(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
2016 年 9 月 22 日(22.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/147790 A1

(51) 国際特許分類:
*C09D 201/04* (2006.01) *C09D 127/18* (2006.01)
*C09D 5/02* (2006.01) *C09D 127/20* (2006.01)
*C09D 7/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054844

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 19 日(19.02.2016)

(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 2015-051060 2015 年 3 月 13 日(13.03.2015) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 田村　英祐(TAMURA, Eisuke). 左右田義浩(SODA, Yoshihiro). 城丸　智洋(SHIROMARU, Tomohiro). 山口　誠太郎(YAMAGUCHI, Seitaro).

(74) 代理人: 特許業務法人　安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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)）

WO 2016/147790 A1

(54) **Title**: COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称 : 塗料組成物及び被覆物品

(57) **Abstract**: Provided is a coating composition giving coating films which have excellent tight adhesion to the bases and are excellent in terms of non-tackiness, hardness under high temperatures, and wear resistance. The coating composition is characterized by containing nonfusible polytetrafluoroethylene, a fluoropolymer (excluding the nonfusible polytetrafluoroethylene), and a heat-resistant resin (excluding both the nonfusible polytetrafluoroethylene and the fluoropolymer), the content of the nonfusible polytetrafluoroethylene being 10-60 mass% with respect to the fluoropolymer.

(57) 要約: 基材との密着性に優れ、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れた塗膜を与える塗料組成物を提供する。非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン、含フッ素重合体（但し、上記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレンを除く）、及び、耐熱性樹脂（但し、上記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン及び上記含フッ素重合体を除く）を含み、上記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレンの含有量が、上記含フッ素重合体に対して１０～６０質量%であることを特徴とする塗料組成物である。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 塗料組成物及び被覆物品

## 技術分野

[0001] 本発明は、塗料組成物及び被覆物品に関する。

## 背景技術

[0002] フライパン、ホットプレート、鍋、炊飯器の内釜等の調理器具においては、加熱調理の際の調理材料の焦げつきやこびりつきを防止するために、アルミニウムやステンレス等の金属基材上に、耐熱性、非粘着性、耐汚染性等に優れたフッ素樹脂から形成される被覆層を設けることが、一般に行われている。

[0003] 特許文献１には、無機および／または有機顔料、フルオロポリマーおよび結合樹脂としてポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、シリコーン樹脂の種類の少なくとも１つまたはその少なくとも２つの混合物を含有している少なくとも単一層の被覆物を備える物品が記載されており、上記フルオロポリマーとして、融解状態から加工処理できない少なくとも１つのフルオロポリマーと少なくとも１つの熱可塑性フルオロポリマーとの混合物を使用すること、及び、熱可塑性フルオロポリマーの重量比を融解状態から加工処理できないフルオロポリマーの最大２０重量％とすることが提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０００－１４０７５２号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、塗膜と基材との密着性、塗膜の非粘着性、高温下での硬度及び耐摩耗性の更なる向上が求められている。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑み、基材との密着性に優れ、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れた塗膜を与える塗料組成物を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン及び含フッ素重合体の２種類のフッ素樹脂を使用するとともに、これらの比率を特定の範囲とすることにより、上記の課題が見事に解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン、含フッ素重合体（但し、上記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレンを除く）、及び、耐熱性樹脂（但し、上記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン及び上記含フッ素重合体を除く）を含み、上記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレンの含有量が、上記含フッ素重合体に対して１０～６０質量％であることを特徴とする塗料組成物である。

[0009] 上記含フッ素重合体は、低分子量ポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

[0010] 上記含フッ素重合体は、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、及び、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からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0011] 上記耐熱性樹脂は、連続使用可能温度が１５０℃以上であることが好ましい。

[0012] 上記耐熱性樹脂は、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂及びポリアリレンサルファイド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0013] 上記塗料組成物は、更に、新モース硬度が７以上の充填材を含むことが好ましい。

[0014] 上記充填材は、ダイヤモンド、フッ素化ダイヤモンド、コランダム、ケイ石、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、シリカ、マイカ、クリソベリル、トパーズ、ベリル、ガーネット、石英、ガラスフレーク、溶融ジルコニア、炭化タンタル、チタンカーバイド、アルミナ、及び、タングステンカーバイドからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0015] 上記塗料組成物は、更に水を含むことが好ましい。

[0016] 基材、及び、上記基材上に形成された上述の塗料組成物からなる塗膜を有する被覆物品も本発明の一つである。

## 発明の効果

[0017] 本発明の塗料組成物は、上記構成を有することから、基材に直接塗布することができ、得られる塗膜は、基材との密着性に優れ、しかも、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる。従って、本発明の塗料組成物は、ワンコート用塗料として有用である。

[0018] 本発明の被覆物品は、上記構成を有することから、塗膜と基材とが強固に密着しており、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる。本発明の被覆物品は、上記塗料組成物から得られる塗膜を備えることから、上記基材及び上記塗膜の２層のみからなる場合であっても、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる。

## 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0020] 本発明は、フッ素樹脂として、非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）と含フッ素重合体（但し、上記非溶融加工性ＰＴＦＥを除く）との２種類を含むことに特徴があり、この特徴によって、基材との密着性に優れ、しかも、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる塗膜を形成することができる。

[0021] 上記非溶融加工性ＰＴＦＥの含有量が、上記含フッ素重合体に対して１０～６０質量％であることも、上記塗料組成物の特徴の一つである。上記非溶融加工性ＰＴＦＥの含有量は、１５質量％以上であることが好ましく、５５質

