

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6863285号
(P6863285)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月5日 (2021.4.5)

(51) Int.Cl.	F I
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 301A
B05D 1/12 (2006.01)	B05D 7/24 302L
B05D 5/06 (2006.01)	B05D 1/12
	B05D 5/06 101A

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-539157 (P2017-539157)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成28年9月5日 (2016.9.5)		A G C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/076025		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02017/043447	(74) 代理人	100152984
(87) 国際公開日	平成29年3月16日 (2017.3.16)		弁理士 伊東 秀明
審査請求日	平成31年1月29日 (2019.1.29)	(74) 代理人	100121393
(31) 優先権主張番号	特願2015-175723 (P2015-175723)		弁理士 竹本 洋一
(32) 優先日	平成27年9月7日 (2015.9.7)	(72) 発明者	尾知 修平
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		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
		(72) 発明者	相川 将崇
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素樹脂 (A)、非フッ素樹脂 (B) およびメタリック顔料 (C) を含み、
前記フッ素樹脂 (A) および前記非フッ素樹脂 (B) を含有する粒子、または、前記フッ素樹脂 (A) を含有する粒子および前記非フッ素樹脂 (B) を含有する粒子と、

前記メタリック顔料 (C) と、
をドライブレンド法によって混合することにより、

前記メタリック顔料 (C) が、前記フッ素樹脂 (A) および前記非フッ素樹脂 (B) を含有する粒子とは独立した粒子として存在する粉体塗料を基材表面に塗布し、該粉体塗料を塗布した基材を、前記フッ素樹脂 (A) および前記非フッ素樹脂 (B) のガラス転移温度以上の温度で加熱したのち、冷却することで基材表面に塗膜を形成する塗装物品の製造方法であって、

前記メタリック顔料 (C) の含有量が、前記粉体塗料の全量に対して 0.7 ~ 23 質量 % であり、

前記粉体塗料全体におけるフッ素樹脂 (A) と非フッ素樹脂 (B) との質量比 (A / B) が、90 / 10 ~ 10 / 90 であり、

前記粉体塗料が、分子内に環状炭化水素基を有する可塑剤 (D)、ならびに、シリカ、アルミナ、チタニアおよび酸化亜鉛から選択される少なくとも 1 種からなり、比表面積が 10 ~ 500 m² / g であり、平均一次粒子径が 0.1 ~ 100 nm の範囲にある微粒子 (E) からなる群から選択される少なくとも一方をさらに含み、

10

20

前記塗膜の P C I 値が 6 以上であり、かつフリップフロップ値が 1 . 2 以上であることを特徴とする塗装物品の製造方法。

ただし、P C I 値は、パウダーコーティングインスチチュートによる平滑性目視判定用標準板を用いて塗膜表面の平滑性を判定した値である。フリップフロップ値は、「塗膜表面に対して垂直方向を基準 (0 °) とし、照明角度 2 5 °、受光角度 0 ° にて測定されるハイライト時の明度 (2 5 °) 」 / 「塗膜表面に対して垂直方向を基準とし、照明角度 7 5 °、受光角度 0 ° にて測定されるシェード時の明度 (7 5 °) 」で求めた値である。

【請求項 2】

前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値が前記フッ素樹脂 (A) の S P 値よりも大きく、かつ前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値が、 $18.0 \sim 30.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であり、

前記フッ素樹脂 (A) の S P 値と前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値との差 (非フッ素樹脂 (B) の S P 値 - フッ素樹脂 (A) の S P 値) が、 $0.4 (J/cm^3)^{1/2}$ 以上である、請求項 1 に記載の塗装物品の製造方法。

【請求項 3】

前記メタリック顔料 (C) が、金属粒子を被覆物質で被覆したものである、請求項 1 または 2 に記載の塗装物品の製造方法。

【請求項 4】

前記被覆物質の S P 値が、前記フッ素樹脂 (A) の S P 値を超え、かつ、前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値未満である、請求項 2 または 3 に記載の塗装物品の製造方法。

【請求項 5】

前記可塑剤 (D) を、前記紛体塗料全体に含まれる樹脂成分の 1 0 0 質量部に対して、 $0.1 \sim 40$ 質量部を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の塗装物品の製造方法。

【請求項 6】

前記微粒子 (E) を、前記紛体塗料全体に含まれる樹脂成分の 1 0 0 質量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 質量部を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の塗装物品の製造方法。

【請求項 7】

該粉体塗料を塗布した基材を、 $120 \sim 300$ で加熱したのち、 $20 \sim 25$ に急冷又徐冷により冷却する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の塗装物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗装物品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨等の地球的規模の環境破壊は、国際的な問題である。地球環境汚染対策が急務となっており、現在、各国で様々な排出規制が行われている。中でも、有機溶剤等の揮発性有機化合物 (V O C) の大気中への排出問題は重大であり、V O C 排出規制強化の下、脱 V O C 化が進められている。

従来、有機溶剤を含む塗料を用いて塗膜が形成されてきたが、脱 V O C 化が進められる中で、粉体塗料が広く用いられるようになってきている。粉体塗料は、有機溶剤を含まないため、塗装に際して排気処理や廃水処理が要らず、さらには回収再利用も可能であり、環境負荷が極めて低い。

【0003】

近年、建築、自動車等の種々の分野で、メタリック調の色相の塗膜に対する需要が高まっている。メタリック調の色相の塗膜の形成には一般に、アルミニウム粉等のメタリック顔料を含む塗料 (以下、メタリック塗料ともいう。) が用いられている。

しかし、メタリック塗料が粉体塗料である場合、溶剤系や水系の場合に比べて、形成される塗膜の表面にメタリック顔料が露出 (ブリードアウト) し易い。メタリック顔料の露出は塗膜の外観を悪化させる。

10

20

30

40

50

このような問題に対し、たとえば以下の(1)の粉体塗料組成物が提案されている。

(1) 基体メタリック顔料の表面に着色顔料が付着した着色メタリック顔料の表面が特定のポリマーで被覆されており、かつ残留溶剂量が5重量%以下である粉体塗料用着色メタリック顔料0.1~30重量部に、塗料樹脂粉末100重量部を乾式混合してなる粉体塗料組成物(特許文献1)。

【0004】

一方、粉体塗料としては、アクリル樹脂系粉体塗料、ポリエステル樹脂系粉体塗料、またはエポキシ樹脂系粉体塗料が主に用いられている。しかし、これらの粉体塗料により形成された塗膜は、耐候性に劣る。

このような問題に対し、たとえば以下の(2)の粉体塗料組成物が提案されている。

10

(2) フッ素樹脂10~50質量部、ポリエステル樹脂10~90質量部、及び顔料10~50質量部を含有する混合物を熔融混練し、冷却後粉碎することにより得られる粉体塗料であって、該粉体塗料を熔融・硬化することにより、上記フッ素樹脂と上記ポリエステル樹脂が相溶化せず層分離する層分離タイプの粉体塗料組成物(特許文献2)。

かかる層分離タイプの粉体塗料組成物を用いた場合、1コート塗装で、基材側のポリエステル樹脂層と空気側のフッ素樹脂層とからなる2層構造の塗膜が形成でき、該塗膜は、空気側にフッ素樹脂層を有するため、耐候性に優れるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特開平09-071734号公報

【特許文献2】特開2011-012119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、本発明者らの検討によれば、上記(1)、(2)の粉体塗料組成物を用いて形成される塗膜の耐候性は必ずしも充分ではない。

【0007】

本発明の目的は、粉体塗料を用い、耐候性に優れた塗膜を備える塗装物品を製造できる塗装物品の製造方法の提供である。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の結果、以下の知見を得た。

前記(1)の粉体塗料組成物の場合、塗膜の外観については考慮されているものの、形成される塗膜中でのメタリック顔料の配向について考慮されていない。

メタリック塗料が粉体塗料である場合、溶剤系や水系の場合に比べて、形成される塗膜中のメタリック顔料の配向が乱れやすい。メタリック顔料の配向に乱れがあると、塗膜の表層等に存在するメタリック顔料が腐食しやすい。また、メタリック顔料の配向に乱れがあると、塗膜の隠蔽性が低くなる。

メタリック顔料の含有量を多くすれば、隠蔽性は高まるが、塗膜の表層に存在するメタリック顔料の量が多くなり、腐食するメタリック顔料が多くなることで、塗膜の耐候性がさらに低くなる。

40

前記(2)の粉体塗料組成物の場合、顔料として光輝顔料等が記載され、光輝顔料としてアルミニウム粉等が記載されているが、前記(1)の粉体塗料組成物と同様に、形成される塗膜中でのメタリック顔料の配向については考慮されていない。そして本発明者らの検討によれば、(2)の粉体塗料組成物における顔料としてメタリック顔料を用いた場合、メタリック顔料の配向が乱れやすく、上記と同様、塗膜の耐候性が不十分になる。

本発明は、上記知見に基づくものであり、以下を要旨とする塗装物品の製造方法を提供する。

【0009】

50

< 1 > フッ素樹脂 (A)、非フッ素樹脂 (B) およびメタリック顔料 (C) を含む粉体塗料を基材表面に塗布し、該粉体塗料を塗布した基材を、前記フッ素樹脂 (A) および前記非フッ素樹脂 (B) のガラス転移温度以上の温度で加熱したのち、冷却することで基材表面に塗膜を形成する塗装物品の製造方法であって、

前記メタリック顔料 (C) の含有量が、前記粉体塗料の全量に対して 0 . 7 ~ 2 3 質量 % であり、前記塗膜の P C I 値が 6 以上であり、かつフリップフロップ値が 1 . 2 以上であることを特徴とする塗装物品の製造方法。

ただし、P C I 値は、パウダーコーティングインスティテュートによる平滑性目視判定用標準板を用いて塗膜表面の平滑性を判定した値である。フリップフロップ値は、「塗膜表面に対して垂直方向を基準 (0 °) とし、照明角度 2 5 °、受光角度 0 ° にて測定されるハイライト時の明度 (2 5 °) 」 / 「塗膜表面に対して垂直方向を基準とし、照明角度 7 5 °、受光角度 0 ° にて測定されるシェード時の明度 (7 5 °) 」で求められる値である。

