

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4132093号  
(P4132093)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

(51) Int. Cl. F I  
**CO 8 L 27/12 (2006. 01)** CO 8 L 27/12  
**CO 9 D 127/12 (2006. 01)** CO 9 D 127/12

請求項の数 15 (全 11 頁)

|              |                               |           |                     |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願平6-297604                   | (73) 特許権者 | 596183538           |
| (22) 出願日     | 平成6年11月30日 (1994. 11. 30)     |           | ダイネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ |
| (65) 公開番号    | 特開平7-238198                   |           | ユレンクテル・ハフツング        |
| (43) 公開日     | 平成7年9月12日 (1995. 9. 12)       |           | ドイツ連邦共和国、84504 ブルクキ |
| 審査請求日        | 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)    |           | ルヒエン (番地なし)         |
| 審査番号         | 不服2006-28634 (P2006-28634/J1) | (74) 代理人  | 100069556           |
| 審査請求日        | 平成18年12月25日 (2006. 12. 25)    |           | 弁理士 江崎 光史           |
| (31) 優先権主張番号 | P43 40 943:1                  | (74) 代理人  | 100093919           |
| (32) 優先日     | 平成5年12月1日 (1993. 12. 1)       |           | 弁理士 奥村 義道           |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ (DE)                      | (72) 発明者  | ヘルマン・ブレーデル          |
|              |                               |           | ドイツ連邦共和国、84547 エムメル |
|              |                               |           | テイング、ミュールバッハストラーセ、9 |
|              |                               |           | 6                   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオルポリマーの水性分散液とそれの製造方法及び塗装するために該分散液を使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳化重合によって得られ、溶融物からは加工できず、焼結の際にフィルムを形成するフルオルポリマーの水性分散液であって、ポリマー固体含有量を基準として、180 ～400nm の平均粒度（数平均）を有するフルオルポリマーA) 82～90重量%と、その約 0.3～約 0.7 倍の大きさのより小さい平均粒度を有するフルオルポリマーB)を含み、それによって全分散液が粒径の非単一モデル型数分布を有する上記水性分散液。

【請求項 2】

ポリマー固体含有量を基準として、10～18重量%のフルオルポリマーB)を含む請求項 1 の分散液。

【請求項 3】

フルオルポリマー固体含有率が10～80重量%である請求項 1 または 2 の分散液。

【請求項 4】

フルオルポリマー固体含有率が40～65重量%である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの分散液。

【請求項 5】

フルオルポリマーA)が180 ～300nm の平均粒度を有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの分散液。

【請求項 6】

フルオルポリマーB)が50～150nm の平均粒度を有する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つの分散

液。

【請求項 7】

ポリマー固体含有量を基準として、4～15重量%の界面活性剤を含む請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つの分散液。

【請求項 8】

ポリマー固体含有量を基準として、40重量%までの充填剤を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 つの分散液。

【請求項 9】

充填剤含有率が10～25重量%である請求項 8 の分散液。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つの分散液を製造する方法であって、フルオルポリマーA)の水性分散液とフルオルポリマーB)の水性分散液を混合し、そして所望ならば、この混合物を所望の固体含有率まで濃縮することから成る上記方法。

【請求項 11】

2 つの分散液の混合物を40～65重量%の固体含有率まで濃縮する請求項 10 の方法。

【請求項 12】

基体と分散液を接触させることから成る、表面を浸漬、含浸または塗装するために請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つの分散液を使用する方法。

【請求項 13】

分散液を混合することから成る、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つの分散液を金属塗装系の配合物に使用する方法。

【請求項 14】

繊維または平板型の繊維製品、または多孔性材料を分散液と接触させることから成る、上記基体を浸漬または含浸させるために請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つの分散液を使用する方法。

