

申請日期	91 年 12 月 18 日
案 號	91136533
類 別	(CF 214/02, 214/0A)

A4

C4

200301264

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有硬化性官能基之含氟樹脂粉體及其塗料組成物之製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 山內優 (2) 石田徹
	國 籍	(1) 日本國千葉縣市原市五井海岸一〇番地 旭硝子株式會社 內 (2) 日本國千葉縣千葉市稻毛區園生町一〇一六一一八
三、申請人	住、居所	
	代 表 人 姓 名	(1) 旭硝子股份有限公司 旭硝子株式會社 (1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號 (1) 石津進也

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

日本

2001 年 12 月 19 日

2001-386061

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含氟樹脂粉體及其塗料組成物的製造方法之薄膜真空蒸發法，詳細說，有關於比較高溫的條件下，由薄膜真空蒸發裝置除去溶劑時亦不易引起樹脂的凝膠，又與含氟樹脂粉體塗料原料溶融混合製造比較時，容易混合均勻，且具有塗膜的缺陷少的硬化性官能基之含氟樹脂粉體及其塗料組成物的製造方法。

【先前技術】

聚氟化偏氫二烯為主成分的分散型熱可塑性含氟樹脂塗料，或氟化烴及乙烯醚或乙烯酯的共物為主成分的溶劑可溶型熱硬化性含氟樹脂塗料，由於其塗膜的耐蝕性或耐久性、污垢容易脫落等的理由近年來廣泛使用於重防蝕用、建築用、工業用等塗料的領域（例如，日本特公照-60-21667、特開照-59-102962等）。

又，相對於年年深刻化的環境污染問題，提案削減有機溶劑（VOC）排出量的低公害型的一般粉體氟樹脂塗料（例如日本特開平 1-103670、日本特平 2-60968、日特開平 6-345822、日本特開平 7-145332 等）。

通常可使用為粉體塗料的主劑樹脂，係與其他添加劑混合前，首先以連續式減壓脫溶劑裝置或噴霧乾燥裝置等將樹脂溶液或分散液除去溶劑固體化的情形較多（例如日本特開平 8-118357 等）。

但是這種方法，樹脂滯留於除去溶劑的裝置，有長時

五、發明說明(2)

間承受加熱的情況，一部份產生凝膠粒子，凝膠粒子須要過濾步驟的同時，塗裝性或塗膜物性有下降的情形。

其次，如上述的方法製造粉體組成物時，一般採用主劑樹脂脫溶劑後經粗粉碎，添加硬化劑、各種添加劑混練後熔融混合再粉碎，經分級製造的方法。因此，由於有這麼多階段的製造步驟，在成本上要比溶劑型塗料高的問題。為解決此問題，嘗試進行調製由原料的主劑樹脂、硬化劑、種添加劑於溶液中溶解或分散之原料溶液，除去溶劑直接得到粉體塗料。

例如日本特開 2000-34426，提案使用如甲醇的低沸點溶劑，將通常使用為粉體塗料的主劑樹脂的丙烯酸樹脂等及其硬化劑等的添加劑混合後，以噴霧乾燥，或供給至連續式減壓脫溶劑裝置除去揮發分得到粉體塗料。

但是，依本發明者等的發現，具有硬化性官能基的含氟樹脂時，與丙烯酸樹脂不同，使用更低沸點的溶劑亦有殘留的問題。即其一為聚合後的溶液中，由於比較高沸點的未反應單體殘存，以低溫度的乾燥或以連續式減壓脫溶劑裝置除去溶劑，不能達成作為粉體塗料的充分固體成分濃度的問題點。又，另一者為提高上述固體成分濃度以較高的溫度進行除去溶劑時，雖未達產生硬化反應的溫度，上述的主劑樹脂在脫溶劑的同時引起產生凝膠粒子的問題點。

第一，本發明為以具有硬化性官能基含氟樹脂的溶液或分散液脫溶劑作為粉體塗料組成物的主劑樹脂，爾後硬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

化劑等的添加物以乾式混練製造粉體塗料組成物解決上述的問題點。第二，以硬化性含氟樹脂、硬化劑、各種添加劑於溶劑中溶解或分散調製成原料液，由該原料液除去溶劑直接製造粉體塗料解決上述的問題點。