10

< 2 > 前記フッ素樹脂 (A) の S P 値と前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値との差 ([非フッ素樹脂 (B) の S P 値] - [フッ素樹脂 (A) の S P 値]) が、 $0.4 \text{ (J / cm}^3 \text{)}^{1/2}$ 以上である、< 1 > に記載の製造方法。

< 3 > 前記粉体塗料全体におけるフッ素樹脂 (A) と非フッ素樹脂 (B) との質量比 (A / B) が、9 0 / 1 0 ~ 1 0 / 9 0 である、< 3 > または < 2 > に記載の製造方法。

< 4 > 前記メタリック顔料 (C) が、金属粒子を被覆物質で被覆したものである、< 1 > ~ < 3 > のいずれか一項に記載の製造方法。

20

< 5 > 前記被覆物質の S P 値が、前記フッ素樹脂 (A) の S P 値を超え、かつ、前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値未満である、< 4 > に記載の製造方法。

< 6 > 前記粉体塗料が、分子内に環状炭化水素基を有する可塑剤 (D) をさらに含む、< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の製造方法。

< 7 > 前記可塑剤 (D) を、前記粉体塗料全体に含まれる樹脂成分の 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 4 0 質量部を含む、< 6 > に記載の塗装物品の製造方法。

< 8 > 前記粉体塗料が、シリカ、アルミナ、チタニアおよび酸化亜鉛から選択される少なくとも 1 種からなり、比表面積が $10 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均一次粒子径が 0 . 1 ~ 1 0 0 nm の範囲にある微粒子 (E) をさらに含む、< 1 > ~ < 7 > のいずれかに記載の製造方法。

30

< 9 > 前記微粒子 (E) を、前記粉体塗料全体に含まれる樹脂成分の 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 1 0 質量部を含む、< 8 > に記載の製造方法。

< 1 0 > 該粉体塗料を塗布した基材を、1 2 0 ~ 3 0 0 で加熱したのち、2 0 ~ 2 5 に急冷又徐冷により冷却する、< 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の塗装物品の製造方法によれば、粉体塗料を用い、耐候性に優れた塗膜を備える塗装物品を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

40

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。

「S P 値」(溶解パラメータ) とは、凝集エネルギー密度、すなわち 1 分子の単位体積当たりの蒸発エネルギーを 1 / 2 乗した値であり、単位体積当たりの極性の大きさを示す指標である。S P 値は、フェドロス (Fedros) 法により算出した (文献 : R . F . Fedros , Polym . Eng . Sci . , 14(2)147 (1974) を参照) 。

樹脂の「融点」とは、示差走査熱量測定 (D S C) 法で測定した融解ピークにおける温度を意味する。

樹脂の「ガラス転移温度」とは、示差走査熱量測定法で測定した中間点ガラス転移温度を意味する。

樹脂の「反応性基」とは、硬化剤等と反応して分子間の架橋を引き起こす官能基を意味

50

する。

【0012】

フッ素樹脂の「フッ素含有量」とは、フッ素樹脂を構成する全原子（100質量％）に対するフッ素原子の割合（質量％）を意味する。

「可塑剤」とは、樹脂との相溶性を有し、樹脂に柔軟性を付与する化合物を意味する。

「ドライブレンド」とは、2種以上の粉体を混合するに際して、粉体を溶融することなく、また、溶媒を添加することなく、2種以上の粉体を混合することを意味する。

「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、「（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。なお、以下、場合により、個々の単量体に由来する単位をその単量体名に「単位」を付した名称で呼ぶ。

10

【0013】

「PCI値」とは、パウダーコーティングインスティテュート（PCI）による平滑性目視判定用標準板を用いて塗膜表面の平滑性を判定した値である。前記標準板は、1～10の10種類があり、数字が大きいほど平滑性に優れる。塗膜表面の平滑性と標準板の平滑性とが目視で対比され、塗膜表面の平滑性がどの標準板に相当するかで判定される。

【0014】

「フリップフロップ値」とは、「塗膜表面に対して垂直方向を基準（0°）とし、照明角度25°、受光角度0°にて測定されるハイライト時の明度（25°）」/「塗膜表面に対して垂直方向を基準とし、照明角度75°、受光角度0°にて測定されるシェード時の明度（75°）」で求められる値である。

20

ハイライト時の明度（25°）は、要するに、塗膜表面に対して垂直な軸に対して25°の角度から照明、反射した光のうち、塗膜表面に対して垂直な方向の光の明度である。

シェード時の明度（75°）は、要するに、塗膜表面に対して垂直な軸に対して75°の角度から照明、反射した光のうち、塗膜表面に対して垂直な方向の光の明度である。

これらの明度は、変角測色測定法により測定できる。例えばコニカミノルタ社製の分光測色計CM-512m3Aを用いて測定できる。

【0015】

本発明における粉体塗料は、フッ素樹脂（A）、非フッ素樹脂（B）、および0.7～23質量％のメタリック顔料（C）を含む。本発明における粉体塗料は、必要に応じ、可塑剤（D）、微粒子（E）、他の添加剤を含んでいてもよい。

30

【0016】

フッ素樹脂（A）としては、フルオロオレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。共重合体の場合は、フルオロオレフィンと、フルオロオレフィン以外の含フッ素単量体および/またはフッ素原子を有しない単量体との共重合体が挙げられる。

【0017】

フルオロオレフィンは、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）、クロロトリフルオロエチレン（以下、「CTFE」とも記す。）、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリドおよびビニルフルオリドからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、TFE、またはCTFEが特に好ましい。フルオロオレフィンが塩素原子を有すると、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度を50以上に設計でき、塗膜のブロッキングを抑制できる。また、フッ素樹脂（A）に、必要に応じて配合される他の顔料（F）等（特に、シアニンプール、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。

40

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。

【0018】

フルオロオレフィン以外の含フッ素単量体としては、フルオロ（アルキルビニルエーテル）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）等が挙げられる。含フッ素単量体は、反応性基を有していてもよい。

フッ素原子を有しない単量体としては、反応性基を有する単量体と、フッ素原子および

50

反応性基を有さない他の単量体（以下、「他の単量体」という。）が挙げられる。

フッ素原子を有しない単量体が反応性基を有する場合、反応性基は、水酸基、カルボキシル基、またはアミノ基が好ましい。なかでも、後述する硬化剤としてイソシアナート系硬化剤（特にブロック化イソシアナート系硬化剤）を含む場合に、硬化速度に優れることから、水酸基、またはカルボキシル基が好ましい。

【0019】

水酸基を有する単量体としては、たとえば、アリルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル（2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル等）、ヒドロキシアルキルアリルエーテル（2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル等）、ヒドロキシアルカン酸ビニル（ヒドロキシプロピオン酸ビニル等）、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）等が挙げられる。

10

カルボキシル基を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸、カルボキシルアルキルビニルエーテル、カルボキシルアリルエーテル等が挙げられる。

また、共重合体の官能基にカルボキシル基をもたらしめる場合、例えば、前記水酸基を有する単量体に基づく単位を含む共重合体を得たのち、該共重合体と酸無水物とを反応させてエステル結合およびカルボキシル基を得ることができる。

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 - シクロヘキサンジカルボン酸（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。

20

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

【0020】

他の単量体としては、たとえば、オレフィン、ビニルエーテル等が挙げられる。

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。ビニルエーテルとしては、たとえば、シクロアルキルビニルエーテル（シクロヘキシルビニルエーテル（以下、「CHVE」とも記す。）等）、アルキルビニルエーテル（ノニルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、tert - ブチルビニルエーテル等）が挙げられる。

30

他の単量体としては、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度を50 以上に設計でき、塗膜のブロッキングを抑制できる点からは、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。

【0021】

フッ素樹脂（A）中のフルオロオレフィンに由来する単位の割合は、フッ素樹脂（A）中の全単位（100モル%）のうち、5 ~ 100モル%が好ましく、10 ~ 90モル%がより好ましく、20 ~ 80モル%が特に好ましい。フルオロオレフィン単位の割合が前記下限値以上であれば、塗膜の耐候性がさらに優れる。フルオロオレフィン単位の割合が90モル%以下であれば、フッ素樹脂（A）が非結晶性になりやすく、密着性、平滑性に優れる塗膜が形成できる。

40

フッ素樹脂（A）中のフッ素原子を有しない、反応性基を有する単量体由来する単位の割合は、フッ素樹脂（A）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。前記割合が前記下限値以上であれば、塗膜中の樹脂（B）の層との間の密着性に優れる。前記割合が前記上限値以下であれば、塗膜の耐擦り傷性が優れる。

フッ素樹脂（A）中の他の単量体由来する単位の割合は、フッ素樹脂（A）中の全単位（100モル%）のうち、9.5 ~ 60モル%が好ましく、20 ~ 60モル%がより好ましく、30 ~ 50モル%が特に好ましい。前記割合が前記下限値以上であれば、フッ素樹脂（A）のガラス転移温度が適切で、粉体塗料を製造しやすい。前記割合が前記上限値

50

以下であれば、塗膜中の樹脂（Ｂ）の層との間の密着性に優れる。

【００２２】

フッ素樹脂（Ａ）の数平均分子量は、３，０００～５０，０００が好ましく、５，０００～３０，０００がより好ましい。フッ素樹脂（Ａ）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。フッ素樹脂（Ａ）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。

本明細書において、数平均分子量および質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）法によってポリスチレン換算で求めた値である。

【００２３】

フッ素樹脂（Ａ）の水酸基価は、５～１００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、１０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。フッ素樹脂（Ａ）の水酸基価が前記下限値以上であれば、塗膜中の層（Ａ）と層（Ｂ）との間の密着性に優れる。フッ素樹脂（Ａ）の水酸基価が前記上限値以下であれば、１００以上の高温と１０以下の低温での温度サイクル下での塗膜の耐クラック性が優れる。