量％以下であることが好ましい。上記非溶融加工性ＰＴＦＥの含有量が多すぎると、塗膜の非粘着性が劣るおそれがあり、含有量が少なすぎると、塗膜の高温での硬度及び耐摩耗性が劣るおそれがある。

[0022] 上記「非溶融加工性」とは、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８及びＤ－２１１６に準拠して、結晶化融点より高い温度でメルトフローレートを測定できない性質を意味する。

[0023] 上記非溶融加工性ＰＴＦＥは、フィブリル化性を有するものであることが好ましい。上記フィブリル化性とは、容易に繊維化してフィブリルを形成する特性を指す。フィブリル化性の有無は、ＴＦＥの重合体から作られた粉末である「高分子量ＰＴＦＥ粉末」を成形する代表的な方法である「ペースト押出し」で判断できる。通常、ペースト押出しが可能であるのは、高分子量のＰＴＦＥがフィブリル化性を有するからである。ペースト押出しで得られた未焼成の成形物に実質的な強度や伸びがない場合、例えば伸びが０％で引っ張ると切れるような場合はフィブリル化性がないとみなすことができる。

[0024] 上記非溶融加工性ＰＴＦＥは、標準比重（ＳＳＧ）が２．１３０～２．２３０であることが好ましい。上記ＳＳＧは、２．１３０～２．１９０であることがより好ましく、２．１４０～２．１７０であることが更に好ましい。上記非溶融加工性ＰＴＦＥのＳＳＧが上記範囲内にあると、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。ＳＳＧは、ＡＳＴＭ　Ｄ４８９５に準拠して測定する値である。

[0025] 上記非溶融加工性ＰＴＦＥは、３００℃以上の温度に加熱した履歴がない上記非溶融加工性ＰＴＦＥについて、示差走査熱量計により昇温速度１０℃／分にて得られる融解熱曲線において、３３３～３４７℃にピークトップ（ＤＳＣ融点）を有することが好ましい。より好ましくは、３３３～３４５℃にピークトップを有するものであり、更に好ましくは３４０～３４５℃にピークトップを有するものである。ピークトップ（ＤＳＣ融点）が上記範囲内にあると、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。

[0026] より具体的に説明すると、例えば、上記示差走査熱測定（ＤＳＣ）は、事前

に標準サンプルとして、インジウム、鉛を用いて温度校正したＲＤＣ２２０（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用い、ＰＴＦＥ粉末約３ｍｇをアルミ製パン（クリンプ容器）に入れ、２００ｍｌ／分のエアー気流下で、２５０～３８０℃の温度領域を１０℃／分で昇温させて行う。なお、標準サンプルとして、インジウム、鉛、スズを用いて熱量を校正し、測定リファレンスには、空の上記アルミ製パンをシールして用いる。得られた融解熱曲線は、Ｍｕｓｅ標準解析ソフト（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて、融解熱量のピークトップを示す温度をＤＳＣ融点とする。

[0027] 上記非溶融加工性ＰＴＦＥは、変性ポリテトラフルオロエチレン（以下、「変性ＰＴＦＥ」ともいう。）であってもよいし、ホモポリテトラフルオロエチレン（以下、「ホモＰＴＦＥ」ともいう。）であってもよい。

[0028] 上記変性ＰＴＦＥは、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）とＴＦＥ以外のモノマー（以下、「変性モノマー」ともいう。）とからなる変性ＰＴＦＥである。

[0029] 上記変性モノマーとしては、ＴＦＥとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）等のパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ〕等の水素含有フルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン、エチレン等が挙げられる。また、用いる変性モノマーは１種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0030] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式（１）

$CF_2=CF-ORf$ （１）

（式中、Ｒｆは、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していても

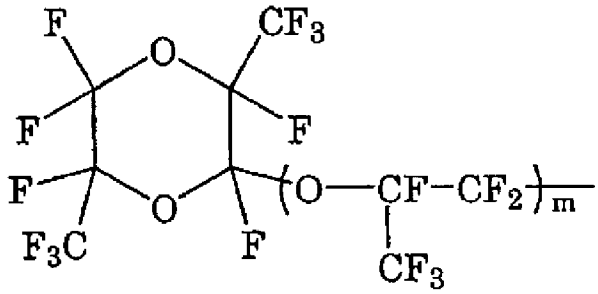
よい。

[0031] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式（１）において、Ｒｆが炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは１～５である。

[0032] 上記ＰＡＶＥにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であることが好ましい。すなわち、上記ＰＡＶＥは、パーフルオロプロピルビニルエーテル（ＰＰＶＥ）が好ましい。

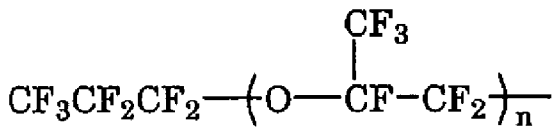
[0033] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、上記一般式（１）において、Ｒｆが炭素数４～９のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、Ｒｆが下記式：

[0034] [化1]



[0035] （式中、ｍは、０又は１～４の整数を表す。）で表される基であるもの、Ｒｆが下記式：

[0036] [化2]



[0037] （式中、ｎは、１～４の整数を表す。）で表される基であるもの等が挙げられる。

[0038] パーフルオロアルキルエチレン（ＰＦＡＥ）としては特に限定されず、例えば、パーフルオロブチルエチレン（ＰＦＢＥ）、パーフルオロヘキシルエチレン等が挙げられる。

[0039] 上記変性ＰＴＦＥにおける変性モノマーとしては、ＨＦＰ、ＣＴＦＥ、ＶＤＦ、ＰＡＶＥ、ＰＦＡＥ及びエチレンからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。より好ましくは、ＰＡＶＥであり、更に好ましくは、ＰＰＶＥである。