【發明內容】

【發明之揭示】

本發明為解決上述的課題，第一，提供含有硬化性官能基含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B) 混合，此溶液或分散液供給至薄膜真空蒸發裝置，由該溶液或分散液除去溶劑為特徵的具有硬化性官能基之含氟樹脂粉體的製造方法。第二提供硬化性含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C)、及必要的各種添加劑 (D) 混合，此溶液或分散液供給至薄膜真空蒸發裝置，由該溶液或分散液除去溶劑為特徵的具有硬化性官能基之含氟樹脂粉體的製造方法。

【用以實施發明之最佳型態】

以下詳細說明本發明的理想實施形態。

(含氟共聚物 (A))

首先，述說有關本發明製造方法體塗料料之中，具有硬化性官能基的含氟共聚物 (A)。

該含氟共聚物 (A) 係具有硬化性官能基，以使用下述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

聚合單元所構成的含氟共聚物為理想。

- | | |
|----------------|--------------|
| (a) 氟烴 | 35 ~ 99 莫耳 % |
| (b) 具有硬化性官能基單體 | 1 ~ 30 莫耳 % |
| (c) 其他可共聚合單體 | 0 ~ 64 莫耳 % |

更理想為由以下的聚合單元所成者

- | | |
|----------------|--------------|
| (a) 氟烴 | 35 ~ 65 莫耳 % |
| (b) 具有硬化性官能基單體 | 1 ~ 30 莫耳 % |
| (c) 其他可共聚合單體 | 20 ~ 60 莫耳 % |

上述有關的 (a) 的氟烴可為 1 種，或 2 種以上組合使用。氟烴少於此範圍時，耐候性下降。又多於此範圍時，共聚合的組成會不均勻，塗膜的物性降低。又，比 (b) 的具有硬化性官能基單體的範圍少時，硬化不能充分進行，比此範圍多的時候塗膜的耐候性的降低或增大塗膜的缺陷。又，(c) 的其他可共聚合的單體過多時，塗膜的耐候性等的膜質下降。且，(c) 的下限值為 0%，表示可完全不含此共聚合的單體。

有關本發明 (a) 的氟烴，以三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、三丙烯、四氟丙烯、偏氟乙烯、五氟丙烯、六氟丙烯、四氟丁烯、五氟丙烯等的含氟的碳數 2 ~ 4 之氟烴為理想，其中亦以三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、偏氟乙烯、六氟丙烯為理想。又，含氟的同時亦可含氯原子等的其他鹵原子。

又，有關 (b) 的具有硬化性官能基的單體，無特別的限定，例如，(i) 烴基、(ii) 羧基或 (iii) 環氧基等具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

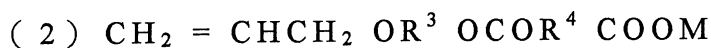
綴

五、發明說明 (5)

硬化性官能基的單體。

具有 (i) 羥基的單體的例，可列舉如 2-羥乙基乙烯醚、3-羥丙基乙烯醚、4-羥基丁基乙烯醚、4-羥環己基乙烯醚、1-基甲基-4-乙烯氧基甲基環己烷、丁烯酸 2-羥基乙基酯、2-羥基乙基烯丙基醚、烯丙基醇、(甲基) 丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基) 丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基) 丙烯酸 4-羥基丁酯等。

具有 (ii) 羧基的單體的例，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、10-十一碳烷撐酸 (十一碳烯酸)、9-十八碳烯酸 (油酸)、富馬酸、馬來酸等不飽和脂肪酸等的具有羧基單體，或下述式 (1)、(2) 所示含有羧基的單體等。



(式中， R^1 、 R^3 為碳數 2 ~ 15 的二價的烴基， R^2 、 R^4 為飽和或不飽和的直鏈狀或環狀的二價烴基，M 為氫原子、烴基、鹼金屬或含氮原子化合物。)

