

(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
2016年5月19日(19.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/076235 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 127/12 (2006.01) C09D 127/16 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) C09D 153/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 201/06 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081380
- (22) 国際出願日: 2015年11月6日(06.11.2015)
- (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 2014-229271 2014年11月11日(11.11.2014) 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), ユーラシア (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))

(54) Title: POWDER COATING COMPOSITION, POWDER COATING AND PAINTED ARTICLE

(54) 発明の名称: 粉体塗料用組成物、粉体塗料および塗装物品

(57) Abstract: Provided are: a powder coating composition capable of forming a film having excellent water and oil repellency, capable of maintaining excellent water and oil repellency even when the surface is rubbed or when used in an environment in contact with water, and having excellent resistance to the adhesion of organisms such that organisms such as mold and algae do not easily adhere thereto; a powder coating; and a painted article. The powder coating composition contains a polymer (A) comprising at least one of a polymer (A1) and polyvinylidene fluoride, and a polymer (B). The polymer (A1) is a fluorine-containing non-block copolymer having a fluoroolefin-based unit and monomer-based unit having a crosslinking group. The polymer (B) is a fluorine-containing block copolymer having a segment (α) in which the content of fluorine atoms is at least 20 mass%, and a segment (β) in which the content of fluorine atoms is less than 20 mass%, wherein the difference in the numerical value between the content of the fluorine atoms, expressed in mass%, in the segment (α) and the segment (β) is at least 10, and at least one of the segment (α) and the segment (β) has a hydroxyl group.

(57) 要約: 撥水性・撥油性に優れ、表面が擦られたり水と接触する環境下に設けられたりした場合でも、優れた撥水性・撥油性を維持でき、カビ、藻等の生物が付着しにくい優れた耐生物付着性も有する塗膜を形成できる粉体塗料用組成物、粉体塗料、塗装物品の提供。重合体(A1)およびポリビニリデンフルオライドから選択される少なくとも1種からなる重合体(A)と下記重合体(B)とを含む粉体塗料用組成物。重合体(A1)は、フルオロオレフィンに基づく単位と架橋性基を有する単量体に基づく単位とを有する含フッ素非ブロック共重合体であり、重合体(B)は、フッ素原子の含有割合が20質量%以上のセグメント(α)とフッ素原子の含有割合が20質量%未満のセグメント(β)とを有し、セグメント(α)およびセグメント(β)の質量%で表したフッ素原子の含有割合の数値の差が10以上であり、セグメント(α)およびセグメント(β)のうちの少なくとも一方が水酸基を有するセグメントである、含フッ素ブロック共重合体である。

WO 2016/076235 A1

明 細 書

発明の名称：粉体塗料用組成物、粉体塗料および塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、粉体塗料用組成物とこれを用いた粉体塗料および塗装物品に関する。

背景技術

[0002] 従来、住宅建築物におけるキッチン、浴室、洗面室、便所などの水廻り壁材や、戸棚などの収納家具の表面材には、耐汚染性（撥水性・撥油性）、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、硬度などの諸物性に優れた塗膜が設けられることが多い。

一方、近年、シックハウス症候群が問題となっており、住宅建築物に設けられる塗膜を形成する塗料として、有機溶剤（VOC）を全く含まない粉体塗料への期待が高まっている。

[0003] 粉体塗料の原料には、主として、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が用いられている。

しかし、これらを原料とする粉体塗料で形成された塗膜は、撥水性・撥油性に劣り、耐汚染性の点で充分とは言えなかった。

[0004] そこで、塗膜の撥水性・撥油性を高めるために、粉体塗料にフルオロシリコーン添加剤を配合する方法（特許文献1参照。）、粉体塗料にフッ素系レベリング剤を配合する方法（特許文献2参照。）、粉体塗料にフッ素元素及びケイ素元素を含有する樹脂を配合する方法（特許文献3参照）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-130543号公報

特許文献2：特開2008-81527号公報

特許文献3：特開2014-113735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 ～ 3 に記載の粉体塗料から形成された塗膜は、撥水性・撥油性が未だ不十分である。また、汚染物質の除去を想定して塗膜表面を擦った場合や、塗膜が常に水と接触する環境を想定して塗膜を水に浸漬させた場合には、塗膜の撥水性・撥油性が大きく低下するという問題がある。

また、特許文献 1 ～ 3 に記載の粉体塗料により、湿気の多い水廻り等に塗膜を形成すると、カビ、藻等が発生して塗膜の表面に付着しやすいという問題があった。

[0007] 本発明の目的は、撥水性・撥油性に優れ、表面が擦られたり、水と接触する環境下に設けられたりした場合でも、優れた撥水性・撥油性を維持でき、かつ、カビ、藻等の生物が付着しにくい優れた耐生物付着性をも有する塗膜を形成できる粉体塗料用組成物と、該粉体塗料用組成物を用いた粉体塗料と、該粉体塗料により形成された塗膜を有する塗装物品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の [1] ～ [14] の構成を有する。

[1] 下記重合体 (A1) およびポリビニリデンフルオリドから選択される少なくとも 1 種からなる重合体 (A) と下記重合体 (B) とを含む粉体塗料用組成物。

重合体 (A1) : フルオロオレフィンに基づく単位と、架橋性基を有する単量体に基づく単位とを有する含フッ素非ブロック共重合体。

重合体 (B) : フッ素原子の含有割合が 20 質量%以上であるセグメント (α) とフッ素原子の含有割合が 20 質量%未満であるセグメント (β) とを有する含フッ素ブロック共重合体であって、前記セグメント (α) および前記セグメント (β) の質量%で表したフッ素原子の含有割合の数値の差が 10 以上であり、前記セグメント (α) および前記セグメント (β) のうちの少なくとも一方が水酸基を有するセグメントである、含フッ素ブロック共

重合体。

[0009] [2] 前記重合体 (B) の含有量が、前記重合体 (A) の 100 質量部に対して、0.1 ~ 100 質量部である、[1] の粉体塗料用組成物。

[3] 前記重合体 (A1) における架橋性基を有する単量体に基づく単位が、水酸基を有する単量体に基づく単位である、[1] または [2] に記載の粉体塗料用組成物。

[4] 前記セグメント (α) が、炭素数 3 ~ 21 のペルフルオロアルキル基を有する単量体に基づく単位を有する、[1] ~ [3] のいずれかの粉体塗料用組成物。

[5] 重合体 (B) における水酸基を有するセグメントが、水酸基を有する単量体に基づく単位を有する、[1] ~ [4] のいずれかの粉体塗料用組成物。

[6] 重合体 (B) における水酸基を有するセグメントが前記セグメント (β) である、[1] ~ [5] のいずれかの粉体塗料用組成物。

[7] 前記重合体 (A) および前記重合体 (B) 以外の樹脂である樹脂 (C) をさらに含む、[1] ~ [6] のいずれかの粉体塗料用組成物。

[8] 前記樹脂 (C) が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、およびシリコン樹脂から選択される少なくとも 1 種である、[7] の粉体塗料用組成物。

[9] 前記樹脂 (C) が水酸基またはカルボキシ基を有する樹脂である、[7] または [8] の粉体塗料用組成物。

[0010] [10] 前記粉体塗料用組成物が、さらに硬化剤を含む、[1] ~ [9] のいずれかの粉体塗料用組成物。

[11] 前記 [1] ~ [10] のいずれかの粉体塗料用組成物からなる粉体を含む、粉体塗料。

[12] 基材の表面に、[11] の粉体塗料から形成された塗膜を有する、塗装物品。

[13] 前記塗膜の水接触角が、95 ~ 160° である、[12] の塗装

物品。

〔14〕前記基材の材質がアルミニウムである、〔12〕または〔13〕の塗装物品。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、撥水性・撥油性に優れ、表面が擦られたり、水と接触する環境下に設けられたりした場合でも、優れた撥水性・撥油性を維持でき、かつ、カビ、藻等の生物が付着しにくい優れた耐生物付着性をも有する塗膜を形成できる粉体塗料用組成物と、該粉体塗料用組成物を用いた粉体塗料と、該粉体塗料により形成された塗膜を有する塗装物品を提供できる。

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。

「含フッ素ブロック共重合体」とは、含有する単位の種類が異なるか、同じ種類の場合には単位の組成が異なる複数種のセグメントから構成され、かつ、少なくとも1つのセグメントがフッ素原子を有する高分子化合物を意味する。

「含フッ素非ブロック共重合体」とは、分子中にフッ素原子を有する高分子化合物であって、上記「含フッ素ブロック共重合体」以外の共重合体を意味する。

「フッ素系単量体」とは、フッ素原子を有する単量体を意味する。

「非フッ素系単量体」とは、フッ素原子を有しない単量体を意味する。

「フルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素の全てあるいは一部がフッ素に置換されたアルキル基である。

「フルオロアルケニル基」とは、アルケニル基の水素の全てあるいは一部がフッ素に置換されたアルケニル基である。

「(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、「(メタ) アクリル」とは、「アクリル」と「メタクリル」の総称である。

「単位」とは、重合体中に存在して重合体を構成する、単量体に由来する部分を意味する。炭素－炭素不飽和二重結合を有する単量体の付加重合により生じる、該単量体に由来する部分を「単量体に基づく単位」ともいう。該単量体に基づく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。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ものの単位という。

