

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-527428

(P2018-527428A)

(43) 公表日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 27/12 (2006.01)	C O 8 L 27/12	4 J O O 2
C O 8 L 33/06 (2006.01)	C O 8 L 33/06	4 J O 3 8
C O 9 D 127/14 (2006.01)	C O 9 D 127/14	
C O 9 D 133/08 (2006.01)	C O 9 D 133/08	
C O 9 D 133/10 (2006.01)	C O 9 D 133/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-500652 (P2018-500652)	(71) 出願人	500307340
(86) (22) 出願日	平成28年6月29日 (2016.6.29)		アーケマ・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成30年3月8日 (2018.3.8)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/039928		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(87) 国際公開番号	W02017/007645		アベニュー900
(87) 国際公開日	平成29年1月12日 (2017.1.12)		900 First Avenue, Ki
(31) 優先権主張番号	62/190,414		ng of Prussia, Penns
(32) 優先日	平成27年7月9日 (2015.7.9)		ylvania 19406 U. S. A
(33) 優先権主張国	米国 (US)		.
		(74) 代理人	110000523
			アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	ミン・チェン
			アメリカ合衆国19312ペンシルベニア
			州バーウィン、カントリー・ロード242
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半結晶質フッ素化ポリマーをベースとする組成物、及び高光沢コーティングの調製に有用な核剤

(57) 【要約】

微細粒度の半結晶質フッ化ポリマーと、核剤 (P T F E など) 及び任意でアクリル系ポリマーとを組み合わせ使用することにより、光沢が向上したフルオロポリマーをベースとするコーティングを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 5 ミクロン以下の M V 粒度を有する粒子の形態にある半結晶質フッ素化ポリマー；
及び

b) 核剤

を含む、ブレンド。

【請求項 2】

前記核剤及び前記半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0.01 ~ 10 重量 % の前記核剤を含む、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 3】

前記半結晶質フッ素化ポリマーが二フッ素化ビニリデンのホモポリマー、二フッ素化ビニリデンと、フッ素化エチレン系モノマー、非フッ素化エチレン系モノマー及び非フッ素化ジエンから成る群より選択される少なくとも 1 種のコモノマーとのコポリマーである、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 4】

アクリル系ポリマーを更に含む、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 5】

前記アクリル系ポリマーが(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル及び(メタ)アクリル酸ブチルから成る群より選択される 1 種以上のモノマーを含むモノマーのポリマーである、請求項 4 に記載のブレンド。

【請求項 6】

前記粒子が 4 ミクロン以下の M V 粒度を有する、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 7】

前記核剤がテトラフルオロエチレンホモポリマー、又はテトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のフッ素化エチレン系モノマーとのコポリマーである、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 8】

前記核剤が前記半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高い融点を有する、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 9】

前記核剤が 5 ミクロン以下の M V 粒度を有する粒子の形態にある、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 10】

前記半結晶質フッ素化ポリマーが、232 で ASTM D3825 により測定して 100 s^{-1} において少なくとも 7 Kps の溶融粘度を有する、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 11】

a) 5 ミクロン以下の M V 粒度を有する粒子の形態にある半結晶質フッ素化ポリマー；

b) 核剤；及び

c) 随意としてのアクリル系ポリマー

を含む、コーティング組成物。

【請求項 12】

前記半結晶質フッ素化ポリマー用の少なくとも 1 種の潜在性溶剤を更に含む、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 13】

乾燥した自由流動性粉体の形態にある、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 14】

水性ラテックスの形態にある、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 15】

少なくとも 1 種の顔料を更に含む、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

前記核剤及び前記半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0.01 ~ 10 重量 % の前記核剤を含む、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 17】

前記半結晶質フッ素化ポリマーが、二フッ素化ビニリデンのホモポリマー、又は二フッ素化ビニリデンと、フッ素化エチレン系モノマー、非フッ素化エチレン系モノマー及び非フッ素化ジエンから成る群より選択される少なくとも一種のコモノマーとのコポリマーである、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 18】

アクリル系ポリマーが存在し、前記アクリル系ポリマーが（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル及び（メタ）アクリル酸ブチルから成る群より選択される 1 種以上のモノマーを含むモノマーのポリマーである、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 19】

前記粒子が 4 ミクロン以下の M V 粒度を有する、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 20】

前記核剤がテトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のフッ素化エチレン性モノマーとのコポリマー、又はテトラフルオロエチレンホモポリマーである、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 21】

前記核剤が前記半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高い融点を有する、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 22】

前記半結晶質フッ素化ポリマーが、232 で ASTM D3825 により測定して 100 s^{-1} において少なくとも 7 Kps の溶融粘度を有する、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 23】

前記核剤が 5 ミクロン以下の M V 粒度を有する粒子の形態にある、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

