



(21)申請案號：105100431

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09D5/03 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09D127/12 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/02 日本

2015-040534

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：尾知修平 OCHI, SHUHEI (JP)；相川将崇 AIKAWA, MASATAKA (JP)；齋藤俊

SAITO, SHUN (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

粉體塗料用組合物、粉體塗料及塗裝物品

(57)摘要

本發明提供一種可形成耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之粉體塗料、具有包含該粉體塗料之塗膜之塗裝物品。

本發明係關於一種粉體塗料，其含有包含第 1 組合物之粉體，該第 1 組合物係含有氟含量為 10 質量%以上之氟樹脂、及熔點為 60~200°C 且於分子內具有環狀烴基之塑化劑的第 1 粉體塗料用組合物，且上述塑化劑之含量相對於第 1 組合物所含之樹脂成分 100 質量份為 0.1~40 質量份。且係關於一種粉體塗料，其含有：包含含有上述氟樹脂之第 2 組合物之粉體、及包含含有上述氟樹脂以外之樹脂之第 3 組合物之粉體，第 2 組合物及第 3 組合物之至少一者含有上述塑化劑，且上述塑化劑之含量相對於第 2 組合物及第 3 組合物所含之樹脂成分之合計量 100 質量份為 0.1~40 質量份。

發明摘要

※ 申請案號：105100421

C09D 5/03 (2006.01)

※ 申請日：105. 1. 7

※IPC 分類：C09D 7/12 (2006.01)

C09D 129/12 (2006.01)

【發明名稱】

粉體塗料用組合物、粉體塗料及塗裝物品

【中文】

本發明提供一種可形成耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之粉體塗料、具有包含該粉體塗料之塗膜之塗裝物品。

本發明係關於一種粉體塗料，其含有包含第1組合物之粉體，該第1組合物係含有氟含量為10質量%以上之氟樹脂、及熔點為60~200℃且於分子內具有環狀烴基之塑化劑的第1粉體塗料用組合物，且上述塑化劑之含量相對於第1組合物所含之樹脂成分100質量份為0.1~40質量份。且係關於一種粉體塗料，其含有：包含含有上述氟樹脂之第2組合物之粉體、及包含含有上述氟樹脂以外之樹脂之第3組合物之粉體，第2組合物及第3組合物之至少一者含有上述塑化劑，且上述塑化劑之含量相對於第2組合物及第3組合物所含之樹脂成分之合計量100質量份為0.1~40質量份。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

粉體塗料用組合物、粉體塗料及塗裝物品

【技術領域】

本發明係關於一種粉體塗料用組合物、粉體塗料及塗裝物品。

【先前技術】

作為塗料，最近廣泛使用完全不含有機溶劑，無需排氣處理、廢水處理，進而亦可回收再利用，環境負荷極低之粉體塗料。

作為粉體塗料之原料，主要使用丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂等。然而，由將該等作為原料之粉體塗料形成之塗膜之耐候性較差。因此，作為可形成耐候性優異之塗膜之粉體塗料，含有氟樹脂之粉體塗料受到關注。

又，最近，含有氟樹脂之粉體塗料之應用範圍擴大至框架(窗框等)、簾牆等建築物之外裝材。因此，要求可形成塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之含有氟樹脂之粉體塗料。

作為可形成塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之含有氟樹脂之粉體塗料，例如提出下述粉體塗料。

提出含有具有氟烯烴單元、及特定乙烯醚單元及/或乙烯酯單元之含氟共聚物之粉體塗料(專利文獻1、2)。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：國際公開第2007/132736號

專利文獻2：國際公開第2002/100956號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，由專利文獻1、2所記載之粉體塗料所形成之塗膜之塗膜外觀、表面平滑性尚不充分。尤其若塗裝面積變大，則塗膜之表面平滑性之不佳較顯眼。因此，專利文獻1、2所記載之粉體塗料例如用於窗框等塗裝面積較小，不易於顯眼之構件之塗裝。

本發明之目的在於提供一種可獲得可形成耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之粉體塗料之粉體塗料用組合物；可形成耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之粉體塗料；及於表面具有耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之塗裝物品。

[解決問題之技術手段]

本發明提供一種具有下述構成之粉體塗料用組合物、粉體塗料及塗裝物品。

[1]一種粉體塗料用組合物，其特徵在於含有氟含量為10質量%以上之氟樹脂、及熔點為60~200°C且於分子內具有環狀烴基之塑化劑，且

上述塑化劑之含量相對於粉體塗料用組合物所含之樹脂成分100質量份，為0.1~40質量份。

[2]如[1]之粉體塗料用組合物，其進而含有上述氟樹脂以外之樹脂。

[3]如[2]之粉體塗料用組合物，其中上述氟樹脂以外之樹脂包含選自由氟含量未達10質量%之氟樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂及聚矽氧樹脂所組成之群中之至少一種。

[4]如[1]至[4]中任一項之粉體塗料用組合物，其中氟含量為10質量%以上之氟樹脂為具有烴基或羧基之氟樹脂。

[5]如[4]之粉體塗料用組合物，其進而含有硬化劑。

[6]如[1]至[3]中任一項之粉體塗料用組合物，其中氟含量為10質

量%以上之氟樹脂為聚偏二氟乙烯。

[7]一種粉體塗料，其含有包含如上述[1]至[6]中任一項之粉體塗料用組合物之粉體。

[8]一種粉體塗料，其含有包含含有氟含量為10質量%以上之氟樹脂之第2粉體塗料用組合物之粉體、及

包含含有上述氟樹脂以外之樹脂且不含上述氟樹脂之第3粉體塗料用組合物之粉體，

上述第2粉體塗料用組合物及上述第3粉體塗料用組合物之至少一者含有熔點為60~200°C且於分子內具有環狀烴基之塑化劑，且

上述塑化劑之含量相對於上述第2粉體塗料用組合物及上述第3粉體塗料用組合物所含之樹脂成分之合計量100質量份為0.1~40質量份。

[9]如[8]之粉體塗料，其中上述氟樹脂以外之樹脂包含選自由氟含量未達10質量%之氟樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂及聚矽氧樹脂所組成之群中之至少一種。

[10]如[7]至[9]中任一項之粉體塗料，其中上述粉體塗料含有上述粉體及光亮顏料。

[11]一種塗裝物品，其於基材之表面具有由如[7]至[10]中任一項之粉體塗料所形成之塗膜。

[12]如[11]之塗裝物品，其中上述塗膜之60度鏡面光澤度為10~90%。

[13]如[11]或[12]之塗裝物品，其中上述基材之材質為鋁或其合金。

[發明之效果]

根據本發明之粉體塗料用組合物，可獲得可形成耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之粉體塗料。

根據本發明之粉體塗料，可形成耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

本發明之塗裝物品於表面具有耐候性、塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本說明書之下述用詞之含義如下所述。

所謂「氟樹脂」，意指於分子中具有氟原子之樹脂。以下，將氟樹脂之中「氟含量為10質量%以上之氟樹脂」稱作氟樹脂「(A)」。

所謂「塑化劑」，意指具有與樹脂之相溶性，對樹脂賦予柔軟性之化合物。以下，將塑化劑之中「熔點為60~200℃，且於分子內具有環狀烴基之塑化劑」稱作「塑化劑(B)」。

以下，將氟樹脂(A)以外之粉體塗料用樹脂稱作「樹脂(C)」。

所謂粉體塗料用組合物之「樹脂成分」，意指粉體塗料用組合物所含之氟樹脂(A)及樹脂(C)。

所謂「乾摻」，意指不使粉體熔融，又，不添加溶劑，而使2種以上粉體混合。

所謂「(甲基)丙烯酸酯」，意指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。

所謂「單元」，意指存在於聚合物中，構成聚合物之源自單體之部分。又，使某單元之結構聚合物形成後化學轉換者亦稱為單元。再者，以下，視情形對源自各單體之單元以對該單體名附上「單元」之名稱稱呼。

「熔點」為利用示差掃描熱量測定(DSC)法所測定之熔解峰之溫度。

「玻璃轉移溫度」為利用DSC法測定之中間點玻璃轉移溫度。

「數量平均分子量」及「質量平均分子量」係藉由凝膠滲透層析(GPC)法以聚苯乙烯換算而求出之值。

「羟值」係依照JIS K 0070：1992所測定之值。

「酸值」係依照JIS K 5601-2-1：1999所測定之值。

「60度鏡面光澤度」係依照JIS K 8741：1997(ISO 2813：1994、ISO 7668：1986)所測定之值。

[粉體塗料用組合物]

本發明之粉體塗料用組合物(以下亦記作「組合物(1)」)含有氟樹脂(A)及塑化劑(B)。

組合物(1)亦可視需要進而含有樹脂(C)、硬化劑、硬化觸媒、該等以外之成分(以下記作「其他成分」)。

藉由使用組合物(1)，可製造下述粉體(X1)。可將粉體(X1)直接用作下述粉體塗料(I)，亦可用作使粉體(X1)與其他成分(其他粉體等)混合而成之粉體塗料。

以下，就組合物(1)所含之各成分、樹脂(C)等之任意者所含之各成分加以說明，該等各成分亦可於下述本發明之粉體塗料之粉體塗料(I)及粉體塗料(II)中同樣地使用。

(氟樹脂(A))

氟樹脂(A)之氟含量為10質量%以上，更佳為15質量%，進而較佳為20質量%以上，尤佳為25質量%以上。又，該氟含量較佳為80質量%以下，更佳為70質量%以下。若氟樹脂(A)之氟含量為上述範圍之下限值以上，則塗膜之耐候性進一步優異。若氟樹脂(A)之氟含量為上述範圍之上限值以下，則塗膜之表面平滑性優異。

氟含量通常取決於氟烯烴單元之含有比率。其中，亦可於暫時製造氟樹脂後，藉由聚合物反應使含量增減。

氟樹脂(A)中之氟含量可藉由核磁共振(NMR)分析測定。

作為氟樹脂(A)，可列舉氟烯烴之均聚物或共聚物。於共聚物之情形時，可列舉氟烯烴之2種以上之共聚物、氟烯烴之1種以上與氟烯烴以外之含氟單體之1種以上之共聚物、氟烯烴之1種以上與不具有氟原子之單體之1種以上之共聚物、氟烯烴之1種以上、氟烯烴以外之含氟單體之1種以上與不具有氟原子之單體之1種以上之共聚物等。氟樹脂(A)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