[0040] 上記ホモＰＴＦＥは、実質的にＴＦＥ単位のみからなるものであり、例えば、変性モノマーを使用しないで得られたものであることが好ましい。

[0041] 上記変性ＰＴＦＥは、変性モノマー単位が０．００１～２モル％であることが好ましく、０．００１～１モル％であることがより好ましい。

[0042] 本明細書において、ＰＴＦＥを構成する各単量体の含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0043] 本発明の塗料組成物は、更に、含フッ素重合体を含む。上記含フッ素重合体は、上記非溶融加工性ＰＴＦＥ以外の含フッ素重合体である。上記含フッ素重合体としては、低分子量ＰＴＦＥ、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体（ＰＦＡ）、ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体（ＦＥＰ）、エチレン（Ｅｔ）／ＴＦＥ共重合体（ＥＴＦＥ）、Ｅｔ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体及びポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、低分子量ＰＴＦＥ、ＰＦＡ及びＦＥＰからなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

[0044] 上記含フッ素重合体は、溶融加工性を有することが好ましい。上記「溶融加工性」とは、押出機および射出成形機などの従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意味する。従って、上記含フッ素重合体は、メルトフローレート（ＭＦＲ）が０．０１～１００ｇ／１０分であることが通常である。

[0045] 本明細書において、上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に従って、メルトインデクサー（（株）安田精機製作所製）を用いて、フルオロポリマーの種類によって定められた測定温度（例えば、ＰＦＡやＦＥＰの場合は３７２℃、ＥＴＦＥの場合は２９７℃）、荷重（例えば、ＰＦＡ、ＦＥＰ及びＥＴＦＥの場合は５ｋｇ）において内径２ｍｍ、長さ８ｍｍのノズルから１０分間あたりに流出するポリマーの質量（ｇ／１０分）として得られる値である。

[0046] 上記含フッ素重合体は、融点が１００～３３３℃であることが好ましく、１４０℃以上であることがより好ましく、１６０℃以上であることが更に好ましく、１８０℃以上であることが特に好ましく、３３２℃以下であることがより好ましい。

[0047] 本明細書において、上記含フッ素重合体の融点は、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕を用いて１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。この測定方法は、上記非溶融加工性ＰＴＦＥの融点を測定する方法と同じである。

[0048] 上記含フッ素重合体は、低分子量ＰＴＦＥであることが好ましい。上記低分子量ＰＴＦＥは、溶融加工性を有することが好ましい。

[0049] 上記低分子量ＰＴＦＥは、数平均分子量が６０万以下であることが好ましい。数平均分子量が６０万を超える「高分子量ＰＴＦＥ」は、非溶融加工性であり、ＰＴＦＥ特有のフィブリル化特性が発現する（例えば、特開平１０－１４７６１７号公報参照。）。

[0050] 上記低分子量ＰＴＦＥは、フィブリル化性を有しないことが好ましい。フィブリル化しない低分子量ＰＴＦＥからは、ペースト押出により連続した押出物（押出ストランド）が得られない。

[0051] 上記低分子量ＰＴＦＥは、３８０℃における溶融粘度が１～１×$10^7$Ｐａ・ｓであることが好ましい。上記溶融粘度が上記範囲内にあることにより、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。

[0052] 上記溶融粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に準拠し、フローテスター（島津

製作所社製）及び２φ－８Ｌのダイを用い、予め測定温度（３８０℃）で５分間加熱しておいた２ｇの試料を０．７ＭＰａの荷重にて上記温度に保って測定することができる。

[0053] 上記低分子量ＰＴＦＥは、３００℃以上の温度に加熱した履歴がないＰＴＦＥについて示差走査熱量計により昇温速度１０℃／分にて得られる融解熱曲線において、３２２～３３３℃にピークトップ（ＤＳＣ融点）を有することが好ましい。より好ましくは、３２５～３３２℃にピークトップを有するものである。上記ピークトップ（ＤＳＣ融点）が上記範囲内にあると、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。

[0054] 上記低分子量ＰＴＦＥは、変性ＰＴＦＥであってもよいし、ホモＰＴＦＥであってもよい。変性ＰＴＦＥを構成する変性モノマーは、既に例示したものであってよい。

[0055] 上記溶融加工可能な含フッ素重合体は、ＰＦＡ、ＦＥＰからなる群より選択される少なくとも１種であることも好ましい。

[0056] 上記ＰＦＡとしては、特に限定されないが、ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とのモル比（ＴＦＥ単位／ＰＡＶＥ単位）が７０／３０以上９９／１未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、７０／３０以上９８．９／１．１以下であり、更に好ましいモル比は、８０／２０以上９８．９／１．１以下である。ＴＦＥ単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。上記ＰＦＡは、ＴＦＥ及びＰＡＶＥと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が０．１～１０モル％であり、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位が合計で９０～９９．９モル％である共重合体であることも好ましい。ＴＦＥ及びＰＡＶＥと共重合可能な単量体としては、ＨＦＰ、$CZ^3Z^4=CZ^5(CF_2)_nZ^6$（式中、$Z^3$、$Z^4$及び$Z^5$は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、$Z^6$は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、ｎは２～１０の整数を表す。）で表されるビニル単量体、及び、$CF_2=CF-OCH_2-Rf^7$（式中、$Rf^7$は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるアル

キルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0057] 上記ＰＦＡは、融点が１８０～３２２℃未満であることが好ましく、２３０～３２０℃であることがより好ましく、２８０～３２０℃であることが更に好ましい。

本明細書において、融点は、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕を用いて１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0058] 上記ＰＦＡは、メルトフローレート（ＭＦＲ）が１～１００ｇ／１０分であることが好ましい。

