(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106867331 B
(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201710152932.1

(22)申请日 2013.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106867331 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(30)优先权数据
2012-146412 2012.06.29 JP

(62)分案原申请数据
201380029151.3 2013.06.24

(73)专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 斋藤俊　内田幸治

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 刘多益

(51)Int.Cl.
C09D 127/16(2006.01)
C09D 167/02(2006.01)
C09D 5/03(2006.01)
C09D 7/61(2018.01)

(56)对比文件
JP 平3-95276 A,1991.04.19,
JP 平3-95276 A,1991.04.19,
CN 101665652 A,2010.03.10,
庄爱玉.5.光稳定剂的应用.《中国粉末涂料信息与应用手册》.化学工业出版社,2012,

审查员 陈娇

权利要求书1页　说明书22页

(54)发明名称

粉体涂料组合物、固化膜的制造方法及涂装物品

(57)摘要

本发明提供一种通过一次涂布涂装能够形成在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中氟树脂层和聚酯层发生层分离，且耐水性、耐化学品性和耐候性优异的固化膜的粉体涂料组合物。一种粉体涂料组合物，它是含有氟树脂(A)、聚酯聚合物(B)、固化剂(C)、紫外线吸收剂(D)、和颜料(E)的粉体涂料组合物，其中，聚酯聚合物(B)是具有来源于碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物的单元和来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元的聚酯聚合物，颜料(E)是氧化钛含量被调整为83～90质量%的氧化钛颜料。

CN 106867331 B

1.一种粉体涂料组合物,它是含有氟树脂(A)、聚酯聚合物(B)、固化剂(C)、紫外线吸收剂(D)、和颜料(E)的粉体涂料组合物,其特征在于,聚酯聚合物(B)是具有来源于间苯二甲酸的单元和来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元的聚酯聚合物,颜料(E)是氧化钛含量被调整为83～90质量%的氧化钛颜料。

2.如权利要求1所述的粉体涂料组合物,其特征在于,所述氟树脂(A)是含羟基含氟聚合物(A1)。

3.如权利要求1所述的粉体涂料组合物,其特征在于,所述氟树脂(A)是聚偏氟乙烯。

4.一种粉体涂料组合物,它是含有含羟基含氟聚合物(A1)、聚酯聚合物(B)、封端化异氰酸酯类固化剂(C1)、选自无机类紫外线吸收剂和分子量为200～1000且熔点为50～150℃的有机类紫外线吸收剂的紫外线吸收剂(D1)、和颜料(E)的粉体涂料组合物,其特征在于,聚酯聚合物(B)是具有来源于间苯二甲酸的单元和来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元的聚酯聚合物,颜料(E)是氧化钛含量被调整为83～90质量%的氧化钛颜料。

5.如权利要求1～4中任一项所述的粉体涂料组合物,其特征在于,所述聚酯聚合物(B)以相对于聚酯聚合物中的全部单元为30～60摩尔%的比例含有所述来源于间苯二甲酸的单元,且数均分子量为500～5000。

6.如权利要求1～4中任一项所述的粉体涂料组合物,其特征在于,所述氟树脂(A)和所述聚酯聚合物(B)的含有比率以质量比计为70/30～10/90。

7.如权利要求1～4中任一项所述的粉体涂料组合物,其特征在于,相对于所述氟树脂(A)和所述聚酯聚合物(B)的总量100质量份,所述固化剂(C)的含量为10～100质量份。

8.如权利要求1～4中任一项所述的粉体涂料组合物,其特征在于,还含有分子量为300～5000、熔点为50～250℃的受阻胺类光稳定剂(G)。

9.一种固化膜的制造方法,其特征在于,将权利要求1～8中任一项所述的粉体涂料组合物涂装于基材,在基材上形成由所述粉体涂料组合物的熔融物构成的涂膜,使所述粉体涂料组合物中的反应成分反应,接着,将熔融状态的涂膜冷却至室温,使其固化。

10.一种涂装物品,其特征在于,在表面具有由权利要求9所述的制造方法制得的固化膜。

粉体涂料组合物、固化膜的制造方法及涂装物品

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/JP2013/067283，国际申请日为2013年6月24日的PCT国际申请进入中国阶段后国家申请号为201380029151.3的标题为“粉体涂料组合物、固化膜的制造方法及涂装物品”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及粉体涂料组合物、固化膜的制造方法及涂装物品。

背景技术

[0003] 近年来，全球暖化及臭氧层破坏、酸雨等的全球规模的环境破坏问题大大加快，需要国际性的地球环境污染对策，相应地逐渐从环境保护的观点进行各种限制。其中，有机溶剂(VOC)释放到大气中是大问题，在各业界，强化VOC限制的潮流与脱有机溶剂化(脱VOC)的活动也开始活跃起来。涂料业界中，作为可代替现有的有机溶剂型涂料的涂料，对于作为完全不含VOC、不需要废气处理和废水处理且能够回收再利用的环境友好型涂料的粉体涂料的期待也提高了。

[0004] 作为粉体涂料，主要使用丙烯酸树脂类、聚酯树脂类、环氧树脂类的粉体涂料。但是，这些粉体涂料具有耐候性差的缺点。

[0005] 另一方面，作为改良该缺点的粉体涂料，还开发了使用氟树脂的氟树脂类粉体涂料(例如，参照专利文献1)。

[0006] 此外，以降低成本等为目的还提出了将聚酯树脂和氟树脂掺合而得的粉体涂料(例如，参照专利文献2)。

[0007] 将聚酯树脂和氟树脂掺合而得的粉体涂料与丙烯酸树脂类、聚酯树脂类、环氧树脂类的粉体涂料相比，耐候性优异，但是根据所使用的聚酯的种类，有时会不易表现出来自氟树脂层的耐候性提高的效果。

[0008] 此外，通过在聚酯树脂上涂布氟树脂，进行两次涂布，也能够以低成本形成耐候性优异的涂膜，但是由于必须进行两次涂布，涂膜的形成工序变得繁杂。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利特开2008-266361号公报

[0012] 专利文献2:日本专利特开2011-12119号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本发明的目的是提供一种通过一次涂布涂装能够形成具有氟树脂层和聚酯层、且耐水性、耐化学品性和耐候性优异的固化膜的粉体涂料组合物。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明提供具有下述[1]～[12]的构成的粉体涂料组合物、固化膜的制造方法以

及涂装物品。

[0017] [1]一种粉体涂料组合物，它是含有氟树脂(A)、聚酯聚合物(B)、固化剂(C)和紫外线吸收剂(D)的粉体涂料组合物，其中，聚酯聚合物(B)是具有来源于碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物的单元和来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元的聚酯聚合物。

[0018] [2]如[1]所述的粉体涂料组合物，其中，上述氟树脂(A)是含羟基含氟聚合物(A1)。

[0019] [3]如[1]所述的粉体涂料组合物，其中，上述氟树脂(A)是聚偏氟乙烯。

[0020] [4]一种粉体涂料组合物，它是含有含羟基含氟聚合物(A1)、聚酯聚合物(B)、封端化异氰酸酯类固化剂(C1)、以及选自无机类紫外线吸收剂和分子量为200～1000且熔点为50～150℃的有机类紫外线吸收剂的紫外线吸收剂(D1)的粉体涂料组合物，其中，聚酯聚合物(B)是具有来源于碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物的单元和来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元的聚酯聚合物。

[0021] [5]如[1]～[4]中任一项所述的粉体涂料组合物，其中，上述聚酯聚合物(B)中的来源于芳香族多元羧酸化合物的单元包含选自来源于邻苯二甲酸的单元、来源于间苯二甲酸的单元、来源于对苯二甲酸的单元、来源于萘二甲酸的单元、来源于偏苯三酸的单元以及来源于均苯四酸的单元的至少一种单元。

[0022] [6]如[1]～[5]中任一项所述的粉体涂料组合物，其中，上述聚酯聚合物(B)以相对于聚酯聚合物中的全部单元为30～60摩尔％的比例含有上述来源于芳香族多元羧酸化合物的单元，且数均分子量为500～5000。

[0023] [7]如[1]～[6]中任一项所述的粉体涂料组合物，其中，上述氟树脂(A)和上述聚酯聚合物(B)的含有比率以质量比计为70/30～10/90。

[0024] [8]如[1]～[7]中任一项所述的粉体涂料组合物，其中，相对于上述氟树脂(A)和上述聚酯聚合物(B)的总量100质量份，上述固化剂(C)的含量为10～100质量份。

[0025] [9]如[1]～[8]中任一项所述的粉体涂料组合物，其中，还含有颜料(E)。

[0026] [10]如[1]～[9]中任一项所述的粉体涂料组合物，其中，还含有分子量为300～5000、熔点为50～250℃的受阻胺类光稳定剂(G)。

[0027] [11]一种固化膜的制造方法，其中，将上述[1]～[10]中任一项所述的粉体涂料组合物涂装于基材，在基材上形成由上述粉体涂料组合物的熔融物构成的涂膜，使上述粉体涂料组合物中的反应成分反应，接着，将熔融状态的涂膜冷却至室温，使其固化。

[0028] [12]一种涂装物品，其在表面具有由上述[11]所述的制造方法制得的固化膜。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的粉体涂料组合物能形成固化膜，该固化膜虽然是由一次涂布涂装而形成的涂膜，也可在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中氟树脂层和聚酯层发生层分离而形成两层结构的固化膜，其结果是耐水性、耐化学品性和耐候性优异。

