

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 4 月 23 日(23.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/056751 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 27/12 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)  
C08F 214/18 (2006.01) C09D 127/12 (2006.01)  
C08K 3/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077589
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-216477 2013 年 10 月 17 日(17.10.2013) JP  
特願 2013-235103 2013 年 11 月 13 日(13.11.2013) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 俊(SAITO, Shun); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 内田 幸治(UCHIDA, Kouji); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 五味 智秋(GOMI, Tomoaki); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 原祐二(HARA, Yuji); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 鷲見 直子(SUMI, Naoko); 〒1008405 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 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUOROOLEFIN-COPOLYMER-CONTAINING SOLUTION COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COATING MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: フルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物、その製造方法および塗料組成物

(57) Abstract: Provided are: a solution composition that contains a fluoroolefin copolymer and is resistant to the occurrence of gelling of the solution during or after polymerization of monomers, an increase in the molecular weight of the copolymer, and discoloration of the solution; a method for producing the solution composition; and a coating material composition that can form a coating film that resists discoloration, the coating film having favorable glossiness, boiling water resistance, alkali resistance, and moisture resistance, and resists yellowing during storage. The solution composition contains: a fluoroolefin copolymer (A) comprising a constituent unit that is on the basis of a fluoroolefin, a constituent unit that is on the basis of a monomer having a cross-linking group, and a constituent unit that is on the basis of a monomer that does not have a fluorine atom or a cross-linking group; a compound (B) having a 2,2,6,6-tetrasubstituted piperidyl group; and an organic solvent (D). The method for producing the solution composition uses hydrotalcite. The coating material composition contains the solution composition and a specific curing agent (E).

(57) 要約: 単量体の重合中や重合後に溶液のゲル化、共重合体の分子量の増大、溶液の変色が起こりにくいフルオロオレフィン共重合体を含む溶液組成物; 該溶液組成物の製造方法; 貯蔵中に黄変しにくく、塗膜の光沢、耐沸水性、耐アルカリ性、耐湿性が良好で、変色しにくい塗膜を形成できる塗料組成物を提供する。フルオロオレフィンに基づく構成単位と、架橋性基を有する単量体に基づく構成単位と、フッ素原子および架橋性基を有しない単量体に基づく構成単位とからなるフルオロオレフィン共重合体 (A) と、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物 (B) と、有機溶媒 (D) とを含む溶液組成物; ハイドロタルサイトを使用する該溶液組成物の製造方法; 該溶液組成物と特定の硬化剤 (E) とを含む塗料組成物。

WO 2015/056751 A1

## 明 細 書

発明の名称：

フルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物、その製造方法および塗料組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、フルオロオレフィン共重合体を含有する溶液組成物、その製造方法、および該フルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物を用いた塗料組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 架橋性基（水酸基等）を有するフルオロオレフィン共重合体を有機溶媒に溶解した溶液は、たとえば、塗料の原料として用いられる。

フルオロオレフィン共重合体含有溶液は、たとえば、フルオロオレフィンと、架橋性基を有する単量体と、フッ素原子および架橋性基を有しない単量体とからなる単量体混合物を、有機溶媒中で重合させることによって得られる。

しかし、フルオロオレフィン共重合体含有溶液を製造する際には、該単量体混合物を重合させる途中で発生する無機酸成分（フッ化水素酸等）によって、単量体の重合中や重合後に溶液の安定性が損なわれ、溶液がゲル化したり、共重合体の分子量が増大したりしやすい。

[0003] 溶液がゲル化しにくいフルオロオレフィン共重合体含有溶液の製造方法としては、下記の方法が提案されている。

フルオロオレフィンと水酸基を有するビニルエーテルと必要に応じて他の単量体とからなる単量体混合物を、2，2，6，6－テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の存在下、有機溶媒中で重合させてフルオロオレフィン共重合体含有溶液を得る方法（特許文献1）。

[0004] しかし、該方法で得られたフルオロオレフィン共重合体含有溶液は、貯蔵中に変色（黄変、白濁）したり、共重合体の分子量が増大したりしやすい。

また、該方法で得られたフルオロオレフィン共重合体含有溶液に硬化剤（イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤またはアミノ樹脂）を配合して 1 液型塗料組成物とした場合、塗料組成物が貯蔵中に黄変したり、長時間貯蔵後の塗料組成物から形成される塗膜の光沢が不十分だったり、該塗膜が変色したり、配合直後の塗料組成物から形成される塗膜であっても耐沸水性、耐アルカリ性、耐湿性が不十分だったりする。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭62-292814号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、貯蔵中に溶液のゲル化、共重合体の分子量の増大、溶液の変色が起こりにくいフルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物を提供する。また、本発明は、下記の効果を奏する塗料組成物を得ることができるフルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物を提供する。

また、本発明は、単量体の重合中や重合後に溶液のゲル化、共重合体の分子量の増大、溶液の変色が起こりにくいフルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、下記の効果を奏する塗料組成物を得ることができるフルオロオレフィン共重合体含有溶液組成物を製造する方法を提供する。

また、本発明は、貯蔵中に黄変しにくく、塗膜の光沢、耐沸水性、耐アルカリ性、耐湿性が良好で、変色しにくい塗膜を形成できる塗料組成物を提供する。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明の溶液組成物は、フルオロオレフィンに基づく構成単位と架橋性基を有する単量体に基づく構成単位とフッ素原子および架橋性基を有しない単量体に基づく構成単位とからなるフルオロオレフィン共重合体と、2，2，

6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物と、有機溶媒とを含む均質な溶液であって、そのpHが4.0～8.0である溶液組成物であることを特徴とする。

[0008] 前記溶液組成物のpHは5.0～7.0であることが好ましい。

前記溶液組成物における2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の量は、フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、0.01～15.0質量部であることが好ましい。

[0009] 本発明の溶液組成物は、フルオロオレフィン共重合体と2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物とハイドロタルサイトと有機溶媒とを含む組成物から不溶解成分を除去して得られた溶液組成物であることが好ましい。該溶液組成物における前記ハイドロタルサイトの量は、フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、0.01～10.0質量部であることが好ましい。

[0010] 本発明の溶液組成物の製造方法は、フルオロオレフィンと架橋性基を有する単量体とフッ素原子および架橋性基を有しない単量体とを含む単量体混合物を、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の存在下、有機溶媒中で重合させてフルオロオレフィン共重合体を生成させ、次に、ハイドロタルサイトを添加して吸着処理し、その後不溶解成分を除去することを特徴とする。

前記製造方法における2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の量は、単量体混合物の100質量部に対して、0.01～15.0質量部であることが好ましい。

前記製造方法におけるハイドロタルサイトの添加量は、フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、0.01～10.0質量部であることが好ましい。また、前記溶液組成物のpHは、4.0～8.0の範囲にあることが好ましい。

[0011] 本発明の溶液組成物の第2の製造方法は、フルオロオレフィンと架橋性基を有する単量体とフッ素原子および架橋性基を有しない単量体とを含む単量

体混合物を、2，2，6，6－テトラ置換ピペリジル基を有する化合物およびハイドロタルサイトの存在下、有機溶媒中で重合させてフルオロオレフィン共重合体を生成させ、次いで、不溶解成分を除去することを特徴とする。

前記第2の製造方法における2，2，6，6－テトラ置換ピペリジル基を有する化合物／前記ハイドロタルサイトで表される質量比は、5／95～95／5であることが好ましい。

前記第2の製造方法における2，2，6，6－テトラ置換ピペリジル基を有する化合物および前記ハイドロタルサイトの合計質量は、前記単量体混合物の100質量部に対して、0.01～15質量部であることが好ましい。また、前記溶液組成物のpHが4.0～8.0の範囲にあることが好ましい。

[0012] 本発明の塗料組成物は、イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の硬化剤と、前記本発明の溶液組成物とを含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0013] 本発明のフルオロオレフィン共重合体を含有する溶液組成物は、貯蔵中に溶液のゲル化、共重合体の分子量の増大、溶液の変色が起こりにくい。また、本発明の溶液組成物によれば、下記の効果を奏する塗料組成物を得ることができる。

また、本発明のフルオロオレフィン共重合体を含有する溶液組成物の製造方法においては、単量体の重合中や重合後に溶液のゲル化、共重合体の分子量の増大、溶液の変色が起こりにくい。また、本発明の溶液組成物の製造方法によれば、下記の効果を奏する塗料組成物を得ることができる溶液組成物を製造できる。

また、本発明の塗料組成物によれば、貯蔵中に黄変しにくく、塗膜の光沢、耐沸水性、耐アルカリ性、耐湿性が良好で、変色しにくい塗膜を形成できる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 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。