【請求項 15】

ガラス繊維生地と分散液を接触させることから成る、上記生地を塗装するために請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つの分散液を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、乳化重合によって得ることができ、溶融物からは加工できずそして焼結の際フィルムを形成するフルオルポリマーの水性分散液であって、180 ～400nm の平均粒度（数平均）を有するフルオルポリマー(A) と、約0.3 ～約0.7 倍の大きさのより小さい平均粒度を有するフルオルポリマー(B) から成り、それによって全分散液の粒径の数分布が単一モデルを示さない(non-monomodal)、上記水性分散液に関する。

【0002】

更に、本発明はその分散液を製造する方法とそれらを塗装するために使用する方法に関する。本発明の更なる詳細及び好ましい態様は以下に記載される。

【0003】

【発明の構成】

使用するフルオルポリマーは乳化重合の公知の方法によって得られ、そして溶融物からは加工できない、即ち372 °Cにおいて0.01GPas以上、しばしば1GPas 以上から約900GPas までの溶融粘度（剪断粘度）を有する。このようなポリマー粉末は、熱可塑性フッ素樹脂に慣用の加工方法を用いては溶融物から加工できない。この溶融粘度は、Ajroldi 等のJ.appl.Polym.Sci. 14巻（1970）79頁以降に記載されるクリープ試験方法によって測定される。この方法は米国特許第4 036 802 号明細書の第9 欄、第46行から第10欄、第41行により詳細に記載されている。

【0004】

特定した平均粒度は主として球形の粒子の粒径の数平均であり、この平均は、分散液の電

10

20

30

40

50

子顕微鏡写真で測定できる粒径を数えることによって得られる。非球形の粒子の場合は、粒径は2つの主軸の幾何平均として得られる。

#### 【0005】

好ましくは、フルオルポリマーA)は180～300nmの平均粒度を有し、そしてフルオルポリマーB)は50～150nmの平均粒度を有する。

ポリマー固体含有量を基準として、本発明の好ましい分散液は50～95重量%、特に70～95重量%のフルオルポリマーA)と5～50重量%、好ましくは5～30重量%、特に5～20重量%のフルオルポリマーB)を含む。

#### 【0006】

フルオルポリマー固体の含有率は本発明の分散液中で広い範囲内で変えることができ、例えば10～80重量%である。30～65重量%の範囲内が好ましい。本発明の分散液は、特定されたフルオルポリマーA)及びB)の他に、フルオルポリマーA)及びB)と混和性でありかつ意図する用途の妨げにならない更に別のフルオルポリマーも含んでいてもよい。充填剤として考えることができるこのようなフルオルポリマーは、ポリマー固体含有率について言及するときはここでもまた以下に続く記載でも含まれない。それ故、このポリマー固体含有率に関する言及は、本発明に従い使用されるフルオルポリマーA)及びB)の合計にだけ関するものである。

#### 【0007】

フルオルポリマーA)及びB)はそれらの平均粒度に関してだけ異なってなければならない、それらの全体の組成、形態学的な粒子構造及び分子量に関しては同一であることができる。

#### 【0008】

フルオルポリマーA)及びB)は焼結する際にフィルムを形成しなければならないが、慣用の方法で溶融物から加工できる熱可塑性フッ素樹脂であってはならない。好ましいフルオルポリマーは“変性”ポリテトラフルオルエチレン、即ちテトラフルオルエチレンと、例えばヘキサフルオルプロペン、クロロトリフルオルエチレン及び1～4個の炭素原子を有するパーフルオルアルキル基、特にn-パーフルオルプロピル基を含むパーフルオル（アルキルビニルエーテル）等の少量の変性物質とのコポリマーである。これらのコモノマーまたは変性物質は、このコポリマー中に2mol%までの量で存在することができ、コポリマーが溶融物から加工できないくらいに分子量が十分に高い場合は高い変性物質含有率も許容できる。このようなコポリマーは概して290℃よりも高い融点を有する。

#### 【0009】

適当なポリマーは、例えば米国特許第4 391 940号明細書に記載されている。そこに記載されるポリマーは、コア、それとは化学的に異なる内殻及び同じくそれとは化学的に異なる外殻から成る、ポリマー粒子の不均一な構造を有する。このような粒子は定性的に不均一な粒子の例として考えることができる。コアとその隣接殻または殻が例えば異なる変性物質含有率だけによって異なる定性的に不均一な粒子も知られている。