具体实施方式

[0031] 本说明书中的“涂膜”是将本发明的粉体涂料组合物涂装而形成的由该粉体涂料组合物的熔融物构成的膜。

[0032] 本说明书中的“固化膜”是通过将上述涂膜固化而形成的膜。

[0033] 本说明书中的“一次涂布涂装”是指仅进行一次涂装的方法。

[0034] 本说明书中的粉体涂料组合物的“熔融、固化过程”是指使粉体涂料组合物处于熔融状态，使其中的反应成分反应，然后使其固化为止的过程。

[0035] 本说明书中的“单元”是指存在于聚合物中构成聚合物的来源于单体的部分。通过具有碳-碳不饱和双键的单体的加成聚合而产生的来源于该单体的单元是该不饱和双键断裂而产生的2价单元。构成聚酯聚合物的来源于多元羧酸化合物的单元是指从多元羧酸化合物的至少一个羧基除去羟基而得的1价以上的单元，来源于多元醇化合物的单元是从多元醇化合物的至少一个羟基除去氢原子而得的1价以上的单元。此外，在聚合物形成某单元的结构后发生化学转化而得的物质也称为单元。

[0036] 另外，以下根据情况，将来源于各单体化合物的单元以该单体化合物名加上“单元”的名称来称呼。

[0037] [粉体涂料组合物]

[0038] 将本发明的粉体涂料组合物一次涂布涂装于基材，形成由粉体涂料组合物的熔融物构成的涂膜，使该组合物中的反应成分反应，然后在使涂膜冷却固化时，发生层分离而形成以氟树脂(A)为主成分的氟树脂层和以聚酯聚合物(B)为主成分的聚酯层。聚酯层配置在基材侧，氟树脂层配置在空气侧。

[0039] 本发明的粉体涂料组合物含有氟树脂(A)、聚酯聚合物(B)、固化剂(C)和紫外线吸收剂(D)。此外，根据需要可以含有固化催化剂(F)、受阻胺稳定剂(G)和其他成分(H)。

[0040] 以下，对本发明进行详细说明。

[0041] 1.氟树脂(A)

[0042] 本发明中的氟树脂(A)包括氟代烯烃的均聚物和共聚物等的含氟聚合物。共聚物的情况下，可例举2种以上的氟代烯烃的共聚物、1种以上的氟代烯烃与1种以上的氟代烯烃以外的含氟单体的共聚物、1种以上的氟代烯烃与1种以上的不具有氟原子的单体的共聚物等。

[0043] 氟代烯烃是烃类烯烃(通式C_nH_{2n})的1个以上的氢原子被氟原子取代而得的化合物。

[0044] 氟代烯烃的碳数优选2～8，更优选2～6。

[0045] 氟代烯烃中的氟原子的数量优选在2以上，更优选3～4。如果氟原子的数量在2以上，则固化膜的耐候性优异。氟代烯烃中，未被氟原子取代的氢原子的1个以上可以被氯原子取代。如果存在氯原子，则容易使颜料等、特别是花青蓝(日文：シアニンブルー)及花青绿(日文：シアニングリーン)等有色的有机颜料分散。此外，可以将含氟聚合物的玻璃化温度设计为50℃以上，可防止粘连。

[0046] 作为氟代烯烃，优选选自四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯、偏氟乙烯及氟乙烯的1种以上，更优选四氟乙烯、三氟氯乙烯。

[0047] 氟代烯烃可以单独使用1种，也可以2种以上并用。

[0048] 作为氟代烯烃单元，优选通过氟代烯烃的聚合而直接形成的单元。

[0049] 作为本发明中的氟树脂(A)，可例举例如四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(以下也记为“PFA”)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(以下也记为“FEP”)、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)-六氟丙烯共聚物(以下也记为“EPA”)、乙烯-四氟乙烯共聚物(以下也记为

“ETFE”)、聚偏氟乙烯(以下也记为“PVDF”)、聚氟乙烯(以下也记为“PVF”)、聚三氟氯乙烯(以下也记为“PCTFE”)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(以下也记为“ECTFE”)等。

[0050] 这些含氟聚合物根据需要还可以在不损害其本质的特性的范围内包含来源于其他单体的单元。

[0051] 来源于其他单体的单元表示:作为构成该含氟聚合物的单元,基于除形成必需单元的单体(例如ETFE中的乙烯和四氟乙烯、PFA中的四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚))以外的单体的单元。

[0052] 从对基材(特别是铝制基材)的密合性优异、基于密封剂的铝制幕墙的固定容易等的角度来看,特别优选PVDF。

[0053] 作为本发明中的氟树脂(A),优选熔点在300℃以下熔融的含氟聚合物。更优选200℃以下,特别优选180℃以下。如果在上限值以下,则固化膜的平滑性优异。

[0054] 作为本发明中的氟树脂(A),可以是具有反应性基团的含氟聚合物。作为反应性基团,可例举羟基、羧基、氨基等。作为氟树脂(A),特别优选含有羟基的含氟聚合物(A1)(以下也记为“含羟基含氟聚合物(A1)”)。含羟基含氟聚合物(A1)因为含有羟基,所以在使用异氰酸酯类固化剂(特别是封端化异氰酸酯类固化剂(C1))作为固化剂时,固化速度优异。此外,在容易使颜料等分散、可获得高光泽(以60°光泽度计,为60以上)的固化膜的方面是优选的。

[0055] 作为含羟基含氟聚合物(A1),优选具有来源于氟代烯烃的单元、来源于能与氟代烯烃共聚的具有羟基的单体(以下记为“单体(a1)”)的单元、和根据需要含有的来源于除氟代烯烃和单体(a1)以外的其他单体(以下记为“单体(a2)”)的单元的含羟基含氟聚合物。

[0056] 此外,作为含羟基含氟聚合物(A1),可以是通过聚合物的反应性基团转化引入羟基而得的含羟基含氟聚合物。作为这样的含羟基含氟聚合物,优选使具有来源于氟代烯烃的单元、来源于具有除羟基以外的反应性官能团的单体的单元、和根据需要含有的上述单体(a2)的含氟聚合物与具有与上述反应性官能团反应的第二反应性官能团和羟基的化合物反应而得的含氟聚合物(A1-2)。

[0057] 作为与上述单体(a1)和单体(a2)等的氟代烯烃共聚的单体,可以是除氟代烯烃以外的具有氟原子的单体,但优选不具有氟原子的单体。

[0058] 单体(a1)是具有羟基的单体。

[0059] 作为具有羟基的单体,可例举例如烯丙醇;2-羟乙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、环己二醇单乙烯基醚等的羟烷基乙烯基醚;2-羟乙基烯丙基醚等的羟烷基烯丙基醚;羟基丙酸乙烯酯等的羟基烷酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸羟乙酯等的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。

[0060] 单体(a1)可以单独使用1种,也可以2种以上并用。

[0061] 作为单体(a2),优选乙烯类单体、即具有碳-碳双键的化合物。乙烯类单体与氟代烯烃的交替共聚合性优异,可以提高聚合收率。此外,即使是在未反应而残存的情况下,对固化膜的影响也小,且在制造工序中容易除去。

[0062] 作为乙烯类单体,可例举例如乙烯基醚、烯丙基醚、羧酸乙烯酯、羧酸烯丙酯、烯烃等。

[0063] 作为乙烯基醚,可例举例如环己基乙烯基醚(CHVE)等的环烷基乙烯基醚;壬基乙

烯基醚、2-乙基已基乙烯基醚、已基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚等的烷基乙烯基醚。

[0064] 作为烯丙基醚，可例举例如乙基烯丙基醚、已基烯丙基醚等的烷基烯丙基醚。

[0065] 作为羧酸乙烯酯，可例举例如乙酸、丁酸、叔戊酸、苯甲酸、丙酸等的羧酸的乙烯酯。此外，作为具有支链状的烷基的羧酸的乙烯酯，也可使用市售的ベオバ-9、ベオバ-10(均为壳牌化学公司制，商品名)等。

[0066] 作为羧酸烯丙酯，可例举例如上述羧酸乙烯酯中举出的羧酸的烯丙酯。

[0067] 作为烯烃，可例举例如乙烯、丙烯、异丁烯等。

[0068] 单体(a2)可以单独使用1种，也可以2种以上并用。

[0069] 作为含羟基含氟聚合物(A1)，优选使用四氟乙烯或三氟氯乙烯作为氟代烯烃、使用环烷基乙烯基醚或烷基乙烯基醚作为单体(a1)、使用羟烷基乙烯基醚或羧酸乙烯酯作为单体(a2)而得的含氟聚合物。特别优选使用四氟乙烯作为氟代烯烃、使用叔丁基乙烯基醚作为单体(a1)、使用羟烷基乙烯基醚和羧酸乙烯酯作为单体(a2)而得的共聚物，使用三氟氯乙烯作为氟代烯烃、使用叔丁基乙烯基醚作为单体(a1)、使用羟烷基乙烯基醚和羧酸乙烯酯作为单体(a2)而得的共聚物。

[0070] 氟代烯烃单元在含羟基含氟聚合物(A1)中的比例优选相对于含羟基含氟聚合物(A1)中的全部单元为30～70摩尔%，更优选40～60摩尔%。如果氟代烯烃单元在上述下限值以上，则固化膜的耐候性优异。如果氟代烯烃单元在上述上限值以下，则层分离时氟树脂层和聚酯层的密合性优异。

[0071] 含羟基含氟聚合物(A1)中的单体(a1)单元的比例优选0.5～20摩尔%，更优选1～15摩尔%。如果单体(a1)单元的比例在上述下限值以上，则层分离时氟树脂层和聚酯层的密合性优异。如果单体(a1)单元的比例在上述上限值以下，则固化膜的耐擦伤性优异。