水酸基価の測定は、ＪＩＳ Ｋ １５５７－１：２００７（ＩＳＯ １４９００：２００１）に準じて行われる。

【００２４】

フッ素樹脂（Ａ）の融点は、３００以下が好ましく、２００以下がより好ましく、１８０以下が特に好ましい。フッ素樹脂（Ａ）の融点が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性に優れる。フッ素樹脂（Ａ）の融点は、６０以上が好ましく、７０以上がより好ましく、８０以上がさらに好ましい。

【００２５】

フッ素樹脂（Ａ）のガラス転移温度は、４０～１５０が好ましく、４５～１２０がより好ましく、５０～１００が特に好ましい。フッ素樹脂（Ａ）のガラス転移温度が前記下限値以上であれば、粉体塗料を製造しやすい。フッ素樹脂（Ａ）のガラス転移温度が前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性が優れる。

【００２６】

フッ素樹脂（Ａ）のＳＰ値は、１６．０～２０．０（Ｊ／ｃｍ^３）^{１／２}が好ましく、１６．５～１９．５（Ｊ／ｃｍ^３）^{１／２}がより好ましく、１７．０～１９．０（Ｊ／ｃｍ^３）^{１／２}が特に好ましい。

ＳＰ値は、Ｆｅｄｏｒｓ法によって下式によって計算される値である。

$$(SP値) = (\Delta H / V)^{1/2}$$

ただし、式中、ΔＨはモル蒸発熱（ｃａｌ）を、Ｖはモル体積（ｃｍ^３）を表わす。ΔＨ及びＶは「POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol. 14, No. 2, 151-153 (1974)」に記載の原子団のモル蒸発熱の合計（ΔＨ）とモル体積の合計（Ｖ）を用いることができる。

ＳＰ値は、数値の差が小さいもの同士はお互いに混ざりやすく（相溶性が高い）、数値の差が大きいもの同士では混ざり難いことを示す。

【００２７】

フッ素樹脂（Ａ）としては、粉体塗料として使用できるフッ素樹脂であれば、適宜使用できる。具体的には、ルミフロン７１０、７１０Ｆ（旭硝子社登録商標）、ゼッフル（ダイキン工業社商標）、カイナー（アルケマ社商標）、ＺＢ－Ｆ１０００（大連振邦社商標）、エターフロン（エターナル社商標）、ＤＳ２０３（東岳神舟社商標）が挙げられる。

【００２８】

非フッ素樹脂（Ｂ）としては、フッ素原子を含まない樹脂であり、たとえば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。粉体塗料の溶解、硬化過程においてフッ素樹脂（Ａ）と相溶することなく層分離しやすい点で、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。中でも、基材への密着性に優れる点、その非フッ素樹脂（Ｂ）により形成される層にフッ素樹脂（Ａ）が混入しにくい点から、ポリエステル樹脂、またはアクリル樹脂

が好ましく、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

フッ素樹脂（Ａ）としてポリビニリデンフルオリド（以下、「ＰＶＤＦ」とも記す。）を用いる場合、塗膜中のフッ素樹脂（Ａ）またはその硬化物を主成分とする層（以下、「層（Ａ）」とも記す。）と非フッ素樹脂（Ｂ）またはその硬化物を主成分とする層（以下、「層（Ｂ）」とも記す。）との間の密着性に優れる点から、非フッ素樹脂（Ｂ）としては、アクリル樹脂を含むことが好ましい。

【００２９】

ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸化合物に由来する単位と、多価アルコール化合物に由来する単位とを有する重合体であり、多価カルボン酸単位と多価アルコール単位とはエステル結合で連結している。ポリエステル樹脂は、必要に応じて、これら２種の単位以外の他の単位（たとえば、ヒドロキシカルボン酸化合物（ただし多価カルボン酸化合物を除く。）に由来する単位等）を有していてもよい。ポリエステル樹脂は、重合鎖の末端に少なくともカルボキシ基または水酸基のいずれかを有する。

【００３０】

多価カルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フタル酸無水物等が挙げられる。硬化膜が耐候性に優れる点から、イソフタル酸が好ましい。

多価アルコール化合物としては、基材との密着性および硬化膜の柔軟性に優れる点から、脂肪族多価アルコール、または脂環族多価アルコールが好ましく、脂肪族多価アルコールがより好ましい。

多価アルコール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、スピログリコール、１，１０－デカンジオール、１，４－シクロヘキサジメタノール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

多価アルコール化合物は、ネオペンチルグリコール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、またはトリメチロールプロパンが好ましく、入手容易の点で、ネオペンチルグリコール、またはトリメチロールプロパンが特に好ましい。

【００３１】

ポリエステル樹脂の数平均分子量は、塗膜の溶融粘度を適度に低くできる点から、５，０００以下が好ましい。ポリエステル樹脂の質量平均分子量は、塗膜の溶融粘度を適度に低くできる点から、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。

【００３２】

ポリエステル樹脂の市販品としては、「ＣＲＹＬＣＯＡＴ（ダイセル・オルネクス社商標、以下も同じ）４６４２－３」、「ＣＲＹＬＣＯＡＴ４８９０－０」、「ユピカコート（日本ユピカ社商標、以下も同じ）ＧＶ－２５０」、「ユピカコートＧＶ－７４０」、「ユピカコートＧＶ－１７５」、「Ｕｒａｌａｃ（ＤＳＭ社商標）１６８０」等が挙げられる。

【００３３】

アクリル樹脂は、（メタ）アクリレートに基づく単位を有する重合体である。

アクリル樹脂としては、カルボキシル基、水酸基、スルホ基等の反応性基を有するものが好ましい。該アクリル樹脂は、他の顔料（Ｆ）の分散性を向上させる。

【００３４】

アクリル樹脂のガラス転移温度は、３０～６０ が好ましい。ガラス転移温度が前記下限値以上であれば、塗膜がブロッキングしにくく、一方、前記上限値以下であれば、塗膜

10

20

30

40

50

の表面平滑性がさらに優れる。

【 0 0 3 5 】

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前記下限値以上であれば、塗膜がブロッキングしにくく、一方、前記上限値以下であれば、塗膜の表面平滑性が優れる。

【 0 0 3 6 】

アクリル樹脂の質量平均分子量は、6,000～15万が好ましく、1万～15万がより好ましく、1.5万～15万が特に好ましい。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優れる。

10

【 0 0 3 7 】

アクリル樹脂がカルボキシ基を有する場合、アクリル樹脂の酸価は、150～400 mg KOH / g が好ましい。アクリル樹脂の酸価が前記下限値以上であれば、他の顔料 (F) の分散性向上効果があり、一方、前記上限値以下であれば、塗膜が耐湿性に優れる。

【 0 0 3 8 】

アクリル樹脂は、たとえば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステルを公知のラジカル重合等で重合する方法により得られる。

アクリル樹脂の市販品としては、「ファインディック (D I C 社商標、以下も同じ) A - 2 4 9 」、「ファインディック A - 2 5 1 」、「ファインディック A - 2 6 6 」、「アルマテックス (三井化学社商標、以下も同じ) P D 6 2 0 0 」、「アルマテックス P D 7 3 1 0 」、「サンベックス (三洋化成工業社商標) P A - 5 5 」、「」等が挙げられる。

20

【 0 0 3 9 】

エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物 (プレポリマー) である。エポキシ樹脂は、エポキシ基以外の他の反応性基をさらに有してもよい。

エポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等が挙げられる。

エポキシ樹脂の市販品としては、「エピコート (三菱化学社商標、以下も同じ) 1 0 0 1 」、「エピコート 1 0 0 2 」、「エピコート 4 0 0 4 P 」、「エピクロン (D I C 社商標、以下も同じ) 1 0 5 0 」、「エピクロン 3 0 5 0 」、「エポトート (新日鉄住金化学社商標、以下も同じ) Y D - 0 1 2 」、「エポトート Y D - 0 1 4 」、「デナコール (ナガセケムテックス社商標) E X - 7 1 1 」、「E H P E 3 1 5 0 (ダイセル社商標) 等が挙げられる。

30

【 0 0 4 0 】

ウレタン樹脂としては、ポリオール (アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、プロピレングリコール、プロピレンオキサイド等) と、イソシアナート化合物とを混合した混合物、または反応させた樹脂が挙げられ、粉体のポリオール (アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール) と粉体のイソシアナート化合物からなる混合物が好ましい。

【 0 0 4 1 】

非フッ素樹脂 (B) は、フッ素原子を有しないため、フッ素樹脂 (A) よりも S P 値が大きい傾向がある。

40

フッ素樹脂 (A) の S P 値 (以下、「 S P 値 (A) 」とも記す。) と非フッ素樹脂 (B) の S P 値 (以下、「 S P 値 (B) 」とも記す。) との差は、 $0.4 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ 以上が好ましく、 $0.4 \sim 1.6 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.4 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ がさらに好ましく、 $1.0 \sim 1.2 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ が特に好ましい。

S P 値の差が前記下限値以上であれば、フッ素樹脂 (A) と非フッ素樹脂 (B) とを含む粉体塗料を基材に塗装したのち、フッ素樹脂 (A) および非フッ素樹脂 (B) のガラス転移温度以上に加熱することで、フッ素樹脂 (A) および非フッ素樹脂 (B) が溶融し、層分離しやすい。S P 値の差が前記上限値以上であれば、塗膜中の層 (A) と層 (B) と

50

の間の密着性が優れる。

非フッ素樹脂 (B) の S P 値は、 $18.0 \sim 30.0 (J/cm^3)^{1/2}$ が好ましく、 $18.5 \sim 29.5 (J/cm^3)^{1/2}$ がより好ましく、 $19.0 \sim 29.0 (J/cm^3)^{1/2}$ が特に好ましい。

