、マグネシウム等の金属類からなる基材、含フッ素塗膜以外の塗膜等と積層した状態であってもよく、その形態に制限はない。

[0021] フッ素樹脂は、分子中にフッ素原子を有する高分子化合物であり、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。

[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 $C_n H_{2n}$ ）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。

また、ペルフルオロ単量体とは、炭素原子に結合している水素原子の全部がフッ素原子に置換された単量体を意味する。

[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、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド、ビニルフルオリド等が挙げられる。

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）等が挙げられる。

フッ素原子を有しない単量体としては、水酸基を有する単量体、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等が挙げられる。

[0024] フッ素樹脂以外の成分としては、特に制限はなく、非フッ素系樹脂、各種添加剤が挙げられる。

非フッ素系樹脂は、分子中にフッ素原子を有しない高分子化合物であり、たとえば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。

[0025] 各種添加剤としては、公知の塗料用添加剤が挙げられ、たとえば、造膜助剤、無機系着色顔料、有機系着色顔料、体質顔料、硬化触媒、可塑剤、防腐剤、防黴剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、光安定剤、親水化処理剤、撥水・撥油化処理剤、静電防止材、酸化防止剤等が挙げられる。

[0026] 本発明の耐候性評価方法は、フッ素樹脂を少なくとも含有する含フッ素塗膜の評価に有効であり、特に、フッ素樹脂の含有量が大きく、耐候性により優れた含フッ素塗膜の評価に有効である。具体的には、含フッ素塗膜の10

0質量%中、フッ素樹脂を5質量%以上含む含フッ素塗膜の評価に効果を発揮し、20質量%以上含む含フッ素塗膜の評価に好ましく、40質量%以上含む含フッ素塗膜の評価に特に好ましい。通常は、フッ素樹脂を70質量%以下で含む含フッ素塗膜の評価が好ましい。

含フッ素塗膜が、フッ素樹脂および非フッ素樹脂を含む場合、フッ素樹脂の含有量は、フッ素樹脂および非フッ素樹脂の合計量（100質量%）に対して、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が特に好ましい。また、フッ素樹脂の含有量は80質量%以下が好ましく、70質量%がより好ましい。

なお、含フッ素塗膜は、どのような形態の塗料により形成されたものでもよい。塗料の形態としては、たとえば、粉体塗料、溶剤系塗料、水性塗料等が挙げられる。

[0027] 以上説明した含フッ素塗膜の耐候性評価方法では、劣化工程（1）において、試験片にぬれを与えるために、水を使用するのではなく、過酸化水素水を使用している。そのため、一般的な塗膜よりも耐候性に優れ、従来の水を使用したJIS K 5600-7-7（2008）等の評価方法では的確に評価できなかった、含フッ素塗膜の耐候性を短時間で的確に評価できる。

該耐候性評価方法による耐候性の評価結果は、後述の実施例に示したように、沖縄県那覇市の屋外での3年間にわたる暴露試験による評価結果と良好に相関する。よって、高温多湿地域における含フッ素塗膜の耐候性を評価する方法として非常に有効であり、特に、屋外で使用される物品（基材）に設けられる含フッ素塗膜の評価に適している。このような物品としては、外装部材（アルミニウムコンポジットパネル、カーテンウォール用アルミニウムパネル、カーテンウォール用アルミニウムフレーム、アルミニウムウィンドウフレーム）等が挙げられる。

[0028] <含フッ素塗膜の製造方法>

本発明の耐候性評価方法を含フッ素塗膜の製造工程に取り入れる場合、その評価結果に基づいて耐候性の高い含フッ素塗膜を選別することができる。

すなわち、本発明は、基材上に含フッ素塗膜を形成させ、前記の耐候性評価方法により該含フッ素塗膜の耐候性評価を行い、該耐候性評価が任意の基準以上である含フッ素塗膜を選別することを特徴とする含フッ素塗膜の製造方法である。該製造方法であれば、耐候性の高い含フッ素塗膜を維持することができ、含フッ素塗膜による耐候性のばらつきを抑えることができる。

耐候性評価方法としては、上述の耐候性評価方法を同様に適用することができる。任意の基準以上とは、含フッ素塗膜の特性を適宜設定できるが、評価工程（１１）において含フッ素塗膜の選別の観点から、光沢保持率または色差が好ましい。

光沢保持率としては、劣化工程（１）の条件によって適宜設定しうるが、４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましく、７０％以上が最も好ましい。