[0072] 含羟基含氟聚合物(A1)中的单体(a2)单元的比例优选20～60摩尔%，更优选30～50摩尔%。如果单体(a2)单元的比例在上述下限值以上，则含羟基含氟聚合物(A1)的玻璃化温度(以下也记为“Tg”)合适，容易制造粉体涂料。如果单体(a2)单元的比例在上述上限值以下，则层分离时氟树脂层和聚酯层的密合性优异。

[0073] 含羟基含氟聚合物(A1)的数均分子量优选3000～50000，更优选5000～30000。如果含羟基含氟聚合物(A1)的数均分子量在上述下限值以上，则固化膜的耐水性、耐盐水性优异。如果含羟基含氟聚合物(A1)的数均分子量在上述上限值以下，则固化膜的平滑性优异。

[0074] 含羟基含氟聚合物(A1)的羟值优选5～100mgKOH/g，更优选10～80mgKOH/g。如果在下限值以上，则层分离时氟树脂层和聚酯层的密合性优异。如果在上限值以下，则在100℃以上的高温和10℃以下的低温下的温度循环下的固化膜的耐裂性优异。另外，羟值的测定可根据JIS K 1557-1(2007年度版)进行。

[0075] 含羟基含氟聚合物(A1)的Tg优选40～150℃，更优选45～120℃，进一步优选50～100℃。如果在下限值以上，则容易制造粉体涂料。如果在上限值以下，则固化膜的平滑性良好。

[0076] 2.聚酯聚合物(B)

[0077] 本说明书中的“聚酯聚合物”是来源于多元羧酸化合物的单元和来源于多元醇化

合物的单元通过酯键连接而成的聚合物，也可以具有除这两种单元以外的单元(例如，来源于羟基羧酸化合物的单元等)。

[0078] 聚酯聚合物的聚合链的末端是1价的单元，末端单元是来源于多元羧酸化合物的单元的情况下，其末端单元具有羧基，末端单元是来源于多元醇化合物的单元的情况下，其末端单元具有羟基。

[0079] 末端单元以外的单元由2价以上的单元构成，线状聚合物时，除末端单元外，仅由2价单元构成。即，线状的聚酯聚合物除了末端单元外，仅由来源于多元羧酸化合物的2价单元及来源于多元醇化合物的2价单元等的2价单元构成。支链状的聚酯聚合物具有至少1个的3价以上的单元，除该3价以上的单元和末端单元以外，实质上仅由2价单元构成。作为3价以上的单元，可例举从3价以上的多元羧酸化合物的3个以上的羧基分别除去羟基而得的单元、从3价以上的多元醇化合物的3个以上的羟基分别除去氢原子而得的单元等。

[0080] 另外，以下将来源于多元羧酸化合物的单元也称为“多元羧酸单元”，将来源于多元醇化合物的单元也称为“多元醇单元”。

[0081] 聚酯聚合物(B)是具有来源于碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物的单元和来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元的聚合物。

[0082] 聚酯聚合物(B)优选为线状聚合物或具有少数分支的支链聚合物，更优选线状聚合物。分支多的支链聚合物因为软化点及熔融温度容易变得较高，所以作为支链聚合物的聚酯聚合物(B)，优选软化点在200℃以下的聚合物。作为聚酯聚合物(B)，优选常温下为固体状、软化点为100～150℃的聚酯聚合物。

[0083] 在能够适当降低涂膜的熔融粘度的方面来看，数均分子量优选为5000以下。在能够适当降低涂膜的熔融粘度的方面来看，质量平均分子量优选为10000～20000。作为聚酯聚合物(B)，特别优选数均分子量为5000以下、且质量平均分子量为10000～20000。

[0084] 聚酯聚合物(B)通常具有能与固化剂(C)反应的反应性基团。聚酯聚合物(B)的聚合物链的末端单元的至少一部分优选为1价的多元羧酸单元或1价的多元醇单元，前者的情况下，该单元所具有的自由羧基作为反应性基团起作用，后者的情况下，该单元所具有的自由羟基作为反应性基团起作用。具有反应性基团的单元可以是末端单元以外的单元。例如，来源于具有3个以上的羟基的多元醇化合物的2价的多元醇单元因为是具有自由羟基的单元，聚酯聚合物(B)可以包含具有这样的反应性基团的2价以上的单元。

[0085] 作为聚酯聚合物(B)中的反应性基团，从固化膜的耐水性、耐碱性、耐酸性优异的方面考虑，优选羟基。聚酯聚合物通常具有羟基和羧基，作为聚酯聚合物(B)，优选主要具有羟基的聚酯聚合物。

[0086] 聚酯聚合物(B)的羟值优选20～100mgKOH/g，更优选30～80mgKOH/g。酸值优选1～80mgKOH/g，更优选3～50mgKOH/g。另外，羟值及酸值的测定可根据JIS K 0070(1992年度版)进行。

[0087] 聚酯聚合物(B)中的多元羧酸单元是来源于碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物的单元。碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物是具有芳香环和2个以上的羧基的化合物，羧基与芳香环的碳原子结合。此外，可以是具有2个羧基脱水而成的结构的酸酐。

[0088] 芳香环优选苯环或萘环，更优选苯环。苯环的情况下，1分子中可以存在2个苯环。

[0089] 上述芳香族多元羧酸化合物中的羧基的数量优选2～4个，特别优选2个。

[0090] 作为碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物，可例举例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三酸、均苯四酸、邻苯二甲酸酐等。

[0091] 作为多元羧酸单元，从固化膜的耐候性优异的方面来看，优选来源于间苯二甲酸的单元。

[0092] 聚酯聚合物(B)中的多元醇单元是来源于碳数2～10的多元醇化合物的单元。碳数2～10的多元醇化合物是具有2个以上的羟基的化合物，优选脂肪族多元醇及脂环族多元醇，更优选脂肪族多元醇。上述多元醇化合物中的羟基的数量优选2～4个，特别优选2个。

[0093] 作为碳数2～10的多元醇化合物，可例举例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、螺环二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇等。

[0094] 作为多元醇单元，从由于与基材的密合性优异且柔软性优异，所以即使施加热履历(热循环)也不易发生与氟树脂层的层间剥离的方面来看，优选来源于碳数3～8的多元醇的单元，更优选来源于碳数4～6的多元醇的单元。

[0095] 作为多元醇，优选例如新戊二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、三羟甲基丙烷等，从容易获得的方面来看，更优选新戊二醇、三羟甲基丙烷。

[0096] 聚酯聚合物(B)可通过采用上述的芳香族多元羧酸化合物和多元醇化合物作为原料，利用粉体涂料用聚酯聚合物制造的常规方法来制造。例如，将上述的原材料在200～280℃下进行酯化或酯交换反应后，在减压下使用催化剂于230～290℃进行缩聚反应，然后，用醇成分进行解聚反应得到聚酯聚合物(B)。

[0097] 为了使粉体涂料组合物在熔融、固化过程中氟树脂层和聚酯层容易层分离而形成两层结构的固化膜，优选聚酯聚合物(B)具有适当的酯基浓度和芳香环浓度。

[0098] 上述酯基浓度是指将聚酯聚合物(B)中的酯基的含有比例以质量％进行表示的值，通过按照下述式进行计算，可算出酯基浓度。

[0099] (酯基浓度)

[0100] 酯基浓度(％)＝2m/[(a+b)×m+a]

[0101] m:根据各单元的分子量的平均值和聚酯聚合物的数均分子量的值算出的聚酯聚合物中的单元个数的平均值。

[0102] a:多元醇单元的碳原子数的平均值。

[0103] b:多元羧酸单元的碳原子数的平均值。

[0104] 聚酯聚合物(B)的酯基浓度优选20～60质量％，更优选25～50质量％，特别优选30～40质量％。

[0105] 上述芳香环浓度是指将聚酯聚合物(B)中的芳香环的含有比例以质量％进行表示的值，通过按照下述式进行计算，可算出芳香环浓度。

[0106] (芳香环浓度)

[0107] 芳香环浓度(毫摩尔/克)＝[(为获得聚酯聚合物而使用的原料中的芳香环的总数(摩尔))/(为获得聚酯聚合物而使用的原料的总重量(克))]×1000

[0108] 聚酯聚合物(B)的芳香环浓度优选20～35质量％，更优选22～34质量％，特别优选25～33质量％。

[0109] 本发明的粉体涂料组合物中的聚酯聚合物(B)的含量相对于粉体涂料组合物中的

氟树脂(A)优选为10～90质量％，更优选30～70质量％。

[0110] 3.固化剂(C)

[0111] 本发明中，“固化剂(C)”是与氟树脂(A)及聚酯聚合物(B)的反应性基团反应，将该聚合物交联而高分子量化，使该聚合物固化的化合物。固化剂(C)具有2个以上能与羟基及羧基等的上述聚合物所具有的反应性基团反应的反应性基团。此外，固化剂(C)的反应性基团不优选常温下容易与聚合物的反应性基团反应的基团，而优选在粉体涂料组合物被加热熔融时能反应的反应性基团。例如，相较于常温下具有高反应性的异氰酸酯基，优选封端化异氰酸酯基。封端化异氰酸酯基在粉体涂料组合物被加热熔融时封端剂脱离而形成异氰酸酯基，该异氰酸酯基作为反应性基团发挥作用。

[0112] 作为固化剂(C)，可使用公知的化合物，可例举例如封端化异氰酸酯类固化剂、三聚氰胺树脂、胍胺树脂、磺酰胺树脂、尿素树脂、苯胺树脂等的胺类固化剂、β-羟烷基酰胺类固化剂、异氰脲酸三缩水甘油酯类固化剂。

[0113] 作为氟树脂(A)使用含羟基含氟聚合物(A1)的情况下，优选使用异氰酸酯类固化剂、胺类固化剂，其中，从与基材的密合性、涂装后的制品的加工性、固化膜的耐水性优异的方面来看，特别优选封端化异氰酸酯类固化剂(C1)。

