

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月22日(22.10.2015)

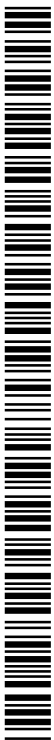


(10) 国際公開番号
WO 2015/159890 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/04 (2006.01) C09D 127/12 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) C09D 127/16 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01) C09D 157/08 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C09D 123/28 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061495
- (22) 国際出願日: 2015年4月14日(14.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-086256 2014年4月18日(18.04.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 俊 (SAITO, Shun); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 相川 将崇 (AIKAWA, Masataka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/159890 A1

(54) Title: POWDER PAINT AND PAINTED ARTICLE

(54) 発明の名称: 粉体塗料および塗装物品

(57) Abstract: Provided is a powder paint unlikely to generate external defects such as orange-peel skin on a formed cured film and characterized by containing: a fluorine resin (A); 2-60 mass ppm, relative to the fluorine resin (A), of at least one type of metal element (B) selected from a group comprising potassium, sodium, and magnesium; 10-10,000 mass ppm, relative to the fluorine resin (A), of a light stabilizer (C); and 10-5,000 mass ppm, relative to the fluorine resin (A), of a polymerization inhibitor (D).

(57) 要約: 形成した硬化膜にゆず肌等の外観異常が生じにくい粉体塗料の提供。 フッ素樹脂 (A) と、前記フッ素樹脂 (A) に対して2~60質量ppmのカリウム、ナトリウムおよびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素 (B) と、前記フッ素樹脂 (A) に対して10~10,000質量ppmの光安定剤 (C) と、前記フッ素樹脂 (A) に対して10~5,000質量ppmの重合禁止剤 (D) とを、含有することを特徴とする。

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] 近年の地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨等の地球的規模の環境汚染は、国際的な問題である。そのため、環境汚染対策が急務となっており、現在、環境保護の観点から各国で様々な排出規制が行われている。中でも、有機溶剤（VOC）の大気中への排出問題は重大であることから、VOC排出規制強化の下、特に塗料業界において、脱有機溶剤（脱VOC）化が進められている。

従来、塗料にはVOCが用いられてきたが、脱VOC化が推し進められる中で、最近では、VOCをまったく含まず、排気処理や廃水処理が要らず、さらには回収して再利用も可能な、環境負荷が極めて低い粉体塗料が広く用いられるようになってきている。

[0003] これまで、粉体塗料の原料としては、主として、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、またはエポキシ樹脂が用いられてきている。

しかし、これらを原料とする粉体塗料により形成された硬化膜は、耐候性が充分ではない。

[0004] そこで、粉体塗料に用いることができ、かつ、耐候性に優れた樹脂として、フッ素樹脂が注目されている。

フッ素樹脂を含む粉体塗料用組成物としては、例えば、水酸基含有フッ素樹脂と、ポリウレトジオン系硬化剤またはブロックイソシアナート系硬化剤とを含む粉体塗料組成物が挙げられる（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-105269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、特許文献1に記載の粉体塗料用組成物を用いて溶融混練等を行った場合、溶融混練中に水酸基含有フッ素樹脂の分子量が増加しやすく、該組成物から形成される硬化膜にゆず肌等の外観異常が生じやすい。

本発明は、ゆず肌等の外観異常が妨げられ、優れた表面品質を有する硬化膜が形成できる粉体塗料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の[1]～[10]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(A)と、前記フッ素樹脂(A)に対して2～60質量ppmのカリウム、ナトリウムおよびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素(B)と、

前記フッ素樹脂(A)に対して10～10,000質量ppmの光安定剤(C)と、

前記フッ素樹脂(A)に対して10～5,000質量ppmの重合禁止剤(D)とを、含有することを特徴とする粉体塗料。

[2] 前記フッ素樹脂(A)が、ポリビニリデンフルオリド、およびフルオロオレフィンに基づく単位と反応性基を有する単位とを含む共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である、上記[1]に記載の粉体塗料。

[3] 前記フッ素樹脂(A)が、ガラス転移温度が30℃以上のフッ素樹脂である、上記[1]または[2]に記載の粉体塗料。

[4] 前記フッ素樹脂(A)の数平均分子量が3,000～50,000である、[1]～[3]のいずれかに記載の粉体塗料。

[0008] [5] さらに、フッ素樹脂(A)に対して0.1～30質量ppmの遊離塩素原子を含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載の粉体塗料。

[6] 前記遊離塩素原子に対する前記金属元素(B)の質量比が、1.0～10.0である、上記[5]に記載の粉体塗料。

[7] さらに、フッ素樹脂 (A) の 100 質量部に対して 10~400 質量部の非フッ素樹脂 (E) を含む、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の粉体塗料。

[8] 前記光安定剤 (C) が、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である、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の粉体塗料。

[9] 前記重合禁止剤 (D) が、ヒドロキノンである上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の粉体塗料。

[10] 前記非フッ素樹脂 (E) が、アクリル樹脂、またはポリエステル樹脂である、上記 [7] ~ [9] のいずれかに記載の粉体塗料。

[11] 基材の表面に、上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の粉体塗料の硬化膜を有する、塗装物品。

[12] 前記硬化膜の厚さが、100~1,000 μm である、[11] に記載の塗装物品。

[13] 前記硬化膜の水接触角が、1~55° である、[11] または [12] に記載の塗装物品。

発明の効果

[0009] 本発明の粉体塗料によれば、該粉体塗料の製造時におけるフッ素樹脂の分子量増加が抑えられ、形成される硬化膜は、優れた表面品質を有し、ゆず肌等の外観異常を防ぐことができる。

発明を実施するための形態

[0010] 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。

「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。

「フッ素樹脂」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。

「非フッ素樹脂」とは、分子中にフッ素原子を有しない高分子化合物を意

味する。

「硬化膜」とは、粉体塗料を塗装し、硬化させることにより形成される膜を意味する。

「(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、重合体の構造を構成する単量体に基づく部分であり、単量体が重合して形成する構成単位、または該構成単位を化学的に変換してなる構成単位を意味する。例えば、重合体が炭素-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ものである場合、該重合体の単位は、単量体の炭素-炭素不飽和二重結合が重合反応により開裂して生じた2価の単位である。

[0011] [粉体塗料]

本発明の粉体塗料は、フッ素樹脂(A)と、カリウム、ナトリウムおよびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属原子(B)と、光安定剤(C)と、重合禁止剤(D)と、を含有することを特徴とし、必要に応じ、非フッ素樹脂(F)、添加剤等を含んでもよい。

[0012] (フッ素樹脂(A))