【請求項 24】

基材上のコーティングであって、請求項 11 に記載の前記コーティング組成物から形成している、前記コーティング。

【請求項 25】

コーティング組成物を製造する方法であって、
半結晶質フッ素化ポリマーのラテックスと核剤のラテックスとを混合してブレンドを得る工程、

前記ブレンドを凝固させて凝固ブレンドを得る工程、

前記凝固ブレンドを乾燥させて粉体を得る工程、

前記粉体を粉砕して 5 ミクロン以下の M V 粒度を有する粒子を得る工程、及び

随意に、前記粉砕粒子とアクリル系ポリマーとを混合する工程

を含む、前記方法。

【請求項 26】

前記粉砕粒子を更に前記半結晶質フッ素化ポリマー用の潜在性溶剤とブレンドする、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

基材上にコーティングを製造する方法であって、

請求項 11 に記載の前記コーティング組成物で被覆した基材を焼成する工程を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、半結晶質フッ素化ポリマーと核剤とのブレンド、半結晶質フッ素化ポリマーをベースとするコーティング組成物、核剤、任意にアクリル系ポリマー、ならびにこのようなコーティング組成物を形成する方法、及びこのようなコーティング組成物から形成した光沢改良コーティングに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

基材表面上にコーティングを形成するために有用な組成物は、半結晶質フッ素化ポリマー、核剤、及びアクリル系ポリマーを利用する当該技術分野において公知である。例えば、特許文献 1 を参照されたい。それにより得られるコーティングは、下層の基材表面を天候及び / 又は腐食性物質から保護する能力を含む有利な特性を有する。しかし、このようなコーティングの品質、特にその光沢及び表面外観を更に改良する方法を開発することが望ましい。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 米国特許公開番号第 2 0 0 5 / 0 0 3 2 9 6 8 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

粒子状の半結晶質フッ素化ポリマー及び核剤（任意にアクリル系ポリマーと組み合わせて）から成る組成物から得たコーティングの光沢は、微粒子状半結晶質フッ素化ポリマーの粒度を縮小することにより高まる。すなわち、半結晶質フッ素化ポリマーの粒度がより小さくなれば、基材の表面上の層として組成物を塗布した後に組成物を焼成することにより形成した硬化コーティングの光沢が向上することが分かった。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明の 1 実施形態はコーティング組成物の調製に有用なブレンドを提供するものであり、ここでは当該ブレンドは：

a) M V 粒度が 5 ミクロン以下（他の実施形態では 4 ミクロン以下、3 ミクロン以下、2 ミクロン以下、又は 1 ミクロン以下）である粒子の形態の半結晶質フッ素化ポリマー；及び

30

b) 核剤

を含むか、必須成分とするか、又はこれらのみから成る。

【 0 0 0 6 】

このブレンドは、核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % の核剤を含んでもよい。半結晶質フッ素化ポリマーは、例えば二フッ素化ビニリデンのホモポリマー、又は二フッ素化ビニリデンと、フッ素化エチレン系モノマー、非フッ素化エチレン系モノマー及び非フッ素化ジエンから成る群より選択される少なくとも 1 種のモノマーとのコポリマーであってもよい。本発明の特定の実施形態では、任意にアクリル系ポリマーが存在してもよい；アクリル系ポリマーは（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル及び（メタ）アクリル酸ブチルから成る群より選択される 1 種以上のモノマーを含むモノマーのポリマーであってもよい。半結晶質フッ素化ポリマーの粒子の M V 粒度は 4 ミクロン以下としてもよい。核剤は例えば、テトラフルオロエチレンホモポリマー、又はテトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のフッ素化エチレン系モノマーとのコポリマーであってもよい。核剤の融点は半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高くてもよく、また / あるいは M V 粒度が 5 ミクロン以下の粒子の形態にあってもよい。1 実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマーの溶融粘度は、2 3 2 で A S T M D 3 8 2 5 により測定したときに $1 0 0 \text{ s}^{-1}$ で少なくとも 2 0 K p s である。

40

【 0 0 0 7 】

50

他の実施形態では、本発明は：

- a) M V 粒度が 5 ミクロン以下（他の実施形態では 4 ミクロン以下、3 ミクロン以下、2 ミクロン以下、又は 1 ミクロン以下）である粒子の形態の半結晶質フッ素化ポリマー；
- b) 核剤；及び
- c) （任意に）アクリル系ポリマー

を含むか、必須成分とするか、又はこれらのみから成るコーティング組成物を提供する。

【0008】

特定の実施形態では、コーティング組成物は半結晶質フッ素化ポリマー用の少なくとも 1 種の潜在性溶剤を更に含んでもよい。他の実施形態では、コーティング組成物は、乾燥粉体（すなわち粉体コーティングであり、組成物は自由流動性乾燥粉体である）の形態、又は水性ラテックスの形態であってもよい。

10

【0009】

1 実施形態では、コーティング組成物は少なくとも 1 種の顔料を更に含む。別の実施形態では、コーティング組成物は顔料を含まず、透明コーティングを提供することが可能である。