なお、以下、場合により、個々の単量体に由来する単位や単量体に基づく単位をその単量体名に「単位」を付した名称で呼ぶ。

[0013] 〔粉体塗料用組成物〕

本発明の粉体塗料用組成物は、重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）とを含む粉体塗料用組成物であり、重合体（Ａ）は重合体（Ａ１）およびポリビニリデンフルオリドから選択される少なくとも１種の重合体からなる。重合体（Ａ１）は、フルオロオレフィンに基づく単位（以下、単位（ａ１）という。）と、架橋性基を有する単量体に基づく単位（以下、単位（ａ２）という。）とを有する含フッ素非ブロック共重合体であり、重合体（Ｂ）は後述の特定の含フッ素ブロック共重合体である。

[0014] 重合体（Ａ）は重合体（Ａ１）およびポリビニリデンフルオリドから選択される少なくとも１種の重合体である。

本発明の粉体塗料用組成物は、重合体（Ａ１）とポリビニリデンフルオリドの両方を含有してもよいが、目的に応じて一方のみを含有することも好ましい。本発明の粉体塗料用組成物は、重合体（Ａ）として重合体（Ａ１）のみを含有することがより好ましい。

[0015] （重合体（Ａ１））

重合体（Ａ１）は、単位（ａ１）と、単位（ａ２）とを有する含フッ素非ブロック共重合体である。重合体（Ａ１）は、必要に応じて、フルオロオレフィンおよび架橋性基を有する単量体以外の単量体に基づく単位（以下、単位（ａ３）という。）を有していてもよい。含フッ素非ブロック共重合体である重合体（Ａ１）は、たとえば含フッ素交互共重合体、含フッ素ランダム

共重合体等である。

[0016] <単位 (a 1) >

単位 (a 1) を形成するフルオロオレフィン、オレフィン (一般式 $C_n H_{2n}$) の水素原子の 1 個以上がフッ素原子で置換された化合物である。

フルオロオレフィンの炭素数は、2～8 が好ましく、2～4 がより好ましく、2 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と水素原子の合計数に対するフッ素原子の数の割合は、25%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、100%であってもよい。フッ素原子の数が25%以上であれば、耐候性に優れる塗膜を形成しやすい。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、含フッ素非ブロック共重合体 (A 1) に顔料 (酸化チタン顔料、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、含フッ素非ブロック共重合体 (A 1) のガラス転移温度を、30℃以上に設計でき、塗膜のブロッキングを抑えることができる。

[0017] 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」ともいう。)、クロロトリフルオロエチレン (以下、「CTFE」ともいう。)、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。

[0018] <単位 (a 2) >

単位 (a 2) を形成する架橋性基を有する単量体 (以下、単量体 (m 2) という。) としては、架橋性基として水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エ

ポキシ基、オキセタニル基、アルコキシシリル基の少なくとも1種を有する単量体が挙げられる。単量体(m2)は、架橋性に優れる点から、水酸基を有する単量体、カルボキシ基を有する単量体が好ましく、水酸基を有する単量体がより好ましい。

単位(a2)を有する重合体(A1)を用いると、防汚性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性に優れる塗膜を形成できる。また、重合体(A1)が、水酸基を有する単量体に基づく単位およびカルボキシ基を有する単量体に基づく単位の少なくとも1種を有すると、粉体塗料用組成物が後述する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）を含む場合に、硬化速度に優れる。また、たとえば酸化チタン顔料等を分散させやすく、高光沢の塗膜が得られる点で好ましい。

単量体(m2)は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0019] 水酸基を有する単量体としては、フッ素系単量体でも、非フッ素系単量体でもよく、非フッ素系単量体が好ましい。該単量体としては、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。

水酸基を有する単量体は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0020] 水酸基を有する単位は、重合体の反応性基変換で水酸基を導入した単位であってもよい。たとえば、単位(a1)と、水酸基以外の架橋性基を有する単量体に基づく単位(a2)と、必要に応じて単位(a3)とを有する重合体に、前記架橋性基と反応する第2の架橋性基と水酸基とを有する化合物を反応させることにより、水酸基を有する単位としてもよい。

[0021] カルボキシ基を有する単量体としては、フッ素系単量体でも、非フッ素系単量体でもよく、非フッ素系単量体が好ましい。該単量体としては、たとえば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデシレン(ウンデセン)酸、9-オクタデセン酸(オレイン酸)、フマル酸、マレイン酸等の単量体が挙げられる。

カルボキシ基を有する単量体は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0022] カルボキシ基を有する単位は、たとえば、水酸基を有する単位を有する重合体の該水酸基を、下記の方法でカルボキシ基に変換して、形成してもよい。

a. 有機溶媒中、水酸基を有する重合体の水酸基に、酸無水物を反応させてエステル結合およびカルボキシ基を形成させる方法。

b. 水酸基を有する重合体と酸無水物とを溶融混練し、前記水酸基に酸無水物を反応させてエステル結合およびカルボキシ基を形成させる方法。

[0023] 該方法で導入したカルボキシ基は、酸無水物に由来する。なお、カルボキシ基を上記方法で形成させた後に、重合体に水酸基の一部が残存していてもよい。

[0024] 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、無水グルタル酸、無水イタコン酸、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)、無水cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水1,8-ナフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

[0025] <単位(a3)>

単位(a3)を形成する単量体(以下、単量体(m3)という。)としては、フッ素系単量体でも、非フッ素系単量体でもよく、非フッ素系単量体が好ましい。単量体(m3)としては、ビニル単量体、すなわち、炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましい。ビニル単量体は、フルオロオレフィン

との交互共重合性に優れ、重合収率が高くできる。また、未反応で残存した場合でも、塗膜への影響が少なく、かつ、製造工程で容易に除去できる。

ビニル単量体としては、たとえば、ビニルエーテル化合物、アリルエーテル化合物、カルボン酸ビニル、カルボン酸アリル、オレフィン化合物等が挙げられる。

[0026] ビニルエーテル化合物としては、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。

アリルエーテル化合物としては、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。

[0027] カルボン酸ビニルとしては、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。

カルボン酸アリルとしては、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。

[0028] 単量体（m3）としては、重合体（A1）のガラス転移温度を30℃以上に設計でき、塗膜のブロッキングを抑えることができる点からは、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（m3）としては、塗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（m3）は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0029] 架橋性基を有する単量体が、水酸基を有する単量体である場合、含フッ素非ブロック共重合体（A 1）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）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、

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、

単量体（m 3）：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：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、

単量体（m 3）：CHVE。

[0030] フルオロオレフィン単位の割合は、共重合体（A 1）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上記下限値以上であれば、塗膜は耐候性に優れ、上記上限値以下であれば、塗膜の防汚性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性がより優れる。

[0031] 単位（a 2）の割合は、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。

単位（a 2）の割合が上記下限値以上であれば、塗膜の防汚性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性がより優れる。単位（a 2）の割合が上記上限値以下であれば、塗膜の耐擦り傷性が優れる。

[0032] 単位（a 3）の割合は、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。

単位（a 3）の割合が上記下限値以上であれば、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。単位（a 3）の割合が上記上

限值以下であれば、塗膜のブロッキングがより抑制され、柔軟性により優れる。

[0033] 重合体（A1）における各単位の含有量は、プロトンNMR法やカーボンNMR法等により求めることができる。

[0034] 重合体（A1）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。重合体（A1）の数平均分子量が前記下限値以上であれば、塗膜の耐水性、耐塩水性に優れる。重合体（A1）の数平均分子量が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性に優れる。

なお、本明細書において、数平均分子量および後述の質量平均分子量は、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。

[0035] 水酸基を有する重合体（A1）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。水酸基価が上記下限値以上であれば、塗膜の防汚性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性がより優れる。水酸基価が上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塗膜の耐クラック性が優れる。

なお、本明細書において水酸基価の測定は、JIS K 1557-1：2007（ISO 14900：2001）、もしくは、JIS K 0070：1992に準じて行う。

[0036] 重合体（A1）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。重合体（A1）のガラス転移温度が上記下限値以上であれば、粉体塗料を製造しやすい。重合体（A1）のガラス転移温度が上記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性が優れる。

なお、本明細書において、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。

[0037] 重合体（A1）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。重合体（A1）の融点が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性に優れる。

なお、本明細書において、融点は、示差走査熱量計を用いて求めた値である。

[0038] （ポリビニリデンフルオリド）

ポリビニリデンフルオリド（以下、「PVDF」ともいう。）を含む粉体塗料から形成された塗膜は、柔軟性や耐衝撃性により優れる。

PVDFは、フッ化ビニリデン（以下、「VDF」ともいう。）に基づく単位からなる重合体である。

[0039] PVDFの質量平均分子量（Mw）は、100,000～500,000が好ましく、150,000～400,000がより好ましい。PVDFの数平均分子量（Mn）は、50,000～400,000が好ましく、100,000～300,000がより好ましい。

質量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）が上記範囲の下限值以上であれば、粉体塗料化する際に、粉碎しやすく、粉体粒子径がコントロールしやすい。質量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）が上記範囲の上限値以下であれば、顔料分散性等に優れ、基材への塗り広がり性が良好となり、結果的に、基材との密着性や防食性に優れた塗膜が得られる。

[0040] PVDFの融点は、100～250℃が好ましく、140～200℃が特に好ましい。融点が上記範囲の下限值以上であれば、粉体塗料化する際に、粉碎しやすく、粉体粒子径がコントロールしやすい。融点が上記範囲の上限値以下であれば、より表面平滑性に優れる塗膜を形成できる。PVDFの融点は、その分子量を調整すること等により制御できる。

