



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108025329 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201680051820.0

(22) 申请日 2016.09.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108025329 A

(43) 申请公布日 2018.05.11

(30) 优先权数据
2015-175723 2015.09.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/076025 2016.09.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/043447 JA 2017.03.16

(73) 专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 尾知修平 相川将崇 斋藤俊

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
B05D 5/06 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 127/12 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2015016185 A1, 2015.02.05
WO 2015016185 A1, 2015.02.05
US 4544600 A, 1985.10.01
CN 101965384 A, 2011.02.02
US 2013048917 A1, 2013.02.28
DE 102004034645 A1, 2006.02.09
WO 02087339 A1, 2002.11.07
WO 9521216 A1, 1995.08.10

审查员 侯丹峰

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

涂装物品的制造方法

(57) 摘要

提供使用粉体涂料得到具备耐候性优异的涂膜的涂装物品的制造方法。一种涂装物品的制造方法,其特征在于,将包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)及金属颜料(C)的粉体涂料涂布于基材表面,将涂布有该粉体涂料的基材在前述氟树脂(A)及前述非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上的温度下加热后,进行冷却,从而在基材表面形成涂膜,前述金属颜料(C)的含量相对于前述粉体涂料的总量为0.7~23质量%,前述涂膜的PCI值为6以上、并且随角异色值为1.2以上。

1. 一种涂装物品的制造方法,其特征在于,将包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)及金属颜料(C)且所述金属颜料(C)与含有所述氟树脂(A)、所述非氟树脂(B)的颗粒分开地以独立的颗粒的形式存在的粉体涂料涂布于基材表面,将涂布有该粉体涂料的基材在所述氟树脂(A)及所述非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上的温度下加热后,进行冷却,从而在基材表面形成涂膜,

所述粉体涂料还包含熔点为60~200℃、分子内具有环状烃基的增塑剂(D),

所述金属颜料(C)的含量相对于所述粉体涂料的总量为0.7~23质量%,所述涂膜的PCI值为6以上、并且随角异色值为1.2以上,

其中,PCI值为使用基于粉末涂装协会的平滑性目视判定用标准板对涂膜表面的平滑性进行判定而得到的值,随角异色值为通过“以相对于涂膜表面垂直的方向为基准(0°)、以照明角度25°、受光角度0°测定的高亮时的亮度(25°)”/“以相对于涂膜表面垂直的方向为基准、以照明角度75°、受光角度0°测定的阴影时的亮度(75°)”求出的值,

所述非氟树脂(B)的SP值-所述氟树脂(A)的SP值为 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,

所述粉体涂料整体中的氟树脂(A)与非氟树脂(B)的质量比(A/B)为90/10~10/90。

2. 根据权利要求1所述的涂装物品的制造方法,其中,所述金属颜料(C)是用覆盖物质覆盖金属颗粒而成的。

3. 根据权利要求2所述的涂装物品的制造方法,其中,所述覆盖物质的SP值高于所述氟树脂(A)的SP值、并且低于所述非氟树脂(B)的SP值。

4. 根据权利要求1所述的涂装物品的制造方法,其中,相对于所述粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份,包含0.1~40质量份的所述增塑剂(D)。

5. 根据权利要求1或2所述的涂装物品的制造方法,其中,所述粉体涂料还包含微粒(E),所述微粒(E)由选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛及氧化锌中的至少1种形成、比表面积为 $10\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒径处于0.1~100nm的范围。

6. 根据权利要求5所述的涂装物品的制造方法,其中,相对于所述粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份,包含0.01~10质量份的所述微粒(E)。

7. 根据权利要求1或2所述的涂装物品的制造方法,其中,将涂布有该粉体涂料的基材在120~300℃下加热后,通过骤冷或缓冷冷却至20~25℃。

涂装物品的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂装物品的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来的地球温暖化、臭氧层破坏、酸雨等地球规模的环境破坏是国际性的问题。地球环境污染对策成为当务之急,目前,在各国进行了各种排出限制。其中,有机溶剂等挥发性有机化合物(VOC)向大气中的排出问题较为严重,在加强VOC排出限制的情况下,正在推进脱VOC化。

[0003] 以往,使用包含有机溶剂的涂料形成涂膜,但在脱VOC化的推进中,粉体涂料逐渐被广泛使用。粉体涂料由于不含有有机溶剂,因此涂装时无需废气处理、废水处理,进而还可以进行回收再利用,环境负荷极低。

[0004] 近年来,在建筑、汽车等各种领域中,对金属样色调的涂膜的需求提高。金属样色调的涂膜的形成一般使用包含铝粉等金属颜料的涂料(以下,也称为金属涂料。)

[0005] 但是,金属涂料为粉体涂料的情况下,与溶剂系、水系的情况相比,金属颜料在形成的涂膜的表面容易露出(渗出)。金属颜料的露出会使涂膜的外观恶化。

[0006] 针对这样的问题,例如提出了以下的(1)的粉体涂料组合物。

[0007] (1)一种粉体涂料组合物,其是用特定的聚合物将基体金属颜料的表面附着有着色颜料的着色金属颜料的表面覆盖、并且在残留溶剂量为5重量%以下的粉体涂料用着色金属颜料0.1~30重量份中干式混合涂料树脂粉末100重量份而成的(专利文献1)。

[0008] 另一方面,作为粉体涂料,主要使用了丙烯酸类树脂系粉体涂料、聚酯树脂系粉体涂料、或环氧树脂系粉体涂料。但是,由这些粉体涂料形成的涂膜的耐候性差。

[0009] 针对这样的问题,例如提出了以下的(2)的粉体涂料组合物。

[0010] (2)一种层分离型的粉体涂料组合物,其是将含有氟树脂10~50质量份、聚酯树脂10~90质量份及颜料10~50质量份的混合物熔融混炼并冷却后粉碎而得到的粉体涂料,通过使该粉体涂料熔融·固化,从而上述氟树脂与上述聚酯树脂发生层分离而不相容化(专利文献2)。

[0011] 使用所述层分离型的粉体涂料组合物的情况下,可以以1次涂装形成包含基材侧的聚酯树脂层与空气侧的氟树脂层的2层结构的涂膜,该涂膜在空气侧具有氟树脂层,因此耐候性优异。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开平09-071734号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2011-012119号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 但是,根据本发明人等的研究,使用上述(1)、(2)的粉体涂料组合物形成的涂膜的耐候性未必充分。

[0018] 本发明的目的在于,提供使用粉体涂料能够制造具备耐候性优异的涂膜的涂装物品的涂装物品的制造方法。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等深入研究的结果为,得到以下见解。

[0021] 在前述(1)的粉体涂料组合物的情况下,虽然对涂膜的外观进行了考虑,但未对金属颜料在形成的涂膜中的取向进行考虑。

[0022] 金属涂料为粉体涂料的情况下,与溶剂系、水系的情况相比,形成的涂膜中的金属颜料的取向容易紊乱。若金属颜料的取向存在紊乱,则存在于涂膜的表层等的金属颜料容易腐蚀。另外,若金属颜料的取向存在紊乱,则涂膜的遮盖性变低。

[0023] 如果增多金属颜料的含量,则遮盖性提高,但存在于涂膜的表层的金属颜料的量变多、会腐蚀的金属颜料变多,从而涂膜的耐候性变得更低。

[0024] 前述(2)的粉体涂料组合物的情况下,作为颜料记载了光亮颜料等,且作为光亮颜料记载了铝粉等,但与前述(1)的粉体涂料组合物同样地,未对金属颜料在形成的涂膜中的取向进行考虑。而且,根据本发明人等的研究,作为(2)的粉体涂料组合物中的颜料使用金属颜料的情况下,金属颜料的取向容易紊乱,与上述同样地,涂膜的耐候性变得不充分。

[0025] 本发明是基于上述见解而作出的,其提供将以下内容作为主旨的涂装物品的制造方法。

[0026] <1>一种涂装物品的制造方法,其特征在于,将包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)及金属颜料(C)的粉体涂料涂布于基材表面,将涂布有该粉体涂料的基材在前述氟树脂(A)及前述非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上的温度下加热后,进行冷却,从而在基材表面形成涂膜,

[0027] 前述金属颜料(C)的含量相对于前述粉体涂料的总量为0.7~23质量%,前述涂膜的PCI值为6以上、并且随角异色值为1.2以上。

[0028] 其中,PCI值为使用基于粉末涂装协会的平滑性目视判定用标准板对涂膜表面的平滑性进行判定而得到的值。随角异色值为通过“以相对于涂膜表面垂直的方向为基准(0°)、以照明角度25°、受光角度0°测定的高亮时的亮度(25°)”/“以相对于涂膜表面垂直的方向为基准、以照明角度75°、受光角度0°测定的阴影时的亮度(75°)”求出的值。

[0029] <2>根据<1>所述的制造方法,其中,前述氟树脂(A)的SP值与前述非氟树脂(B)的SP值之差([非氟树脂(B)的SP值]-[氟树脂(A)的SP值])为 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