[0059] 上記ＰＦＡは、熱分解開始温度が３８０℃以上であることが好ましい。上記熱分解開始温度は、４００℃以上であることがより好ましく、４１０℃以上であることが更に好ましい。

[0060] 本明細書において、熱分解開始温度は、示差熱・熱重量測定装置〔ＴＧ－ＤＴＡ〕（商品名：ＴＧ／ＤＴＡ６２００、セイコー電子社製）を用い、試料１０ｍｇを昇温速度１０℃／分で室温から昇温し、試料が１質量％減少した温度である。

[0061] 上記ＦＥＰとしては、特に限定されないが、ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位とのモル比（ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位）が７０／３０以上９９／１未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、７０／３０以上９８．９／１．１以下であり、更に好ましいモル比は、８０／２０以上９８．９／１．１以下である。ＴＦＥ単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。上記ＦＥＰは、ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が０．１～１０モル％であり、ＴＦＥ単位及びＨＦＰ単位が合計で９０～９９．９モル％である共重合体であることも好ましい。ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体としては、ＰＡＶＥ、アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0062] 上記ＦＥＰは、融点が１５０～３２２℃未満であることが好ましく、２００～３２０℃であることがより好ましく、２４０～３２０℃であることが更に

好ましい。

[0063] 上記ＦＥＰは、ＭＦＲが１～１００ｇ／１０分であることが好ましい。

[0064] 上記ＦＥＰは、熱分解開始温度が３６０℃以上であることが好ましい。上記熱分解開始温度は、３８０℃以上であることがより好ましく、３９０℃以上であることが更に好ましい。

[0065] 上記含フッ素重合体の各単量体単位の含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0066] 本発明の塗料組成物は、更に、耐熱性樹脂（但し、上記非溶融加工性ＰＴＦＥ及び上記含フッ素重合体を除く）を含むことにも特徴がある。

[0067] 上記耐熱性樹脂は、連続使用可能温度が１５０℃以上であることが好ましい。

[0068] 上記耐熱性樹脂は、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂及びポリアリレンサルファイド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

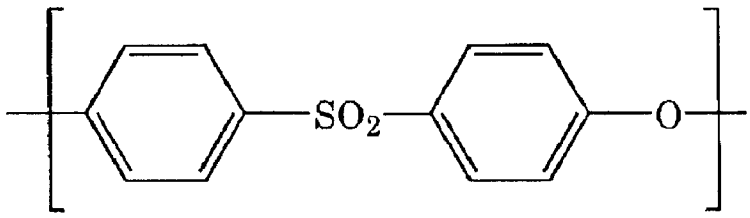
[0069] 上記ポリアミドイミド樹脂〔ＰＡＩ〕は、分子構造中にアミド結合及びイミド結合を有する重合体からなる樹脂である。上記ＰＡＩとしては特に限定されず、例えば、アミド結合を分子内に有する芳香族ジアミンとピロメリット酸等の芳香族四価カルボン酸との反応；無水トリメリット酸等の芳香族三価カルボン酸と４，４－ジアミノフェニルエーテル等のジアミンやジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートとの反応；芳香族イミド環を分子内に有する二塩基酸とジアミンとの反応等の各反応により得られる高分子量重合体からなる樹脂等が挙げられる。上記ＰＡＩとしては、耐熱性に優れる点から、主鎖中に芳香環を有する重合体からなるものが好ましい。

[0070] 上記ポリイミド樹脂〔ＰＩ〕は、分子構造中にイミド結合を有する重合体からなる樹脂である。上記ＰＩとしては特に限定されず、例えば、無水ピロメリット酸等の芳香族四価カルボン酸無水物の反応等により得られる高分子量

重合体からなる樹脂等が挙げられる。上記ＰＩとしては、耐熱性に優れる点から、主鎖中に芳香環を有する重合体からなるものが好ましい。

[0071] 上記ポリエーテルスルホン樹脂〔ＰＥＳ〕は、下記一般式

[0072] [化3]



[0073] で表される繰り返し単位を有する重合体からなる樹脂である。上記ＰＥＳとしては特に限定されず、例えば、ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールとの重縮合により得られる重合体からなる樹脂等が挙げられる。

[0074] 上記耐熱性樹脂は、基材との密着性に優れ、しかも、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる塗膜を形成できることから、ＰＡＩ、ＰＩ及びＰＥＳからなる群より選択される少なくとも１種の樹脂であることが好ましい。ＰＡＩ、ＰＩ及びＰＥＳは、それぞれが１種又は２種以上からなるものであってよい。

[0075] 上記耐熱性樹脂としては、基材との密着性及び耐熱性に優れる点から、ＰＡＩ及びＰＩからなる群より選択される少なくとも１種の樹脂であることがより好ましい。

[0076] 上記耐熱性樹脂としては、耐食性と耐水蒸気性に優れる点から、ＰＥＳと、ＰＡＩ及びＰＩからなる群より選択される少なくとも１種の樹脂と、からなることが好ましい。すなわち、耐熱性樹脂は、ＰＥＳとＰＡＩとの混合物、ＰＥＳとＰＩとの混合物、又は、ＰＥＳとＰＡＩとＰＩとの混合物であってよい。上記耐熱性樹脂は、ＰＥＳ及びＰＡＩの混合物であることが特に好ましい。

[0077] 上記耐熱性樹脂が、ＰＥＳと、ＰＡＩ及びＰＩのいずれか一方又は両方とからなるものである場合、上記ＰＥＳは、該ＰＥＳ、並びに、ＰＡＩ及びＰＩの合計量の５～６０質量％であることが好ましい。より好ましくは、１０～