[0041] （重合体（B））

重合体（B）は、塗膜に対して、優れた撥水性・撥油性・耐生物付着性等を付与する成分である。

該重合体（B）は、フッ素原子の含有割合（質量基準）が異なる2つのセグメントから構成される含フッ素ブロック共重合体である。2つのセグメン

トのうち、セグメント (α) は、フッ素原子の含有割合が該セグメント (α) を構成する全原子 (100質量%) に対して20質量%以上であり、セグメント (β) は、フッ素原子の含有割合が該セグメント (β) を構成する全原子 (100質量%) に対して20質量%未満である。加えて、両セグメントの質量%で表したフッ素原子の含有割合の数値の差が10以上である。さらに、セグメント (α) およびセグメント (β) のうちの少なくとも一方は水酸基を有するセグメントである。

なお、各セグメントは、含有する単位の種類が異なるか、同じ種類の場合には単位の組成が異なる。

[0042] 共重合体 (B) の水酸基は少なくともセグメント (β) に存在することが好ましく、さらに、セグメント (α) には水酸基を有しないことが好ましい。重合体 (B) において水酸基がセグメント (β) に存在することにより、塗膜の表層にセグメント (α) が配向しやすくなり、撥水性・撥油性・耐生物付着性が発現しやすくなる。

なお、重合体 (B) は、水酸基を有していれば、カルボキシ基、アミノ基等の水酸基以外の架橋性基を有していてもよい。

また、重合体 (B) は、セグメント (α) およびセグメント (β) 以外に、該重合体 (B) の製造時に使用した重合開始剤に基づく部位等を有していてもよい。

[0043] セグメント (α) は、フッ素原子の含有割合が上記範囲であり高いため、塗膜に対して優れた撥水性・撥油性・耐生物付着性を付与すると考えられる。

セグメント (β) は、フッ素原子の含有割合がセグメント (α) よりも小さいセグメントであり、重合体 (A) との親和性や基材との密着性に寄与すると考えられる。該親和性および基材への密着性が優れると、それにより、塗膜の撥水性・撥油性・耐生物付着性が十分に持続すると考えられる。

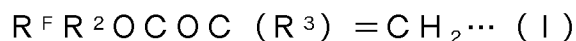
また、重合体 (B) は、水酸基を有し、該水酸基は、粉体塗料用組成物に含まれる他の成分が架橋性基等を有する場合に、該架橋性基と反応すると考

えられる。重合体（B）の水酸基が架橋することにより、塗膜が十分に硬化するとともに、形成された塗膜は、その特性（撥水性・撥油性・耐生物付着性等。）を十分に維持できると考えられる。そのため、重合体（B）を含有する粉体塗料用組成物を用いて形成された塗膜は、表面が擦られたり、水と接触する環境下に設けられたりした場合でも、優れた撥水性・撥油性を維持でき、かつ、カビ、藻等の生物が付着しにくい優れた耐生物付着性を有すると考えられる。

[0044] セグメント（ α ）は、フッ素系単量体の単独重合体、フッ素系単量体の2種以上から構成される共重合体、またはフッ素系単量体の少なくとも1種と非フッ素系単量体の少なくとも1種との共重合体で、構成されることが好ましい。セグメント（ β ）は、非フッ素系単量体の単独重合体、非フッ素系単量体の2種以上から構成される共重合体、または非フッ素系単量体の少なくとも1種とフッ素系単量体の少なくとも1種との共重合体で、構成されることが好ましい。

セグメント（ α ）がフッ素系単量体と非フッ素系単量体との共重合体から構成され、かつ、セグメント（ β ）が非フッ素系単量体とフッ素系単量体との共重合体から構成される場合、たとえ両セグメントのフッ素系単量体と非フッ素系単量体とが同じ単量体であっても、セグメント（ α ）と（ β ）との単位組成は異なる。

[0045] フッ素系単量体は、下記式（I）または（I'）で示される構造の単量体であることが好ましい。



フッ素系単量体は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0046] 上記式（I）、（I'）において、 R^F は炭素数が3～21のフルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基であり、好ましくは炭素数が6～10のフルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基である。炭素数が上記範囲の下限値以上であると、フッ素に基づく性能が発現しやすく、炭素数が上記

範囲の上限値以下であると、長鎖になりすぎず、重合転化率が低下しにくい。

フルオロアルキル基およびフルオロアルケニル基におけるフッ素原子と水素原子の合計数に対するフッ素原子の数の割合は50%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、100%であることが特に好ましい。フッ素原子の数の割合が100%のフルオロアルキル基およびフルオロアルケニル基はペルフルオロアルキル基およびペルフルオロアルケニル基である。

なお、 R^F の R^2 側末端の炭素原子は、フッ素原子またはフルオロアルキル基が結合した炭素原子である。

[0047] R^2 はフッ素原子を有しない炭素数1～10のアルキレン基であり、フッ素原子を有しない。好ましくは炭素数1～4のアルキレン基である。炭素数が上記範囲の上限値以下であると、長鎖になりすぎず、重合転化率が低下しにくい。

R^3 は水素またはメチル基である。

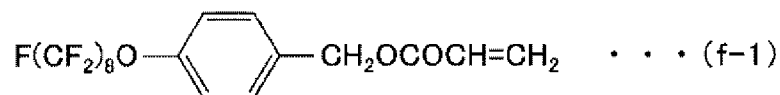
[0048] A_r は置換基（たとえば、炭素数1～10のアルキル基、水酸基、エステル基、ケトン基、アミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、カルボン酸基、チオール基、エーテル基等。）を有してもよいアリーレン基である。特にフェニレン基が好ましい。

[0049] 上記式(1)で示される単量体の具体例として、下記式(a-1)から式(a-7)までの単量体、および、これらの単量体における $-OCOCH=CH_2$ が $OCOC(CH_3)=CH_2$ に置換された構造の単量体が挙げられる。

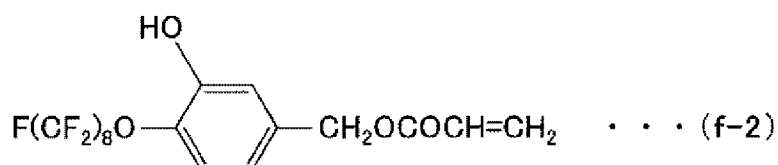
[0050] $F(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-1)$
 $F(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-2)$
 $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-3)$
 $F(CF_2)_{12}(CH_2)_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-4)$
 $H(CF_2)_8CH_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-5)$
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-6)$
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2 \cdots (a-7)$

[0051] 上記式 (1) で表される単量体の具体例として、下記式 (f-1) および (f-2) の単量体、および、これらの単量体における —OCOCH=CH_2 が $\text{OCOC(CH}_3\text{)=CH}_2$ に置換された構造の単量体が挙げられる。

[0052] [化1]



[0053] [化2]



[0054] 上記以外のフッ素系単量体としては、たとえば $\text{F(CF}_2\text{)}_6\text{CH}_2\text{OCH=CH}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_8\text{CH}_2\text{OCH=CH}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2\text{OCH=CH}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_6\text{CH}_2\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_8\text{CH}_2\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_6\text{CH=CH}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_8\text{CH=CH}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_{10}\text{CH=CH}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_6\text{CF=CF}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_8\text{CF=CF}_2$ 、 $\text{F(CF}_2\text{)}_{10}\text{CF=CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 等の単量体が挙げられる。

[0055] 塗膜に優れた撥水性・撥油性・耐生物付着性を付与する観点からは、セグメント (α) を構成する単位に用いられる単量体としては、上記式 (1) で表される単量体の少なくとも 1 種が好ましい。

なかでも、上記式 (a-1)、(a-2)、(a-3)、(a-4)、(a-6)、および (a-7) と、これらの単量体における —OCOCH=CH_2 が $\text{OCOC(CH}_3\text{)=CH}_2$ に置換された構造の単量体の少なくとも 1 種が好ましい。

なお、セグメント (α) が水酸基を有する場合には、後述の非フッ素系単量体である、水酸基を有する単量体を上記のフッ素系単量体と共重合させてセグメント (α) を構成することができる。

[0056] セグメント (α) は、セグメント (α) の軟化温度の調整、セグメント (α) への架橋性基の導入、重合体 (A) に対する親和性および基材への密着性の向上等を目的として、非フッ素系単量体に基づく単位を有してもよい。

[0057] セグメント (α) が非フッ素系単量体に基づく単位を有する場合、該非フッ素系単量体としては、重合体 (A) との親和性や基材への密着性を確保しつつ、優れた撥水性・撥油性・耐生物付着性を維持する観点からは、炭素数 12～20 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキル (以下、「長鎖 (メタ) アクリレート」ともいう。) が好ましい。非フッ素系単量体は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

[0058] 長鎖 (メタ) アクリレートとしては、たとえば、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸テトラデシル、(メタ) アクリル酸ペンタデシル、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル、(メタ) アクリル酸ベヘニルが挙げられ、なかでも、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル、(メタ) アクリル酸ベヘニルが特に好ましい。

[0059] セグメント (α) としては、塗膜に対して優れた撥水性・撥油性・耐生物付着性を付与でき、かつ、これらの特性が持続する点から、上記式 (a-2) に基づく単位のみからなるセグメント、または、上記式 (a-2) に基づく単位と (メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位とからなるセグメントが好ましい。

