

明 細 書

発明の名称：塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、基材の表面に硬化膜を有する塗装物品に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化やオゾン層破壊、酸性雨等の地球的規模の環境破壊問題が大きくクローズアップされている。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、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。

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

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

[0004] ポリエステル樹脂とフッ素樹脂をブレンドした粉体塗料は、アクリル樹脂系粉体塗料、ポリエステル樹脂系粉体塗料、およびエポキシ樹脂系粉体塗料に比べ、硬化膜の耐候性に優れる。しかし、硬化膜が顔料として酸化チタンを含む場合、硬化膜の耐候性が不十分となることがある。

[0005] また、基材の表面にポリエステル樹脂系粉体塗料を塗装してポリエステル層を形成し、ポリエステル層の表面にフッ素樹脂系粉体塗料を塗装してフッ素樹脂層する、いわゆる2コートを行うことによって、低コストで耐候性に

優れた硬化膜を形成することもできる。しかし、2コートでは、硬化膜の形成が煩雑となる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-266361号公報

特許文献2：特開2011-12119号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、硬化膜の形成が煩雑ではなく、かつ硬化膜が酸化チタンを含むにもかかわらず硬化膜の耐候性に優れ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〕の構成を有する塗装物品を提供する。

〔1〕 含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む粉体塗料を基材に塗装して形成された、前記粉体塗料の硬化膜を有する塗装物品であって、

前記硬化膜の厚さが、20～1,000 μm であり、

下記方法（1）によって求められる前記硬化膜の表面から深さ5 μm までの領域（I）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度が、0～9%であり、

下記方法（2）によって求められる前記硬化膜の表面からの深さが10 μm 超の領域（II）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度が、8.5～15%であり、

下記方法（3）によって求められる前記領域（I）（100質量%）中に含まれる前記紫外線吸収剤（D）の割合が、0.5～10質量%であること

を特徴とする、塗装物品。

方法（１）：

エネルギー分散型Ｘ線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡にて前記硬化膜の断面を観察し、前記領域（１）に存在するＣ元素、Ｏ元素、Ｆ元素およびＴｉ元素の各原子数濃度をエネルギー分散型Ｘ線分析装置にて分析し、Ｃ元素、Ｏ元素、Ｆ元素およびＴｉ元素の各原子数濃度の合計を１００％としたときのＴｉ元素の原子数濃度を求める。

方法（２）：

エネルギー分散型Ｘ線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡にて前記硬化膜の断面を観察し、前記硬化膜の厚さが２０μｍ以上３０μｍ未満の場合は下記領域（１１－１）、前記硬化膜の厚さが３０μｍ以上４０μｍ未満の場合は下記領域（１１－１）～（１１－２）、前記硬化膜の厚さが４０μｍ以上５０μｍ未満の場合は下記領域（１１－１）～（１１－３）、前記硬化膜の厚さが５０μｍ以上６０μｍ未満の場合は下記領域（１１－１）～（１１－４）、前記硬化膜の厚さが６０μｍ以上の場合は下記領域（１１－１）～（１１－５）について、それぞれの領域に存在するＣ元素、Ｏ元素、Ｆ元素およびＴｉ元素の各原子数濃度をエネルギー分散型Ｘ線分析装置にて分析し、各領域についてＣ元素、Ｏ元素、Ｆ元素およびＴｉ元素の各原子数濃度の合計を１００％としたときのＴｉ元素の原子数濃度を求め、各領域のＴｉ元素の原子数濃度を合計し、領域数で除して平均値を求める。

領域（１１－１）：前記硬化膜の表面からの深さが１０μｍ超２０μｍ以下の領域、

領域（１１－２）：前記硬化膜の表面からの深さが２０μｍ超３０μｍ以下の領域、

領域（１１－３）：前記硬化膜の表面からの深さが３０μｍ超４０μｍ以下の領域、

領域（１１－４）：前記硬化膜の表面からの深さが４０μｍ超５０μｍ以下の領域、

領域（Ⅰ－５）：前記硬化膜の表面からの深さが $50\mu\text{m}$ 超 $60\mu\text{m}$ 以下の領域。

方法（３）：

前記領域（Ⅰ）をカッターで削り取り、得られた粉末について高速液体クロマトグラフィ分析を行い、前記紫外線吸収剤（Ｄ）に由来するピークから前記粉末中の単位質量あたりの前記紫外線吸収剤（Ｄ）の量を、あらかじめ作成した検量線を用いて求める。

[0009] [２] 前記塗装が、１コートである、[１]の塗装物品。

[３] 前記硬化膜の厚さが、 $20\sim 300\mu\text{m}$ である、[１]または[２]の塗装物品。

[４] 前記粉体塗料が、硬化剤（Ｃ）をさらに含む、[１]～[３]のいずれかの塗装物品。

[５] 前記含フッ素重合体（Ａ）が、水酸基含有含フッ素重合体（Ａ１）、カルボキシ基含有含フッ素重合体（Ａ２）およびポリビニリデンフルオリドからなる群から選択される少なくとも１種である、[１]～[４]のいずれかの塗装物品。

[６] 前記ポリエステル重合体（Ｂ）が、炭素数 $8\sim 15$ 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 $2\sim 10$ の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体である、[１]～[５]のいずれかの塗装物品。

[７] 前記紫外線吸収剤（Ｄ）が、有機系紫外線吸収剤である、[１]～[６]のいずれかの塗装物品。

[８] 前記粉体塗料における含フッ素重合体（Ａ）とポリエステル重合体（Ｂ）との含有比率（（Ａ）／（Ｂ））が、質量比で $90/10\sim 10/90$ である、[１]～[７]のいずれかの塗装物品。

[９] 前記粉体塗料における紫外線吸収剤（Ｄ）の含有量が、前記含フッ素重合体（Ａ）の 100 質量部に対して、 $0.1\sim 20$ 質量部である、[１]～[８]のいずれかの塗装物品。

[10] 前記粉体塗料における酸化チタン（E）の含有量が、前記ポリエステル重合体（B）の100質量部に対して、20～200質量部である、
[1]～[9]のいずれかの塗装物品。

[0010] [11] 前記粉体塗料が、含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む組成物（ α ）からなる粉体（X）を含む粉体塗料（I）である、[1]～[10]のいずれかの塗装物品。

[12] 前記組成物（ α ）が、硬化剤（C）を含む、[11]の塗装物品。

[13] 前記粉体塗料が、含フッ素重合体（A）を含む組成物（ β ）からなる粉体（Y）と、ポリエステル重合体（B）を含み、前記含フッ素重合体（A）を含まない組成物（ γ ）からなる粉体（Z）とを含み、前記組成物（ β ）および前記組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が紫外線吸収剤（D）を含み、前記組成物（ β ）および前記組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が酸化チタン（E）を含む粉体塗料（II）である、[1]～[10]のいずれかの塗装物品。

[14] 前記組成物（ β ）および前記組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が硬化剤（C）を含む、[13]の塗装物品。

[15] 前記硬化膜全体に含まれる、前記含フッ素重合体（A）硬化物の含フッ素重合体（A）換算量と前記ポリエステル重合体（B）硬化物のポリエステル重合体（B）換算量との比率（（A）／（B））が、質量比で90／10～10／90である、[1]～[14]のいずれかの塗装物品。

発明の効果

[0011] 本発明の塗装物品は、硬化膜の形成が煩雑ではなく、かつ硬化膜が酸化チタンを含むにもかかわらず硬化膜の耐候性に優れる。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

「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。

「主成分」とは、該成分の割合が50質量%以上であることを意味する。

「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。

「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、前記塗膜を硬化または固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。個別には、アクリレートまたはメタクリレートをいう。

「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。

[0013] [塗装物品]

本発明の塗装物品は、含フッ素重合体（Ａ）、ポリエステル重合体（Ｂ）、紫外線吸収剤（Ｄ）および酸化チタン（Ｅ）を含み、必要に応じて硬化剤（Ｃ）、硬化触媒（Ｆ）、光安定剤（Ｇ）、上記以外の成分（以下、他の成分（Ｈ）という。）を含んでいてもよい粉体塗料を、基材に塗装して形成された硬化膜を有する。