氟烯烴為烴系烯烴(通式 C_nH_{2n})之氫原子之1個以上經氟原子取代之化合物。

氟烯烴之碳數較佳為2~8，更佳為2~4，尤佳為2。

氟烯烴之氟原子之數相對於氟原子與氫原子之合計數之比率較佳為25%以上，更佳為50%以上，亦可為100%。若氟原子之數為25%以上，則易於形成耐候性優異之塗膜。氟烯烴中，未經氟原子取代之氫原子之1個以上亦可經氟原子取代。若氟烯烴具有氟原子，則易於使顏料分散於氟樹脂(A)。又，氟樹脂(A)之玻璃轉移溫度較佳為30℃以上，若為該溫度條，則可抑制塗膜之黏連。

作為氟烯烴，較佳為選自由四氟乙烯(以下亦記作「TFE」、氯三氟乙烯(以下亦記作「CTFE」、六氟丙烯、偏二氟乙烯及氟乙烯所組成之群中之1種以上，尤佳為TFE、CTFE、偏二氟乙烯。

氟烯烴可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為氟烯烴單元，較佳為藉由氟烯烴之聚合直接形成之單元。

作為氟烯烴以外之含氟單體，可列舉氟(烷基乙烯醚)、全氟(烷基乙烯醚)等。

作為不具有氟原子之單體，可列舉下述具有烴基之單體、乙烯系單體等。

作為氟樹脂(A)，例如可列舉聚偏二氟乙烯(以下亦記作

「PVDF」)、具有下述反應性基之含氟聚合物等。

該等氟樹脂(A)亦可為視需要於不損其本質上特性之範圍內，進而具有其他單體單元之聚合物。

其他單體為形成作為構成氟樹脂(A)之單元而必要之單元之單體(例如，PVDF之偏二氟乙烯)以外之單體。

關於PVDF以外之氟樹脂，作為其他單體，就氟樹脂(A)對基材(尤其鋁製基材)之密接性優異，藉由密封劑之鋁製簾牆之固定容易等方面而言，尤佳為偏二氟乙烯。

氟樹脂(A)之熔點較佳為60~300℃，更佳為70~200℃，尤佳為80~180℃。若氟樹脂(A)之熔點為上述範圍之上限值以下，則熔融膜之熔融黏度易於降低，塗膜之塗膜外觀、表面平滑性進一步優異。

作為氟樹脂(A)，就塗膜之柔軟性或耐衝擊性優異之方面而言，較佳為PVDF。PVDF之較佳數量平均分子量為5,000~100萬。

作為氟樹脂(A)，就防污性、耐水性、耐酸性、耐鹼性優異之方面而言，較佳為具有反應性基之含氟聚合物。作為反應性基，可列舉羥基、羧基、胺基等。該含氟聚合物亦可具有2種以上反應性基。

作為氟樹脂(A)，尤佳為含有羥基之含氟聚合物(以下亦將「含有羥基之含氟聚合物(A)」記作「含氟聚合物(A1)」)或含有羧基之含氟聚合物(以下亦將「含有羧基之含氟聚合物(A)」記作「含氟聚合物(A2)」)。由於含氟聚合物(A1)及含氟聚合物(A2)含有羥基或羧基，故於粉體塗料用組合物含有異氰酸酯系硬化劑(尤其嵌段化異氰酸酯系硬化劑)作為下述硬化劑之情形時，硬化速度優異。又，例如就易於使氧化鈦顏料等分散，可獲得高光澤之塗膜之方面而言，為較佳。

<含氟聚合物(A1)>

作為含氟聚合物(A1)，較佳為具有氟烯烴單元、可與氟烯烴共聚之具有羥基之單體(以下記作「單體(m1)」)之單元、及視需要之氟烯

烴及單體(m1)以外之單體(以下記作「單體(m2)」)之單元之含羥基之含氟聚合物。

含氟聚合物(A1)亦可為藉由聚合物之反應性基變換導入羥基之含羥基之含氟聚合物。作為該含羥基之含氟聚合物，較佳為使具有氟烯烴單元、擁有羥基以外之反應性官能基之單體單元、及視需要之上述單體(m2)單元之含氟聚合物與具有可與上述反應性官能基反應之第2反應性官能基及羥基之化合物反應而獲得之含氟聚合物。

與氟烯烴共聚之單體(m1)及單體(m2)亦可為氟烯烴以外之具有氟原子之單體，較佳為不具有氟原子之單體。

單體(m1)為具有羥基之單體。

作為具有羥基之單體，例如可列舉：烯丙醇、羥基烷基乙烯醚(2-羥基乙基乙烯醚、4-羥基丁基乙烯醚、環己二醇單乙烯醚等)、羥基烷基烯丙醚(2-羥基乙基烯丙醚等)、羥基烷酸乙烯酯(羥基丙酸乙烯酯等)、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯((甲基)丙烯酸羥基乙酯等)等。

單體(m1)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為單體(m2)，較佳為乙烯系單體，即具有碳-碳雙鍵之化合物。乙烯系單體之與氟烯烴之交替共聚性優異，含氟聚合物之聚合產量較高。又，即便於未反應而殘存之情形時，亦對塗膜之影響較少，且可容易於製造步驟中去除。

作為乙烯系單體，例如可列舉乙烯醚、烯丙醚、羧酸乙烯酯、羧酸烯丙酯、烯烴、不飽和羧酸酯等。

單體(m2)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為乙烯醚，例如，可列舉環烷基乙烯醚(環己基乙烯醚(以下亦記作「CHVE」)等)、烷基乙烯醚(壬基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、己基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、第三丁基乙烯醚等)。

作為烯丙醚，例如可列舉烷基烯丙醚(乙基烯丙醚、己基烯丙醚

等)。

作為羧酸乙烯酯，例如可列舉羧酸(乙酸、丁酸、特戊酸、苯甲酸、丙酸、新癸酸等)之乙烯酯。又，作為具有支鏈狀之烷基之羧酸之乙烯酯，亦可使用Shell化學公司製造之VEOVA 9(商品名)、VEOVA 10(商品名)等。

作為羧酸烯丙酯，例如可列舉羧酸(乙酸、丁酸、特戊酸、苯甲酸、丙酸、新癸酸等)之烯丙酯。

作為烯烴，例如可列舉乙烯、丙烯、異丁烯等。

作為不飽和羧酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸異己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等。

作為單體(m2)，可將含氟聚合物(A1)之玻璃轉移溫度設計為30°C以上，就可抑制塗膜之黏連之方面而言，較佳為環烷基乙烯醚，尤佳為CHVE。

作為單體(m2)，就塗膜之柔軟性優異之方面而言，亦較佳為具有碳數3以上之直鏈狀或支鏈狀之烷基之烷基乙烯醚或羧酸乙烯醚。

作為單體(m2)，更佳為烷基乙烯醚及羧酸乙烯酯之至少一者與環烷基乙烯醚之併用。

作為構成含氟聚合物(A1)之單體之組合，就耐候性優異，密接性、柔軟性、耐黏連性等方面而言，較佳為下述組合(1)，尤佳為組合(2)或(3)。

組合(1)

氟烯烴：TFE或CTFE、

單體(m1): 羥基烷基乙烯醚、

單體(m2):選自環烷基乙烯醚、烷基乙烯醚及羧酸乙烯酯之1種以上。

組合(2)

氟烯烴：CTFE、

單體(m1)：羥基烷基乙烯醚、

單體(m2)：CHVE及乙基乙烯醚。

組合(3)

氟烯烴：CTFE、

單體(m1)：羥基烷基乙烯醚、

單體(m2)：第三丁基乙烯醚及特戊酸乙烯酯。

於如組合(2)般，含氟聚合物(A1)為含有氟烯烴單元及乙烯醚單元，且氟烯烴與乙烯醚之交替共聚性較高之共聚物之情形時，藉由如下述般調整數量平均分子量，熔融膜之熔融黏度易於下降，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

於如組合(3)般，含氟聚合物(A1)為具有氟烯烴單元、乙烯醚單元及乙烯酯單元，且氟烯烴與(乙烯醚/乙烯酯)之交替共聚性較高之共聚物之情形時，藉由使用第三丁基乙烯醚作為乙烯醚，熔融膜之熔融黏度易於下降，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

關於氟烯烴單元之比率，含氟聚合物(A1)中之全部單元(100莫耳%)之中，較佳為30~70莫耳%，尤佳為40~60莫耳%。若氟烯烴單元為上述範圍之下限值以上，則塗膜之耐候性優異。若氟烯烴單元為上述範圍之上限值以下，則塗膜之防污性、耐水性、耐酸性、耐鹼性進一步優異。又，若氟烯烴單元之比率為上述範圍內，則易於控制形成塗膜時之硬化速度，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

關於單體(m1)單元之比率，含氟聚合物(A1)中之全部單元(100莫耳%)之中，較佳為0.5~20莫耳%，尤佳為1~15莫耳%。若單體(m1)



單元之比率為上述範圍之下限值以上，則塗膜之防污性、耐水性、耐酸性、耐鹼性進一步優異。若單體(m1)單元之比率為上述範圍之上限值以下，則塗膜之耐擦傷性優異。又，若單體(m1)單元之比率為上述範圍內，則熔融膜之熔融黏度易於下降，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

關於單體(m2)單元之比率，含氟聚合物(A1)中之全部單元(100莫耳%)之中，較佳為20~60莫耳%，尤佳為30~50莫耳%。若單體(m2)單元之比率為上述範圍之下限值以上，則含氟聚合物(A1)之玻璃轉移溫度適當，易於製造粉體塗料。若單體(m2)單元之比率為上述範圍之上限值以下，則進一步抑制塗膜之黏連，柔軟性進一步優異。又，若單體(m2)單元之比率為上述範圍內，則熔融膜之熔融黏度易於下降，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

含氟聚合物(A1)之數量平均分子量較佳為3,000~50,000，更佳為5,000~30,000。若含氟聚合物(A1)之數量平均分子量為上述範圍之下限值以上，則塗膜之耐水性、耐鹽水性優異。若含氟聚合物(A1)之數量平均分子量為上述範圍之上限值以下，則塗膜之塗膜外觀、表面平滑性進一步優異。

於含氟聚合物(A1)如組合(2)般，為氟烯烴與乙烯醚之交替共聚性較高之共聚物之情形時，若含氟聚合物(A1)之數量平均分子量為9,500以下，則熔融膜之熔融黏度變得易於下降。就熔融黏度之方面而言，含氟聚合物(A1)之數量平均分子量更佳為8,500以下，尤佳為7,500以下。

含氟聚合物(A1)之羥值較佳為5~100 mgKOH/g，更佳為10~80 mgKOH/g。若含氟聚合物(A1)之羥值為上述範圍之下限值以上，則塗膜之防污性、耐水性、耐酸性、耐鹼性進一步優異。若含氟聚合物(A1)之羥值為上述範圍之上限值以下，則於100℃以上之高溫及10℃