其中，以 10-十一碳烷撐酸與氟烴的共聚合性良好為理想。

此等的含羧基的單體，可原樣共聚合。或，於乙烯醚等的酸性環境下與不易共聚合的單體共聚合，聚合時羧基以鹼性鹽等的形態封閉，聚合後以酸清洗回復羧基即可。

又，使用具有羥基的單體共聚合得到，該共聚物以如琥珀酸之性酸酐反應變性為具有羧基的共聚合物亦可。

具有 (iii) 環氧基的單體的例，可列舉如縮甘油基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

烯醚、縮水甘油基烯丙基醚、縮水甘油(甲基)丙烯酸酯等。

更且，亦作為可使用之(c)的其他可共聚合的單體，可列舉如醋酸乙烯、丙酸乙烯、丁酸乙烯、三甲基乙酸乙烯、己酸乙烯、辛酸乙烯、硬脂酸乙烯等的乙烯酯類；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、n-丙基乙烯基醚、n-丁基乙烯基、叔-丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、環己基乙烯基醚等的乙烯酯類；甲基異丙烯基醚、乙基異丙烯基醚、異丙基異丙烯基醚、n-丙基異丙烯基醚、n-丁基異丙烯基醚、叔丁基異丙烯基醚、異丁基異丙烯基醚、環己基異丙烯基醚等的異丙烯基醚；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 n-丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸 n-丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸 n-己酯、甲基丙烯酸異己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸十二碳烷基酯等的丙烯酸酯類；丁烯酸甲酯、異丁烯酸甲酯、丁烯酸乙酯、異丁烯酸甲酯、丁烯酸 n-丙酯、丁烯酸異丙酯、丁烯酸異丁酯、丁烯酸叔丁酯、丁烯酸 n-己酯、丁烯酸異己酯等的丁烯酸酯類；乙基烯丙基醚、丙基烯丙基醚、丁基丙基醚、異丁基烯丙基醚等的烯丙基醚類；乙、丙、異丁烯、1-己烯、環己烯等的烯烴。由適宜的使用此類，可提高與硬化劑的相溶性或塗膜的柔軟性等。

本發明有關的具有硬化性能基的含氟共聚物(A)的溶

五、發明說明(7)

液或分散液，係由上述 (a) ~ (c) 的單體以乳化聚合、溶液聚合、懸浮聚合等的適宜方法聚合，成為含氟共聚合物的分散液（水性分散液等）或溶液而得。

例如乳化聚合時，作為聚合引發劑，通常採用的自由基引發劑，特別是以水溶性引發劑為理想，具體的如使用過硫酸銨等的過硫酸鹽、過氧化氫或此等與亞硫酸氫鈉、硫代硫酸鈉等的還元劑的組合所成的氧化還元引發劑。

聚合引發劑的使用量可因應其種類、乳化聚合條件等而適宜變更。通常乳化聚合的單體 100 質量份，以 0.005 ~ 0.5 質量份為理想。又，此等的聚合引發劑可一次添加或分批添加。

為提升乳化物 pH 的目的，可使用 pH 調整劑。作為 pH 調整劑可舉例如碳酸鈉、碳酸鉀、鄰亞磷酸氫鈉、硫代硫酸鈉等的無機鹽及三乙基胺、三甲醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺等的有機鹽類等。

乳化聚合引發溫度，可因應聚合引發劑的種類而適宜的選定。通常為 0 ~ 100℃，特別以採用 10 ~ 90℃ 為理想。又聚合溫度為 20 ~ 120℃。聚合壓力可適當的選定，通常為 0.1 ~ 10 MPa，特別是採用 0.2 ~ 5 MPa。

又，單體投入反應器的方法，可採用全量一次裝入方法、全量連續裝入方法、全量份批裝入方法、投入一部份待聚合反應開始後剩餘的分批或連續裝入方法等種種方法。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(8)

(凝膠化防止劑 (B))

其次說明相關的凝膠化防止劑 (B)。

本發明有關的具有硬化性官能基含氟共聚物 (A)，一般沒有配合硬化劑等，在加熱濃縮時不會引發凝膠化。但是，依本發明者等的發現知悉，由薄膜真空蒸發裝置製造粉體塗料時，意想外的事，通常不引起凝膠化的乾燥溫度(例如，160℃以下的乾燥溫度)時，亦產生凝膠化。