#### 【0010】

このようなフルオルポリマー含む塗装系は、例えば米国特許第3 142 665号明細書、同第3 790 403号明細書、同第4 252 859号明細書及びヨーロッパ特許出願公開第525 660号明細書から長い間知られている。それらは、例えば金属表面及びガラス繊維を塗装するのに使用され、ここでは、その用途に依存して、フルオルポリマーの非粘着性、ゴミ反撥性または耐候性が第一に重要なことである。

#### 【0011】

米国特許第3 790 403号明細書は、フルオルポリマーをあまりに厚くまたは急速に塗布した場合に発生する問題、特に亀裂の発生を記載している。それ故、ここに記載される方法では、ガラス繊維を先ずポリテトラフルオルエチレン分散液で塗装し、そして溶融物から加工できるテトラフルオルエチレンコポリマーをこの上に塗布する。このベースコート焼結するとそのトップコートも次いで溶融し、これは亀裂の発生を減少させる。しかし、溶融物から加工できそしてトップコートに必要とされるこのコポリマーは、それらの比較的高い変性物質含有率のために高価である。加えて、こうして得られた塗装は比較的堅く

10

20

30

40

50

そして全ての用途には適さない。これとは対照的に、本発明ではより安価なフルオルポリマーが使用できる。更に、異なる粒度のフルオルポリマー成分を用いた本発明のコンセプトは、塗膜の性質をそれぞれの場合において所望の目的に柔軟に適合させることを可能にする。

#### 【0012】

本発明の分散液は、最も簡単な場合では、フルオルポリマーA)の水性分散液を対応するフルオルポリマーB)の分散液と混合することによって得られる。2つのフルオルポリマーの割合は所望の用途分野によって決定され、そして必要ならば、簡単な予備実験によって簡単に設定できる。少量で存在する方の成分の割合は、全分散液が粒径の非単一モデル型数分布を有するために十分に大きくなければならない。

10

#### 【0013】

微粉碎化フルオルポリマー成分B)は、例えば米国特許第4 391 940 号明細書に記載されるような、種を生じさせる重合方法によって有利に得られる。このような種の製造は、より粗い粒子を有する分散液の製造よりも複雑であるので（より低い固体含有率のためには、高価な乳化剤のより多量の添加が必要とされる）、一般的にフルオルポリマーB)は主に経済的な理由から少量割合で使用される。更に、濃縮された分散液混合物の粘度は、一般的に微粉碎化フルオルポリマーB)の割合が増すにつれ増大し、これは加工のためには通常有利ではない。

#### 【0014】

フルオルポリマーA)及びB)を後で混合する他に、本発明の分散液は、重合の間に粒子の新しい発生を開始させることによって適当な重合手順で得ることもできる。粒子の新しい発生の開始法は、例えば連続的乳化重合法 (Polymer Reaction Engineering, Ed. Reichert and Geiseler, Huethig & Wepf, 1986) から公知である。バッチ式方法においては、粒子の新規発生の系は、バッチを後で補足するかまたは重合中に後で乳化剤を添加することによって開始することができる。

20

#### 【0015】

上記で既に述べたことであるが、本発明の分散液中のフルオルポリマーの固体含有率は広い範囲内で変えることができる。多くの用途のために及び輸送容量を減らすためにも、二様態粒度分布を得るために各分散液を混合するかまたは適当な重合手順で得られたものよりもより濃厚な分散液を使用する。これらの場合、分散液はそれ自体公知の方法で濃縮される。適当な方法は、例えば限外濾過（米国特許第4 369 266 号明細書）であり、ここではドデシルスルホン酸ナトリウムの陰イオン性界面活性剤またはエトキシ化アルキルフェノールタイプの非イオン性界面活性剤が通常添加される。生分解しやすい比較的長鎖のアルキルアミノオキシド類（米国特許第5 219 910 号明細書）が特に有利である。