[0014] （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。

[0015] （硬化膜）

硬化膜は、前記粉体塗料を基材に塗装して形成されるものであり、通常は、含フッ素重合体（Ａ）の硬化物を主成分とするフッ素樹脂層と、該フッ素樹脂層よりも基材側に形成された、ポリエステル重合体（Ｂ）の硬化物を主成分とするポリエステル層とを有する、層分離した塗装膜をいう。

場合によっては、含フッ素重合体（Ａ）は非硬化性の熱溶融性含フッ素重合体であってもよい。その場合、粉体塗料中の含フッ素重合体は、塗装時に溶融し、次いで冷却により固化してフッ素樹脂層を形成する。本発明における硬化膜とは、このようないったん溶融して固化した含フッ素重合体を含む塗装膜も意味する。

同様に、場合によっては、ポリエステル重合体（Ｂ）は非硬化性の熱溶融性ポリエステル重合体であってもよい。その場合、粉体塗料中のポリエステル重合体は、塗装時に溶融し、次いで冷却により固化してポリエステル層を形成する。本発明における硬化膜とは、このようないったん溶融して固化したポリエステル重合体を含む塗装膜も意味する。

[0016] 本発明において、硬化膜におけるフッ素樹脂層は反応硬化性の含フッ素重合体の硬化物からなることが好ましく、ポリエステル層は反応硬化性のポリエステル重合体の硬化物からなることが好ましい。反応硬化性の含フッ素重

合体および反応硬化性のポリエステル重合体は、それぞれ、硬化剤（C）と反応して硬化しうる重合体であることが好ましい。硬化剤（C）と反応して硬化しうる重合体は、硬化剤（C）と反応しうる反応性基を有する重合体であることが好ましい。この反応性基を有しない重合体は、前記のように熱溶融性の重合体であり、いったん溶融したのち固化して硬化膜を形成する。

また、反応性基を有する重合体であっても、硬化剤（C）が含まれない粉体塗料においては、熱溶融性の重合体であり、いったん溶融したのち固化して硬化膜を形成する。ただし、硬化剤（C）が含まれた粉体塗料においては、反応硬化性の含フッ素重合体と反応硬化性のポリエステル重合体の一方のみが硬化剤（C）と反応して硬化し、他方が硬化剤（C）と反応せずに溶融固化する状態で硬化膜となることは少ない。たとえば、後述の粉体塗料（I I）において、粉体（Y）と粉体（Z）の一方のみが硬化剤（C）を含む場合であっても、粉体塗料（I I）の溶融時に硬化剤（C）は粉体（Y）溶融物と粉体（Z）の溶融物の一方から他方へ容易に移動すると考えられ、したがって、生成する硬化膜においては、含フッ素重合体（A）の硬化物とポリエステル重合体（B）の硬化物が生成していると考えられる。したがって、本発明の粉体塗料が硬化剤（C）を含む場合、反応性基を有しない重合体が含まれる場合にその反応性基を有しない重合体の溶融固化物が硬化膜に含まれると考えられる。

[0017] 本発明の粉体塗料としては、含フッ素重合体（A）が反応硬化性の含フッ素重合体であり、ポリエステル重合体（B）が反応硬化性のポリエステル重合体であることが好ましい。また、本発明の粉体塗料としては、硬化剤（C）を含むことが好ましい。場合により、含フッ素重合体（A）は、反応硬化性ではない含フッ素重合体であってもよい。

以下、特に言及しない限り、硬化膜中のフッ素樹脂層は含フッ素重合体（A）の硬化物からなり、硬化膜中のポリエステル層は、ポリエステル重合体の硬化物からなるものとする。また、特に言及しない限り、含フッ素重合体（A）は反応硬化性の含フッ素重合体からなり、ポリエステル重合体（B）

が反応硬化性のポリエステル重合体からなるものとする。

[0018] 硬化膜は、基材とポリエステル層との間、ポリエステル層とフッ素樹脂層との間、またはフッ素樹脂層の表面に、他の層を有していてもよいが、硬化膜の形成が煩雑でない点から、フッ素樹脂層とポリエステル層とからなる2層構造が好ましい。

硬化膜においては、フッ素樹脂層とポリエステル層とが完全に分離していてもよく、フッ素樹脂の一部が島となってポリエステル層（海）中に存在していてもよく、フッ素樹脂の一部がフッ素樹脂層から基材側に向かうにしたがって濃度が低下するような濃度勾配を有してポリエステル層中に存在していてもよい。

[0019] 硬化膜表面（フッ素樹脂層側表面）の水接触角は、1～55度が好ましく、3～50度が特に好ましい。硬化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、硬化膜が浸食されにくく、また、硬化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）。硬化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。

[0020] 硬化膜の厚さは、20～1,000 μm が好ましく、20～500 μm がより好ましく、20～300 μm が特に好ましい。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、100～200 μm が好ましい。なお、硬化膜の厚さが厚い場合には、後述するように、流動浸漬法を選択することで達成できる。

[0021] フッ素樹脂層の厚さは、0.1～20 μm が好ましく、0.5～15 μm が特に好ましい。フッ素樹脂層の厚さが前記下限値以上であれば、硬化膜の耐候性が優れる。フッ素樹脂層の厚さ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。

[0022] <硬化膜中の各成分の含有量>

硬化膜全体に含まれる、含フッ素重合体（A）硬化物の含フッ素重合体（A）換算量とポリエステル重合体（B）硬化物のポリエステル重合体（B）

換算量との比率（（A）／（B））は、 $90/10 \sim 10/90$ （質量比）が好ましく、 $85/15 \sim 15/80$ （質量比）がより好ましく、 $80/20 \sim 20/80$ （質量比）が特に好ましい。含フッ素重合体（A）の硬化物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。ポリエステル重合体（B）の硬化物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。

なお、含フッ素重合体（A）換算量とは、含フッ素重合体（A）の硬化物から含フッ素重合体（A）と反応した硬化剤（C）の量を除いた量であり、含フッ素重合体（A）が非硬化性の熱溶融性含フッ素重合体である場合はそれ自体の量である。ポリエステル重合体（B）換算量もまた同様である。したがって、含フッ素重合体（A）換算量とポリエステル重合体（B）換算量との比率は、後述の粉体塗料における含フッ素重合体（A）とポリエステル重合体（B）との比率に等しい。また、含フッ素重合体（A）換算量やポリエステル重合体（B）換算量に対する他の成分の比率も、粉体塗料における含フッ素重合体（A）とポリエステル重合体（B）との比率に等しい。

[0023] 硬化膜中の紫外線吸収剤（D）の含有量は、硬化膜中の含フッ素重合体（A）換算量の100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.2～15質量部が特に好ましい。硬化膜に含まれる紫外線吸収剤（D）の含有量が前記下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が十分に得られる。特に、紫外線吸収剤（D）は、徐々に紫外線等で分解していくため、長期間にわたるポリエステル層の保護という点から前記下限値以上であることが好ましい。硬化膜に含まれる紫外線吸収剤（D）の含有量が前記上限値以下であれば、硬化膜の黄色の着色が抑えられる。

[0024] 硬化膜中の酸化チタン（E）の含有量は、硬化膜中のポリエステル重合体（B）換算量の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。

[0025] 硬化膜が光安定剤（G）を含む場合、硬化膜中の光安定剤（G）の含有量は、硬化膜中のポリエステル重合体（B）換算量の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。硬化膜に含まれる光安定剤（G）の含有量が前記下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が十分に得られる。硬化膜に含まれる光安定剤（G）の含有量が前記上限値を超えると、効果が飽和する。

[0026] 硬化膜が他の成分（H）を含む場合、硬化膜中の他の成分（H）の合計の含有量は、硬化膜（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。他の成分（H）としてアクリル樹脂を用いる場合、アクリル樹脂の含有量は、硬化膜（100質量%）のうち、1～10質量%が好ましい。

[0027] 下記方法（1）によって求められる硬化膜の表面から深さ5 μ mまでの領域（I）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度は、0～9%であり、0～7.5%が好ましい。

また、下記方法（2）によって求められる硬化膜の表面からの深さ10 μ mから深さ60 μ mまでの領域（II）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度は、8.5～15%であり、8.5～10%が好ましい。

[0028] 方法（1）：

エネルギー分散型X線分析装置（以下、「EDX」とも記す。）を備えた走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」とも記す。）にて硬化膜の断面を観察し、領域（I）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度をEDXにて分析し、C元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度を求める。