以下之低溫下之溫度循環下之塗膜之耐龜裂性優異。

含氟聚合物(A1)之玻璃轉移溫度較佳為30~150℃，更佳為30~120℃，尤佳為33~100℃。若含氟聚合物(A1)之玻璃轉移溫度為上述範圍之下限值以上，則易於製造粉體塗料。若含氟聚合物(A1)之玻璃轉移溫度為上述範圍之上限值以下，則熔融膜之熔融黏度易於下降，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

<含氟聚合物(A2)>

作為含氟聚合物(A2)，可列舉下述者。

·使含氟聚合物(A1)之羥基與酸酐反應，導入羧基之含羧基之含氟聚合物(以下記作「含氟聚合物(A21)」)。

·使氟烯烴、可與氟烯烴共聚之具有羧基之單體(以下記作「單體(m3)」)、以及氟烯烴及單體(m3)以外之單體(以下記作「單體(m4)」)(m4)共聚而成之含羧基之含氟聚合物(以下記作「含氟聚合物(A22)」)。

<含氟聚合物(A21)>

含氟聚合物(A21)例如藉由下述方法獲得。

·有機溶劑中，使含氟聚合物(A1)之羥基與酸酐反應，形成酯鍵及羧基之方法。

·將含氟聚合物(A1)及酸酐熔融混練，使含氟聚合物(A1)之羥基與酸酐反應，形成酯鍵及羧基之方法。

藉由該方法獲得之含氟聚合物(A21)之羧基源自於酸酐。含氟聚合物(A21)亦可具有源自於原料之含氟聚合物(A1)之羥基。

於粉體塗料用組合物中含有未反應之原料(含氟聚合物(A1)、酸酐)之情形時，未反應之原料作為含氟聚合物(A21)處理。

作為酸酐，可列舉二元酸酐。

作為二元酸酐，可列舉琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、1,2-環



己烷二羧酸酐(六氫鄰苯二甲酸酐)、順式-4-環己烯-1,2-二羧酸酐、鄰苯二甲酸酐、4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、順丁烯二酸酐、5-降莖烯-2,3-二羧酸酐等。

含氟聚合物(A21)之玻璃轉移溫度較佳為30~150℃，更佳為35~120℃，尤佳為35~100℃。若含氟聚合物(A21)之玻璃轉移溫度為上述範圍之下限值以上，則易於製造粉體塗料。若含氟聚合物(A21)之玻璃轉移溫度為上述範圍之上限值以下，則熔融膜之熔融黏度易於降低，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

<含氟聚合物(A22)>

含氟聚合物(A22)係使氟烯烴、具有羧基之單體(m3)、及其他單體(m4)共聚而成者。

與氟烯烴共聚之單體(m3)及單體(m4)亦可為氟烯烴以外之具有氟原子之單體，較佳為不具有氟原子之單體。

作為單體(m3)，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、10-十一碳烯酸(十一烯酸)、9-十八碳烯酸(油酸)、反丁烯二酸、順丁烯二酸等單體，就與氟烯烴之共聚性優異之方面而言，較佳為10-十一碳烯酸。單體(m3)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為單體(m4)，較佳為乙烯系單體，即具有碳-碳雙鍵之化合物。關於乙烯系單體，與氟烯烴之交替共聚性優異，含氟聚合物之聚合產率較高。又，即便於未反應而殘存之情形時，對塗膜之影響較少，且可容易於製造步驟中去除。又，單體(m4)亦可為具有羥基之單體等具有官能基之單體。

作為乙烯系單體，例如可列舉乙烯醚、烯丙醚、羧酸乙烯酯、羧酸烯丙酯、烯烴、不飽和羧酸酯等。

作為乙烯醚，可列舉作為單體(m1)或單體(m2)例示者等。

作為烯丙醚，可列舉作為單體(m1)或單體(m2)例示者等。

作為羧酸乙烯酯，可列舉作為單體(m1)或單體(m2)例示者等。

作為羧酸烯丙酯，可列舉作為單體(m2)例示者等。

作為不飽和羧酸酯，可列舉作為單體(m1)或單體(m2)例示者等。

單體(m4)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為構成含氟聚合物(A22)之單體之組合，較佳為下述組合(4)，
尤佳為組合(5)。

組合(4)

氟烯烴：TFE或CTFE、

單體(m3)：丙烯酸或甲基丙烯酸、

單體(m4)：2-羥基乙基烯丙醚、羧酸乙烯酯及不飽和羧酸酯。

組合(5)

氟烯烴：CTFE、

單體(m3)：丙烯酸、

單體(m4)：2-羥基乙基烯丙醚、乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯及丙
烯酸甲酯。

於如組合(4)及(5)般，使用烯丙醚及乙烯酯作為單體(m4)之情形時，所獲得之含氟聚合物(A22)成為氟烯烴與(烯丙醚/乙烯酯)之交替共聚性較高之共聚物。如此，於不使用第三丁基烯丙醚作為單體(m4)之情形時，藉由使用丙烯酸或甲基丙烯酸，熔融膜之熔融黏度易於降低，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

關於氟烯烴單元之比率，含氟聚合物(A22)中之全部單元(100莫耳%)之中，較佳為30~70莫耳%，尤佳為40~60莫耳%。若氟烯烴單元為上述範圍之下限值以上，則塗膜之耐候性優異。若氟烯烴單元為上述範圍之上限值以下，則塗膜之防污性、耐水性、耐酸性、耐鹼性進一步優異。又，若氟烯烴單元之比率為上述範圍內，則熔融膜之熔融黏度易於降低，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

關於單體(m3)單元之比率，含氟聚合物(A22)中之全部單元(100莫耳%)之中，較佳為0.5～20莫耳%，尤佳為1～15莫耳%。若單體(m3)單元之比率為上述範圍之下限值以上，則塗膜之防污性、耐水性、耐酸性、耐鹼性進一步優異。若單體(m3)單元之比率為上述範圍之上限值以下，則塗膜之耐擦傷性優異。又，若單體(m3)單元之比率為上述範圍內，則熔融膜之熔融黏度易於降低，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

關於單體(m4)單元之比率，含氟聚合物(A22)中之全部單元(100莫耳%)之中，較佳為20～60莫耳%，尤佳為30～50莫耳%。若單體(m4)單元之比率為上述範圍之下限值以上，則含氟聚合物(A22)之玻璃轉移溫度適當，易於製造粉體塗料。若單體(m4)單元之比率為上述範圍之上限值以下，則進一步抑制塗膜之黏連，柔軟性進一步優異。又，若單體(m4)單元之比率為上述範圍內，則熔融膜之熔融黏度易於降低，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

含氟聚合物(A22)之數量平均分子量較佳為3,000～50,000；更佳為5,000～30,000。若含氟聚合物(A22)之數量平均分子量為上述範圍之下限值以上，則塗膜之耐水性、耐鹽水性優異。若含氟聚合物(A22)之數量平均分子量為上述範圍之上限值以下，則熔融膜之熔融黏度易於降低，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

(塑化劑(B))

塑化劑(B)為熔點為60～200℃，且於分子內具有環狀烴基之塑化劑。

塑化劑(B)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

環狀烴基可為脂環式烴基，亦可為芳香族烴基。塑化劑(B)藉由具有環狀烴基，與樹脂成分之相溶性變佳，塑化劑(B)不易於滲出於塗膜之表面。因此，可抑制塗膜之黏連，且可獲得塗膜外觀、表面平

滑性優異之塗膜。

塑化劑(B)之熔點為60~200℃，較佳為60~180℃，更佳為70~160℃。若熔點為上述範圍之下限值以上，則可抑制塗膜之黏連。又，藉由塑化劑(B)熔融，填補樹脂之間隙，可獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。若塑化劑(B)之熔點為上述範圍之上限值以下，則熔融膜之熔融黏度下降，可獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

塑化劑(B)之分子量較佳為200~1000，更佳為220~980，尤佳為240~960。若塑化劑(B)之分子量為上述範圍之下限值以上，揮發性較低，充分發揮熔融膜之熔融黏度之降低效果，易於獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。若塑化劑(B)之分子量為上述範圍之上限值以下，則可抑制塑化效果過度地表現，抑制塗膜之黏連。

作為塑化劑(B)，例如可列舉下述者。

鄰苯二甲酸二環己酯(熔點：68℃、分子量：330)、

六溴環十二烷(熔點：180℃、分子量：641)、

三苯甲酸甘油酯(熔點：68℃、分子量：404)、

四苯甲酸新戊四醇(熔點：108℃、分子量：552)、

1,4-環己烷二甲醇二苯甲酸酯(熔點：118℃、分子量：352)。

作為塑化劑(B)，就熔融膜之熔融黏度易於降低，塗膜之塗膜外觀、表面平滑性進一步優異之方面而言，較佳為酯化合物(羧酸酯、亞磷酸酯等)，更佳為羧酸酯，就進一步抑制塗膜之黏連之方面而言，尤佳為1,4-環己烷二甲醇二苯甲酸酯。

(樹脂(C))

作為樹脂(C)，可列舉氟含量未達10質量%之氟樹脂、以及丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、聚矽氧樹脂等非氟樹脂，就與氟樹脂(A)之相溶性之觀點而言，較佳為非氟樹脂，

更佳為丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂，尤佳為聚酯樹脂。

就熔融黏度較低之方面而言，樹脂(C)之數量平均分子量較佳為10萬以下。

就熔融黏度較低之方面而言，樹脂(C)之質量平均分子量較佳為1,000~20萬。

< 氟含量未達10質量%之氟樹脂 >

作為用作樹脂(C)之氟樹脂，可自氟樹脂(A)中列舉之氟樹脂之中，適當選擇氟含量未達10質量%之氟樹脂。

作為樹脂(C)之氟樹脂之氟含量未達10%，較佳為7.5質量%以下，更佳為5質量%以下。

< 丙烯酸系樹脂 >

丙烯酸系樹脂為具有(甲基)丙烯酸酯單元之聚合物。丙烯酸系樹脂亦可具有羧基、羥基、磺基等反應性基。關於具有反應性基之丙烯酸系樹脂，於粉體塗料用組合物含有氧化鈦顏料等顏料之情形時，其分散性優異。

丙烯酸系樹脂之玻璃轉移溫度較佳為30~60℃。若玻璃轉移溫度為上述範圍之下限值以上，則塗膜不易於黏連。若丙烯酸系樹脂之玻璃轉移溫度為上述範圍之上限值以下，則塗膜之塗膜外觀、表面平滑性進一步優異。

丙烯酸系樹脂之數量平均分子量較佳為5,000~10萬，尤佳為1萬~10萬。若丙烯酸系樹脂之數量平均分子量為上述範圍之下限值以上，則塗膜不易於黏連。若丙烯酸系樹脂之數量平均分子量為上述範圍之上限值以下，則塗膜之表面平滑性進一步優異。