[0114] 作为氟树脂(A)使用含羧基含氟聚合物的情况下，优选使用β-羟烷基酰胺类固化剂、异氰脲酸三缩水甘油酯类固化剂。

[0115] 固化剂(C)的软化温度优选10～120℃，更优选40～100℃。如果软化温度低于10℃，则粉体涂料在室温下固化或产生粒状的块，因而不理想。此外，如果超过120℃，则将粉体涂料熔融捏练进行制造时，难以将固化剂(C)均匀分散在涂料中，所得的固化膜的平滑性、固化膜的强度和耐湿性等下降。

[0116] 本发明的粉体涂料组合物中的固化剂(C)的含量在粉体涂料组合物中(100质量份)中优选1～50质量份，更优选3～30质量份。

[0117] 固化剂(C)可以单独使用1种，也可以2种以上并用。

[0118] 封端化异氰酸酯类固化剂(C1)优选在室温下为固体。封端化异氰酸酯类固化剂(C1)优选通过下述方法制造：使脂肪族、芳香族、和芳香脂肪族的二异氰酸酯与具有活性氢的低分子化合物反应得到多异氰酸酯，使所得的多异氰酸酯与封端剂反应，进行掩蔽。作为二异氰酸酯的具体例，可例举甲苯二异氰酸酯、4,4’-二苯基甲烷异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4’-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷二异氰酸酯、双(异氰酸酯甲基)环己烷异佛尔酮二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等。

[0119] 作为具有活性氢的低分子化合物，可例举水、乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、山梨糖醇、乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺、己二胺、异氰脲酸酯、脲二酮、含有羟基的低分子量聚酯、聚己内酯等。

[0120] 作为封端剂，可例举甲醇、乙醇、苄醇等醇类，苯酚、甲酚等酚类，己内酰胺、丁内酰胺等内酰胺类，环己酮、肟、甲基乙基酮肟等肟类。

[0121] 本发明的粉体涂料组合物中的封端化异氰酸酯类固化剂(C1)的含量优选异氰酸酯基相对于粉体涂料组合物中的羟基的摩尔比为0.05～1.5的量，更优选摩尔比为0.8～1.2的量。该摩尔比低于0.05的情况下，涂料的固化度不足，密合性、固化膜的硬度和耐化学品性等下降。该摩尔比如果超过1.5，则固化膜变脆，且固化膜的耐热性、耐化学品性、耐湿

性等下降。

[0122] 4.紫外线吸收剂(D)

[0123] 本发明的粉体涂料组合物中以保护聚酯层的目的包含紫外线吸收剂(D)。通过紫外线吸收剂(D)可抑制聚酯层的劣化，避免产生氟树脂层从聚酯层剥离的问题。

[0124] 在形成了氟树脂层和聚酯层的两层结构的固化膜时，紫外线吸收剂(D)可以集中地存在于氟树脂层和聚酯层中的任一层中，也可以同时存在于两层中。紫外线主要使聚酯层劣化，因此，为了减少入射至聚酯层的紫外线量，优选使紫外线吸收剂(D)集中存在于氟树脂层。

[0125] 为了在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中易使紫外线吸收剂集中存在于氟树脂层，优选考虑紫外线吸收剂的物性等，选择容易集中存在于氟树脂层的紫外线吸收剂，将其作为紫外线吸收剂(D)使用。例如，亲油性的紫外线吸收剂和亲水性的紫外线吸收剂的情况下，亲油性的紫外线吸收剂更容易集中存在于氟树脂层。此外，根据紫外线吸收剂的种类(化学结构的差异)、分子量、熔点及沸点等物性的差异，对含氟聚合物的亲和性有时会不同。

[0126] 作为紫外线吸收剂(D)，可使用有机类、无机类中任一种紫外线吸收剂。

[0127] 紫外线吸收剂(D)可单独使用1种，也可2种以上组合使用。

[0128] 作为有机类紫外线吸收剂，可例举例如水杨酸酯类、苯并三唑类、苯甲酮类、氰基丙烯酸酯类化合物等。

[0129] 作为有机类紫外线吸收剂，优选分子量为200～1000的化合物。如果分子量在200以上，则在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中不易挥发，会残留在固化膜中。如果分子量在1000以下，则会留在氟树脂层中。

[0130] 作为有机类紫外线吸收剂，优选熔点为50～150℃的化合物。如果熔点在50℃以上，则在熔融、固化过程中不易挥发，会残留在固化膜中。如果熔点在150℃以下，则在熔融、固化过程中容易熔融，可留在氟树脂层中。

[0131] 作为有机类紫外线吸收剂，优选挥发温度为180～400℃的化合物，更优选挥发温度为220～350℃的化合物。在熔融、固化过程中必须采用150～220℃的温度条件，所以从不易挥发且在熔融、固化过程中分离为两层时容易留在氟树脂层中的方面来看，优选上述的范围。

[0132] 有机类紫外线吸收剂可以使用市售品，作为市售品，可例举巴斯夫公司(BASF)制的「Tinuvin 326」(分子量:315.8、熔点:139℃)、「Tinuvin 405」(分子量:583.8、熔点:74～77℃)、「Tinuvin 460」(分子量:629.8、熔点:93～102℃)、「Tinuvin 900」(分子量:447.6、熔点:137～141℃)、「Tinuvin 928」(分子量:441.6、熔点:109～113℃)，科莱恩公司(Clariant)制的「Sanduvor VSU powder」(分子量:312.0、熔点:123～127℃)，科莱恩公司制的「Hastavin PR-25Gran」(分子量:250.0、熔点:55～59℃)等。

[0133] 作为无机类紫外线吸收剂，可例举包含氧化锌、氧化铈等紫外线吸收性氧化物的填料型无机类紫外线吸收剂等。

[0134] 优选使用氧化锌和氧化钛的复合粒子、氧化铈和氧化钛的复合粒子、氧化锌和氧化铈的复合粒子、氧化钛和氧化锌和氧化铈的复合粒子等。

[0135] 本发明的粉体涂料组合物中的紫外线吸收剂(D)的含量相对于粉体涂料组合物中

的氟树脂(A)优选为0.1～15质量%。紫外线吸收剂(D)的量过少的情况下,无法充分获得聚酯层的保护效果。

[0136] 另外,紫外线吸收剂(D)为无机类的情况下,特别优选0.01～3.0质量%。即使是少量也有效果,且不易劣化,因此可以持久。有机类的情况下,优选0.1～5质量%。由于具有容易劣化的倾向,所以需要稍多地进行掺合。

[0137] 5.颜料(E)

[0138] 本发明的粉体涂料组合物优选还含有颜料(E)。

[0139] 作为颜料(E),优选选自光泽颜料(日文:光輝顔料)、防锈颜料、着色颜料和体质颜料的至少一种。

[0140] 光泽颜料是用于使涂膜闪光的颜料。作为光泽颜料,可例举铝粉、镍粉、不锈钢粉、铜粉、青铜粉、金粉、银粉、云母粉、石墨粉、玻璃碎片、鳞片状氧化铁粉等。

[0141] 防锈颜料是用于需要防锈性的基材,防止基材的腐蚀和变质的颜料。防锈颜料优选对环境的负荷少的无铅防锈颜料。无铅防锈颜料可例举氰氨化锌、氧化锌、磷酸锌、磷酸钙镁、钼酸锌、硼酸钡、氰氨化锌钙等。

[0142] 着色颜料是使涂膜着色的颜料。作为着色颜料,可例举氧化钛、炭黑、氧化铁、酞菁蓝、酞菁绿、喹吖啶酮、异吲哚啉酮、苯并咪唑酮、二嗪等。

[0143] 体质颜料是为了提高涂膜的硬度且增加涂膜的厚度的颜料。此外,涂装基材被切割的情况下,从能够使切割面齐整的方面来看,也优选掺合体质颜料。体质颜料可以例举滑石、硫酸钡、云母、碳酸钙等。

[0144] 包含氧化钛的无机颜料在高温多湿地域容易进行光催化剂反应。光催化剂反应由水分和紫外线促进。无机颜料因为容易集中存在于聚酯层,所以氧化钛容易集中存在于聚酯层。但是,由本发明的粉体涂料组合物形成的固化膜的表面的氟树脂层不易透过水分,所以水分难以从固化膜的表面迁移至聚酯层。因此,聚酯层中即使存在氧化钛,由于水分少,聚酯层不易因光催化剂反应而劣化。因此,即使在作为颜料包含含有氧化钛的无机颜料的粉体涂料组合物的情况下,也可获得耐候性优异的固化膜。

[0145] 作为氧化钛,优选实施了表面处理使得光催化剂反应难以进行的氧化钛,具体而言,优选用二氧化硅、氧化铝、氧化锆、硒、多元醇等有机成分等进行表面处理后的氧化钛,更优选通过该表面处理,氧化钛含量被调整为83～90质量%的氧化钛。如果氧化钛含量在上述下限值以上,则固化膜的白度优异。如果在上述上限值以下,则聚酯层不易劣化,氟树脂层不易剥离。

[0146] 氧化钛可以使用市售品,作为市售品,可例举石原产业株式会社(石原産業社)制的“タイペークPFC105”(氧化钛含量:87质量%)、“タイペークCR95”(氧化钛含量:90质量%),堺化学株式会社(堺化学社)制的“D918”(氧化钛含量:85质量%)、杜邦公司制的“Ti-Pure R960”(氧化钛含量:89质量%)、“Ti-Select”(氧化钛含量:90质量%)等。

[0147] 本发明的粉体涂料组合物中的颜料(E)的含量相对于粉体涂料组合物中的氟树脂(A)优选为20～200质量%,更优选50～150质量%。

[0148] 6.固化催化剂(F)