[0029] 方法（2）：

EDXを備えたSEMにて硬化膜の断面を観察し、硬化膜の厚さが20 μ m以上30 μ m未満の場合は下記領域（II-1）、硬化膜の厚さが30 μ m以上40 μ m未満の場合は下記領域（II-1）～（II-2）、硬化膜の厚さが40 μ m以上50 μ m未満の場合は下記領域（II-1）～（II

ー 3)、硬化膜の厚さが $50\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 未満の場合は下記領域(11-1)～(11-4)、硬化膜の厚さが $60\mu\text{m}$ 以上の場合は下記領域(11-1)～(11-5)について、それぞれの領域に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度をEDXにて分析し、各領域についてC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度を求め、各領域のTi元素の原子数濃度を合計し、領域数で除して平均値を求める。

領域(11-1)：前記硬化膜の表面からの深さが $10\mu\text{m}$ 超 $20\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-2)：前記硬化膜の表面からの深さが $20\mu\text{m}$ 超 $30\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-3)：前記硬化膜の表面からの深さが $30\mu\text{m}$ 超 $40\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-4)：前記硬化膜の表面からの深さが $40\mu\text{m}$ 超 $50\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-5)：前記硬化膜の表面からの深さが $50\mu\text{m}$ 超 $60\mu\text{m}$ 以下の領域。

[0030] 領域(1)に存在するTi元素の原子数濃度および領域(11)に存在するTi元素の原子数濃度が前記範囲内であれば、酸化チタン(E)が基材側に偏在し、表面側にあまり存在しないため、水分にさらされる表面側において、酸化チタン(E)による光触媒反応を抑えることができ、硬化膜の劣化を抑えることができる。

[0031] 下記方法(3)によって求められる領域(1)(100質量%)中に含まれる紫外線吸収剤(D)の割合は、0.5～10質量%であり、1～9質量%が好ましく、1～8質量%が特に好ましい。

方法(3)：

領域(1)をカッターで削り取り、得られた粉末について高速液体クロマトグラフィ分析を行い、紫外線吸収剤(D)に由来するピークから粉末中の

単位質量あたりの紫外線吸収剤（D）の量を、あらかじめ作成した検量線を用いて求める。

[0032] 領域（I）中に含まれる紫外線吸収剤（D）の割合が前記下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が十分に得られる。特に、紫外線吸収剤（D）は、徐々に紫外線等で分解していくため、長期間にわたるポリエステル層の保護という点から、前記下限値以上であることが好ましい。領域（I）中に含まれる紫外線吸収剤（D）の割合が前記上限値以下であれば、硬化膜の黄色の着色が抑えられる。

[0033] [粉体塗料]

本発明における粉体塗料は、含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含むものであればよく、その形態は特に限定はされない。

粉体塗料は、必要に応じて硬化剤（C）、硬化触媒（F）、光安定剤（G）、他の成分（H）を含んでいてもよい。

[0034] 粉体塗料としては、粉体塗料自体の製造が煩雑ではなく、かつフッ素樹脂層とポリエステル層とを有する硬化膜を形成しやすい点から、下記の粉体塗料（I）または後述する粉体塗料（II）が好ましい。

[0035] [粉体塗料（I）]

粉体塗料（I）は、含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む組成物（ α ）からなる粉体（X）の少なくとも1種を含む。

[0036] 粉体塗料（I）中の粉体（X）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（I）が、粉体（X）のみからなる塗料であってもよい。

[0037] 粉体塗料（I）に含まれる粉体（X）が、含フッ素重合体（A）と相溶することなく、層分離できるポリエステル重合体（B）を含むため、粉体塗料（I）を基材に1コートで塗装して粉体塗料（I）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）に含まれる含フッ素重合体（A）の硬化物を主成分とするフッ素樹脂層と、粉体（X）に含まれるポリエステル重合体（B）の硬化物を主成分とするポリエステル層とが層分離する。この際、含フッ素重合体（A）に対する親和性が高い紫外線吸収剤（D）は、フッ素樹脂層に偏在し、ポリエステル重合体（B）に対する親和性が高い酸化チタン（E）は、ポリエステル層に偏在する。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。基材側にはポリエステル層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置される。

[0038] （組成物（ α ））

組成物（ α ）は、含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む。必要に応じて、硬化剤（C）、硬化触媒（F）、光安定剤（G）、他の成分（H）を含んでいてもよい。

[0039] ＜含フッ素重合体（A）＞

含フッ素重合体（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。

[0040] フルオロオレフィンとは、炭化水素系オレフィン（一般式 C_nH_{2n} ）の水素原子の1個以上がフッ素原子で置換された化合物である。

フルオロオレフィンの炭素数は、2～8が好ましく、2～6がより好ましい。

フルオロオレフィンにおけるフッ素原子の数は、2以上が好ましく、3～4が特に好ましい。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、含フッ素重合体（A）に酸化チタン（E）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、含フッ素重合体（A）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。

[0041] 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からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、TFE、CTFEが特に好ましい。

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

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

[0042] 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、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、たとえば水酸基を有するビニル単量体やカルボキシ基を有するビニル系単量体等が挙げられる。

[0043] 含フッ素重合体（A）のうち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-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-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、TFE-ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-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、「P V D F」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-C T F E共重合体等が挙げられる。

[0044] 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、反応性基を有しない含フッ素重合体を構成する単位として必須の単位を形成する単量体（たとえば、E T F EにおけるエチレンおよびT F E、P F AにおけるT F E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、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。

[0045] 反応性基を有しない含フッ素重合体（A）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（A）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。

[0046] 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（ α ）が含フッ素重合体（A）としてP V D Fを含む場合、フッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる点から、他の成分（H）としてアクリル樹脂をさらに含むことが好ましい。

[0047] 含フッ素重合体（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。反応性基を有する含フッ素重合体としては、水酸基を含有する含フッ素重合体（以下、「水酸基含有含フッ素重合体（A1）」とも記す。）またはカルボキシ基を含有する含フッ素重合体（以下、「カルボキシ基含有含フッ素重合体（A2）」

とも記す。)が特に好ましい。水酸基含有含フッ素重合体(A1)およびカルボキシ基含有含フッ素重合体(A2)は、水酸基またはカルボキシ基を含むため、硬化剤(C)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、酸化チタン(E)等を分散させやすく、高光沢(60度光沢度が60%以上)の硬化膜が得られる点で好ましい。

[0048] <水酸基含有含フッ素重合体(A1)>

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(m1)」と記す。)に由来する単位と、必要に応じてフルオロオレフィンおよび単量体(m1)以外の他の単量体(以下、「単量体(m2)」と記す。)に由来する単位とを有する水酸基含有含フッ素重合体が好ましい。

[0049] 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(m2)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。

[0050] フルオロオレフィンと共重合させる単量体(単量体(m1)、単量体(m2)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。

[0051] 単量体(m1)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(m1)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。

[0052] 単量体(m2)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。

[0053] 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。

[0054] 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(いずれもシェル化学社製、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。

[0055] 単量体(m2)としては、水酸基含有含フッ素重合体(A1)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。

[0056] 水酸基含有含フッ素重合体(A1)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tert-ブチルビニルエーテル。

[0057] 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(A1)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ポリエステル層との密着性に優れる

。

- [0058] 単量体 (m 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 (m 1) 単位の割合が前記下限値以上であれば、層分離した際にフッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる。単量体 (m 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。
- [0059] 単量体 (m 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 (m 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 (m 2) 単位の割合が前記上限値以下であれば、層分離した際にフッ素樹脂層とポリエステル層との密着性に優れる。
- [0060] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の数平均分子量は、3,000~50,000が好ましく、5,000~30,000がより好ましい。水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の数平均分子量が前記下限値以上であれば、硬化膜の耐水性、耐塩水性に優れる。水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の数平均分子量が前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性に優れる。
- [0061] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) の水酸基価は、5~100mg KOH / g が好ましく、10~80mg KOH / g がより好ましい。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ポリエステル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 (ISO 14900:2001) に準じて行う。
- [0062] 水酸基含有含フッ素重合体 (A 1) 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。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優れる。

[0063] <カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 2）>

カルボキシ基含有含フッ素重合体（A 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）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）と酸無水物とを溶融混練し、水酸基含有含フッ素重合体（A 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。