丙烯酸系樹脂之質量平均分子量較佳為6,000~15萬，更佳為4萬~15萬，尤佳為6萬~15萬。若丙烯酸系樹脂之質量平均分子量為上述範圍之下限值以上，則塗膜不易於黏連。若丙烯酸系樹脂之質量平

均分子量為上述範圍之上限值以下，則塗膜之表面平滑性進一步優異。

於丙烯酸系樹脂具有羧基之情形時，丙烯酸系樹脂之酸值較佳為150~400 mgKOH/g。若丙烯酸系樹脂之酸值為上述範圍之下限值以上，則於粉體塗料用組合物含有氧化鈦顏料等顏料之情形時，有其分散性提高之效果。若丙烯酸系樹脂之酸值為上述範圍之上限值以下，則塗膜之耐濕性優異。於丙烯酸系樹脂具有羥基之情形時，就對基材之密接性之方面而言，丙烯酸系樹脂之羥值較佳為1~250 mgKOH/g。

< 聚酯樹脂 >

作為聚酯樹脂，可列舉具有多元羧酸單元及多元醇單元，視需要具有該等2種單元以外之單元(例如羥基羧酸單元等)者。

作為聚酯樹脂，較佳為線狀聚合物、或具有少數支鏈之支鏈聚合物，尤佳為線狀聚合物。就支鏈較多之支鏈聚合物之軟化點或熔融溫度易於變高而言，於聚酯樹脂為支鏈聚合物之情形時，軟化點較佳為200℃以下。作為聚酯樹脂，較佳為於常溫下為固體狀，軟化點為100~150℃之聚酯樹脂。

聚酯樹脂之數量平均分子量較佳為5,000以下。聚酯樹脂之質量平均分子量較佳為2,000~20,000，尤佳為2,000~10,000。作為聚酯樹脂，進而較佳為數量平均分子量為5,000以下，且質量平均分子量為2,000~20,000者，尤佳為數量平均分子量為5,000以下，且質量平均分子量為2,000~10,000者。

聚酯樹脂亦可具有可與下述硬化劑反應之反應性基。聚酯樹脂之聚合物鏈之末端單元之至少一部分較佳為一元之多元羧酸單元或一元之多元醇單元，於前者之情形時，該單元具有之游離之羧基作為反應性基發揮功能，於後者之情形時，該單元具有之游離之羥基作為反

應性基發揮功能。具有反應性基之單元亦可為末端單元以外之單元。例如，源自於具有3個以上羥基之多元醇之二元之多元醇單元為具有游離之羥基之單元，故聚酯樹脂亦可為具有該反應性基之二元以上之單元。

作為聚酯樹脂之反應性基，就塗膜之耐水性、耐鹼性、耐酸性優異之方面而言，較佳為羥基。聚酯樹脂通常具有羥基及羧基，作為聚酯樹脂，較佳為主要具有羥基之聚酯樹脂。

聚酯樹脂之羥值較佳為20～100 mgKOH/g，尤佳為20～80 mgKOH/g。聚酯樹脂之酸值較佳為1～80 mgKOH/g，尤佳為3～50 mgKOH/g。聚酯樹脂之羥值及酸值為依照JIS K 0070：1992所測定之值。

作為聚酯樹脂，就可降低熔融膜之熔融黏度之方面而言，較佳為具有碳數8～15之芳香族多元羧酸單元及碳數2～10之多元醇單元之聚酯樹脂。

(硬化劑)

硬化劑為於氟樹脂(A)及樹脂(C)中之至少一者具有反應性基(羥基、羧基等)之情形時，與反應性基反應，使氟樹脂(A)或樹脂(C)交聯或者高分子量化，使其硬化之化合物。硬化劑具有2個以上可與氟樹脂(A)及樹脂(C)具有之反應性基反應之反應性基。關於硬化劑之反應性基，由於在常溫下易於與氟樹脂(A)及樹脂(C)之反應性基反應者不佳，故較佳為可於含有包含粉體塗料用組合物之粉體之粉體塗料被加熱熔融時反應之反應性基。例如，相較於在常溫下具有較高反應性基之異氰酸酯基，較佳為嵌段化異氰酸酯基。嵌段化異氰酸酯基於粉體塗料加熱熔融時，嵌段劑脫離，成為異氰酸酯基，該異氰酸酯基作為反應性基發揮作用。

作為硬化劑，可使用公知之化合物，例如，可列舉：嵌段化異

氰酸酯系硬化劑、胺系硬化劑(經基甲基或烷氧基甲基鍵結之具有胺基之三聚氰胺樹脂、三聚氰二胺樹脂、磺醯胺樹脂、脲樹脂、苯胺樹脂等)、 β -經基烷基醯胺系硬化劑、環氧系硬化劑(異氰尿酸三縮水甘油酯等)。就與基材之密接性、塗裝後之製品之加工性、塗膜之耐水性優異之方面而言，尤佳為嵌段化異氰酸酯系硬化劑。

於含氟聚合物(A2)之情形時，作為硬化劑，較佳為 β -經基烷基醯胺系硬化劑、環氧系硬化劑。

硬化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為嵌段化異氰酸酯系硬化劑，較佳為於室溫下為固體者。

作為嵌段化異氰酸酯系硬化劑，較佳為將使脂肪族、芳香族或芳香脂肪族之二異氰酸酯與具有活性氫之低分子化合物反應而獲得之聚異氰酸酯與嵌段劑反應，進行遮蔽，藉此製造者。

(硬化觸媒)

硬化觸媒為促進硬化反應，對塗膜賦予良好之化學性能及物理性能者。

於使用嵌段化異氰酸酯系硬化劑之情形時，作為硬化觸媒，較佳為錫觸媒(辛酸錫、月桂酸三丁基錫、二月桂酸二丁基錫等)。

硬化觸媒可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

(其他成分)

組合物(1)亦可視需要含有紫外線吸收劑、顏料、光穩定劑、消光劑、界面活性劑、調平劑、表面調整劑、脫氣劑、填充劑、熱穩定劑、增黏劑、分散劑、抗靜電劑、防銹劑、矽烷偶合劑、防污劑、低污染化處理劑等各種添加劑之1種以上作為其他成分。

作為紫外線吸收劑，亦可使用有機系紫外線吸收劑、無機系紫外線吸收劑之任一紫外線吸收劑。

紫外線吸收劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為顏料，較佳為選自由光亮顏料、防銹顏料、著色顏料及體質顏料所組成之群中之顏料。

顏料可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

光亮顏料為包含薄片狀粒子之光反射性較高之顏料，可列舉薄片狀金屬粒子、雲母粒子、珍珠粒子等。薄片狀粒子之表面亦可經被覆物質被覆。作為薄片狀金屬粒子，可列舉薄片狀鋁粒子、薄片狀鎳粒子、薄片狀不鏽鋼粒子、薄片狀銅粒子、薄片狀青銅粒子、薄片狀金粒子、薄片狀銀粒子等。

作為光亮顏料，較佳為薄片狀鋁粒子、雲母粒子或珍珠粒子，尤佳為薄片狀鋁粒子。

薄片狀粒子之比重較佳為 $0.1 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ ，更佳為 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 。

(組合物(1)之各成分之含量)

於組合物(1)含有樹脂(C)之情形時，氟樹脂(A)與樹脂(C)之質量比((A)/(C))較佳為 $90/10 \sim 10/90$ ，更佳為 $80/20 \sim 20/80$ ，尤佳為 $40/60 \sim 20/80$ 。若(A)/(C)為上述範圍內，則塗膜之耐候性優異，且可抑制塗膜之成本。

塑化劑(B)之含量相對於組合物(1)所含之樹脂成分100質量份，為 $0.1 \sim 40$ 質量份。

關於塑化劑(B)之含量，於樹脂成分為氟樹脂(A)之情形時，較佳為 $1.0 \sim 35$ 質量份，更佳為 $1.5 \sim 30$ 質量份。

關於塑化劑(B)之含量，於樹脂成分為氟樹脂(A)及樹脂(C)之情形時，較佳為 $0.5 \sim 35$ 質量份，更佳為 $1.0 \sim 30$ 質量份。

若塑化劑(B)之含量為上述範圍內，則可形成塗膜外觀無收縮等不良，且表面平滑性亦優異之塗膜。若塑化劑(B)之含量為上述範圍之下限值以上，則熔融膜之熔融黏度之降低效果充分發揮，可獲得塗

膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。若塑化劑(B)之含量為上述範圍之上限值以下，則可抑制塗膜之黏連。

於組合物(1)含有硬化劑之情形時，組合物(1)中之硬化劑之含量相對於組合物(1)所含之樹脂成分100質量份，較佳為1~55質量份，尤佳為3~55質量份。

於硬化劑為嵌段化異氰酸酯系硬化劑之情形時，關於組合物(1)中之嵌段化異氰酸酯系硬化劑之含量，較佳為組合物(1)中之異氰酸酯基相對於羥基之莫耳比成為0.05~1.5之量，尤佳為成為0.8~1.2之量。若該莫耳比成為上述範圍之下限值以上，則塗料之硬化度較高，塗膜之硬度、耐化學品性等優異。若該莫耳比為上述範圍之上限值以下，則塗膜不易於變脆，並且塗膜之耐熱性、耐化學品性、耐濕性等優異。

於組合物(1)含有硬化觸媒之情形時，組合物(1)中之硬化觸媒之含量相對於組合物(1)所含之樹脂成分100質量份，較佳為0.0001~10.0質量份。若硬化觸媒之含量為上述範圍之下限值以上，則易於充分獲得觸媒效果。若硬化觸媒之含量為上述範圍之上限值以下，則粉體塗料之熔融、硬化過程中捲入粉體塗料中之空氣等氣體易於逃逸，由於氣體殘存而產生之塗膜之耐熱性、耐候性及耐水性之降低減少。

於組合物(1)含有顏料之情形時，組合物(1)中之顏料之含量相對於組合物(1)所含之樹脂成分100質量份，較佳為20~200質量份，尤佳為50~150質量份。

於組合物(1)含有除了顏料之其他成分之情形時，組合物(1)中之除去顏料之其他成分之含量於組合物(1)(100質量%)之中，較佳為45質量%以下，更佳為30質量%以下。

(作用機理)

以上說明之組合物(1)含有氟樹脂(A)，故可獲得可形成耐候性優

異之塗膜之粉體塗料。

又，組合物(1)以特定含量含有塑化劑(B)，故由於下述理由，可獲得可形成塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜之粉體塗料。

即，若將粉體塗料塗裝於基材，形成包含粉體塗料之熔融物之熔融膜，則熔融之樹脂成分與熔融之塑化劑(B)混合，藉由塑化劑(B)之塑化效果，加速樹脂成分之熔融黏度之降低。因此，可認為樹脂彼此之熔合推進，形成塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。又，可認為由於塑化劑(B)之量適度，故亦抑制對塗膜之物性(耐黏連性等)之影響。