フッ素樹脂(A)としては、フルオロオレフィンに基づく単位を有する、単独重合体または共重合体が挙げられる。

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、硬化膜が耐候性に優れる。

フルオロオレフィンにおいては、フッ素原子で置換されていない水素原子の1個以上が塩素原子で置換されていてもよい。フルオロオレフィンが塩素

原子を有すると、フッ素樹脂（A）に顔料等（特にシアニブルー、シアニグリーン等の有色の有機顔料）を分散させやすい。また、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度を30℃以上に設計でき、硬化膜のブロッキングが抑えられる。

[0013] 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」という。）、クロロトリフルオロエチレン（以下、「CTFE」という。）、ヘキサフルオロプロピレン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、または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。

フッ素樹脂（A）が、フルオロオレフィンに基づく単位を有する単体重合体である場合、ポリビニリデンフルオリド（以下、「PVDF」という。）、ポリビニルフルオリド、ポリクロロトリフルオリド等が挙げられ、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、PVDFが特に好ましい。

[0014] フッ素樹脂（A）が、フルオロオレフィンに基づく単位を有する共重合体である場合、防汚性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等に優れる点から、フルオロオレフィンに基づく単位と、反応性基を有する単位とを含む共重合体であることが好ましい。さらに、フルオロオレフィンに基づく単位および反応性基を有する単位以外のその他の単位（以下、「その他の単位」という。）を有していてもよい。

反応性基を有する単位としては、反応性基を有する単量体を重合させた単位であってもよく、化学変換して反応性基を形成しうる単位を有する共重合体の該単位の一部または全部を化学変換した単位等が挙げられる。反応性基を有する単位は1種であっても2種以上であってもよい。

反応性基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられる。なかでも、硬化剤としてイソシアネート系硬化剤（特にブロック化イソシアネ

ート系硬化剤)を用いた場合に、硬化速度に優れ、顔料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から、反応性基としては、水酸基、またはカルボキシ基が好ましい。

[0015] 水酸基を有する単位としては、水酸基を有する単量体を重合させた単位が挙げられる。例えば、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。

[0016] カルボキシ基を有する単位としては、カルボキシ基を有する単量体を重合させた単位、化学変換により形成されたカルボキシ基を有する単位が挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシルアルキルビニルエーテル、カルボキシルアリルエーテル等が挙げられる。

[0017] 化学変換によりカルボキシ基を有する単位を形成する方法としては、前記水酸基を有する単量体を共重合させて水酸基を有する単位を形成させた後、該水酸基に酸無水物をエステル化反応させてカルボキシ基を有する単位を得る方法が好ましい。

酸無水物としては、水酸基との反応性に優れる点から、分子量が90~200の化合物が好ましく、炭素数が4~15の化合物が好ましく、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。例えば、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-シクロヘキサンジカルボン酸(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。

二塩基性酸無水物としては、溶解性および水酸基との反応しやすい点から、無水コハク酸が特に好ましい。

[0018] その他の単位としては、フルオロオレフィン以外の含フッ素単量体に基づく単位、または、フッ素原子および反応性基を有さないその他の単量体（以下、「その他の単量体」という）に基づく単位が挙げられる。

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）等が挙げられる。

その他の単量体としては、ビニル系単量体が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ことから好ましい。

また、ビニル系単量体は、未反応で残存した場合でも、硬化膜への影響が少なく、かつ、製造工程で容易に除去できることから好ましい。

ビニル系単量体としては、例えば、ビニルエーテル、アリルエーテル、アルキルビニルエステル、アルキルアリルエステル、オレフィン等が挙げられる。

[0019] ビニルエーテルとしては、例えば、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」という。）等）、アルキルビニルエーテル（ノニルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル等）が挙げられる。

アリルエーテルとしては、例えば、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。

[0020] アルキルビニルエステルとしては、例えば、カルボン酸（酢酸、酪酸、ピ

バリニン酸、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。

アルキルアリルエステルとしては、例えば、カルボン酸(酢酸、酪酸、ピバリニン酸、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、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

[0021] その他の単位としては、フッ素樹脂(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点からは、シクロアルキルビニルエーテルに基づく単位が好ましく、CHVEに基づく単位が特に好ましい。

その他の単位としては、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単位が好ましい。

その他の単位は、1種であっても、2種以上であってもよい。

[0022] フッ素樹脂(A)としては、例えば、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」という。)、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」という。)、エチレン-CTFE共重合体等が挙げられる。

なかでも、フッ素樹脂(A)を構成する単位を形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、耐ブロッキング性等の点から、下記の組合せ(1)が好ましく、組合せ(2)がより好ましく、組合せ(3)が特に好ましい。

[0023] 組合せ(1)

フルオロオレフィン：TFEまたはCTFE、

水酸基を有する単量体：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

その他の単量体：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アルキルビニルエステルから選ばれる1種以上。

組合せ（2）

フルオロオレフィン：TFEまたはCTFE、

水酸基を有する単量体：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

その他の単量体：CHVEまたはtert-ブチルビニルエーテル。

組合せ（3）

フルオロオレフィン：CTFE、

水酸基を有する単量体：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

その他の単量体：CHVEまたはtert-ブチルビニルエーテル。

[0024] フルオロオレフィンに基づく単位の割合は、共重合体中の全単位（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に基づく単位の割合が前記下限値以上であれば、硬化膜が耐候性に優れる。フルオロオレフィンに基づく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、該層と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（A）により形成される層と非フッ素樹脂（E）により形成される層との密着性に優れる。

[0025] 反応性基を有する単位の割合は、共重合体中の全単位（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。反応性基を有する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、該層と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（A）により形成される層と非フッ素樹脂（E）により形成される層との密着性に優れる。反応性基を有する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。

[0026] その他の単位の割合は、共重合体中の全単位（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。その他の単位の割合が前記下限値以上であれば、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度が適切な範囲に設定でき、粉体塗料を製造しやすい。その他の単位の割合が前

記上限値以下であれば、硬化膜が単層構造の場合、該層と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（A）により形成される層と非フッ素樹脂（E）により形成される層との密着性に優れる。

これらの単位の割合は、重合時の仕込み量にほぼ一致する。

[0027] フッ素樹脂（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。フッ素樹脂（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がさらに優れる。通常は、融点は35℃以上である。

フッ素樹脂（A）のガラス転移温度の下限は、粉体塗料が製造しやすくなる点、ブロッキングを防止しやすい点等から、30℃以上が好ましく、35℃以上が特に好ましい。

一方、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度の上限は、形成した硬化膜の表面平滑性をさらに向上できる点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が特に好ましい。

[0028] フッ素樹脂（A）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。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、耐塩水性等に優れる。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がさらに優れる。