色差としては、５．０以下が好ましく、４．０以下がより好ましく、３．０以下がさらに好ましく、２．０以下が最も好ましい。

実施例

[0029] 以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0030] <試験方法、測定方法、および評価方法>

[促進耐候性試験（β）]

下記の試験条件下、J I S K 5600-7-7（方法１）に準拠し、キセノンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用いて、暴露試験を行った。

（試験条件）

相対湿度：５０％RH、

ブラックパネル温度：６３℃、

キセノンアーク放射の放射照度：８０W／m²（３００～４００nm）、

水の噴霧および乾燥：乾燥時間１０２分－噴霧時間１８分のサイクル。

なお、具体的に、乾燥（１０２分）とは、ランプ照射して水は噴霧しない

工程であり、噴霧（１８分）とは、ランプ照射して水を噴霧する工程である。これを２時間（１０２分＋１８分）１サイクルとし、５０００時間に到達するまで、繰り返した。

（１）光沢保持率

上記試験直前の含フッ素塗膜の表面の６０°光沢度の値を１００％としたときの、試験５０００時間後の６０°光沢度の値の割合を光沢保持率（単位：％）として算出した。

[0031] （２）色差（ ΔE ）

上記試験直前の含フッ素塗膜の表面の測色の測定と、試験５０００時間後の含フッ素塗膜の表面の測色の測定とを、色差計（日本電色工業社製、ＳＡ４０００）を用いて行った。測定は、ＪＩＳ Ｋ ５６００－４－５：１９９９に準拠した。そして、ＪＩＳ Ｋ ５６００－４－６：１９９９に準拠して、試験前後の色差（ ΔE ）を算出した。

[0032] [促進耐候性試験（ α ）]

促進耐候性試験（ α ）とは、本発明の評価方法に沿う試験である。

下記の試験条件下、ＪＩＳ Ｋ ５６００－７－７（方法１）に準拠し、キセノンウェザーメーターを用いてキセノンアーク放射を行い、暴露試験を行った。ただし、試験片の含フッ素塗膜（粉体塗膜）に対して、水の代わりに１質量％過酸化水素水を噴霧し、ぬれを与えた。

（試験条件）

相対湿度：７０％ＲＨ、

ブラックパネル温度：５０℃、

キセノンアーク放射の放射照度：８０Ｗ／ｍ^２（３００～４００ｎｍ）、

１質量％過酸化水素水の噴霧および乾燥：噴霧時間３分－乾燥時間２分のサイクル。

（１）光沢保持率

キセノンアーク放射直前の含フッ素塗膜の６０°光沢度の値を１００％としたときの、キセノンアーク放射４０時間後の含フッ素塗膜の６０°光沢度

の値の割合を光沢保持率（単位：％）とする。光沢保持率は、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 7 : 1 9 9 9 (I S O 2 8 1 3 : 1 9 9 4) に準拠して測定し、算出した。具体的には、上述した手順の (1 a) ~ (9 a) に沿って行った（ただし、(8 a) では色差測定を省略した。）。

[0033] (2) 色差 (ΔE)

キセノンアーク放射直前の含フッ素塗膜の表面の測色の測定と、キセノンアーク放射 4 0 時間後の含フッ素塗膜の表面の測色の測定とを、色差計（日本電色工業社製、S A 4 0 0 0）を用いて行った。測定は、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 5 : 1 9 9 9 に準拠した。そして、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 6 : 1 9 9 9 に準拠して、放射前後の色差 (ΔE) を算出した。具体的には、上述した手順の (1 a) ~ (9 a) に沿って行った（ただし、(8 a) では光沢度測定を省略した。）。

[0034] [屋外暴露試験]

(1) 光沢保持率

沖縄県那覇市の屋外に試験片を設置し、設置直前の含フッ素塗膜の表面の 6 0 ° 鏡面光沢度と、3 年後における含フッ素塗膜の表面の 6 0 ° 鏡面光沢度を、光沢計（日本電色工業社製、P G - 1 M）を用い、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 7 : 1 9 9 9 (I S O 2 8 1 3 : 1 9 9 4) に準拠して測定した。設置直前の光沢度の値を 1 0 0 % としたときの、3 年後の光沢度の値の割合を光沢保持率（単位：％）として算出した。

(2) 色差 (ΔE)

沖縄県那覇市の屋外に試験片を設置し、設置直前の含フッ素塗膜の表面の測色の測定と、3 年後における含フッ素塗膜の表面の測色の測定を、色差計（日本電色工業社製、S A 4 0 0 0）を用い、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 5 : 1 9 9 9 に準拠して測定し、さらに、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 6 : 1 9 9 9 に準拠して、試験前後の色差 (ΔE) を算出した。