[0064] 該方法で得られたカルボキシ基含有含フッ素重合体（A 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 2）は、原料の水酸基含有含フッ素重合体（A 1）に由来する水酸基を有していてもよい。

組成物（ α ）中に未反応の原料（水酸基含有含フッ素重合体（A 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 2）として取り扱う。

[0065] 酸無水物としては、水酸基含有含フッ素重合体（A 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）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）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。

[0066] カルボキシ基含有含フッ素重合体 (A2) 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 (A2) 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 (A2) 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優れる。

[0067] <ポリエステル重合体 (B)>

ポリエステル重合体 (B) 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。

[0068] ポリエステル重合体の重合鎖の末端は1価の単位であり、末端単位が多価カルボン酸化合物に由来する単位である場合はその末端単位はカルボキシ基を有し、末端単位が多価アルコール化合物に由来する単位である場合はその末端単位は水酸基を有する。

末端単位以外の単位は2価以上の単位からなり、線状重合体では、末端単位を除き、2価の単位のみからなる。すなわち、線状のポリエステル重合体は、末端単位を除き、多価カルボン酸化合物に由来する2価の単位、多価アルコール化合物に由来する2価の単位等の2価の単位のみからなる。分岐状のポリエステル重合体は少なくとも1個の3価以上の単位を有し、その3価以上の単位と末端単位以外は実質的に2価の単位のみからなる。3価以上の

単位としては、3価以上の多価カルボン酸化合物の3個以上のカルボキシ基からそれぞれ水酸基を除いた単位、3価以上の多価アルコール化合物の3個以上の水酸基からそれぞれ水素原子を除いた単位、等が挙げられる。

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。

[0069] ポリエステル重合体（B）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、線状重合体がと特に好ましい。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ポリエステル重合体（B）が分岐重合体である場合、軟化点は200℃以下が好ましい。ポリエステル重合体（B）としては、常温で固体状であり、軟化点が100～150℃であるポリエステル重合体が好ましい。

[0070] ポリエステル重合体（B）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。ポリエステル重合体（B）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で2,000～20,000が好ましく、2,000～10,000が特に好ましい。ポリエステル重合体（B）としては、数平均分子量が5,000以下であり、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。

[0071] ポリエステル重合体（B）は、通常、硬化剤（C）と反応し得る反応性基を有する。ポリエステル重合体（B）の重合体鎖の末端単位の少なくとも一部は、1価の多価カルボン酸単位であるか1価の多価アルコール単位であることが好ましく、前者の場合はその単位が有するフリーのカルボキシ基が、後者の場合はその単位が有するフリーの水酸基が反応性基として機能する。反応性基を有する単位は末端単位以外の単位であってもよい。たとえば、3以上の水酸基を有する多価アルコール化合物に由来する2価の多価アルコール単位は、フリーの水酸基を有する単位であることから、ポリエステル重合体（B）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。

[0072] ポリエステル重合体（B）における反応性基としては、硬化膜の耐水性、耐アルカリ性、耐酸性に優れる点から、水酸基が好ましい。ポリエステル重合体は通常水酸基とカルボキシ基を有し、ポリエステル重合体（B）としては主として水酸基を有するポリエステル重合体が好ましい。

ポリエステル重合体（B）の水酸基価は、 $20 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $20 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。ポリエステル重合体（B）の酸価は、 $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ 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の測定は、JIS K 0070 : 1992 に準じて行う。

[0073] ポリエステル重合体（B）としては、ポリエステル層と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、酸化チタン（E）等の分散性に優れる点から、炭素数 $8 \sim 15$ 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 $2 \sim 10$ の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体が好ましい。

[0074] 多価カルボン酸単位としては、炭素数 $8 \sim 15$ 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 $8 \sim 15$ 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 $8 \sim 15$ 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。

[0075] 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化合物、脂環族多価アルコール化合物が好ましく、脂肪族多価アルコール化合物が特に好ましい。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。

[0076] 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、ポリエステル層と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の多価アルコール化合物に由来する単位が好ましく、炭素数4～6の多価アルコール化合物に由来する単位が特に好ましい。

多価アルコール化合物としては、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特に好ましい。

[0077] ポリエステル重合体（B）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重合体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ポリエステル重合体（B）が得られる。

[0078] 粉体塗料の溶融、硬化過程でフッ素樹脂層とポリエステル層が層分離して2層構造の硬化膜を形成しやすくするためには、ポリエステル重合体（B）が適切なエステル基濃度と芳香環濃度を有することが好ましい。

[0079] エステル基濃度は、ポリエステル重合体（B）中のエステル基の含有割合を質量％で表したものであり、下式（1）から求めることができる。

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

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

a：多価アルコール単位の炭素原子数の平均値。

b：多価カルボン酸単位の炭素原子数の平均値。

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

[0080] 芳香環濃度は、ポリエステル重合体（B）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。

$$\text{芳香環濃度（mmol/g）} = [(\text{ポリエステル重合体を得るのに用いられた原料中の芳香環の総数（mol）}) / (\text{ポリエステル重合体を得るのに用いられた原料の総重量（g）})] \times 1000 \quad \cdots (2)$$

ポリエステル重合体（B）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。

[0081] ポリエステル重合体（B）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。

[0082] <硬化剤（C）>

硬化剤（C）は、重合体（含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B））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（C）は、重合体が有する反応性基（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（C）の反応性基は、常温で重合体の反応性基に反応しやすいものは好ましくない点から、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。

[0083] 硬化剤（C）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 -ヒドロキシアルキルアミン系硬化剤、エポキシ系硬化剤が挙げられる。 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。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（A1）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（A2）の場合、硬化剤（C）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（C）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] 硬化剤（C）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、組成物を溶融混練して粉体を製造する際、硬化剤（C）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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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）が挙げられる。

[0089] ＜紫外線吸収剤（D）＞

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

紫外線吸収剤（D）は、フッ素樹脂層とポリエステル層の2層構造の硬化膜が形成された際、フッ素樹脂層に偏在する。紫外線は主にポリエステル層を劣化させることから、フッ素樹脂層に偏在した紫外線吸収剤（D）によっ

て、ポリエステル層に入射する紫外線量を低減させる。

[0090] 粉体塗料の溶融、硬化過程において紫外線吸収剤（D）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、含フッ素樹脂（A）に対する親和性が異なることがある。

[0091] 紫外線吸収剤（D）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。無機系紫外線吸収剤に比較して有機系紫外線吸収剤の方が通常親油性が高いことより、紫外線吸収剤（D）としては有機系紫外線吸収剤がより好ましい。

紫外線吸収剤（D）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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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℃以下であると、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。

[0095] 有機系紫外線吸収剤としては、揮発温度が180～450℃である化合物が好ましく、220～400℃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、かつ粉体塗料の溶融、硬化過程において2層分離する際にフッ素樹脂層に留まりやすい。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] <酸化チタン(E)>

酸化チタン(E)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、水分と紫外線により促進される。酸化チタン(E)はポリエステル層に偏在しやすい。しかし、本発明の塗装物品における硬化膜の最表面のフッ素樹脂層は水分を透過しにくいことから、硬化膜の表面からポリエステル層に水分が移行しにくい。そのため、ポリエステル層に酸化チタン(E)が存在しても水分が少ないことから、ポリエステル層が光触媒反応で劣化しにくい。よって、顔料として酸化チタン(E)を含む粉体塗料の場合であっても、耐候性に優れた硬化膜が得られる。

[0099] 酸化チタン(E)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、ポリエステル層が劣化しにくく、フッ素樹脂層が剥離しにくい。

[0100] 酸化チタン（E）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。

[0101] <硬化触媒（F）>

硬化触媒（F）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（F）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] <光安定剤（G）>

光安定剤（G）は、フッ素樹脂層を通過した紫外線から、ポリエステル層を保護するものである。

光安定剤（G）としては、粉体塗料の溶融、硬化過程でポリエステル層に移行しやすい点からは、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましく、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より好ましい。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、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。

- [0103] 光安定剤（G）としては、揮発温度が180～450℃である化合物が好ましく、220～400℃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、かつ粉体塗料の溶融、硬化過程においてポリエステル層に留まりやすい。

光安定剤（G）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。

- [0104] 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：115～150℃）、「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。