[粉體塗料]

本發明之粉體塗料區分為下述粉體塗料(I)及粉體塗料(II)。

粉體塗料(I)：含有包含本發明之粉體塗料用組合物(上述組合物(1))之粉體(以下亦記作「粉體(X1)」)。

粉體塗料(II)：含有包含含有氟樹脂(A)之第2粉體塗料用組合物(以下亦記作「組合物(2)」)之粉體(以下亦記作「粉體(X2)」)、及包含含有樹脂(C)且不含氟樹脂(A)之第3粉體塗料用組合物(以下亦記作「組合物(3)」)之粉體(以下亦記作「粉體(Y)」)之粉體塗料，組合物(2)及組合物(3)之任一者或兩者含有塑化劑(B)。

用於粉體塗料(I)及粉體塗料(II)之各成分、任意之各成分可使用上述粉體塗料用組合物之說明中所記載之各成分。

以下，就粉體塗料(I)及粉體塗料(II)分別進行說明。

[粉體塗料(I)]

粉體塗料(I)含有包含組合物(1)之粉體(X1)之至少一種。

粉體塗料(I)中之粉體(X1)之含量較佳為50~100質量%，更佳為70~100質量%，進而較佳為80~100質量%，尤佳為90~100質量%。粉體塗料(I)亦可為僅由粉體(X1)構成之塗料。

(粉體塗料(I)之製造方法)

粉體塗料(I)例如可藉由具有下述步驟(a)、步驟(b)及步驟(c)之製造方法製造。

(a)將含有氟樹脂(A)及塑化劑(B)，亦可視需要含有樹脂(C)、顏料、硬化劑、硬化觸媒、其他成分之混合物熔融混練，獲得包含組合物(1)之混練物之步驟。

(b)將包含組合物(1)之混練物粉碎，獲得粉體(X1)之步驟。

(c)視需要進行粉體(X1)之分級之步驟。

< 步驟(a) >

將各成分混合，製備混合物後，將該混合物熔融混練，獲得各成分經均勻化之混練物。

各成分較佳為事先粉碎，製成粉末狀。

作為用於混合之裝置，可列舉高速混合機、V型混合機、反轉混合機等。

作為用於熔融混練之裝置，可列舉單軸擠出機、雙軸擠出機、行星齒輪等。

混練物較佳為於冷卻後，製成顆粒物。

< 步驟(b) >

作為用於粉碎之裝置，可列舉針磨機、錘磨機、噴射磨機等粉碎機。

< 步驟(c) >

為了去除粒徑過大之粉體或粒徑過小之粉體，較佳為於粉碎後進行分級。於進行分級之情形時，較佳為去除粒徑未達10 μm 之粒子及粒徑超過100 μm 之粒子之至少任意者。

作為分級方法，可列舉藉由篩分之法、空氣分級法等。

又，可將含有氟樹脂(A)之粉末及塑化劑(B)之粉末之粉末組合

物、或進而含有樹脂(C)之粉末之粉末組合物製成粉體塗料(I)。例如，可將氟樹脂(A)之粉末及塑化劑(B)之粉末乾摻，製造粉體塗料(I)。較佳為各粉末事先藉由分級等而調整平均粒徑，又，亦可於乾摻後進行分級。氟樹脂(A)之粉末、塑化劑(B)之粉末、樹脂(C)之粉末亦可為事先含有顏料、硬化劑、硬化觸媒等之組合物之粉末。例如，可將含有氟樹脂(A)及顏料、硬化劑、硬化觸媒等之熔融混合物粉末化，作為上述氟樹脂(A)之粉末而使用。又，關於顏料、硬化劑、硬化觸媒等之中可用作調節為適當平均粒徑之粉末者，亦可將該粉末與氟樹脂(A)之粉末或塑化劑(B)之粉末一併乾摻，製造粉體塗料(I)。

粉體(X1)之平均粒徑例如以50%平均體積粒度分佈計較佳為25~50 μm。粉體之粒徑之測定通常使用捕捉細孔通過時之電位變化之形式、雷射繞射方式、圖像判斷形式、沈降速度測定方式等之粒徑測定機進行。

(作用機理)

以上說明之粉體塗料(I)含有氟樹脂(A)，故可形成耐候性優異之塗膜。

又，粉體塗料(I)以特定含量含有塑化劑(B)，故由於上述理由，可形成塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

[粉體塗料(II)]

粉體塗料(II)含有下述粉體(X2)之至少1種及下述粉體(Y)之至少1種。

粉體(X2)：包含組合物(2)之粉體。組合物(2)亦可視需要含有塑化劑(B)、樹脂(C)、硬化劑、硬化觸媒、其他成分。然而，於組合物(3)不含塑化劑(B)之情形時，組合物(2)必須含有塑化劑(B)。

粉體(Y)：包含組合物(3)之粉體。組合物(3)亦可視需要含有塑化劑(B)、硬化劑、硬化觸媒、其他成分。然而，於組合物(2)含有塑化

劑(B)之情形時，組合物(3)必須含有塑化劑(B)。

粉體塗料(II)中之粉體(X2)與粉體(Y)之合計之含量較佳為50~100質量%，更佳為70~100質量%，進而較佳為80~100質量%，尤佳為90~100質量%。粉體塗料(II)亦可為僅由粉體(X2)及粉體(Y)之塗料。粉體塗料(II)中之粉體(X2)與粉體(Y)之混合比((X2)/(Y))較佳為10/90~90/10(質量比)，更佳為20/80~80/20(質量比)，尤佳為40/60~20/80(質量比)。若粉體(X2)之比率為上述範圍之下限值以上，則塗膜之耐候性優異。若粉體(Y)之比率為上述範圍之下限值以上，則可抑制塗膜之成本。

(組合物(2)及組合物(3)之各成分)

作為氟樹脂(A)、塑化劑(B)、樹脂(C)、硬化劑、硬化觸媒、其他成分，可列舉與上述組合物(1)中所例示者相同者，較佳態樣亦相同。

於組合物(2)含有樹脂(C)之情形時，組合物(2)所含之樹脂(C)可與組合物(3)所含之樹脂(C)為相同種類者，亦可為不同種類者。

(粉體塗料(II)全體之各成分之含量)

粉體塗料(II)全體之氟樹脂(A)與樹脂(C)之質量比((A)/(C))較佳為90/10~10/90，更佳為80/20~20/80，尤佳為40/60~20/80。若(A)/(C)為上述範圍內，則塗膜之耐候性優異，且可抑制塗膜之成本。

粉體塗料(II)全體之塑化劑(B)之含量相對於粉體塗料(II)全體所含之樹脂成分100質量份，為0.1~40質量份，較佳為0.5~35.0質量份，更佳為1.0~30.0質量份。

若塑化劑(B)之含量為上述範圍內，則可形成塗膜外觀無收縮等不良，且表面平滑性亦優異之塗膜。若塑化劑(B)之含量為上述範圍之下限值以上，則充分發揮熔融膜之熔融黏度之降低效果，可獲得塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。若塑化劑(B)之含量為上述範圍之

上限值以下，則可抑制塗膜之黏連。

於粉體塗料(II)含有硬化劑之情形時，粉體塗料(II)全體之硬化劑之含量相對於粉體塗料(II)全體所含之樹脂成分100質量份，較佳為1~55質量份，尤佳為3~55質量份。

於硬化劑為嵌段化異氰酸酯系硬化劑之情形時，關於粉體塗料(II)全體之嵌段化異氰酸酯系硬化劑之含量，較佳為粉體塗料(II)中之異氰酸酯基相對於羥基之莫耳比成為0.05~1.5之量，尤佳為成為0.8~1.2之量。若該莫耳比為上述範圍之下限值以上，則塗料之硬化度較高，塗膜之硬度、耐化學品性等優異。若該莫耳比為上述範圍之上限值以下，則塗膜不易於變脆，並且塗膜之耐熱性、耐化學品性、耐濕性等優異。

於粉體塗料(II)含有硬化觸媒之情形時，關於粉體塗料(II)全體之硬化觸媒之含量，相對於粉體塗料(II)全體所含之樹脂成分100質量份，較佳為0.0001~10.0質量份。若硬化觸媒之含量為上述範圍之下限值以上，易於充分獲得觸媒效果。若硬化觸媒之含量為上述範圍之上限值以下，則粉體塗料之熔融、硬化過程中捲入粉體塗料中之空氣等氣體易於逃逸，由於氣體殘存而產生之塗膜之耐熱性、耐候性及耐水性之降低減少。

於粉體塗料(II)含有顏料之情形時，粉體塗料(II)全體之顏料之含量相對於粉體塗料(II)全體所含之樹脂成分100質量份，較佳為20~200質量份，尤佳為50~150質量份。

於粉體塗料(II)含有除去顏料之其他成分之情形時，粉體塗料(II)全體之除去顏料之其他成分之含量於粉體塗料(II)(100質量%)之中，較佳為45質量%以下，更佳為30質量%以下。

(粉體塗料(II)之製造方法)

粉體塗料(II)例如可藉由具有下述步驟(a1)、步驟(b1)、步驟

(c1)、步驟(a2)、步驟(b2)、步驟(c2)及步驟(d)之製造方法而製造。又，亦可與上述粉體塗料(I)相同地，使用氟樹脂(A)之粉末、塑化劑(B)之粉末，又，進而使用樹脂(C)之粉末，將該等粉末乾摻，製造粉體塗料(II)。

(a1)將含有氟樹脂(A)，亦可視需要含有塑化劑(B)、樹脂(C)、硬化劑、硬化觸媒及其他成分之混合物熔融混練，獲得包含組合物(2)之混練物之步驟。

(b1)將包含組合物(2)之混練物粉碎，獲得粉體(X2)之步驟。

(c1)視需要進行粉體(X2)之分級之步驟。

(a2)將含有樹脂(C)但不含氟樹脂(A)，亦可視需要含有塑化劑(B)、顏料、硬化劑、硬化觸媒、及其他成分之混合物熔融混練，獲得包含組合物(3)之混練物之步驟。

(b2)將包含上述組合物(3)之混練物粉碎，獲得粉體(Y)之步驟。

(c2)視需要進行粉體(Y)之分級之步驟。

(d)將粉體(X2)與粉體(Y)乾摻之步驟。

< 步驟(a1)~(c1)、步驟(a2)~(c2) >

與粉體塗料(I)之製造方法之步驟(a)~(c)相同，省略詳細之說明。

粉體(X2)及粉體(Y)之平均粒徑例如以50%平均體積粒度分佈計較佳為25~50 μm 。粉體之粒徑之測定通常使用捕捉細孔通過時之電位變化之形式、雷射繞射方式、圖像判斷形式、沈降速度測定方式等之粒徑測定機進行。