[0030] <3>根据<3>或<2>所述的制造方法,其中,前述粉体涂料整体中的氟树脂(A)与非氟树脂(B)的质量比(A/B)为90/10~10/90。

[0031] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的制造方法,其中,前述金属颜料(C)是用覆盖物质覆盖金属颗粒而成的。

[0032] <5>根据<4>所述的制造方法,其中,前述覆盖物质的SP值高于前述氟树脂(A)的SP值、并且低于前述非氟树脂(B)的SP值。

[0033] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的制造方法,其中,前述粉体涂料还包含分子内具有环状烃基的增塑剂(D)。

[0034] <7>根据<6>所述的涂装物品的制造方法,其中,相对于前述粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份,包含0.1~40质量份的前述增塑剂(D)。

[0035] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的制造方法,其中,前述粉体涂料还包含微粒(E),所述微粒(E)由选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛及氧化锌中的至少1种形成、比表面积为 $10\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒径处于 $0.1\sim 100\text{nm}$ 的范围。

[0036] <9>根据<8>所述的制造方法,其中,相对于前述粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份,包含0.01~10质量份的前述微粒(E)。

[0037] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的制造方法,其中,将涂布有该粉体涂料的基材在 $120\sim 300^\circ\text{C}$ 下加热后,通过骤冷或缓冷冷却至 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 。

[0038] 发明的效果

[0039] 根据本发明的涂装物品的制造方法,使用粉体涂料能够制造具备耐候性优异的涂膜的涂装物品。

具体实施方式

[0040] 以下术语的定义适用于本说明书及权利要求书。

[0041] “SP值”(溶解参数)是将内聚能密度、即1分子的单位体积的蒸发能开平方而得到的值,是表示单位体积的极性的的大小的指标。SP值是通过Fedros法算出的(参照文献:R.F.Fedros,Polym.Eng.Sci.,14(2)147(1974))。

[0042] 树脂的“熔点”是指以差示扫描量热测定(DSC)法测定的熔融峰的温度。

[0043] 树脂的“玻璃化转变温度”是指以差示扫描量热测定法测定的中间点玻璃化转变温度。

[0044] 树脂的“反应性基团”是指与固化剂等反应而引起分子间的交联的官能团。

[0045] 氟树脂的“氟含量”是指构成氟树脂的氟原子相对于全部原子(100质量%)的比率(质量%)。

[0046] “增塑剂”是指具有与树脂的相容性、对树脂赋予柔软性的化合物。

[0047] “干混”是指在将2种以上的粉体混合时将2种以上的粉体混合而不使粉体熔融、而且不添加溶剂。

[0048] “(甲基)丙烯酸酯”为丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的统称,“(甲基)丙烯酸”为“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”的统称。

[0049] “单元”是指,存在于聚合物中而构成聚合物的、源自单体的部分。需要说明的是,以下,根据情况,将源自各单体的单元以在其单体名上加上“单元”的名称而命名。

[0050] “PCI值”为使用基于粉末涂装协会(PCI)的平滑性目视判定用标准板对涂膜表面的平滑性进行判定而得到的值。前述标准板有1~10这10种,数字越大,平滑性越优异。通过目视对比涂膜表面的平滑性与标准板的平滑性,判定涂膜表面的平滑性相当于哪种标准板。

[0051] “随角异色值”为通过“以相对于涂膜表面垂直的方向为基准(0°)、以照明角度 25° 、受光角度 0° 测定的高亮时的亮度(25°)”/“以相对于涂膜表面垂直的方向为基准、以照明角度 75° 、受光角度 0° 测定的阴影时的亮度(75°)”求出的值。

[0052] 高亮时的亮度(25°)简而言之是指从相对于与涂膜表面垂直的轴为 25° 的角度照

明、反射的光中,相对于涂膜表面垂直的方向的光的亮度。

[0053] 阴影时的亮度(75°)简而言之是指从相对于与涂膜表面垂直的轴为75°的角度照明、反射的光中,相对于涂膜表面垂直的方向的光的亮度。

[0054] 它们的亮度可以通过变角测色测定法来测定。例如可以使用KONICAMINOLTA, INC. 制的分光色度计CM-512m3A来测定。

[0055] 本发明中的粉体涂料包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)、及0.7~23质量%的金属颜料(C)。本发明中的粉体涂料根据需要可以包含增塑剂(D)、微粒(E)、其它添加剂。

[0056] 作为氟树脂(A),可列举出氟烯烃的均聚物或共聚物。共聚物的情况下,可列举出氟烯烃与除氟烯烃以外的含氟单体和/或不具有氟原子的单体的共聚物。

[0057] 氟烯烃优选自由四氟乙烯(以下,也记为“TFE”。)、氯三氟乙烯(以下,也记为“CTFE”。)、六氟丙烯、偏氟乙烯及氟乙烯组成的组中的1种以上,特别优选TFE、或CTFE。若氟烯烃具有氯原子,则能够将氟树脂(A)的玻璃化转变温度设计为50℃以上,能够抑制涂膜的粘连。另外,使根据需要配混的其它颜料(F)等(特别是酞菁蓝、酞菁绿等有色的有机颜料)在氟树脂(A)中容易分散。

[0058] 氟烯烃可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0059] 作为除氟烯烃以外的含氟单体,可列举出氟(烷基乙烯基醚)、全氟(烷基乙烯基醚)等。含氟单体可以具有反应性基团。

[0060] 作为不具有氟原子的单体,可列举出具有反应性基团的单体和不具有氟原子及反应性基团的其它单体(以下,称为“其它单体”)。

[0061] 不具有氟原子的单体具有反应性基团的情况下,反应性基团优选羟基、羧基、或氨基。其中,包含异氰酸酯系固化剂(特别是封端化异氰酸酯系固化剂)作为后述的固化剂的情况下,从固化速度优异的方面出发,优选羟基、或羧基。

[0062] 作为具有羟基的单体,例如可列举出烯丙醇、羟基烷基乙烯基醚(2-羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、环己二醇单乙烯基醚等)、羟基烷基烯丙基醚(2-羟基乙基烯丙基醚等)、羟基链烷酸乙烯酯(羟基丙酸乙烯酯等)、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯((甲基)丙烯酸羟基乙酯等)等。

[0063] 作为具有羧基的单体,可列举出(甲基)丙烯酸、羧基烷基乙烯基醚、羧基烯丙基醚等。

[0064] 另外,对共聚物的官能团赋予羧基的情况下,例如可以在得到包含基于前述具有羟基的单体的单元的共聚物后使该共聚物与酸酐反应而得到酯键及羧基。

[0065] 作为酸酐,可列举出琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、1,2-环己烷二羧酸酐(六氢邻苯二甲酸酐)、顺-4-环己烯-1,2-二羧酸酐、邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、马来酸酐等。

[0066] 作为酸酐,从溶解性及容易与羟基反应的方面出发,优选琥珀酸酐。

[0067] 作为其它单体,例如可列举出烯烃、乙烯基醚等。

[0068] 作为烯烃,例如可列举出乙烯、丙烯、异丁烯等。作为乙烯基醚,例如可列举出环烷基乙烯基醚(环己基乙烯基醚(以下,也记为“CHVE”。)等)、烷基乙烯基醚(壬基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、己基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚等)。

[0069] 作为其它单体,从能够将氟树脂(A)的玻璃化转变温度设计为50℃以上、能够抑制

涂膜的粘连的方面出发,优选环烷基乙烯基醚、特别优选CHVE。

[0070] 对于氟树脂(A)中的源自氟烯烃的单元的比率,在氟树脂(A)中的全部单元(100摩尔%)中优选5~100摩尔%、更优选10~90摩尔%、特别优选20~80摩尔%。氟烯烃单元的比率为前述下限值以上时,涂膜的耐候性更优异。氟烯烃单元的比率为90摩尔%以下时,氟树脂(A)容易成为非结晶性、能够形成密合性、平滑性优异的涂膜。

[0071] 对于氟树脂(A)中的源自不具有氟原子、具有反应性基团的单体的单元的比率,在氟树脂(A)中的全部单元(100摩尔%)中优选0.5~20摩尔%、特别优选1~15摩尔%。前述比率为前述下限值以上时,与涂膜中的树脂(B)的层间的密合性优异。前述比率为前述上限值以下时,涂膜的耐擦伤性优异。

[0072] 对于氟树脂(A)中的源自其它单体的单元的比率,在氟树脂(A)中的全部单元(100摩尔%)中优选9.5~60摩尔%、更优选20~60摩尔%、特别优选30~50摩尔%。前述比率为前述下限值以上时,氟树脂(A)的玻璃化转变温度适当,容易制造粉体涂料。前述比率为前述上限值以下时,与涂膜中的树脂(B)的层间的密合性优异。

[0073] 氟树脂(A)的数均分子量优选3000~50000、更优选5000~30000。氟树脂(A)的数均分子量为前述下限值以上时,涂膜的耐水性、耐盐水性优异。氟树脂(A)的数均分子量为前述上限值以下时,涂膜的表面平滑性优异。