セグメント (α) が、上記式 (a-2) に基づく単位と (メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位とからなるセグメントである場合、これら単位の合計 100 質量% に対して、上記式 (a-2) に基づく単位が 99.9～20 質量%、(メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位が 80～0.1 質量%であることが好ましく、上記式 (a-2) に基づく単位が 99.5～30 質量%、(メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位が 70～0.5 質量%であることがより好ましい。

[0060] セグメント (α) は、フッ素原子の含有割合が該セグメントを構成する全

原子に対して 20 質量%以上であり、25 質量%以上であることが好ましく、30 質量%以上であることが特に好ましく 50 質量%以上であることが最も好ましい。上記範囲の下限値未満では、塗膜に優れた撥水性・撥油性・耐生物付着性を付与できない。

セグメント (α) 中の全単位 (100 質量%) に占めるフッ素系単量体に基づく単位の含有割合は、20 質量%以上が好ましく、30 質量%以上であることがより好ましく、35 質量%以上であることが特に好ましく、100 質量%であってもよい。

[0061] 非フッ素系単量体には、フッ素原子を有しないラジカル重合可能な公知の単量体の全てが含まれる。

なかでも、セグメント (β) を構成する非フッ素系単量体としては、十分な重合転化率が得られ、かつ、重合体 (A) との親和性や基材への密着性を確保し、重合体 (B) の発現する撥水性・撥油性・耐生物付着性を損なわない点から、下記式 (111) の化合物、および下記に例示するその他の非フッ素系単量体が挙げられる。非フッ素系単量体は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

[0062] $R^4 O C O C R^5 = C H_2 \cdots (111)$

[0063] R^4 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基または置換基を有するアルキル基、炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基または置換基を有するシクロアルキル基またはフェニル基または置換基を有するフェニル基を表し、 R^5 は水素原子またはメチル基である。

置換基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、エステル基、ケトン基、アミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、カルボン酸基、チオール基、エーテル基等が挙げられる。

[0064] 上記式 (111) の具体例としては、たとえば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸

n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸アルキル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、モノ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、モノ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、モノ(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコールなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸グリシジル；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの含窒素(メタ)アクリル酸エステル；2-ヒドロキシ-4-[2-(メタ)アクリルオキシエトキシ]ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-[3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]ベンゾフェノン、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの四級アンモニウム塩のような(メタ)アクリル酸から誘導される四級アンモニウム塩などの単量体が挙げられる。

[0065] 上記以外の非フッ素系単量体としては、たとえば、(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、(メタ)アクリルニトリルなどの含窒素単量体；(メタ)アクリルアミドプロピルスルホン酸、アクリルアミドtert-ブチルスルホン酸、アクリル酸エチルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体；モノ2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボン酸基含有単量体；ビニルピリジン、安息香酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、メトキ

シスチレン、ビニルフェノール、スチレンスルホン酸塩などの芳香族ビニル単量体；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ドデシル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニルなどのビニルエステル単量体；フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジイソブチルなどのフマル酸エステル単量体；イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸モノイソブチル、イタコン酸ジイソブチルなどのイタコン酸エステル単量体；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体（マレイミドの窒素原子に結合している水素原子を除いた1価の基を有する単量体）；ビニルナフタレン、ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、シアン化ビニリデン、アリルアルコール、（メタ）アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0066] 重合体（B）は、上述のようにセグメント（ β ）に水酸基を有することが好ましい。水酸基を有するセグメント（ β ）は、水酸基を有する単量体に基づく単位を有することが好ましい。水酸基を有する単量体としては、先に水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして例示した化合物等の水酸基含有ビニル単量体が好ましい。なかでも、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、および（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルが好ましい。

[0067] 水酸基含有ビニル単量体以外の非フッ素系単量体のうち好ましいものとしては、上記のうち、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチル

ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、（メタ）アクリルニトリル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、スチレンが挙げられる。

[0068] さらに、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n－ブチル、（メタ）アクリル酸t e r t－ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸2－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N－メチロール（メタ）アクリルアミド、N－（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルニトリル、酢酸ビニル、スチレン、メトキシスチレン、N－メチルマレイミド、N－エチルマレイミド、N－フェニルマレイミド、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジt e r t－ブチル、フマル酸ジシクロヘキシル、フマル酸ジベンジル、イタコン酸ジメチル等が最も好ましい。

[0069] セグメント（ β ）としては、充分な重合転化率が得られ、かつ、重合体（A）との親和性や基材への密着性を確保しつつ、重合体（B）の発現する撥水性・撥油性・耐生物付着性を損なわない点から、（メタ）アクリル酸メチルに基づく単位と、（メタ）アクリル酸ブチルに基づく単位と、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位とからなるセグメント、または、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位と（メタ）アクリル酸オクタデシルに基づく単位とからなるセグメントが好ましい。

[0070] セグメント（ β ）が、（メタ）アクリル酸メチルに基づく単位と（メタ）アクリル酸ブチルに基づく単位と（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位とからなるセグメントである場合、これら単位の合計100質量%に対して、（メタ）アクリル酸メチルに基づく単位が10～50質量%、（

メタ) アクリル酸ブチルに基づく単位が10～50質量%および(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位が5～25質量%であることが好ましく、(メタ) アクリル酸メチルに基づく単位が25～45質量%、(メタ) アクリル酸ブチルに基づく単位が20～40質量%および(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位が10～20質量%であることがより好ましい。

セグメント(β)が、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位と(メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位とからなるセグメントである場合、これら単位の合計100質量%に対して、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位が0.1～50質量%および(メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位が50～99.9質量%であることが好ましく、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルに基づく単位が0.5～40質量%および(メタ) アクリル酸オクタデシルに基づく単位が60～99.5質量%であることがより好ましい。

[0071] セグメント(β)は、フッ素原子の含有割合が該セグメントを構成する全原子(100質量%)に対して10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、0質量%であってよい。上記範囲の上限値以下であると、重合体(A)への親和性と基材に対する密着性が優れる。また、撥水性・撥油性・耐生物付着性も低下しにくい。

[0072] セグメント(α)およびセグメント(β)の質量%で表したフッ素原子の含有割合の数値の差が10以上である。すなわち、セグメント(α)中の全原子(100質量%)に占めるフッ素原子の含有割合をX質量%、セグメント(β)中の全原子(100質量%)に占めるフッ素原子の含有割合をY質量%とすると、 $X - Y$ は10以上である。

$X - Y$ は30以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましい。

セグメント(α)およびセグメント(β)において、単位の種類、単位の割合を変えることにより、重合体(B)の機能を調整できる。

セグメント (β) 中の全単位 (100質量%) に占める非フッ素系単量体に基づく単位の割合は、50質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であってもよい。

[0073] 重合体 (B) 中の全単位 (100質量%) 中に占める、水酸基含有ビニル単量体に基づく単位の割合は、2~35質量%が好ましく、5~30質量%がより好ましく、5~20質量%が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であれば、塗膜が十分に硬化するとともに、形成された塗膜は、その特性を十分に維持できる。該単位の割合は、上記範囲の上限値を超えてもよいが、超えても、塗膜を十分に硬化させる効果、塗膜の特性を十分に維持する効果はそれ以上は向上しない。

重合体 (B) の水酸基価は、同様の理由から、10~100mg KOH/g が好ましく、15~90mg KOH/g がより好ましく、45~65mg KOH/g が特に好ましい。

[0074] 重合体 (B) 中に占めるセグメント (α) の割合は5~90質量%が好ましく、10~80質量%がより好ましく、15~70質量%が特に好ましく、20~60質量%が最も好ましい。セグメント (α) が上記範囲の下限值以上であると、塗膜に十分な撥水性・撥油性・耐生物付着性を付与できる。上記範囲の上限値以下であると、重合体 (A) への親和性と基材に対する密着性が優れ、それにより、塗膜の撥水性・撥油性・耐生物付着性が十分に持続する。

[0075] 重合体 (B) の数平均分子量 (M_n) は、5,000~100,000が好ましく、10,000~300,000がより好ましく、10,000~100,000が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、形成される塗膜は、フッ素に基づく性能が十分に発揮される。上記範囲の上限値以下であると、重合体 (B) を問題なく製造できる。

[0076] 重合体 (B) は、重合開始剤として、ポリメリックペルオキシドを用いることにより製造できる。ポリメリックペルオキシドとは、1分子中に2個以

上のペルオキシ結合を持つ化合物であって、特公平05-59942号公報等に記載されている各種ポリメリックペルオキシドの1種以上を使用できる。

[0077] 重合体（B）は、ポリメリックペルオキシドを用いて、通常の塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法等で製造できる。

溶液重合法の場合、たとえば第一工程として、ポリメリックペルオキシドを重合開始剤として用い、水酸基含有ビニル単量体を含む非フッ素系単量体を溶液中で重合することにより、連鎖中にペルオキシ結合が導入されたペルオキシ結合含有非フッ素系重合体（セグメント（ β ））を得る。次に、第二工程において、第一工程で得られた溶液中に、フッ素系単量体を加えて重合を行うと、ペルオキシ結合含有非フッ素系重合体中のペルオキシ結合が開裂し、セグメント（ α ）が形成される。これにより効率よく重合体（B）を得ることができる。