[0029] フッ素樹脂（A）が、水酸基等の水酸基価を測定しうる反応性基を有する場合の水酸基価は、5～100mg KOH/gが好ましく、10～80mg KOH/gが特に好ましい。水酸基価が前記下限値以上であれば、硬化膜が単層構造の場合、該層と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（A）により形成される層と非フッ素樹脂（E）により形成される層との密着性に優れる。水酸基価が前記上限値以下であれば、100℃以上の高温と10℃以下の低温での温度サイクル下での硬化膜の耐クラック性が優れる。水酸基価の測定は、JIS K 1557-1（2007年度版）に準じて行う。

フッ素樹脂（A）が、カルボキシ基を有する場合、フッ素樹脂（A）の酸

価は、0.1～50 mg KOH/g が好ましく、1.0～4.0 mg KOH/g がより好ましい。フッ素樹脂（A）の酸価が前記下限値以上であれば、顔料の分散性向上に効果があり、前記上限値以下であれば、硬化膜が耐湿性に優れる。酸価の測定は、JIS K 5601-2-1（2009）に準じて行う。

[0030] 本発明の粉体塗料におけるフッ素樹脂（A）および／または非フッ素樹脂（E）が、塩素原子を有する単位を含む重合体である場合、該粉体塗料の樹脂構造中に、化学結合せずに存在する塩素原子（以下、「遊離Cl」という。）が含有される可能性がある。この遊離Clは、主に樹脂の原料である含塩素単量体に含まれる塩素原子、あるいは、他の添加剤成分の化学構造中または樹脂の各成分中に、不純物として含まれる塩素成分に由来すると考えられる。

遊離Clが、フッ素樹脂（A）中でいかなる形態で存在しているかは、必ずしも明らかではないが、例えば、金属塩の形態等が考えられる。遊離Clが存在すると、粉体塗料中に含まれるフッ素樹脂（A）、および、その他の樹脂の分子量を増加させ、その結果として、粉体塗料から形成される膜表面の品質を阻害する原因となる可能性がある。

[0031] そこで、本発明において、粉体塗料中の遊離Clの量は、低いレベルに制御することが好ましい。遊離Clの量としては、フッ素樹脂（A）に対して0.1～30質量ppmが好ましく、0.5～25質量ppmがより好ましく、1.0～22.0質量ppmが特に好ましい。遊離Clの量が前記下限値以上であれば、硬化膜のゆず肌が発生しにくくなり、前記上限値以下であれば、硬化膜が着色しにくくなる。

遊離Clの量は、粉体塗料を、樹脂成分を溶媒しうる有機溶媒中に溶解させ、次に、該有機溶媒を水抽出して水層を得た後、水層中に含まれる塩素イオンの量を、イオンクロマトグラフ法等で定量できる。

[0032] （金属元素（B））

本発明の粉体塗料は、金属元素（B）として、カリウム、ナトリウムおよ

びマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を特定量含む。カリウム、ナトリウムおよびマグネシウムは、金属塩として粉体塗料に配合される。

金属塩としては、例えば、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リン酸カリウム等のカリウム塩；水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リン酸ナトリウム等のナトリウム塩；水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム等のマグネシウム塩が挙げられる。

[0033] 本発明の粉体塗料中に金属塩を配合する場合、金属塩の粉体塗料中での存在形態としては、特に限定されず、金属塩のまま、または他の成分と化学的に結合して存在する等、種々の存在形態が可能である。

金属元素（B）の粉体塗料中の濃度は、フッ素樹脂（A）に対して2.0～60質量ppmであり、2.1～50質量ppmが好ましく、2.2～40質量ppmがより好ましい。金属元素（B）の濃度が前記下限値以上であれば、製造において溶融混練が複数回なされても、フッ素樹脂（A）の分子量増加がより小さく、粉体塗料の安定性が高い。一方、前記上限値以下であれば、硬化膜のヘイズが生じにくくなる。

また、遊離C1に対する金属元素（B）の質量比は、1.0～10.0が好ましく、1.1～9.0がより好ましく、1.2～8.0が特に好ましい。該質量比が、前記下限値以上であれば、溶融混練温度を200℃以上の高温としても、フッ素樹脂（A）の分子量増加を抑制できる。一方、前記上限値以下であれば、強靱な硬化膜が得られる。

[0034]（光安定剤（C））

本発明の粉体塗料は、光安定剤（C）を特定量含む。光安定剤（C）は、硬化膜中の樹脂（フッ素樹脂（A）および非フッ素樹脂（E））の劣化を抑制するために含ませるものである。例えば、紫外光によって硬化膜中に発生したラジカル種を補足することで、さらなる劣化を抑制することができる。

光安定剤（C）としては、粉体塗料の溶融、硬化過程で、非フッ素樹脂（E）により形成される層に偏在しやすい点から、数平均分子量が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。混練時に粉体塗料中に均一に拡散しやすい点から、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特に好ましい。

光安定剤（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。

[0035] 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。

[0036] 光安定剤（C）の濃度は、粉体塗料中、フッ素樹脂（A）に対して10～10,000質量ppmであり、100～5000質量ppmが好ましく、500～3000質量ppmがより好ましい。光安定剤（C）の濃度が前記下限値以上であれば、硬化膜にゆず肌が発生しにくくなり、一方、前記上限値以下であれば、シアニブルーを添加した場合に、紺色塗色が黄味を帯びにくくなる。

[0037] （重合禁止剤（D））

本発明の粉体塗料は、重合禁止剤（D）を特定量含む。粉体塗料中の重合禁止剤（D）としては、ヒドロキノン系、カテコール系、アンスラキノン系、フェノチアジン系、ヒドロキシトルエン系等の重合禁止剤が挙げられる

。中でも、フッ素樹脂（A）の分子量の増加を抑制しやすい点から、ヒドロキノン系の重合禁止剤が好ましく、ヒドロキノンは特に好ましい。

[0038] 重合禁止剤（D）の濃度は、粉体塗料中、フッ素樹脂（A）に対して10～5,000質量ppmであり、50～3000質量ppmが好ましく、100～2000質量ppmがより好ましい。重合禁止剤（D）の濃度が前記下限値以上であれば、樹脂の重合反応中に、重合禁止剤（D）を添加した場合、樹脂からの遊離Clの発生が抑制されやすく、一方、前記上限値以下であれば、硬化膜が着色しにくくなる。

[0039]（非フッ素樹脂（E））

本発明の粉体塗料は、フッ素樹脂（A）以外の樹脂を含んでもよい。フッ素樹脂（A）以外の樹脂としては、フッ素樹脂（A）以外のフッ素樹脂、および非フッ素樹脂（E）が挙げられ、非フッ素樹脂（E）が好ましい。

非フッ素樹脂（E）としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂およびシリコン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。中でも、基材への密着性に優れる点、硬化膜とした際にフッ素樹脂（A）と非フッ素樹脂（E）が層分離しやすく、耐光性に優れる点から、アクリル樹脂、またはポリエステル樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