【0010】

本発明の特定の実施形態では、コーティング組成物は、核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0.01 ~ 10 重量% 又は 0.05 ~ 5 重量% の量の核剤を含有してもよい。

【0011】

本発明の様々な実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマーは、二フッ素化ビニリデンのホモポリマー；二フッ素化ビニリデンと、フッ素化エチレン系モノマー、非フッ素化エチレン系モノマー及び非フッ素化ジエンから成る群より選択される少なくとも 1 種のコモノマーとのコポリマー；又は二フッ素化ビニリデンと、合計で 0.1 ~ 20 mol % のフッ素化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレンから成る群より選択される少なくとも 1 種のモノマーとのコポリマーであってもよい。

20

【0012】

本発明の特定の実施形態では、アクリル系ポリマーは、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル及び（メタ）アクリル酸ブチルから成る群より選択される 1 種以上のモノマーのポリマーであってもよく、任意で 1 種以上の他のモノマーと組み合わせてもよい。

30

【0013】

本発明の他の実施形態では、核剤は、テトラフルオロエチレンホモポリマー、又はテトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のフッ素化エチレン系モノマーとのコポリマーであってもよい。核剤の融点は半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高くてもよい。

【0014】

また基材上のコーティングも本発明で提供されており、当該コーティングは上記の実施形態のいずれか 1 つに従ったコーティング組成物から形成している。

【0015】

別の態様では、本発明は、半結晶質フッ素化ポリマーのラテックスと核剤のラテックスとを混合してブレンドを得る工程、当該ブレンドを凝固させて凝固ブレンドを得る工程、当該凝固ブレンドを乾燥させて粉体を得る工程、当該粉体を粉碎して M V 粒度が 5 ミクロン以下である粒子を得る工程、任意で、当該粉碎粒子と、アクリル系ポリマー、及び任意で半結晶質フッ素化ポリマー用の潜在性溶剤とを混合する工程を含むコーティング組成物製造方法を提供する。

40

【0016】

別の態様では、本発明は、半結晶質フッ素化ポリマーのラテックスと、核剤のラテックスとを混合して「マスターバッチ」ブレンドを得る工程；当該ブレンドを凝固させて凝固ブレンドを得る工程；当該凝固ブレンドを乾燥させてマスターバッチ粉体を得る工程；任

50

意で、当該マスターバッチ粉体を粉砕してM V粒度が5ミクロン以下である粒子を得る工程；ならびに当該マスターバッチ粉体又は粉砕粒子と、追加量の、M V粒度が5ミクロン以下である粒子を得るために粉砕した半結晶質フッ素化ポリマー粉体、ならびに任意としてのアクリル系ポリマー及び半結晶質フッ素化ポリマー用潜在性溶剤の一方又は両方とを混合する工程：を含むコーティング組成物製造方法を提供する。

【0017】

本発明は更に基材上にコーティングを形成する方法を提供し、当該方法には、上記の実施形態のいずれか1つに従ったコーティング組成物で被覆した基材を焼成する段階が含まれる。

【発明を実施するための形態】

10

【0018】

本発明のコーティング組成物の1成分は、M V粒度が5ミクロン以下である半結晶質フッ素化ポリマーである。他の実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマーのM V粒度は、4ミクロン以下、3ミクロン以下、2ミクロン以下、又は更に1ミクロン以下である。半結晶質フッ素化ポリマーのM V粒度が小さくなれば、半結晶質フッ素化ポリマー、任意のアクリル系ポリマー及び核剤を含有するコーティング組成物から得たコーティングの光沢が向上することが分かった。画像の明瞭度(D O I)も高まる。

【0019】

本明細書で使用する用語「M V粒度」は、粒度分布の重心を表す「体積分布」のミクロン単位で表す平均直径を指す。従って、M V値は、体積平均粒度であると見なしてよい。分布を計算するためにミー計算又は改変ミー計算を利用する。M Vを計算するために使用する式を実行すると、分布における大型粒子の体積量の変化により粒度が偏重する(強く影響を受ける)ことが分かる。従ってM Vは平均粒度又は中心傾向の1種である。正確に配置された3つの赤色レーザーダイオードを用いたMicrotrac S3500粒度分析計を用いてM V粒度を測定し、球状粒子のミー補正の実証された理論及び非球状粒子の補正ミー計算の独自の原理を利用して粒子を特徴づける。このMicrotrac S3500粒度分析計は0.02~2800ミクロンの粒度を測定することが可能である。