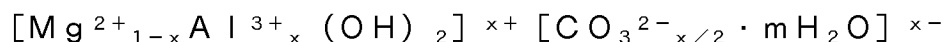
「単量体」とは、重合反応性の炭素－炭素二重結合を有する化合物を意味する。

「構成単位」とは、単量体が重合することによって形成された該単量体由来する単位を意味する。構成単位は、単量体の重合反応によって直接形成された単位であってもよく、重合体を処理することによって該単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。

「フルオロオレフィン」とは、オレフィン炭化水素の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された化合物を意味する。フッ素原子以外の置換原子または置換基を有していてもよい。ただし、架橋性基を有するものは除く。

「架橋性基」とは、フルオロオレフィン共重合体の製造時には実質上反応を起こさず、硬化剤等と反応してフルオロオレフィン共重合体の分子間の架橋を引き起こす官能基を意味する。

「ハイドロタルサイト」とは、下式で表される層状複水酸化物を意味する。



ただし、 $x$ は、 $0.2 \sim 0.33$ であり、 $m$ は、 $0 \sim 2$ である。

「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸またはメタクリル酸を意味する。

「エーテルエステル系溶媒」とは、分子内にエーテル結合とエステル結合の両方を有する化合物を意味する。

[0015] <溶液組成物>

本発明の溶液組成物は、フルオロオレフィン共重合体と2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物と有機溶媒とを含む均質な溶液であって、そのpHが4.0～8.0である。

なお、本発明におけるフルオロオレフィン共重合体を、以下、「共重合体

(A)」ともいい、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物を、以下、「化合物(B)」ともいう。

[0016] 本発明の溶液組成物が「均質な溶液」であるとは、不溶解成分を実質的に含まない溶液であることを意味する。本発明の溶液組成物を製造する過程においては、酸成分を吸着させて除去するためにハイドロタルサイトが使用される。ハイドロタルサイトは有機溶媒に不溶解性であり、ハイドロタルサイトによる吸着処理等の後に、ハイドロタルサイトを含む溶液が濾過され、不溶解成分を実質的に含まない均質な溶液である本発明の溶液組成物が得られる。

[0017] 本発明の溶液組成物のpHは、4.0～8.0の範囲内である。pHが4.0以上であれば、ブロック化イソシアネート系硬化剤を含む1液型塗料組成物において、塗膜表層と塗膜内部での硬化速度に差がなくなり、塗膜表層のしわに由来する塗膜の光沢低下が生じにくくなる。pHが8.0以下であれば、塗膜の硬化不良が生じにくく、塗膜の耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性等の塗膜の耐久性低下が生じにくい。

本発明の溶液組成物のpHは、4.5～7.5が好ましく、より好ましくは5.0～7.0である。

なお、本発明の溶液組成物のpHは、溶液組成物に6倍質量のメチルイソブチルケトンを加えて均質な溶液とし、次いでメチルイソブチルケトンと等質量のイオン交換水を加えて溶液と水とを充分接触させ、その後静置して溶液と水とを分離させ、その分離した水のpHを測定することによって得られた数値である。詳細は後述の実施例の(pHの測定)の項を参照。

[0018] 溶液組成物における固形分濃度は、特に限定されない。塗料に用いる場合は、塗装方法に応じた適度な粘度を有することが好ましく、たとえば、40～80質量%が好ましい。

[0019] (フルオロオレフィン共重合体)

共重合体(A)は、フルオロオレフィンに基づく構成単位と、架橋性基を有する単量体に基づく構成単位と、フッ素原子および架橋性基を有しない単

量体に基づく構成単位とからなる。

以下、架橋性基を有する単量体を単量体（a 2）ともいい、フッ素原子および架橋性基を有しない単量体を単量体（a 3）ともいう。

[0020] 共重合体（A）の数平均分子量は、特に限定されない。共重合体（A）を含む溶液組成物を塗料に用いる場合は、共重合体（A）の数平均分子量は、3,000～100,000であることが好ましい。共重合体（A）の数平均分子量が3,000以上であれば、得られる塗膜の耐候性に優れる。共重合体（A）の数平均分子量が100,000以下であれば、共重合体（A）溶液または塗料組成物において共重合体（A）が高濃度であっても十分な溶解性を実現でき、低粘度化が実現できる。

共重合体（A）の数平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定される。

[0021] フルオロオレフィン：

フルオロオレフィンが有するフッ素原子数は、2以上が好ましく、2～6がより好ましく、3～4がさらに好ましい。該フッ素原子数が2以上であれば、得られる塗膜の耐候性に優れる。

[0022] フルオロオレフィンとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられ、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンが好ましい。

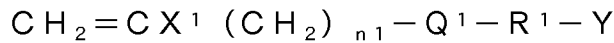
フルオロオレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 単量体（a 2）：

単量体（a 2）は、架橋性基を有する単量体である。

架橋性基としては、活性水素を有する官能基（水酸基、カルボキシル基、アミノ基等）、加水分解性シリル基（アルコキシシリル基等）等が好ましい。

[0024] 単量体（a 2）としては、下式で表される単量体が好ましい。



ただし、 $\text{X}^1$ は、水素原子またはメチル基であり、 $n1$ は、0または1であり、 $\text{Q}^1$ は、酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ または $-\text{O}(\text{O})\text{C}-$ であり、 $\text{R}^1$ は、分岐構造または環構造を有していてもよい炭素数2～20のアルキレン基であり、 $\text{Y}$ は、架橋性官能基である。

[0025]  $\text{Y}$ としては、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基が好ましく、水酸基がより好ましい。

$\text{R}^1$ としては、直鎖状のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

$\text{Q}^1$ としては、酸素原子が好ましい。

[0026] 単量体(a2)としては、ヒドロキシアルキルビニルエーテル類、ヒドロキシアルキルビニルエステル類、ヒドロキシアルキルアリルエーテル類、ヒドロキシアルキルアリルエステル類、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類等が挙げられる。ヒドロキシアルキルビニルエステル類、ヒドロキシアルキルアリルエステル類におけるヒドロキシアルキルおよびヒドロキシアリル基は、それぞれエステル結合のカルボニル基の炭素原子と結合していることが好ましい。

[0027] 単量体(a2)としては、ヒドロキシアルキルビニルエーテル類(2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシメ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等)、ヒドロキシアルキルアリルエーテル類(ヒドロキシエチルアリルエーテル等)、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類((メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等)が好ましく、共重合性に優れ、形成される塗膜の耐候性に優れる点から、ヒドロキシアルキルビニルエーテル類がより好ましく、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルが特に好ましい。

単量体(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 単量体 (a 3) :

単量体 (a 3) は、フッ素原子および架橋性基を有しない単量体である。

単量体 (a 3) としては、下式で表される単量体が好ましい。



ただし、 $\text{X}^2$ は、水素原子またはメチル基であり、 $n2$ は、0または1であり、 $\text{Q}^2$ は、酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ または $-\text{O}(\text{O})\text{C}-$ であり、 $\text{R}^2$ は分岐構造または環構造を有していてもよい炭素数2～20のアルキル基である。

[0029] 単量体 (a 3) としては、アルキルビニルエーテル類、アルキルビニルエステル類、アルキルアリルエーテル類、アルキルアリルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。アルキルビニルエステル類およびアルキルアリルエステル類におけるアルキル基は、エステル結合のカルボニル基の炭素原子と結合していることが好ましい。

[0030] 単量体 (a 3) としては、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルが好ましく、フルオロオレフィン共重合体 (A) の剛性が高く、有機溶媒に可溶で、塗料に適用した場合に施工が容易で、硬い塗膜が得られる点から、シクロヘキシルビニルエーテルが特に好ましい。

単量体 (a 3) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 構成単位の割合 :

フルオロオレフィンに基づく構成単位の割合は、共重合体 (A) が有する全構成単位 (100モル%) のうち、30～70モル%が好ましく、40～60モル%がより好ましく、45～55モル%がさらに好ましい。フルオロオレフィンに基づく構成単位の割合が30モル%以上であれば、得られる塗膜の耐候性に優れる。フルオロオレフィンに基づく構成単位の割合が70モル%以下であれば、有機溶媒や希釈剤への溶解性に優れる。

[0032] 単量体 (a 2) に基づく構成単位および単量体 (a 3) に基づく構成単位

の合計の割合は、共重合体（A）が有する全構成単位（100モル%）のうち、70～30モル%が好ましく、60～40モル%がより好ましく、55～45モル%がさらに好ましい。

したがって、フルオロオレフィンに基づく構成単位以外の構成単位が単量体（a2）に基づく構成単位および単量体（a3）に基づく構成単位の場合、単量体（a2）に基づく構成単位および単量体（a3）に基づく構成単位の合計の割合は、共重合体（A）が有する全構成単位（100モル%）のうち、70～30モル%が好ましく、60～40モル%がより好ましく、55～45モル%がさらに好ましい。