[0040] <アクリル樹脂>

アクリル樹脂は、（メタ）アクリレートに基づく単位を有する重合体である。アクリル樹脂としては、カルボキシ基、水酸基、スルホ基等の反応性基を有するアクリル樹脂が挙げられる。該アクリル樹脂は、顔料の分散性を向上させることができる。

アクリル樹脂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くなり、前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性がさらに優れる。

[0041] アクリル樹脂の数平均分子量は、5,000～10万が好ましく、3～10万が特に好ましい。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くなり、前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性をさらに向上させることができる。

アクリル樹脂の質量平均分子量は、6,000~15万が好ましく、4~15万がより好ましく、6~15万が特に好ましい。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、ブロッキングしにくくなり、前記上限値以下であれば、硬化膜の表面平滑性をさらに向上させることができる。

[0042] アクリル樹脂がカルボキシ基を有する場合、アクリル樹脂の酸価は、150~400 mg KOH/g が好ましい。アクリル樹脂の酸価が前記下限値以上であれば、顔料の分散性向上に効果があり、前記上限値以下であれば、硬化膜が耐湿性に優れる。

[0043] アクリル樹脂の市販品としては、DIC社製の「ファインディック（登録商標） A-249」、「ファインディック（登録商標） A-251」、「ファインディック（登録商標） A-266」、三井化学社製の「アルマテックス（登録商標） PD6200」、「アルマテックス（登録商標） PD7310」、三洋化成工業社製の「サンペックス PA-55」等が挙げられる。

[0044] <ポリエステル樹脂>

ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸化合物と多価アルコール化合物の脱水反応物に基づく単位とを有し、必要に応じて、これら2種の単位以外の単位（例えば、ヒドロキシカルボン酸化合物に基づく単位等）を有していてもよい。ポリエステル樹脂は、重合鎖の末端に、少なくともカルボキシ基または水酸基のいずれかを有する。

多価カルボン酸化合物としては、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、硬化膜が耐候性に優れる点から、イソフタル酸が好ましい。

[0045] 多価アルコール化合物としては、基材との密着性および硬化膜の柔軟性に優れる点から、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より好ましい。

多価アルコール化合物としては、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, 2-ペンタンジオール、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。

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、入手の容易の点で、ネオペンチルグリコール、またはトリメチロールプロパンが特に好ましい。

[0046] 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。

[0047] <ウレタン樹脂>

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。本発明においては、粉体塗料に配合することから、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ウレタン樹脂を用いることが好ましい。

[0048] <エポキシ樹脂>

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。

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。

[0049] <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（アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等）とを併用してもよい。

シリコー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。

[0050] 粉体塗料は、フッ素樹脂（A）の100質量部に対して10～400質量部の非フッ素樹脂（E）を含有することが好ましく、20～300質量部の非フッ素樹脂（E）を含有することが特に好ましい。非フッ素樹脂（E）の濃度が、前記下限値以上であれば、アルミニウム製基材がクロムフリーの化成処理薬剤で処理されたものであっても、基材との密着性を確保することができる。一方、非フッ素樹脂（E）の濃度が、前記上限値以下であれば、硬化膜が耐候性に優れる。

[0051] （他の成分）

本発明の粉体塗料は、上記の成分以外に、硬化膜の表面平滑性、耐候性、耐久性等の向上を目的とする成分を、添加剤として含むことが好ましい。添

加剤としては、硬化剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、表面調整剤（レベリング剤）、脱ガス剤、可塑剤等が挙げられる。また、目的に応じて、ノニオン系、カチオン系、またはアニオン系の界面活性剤、シランカップリング剤、超微粉合成シリカ等のつや消し剤、充填剤、熱安定剤、増粘剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤、防汚剤、撥水剤、低汚染化処理剤等を含むしてもよい。

本発明の粉体塗料においては、添加剤として、硬化膜が得やすいことから、硬化剤および硬化触媒を含むことが好ましい。

上記添加剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜調整できるが、通常は、粉体塗料全量（100質量%）に対して0.01～70質量%が好ましく、0.05～60質量%がより好ましい。添加剤のうち、顔料および硬化剤を除く添加剤等の含有量は、粉体塗料全量（100質量%）に対して0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましい。

[0052] <硬化剤>

硬化剤とは、樹脂（フッ素樹脂（A）または非フッ素樹脂（E））の反応性基と反応して、樹脂を架橋または高分子量化によって樹脂を硬化させる化合物である。硬化剤は、樹脂が反応性基を有する場合には用いるのが好ましく、樹脂が有する反応性基（水酸基、カルボキシ基等）と反応し得る反応性基を2個以上有するものを選択するのが好ましい。

さらに、硬化剤の反応性基は、常温状態では樹脂の反応性基に反応しにくく、粉体塗料が加熱溶融された際に反応し得る反応性基が好ましい。例えば、硬化剤の反応性基としてイソシアネート基を選択する場合、常温で高い反応性を有するイソシアネート基よりも、ブロック化イソシアネート基が好ましい。ブロック化イソシアネート基は、粉体塗料が加熱溶融された際にブロック剤が脱離してイソシアネート基となり、該イソシアネート基が反応性基として作用する。

[0053] 硬化剤としては、公知の化合物を用いることができる。例えば、ブロック

化イソシアナート系硬化剤、アミン系硬化剤（メラミン樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂等）、 β -ヒドロキシアルキルアミド系硬化剤、トリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤等が挙げられる。基材との密着性、塗装後の製品の加工性、硬化膜の耐水性等に優れる点から、ブロック化イソシアナート系硬化剤が特に好ましい。

フッ素樹脂（A）が、反応性基として水酸基を有する場合、硬化剤としては、ブロック化イソシアナート系硬化剤が好ましい。

フッ素樹脂（A）が、反応性基としてカルボキシル基のみを有する場合、硬化剤としては、 β -ヒドロキシアルキルアミド系硬化剤、またはトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤が好ましい。

硬化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0054] 硬化剤の軟化温度は、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、原料を溶融混練して粉体を製造する際、硬化剤を粉体中に均質に分散させやすく、形成される硬化膜の表面平滑性がさらに優れ、また、該硬化膜は強度、耐湿性等に優れる。

[0055] 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。

[0056] 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）シクロヘキサニ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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] <硬化触媒>

硬化触媒は、硬化反応を促進し、硬化膜に優れた化学性能および物理性能を付与するものである。

たとえば、粉体塗料が、ブロック化イソシアナート系硬化剤を含む場合、硬化触媒としては、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。

[0060] <顔料>

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。

光輝顔料は、硬化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。

[0061] 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。

[0062] 着色顔料は、硬化膜を着色するための顔料である。着色顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ジオキサジン等が挙げられる。