< 步驟(d) >

作為用於乾摻之裝置，可列舉高速混合機、雙錐混合機、捏合機、塑膠瓦楞板混合機、混合振盪器、滾筒振盪器、滾動振盪器等。

粉體(X2)與粉體(Y)之混合比((X2)/(Y))較佳為10/90~90/10(質量

比)，更佳為20/80～80/20(質量比)，尤佳為40/60～20/80(質量比)。若粉體(X2)之比率為上述下限值以上，則塗膜之耐候性優異。若粉體(Y)之比率為上述下限值以上，則可抑制塗膜之成本。

(作用機理)

以上說明之粉體塗料(II)含有氟樹脂(A)，故可形成耐候性優異之塗膜。

又，粉體塗料(II)以特定含量含有塑化劑(B)，故由於上述理由，可形成塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜。

作為本發明之粉體塗料，較佳為含有上述光亮顏料之粉體塗料。如上述般，可使光亮顏料含有於上述組合物(1)、組合物(2)或組合物(3)，製成含有光亮顏料之粉體塗料(I)或含有光亮顏料之粉體塗料(II)。又，亦可不含於上述組合物(1)～組合物(3)，製成含有光亮顏料之粉體塗料。例如，可於製造不含光亮顏料之組合物(1)之粉末後，將該粉末與光亮顏料粉末混合，製成含有光亮顏料之粉體塗料。亦可於將組合物(1)之粉末與光亮顏料粉末混合時，加熱至粉末粒子不熔融之程度，使光亮顏料粉末之粒子附著於組合物(1)之粉末粒子表面。藉由使光亮顏料粉末之粒子附著於組合物(1)之粉末粒子表面，可降低粉體塗料粒子與光亮顏料粉末之粒子之分佈之不均化，變得易於形成均勻之塗膜。

關於對上述組合物(1)之粉體調配光亮顏料之粉體塗料(I)，組合物(1)中可不含光亮顏料以外之顏料，又，亦可含有光亮顏料之一部分。又，關於含有光亮顏料之粉體塗料(II)，組合物(2)、組合物(3)之一者或兩者可含有光亮顏料以外之顏料，又，亦可含有光亮顏料之一部分。

關於粉體塗料之光亮顏料之含量，較佳為於顏料相對於上述樹脂成分之較佳比率之範圍內使用。

[塗裝物品]

關於本發明之塗裝物品，於基材之表面具有由粉體塗料(I)或粉體塗料(II)(以下將粉體塗料(I)及粉體塗料(II)彙總記作「粉體塗料」)所形成之塗膜。

為了提高基材與上述塗膜之密接性，亦可於基材與上述塗膜之間具有含有底塗劑之底塗劑層。

作為底塗劑，可適當使用選自由丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂及環氧樹脂所組成之群中之至少一種樹脂。

底塗劑層之膜厚較佳為0.1~60 μm ，更佳為1~40 μm 。

(基材)

作為基材之材質，例如可列舉鋁、鐵、鋅、錫、鈦、鉛、特殊鋼、不鏽鋼、銅、鎂、黃銅等金屬。基材之材質只要根據塗裝物品之用途等適當選擇即可。基材亦可為含有例示金屬之2種以上之合金等。作為基材之材質，就輕量且防蝕性及強度優異之方面而言，較佳為鋁或其合金。

作為鋁合金，可列舉鋁與選自由銅、錳、矽、鎂、鋅及鎳所組成之群中之至少一種之合金。

基材之形狀、尺寸等並無特別限定。

鋁或鋁合金可經陽極氧化皮膜處理，亦可利用化成處理藥劑進行表面處理。

作為化成處理藥劑，可列舉六價鉻系處理藥劑、三價鉻系處理藥劑、銳系處理藥劑、鈦系處理藥劑等。就對環境之考慮之方面而言，較佳為銳系處理藥劑、鈦系處理藥劑。

具體而言，作為銳系處理藥劑，可列舉Japan Cee-Bee Chemical公司製造之「Chemibonder 5507、5703、5705、5706」(商品名)、Nihon Parkerizing公司製造之「Palcoat 3762、3796、20X」(商品

名)、Henkel公司製造之「Alodine 5200、4707」(商品名)、Nippon Paint公司製造之「Al-surf 320、375」(商品名)、Bulkchemicals公司製造之「E-CLPS 1700、1900」(商品名)、Atotech公司製造之「Interlox 5705、5707」(商品名)等，作為鈦系處理藥劑，可列舉Nippon Paint公司「Al-surf CX4707」(商品名)、Bulkchemicals公司製造之「E-CLPS 2100、2900」(商品名)等。

(塗膜)

塗膜之厚度較佳為20~1,000 μm ，更佳為20~500 μm ，尤佳為20~300 μm 。塗膜之厚度只要根據塗裝物品所要求之耐候性等適當設定即可。

塗膜之60度鏡面光澤度較佳為10~90%，更佳為20~90%，尤佳為30~90%。若塗膜之60度鏡面光澤度為上述範圍之下限值以上，則塗膜外觀無暗沉。若塗膜之60度鏡面光澤度為上述範圍之上限值以下，則易於獲得塗膜之調色再現性。塗膜之60度鏡面光澤度可藉由無機顏料之添加而調整。

(塗裝物品之製造方法)

本發明之塗裝物品可藉由具有下述步驟(e)及步驟(f)之製造方法而製造。

(e)將粉體塗料塗裝於基材，形成包含粉體塗料之熔融物之熔融膜之步驟。

(f)使熔融膜固化，視需要使其硬化，形成塗膜之步驟。

<步驟(e)>

熔融膜可於與粉體塗料對基材之塗裝之同時形成，亦可於使粉體塗料之粉體附著於基材後，於基材上使粉體加熱熔融而形成。

於粉體塗料具有反應性之情形時，組合物中之反應性基之硬化反應於與粉體塗料被加熱熔融之大致同時開始，故必須使粉體塗料之

加熱熔融與對基材之附著大致同時進行，或於粉體塗料對基材之附著後，進行粉體塗料之加熱熔融。

將粉體塗料加熱熔融，用以使該熔融狀態維持特定時間之加熱溫度(以下亦記作「燒附溫度」)及加熱維持時間(以下亦記作「燒附時間」)根據粉體塗料之原料成分之種類或組成、所需之塗膜之厚度等而適當設定。尤其，燒附溫度較佳為根據硬化劑之反應溫度設定。例如，使用嵌段化聚異氰酸酯系硬化劑作為硬化劑之情形之燒附溫度較佳為170~210℃。燒附時間較佳為5~120分鐘，尤佳為10~60分鐘。

作為塗裝方法，可列舉：靜電塗裝法、靜電吹送法、靜電浸漬法、噴霧法、流動浸漬法、吹送法、噴霧法、熔射法、電漿熔射法等。即便於使塗膜薄膜化之情形時，就塗膜之表面平滑性優異，進而，塗膜之隱蔽性優異之方面而言，較佳為使用粉體塗裝槍之靜電塗裝法。

< 步驟(f) >

使熔融膜冷卻至室溫(20~25℃)，使其固化，形成塗膜。

冷卻可為急冷，亦可為徐冷。

(用途)

作為本發明之塗裝物品之用途，可列舉建築用外裝構件(鋁複合面板、簾牆用鋁面板、簾牆用鋁框、鋁窗框等)、石油槽、天然氣槽、窯業建材、住宅外裝材、汽車構件、航空機用構件、軌道車輛構件、太陽電池BS構件、風力發電塔、風力發電葉片等。

本發明之塗裝物品具有塗膜外觀、表面平滑性優異之塗膜，故亦適於建材面板般之塗裝面積較寬之用途。

(作用機理)

關於以上說明之本發明之塗裝物品，由於塗膜含有氟樹脂(A)或氟樹脂(A)與硬化劑之反應生成物，故塗膜之耐候性優異。



又，本發明之塗裝物品使用以特定含量含有塑化劑(B)之粉體塗料而形成塗膜，故由於上述理由，塗膜之塗膜外觀、表面平滑性優異。

實施例

以下，列舉實施例詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。

例1~11、例17~19、例21~23為實施例，例12~16、例20、例24為比較例。

[測定方法、評價方法]

(氟樹脂(A)之共聚組成)

含氟樹脂(A)之共聚組成藉由熔融NMR分析、氟含量分析及紅外吸收光譜分析而求出。

(數量平均分子量(Mn))

使用高速GPC裝置(Tosoh公司製造、管柱TSKgelG 400XL)，求出聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)。

(熔點)

使用示差掃描熱量計(Perkin Elmer公司製造、Thermal Analysis System)，求出使樣品以10°C/min之速度升溫時之熔解峰之溫度，將其作為熔點。

(軟化點)

使用自動軟化點裝置(明峰公司製造、ASP-M4SP)，依照JIS K 2207利用環球法求出樣品之軟化點。

(平均粒徑)

粉體之平均粒徑係使用雷射繞射式粒度分佈測定機(Sympatec公司製造、Helos-Rodos)，測定50%平均體積粒度分佈下之平均粒徑。

(塗膜外觀)

目視塗膜之表面之狀態，以下述基準判定。

○(良好)：於塗膜上，不確認異物、收縮、塗佈性之不良等。

X(不良)：於塗膜上，確認異物、收縮、塗佈性之不良等。

(塗膜之表面平滑性)

藉由PCI(粉末塗佈裝置)使用塗膜之平滑性目視判定用標準板進行判定。標準板為1~10之10種，隨著數字增大，平滑性優異。

○(良好)：PCI值為8以上。

△(普通)：PCI值為6~7。

×(不良)：PCI值為5以下。

(塗膜之耐黏連性)

於試片之塗膜上放置胺基甲酸酯樹脂製之片，以對其上施加0.20 MPa之壓力之方式放置砝碼。於40℃之環境下靜置16小時後，去除砝碼及片。藉由目視以1~5階段評價殘留於試片之塗膜之片之痕跡之狀態。5為完全無痕跡之狀態，1為明顯殘留有痕跡之狀態。

○(良好)：評價為4以上。

△(普通)：評價為3。

×(不良)：評價為2以下。

(60度鏡面光澤度)

使用鏡面光澤計(日本電色工業公司製造、PG-1M)，以入射角及反射角60°測定塗膜之表面之鏡面光澤度。

○(良好)：鏡面光澤度為10~90%。

×(不良)：鏡面光澤度未達10%或超過90%。

(促進耐候性(光澤保持率))

關於試片，使用依據JIS B 7753：2007(日光式耐候機方式)之促進耐候性試驗機，將試驗時間設為3000小時，進行促進耐候性試驗。將試驗前之塗膜之60°鏡面光澤度設為100%，求出試驗後之塗膜之60°