20

【0020】

半結晶質フッ素化ポリマーは、二フッ素化ビニリデンホモポリマー、又は二フッ素化ビニリデンと、1種以上のフッ素化エチレン系モノマー及び/又は1種以上の非フッ素化エチレン系化合物及び/もしくは1種以上の非フッ素化ジエン、二フッ素化ビニリデンと共重合可能なモノマーとのコポリマーであることが有利である。フッ素化エチレン系モノマーはフッ素化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、テトラフルオロプロピレン、トリフルオロプロピレン又はヘキサフルオロイソブチレンから選択されることが有利であり、非フッ素化エチレン系モノマーはメタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、マロン酸、アクリル酸、酢酸ビニル、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸及びビニルエーテルから成る群より選択されることが有利であり、非フッ素化ジエンはブタジエン、イソブレン及びクロロブレンから成る群より選択されることが有利である。半結晶質フッ素化ポリマーは、二フッ素化ビニリデンと、0.1~20mol%のフッ素化ビニル又はヘキサフルオロプロピレン又はトリフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンとのコポリマーであることが有利である。しかし、別の実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマーは二フッ素化ビニリデンホモポリマーである。

30

40

【0021】

コーティング組成物から形成したコーティングの溶剤耐性を向上させるため、一般に232、100s⁻¹(ASTM D3835)での溶融粘度によって測定したときに分子量が比較的高い半結晶質フッ素化ポリマーを使用することが望ましい。溶剤耐性を向上させるには、232、100s⁻¹(ASTM D3835)で約7Kps(キロポアズ)より高い溶融粘度が好ましい溶融粘度であり、232、100s⁻¹(ASTM D3835)で溶融粘度10~25Kpsであることがより好ましく、232、100s⁻¹(

50

A S T M D 3 8 3 5) で溶融粘度 1 5 ~ 2 0 k P s であることが最も好ましい。しかしながら、約 2 5 K p s より高いポリマー溶融粘度値は、例えば高速焼成コイルコーティングなどの特定の用途においてコーティングの光沢が低くなり得ることから、一般に好ましくない。逆に、特定の用途において高い溶剤耐性があまり重要でない場合、2 3 2 、1 0 0 s⁻¹ (A S T M D 3 8 3 5) で溶融粘度が 7 k P s 未満の半結晶質フッ素化ポリマーも使用可能であり、これにより光沢値がより高いコーティングが得られる可能性がある。

【 0 0 2 2 】

所望の M V 特性を有する半結晶質フッ素化ポリマーの粒子を得るために任意の好適な技術を用いてもよい。粉碎プロセス、特に米国ペンシルバニア州 T e l f o r d の F l u i d E n e r g y P r o c e s s i n g a n d E q u i p m e n t C o m p a n y から入手可能なミルなどのジェットミルを用いるプロセスを利用してもよい。

10

【 0 0 2 3 】

核剤成分は、そこに記載されたコーティング組成物から得たコーティングの外観の向上にも寄与する。すなわち、焼成条件及びフィルム厚とは無関係に、半結晶質フッ素化樹脂の M V 粒度が 5 ミクロン以下であり、核剤がコーティング組成物中に存在する場合にのみ、一貫して光沢が増加する。適切な核剤は例えば米国特許公開番号第 2 0 0 5 / 0 0 3 2 9 6 8 号に記載されており、その全体は全ての目的について参照により本明細書に援用される。

【 0 0 2 4 】

核剤は、半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高い融点を有する粒子の形態にあることができ、またコーティング組成物を含む発明の実施形態では、好ましくは、後に任意で行うコーティング組成物の焼成で採用する焼成温度より高い融点を有する粒子の形態にあってもよい。粒子の粒度 (M V) は 0 . 0 5 ~ 5 ミクロンであることが有利であり、0 . 0 5 ~ 0 . 5 ミクロンであることが好ましい。これは、核剤の微細な粒度は半結晶質フッ素化ポリマーの冷却中に結晶化率を高めるからである。

20

【 0 0 2 5 】

基材表面上にコーティング組成物の層を焼成することで得たコーティングの表面外観を所望のレベルまで向上させるために有効な量の核剤がコーティング組成物中に存在する。本発明の様々な実施形態では、例えば、コーティング組成物は、核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して少なくとも 0 . 0 1 重量%、少なくとも 0 . 0 5 重量%、又は少なくとも 0 . 1 重量%の核剤を含む。他の実施形態では、コーティング組成物中に存在する核剤の量は、核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 1 0 重量%以下、5 重量%以下、又は 3 重量%以下である。本発明の特定の実施形態では、コーティング組成物には、核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%、0 . 0 5 ~ 5 重量%、又は 0 . 1 ~ 3 重量%の量の核剤が含まれてもよい。

30

【 0 0 2 6 】

核剤は、半結晶質フッ素化ポリマー又は任意のアクリル系ポリマー改質剤、又はこれらの 2 種のポリマーのブレンドのいずれかに添加してもよい。この添加の際の半結晶質フッ素化ポリマー及び任意のアクリル系ポリマー改質剤は、粉体又は水性分散液の形態、あるいは半結晶質フッ素化ポリマー用の潜在性溶剤中の分散液の形態にすることが可能である。