針對新的課題，本發明，第一，含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，添加配合防止凝膠化劑 (B) 為其特徵。第二，含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，添加配合防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C) 及其他的粉體塗料用添加劑 (D) 為其特徵。

本發明使用的防止凝膠化劑 (B) 列舉理想的化合物如下。

2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯酚 (BHT)、n-十八碳烷基-3-(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基) 丙酸酯、2-叔-丁基-6-(3-叔-丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、1,6-六甲撐雙 [(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基) 丙酸酯]、2,4,6-十三碳烷基苯酚、4-叔-丁基苯酚、4-壬基苯酚、3,5-二壬基苯酚、4-環己基苯酚、4-苯基苯酚、4-辛基苯酚、苯酚、甲苯酚、2,3-二甲苯酚、4-丁基苯酚、4-異戊基苯酚、4-乙基苯酚、4-異丙基苯酚、4-(2-乙基己基) 苯酚、4-(1,1-二甲基丁基) 苯酚、4-癸基苯酚、4-(1,1-二甲基己基) 苯酚、4-異己基苯酚、4-十八碳烷基苯酚、3,5-二異丁基苯酚、3,5-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

戊基苯酚、1,3-二酚基丙烷等的苯酚類。

環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油、環氧化桐油、環氧化魚油、環氧化蓖麻油、環氧化紅花油、環氧化硬脂酸甲酯、三縮水甘油異酸酯、3-(2-聯苯氧基)-1,2-環氧丙烷、環氧化聚丁二烯、雙酚 A-二縮水甘油基醚、3-乙烯己烷二環氧化物、二環戊二烯二環氧化物、3,4-環氧化環己烷羧酸的烷基酯類、(3,4-環氧環己基)己二酸酯等的環氧化物。

三苯基亞磷酸酯、三辛基亞磷酸酯、三十二碳烷基酯、三癸基磷酸酯、辛基二苯基亞磷酸酯、三異癸基亞磷酸酯、苯基異癸基亞磷酸酯、苯基二(三癸基)亞磷酸酯、二苯基異辛基亞磷酸酯、二苯基癸基亞磷酸酯、三(壬基苯基)亞磷酸酯、三(2-乙基己基)亞磷酸酯、三丁基亞磷酸酯、二月桂基酸性亞磷酸酯、二丁基酸性亞磷酸酯、三(基苯基)亞磷酸酯、三月桂基三硫亞磷酸酯、三月桂基亞磷酸酯等的亞磷酸酯類。

上述的化合物與硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、硬脂酸鋇、蓖麻醇酸鈣、月桂酸鋇等的金屬皂等的併用系抗氧化劑。

略稱為 HALS 的雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、4-乙醯氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酸醯氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酸醯氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯基乙醯基 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲醯氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

硬脂酸氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶等的受阻胺系光安定劑。

添加此等的凝膠化防止劑 (B) 使用相當於含氟共聚物 (A) 的 0.05 ~ 15 質量%，理想為 0.02 ~ 10 質量%，更理想為 0.05 ~ 5 質量%。

又，上述以外者，可使用羥基苯基三嗪類等的三嗪系安定劑；二月桂基二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、二硬脂酸基硫代二丙酸酯、甘油三丁基硫代丙酸酯、甘油三辛基丙酸酯等硫黃系安定劑。

本發明由添加此等的凝膠化防止劑於薄膜真空蒸發裝置乾燥時，可實質上防止含氟共聚物 (A) 的凝膠化。此機能目前尚未完全了解。推定為共聚物的樹脂構造中存在的微量二鍵、過氧化氫、不安定氮原子等的不安定基、或由聚合系單離時殘留的微量的不安定物質等的惹起凝膠化的原因物質，經添加上述凝化防止劑 (B) 而安定化者。

(硬化劑 (C))

其次、作為本發明所使用的硬化劑 (C) 的嵌段異氰酸酯化合物可列舉如，異佛爾酮異氰酸脂、六甲撐二異氰酸酯等的聚異氰酸酯以 ϵ -己內醯胺、甲乙基酮等的嵌段劑嵌段的嵌段異氰酸酯硬化劑、或尿二酮化合物、具有 β -羥烷基胺的醯胺硬化劑，例如 EMUSU 照和電工的 Primid XL-552、及三縮水甘油異氰酸酯 (TGIC) 硬化劑等。此等係因加熱而硬化的硬化劑，亦屬於本發明的範疇。本發明有關的具有硬化性官能基的含氟共聚物 (A) / 硬化劑 (C)