- [0105] <他の成分（H）>

組成物は、目的に応じて、他の成分（H）を含んでいてもよい。

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、カチオン系、またはアニオン系）、レベリング剤、表面調整剤（硬化膜の表面平滑性を向上させる。）、脱ガス剤（粉体に巻き込まれる空気、硬化剤（C）から出てくるブロック剤、水分等が硬化膜内部に留まらないよう、塗膜外へ出す作用がある。なお、通常は、固体だが、溶融すると非常に低粘度になる。）、充填剤、熱安定剤、増粘剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤、シランカップリング剤、防汚剤、低汚染化処理剤、非フッ素樹脂（アクリル樹脂、エポキシ樹脂等）（ポリエステル重合体（B

）を除く。）、酸化チタン（E）以外の他の顔料等が挙げられる。

[0106] アクリル樹脂は、酸化チタン（E）の分散性を向上させる。

アクリル樹脂としては、反応性基（カルボキシ基、水酸基等）を有し、ガラス転移温度が30～60℃である樹脂が好ましい。ガラス転移温度が前記下限値以上であれば、硬化膜が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、硬化膜の表面平滑性に優れる。

アクリル樹脂としては、数平均分子量が5,000～50,000である樹脂が好ましい。数平均分子量が前記下限値以上であれば、硬化膜がブロッキングしにくい。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。

アクリル樹脂としては、カルボキシ基を有し、酸価が150～400mg KOH/gである樹脂が好ましい。酸価が前記下限値以上であれば、酸化チタン（E）の分散性向上効果がある。酸価が前記上限値以下であれば、硬化膜の耐湿性に優れる。

[0107] 他の顔料としては、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。

[0108] 光輝顔料は、塗膜を光輝させるための顔料である。光輝顔料としては、アルミニウム粉、ニッケル粉、ステンレス粉、銅粉、ブロンズ粉、金粉、銀粉、雲母粉、グラファイト粉、ガラスフレーク、鱗片状酸化鉄粉等が挙げられる。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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、塗装物品を切断した場合に、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。

[0112] <組成物 (α) における各成分の含有量>

組成物 (α) に含まれる、含フッ素重合体 (A) とポリエステル重合体 (B) との含有比率 ($(A) / (B)$) は、 $90 / 10 \sim 10 / 90$ (質量比) が好ましく、 $85 / 15 \sim 15 / 85$ (質量比) がより好ましく、 $80 / 20 \sim 20 / 80$ (質量比) が特に好ましい。含フッ素重合体 (A) 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。ポリエステル重合体 (B) 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] 組成物 (α) が硬化剤 (C) を含む場合、組成物 (α) 中の硬化剤 (C) の含有量は、組成物 (α) 中の含フッ素重合体 (A) とポリエステル重合体 (B) との合計の 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 (C) がブロック化イソシアナート系硬化剤の場合、組成物 (α) 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 (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、フッ素樹脂層とポリエステル層との密着性、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。

[0114] 組成物 (α) 中の紫外線吸収剤 (D) の含有量は、組成物 (α) 中の含フッ素重合体 (A) の 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部が好ましく、0.2 ~ 15 質量部が特に好ましい。紫外線吸収剤 (D) の含有量が前記

下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が十分に得られる。特に、紫外線吸収剤（D）は、徐々に紫外線等で分解していくため、長期間にわたるポリエステル層の保護という点から前記下限値以上であることが好ましい。紫外線吸収剤（D）の含有量が前記上限値以下であれば、硬化膜の黄色の着色が抑えられる。

[0115] 組成物（ α ）中の酸化チタン（E）の含有量は、組成物（ α ）中のポリエステル重合体（B）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。

[0116] 組成物（ α ）が硬化触媒（F）を含む場合、組成物（ α ）中の硬化触媒（F）の含有量は、組成物（ α ）中の酸化チタン（E）以外の固形分の合計の100質量部に対して、0.0001～10.0質量部が好ましい。硬化触媒（F）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（F）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。

[0117] 組成物（ α ）が光安定剤（G）を含む場合、組成物（ α ）中の光安定剤（G）の含有量は、組成物（ α ）中のポリエステル重合体（B）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（G）の含有量が前記下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が十分に得られる。安定剤（G）の含有量が前記上限値を超えると、効果が飽和する。

[0118] 組成物（ α ）が他の成分（H）を含む場合、組成物（ α ）中の他の成分（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。他の成分（H）としてアクリル樹脂を用いる場合、アクリル樹脂の含有量は、組成物（ α ）（100質量%）のうち、1～10質量%が好ましい。

[0119] （粉体塗料（I）の製造方法）

粉体塗料（I）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) 含フッ素重合体 (A)、ポリエステル重合体 (B)、紫外線吸収剤 (D) および酸化チタン (E) を含み、必要に応じて硬化剤 (C)、硬化触媒 (F)、光安定剤 (G)、他の成分 (H) を含んでもよい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) 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) 必要に応じて、粉体 (X) の分級を行う工程。

[0120] <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。

[0121] <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。

[0122] <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。

[0123] 粉体 (X) 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。

[0124] [粉体塗料 (I I)]

粉体塗料 (I I) は、含フッ素重合体 (A) を含む組成物 (β) からなる粉体 (Y) の少なくとも1種と、ポリエステル重合体 (B) を含み、前記含フッ素重合体 (A) を含まない組成物 (γ) からなる粉体 (Z) の少なくとも1種とを含む。ただし、組成物 (β) および組成物 (γ) のいずれか一方または両方が紫外線吸収剤 (D) を含み、組成物 (β) および組成物 (γ) のいずれか一方または両方が酸化チタン (E) を含む必要がある。

[0125] 粉体塗料 (I I) 中の粉体 (Y) と粉体 (Z) 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 (I I) が、粉体 (Y) および粉体 (Z) のみからなる塗料であってもよい。

粉体塗料 (I I) 中の粉体 (Y) と粉体 (Z) との混合比 (粉体 (Y) / 粉体 (Z)) は、90/10～10/90 (質量比) が好ましく、85/15～15/85 (質量比) がより好ましく、80/20～20/80 (質量比) が特に好ましい。粉体 (Y) 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 (Z) 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。

[0126] 粉体塗料 (I I) に含まれる粉体 (Z) が、含フッ素重合体 (A) と相溶することなく、層分離できるポリエステル重合体 (B) を含むため、粉体塗料 (I I) を基材に1コートで塗装して粉体塗料 (I I) 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 (Y) に由来する含フッ素重合体 (A) の硬化物を主成分とするフッ素樹脂層と、粉体 (Z) に由来するポリエステル重合体 (B) の硬化物を主成分とするポリエステル層とが層分離する。この際、含フッ素重合体 (A) に対する親和性が高い紫外線吸収剤 (D) は、フッ素樹脂層に偏在し、ポリエステル重合体 (B) に対する親和性が高い酸化チタン (E) は、ポリ

エステル層に偏在する。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。基材側にはポリエステル層が、空気側にはフッ素樹脂層が配置される。

[0127] (組成物 (β))

組成物 (β) は、含フッ素重合体 (A) を含む。必要に応じて、硬化剤 (C)、紫外線吸収剤 (D)、酸化チタン (E)、硬化触媒 (F)、光安定剤 (G)、他の成分 (H) を含んでいてもよい。ただし、組成物 (β) および組成物 (γ) のいずれか一方または両方が紫外線吸収剤 (D) を含み、組成物 (β) および組成物 (γ) のいずれか一方または両方が酸化チタン (E) を含む必要がある。紫外線吸収剤 (D) は、フッ素樹脂層に偏在させやすい点から、組成物 (β) に含まれることが好ましい。酸化チタン (E) は、ポリエステル層に偏在させやすい点から、組成物 (β) に含まれないことが好ましい。

[0128] (組成物 (γ))

組成物 (β) は、ポリエステル重合体 (B) を含み、前記含フッ素重合体 (A) を含まない。必要に応じて、硬化剤 (C)、紫外線吸収剤 (D)、酸化チタン (E)、硬化触媒 (F)、光安定剤 (G)、他の成分 (H) を含んでいてもよい。ただし、組成物 (β) および組成物 (γ) のいずれか一方または両方が紫外線吸収剤 (D) を含み、組成物 (β) および組成物 (γ) のいずれか一方または両方が酸化チタン (E) を含む必要がある。紫外線吸収剤 (D) は、フッ素樹脂層に偏在させやすい点から、組成物 (γ) に含まれないことが好ましい。酸化チタン (E) は、ポリエステル層に偏在させやすい点から、組成物 (γ) に含まれることが好ましい。