[0035] (1) 粉体塗料を用いて作製した含フッ素塗膜の評価例

粉体塗料の製造に用いた樹脂、顔料等は以下のとおりである。

[フッ素樹脂 (B)]

フッ素樹脂 (B-1) : 水酸基含有フッ素重合体 (旭硝子社製、ルミフロン (商品名) LF710F、水酸基価 : 51.3 mg KOH/g、ガラス転移温度 : 55℃、数平均分子量 : 10,000)。

フッ素樹脂 (B-2) : 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)。

[0036] [酸化チタン顔料 (A)]

酸化チタン顔料 (A-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質量%、被覆金属 : シリカ、アルミナ)。酸化チタン顔料 (A-2) : タイペーク CR97 (商品名、石原産業社製、酸化チタン含有量 : 93質量%、被覆金属 : アルミナ、ジルコニア)。

酸化チタン顔料 (A-3) : TR-81 (商品名、ハンツマン社製、酸化チタン含有量 : 93質量%、被覆金属 : アルミナ、ジルコニア)。

酸化チタン顔料 (A-4) : D918 (商品名、堺化学社製、酸化チタン含有量 : 85質量%、被覆金属 : シリカ、アルミナ、ジルコニア)。

[0037] [硬化剤 (C)]

硬化剤 (C-1) : ブロック化イソシアネート系硬化剤 (エボニック社製、ベスタゴン (商品名) B1530)。

[非フッ素樹脂 (D)]

ポリエステル樹脂 (D2) : CRYLCOAT 4890-0 (商品名、ダイセル・オルネクス社製)

[硬化触媒 (F)]

硬化触媒 (F-1) : ジブチルスズジラウレートのキシレン溶液 (10,000倍希釈品)。

[その他の添加剤 (H)]

脱ガス剤 : ベンゾイン。

表面調整剤 : 粉体塗料用レベリング剤 (ビックケミー社製、BYK (商品

名) - 360P)。

[0038] [例1、2、および4～6]

表1に記載の各成分を、記載の質量部数で、高速ミキサ(佐崎有限公司社製)を用いて、10～30分程度混合し、粉末状の混合物を得た。該混合物について、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うことで、粉体のペレットを得た。次に、得られたペレットを粉砕機(FRITSCH社製、ロータースピードミルP14)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(50%平均体積粒度分布)が約40 μ mの粉体塗料を得た。

得られた粉体塗料を、クロメート処理を行ったアルミニウム板(縦×横が75mm×150mmであり、厚さは1mm)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。その後、放置して室温まで冷却し、厚さ55～65 μ mの粉体塗膜を有するアルミニウム板を得た。得られた粉体塗膜付きアルミニウム板は、それぞれ、これを試験片とした屋外暴露試験、促進耐候性試験(α)および(β)を行なった。光沢保持率および色差の評価結果は、表1に示したとおりである。

[0039] [例3]

(アクリル樹脂(D1)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(商品名)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。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質量%水溶液の2 mL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。その後、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。得られた水性分散液を-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(D1)の209.2 gを得た。アクリル樹脂(D1)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。

次いで、上記アクリル樹脂(D1)以外は、表1に記載の質量部数で各成分を用いて、例3の粉体塗料を得た。なお、ペレットを得る際に、バレル設定温度を、190℃にした以外は、例1と同様の操作で粉体塗料を得た。

得られた粉体塗料を、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、250℃雰囲気中で20分間保持した。その後、放置して室温まで冷却し、厚さ55~65 μ mの粉体塗膜を有するアルミニウム板を得た。得られた粉体塗膜付きアルミニウム板は、これを試験片とした屋外暴露試験、促進耐候性試験(α)および(β)を行なった。光沢保持率および色差の評価結果は、表1に示したとおりである。

[0040]

[表1]