五、發明說明 (11)

的理想比例為 40/60 ~ 98/2 (質量基準)，特別理想為 50/50 ~ 97/3。

基本的本發明的粉體塗料組成物，係由含氟共聚 (A)、防止凝膠化劑 (B) 及硬化劑 (C) 所成，依必要，在不阻礙本發明的目的範圍，可添加其他的粉體塗料用添加劑 (D)。作為粉體塗料添加劑可列舉如表面平滑劑、矽烷敖合劑、紫外線吸收劑、光安定劑、著色顏料、金屬顏料、填充顏料等。又，含氟共聚物 (A) 可同時使用公知或周知一般的塗料用組成物的丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺樹脂、環氧樹脂、聚脲樹脂等的樹脂。

(薄膜真空蒸發乾燥)

其之說明薄膜真空蒸發乾燥步驟。

第一，本發明具有硬化性官能基含氟樹脂 (A) 的溶液或分散液中，加入凝膠化防止劑 (B) 混合，此溶液或分散液供給至薄膜真空蒸發裝置，將樹脂溶液或分散液除去溶劑。作為薄膜真空蒸發裝置，通常使用的離心式薄膜真空蒸發裝置、皮帶式薄膜真空蒸發裝置或槲桿式薄膜真空蒸發裝置的任一者均可。特別是熔融含氟共聚物 (A) 為高粘度時，以容易排出的槲桿式薄膜真空蒸發裝置為理想。槲桿式薄膜真空蒸發裝置可使用高粘度用薄膜真空蒸發機「EXSEVER」(商品名：日本神鋼 PANTEC) 或雙軸擠壓機等。

除去溶劑的方法無特別的限定，減壓、加熱或其組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

五、發明說明 (12)

均可進行。特別是減壓與加熱的組合效率亦佳、可抑制熱的劣化為理想。

加熱溫度以具有硬化性官能基含氟聚合物 (A) 為凝膠防化止劑 (B) 安化的界限溫度以下，且於有效的除去溶劑的溫度以上即可。具體的為 180℃ 以下、且在 50℃ 以上為理想。更理想為 160℃ 以下，且在 80℃ 以上者。

其次，相關本發明第二的硬化性含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C)、及必要的各種添加劑 (D) 混合，此溶液或分散液供給至薄膜真空蒸發裝置，由該溶液或分散液除去溶劑者。

有關薄膜真空蒸發裝置可使用上述的裝置，有關的加熱溫度，在含氟共聚物 (A) 與硬化劑 (C) 實質上不引起硬化反應的範圍，且能充分的進行乾燥的溫度者即可。例如嵌段異氰酸酯硬化劑時，160℃ 以下、TGIC 硬化劑時為 110℃ 以下、具有 B-羟基的胺硬化劑時為 140℃ 以下，且為 50℃ 以上。

(混練、粉碎)

其次說明混練、粉碎步驟。

相關本發明第一的含氟共聚物 (A)、防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C)、及必要的各種添加劑 (D) 的各成分，以粉末的狀態使用漢氏混合機 (Henschel Mixer) 混合後，以單軸擠壓機或雙軸擠壓機熔融混合。擠壓機的溫度為不引起上述含氟共聚物 (A) 及硬化劑 (C) 實質上的硬化反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

應的範圍。充分的熔融混練後的混練物擠壓出薄片狀，該擠壓物冷卻至室溫後粉碎。粉碎後的粒度分佈，噴塗塗覆用以 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 、流動浸漬塗覆用以 $70 \sim 120 \mu\text{m}$ 為理想。

其次，相關本發明第二的硬化性含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C)、及必要的各種添加劑 (D) 混合得到樹脂組成物溶液或分散液，此溶液或分散液供給至薄膜真空蒸發裝置，由該溶液或分散液除去溶劑後的混練物擠壓成薄片狀，該擠壓物冷卻至室溫後粉碎。此時，含氟樹脂粉體塗料組成物可由一步驟得到，可謂極簡單的製造步驟。