[0149] 为了促进固化反应并赋予固化膜以良好的化学性能和物理性能的目的,本发明的粉体涂料组合物优选含有固化催化剂。

[0150] 作为使用封端化异氰酸酯类固化剂(C1)时的固化催化剂，优选例如辛酸锡、二月桂酸三丁基锡、二月桂酸二丁基锡等锡催化剂。

[0151] 固化催化剂可以使用1种，也可以2种以上并用。

[0152] 本发明的粉体涂料组合物中的固化催化剂的含量相对于颜料以外的固体成分的总量100质量份，优选为0.0001～10.0质量份。如果固化催化剂的含量在0.0001质量份以上，则容易充分获得催化剂效果。如果固化催化剂的含量在10.0质量份以下，则在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中，容易将被带入粉体涂料组合物中的空气等的气体脱除，由于气体残留而产生的固化膜的耐热性、耐候性和耐水性的下降少。

[0153] 7.受阻胺类光稳定剂(G)

[0154] 为了保护聚酯层免于受到透过氟树脂层的紫外线的损害，本发明的粉体涂料组合物优选含有受阻胺类光稳定剂(G)。

[0155] 作为受阻胺类光稳定剂(G)，从在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中容易迁移至聚酯层的方面来看，优选分子量为300～5000，且熔点为50～250℃的受阻胺类光稳定剂。

[0156] 从混炼时在粉体涂料组合物中均匀地扩散的观点来看，更优选分子量为400～4000、熔点为60～200℃的受阻胺类光稳定剂。

[0157] 受阻胺类光稳定剂(G)可单独使用1种，也可以2种以上并用。

[0158] 受阻胺类光稳定剂(G)可使用市售品，作为市售品，可例举巴斯夫公司制的“Tinuvin 111FDL”(分子量:2000～4000、熔点:63℃)、“Tinuvin 144”(分子量:685、熔点:146～150℃)、“Tinuvin 152”(分子量:756.6、熔点:83～90℃)，科莱恩公司制的“Sanduvor 3051powder”(分子量:364.0、熔点:225℃)，科莱恩公司制的“Sanduvor 3070powder”(分子量:1500、熔点:148℃)，科莱恩公司制的“VP Sanduvor PR-31”(分子量:529、熔点:120～125℃)。

[0159] 本发明的粉体涂料组合物中的受阻胺类光稳定剂(G)的含量相对于粉体涂料组合物中的氟树脂(A)优选为0.05～20质量％。氟树脂(A)是含羟基的氟聚合物(A1)的情况下，特别优选0.1～15质量％。受阻胺类光稳定剂(G)的量过少时，无法充分获得聚酯层的保护效果，此外，即使过多，效果也是饱和的。

[0160] 8.其他成分(H)

[0161] 本发明的粉体涂料组合物根据目的可以含有:超微粉合成二氧化硅等消光剂;非离子类、阳离子类或阴离子类的表面活性剂;均化剂;表面调整剂(能提高固化膜的表面平滑性);脱气剂(具有使被卷入粉体的空气、从固化剂(C)出来的封端剂、水分等放出到涂膜外而不留在固化膜内部的作用;通常是固体，但一旦熔融则粘度变得非常低);填充剂;热稳定剂;增稠剂;分散剂;防静电剂;防锈剂;硅烷偶联剂;防污剂;低污染化处理剂等。还可以含有丙烯酸树脂及环氧树脂等非氟树脂(聚酯聚合物(B)除外)等。

[0162] 丙烯酸树脂能提高颜料的分散性。作为丙烯酸树脂，优选具有羧基及羟基等反应性基团、且Tg为30～60℃的树脂。如果Tg在上述范围的下限值以上，则不易粘连，如果Tg在上述范围的上限值以下，则固化膜的表面平滑性优异。作为丙烯酸树脂，优选数均分子量为5000～50000的树脂。如果数均分子量在上述范围的下限值以上，则不易粘连，如果数均分子量在上述范围的上限值以下，则固化膜的表面平滑性优异。作为丙烯酸树脂，优选具有羧基且酸值为150～400mgKOH/g的树脂。如果酸值在上述范围的下限值以上，则具有提高颜料

的分散性的效果，如果酸值在上述范围的上限值以下，则固化膜的耐湿性优异。

[0163] 本发明的粉体涂料组合物中的其他成分的总含量优选在45质量％以下，更优选30质量％以下。在使用丙烯酸树脂的情况下，特别优选1～10质量％。

[0164] [粉体涂料组合物的制造方法]

[0165] 本发明的粉体涂料组合物可通过公知的方法来制造。可例举例如：将成分(A)～(D)和根据需要添加的成分(E)～(H)(以下也统一记为“原料”)分别预先粉碎成粉末状后进行混合的方法；将原料在固体状态下混合后粉碎成粉末状的方法；将原料在固体状态下混合后，进行熔融混炼、冷却制成块状，将其粉碎成粉末状的方法等。从为了使各成分均匀地分布在所得的粉末中，从而所得到固化膜的均质性优异的方面来看，优选将原料在固体状态下混合后，进行熔融混炼、冷却制成块状塊状，将其粉碎成粉末状的方法。

[0166] 原料在固体状态下的混合可通过使用高速混合机、V型混合机、反转混合机等混合机来实施。所使用的各成分优选使用粉末状的成分。各成分优选预先粉碎制成粉末状后使用。

[0167] 熔融混炼可采用单轴、双轴、行星变速等各种形式的挤出机来实施。将各成分的混合物在加热熔融状态下捏合以实现各成分的均匀化。优选将所挤压的熔融混炼物冷却，制成颗粒。

[0168] 颗粒的粉碎可通过使用销棒粉碎机(日文：ピンミル)、锤磨机、喷射磨机等粉碎机进行。粉碎后，优选进行分级。进行分级时，优选将粒径小于10μm的粒子及粒径超过100μm的粒子中的至少任一种除去。

[0169] 本发明的粉体涂料组合物的粒径优选例如以50％平均体积粒度分布计为25～50μm左右。粉体涂料组合物的粒径的测定通常采用捕捉细孔通过时的电位变化的形式、激光衍射方式、图像判断形式、沉降速度测定方式等的粒径测定机来实施。

[0170] [固化膜的制造方法]

[0171] 本发明的固化膜优选通过下述方法制造：将本发明的粉体涂料组合物涂装于基材，在基材上形成由上述粉体涂料组合物的熔融物构成的涂膜，使上述粉体涂料组合物中的反应成分反应，接着将熔融状态的涂膜冷却至室温(20～25℃)，使其固化。

[0172] 由粉体涂料组合物的熔融物构成的涂膜可以与在基材上涂装粉体涂料组合物同时形成，也可以在使粉体涂料组合物的粉体附着于基材后，在基材上将粉体加热熔融而形成。

[0173] 粉体涂料组合物几乎在被加热熔融的同时，其组合物中的反应成分开始反应，因此，粉体涂料组合物的加热熔融和对基材的附着需要同时进行或者在附着于基材后进行加热熔融。

[0174] 用于将粉体涂料组合物加热熔融，将该熔融状态维持规定时间的加热温度(以下也记为“烧结温度”)和加热维持时间(以下也记为“烧结时间”)可根据粉体涂料组合物的原料成分的种类及组成、所需的固化膜的膜厚等进行适当设定。烧结温度特别优选根据所使用的固化剂(C)的反应温度进行设定。例如，使用封端化多异氰酸酯类固化剂(C1)作为固化剂(C)时的烧结温度优选为170～210℃左右。烧结时间优选为5～120分钟，更优选为10～60分钟。

[0175] 烧结后的冷却可以是急速冷却、缓慢冷却中的任一种，从不易发生因氟树脂层和

聚酯层的固化收缩的差异引起的界面剥离的方面来看，优选缓慢冷却。

[0176] (涂装方法)

[0177] 作为本发明的粉体涂料组合物的涂装方法，可使用静电涂装法、静电喷射法、静电浸渍法、喷雾法、流动浸渍法、喷射法、喷雾法、喷镀法、等离子体喷镀法等。

[0178] 在将涂膜薄膜化的情况下，从涂膜的平滑性优异、且固化膜的隐蔽性优异的方面来看，也优选使用粉体涂装枪的静电涂装法。作为粉体涂装枪，可例举电晕带电型涂装枪或摩擦带电型涂装枪。电晕带电型涂装枪是对粉体涂料组合物进行电晕放电处理而喷射的装置，此外，摩擦带电型涂装枪是对粉体涂料组合物进行摩擦带电处理而喷射的装置。

[0179] 来自粉体涂装枪的粉体涂料组合物的吐出量优选设定为50～200g/分钟。此外，从涂布效率的观点来看，从粉体涂装枪的枪部分的前端到基材为止的距离优选设定为150～400mm。

[0180] 在从电晕带电型涂装枪吐出粉体涂料组合物而进行涂装时，通过电晕放电处理对构成粉体涂料组合物的成分施加的荷载电压为-50～-100KV，从涂布效率(粉体涂料组合物附着在基材上的比例)和涂膜的外观优异的方面来看，更优选设定为-60～-80KV。

[0181] 另一方面，在从摩擦带电型涂装枪吐出粉体涂料组合物而进行涂装时，从涂布效率和涂膜的外观优异的方面来看，优选以粉体涂料组合物的内部产生的电流值达到1.0～8.0μA的条件进行摩擦带电处理。

[0182] 工业上实施静电涂装法的情况下，例如设置未涂装的镜子，且将用于接地的接地后的导电性水平带式输送机铺设在涂装室内，在涂装室上部设置枪。这里，涂装图案宽带优选50～500mm，枪的运行速度优选1～30m/分钟，输送机速度优选1～50m/分钟的范围，也可以根据目的从这些范围选择合适的条件。