[0129] (粉体塗料 (11) 全体における各成分の含有量)

粉体塗料 (11) 全体に含まれる、含フッ素重合体 (A) とポリエステル重合体 (B) との含有比率 ((A) / (B)) は、90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比) が好ましく、85 / 15 ~ 15 / 85 (質量比) がより好ましく、80 / 20 ~ 20 / 80 (質量比) が特に好ましい。含フッ素重合体 (A)

）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。ポリエステル重合体（B）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。

[0130] 組成物（ β ）および組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が硬化剤（C）を含む場合、粉体塗料（I I）中の硬化剤（C）の含有量は、粉体塗料（I I）中の含フッ素重合体（A）とポリエステル重合体（B）との合計の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（C）がブロック化イソシアナート系硬化剤の場合、粉体塗料（I I）中のブロック化イソシアナート系硬化剤の含有量は、粉体塗料（I I）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、フッ素樹脂層とポリエステル層との密着性、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。

[0131] 粉体塗料（I I）中の紫外線吸収剤（D）の含有量は、粉体塗料（I I）中の含フッ素重合体（A）の100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.2～15質量部が特に好ましい。紫外線吸収剤（D）の含有量が前記下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が充分に得られる。特に、紫外線吸収剤（D）は、徐々に紫外線等で分解していくため、長期間にわたるポリエステル層の保護という点から前記下限値以上であることが好ましい。紫外線吸収剤（D）の含有量が前記上限値以下であれば、硬化膜の黄色の着色が抑えられる。

[0132] 粉体塗料（I I）中の酸化チタン（E）の含有量は、粉体塗料（I I）中のポリエステル重合体（B）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。

[0133] 組成物（ β ）および組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が硬化触媒（

F)を含む場合、粉体塗料(11)中の硬化触媒(F)の含有量は、粉体塗料(11)中の酸化チタン(E)以外の固形分の合計の100質量部に対して、0.0001~10.0質量部が好ましい。硬化触媒(F)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(F)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。

[0134] 組成物(β)および組成物(γ)のいずれか一方または両方が光安定剤(G)を含む場合、粉体塗料(11)中の光安定剤(G)の含有量は、粉体塗料(11)中のポリエステル重合体(B)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(G)の含有量が前記下限値以上であれば、ポリエステル層の保護効果が十分に得られる。光安定剤(G)の含有量が前記上限値を超えると、効果が飽和する。

[0135] 組成物(β)および組成物(γ)のいずれか一方または両方が他の成分(H)を含む場合、粉体塗料(11)中の他の成分(H)の合計の含有量は、粉体塗料(11)(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。他の成分(H)としてアクリル樹脂を用いる場合、アクリル樹脂の含有量は、粉体塗料(11)(100質量%)のうち、1~10質量%が好ましい。

[0136] (粉体塗料(11)の製造方法)

粉体塗料(11)は、たとえば、下記工程(a1)、工程(b1)、工程(c1)、工程(a2)、工程(b2)、工程(c2)および工程(d)を有する製造方法によって製造できる。

(a1) フッ素樹脂(A1)を含み、必要に応じて、紫外線吸収剤(D)、酸化チタン(E)、硬化剤(C)、硬化触媒(F)、光安定剤(G)、他の成分(H)を含んでもよい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 1) 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 1) 必要に応じて、粉体 (Y) の分級を行う工程。

(a 2) ポリエステル重合体 (B) を含み、含フッ素重合体 (A) を含まず、必要に応じて、紫外線吸収剤 (D)、酸化チタン (E)、硬化剤 (C)、硬化触媒 (F)、光安定剤 (G)、他の成分 (H) を含んでもよい混合物を溶融混練して組成物 (γ) からなる混練物を得る工程。

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

(c 2) 必要に応じて、粉体 (Z) の分級を行う工程。

(d) 粉体 (Y) と粉体 (Z) とをドライブレンドする工程。

[0137] <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。

[0138] <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。

[0139] <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。

[0140] 粉体（Y）および粉体（Z）の平均粒子径は、たとえば、50%平均体積粒度分布で25～50 μ 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。

[0141] <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（Y）と粉体（Z）との混合比（粉体（X）／粉体（Y））は、90／10～10／90（質量比）が好ましく、85／15～15／85（質量比）がより好ましく、80／20～20／80（質量比）が特に好ましい。粉体（Y）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（Z）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。

[0142] [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）塗膜を硬化させて硬化膜を形成する工程。

[0143] <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。塗膜においては、含フッ素重合体（A）の溶融物を主成分とする上層と、ポリエステル重合体（B）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。

[0144] 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。

[0145] 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（C）の反応温度に応じて設定することが好ましい。たとえば、硬化剤（C）としてブロック化ポリイソシア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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 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、 $1 \sim 8 \mu A$ が好ましい。

[0149] 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 $50 \sim 500 \text{ mm}$ が好ましく、ガンの運行スピードは $1 \sim 30 \text{ m/分}$ が好ましく、コンベアスピードは $1 \sim 50 \text{ m/分}$ 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。

[0150] 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。

[0151] 流動浸漬法における流動槽内の温度は $15 \sim 55^\circ\text{C}$ 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 $15 \sim 55^\circ\text{C}$ が好ましい。流動槽に浸漬する際の基材の少なくとも塗装面の温度は $300 \sim 450^\circ\text{C}$ が好ましく、基材を流動槽内に浸漬させておく時間は $1 \sim 120 \text{ 秒}$ が好ましい。流動槽から取り出した基材は $1 \sim 5 \text{ 分間}$ 、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に維持することが好ましい。

[0152] <工程（f）>

溶融状態の塗膜を室温（ $20 \sim 25^\circ\text{C}$ ）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、フッ素樹脂層とポリエステル層との硬化収縮の違いによる界面剥離がしにくい点で、徐冷が好ましい

。

[0153] [作用機序]

以上説明した本発明の塗装物品にあつては、硬化膜が、含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む粉体塗料を、基材に塗装して1コートで形成された、フッ素樹脂層とポリエステル層とを有する硬化膜であるため、硬化膜の形成が煩雑ではない。

また、以上説明した本発明の塗装物品にあつては、領域（I）に存在するTi元素の原子数濃度が0～9％であり、領域（II）に存在するTi元素の原子数濃度が8.5～15％であり、領域（I）中に含まれる紫外線吸収剤（D）の割合が0.5～10質量％である、すなわちポリエステル層に酸化チタン（E）が偏在し、かつフッ素樹脂層に紫外線吸収剤（D）が十分に存在しているため、下記（i）～（ii）の理由から、硬化膜の耐候性に優れる。

[0154] （i）酸化チタン（E）がポリエステル層に偏在し、フッ素樹脂層にあまり存在しないため、水分にさらされるフッ素樹脂層において、酸化チタン（E）による光触媒反応を抑えることができ、フッ素樹脂層の劣化を抑えることができる。

（ii）紫外線吸収剤（D）がフッ素樹脂層に十分に存在しているため、フッ素樹脂層にて紫外線を十分に吸収でき、ポリエステル層に到達する紫外線の量を抑えることができる。そのため、ポリエステル層に偏在する酸化チタン（E）による光触媒反応を抑えることができ、ポリエステル層の劣化を抑えることができる。

実施例

[0155] 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は実施例であり、例8～11は比較例である。

[0156] [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。

[0157] (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。

[0158] (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、Helios-Rodos) で測定し、50%平均体積粒度分布により求めた値である。

[0159] (領域 (I) に存在する Ti 元素の原子数濃度)

EDXを備えたSEMにて硬化膜の断面を観察し、EDXにて硬化膜の表面から深さ5 μm までの領域 (I) に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度を分析し、C元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度を求めた。

[0160] (領域 (II) に存在する Ti 元素の原子数濃度)