如以上所述，由薄膜真空裝置所得的本發明的含氟樹脂粉體組成物塗覆於對象基材後，經加熱處理燒結硬化形成塗膜使用。

作為塗覆法無特別限定，可採用向來公知或周知的方法，例如靜電噴霧塗覆法（噴塗塗覆）、流動浸漬塗覆等。塗覆厚度無特別的限制，通常的塗膜為 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 。加熱處理溫度（硬化溫度）為 $40 \sim 220^\circ\text{C}$ ，理想為 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度，加熱處理時間理想為 $15 \sim 30$ 分鐘的程度。

本發明的塗料組成物的塗覆對象基材可列舉如鐵板、不鏽鋼板、鋁、鋅處理鋼板等，此等的表面可事先進行磷酸鉻處理、磷酸鋅處理、鉻處理等。

【實施方式】

五、發明說明 (14)

以上以合成例、實施例具體的說明揭示本發明，本發明不限定於說明而已。又，以下的實施例中所示的份數，若無事先的說明為質量份，%為質量%。

(合成例 1)

內容量為 50 L 的不鏽鋼製附攪拌器的耐壓容器（耐壓 5.0 MPa），投入 26.2 kg 二甲苯、2.7 kg 環己基乙烯基醚（CHVE）、1.5 kg 異丁基乙烯基醚（IBVE）、4.2 kg 4-羥丁基乙烯基醚（HBVE）、0.17 kg 碳酸鈣及 0.01 kg 對-丁基對 pivarate（PBPV），以液態氮固化脫氣除去溶存的氧氣。

處置後，導入 8.3 kg 氯三氟乙烯（GTFE）緩緩升溫。溫度維持於 65℃ 於攪拌下繼續反應，10 小時後將反應器水冷停止反應。冷卻至室溫後，排放未反應單體後開啓反應器。所得的反應液以矽藻土過濾除去固體成分。

(合成例 2 ~ 6)

單體的組成改為如表 1 所示合以外，與合成例 1 進行同樣實驗。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

綴

五、發明說明 (15)

表 1

合成例		1	2	3	4	5	6
單體組成(莫耳%)	CFTE	50	51			50	50
	TPE			45	45		
	CHVE	15	25	45	10	15	15
	EVE		12				
	iBVE	10					10
	苯甲酸乙烯酯				15	10	5
	Veova 10				15	10	5
	HBVE	25	12	10	15		
	GVE					15	
	十一碳烷撐酸						15
固體成分濃度 (%)		39	38	40	38	39	41
含氟共聚物溶液 (稱呼)		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6

(注)

TFE：四氟乙烯

CTFE：氯三氟乙烯

CHVE：環己乙烯基醚

EVE：乙基乙烯基醚

iBVE：異丁基乙烯基醚

HBVE：4-羥基丁基乙烯基醚

GVE：縮水甘油基乙烯基醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

(實施例 1)

如表 2 所示，相對於 30 kg 合成例 1 所得的含氟共聚物 (A-1) 添加 8.4 g 三癸基磷酸酯混合。其次此溶液，30 kg /小時的供給速度供給薄膜真空蒸發機「EXSEVER」(商品名：日本神鋼 PANTEC) 的投入口。裝置內的真空度為 -0.09 MPa (表壓)，熱媒的溫度為 95℃，薄膜真空蒸發裝置的攪拌回轉數為 400 rpm，熔融樹脂排出用螺桿的攪拌回轉數為 300 rpm。所得除去溶劑的固體含氟共聚物的不揮發分濃度為 99.5 %。此固體含氟共聚物為 (A'-1)。

其次，上述的固體含氟共聚物為 (A'-1) 的粉末 137 g，ADACT -B1530 (商品名：BEUSE 公司製的 ϵ -己內醯胺嵌段異氰酸酯硬化劑) 15.0 g，MODAFLOW-2000 (商品名：MONSANTO 公司製的調整劑) 0.5 g，偶苯因 0.5 g 及氧化鈦 30 g 以乾式攪拌器 (日本三井化工機製的 Henschel Mixer 型混合機) 混合 1 分鐘，再使用擠壓混練機 (商品名：Pulse-koneader PR-46，Pulse 公司製) 熔融混合。該熔融混合物的成分的比例如表 3 所示。