[0074] 本说明书中,数均分子量及质均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC)法以聚苯乙烯换算求出的值。

[0075] 氟树脂(A)的羟值优选5~100mgKOH/g、更优选10~80mgKOH/g。氟树脂(A)的羟值为前述下限值以上时,涂膜中的层(A)与层(B)之间的密合性优异。氟树脂(A)的羟值为前述上限值以下时,在100℃以上的高温和10℃以下的低温下的温度循环下的涂膜的耐裂纹性优异。

[0076] 羟值的测定根据JIS K 1557-1:2007(ISO14900:2001)来进行。

[0077] 氟树脂(A)的熔点优选300℃以下、更优选200℃以下、特别优选180℃以下。氟树脂(A)的熔点为前述上限值以下时,涂膜的表面平滑性优异。氟树脂(A)的熔点优选60℃以上、更优选70℃以上、进一步优选80℃以上。

[0078] 氟树脂(A)的玻璃化转变温度优选40~150℃、更优选45~120℃、特别优选50~100℃。氟树脂(A)的玻璃化转变温度为前述下限值以上时,容易制造粉体涂料。氟树脂(A)的玻璃化转变温度为前述上限值以下时,涂膜的表面平滑性优异。

[0079] 氟树脂(A)的SP值优选16.0~20.0(J/cm³)^{1/2}、更优选16.5~19.5(J/cm³)^{1/2}、特别优选17.0~19.0(J/cm³)^{1/2}。

[0080] SP值为以Fedors法根据下式计算出的值。

$$[0081] \quad (\text{SP值}) = (\Delta H/V)^{1/2}$$

[0082] 其中,式中, ΔH 表示摩尔蒸发热(cal), V 表示摩尔体积(cm³)。 ΔH 及 V 可以使用“POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol.14, No.2, 151-153(1974)”中记载的原子团的摩尔蒸发热的合计(ΔH)和摩尔体积的合计(V)。

[0083] SP值表示,数值之差小者彼此容易互混(相容性高)、数值之差大者彼此难以混合。

[0084] 作为氟树脂(A),只要为能够用作粉体涂料的氟树脂就可以适宜使用。具体而言,可列举出Lumiflon 710、710F(旭硝子株式会社注册商标)、Zeffle(DAIKIN INDUSTRIES,

Ltd. 商标)、KYNAR (Arkema株式会社商标)、ZB-F1000 (大连振邦公司商标)、ETERFLON (ETERNAL株式会社商标)、DS203 (东岳神舟株式会社商标)。

[0085] 作为非氟树脂(B),为不含有氟原子的树脂,例如可列举出聚酯树脂、丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等。从在粉体涂料的熔融、固化过程中容易发生层分离而不与氟树脂(A)相容的方面出发,优选自由聚酯树脂、丙烯酸类树脂及环氧树脂组成的组中的至少1种。其中,从对基材的密合性优异的方面、氟树脂(A)不易混入由该非氟树脂(B)形成的层的方面出发,优选聚酯树脂或丙烯酸类树脂,特别优选聚酯树脂。

[0086] 使用聚偏氟乙烯(以下,也记为“PVDF”)作为氟树脂(A)的情况下,从涂膜中的以氟树脂(A)或其固化物为主成分的层(以下,也记为“层(A)”)与以非氟树脂(B)或其固化物为主成分的层(以下,也记为“层(B)”)间的密合性优异的方面出发,优选包含丙烯酸类树脂作为非氟树脂(B)。

[0087] 聚酯树脂为具有源自多元羧酸化合物的单元和源自多元醇化合物的单元的聚合物,多元羧酸单元与多元醇单元以酯键连结。聚酯树脂根据需要可以具有除这2种单元以外的其它单元(例如源自羟基羧酸化合物(其中多元羧酸化合物除外。)的单元等)。聚酯树脂在聚合链的末端至少具有羧基或羟基中的任一者。

[0088] 作为多元羧酸化合物,可列举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三酸、均苯四酸、邻苯二甲酸酐等。从固化膜的耐候性优异的方面出发,优选间苯二甲酸。

[0089] 作为多元醇化合物,从与基材的密合性及固化膜的柔软性优异的方面出发,优选脂肪族多元醇或脂环族多元醇,更优选脂肪族多元醇。

[0090] 作为多元醇化合物,可列举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、螺二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己烷二甲醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇等。

[0091] 多元醇化合物优选新戊二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、或三羟甲基丙烷,从获得容易的方面出发,特别优选新戊二醇或三羟甲基丙烷。

[0092] 从能够适当降低涂膜的熔融粘度的方面出发,聚酯树脂的数均分子量优选5000以下。从能够适当降低涂膜的熔融粘度的方面出发,聚酯树脂的质均分子量优选2000~20000、特别优选2000~10000。

[0093] 优选的是聚酯树脂的数均分子量为5000以下、并且质均分子量为2000~20000,特别优选的是数均分子量为5000以下、并且质均分子量为2000~10000。

[0094] 作为聚酯树脂的市售品,可列举出“CRYLCOAT (DAICEL-ALLNEX LTD. 商标、以下也相同) 4642-3”、“CRYLCOAT4890-0”、“U-Pica Coat (Japan U-pica Co.Ltd商标、以下也相同)GV-250”、“U-Pica Coat GV-740”、“U-Pica Coat GV-175”、“Uralac (DSM株式会社商标) 1680”等。

[0095] 丙烯酸类树脂为具有基于(甲基)丙烯酸酯的单元的聚合物。

[0096] 作为丙烯酸类树脂,优选具有羧基、羟基、磺基等反应性基团的丙烯酸类树脂。该丙烯酸类树脂提高其它颜料(F)的分散性。

[0097] 丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度优选30~60℃。玻璃化转变温度为前述下限值以上时,涂膜不易粘连,另一方面,为前述上限值以下时,涂膜的表面平滑性更优异。

[0098] 丙烯酸类树脂的数均分子量优选5000~10万、特别优选3万~10万。丙烯酸类树脂的数均分子量为前述下限值以上时,涂膜不易粘连,另一方面,为前述上限值以下时,涂膜的表面平滑性优异。

[0099] 丙烯酸类树脂的质均分子量优选6000~15万、更优选1万~15万、特别优选1.5万~15万。丙烯酸类树脂的质均分子量为前述下限值以上时,涂膜不易粘连。丙烯酸类树脂的质均分子量为前述上限值以下时,涂膜的表面平滑性优异。

[0100] 丙烯酸类树脂具有羧基的情况下,丙烯酸类树脂的酸值优选150~400mgKOH/g。丙烯酸类树脂的酸值为前述下限值以上时,有其它颜料(F)的分散性提高效果,另一方面,为前述上限值以下时,涂膜的耐湿性优异。

[0101] 丙烯酸类树脂例如可以通过利用公知的自由基聚合等将(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯聚合的方法而得到。

[0102] 作为丙烯酸类树脂的市售品,可列举出“FINEDIC(DIC株式会社商标、以下也相同)A-249”、“FINEDIC A-251”、“FINEDIC A-266”、“Almatex(三井化学株式会社商标、以下也相同)PD6200”、“Almatex PD7310”、“Sunpex(三洋化成工业株式会社商标)PA-55”等。

[0103] 环氧树脂为分子内具有2个以上环氧基的化合物(预聚物)。环氧树脂还可以具有除环氧基以外的其它反应性基团。

[0104] 作为环氧树脂,例如可列举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂等。

[0105] 作为环氧树脂的市售品,可列举出“EPIKOTE(三菱化学株式会社商标、以下也相同)1001”、“EPIKOTE 1002”、“EPIKOTE 4004P”、“EPICLON(DIC株式会社商标、以下也相同)1050”、“EPICLON 3050”、“EPOTOTO(新日铁住金化学株式会社商标、以下也相同)YD-012”、“EPOTOTO YD-014”、“Denacol(Nagase ChemteX Corporation商标)EX-711”、“EHPE3150(Daicel Corporation商标)”等。

[0106] 作为聚氨酯树脂,可列举出使多元醇(丙烯酸类多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙二醇、环氧丙烷等)与异氰酸酯化合物混合而得到的混合物、或反应而得到的树脂,优选包含粉体的多元醇(丙烯酸类多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇)和粉体的异氰酸酯化合物的混合物。

[0107] 非氟树脂(B)由于不具有氟原子,因此有相较于氟树脂(A),SP值大的倾向。

[0108] 氟树脂(A)的SP值(以下,也记为“SP值(A)”)与非氟树脂(B)的SP值(以下,也记为“SP值(B)”)之差优选 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、更优选 $0.4\sim 16(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、进一步优选 $0.8\sim 14(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、特别优选 $1.0\sim 12(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

[0109] SP值之差为前述下限值以上时,通过在将包含氟树脂(A)和非氟树脂(B)的粉体涂料涂装于基材后,加热至氟树脂(A)及非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上,氟树脂(A)及非氟树脂(B)熔融、容易发生层分离。SP值之差为前述上限值以上时,涂膜中的层(A)与层(B)间的密合性优异。

