

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3660952号
(P3660952)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 9 D 171/02

C O 9 D 171/02

C O 9 D 127/12

C O 9 D 127/12

請求項の数 7 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-537907 (86) (22) 出願日 平成9年4月10日(1997.4.10) (86) 国際出願番号 PCT/JP1997/001278 (87) 国際公開番号 W01997/040112 (87) 国際公開日 平成9年10月30日(1997.10.30) 審査請求日 平成13年2月28日(2001.2.28) (31) 優先権主張番号 特願平8-102673 (32) 優先日 平成8年4月24日(1996.4.24) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル (74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (74) 代理人 弁理士 佐木 啓二 (72) 発明者 左右田 義浩 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内 (72) 発明者 富橋 信行 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内</p>
--	---

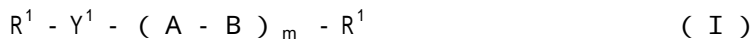
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロ重合体コーティング組成物および塗装物品

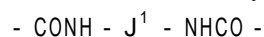
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロ重合体の微粒子と該微粒子の重量基準で0.1~300重量%のポリエーテル系樹脂と液状担体とからなるフルオロ重合体コーティング組成物であって、該ポリエーテル系樹脂が、一般式(I)：



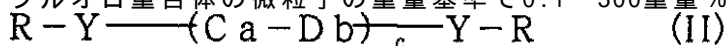
[式中、R¹は同じかまたは異なりいずれも水素原子または炭素数1~20のアルキル基、Y¹は-O-、エステル基、ウレタン基またはチオニール基、Aは炭素数3以上のポリアルキレンオキシド残基(ただし、重合してえられるアルキレンオキシド部分の分子量が1×10³~1×10⁴である)、Bは式：



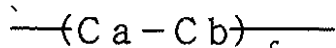
(式中、-CONH - J¹ - NHCO - はトリレンジイソシアネート系ウレタン残基、ヘキサメチレンジイソシアネート系ウレタン残基、イソホロレンジイソシアネート系ウレタン残基、キシリレンジイソシアネート系ウレタン残基またはジフェニルメタンジイソシアネート系ウレタン残基である)で示されるウレタン残基、mは1~1000の整数を表わす]で示される樹脂であり、該樹脂の分解して気化する温度が、該フルオロ重合体の分解温度までの範囲内にあるフルオロ重合体コーティング組成物。

【請求項2】

フルオロ重合体の微粒子の重量基準で0.1~300重量%の一般式(II)：

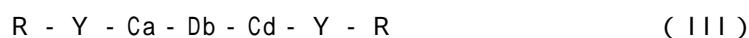


[式中、R は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、Y は - O - 、エステル基、ウレタン基、チオニール基またはりん酸基、C はエチレンオキシド残基、D はプロピレンオキシド残基、a は 30 ~ 2000 の整数、b は 20 ~ 500 の整数、c は 1 ~ 10 の整数である (ただし



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

一般式 (III) :



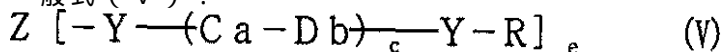
(式中、R、Y、C、D および b は前記と同じ、a と d との合計は 30 ~ 2000 の整数である)、

一般式 (IV) :

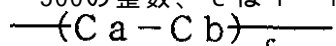


(式中、R、Y、C および D は前記と同じ、a と d との合計は 20 ~ 500 の整数、b は 30 ~ 2000 の整数)、

一般式 (V) :

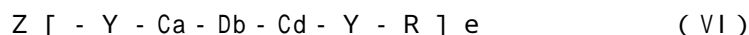


[式中、Z は炭素数 1 ~ 5 の多価脂肪族飽和炭化水素基、R は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、Y は - O - 、エステル基、ウレタン基、チオニール基またはりん酸基、C はエチレンオキシド残基、D はプロピレンオキシド残基、a は 30 ~ 2000 の整数、b は 20 ~ 500 の整数、c は 1 ~ 10 の整数、e は 2 ~ 4 の整数である (ただし、



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

一般式 (VI) :



(式中、Z、R、Y、C、D および b は一般式 (V) のばあいと同じ、a と d との合計は 30 ~ 2000 の整数、e は 2 ~ 4 の整数である) もしくは

一般式 (VII) :



(式中、Z、R、Y、C および D は一般式 (V) のばあいと同じ、a と d との合計は 20 ~ 500 の整数、b は 30 ~ 2000 の整数、e は 2 ~ 4 の整数である) で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤またはこれらの 2 種以上を含む請求の範囲第 1 項記載のフルオロ重合体コーティング組成物。

【請求項 3】

フルオロ重合体がテトラフルオロエチレン系重合体である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のフルオロ重合体コーティング組成物。

【請求項 4】

テトラフルオロエチレン系重合体が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体またはこれらの 2 種以上である請求の範囲第 3 項記載のフルオロ重合体コーティング組成物。

【請求項 5】

請求の範囲第 1 項 ~ 第 4 項のいずれかに記載のフルオロ重合体コーティング組成物にさらに

(1) 雲母粒子、顔料で被覆された雲母粒子、金属フレークまたはこれらの 2 種以上が添加されており、

(2) フルオロ重合体がポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体またはこれらの 2 種以上であり、