４０質量％である。

[0078] 上記塗料組成物において、上記耐熱性樹脂の含有量が、非溶融加工性ＰＴＦＥ及び含フッ素重合体の合計量に対して１５～８５質量％であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以下であることがより好ましい。上記耐熱性樹脂の含有量が上記範囲内にあると、基材との密着性に一層優れ、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。

[0079] 本発明の塗料組成物は、更に、新モース硬度が７以上の充填材を含むことが好ましい。特定の硬度を有する充填材を含むことによって、基材との密着性に一層優れ、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。

[0080] 上記充填材は、ダイヤモンド、フッ素化ダイヤモンド、コランダム、ケイ石、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、シリカ、マイカ、クリソベリル、トパーズ、ベリル、ガーネット、石英、ガラスフレーク、溶融ジルコニア、炭化タンタル、チタンカーバイド、アルミナ、及び、タングステンカーバイドからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、ダイヤモンド、炭化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ及び溶融ジルコニアからなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましく、ダイヤモンド及び炭化ケイ素からなる群より選択される少なくとも１種が更に好ましい。

[0081] フッ素化ダイヤモンドはダイヤモンドをフッ素化することにより得ることができる。ダイヤモンドのフッ素化は、例えば、第２６回フッ素化学討論会要旨集、平成１４年１１月１４日発行、ｐ２４～２５において開示された公知の方法で行うことができる。すなわち、ニッケルもしくはニッケルを含む合金等の、フッ素に耐食性を有する材料からなる反応器中に、ダイヤモンドを封入し、フッ素ガスを導入してフッ素化すればよい。

[0082] 上記塗料組成物において、上記充填材の含有量が、非溶融加工性ＰＴＦＥ、含フッ素重合体及び耐熱性樹脂の合計量に対して０．１～１０質量％であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましく、５．０質量

％以下であることがより好ましい。上記充填材の含有量が上記範囲内にあると、基材との密着性に一層優れ、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に一層優れた塗膜を形成できる。

[0083] 上記塗料組成物は、液状であってもよいし、粉体であってもよいが、液状であることが好ましい。上記塗料組成物は、水又は有機溶剤を含んでもよく、水及び有機溶剤を含むことが好ましい。上記塗料組成物は、水性塗料組成物であることが好ましい。

[0084] 上記塗料組成物が水又は有機溶剤を含む場合、取扱いが容易であり、物性に優れた塗膜を形成できることから、塗料組成物の固形分濃度は５～７０質量％であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以下であることがより好ましい。

[0085] 上記塗料組成物は、界面活性剤を含むことも好ましい。上記界面活性剤としては、従来公知のものを使用できる。

[0086] 上記塗料組成物は、上記非溶融加工性ＰＴＦＥ、上記含フッ素重合体、上記耐熱性樹脂、上記無機粒子、必要ならば水及び／又は有機溶剤、上記界面活性剤をミキサー、ロールミルでの混合といった通常の混合方法で調製できる。

[0087] 上記塗料組成物は、添加剤を更に含んでもよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、レベリング剤、固体潤滑剤、沈降防止剤、水分吸収剤、表面調整剤、チキソトロピー性付与剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、カーボンブラック、クレー、体質顔料、鱗片状顔料、硫酸バリウム、ガラス、各種強化材、各種増量材、導電性フィラー、金、銀、銅、白金、ステンレス等の金属粉末等が挙げられる。

[0088] 上記添加剤の含有量は、非溶融加工性ＰＴＦＥ、含フッ素重合体及び耐熱性樹脂の合計量に対して０．１～３０質量％であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、２５質量％以下であることがより好ましい

。

[0089] 上記塗料組成物を基材に塗布することにより塗膜を形成することができる。形成される塗膜は、基材との密着性に優れ、しかも、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる。

[0090] 上記塗料組成物は、塗り重ねることも可能であるが、１回の塗装で所望の特性を有する塗膜を形成することができる。上記塗料組成物は、ワンコート用塗料組成物として好適に利用可能である。更に、上記塗料組成物は、１回の塗装で厚い塗膜を形成することも可能である。

[0091] 上記塗料組成物の塗装方法としては特に限定されず、例えば、スプレー塗装、ロール塗装、ドクターブレードによる塗装、ディップ（浸漬）塗装、含浸塗装、スピンフロー塗装、カーテンフロー塗装等が挙げられ、なかでも、スプレー塗装が好ましい。

[0092] 上記塗料組成物を塗装したのち、塗膜を乾燥させてもよいし、焼成してもよい。上記乾燥は、７０～３００℃の温度で５～６０分間行うことが好ましい。上記焼成は、２６０～４１０℃の温度で１０～３０分間行うことが好ましい。

[0093] 基材、及び、該基材上に形成された上述の塗料組成物からなる塗膜を有する被覆物品も本発明の一つである。上記被覆物品は、上記基材及び上記塗膜の２層のみからなる場合であっても、非粘着性、高温下での硬度、及び、耐摩耗性に優れる。従って、フライパン等の調理器具として好適に利用可能である。

[0094] 上記基材の材料としては特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、銅等の金属単体及びこれらの合金類等の金属；ホーロー、ガラス、セラミックス等の非金属無機材料等が挙げられる。上記合金類としては、ステンレス等が挙げられる。上記基材の材料としては、金属が好ましく、アルミニウム又はステンレスがより好ましい。

[0095] 上記基材は、必要に応じ、脱脂処理、粗面化処理等の表面処理を行ったものであってもよい。上記粗面化処理の方法としては特に限定されず、例えば、

酸又はアルカリによるケミカルエッチング、陽極酸化（アルマイト処理）、サンドブラスト等が挙げられる。

[0096] 上記塗膜の膜厚は１～５０μｍであることが好ましく、５μｍ以上であることがより好ましく、４０μｍ以下であることがより好ましい。膜厚が小さすぎると、耐食性及び耐摩耗性に劣るおそれがあり、膜厚が大きすぎると、クラックが生じやすくなるおそれがある。