[0078] なお、上記のような二段階重合において、第一工程の非フッ素系単量体を第二工程に用い、第二工程のフッ素系単量体を第一工程に用いて、重合体（B）を得てもよい。

[0079] （樹脂（C））

本発明の粉体塗料用組成物は、重合体（A）および重合体（B）のいずれにも該当しない、それら以外の樹脂（C）を含んでもよい。

樹脂（C）としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、およびシリコーン樹脂から選択される少なくとも1種の非フッ素系樹脂が好ましい。

樹脂（C）としてポリエステル樹脂を用いると、加工性、耐衝撃性に優れた塗膜が得られやすく、アクリル樹脂を用いると、耐候性、擦り傷性に優れ、高光沢性の塗膜が得られやすく、エポキシ樹脂を用いると、耐薬品性に優れ、基材の防食性、防錆性に優れた塗膜が得られやすい。樹脂（C）としてポリウレタン樹脂を用いると、塗膜の上にシーリング材を形成した場合に、シーリング材との密着性に優れ、施工性に優れた塗膜が得られやすく、シリ

コーン樹脂を用いると、落書き等の耐汚染性に優れた塗膜が得られやすい。

[0080] <アクリル樹脂>

アクリル樹脂は、(メタ)アクリレート単位を有する重合体である。アクリル樹脂は、カルボキシ基、水酸基、スルホ基等の反応性官能基を有するものであってよい。

アクリル樹脂のガラス転移温度は、30～60℃が好ましい。ガラス転移温度が上記下限値以上であれば、塗膜がブロッキングしにくい。アクリル樹脂のガラス転移温度が上記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性がより優れる。

[0081] アクリル樹脂の数平均分子量は、5,000～10万が好ましく、3万～10万が特に好ましい。アクリル樹脂の数平均分子量が上記下限値以上であれば、塗膜がブロッキングしにくい。アクリル樹脂の数平均分子量が上記値以下であれば、塗膜の表面平滑性がさらに向上する。

アクリル樹脂の質量平均分子量は、6,000～15万が好ましく、4万～15万がより好ましく、6万～15万が特に好ましい。アクリル樹脂の質量平均分子量が前記下限値以上であれば、塗膜がブロッキングしにくい。アクリル樹脂の質量平均分子量が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性がさらに優れる。

[0082] 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、0.1～300mg KOH/gが好ましい。アクリル樹脂の酸価が上記下限値以上であれば、粉体塗料に顔料等を配合した場合に、その分散性向上効果がある。アクリル樹脂の酸価が上記上限値以下であれば、塗膜が耐湿性に優れる。アクリル樹脂が水酸基を有する場合、アクリル樹脂の水酸基価は、基材への密着性の点から、1～250mg KOH/gが好ましい。

なお、酸価は、JIS K 0070:1992、もしくは、JIS K 5601-2-1:1999に準じて行う。

[0083] <ポリエステル樹脂>

ポリエステル樹脂としては、多価カルボン酸単位と多価アルコール単位と

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単位等）を有するものが挙げられる。

[0084] 線状のポリエステル樹脂は、末端単位を除き、多価カルボン酸に由来する2価の単位、多価アルコールに由来する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樹脂は少なくとも1個の3価以上の単位を有し、その3価以上の単位と末端単位以外は実質的に2価の単位のみからなる。

[0085] ポリエステル樹脂としては、線状重合体、または少数の分岐を有する分岐重合体が好ましく、線状重合体が特に好ましい。分岐の多い分岐重合体は軟化点や熔融温度が高くなりやすいことからポリエステル樹脂が分岐重合体である場合、軟化点は200℃以下が好ましい。ポリエステル樹脂としては、常温で固体状であり、軟化点が100～150℃であるポリエステル樹脂が好ましい。

[0086] ポリエステル樹脂の数平均分子量は、塗膜の熔融粘度を適度に低くできる点から、5,000以下が好ましい。ポリエステル樹脂の質量平均分子量は、塗膜の熔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。ポリエステル樹脂としては、数平均分子量が5,000以下であり、かつ質量平均分子量が2,000～20,000であるものがさらに好ましく、数平均分子量が5,000以下であり、かつ質量平均分子量が2,000～10,000であるものが特に好ましい。

[0087] ポリエステル樹脂は、硬化剤と反応し得る架橋性基を有してもよい。ポリエステル樹脂の重合体鎖の末端単位の少なくとも一部は、1価の多価カルボン酸単位であるか1価の多価アルコール単位であることが好ましく、前者の場合はその単位が有するフリーのカルボキシ基が、後者の場合はその単位が有するフリーの水酸基が架橋性基として機能する。架橋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、ポリエステル樹脂は該架橋性基を有する2価以上

の単位を有していてもよい。

[0088] ポリエステル樹脂における架橋性基としては、塗膜の耐水性、耐アルカリ性、耐酸性に優れる点から、水酸基が好ましい。ポリエステル樹脂は通常水酸基とカルボキシ基を有し、ポリエステル樹脂としては主として水酸基を有するポリエステル樹脂が好ましい。

ポリエステル樹脂の水酸基価は、 $20 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $20 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。ポリエステル樹脂の酸価は、 $0.5 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

[0089] ポリエステル樹脂としては、塗膜の耐衝撃性に優れる点、粉体塗料に顔料等を配合した場合にはそ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に由来する単位と炭素数 $2 \sim 10$ の多価アルコールに由来する単位とを有するポリエステル樹脂が好ましい。

[0090] 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におけるカルボキシ基の数は、 $2 \sim 4$ 個が好ましく、 2 個が特に好ましい。

多価カルボン酸単位としては、塗膜の耐候性が優れる点から、イソフタル酸単位が好ましい。

[0091] 多価アルコール単位としては、炭素数 $2 \sim 10$ の多価アルコールに由来する単位が好ましい。炭素数 $2 \sim 10$ の多価アルコールは、2個以上の水酸基を有する化合物である。多価アルコールとしては、脂肪族多価アルコール、脂環族多価アルコールが好ましく、脂肪族多価アルコールが特に好ましい。

多価アルコール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。

- [0092] 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、粉体塗膜の耐熱性が優れる点から、炭素数3～8の多価アルコールに由来する単位が好ましく、炭素数4～6の多価アルコールに由来する単位が特に好ましい。

[0093] <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。

[0094] <ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂>

ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂としては、公知の樹脂をそれぞれ使用できる。

[0095] (硬化剤)

硬化剤は、粉体塗料に含まれる樹脂成分が架橋性基を有する場合、粉体塗料に含まれ、架橋性基と反応し、樹脂成分を架橋したり高分子量化したりして、硬化させる。

硬化剤は、樹脂成分が有する架橋性基（水酸基、カルボキシ基等。）に反応し得る架橋性基を2個以上有する。

硬化剤の架橋性基は、常温で樹脂成分の架橋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架橋性基であることが好ましい。たとえば、常温で高い架橋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架橋性基として作用する。

- [0096] 硬化剤としては、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ネート系硬化剤、アミン系硬化剤（ヒドロキシメチル基やアルコキシメチル基が結合したアミノ基を有する、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、エポキシ系硬化剤（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、塗膜を形成した後の製品の加工性、塗膜の耐水性に優れる点から、ブロック化イソシアネート系硬化剤が特に好ましい。

重合体（A1）が、元々有していた水酸基に酸無水物を反応させる方法により形成されたカルボキシ基を有する重合体である場合、硬化剤としては、 β -ヒドロキシアルキルアミド系硬化剤やエポキシ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。

[0097] ブロック化イソシアネ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ネ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ネートと、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ネートを、ブロック剤と反応させ、マスキングすることによって製造したものが好ましい。

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

[0099] 活性水素を有する低分子化合物としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソシアヌレート、ウレチジオン、水酸基を有する低分子量ポリエステル、ポリカプロラクトン等が挙げられる。

[0100] ブロック剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等）、フェノール類（フェノール、クレゾール等）、ラクタム類（カプロラクタム、ブチロラクタム等）、オキシム類（シクロヘキサノン、

オキシム、メチルエチルケトオキシム等）が挙げられる。

[0101] （硬化触媒）

粉体塗料用組成物は、必要に応じて硬化触媒を含んでもよい。硬化触媒は、硬化反応を促進し、塗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ネート系硬化剤を用いる場合、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。

[0102] （他の成分）

粉体塗料は、必要に応じて、紫外線吸収剤、顔料等の各種添加剤の１種以上を他の成分として含んでよい。

[0103] 紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤、無機系紫外線吸収剤のいずれの紫外線吸収剤も用いることができる。

紫外線吸収剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0104] 各種添加剤としては、たとえば、光安定剤（ヒンダードアミン光安定剤等）、つや消し剤（超微粉合成シリカ等）、界面活性剤（ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、またはアニオン界面活性剤）、レベリング剤、表面調整剤（塗膜の表面平滑性を向上させる。）、脱ガス剤（粉体に巻き込まれる空気、硬化剤からの気体、水分等が塗膜内部に留まらないよう、塗膜外へ出す作用がある。なお、通常は、固体だが、熔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、顔料等が挙げられる。