成分 (1) と成分 (2) との合計量基準で成分 (2) が 80 ~ 99.8 重量 %、成分 (1) が 20

～0.2重量%であるフルオロ重合体コーティング組成物。

【請求項6】

請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の液状担体が水であるフルオロ重合体コーティング組成物。

【請求項7】

請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のフルオロ重合体コーティング組成物が、少なくとも30 μ mの厚さの溶融被膜を形成するように上塗りされてえられる物品。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、フルオロ重合体コーティング組成物および塗装物品に関する。

10

背景技術

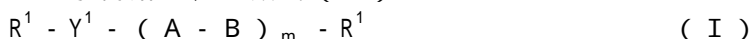
従来、フルオロ重合体被覆組成物には、造膜助剤として陰イオン界面活性剤が添加されているが、発泡しやすいので塗膜にピンホールができやすく、また、造膜性が不十分であり、厚塗りも困難なために塗膜の摩耗による耐腐蝕性や非粘着性が低下するなどの欠点があった。

本発明の目的は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐蝕性、非粘着性に優れた塗膜を形成しうる特定のポリエーテル系樹脂がとくにエマルジョンの形態で配合されているフルオロ重合体コーティング組成物およびそれが塗装されている物品を提供することにある。

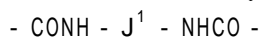
発明の開示

本発明は、フルオロ重合体の微粒子と該微粒子の重量基準で0.1～300重量%のポリエーテル系樹脂と液状担体とからなるフルオロ重合体コーティング組成物であって、該ポリエーテル系樹脂が、一般式(I)：

20



[式中、 R^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子または炭素数1～20のアルキル基、 Y^1 は-O-、エステル基、ウレタン基またはチオニール基、Aは炭素数3以上のポリアルキレンオキシド残基(ただし、重合してえられるアルキレンオキシド部分の分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である)、Bは式：



(式中、-CONH - J^1 - NHCO - はトリレンジイソシアネート系ウレタン残基、ヘキサメチレンジイソシアネート系ウレタン残基、イソホロレンジイソシアネート系ウレタン残基、キシリレンジイソシアネート系ウレタン残基またはジフェニルメタンジイソシアネート系ウレタン残基である)で示されるウレタン残基、mは1～1000の整数を表わす]で示される樹脂であり、該樹脂の分解して気化する温度が、該フルオロ重合体の分解温度までの範囲内にあるフルオロ重合体コーティング組成物に関する。

30

また本発明は、前記フルオロ重合体コーティング組成物が、少なくとも30 μ mの厚さの溶融被膜を形成するように上塗りされてえられる物品に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、特定のポリエーテル系樹脂をエマルジョンの形態で用いることによって、とくに厚塗りが可能となることに最大の特徴があるフルオロ重合体コーティング組成物である。

40

前記特定のポリエーテル系樹脂は、一般式(I)：



で示される樹脂であって、エチレンオキシド残基を有していないため疎水性で水分散性であり界面活性能を有しておらず、また本発明で用いるフルオロ重合体の分解温度までの範囲内の温度で分解して気化する(すなわち、低温分解性)樹脂である。

前記 R^1 は疎水性の点から同じかまたは異なりいずれも水素原子、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましい。

前記 Y^1 は、熱分解性の点から-O-、エステル基、ウレタン基またはチオニール基であることが好ましい。

前記Aは疎水性、水分散性の点から炭素数3以上、好ましくは炭素数3～4のポリアルキ

50

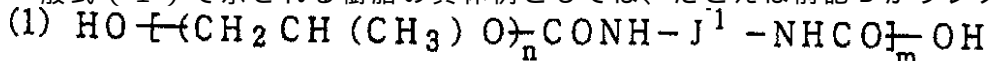
レンオキシド残基であり、重合してえられるアルキレンオキシド部分の分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であることが好ましい。

前記 B は熱分解性の点からウレタン残基であることが好ましい。

一般式 (I) のカッコ内は、交互共重合でえられる残基であることが好ましい。

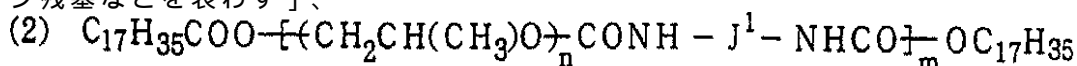
このような一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂は、疎水性で水分散性であり、安定性、作業性の点から樹脂エマルジョンの形態で好適に用いられうる。また、エマルジョンであるためにフルオロ重合体粒子と均一に分散しやすい。

一般式 (I) で示される樹脂の具体例としては、たとえば前記 B がウレタン残基のばあい



10

[式中、m は 1 ~ 1000 の整数、n は 45 ~ 455 の整数、CONH - J¹ - NHCO はたとえばトリレンジイソシアネート (TDI) 系ウレタン残基、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 系ウレタン残基、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 系ウレタン残基、キシリレンジイソシアネート (XDI) 系ウレタン残基、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 系ウレタン残基などを表わす]、