[0183] 作为形成膜厚较厚的固化膜的方法，优选流动浸渍法。流动浸渍法的情况下，较好是在收容了由空气等气体承载而流动的粉体的流动槽中，浸渍涂装面被加热至粉体涂料组合物的熔融温度以上的温度的基材，在使粉体附着于基材的涂装面的同时使其熔融，在基材上形成规定膜厚的涂膜后，将涂装后的基材从流动槽中取出，根据情况以规定时间维持涂膜的熔融状态，然后冷却，将熔融状态的涂膜冷却、固化，制成形成有固化膜的基材。对由流动浸渍法形成的固化膜的膜厚没有特别限定，但优选100～1000μm。

[0184] 流动浸渍法中的流动槽内的温度优选15～55℃，为了使粉体流动，吹入层中的空气基(日文:空気基)等气体的温度也优选15～55℃。在流动槽中浸渍时基材的至少涂装面的温度优选300～450℃，将该基材浸渍在流动槽内的时间优选1～120秒。较好是将从流动槽取出的基材于150～250℃的温度维持1～5分钟，然后冷却至室温。

[0185] 作为基材的材质，优选铝、铁、镁等金属类。

[0186] 对固化膜的厚度没有特别限制，通常在200μm以下。在设置在沿海的空调的室外机及信号机的电极、标牌等耐候性要求高的用途中，优选100～200μm。

[0187] [作用机理]

[0188] 本发明的粉体涂料组合物通过含有氟树脂(A)和聚酯聚合物(B)，可得到以氟树脂(A)为主成分的氟树脂层与以聚酯聚合物(B)为主成分的聚酯层发生了层分离的固化膜。聚酯层配置在基材侧，氟树脂层配置在空气侧。因此，可得到耐水性、耐化学品性和耐候性优异的固化膜。

[0189] 实施例

[0190] 下面示出实施例和比较例，对本发明进行详细说明。但是，本发明并不局限于这些例子。

[0191] 例1～12是制造例，例14、15、20、21、23、24、26～36是实施例，例16～19、22、25、37是比较例。

[0192] [评价方法]

[0193] (含氟共聚物、聚酯聚合物和丙烯酸树脂的玻璃化温度(Tg)及数均分子量(Mn))

[0194] Tg是通过差示扫描量热装置(DSC)测定的值。Mn是通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行聚苯乙烯换算而算出的值。

[0195] [例1:含羟基含氟聚合物(A1-1)的制造]

[0196] 在内容积250mL的不锈钢制带搅拌机的高压釜中导入51.2g环己基乙烯基醚(CHVE)(相当于单体(a2))、13.3g羟丁基乙烯基醚(HBVE)(相当于单体(a1))、55.8g二甲苯、15.7g乙醇、1.1g碳酸钾、0.7g的过氧化新戊酸叔丁酯(PBPV)的50质量％二甲苯溶液以及63g三氟氯乙烯(CTFE)(相当于氟代烯烃)。然后，慢慢升温到达55℃后保持20小时。接着，升温至65℃，保持5小时。然后冷却，进行过滤除去残渣，得到119.9g含羟基含氟聚合物(A1-1)。所得的含羟基含氟聚合物(A1-1)的Tg为54℃，Mn为12000。

[0197] [例2:含羟基含氟聚合物(A1-2)的制造]

[0198] 在内容积250mL的不锈钢制带搅拌机的高压釜中导入36.5g叔丁基乙烯基醚(t-BuVE)(相当于单体(a2))、3.8g乙基乙烯基醚(EVE)(相当于单体(a2))、13.7g羟丁基乙烯基醚(HBVE)(相当于单体(a1))、57.5g二甲苯、16.2g乙醇、1.1g碳酸钾、0.7g的过氧化新戊酸叔丁酯(PBPV)的50质量％二甲苯溶液以及65g三氟氯乙烯(CTFE)(相当于氟代烯烃)。之后进行与例1相同的操作，得到111.9g含羟基含氟聚合物(A1-2)。所得的含羟基含氟聚合物(A1-2)的Tg为54℃，Mn为18000。

[0199] [例3:含氟聚合物(A-3)]

[0200] 获得市售的下述聚偏氟乙烯(PVDF)并使用。

[0201] 制品名「PVDF DS203」(神舟新材料有限公司(SHENZHOU NEWMATERIAL CO.,LTD(東岳社))制)

[0202] 质量平均分子量(Mw):27万

[0203] 数均分子量(Mn):16万

[0204] 熔点:170℃

[0205] [例4:聚酯聚合物(B-1)的制造]

[0206] 在内容积250mL的不锈钢制带搅拌机的高压釜中投入31.7g间苯二甲酸、21.6g新戊二醇、2.0g二甲苯，将温度从100℃开始慢慢升温，于250℃进行4小时酯化反应。然后，添加0.01g三氧化锑作为催化剂，减压至0.5mmHg以下，于280℃进行3小时的缩聚反应，得到51.2g聚酯聚合物(B-1)。

[0207] 所得的聚酯聚合物(B-1)的Tg为58℃，Mn为4000。此外，通过^{1}H-NMR和^{13}C-NMR，确认每1分子平均的间苯二甲酸单元和新戊二醇单元的总数为20。羟值为30.0mgKOH/g，酸值为1.9mgKOH/g。此外，聚酯聚合物(B-1)的酯基浓度为35.63质量％，芳香环浓度为29.07质量％。

[0208] [例5:聚酯聚合物(B-2)的制造]

[0209] 除了将例4的间苯二甲酸改为对苯二甲酸以外,通过完全相同的方法得到50.9g聚酯聚合物(B-2)。

[0210] 所得的聚酯聚合物(B-2)的Tg为61℃,Mn为4400。此外,通过^{1}H-NMR和^{13}C-NMR,确认每1分子平均的对苯二甲酸单元和新戊二醇单元的总数为21。羟值为31.0mgKOH/g,酸值为1.8mgKOH/g。此外,聚酯聚合物(B-2)的酯基浓度为35.84质量%,芳香环浓度为29.24质量%。

[0211] [例6:聚酯聚合物(B-3)的制造]

[0212] 除了将例4的31.7g间苯二甲酸改为27.9g己二酸(不是碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物)以外,通过完全相同的方法得到47.0g聚酯聚合物(B-3)。

[0213] 所得的聚酯聚合物(B-3)的Tg为33℃,Mn为4900。此外,通过^{1}H-NMR和^{13}C-NMR,确认每1分子平均的己二酸单元和新戊二醇单元的总数为27。羟值为30.2mgKOH/g,酸值为2.3mgKOH/g。此外,聚酯聚合物(B-3)的酯基浓度为38.81质量%,芳香环浓度为0.0质量%。

[0214] [例7:聚酯聚合物(B-4)的制造]

[0215] 除了将例4的31.7g间苯二甲酸改为32.9g的1,4-环己二酸(不是碳数8～15的芳香族多元羧酸化合物)以外,通过完全相同的方法得到51.8g聚酯聚合物(B-4)。

[0216] 所得的聚酯聚合物(B-4)的Tg为43℃,Mn为3900。此外,通过^{1}H-NMR和^{13}C-NMR,确认每1分子平均的1,4-环己二酸单元和新戊二醇单元的总数为22。羟值为35.5mgKOH/g,酸值为2.1mgKOH/g。此外,聚酯聚合物(B-4)的酯基浓度为35.22质量%,芳香环浓度为0.0质量%。

[0217] [例8:聚酯聚合物(B-5)的制造]

[0218] 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机的四口烧瓶中投入95.8g邻苯二甲酸酐、13.6g乙二醇、60.0g环己酮,一边保持在60℃一边搅拌直至均匀。接着,将该混合物升温至140℃,一边维持在该温度一边继续反应,在反应率达到98%时结束反应。反应结束后,在减压下,从反应生成物中除去作为溶剂的环己酮,得到碳数18的二羧酸衍生物。

[0219] 除了将例4的31.7g间苯二甲酸改为68.4g上述的碳数18的二羧酸衍生物以外,通过完全相同的方法得到85.5g聚酯聚合物(B-5)。

[0220] 所得的聚酯聚合物(B-5)的Tg为68℃,Mn为3900。此外,通过^{1}H-NMR和^{13}C-NMR,确认每1分子平均的上述碳数18的二羧酸衍生物的单元和新戊二醇单元的总数为16。羟值为32.5mgKOH/g,酸值为2.0mgKOH/g。此外,聚酯聚合物(B-5)的酯基浓度为35.43质量%,芳香环浓度为36.89质量%。

[0221] [例9:丙烯酸树脂(1)的制造]

[0222] 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机、滴液漏斗的容量500mL的四口烧瓶中投入75g二甲苯,一边搅拌一边加热,升温至80℃。接着,在80℃的温度下预先将64g丙烯酸甲酯、36g丙烯酸、5g日油株式会社(日油社)制的过氧化物类聚合引发剂perhexyl O(日文:ペルヘキシルO)、以及25g二甲苯均匀混合,将所得的混合物(滴下成分)用2小时通过滴液漏斗匀速滴加。滴加结束后,于100℃保持7小时后,结束反应。反应结束后,在减压下,从反应生成物中除去作为溶剂的二甲苯,得到固体成分浓度为99.5质量%、Mw为31000、酸值为280.4mgKOH/g、Tg为36.8℃的具有羧基的丙烯酸树脂(1)。

[0223] [例10、11:丙烯酸树脂(2)和(3)的制造]

[0224] 除了将投入量改为表1的量以外,与例9同样地操作得到具有羧基的丙烯酸树脂(2)和(3)。另外,表1的甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸等一起均匀混合。