40

【 0 0 2 7 】

本発明の 1 つの特に有利な実施態様では、半結晶質フッ素化ポリマーのラテックスと核剤のラテックスとを混合してブレンドを形成した後、それを凝固させて凝固ブレンドを得る。次いで、凝固ブレンドを乾燥して粉体を得た後、粉体を粉碎し、所望の M V 粒度 (例えば、5 ミクロン以下の M V 値) を有する粒子が得られる。次いで、粒子は任意で、アクリル系ポリマー及び / もしくは半結晶質フッ素化ポリマー用の潜在性溶剤と、又は水と混合してもよい。

【 0 0 2 8 】

50

本発明の１実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマーと核剤とのブレンドである「マスターバッチ」を調製し、核剤はコーティング組成物に通常使用される量より多い量で存在する。次いで、このマスターバッチを半結晶質フッ素化ポリマー及び任意のアクリル系ポリマー（場合により溶剤及び／又は顔料などの他の成分と共に）と追加的に組み合わせ、所望のコーティング組成物を提供することが可能である。１実施形態では、追加の半結晶質フッ素化ポリマーはＭＶ粒度が５ミクロンを超える粒子の形態にある。しかし、別の実施形態では、追加の半結晶質フッ素化ポリマーは、ＭＶ粒度が５ミクロン以下である粒子の形態にある。

【００２９】

好ましくはラテックスの形態の核剤は、テトラフルオロエチレンホモポリマー、又はテトラフルオロエチレンとフッ素化エチレン系化合物とのコポリマーであることが有利である。例えば、好ましくはラテックスの形態の核剤は、融点が配合物の半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高い結晶性フッ素化ポリマーから選択することが有利であると考えられる。核剤は、例えばテトラフルオロエチレンホモポリマー、又はテトラフルオロエチレンとフッ素化エチレン性不飽和を含む化合物とのコポリマーから選択してもよい。好ましくは、テトラフルオロエチレンホモポリマー、又は０．１～２０ｍｏｌ％のフッ素化ビニリデン、フッ素化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンもしくはヘキサフルオロイソブチレンを含むテトラフルオロエチレンのコポリマーから、あるいはポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ＥＴＦＥ）、ポリ－（テトラフルオロエチレン－コ－パーフルオロビニルエーテル）（ＰＦＡ）及び照射ＰＶＤＦから選択する。

【００３０】

任意で存在するアクリル系ポリマー（アクリル系改質剤）は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸の１種以上のメチル又はエチルエステルのホモポリマー、ならびにアクリル酸及び／又はメタクリル酸の１種以上のメチル又はエチルエステルと、任意でアクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル又はメタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの他のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキル又はヒドロキシアルキルエステル類；スチレン又は－メチルスチレンなどのスチレン類；アクリロニトリル及びメタクリロニトリルなどのニトリル類；酢酸ビニル又は塩化ビニルなどのビニル類から選択される他の重合性不飽和モノマーとのコポリマーから選択することが有利であると考えられ、このときの付加的な条件として、アクリル酸メチル及び／もしくはエチルならびに／又はメタクリル酸メチル及び／もしくはエチルが上記アクリル系ポリマーの総重量の少なくとも７０重量％で存在することである。アクリル系ポリマーは以下のモノマー：アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル及びメタクリル酸ブチルの１種以上を、任意で１種以上の追加的なコモノマーと組み合わせて重合して得られることが有利である。Dow Chemical社製の商品名Paraloid（登録商標）B44Sで販売されている製品など、メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルとのコポリマーが特に有利である。アクリル系ポリマーの重量平均分子量は例えば２０，０００～２５０，０００ダルトンとしてもよい。アクリル系ポリマーはまた、添加架橋剤と架橋されることを可能にする官能基を含んでもよい。例えばそれは、アミノプラスト又はメラミンタイプの架橋剤との架橋を可能にするヒドロキシ（－OH）官能基を含んでもよい。

【００３１】

本発明に従ったコーティング組成物の有利な実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマー／アクリル系ポリマーの重量比は５０／５０～９５／５、例えば６５／３５～８５／１５、又は６０／４０～８０／２０である。

【００３２】

本発明はまた、本発明の組成物を出発物質として乾燥配合物を調製するプロセスを含み、ここでは半結晶質フッ素化ポリマーのラテックスを核剤と混合し、その後、得られたブ

10

20

30

40

50

レンドを凝固させ、乾燥させて粉体を回収し、これはその後、150 ~ 280 で押出成形することにより、任意のアクリル系ポリマー、及び任意で充填剤、着色剤（顔料）、帯電防止剤、分散剤、安定剤、カップリング剤、防曇剤及び／又は加工助剤などの他の添加剤と混合する。押出物を冷却した後、粉碎して微粉体を得る。粉碎は、MV粒度が5ミクロン以下（あるいは4ミクロン以下、3ミクロン以下、2ミクロン以下、又は1ミクロン以下）である粉体を得るために有効な条件下で行う。