(式中、m、n、J¹ は前記と同じ)

などがあげられるが熱分解性の点から (1) の構造が好ましい。

なお、これらの具体例において [] 内はいずれも交互共重合でえられる残基である。

20

本発明におけるフルオロ重合体とは、フッ素原子、塩素原子またはこれら 2 種で完全に置換されているモノエチレン系不飽和炭化水素の単量体の単独重合体、該単量体の少なくとも 2 種からなる共重合体であり、単独重合体および共重合体の少なくとも 2 種からなる混合物でもある。

前記単独重合体としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) があげられる。

前記共重合体としては、たとえばテトラフルオロエチレン - パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (PFA) (ただし、アルキル基の炭素数は 1 ~ 5 である)、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) があげられるが、非粘着性、耐熱性が優れているという点から PFA が好ましい。

前記単独重合体および共重合体の混合物としては、たとえば PTFE と PFA、PTFE と FEP、PTFE と PFA と FEP、PFA と FEP などあげられるが、非粘着性、耐熱性が優れている点から PTFE と PFA との混合物が好ましい。

30

前記フルオロ重合体の数平均分子量としては、 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であり、 $2 \times 10^5 \sim 8 \times 10^6$ であることが好ましく、数平均分子量が 2×10^4 未満では塗膜が脆くなる傾向があり、 1×10^7 を超えると熔融粘度が高すぎて粒子どうしが融着しない傾向がある。

たとえば PTFE の数平均分子量は、「Journal of Applied Polymer Science」第 17 巻、第 3253 ~ 3257 頁 (1973 年) に記載の方法により測定して求めることができる。

また、FEP の数平均分子量は ASTM D - 2116 に記載の方法により、熔融流れ速度 (MFR) を測定し、式 (1) により熔融粘度 (MV) を求め、さらに式 (2) により数平均分子量 (Mn) を求めることができる。

40

$$\text{式 (1)} : \text{MV} = \frac{\pi \times \text{使用圧力 (kgf/mm}^2\text{)} \times \text{オリフィスの半径 (mm)}}{8 \times \text{MFR} \times \text{オリフィスの長さ (mm)}}$$

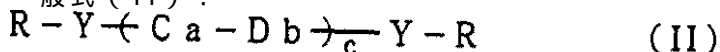
$$\text{式 (2)} : \overline{\text{Mn}} = 3.4 \sqrt{\frac{\text{MV}}{162 \times 10^{-13}}}$$

前記フルオロ重合体の微粒子とは、たとえばフルオロオレフィンの乳化重合などの方法によりえられる微粒子であればよく、その平均粒子径としては、0.01 ~ 100 μm であり、0.1 ~ 5 μm であることが好ましく、該粒子径が 0.01 μm 未満であると造膜性がわるくなる傾

50

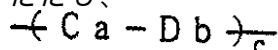
向があり、100 μ mを超えると塗装に用いるガンノズルが目詰りする傾向がある。
 また、本発明においては、前記乳化重合でえられたフルオロ重合体の微粒子の水性分散液
 またはこの水性分散液からえられる粉末状の微粒子を用いることができるが、粒子の電気
 的反発による安定性の点から水性分散液の形態で用いることが好ましく、その固形分の濃
 度としては塗膜形成の点から20~80重量%であり、40~70重量%であることが好ましい。
 本発明において、つぎに示す親水性のポリエーテル系高分子界面活性剤をさらに厚塗りが
 可能となる点から、前記疎水性で水分散性で界面活性能を有していないポリエーテル系樹
 脂とともに用いることができる。前記ポリエーテル系高分子界面活性剤としては、たとえ
 ば

一般式(II)：



10

[式中、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、Yは-O-、エステル基、ウレ
 タン基、チオニール基またはりん酸基であり、Cはエチレンオキシド残基、Dはプロピレ
 ンオキシド残基、aは30~2000の整数、bは20~500の整数、cは1~10の整数である(



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

一般式(III)：



20

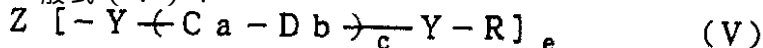
(式中、R、Y、C、Dおよびbは前記と同じ、aとdとの合計は30~2000の整数である
)、

一般式(IV)：



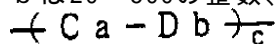
(式中、R、Y、CおよびDは前記と同じ、aとdとの合計は20~500の整数、bは30~2
 000の整数)、

一般式(V)：



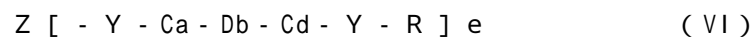
30

[式中、Zは炭素数1~5の多価脂肪族飽和炭化水素基、Rは水素原子または炭素数1~
 20のアルキル基、Yは-O-、エステル基、ウレタン基、チオニール基またはりん酸基で
 あり、Cはエチレンオキシド残基、Dはプロピレンオキシド残基、aは30~2000の整数、
 bは20~500の整数、cは1~10の整数、eは2~4の整数である(ただし、