[0033] 単量体（a2）に基づく構成単位の割合は、共重合体（A）が有する全構成単位（100モル%）のうち、5～40モル%が好ましく、8～35モル%がより好ましい。単量体（a2）に基づく構成単位の割合が5モル%以上であれば、硬度の高い塗膜を得るために十分な量の架橋性基が共重合体（A）中に導入される。単量体（a2）に基づく構成単位の割合が40モル%以下であれば、高固形分タイプであっても、共重合体（A）溶液として十分な低粘度を維持できる。

[0034] 単量体（a3）に基づく構成単位の割合は、共重合体（A）が有する全構成単位（100モル%）のうち、0モル%超45モル%以下が好ましく、3～35モル%がより好ましく、5～30モル%がさらに好ましい。単量体（a3）に基づく構成単位を有することによって、得られる塗膜の硬度や柔軟性を適宜調整できる。単量体（a3）に基づく構成単位の割合が45モル%以下であれば、耐候性に優れ、硬度の高い塗膜を得るために十分な量の架橋性基が共重合体（A）中に導入される。

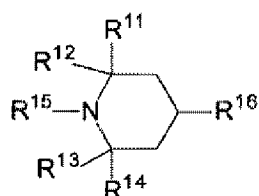
[0035] フルオロオレフィンに基づく構成単位、単量体（a2）に基づく構成単位および単量体（a3）に基づく構成単位以外の単量体に基づく構成単位を有する場合、他の単量体に基づく構成単位の割合は、共重合体（A）が有する全構成単位（100モル%）のうち、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。

## [0036] (化合物 (B))

化合物 (B) は、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物である。化合物 (B) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

化合物 (B) としては、下式で表される化合物が挙げられる。

## [0037] [化1]



[0038]  $R^{11} \sim R^{14}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ドデシル基、ステアリル基等）、シクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、置換アルキル基（2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-ヒドロキシプロピル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）またはアラルキル基（フェネチル基、ベンジル基等）であり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$ 、または  $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、炭素数 3 ～ 6 の脂肪族環を形成していてもよい。 $R^{11} \sim R^{14}$  としては、価格、入手の容易さの点から、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0039]  $R^{15}$  は、水素原子、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ドデシル基、ステアリル基等）、置換アルキル基（2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-アセトキシエチル基、2-（3-メトキシカルボニルプロピオニルオキシ）エチル基、3-ヒドロキシプロピル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基、ヒドロキシフェニル基等）、アラルキル基（フェネチル基、ベンジル基、ヒドロキシフェニルアルキル基等）またはシクロアルキル基（シクロヘキシル基等）である。

[0040]  $R^{16}$  は、水素原子、水酸基、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ドデシル基、ステアリル基等）、置換アルキル基（2-ヒド

ロキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-アセトキシエチル基、2-(3-メトキシカルボニルプロピオニルオキシ)エチル基、3-ヒドロキシプロピル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、アラキル基(フェネチル基、ベンジル基等)、エステル結合含有基(アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ラウロイルオキシ基、置換アルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等)、アミノ基含有基(アルコキシカルボニルアミノ基、N-モノアルキルカルバモイルアミノ基、N,N-ジアルキルカルバモイルアミノ基等)または2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基含有基である。

[0041] 化合物(B)の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-エチル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ブチル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ドデシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-フェニル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(6-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アセトキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、1-(2-アセトキシエチル)-4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(2-ベンゾイルオキシエチル)-4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-エチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-ブチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-オクチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ドデシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアシル-2, 2, 6, 6-テトラメ

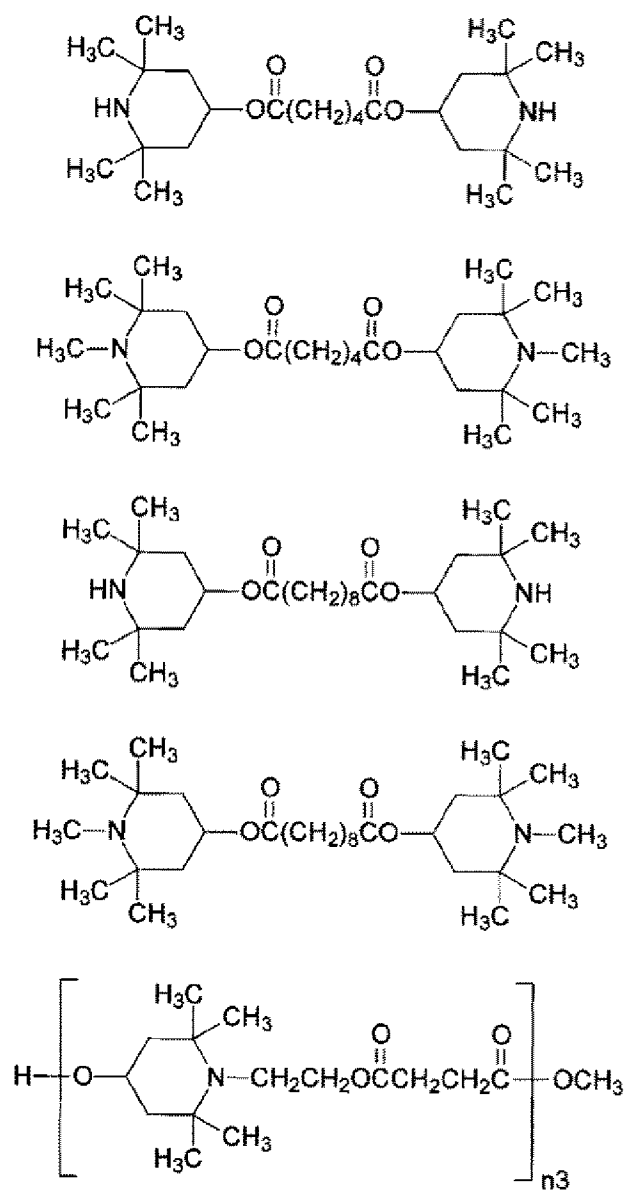
チルピペリジン、4-ステアリル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン等が挙げられる。

[0042]  $R^{16}$ が2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基含有基である化合物 (B) としては、水酸基を有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類 (4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等) と、多塩基酸類 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカン-1, 0-ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、マロン酸、置換マロン酸等) とを反応させて得られた、1分子中に2個以上の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基を含有する化合物 (B1) が挙げられる。

化合物 (B1) としては、たとえば、下式で表されるものが挙げられる。  
ただし、 $n3$ は、1~20の整数である。

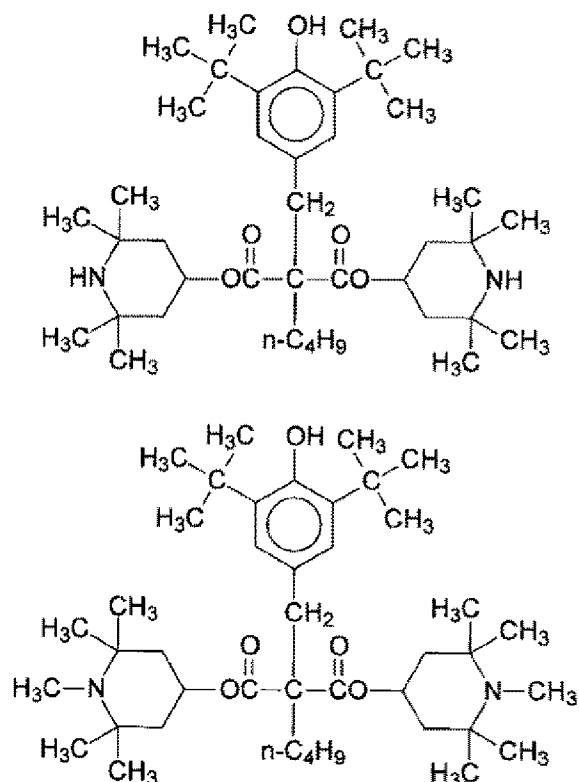
[0043]

[化2]



[0044]

[化3]



[0045] 化合物（B）の量は、共重合体（A）の100質量部に対して、0.01～15.0質量部が好ましく、0.05～10.0質量部がより好ましい。化合物（B）の量が0.01質量部以上であれば、単量体の重合中や重合後にフルオロオレフィン共重合体（A）溶液がさらにゲル化しにくくなる。化合物（B）の量が15.0質量部以下であれば、貯蔵中における溶液の変色（黄変、白濁）や共重合体の分子量の増大がさらに抑えられる。

[0046] （有機溶媒（D））

有機溶媒（D）としては、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、労働安全衛生法における第三種有機溶剤からなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒（以下、有機溶媒（D1）という。）が好ましい。有機溶媒（D）が有機溶媒（D1）である場合、共重合体（A）溶液の変色が生じやすいため、本発明による効果が特に大きい。