[0225] [表1]

[0226]

例	投入量(g)				评价				
	丙烯酸甲酯	丙烯酸	甲基丙烯酸甲酯	perhexyl O	生成物	固体成分浓度(质量%)	Mw	酸值(mgKOH/g)	Tg(℃)
9	64	36	0	5	丙烯酸树脂(1)	99.5	31,000	280.4	36.8
10	84	16	0	5	丙烯酸树脂(2)	99.6	29,000	124.6	20.0
11	30	16	54	5	丙烯酸树脂(3)	99.6	28,000	127.2	69.7

[0227] [例12:丙烯酸树脂(4)的制造]

[0228] 在具备冷却管、温度计的内容量1升的四口烧瓶中添加200mL去离子水、2g琥珀酸酯衍生物的反应性乳化剂JS2(三洋化成工业株式会社制)、2g聚氧乙烯壬基苯基醚(EO10),在氮气流下在温浴中达到80℃时,添加10mL过硫酸铵的2重量%水溶液,接着,用1小时滴加140.2g甲基丙烯酸甲酯、80.0g甲基丙烯酸乙酯和0.2g作为链转移剂的正十二烷基硫醇的混合物。然后立即添加1mL过硫酸铵的2重量%水溶液,开始反应。3小时后,将槽内温度升至85℃,保持1小时后,用300目的金属网过滤,得到蓝白色的水性分散液。将所得的水性分散液于-25℃冻结凝析,脱水清洗后,在80℃真空干燥,得到209.2g白色粉状的丙烯酸树脂(4)。所得的丙烯酸树脂(4)的Tg为90℃,Mw为21.万。

[0229] 另外,丙烯酸树脂的Tg、Mw按照以下示出的方法测定。

[0230] Tg:使用热分析系统(Thermal Analysis System,铂金埃尔默公司制),对10mg丙烯酸树脂在-25～200℃的温度范围内以升温速度10℃/分钟测定热平衡,从所得的图表的拐点通过中点法算出。

[0231] Mw:对于丙烯酸树脂的0.5%THF溶液,将载体(THF)的流量设为1.0mL/分钟,使用柱TSKgelG4000XL(东曹株式会社制),算出苯乙烯换算分子量。

[0232] [粉体涂料组合物的制造中使用的各成分]

[0233] 固化剂(C1-1):封端化异氰酸酯类固化剂,ベスタゴンB1530(商品名,德固赛公司(デグサ社)制)

[0234] 紫外线吸收剂(D-1):Tinuvin 326(商品名,巴斯夫公司制,分子量:315.8,熔点:139℃,挥发温度:325.2℃)

[0235] 紫外线吸收剂(D-2):Tinuvin 405(商品名,巴斯夫公司制,分子量:583.8,熔点:76.3℃,挥发温度:348.5℃)

[0236] 紫外线吸收剂(D-3):Tinuvin 928(商品名,巴斯夫公司制,分子量:441.6,熔点:113.5℃,挥发温度:296.9℃)

[0237] 紫外线吸收剂(D-4):Hostavin PR-25Gran(商品名,科莱恩公司制,分子量:250.0,熔点:58.6℃,挥发温度:213.8℃)

[0238] 紫外线吸收剂(D-5):Tinuvin 900(商品名,巴斯夫公司制,分子量:447.6,熔点:113.5℃,挥发温度:317.8℃)

[0239] 另外,紫外线吸收剂(D)的熔点和挥发温度的测定条件如下所述。

[0240] 熔点:使用热分析系统(铂金埃尔默公司制),对10mg的各紫外线吸收剂在-25～200℃的温度范围以升温速度10℃/分钟测定热平衡,将峰值作为熔点。

[0241] 挥发温度:使用TG/DTA 7200(SII纳米科技公司(エスアイアイ・ナノテクノロジー社)制),对10mg的各紫外线吸收剂在30～500℃的温度范围以升温速度10℃/分钟升温,将重量减少5%时的温度作为挥发温度。

[0242] 颜料(E-1):タイピュアR960(商品名,杜邦公司(デュポン社)制,氧化钛含量:89%)

[0243] 颜料(E-2):タイペークPFC105(商品名,石原产业株式会社制,氧化钛含量:87%)

[0244] 颜料(E-3):D918(商品名,堺化学株式会社制,氧化钛含量:85%)

[0245] 颜料(E-4):タイペークCR97(商品名,石原产业株式会社制,氧化钛含量:93%)

[0246] 颜料(E-5):TR-81(商品名,亨斯迈公司(ハンツマン社)制,氧化钛含量:93%)

[0247] 固化催化剂(F-1):二月桂酸二丁基锡

[0248] 固化催化剂(F-2):日东化成株式会社制,商品名"NEOSTANN U-600H"(三(2-乙基己酸)铋(95质量%)和2-乙基己酸(5质量%)的混合物)

[0249] 受阻胺类光稳定剂(G-1):Tinuvin 111FDL(商品名,巴斯夫公司制)

[0250] 脱气剂(H-1):苯偶姻

[0251] 表面调整剂(H-2):毕克化学公司(ビックケミー社)制,商品名:BYK-360P

[0252] [例14～34]

[0253] (粉体涂料组合物的制造)

[0254] 将表2和表3记载的成分和其掺合量(质量份)的总量用高速混合机(佑崎有限公司制)混合10～30分钟左右,得到粉末状的混合物。使用双轴挤出机(萨默普利姆公司(サーモプリズム社)制,16mm挤出机),在120℃的滚筒设定温度对该混合物进行熔融混炼,得到颗粒。对于该颗粒使用粉碎机(弗里奇公司(FRITSCH社)制,商品名:转子转速磨(ロータースピードミル)P14)在常温下粉碎,进行基于150目的分级,得到平均粒子径约为40μm的粉体涂料组合物。

[0255] 平均粒径是通过激光衍射式粒度分布测定机(新帕泰克公司(Sympatec社)制,商品名:Helos-Rodos)测定,基于50%平均体积粒度分布求得的值。

[0256] 使用所得的粉体涂料组合物,如后所述得到固化膜,进行各种评价。结果示于表2和表3。

[0257] (固化膜的评价)

[0258] <试验片的制作>

[0259] 使用粉体涂料组合物,使用静电涂装机(小野田混凝土株式会社(小野田セメント社)制,商品名:GX3600C)在进行了铬酸盐处理的铝板的一面进行静电涂装,在200℃气氛中保持20分钟,接着,放置冷却至室温,得到厚度55～65μm的带固化膜的铝板。将所得的带固化膜的铝板(1-1)作为试验片,实施了以下的试验。结果示于表2和表3。

[0260] <固化膜的外观>

[0261] 肉眼观察固化膜表面的状态,按照以下的基准进行判定。

[0262] ○(良好):固化膜的平滑性优异,未确认到排斥或润湿性不良等。

[0263] ×(不良):固化膜的平滑性差,确认有排斥或润湿性不良等。

[0264] 〈固化膜的分离性〉

[0265] 将带固化膜的铝板(1-1)切割,通过扫描电子显微镜对固化膜的截面进行观察。

[0266] 测定条件如下所述。

[0267] 装置:日本电子株式会社(日本電子社)制"JSM-5900LV";

[0268] 加速电压:20kV;

[0269] 倍率:10000倍。

[0270] 测定预处理:利用日本电子株式会社(JEOL社)制自动精细溅射镀膜仪"JFC-1300"进行20mA、45秒的铂镀覆。

[0271] 此外,按照以下的基准进行判定。

[0272] ○(良好):确认了氟树脂层和聚酯层的界面。

[0273] ×(不良):没有确认到氟树脂层和聚酯层的界面。

[0274] 〈耐沸水性〉

[0275] 将带固化膜的铝板(1-1)浸渍在离子交换水(95±5℃)中24小时,水冷后,使其干燥,按照基于JIS K5600-5-6(划格法)的方法评价固化膜的密合性,按照以下的基准进行了判定。

[0276] ○(良好):没有确认到固化膜的剥离。

[0277] ×(不良):确认到了固化膜的氟树脂层的剥离。

[0278] 〈耐盐酸性〉

[0279] 将10%盐酸水溶液在固化膜上滴10滴,用表面皿盖上,静置1周。使用离子交换水进行水洗,使其干燥,通过肉眼观察来评价固化膜的状态,用以下的基准进行判定。

[0280] ○(良好):没有确认到膨胀或固化膜的消失等(没有发生基材的腐蚀)。

[0281] ×(不良):确认到了膨胀或固化膜的消失等(基材发生了腐蚀)。

[0282] 〈耐碱性〉

[0283] 将10%氢氧化钠水溶液在固化膜上滴10滴,用表面皿盖上,静置1周。使用离子交换水进行水洗,使其干燥,通过肉眼观察来评价固化膜的状态,用以下的基准进行判定。

[0284] ○(良好):没有确认到膨胀或固化膜的消失等(没有发生基材的腐蚀)。

[0285] ×(不良):确认到了膨胀或固化膜的消失等(基材发生了腐蚀)。

[0286] 〈耐湿性〉

[0287] 对于带固化膜的铝板(1-1),在50℃和95RH%的耐湿环境下静置3000小时,使用离子交换水进行水洗、放冷和干燥后,通过肉眼观察来评价固化膜的状态,按照以下的基准进行判定。

[0288] ○(良好):没有确认到膨胀或固化膜的色味的变化。

[0289] ×(不良):确认到了膨胀或固化膜的色味的变化。

[0290] 〈耐盐水喷雾性〉

[0291] 对于带固化膜的铝板(1-1),在35℃盐水喷雾环境下静置3000小时,使用离子交换水进行水洗、放冷和干燥后,通过肉眼观察来评价固化膜的状态,按照以下的基准进行判定。