此熔融混合物冷卻至室溫後，以衝擊式錘磨機粉碎，以 180 mesh 金屬網篩分得到硬化性含氟樹脂塗料組成物。

所得的粉體塗料組成物電塗覆塗覆磷鋅處理鋼板，於 180℃ 的烘箱中硬化 20 分鐘得到塗膜。

有關所得的塗料及塗膜之物性如以下的方法測定。結果如表 4 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (17)

[耐結塊性]

於 40℃ 貯藏 7 天後的塗料依以下的基準評價。

○：完全沒發現塊狀。

△：有少量的塊狀，容易崩解成粉末。

×：大量塊狀，用力亦不會恢復至粉末。

[塗膜外觀 (平滑性)]

○：沒有異常。

△：有少量的顆粒。

×：有大量的顆粒。

[光澤 (60°)]

依 JIS K5400 7.6 進行。

(實施例 2 ~ 6)

如表 2 所示含氟共聚物溶液 A-2 ~ A-6，與實施例 1 同樣除去溶劑得到固體含氟共聚物 A'-2 ~ A'-6。其次，如表 3 所示的比例與實施例同樣製造粉體塗料組成物，與實施例 1 同樣塗覆其結果如表 4 所示。

(比較例 1 ~ 2)

合成例 4 ~ 合成例 5 所得含氟共聚物溶液 A-4 ~ A-5 不添加防止凝膠化劑，與實施例 1 同樣除去溶劑得到固體含氟共聚物 A'-7 ~ A'-8。其次，如表 3 所示的比例與實施

五、發明說明 (18)

例同樣製造粉體塗料組成物，與實施例 1 同樣塗覆其結果如表 4 所示。

表 2

原料名		實施例				比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2
		固體含氟共聚物							
		A'-1	A'-2	A'-3	A'-4	A'-5	A'-6	A'-7	A'-8
含氟共聚物溶液	A-1	137							
	A-2		138						
	A-3			141					
	A-4				139			139	
	A-5					137			137
	A-6						137		
防止凝膠化劑	三癸磷酸酯	0.1	0.1	0.1					
	二酚基丙烷				0.1	0.1			
	Sanol LS744 *1						0.1		
*1 : Sanol LS 744 (日本 CIBA GAIGY 公司製的受阻胺系光安定劑)									

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

表 3

原 料 名		實 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
含 氟 共 聚 物 溶 液	A'-1	53.4							
	A'-2		52.4						
	A'-3			56.4					
	A'-4				52.8				
	A'-5					53.4			
	A'-6						56.2		
	A'-7							52.8	
	A'-8								56.2
硬 化 劑	ADUCT B-1530	15.0	15.0	15.0				15.0	15.0
	ADUCT B-1540* ²				15.0				
	十二碳烷二酸					5.6			
	TGIC						18.2		
添 加 劑	MODAFLO W-2000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	偶苯因	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	氧化鈦	30	30	30	30	30	30	30	30
塗 覆 條 件	燒 結 溫 度 (°C)	180	180	180	180	180	180	140	140
	燒 結 間 (分 鐘)	20	20	20	20	20	20	20	20
*2 : ADACT BF-1540 (HULS 公司製脲二酮硬化劑)									

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

表 4

原料名	實施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
耐結塊性	○	○	○	○	○	○	△	×
塗膜外觀	○	○	○	○	○	○	×	×
光澤	137	120	135	138	129	120	108	110

(實施例 7)

如表 5 所示實施例 7 的組成物的全成分混合 1 小時至溶液均勻。此樹脂組成物此溶液，30 kg /小時的供給速度供給薄膜真空蒸發機「EXSEVER」(商品名：日本神鋼 PANTEC) 的投入口。裝置內的真空度為 -0.09 MPa (表壓)，熱媒的溫度為 95℃，薄膜真空蒸發裝置的攪拌回轉數為 400 rpm，熔融樹脂排出用螺桿的攪拌回轉數為 300 rpm。所得除去溶劑的固體含氟共聚物的不揮發分濃度為 99.5 %。