30

#### 【0016】

本発明の分散液を各成分の水性分散液を混合することによって得る場合は、濃縮操作は各成分を混合した後に行うのが有利である。驚くべきことに、フルオルポリマーA)及びB)の2つの分散液を混合した後の分散液の粘度が分散液A)の粘度よりも低いことが発見された。それ故、分散液B)を混入することにより、相当する量の水を添加した場合よりも粘度がかなり低減される。更に、先にフルオルポリマーA)及びB)の2つの分散液を混合した後に限外濾過すると、各成分の分散液に可能な固体含有率よりも高い固体含有率が凝固することなく得ることができる。

40

#### 【0017】

添加される界面活性剤の量は濃縮方法の種類並びに将来の用途にも依存する。それは一般的にポリマー固体含有率を基準として4～15重量%の範囲内である。本発明の分散液を、例えば金属塗装に使用する時は、約5重量%の比較的低い界面活性剤含有率で充分である。ガラス繊維生地を塗装するためには、通常9～11重量%の界面活性剤含有率が必要とされる。これらの場合、界面活性剤は、焼結の際の膜形成-中または後に簡単に除去されるものが選択される。

#### 【0018】

50

既に上記で述べたことであるが、本発明の分散液は、フルオルポリマーA)及びB)の他に、充填剤として作用する他のフルオルポリマーを含有することができる。通常使用される充填剤は、顔料、ガラス玉または炭素繊維等の繊維充填剤である。ポリマー固体含有量を基準として、充填剤の総量は約40重量% まで、好ましくは10～25重量% である。

#### 【0019】

本発明の分散液は、意図する用途に依存して更に別の成分も含み得る。該分散剤を、例えば金属塗装に使用する場合は、それらは慣用のバインダー樹脂を含んでいてもよい。適当な樹脂は、ポリアミド、ポリイミド及びポリアミドイミドから成る群から選択される皮膜形成剤である。このような配合物は更に、ポリフェニレンスルフィド等の慣用添加剤も含んでいてもよい。

10

#### 【0020】

本発明の分散液は、平滑-、多孔性- または繊維材料上の塗装の製造、例えば平板型のまたは平板型でない繊維材料または多孔性材料、例えばグラファイトを浸漬または含浸させるのに適している。平滑な基体として挙げ得るものは、金属、セラミック、ガラスまたはプラスチックの表面である。上述した通り、金属を塗装する際には、必要なバインダー樹脂を本発明の分散液に添加すること、または金属表面を公知の方法で前処理することができる。

#### 【0021】

好ましい用途分野はガラス繊維生地 of 塗装である。各成分の比較分散液を用いて処理した場合と比較すると、本発明の分散液は、亀裂または非均一なフィルムを形成させることなく、かなりより少ない方法段階で所望の層厚を達成させる。それ故、本発明の分散液を使用することにより、方法段階をかなり減らすことができ、よって時間と費用を顕著に節約することができる。この利点は品質を犠牲にして達成されるべきでないが、しかしそれどころか本発明によって得られた塗膜は、個々の成分を用いて得られた塗装よりも、密な構造及びより高い硬度を有する。本発明は以下の実施例によって説明される。特に断りがなければ百分率は重量% のことである。

20

#### 【0022】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

成分B1) の製造:

30

150Lの反応器中で、35℃の一定温度及び15bar の一定のテトラフルオルエチレン(TFE) 圧において乳化重合を行う。ペルフルオルオクタン酸アンモニウム90g、25% 濃度のNH<sub>3</sub> 水溶液25g 及び亜硫酸水素ナトリウム0.43g を含む脱イオン水100Lをこの反応器に充填する。この反応器内容物から、N<sub>2</sub>をフラッシュしそして排気することを交互に行うことによって大気酸素を取り除く。次いで、ヘキサフルオルプロパン(HFP)200g を配量供給しそしてTFE ガスを用いて圧力を15bar に設定する。過硫酸アンモニウム(APS)2.0g とCuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O 0.075g を含む溶液300ml を10分間の期間にわたって配量供給することによって反応を開始する。更にTFE を導入することによって TFE圧を一定に維持する。反応したTFE 量を連続的に測定する。11kgのTFE が反応したら、TFE 供給を停止し、反応器の圧力を解放しそして残留モノマーを排気して除去する。