[0063] 体質顔料は、硬化膜の硬度を向上させ、かつ硬化膜の厚さを増すための顔料である。また、基材が切断された場合に、硬化膜の切断面をきれいにできることから配合することが好ましい。体質顔料としては、タルク、硫酸バリウム、マイカ、炭酸カルシウム等が挙げられる。

[0064] <紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤、および無機系紫外線吸収剤のいずれの紫外線吸収剤も用いることができる。

紫外線吸収剤は、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。

有機系紫外線吸収剤としては、例えば、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。

[0065] 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、硬化膜が2層構造の場合に、フッ素樹脂(A)により形成される層中に留まることができる。

有機系紫外線吸収剤としては、融点が50～150℃である化合物が好ましい。融点が50℃以上であれば、粉体塗料の溶融、硬化過程で揮発しにくく、硬化膜中に残存できる。融点が150℃以下であれば、粉体塗料の溶融、硬化過程で溶融しやすくなり、硬化膜が2層構造の場合に、フッ素樹脂(A)により形成される層中に留まることができる。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] <表面調整剤>

表面調整剤(レベリング剤ともいう。)とは、硬化膜の表面平滑性を向上させる作用を有するものである。

表面調整剤の市販品としては、ビックケミー社製の商品名「BYK (登録商標) -361N」、 「BYK (登録商標) -360P」、 「BYK (登録商標) -364P」、 「BYK (登録商標) -368P」、 「BYK (登録商標) -3900P」、 「BYK (登録商標) -3931P」、 「BYK (登録商標) -3933P」、 「BYK (登録商標) -3950P」、 「BYK (登録商標) -3951P」、 「BYK (登録商標) -3955P」等が挙げられる。

[0069] <脱ガス剤>

脱ガス剤とは、例えば、粉体塗料に含まれる空気、硬化剤にブロック化イソシアナート系硬化剤を用いた場合のブロック剤、水分等が硬化膜内部に留

まらないようにする作用を有するものである。脱ガス剤としては、例えば、ベンゾイン等が挙げられる。

[0070] <可塑剤>

可塑剤とは、硬化膜の表面平滑性、基材との密着性、耐衝撃性等を向上させる作用を有するものである。可塑剤としては、ジシクロヘキシルフタレート、ヘキサブROMシクロドデカン、トリ安息香酸グリセリド、テトラ安息香酸ペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサジメタノールジベンゾエート等が挙げられる。

[0071] [塗装物品]

塗装物品は、基材の表面に、上述の粉体塗料により形成された硬化膜を有する。

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。

[0072] 硬化膜の厚さは、特に制限されないが、一般的に200 μm 以下、好ましくは1~100 μm である。

本発明の粉体塗料は、耐候性に優れることから、厳しい環境にさらされる建築物等の外装用に用いることができる。例えば、海岸沿いに設置してあるエアコンの室外機や信号機のポール、標識等の耐候性の要求が高い物品の外装に用いることができる。これらの用途における硬化膜の膜厚は、30~200 μm が好ましく、40~150 μm がより好ましい。硬化膜の厚さは、JIS K5600-1-7(2009)の方法により測定される。

硬化膜の水接触角は、1~55°が好ましく、3~50°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基づく有機酸成分により、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。

硬化膜の水接触角は、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）を用いることで測定される。

[0073] 粉体塗料が非フッ素樹脂（E）を含有する場合、該粉体塗料により形成された硬化膜は、フッ素樹脂（A）と非フッ素樹脂（E）とが混合して存在する1層構造であっても、フッ素樹脂（A）と非フッ素樹脂（E）とが別々の層を形成する2層構造であってもよい。2層構造であれば、さらに耐水性、耐薬品性および耐候性に優れた硬化膜が形成されるので好ましい。2層構造の硬化膜の形成方法としては、例えば、国際公開第2014/002964号に開示される方法等が挙げられる。

[0074] [粉体塗料の製造方法]

粉体塗料は、公知の方法で製造できる。例えば、以下の方法が挙げられる。

方法Ⅰ：原料であるフッ素樹脂（A）、金属元素（B）の由来となる金属塩、光安定剤（C）、重合禁止剤（D）等をそれぞれ予め粉末状に粉砕した後に混合する方法。

方法ⅠⅠ：上記の原料を固体状態で混合した後に粉末状に粉砕する方法。

方法ⅠⅠⅠ：上記の原料を固体状態で混合した後、溶融混練し、冷却して塊状とし、これを粉末状に粉砕する方法。

これらの中でも、得られる粉末中に、均一に各成分が分布していることにより均質性に優れた硬化膜が得られる点から、方法ⅠⅠⅠが好ましい。

[0075] また、金属元素（B）の由来となる金属塩、光安定剤（C）および重合禁止剤（D）は、フッ素樹脂（A）の製造における重合反応中に反応液に添加されてもよく、重合反応直後で溶剤除去前の反応液に添加されてもよい。ただし、重合禁止剤（D）は、フッ素樹脂（A）の原料の単量体が含塩素単量体を含む場合、含塩素単量体から遊離Clの発生を防止する点から、重合反応後に添加されることが好ましい。なお、重合反応は、公知の方法により行うことができる。

金属元素（B）の由来となる金属塩および光安定剤（C）が、フッ素樹脂

(A) または非フッ素樹脂 (E) の製造における重合反応中、または重合反応直後の反応液に添加された場合、該反応液中の溶媒はその後除去されることが好ましい。溶媒の除去は、真空乾燥等の公知の手法により行われる。

[0076] 原料の混合は、公知の混合機を用いて行うことができる。混合機の形式としては、例えば、高速ミキサー、V型ミキサー、反転ミキサー等が挙げられる。

溶融混練は、1軸、2軸、遊星ギア等の各種形式の押し出し機を用いて行うことができる。各成分の混合物は、加熱溶融状態で練り合わせて、各成分の均一化を図ることが好ましい。押し出された溶融混練物は、冷却してペレットとされることが好ましい。

ペレットの粉碎は、公知の粉碎機を用いて行うことができる。粉碎機の形式としては、例えば、ピンミル、ハンマーミル、ジェットミル等が挙げられる。

粉碎した後は、分級を行うことが好ましい。分級を行う場合は、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 未満の粒子および $100\ \mu\text{m}$ 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。

[0077] 粉体塗料に含まれる粒子の平均粒子径は、例えば、50%平均体積粒度分布で $20\sim 60\ \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $25\sim 50\ \mu\text{m}$ がより好ましい。粒子径は、一般的に用いられる粒子径測定機を用いて測定される。粒子径測定機の形式としては、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が挙げられる。

本発明の粉体塗料が、非フッ素樹脂 (E) や、硬化剤、顔料、硬化触媒、紫外線吸収剤、表面調整剤等の添加剤等を含む場合、これらの混合、溶融混練、粉碎も、上記と同様に行うことができる。

[0078] (塗装物品の製造方法)