例		1	2	3	4	5	6
フッ素樹脂(B)	(B-1)	52.0	52.0	-	16.7	-	-
	(B-2)	-	-	45.5	-	-	-
硬化剤(C)		13.0	13.0	-	9.5	9.0	9.0
アクリル樹脂(D1)		-	-	19.3	-	-	-
ポリエステル樹脂(D2)		-	-	-	38.9	57.0	57.0
酸化チタン顔料(A)	(A-1)	-	-	35.0	35.0	35.0	-
	(A-2)	35.0	-	-	-	-	-
	(A-3)	-	35.0	-	-	-	35.0
その他の添加剤	硬化触媒	0.005	0.005	-	0.005	0.005	0.005
	脱ガス剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	表面調整剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
光沢保持率(%)	促進耐候性試験(β)	90	91	91	91	35.5	28.6
	促進耐候性試験(α)	40	38	85	92	15.2	12.1
	暴露試験	39.2	36.9	85.1	88.1	38.2	29.4
色差(ΔE)	促進耐候性試験(β)	2.7	2.6	2.5	1.9	8.3	10.2
	促進耐候性試験(α)	5.3	6.2	1.9	1.8	9.2	11.3
	暴露試験	5.9	7.1	2.4	2.0	7.9	8.4

[0041] 表1に示すように、例1および2では、沖縄の屋外暴露試験（光沢保持率、色差）の評価結果で大きく劣化が確認されたのに対し、促進耐候性試験（ β ）では高い光沢保持率の評価結果であったが、促進耐候性試験（ α ）では沖縄の屋外暴露試験に近い評価結果を得ることができた。このことから、本発明の促進耐候性試験、評価方法が、含フッ素塗膜の評価方法として有効であることが示された。

なお、例5および6では、非フッ素樹脂（D）からなる塗膜であることから、促進耐候性試験（ α ）では過度に劣化が進行するため、促進耐候性試験（ β ）よりも沖縄の屋外暴露試験から外れる評価結果であった。

[0042] (2) 溶剤系塗料を用いて作製した含フッ素塗膜の評価例

フッ素樹脂（B）として、フッ素樹脂（B-3）：水酸基含有フッ素樹脂溶液（旭硝子社製、ルミフロン（商品名） LF200、水酸基価：52、

5 mg KOH/g、ガラス転移温度：35℃、数平均分子量：20,000、固形分60質量%のキシレン溶液）を用いた。

[0043] [例7]

フッ素樹脂（B-3）の83gに、酸化チタン顔料（A-4）の200g、キシレンの43g、および酢酸ブチルの43gを加え、さらに、直径1mmのガラスビーズの369gを加えて、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後、濾過を行ってガラスビーズを取り除き、顔料組成物を得た。

次に、該顔料組成物の100gに、フッ素樹脂（B-3）のキシレン溶液（不揮発分60質量%）の150gと、硬化剤であるHDIヌレートタイプのポリイソシアネート樹脂（日本ポリウレタン社製、商品名「コロネートHX」）の18.5gと、硬化触媒であるジブチルチンジラウレート（キシレンで4～10倍に希釈して3gとしたもの。）と、をさらに加えて混合し、塗料組成物（溶剤系塗料）を得た。

得られた塗料組成物を、フィルムアプリータを用いて、クロメート処理を行ったアルミニウム板に乾燥膜厚40μmになるよう塗布し、温度23℃で、湿度50%RHにて2週間乾燥し、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（%）を評価した結果、促進耐候性試験（β）では93.0%、促進耐候性試験（α）では85.0%、屋外暴露試験では86.3%であった。

[0044] [例8]

フッ素樹脂（B-3）の16.7gに、酸化チタン顔料（A-4）の40.0g、キシレンの20.0g、および酢酸ブチルの23.2gを加え、さらに、直径1mmのガラスビーズの100.0gを加えて、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後、濾過を行ってガラスビーズを取り除き、顔料組成物を得た。

次に、該顔料組成物の31.4gに、フッ素樹脂（B-3）の44.0gと、硬化剤であるブロック化イソシアネート樹脂（住友バイエルウレタン社製、商品名「スミジュールBL3175」）の10.2gと、酢酸ブチルの

12. 6 g と、硬化触媒であるジブチルチンジラウレート（キシレンで4～10倍に希釈して1.8 gとしたもの。）と、をさらに加えて混合し、塗料組成物（溶剤系塗料）を得た。

得られた塗料組成物を、フィルムアプリケータを用いて、クロメート処理を行ったアルミニウム板に乾燥膜厚40 μ mになるよう塗布し、温度160℃で、20分間乾燥し、硬化させて、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（%）を評価した結果、促進耐候性試験（ β ）では92.0%、促進耐候性試験（ α ）では82.0%であり、屋外暴露試験では84.2%であった。

[0045] [例9]