[0110] 非氟树脂(B)的SP值优选 $18.0\sim 30.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、更优选 $18.5\sim 29.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、特别优选 $19.0\sim 29.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

[0111] 需要说明的是,氟树脂(A)含有2种以上氟树脂的情况下,对于前述SP值之差,将前述2种以上氟树脂的SP值中最大的SP值作为SP值(A)。

[0112] 非氟树脂(B)含有2种以上的树脂的情况下,对于前述SP值之差,将前述2种以上非

氟树脂的SP值中最小的SP值作为SP值(B)。

[0113] 金属颜料(C)由单独的金属颗粒形成、或由被覆盖物质覆盖的金属颗粒形成。作为金属颗粒,可列举出铝颗粒、镍颗粒、不锈钢颗粒、铜颗粒、青铜颗粒、金颗粒、银颗粒等,特别优选铝颗粒。

[0114] 金属颗粒的比重优选 $0.1\sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $0.3\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0115] 覆盖物质优选自由树脂、脂肪族化合物、芳香族化合物及硅烷化合物组成的组中的至少1种。

[0116] 作为树脂,可列举出含磷酸基树脂、丙烯酸类树脂、有机硅树脂、硅氧烷等。作为脂肪族化合物,可列举出脂肪酸、脂肪族胺等。脂肪酸优选碳数4~18的长链脂肪酸,例如可列举出油酸。作为芳香族化合物,可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、二乙烯基苯单氧化物、烯丙基苯、二烯丙基苯等。作为硅烷化合物,可列举出硅烷偶联剂等。这些当中,优选丙烯酸类树脂。

[0117] 作为利用覆盖物质的覆盖方法,可列举出利用树脂等的涂布处理、利用长链脂肪酸的表面覆盖化学转化处理等。

[0118] 在表面具有金属颗粒的覆盖可以为单层也可以为多层。

[0119] 金属颜料(C)优选金属颗粒由覆盖物质覆盖而成的颜料。通过被覆盖物质覆盖,从而形成涂膜时的取向容易性、与粉体(P)的混合容易性等优异。

[0120] 前述被覆盖的颜料的表面的覆盖物质(覆盖为多层的情况下为最外层的覆盖物质)的SP值优选高于SP值(A)、并且低于SP值(B)。

[0121] 覆盖物质的SP值为前述的范围内的情况下,涂装粉体涂料时,可以以1次涂布(One Coat)容易地得到从基材侧依次层叠层(B)与层(A)、并在这些层的界面附近排列有金属颜料(C)的涂膜。

[0122] 将粉体涂料涂装于基材后,在氟树脂(A)及非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上下进行加热,由此形成熔融膜。在熔融膜中,熔融的氟树脂(A)与熔融的树脂(B)发生层分离、形成液-液界面。此时,被SP值高于SP值(A)且低于SP值(B)的覆盖物质覆盖的金属颜料(C1)向液-液界面移动。作为原子原本所具有的特性,氟原子的电负性高,金属颜料的金属原子具有阳离子。因此,向液-液界面移动的金属颜料(C1)吸附于氟树脂(A)的层的表面,成为吸附平衡状态。因此认为,可以容易以1次涂布得到上述那样的涂膜。

[0123] 覆盖物质的SP值与SP值(A)、SP值(B)接近的情况下,层分离、取向有时变得不充分,因此覆盖物质的SP值优选比SP值(A)大 $0.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、更优选大 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。另外,优选比SP值(B)小 $0.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、更优选小 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。覆盖物质的SP值与SP值(A)或SP值(B)之差越大,金属颜料(C)越容易在层(B)与层(A)的界面取向。

[0124] 氟树脂(A)含有2种以上的氟树脂的情况下,将该2种以上的氟树脂的SP值中最大的SP值作为SP值(A),树脂(B)含有2种以上的树脂的情况下,将该2种以上的树脂的SP值中最小的SP值作为SP值(B),来设定覆盖物质的SP值。另外,覆盖物质成为多层结构的情况下,只要最外层的覆盖物质的SP为上述SP值的范围即可。

[0125] 对于金属颗粒、进而金属颜料(C),从容易显色出金属样色调的方面出发,优选片状的薄片。

[0126] 金属颜料(C)为片状的情况下,其平均长径比优选 $10\sim 200$ 、更优选 $50\sim 100$ 。

[0127] “长径比”是指,颗粒的最长长度相对于厚度的比(最长长度/厚度)，“平均长径比”是指,随机选择的50个颗粒的长径比的平均值。颗粒的厚度通过原子力显微镜(以下,也记作AFM)测定,最长长度通过透射型电子显微镜(以下,也记作TEM)测定。

[0128] 金属颜料(C)的平均粒径优选5~50 μm 、更优选8~45 μm 。金属颜料(C)的平均粒径为前述下限值以上时,涂膜的基底遮盖性优异。金属颜料(C)的平均粒径为前述上限值以下时,涂膜的光亮度优异。

[0129] 平均粒径的测定通常使用捕捉通过细孔时的电位变化的形式、激光衍射方式、图像判断形式、沉降速度测定方式等粒径测定机来进行。

[0130] 从这些方面出发,金属颜料(C)优选为片状、平均粒径为5~50 μm 、平均长径比为10~300。平均粒径、平均长径比的更优选的范围与前述同样。

[0131] 作为金属颜料(C),可以从市售的金属颜料中根据氟树脂(A)及非氟树脂(B)各自的SP值来适宜选择。可以使用通过公知的方法制造的金属颜料。作为金属颜料的市售品,可列举出“PCU1000()”、“PCU2000”、“PCA9155”、“PCR901”、“PCF7620A”、(以上为ECKART株式会社制)“PCF7601A”、“PCF7130A”“PCF7410”、“PCF7601”、“METAX NEO NME0205T”(以上为东洋铝株式会社制)等。

[0132] 增塑剂(D)优选分子内具有环状烃基的增塑剂。

[0133] 通过使粉体涂料包含增塑剂(D),从而能够增大形成的涂膜的PCI值及随角异色值。增塑剂(D)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0134] 环状烃基可以为脂环式烃基,也可以为芳香族烃基。增塑剂(D)具有环状烃基的情况下,与树脂成分的相容性变好,增塑剂(D)不易渗出至涂膜的表面。因此,可抑制涂膜的粘连,并且涂膜的表面平滑性提高,PCI值变大。另外,利用增塑剂(D)降低熔融粘度,金属颜料向界面的转移变容易,从而能抑制金属颜料(C)的取向的紊乱,随角异色值变大。

[0135] 增塑剂(D)的熔点优选60~200 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选60~180 $^{\circ}\text{C}$ 、特别优选70~160 $^{\circ}\text{C}$ 。增塑剂(D)的熔点为前述范围的下限值以上时,能够更有效地抑制涂膜的粘连。另外,增塑剂(D)发生熔融从而填埋树脂的间隙,表面平滑性提高,PCI值变大。另外,利用增塑剂(D)降低熔融粘度,金属颜料向界面的转移变容易,从而能抑制金属颜料(C)的取向的紊乱、随角异色值变大。

[0136] 增塑剂(D)的熔点为前述范围的上限值以下时,熔融膜的熔融粘度降低、表面平滑性提高,PCI值变大。另外,通过降低熔融粘度,从而金属颜料(C)容易分布在氟树脂(A)的层与非氟树脂(B)的层的界面附近,能抑制金属颜料(C)的取向的紊乱,随角异色值变大。

[0137] 增塑剂(D)的分子量优选200~1000、更优选220~980、特别优选240~960。增塑剂(D)的分子量为前述范围的下限值以上时,挥发性变低,降低熔融膜的熔融粘度的效果充分发挥,容易得到表面平滑性优异的涂膜。增塑剂(D)的分子量为前述范围的上限值以下时,能抑制增塑效果的过度显现、抑制涂膜的粘连。

[0138] 从熔融膜的熔融粘度容易降低、涂膜的涂膜外观、表面平滑性更优异的方面出发,增塑剂(D)优选酯化合物(羧酸酯、亚磷酸酯等)、更优选羧酸酯,从进一步抑制涂膜的粘连的方面出发,特别优选1,4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯。

[0139] 作为增塑剂(D),可列举出邻苯二甲酸二环己酯(熔点:68 $^{\circ}\text{C}$ 、分子量:330)、六溴环十二烷(熔点:180 $^{\circ}\text{C}$ 、分子量:641)、三苯甲酸甘油酯(熔点:68 $^{\circ}\text{C}$ 、分子量:404)、四苯甲酸季

戊四醇酯(熔点:108℃、分子量:552)、1,4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯(熔点:118℃、分子量:352)。

[0140] 微粒(E)由选自二氧化硅(氧化硅)、氧化铝(alumina)、氧化钛(titania)及氧化锌中的至少1种形成。微粒(E)可以包含1种,也可以为这些微粒的2种以上的混合物。