塗装物品は、基材の表面に、上述の粉体塗料により硬化膜を形成することにより製造される。

硬化膜の形成は、フッ素樹脂 (A) および/または非フッ素樹脂 (E) と

硬化剤との硬化反応を伴っても、伴わなくてもよい。例えば、加熱溶融した粉体塗料を基材表面上に塗装し、基材表面上に塗膜を形成した後、室温（20～25℃）まで冷却固化することで硬化膜を形成することができる。

加熱溶融した粉体塗料を基材表面上に塗装する方法は、粉体塗装を加熱溶融した後、基材表面上に付着させる方法でも、粉体塗料を基材表面上に付着させた後、加熱溶融する方法でもよい。粉体塗装を加熱溶融した後、基材表面上に付着させる方法の場合、粉末塗料が加熱溶融されると同時に硬化が進むため、付着直前に加熱溶融されることが好ましい。

[0079] 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」という。）と加熱維持時間（以下、「焼付け時間」という。）は、粉体塗料の原料成分の種類や組成、所望する硬化膜の膜厚等により適宜設定される。特に、焼付け温度は、使用する硬化剤の反応温度に応じて設定することが好ましい。例えば、硬化剤としてブロック化ポリイソシアネート系硬化剤を用いる場合の焼付け温度は、170～210℃が好ましく、180～200℃がより好ましい。焼付け時間は、5～120分が好ましく、10～60分が特に好ましい。

焼付け後の冷却は、急冷および徐冷のいずれでもよいが、フッ素樹脂（A）により形成される層と非フッ素樹脂（E）により形成される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。徐冷速度としては、1～30℃/分、好ましくは2～20℃/分である。

[0080] 塗装方法としては、静電塗装法、静電吹付法、静電浸漬法、噴霧法、流動浸漬法、吹付法、スプレー法、溶射法、プラズマ溶射法等を用いることができる。

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

吹き付けるものである。

[0081] 粉体塗装ガンからの粉体塗料の吐出量は、50～200g/分に設定するのが好ましく、55～180g/分がより好ましい。また、粉体塗装ガンのガン部分の先端から基材までの距離は、塗着効率の観点から、150～400mmに設定するのが好ましく、200～350mmがより好ましい。

[0082] コロナ帯電型塗装ガンから粉体塗料を吐出させて塗装する際には、コロナ放電処理により粉体塗料を構成する成分に加える荷電圧は、-50～-100KV、さらに塗着効率（粉体塗料が基材に付着する割合）と硬化膜の外観に優れる点から、-60～-80KVに設定するのが好ましい。

一方、摩擦帯電型塗装ガンから粉体塗料を吐出させて塗装する際には、粉体塗料の内部発生電流値は、塗着効率と硬化膜の外観に優れる点から、1～8 μ Aになるよう摩擦帯電処理するのが好ましく、1.1～7 μ Aがより好ましい。

[0083] 静電塗装法を工業的に実施する場合には、例えば、未塗装の鏡を設置しかつアースをするための、アースが取られた導電性水平ベルトコンベアを、塗装室に敷設し、塗装室上部にガンを設置する。ここで塗装パターン幅は50～500mmガンの運行スピードは1～30m/分、コンベアスピードは1～50m/分が好ましく、目的に合わせて、上記の好ましい範囲から適した条件を選択すればよい。

[0084] 比較的膜厚の厚い硬化膜を形成する方法としては、流動浸漬法が好ましい。流動浸漬法では、空気等のガスに担持されて流動している粉体が収容されている流動槽中に、粉体塗料の溶融温度以上に塗装面が加熱されている基材を浸漬し、粉体を基材の塗装面に付着させるとともに溶融し、基材上に所定の膜厚の塗膜が形成された後塗装された基材を流動槽から取り出し、場合により所定時間塗膜の溶融状態を維持する。その後、溶融状態の塗膜を冷却し、固化して、硬化膜が形成された基材とすることが好ましい。流動浸漬法で形成される硬化膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、100～1,000 μ mが好ましく、150～900 μ mがより好ましい。

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層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、その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℃の温度に維持し、その後室温まで冷却することが好ましい。

[0085] 以上説明したとおり、本発明の粉体塗料によれば、粉体塗料の組成物の製造時におけるフッ素樹脂の分子量増加が抑えられることにより、形成した硬化膜にゆず肌等の外観異常が生じにくい。

実施例

[0086] 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。

[測定方法]

<フッ素樹脂含有量>

粉体塗料の1gを、酢酸ブチルに溶解させ、遠心分離によって顔料分を沈降させた。上澄み液を乾燥させることで樹脂分を回収した。

回収した樹脂分は、 ^{13}C -NMRによって測定し、フッ素樹脂含有量を測定した。

^{13}C -NMRの測定条件は以下のとおりである。

測定装置：Bruker社製デジタルNMR AVANCE III 400

測定法：NOESY (パルス幅30°、緩和時間10秒)

測定溶媒：重水素化クロロホルム (CDCl_3)

測定温度：室温

[0087] <遊離塩素原子(遊離Cl)の含有量>

粉体塗料の1gを、トルエンの5mLに溶解させ、その後、超純水の3mLを加え、3分間、激しく振とうさせた。

さらに、遠心分離機で、毎分12,000回転で、10分間、分離操作を実施した。

トルエン層を除去後、下層の水を10倍に希釈し、イオンクロマトグラフ（サーモフィッシャー社製、ICS-3000）により、遊離した塩素原子の含有量を測定し、フッ素樹脂に対する含有量を算出した。

[0088] <金属元素含有量>

粉体塗料の0.5gを、白金ルツボに入れ、加熱電気炉で灰化させた。その後、1Nの硝酸で溶解させ、超純水の19mLで希釈し、原子吸光分析法（島津製作所製、AA-7000F）より金属元素含有量を測定し、フッ素樹脂に対する含有量を算出した。

[0089] <光安定剤および重合禁止剤の含有量>

粉体塗料を、イオンクロマトグラフにより、以下の条件にて、光安定剤および重合禁止剤の含有量を測定し、それぞれフッ素樹脂に対する含有量を算出した。

測定装置：Agilent Technologies社製（Agilent 1280 HPLC/6460MS）

カラム：Imtakt社製、cadenza CD-C18（2mmφ×100mm）

溶離液：0.1体積%ギ酸水溶液

流量：0.3mL/min

カラムオーブン：35℃

検出器：UV280nm

[0090] <粉体塗料の製造安定性>

粉体塗料の製造安定性は、下記のようにして評価した。

粉体塗料を、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溶融混練した。

溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を、GPC（東ソー社製、HLC-8220）にて測定した。下式（3）に基づき、溶融混練前のフッ素樹脂の数平均分子量に対する、溶融混練後のフッ素樹脂の数平均分子量の増加率（以下、単に「増加率」という。）を求め、以下の評価基準で製造安定性