[0105] 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。

[0106] （各成分の含有量）

粉体塗料用組成物中の重合体（Ｂ）の含有量は、重合体（Ａ）の１００質

量部に対して、0.1～100質量部が好ましく、2～80質量部がより好ましく、3～60質量部が特に好ましい。重合体（B）の含有量が上記範囲の下限值以上であれば、塗膜は、撥水性・撥油性・耐生物付着性に優れる。上記範囲の上限値以下であれば、基材の施工時にシーリング材等の接着剤が密着しないという問題が発生しにくい。

ただし、粉体塗料用組成物が樹脂（C）を含む場合には、重合体（B）の含有量は、重合体（A）と樹脂（C）との合計100質量部に対して、0.1～100質量部が好ましく、2～80質量部がより好ましく、3～60質量部が特に好ましい。重合体（B）の含有量が上記範囲の下限值以上であれば、塗膜は、撥水性・撥油性・耐生物付着性に優れる。上記範囲の上限値以下であれば、基材の施工時にシーリング材等の接着剤が密着しないという問題が発生しにくい。

粉体塗料用組成物が樹脂（C）を含む場合、重合体（A）と樹脂（C）との質量比（（A）／（C））は、90／10～10／90が好ましく、85／15～15／85がより好ましく、80／20～20／80が特に好ましい。質量比が上記範囲内であれば、形成される塗膜の耐候性が優れるとともに、塗膜のコストを抑えることができる。

[0107] 粉体塗料用組成物が硬化剤を含む場合、その量は適宜設定できる。たとえば、粉体塗料用組成物中の硬化剤の含有量は、粉体塗料用組成物中の重合体（A1）と重合体（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。

硬化剤がブロック化イソシアネート系硬化剤の場合、粉体塗料用組成物中のブロック化イソシアネート系硬化剤の含有量は、粉体塗料用組成物中の水酸基に対するイソシアネート基のモル比が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。該モル比が上記下限値以上であれば、塗料の硬化度が高くなり、塗膜の硬度、耐薬品性等が優れる。該モル比が上記上限値以下であれば、塗膜が脆くなりにくく、しかも、塗膜の耐熱性、耐薬品性、耐湿性等が優れる。

[0108] 粉体塗料用組成物が硬化触媒を含む場合、その量は適宜設定できる。たとえば、粉体塗料用組成物中の硬化触媒の含有量は、粉体塗料用組成物中の重合体（A1）と重合体（B）との合計の100質量部に対して、0.0001～10.0質量部が好ましい。硬化触媒の含有量が上記下限値以上であれば、触媒効果が十分に得られやすい。硬化触媒の含有量が上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塗膜の耐熱性、耐候性および耐水性の低下が少ない。

[0109] 粉体塗料用組成物が顔料を含む場合、その量は適宜設定できる。たとえば、粉体塗料用組成物中の顔料の含有量は、粉体塗料用組成物中の重合体（A）と重合体（B）の合計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。

[0110] 紫外線吸収剤、顔料等の各種添加剤が粉体塗料用組成物に含まれる場合、これらの総量は、粉体塗料用組成物の全量に対する重合体（A）と重合体（B）の合計が、30質量%以上となる範囲内で含まれることが好ましい。

[0111] [粉体塗料用組成物の製造方法]

粉体塗料用組成物は、公知の方法で製造できる。

具体的には、重合体（A）と重合体（B）と、必要に応じて配合される樹脂（C）、硬化剤、硬化触媒および各種添加剤とを、高速ミキサ、V型ミキサ、反転ミキサ等で混合してすることにより、粉体塗料用組成物が得られる。各成分は、あらかじめ粉砕して粉末状にしておくことが好ましい。

[0112] 得られた粉体塗料用組成物を1軸押出機、2軸押出機、遊星ギア等で溶融混練し、溶融混練で得られた混練物をピンミル、ハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機で粉砕する。その後、必要に応じて、粉砕して得られた粉砕物を分級する。これにより粉体塗料用組成物からなる粉体を得られる。混練物は、冷却後、ペレットとしておくことが好ましい。

[0113] [粉体塗料]

本発明の粉体塗料は、本発明の粉体塗料用組成物からなる粉体を含む。本

発明の粉体塗料は、本発明の粉体塗料用組成物からなる粉体を50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことが好ましく、該粉体の100質量%からなるものであってもよい。

本発明の粉体塗料に含まれる、本発明の粉体塗料用組成物からなる粉体以外の成分としては、先に、粉体塗料用組成物が必要に応じて含んでもよい成分として例示した、その他の成分の1種以上等が挙げられる。

[0114] 〔塗装物品〕

本発明の塗装物品は、基材の表面に、本発明の粉体塗料からなる塗膜を有するものであって、本発明の粉体塗料を基材に塗装し、粉体塗料の溶融物からなる溶融状態の塗膜を形成した後、これを冷却する方法により形成できる。粉体塗料中の成分が反応性を有する場合には、硬化反応が起こる。

[0115] 粉体塗料の溶融物からなる溶融状態の塗膜は、基材への粉体塗料の塗装と同時に形成してもよく、基材に粉体塗料を付着させた後に基材上でこれを加熱溶融させて形成してもよい。

粉体塗料が反応性を有する場合、該粉体塗料が加熱溶融されるとほぼ同時に、反応性の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。

[0116] 基材の材質としては、たとえば、アルミニウム、鉄、亜鉛、錫、チタン、鉛、特殊鋼、ステンレス、銅、マグネシウム、黄銅等の金属が挙げられ、塗装物品の用途等に応じて選択できる。基材は、例示した金属の2種以上を含むものであってもよい。

基材の材質としては、軽量で、防食性および強度に優れる点から、アルミニウムが好ましい。

基材の形状、サイズ等は、特に限定はされない。

[0117] 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、表面の平滑性に優れた塗膜が得られやすく、さら

に、塗膜の隠ぺい性に優れる点からは、粉体塗装ガンを用いた静電塗装法が好ましい。

[0118] 溶融状態の塗膜を室温（20～25℃）まで冷却して、基材上に塗膜を形成する。

冷却は、急冷および徐冷のいずれでもよい。

塗膜の厚さは、20～1,000μmが好ましく、20～500μmがより好ましく、20～300μmが特に好ましいが、塗膜に要求される耐候性等に応じて、適宜設定できる。

[0119] 塗膜の水接触角は、95～160°であることが好ましく、96～150°がより好ましく、97～140°が特に好ましい。水接触角が上記範囲の下限値以上であれば、撥水性に優れる。上記範囲の上限値以下であれば、基材の施工時にシーリング材等の接着剤が密着しないという問題が発生しにくい。

塗膜のヘキサデカンの接触角は、20～80°であることが好ましく、30～75°がより好ましく、40～70°が特に好ましい。接触角が上記範囲の下限値以上であれば、撥油性に優れる。上記範囲の上限値以下であれば、基材の施工時にシーリング材等の接着剤が密着しないという問題が発生しにくい。

[0120] 本発明の粉体塗料用組成物からなる粉体を含む粉体塗料から形成された塗膜は、表面が擦られたり、水と接触する環境下に設けられたりした場合でも、撥水性・撥油性が持続し、かつ、カビや藻が付着しにくい耐生物付着性にも優れている。そのため、該塗膜を有する塗装物品の具体的用途としては、キッチン、浴室、洗面室、便所などの水廻り壁材や、戸棚などの収納家具の表面材、信号機などの道路標識、アルミニウムコンポジットパネル、カーテンウォール用アルミニウムパネル、カーテンウォール用アルミニウムフレーム、アルミニウムウィンドウフレーム等の建築用の外装部材、石油タンク、天然ガスタンク、窯業建材、住宅外装材、自動車部材、航空機用部材、鉄道車輛部材、太陽電池バックシート部材、風力発電タワー、風力発電ブレード

等の外装部材等が挙げられる。

実施例

[0121] 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。

なお、以下の例のうち、例 1 ～ 5 は実施例で、例 6 ～ 8 は比較例である。

〔各種評価方法〕

（含フッ素共重合体の共重合組成）

^1H -NMR および ^{13}C -NMR により求めた。

（ガラス転移温度（ T_g ））

ガラス転移温度（ T_g ）は、示差熱量測定装置（DSC）により測定した値である。

（数平均分子量（ M_n ）および質量平均分子量（ M_w ））

数平均分子量（ M_n ）および質量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（GPC）によりポリスチレン換算で求めた値である。（水酸基価）

JIS K 0070：1992 に準じて測定した。

[0122] 〔製造例 1：含フッ素共重合体の製造〕

内容積 250 mL のステンレス鋼製攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）の 51.2 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）の 13.3 g、キシレンの 55.8 g、エタノールの 15.7 g、炭酸カリウムの 1.1 g、tert-ブチルパーオキシピバレート（PBPV）の 50 質量%キシレン溶液の 0.7 g、およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）の 63 g を導入した。次いで徐々に昇温し、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。その後冷却し、ろ過を行って残渣を除去し、水酸基を有する含フッ素共重合体の 119.9 g を得た。得られた水酸基を有する含フッ素共重合体は、本発明における重合体（A1）の範疇の重合体である。この含フッ素共重合体を、以下、「重合体（A1-1）」という。

重合体（A1-1）の共重合組成は、CTFE単位／HBVE単位／CHVE単位＝50.0／11.0／39.0（モル％）であった。また、重合体（A1-1）のT_gは54℃、M_nは12,000、水酸基価は、51.3mg KOH/gであった。

[0123] [製造例2：比較のための重合体の製造]