【0033】

本発明はまた、低粒度の半結晶質フッ素化ポリマー、核剤、及び任意でアクリル系ポリマーを含む上記組成物から得た配合物も提供し、このような組成物は、液体媒体（例えば潜在性溶剤又は水）、着色剤（顔料）、帯電防止剤、分散剤、加工助剤等の1種以上の追加的成分と組み合わせる。

10

【0034】

従って、例えば、半結晶質フッ素化ポリマーラテックスを核剤のラテックスと混合し、次いで、得られたブレンドを凝固及び乾燥させて粉体を回収し、次いで粉体を粉碎して所望の低粒度（例えば5ミクロン以下のMV粒度）を達成し、次いでこの粉碎した粉体と、任意のアクリル系ポリマー、及び任意で充填剤、着色剤（顔料）又は加工助剤などの他の添加剤とを混合し、潜在性溶剤中にこれらの成分を分散させることにより、当該組成物の半結晶質フッ素化ポリマー用の潜在性溶剤を含むことを特徴とするコーティング組成物が得られる。

20

【0035】

本発明のコーティング組成物において半結晶質フッ素化ポリマーのための潜在性溶剤として作用可能な1種以上の有機溶剤を使用してもよく；すなわち、半結晶質フッ素化ポリマーは室温で溶剤にほぼ不溶で分散するが、当該組成物を加熱すると溶剤に溶媒和するか、又は溶解するようになる。

【0036】

いくつかの例では、使用の焼成条件下で完全には揮発しない溶剤（例えばフタレート）を選択することが好ましい場合があり、そうすることでフィルム中に残存する残留溶剤が可塑剤として作用可能になる。他の用途では、使用の焼成条件下で基本的に完全に揮発する溶剤を選択することが好ましい場合もある。1実施形態では、溶剤の沸点は大気圧で170 ~ 400 である。

30

【0037】

本発明において有用な溶剤には、グリコールエーテル（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のモノアルキル及びアリールエーテルが挙げられ、アルキル又はアリール基はメチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、ブチル、フェニル等である）、グリセロールエステル、グリコールエステル、他の脂肪族ポリオールのエステル（例えばブチレート）、フタル酸塩、アジピン酸塩、安息香酸塩、アゼライン酸塩、炭酸塩、トリメリット酸塩、リン酸塩、クエン酸塩、ステアリン酸塩、セバシン酸塩、グルタル酸塩、オレイン酸塩、アルキド、ポリマーエステル、エポキシ化油、エポキシタレート、アミド-エステル、スルホンアミド、テルペン、芳香族化合物及びケトン、脂肪族二塩基酸のエステル、及び脂肪族ポリオールのジ又はトリエステル、及びアルキレンオキシエーテルのモノエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0038】

本発明で使用することに適した溶剤の他の例としては、トリエチレングリコールビス（2-エチルヘキサノエート）（TEG-EH）などのポリオールジエステル、ならびにエステル化エーテル、例えば酢酸プロピレングリコールメチルエーテル（PMA）、酢酸ジプロピレングリコールメチルエーテル（DPMA）、酢酸エチレングリコールメチルエーテル及び酢酸ジエチレングリコールエチルエーテルなどのグリコールモノエーテルのエステルが挙げられる。

【0039】

50

本組成物の溶剤部分の一部としてある程度存在し得る有用な溶剤の他の例には、フタル酸ブチルベンジル及びフタル酸ジアルキル（例えばフタル酸ジ（２－エチルヘキシル）、フタル酸ジメチル、及びフタル酸ジオクチル）等のフタル酸塩；トルエン及びキシレンなどの芳香族化合物；イソホロンなどのケトン；アゼライン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル及びセバシン酸ジ（２－エチルヘキシル）などの脂肪族二塩基酸エステル；リン酸トリオクチル及びリン酸２－エチルヘキシルジフェニルなどのリン酸塩；エポキシ化大豆油、エポキシ化トール油脂肪酸２－エチルヘキシルエステルなどのエポキシ可塑剤、及び可塑剤として一般的に使用される他の従来のポリエステル溶剤が挙げられる。

【００４０】

コーティング組成物に使用する潜在性溶剤の量は、コーティング組成物及びそれから得られるコーティングの特性及び特徴に影響を与える必要性に応じて変更してもよい。例えば、本発明の様々な実施形態では、潜在性溶剤（単一溶剤又は溶剤混合物のどちらであってもよい）は３５～８５重量％、４０～８０重量％、又は４５～７５重量％のコーティング組成物を含んでもよい。