[0097] 上記塗膜は、上記塗料組成物を上述した方法で上記基材に塗布し、必要に応じて乾燥し、次いで焼成することにより形成することができる。

[0098] 上記被覆物品は、上記基材及び上記塗膜以外の層を含むものであってもよいが、上記基材と上記塗膜との高い接着性と、上記塗料組成物からなる塗膜の優れた特性とを充分に活かすことができることから、上記基材及び上記塗膜のみを有することが好ましい。

[0099] 上記被覆物品は、２００℃で測定した基材剥離硬度がＨＢ以上であることが好ましく、Ｆ以上であることがより好ましい。上記基材剥離硬度は、ＪＩＳ　Ｋ　６８９４に準拠して測定することができる。

[0100] 上記塗料組成物からなる塗膜を有する被覆物品は、含フッ素重合体が有する非粘着性、耐熱性、滑り性等を利用した用途に使用することができ、例えば、非粘着性を利用したものとして、フライパン、圧力鍋、鍋、グリル鍋、炊飯釜、オーブン、ホットプレート、パン焼き型、包丁、ガステーブル等の調理器具；電気ポット、製氷トレー、金型、レンジフード等の厨房用品；練りロール、圧延ロール、コンベア、ホッパー等の食品工業用部品；オフィスオートメーション（ＯＡ）用ロール、ＯＡ用ベルト、ＯＡ用分離爪、製紙ロール、フィルム製造用カレンダーロール等の工業用品；発泡スチロール成形用等の金型、鋳型、合板・化粧板製造用離型板等の成形金型離型、工業用コンテナ（特に半導体工業用）等が挙げられ、滑り性を利用したものとして、のこぎり、やすり等の工具；アイロン、鋏、包丁等の家庭用品；金属箔、電線、食品加工機、包装機、紡織機械等のすべり軸受、カメラ・時計の摺動部品、パイプ、バルブ、ベアリング等の自動車部品、雪かきシャベル、すき、

シュート等が挙げられる。

中でも、調理器具や厨房用品に好適に用いることができ、特にフライパンに好適に用いることができる。

## 実施例

[0101] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0102] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0103] 新モース硬度

各充填材の新モース硬度については、文献に記載されている物質リスト、さらに、各充填材の安全データシート（ＳＤＳ）を基に、硬度を判定した。

[0104] 非溶融加工性ＰＴＦＥ及び含フッ素重合体の融点の測定

示差走査熱測定（ＤＳＣ）により測定した。ＲＤＣ２２０（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用い、非溶融加工性ＰＴＦＥ又は含フッ素重合体の試料約３ｍｇをアルミ製パン（クリンプ容器）に入れ、２００ｍｌ／分のエアー気流下で、２５０～３８０℃の温度領域を１０℃／分で昇温させて行った。得られた融解熱曲線は、Ｍｕｓｅ標準解析ソフト（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて、融解熱量のピークトップを示す温度をＤＳＣ融点とした。

[0105] 塗装板の作製

厚さ２．０ｍｍの純アルミニウム板（Ａ－１０５０Ｐ）の表面をアセトンで脱脂した後、サンドブラストを行い、ＪＩＳ　Ｂ　１９８２に準拠して測定した表面粗度Ｒａ値が２．０～３．０μｍとなるように粗面化した。エアーブローにより表面のダストを除去した後、ノズル径１．０ｍｍの重力式スプレーガンを用い、吹き付け圧力０．２ＭＰａでスプレー塗装した。上記アルミニウム板上の塗膜を８０～１００℃で１５分間乾燥した。その後、３８０℃で２０分間焼成し、膜厚約２０μｍの塗膜を有する塗装板を作製した。

[0106] 非粘着性

予めホットプレートで２００℃にした塗装板上にＰＴＦＥリングを置き、そ

の中に試験液（重量比で砂糖／小麦粉／純水＝１０／２０／４０）を流し入れた。試験液を２００℃、７分間焼成した後、バネばかりを用いてＰＴＦＥリングを真上に引き上げ、試験液の固形物を塗装板から剥がした。非粘着性は試験後の試験板の外観（付着した焦げの量、焦げのこびり付き方）で評価した。

１点　試験液の固形物が全部試験板に残り、剥がれなかった。

２点　試験液の固形物が全部試験板に残ったが、爪で擦ると剥がすことができた。

３点　試験液の固形物の一部が試験板に残ったが、爪で擦ると剥がすことができた。

４点　試験液の固形物の一部が試験板に残ったが、指で擦ると剥がすことができた。

５点　試験板に固形物はほとんど残らなかった。

[0107] 鉛筆硬度（室温又は２００℃）

室温又は２００℃のホットステージを取り付けた鉛筆硬度試験機を用いて、塗膜が破れて基材が露出しない最も硬い鉛筆の硬度を鉛筆硬度（基材剥離硬度）とした。結果を表に示す。表中のＦ、２Ｂ等の記号は、鉛筆の硬度記号を表す。６Ｂ未満とは、６Ｂよりも硬度が低いことを意味する。

[0108] 耐摩耗性

スリーエム社製工業用パッド（商品名：スコッチ・ブライト７４４７Ｃ）を３ｃｍ平方にカットし、５％中性洗剤を１ｃｃ垂らし、荷重４．５ｋｇで往復運動させ、１０００往復毎にパッド交換を行い、基材が露出するまでの往復回数により評価した。