鏡面光澤度之保持率(光澤保持率)(%)。60°鏡面光澤度係利用光澤計(BYK公司製造、micro-TRI-gross、入反射角：60°)測定。

○(良好)：光澤保持率80%以上。

×(不良)：光澤保持率未達80%。

[各成分]

(氟樹脂(A))

<有含氟聚合物(A-1)>

於內容積250 mL之不鏽鋼製之附有攪拌機之高壓釜中，導入環己基乙烯醚(CHVE)51.2 g、4-羥基丁基乙烯醚(HBVE)13.3 g、二甲苯55.8 g、乙醇15.7 g、碳酸鉀1.1 g、過氧化特戊酸第三丁酯之50質量%二甲苯溶液0.7 g、及CTFE 63.0 g。緩緩升溫，於達到55°C後，保持20小時。升溫至65°C，保持5小時。加以冷卻，進行過濾，去除殘渣，獲得含氟聚合物(A-1)之二甲苯溶液。使所獲得之含氟聚合物(A-1)之二甲苯溶液薄膜蒸發，進行乾燥直至固形物成分濃度成為99.5質量%以上。如此獲得之含氟聚合物(A-1)為具有羥基之含氟聚合物(A)，藉由示差熱量測定裝置(DSC)之玻璃轉移點(Tg)為54°C，藉由層析儀(GPC)之數量平均分子量(Mn)為12,000。又，藉由NMR分析確認共聚組成時，CTFE單元/CHVE單元/HBVE單元 = 50/35/15(莫耳比)，氟原子含量為23質量%。

<氟聚合物(A-2)>

於內容積250 mL之不鏽鋼製之附有攪拌機之高壓釜中，導入第三丁基乙烯醚(t-BuVE)10.4 g、HBVE 13.2 g、特戊酸乙烯酯(VPV)38.5 g、二甲苯55.0 g、乙醇15.7 g、碳酸鉀1.1 g、過氧化特戊酸第三丁酯之50質量%二甲苯溶液0.7 g、及CTFE 63.0 g。緩緩升溫，於達到55°C後，保持20小時。升溫至65°C，保持5小時。加以冷卻，進行過濾，去除殘渣，獲得含氟聚合物(A-2)之二甲苯溶液。使所獲

得之含氟聚合物(A-2)之二甲苯溶液薄膜蒸發，進行乾燥直至固形物成分濃度成為99.5質量%以上。如此獲得之含氟聚合物(A-2)為具有羥基之含氟聚合物(A)，藉由示差熱量測定裝置(DSC)之玻璃轉移點(Tg)為54℃，藉由層析儀(GPC)之數量平均分子量(Mn)為12,000。又，藉由NMR分析確認共聚組成時，CTFE單元/t-BuVE單元/HBVE單元 = 50/11/4/35(莫耳比)，氟原子含量為25質量%。

< PVDF(A-3) >

作為 PVDF(A-3)，獲得市售之 PVDF(東嶽 (SHENZHOU NEWMATERIAL CO., LTD)公司製造、PVDF DS203、數量平均分子量：160,000、氟含量：33質量%)而使用。

(塑化劑)

下述塑化劑之中，塑化劑(1)、(2)為塑化劑(B)，塑化劑(3)~(5)為塑化劑(B)以外之塑化劑。

塑化劑(1)：1,4-環己烷二甲醇二苯甲酸酯(VELSICOL公司製造、Benzoflex 352(商品名)、熔點：118℃、分子量：352)。

塑化劑(2)：鄰苯二甲酸二環己酯(和光純藥工業公司製造、熔點：68℃、分子量：330)。

塑化劑(3)：磷酸三苯酯(城北化學工業公司製造、JP-360、熔點：50℃、分子量：326)。

塑化劑(4)：鄰苯二甲酸二甲酯(大八化學工業公司製造、DMP、熔點：2℃、分子量：194)。

塑化劑(5)：3,9-雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷螺[5.5]十一烷(ADEKA公司製造、PEP-36、熔點：234℃、分子量：633)。

(樹脂(C))

樹脂(C-1)：聚酯樹脂(Daicel-Allnex公司製造、CRYLCOAT 4890-0(商品名)、數量平均分子量(Mn)：2,500、軟化點：120℃)。



樹脂 (C-2)：聚酯樹脂 (日本 U-Pica 公司製造、U-Pica Coat GV130、數量平均分子量(Mn)：4,900、軟化點：115°C)。

樹脂 (C-3)：丙烯酸系樹脂 (東亞合成公司製造、ARUFON UH-2170(商品名)、數量平均分子量(Mn)：15,500)。

樹脂 (C-4)：環氧樹脂 (新日鐵住金化學公司製造、Epotohto YDCN704(商品名)、數量平均分子量(Mn):1300)。

(硬化劑)

硬化劑 (1)：嵌段化異氰酸酯系硬化劑 (Evonik 公司製造、VESTAGON B1530(商品名))。

(硬化觸媒)

硬化觸媒 (1)：二月桂酸二丁基錫之二甲苯溶液 (10,000 倍稀釋品)。

(其他成分)

顏料：氧化鈦 (DUPON 公司製造、Ti-Pure R960(商品名)、氧化鈦含量：89 質量%)。

脫氣劑：安息香。

表面調整劑 A：BYK-Chemie 公司製造、BYK-360P(商品名)。

表面調整劑 B：BYK-Chemie 公司製造、CERAFLOUR 960(商品名)、Micronized 改性醯胺蠟、熔點：145°C。

[例 1~16]

使用高速混合機 (佑崎有限公司製造) 將表 1 及表 2 所記載之各成分混合 10~30 分鐘左右，獲得粉末狀之混合物。使用雙軸擠出機 (Thermo Prism 公司製造、16 mm 擠出機) 將該混合物以 120°C 之滾筒設定溫度進行熔融混練，獲得包含粉體塗料組合物之顆粒物。使用粉碎機 (FRITSCH 公司製造、製品名：Rotor Speed Mill P14) 將該顆粒物於常溫下粉碎，進行藉由 150 篩網之分級，獲得平均粒徑為約 40 μm 之粉

體。再者，表1及表2所記載之各成分之量為淨量。

將所獲得之粉體用作粉體塗料(I)，對進行過鉻酸鹽處理之鋁板(基材)之一面使用靜電塗裝機(Onoda Cement公司製造、GX3600C)進行靜電塗裝，於200℃環境中保持20分鐘。放置冷卻至室溫，獲得附有厚度為55~65 μm之塗膜之鋁板。將所獲得之附有塗膜之鋁板作為試片進行評價。將結果示於表1及表2。

[表1]

例		1	2	3	4	5	6	7	8	
成分(質量份)	氟樹脂(A)	(A-1)	58	55	55	50.5	47	-	27.5	27.5
		(A-2)	-	-	-	-	-	55	-	-
		(A-3)	-	-	-	-	-	-	-	-
	塑化劑	(1)	0.63	5	-	12.5	18.6	5	5	5
		(2)	-	-	5	-	-	-	-	-
		(3)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(4)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(5)	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(C)	(C-1)	-	-	-	-	-	-	27.5	-
		(C-2)	-	-	-	-	-	-	-	27.5
		(C-3)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(C-4)	-	-	-	-	-	-	-	-
	硬化劑	(1)	18.9	18	18	16.5	15	18	18	18
	硬化觸媒	(1)	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068
	其他成分	顏料	18.8	18.4	18.4	16.9	16.2	18.4	18.4	18.4
		脫氣劑	0.46	0.45	0.45	0.43	0.43	0.45	0.45	0.45
表面調整劑A		1.1	1.1	1.1	1.1	1	1.1	1.1	1.1	
表面調整劑B		2.1	2.1	2.1	2.1	1.8	2.1	2.1	2.1	
塑化劑	熔點[℃]	118	118	63	118	118	118	118	118	
	塑化劑相對於(A)+(C)100 質量份之含量[質量份]	1	9	9	25	40	9	9	9	
評價結果	塗膜外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	
	表面平滑性	△	○	○	○	○	○	○	○	
	PCI	7	8	8	9	9	9	9	9	
	耐黏連性	○	○	○	○	△	○	○	○	
		5	5	5	4	3	5	5	5	
	60度鏡面光澤度	○	○	○	○	○	○	○	○	
	60度鏡面光澤度[%]	80	74	72	78	76	80	82	77	
	促進耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	
光澤維持率[%]	82	88	82	81	83	83	31	82		

[表2]

例		9	10	11	12	13	14	15	16	
成分(質量份)	氟樹脂(A)	(A-1)	27.5	27.5	-	58.2	55	55	48.3	55
		(A-2)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(A-3)	-	-	72	-	-	-	-	-
	塑化劑	(1)	5	5	7.2	-	-	-	19.7	-
		(2)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(3)	-	-	-	-	5	-	-	-
		(4)	-	-	-	-	-	5	-	-
		(5)	-	-	-	-	-	-	-	5
	樹脂(C)	(C-1)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(C-2)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(C-3)	27.5	-	-	-	-	-	-	-
		(C-4)	-	27.5	-	-	-	-	-	-
	硬化劑	(1)	18	18	-	18.7	18	18	13.8	13.8
	硬化觸媒	(1)	0.0068	0.0068	-	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068
	其他成分	顏料	18.4	18.4	17.2	19.8	18.4	18.4	149	14.9
		脫氣劑	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.43	0.43
表面調整劑A		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1	1	
表面調整劑B		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.9	1.9	
塑化劑	熔點[°C]	118	118	118	-	50	2	118	234	
	塑化劑相對於(A)+(C)100質量份之含量[質量份]	9	9	9	0	9	9	41	9	
評價結果	塗膜外觀	○	○	○	×	△	○	○	×	
	表面平滑性	○	○	○	×	×	×	○	×	
	PCI	9	9	9	3	5	3	9	3	
	耐黏連性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
		5	5	5	5	5	5	5	2	5
	60度鏡面光澤度	○	○	○	○	×	○	○	○	
	60度鏡面光澤度[%]	82	78	81	74	8	77	82	77	
	促進耐候性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
光澤維持率[%]	82	82	80	81	88	82	77	80		

根據包含在相對於樹脂成分100質量份為0.1~40質量份之範圍內添加塑化劑(B)之粉體塗料用組合物之例1~11之粉體塗料，可形成無收縮、塗佈性不良等，塗膜外觀優異，且表面平滑性亦優異之塗膜。