【００４１】

潜在性溶剤を含有する上記コーティング組成物と同様に、組成物の固体粒子成分を分散させる薬剤として水を含むコーティング組成物を調製してもよい。このタイプのコーティング組成物を得るための１つの好適な方法には、半結晶質フッ素化ポリマーラテックスと核剤のラテックスとを混合する工程、得られたブレンドを凝固させる工程、凝固したブレンドを乾燥させて粉体を回収する工程、回収した粉体を粉砕して所望の粒度（例えば５ミクロン以下のＭＶ粒度）にする工程が含まれる。次いで、この粉砕した粉体は任意で、アクリル系ポリマー、ならびに任意で充填剤、着色剤（顔料）及び／又は加工助剤などの他の添加剤と混合し、当該ブレンドを水中に分散させる。

【００４２】

本発明に従ったコーティング組成物を調製する別の方法では、ＭＶ粒度を５ミクロン以下にするために半結晶質フッ素化ポリマーを（粉砕、特に空気粉砕で）処理し、次いで微粒子半結晶質フッ素化ポリマーと組成物の他の成分とを混合する。このような処理の間、半結晶質フッ素化ポリマーは乾燥形態又はラテックス形態のいずれかであってもよい。例えば、コーティング組成物を乾燥粉体形態で、又は潜在性溶剤と組み合わせて基材表面に塗布する場合、半結晶質フッ素化ポリマーが乾燥形態である間に粒度を縮小してもよい。コーティング組成物をラテックス形態の基材表面に（すなわち水中の分散液として）塗布する場合、半結晶質フッ素化ポリマーがラテックス形態である間に粒度を縮小してもよい。

【００４３】

本発明の更に別の実施形態では、半結晶質フッ素化ポリマーを、コーティング組成物の所望の追加分の１種以上又は全てと組み合わせ、次いで半結晶質フッ素化ポリマーの粒度を５ミクロン以下に縮小するために有効な条件下の処理（例えば粉砕）に供してもよい。

【００４４】

半結晶質フッ素化ポリマーの粒子が凝集傾向を示す場合、コーティング組成物を基材表面に塗布する前にこのような凝集物を破壊するため、コーティング組成物の成分を組み合わせ、均質化手法又はコーティング組成物を高剪断混合に供するような他の手法を行うことが有利であると考えられる。

【００４５】

本発明はまた、上記の配合物から得られるコーティングに関する。このようなコーティングでは、半結晶質フッ素化ポリマー／核剤／（任意の）アクリル系ポリマー組成物全体が、使用した出発組成物のものとほぼ同一である。これらのコーティングの各々は特徴的に、強い接着性及び高い光沢を有する基材を被覆する連続フィルム形態であってもよい。

【００４６】

本発明には、上記のコーティング組成物の１種からコーティングを得るプロセスも含ま

10

20

30

40

50

れ、当該プロセスには、配合物で被覆した基材を温度Tで焼成する段階も含まれ、温度Tは半結晶質フッ素化ポリマーを含む液相を生成するために十分高く、この温度で、核剤は少なくとも部分的に固体結晶シードの形態で残っており、この温度Tは核剤の熔融温度より低く、また、当該プロセスには冷却段階（半結晶質フッ素化ポリマーは少なくとも部分的に、5ミクロン未満の球晶の形成により結晶化し得る）も含まれる。焼成温度は、例えば150 ～ 275 の範囲にし得る。コーティング組成物が潜在性溶剤を含む場合、このような焼成は潜在性溶剤の少なくとも一部の除去に有効である（前述のように、潜在性溶剤の一部は焼成後にコーティング中に保持され、コーティング用可塑剤としての役目を担う）。同様に、コーティング組成物が水性ラテックスの形態であれば、通常、このような焼成により、最初に存在していた水のほぼ全てが除去されている。

10

【0047】

本発明のコーティング組成物で被覆した基材の焼成及び冷却により取得可能なコーティングはこのように得られ、当該コーティングは基材を被覆しつつ基材に接着する連続フィルムの状態にあり、このフィルムは、5ミクロン未満の半結晶質フッ素化ポリマー球晶を含むことを特徴とし、またこのフィルムの組成は、配合物の調製において用いた組成と全体的に同一である（当然ながら、焼成中に除去され得る揮発性の潜在性溶剤や水などの揮発性成分を除く）ことを特徴とする。このようなコーティングは、経時的に安定である利点を有し、しかも、核剤を含まず且つMV粒度が5ミクロンを超える半結晶質フッ素化ポリマーを含有することを除いて類似の組成物から得たコーティングより光沢があるという利点をも有する。

20

【0048】

本発明のコーティング組成物は、限定するものではないが、はけ塗り、バー被覆、ロール被覆、インクジェット塗布及び噴霧、ならびに粉体被覆などの当技術分野で公知の手段によって基材に適用できる。コーティングは、基材の1面又は両面に塗布できる。基材は一般的に金属系であり、アルミニウム、熔融亜鉛めっき鋼、及び鋼鉄上の亜鉛-アルミニウム合金が挙げられるが、これらに限定されるものではない。コーティング組成物の2種以上の被膜を加えてもよく、被覆に先立って金属を洗浄し、前処理し、また/あるいは物理的又は化学的に下塗りしてもよい。コーティング組成物を塗布した後、基材を加熱してコーティング組成物を硬化させ、強靱なフィルムを形成する。本発明のコーティング組成物は、コイルコーティング及び/又はスプレー配合物を提供するように配合してもよい。