温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応器に、2-ブタノンの100gを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、65℃に加熱した。そこへ、2-ブタノンの93g、メタクリル酸メチルの25.0g、メタクリル酸ブチルの15.0g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの8.0g、CH₂=CHCOO(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃の50.0g、t-ブチルパーオキシピバレートの2.0gとからなる混合物を、2時間かけて仕込み、さらに、75℃で8時間重合反応を行い、水酸基を有する含フッ素ランダム共重合体を得た。得られた含フッ素ランダム共重合体のM_nは15,000であった。

得られた含フッ素ランダム共重合体は本発明における重合体（B）と同様の単位構成を有する重合体であるが、ブロック構造を有する共重合体ではない。得られた含フッ素ランダム共重合体を、以下「重合体（BX-1）」という。

[0124] [製造例3：アクリル樹脂の製造]

冷却管、温度計を備えた内容量1リットルの四つ口フラスコに、脱イオン水の200mL、コハク酸エステル誘導体の反応性乳化剤JS2（三洋化成工業社製）の2g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（EO10）の2gを添加し、窒素気流下において温浴中で80℃に達したところで、過硫酸アンモニウムの2質量％水溶液20mLを添加し、次いで、メタクリル酸メチルの140.2gと、メタクリル酸エチルの80.0gと、連鎖移動剤としてのn-ラウリルメルカプタンの0.2gとの混合物を1時間かけて滴下した。直後に過硫酸アンモニウムの2質量％水溶液の2mLを添加し反応を開始した。3時間後に、槽内温度を85℃に上げ、1時間保持した後、300メッシュの金網で濾過して青白色の水性分散液を得た。得られた水

性分散液を -25°C で凍結凝析し、脱水洗浄後、 80°C で真空乾燥し、MMA系共重合体（白色のパウダー）の 209.2 g を得た。得られたMMA系共重合体の T_g は 56.6°C 、質量平均分子量（ M_w ）は、 $92,000$ 、数平均分子量（ M_n ）は、 $43,000$ であった。

得られたMMA共重合体を、以下樹脂（C-2）という。

[0125] [粉体塗料用組成物の製造に用いた成分]

<PVDF>

市販の下記PVDFを入手して使用した。以下、このPVDFを「PVDF-1」という。

製品名「PVDF DS203」（SHENZHOUE NEW MATERIAL CO., LTD（東岳社）製）

質量平均分子量（ M_w ）：27万

数平均分子量（ M_n ）：16万

融点： 170°C

[0126] <重合体（B）>

市販の下記含フッ素ブロック共重合体を入手して使用した。以下、このブロック共重合体を「重合体（B-1）」という。

製品名「モディパー（登録商標）F606」（日油社製）

水酸基価： 55 mg KOH/g

セグメント（ α ）： $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 単位100質量%（フッ素原子の含有割合がセグメント（ α ）を構成する全原子に対して57.2質量%）。

セグメント（ β ）：メタクリル酸メチル／メタクリル酸ノルマルブチル／メタクリル酸2-ヒドロキシエチル＝38.8／43.2／18.0（質量比）（フッ素原子の含有割合がセグメント（ β ）を構成する全原子に対して0質量%）。

セグメント（ α ）／セグメント（ β ）＝28.5／71.5（質量比）。

（ただし、重合体（B-1）は、重合開始剤に基づく部位を有し、セグメン

ト (α) /セグメント (β) /重合開始剤に基づく部位 = 28.0 / 71.0 / 1.0 (質量比) である。)。

[0127] <ポリエステル樹脂>

市販の下記ポリエステル樹脂を入手して使用した。以下、このポリエステル樹脂を「樹脂 (C-1)」という。

製品名「CRYLCOAT (登録商標) 4890-0」 (ダイセルオルネクス社製、構成単位 (モル比) : イソフタル酸 / ネオペンチルグリコール = 49 / 51)

質量平均分子量 (M_w) : 4,400

数平均分子量 (M_n) : 2,500

水酸基価 : 30 mg KOH / g

[0128] <硬化剤>

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) B1530」)。以下、この硬化剤を「硬化剤-1」という。

<硬化触媒>

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)。以下、この硬化触媒を「硬化触媒-1」という。

[0129] (添加剤)

酸化チタン顔料 : タイピュア R960 (商品名、デュポン社製、酸化チタン含有量 : 89質量%)

脱ガス剤 : ベンゾイン

表面調整剤 : ビックケミー社製、商品名 : BYK-360P

[0130] [例1~8]

表1に記載の全成分を、高速ミキサー (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 (粉体塗料用組成物) を得た。該 (粉体塗料用組成物) を2軸押出し機 (サーモプリズム社製、16mm押出し機) 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。該ペレットを粉碎機 (FRITSCH社製、製品名 : ロータースピー

ドミル P 1 4) を用いて常温で粉砕し、1 5 0 メッシュによる分級を行い、平均粒子径が約 4 0 μm の粉体塗料用組成物からなる粉体を得た。

ただし、P V D F を用いた例 5 のみ、バレル設定温度は 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ ではなく 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ とし、ペレットの粉砕は、ドライアイスを使用した凍結乾燥法で実施した。

粉体塗料用組成物からなる粉体の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定機 (S y m p a t e c 社製、製品名 : H e l o s - R o d o s) で測定し、5 0 % 平均体積粒度分布により求めた値である。

得られた粉体塗料用組成物からなる粉体を粉体塗料として用いて、後述のように硬化膜 (塗膜) を得て、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、表 1 中「重合体 (B - 1) の量 (質量部) 」とは、重合体 (A 1 - 1) と P V D F - 1 の合計 1 0 0 質量部に対する重合体 (B - 1) の量 (質量部) をいう。

[0131] (塗膜の評価)

< 試験片の作成 >

上記粉体塗料を用い、クロメート処理を行ったアルミニウム板 (基板) の一面に、静電塗装機 (小野田セメント社製、商品名 : G X 3 6 0 0 C) を用いて静電塗装を行い、2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 雰囲気中で 2 0 分間保持し、次いで、放置して室温まで冷却し、厚さ 5 5 ~ 6 5 μm の硬化膜付き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以下の試験を実施した。結果を表 1 に示す。

ただし、P V D F を用いた例 5 のみ、保持温度は 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ ではなく 2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ とした。

[0132] < 塗膜の接触角 (水) >

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、C A - X 型) を用いて測定した。接触角が大きいほど、撥水性に優れることを示す。

1. 初期の水接触角

空気中にて試験片の塗膜の水接触角を測定し、以下の基準で判定した。

○（良好）：接触角が、 $95^{\circ} \sim 160^{\circ}$

×（不良）：接触角が、 95° 未満

2. 水浸漬後の水接触角

J I S K 5600-6-2に準拠し、試験片を 25°C のイオン交換水中に2週間浸漬させた。その後、試験片を取り出し、室温で24時間乾燥後、空気中にて塗膜の水接触角を測定し、以下の基準で判定した。

○（良好）：接触角が、 $95^{\circ} \sim 160^{\circ}$

×（不良）：接触角が、 95° 未満

3. ワイプ後の水接触角

試験片の塗膜表面に、綿棒をこすりつけて、30回往復させた。その後、空気中にて塗膜の水接触角を測定し、以下の基準で判定した。

○（良好）：接触角が、 $95^{\circ} \sim 160^{\circ}$

×（不良）：接触角が、 95° 未満

<塗膜の初期の接触角（ヘキサデカン）>

上記接触角計を用いて、空気中にて試験片の塗膜の接触角（ヘキサデカン）を測定し、以下の基準で判定した。接触角が大きいほど、撥油性に優れることを示す。

○（良好）：接触角が、 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$

×（不良）：接触角が、 20° 未満

[0133] <耐汚染性（1）>

インスタントコーヒー（AGF社製、商品名：Blendy）の10gと、クリープ（森永乳業社製、商品名：Creap）の10gを 90°C のお湯80gで溶かしたものを 50°C になるまで冷やし、その後、この液を試験片の塗膜側に10滴置き、時計皿で蓋をし、1週間静置した。イオン交換水を用いて水洗し、乾燥させて、塗膜表面の状態を目視にて以下の基準で評価した。

◎：汚染なし

○：軽微な汚染

△：かなりの汚染

×：強い汚染

[0134] ＜耐汚染性（２）＞

カーボン粉末（三菱化学（株）社製、商品名「MA100」）の10gをイオン交換水の90gで希釈し、ガラスビーズを用いて、分散、混合した。

得られたカーボン分散液を試験片の塗膜表面に、スポイトで約50g/m²になるように滴下し、50℃で2時間加熱し、乾燥させた。

乾燥後の試験片を流水にさらしながら、ハケでなぞり、洗浄した。塗膜表面の状態を目視にて以下の基準で評価した。

◎：汚染なし

○：軽微な汚染

△：かなりの汚染

×：強い汚染

[0135] ＜耐生物付着性＞

沖縄県那覇市の屋外に、塗膜付きアルミニウム板を設置し、設置5年後における塗膜の表面に発生するカビの発生度合いを目視で確認し、下記基準で評価した。

○（良好）：塗膜の表面に目立ったカビの発生は確認されなかった。

×（不良）：塗膜の表面の全体にカビが発生していた。

[0136]

[表1]