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

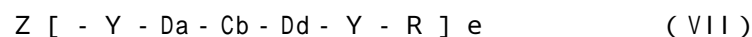
一般式(VI)：



(式中、Z、R、Y、C、Dおよびbは一般式(V)のばあいと同じ、aとdとの合計は
 30~2000の整数、eは2~4の整数である)もしくは

40

一般式(VII)：



(式中、Z、R、Y、CおよびDは一般式(V)のばあいと同じ、aとdとの合計は20~
 500の整数、bは30~2000の整数、eは2~4の整数である)で示されるポリエーテル系
 高分子界面活性剤またはこれらの2種以上などがあげられ、これらはエチレンオキシド残
 基を有しているため親水性である。

一般式(II)において、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から
 1~18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点から-O-またはエステル基が
 好ましい。aとしては、40~600の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましく
 、bとしては、30~120の整数であることが増粘性の点から好ましい。cとしては、1~

50

5であることがレベリング性の点から好ましい。

一般式(III)において、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1~18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点から-O-またはエステル基が好ましい。aとしては、20~300の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、30~120の整数であることが増粘性の点から好ましく、dとしては、20~300の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましい。

一般式(IV)において、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1~18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点から-O-またはエステル基が好ましい。aとしては、15~60の整数であることが増粘性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、40~600の整数であることが造膜性の点から好ましく、dとしては、15~60の整数であることが増粘性と熱分解性の点から好ましい。

10

一般式(V)において、Zの炭素数としては、増粘性と熱分解性の点から2または3であることが好ましく、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、増粘性、熱分解性の点から1~18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点から-O-またはエステル基が好ましい。aとしては、40~600の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、30~120の整数であることが増粘性の点から好ましく、cとしては、1~5であることがレベリング性の点から好ましい。

一般式(VI)において、Zの炭素数としては、増粘性と熱分解性の点から2または3であることが好ましい。Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1~18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点から-O-またはエステル基が好ましい。aとしては、20~300の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、30~120の整数であることが増粘性の点から好ましく、dとしては、20~300であることが造膜性と熱分解性の点から好ましい。

20

一般式(VII)において、Zの炭素数としては、増粘性と熱分解性の点から2または3であることが好ましい。Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1~18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点から-O-またはエステル基が好ましい。aとしては、15~60の整数であることが増粘性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、40~600の整数であることが造膜性の点から好ましく、dとしては、15~60であることが増粘性と熱分解性の点から好ましい。

前記ポリエーテル系高分子界面活性剤は、増粘性、造膜性の機能を有しており、たとえばプロピレングリコール部分を親油基として、エチレングリコール部分を親水基とした構造を有する親水性の高分子界面活性剤であり、250℃付近から前記フルオロ重合体の熔融温度までの範囲内で分解して気化するものであり、交互共重合体(たとえば一般式(II)または(V)においてa=b=1のとき)、ブロック共重合体(たとえば一般式(III)、(IV)、(VI)または(VII))、ランダム共重合体(たとえば一般式(II)または(V))などの形態をとりうるが、増粘しやすさの点から一般式(III)で示される少なくとも1種のブロック共重合体がかつとも好ましい。

30

これらのポリエーテル系高分子界面活性剤のエチレングリコール部分の重量平均分子量としては、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ であり、 $2 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ であることが好ましく、 $8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることがさらに好ましく、またプロピレングリコール部分の重量平均分子量としては、 $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^4$ であり、 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ であることが好ましく、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であることがさらに好ましい。

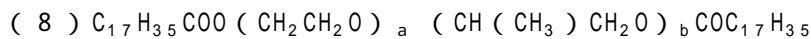
40

前記エチレングリコール部分の重量平均分子量が、 1×10^3 未満であると相分離を起こし均一に分散しなくなる傾向があり、 2×10^5 を超えると増粘しすぎてスプレーできなくなる傾向があり、また前記プロピレングリコール部分の重量平均分子量が、 1×10^2 未満では増粘不足で塗料が垂れやすくなり、垂れの部分で焼成時にクラックが発生する傾向があり、 3×10^4 を超えると増粘しすぎてスプレーできなくなる傾向がある。

一般式(II)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば(7) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b\text{H}$

(式中、aは300、bは75)で示されるランダムポリマー、

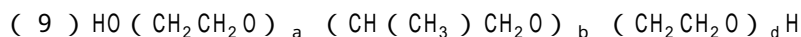
50



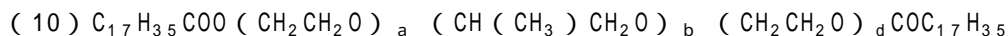
(式中、aは300、bは75)で示されるランダムポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(7)の構造が好ましい。

一般式(III)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



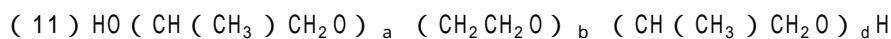
(式中、aとdとの合計は364、bは69)、



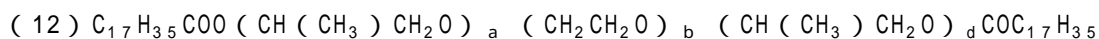
(式中、aとdとの合計は300、bは60)で示されるブロックポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(9)の構造が好ましい。