なお、フッ素樹脂 (A) が 2 種以上のフッ素樹脂を含む場合、前記 S P 値の差は、前記 2 種以上のフッ素樹脂の S P 値のうち、最も大きい S P 値を S P 値 (A) とする。

非フッ素樹脂 (B) が 2 種以上の樹脂を含む場合、前記 S P 値の差は、前記 2 種以上の非フッ素樹脂の S P 値のうち、最も小さい S P 値を S P 値 (B) とする。

【 0 0 4 2 】

メタリック顔料 (C) は、単独の金属粒子、または被覆物質で被覆されている金属粒子からなる。金属粒子としては、アルミニウム粒子、ニッケル粒子、ステンレス粒子、銅粒子、ブロンズ粒子、金粒子、銀粒子等が挙げられ、アルミニウム粒子が特に好ましい。

金属粒子の比重は、 $0.1 \sim 4.0 g/cm^3$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 g/cm^3$ がより好ましい。

【 0 0 4 3 】

被覆物質は、樹脂、脂肪族化合物、芳香族化合物およびシラン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

樹脂としては、リン酸基含有樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、シロキサン等が挙げられる。脂肪族化合物としては、脂肪酸、脂肪族アミン等が挙げられる。脂肪酸は、炭素数 4 ~ 18 の長鎖脂肪酸が好ましく、たとえばオレイン酸が挙げられる。芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンゼンモノオキシド、アリルベンゼン、ジアリルベンゼン等が挙げられる。シラン化合物としては、シランカップリング剤等が挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂が好ましい。

被覆物質による被覆方法としては、樹脂等によるコーティング処理、長鎖脂肪酸による表面被覆化成処理等が挙げられる。

金属粒子が表面に有する被覆は、単層でも複層でもよい。

【 0 0 4 4 】

メタリック顔料 (C) は、金属粒子が被覆物質で被覆された顔料が好ましい。被覆物質で被覆されていることで、塗膜となった際の配向のしやすさ、粉体 (P) との混合のしやすさ等が優れる。

前記被覆された顔料の表面の被覆物質 (被覆が複層の場合は最外層の被覆物質) の S P 値は、S P 値 (A) を超え、かつ、S P 値 (B) 未満であることが好ましい。

被覆物質の S P 値が前記の範囲内である場合、粉体塗料を塗装したときに、1 コート (One Coat) で、基材側から層 (B) と層 (A) とがこの順に積層し、それらの層の界面付近にメタリック顔料 (C) が配列した塗膜が得られやすい。

粉体塗料を基材に塗装したのち、フッ素樹脂 (A) および非フッ素樹脂 (B) のガラス転移温度以上で加熱することで溶融膜が形成される。溶融膜中では、溶融したフッ素樹脂 (A) と、溶融した樹脂 (B) とが層分離し、液 - 液界面が形成される。このとき、S P 値が、S P 値 (A) を超え、かつ、S P 値 (B) 未満である被覆物質で被覆されたメタリック顔料 (C 1) は、液 - 液界面へ移動する。元々原子が持つ特性としてフッ素原子は電気陰性度が高く、メタリック顔料の金属原子は陽イオンを持つ。そのため、液 - 液界面へ移動したメタリック顔料 (C 1) は、フッ素樹脂 (A) の層の表面に吸着し、吸着平衡状態になる。そのため、1 コートで上記のような塗膜が得られやすいと考えられる。

【 0 0 4 5 】

被覆物質の S P 値が S P 値 (A) や S P 値 (B) と近い場合には層分離や配向が不十分となる場合があるため、被覆物質の S P 値は、S P 値 (A) よりも $0.2 (J/cm^3)^{1/2}$ 以上大きいことが好ましく、 $0.4 (J/cm^3)^{1/2}$ 以上大きいことがより好ましい。また、S P 値 (B) よりも $0.2 (J/cm^3)^{1/2}$ 以上小さいことが好ましく、 $0.4 (J/cm^3)^{1/2}$ 以上小さいことがより好ましい。被覆物質の S P 値と、

10

20

30

40

50

S P 値 (A) または S P 値 (B) との差が大きいほど、メタリック顔料 (C) が、層 (B) と層 (A) との界面に配向しやすい。

フッ素樹脂 (A) が 2 種以上のフッ素樹脂を含む場合は、該 2 種以上のフッ素樹脂の S P 値のうち最も大きい S P 値を S P 値 (A) とし、樹脂 (B) が 2 種以上の樹脂を含む場合は、該 2 種以上の樹脂の S P 値のうち最も小さい S P 値を S P 値 (B) として、被覆物質の S P 値が設定される。また、被覆物質が複層構造となっている場合には、最外層の被覆物質の S P が上記 S P 値の範囲であればよい。

【 0 0 4 6 】

金属粒子、ひいてはメタリック顔料 (C) は、金属調の色相を発色しやすい点で、フレーク状の薄片が好ましい。

10

メタリック顔料 (C) がフレーク状である場合、その平均アスペクト比は、10 ~ 200 が好ましく、50 ~ 100 がより好ましい。

「アスペクト比」は、粒子の厚さに対する最長長さの比 (最長長さ / 厚さ) を意味し、「平均アスペクト比」は、無作為に選択された 50 個の粒子のアスペクト比の平均値である。粒子の厚さは原子間力顕微鏡 (以下、A F M とも記す。) によって測定され、最長長さは、透過型電子顕微鏡 (以下、T E M とも記す。) によって測定される。

【 0 0 4 7 】

メタリック顔料 (C) の平均粒子径は、5 ~ 50 μ m が好ましく、8 ~ 45 μ m がより好ましい。メタリック顔料 (C) の平均粒子径が前記下限値以上であれば、塗膜の下地隠ぺい性に優れる。メタリック顔料 (C) の平均粒子径が前記上限値以下であれば、塗膜の光輝性に優れる。

20

平均粒子径の測定は、通常、細孔通過時の電位変化を捉える形式、レーザー回折方式、画像判断形式、沈降速度測定方式等の粒子径測定機を用いて行われる。

これらの点から、メタリック顔料 (C) は、フレーク状で、平均粒子径が 5 ~ 50 μ m であり、平均アスペクト比が 10 ~ 300 のものが好ましい。平均粒子径、平均アスペクト比のより好ましい範囲は前記と同様である。

【 0 0 4 8 】

メタリック顔料 (C) としては、市販のメタリック顔料のなかから、フッ素樹脂 (A) および非フッ素樹脂 (B) のそれぞれの S P 値に応じて適宜選択できる。公知の方法により製造したメタリック顔料を用いてもよい。メタリック顔料の市販品としては、「P C U 1 0 0 0 ()」、「P C U 2 0 0 0」、「P C A 9 1 5 5」、「P C R 9 0 1」、「P C F 7 6 2 0 A」、(以上、エカルト社製) 「P C F 7 6 0 1 A」、「P C F 7 1 3 0 A」、「P C F 7 4 1 0」、「P C F 7 6 0 1」、「メタックス ネオ N M E 0 2 0 5 T」(以上、東洋アルミニウム社製) 等が挙げられる。

30

【 0 0 4 9 】

可塑剤 (D) は、分子内に環状炭化水素基を有する可塑剤が好ましい。

粉体塗料が可塑剤 (D) を含むことで、形成される塗膜の P C I 値およびフリップフロップ値を大きくできる。可塑剤 (D) 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。

環状炭化水素基は、脂環式炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。可塑剤 (D) が環状炭化水素基を有する場合、樹脂成分との相溶性がよくなり、可塑剤 (D) が塗膜の表面にブリードアウトしにくい。そのため、塗膜のブロッキングが抑えられるとともに、塗膜の表面平滑性が高まって P C I 値が大きくなる。また、可塑剤 (D) によって溶融粘度が下がり、メタリック顔料の界面への移行が容易になることで、メタリック顔料 (C) の配向の乱れが抑制され、フリップフロップ値が大きくなる。

40

【 0 0 5 0 】

可塑剤 (D) の融点は、60 ~ 200 が好ましく、60 ~ 180 がより好ましく、70 ~ 160 が特に好ましい。可塑剤 (D) の融点が前記範囲の下限値以上であれば、塗膜のブロッキングをより効果的に抑制できる。また、可塑剤 (D) が溶融することで樹脂の隙間を埋め、表面平滑性が高まって P C I 値が大きくなる。また、可塑剤 (D) によ

50

って熔融粘度が下がり、メタリック顔料の界面への移行が容易になることで、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが抑制され、フリップフロップ値が大きくなる。

可塑剤（Ｄ）の融点が前記範囲の上限値以下であれば、熔融膜の熔融粘度が下がり、表面平滑性が高まってＰＣＩ値が大きくなる。また、熔融粘度が下がることで、メタリック顔料（Ｃ）がフッ素樹脂（Ａ）の層と非フッ素樹脂（Ｂ）の層との界面付近に分布しやすくなり、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが抑制され、フリップフロップ値が大きくなる。

【００５１】

可塑剤（Ｄ）の分子量は、２００～１０００が好ましく、２２０～９８０がより好ましく、２４０～９６０が特に好ましい。可塑剤（Ｄ）の分子量が前記範囲の下限値以上であれば、揮発性が低くなり、熔融膜の熔融粘度の低減効果が充分に発揮され、表面平滑性に優れた塗膜が得られやすい。可塑剤（Ｄ）の分子量が前記範囲の上限値以下であれば、可塑効果の過度な発現が抑制され、塗膜のブロッキングが抑制される。

10

【００５２】

可塑剤（Ｄ）は、熔融膜の熔融粘度が下がりやすく、塗膜の塗膜外観、表面平滑性にさらに優れる点から、エステル化合物（カルボン酸エステル、亜リン酸エステル等）が好ましく、カルボン酸エステルがより好ましく、塗膜のブロッキングがさらに抑えられる点から、１，４－シクロヘキサジメタノールジベンゾエートが特に好ましい。