[0047] 有機溶媒（D）としては、環境負荷低減の点からは、P R T R法、H A P s規制に対応した溶媒、すなわち、芳香族環を有しない有機溶媒が好ましい

。また、労働安全衛生法による有機溶剤の分類において、第三種有機溶剤に分類されている有機溶媒も好ましい。具体的には、P R T R法、H A P s規制に該当しないケトン系溶媒、エーテルエステル系溶媒；労働安全衛生法において第三種有機溶剤に分類されているパラフィン系溶剤またはナフテン系溶剤が好ましい。

[0048] 芳香族炭化水素系溶媒としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、芳香族石油ナフサ、テトラリン、テレピン油、ソルベッソ（登録商標）# 1 0 0（エクソン化学社製）、ソルベッソ（登録商標）# 1 5 0（エクソン化学社製）が好ましい。

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンが好ましい。

エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸t e r t -ブチルが好ましい。

[0049] 労働安全衛生法における第三種有機溶剤は、ガソリン、コールタールナフサ（ソルベントナフサを含む。）、石油エーテル、石油ナフサ、石油ベンジン、テレピン油、ミネラルスピリット（ミネラルシンナー、ペトロリウムスピリット、ホワイトスピリットおよびミネラルターペンを含む。）からなる群から選ばれる1種以上からなる溶剤である。

労働安全衛生法における第三種有機溶剤としては、引火点が室温以上である点から、ミネラルスピリット（ミネラルシンナー、ペトロリウムスピリット、ホワイトスピリットおよびミネラルターペンを含む。）が好ましい。

[0050] 有機溶媒（D）は、有機溶媒（D 1）以外の有機溶媒を含んでいてもよい。他の有機溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテルエステル系溶媒が好ましい。

アルコール系溶媒としては、炭素数4以下のものが好ましく、具体的には、エタノール、t e r t -ブチルアルコール、i s o -プロピルアルコールが好ましい。

エーテルエステル系溶媒としては、３－エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸メトキシブチルが好ましい。

他の有機溶媒としては、エタノール、*tert*-ブチルアルコール等がより好ましい。

[0051] 有機溶媒（D）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶媒（D）は、重合溶媒として用いた有機溶媒（D）と同一の有機溶媒であってもよく、異なる有機溶媒であってもよい。

[0052] 有機溶媒（D）の量は、共重合体（A）溶液における固形分濃度が上述した範囲内となるような量が好ましい。

有機溶媒（D１）の割合は、有機溶媒（D）（１００質量％）のうち、１０～１００質量％が好ましく、３０～９５質量％がより好ましい。有機溶媒（D１）の割合が１０質量％以上であれば、フルオロオレフィン共重合体（A）の有機溶媒（D）への溶解性が良好となる。有機溶媒（D１）の割合が１００質量％以下であれば、イソシアネート系硬化剤を含む塗料組成物において、硬化速度が遅くならず、かつ塗膜の硬化不良の問題も生じにくい。

[0053] （ハイドロタルサイト）

不溶解成分除去前の溶液組成物は、ハイドロタルサイトを含むことが好ましい。重合時または重合後にハイドロタルサイトを配合して酸成分を吸着させることにより、pHの高い溶液組成物が得られる。

ハイドロタルサイトとしては、酸成分（塩化水素等）を十分に吸着できるものが好ましい。

ハイドロタルサイトとしては、酸成分を十分に吸着できる点および入手が容易である点から、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ （ $x=0.25$ 、 $m=0.5$ ）、または $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ （ $x=0.308$ 、 $m=0.538$ ）が好ましい。

ハイドロタルサイトは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ

せて用いてもよい。

[0054] ハイドロタルサイトの粒径は、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 110 \mu\text{m}$ がより好ましい。ハイドロタルサイトの粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、ろ過による除去が容易になる。ハイドロタルサイトの粒径が $500 \mu\text{m}$ 以下であれば、単位質量あたりの表面積が大きく、ハイドロタルサイトによる効果が充分に発揮される。

ハイドロタルサイトの粒径は、JIS K 0069の「化学製品のふるい分け試験方法」に準じて測定される。

[0055] ハイドロタルサイトの量は、共重合体（A）の100質量部に対して、0.01～10.0質量部が好ましく、0.05～5.0質量部がより好ましく、0.05～2.0質量部がより好ましい。ハイドロタルサイトの量が0.01質量部以上であれば、単量体の重合中や重合後に共重合体（A）の分子量の増大、共重合体（A）溶液の変色がさらに起こりにくくなる。ハイドロタルサイトの量が10.0質量部以下であれば、共重合体（A）溶液から発生するフッ化水素や塩化水素等の酸成分を充分に除去することができ、溶液のpH変動を少なくすることができる。溶液のpH変動が少なくなると、ブロック化イソシアネート系硬化剤を含む1液型塗料組成物において、塗膜表層と塗膜内部での硬化速度に差がなくなり、塗膜表層のしわに由来する塗膜の光沢低下が生じにくくなる。2.0%以下であると不溶解分の除去の際に濾過材のつまりが少ない。

[0056] また、ハイドロタルサイト存在下にフルオロオレフィン等の単量体の共重合を行う場合、化合物（B）およびハイドロタルサイトの合計質量は、単量体混合物の100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましく、0.05～10質量部がより好ましい。化合物（B）およびハイドロタルサイトの合計質量が0.01質量部以上であれば、単量体の重合中や重合後にフルオロオレフィン共重合体（A）の分子量の増大、フルオロオレフィン共重合体（A）溶液の変色がさらに起こりにくくなる。化合物（B）およびハイドロタルサイトの合計質量が15質量部以下であれば、フルオロオレフィン共

重合体（A）溶液から発生するフッ化水素や塩化水素等の酸成分を十分に除去することができ、溶液のpH変動を少なくすることができる。

また、上記と同様の効果を発揮させるために、化合物（B）とハイドロタルサイトとの質量比（以下、化合物（B）／ハイドロタルサイトの質量比を（B）／（C）で表す。）は、5／95～95／5が好ましく、20／80～80／20がより好ましい。

[0057] （用途）

本発明の溶液組成物は、塗料の原料として好適に用いることができる。特に、共重合体（A）溶液の変色が抑えられているため、クリア塗料、淡色塗料等に好適である。

[0058] （作用効果）

以上説明した本発明の溶液組成物にあっては、化合物（B）を含むため、貯蔵中に溶液組成物のゲル化が起こりにくい。

また、以上説明した本発明の溶液組成物にあっては、ハイドロタルサイトを一時的に含んでいたため、貯蔵中に共重合体（A）溶液を変色（黄変、白濁）させたり、共重合体（A）の分子量を増大させたりする成分（酸成分（塩化水素等））がハイドロタルサイトに吸着、除去される。その結果、共重合体（A）の分子量の増大、溶液組成物の変色が起こりにくい。

[0059] ＜溶液組成物の製造方法＞

本発明の溶液組成物の製造方法は、下記方法（1）および方法（2）である。

方法（1）：フルオロオレフィンと単量体（a2）と単量体（a3）とを含む単量体混合物を、化合物（B）の存在下、有機溶媒（D）中で重合させて共重合体（A）を生成させ、次に、ハイドロタルサイトを添加して吸着処理し、その後不溶解成分を除去する方法。

方法（2）：フルオロオレフィンと単量体（a2）と単量体（a3）とを含む単量体混合物を、化合物（B）およびハイドロタルサイトの存在下、有機溶媒（D）中で重合させて共重合体（A）を生成させ、次いで、不溶解成

分を除去する方法。

[0060] 単量体混合物をいわゆる溶液重合法で重合させる。

溶液重合法としては、具体的には下記の方法が挙げられる。

(i) 単量体混合物、化合物(B)、有機溶媒(D)および重合開始剤を反応器に一括で仕込んで重合させる方法。仕込み順序は適宜設定できる。

(i i) フルオロオレフィン、化合物(B)および有機溶媒(D)を仕込んだ反応器に、単量体(a 2)、単量体(a 3)および重合開始剤を連続的にまたは分割して添加する方法。単量体(a 2)、単量体(a 3)および重合開始剤は、有機溶媒(D)と混合して一緒に添加してもよく、仕込み順序は適宜設定できる。

(i i i) 化合物(B)および有機溶媒(D)を仕込んだ反応器に、単量体混合物および重合開始剤を連続的にまたは分割して添加する方法。単量体混合物および重合開始剤は有機溶媒(D)と混合して一緒に添加してもよく、仕込み順序は適宜設定できる。

(v i) 化合物(B)および有機溶媒(D)を仕込み、さらにフルオロオレフィン(a 1)、単量体(a 2)および単量体(a 3)の1~2種の一部もしくは全部、または単量体混合物の一部を仕込んだ反応容器に、単量体の残部および重合開始剤を連続的にまたは分割して添加する方法。単量体の残部および重合開始剤は有機溶媒(D)と混合して一緒に添加してもよく、仕込み順序は適宜設定できる。