一般式(IV)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



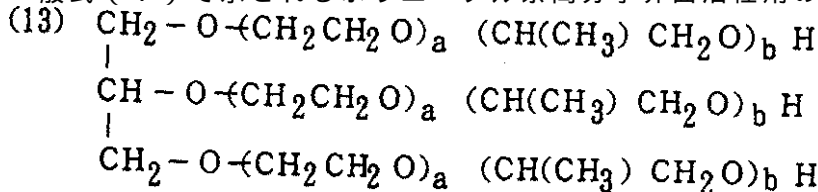
(式中、aとdとの合計は64、bは350)、



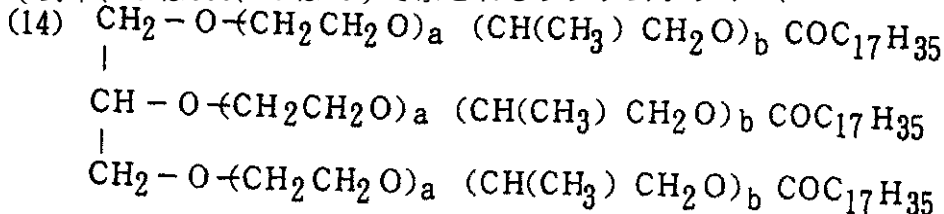
(式中、aとdとの合計は60、bは310)で示されるブロックポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(11)の構造が好ましい。

一般式(V)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



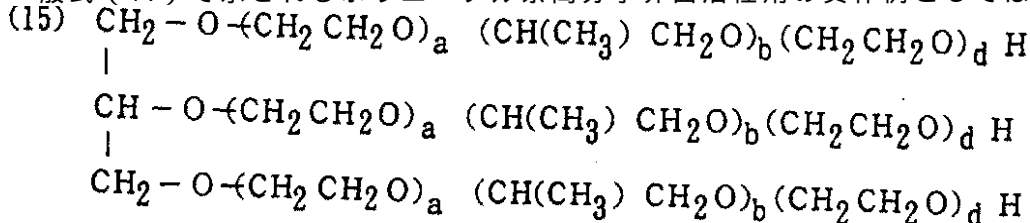
(式中、aは300、bは75)で示されるランダムポリマー、



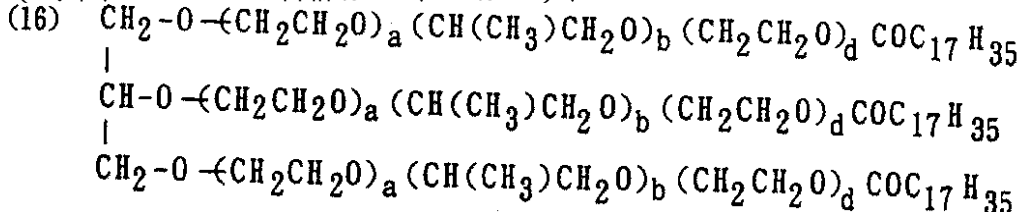
(式中、aは300、bは75)で示されるランダムポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(13)の構造が好ましい。

一般式(VI)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



(式中、aとdとの合計は364、bは69)、



(式中、aとdとの合計は300、b60)で示されるブロックポリマーなどがあげられるが、熱分解性の点から(15)の構造が好ましい。

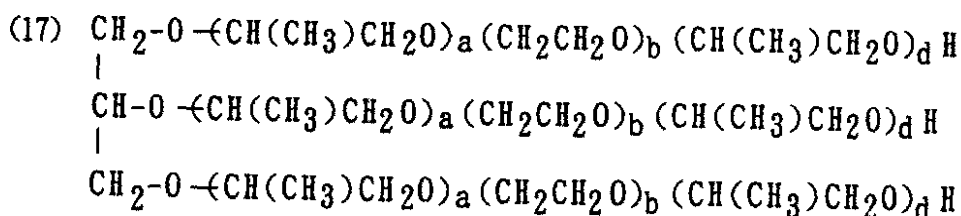
一般式(VII)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば

10

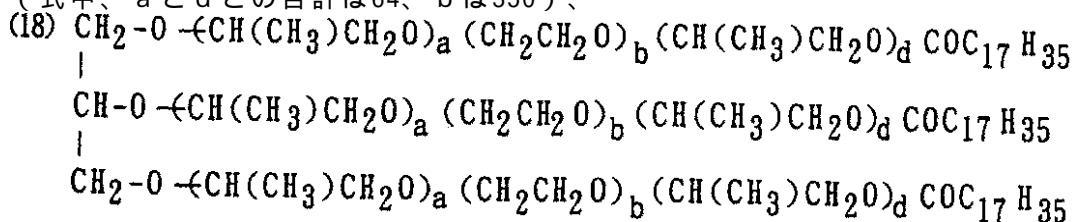
20

30

40



(式中、aとdとの合計は64、bは350)、



10

(式中、aとdとの合計は60、bは310)で示されるブロックポリマーなどがあげられるが、熱分解性の点から(17)の構造が好ましい。

本発明においては一般式(II)~(IV)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤を単独で用いるばあい増粘のしやすさの点から一般式(III)が好ましく、また、2種以上を用いるばあい、一般式(II)~(IV)における組み合わせとしては、たとえばすべての組み合わせが可能であるが、増粘してレベリング性を付与するという点から(II)と(III)との組み合わせが好ましい。このばあいの具体例の好ましい組み合わせとしては、たとえば前記具体例中の(7)と(9)または(10)との組み合わせ、(8)と(9)または(10)との組み合わせなどが熱分解性の点から好ましい。