可塑剤（Ｄ）としては、ジシクロヘキシルフタレート（融点：６８、分子量：３３０）、ヘキサブROMシクロドデカン（融点：１８０、分子量：６４１）、トリ安息香酸グリセリド（融点：６８、分子量：４０４）、テトラ安息香酸ペンタエリスリトール（融点：１０８、分子量：５５２）、１，４－シクロヘキサジメタノールジベンゾエート（融点：１１８、分子量：３５２）が挙げられる。

20

【００５３】

微粒子（Ｅ）は、シリカ（酸化ケイ素）、アルミナ（酸化アルミニウム）、チタニア（酸化チタン）および酸化亜鉛から選択される少なくとも１種からなる。微粒子（Ｅ）は、１種からなっているいてもよく、これら微粒子の２種以上の混合物であってもよい。

微粒子（Ｅ）の比表面積は、１０～５００ m^2/g が好ましく、１５～４００ m^2/g がより好ましく、２０～３００ m^2/g が特に好ましい。

微粒子（Ｅ）の比表面積が上記範囲の上限値以下であると、微粒子（Ｅ）の凝集が抑制され、塗膜表面にブツが発生しにくくなり、塗膜の表面平滑性が高まってＰＣＩ値が大きくなる。また、微粒子（Ｅ）によってメタリック顔料（Ｃ）の凝集が抑制され、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが抑制され、フリップフロップ値が大きくなる。

30

微粒子（Ｅ）の比表面積が上記範囲の下限値以上であると、塗膜の強度が向上し、クラックが入りにくくなる。また、折り曲げ加工性も向上する。

【００５４】

微粒子（Ｅ）の平均一次粒子径は、０．１～１００ nm が好ましく、０．５～９０ nm がより好ましく、１．０～８０ nm が特に好ましい。

微粒子（Ｅ）の平均一次粒子径が上記範囲の下限値以上であると、微粒子（Ｅ）の凝集が抑制され、塗膜表面にブツが発生しにくくなり、塗膜の表面平滑性が高まってＰＣＩ値が大きくなる。また、微粒子（Ｅ）によってメタリック顔料の凝集を抑制することでメタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが抑制され、フリップフロップ値が大きくなる。

40

微粒子（Ｅ）の平均一次粒子径が上記範囲の上限値以下であれば、塗膜の強度が向上し、クラックが入りにくくなる。また、折り曲げ加工性も向上する。

本明細書において、微粒子（Ｅ）の比表面積は、ＢＥＴ法により求められた比表面積を意味する。また、微粒子（Ｅ）の平均一次粒子径は、レーザー回折法による粒度分布計により測定されたメジアン径である。

【００５５】

微粒子（Ｅ）は、有機ケイ素化合物により表面処理されていることが好ましい。有機ケイ素化合物により表面処理されていると、微粒子（Ｅ）の表面が疎水化され、負の摩擦帯

50

電性を有するようになり、該微粒子（E）を含む粉体塗料は、コロナ式静電粉体塗装に適する。

有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシランが挙げられる。

微粒子（E）100質量％に対する有機ケイ素化合物の含有量は、0.01～5.0質量％が好ましく、0.5～3.0質量％がより好ましい。

【0056】

他の添加剤は、硬化剤、硬化助剤、メタリック顔料（C）以外の顔料、紫外線吸収剤、光安定剤（ヒンダードアミン光安定剤等）、つや消し剤、界面活性剤、レベリング剤、表面調整剤、脱ガス剤（粉体に巻き込まれる空気、硬化剤から出てくるブロック剤、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、溶融すると非常に低粘度になる。）、充填剤、熱安定剤、増粘剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤、防汚剤、低汚染化処理剤等が挙げられる。

【0057】

粉体塗料中のフッ素樹脂（A）および非フッ素樹脂（B）が架橋性基を有する場合、硬化剤を含ませることで、塗膜を硬化させ、耐候性、耐水性、耐薬品性、耐熱性等をさらに向上できる。

硬化剤としては、ヘキサメチレンイソシアネート三量体等のブロックイソシアネートまたはその乳化分散体、メチル化メラミン、メチロール化メラミン、ブチロール化メラミン等のメラミン樹脂、メチル化尿素、ブチル化尿素等の尿素樹脂等が挙げられる。

【0058】

粉体塗料全体におけるフッ素樹脂（A）と非フッ素樹脂（B）との質量比（（A）／（B））は、90／10～10／90が好ましく、80／20～20／80がより好ましく、40／60～20／80が特に好ましい。（A）／（B）が前記範囲内であれば、塗膜の耐候性が優れるとともに、塗膜のコストを抑制できる。

【0059】

粉体塗料全体におけるメタリック顔料（C）の含有量は、0.7～20質量％が好ましく、1～15質量％がより好ましく、1～9質量％が特に好ましい。

粉体塗料の全量に対するメタリック顔料（C）の含有量は、形成される塗膜の質量に対するメタリック顔料（C）の含有量に等しい。メタリック顔料（C）の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、形成される塗膜において、層（A）と層（B）との界面付近に配列したメタリック顔料（C）によって層（B）への光の入射およびそれに伴う層（B）の劣化が十分に抑制され、塗膜の耐候性が優れる。また、塗膜のメタリック調の色相、隠蔽性も優れる。メタリック顔料（C）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、塗膜の表層付近に存在するメタリック顔料（C）が少なくなり、ブリードアウトも生じにくい。そのため、メタリック顔料（C）の腐食を抑制でき、塗膜の耐候性が優れる。また、基材との界面付近に存在するメタリック顔料（C）が少なくなり、塗膜の基材に対する密着性が優れる。

なお、メタリック顔料（C）が、被覆物質で被覆されている場合、その含有量は、被覆物質を含めた量である。

【0060】

粉体塗料が可塑剤（D）を含む場合、粉体塗料全体における可塑剤（D）の含有量は、粉体塗料全体に含まれる樹脂成分の100質量部に対して、0.1～40質量部が好ましく、0.5～35質量部がより好ましく、1～30質量部が特に好ましい。

可塑剤（D）の含有量が前記範囲内であれば、表面平滑性にも優れ、塗膜外観にはじき等の不良がない塗膜を形成できる。可塑剤（D）の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、溶融膜の溶融粘度の低減効果が十分に発揮され、表面平滑性、塗膜外観に優れた塗膜が得られる。可塑剤（D）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、塗膜のブロッキングが抑えられる。

【0061】

粉体塗料が微粒子（E）を含む場合、粉体塗料全体における微粒子（E）の含有量は、粉体塗料全体に含まれる樹脂成分の100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.05～9質量部がより好ましく、0.1～8質量部が特に好ましい。

微粒子（E）の含有量が前記範囲内であれば、ブツやはじき等の外観不良がなく、表面の平滑性にも優れた塗膜を形成できる。微粒子（E）の含有量が上記範囲の下限値以上であると、塗膜の表面の平滑性が良好となり、上限値以下であると、塗膜の表面の平滑性が良好となるとともに、塗膜におけるブツやはじき等の問題が解消され、外観が良好となる。これは以下の理由によると考えられる。

すなわち、粉体塗料が微粒子（E）を含む場合、粉体塗料を構成する粉体の各粒子の表面には、微粒子（E）の少なくとも一部が存在する。そのため、各粒子間の摩擦抵抗が低下し、各粒子間の滑りがよくなると考えられる。その結果、塗装時に各粒子が密に充填され、表面の平滑性に優れた塗膜が形成され则认为られる。また、微粒子（E）の量が適度であるため、微粒子（E）に起因するブツやはじき等の外観不良も抑制され则认为られる。

【0062】

粉体塗料が硬化剤を含む場合、粉体塗料全体における硬化剤の含有量は、粉体塗料全体に含まれる樹脂成分の100質量部に対して、1～55質量部が好ましく、3～55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、粉体塗料全体における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。該モル比が前記範囲の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。該モル比が前記範囲の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。

【0063】

粉体塗料が硬化触媒を含む場合、粉体塗料全体における硬化触媒の含有量は、粉体塗料全体に含まれる樹脂成分の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前記範囲の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前記範囲の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。

【0064】

本発明における粉体塗料としては、以下の（i）、（ii）または（iii）が好ましい。

（i）フッ素樹脂（A）、非フッ素樹脂（B）、および0.7～23質量%のメタリック顔料（C）を含み、前記フッ素樹脂（A）のSP値と前記非フッ素樹脂（B）のSP値との差が、 $0.4(J/cm^3)^{1/2}$ 以上である粉体塗料。

（ii）フッ素樹脂（A）、非フッ素樹脂（B）、0.7～23質量%のメタリック顔料（C）、および可塑剤（D）を含む粉体塗料。

（iii）フッ素樹脂（A）、非フッ素樹脂（B）、0.7～23質量%のメタリック顔料（C）、および微粒子（E）を含む粉体塗料。

【0065】

粉体塗料（i）～（iii）におけるフッ素樹脂（A）、非フッ素樹脂（B）、メタリック顔料（C）それぞれの好ましい種類、それらの好ましい含有量、前記SP値との差の好ましい値は前記と同様である。

粉体塗料（i）～（iii）において、フッ素樹脂（A）および非フッ素樹脂（B）はそれぞれ、同じ粒子に含まれてもよく、異なる粒子に含まれてもよい。粉体塗料（i）～（iii）は、フッ素樹脂（A）を含有する粒子と、非フッ素樹脂（B）を含有し、フッ素樹脂（A）を含有しない粒子とを含むことが好ましい。フッ素樹脂（A）を含有する粒子は非フッ素樹脂（B）を含有してもよく含有しなくてもよい。

粉体塗料 (i) ~ (i i i) において、メタリック顔料 (C) は、独立した粒子として存在することが好ましい。メタリック顔料 (C) が、フッ素樹脂 (A) や非フッ素樹脂 (B) を含有する粒子とは別に、独立した粒子として存在することで、塗膜の P C I 値およびフリップフロップ値を大きくしやすい。