[0141] 微粒(E)的比表面积优选 $10\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 $15\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、特别优选 $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0142] 微粒(E)的比表面积为上述范围的上限值以下时,可抑制微粒(E)的聚集,在涂膜表面不易产生突起,涂膜的表面平滑性提高,从而PCI值变大。另外,通过利用微粒(E)抑制金属颜料(C)的聚集,能抑制金属颜料(C)的取向的紊乱,随角异色值变大。

[0143] 微粒(E)的比表面积为上述范围的下限值以上时,涂膜的强度提高,变得不易产生裂纹。另外,弯曲加工性也提高。

[0144] 微粒(E)的平均一次粒径优选 $0.1\sim 100\text{nm}$ 、更优选 $0.5\sim 90\text{nm}$ 、特别优选 $1.0\sim 80\text{nm}$ 。

[0145] 微粒(E)的平均一次粒径为上述范围的下限值以上时,可抑制微粒(E)的聚集,涂膜表面不易产生突起,涂膜的表面平滑性提高,从而PCI值变大。另外,通过利用微粒(E)抑制金属颜料的聚集,从而能抑制金属颜料(C)的取向的紊乱,随角异色值变大。

[0146] 微粒(E)的平均一次粒径为上述范围的上限值以下时,涂膜的强度提高,变得不易产生裂纹。另外,弯曲加工性也提高。

[0147] 本说明书中,微粒(E)的比表面积是指通过BET法求出的比表面积。另外,微粒(E)的平均一次粒径为通过利用激光衍射法的粒度分布计测定的中值粒径。

[0148] 微粒(E)优选利用有机硅化合物进行了表面处理。若利用有机硅化合物进行了表面处理,则微粒(E)的表面被疏水化,具有负的摩擦带电性,包含该微粒(E)的粉体涂料适于电晕式静电粉体涂装。

[0149] 作为有机硅化合物,例如可列举出甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷。

[0150] 有机硅化合物相对于微粒(E)100质量%的含量优选 $0.01\sim 5.0$ 质量%、更优选 $0.5\sim 3.0$ 质量%。

[0151] 其它添加剂可列举出固化剂、固化助剂、除金属颜料(C)以外的颜料、紫外线吸收剂、光稳定剂(受阻胺光稳定剂等)、消光剂、表面活性剂、流平剂、表面调节剂、脱气剂(具有将卷入至粉体的空气、从固化剂排出的封端剂、水分等向涂膜外排出,使其不停留在涂膜内部的作用。需要说明的是,通常为固体,但熔融时成为非常低的粘度。)、填充剂、热稳定剂、增稠剂、分散剂、抗静电剂、防锈剂、防污剂、低污染化处理剂等。

[0152] 粉体涂料中的氟树脂(A)及非氟树脂(B)具有交联性基团的情况下,通过含有固化剂,从而使涂膜固化,能够进一步提高耐候性、耐水性、耐化学药品性、耐热性等。

[0153] 作为固化剂,可列举出六亚甲基异氰酸酯三聚体等封端异氰酸酯或其乳化分散体、甲基化三聚氰胺、羟甲基化三聚氰胺、羟基丁基化三聚氰胺等三聚氰胺树脂、甲基脲、丁基脲等尿素树脂等。

[0154] 粉体涂料整体中的氟树脂(A)与非氟树脂(B)的质量比((A)/(B))优选 $90/10\sim 10/90$ 、更优选 $80/20\sim 20/80$ 、特别优选 $40/60\sim 20/80$ 。(A)/(B)为前述范围内时,涂膜的耐候性

优异,并且能够抑制涂膜的成本。

[0155] 粉体涂料整体中的金属颜料(C)的含量优选0.7~20质量%、更优选1~15质量%、特别优选1~9质量%。

[0156] 金属颜料(C)相对于粉体涂料的总量的含量与金属颜料(C)相对于形成的涂膜的质量的含量相等。金属颜料(C)的含量为前述范围的下限值以上时,在形成的涂膜中,通过排列在层(A)与层(B)的界面附近的金属颜料(C)从而充分抑制光向层(B)的入射及伴随其的层(B)的劣化,涂膜的耐候性优异。另外,涂膜的金属样色调、遮盖性也优异。金属颜料(C)的含量为前述范围的上限值以下时,存在于涂膜的表层附近的金属颜料(C)变少,也不易发生渗出。因此,能够抑制金属颜料(C)的腐蚀、涂膜的耐候性优异。另外,在与基材的界面附近存在的金属颜料(C)变少,涂膜对基材的密合性优异。

[0157] 需要说明的是,金属颜料(C)被覆盖物质覆盖的情况下,其含量为包括覆盖物质在内的量。

[0158] 粉体涂料包含增塑剂(D)的情况下,粉体涂料整体中的增塑剂(D)的含量相对于粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份优选0.1~40质量份、更优选0.5~35质量份、特别优选1~30质量份。

[0159] 增塑剂(D)的含量为前述范围内时,能够形成表面平滑性也优异、涂膜外观不存在收缩等不良的涂膜。增塑剂(D)的含量为前述范围的下限值以上时,降低熔融膜的熔融粘度的效果充分发挥,可得到表面平滑性、涂膜外观优异的涂膜。增塑剂(D)的含量为前述范围的上限值以下时,可以抑制涂膜的粘连。

[0160] 粉体涂料包含微粒(E)的情况下,粉体涂料整体中的微粒(E)的含量相对于粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份优选0.01~10质量份、更优选0.05~9质量份、特别优选0.1~8质量份。

[0161] 微粒(E)的含量为前述范围内时,没有突起、收缩等外观不良,能够形成表面的平滑性也优异的涂膜。微粒(E)的含量为上述范围的下限值以上时,涂膜的表面的平滑性变良好,为上限值以下时,涂膜的表面的平滑性变良好,并且可消除涂膜的突起、收缩等问题,外观变得良好。认为这是由于以下理由。

[0162] 即,粉体涂料包含微粒(E)的情况下,微粒(E)的至少一部存在于构成粉体涂料的粉体的各颗粒的表面。因此,认为各颗粒间的摩擦阻力降低、各颗粒间的滑动变得良好。其结果,认为在涂装时各颗粒紧密填充,可形成表面的平滑性优异的涂膜。另外,由于微粒(E)的量为适度的,因此认为也可抑制起因于微粒(E)的突起、收缩等外观不良。

[0163] 粉体涂料包含固化剂的情况下,粉体涂料整体中的固化剂的含量相对于粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份优选1~55质量份、特别优选3~55质量份。

[0164] 固化剂为封端化异氰酸酯系固化剂的情况下,对于粉体涂料整体中的封端化异氰酸酯系固化剂的含量,优选粉体涂料中异氰酸酯基相对于羟基的摩尔比成为0.05~1.5的量、特别优选成为0.8~1.2的量。该摩尔比为前述范围的下限值以上时,涂料的固化度变高、涂膜的硬度、耐化学药品性等优异。该摩尔比为前述范围的上限值以下时,涂膜不易变脆,而且涂膜的耐热性、耐化学药品性、耐湿性等优异。

[0165] 粉体涂料包含固化催化剂的情况下,粉体涂料整体中的固化催化剂的含量相对于粉体涂料整体中所含的树脂成分的100质量份优选0.0001~10.0质量份。固化催化剂的含

量为前述范围的下限值以上时,容易充分获得催化效果。固化催化剂的含量为前述范围的上限值以下时,在粉体涂料的熔融、固化过程中卷入至粉体涂料中的空气等气体容易逸出,因气体残留而产生的涂膜的耐热性、耐候性及耐水性的降低少。

[0166] 作为本发明中的粉体涂料,优选以下的(i)、(ii)或(iii)。

[0167] (i) 包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)、及0.7~23质量%的金属颜料(C),且前述氟树脂(A)的SP值与前述非氟树脂(B)的SP值之差为 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的粉体涂料。

[0168] (ii) 包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)、0.7~23质量%的金属颜料(C)、及增塑剂(D)的粉体涂料。

[0169] (iii) 包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)、0.7~23质量%的金属颜料(C)、及微粒(E)的粉体涂料。

[0170] 粉体涂料(i)~(iii)中的氟树脂(A)、非氟树脂(B)、金属颜料(C)各自的优选种类、它们的优选含量、前述SP值之差的优选值与前述同样。

[0171] 粉体涂料(i)~(iii)中,氟树脂(A)及非氟树脂(B)各自可以包含在相同颗粒中,也可以包含在不同的颗粒中。粉体涂料(i)~(iii)优选包含含有氟树脂(A)的颗粒和含有非氟树脂(B)且不含有氟树脂(A)的颗粒。含有氟树脂(A)的颗粒可以含有或也可以不含有非氟树脂(B)。

[0172] 粉体涂料(i)~(iii)中,金属颜料(C)优选以独立的颗粒的形式存在。通过使金属颜料(C)与含有氟树脂(A)、非氟树脂(B)的颗粒分开地以独立的颗粒的形式存在,从而容易增大涂膜的PCI值及随角异色值。