20

また、本発明においては一般式(V)~(VII)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤を単独で用いるばあい増粘のしやすさの点から一般式(VI)が好ましく、また、2種以上を用いるばあい、一般式(V)~(VII)における組み合わせとしては、たとえばすべての組み合わせが可能であるが、増粘してレベリング性を付与するという点から(V)と(VI)との組み合わせが好ましい。このばあいの具体例の好ましい組み合わせとしては、たとえば前記具体例中の(13)と(15)または(16)との組み合わせ、(14)と(15)または(16)との組み合わせなどが熱分解性の点から好ましい。

なお、前記一般式(I)で示されるポリエーテル系樹脂と組み合わせるばあい、前記一般式(II)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤が好ましい。

30

本発明における液状担体としては、たとえば水および水とメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、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、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトンなどのケトン類、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの混合物があげられるが、これらの中でも前記フルオロ重合体の微粒子の凝集防止、造膜性の点から水および水とジエタノールアミンとの組み合わせが好ましい。

なお、本発明においては、組成物の物性を損なわない範囲内、たとえば組成物中に15%(重量%、以下同様)以下の割合で、たとえばトルエン、キシレン、C9~C11の芳香族系炭化水素などの非極性溶媒を液状担体として用いることができる。

40

本発明においては、雲母粒子、顔料で被覆された雲母粒子、金属フレークまたはこれらの2種以上のフィラーを添加することができる。これらのフィラーは耐摩耗性向上の機能を有しており、これらのうちでも雲母が塗膜に美観を与える点で好ましい。

雲母粒子の粒子径としては、10~100 μm であり、15~50 μm であることが好ましく、粒子径が10 μm 未満では塗膜の耐摩耗性がわるくなる傾向があり、100 μm を超えると非粘着性能が低下する傾向がある。

顔料で被覆された雲母粒子としては、たとえばTiO₂、Fe₂O₃などの顔料を焼結蒸着の方法により前記雲母粒子に被覆してえられるものである。

50

金属フレークとしては、たとえばチタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、錫、鉄、ニッケルなどがあげられるが、錆にくさの点からチタン、ジルコニウムが好ましく、その大きさとしては10~100 μ mであり、該大きさが10 μ m未満では塗膜の耐摩耗性がわるくなる傾向があり、100 μ mを超えると非粘着性能が低下する傾向がある。

本発明においては種々の添加剤を用いることができ、たとえば酸化コバルトなどの乾燥剤、シリコンオイルなどの消泡剤、メチルセルロース、PVA、カルボキシ化ビニルポリマーなどの増粘剤、C9~C11の芳香族系炭化水素、グリコール系溶剤などのレベリング剤、酸化チタン、ベンガラ、カーボンブラックなどの顔料などを通常の方法により添加すればよく、その添加量としては前記フルオロ重合体の重量基準で50%以下、好ましくは35%以下であり、該添加量が50%を超えると非粘着性を失う傾向がある。

10

前記特定のポリエーテル系樹脂および前記ポリエーテル系高分子界面活性剤の使用量としてはいずれも、前記フルオロ重合体の微粒子の重量基準で0.1~300%であり、0.5~100%が好ましく、1~30%がさらに好ましく、該使用量が0.1%未満では効果があらわれない、300%を超えると塗膜が形成できない。

前記フィラーの使用量としては、これとフルオロ重合体との合計重量基準で0.2~20%であり、1~15%であることが好ましく、2~10%であることがさらに好ましく、該使用量が0.2%未満であると塗膜の耐摩耗性がわるくなる傾向があり、20%を超えると非粘着性が低下する傾向がある。

本発明のフルオロ重合体コーティング組成物の固形分の濃度としては、20~80%であり、40~70%であることが好ましく、該濃度が20%未満では塗膜が形成できない傾向があり、80%を超えるとスプレーできない傾向がある。

20

本発明のフルオロ重合体コーティング組成物を製造するには、たとえばつぎのような方法があげられる。

攪拌機付容器にフルオロ重合体の微粒子の水性分散液90~110部(重量部、以下同様)を入れ、攪拌下にフィラー0.1~10.8部、特定のポリエーテル系樹脂0.05~162部、前記ポリエーテル系高分子界面活性剤を用いるときは該活性剤0.05~162部、液状担体2~22部、必要に応じて添加剤0.05~10部を順次投入して、5~30で10~40分間均一になるまで攪拌して本発明のフルオロ重合体コーティング組成物がえられる。