EDXを備えたSEMにて硬化膜の断面を観察し、硬化膜の厚さに応じて、深さ10 μm 超20 μm 以下の領域 (II-1)、深さ20 μm 超30 μm 以下の領域 (II-2)、深さ30 μm 超40 μm 以下の領域 (II-3)、深さ40 μm 超50 μm 以下の領域 (II-4)、および深さ50 μm 超60 μm 以下の領域 (II-5) のそれぞれに存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度をEDXにて分析し、各領域についてC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度を求め、各領域のTi元素の原子数濃度を合計し、領域数で除して平均値を求めた。

[0161] EDXおよびSEMとしては、下記の装置を用い、下記の条件にて観察および分析を行った。

SEM：日立ハイテク社製、SU6600、
EDX：堀場製作所社製、Emax X-max80、
加速電圧：10kV、
コート：白金（10kV、40秒で表面コート）、
SEM観察条件：反射電子像（COMPO像）、
観察倍率：20,000倍、
EDXマッピング測定時間：10分。

[0162]（領域（I）中に含まれる紫外線吸収剤（D）の割合）

硬化膜の表面から深さ5 μ mまでの領域（I）をカッターで削り取り、得られた粉末の1.23mgを、1.23mLのテトラヒドロフランに入れ、よく攪拌し、紫外線吸収剤（D）を抽出した。その後、ポリテトラフルオロエチレンフィルター（孔径：0.45 μ m）でろ過し、ろ液部分を高速液体クロマトグラフィ装置へ自動注入し、高速液体クロマトグラフィ分析を行った。紫外線吸収剤（D）に由来するピークから粉末中の単位質量あたりの紫外線吸収剤（D）の量を、あらかじめ作成した検量線を用いて求めた。

検量線は、紫外線吸収剤（D）をテトラヒドロフランに溶解させた標準試料を用い、同条件にて高速液体クロマトグラフィ分析を行うことによって作成した。

[0163] ＜高速液体クロマトグラフィ条件＞

装置：Waters社製、alliance2695、
カラム：YMC-Pack Pro C18RS（YMC、5 μ m、4.6 $\times$ 250mm）、
移動相：0.1%蟻酸／THF（30／70vol%）、
流速：0.8mL／分、
オープン温度：40℃、
注入量：10 μ L、
検出器：UV（354nm）／MS。

[0164]（耐候性その1）

キセノンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用い、試験直前の硬化膜の表面の60度鏡面光沢度と、試験10000時間後における硬化膜の表面の60度鏡面光沢度を、光沢計（日本電色工業社製、PG-1M）を用いて測定した。試験直前の光沢度の値を100%としたときの、試験200時間後の光沢度の値の割合を光沢保持率（単位：%）として算出し、下記基準で促進耐候性を判定した。なお、促進耐候試験では、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た。光沢保持率は、JIS K 5600-4-7:1999（ISO 2813:1994）に準拠して測定、算出した。

<試験条件>

相対湿度：70%RH、

温度：50℃、

光源：80W/m²（300～400nm）。

<判定基準>

○（良好）：光沢保持率が50%以上であり、フッ素樹脂層の剥離は見られなかった。

×（不良）：光沢保持率が50%未満であった、または、フッ素樹脂層の剥離が見られた。

[0165]（耐候性その2）

沖縄県那覇市の屋外に試験片を設置し、設置直前の硬化膜の表面の60度鏡面光沢度と、3年後における塗膜の表面の60度鏡面光沢度を、光沢計（日本電色工業社製、PG-1M）を用い、JIS K 5600-4-7:1999（ISO 2813:1994）に準拠して測定した。設置直前の光沢度の値を100%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、下記基準で耐候性を評価した。

○（良好）：光沢保持率が50%以上であり、フッ素樹脂層の剥離は見られなかった。

×（不良）：光沢保持率が50%未満であった、または、フッ素樹脂層の

剥離が見られた。

[0166] (硬化膜の黄色の着色)

硬化膜の黄色の着色は、塗装直後の硬化膜について、目視により下記基準で評価した。

○ (良好) : 硬化膜が黄色く着色していなかった。

× (不良) : 硬化膜が黄色く着色していた。

[0167] [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]

含フッ素重合体 (A-1) : 水酸基含有含フッ素重合体 (旭硝子社製、ルミフロン (登録商標) 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)。

ポリエステル重合体 (B-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、イソフタル酸/ネオペンチルグリコール = 49/51 (モル比)、質量平均分子量 : 4,400、数平均分子量 : 2,500、水酸基価 : 30 mg KOH/g)。

ポリエステル重合体 (B-2) : ポリエステル樹脂 (日本ユピカ社製、GV-740、テレフタル酸/ネオペンチルグリコール/エチレングリコール = 49/24/27 (モル比)、質量平均分子量 : 4,000、数平均分子量 : 2,000、水酸基価 : 49.8 mg KOH/g、酸価 : 3.4 mg KOH/g)。

ポリエステル重合体 (B-3) : ポリエステル樹脂 (ダイセル・オルネクス社製、CRYLCOAT (登録商標) 4642-3、イソフタル酸/ネオペンチルグリコール = 51/49 (モル比)、質量平均分子量 : 4,500、数平均分子量 : 2,600、水酸基価 : 10 mg KOH/g、酸価 : 36 mg KOH/g)。

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 (登録商標) BF1540)。

[0168] 紫外線吸収剤 (D-1) : 有機系紫外線吸収剤 (BASF社製、Tinuvin (登録商標) 460、分子量 : 629.8、融点 : 93~102℃

、揮発温度：386.5℃）。

紫外線吸収剤（D-2）：有機系紫外線吸収剤（BASF社製、Tinuvin（登録商標）928、分子量：441.6、融点：109～113℃、揮発温度：296.9℃）。

酸化チタン（E-1）：酸化チタン（デュポン社製、Ti-Pure（登録商標）R960、酸化チタン含有量：89質量%）。

酸化チタン（E-2）：酸化チタン（石原産業社製、タイペーク（登録商標）PFC105、酸化チタン含有量：87質量%）。

[0169] 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）。

光安定剤（G-1）：ヒンダードアミン系光安定剤（BASF社製、Tinuvin（登録商標）111FDL、分子量：2,000～4,000、融点：115～150℃、揮発温度：329.0℃）。

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、BYK（登録商標）-360P）。

[0170] [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、組成物（ α ）からなるペレットを得た。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、平均粒子径が約40 μ mの粉体（1）～（11）を得た。

[0171] 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℃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55～65 μ mの硬化膜を有する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1および表2に示す。

[0172] [表1]

例			1	2	3	4	5	6
使用量 [g]	含フッ素重合体(A-1)		17.0	17.0	17.0	17.0	38.0	38.0
	ポリエステル 重合体(B)	(B-1)	39.0	39.0	39.0	—	16.0	16.0
		(B-2)	—	—	—	39.0	—	—
		(B-3)	—	—	—	—	—	—
	硬化剤(C-1)		10.0	10.0	10.0	10.0	11.0	11.0
	紫外線 吸収剤(D)	(D-1)	4.0	—	4.0	4.0	2.0	6.0
		(D-2)	—	4.0	4.0	4.0	2.0	6.0
	酸化チタン (E)	(E-1)	35.0	35.0	35.0	—	35.0	35.0
		(E-2)	—	—	—	35.0	—	—
	硬化触媒(F-1)		0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
	光安定剤(G-1)		—	—	—	—	—	—
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	
粉体の種類			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
領域(I) 原子数 濃度(%)	C元素		70.7	70.8	70.6	64.2	71.2	71.0
	O元素		21.2	21.1	21.2	25.8	20.7	20.9
	F元素		3.4	3.6	3.4	3.1	4.4	4.1
	Ti元素		4.7	4.5	4.6	7.2	3.7	4.0
領域(II) 原子数 濃度(%)	C元素		63.3	63.2	63.4	59.4	63.5	63.5
	O元素		24.5	24.6	24.4	28.5	24.7	24.6
	F元素		3.5	3.4	3.5	2.6	3.1	3.2
	Ti元素		8.7	8.8	8.7	9.5	8.7	8.7
領域(I): 紫外線吸収剤(D) (質量%)			2.9	2.8	5.0	5.1	2.8	6.1
領域(I): 紫外線吸収剤(D-1) (質量%)			2.9	—	2.7	2.5	1.5	3.2
領域(I): 紫外線吸収剤(D-2) (質量%)			—	2.8	2.3	2.6	1.3	2.9
硬化膜の厚さ[μm]			59	61	60	61	58	62
硬化膜 評価	耐候性	その1	○	○	○	○	○	○
		その2	○	○	○	○	○	○
	黄色の着色		○	○	○	○	○	○