[0173] 本发明中的粉体涂料特别优选为粉体涂料(ii)或(iii)、且前述氟树脂(A)的SP值与前述非氟树脂(B)的SP值之差为 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。即特别优选以下的(ii-1)或(iii-1)。

[0174] (ii-1) 包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)、0.7~23质量%的金属颜料(C)、及增塑剂(D),且前述氟树脂(A)的SP值与前述非氟树脂(B)的SP值之差为 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的粉体涂料。

[0175] (iii-1) 包含氟树脂(A)、非氟树脂(B)、0.7~23质量%的金属颜料(C)、及微粒(E),且前述氟树脂(A)的SP值与前述非氟树脂(B)的SP值之差为 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的粉体涂料。

[0176] 需要说明的是,各自的SP值之差的优选范围与前述同样。

[0177] 另外,本发明中的粉体涂料中,可以不包含能使前述氟树脂(A)的SP值与前述非氟树脂(B)的SP值之差降低的成分,即使在包含的情况下,也以保持为前述SP值之差是 $0.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的状态的范围来包含。作为前述成分,可列举出促进氟树脂(A)与非氟树脂(B)的相容从而阻碍涂膜的层分离的成分,具体而言可列举出粘结剂、相容化剂、表面活性剂等。

[0178] 在前述范围内含有所述成分的情况下,金属颜料(C)在涂膜中的取向变均匀,金属颜料(C)不易露出至涂膜的最表层,涂膜的耐候性和遮盖性提高。

[0179] 作为粉体涂料的制造方法,可以通过将氟树脂(A)、非氟树脂(B)及金属颜料(C)混合来制造。根据需要可以将增塑剂(D)、微粒(E)及其它添加剂混合。

[0180] 使用增塑剂(D)、微粒(E)及其它添加剂的情况下,可以在将氟树脂(A)、非氟树脂

(B) 及金属颜料 (C) 混合时添加或向它们的混合物中添加这些物质。另外,也可以向氟树脂 (A)、非氟树脂 (B) 或它们的混合物中的任一者或全部中预先添加增塑剂 (D)、微粒 (E)、和/或其它添加剂。该情况下,为了获得均匀组成的粉体涂料、处理的容易性,添加有增塑剂 (D)、微粒 (E)、和/或其它添加剂的、氟树脂 (A)、非氟树脂 (B) 或它们的混合物也可以根据需要成形为颗粒等并接着粉碎为适度的大小。

[0181] 作为混合方法,可以为干混法,也可以为将全部的成分熔融混炼后进行粉碎的方法。另外,可以在将一部分成分熔融混炼及粉碎后,通过干混法与剩余的成分混合。

[0182] 具体而言,可列举出通过干混法一次性或隔开间隔地依次混合氟树脂 (A)、非氟树脂 (B) 及金属颜料 (C) 的方法;通过干混法使预先将氟树脂 (A) 与非氟树脂 (B) 混合而得到的混合物和金属颜料 (C) 混合的方法。

[0183] 对于金属颜料 (C),由于存在颗粒形状因熔融混炼而被破坏的担心,因此优选通过干混法进行混合。

[0184] 作为混合中使用的装置,可列举出高速混合器、V型混合器、反转混合器等。

[0185] 作为熔融混炼中使用的装置,可列举出单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、行星齿轮等。混炼物优选在冷却后制成颗粒。

[0186] 作为粉碎中使用的装置,可列举出销棒粉碎机、锤磨机、喷磨机等粉碎机。作为干混中使用的装置,可列举出高速混合器、双锥式混合器、捏合机、滚筒混合器、混合振荡器、转鼓振荡器、摇摆式振荡器等。

[0187] 为了将粒径过大的粉体、粒径过小的粉体去除,优选在粉碎后进行分级。进行分级的情况下,优选去除粒径低于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒及粒径超过 $100\mu\text{m}$ 的颗粒中的至少任一者。

[0188] 作为分级方法,可列举出利用筛分的方法、空气分级法等。

[0189] 粉体涂料的平均粒径以50%平均体积粒度分布计优选 $25\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0190] 本发明的涂装物品的制造方法中,将前述粉体涂料涂布于基材表面,将涂布有该粉体涂料的基材在氟树脂 (A) 及非氟树脂 (B) 的玻璃化转变温度以上的温度下进行加热后,进行冷却,由此在基材表面形成涂膜。由此,得到具有基材和在基材表面上形成的涂膜的涂装物品。

[0191] 作为基材,没有特别限定,可列举出无机物、有机物、有机无机复合材料等。作为无机物,可列举出混凝土、自然石、玻璃、金属(铁、不锈钢、铝、铜、黄铜、钛等)等。作为有机物,可列举出塑料、橡胶、粘接剂、木材等。作为有机无机复合材料,可列举出纤维强化塑料、树脂强化混凝土、纤维强化混凝土等。

[0192] 上述之中,优选金属,特别优选铝。铝制的基材的防蚀性优异、轻量且在外部装饰构件等建筑材料用途中具有优异的性能。

[0193] 对基材的形状、尺寸等没有特别限定。

[0194] 作为基材的例子,可列举出复合板、幕墙用板材、幕墙用框、窗框等建筑用的外部装饰构件、罩胎轮等汽车构件、建筑设备、自动双轮的框等。

[0195] 作为将粉体涂料涂布于基材的方法(涂装方法),可列举出静电涂装法、静电吹送法、静电浸渍法、喷雾法、流动浸渍法、吹送法、喷涂法、喷镀法、等离子体喷镀法等公知的方法。其中,从得到的涂膜的表面平滑性优异、进而涂膜的遮盖性优异的方面出发,优选使用粉体涂装枪的静电涂装法。

[0196] 作为静电涂装法中使用的粉体涂装枪,可列举出电晕带电型涂装枪或摩擦带电型涂装枪。电晕带电型涂装枪是对粉体涂料进行电晕放电处理并吹送的涂装枪。摩擦带电型涂装枪是对粉体涂料进行摩擦带电处理并吹送的涂装枪。

[0197] 涂布条件可以根据氟树脂(A)、非氟树脂(B)的种类从公知的条件中适宜选定。

[0198] 将涂布有粉体涂料的基材在氟树脂(A)及非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上的温度下进行加热,从而氟树脂(A)及非氟树脂(B)熔融,形成平滑的涂膜。

[0199] 涂布有粉体涂料的基材的加热可以与粉体涂料向基材的涂布同时,也可以在涂布后进行加热,或者也可以反复进行粉体涂料的涂布及加热。

[0200] 粉体涂料包含固化剂的情况下,有时与粉体涂料加热熔融基本同时,开始组合物中的反应成分的固化反应,因此在这样的情况下,粉体涂料的加热熔融与向基材的附着基本同时进行、或在粉体涂料向基材的附着后进行粉体涂料的加热熔融。

[0201] 加热温度及加热时间可以根据粉体涂料的原料成分的种类、组成、期望的涂膜的厚度等来适宜设定。加热温度只要为氟树脂(A)及非氟树脂(B)的玻璃化转变温度以上的温度就没有特别限定,优选120~300℃、更优选140~250℃、特别优选150~220℃。

[0202] 加热时间优选2~60分钟、更优选5~50分钟、特别优选10~40分钟。粉体涂料不含固化剂的情况下,更优选5~60分钟、特别优选10~50分钟。加热时间为前述下限值以上时,金属颜料(C)在熔融膜中的液-液界面(层(A)与层(B)的界面)上良好地取向。烘烤时间为前述上限值以下时,推进固化剂的反应,密合性良好。

[0203] 对于加热后的冷却,只要冷却至室温(20~25℃)即可,骤冷、缓冷均可,从涂膜不易从基材剥离的方面出发,优选缓冷。

[0204] 本发明的涂装物品的制造方法中,包括粉体涂料向基材的涂布、加热、冷却的涂装次数可以为1次,也可以分多次进行。涂装次数分为多次的情况下,优选以在一次涂装中相当于涂膜的厚度为10~30 μm 的涂装量分多次进行涂装。若一次涂装的量多,则形成的粉体的层厚,因此在粉体层中金属颜料(C)的取向容易发生紊乱,在形成涂膜时容易反映出该紊乱。涂装量为前述范围的上限值以下时,不易发生金属颜料(C)的取向的紊乱。涂装量为前述范围的下限值以上时,膜厚偏差少,金属颜料(C)能够均匀地取向。

[0205] 如上操作,可得到PCI值为6以上、随角异色值为1.2以上的涂膜。涂膜的PCI值优选7以上、更优选8以上。

[0206] 涂膜的随角异色值优选1.2以上、更优选1.3以上。

[0207] PCI值及随角异色值分别为前述的下限值以上时,涂膜的耐候性优异,另外,遮盖性也良好。需要说明的是,涂膜的PCI值及随角异色值没有上限,通常分别优选为10以下、3.0以下。