を評価した。

増加率 (%) = [(溶融混練後のフッ素樹脂の数平均分子量) / (溶融混練前のフッ素樹脂の数平均分子量)] × 100 . . . (3)

「評価基準」

○ (良好) : 増加率が120%未満である。

× (不良) : 増加率が120%以上である。

[0091] [実施例1]

(粉体塗料の製造)

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、シクロヘキシルビニルエーテルの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5.82g、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およびクロロトリフルオロエチレン (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。その後、65℃に昇温し5時間保持した。次いで、室温まで冷却し、ヒンダードアミン系光安定剤 (BASF社製、Tinuvin (登録商標) 144) の0.39g、および重合禁止剤であるヒドロキノンの0.13gを加え、1時間攪拌した。その後、ろ過を行って残渣を除去し、真空乾燥することで、粉体塗料(1)を得た。

得られた粉体塗料(1)中の遊離Cl、金属元素、光安定剤および重合禁止剤の含有量、溶融混練前のフッ素樹脂の数平均分子量、ならびに該粉体塗料の製造安定性を上記の手順に従い評価した。

[0092] <硬化膜の外観評価>

粉体塗料(1)の38.0g、硬化剤としてブロック化イソシアネート系硬化剤 (エポニック社製「ベスタゴン (登録商標) B1530」) の11.0g (INDEX=1)、脱ガス剤としてベンゾインの0.4g、表面調整剤として粉体塗料用レベリング剤 (ビッケミー社製「BYK (登録商標) -360P」) の1.1g、硬化触媒として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）の0.005g、および顔料として酸化チタン（デュポン社製「Ti-Pure（登録商標）R960」、酸化チタン含有量：89質量%）の35.0gを、高速ミキサーを用いて、粉末状態で混合し、混合物を得た。

[0093] 次いで、得られた混合物を、2軸押し機（サーモプリズム社製、16mm押し機）を用いて、120℃のバレル設定温度にて熔融混練を行い、ペレットを得た。

次いで、得られたペレットを、粉砕機を用いて常温で粉砕し、メッシュによる分級を行い、粉体塗料（1[′]）を得た。粉体塗料（1[′]）の平均粒子径は、約40 μ mであった。

ここで、平均粒子径は50%平均体積粒度分布から算出したものであり、Sympatec社製のHelios-Rodosを用いて測定し、評価した。

得られた粉体塗料（1[′]）を用い、試験片を作製した。基材として、アルミニウム製基板を用いた。アルミニウム製基板の表面は、クロメート処理を行った。

アルミニウム製基板の一面に、静電塗装機（小野田セメント社製、商品名：GX3600C）を用いて静電塗装を行い、200℃雰囲気中で20分間保持し、その後、室温まで冷却して、塗装膜厚55～65 μ mの硬化膜が形成された試験片を得た。

[0094] 得られた試験片を用いて、表面の状態を目視することにより、以下の評価基準で硬化膜の外観を評価した。

「評価基準」

○（優）：硬化膜の表面平滑性に優れ、表面凹凸、はじき、基材への塗れ性の不良等が確認されなかった。

△（良）：硬化膜の表面平滑性に優れるが、硬化膜表面に異物やくすみ、さらに添加剤成分のブリードアウトが確認された。

×（不良）：硬化膜の表面平滑性が悪く、表面凹凸、はじき、基材への塗

れ性の不良等が確認された。

実施例1の測定結果および評価結果を、実施例2～9および比較例1～3の結果と合わせて表1に示す。

[0095] [表1]

例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
カリウム含有量 (質量ppm)	22.0	21.0	-	5.0	40.0	22.0	22.0	22.0	22.0	17	20.0	19.0
ナトリウム含有量 (質量ppm)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
遊離した塩素原子の含有量 (質量ppm)	5.1	4.9	5.1	3.0	5.0	5.1	5.1	5.1	5.1	5.0	5.1	20.3
遊離Cl/B (質量比)	4.3	4.3	3.9	1.7	8.0	4.3	4.3	4.3	4.3	0.34	3.9	0.9
光安定剤の含有量 (質量ppm)	2,800	2,900	2,600	2,800	2,800	250	1,000	5,000	2,800	2,500	-	3,000
重合禁止剤の含有量 (質量ppm)	950	1,000	920	950	950	950	950	950	950	960	980	-
溶融混練前のフッ素樹脂の 数平均分子量	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
粉体塗料の製造安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
硬化膜の外観	○	○	○	○	○	△	○	△	○	×	×	×

[0096] [実施例 2]

炭酸カリウムの 5.82 g を、水酸化カリウムの 2.36 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (2) を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料 (2) の製造安定性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (2′) を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0097] [実施例 3]

炭酸カリウムの 5.82 g を、水酸化ナトリウムの 1.68 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (3) を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料 (3) の製造安定性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (3′) を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0098] [実施例 4 および 5]

炭酸カリウムの添加量の 5.82 g をそれぞれ 1.32 g、10.58 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (4) および (5) を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料 (4) および (5) の製造安定性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (4′) および (5′) を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0099] [実施例 6 ~ 8]

ヒンダードアミン系光安定剤の添加量の 0.39 g を、それぞれ 0.03 g、0.14 g、および 0.70 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (6) ~ (8) を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料 (6) ~ (8) の製造安定性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にして、粉体塗料 (6′) ~ (8′) を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0100] [実施例 9]

粉体塗料 (1′) にさらに非フッ素樹脂としてポリエステル樹脂 (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)の16.0gを添加したこと以外は、実施例1と同様にして粉体塗料(9')を得た。その後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0101] [比較例1]

炭酸カリウムの添加量を5.82gから0.5gに変更した以外は、実施例1と同様にして、粉体塗料(10)を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料の製造安定性を評価した。さらに、実施例1と同様にして、粉体塗料(10')を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0102] [比較例2]

ヒンダードアミン系光安定剤を用いなかった以外は、実施例1と同様にして、粉体塗料(11)を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料(11)の製造安定性を評価した。さらに、実施例1と同様にして、粉体塗料(11')を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

[0103] [比較例3]

ハイドロキノンを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、粉体塗料(12)を得た。各成分の含有量および溶融混練前後のフッ素樹脂の数平均分子量を測定し、粉体塗料の製造安定性を評価した。さらに、実施例1と同様にして、粉体塗料(12')を得た後、試験片を作製し、硬化膜の外観を評価した。

以上の実施例2～9、3および比較例1～3の測定および評価の結果を表1に示す。

[0104] 表1に示すように、実施例1～9および比較例1～3の粉体塗料中の溶融混練前のフッ素樹脂の分子量は同等であった。

また、実施例1～9の粉体塗料は、溶融混練後の分子量増加が低く、製造

安定性に優れていた。これに対し、カリウム原子またはナトリウム原子の含有量が少ない比較例1、光安定剤を含まない比較例2および重合禁止剤を含まない比較例3の粉体塗料は、溶融混練後の分子量増加が高く、製造安定性に劣っていた。