[0109] 碁盤目試験（密着性）

ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠した（セロハンテープ剥離を１０回繰り返した）。

[0110] 製造例１　ポリアミドイミド樹脂の水性分散体の調製

ポリアミドイミド樹脂（以下、ＰＡＩ）ワニス（ＰＡＩ（固形分）２９質量

部をＮ－メチル－２－ピロリドン７１質量部に溶解させたもの）を水中に投入してボールミル中で所定時間粉砕して平均粒子径２μｍの分散体（以下、ＰＡＩ水性分散体）を得た。得られた分散体の固形分は２０質量％であった。

[0111] 製造例２　カーボンブラック水性分散体の調製

純水１１８ｇ、濃度２０質量％のポリエーテル系非イオン性界面活性剤４０ｇ、カーボンブラック４０ｇ、ジエチルエタノールアミンを２．２ｇ添加して混合物を作成した。その後、サンドミルを用いて所定時間粉砕して、カーボンブラック水性分散体を得た。得られた分散体の固形分は２０質量％であった。

[0112] 製造例３　硫酸バリウム水性分散体の調製

純水６１ｇ、濃度２０質量％のポリエーテル系非イオン性界面活性剤３０ｇ、硫酸バリウム３５ｇを順に添加して混合物を作成した。その後、サンドミルを用いて所定時間粉砕して、硫酸バリウム水性分散体を得た。得られた分散体の固形分は２８質量％であった。

[0113] 実施例１～２及び比較例１～５

カーボンブラック水性分散体に、ＰＴＦＥ水性分散体（ＰＴＦＥの融点３４４℃、平均粒子径０．２８μｍ、固形分６０質量％、ＰＴＦＥは非溶融加工性）、低分子量ＰＴＦＥ水性分散体（低分子量ＰＴＦＥの融点３２７℃、平均粒子径０．２６μｍ、固形分４０質量％）を加えた。その後ＰＡＩ水性分散体、硫酸バリウム水性分散体、炭化ケイ素（平均粒子径１８μｍ、新モース硬度１３）を加えた。次に、増粘剤としてメチルセルロースを固形分に対して０．７質量％、分散安定剤としてポリオキシエチレントリデシルエーテル（ＨＬＢ＝１０）を固形分に対して６質量％添加して攪拌し、固形分２４質量％の水性分散液を得た。各実施例及び比較例の各成分の質量比を表１に示す。炭化ケイ素の質量比は実施例１～２及び比較例１～５において３．５であった。

[0114] 実施例３～５及び比較例６～１０

カーボンブラック水性分散体に、ＰＴＦＥ水性分散体（ＰＴＦＥの融点３４４℃、平均粒子径０．２８μｍ、固形分６０質量％、ＰＴＦＥは非溶融加工性）、ＰＦＡ水性分散体（ＰＦＡの融点３１０℃、平均粒子径０．３７μｍ、固形分５０質量％）を加えた。その後ＰＡＩ水性分散体、硫酸バリウム水性分散体、炭化ケイ素（平均粒径１８μｍ、新モース硬度１３）を加えた。次に、増粘剤としてメチルセルロースを固形分に対して０．７質量％、分散安定剤としてポリオキシエチレントリデシルエーテル（ＨＬＢ＝１０）を固形分に対して６質量％添加して攪拌し、固形分２４質量％の水性分散液を得た。各実施例及び比較例の各成分の質量比を表２に示す。炭化ケイ素の質量比は実施例３～５及び比較例６～１０において３．５であった。

[0115] [表1]

| （質量比） | 非溶融加工性 PTFE （A） | 低分子量 PTFE （B） | ポリアミドイミド 樹脂 | 硫酸バリウム | カーボンブラック |
|---|---|---|---|---|---|
| 比較例1 | 66 | 0 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例3 | 58 | 8 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例4 | 33 | 33 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 実施例1 | 22 | 44 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 実施例2 | 11 | 55 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例2 | 0 | 66 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例5 | 22 | 44 | 0 | 11.5 | 2.3 |

[0116]

[表2]

| （質量比） | 非溶融加工性PTFE（A） | PFA（B） | ポリアミドイミド樹脂 | 硫酸バリウム | カーボンブラック |
|---|---|---|---|---|---|
| 比較例6 | 56 | 10 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例8 | 58 | 8 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例9 | 33 | 33 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 実施例3 | 22 | 44 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 実施例4 | 11 | 55 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例7 | 0 | 66 | 34 | 11.5 | 2.3 |
| 実施例5 | 19 | 38 | 43 | 11.5 | 2.3 |
| 比較例10 | 22 | 44 | 0 | 11.5 | 2.3 |

[0117] [表3]

| | A/B比（質量%） | 非粘着性 | 鉛筆硬度（室温） | 鉛筆硬度（200℃） | 耐摩耗性 | 碁盤目試験 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 比較例1 | − | 3 | H | 2B | 2000 | 100/100 |
| 比較例3 | 725 | 3 | H | 2B | 2000 | 100/100 |
| 比較例4 | 100 | 3 | F | 2B | 2000 | 100/100 |
| 実施例1 | 50 | 5 | H | F | 2000 | 100/100 |
| 実施例2 | 20 | 5 | H | F | 2000 | 100/100 |
| 比較例2 | 0 | 5 | B | 6B | 250 | 100/100 |
| 比較例5 | 50 | 5 | 6B未満 | 6B未満 | 9 | 0/100 |

[0118]