本発明の組成物を各種基材に塗装する方法としては通常の方法によればよく、たとえば金属、ホーロー、ガラス、セラミックスなどの表面をサンドブラストして粗面化したのち、プライマー混合物(ダイキン工業(株)製、ポリフロンエナメルEK-1909BKN)を下塗りし、組成物に浸漬するか、組成物をスプレー、ローラーコーティングまたはドクターブレードでコーティングし、さらに塗装した組成物中のフルオロ重合体が溶融するのに充分な温度(340~415)で10~30分間焼付ければよい。

30

このときの溶融被膜の厚さとしては、30 μ m以上であり、上限はとくに限定はしないが、70 μ mを超えると前記特定のポリエーテル系樹脂や前記ポリエーテル系高分子界面活性剤のスラッジが塗膜中に残り非粘着性が急激に低下するので、30~70 μ mが好ましい。

本発明の組成物は、たとえば金属調理器具、とくにフライパンの塗装にもっとも有用であるが、この組成物は耐腐蝕性を必要とする他の製品を塗装するためにも使用されうる。他の製品とは、たとえばガラスまたは使用される焼き付け温度に耐える物質からつくられる、たとえばベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレイ、雪かきシャベル、すき、シュート、コンベア、ロール、金型、ダイス、のこぎり、やすり、きりのような工具、包丁、ホッパー、その他に工業用コンテナ(特に半導体工業用)および鋳型があげられる。

40

本発明のフルオロ重合体コーティング組成物は、たとえばつぎのようなものが好ましくあげられる。

(1)

(A) フルオロ重合体の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(C) 液状担体

この組成物は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐食性、非粘着性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、長期間品質を維持できる。

10

より好ましくは、

(A1) テトラフルオロエチレン系重合体の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A1) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(C) 液状担体

この組成物は、より厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐食性、非粘着性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、より長期間品質を維持できる。

さらに好ましくは、

(A2) PTFE、PFA および / または FEP の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A2) の重量基準で 0.1 ~ 30%

(C) 液状担体

この組成物は、さらに光沢、耐腐食性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、さらに長期間品質を維持できる。

(2)

(A) フルオロ重合体の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(C) 一般式 (II) ~ (VII) で示される少なくとも 1 種のポリエーテル系高分子界面活性剤

(A) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(D) 液状担体

この組成物は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐食性、非粘着性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、長期間品質を維持できる。

より好ましくは、

(A1) テトラフルオロエチレン系重合体の微粒子

10

20

30

40

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A1) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(C1) 一般式 (II) で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤

(A1) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(D) 液状担体

この組成物は、より厚塗り性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、より長期間品質を維持できる。

さらに好ましくは、

(A2) PTFE、PFA および / または FEP の微粒子

(B1) 一般式 (I) において R1 が水素原子であるポリエーテル系樹脂

(A2) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(C2) 一般式 (II) において R が水素原子であるポリエーテル系高分子界面活性剤

(A2) の重量基準で 0.1 ~ 300%

(D) 液状担体

この組成物は、さらに厚塗り性、光沢、耐腐食性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、さらに長期間品質を維持できる。

つぎに、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

実施例 1

つぎに示す成分を記載の順序で混合した。

10

20

30

40

- (1) P T F E 水性分散液 (ダイキン工業 (株) 製ポリフロンディスパージョン D - 1、固形分 60% の水性分散液 (P T F E に対して分散安定剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル (E O = 10) を 6% 含有している))
150.0部 10
- (2) ポリエーテル系樹脂エマルジョン (三洋化成工業 (株) 製パーマリン U A - 200、分子量約 2000 のポリテトラメチレングリコールをウレタン基でジョイントした乳化剤フリーのエマルジョン、固形分 30%)
6.0部 20
- (3) 25% ラウリル硫酸ナトリウム水溶液
3.6部
- (4) トルエン
1.6部
- (5) 脱イオン水
15.0部

えられた組成物について、塗料物性の試験を行なった。

試験はつぎのように行なった。

塗料物性 30

粘度: B型回転粘度計 (No.2ロータ) を用いてロータの回転数 60rpm で 2 分間回転させて測定した (温度 25)

pH: pHメータを用いて常法により測定した。

固形分: アルミカップに組成物を 10g 秤量し、380 で 45 分間焼成後の重量を測定して算出した。

結果を表 1 に示す。

つぎに、予めサンドブラストしたのちプライマー混合物 (ダイキン工業 (株) 製ポリフロンエナメル EK - 1909BKN (ポリアミドイミドを含む)) を乾燥後の厚さ 15 μ m になるように下塗りしたアルミニウム製フライパンに、前記 (1) ~ (5) の各成分を混合した本発明の組成物を焼付け後の厚さが 35 μ m になるように噴霧し、380 で 15 分間焼付けて膜の厚さが合計で 50 μ m の本発明の組成物が上塗りされた物品をえ、塗膜物性の試験を行なった。試験はつぎのように行なった。 40