40

#### 【0023】

得られた粗分散液は10% の固体含有率を有し、そのポリマーは0.45% のHFP 含有率を有し、平均粒度は100nm である。

HFP 含有率は、2360cm<sup>-1</sup>を基準バンドとして用いて982cm<sup>-1</sup>における吸収を測ることによってIR- 分光分析的に測定される。2つの吸収の比に4.5 を乗じることによって重量% として結果が得られる。

#### 【0024】

ここで、平均粒度は、電子鏡検法で検量することにより、Malvern Instruments 社製の装置を用いて非弾性光散乱測定法によって間接的に測定する。得られた数値は数平均である。

50

## 実施例 2

成分B2)の製造:

HFP の代わりに、パーフルオル (プロピルビニルエーテル)(PPVE)300g を添加することを除いて、実施例 1 の手順を繰り返す。

## 【0025】

ポリマーのPPVE含有率は0.9%であり、平均粒度は110nm である。

PPVE含有率は、 $995\text{cm}^{-1}$ と $2360\text{cm}^{-1}$ における吸収の比に0.95の係数を乗ずることによって得られる。

## 実施例 3

成分A)の製造:

この成分の製造は、米国特許第4 391 940 号明細書に記載される方法に似た方法によって、いわゆる播種重合の形で行われる。使用する種は実施例 1 に従って得られた粗分散液である。

## 【0026】

実施例 1 の粗分散液20L、脱イオン水80L、25% 濃度の $\text{NH}_3$  水溶液80g、ジエチレングリコール2.5g及び $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  75mg を150L反応器に充填する。排気しそして $\text{N}_2$ をフラッシュすることによってこの反応器内容物から大気酸素を取り除く。温度を $40^\circ\text{C}$ に設定しそしてTFE 圧を15bar に設定する。次いで、 $\text{H}_2\text{O}$  300ml 中に溶解したAPS 0.75g を配量供給する。10% 濃度のNaOH溶液25ml中に溶解したアゾジカルボキシジアミド(ADA)0.25gを含む水溶液1Lを連続的に配量添加することによって反応を開始する。この配量添加は重合速度が落ちないように行う。

## 【0027】

反応したTFE の量が23.5kgに達したら、ADA の配量添加を停止する。次いで、APS 0.2g、 $\text{H}_2\text{O}$  100ml 中に溶解した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  75mg、及び同様に $\text{H}_2\text{O}$  100ml 中に溶解した亜硫酸水素ナトリウム0.2gを迅速に連続して配量供給する。この結果、反応速度がかなり上がる。次いで、HFP 250gを配量供給し、これによって反応速度が著しく低減する。この配量添加後にTFE1.5kgが吸収されたら、攪拌を止めて、そして反応器の圧力を解放することによって反応を停止する。残留モノマーを慣用の方法で除去する。これによって、20.7% の固体含有率と約220nm の平均粒度を有する分散液が得られる。このポリマーのHFP 含有率は0.043%である。このラテックス粒子は3つの殻で構成され、このうち外殻が約5% を占める。

## 実施例 4

濃縮:

実施例 1 及び 3 に従い得られた粗分散液を、実施例 3 の粗粒度を有する分散液がポリマー全体の90% を占めるように混合する。この混合物を、フルオルポリマーを基準として、10 mol のエチレンオキシド単位を含むエトキシ化ノニルフェノール11% と混合し、そして混合物のpHを、25% 濃度の  $\text{NH}_3$  水溶液を用いて約9に調整する。こうして調製した混合物を米国特許第4 369 266 号明細書に記載される限外濾過に付し、それによって58% のポリマー含有率まで濃縮する。