フッ素樹脂（B-3）の16.7 g に、酸化チタン顔料（A-4）の40.0 g、キシレンの20.0 g、および酢酸ブチルの23.2 gを加え、さらに、直径1 mmのガラスビーズの100.0 gを加えて、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後、濾過を行ってガラスビーズを取り除き、顔料組成物を得た。

次に、該顔料組成物の31.4 g に、フッ素樹脂（B-3）の44.0 g と、硬化剤であるメチル化メラミン樹脂（三井サイテック社製、商品名「サイメル303」）の8.1 g と、ブチルアルコールの12.2 g と、酢酸ブチルの0.4 g と、硬化触媒であるアミン化合物で中和したp-トルエンスルホン酸溶液（三井サイテック社製、商品名「サイメル303」）の0.8 g と、をさらに加えて混合し、塗料組成物（溶剤系塗料）を得た。

得られた塗料組成物を、フィルムアプリケータを用いて、クロメート処理を行ったアルミニウム板に乾燥膜厚40 μ mになるよう塗布し、温度200℃で、10分間乾燥・硬化させ、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（%）を評価した結果、促進耐候性試験（ β ）では90.0%、促進耐候性試験（ α ）では80.0%であり、屋外暴露試験では75.1%であった。

[0046] [例10]

フッ素樹脂（B-3）の100gに、HDIヌレートタイプのポリイソシアネート樹脂（日本ポリウレタン社製、商品名「コロネートHX」）の10.7gと、キシレンの100gと、硬化触媒（D）であるジブチルチンジラウレート（キシレンで4～10倍に希釈して3gとしたもの。）と、を加えて混合し、塗料用組成物（溶剤系塗料）を調製した。

得られた塗料組成物を、フィルムアプリケーションを用いてクロメート処理を行ったアルミニウム板に乾燥膜厚40μmになるよう塗布し、室温で、1週間乾燥し、硬化させ、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（%）を評価した結果、促進耐候性試験（β）では99.0%、促進耐候性試験（α）では85.0%であり、屋外暴露試験では90.1%であった。

[0047] （3）水性塗料を用いて作製した含フッ素塗膜の評価例

水系塗料中のフッ素樹脂（B）として、以下の樹脂を使用した。

フッ素樹脂（B-4）：水酸基含有フッ素樹脂水分散体（旭硝子社製、ルミフロン（商品名）FD1000、水酸基価：85.0mg KOH/g、カルボキシル基：15.0mg KOH/g、数平均分子量：7,000、固形分40質量%の水分散体、平均粒子径：80nm）。

フッ素樹脂（B-5）：PVDF系フッ素樹脂水分散体（Arkema社製、Kynar Aquattec（商品名）FMA-12、固形分50質量%の水分散体）。

フッ素樹脂（B-6）：（旭硝子社製、ルミフロン（商品名）FE4300、水酸基価：10mg KOH/g、固形分50質量%の水分散体）。

[0048] [例11]

顔料組成物の調製：

酸化チタン顔料（A1-3）の210質量部、顔料分散剤（ビッケミー社製、Disperbyk（商品名）190、顔料に親和性のある共重合物、酸価：10mg KOH/g）の21質量部、消泡剤（コグニス社製、デヒドラン（商品名）1620）の4.5質量部、イオン交換水の64.5質量

部、およびガラスビーズの300質量部を混合し、分散機を用いて、25℃で、2時間分散し、その後、ガラスビーズを濾過により除去して顔料組成物を調製した。

次いで、上記顔料組成物の55gに、フッ素樹脂（B-4）の193g、表面調整剤（ビッケミー社製、BYK（商品名）-348）の1.3g、増粘剤（アクゾノーベル社製、ベルモドール（商品名）2150）の0.5g、および水分散型イソシアネート硬化剤（住化バイエル社製、バイヒジュール（商品名）3100）の25gを加えて、25℃で、10分間混合し、塗料用組成物（水性塗料）を調製した。

得られた塗料用組成物（水性塗料）を、フィルムアプリータを用いて、クロメート処理を行ったアルミニウム板に乾燥膜厚40μmになるよう塗布し、温度23℃で、湿度50%RHにて2週間乾燥し、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（%）を評価した結果、促進耐候性試験（β）では91.0%、促進耐候性試験（α）では81.0%であり、屋外暴露試験では71.5%であった。

[0049] [例12]

例11のフッ素樹脂（B-4）をフッ素樹脂（B-5）に代え、表面調整剤および水分散型イソシアネート硬化剤に代えて、造膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタジオールモノ（2-メチルプロパネート）の15gを用いた以外は、例14と同様にして、塗料用組成物（水性塗料）を調製し、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（%）を評価した結果、促進耐候性試験（β）では83.0%、促進耐候性試験（α）では65.0%であり、屋外暴露試験では61.5%であった。