此固體樹脂組成物冷卻至 20℃ 後，以衝擊式錘磨機粉碎，以 180 mesh 金屬網篩分得到硬化性含氟樹脂塗料組成物。

所得的粉體塗料組成物電塗覆塗覆磷鋅處理鋼板，於 180℃ 的烘箱中硬化 20 分鐘得到塗膜。

所得的塗料與塗膜，與實施例 1 同樣塗覆其結果如表 6 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

(實施例 8 ~ 12, 比較例 3 ~ 4)

如表 5 所示的含氟共聚物組成物 (溶液), 與實施例 7 相同的條件得到粉體塗料組成物, 與實施例同塗覆。其結果如表 6 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 5

原料名		實施例						比較例	
		7	8	9	10	11	12	3	4
含 氟 共 聚 物 溶 液	A'-1	137							
	A'-2		138						
	A'-3			141					
	A'-4				139			137	
	A'-5					137			138
	A'-6						137		
硬 化 劑	ADUCT B- 1530	15.0	15.0	15.0				15.0	15.0
	ADUCT B- 1540*2				15.0				
	十二 碳 烷 二 酸					5.6			
	TGIC						18.2		
添 加 劑	MODAFLO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	W-2000								
	偶 苯 因	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	氧化 鈦	30	30	30	30	30	30	30	30
塗 覆 條 件	燒 結 溫 度 (℃)	180	180	180	180	180	180	140	140

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (23)

表 6

原料名	實施例						比較例	
	7	8	9	10	11	12	3	4
耐結塊性	○	○	○	○	○	○	△	×
塗膜外觀	○	○	○	○	○	○	×	×
光澤	136	119	136	137	129	121	107	111

【商業上之利用領域】

依本發明，可得到於比較高的溫度條件以薄膜蒸發裝置除去溶劑時亦不容易產生凝膠，又，組成物可容易均勻混合，且，塗膜的缺陷少的具有硬化性含氟樹脂粉體及塗料組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:具有硬化性官能基之含氟樹脂粉體及其塗料組成物之製造方法)

提供硬化性含氟樹脂經脫溶劑得到主劑樹脂，其後混合硬化劑等的塗料添加物製造粉體塗料組成物時，或硬化性含氟樹脂、硬化劑、各種添加劑於溶劑中溶解或分散調製成原料液，由該原料液除去溶劑直接製造粉體塗料時，可防止凝膠的製造方法。

硬化性含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B) 混合，或加入防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C)、及必要的各種添加劑 (D) 混合，此溶液或分散液供給至薄膜真空蒸發裝置，除去溶劑。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 1

1. 一種具有硬化性官能基之含氟樹脂粉體之製造方法，其特徵為於具有硬化性官能基之含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B) 混合，此溶液或分散液係供給至薄膜真空蒸發裝置，由該溶液或分散液去除溶劑。

2. 一種具有硬化性官能基之含氟樹脂粉體之製造方法，其特徵為於具有硬化性官能基含氟共聚物 (A) 的溶液或分散液中，加入防止凝膠化劑 (B)、硬化劑 (C)、及視需要的其他粉體塗料用添加劑 (D) 混合，得到樹脂組成物溶液或分散液，此溶液或分散液係供給至薄膜真空蒸發裝置，由該樹脂組成物溶液或分散液去除溶劑。

3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之製造方法，其中含氟共聚物 (A) 的硬化性官能基係至少一種由羥基、羧基、及環氧基所成群中所選出者。

4. 如申請專利範圍第 1 至第 3 項中任一項之製造方法，其中防止凝膠化劑 (B) 係至少一種由苯酚類、環氧化合物、亞磷酸酯類及受阻胺系光安定劑所成群中所選出者。

5. 如申請專利範圍第 2 至第 4 項中任一項之製造方法，其中去除溶劑時的溫度為實質上不引起含氟共聚物 (A) 與硬化劑 (C) 產生硬化反應的溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(一)、本案指定代表圖爲：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無