## 【0028】

それとは別に、2つの上記粗分散液を、10mol のエチレンオキシド単位を含むエトキシ化ノニルフェノールの対応する量と混合した後、回転式蒸発機で別々に濃縮する。こうして得られた50% のポリマー含有率を有する分散液を他の混合物を調製するために使用する。

## 【0029】

各成分とそれらの様々な混合物を、それ自体で及び 20%のガラス玉( $d=50 \mu\text{m}$ )の存在下でガラス繊維生地 of 塗装において試験する。

## 実施例 5

ガラス繊維の塗装:

$200\text{g}/\text{m}^2$  の面積比重量を有する部分的に糊抜きしたガラス軽布 (タイプ 91121、Interglas, ウルム) を塗装装置を用いて分散液で含浸し、乾燥しそして焼結する。供給速度は $0.3\text{m}$

10

20

30

40

50

/ 分、加熱域の温度は約150 °C、280 °C及び400 °Cである。塗布された塗装を、亀裂または毛髪状亀裂の発生について視覚的に評価する。表 1 に示される分散液または分散液混合物は、全て同じポリマー含有率、つまり58% のポリマー含有率と、同じエトキシ化ノニルフェノール含有率（上記参照）、つまりこのポリマーを基準として、11% のエトキシ化ノニルフェノール含有率を有する。塗装の重量の割合は重量分析的に測定する。

【0030】

55% よりも多い塗布量が達成されるまで塗装手順を繰り返す。この目的のためには、一般的に6回の塗装が必要である。

表 1 は、毛髪状亀裂が発生するところの、重量% で表される塗布量を示す。

表 1

| 成分 A<br>重量% | 成分 B | 塗布量<br>[重量%] | 評価    |
|-------------|------|--------------|-------|
| 100         | B1   | 38.9         | 毛髪状亀裂 |
| 95          | B1   | 50.1         | 毛髪状亀裂 |
| 90          | B1   | 58.2         | 亀裂なし  |
| 80          | B1   | 45.1         | 毛髪状亀裂 |
| 70          | B1   | 46.1         | 毛髪状亀裂 |
| 50          | B1   | 39.5         | 毛髪状亀裂 |
| 0           | B1   | 28.8         | 毛髪状亀裂 |
| 95          | B2   | 48.4         | 毛髪状亀裂 |
| 90          | B2   | 49.5         | 毛髪状亀裂 |
| 82          | B2   | 59.3         | 亀裂なし  |
| 70          | B2   | 50.3         | 毛髪状亀裂 |
| 0           | B2   | 29.2         | 亀裂    |

## 実施例 6

360g/m<sup>2</sup> の面積比重量を有する、部分的に糊抜きされたいわゆるガラス重布[ タイプ B18 030、Verseidag, クレフェルト(Krefeld)]を用いて、実施例 5 に匹敵する条件下で塗装手順を行う。但し、2 回目の塗装において、それぞれフルオルポリマーを基準として、50 μm の d 値を有するガラス玉 [タイプ 3000、Ballotini、イタリア)20 重量% 及び更にアクリレート増粘剤[VISCALEX(登録商標) VG 2、Allied Colloids, ハンブルク(Hamburg)] 0.5%を分散液に添加する。

【 0 0 3 1 】

表 2 に各塗装処理についての結果をまとめる。

表 2 : 90%A) + 10%B1)

| 塗装 | 充填剤      | 塗布量 [重量%] | 評価   |
|----|----------|-----------|------|
| 1  | ---      | 28.4      | 亀裂なし |
| 2  | 20% ガラス玉 | 40.7      | 亀裂なし |
| 3  | ---      | 46.8      | 亀裂なし |
| 4  | ---      | 51.8      | 亀裂なし |