[0050] [例13]

フッ素樹脂（B-6）の193g、表面調整剤（ビッケミー社製、BYK（商品名）-348）の1.3g、および増粘剤（アクゾノーベル社製、ベルモドール（商品名）2150）の0.5gを25℃で、10分間混合し

、塗料用組成物（水性塗料）を調製した。

得られた塗料用組成物（水性塗料）を、フィルムアプリータを用いて、クロメート処理を行ったアルミニウム板に乾燥膜厚 $40\ \mu\text{m}$ になるよう塗布し、温度 23°C で、湿度 $50\ \%\text{RH}$ にて2週間乾燥し、試験片を作製した。

得られた試験片について、光沢保持率（ $\%$ ）を評価した結果、促進耐候性試験（ β ）では $89.0\ \%$ 、促進耐候性試験（ α ）では $41.0\ \%$ であり、屋外暴露試験では $59.0\ \%$ であった。

[0051] このように、溶剤系塗料および水性塗料を用いて作製した含フッ素塗膜の場合においても、粉体塗料を用いて作製した含フッ素塗膜と同様に、本発明の評価方法に沿う促進耐候性試験（ α ）による光沢保持率と、沖縄での屋外暴露試験による光沢保持率とで近い結果を得ることができた。すなわち、本発明の耐候性評価方法が、含フッ素塗膜の評価方法として有効であることが示された。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の含フッ素塗膜の耐候性評価方法は、含フッ素塗膜の耐候性を評価する方法として、非常に有効であり、屋外で使用される物品（基材）に設けられる含フッ素塗膜の評価に特に適している。このような物品としては、外装部材（アルミニウムコンポジットパネル、カーテンウォール用アルミニウムパネル、カーテンウォール用アルミニウムフレーム、アルミニウムウィンドウフレーム）等が例示される。

[0053] なお、2014年6月9日に出願された日本特許出願2014-118759号、2014年9月1日に出願された日本特許出願2014-177540号、及び2014年9月1日に出願された日本特許出願2014-177541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] 含フッ素塗膜にキセノンアーク放射を行う工程（i a）と、前記キセノンアーク放射されている前記含フッ素塗膜に過酸化水素水を付着させ、濡らす工程（i b）とを有する含フッ素塗膜の劣化工程（I）と、
- 前記劣化工程（I）の前後の前記含フッ素塗膜の特性を比較し、前記含フッ素塗膜の耐候性を評価する評価工程（I I）とを有することを特徴とする、含フッ素塗膜の耐候性評価方法。
- [請求項2] 工程（i a）におけるキセノンアーク放射の放射照度が、300～400nmの波長範囲で50～400W/m²である、請求項1に記載の耐候性評価方法。
- [請求項3] 工程（i b）における過酸化水素水の濃度が、0.05～10.0質量％である、請求項1または2に記載の耐候性評価方法。
- [請求項4] 前記工程（i b）を複数回有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の耐候性評価方法。
- [請求項5] 前記工程（i b）の後、評価工程（I I）を行う前に、更に乾燥させる工程（i c）を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の耐候性評価方法。
- [請求項6] 耐候性の評価が、光沢度、色差、走査型電子顕微鏡による塗膜外観、エネルギー分散型X線分析によるF原子とチタン原子のマッピング、及び赤外線分析によるフッ素樹脂のピーク変動からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1～5のいずれか一項に記載の耐候性評価方法。
- [請求項7] 前記キセノンアーク放射の合計時間が、1～10,000時間である、請求項1～6のいずれか一項に記載の耐候性評価方法。
- [請求項8] 前記含フッ素塗膜は、1つ以上のフッ素樹脂を、含フッ素塗膜（100質量％）中、5質量％以上含有しており、膜厚が10～100μmである、請求項1～7のいずれか一項に記載の耐候性評価方法。

- [請求項9] 前記含フッ素塗膜が、粉体塗料、溶剤系塗料又は水性塗料を用いて形成される、請求項1～8のいずれか一項に記載の耐候性評価方法。
- [請求項10] 基材上に含フッ素塗膜を形成させ、請求項1～9に記載の耐候性評価方法により該含フッ素塗膜の耐候性評価を行い、該該耐候性評価が任意の基準以上である含フッ素塗膜を選別することを特徴とする含フッ素塗膜の製造方法。