[0061] 単量体混合物：

単量体混合物は、フルオロオレフィンと、単量体(a 2)と、単量体(a 3)とからなる。

フルオロオレフィン、単量体(a 2)および単量体(a 3)としては、上述したものが挙げられる。

[0062] 化合物(B)：

化合物(B)としては、上述した溶液組成物に含まれるものと同じものが挙げられる。

[0063] 有機溶媒（D）：

有機溶媒（D）としては、上述した溶液組成物に含まれるものと同様のものが挙げられる。

有機溶媒（D）は、溶液組成物に含まれる有機溶媒（D）と同一の有機溶媒であってもよく、異なる有機溶媒であってもよい。

[0064] 重合開始剤：

重合開始剤としては、アゾ系開始剤（2，2′-アゾビスイソブチロニトリル、2，2′-アゾビスシクロヘキサノールカーボネートニトリル、2，2′-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2′-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）等）、過酸化物系開始剤（ケトンペルオキシド類（シクロヘキサノンペルオキシド等）、ヒドロペルオキシド類（tert-ブチルヒドロペルオキシド等）、ジアシルペルオキシド類（ベンゾイルペルオキシド等）、ジアルキルパーオキサイド類（ジ-tert-ブチルペルオキシド等）、ペルオキシケタール類（2，2-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ブタン等）、アルキルペルエステル類（tert-ブチルペルオキシピバレート等）、ペルカーボネート類（ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等））が挙げられる。

[0065] 仕込み量：

フルオロオレフィンの量は、単量体混合物（100モル%）のうち、30～70モル%が好ましく、40～60モル%がより好ましく、45～55モル%がさらに好ましい。フルオロオレフィンの量が30モル%以上であれば、得られる塗膜の耐候性に優れる。フルオロオレフィンの量が70モル%以下であれば、得られる共重合体（A）の有機溶媒や希釈剤への溶解性に優れる。

[0066] 単量体（a2）および単量体（a3）の合計の量は、単量体混合物（100モル%）のうち、70～30モル%が好ましく、60～40モル%がより好ましく、55～45モル%がさらに好ましい。

したがって、フルオロオレフィン以外の単量体が単量体（a2）および単

量体（a 3）のみの場合、単量体（a 2）および単量体（a 3）の合計の量は、単量体混合物（100モル%）のうち、70～30モル%が好ましく、60～40モル%がより好ましく、55～45モル%がさらに好ましい。

[0067] 単量体（a 2）の量は、単量体混合物（100モル%）のうち、5～40モル%が好ましく、8～35モル%がより好ましい。単量体（a 2）の量が5モル%以上であれば、硬度の高い塗膜を得るために十分な量の架橋性基がフルオロオレフィン共重合体（A）中に導入される。単量体（a 2）の量が40モル%以下であれば、高固形分タイプであっても、フルオロオレフィン共重合体（A）溶液として十分な低粘度を維持できる。

[0068] 単量体（a 3）の量は、単量体混合物（100モル%）のうち、0モル%超45モル%以下が好ましく、3～35モル%がより好ましく、5～30モル%がさらに好ましい。単量体（a 3）が含まれることによって、得られる塗膜の硬度や柔軟性を適宜調整できる。単量体（a 3）の量が45モル%以下であれば、耐候性に優れ、硬度の高い塗膜を得るために十分な量の架橋性基が共重合体（A）中に導入される。

[0069] フルオロオレフィン、単量体（a 2）および単量体（a 3）以外の単量体をさらに用いる場合、他の単量体の量は、単量体混合物（100モル%）のうち、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。

[0070] 化合物（B）の量は、単量体混合物の100質量部に対して、0.01～15.0質量部が好ましく、0.05～10.0質量部がより好ましい。化合物（B）の量が0.01質量部以上であれば、単量体の重合中や重合後に溶液組成物がさらにゲル化しにくくなる。化合物（B）の量が15.0質量部以下であれば、貯蔵中における溶液組成物の変色（黄変、白濁）や共重合体（A）の分子量の増大がさらに抑えられる。

[0071] 有機溶媒（D）の量は、溶液組成物における固形分濃度が上述した範囲内となるような量が好ましい。

有機溶媒（D 1）の割合は、有機溶媒（D）（100質量%）のうち、10～100質量%が好ましく、30～95質量%がより好ましい。有機溶媒

(D1)の割合が10質量%以上であれば、共重合体(A)の有機溶媒(D)への溶解性が良好となる。有機溶媒(D1)の割合が100質量%以下であれば、イソシアネート系硬化剤を含む塗料組成物において、硬化速度が遅くならず、かつ塗膜の硬化不良の問題も生じにくい。

[0072] 方法(1)においては、重合で得られた共重合体(A)を含む溶液にハイドロタルサイトを添加して吸着処理を行う。

[0073] ハイドロタルサイトの量は、前記のように共重合体(A)の100質量部に対して、0.01~10.0質量部が好ましく、0.05~5.0質量部がより好ましい。

[0074] ハイドロタルサイトによる吸着処理の後、ハイドロタルサイトを含む共重合体溶液からハイドロタルサイト等の不溶解成分を除去する。

具体的には、ろ過等の固液分離を行って不溶解成分として存在するハイドロタルサイト等を除去して、共重合体(A)、化合物(B)および有機溶媒(D)を含む均質な溶液を得る。

[0075] 方法(2)においては、化合物(B)およびハイドロタルサイトの存在下に、有機溶媒(D)中で単量体混合物を重合させて共重合体(A)を生成させる。ハイドロタルサイトの存在下に重合させることにより、重合中に副生する酸成分は速やかにハイドロタルサイトに吸着される。共重合体(A)が生成した後、ハイドロタルサイトを含む共重合体溶液からハイドロタルサイト等の不溶解成分を除去する。方法(1)の場合と同様、具体的には、ろ過等の固液分離を行って不溶解成分として存在するハイドロタルサイト等を除去して、共重合体(A)、化合物(B)および有機溶媒(D)を含む均質な溶液を得る。

前記のように、方法(2)における化合物(B)およびハイドロタルサイトの合計質量は、単量体混合物の100質量部に対して、0.01~15質量部が好ましく、0.05~10質量部がより好ましい。また、(B)/(C)は、5/95~95/5が好ましく、20/80~80/20がより好ましい。

## [0076] (作用効果)

以上説明した本発明の溶液組成物の製造方法にあつては、単量体混合物を 2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物 (B) の存在下に重合させているため、単量体混合物の重合中や重合後にフルオロオレフィン共重合体 (A) 溶液のゲル化が起こりにくい。

また、以上説明した本発明の溶液組成物の製造方法にあつては、重合後にハイドロタルサイトを添加しているため、またはハイドロタルサイト存在下に重合を行っているため、単量体の重合中や重合後に共重合体 (A) 含有溶液を変色 (黄変、白濁) させたり、共重合体 (A) の分子量を増大させたりする成分 (酸成分 (塩化水素等)) がハイドロタルサイトに吸着、除去される。その結果、共重合体 (A) の分子量の増大、共重合体 (A) 溶液の変色が起こりにくい。

## [0077] &lt;塗料組成物&gt;

本発明の塗料組成物は、本発明の溶液組成物と、イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の硬化剤 (以下、硬化剤 (E) という。) とを含むものである。必要に応じて他の塗料配合成分 (以下、配合剤 (F) という) をさらに配合してもよい。

また、本発明の塗料組成物は、前記本発明の溶液組成物を製造する方法において、不溶解成分除去前に硬化剤 (E) や配合剤 (F) を配合し、その後に不溶解成分を除去して製造することもできる。この場合は、配合する硬化剤 (E) や配合剤 (F) は有機溶媒 (D) に溶解しうるものである必要がある。有機溶媒 (D) に不溶解性ないしは難溶解性のものは、前記本発明の溶液組成物に配合する必要がある。

## [0078] (硬化剤)

硬化剤 (E) は、イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の硬化剤である。

[0079] イソシアネート系硬化剤としては、無黄変イソシアネート類（ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等）が好ましい。

ブロック化イソシアネート系硬化剤としては、イソシアネート系硬化剤のイソシアネート基をカプロラクタム、イソホロン、 $\beta$ -ジケトン等でブロックしたものが好ましい。

[0080] アミノ樹脂は、アミン類（メラミン、メチロールメラミン、グアナミン、尿素等）と、アルデヒド類（ホルムアルデヒド等）とを重縮合して得られた樹脂である。アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂、スルホアミド樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。

[0081] 硬化剤の量は、塗料組成物中の共重合体（A）の100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましい。硬化剤が1質量部以上であれば、塗膜の耐溶剤性に優れ、硬度が充分である。硬化剤が100質量部以下であれば、加工性に優れ、耐衝撃性に優れる。