另一方面，由包含不含塑化劑(B)之例12之粉體塗料用組合物之粉體塗料所形成之塗膜之塗膜外觀、表面平滑性較差。

由包含含有熔點未達60°C之塑化劑之例13、14之粉體塗料用組合物之粉體塗料所形成之塗膜之表面平滑性較差。再者，由於塗膜之

表面之凹凸較大，故耐黏連性之結果變佳，但於塗膜之表面確認到黏膩。

關於由包含過量含有塑化劑(B)之例15之粉體塗料用組合物之粉體塗料所形成之塗膜，污物之附著較多，表面外觀較差，耐黏連性亦較差。

由包含含有熔點超過200℃之塑化劑之例16之粉體塗料用組合物之粉體塗料所形成之塗膜之表面外觀較差。

[例17~20]

使用表3所記載之各成分，以與例1相同之方式獲得平均粒徑為約40 μm 之粉體(粉體(X-1)~(X-2)及粉體(Y-1)~(Y-2))。

對表4所記載之各粉體各500 g分別使用高速混合機(Earthtechnica公司製造、容量2 L)，以攪拌葉片每分鐘500轉、切碎葉片每分鐘4,000轉之條件於室溫下乾摻1分鐘，製造粉體塗料(II)。

使用所獲得之粉體塗料(II)，對進行過鉻酸鹽處理之鋁板之一面利用靜電塗裝機(Onoda Cement公司製造、GX3600C)進行靜電塗裝，於200℃環境中保持20分鐘。放置冷卻至室溫，獲得附有厚度為55~65 μm 之塗膜之鋁板。將所獲得之附有塗膜之鋁板作為試片，進行評價。將結果示於表4。

[表3]

粉體		(X-1)	(X-2)	(Y-1)	(Y-2)		
成分(質量份)	氟樹脂(A)	(A-1)	56	65	-	-	
	塑化劑	(1)	11.3	-	11.3	-	
	樹脂(C)	(C-1)	-	-	56	65	
	硬化劑	(1)	15	17.2	15	17.2	
	硬化觸媒	(1)	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	
	其他成分	顏料		12.7	14.3	12.7	14.3
		脫氣劑		0.5	0.5	0.5	0.5
		表面調整劑A		1.5	1	1.5	1
表面調整劑B			3	2	3	2	

[表4]

例		17	18	19	20
乾摻之粉體之種類		(X-1)	(X-2)	(X-1)	(X-2)
		(Y-1)	(Y-1)	(Y-2)	(Y-2)
塑化劑	熔點[°C]	118	118	118	118
	塑化劑相對於(A)+(C)100 質量份之含量[質量份]	20	10	10	0
評價結果	塗膜外觀	○	○	○	×
	表面平滑性	○	○	○	×
	PCI	9	8	8	3
	耐黏連性	○	○	○	○
		5	5	5	5
	60度鏡面光澤度	○	○	○	○
	60度鏡面光澤度[%]	82	81	81	82
	促進耐候性	○	○	○	○
光澤維持率[%]	82	81	83	85	

根據於相對於樹脂成分100質量份為0.1~40質量份之範圍內含有塑化劑(B)之例17~19之粉體塗料，可形成無收縮、塗佈性不良等，塗膜外觀優異，且表面平滑性亦優異之塗膜。又，確認基材之腐蝕性亦優異。

進而，含有光亮顏料之光亮性粉體塗料可形成無色不均，塗膜

外觀優異之塗膜。

另一方面，由不含塑化劑(B)之例20之粉體塗料所形成之塗膜之塗膜外觀、表面平滑性較差。

[例21]

將例7所獲得之附有塗膜之鋁板作為試片，進行下述腐蝕性評價A(耐中性鹽水噴霧性試驗)、腐蝕性評價B(沖繩暴露試驗)之評價試驗。

於耐中性鹽水噴霧試驗4000小時後、及沖繩暴露2年後之塗膜之切入損傷部(交叉切割部)，均未確認到塗膜之鼓出或鋁之白鏽之產生，確認腐蝕性優異。

<腐蝕性評價A(耐中性鹽水噴霧性試驗)>

依據JIS K 5600-7-1(1999年)，利用以下基準評價鋁板之腐蝕性。

<腐蝕性評價B(沖繩暴露試驗)>

於沖繩縣那霸市之室外，設置製成之試片，藉由暴露2年，而利用目視確認塗膜之切入損傷部(交叉切割部)之塗膜之鼓出或鋁之白鏽之產生。

[例22]

使用利用Japan Cee-Bee Chemical 公司製造之不含鉻(VI)之鍍系化成處理藥劑「Chemibonder-5507」(商品名)處理過之鋁板代替進行過鉻酸鹽處理之鋁板，使用靜電塗裝機(Onoda Cement公司製造、GX3600C)將例7所獲得之粉體塗料進行靜電塗裝，其後，於200℃環境中保持20分鐘。放置冷卻至室溫，獲得附有厚度為55~65 μm之塗膜之鋁板。將所獲得之附有塗膜之鋁板作為試片，進行上述腐蝕性評價A、腐蝕性評價B之評價試驗。

於耐中性鹽水噴霧試驗4000小時後、及沖繩暴露2年後之塗膜之切入損傷部(交叉切割部)，均未確認到塗膜之鼓出或鋁之白鏽之產

生，確認腐蝕性優異。

[例23、例24]

根據以下方法，製造光亮性粉體塗料(1)、光亮性粉體塗料(2)。
繼而，使用該等粉體塗料製成附有塗膜之鋁板，評價色不均。

<光亮性粉體塗料(1)之製造>

採取例7所獲得之含氟粉體塗料100質量份、及作為光亮顏料之鋁粉(製品名「PCF7620A」(東洋鋁業公司製造))5質量份至具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗之容量500 ml之三口燒瓶中，一面以100 rpm進行攪拌，一面於室溫環境下加熱至45℃，以100 pm攪拌混合1小時，藉此獲得光亮性粉體塗料(1)。

藉由掃描電子顯微鏡(日本電子公司製造之「JSM-5900LV」、20 kV、10,000倍)觀察光亮性粉體塗料(1)之粒子表面，結果於含氟粉體塗料之粒子表面確認到光亮顏料(鋁粉)之附著。

<光亮性粉體塗料(2)之製造>

相對於例7之含氟粉體塗料，製造不含塑化劑(1)之含氟粉體塗料。相對於該含氟粉體塗料，採取作為光亮顏料之鋁粉(製品名「PCF7620A」(東洋鋁業公司製造))5質量份，一面以100 rpm攪拌，一面於室溫環境下加熱至45℃，以100 pm攪拌混合1小時，藉此獲得光亮性粉體塗料(2)。

藉由掃描電子顯微鏡(日本電子公司製造之「JSM-5900LV」、20 kV、10,000倍)觀察光亮性粉體塗料(2)之粒子表面，確認於含氟粉體塗料之粒子表面未附著光亮顏料(鋁粉)。

<試片之製成>

使用光亮性粉體塗料(1)，對進行過鉻酸鹽處理之鋁板(縱1 m、橫1 m、厚1 mm)之一面，使用具備粉體塗裝槍之靜電塗裝機(Onoda Cement公司製造、商品名：GX3600C)進行靜電塗裝，其後，於200℃

環境中保持20分鐘，其次，放置冷卻至室溫，獲得附有厚度55～65 μm 之塗膜(硬化膜)之鋁板(a)(例23)。又，使用光亮性粉體塗料(2)，同樣地獲得附有厚度55～65 μm 之塗膜(硬化膜)之鋁板(b)(例24)。

將所獲得之附有塗膜之鋁板(a)、附有塗膜(硬化膜)之鋁板(b)作為試片，藉由以下基準進行色不均之評價。

其結果，確認關於附有塗膜之鋁板(a)，色不均之產生相對於試片之整體面積為30%以下，與此相對，關於附有塗膜之鋁板(b)，色不均之產生相對於試片之整體面積超過30%，可見外觀異常。

[色不均之評價]

對試片利用目視以下述基準評價塗膜之色不均。

○(良好)：色不均之產生相對於試片之整體面積為30%以下。

×(不良)：色不均之產生相對於試片之整體面積超過30%。

(作用效果)

推測藉由調配塑化劑(B)，含氟粉體塗料之粒子表面軟化，光亮顏料(鋁粉)變得易於附著。推測藉此，光亮性粉體塗料之塗膜外觀大幅提高。

[產業上之可利用性]

本發明之粉體塗料尤其對建築用外裝構件(鋁複合面板、簾牆用鋁面板、簾牆用鋁框、鋁窗框)之塗裝有用。

再者，將2015年3月2日提出申請之日本專利申請案2015-040534號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容引用於此，作為本發明之說明書之揭示內容編入本文。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種粉體塗料用組合物，其特徵在於含有氟含量為10質量%以上之氟樹脂、及熔點為60~200°C且於分子內具有環狀烴基之塑化劑，且

上述塑化劑之含量相對於粉體塗料用組合物所含之樹脂成分100質量份為0.1~40質量份。

2. 如請求項1之粉體塗料用組合物，其進而含有上述氟樹脂以外之樹脂。
3. 如請求項2之粉體塗料用組合物，其中上述氟樹脂以外之樹脂包含選自由氟含量未達10質量%之氟樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂及聚矽氧樹脂所組成之群中之至少一種。
4. 如請求項1至3中任一項之粉體塗料用組合物，其中氟含量為10質量%以上之氟樹脂為具有羥基或羧基之氟樹脂。
5. 如請求項4之粉體塗料用組合物，其進而含有硬化劑。
6. 如請求項1至3中任一項之粉體塗料用組合物，其中氟含量為10質量%以上之氟樹脂為聚偏二氟乙烯。
7. 一種粉體塗料，其含有包含如請求項1至6中任一項之粉體塗料用組合物之粉體。
8. 一種粉體塗料，其含有：包含含有氟含量為10質量%以上之氟樹脂之第2粉體塗料用組合物之粉體、及

包含含有上述氟樹脂以外之樹脂且不含上述氟樹脂之第3粉體塗料用組合物之粉體，

上述第2粉體塗料用組合物及上述第3粉體塗料用組合物之至少一者含有熔點為60~200°C且於分子內具有環狀烴基之塑化

劑，且

上述塑化劑之含量相對於上述第2粉體塗料用組合物及上述第3粉體塗料用組合物所含之樹脂成分之合計量100質量份為0.1～40質量份。

9. 如請求項8之粉體塗料，其中上述氟樹脂以外之樹脂包含選自由氟含量未達10質量%之氟樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂及聚矽氧樹脂所組成之群中之至少一種。
10. 如請求項7至9中任一項之粉體塗料，其中上述粉體塗料含有上述粉體及光亮顏料。
11. 一種塗裝物品，其係於基材之表面具有由如請求項7至10中任一項之粉體塗料所形成之塗膜。
12. 如請求項11之塗裝物品，其中上述塗膜之60度鏡面光澤度為10～90%。
13. 如請求項11或12之塗裝物品，其中上述基材之材質為鋁或其合金。