[0292] ○(良好):没有确认到锈的产生。

[0293] ×(不良):确认到了锈的产生。

[0294] 〈密封密合性〉

[0295] 使用静电涂装机(小野田混凝土株式会社制,商品名:GX3600C)在进行了铬酸盐处理的铝板的一面进行静电涂装,在气体式加热炉中,在200℃气氛中保持20分钟,接着,放置冷却至室温,得到厚度55～65μm的带固化膜的铝板(1-2)。

[0296] 作为密封剂,使用东丽道康宁株式会社制的"SH780"(商品名),实施铝板(1-1)和(1-2)的拉扯式附着性试验,进行了评价。

[0297] 拉扯式附着性试验的试验条件如下所述。

[0298] 装置:易高公司(エルコメーター社)制拉扯试验机

[0299] 车台(日文:ドリー)的直径:20mm

[0300] 此外,按照以下的基准进行判定。

[0301] ○(良好):由于密封剂的凝集破坏,台车剥离。

[0302] ×(不良):由于密封剂和基材的界面破坏,台车剥离。

[0303] 〈耐候性〉

[0304] 将带固化膜的铝板设置在冲绳县那霸市的室外,使用PG-1M(光沢计:日本电色工业株式会社(日本電色工業社))测定了即将设置前和3年后的固化膜表面的光泽。将即将设置前的光泽值记为100%时,将3年后的光泽值的比例作为光泽保持率(单元:%)算出,根据以下的基准判定耐候性。

[0305] 光泽保持率根据JIS K 5600-1-7进行测定、算出。

[0306] ○(良好):光泽保持率在80%以上,没有变色。

[0307] △(可):光泽保持率在60%以上且低于80%,没有变色。

[0308] ×(不良):光泽保持率低于60%,或变为黄色。

[0309] 〈加速耐久性〉

[0310] 使用氙气候试验机(须贺试验机株式会社(スガ試験機社)制),测定到氟树脂层剥离为止的时间(剥离时间)。另外,通常喷雾水,但使用了1%的过氧化氢水代替喷雾水进行了试验。

[0311] 试验条件如下所述。

[0312] 相对湿度:70%RH

[0313] 温度:50℃

[0314] 光源:80W/m^2(300～400nm)

[0315] 〈固化膜的表面平滑性〉

[0316] 根据PCI(粉末涂装学会),使用平滑性目视判定用标准板进行了判定。标准板是1～10的10块,随着数字增大,平滑性越优异。

[0317] [表2]

[0318]

例			14	15	16	17	18	19	20	21	22
使用量(g)	氟树脂(A)	(A1-1)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	–	50.0	52.0
		(A-3)	–	–	–	–	–	–	30.0	–	–
	聚酯聚合物(B)	(B-1)	117.0	–	–	–	–	117.0	117.0	–	–
		(B-2)	–	117.0	–	–	–	–	–	117.0	–
	聚酯聚合物	(B-3)	–	–	117.0	–	–	–	–	–	–
		(B-4)	–	–	–	117.0	–	–	–	–	–
		(B-5)	–	–	–	–	117.0	–	–	–	–
	固化剂(C)	(C1-1)	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	20.3	29.0	13.0
	紫外线吸收剂(D)	(D-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	–	0.1	0.1	–
	颜料(E)	(E-1)	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	73.5	105.0	35.0
	固化催化剂(F)	(F-1)	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0050	–	0.0050
		(F-2)	–	–	–	–	–	–	–	0.0063	–
	其他成分(H)	脱气剂(H-1)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	1.2	0.4
		表面调整剂(H-2)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.1	3.0	1.1
		丙烯酸树脂(4)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
所得的粉体涂料组合物			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
评价结果	固化膜的外观		○	○	○	○	○	○	○	○	△
	固化膜的分离性		○	○	×	×	×	○	○	○	–
	耐沸水性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐盐酸性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐湿性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	耐盐水喷雾性		○	○	×	×	×	○	○	○	○
	密封密合性(电加热炉)		○	○	×	×	×	–	○	○	○
	密封密合性(气体式加热炉)		○	×	×	×	×	–	○	○	○
	耐候性		○	△	×	×	×	×(光泽保持率在80%以上，但发生了黄变)	○	△	×

[0319] [表3]

[0320]

例			23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
使用量(质量份)	氟树脂(A)	含羟基含氟聚合物(A1-1)	16.7	15.7	15.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	聚酯聚合物(B)	(B-1)	38.9	–	–	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
		(B-2)	–	36.7	36.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	固化剂(C)	(C1-1)	9.5	12.6	12.6	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
	紫外线吸收剂(D)	(D-1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		(D-2)	4	4	–	–	–	–	–	–	–	4	4	4
		(D-3)	–	–	–	4	–	–	–	–	–	–	–	–
		(D-4)	–	–	–	–	4	–	–	–	–	–	–	–
		(D-5)	–	–	–	–	–	4	4	4	4	–	–	–
	颜料(E)	(E-1)	35	35	35	35	35	–	–	–	–	35	35	35
		(E-2)	–	–	–	–	–	35	–	–	–	–	–	–
		(E-3)	–	–	–	–	–	–	35	–	–	–	–	–
		(E-4)	–	–	–	–	–	–	–	35	–	–	–	–
		(E-5)	–	–	–	–	–	–	–	–	35	–	–	–
	固化催化剂(F)	(F-1)	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063
	受阻胺类光稳定剂(G)	(G-1)	2	2	–	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	其他成分(H)	脱气剂(H-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		表面调整剂(H-2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		丙烯酸树脂(1)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.0	–	–
		丙烯酸树脂(2)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.0	–
		丙烯酸树脂(3)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.0
所得的粉体涂料组合物			(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)
评价结果	耐候性		○	○	×	○	△	○	○	△	△	○	○	○
	加速耐候性(剥离时间(小时))		200	150	32	200	100	250	220	53	61	200	200	200
	固化膜的表面平滑性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	7	3	3

[0321] 如表2所示,关于使用粉体涂料组合物(1)、(2)、(7)、(8)制造的固化膜,观察到以聚酯层配置在基材侧、氟树脂层配置在空气侧的方式发生层分离,表现出优异的耐水性、耐化学品性和耐候性。

[0322] 关于使用不含聚酯聚合物(B)的粉体涂料组合物(3)～(5)、(9)而制造的固化膜,未观察到氟树脂层和聚酯层的层分离,耐水性、耐化学品性和耐候性不充分。

[0323] 关于使用不含紫外线吸收剂(D)的粉体涂料组合物(6)而制造的固化膜,在耐候性试验中确认到了黄变。认为其起因是聚酯层分解而生成的分解物。

[0324] 如表3的例23～27所示,使用含有紫外线吸收剂(D)和受阻胺类光稳定剂(G)的粉体涂料组合物(10)、(11)、(13)而制造的固化膜,在加速耐候性试验中,到氟树脂层剥离为止的时间是100小时以上,表现出特别优异的耐候性。另一方面,使用不含紫外线吸收剂(D)和受阻胺类光稳定剂(G)的粉体涂料组合物(12)而制造的固化膜,耐候性不充分。另外,与粉体涂料组合物(14)相比,(10)、(11)的耐候性优异,可认为其原因是粉体涂料组合物(14)中使用的紫外线吸收剂(D)的挥发温度为213.8℃,与烧结温度200℃比较接近,一部分挥发而导致的。

[0325] 如表3的例28～31所示,使用作为颜料(E)的氧化钛的含有率为83～90质量%的组合物时,耐候性优异。另一方面,使用氧化钛的含有率为83～90质量%以外的组合物时,在加速耐候性试验中,到氟树脂层剥离为止的时间为50～70小时左右。

[0326] 如表3的例32～34所示，使用丙烯酸树脂作为其他成分(H)时，确认到能提高固化膜的表面平坦性。使用了酸值为150～400mgKOH/g的丙烯酸树脂(1)的粉体涂料组合物(19)特别优异。

[0327] [例35～37]

[0328] 对于铬酸盐处理后的铝板，使用由例14、20、22制造的粉体涂料组合物(1)、(7)、(9)，实施了流动浸渍涂装。即，将铝板以380℃加热3分钟，然后，在调节至35℃的装有各粉体涂料组合物的流动槽内浸渍6秒后取出，于200℃加热2分钟，冷却至室温。所得的固化膜的平均厚度为300μm。

[0329] 通过肉眼观察来确认固化膜的外观、有无产生表面的气孔，示于表4。固化膜的外观的评价与例14相同。

[0330] [表4]

[0331]

例	35	36	37
粉体涂料组合物	(1)	(7)	(9)
固化膜的外观	○	○	×
气孔的产生	无	无	有

[0332] 使用含有聚酯聚合物(B)的粉体涂料组合物(1)、(7)且用流动浸渍法进行涂装而制造的固化膜，其外观优异。关于使用不含聚酯聚合物(B)的粉体涂料组合物(9)而制造的固化膜，确认了有气孔。

[0333] 产业上利用的可能性

[0334] 本发明可提供一种通过一次涂布涂装能够形成在粉体涂料组合物的熔融、固化过程中氟树脂层和聚酯层发生层分离，且耐水性、耐化学品性和耐候性优异的固化膜的粉体涂料组合物。因此，可以用于雨刮器、空调的室外机、信号机、电线杆、道路标示的柱、独立式住宅的屋顶、厢房、温水器的外装、变压器、NAS电池(日文:ナス電池)外包装、太阳能电池的背板、太阳热发电用集热镜的背面涂料、汽车用车身、汽车用保险杠、风力发电用的桨叶等的用途。

[0335] 这里引用2012年6月29日提出申请的日本专利申请2012-146412号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。