【 0 0 6 6 】

本発明における粉体塗料は、粉体塗料 (i i) または (i i i) であって前記フッ素樹脂 (A) の S P 値と前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値との差が、 $0.4 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ 以上であるものが特に好ましい。すなわち、以下の (i i - 1) または (i i i - 1) が特に好ましい。

(i i - 1) フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) 、 $0.7 \sim 23$ 質量 % のメタリック顔料 (C) 、および可塑剤 (D) を含み、前記フッ素樹脂 (A) の S P 値と前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値との差が、 $0.4 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ 以上である粉体塗料。

(i i i - 1) フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) 、 $0.7 \sim 23$ 質量 % のメタリック顔料 (C) 、および微粒子 (E) を含み、前記フッ素樹脂 (A) の S P 値と前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値との差が、 $0.4 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ 以上である粉体塗料。

なお、それぞれの S P 値との差の好ましい範囲は前記と同様である。

【 0 0 6 7 】

また、本発明における粉体塗料においては、前記フッ素樹脂 (A) の S P 値と前記非フッ素樹脂 (B) の S P 値との差を低下させうる成分は、含まれなくてもよいが、含まれる場合においても、前記 S P 値との差が $0.4 (J / c m ^ 3) ^ { 1 / 2 }$ 以上である状態に保持される範囲で含まれる。前記成分としては、フッ素樹脂 (A) と非フッ素樹脂 (B) の相溶を促進して、塗膜の層分離を阻害する成分が挙げられ、具体的には、結着剤、相溶化、界面活性剤等が挙げられる。

かかる成分が、前記範囲内で含まれる場合、塗膜中でのメタリック顔料 (C) の配向が均一になり、メタリック顔料 (C) が塗膜の最表層に露出しにくくなり、塗膜の耐候性と隠蔽性が向上する。

【 0 0 6 8 】

粉体塗料の製造方法としては、フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) およびメタリック顔料 (C) を混合することで製造される。必要に応じて、可塑剤 (D) 、微粒子 (E) 、および他の添加剤を混合してもよい。

可塑剤 (D) 、微粒子 (E) 、および他の添加剤を使用する場合、フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) およびメタリック顔料 (C) を混合する際またはそれらの混合物にこれらを添加してもよい。また、フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) またはそれらの混合物のいずれかまたは全部に、あらかじめ、可塑剤 (D) 、微粒子 (E) 、および/または他の添加剤を添加することもできる。その場合、可塑剤 (D) 、微粒子 (E) 、および/または他の添加剤を添加した、フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) またはそれらの混合物は、均一組成の粉体塗料や取扱いのし易さのために、必要に応じてペレットなどに成形し、次いで適度の大きさに粉砕することもできる。

【 0 0 6 9 】

混合方法としては、ドライブレンド法であってもよく、全部の成分を溶融混練したのち粉砕するものであってもよい。また、一部の成分を溶融混練および粉砕したのち、残りの成分とドライブレンド法で混合してもよい。

具体的には、フッ素樹脂 (A) 、非フッ素樹脂 (B) およびメタリック顔料 (C) を一括してまたは間隔をおいて順次ドライブレンド法によって混合する方法や、フッ素樹脂 (A) と非フッ素樹脂 (B) とをあらかじめ混合して得られる混合物とメタリック顔料 (C) とをドライブレンド法によって混合する方法が挙げられる。

メタリック顔料 (C) は、溶融混練によって粒子形状が破壊される恐れがあるため、ドライブレンド法で混合することが好ましい。

【 0 0 7 0 】

混合に用いる装置としては、高速ミキサ、V型ミキサ、反転ミキサ等が挙げられる。

熔融混練に用いる装置としては、1軸押出機、2軸押出機、遊星ギア等が挙げられる。混練物は、冷却後、ペレットとすることが好ましい。

粉碎に用いる装置としては、ピンミル、ハンマーミル、ジェットミル等の粉碎機が挙げられる。ドライブレンドに用いる装置としては、ハイスピードミキサ、ダブルコーンミキサ、ニーダ、ダンブラーミキサ、ミキシングシェーカ、ドラムシェーカ、ロックングシェーカ等が挙げられる。

粒子径の大きすぎる粉体や粒子径の小さすぎる粉体を除去するために、粉碎後に分級するのが好ましい。分級する場合、粒子径が $10\mu\text{m}$ 未満の粒子および粒子径が $100\mu\text{m}$ を超える粒子の少なくともいずれかを除去することが好ましい。

分級方法としては、ふるい分けによる方法、空気分級法等が挙げられる。

粉体塗料の平均粒子径は、50%平均体積粒度分布で $25\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。

【0071】

本発明の塗装物品の製造方法では、前記粉体塗料を、基材表面に塗布し、該粉体塗料を塗布した基材を、フッ素樹脂(A)および非フッ素樹脂(B)のガラス転移温度以上の温度で加熱したのち、冷却することで、基材表面に塗膜を形成する。これにより、基材と、基材表面に形成された塗膜とを有する塗装物品が得られる。

【0072】

基材としては、特に限定されず、無機物、有機物、有機無機複合材等が挙げられる。無機物としては、コンクリート、自然石、ガラス、金属(鉄、ステンレス、アルミニウム、銅、真鍮、チタン等)等が挙げられる。有機物としては、プラスチック、ゴム、接着剤、木材等が挙げられる。有機無機複合材としては、繊維強化プラスチック、樹脂強化コンクリート、繊維強化コンクリート等が挙げられる。

上記の中でも、金属が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。アルミニウム製の基材は、防食性に優れ、軽量で、外装部材等の建築材料用途に優れた性能を有する。

基材の形状、サイズ等は、特に限定はされない。

基材の例としては、コンボジットパネル、カーテンウォール用パネル、カーテンウォール用フレーム、ウィンドウフレーム等の建築用の外装部材、タイヤホイール等の自動車部材、建機、自動2輪のフレーム等が挙げられる。

【0073】

粉体塗料を基材に塗布する方法(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、プラズマ溶射法等の公知の方法が挙げられる。なかでも、得られる塗膜の表面平滑性に優れ、さらに塗膜の隠蔽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。

静電塗装法に用いられる粉体塗装ガンとしては、コロナ帯電型塗装ガンまたは摩擦帯電型塗装ガンが挙げられる。コロナ帯電型塗装ガンは、粉体塗料をコロナ放電処理して吹き付けるものである。摩擦帯電型塗装ガンは、粉体塗料を摩擦帯電処理して吹き付けるものである。

塗布条件は、フッ素樹脂(A)、非フッ素樹脂(B)の種類に応じて、公知の条件から適宜選定される。

【0074】

粉体塗料を塗布した基材を、フッ素樹脂(A)および非フッ素樹脂(B)のガラス転移温度以上の温度で加熱することで、フッ素樹脂(A)および非フッ素樹脂(B)が溶融し、平滑な塗膜が形成される。

粉体塗料を塗布した基材の加熱は、粉体塗料の基材への塗布と同時であってもよく、塗布したのちに加熱してもよく、または粉体塗料の塗布および加熱を繰り返してもよい。

粉体塗料が硬化剤を含む場合、粉体塗料が加熱溶融されるとほぼ同時に、組成物中の反応成分の硬化反応が開始する場合があるため、そのような場合は、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。

加熱温度および加熱時間は、粉体塗料の原料成分の種類や組成、所望する塗膜の厚さ等

10

20

30

40

50

により適宜設定される。加熱温度は、フッ素樹脂（Ａ）および非フッ素樹脂（Ｂ）のガラス転移温度以上の温度であれば特に限定されないが、１２０～３００ が好ましく、１４０～２５０ がより好ましく、１５０～２２０ が特に好ましい。

加熱時間は、２～６０分間が好ましく、５～５０分間がより好ましく、１０～４０分間が特に好ましい。粉体塗料が硬化剤を含まない場合は、５～６０分間がより好ましく、１０～５０分間が特に好ましい。加熱時間が前記下限値以上であれば、熔融膜中の液-液界面（層（Ａ）と層（Ｂ）との界面）にメタリック顔料（Ｃ）が良好に配向する。焼付け時間が前記上限値以下であれば、硬化剤の反応が進み密着性が良好である。

加熱後の冷却は、室温（２０～２５）まで冷却すればよく、急冷、徐冷いずれでもよく、基材から塗膜がはがれにくい点で、徐冷が好ましい。

10

【００７５】

本発明の塗装物品の製造方法において、粉体塗料の基材への塗布、加熱、冷却を含む塗装回数は１回であってもよく、複数回に分けて行ってもよい。塗装回数が複数回に分ける場合には、一度の塗装で塗膜の厚さが１０～３０μmに相当する塗装量で複数回に分けて塗装するのが好ましい。一度に塗装する量が多いと、形成される粉体の層が厚いため、粉体の層の中でメタリック顔料（Ｃ）の配向に乱れが生じやすく、その乱れが塗膜となったときに反映されやすい。塗装量が前記範囲の上限値以下であれば、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが生じにくい。塗装量が前記範囲の下限値以上であれば、膜厚にばらつきが少なく、メタリック顔料（Ｃ）が均一に配向できる。

【００７６】

20

上記のようにして、ＰＣＩ値が６以上、フリップフロップ値が１．２以上の塗膜が得られる。塗膜のＰＣＩ値は、７以上が好ましく、８以上がより好ましい。

塗膜のフリップフロップ値は、１．２以上が好ましく、１．３以上がより好ましい。

ＰＣＩ値およびフリップフロップ値がそれぞれ前記の下限値以上であれば、塗膜の耐候性が優れ、また、隠蔽性も良好である。なお、塗膜のＰＣＩ値及びフリップフロップ値についての上限はないが、通常、それぞれ、１０以下、３．０以下であるのが好ましい。