また、実施例1～9の粉体塗料から形成された硬化膜は、ゆず肌の発生がなく、硬化膜は外観に優れていた。これに対し、カリウム原子またはナトリウム原子の含有量が少ない比較例1、光安定剤を含まない比較例2および重合禁止剤を含まない比較例3の粉体塗料から形成された硬化膜は、ゆず肌が発生し、硬化膜は外観に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明の粉体塗料を用いて形成された硬化膜を有する塗装物品は、表面平滑性に優れ、ゆず肌等の外観異常がなく、高い対候性、対汚染性等を有することから、電波鉄塔、電力鉄塔、ガードレール、自動車、鉄道車両、航空機等の外装用建築材、信号機のポール、標識等に利用可能である。

なお、2014年4月18日に出願された日本特許出願2014-086256号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] フッ素樹脂（A）と、
前記フッ素樹脂（A）に対して2～60質量ppmのカリウム、ナトリウムおよびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素（B）と、
前記フッ素樹脂（A）に対して10～10,000質量ppmの光安定剤（C）と、
前記フッ素樹脂（A）に対して10～5,000質量ppmの重合禁止剤（D）とを、含有することを特徴とする粉体塗料。
- [請求項2] 前記フッ素樹脂（A）が、ポリビニリデンフルオリド、およびフルオロオレフィンに基づく単位と反応性基を有する単位とを含む共重合体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に記載の粉体塗料。
- [請求項3] 前記フッ素樹脂（A）が、ガラス転移温度が30℃以上のフッ素樹脂である、請求項1または2に記載の粉体塗料。
- [請求項4] 前記フッ素樹脂（A）の数平均分子量が3,000～50,000である、請求項1～3のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項5] さらに、フッ素樹脂（A）に対して0.1～30質量ppmの遊離塩素原子を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項6] 前記遊離塩素原子に対する前記金属元素（B）の質量比が、1.0～10.0である、請求項5に記載の粉体塗料。
- [請求項7] さらに、フッ素樹脂（A）の100質量部に対して10～400質量部の非フッ素樹脂（E）を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項8] 前記光安定剤（C）が、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である請求項1～7のいずれか一項に記載の粉体塗料。
- [請求項9] 前記重合禁止剤（D）が、ヒドロキノンである請求項1～8のい

ずれか一項に記載の粉体塗料。

[請求項10] 前記非フッ素樹脂（E）が、アクリル樹脂、またはポリエステル樹脂である、請求項7～9のいずれか一項に記載の粉体塗料。

[請求項11] 基材の表面に、請求項1～10のいずれか一項に記載の粉体塗料の硬化膜を有する、塗装物品。

[請求項12] 前記硬化膜の厚さが、100～1,000 μ mである、請求項11に記載の塗装物品。

[請求項13] 前記硬化膜の水接触角が、1～55°である、請求項11または12に記載の塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D123/28(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D127/16(2006.01)i, C09D157/08(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D201/04, C09D4/02, C09D5/03, C09D7/12, C09D123/28, C09D127/12, C09D127/16, C09D157/08, C09D167/00, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-096377 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; examples (particularly, example 1) (Family: none)	1-13
Y	WO 2014/002964 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 January 2014 (03.01.2014), claims; paragraphs [0078] to [0080]; examples (particularly, examples 1 to 2, 14 to 34) & US 2015/0072151 A1 & CN 104334660 A & TW 201410809 A	1-13
Y	JP 2003-105270 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims; paragraphs [0025] to [0029], [0043] to [0044], [0047]; examples (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 June 2015 (11.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061495

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-206070 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 26 July 2002 (26.07.2002), claims; paragraph [0034] (Family: none)	1-13
Y	JP 2002-363446 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims; paragraph [0026] (Family: none)	1-13
Y	JP 2005-532467 A (Merck Patent GmbH), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0002], [0021] & US 2006/0155007 A1 & WO 2004/029144 A2 & EP 1517951 A2 & DE 10228186 A1 & CN 1662594 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061495

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C09D201/00(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09D201/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D123/28(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D127/16(2006.01)i, C09D157/08(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09D201/04, C09D4/02, C09D5/03, C09D7/12, C09D123/28, C09D127/12, C09D127/16, C09D157/08, C09D167/00, C09D201/00</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-096377 A (旭硝子株式会社) 2003. 04. 03, 特許請求の範囲、実施例（特に、実施例1）等（ファミリーなし）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2014/002964 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 01. 03, 請求の範囲、[0078] - [0080]、実施例（特に、例1-2, 14-34）等 & US 2015/0072151 A1 & CN 104334660 A & TW 201410809 A</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-105270 A (旭硝子株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲、【0025】 - 【0029】、【0043】 - 【0044】、【0047】、実施例等（ファミリーなし）</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2003-096377 A (旭硝子株式会社) 2003. 04. 03, 特許請求の範囲、実施例（特に、実施例1）等（ファミリーなし）	1-13	Y	WO 2014/002964 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 01. 03, 請求の範囲、[0078] - [0080]、実施例（特に、例1-2, 14-34）等 & US 2015/0072151 A1 & CN 104334660 A & TW 201410809 A	1-13	Y	JP 2003-105270 A (旭硝子株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲、【0025】 - 【0029】、【0043】 - 【0044】、【0047】、実施例等（ファミリーなし）	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2003-096377 A (旭硝子株式会社) 2003. 04. 03, 特許請求の範囲、実施例（特に、実施例1）等（ファミリーなし）	1-13												
Y	WO 2014/002964 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 01. 03, 請求の範囲、[0078] - [0080]、実施例（特に、例1-2, 14-34）等 & US 2015/0072151 A1 & CN 104334660 A & TW 201410809 A	1-13												
Y	JP 2003-105270 A (旭硝子株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲、【0025】 - 【0029】、【0043】 - 【0044】、【0047】、実施例等（ファミリーなし）	1-13												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11. 06. 2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23. 06. 2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>井上 恵理</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<table border="1"> <tr> <td>4V</td> <td>4767</td> </tr> </table>	4V	4767										
4V	4767													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-206070 A (日本ペイント株式会社) 2002. 07. 26, 特許請求の範囲、【0034】等 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2002-363446 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 12. 18, 特許請求の範囲、【0026】等 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2005-532467 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2005. 10. 27, 特許請求の範囲、【0002】、【0021】等 & US 2006/0155007 A1 & WO 2004/029144 A2 & EP 1517951 A2 & DE 10228186 A1 & CN 1662594 A	1-13