[0082] （配合剤（F））

配合剤（F）としては、硬化剤（E）以外の他の硬化剤、有機溶媒、着色剤、共重合体（A）以外の樹脂、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、硬化促進剤、光安定剤、つや消し剤等が挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

[0083] 有機溶媒：

塗料組成物を調製する際、前記溶液組成物に、さらに有機溶媒を配合してもよい。有機溶媒は、重合溶媒として使用した有機溶媒（D）と同一の有機溶媒であってもよく、異なる有機溶媒であってもよい。たとえば、有機溶媒（D1）であってもよく、有機溶媒（D1）以外の他の有機溶媒（キシレン、トルエン等）であってもよい。

[0084] 着色剤：

着色剤としては、耐候性のよい無機顔料（カーボンブラック、酸化チタン等）、有機顔料（フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、インダンスレンオレンジ、イソインドリノン系イエロー等）

、染料等が挙げられる。

[0085] 共重合体（A）以外の樹脂：

共重合体（A）以外の樹脂としては、塗料に配合される公知の樹脂が挙げられる。

たとえば、塗膜の乾燥性を改善するために、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロース等を配合してもよい。また、塗膜の光沢、硬度、塗料の施工性を改良するために、（メタ）アクリル酸またはそのエステルからなる重合体、ポリエステル等を配合してもよい。

[0086] （作用効果）

以上説明した本発明の塗料組成物にあっては、本発明の溶液組成物を配合したものであるため、共重合体（A）溶液に特定の硬化剤（イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤またはアミノ樹脂）を配合して1液型塗料組成物とした場合であっても、貯蔵中に黄変しにくく、塗膜の光沢、耐沸水性、耐アルカリ性、耐湿性が良好で、変色しにくい塗膜を形成できる。

[0087] ＜塗装物品＞

物品の表面に本発明の塗料組成物を塗布し、乾燥させることによって、塗装物品が得られる。

塗装方法としては、スプレー塗装、エアスプレー塗装、はけ塗り、浸漬法、ロールコート、フローコート等の方法が挙げられる。

[0088] 塗装される物品の材質としては、無機物（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）、有機物（プラスチック、ゴム、接着剤、木材等）、有機無機複合材（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。

[0089] 塗装される物品としては、輸送用機器（自動車、電車、航空機等）、土木部材（橋梁部材、鉄塔等）、産業機材（防水材シート、タンク、パイプ等）、建築部材（ビル外装、ドア、窓門部材、モニュメント、ポール等）、道路

部材（道路の中央分離帯、ガードレール、防音壁等）、通信機材、電気部品、電子部品、太陽電池モジュール用表面シート、太陽電池モジュール用バックシート等が挙げられる。

## 実施例

[0090] 以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。以下の説明では、特に説明がない限り、「%」は「質量%」である。

例 1 ～ 4、6 ～ 9 は実施例であり、例 5、10 は比較例である。

[0091] （溶液組成物の固形分濃度）

溶液組成物の固形分濃度は、J I S K 5 6 0 1 - 1 - 2（2009年制定）によって加熱残分を測定して求めた。

[0092] （共重合体（A）の数平均分子量）

共重合体（A）の数平均分子量は、GPC（東ソー社製、HLC-8220）にて測定した。展開溶媒としてテトラヒドロフラン、標準物質としてポリスチレンを用いた。

[0093] （pHの測定）

溶液組成物の pH は、下記のようにして測定した。

珪藻土をろ材としてろ過することによって、不溶解成分を除去した後の均質な溶液組成物の 10 g、およびメチルイソブチルケトンの 30 g を、100 mL のガラス容器に入れ、均一になるまで溶解させた。次に、この溶解させた溶液を、300 mL の分液ロートに投入し、さらに、メチルイソブチルケトンの 30 g を投入した。その後、イオン交換水の 60 g を投入し、手で分液ロートを 1 分間振り続け、その後、2 層になるまで静置した。水層を分離し、その水層の pH を測定することによって、溶液組成物の pH とした。

[0094] （溶液組成物の貯蔵安定性）

溶液組成物の貯蔵安定性は、下記のようにして評価した。

溶液組成物の 100 g を耐熱容器に入れ、70℃RH50%の恒温槽内に

放置し、14日後における数平均分子量をGPC（東ソー社製、HLC-8220）にて測定した。

初期の数平均分子量に対する14日後における数平均分子量の増加率を求めた。また、初期の溶液組成物に対する14日後の溶液組成物の変色度合いを、目視にて評価した。

数平均分子量の増加率と変色度合いから、下記の基準で評価した。

[0095] A：14日後の数平均分子量の増加率が150%未満であり、著しい変色（黄変や白濁）も確認されなかった。

B：14日後の数平均分子量の増加率が150%未満であるが、著しい変色（黄変や白濁）が確認された。

C：14日後の数平均分子量の増加率が150%以上であるが、著しい変色（黄変や白濁）は確認されなかった。

D：14日後の数平均分子量の増加率が150%以上であり、著しい変色（黄変や白濁）も確認された。

[0096] （塗料組成物の貯蔵安定性）

塗料組成物の100gを耐熱容器に入れ、50℃の恒温槽内にて1ヶ月放置した。初期の塗料組成物に対する1ヶ月後の塗料組成物の変色度合いを、目視にて下記の基準で評価した。

A：著しい変色（黄変や白濁）は確認されなかった。

B：著しい変色（黄変や白濁）が確認された。

[0097] （塗膜の光沢：その1）

クロメート処理を行ったアルミニウム板の一方の表面に、配合直後の塗料組成物を、膜厚が40μmになるように塗布し、230℃の熱風式乾燥炉内で、2分間乾燥、硬化させて塗膜付き試験片を得た。

塗膜付き試験片について、塗膜の光沢値を測定し、下記の基準で評価した。

○（良好）：光沢が100以上あり、塗膜に著しい変色（黄変や白濁）は確認されなかった。

×（不良）：光沢が100未満であり、塗膜に著しい変色（黄変や白濁）が確認された。

[0098] （塗膜の光沢：その2）

クロメート処理を行ったアルミニウム板の一方の表面に、配合後50℃の恒温槽内にて1ヶ月放置した塗料組成物を、膜厚が40μmになるように塗布し、230℃の熱風式乾燥炉内で、2分間乾燥、硬化させて塗膜付き試験片を得た。

塗膜付き試験片について、塗膜の光沢値を測定し、下記の基準で評価した。

○（良好）：光沢が100以上あり、塗膜に著しい変色（黄変や白濁）は確認されなかった。

×（不良）：光沢が100未満であり、塗膜に著しい変色（黄変や白濁）が確認された。

[0099] （耐沸水性）

「塗膜の光沢：その1」で作製した塗膜付き試験片をイオン交換水（95±5℃）に24時間浸漬した。水冷した後、乾燥させ、JIS K 5600-5-6（クロスカット法）に準拠した方法で塗膜の密着性を下記の基準で評価した。

○（良好）：塗膜の剥離が確認されなかった。

×（不良）：塗膜の剥離が確認された。

[0100] （耐アルカリ性）

「塗膜の光沢：その1」で作製した塗膜付き試験片の塗膜の表面に、10%水酸化ナトリウム水溶液を10滴置き、時計皿で蓋をし、1週間静置した。イオン交換水を用いて水洗し、乾燥させて、塗膜の状態を目視にて下記の基準で評価した。

○（良好）：膨れや塗膜の消失等が確認されなかった。すなわち、基材が腐食していなかった。

×（不良）：膨れや塗膜の消失等が確認された。すなわち、基材が腐食し

ていた。

[0101] (耐湿性)

「塗膜の光沢：その1」で作製した塗膜付き試験片を50℃95RH%の高湿環境下に3,000時間静置し、イオン交換水を用いて水洗、放冷し、乾燥した後、塗膜の状態を目視にて下記の基準で評価した。

○(良好)：膨れや塗膜の色味の変化が確認されなかった。

×(不良)：膨れや塗膜の色味の変化が確認された。

[0102] (例1)

攪拌機が装着された内容積2500mlのステンレス鋼製耐圧反応器に、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート(BASF社製、商品名;TINUVIN144)の12.43g、キシレンの929g、エチルビニルエーテルの212g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの132g、シクロヘキシルビニルエーテルの214gを仕込み、窒素による脱気により液中の溶存酸素を除去した。反応器に、クロロトリフルオロエチレンの677gを導入して徐々に昇温し、温度65℃に達したところで、重合開始剤であるtert-ブチルペルオキシバレートの12.14gを間欠的に添加することで重合を進行させた。

10時間後、反応器を水冷して反応を停止した。反応液を室温まで冷却した後、未反応単量体をパージし、得られた反応液の濃度を調整して固形分濃度60.0%のベース溶液を得た。フルオロオレフィン共重合体の数平均分子量は、21,000であった。