塗膜のＰＣＩ値およびフリップフロップ値は、ＳＰ値の差、粉体塗料全体における可塑剤（Ｄ）または微粒子（Ｅ）の含有量、メタリック顔料（Ｃ）の種類（金属粒子の比重、被覆物質のＳＰ値等）、熔融粘度等によって調整できる。たとえば被覆物質のＳＰ値とＳＰ値（Ｂ）やＳＰ値（Ｂ）との差が大きいほど、または樹脂間のＳＰ値の差が大きいほど、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが生じにくく、ＰＣＩ値やフリップフロップ値が前記の下限値以上となりやすい。また、可塑剤（Ｄ）または微粒子（Ｅ）の含有量が前記の好ましい範囲内であれば、ＰＣＩ値やフリップフロップ値が前記の下限値以上となりやすい。

30

【００７７】

塗膜の耐候性が優れる理由としては、以下のことが考えられる。

メタリック顔料（Ｃ）が塗膜の表層付近に存在すると、塗膜の表面平滑性が損なわれ、ＰＣＩ値が低くなる。ＰＣＩ値が前記の下限値以上である塗膜においては、塗膜の表層付近に存在するメタリック顔料（Ｃ）が少ない。

また、見る角度によって明るさ、色合いが変化して見える現象をフリップフロップ現象といい、角度が異なる光源からの反射成分の明度を比較することで、メタリック調の色相が評価される。基本的にメタリック調の色相が強いほど、鏡面反射成分が強くなるため、塗膜表面に対して垂直な方向の反射成分の明度は、照明角度が２５°の場合は強く、照明角度が７５°の場合は弱くなる。したがって、フリップフロップ値が大きいほど、メタリック調の色相が強いと評価できる。塗膜中のメタリック顔料（Ｃ）の配向に乱れがあったり、メタリック顔料（Ｃ）が塗膜の表層付近に存在したりすると、メタリック調の色相は弱くなる。そのため、フリップフロップ値が前記の下限値以上である塗膜においては、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが少なく、また、塗膜の表層付近に存在するメタリック顔料（Ｃ）が少ない。

40

これらの点から、ＰＣＩ値およびフリップフロップ値がそれぞれ前記下限値以上である

50

塗膜にあっては、メタリック顔料（Ｃ）は主に層（Ａ）と層（Ｂ）との界面付近に偏在し、また、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが少ないと判断できる。

【００７８】

このように、塗膜の最表層に層（Ａ）が存在すること、メタリック顔料（Ｃ）が主に層（Ａ）と層（Ｂ）との界面付近に偏在し、表層付近に存在するメタリック顔料（Ｃ）が少ないこと、メタリック顔料（Ｃ）の配向の乱れが少ないこと、そしてメタリック顔料（Ｃ）の含有量が前記の範囲内であることによって、優れた耐候性が得られると考えられる。すなわち、層（Ａ）はフッ素樹脂（Ａ）から構成されるため耐候性に優れる。また、塗膜の表層付近に存在したりブリードアウトしていたりするメタリック顔料（Ｃ）が少ないため、メタリック顔料（Ｃ）が腐食しにくい。また、メタリック顔料（Ｃ）が、層（Ａ）と層（Ｂ）との界面付近に配列することによって、その下側の層（Ｂ）への光の入射が抑制され、層（Ｂ）の劣化が抑制される。

10

【００７９】

塗膜の表面の水接触角は、１～５５度が好ましく、３～５０度が特に好ましい。水接触角が前記下限値以上であれば、鳥の糞や虫の死骸に由来する有機酸成分により、塗膜が浸食されにくく、また、塗膜表層へのカビの発生が抑制される（カビの発生は、外観不良につながる）。水接触角が前記上限値以下であれば、耐汚染性に優れる。

【００８０】

塗膜の厚さは、特に制限されないが、２０～１，０００μｍが好ましく、２０～５００μｍがより好ましく、２０～３００μｍがさらに好ましい。アルミニウムカーテンウォール等の高層ビル用の部材等の用途では、２０～９０μｍが好ましい。海岸沿いに設置してあるエアコンの室外機、信号機のポール、標識等の耐候性の要求が高い用途では、１００～２００μｍが好ましい。

20

【実施例】

【００８１】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。ただし本発明はこれらの実施例に限定されない。

後述の例１～１６のうち、例１～１０は実施例であり、例１１～１６は比較例である。各例で用いた材料を以下に示す。また、後述する表１～５において、「－」は、該当する成分などが含まれていないことや、該当する評価が実施していないなどを意味する。

30

【００８２】

〔使用材料〕

<フッ素樹脂（Ａ）>

フッ素樹脂（Ａ－１）：以下の製造例１で得た、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）／シクロヘキシルビニルエーテル（ＣＨＶＥ）／４－ヒドロキシブチルビニルエーテル（ＨＢＶＥ）＝５０／３５／１５（モル比）の共重合体。フッ素樹脂（Ａ－１）のＳＰ値は $18.4(J/cm^3)^{1/2}$ で、数平均分子量は１２，０００であり、フッ素含有量は２５質量％であった。

フッ素樹脂（Ａ－２）：以下の製造例２で得た、ＣＴＦＥ／tert-ブチルビニルエーテル（t-BuVE）／ＨＢＶＥ／ピバリン酸ビニル（ＶＰＶ）＝５０／１１／４／３５（モル比）の共重合体。フッ素樹脂（Ａ－２）のＳＰ値は $17.8(J/cm^3)^{1/2}$ であり、数平均分子量は１２，０００であり、フッ素含有量は２５質量％であった。

40

フッ素樹脂（Ａ－３）：ＰＶＤＦ（東岳社製、ＰＶＤＦ ＤＳ２０３）。フッ素樹脂（Ａ－３）のＳＰ値は $17.6(J/cm^3)^{1/2}$ であり、数平均分子量は２７０００であり、フッ素含有量は３３質量％であった。

【００８３】

〔製造例１：フッ素樹脂（Ａ－１）の製造〕

内容積２５０ｍＬのステンレス鋼製攪拌機付きオートクレーブに、ＣＨＶＥの５１．２ｇ、ＨＢＶＥの１３．３ｇ、キシレンの５５．８ｇ、エタノールの１５．７ｇ、炭酸カリウムの１．１ｇ、tert-ブチルパーオキシビバレート（ＰＢＰＶ）の５０質量％キシ

50

レン溶液の 0.7 g、および C T F E の 63.0 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、フッ素樹脂 (A - 1) を得た。

【0084】

[製造例 2 : フッ素樹脂 (A - 2) 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、t - B u V E の 10.4 g、H B V E の 13.2 g、V P V の 38.5 g、キシレンの 55.0 g、エタノールの 15.7 g、炭酸カリウムの 1.1 g、P B P V の 50 質量%キシレン溶液の 0.7 g、および C T F E の 63.0 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、フッ素樹脂 (A - 2) を得た。

10

【0085】

< ポリエステル樹脂 (B) >

ポリエステル樹脂 (B - 1) : 「CRYLCOAT 4890 - 0」、数平均分子量 (Mn) は 2,500、SP 値は $22.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であった。

ポリエステル樹脂 (B - 2) : 「ユピカコート GV - 740」、数平均分子量 (Mn) は 3,700、SP 値は $28.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であった。

アクリル樹脂 (B - 3) : 「ARUFON (東亜合成社製商標) UH - 2170」、数平均分子量 (Mn) は 15,500、SP 値は $18.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であった。

【0086】

20

< メタリック顔料 (C) >

メタリック顔料 (C - 1) : 「PCF7620A」(東洋アルミニウム社製)。被覆物質 : アクリル樹脂 (SP 値 : $21.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)、平均粒径 : 18 μm、アスペクト比 : 54.5。

メタリック顔料 (C - 2) : 「PCF7410」(東洋アルミニウム社製)。被覆物質 : アクリル樹脂 (SP 値 : $21.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)、平均粒径 : 28 μm、アスペクト比 : 35。

メタリック顔料 (C - 3) : 「41 - 0310」(BASF 社製)。被覆物質 : ステアリン酸 (SP 値 : $18.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)、平均粒径 : 9 μm、アスペクト比 : 300。

30

【0087】

< 可塑剤 (D) >

可塑剤 (D - 1) : 「Benzoflex 352」(イーストマンケミカル社製)、1,4 - シクロヘキサンジメタノールジベンゾエート、分子量 : 352、融点 : 118。

【0088】

< 微粒子 (E) >

微粒子 (E - 1) : 「AEROSIL (エボニック社商標) R972」、シリカ微粒子、BET 法による表面積 : $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径 : 16 nm。

【0089】

40

< 添加剤 >

硬化剤 : 「VESTAGON (エボニック社録商標) B - 1530」。ブロック化イソシアナート系硬化剤、反応温度 160。

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)。

脱ガス剤 : ベンゾイン。

表面調整剤 A : ビックケミー社商標 : BYK - 360P (ポリアクリレート系粉末)。

表面調整剤 B : ビックケミー社商標 : CERAFLOUR 960 (マイクロナイズド変性アマイドワックス、融点 : 145)。

【0090】

[製造例 3 ~ 11 : 粉体 (X - 1) ~ (X - 4)、(Y - 1) ~ (Y - 4)、(P - 1)

50

の製造]

表 1 ～ 3 に記載の成分を、表 1 ～ 3 に記載の量（単位：質量部）で、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、粉末状の混合物を得た。該混合物を、2 軸押し機（サーモプリズム社製、16 mm 押し機）を用いて、120 のバレル設定温度にて熔融混練を行い、ペレットを得た。該ペレットを粉碎機（F R I T S C H 社製、製品名：ロータースピードミル P 14）を用いて常温で粉碎し、150 メッシュによる分級を行い、平均粒子径が約 40 μ m の粉体（X - 1）～（X - 4）、（Y - 1）～（Y - 4）および（P - 1）を得た。なお、表 1 ～ 3 に記載の各成分の量は、成分の純分の値である。