塗膜物性

クラック限界膜厚: ノンブラストのアルミニウム板にスプレー塗装し、前記焼付け条件で焼き、電磁式膜厚計で測定した。

鉛筆硬度: JIS K 5400 の塗料一般試験に準じて行なった。

描画試験: JIS K 5400 の塗料一般試験に準じて行なった。

テーパ摩耗試験: JIS K 5400 の塗料一般試験に準じて行なった。

熱水試験: JIS K 5400 の塗料一般試験に準じて行なった。なお、剥れないときを異常なし、剥れがあるときをフクレありとして評価した。 50

塩水噴霧試験:JIS K 5400の塗料一般試験に準じて行なった。なお、剥れないときを異常なし、剥れがあるときをフクレありとして評価した。

非粘着試験:PTFEで作成した容器に2mm²のます目のステンレス製メッシュをとりつけて(内径3.5cm、外径4.8cm、厚さ1.5cm)、この中に小麦粉20g、砂糖10g、水40gの混合物を入れ、該容器を塗装表面に載置し、200 で7分間加熱したのち、該容器をバネばかりで引き上げて単位面積当りの密着力を測定した。

結果を表1に示す。

実施例2

つぎに示す成分を記載の順序で混合した。

- | | |
|---|-----------|
| (1) P T F E 水性分散液 (ダイキン工業(株)製ポリ
フロンディスパーションD-1、固形分60%の
水性分散液(P T F E に対して分散安定剤として
ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル
(E O = 1 0) を6%含有している) | 10 |
| 1 5 0 . 0 部 | |
| (2) T i O ₂ で被覆された雲母粒子(粒子径30 μ m) | 20 |
| 6 . 5 部 | |
| (3) ミルベース(脱イオン水55部および酸化コバル
トブルー45部をボールミルで混合した混合物) | 0 . 7 部 |
| (4) ポリエーテル系樹脂エマルジョン(三洋化成工業
(株)製パーマリンU A - 2 0 0) | 30 |
| 6 . 0 部 | |
| (5) 25%のラウリル硫酸ナトリウム水溶液 | 3 . 6 部 |
| (6) トルエン | 1 . 6 部 |
| (7) 脱イオン水 | 1 5 . 0 部 |

えられた組成物について、実施例1と同様の試験を行なった。

結果を表1に示す。

また、実施例1において本発明の組成物の乾燥後の厚さを45 μ mとしたこと以外は同様の方法により塗装物品をえ、同様の試験を行った。結果を表1に示す。

比較例1

実施例1においてポリエーテル系樹脂エマルジョンを用いず、また組成物の上塗りの塗膜の乾燥後の厚さとして10 μ m(膜の厚さの合計25 μ m)を採用したこと以外は同様の方法により組成物およびそれを塗装した物品をえ、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表1に示す。

比較例2

つぎに示す成分を記載の順序で混合した。

50

(1) P T F E 水性分散液 (ダイキン工業 (株) 製ポリ フロンディスパーション D-1、固形分 60% の 水性分散液 (P T F E に対して分散安定剤として ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル (E O = 10) を 6% 含有している))	150.0 部	10
(2) T i O ₂ で被覆された雲母粒子 (粒子径 30 μm)	6.5 部	
(3) ミルベース (脱イオン水 55 部および酸化コバル トブルー 45 部をボールミルで混合した混合物)	0.7 部	
(4) 25% のラウリル硫酸ナトリウム水溶液	3.6 部	20
(5) トルエン	1.6 部	
(6) 脱イオン水	10.0 部	

えられた組成物について、実施例 1 と同様の試験を行なった。
結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
配合量 (部)				
PTFE 水性分散液	150	150	150	150
ポリエーテル系樹脂エマルジョン	6	6	-	-
ラウリル硫酸ナトリウム	0.9	0.9	0.9	0.9
ミルベース	-	0.7	-	0.7
TiO ₂ で被覆された雲母粒子	-	6.5	-	6
トルエン	1.6	1.6	1.6	1.6
粘度 (cP)	250	280	180	220
pH	9	9	9	9
固形分 (%)	43	45	15	20
クラック限界膜厚 (μm)	45	50	12	18
鉛筆硬度	室温	H	H	H
	200℃	F	HB	HB
描画試験	4.5	4.5	4.5	4.5
テーパー摩耗試験 (mg/1000回)	10	14	40	42
熱水試験 (100hrs)	異常なし	異常なし	フクレあり	フクレあり
塩水噴霧試験 (100hrs)	異常なし	異常なし	フクレあり	フクレあり
非粘着試験 (g/cm ²)	12	12	14	16

表 1 の結果から明らかなように、一般式 (I) で示される特定のポリエーテル系樹脂が配合されている本発明の組成物は、クラック限界膜厚、200 での鉛筆硬度、テーパー摩耗、熱水および塩水試験、非粘着性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

以上の結果から明らかなように、本発明のフルオロ重合体コーティング組成物は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐蝕性、非粘着性に優れた塗膜を形成でき、また前記特定のポリエーテル系樹脂エマルジョンを用いているので作業性、安全性、環境面で優れており、塗料中に均一分散するので造膜効果が大きく、該組成物が上塗りされている物品は、長期間品質を維持できる。

フロントページの続き

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平 2 - 2 2 2 4 3 9 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 7 0 6 4 9 (J P , A)
特公昭 5 4 - 3 7 9 0 5 (J P , B 2)
特開昭 4 7 - 6 5 3 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C09D 1/00 - 10/00
C09D101/00 -201/10
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 -101/14