[0103] ベース溶液に、フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、ハイドロタルサイト(協和化学工業社製、KW500、粒径：45μm以下38%、45~74μm35%、75~106μm21%、106~500μm6%)の1.0質量部を添加し、約1時間混合することによって、不溶解成分を除去する前の溶液組成物(1)を得た。不溶解成分を除去する前の溶液組成物(1)の貯蔵安定性を表1に示す。

## [0104] (例2)

ハイドロタルサイト (KW500) を、ハイドロタルサイト (協和化学工業社製、KW2000、粒径：45  $\mu\text{m}$  以下25%、45～74  $\mu\text{m}$  31%、75～105  $\mu\text{m}$  35%、105～149  $\mu\text{m}$  9%) に変更した以外は、例1と同様にして不溶解成分を除去する前の溶液組成物(2)を得た。不溶解成分を除去する前の溶液組成物(2)の貯蔵安定性を表1に示す。

## [0105] (例3)

例1で得られた溶液組成物(1)を、珪藻土をろ材としてろ過することによって、不溶解成分を除去して溶液組成物(3)を得た。溶液組成物(3)の貯蔵安定性を表1に示す。

## [0106] (例4)

例2で得られた溶液組成物(2)を、珪藻土をろ材としてろ過することによって、不溶解成分を除去して溶液組成物(4)を得た。溶液組成物(4)の貯蔵安定性を表1に示す。

## [0107] (例5)

ハイドロタルサイトを添加しない以外は、例1と同様にして溶液組成物(5)を得た。溶液組成物(5)の貯蔵安定性を表1に示す。

## [0108] (例6)

Tinuvin 144の代わりに、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セパケートとメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセパケートの混合物(質量比3:1) (BASF社製、商品名; TINUVIN 292)を使用する以外は例1と同様にして共重合体を製造し、次いで(例3)と同様の処理を行い溶液組成物(6)を得た。溶液組成物(6)の貯蔵安定性を表1に示す。

なお、以下、表中において化合物(B)を「(B)」、ハイドロタルサイトを「(C)」で表す。

## [0109]

[表1]

|                                | 例 1             | 例 2             | 例 3             | 例 4             | 例 5             | 例 6             |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 溶液組成物名                         | (1)             | (2)             | (3)             | (4)             | (5)             | (6)             |
| (B)                            | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>292 |
| 単量体混合物100質量部<br>に対する(B)(質量部)   | 0.75            | 0.75            | 0.75            | 0.75            | 0.75            | 0.75            |
| (C)                            | KW500           | KW2000          | KW500           | KW2000          | —               | KW500           |
| 共重合体(A) 100質量部<br>に対する(C)(質量部) | 0.5             | 0.5             | 0.5             | 0.5             | —               | 0.5             |
| ろ過の有無                          | なし              | なし              | あり              | あり              | なし              | あり              |
| pH                             | —               | —               | 5.16            | 4.17            | 3.89            | 6.90            |
| 貯蔵安定性                          | A               | A               | A               | A               | D               | A               |

## [0110] (例 7)

例 1 で得られたハイドロタルサイトを含む溶液組成物 (1) の 72.3 g、ブロック化イソシアネート系硬化剤 (住化バイエルウレタン社製、デスモジュール (登録商標) BL-3175) の 14.1 g、キシレンの 12.2 g、硬化触媒であるジブチルチンジラウレート (キシレンで 10000 倍に希釈し、1.4 g としたもの) を加えて混合した。メンブレンフィルター (ヤマト科学社製) にて、不溶解成分を除去することによって、塗料組成物 (1) を得た。評価結果を表 2 に示す。

## [0111] (例 8)

溶液組成物 (1) を溶液組成物 (2) に変更した以外は、例 7 と同様にして塗料組成物 (2) を得た。評価結果を表 2 に示す。

## [0112] (例 9)

溶液組成物 (1) を溶液組成物 (3) に変更した以外は、例 7 と同様にして塗料組成物 (3) を得た。評価結果を表 2 に示す。

## [0113] (例 10)

溶液組成物 (1) を溶液組成物 (4) に変更した以外は、例 7 と同様にして塗料組成物 (4) を得た。評価結果を表 2 に示す。

## [0114] (例 11)

溶液組成物 (1) を溶液組成物 (5) に変更した以外は、例 7 と同様にして塗料組成物 (5) を得た。評価結果を表 2 に示す。

## [0115] (例 1 2)

溶液組成物 (1) を溶液組成物 (6) に変更した以外は、例 7 と同様にして塗料組成物 (6) を得た。評価結果を表 2 に示す。

[表2]

|             | 例7  | 例8  | 例9  | 例10 | 例11 | 例12 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 塗料組成物       | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| 塗料組成物の貯蔵安定性 | A   | A   | A   | A   | B   | A   |
| 塗膜の光沢: その1  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 塗膜の光沢: その2  | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   |
| 塗膜の耐沸水性     | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   |
| 塗膜の耐アルカリ性   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   |
| 塗膜の耐湿性      | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   |

[0116] 例 7 ～ 1 0 および例 1 2 の塗料組成物 (1) ～ (4) および (6) は、1 液型塗料組成物としての貯蔵安定性に優れ、貯蔵後の塗料組成物も問題なく用いることができた。

一方、例 1 1 の塗料組成物 (5) は、配合直後の塗料組成物は問題なく用いることができるが、貯蔵後の塗料組成物は、塗膜の光沢が不十分となる問題が確認され、また、配合直後の塗料組成物であっても、塗膜の物性に関しても満足がいくものではなかった。

## [0117] (例 1 3)

攪拌機が装着された内容積 2 5 0 0 m L のステンレス鋼製耐圧反応器に、T I N U V I N 1 4 4 の 1 2 . 4 3 g、ハイドロタルサイト（協和化学工業社製、KW 5 0 0、粒径：4 5  $\mu$  m 以下 3 8 %、4 5 ～ 7  $\mu$  m 3 5 %、7 5 ～ 1 0 6  $\mu$  m 2 1 %、1 0 6 ～ 5 0 0  $\mu$  m 6 %）の 6 . 2 g、キシレンの 9 2 9 g、エチルビニルエーテルの 2 1 2 g、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテルの 1 3 2 g、シクロヘキシルビニルエーテルの 2 1 4 g を仕込み、窒素による脱気により液中の溶存酸素を除去した。反応器に、クロロトリフルオロエチレンの 6 7 7 g を導入して徐々に昇温し、温度 6 5  $^{\circ}$  C に達したところで、重合開始剤である t e r t - ブチルペルオキシピバレートの 1 2 . 1 4 g を間欠的に添加することで重合を進行させた。

1 0 時間後、反応器を水冷して反応を停止した。反応液を室温まで冷却し

た後、未反応単量体をパージし、得られた反応液を、珪藻土をろ材としてろ過することによって、不溶解成分を除去して、固形分濃度 60.0% の溶液組成物 (7) を得た。フルオロオレフィン共重合体の数平均分子量は、14,200 であった。溶液組成物 (7) の貯蔵安定性を表 3 に示す。なお、表 3 中「(B) + (C)」は化合物 (B) とハイドロタルサイトの合計量を表す。

[0118] (例 14)

攪拌機が装着された内容積 2500 mL のステンレス鋼製耐圧反応器に、T I N U V I N 144 の 12.43 g、ハイドロタルサイト（協和化学工業社製、KW2000、粒径：45  $\mu$ m 以下 25%、45~74  $\mu$ m 31%、75~105  $\mu$ m 35%、105~149  $\mu$ m 9%）の 6.2 g、キシレンの 929 g、エチルビニルエーテルの 212 g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの 132 g、シクロヘキシルビニルエーテルの 214 g を仕込み、窒素による脱気により液中の溶存酸素を除去した。反応器に、クロロトリフルオロエチレンの 677 g を導入して徐々に昇温し、温度 65℃ に達したところで、重合開始剤である t e r t -ブチルペルオキシピバレートの 12.14 g を間欠的に添加することで重合を進行させた。

10 時間後、反応器を水冷して反応を停止した。反応液を室温まで冷却した後、未反応単量体をパージし、得られた反応液を、珪藻土をろ材としてろ過することによって、不溶解成分を除去して、固形分濃度 60.0% の溶液組成物 (8) を得た。フルオロオレフィン共重合体の数平均分子量は、13,900 であった。溶液組成物 (8) の貯蔵安定性を表 3 に示す。

[0119] (例 15)

ハイドロタルサイトを添加しない以外は、例 13 と同様にして、固形分濃度 60.0% の溶液組成物 (9) を得た。フルオロオレフィン共重合体の数平均分子量は、13,900 であった。溶液組成物 (9) の貯蔵安定性を表 3 に示す。

[0120]