[0208] 涂膜的PCI值及随角异色值可以通过SP值之差、粉体涂料整体中的增塑剂(D)或微粒(E)的含量、金属颜料(C)的种类(金属颗粒的比重、覆盖物质的SP值等)、熔融粘度等来调整。例如覆盖物质的SP值与SP值(A)、SP值(B)之差越大、或树脂间的SP值之差越大,越不易发生金属颜料(C)的取向的紊乱,PCI值、随角异色值容易成为前述的下限值以上。另外,增塑剂(D)或微粒(E)的含量为前述的优选范围内时,PCI值、随角异色值容易成为前述的下限值以上。

[0209] 作为涂膜的耐候性优异理由,认为如下。

[0210] 若金属颜料(C)存在于涂膜的表层附近,则涂膜的表面平滑性被损害,PCI值变低。在PCI值为前述的下限值以上的涂膜中,存在于涂膜的表层附近的金属颜料(C)少。

[0211] 另外,将根据观察角度不同可看到亮度、色调变化的现象称为随角异色现象,通过比较来自角度不同的光源的反射成分的亮度,可评价金属样色调。基本上金属样色调越强,镜面反射成分变得越强,因此相对于涂膜表面垂直的方向的反射成分的亮度在照明角度为 25° 的情况下强,在照明角度为 75° 的情况下变弱。因此,随角异色值越大,可以评价为金属样色调越强。若涂膜中的金属颜料(C)的取向发生紊乱、或金属颜料(C)存在于涂膜的表层附近,则金属样色调变弱。因此,在随角异色值为前述的下限值以上的涂膜中,金属颜料(C)的取向的紊乱少,另外,存在于涂膜的表层附近的金属颜料(C)少。

[0212] 根据这些点,对于PCI值及随角异色值分别为前述下限值以上的涂膜,可以评价为金属颜料(C)主要在层(A)与层(B)的界面附近不均匀地存在,另外金属颜料(C)的取向的紊乱少。

[0213] 这样,认为通过在涂膜的最表层存在层(A);金属颜料(C)主要在层(A)与层(B)的界面附近不均匀且存在于表层附近的金属颜料(C)少;金属颜料(C)的取向的紊乱少;而且金属颜料(C)的含量为前述的范围内,可得到优异的耐候性。即,层(A)由于由氟树脂(A)构成,因此耐候性优异。另外,由于涂膜的表层附近存在或渗出的金属颜料(C)少,因此金属颜料(C)不易腐蚀。另外,通过使金属颜料(C)在层(A)与层(B)的界面附近排列,从而可抑制光向下侧的层(B)的入射、可抑制层(B)的劣化。

[0214] 涂膜的表面的水接触角优选 $1\sim 55$ 度、特别优选 $3\sim 50$ 度。水接触角为前述下限值以上时,涂膜不易被源自鸟的粪便、虫的尸体的有机酸成分浸蚀,另外,可抑制在涂膜表层产生霉(霉的产生会导致外观不良)。水接触角为前述上限值以下时,耐污染性优异。

[0215] 涂膜的厚度没有特别限制,优选 $20\sim 1000\mu\text{m}$ 、更优选 $20\sim 500\mu\text{m}$ 、进一步优选 $20\sim 300\mu\text{m}$ 。在铝幕墙等高层建筑物用的构件等用途中,优选 $20\sim 90\mu\text{m}$ 。在沿海岸设置的空调的室外机、信号机的杆、标识等耐候性的要求高的用途中,优选 $100\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0216] [实施例]

[0217] 以下,举出实施例详细地对本发明进行说明。但本发明不限于这些实施例。

[0218] 后述的例1~16中,例1~10为实施例、例11~16为比较例。以下示出各例中使用的材料。另外,后述的表1~5中,“-”是指不含该成分等、未实施该评价等。

[0219] (使用材料)

[0220] <氟树脂(A)>

[0221] 氟树脂(A-1):以下的制造例1中得到的、氯三氟乙烯(CTFE)/环己基乙烯基醚(CHVE)/4-羟基丁基乙烯基醚(HBVE)=50/35/15(摩尔比)的共聚物。氟树脂(A-1)的SP值为 $18.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、数均分子量为12000、氟含量为25质量%。

[0222] 氟树脂(A-2):以下的制造例2中得到的、CTFE/叔丁基乙烯基醚(t-BuVE)/HBVE/特戊酸乙烯酯(VPV)=50/11/4/35(摩尔比)的共聚物。氟树脂(A-2)的SP值为 $17.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、数均分子量为12000、氟含量为25质量%。

[0223] 氟树脂(A-3):PVDF(东岳株式会社制、PVDFDS203)。氟树脂(A-3)的SP值为 $17.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、数均分子量为270000、氟含量为33质量%。

[0224] [制造例1:氟树脂(A-1)的制造]

[0225] 在内容积250mL的不锈钢制带搅拌机的高压釜中,导入CHVE 51.2g、HBVE 13.3g、二甲苯55.8g、乙醇15.7g、碳酸钾1.1g、过氧化特戊酸叔丁酯(PBPV)的50质量%二甲苯溶液0.7g和CTFE 63.0g。接着缓慢升温,达到55℃后,保持20小时。之后升温至65℃保持5小时。之后冷却,进行过滤去除残渣,得到氟树脂(A-1)。

[0226] [制造例2:氟树脂(A-2)的制造]

[0227] 在内容积250mL的不锈钢制带搅拌机的高压釜中,导入t-BuVE 10.4g、HBVE 13.2g、VPV 38.5g、二甲苯55.0g、乙醇15.7g、碳酸钾1.1g、PBPV的50质量%二甲苯溶液0.7g和CTFE 63.0g。接着缓慢升温,达到55℃后,保持20小时。之后升温至65℃保持5小时。之后冷却,进行过滤去除残渣,得到氟树脂(A-2)。

[0228] <聚酯树脂(B)>

[0229] 聚酯树脂(B-1):“CRYLCOAT4890-0”、数均分子量(Mn)为2500、SP值为 $22.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

[0230] 聚酯树脂(B-2):“U-Pica CoatGV-740”、数均分子量(Mn)为3700、SP值为 $28.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

[0231] 丙烯酸类树脂(B-3):“ARUFON(东亚合成株式会社制商标)UH-2170”、数均分子量(Mn)为15500、SP值为 $18.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

[0232] <金属颜料(C)>

[0233] 金属颜料(C-1):“PCF7620A”(东洋铝株式会社制)。覆盖物质:丙烯酸类树脂(SP值: $21.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、平均粒径:18 μm 、长径比:54.5。

[0234] 金属颜料(C-2):“PCF7410”(东洋铝株式会社制)。覆盖物质:丙烯酸类树脂(SP值: $21.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、平均粒径:28 μm 、长径比:35。

[0235] 金属颜料(C-3):“41-0310”(BASF公司制)。覆盖物质:硬脂酸(SP值: $18.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、平均粒径:9 μm 、长径比:300。

[0236] <增塑剂(D)>

[0237] 增塑剂(D-1):“Benzoflex352”(Eastman Chemical Company制)、1,4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯、分子量:352、熔点:118℃。

[0238] <微粒(E)>

[0239] 微粒(E-1):“AEROSIL(Evonik公司商标)R972”、二氧化硅微粒、基于BET法得到的表面积:110 m^2/g 、平均一次粒径:16nm。

[0240] <添加剂>

[0241] 固化剂:“VESTAGON(Evonik公司注册商标)B-1530”。封端化异氰酸酯系固化剂、反应温度160℃。

[0242] 固化催化剂:二月桂酸二丁基锡的二甲苯溶液(10000倍稀释品)。

[0243] 脱气剂:苯偶姻。

[0244] 表面调节剂A:BYK株式会社商标:BYK-360P(聚丙烯酸酯系粉末)。

[0245] 表面调节剂B:BYK株式会社商标:CERAFLOUR960(微粉化改性酰胺蜡、熔点:145℃)。

[0246] [制造例3~11:粉体(X-1)~(X-4)、(Y-1)~(Y-4)、(P-1)的制造]

[0247] 使用高速混合器(佑崎有限公司制)将表1~3中记载的成分以表1~3中记载的量(单位:质量份)混合10~30分钟左右,得到粉末状的混合物。使用双螺杆挤出机(Thermo

PRISM公司制、16mm挤出机),以120℃的料筒设定温度,将该混合物进行熔融混炼,得到颗粒。使用粉碎机(FRITSCH公司制、制品名:Rotor speed mill P14),在常温下将该颗粒粉碎,进行基于150目的分级,得到平均粒径为约40 μm 的粉体(X-1)~(X-4)、(Y-1)~(Y-4)及(P-1)。需要说明的是,表1~3中记载的各成分的量成分的纯品的值。

[0248] [表1]