例			1	2	3	4	5	6	7	8
配合 (質量部)	重合体(A1-1)		46.8	36.4	49.4	10.0	—	46.8	52.0	—
	PVDF-1		—	—	—	—	35.5	—	—	—
	重合体(B-1)		5.2	15.6	2.6	6.7	10.0	—	—	—
	重合体(BX-1)		—	—	—	—	—	5.2	—	—
	樹脂(C-1)		—	—	—	38.9	—	—	—	52.0
	樹脂(C-2)		—	—	—	—	19.3	—	—	—
	硬化剤-1		13.0	13.0	13.0	9.5	—	13.0	13.0	7.6
	硬化触媒-1		0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	—	0.0063	0.0063	0.0050
	酸化チタン顔料		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	32.1
	脱ガス剤		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	表面調節剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合体(B-1)の量 (質量部)			11.1	42.9	5.3	67	28.2	—	—	—
評価結果	水接触角	初期	○	○	○	○	○	×	×	×
		水浸漬後	○	○	○	○	○	×	×	×
		ワイブ後	○	○	○	○	○	×	×	×
	接触角 (ヘキサデカン)	初期	○	○	○	○	○	×	×	×
		耐汚染性(1)	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	耐汚染性(2)	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	
	耐生物付着性	○	○	○	○	○	×	×	×	

[0137] 表1の結果に示されるように、重合体(B-1)を含む粉体塗料用組成物からなる粉体(粉体塗料)を用いた例1~5によれば、初期だけでなく、水浸漬後およびワイプ後にも水接触角が優れる塗膜を形成できた。また、これらの塗膜は、耐汚染性、耐生物付着性にも優れていた。

一方、重合体(B-1)を含まない粉体塗料用組成物、重合体(B-1)の代わりに重合体(BX-1)を含む粉体塗料用組成物からなる粉体で形成された塗膜は、接触角(水、ヘキサデカン)が低く、耐汚染性(1)、(2)および耐生物付着性のいずれもが、劣っていた。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の粉体塗料は、特に、キッチン、浴室、洗面室、便所などの水廻り壁材や、戸棚などの収納家具の表面材、信号機などの道路標識、アルミニウムコンポジットパネル、カーテンウォール用アルミニウムパネル、カーテンウォール用アルミニウムフレーム、アルミニウムウィンドウフレーム等の建築用の外装部材、石油タンク、天然ガスタンク、窯業建材、住宅外装材、自動車部材、航空機用部材、鉄道車輛部材、太陽電池バックシート部材、風力発電タワー、風力発電ブレード等の外装部材の塗装に有用である。

なお、２０１４年１１月１１日に出願された日本特許出願２０１４－２２
９２７１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】 下記重合体（A 1）およびポリビニリデンフルオリドから選択される少なくとも1種からなる重合体（A）と下記重合体（B）とを含む粉体塗料用組成物。

重合体（A 1）：フルオロオレフィンに基づく単位と、架橋性基を有する単量体に基づく単位とを有する含フッ素非ブロック共重合体。

重合体（B）：フッ素原子の含有割合が20質量%以上であるセグメント（ α ）とフッ素原子の含有割合が20質量%未満であるセグメント（ β ）とを有する含フッ素ブロック共重合体であって、前記セグメント（ α ）および前記セグメント（ β ）の質量%で表したフッ素原子の含有割合の数値の差が10以上であり、前記セグメント（ α ）および前記セグメント（ β ）のうちの少なくとも一方が水酸基を有するセグメントである、含フッ素ブロック共重合体。

【請求項2】 前記重合体（B）の含有量が、前記重合体（A）の100質量部に対して、0.1～100質量部である、請求項1に記載の粉体塗料用組成物。

【請求項3】 前記重合体（A 1）における架橋性基を有する単量体に基づく単位が、水酸基を有する単量体に基づく単位である、請求項1または2に記載の粉体塗料用組成物。

【請求項4】 前記セグメント（ α ）が、炭素数3～21のペルフルオロアルキル基を有する単量体に基づく単位を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の粉体塗料用組成物。

【請求項5】 重合体（B）における水酸基を有するセグメントが、水酸基を有する単量体に基づく単位を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の粉体塗料用組成物。

【請求項6】 重合体（B）における水酸基を有するセグメントが前記セグメント（ β ）である、請求項1～5のいずれか一項に記載の粉体塗料用組成物。

- [請求項7] 前記重合体（A）および前記重合体（B）以外の樹脂である樹脂（C）をさらに含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の粉体塗料用組成物。
- [請求項8] 前記樹脂（C）が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、およびシリコン樹脂から選択される少なくとも1種である、請求項7に記載の粉体塗料用組成物。
- [請求項9] 前記樹脂（C）が水酸基またはカルボキシ基を有する樹脂である、請求項7または8に記載の粉体塗料用組成物。
- [請求項10] 前記粉体塗料用組成物が、さらに硬化剤を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の粉体塗料用組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の粉体塗料用組成物からなる粉体を含む、粉体塗料。
- [請求項12] 基材の表面に、請求項11に記載の粉体塗料から形成された塗膜を有する、塗装物品。
- [請求項13] 前記塗膜の水接触角が、 $95 \sim 160^\circ$ である、請求項12に記載の塗装物品。
- [請求項14] 前記基材の材質がアルミニウムである、請求項12または13に記載の塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/12(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D127/16(2006.01)i, C09D153/00(2006.01)i, C09D201/06(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)

C09D1/00-C09D201/10, C08L1/00-C08L101/16, B05D1/00-B05D7/26, B32B1/00-B32B43/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2003-213196 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), & WO 2003/062326 A1 & US 2004/0266914 A1 & EP 1469044 A1 & CN 1620484 A & AU 2003237116 A1	1-14
A	JP 2003-128994 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 May 2003 (08.05.2003), & WO 2003/035775 A1 & US 2004/0176554 A1 & EP 1452568 A1 & CN 1571821 A & AU 2002336300 A1	1-14
A	JP 2-185573 A (The Glidden Co.), 19 July 1990 (19.07.1990), & US 4916188 A & EP 371599 A2 & CA 2001690 A1 & AU 198945555 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February 2016 (01.02.16)

Date of mailing of the international search report
09 February 2016 (09.02.16)

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/JP2015/081380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-169034 A (Spraylat Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), & US 2004/0096669 A1 & EP 1422269 A1 & CN 1502662 A & KR 2004044350 A & CA 2444302 A1 & MX 2003009697 A & AU 2003252847 A1 & NZ 528609 A	1-14
A	WO 1999/033891 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 08 July 1999 (08.07.1999), & US 6476151 B1 & EP 1043348 A1	1-14
A	WO 2014/002964 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 January 2014 (03.01.2014), & US 2015/0072151 A1 & EP 2868724 A1 & CN 104334660 A	1-14
A	JP 9-165535 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 June 1997 (24.06.1997), & WO 1997/022671 A1 & US 2001/0003127 A1 & EP 869157A1	1-14
A	JP 6-108103 A (Elf Atochem North America, Inc.), 19 April 1994 (19.04.1994), & US 5346727 A & US 5405912 A & EP 572764 A2 & KR 199614752 B1 & CA 2090149 A1 & AU 199333039 A & NZ 245901 A	1-14
A	JP 9-302274 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 25 November 1997 (25.11.1997), (Family: none)	1-14
E,A	WO 2016/002724 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D127/12(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D127/16(2006.01)i, C09D153/00(2006.01)i, C09D201/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D1/00~C09D201/10, C08L1/00~C08L101/16, B05D1/00~B05D7/26, B32B1/00~B32B43/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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)

C. 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
A	J P 2003-213196 A (旭硝子株式会社) 2003.07.30, & WO 2003/062326 A1 & US 2004/0266914 A1 & EP 1469044 A1 & CN 1620484 A & AU 2003237116 A1	1~14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

「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

「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)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.02.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

4Z

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
A	J P 2003-128994 A (旭硝子株式会社) 2003.05.08, & WO 2003/035775 A1 & US 2004/0176554 A1 & EP 1452568 A1 & CN 1571821 A & AU 2002336300 A1	1~14
A	J P 2-185573 A (ザ・グライデン・カンパニー) 1990.07.19, & US 4916188 A & EP 371599 A2 & CA 2001690 A1 & AU 198945555 A	1~14
A	J P 2004-169034 A (スプレイラット コーポレイション) 2004.06.17, & US 2004/0096669 A1 & EP 1422269 A1 & CN 1502662 A & KR 2004044350 A & CA 2444302 A1 & MX 2003009697 A & AU 2003252847 A1 & NZ 528609 A	1~14
A	WO 1999/033891 A1 (ダイキン工業株式会社) 1999.07.08, & US 6476151 B1 & EP 1043348 A1	1~14
A	WO 2014/002964 A1 (旭硝子株式会社) 2014.01.03, & US 2015/0072151 A1 & EP 2868724 A1 & CN 104334660 A	1~14

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
A	J P 9-165535 A (ダイキン工業株式会社) 1997. 06. 24, & WO 1997/022671 A1 & US 2001/0003127 A1 & EP 869157 A1	1 ~ 14
A	J P 6-108103 A (エルフ・アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド) 1994. 04. 19, & US 5346727 A & US 5405912 A & EP 572764 A2 & KR 199614752 B1 & CA 2090149 A1 & AU 199333039 A & NZ 245901 A	1 ~ 14
A	J P 9-302274 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 11. 25, (ファミリーなし)	1 ~ 14
E, A	WO 2016/002724 A1 (旭硝子株式会社) 2016. 01. 07, (ファミリーなし)	1 ~ 14