[表4]

| | A/B比（質量%） | 非粘着性 | 鉛筆硬度（室温） | 鉛筆硬度（200℃） | 耐摩耗性 | 基盤目試験 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 比較例6 | 560 | 3 | F | 2B | 1000 | 100/100 |
| 比較例8 | 725 | 3 | F | 2B | 1000 | 100/100 |
| 比較例9 | 100 | 3 | F | B | 1000 | 100/100 |
| 実施例3 | 50 | 5 | F | HB | 1000 | 100/100 |
| 実施例4 | 20 | 5 | F | HB | 1000 | 100/100 |
| 比較例7 | 0 | 5 | F | 5B | 1000 | 100/100 |
| 実施例5 | 50 | 4 | H | HB | 1000 | 100/100 |
| 比較例10 | 50 | 5 | 6B未満 | 6B未満 | 11 | 0/100 |

[0119] 表３及び表４から、比較例５、及び比較例１０を除き、Ａ／Ｂ＝１０～６０質量％の場合に、非粘着性、鉛筆硬度（室温及び２００℃）、耐摩耗性及び密着性（碁盤目試験）全ての塗膜物性に優れていた。

# 請求の範囲

[請求項1] 非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン、含フッ素重合体（但し、前記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレンを除く）、及び、耐熱性樹脂（但し、前記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン及び前記含フッ素重合体を除く）を含み、前記非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレンの含有量が、前記含フッ素重合体に対して１０～６０質量％であることを特徴とする塗料組成物。

[請求項2] 含フッ素重合体は、低分子量ポリテトラフルオロエチレンである請求項１記載の塗料組成物。

[請求項3] 含フッ素重合体は、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、及び、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からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１又は２記載の塗料組成物。

[請求項4] 耐熱性樹脂は、連続使用可能温度が１５０℃以上である請求項１、２又は３記載の塗料組成物。

[請求項5] 耐熱性樹脂は、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂及びポリアリレンサルファイド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１、２、３又は４記載の塗料組成物。

[請求項6] 更に、新モース硬度が７以上の充填材を含む請求項１、２、３、４又は５記載の塗料組成物。

[請求項7] 充填材は、ダイヤモンド、フッ素化ダイヤモンド、コランダム、ケイ石、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、シリカ、マイカ、クリソベリル、トパーズ、ベリル、ガーネット、石英、ガラスフレーク、溶融ジルコニア、炭化タンタル、チタンカーバイド、アルミナ、及び、タングステンカーバイドからなる群より選択される少なくとも１種である請求項６記載の塗料組成物。

[請求項8] 更に、水を含む請求項１、２、３、４、５、６又は７記載の塗料組成物。

[請求項9] 基材、及び、前記基材上に形成された請求項１、２、３、４、５、６、７又は８記載の塗料組成物からなる塗膜を有することを特徴とする被覆物品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C09D201/04*(2006.01)i, *C09D5/02*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D127/18*(2006.01)i, *C09D127/20*(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)
C09D201/04, C09D5/02, C09D7/12, C09D127/18, C09D127/20

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 59-201992 A (Daikin Industries, Ltd.),<br>15 November 1984 (15.11.1984),<br>claims; page 2, upper right column, line 14 to lower left column, line 18; page 3, lower right column, line 6 to page 4, upper left column, line 4<br>(Family: none) | 1,3-9<br>2 |
| X<br>A | JP 49-17017 B1 (Daikin Industries, Ltd.),<br>26 April 1974 (26.04.1974),<br>column 1, lines 15 to 23; column 10, lines 25 to 28; example 1<br>& US 3769252 A, column 1, lines 35-44, Example 1, Table 6 | 1,3-9<br>2 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 May 2016 (13.05.16) | 24 May 2016 (24.05.16) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/054844

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2003-517861 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 03 June 2003 (03.06.2003), claims; table 3 & US 2002/0017516 A1 claims; table 3 & WO 2001/045541 A1 & EP 1239759 A1 | 1-9 |
| A | JP 2005-272771 A (Grebe Cashew (Japan) Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraphs [0006], [0014]; examples 3, 4 (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 2005-532454 A (Bate, Thomas, James), 27 October 2005 (27.10.2005), claim 16; paragraphs [0008], [0025] & US 2004/0071987 A1 paragraphs [0009], [0026]; claim 16 & WO 2004/005394 A1 & EP 1539876 A1 | 1-9 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５４８４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/18(2006.01)i, C09D127/20(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/04, C09D5/02, C09D7/12, C09D127/18, C09D127/20

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 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１６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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 59-201992 A（ダイキン工業株式会社）1984.11.15, 特許請求の範囲、第２頁右上欄第１４行目～左下欄第１８行目、第３頁右下欄第６行目～第４頁左上欄第４行目（ファミリーなし） | 1, 3-9<br>2 |
| X<br>A | JP 49-17017 B1（ダイキン工業株式会社）1974.04.26, 第１欄１５行目～２３行目、第１０欄２５行目～２８行目、実施例１ & US 3769252 A, column1line35-44, Example1, Table6 | 1, 3-9<br>2 |

☑　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<br>１３．０５．２０１６ | 国際調査報告の発送日<br>２４．０５．２０１６ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｖ　４１６９<br>村松　宏紀<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３ |

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2003-517861 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）2003.06.03, 特許請求の範囲、表３ & US 2002/0017516 A1, claims、table3 & WO 2001/045541 A1 & EP 1239759 A1 | 1-9 |
| A | JP 2005-272771 A（日本グレーベカシュー株式会社）2005.10.06, 【０００６】、【００１４】、実施例３、４（ファミリーなし） | 1-9 |
| A | JP 2005-532454 A（ベイト・トーマス・ジェイムス）2005.10.27, 【請求項１６】、【０００８】、【００２５】 & US 2004/0071987 A1, [0009]、[0026]、claim16 & WO 2004/005394 A1 & EP 1539876 A1 | 1-9 |