		粉体(X)			
		X-1	X-2	X-3	X-4
氟树脂(A)	A-1	72.3	—	—	75
	A-2	—	63.0	—	—
	A-3	—	—	91	—
增塑剂(D)	D-1	3.6	3.2	4.5	—
添加剂	固化剂	19.3	29.1	—	20
	固化催化剂	0.0008	0.0008	—	0.0008
	脱气剂	0.5	0.5	0.5	0.5
	表面调节剂A	1.4	1.4	1.7	1.5
	表面调节剂B	2.9	2.9	2.3	3

[0250] [表2]

		粉体(Y)			
		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
非氟树脂(B)	B-1	78.4	—	—	81.6
	B-2	—	78.4	—	—
	B-3	—	—	78.4	—
增塑剂(D)	D-1	3.9	3.9	3.9	—
添加剂	固化剂	11.5	11.5	11.5	12
	固化催化剂	0.00092	0.00092	0.00092	0.00096
	脱气剂	0.6	0.6	0.6	0.6
	表面调节剂A	1.7	1.7	1.7	1.8
	表面调节剂B	3.8	3.8	3.8	4

[0252] [表3]

		粉体(P)
		P-1
氟树脂(A)	A-1	20.8
非氟树脂(B)	B-1	48.4
增塑剂(D)	D-1	3.5
添加剂	固化剂	22.2
	固化催化剂	0.001
	脱气剂	0.7
	表面调节剂A	1.5
	表面调节剂B	3.0

[0254] (制造例12:粉体(X-5)的制造)

[0255] 通过与日本特开2004-175813号公报记载的实施例1同样的方法使金属颜料(C-1)

附着于粉体(X-1)的颗粒表面,制造粉体(X-5)。

[0256] (例1~16)

[0257] (粉体涂料的制造)

[0258] 将表4、5中记载的粉体(粉体(X)、粉体(Y)、粉体(P)、金属颜料(C)、微粒(G))以表4、5中记载的量(单位:质量份)干混,得到粉体涂料。干混通过利用刮刀混合来进行。

[0259] (试验片的制作及评价)

[0260] 使用得到的粉体涂料,对进行了铬酸盐处理的铝板(基材)的一面,用具备粉体涂装枪的静电涂装机(小野田セメント株式会社制、商品名:GX3600C)进行静电涂装,在200℃气氛中保持20分钟,接着,放置冷却至室温,得到带有厚度55~65μm的涂膜(固化膜)的铝板。将其作为试验片,实施以下的评价。将结果示于表4、5。

[0261] 其中,不对在涂膜产生渗出的试验片进行评价。对于在涂膜产生渗出的试验片,在表4、5的“涂膜状态”的栏中记载为“渗出”。对于不产生渗出的试验片,将“涂膜状态”记载为○(良好)。

[0262] (随角异色值)

[0263] 涂膜表面的随角异色值使用分光色度计CM-512m3A(KONICA MINOLTA, INC. 制)来测定。

[0264] (PCI值)

[0265] 涂膜表面的PCI值使用基于PCI(粉末涂装协会)的平滑性目视判定用标准板来判定。

[0266] (遮盖性)

[0267] 在遮盖力试验用的黑白钢制板(METOPAC PANELS公司制)上,以与上述(试验片的制作)同样的步骤涂装粉体涂料,测定白板上的L值和黑板上的L值。根据其结果,通过黑板上L值/白板上L值×100,算出遮盖率(%)。测色是使用SUGA试验机株式会社制的分光测色计SC-T而测定的。根据其结果,按照以下基准对遮盖性进行评价。

[0268] ○(良好):遮盖率90%以上。△(稍微不良):遮盖率为70%以上且低于90%。

[0269] ×(不良):遮盖率低于70%。

[0270] (促进耐候性(光泽保持率及色差ΔE))

[0271] 对于试验片,使用根据JIS B7753:2007(阳光耐候试验箱(sunshine weather meter)方式)的促进耐候性试验机,使试验时间为3000小时,进行促进耐候性试验。将试验前的涂膜的60°镜面光泽值设为100%,求出试验后的涂膜的60°镜面光泽值的保持率(光泽保持率)(%)。60°镜面光泽值利用光泽计(micro-TRI-gross BYK株式会社制:入射反射角60°)测定。另外,利用色差计(MINOLTA, INC. 制:CR-300)测定试验前后的色差ΔE。

[0272] (密合性)

[0273] 将试验片的涂膜切割成间隔1mm的100个网格的格子状,在其上粘贴粘合带,之后将粘合带剥离时,根据100个网格中没有通过粘合带而剥离的网格的数量n(n/100),按照以下的基准评价涂膜的密合性。

[0274] ○(良好):n为90个以上。×(不良):n为89个以下。

[0275] [表4]

[0276]

		树脂等 SP值	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
粉体(X)	X-1	18.4	29.1	29.1	29.1	-	-	-	49.5	24
	X-2	17.8	-	-	48.5	-	-	48.5	-	-
	X-3	17.6	-	-	-	-	48.5	-	-	-
	X-4	18.4	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-5	18.4/21.0	-	-	-	-	-	-	-	-
配方 (质量份)	Y-1	22.8	67.9	67.9	67.9	48.5	-	-	49.5	56
	Y-2	28.8	-	-	-	-	48.5	-	-	-
	Y-3	18.8	-	-	-	-	-	48.5	-	-
	Y-4	22.8	-	-	-	-	-	-	-	-
粉体(P)	18.4/22.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
金属 颜料(C)	C-1	21.0	3	-	-	3	3	3	1	20
	C-2	21.0	-	3	-	-	-	-	-	-
	C-3	18.4	-	-	3	-	-	-	-	-
微粒(E)		-	-	-	-	-	-	-	-	-
随角异色值		-	1.3	1.2	1.5	1.3	1.2	1.4	1.2	1.6
PCI值		-	8	8	8	9	9	8	8	8
遮盖性(%)		-	92	90	91	91	92	93	90	98
促进耐候性 (光泽保持率%)		-	0	0	0	0	0	0	0	0
促进耐候性 (色差ΔE值)		-	85	83	84	88	82	85	81	80
密合性		-	2.7	2.6	2.9	2.1	2.5	2.9	1.9	2.8
涂膜状态		-	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
评价结果		-	0	0	0	0	0	0	0	0
		-	0	0	0	0	0	0	0	0

[0277]

[表5]

[0278]

		例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
树脂等 SP值	X-1	—	—	29.3	22.5	—	3	97	—
	X-2	—	—	—	—	—	—	—	—
	X-3	—	—	—	—	—	—	—	—
	X-4	—	27.0	—	—	29.1	—	—	—
	X-5	—	—	—	—	—	—	—	32.1
配方 (质量份)	Y-1	—	—	70.2	52.5	—	94	—	—
	Y-2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Y-3	—	—	—	—	—	—	—	—
	Y-4	—	63.0	—	—	67.9	—	—	67.9
粉体(P)	P-1	97	—	—	—	—	—	—	—
	金属 颜料(C)	C-1	3	3	0.5	25	3	3	—
		C-2	—	—	—	—	—	—	—
微粒(E)	C-3	—	—	—	—	—	—	—	—
	E	—	7	—	—	—	—	—	—
评价 结果	随角异色值	1.4	1.2	1.5	—	1.1	1.0	—	1.1
	PCI值	8	6	8	—	5	8	—	8
	遮盖性(%)	92	93	62	—	82	66	—	68
	促进耐候性(光泽保持率%)	○	○	x	—	x	x	—	x
	促进耐候性(色差ΔE值)	87	81	67	—	77	23	—	36
密合性	2.6	2.8	3.8	—	3.5	8.3	—	5.4	
涂膜状态	密合性	100/100	100/100	100/100	—	100/100	0/100	—	100/100
	涂膜状态	○	○	○	—	○	x	—	○

[0279] 如上述结果所示,例1~10的涂膜的耐候性优异。另外,遮盖性、对基材的密合性也优异。

[0280] 金属颜料(C)的含量低于0.7质量%的例11的涂膜、随角异色值低于1.2并且PCI值低于6的例13的涂膜、随角异色值低于1.2的例14的涂膜各自的耐候性差。另外,遮盖性也差。特别是例14中,对基材的密合性的结果也不良。

[0281] 金属颜料(C)的含量超过23质量%的例12的涂膜、不含非氟树脂(B)的例15的涂膜产生了渗出。虽然未进行除色调及密合性以外的评价,但由于金属颜料(C)在涂膜表面露出,因此这些涂膜的耐候性低。

[0282] 对于使用了利用结合剂使金属颜料(C)附着于粉体(X-1)的颗粒表面的粉体(X-5)的例16的涂膜,耐候性差。另外,遮盖性也差。认为这是因为粉体与金属颜料的结合力过强,从而金属颜料未充分取向。

[0283] 产业上的可利用性

[0284] 本发明可以广泛用于建筑、汽车、航空器、电气制品、信号机、标识等各种制品、特别是耐候性的要求高的各种领域的制品的涂装。

[0285] 需要说明的是,将2015年9月7日申请的日本专利申请2015-175723号的说明书、权利要求书、附图、及摘要的全部内容引用至此处,作为本发明的说明书的公开而并入。