【 0 0 9 1 】

【表 1】

		粉体(X)			
		X-1	X-2	X-3	X-4
フッ素樹脂(A)	A-1	72.3	—	—	75
	A-2	—	63.0	—	—
	A-3	—	—	91	—
可塑剤(D)	D-1	3.6	3.2	4.5	—
添加剤	硬化剤	19.3	29.1	—	20
	硬化触媒	0.0008	0.0008	—	0.0008
	脱ガス剤	0.5	0.5	0.5	0.5
	表面調整剤 A	1.4	1.4	1.7	1.5
	表面調整剤 B	2.9	2.9	2.3	3

【 0 0 9 2 】

【表 2】

		粉体(Y)			
		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
非フッ素樹脂(B)	B-1	78.4	—	—	81.6
	B-2	—	78.4	—	—
	B-3	—	—	78.4	—
可塑剤(D)	D-1	3.9	3.9	3.9	—
添加剤	硬化剤	11.5	11.5	11.5	12
	硬化触媒	0.00092	0.00092	0.00092	0.00096
	脱ガス剤	0.6	0.6	0.6	0.6
	表面調整剤 A	1.7	1.7	1.7	1.8
	表面調整剤 B	3.8	3.8	3.8	4

【 0 0 9 3 】

【表 3】

		粉体(P)
		P-1
フッ素樹脂(A)	A-1	20.8
非フッ素樹脂(B)	B-1	48.4
可塑剤(D)	D-1	3.5
添加剤	硬化剤	22.2
	硬化触媒	0.001
	脱ガス剤	0.7
	表面調整剤 A	1.5
	表面調整剤 B	3.0

【 0 0 9 4 】

〔製造例 1 2 : 粉体 (X - 5) の製造〕

粉体 (X - 1) の粒子表面に、特開 2 0 0 4 - 1 7 5 8 1 3 号公報記載の実施例 1 と同様の方法でメタリック顔料 (C - 1) を付着させて、粉体 (X - 5) を製造した。

【 0 0 9 5 】

〔例 1 ~ 1 6 〕

(粉体塗料の製造)

表 4、5 に記載の粉体 (粉体 (X)、粉体 (Y)、粉体 (P)、メタリック顔料 (C)、微粒子 (G)) を、表 4、5 に記載の量 (単位 : 質量部) でドライブレンドして粉体塗料を得た。ドライブレンドは、スパチュラーにて混合することにより行った。

10

【 0 0 9 6 】

(試験片の作製および評価)

得られた粉体塗料を用い、クロメート処理を行ったアルミニウム板 (基材) の一面に、粉体塗装ガンを備える静電塗装機 (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 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 μ m の塗膜 (硬化膜) 付きアルミニウム板を得た。これを試験片とし、以下の評価を実施した。結果を表 4、5 に示す。

ただし、塗膜にブリードアウトが生じたものについては、評価は行わなかった。塗膜にブリードアウトが生じたものは、表 4、5 の「塗膜状態」の欄に「ブリード」と記載した。ブリードアウトが生じなかったものは、「塗膜状態」を○ (良好) とした。

20

【 0 0 9 7 】

(フリップフロップ値)

塗膜表面におけるフリップフロップ値は、分光測色計 C M - 5 1 2 m 3 A (コニカミノルタ社製) を用いて測定した。

【 0 0 9 8 】

(P C I 値)

塗膜表面における P C I 値は、P C I (パウダーコーティングインスティテュート) による平滑性目視判定用標準板を用いて判定した。

【 0 0 9 9 】

(隠蔽性)

30

隠蔽力試験用の白黒スチール製パネル (M E T O P A C P A N E L S 社製) 上に、上記 (試験片の作製) と同様の手順で粉体塗料を塗装し、白板上の L 値と黑板上の L 値を測定した。その結果から、黑板上 L 値 / 白板上 L 値 $\times$ 1 0 0 により、隠蔽率 (%) を算出した。測色はスガ試験機製の分光測色計 S C - T を使用して測定した。その結果から以下の基準で隠蔽性を評価した。

○ (良好) : 隠蔽率 9 0 % 以上。 (やや不良) : 隠蔽率 7 0 % 以上 9 0 % 未満。

× (不良) : 隠蔽率 7 0 % 未満。

【 0 1 0 0 】

(促進耐候性 (光沢保持率および色差 ΔE))

試験片について、J I S B 7 7 5 3 : 2 0 0 7 (サンシャインウェザオメータ方式) に準拠した促進耐候性試験機を使用し、試験時間を 3 0 0 0 時間として促進耐候性試験を行った。試験前の塗膜の 6 0 ° 鏡面光沢値を 1 0 0 % として、試験後の塗膜の 6 0 ° 鏡面光沢値の保持率 (光沢保持率) (%) を求めた。6 0 ° 鏡面光沢値は、光沢計 (m i c r o - T R I - g r o s s B Y K 社製 : 入反射角 6 0 °) にて測定した。また、試験前後の色差 ΔE を色差計 (ミノルタ社製 : C R - 3 0 0) にて測定した。

40

【 0 1 0 1 】

(密着性)

試験片の塗膜を 1 mm 間隔 1 0 0 マスの碁盤目状にカットし、その上に粘着テープを貼付し、その後、粘着テープを剥離したときに、1 0 0 マスのうち、粘着テープによって剥離しなかったマス目の数 n (n / 1 0 0) から、以下の基準で塗膜の密着性を評価した。

50

○（良好）：nが90個以上。 ×（不良）：nが89個以下。

【0102】

【表4】

	樹脂等 SP 値	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
		29.1	29.1	29.1	—	—	—	49.5	24
配合 (質量部)	粉体(X)	—	—	—	48.5	—	48.5	—	—
	粉体(Y)	—	—	—	—	48.5	—	—	—
	粉体(P)	—	—	—	—	—	—	—	—
	メタリック 顔料(C)	—	—	—	—	—	—	—	—
	微粒子(E)	—	—	—	—	—	—	—	—
評価 結果	フリップフロップ値	1.3	1.2	1.5	1.3	1.2	1.4	1.2	1.6
	PCI 値	8	8	8	9	9	8	8	8
	隠蔽性(%)	92	90	91	91	92	93	90	98
	促進耐候性(光沢保持率%)	85	83	84	88	82	85	81	80
	促進耐候性(色差ΔE 値)	2.7	2.6	2.9	2.1	2.5	2.9	1.9	2.8
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○

【0103】

10

20

30

40

【表 5】

	樹脂等 SP 値	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16
		X-1	—	29.3	22.5	—	3	97	—
配合 (質量部)	粉体(X)	X-2	—	—	—	—	—	—	—
		X-3	—	—	—	—	—	—	—
		X-4	—	27.0	—	29.1	—	—	—
		X-5	—	—	—	—	—	—	32.1
		18.4/21.0	—	—	—	—	—	—	—
	粉体(Y)	Y-1	—	70.2	52.5	—	94	—	—
		Y-2	—	—	—	—	—	—	—
		Y-3	—	—	—	—	—	—	—
		Y-4	—	63.0	—	67.9	—	—	67.9
	22.8	—	—	—	—	—	—	—	—
	粉体(P)	P-1	97	—	—	—	—	—	—
		18.4/22.8	—	—	—	—	—	—	—
	メタリック 顔料(C)	C-1	3	0.5	25	3	3	3	—
		C-2	—	—	—	—	—	—	—
		C-3	—	—	—	—	—	—	—
	微粒子(E)	—	—	—	—	—	—	—	—
		7	—	—	—	—	—	—	—
	フリップフロップ値	1.4	1.2	1.5	—	1.1	1.0	—	1.1
	PCI 値	8	6	8	—	5	8	—	8
	隠蔽性(%)	92	93	62	—	82	66	—	68
評価 結果	促進耐候性(光沢保持率%)	○	○	×	—	×	×	—	×
	促進耐候性(色差ΔE 値)	87	81	67	—	77	23	—	36
	密着性	2.6	2.8	3.8	—	3.5	8.3	—	5.4
		100/100	100/100	100/100	—	100/100	0/100	—	100/100
	塗膜状態	○	○	○	ブリード	○	○	ブリード	○

【 0 1 0 4 】

上記結果に示すように、例 1 ～ 1 0 の塗膜は、耐候性に優れていた。また、隠蔽性、基材に対する密着性にも優れていた。

メタリック顔料(C)の含有量が0.7質量%未満の例 1 1 の塗膜、フリップフロップ値が1.2未満かつPCI値が6未満の例 1 3 の塗膜、フリップフロップ値が1.2未満の例 1 4 の塗膜はそれぞれ、耐候性に劣っていた。また、隠蔽性も悪かった。特に例 1 4 では、基材への密着性の結果も不良であった。

メタリック顔料(C)の含有量が23質量%超の例 1 2 の塗膜、非フッ素樹脂(B)を含まない例 1 5 の塗膜は、ブリードアウトが生じていた。色相および密着性以外の評価は行わなかったが、メタリック顔料(C)が塗膜表面に露出しているため、これらの塗膜の

耐候性は低い。

結合剤を用いてメタリック顔料（Ｃ）を粉体（Ｘ－１）の粒子表面に付着させた粉体（Ｘ－５）を用いた例１６の塗膜は、耐候性に劣っていた。また、隠蔽性も悪かった。これは、粉体とメタリック顔料の結合力が強すぎて、メタリック顔料が十分に配向しなかったためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【０１０５】

本発明は、建築、自動車、航空機、電気製品、信号機、標識などの種々の製品、特に、耐候性の要求の高い種々の分野の製品の塗装に幅広く使用できる。

なお、２０１５年９月７日に出願された日本特許出願２０１５－１７５７２３号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 俊
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

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 国際公開第2012/048650(WO, A1)
特開平07-026125(JP, A)
国際公開第2014/002964(WO, A1)
特開平09-071734(JP, A)
特表昭59-501550(JP, A)
国際公開第2015/016185(WO, A1)
特開昭53-143630(JP, A)
特開2004-115696(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B05D 1/00 - 7/26