[表3]

|                                  | 例 13            | 例 14            | 例 15            |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 溶液組成物                            | (7)             | (8)             | (9)             |
| (B)                              | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>144 | TINUVIN®<br>144 |
| ハイドロタルサイト                        | KW500           | KW2000          | —               |
| (B)/(C)(質量比)                     | 60/40           | 60/40           | —               |
| 単量体混合物100質量部<br>に対する(B)+(C)(質量部) | 1.25            | 1.25            | 0.75            |
| 固形分濃度(%)                         | 60.0            | 60.0            | 60.0            |
| フルオロオレフィン共重合体の<br>数平均分子量         | 14,200          | 13,900          | 13,900          |
| pH                               | 5.25            | 4.30            | 3.89            |
| 貯蔵安定性                            | A               | A               | D               |

## [0121] (例 16)

例 13 で得られた溶液組成物 (7) の 72.3 g、ブロック化イソシアネート系硬化剤（住化バイエルウレタン社製、デスモジュール（登録商標）BL-3175）の 14.1 g、キシレンの 12.2 g、硬化触媒であるジブチルチンジラウレート（キシレンで 10000 倍に希釈し、1.4 g としたもの）を混合し、塗料組成物 (7) を得た。評価結果を表 4 に示す。

## [0122] (例 17)

溶液組成物 (7) を溶液組成物 (8) に変更した以外は、例 16 と同様にして塗料組成物 (8) を得た。評価結果を表 4 に示す。

## [0123] (例 18)

溶液組成物 (7) を溶液組成物 (9) に変更した以外は、例 4 と同様にして塗料組成物 (9) を得た。評価結果を表 4 に示す。

[0124] [表4]

|             | 例 16 | 例 17 | 例 18 |
|-------------|------|------|------|
| 塗料組成物       | (7)  | (8)  | (9)  |
| 塗料組成物の貯蔵安定性 | A    | A    | B    |
| 塗膜の光沢: その1  | ○    | ○    | ○    |
| 塗膜の光沢: その2  | ○    | ○    | ×    |
| 塗膜の耐沸水性     | ○    | ○    | ×    |
| 塗膜の耐アルカリ性   | ○    | ○    | ×    |
| 塗膜の耐湿性      | ○    | ○    | ×    |

## [0125] 例 16、17 の塗料組成物 (7)、(8) は、1 液型塗料組成物としての

貯蔵安定性に優れ、貯蔵後の塗料組成物も問題なく用いることができた。

一方、例 18 の塗料組成物（9）は、配合直後の塗料組成物は問題なく用いることができるが、貯蔵後の塗料組成物は、塗膜の光沢が不十分となる問題が確認され、また、配合直後の塗料組成物であっても、塗膜の特性に関しても満足がいくものではなかった。

### 産業上の利用可能性

[0126] 本発明のフルオロオレフィン共重合体を含む溶液組成物は、塗料の原料として有用である。

なお、2013年10月17日に出願された日本特許出願2013-216477号および2013年11月13日に出願された日本特許出願2013-235103号の明細書、特許請求の範囲およ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。

## 請求の範囲

- [請求項1] フルオロオレフィンに基づく構成単位と、架橋性基を有する単量体に基づく構成単位と、フッ素原子および架橋性基を有しない単量体に基づく構成単位とからなるフルオロオレフィン共重合体と、  
2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物と、  
有機溶媒と  
を含む均質な溶液であって、そのpHが4.0～8.0である、溶液組成物。
- [請求項2] 前記溶液組成物のpHが5.0～7.0である、請求項1に記載の溶液組成物。
- [請求項3] 前記2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の量が、前記フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、0.01～15.0質量部である、請求項1または2に記載の溶液組成物。
- [請求項4] 前記フルオロオレフィン共重合体と前記2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物とハイドロタルサイトと前記有機溶媒とを含む組成物から不溶解成分を除去して得られた、請求項1～3のいずれか一項に記載の溶液組成物。
- [請求項5] 前記溶液組成物における前記ハイドロタルサイトの量が、前記フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、0.01～10.0質量部である、請求項4に記載の溶液組成物。
- [請求項6] フルオロオレフィンと架橋性基を有する単量体とフッ素原子および架橋性基を有しない単量体とを含む単量体混合物を、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の存在下、有機溶媒中で重合させてフルオロオレフィン共重合体を生成させ、  
次に、ハイドロタルサイトを添加して吸着処理し、その後不溶解成分を除去することを特徴とする溶液組成物の製造方法。
- [請求項7] 前記2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物の量

が、前記単量体混合物の100質量部に対して、0.01～15.0質量部である、請求項6に記載の溶液組成物の製造方法。

[請求項8] 前記ハイドロタルサイトの添加量が、前記フルオロオレフィン共重合体の100質量部に対して、0.01～10.0質量部である、請求項6または7に記載の溶液組成物の製造方法。

[請求項9] 前記溶液組成物のpHが4.0～8.0の範囲にある、請求項6～8のいずれか一項に記載の溶液組成物の製造方法。

[請求項10] フルオロオレフィンと架橋性基を有する単量体とフッ素原子および架橋性基を有しない単量体とを含む単量体混合物を、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物およびハイドロタルサイトの存在下、有機溶媒中で重合させてフルオロオレフィン共重合体を生成させ、次いで、不溶解成分を除去することを特徴とする溶液組成物の製造方法。

[請求項11] 前記2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物／前記ハイドロタルサイトで表される質量比が、5／95～95／5である、請求項10に記載の溶液組成物の製造方法。

[請求項12] 前記2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジル基を有する化合物および前記ハイドロタルサイトの合計質量が、前記単量体混合物の100質量部に対して、0.01～15質量部である、請求項10または11に記載の溶液組成物の製造方法。

[請求項13] 前記溶液組成物のpHが4.0～8.0の範囲にある、請求項10～12のいずれか一項に記載の溶液組成物の製造方法。

[請求項14] イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の硬化剤と、請求項1～5のいずれか一項に記載の溶液組成物とを含む、塗料組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077589

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/12(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/3435(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L27/00-27/24, C08F2/00-2/60, C08F214/00-214/28, C08K3/00-5/59, C09D7/00-7/14, C09D127/00-127/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 5-117577 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>14 May 1993 (14.05.1993),<br>claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0008], [0011] to [0029], [0039], [0057] to [0061], [0079] to [0091], [0142]; examples; tables 1 to 4<br>(Family: none) | 1-5, 14<br>6-13       |
| Y         | JP 2009-13299 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>22 January 2009 (22.01.2009),<br>claims 1 to 9; paragraphs [0001], [0005], [0006], [0034], [0038], [0039]; examples<br>(Family: none)                                                            | 6-13                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 December, 2014 (15.12.14)

Date of mailing of the international search report  
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 1-197510 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>09 August 1989 (09.08.1989),<br>claims; industrial field of application; page 5, upper left column, line 18 to page 5, lower right column, line 3; examples<br>(Family: none) | 6-13                  |
| A         | JP 62-292848 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>19 December 1987 (19.12.1987),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                              | 1-14                  |
| A         | WO 2009/113591 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>17 September 2009 (17.09.2009),<br>entire text<br>& JP 5348126 B & US 2010/0331482 A1<br>& US 2013/0184399 A1 & EP 2275504 A1<br>& CN 101970587 A                                     | 1-14                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i,  
C08K5/3435(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L27/00-27/24, C08F2/00-2/60, C08F214/00-214/28, C08K3/00-5/59, C09D7/00-7/14,  
C09D127/00-127/24

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                      | 関連する<br>請求項の番号  |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| X<br>Y          | JP 5-117577 A（大日本インキ化学工業株式会社）1993.05.14, 請求項1～請求項3, 段落【0001】, 【0008】, 【0011】～【0029】, 【0039】, 【0057】～【0061】, 【0079】～【0091】, 【0142】, 実施例, 表1～表4（ファミリーなし） | 1-5, 14<br>6-13 |
| Y               | JP 2009-13299 A（旭硝子株式会社）2009.01.22, 請求項1～請求項9, 段落【0001】, 【0005】, 【0006】, 【0034】, 【0038】, 【0039】, 実施例（ファミリーなし）                                          | 6-13            |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

1 5 . 1 2 . 2 0 1 4

## 国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

岡▲崎▼ 忠

4 J

4 5 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                        |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                      | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 1-197510 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1989.08.09, 特許請求の範囲, 産業上の利用分野, 第5頁左上欄18行ー第5頁右下欄3行, 実施例 (ファミリーなし)                                        | 6-13           |
| A                     | JP 62-292848 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1987.12.19, 文献全体 (ファミリーなし)                                                                             | 1-14           |
| A                     | WO 2009/113591 A1 (旭硝子株式会社) 2009.09.17, 文献全体 & JP 5348126 B & US 2010/0331482 A1 & US 2013/0184399 A1 & EP 2275504 A1 & CN 101970587 A | 1-14           |