10

20

表 3 は成分A)についての結果を示す。

表 3 :100% 成分A)

| 塗装 | 充填剤      | 塗布量 [重量%] | 評価    |
|----|----------|-----------|-------|
| 1  | ---      | 28.4      | 亀裂なし  |
| 2  | 20% ガラス玉 | 42.3      | 亀裂なし  |
| 3  | ---      | 45.5      | 毛髪状亀裂 |
| 4  | ---      | 46.1      | 毛髪状亀裂 |
| 5  | ---      | 49.8      | 毛髪状亀裂 |
| 6  | ---      | 52.0      | 毛髪状亀裂 |

30

40

この実施例は、本発明の分散液混合物のより優れた品質ばかりでなく、たった4回の塗装だけで50% を越える所望の塗布量が達成できることも証明している。この塗装には、テトラフルオルエチレン96% とパーフルオル(n- プロピルビニルエーテル)[以下“ PFA ”と略す] 4% から成るコポリマーとポリテトラフルオルエチレンの分散液混合物が公知の方法で塗布されており、これは生地各ストリップの接合を可能にしている。ここでは総塗布

50

量は55% を超えるものであるべきであり、これはその前の50% 以上のフルオルポリマーによる亀裂が発生しない塗布によってのみ達成することができる。

#### 実施例 7

##### 金属塗装：

以下において、百分率は、特定した組成物中の各固体含有量に基づくものである。“ 湿潤剤 ” は 10molのエチレンオキシド単位を有するエトキシ化オクチルフェノールのことである。“ ポリアミドイミド ” は、無水トリメリット酸と4,4' - ジアミノジフェニルメタンとの反応生成物と4,4' - ビスエトキシアルキルアミノジフェニルメタン及び4,4' - ジイソシアナトジフェニルメタンを反応させることによって製造されるポリ(2,4,5,-トリケトイミダゾリジノ- ジフェニルメタノ-N,N' - ジフェニルメタノ- ビス- イミノ- トリメリットアミド) のことである。水で希釈可能にするために、この生成物を第三アミンの水溶液と反応させる。

10

##### 【0032】

サンドブラストしたアルミニウムパンを、ポリアミドイミド5%、湿潤剤4%、カーボンブラック顔料1.5%、キシレン3% 及びPFA(50% 濃度の分散液の形)25% の混合物から成る水性プライマーで塗装し、そして90℃で乾燥する。この層に、ポリアミドイミド3%、湿潤剤1.2%、カーボンブラック顔料2%、キシレン6% 及びフルオルポリマー(58%濃度の分散液の形)40%を含む水性トップコート配合物を塗布する。この塗装を90℃で、次いで280℃で乾燥し、引き続いて400℃で15分間焼結する。使用したフルオルポリマー分散液は、一方は、成分A)90% と成分B1)10%から成る本発明の混合物であり、そして比較物としての他方は成分A)100%である。

20

##### 【0033】

こうして得られた塗装について、フランススタンダード NF D 21.511、アイテム3.6 に従い、その硬度をそれぞれ20個のパンについて室温で測定する。この測定手順において、硬度の目安は、塗装膜を貫通させる球状プローブに課せられる荷重である。

##### 【0034】

本発明のフルオルポリマー混合物を用いた場合（トップコートにおいて）、必要とされる荷重は1.8kg であり、純粋な成分A)の場合には、それは1.3kg である（平均値）。

##### 【0035】

それ故、本発明の分散液は、このようにして測定される硬度を著しく改善する。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ベルント・フェリックス  
ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒエン、レードルフ、1
- (72)発明者 クラウス・ヒントツェル  
ドイツ連邦共和国、84556 カストル、リンデンストラーセ、16
- (72)発明者 ゲルノート・レール  
ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒエン、シュナイトシュタインストラーセ、6
- (72)発明者 ウォルフ・データー・ミッテルベルゲル  
ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒエン、ヌッスバウムストラーセ、20

合議体

審判長 一色 由美子

審判官 山本 昌広

審判官 井出 隆一

- (56)参考文献 特開平04-168170 (JP, A)  
特開昭46-000728 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L27/12-27/20  
C09D127/12-127/20