[0173]

[表2]

例			7	8	9	10	11
使用量 [g]	含フッ素重合体(A-1)		17.0	17.0	38.0	6.0	42.0
	ポリエステル 重合体(B)	(B-1)	—	39.0	16.0	51.0	—
		(B-2)	39.0	—	—	—	—
		(B-3)	—	—	—	—	10.0
	硬化剤(C-1)		10.0	10.0	11.0	9.0	12.0
	紫外線 吸収剤(D)	(D-1)	4.0	1.0	8.0	8.0	8.0
		(D-2)	4.0	—	8.0	—	—
	酸化チタン (E)	(E-1)	—	35.0	35.0	35.0	35.0
		(E-2)	35.0	—	—	—	—
	硬化触媒(F-1)		0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
	光安定剤(G-1)		4.0	—	—	—	—
	その他の 成分(H)	(H-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(H-2)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
粉体の種類			(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
領域(I) 原子数 濃度(%)	C元素		64.1	70.7	71.0	63.4	62.9
	O元素		25.7	21.2	20.5	25.1	22.9
	F元素		3.2	3.4	4.1	1.5	4.1
	Ti元素		7.1	4.7	4.4	10.0	10.1
領域(II) 原子数 濃度(%)	C元素		59.6	63.3	63.0	63.7	62.8
	O元素		28.5	24.5	25.1	25.8	23.3
	F元素		2.6	3.5	3.2	1.2	4.0
	Ti元素		9.3	8.7	8.7	10.3	9.9
領域(I):紫外線吸収剤(D) (質量%)			5.1	0.3	11.5	5.3	5.1
領域(I):紫外線吸収剤(D-1) (質量%)			2.6	0.3	5.6	5.3	5.1
領域(I):紫外線吸収剤(D-2) (質量%)			2.5	—	5.9	—	—
硬化膜の厚さ[μm]			58	62	59	60	62
硬化膜 評価	耐候性	その1	○	×	○	×	×
		その2	○	×	○	×	×
	黄色の着色		○	○	×	○	○

[0174] 本発明における条件を満足する例1～7の硬化膜は、耐候性に優れていた。

。

これに対し、領域(I)における紫外線吸収剤(D)の量が少なすぎる例8の硬化膜は、耐候性に劣っていた。

また、領域(I)における紫外線吸収剤(D)の量が多すぎる例9の硬化膜は、黄色く着色した。

また、領域（I）におけるTi元素の原子数濃度が多すぎる例10および11の硬化膜は、耐候性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0175] 本発明の塗装物品は、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、ナス電池外装等として有用である。

なお、2013年12月27日に出願された日本特許出願2013-272662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]

含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む粉体塗料を基材に塗装して形成された、前記粉体塗料の硬化膜を有する塗装物品であって、

前記硬化膜の厚さが、 $20 \sim 1,000 \mu\text{m}$ であり、

下記方法（1）によって求められる前記硬化膜の表面から深さ $5 \mu\text{m}$ までの領域（I）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度が、 $0 \sim 9\%$ であり、

下記方法（2）によって求められる前記硬化膜の表面からの深さが $10 \mu\text{m}$ 超の領域（II）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度が、 $8.5 \sim 15\%$ であり、

下記方法（3）によって求められる前記領域（I）（100質量%）中に含まれる前記紫外線吸収剤（D）の割合が、 $0.5 \sim 10$ 質量%であることを特徴とする、塗装物品。

方法（1）：

エネルギー分散型X線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡にて前記硬化膜の断面を観察し、前記領域（I）に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度をエネルギー分散型X線分析装置にて分析し、C元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度を求める。

方法（2）：

エネルギー分散型X線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡にて前記硬化膜の断面を観察し、前記硬化膜の厚さが $20 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満の場合は下記領域（II-1）、前記硬化膜の厚さが $30 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 未満の場合は下記領域（II-1）～（II-2）、前記硬化膜の厚さが $40 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 未満の場合は下記領域（II-1

) ~ (11-3)、前記硬化膜の厚さが $50\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 未満の場合は下記領域(11-1) ~ (11-4)、前記硬化膜の厚さが $60\mu\text{m}$ 以上の場合は下記領域(11-1) ~ (11-5)について、それぞれの領域に存在するC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度をエネルギー分散型X線分析装置にて分析し、各領域についてC元素、O元素、F元素およびTi元素の各原子数濃度の合計を100%としたときのTi元素の原子数濃度を求め、各領域のTi元素の原子数濃度を合計し、領域数で除して平均値を求める。

領域(11-1) : 前記硬化膜の表面からの深さが $10\mu\text{m}$ 超 $20\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-2) : 前記硬化膜の表面からの深さが $20\mu\text{m}$ 超 $30\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-3) : 前記硬化膜の表面からの深さが $30\mu\text{m}$ 超 $40\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-4) : 前記硬化膜の表面からの深さが $40\mu\text{m}$ 超 $50\mu\text{m}$ 以下の領域、

領域(11-5) : 前記硬化膜の表面からの深さが $50\mu\text{m}$ 超 $60\mu\text{m}$ 以下の領域。

方法(3) :

前記領域(1)をカッターで削り取り、得られた粉末について高速液体クロマトグラフィ分析を行い、前記紫外線吸収剤(D)に由来するピークから前記粉末中の単位質量あたりの前記紫外線吸収剤(D)の量を、あらかじめ作成した検量線を用いて求める。

[請求項2] 前記塗装が、1コートである、請求項1に記載の塗装物品。

[請求項3] 前記硬化膜の厚さが、 $20\sim 300\mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載の塗装物品。

[請求項4] 前記粉体塗料が、硬化剤(C)をさらに含む、請求項1~3のいずれか一項に記載の塗装物品。

- [請求項5] 前記含フッ素重合体（A）が、水酸基含有含フッ素重合体（A1）、カルボキシ基含有含フッ素重合体（A2）およびポリビニリデンフルオリドからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項6] 前記ポリエステル重合体（B）が、炭素数8～15の芳香族多価カルボン酸化合物に由来する単位と炭素数2～10の多価アルコール化合物に由来する単位とを有するポリエステル重合体である、請求項1～5のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項7] 前記紫外線吸収剤（D）が、有機系紫外線吸収剤である、請求項1～6のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項8] 前記粉体塗料における含フッ素重合体（A）とポリエステル重合体（B）との含有比率（（A）／（B））が、質量比で90／10～10／90である、請求項1～7のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項9] 前記粉体塗料における紫外線吸収剤（D）の含有量が、前記含フッ素重合体（A）の100質量部に対して、0.1～20質量部である、請求項1～8のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項10] 前記粉体塗料における酸化チタン（E）の含有量が、前記ポリエステル重合体（B）の100質量部に対して、20～200質量部である、請求項1～9のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項11] 前記粉体塗料が、含フッ素重合体（A）、ポリエステル重合体（B）、紫外線吸収剤（D）および酸化チタン（E）を含む組成物（ α ）からなる粉体（X）を含む粉体塗料（I）である、請求項1～10のいずれか一項に記載の塗装物品。
- [請求項12] 前記組成物（ α ）が、硬化剤（C）を含む、請求項11に記載の塗装物品。
- [請求項13] 前記粉体塗料が、含フッ素重合体（A）を含む組成物（ β ）からなる粉体（Y）と、ポリエステル重合体（B）を含み、前記含フッ素重合体（A）を含まない組成物（ γ ）からなる粉体（Z）とを含み、前

記組成物（ β ）および前記組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が紫外線吸収剤（D）を含み、前記組成物（ β ）および前記組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が酸化チタン（E）を含む粉体塗料（I）である、請求項1～10のいずれか一項に記載の塗装物品。

[請求項14] 前記組成物（ β ）および前記組成物（ γ ）のいずれか一方または両方が硬化剤（C）を含む、請求項13に記載の塗装物品。

[請求項15] 前記硬化膜全体に含まれる、前記含フッ素重合体（A）硬化物の含フッ素重合体（A）換算量と前記ポリエステル重合体（B）硬化物のポリエステル重合体（B）換算量との比率（（A）／（B））が、質量比で90／10～10／90である、請求項1～14のいずれか一項に記載の塗装物品。