30

【0049】

薄肉金属の大型ロールを被覆する場合、リバーズロール被覆などのコイル被覆プロセスを介してコーティング組成物を塗布することが有利である。このようなプロセスを利用して被覆を行う場合、被覆した金属基材は通常、約200 ～ 300 で約10～約50秒間加熱することにより硬化する。スプレー被覆プロセスを用いる場合、得られたフィルムは通常、約210 ～ 約270 で約10～約15分間加熱することにより硬化させる。焼成温度は臨界温度ではないが、コーティング組成物中の半結晶質フッ素化ポリマー粒子を連続フィルムに癒合させるために十分に高くなければならない。

【0050】

それにより得られたコーティングの光沢は向上し、有機溶剤耐性は高く、柔軟性は非常に良好である。

40

【0051】

本発明の更なる実施形態では、本発明のコーティング組成物はトップコートとして利用してもよく、コーティングの1つ以上の他の層（本発明に従ったものでも、そうでないものでもよい）はトップコートの塗布に先立って基材の表面に形成する。従って、1種以上のベースコートは基材表面と、本発明に従ったコーティング組成物から形成したトップコートとの間に存在してもよい。ベースコート（単数又は複数）は着色してもよく、トップコートは透明であってもよい（無着色）。

【実施例】

【0052】

50

以下の実施例は、本発明の更に多様な態様を説明することを意図しているが、いかなる態様においても本発明の範囲を限定することを意図したものではない。

【 0 0 5 3 】

塗料配合物（コーティング組成物）を、以下に示す配合に従って調製した。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	コイル配合物 1	コイル配合物 2	コイル配合物 3	コイル配合物 4
PVDF樹脂	3 0	2 0. 5	2 2. 1	2 2. 1
Paraloid（登録商標）B 4 4 S（トルエン中4 0 %）	2 8	2 1. 9	2 3. 6	2 3. 6
DuPont R 9 6 0 TiO ₂	—	1 5. 8	—	—
Shepherd Black 1 0 C 9 0 9	—	—	1 3. 5	—
Shepherd Green 3 0 C 6 1 2	—	—	—	1 3. 5
イソホロン	3 2	4 1. 8	4 0. 8	4 0. 8
キシレン	1 0	—	—	—

10

20

【 0 0 5 5 】

【表 2】

	スプレー配合物 1	スプレー配合物 2	スプレー配合物 3
PVDF樹脂	2 2. 3	2 5. 2	2 5. 2
Paraloid（登録商標）B 4 4 S（トルエン中4 0 %）	2 5	2 7	2 7
DuPont R 9 6 0 TiO ₂	1 8	—	—
Shepherd Black 1 0 C 9 0 9	—	1 5. 4	—
Shepherd Green 3 0 C 6 1 2	—	—	1 5. 4
酢酸カルビトール（酢酸ジエチレングリコールエチルエーテル）	2 4. 9	2 5. 1	2 5. 1
フタル酸ジメチル	1 0. 6	1 0. 6	1 0. 6
酢酸エチレングリコールメチルエーテル	2 4. 9	2 5. 1	2 5. 1

30

40

【 0 0 5 6 】

続いて説明するように、配合物に使用したPVDF樹脂は、（PTFEによる）有核樹脂又は無核樹脂であった。Paraloid（登録商標）B 4 4 SはDow Chemical社から販売されているアクリル系樹脂である。

50

【 0 0 5 7 】

次いで、上記の塗料配合物を、巻線ドロダウンドロッド（＃ 5 2 ）を用いてクロメート処理アルミニウム A A 3 0 0 3 パネル上にキャストした。コイル配合物から得られたパネルを 5 8 5 ° F で 4 5 秒間焼成し、続いて冷水で急冷した。スプレー配合物から得たパネルを 4 6 0 ° F で 1 0 分間焼成した後、空冷した。

【 0 0 5 8 】

HunterLab ProGloss 3（幾何学条件 6 0 ° ）を使用して光沢を読み取った。Microtrac S 3 5 0 0 粒度分析計を用いて P V D F 粉体の粒度分布を試験した。PSD測定のための試料は、1 0 0 m l のガラスビーカー中の 2 m l の T r i t o n（登録商標）X - 1 0 0 界面活性剤（1 0 % 水溶液）に 0 . 5 g の P V D F 粉体を添加し、界面活性剤及び粉体を完全に混合し、約 6 0 m l の脱イオン水に分散させ、続いて外部超音波プローブを用いて 3 0 秒間超音波をかけることにより調製する。有核 P V D F 樹脂は、物理的に混合したラテックス（9 8 ~ 9 9 . 9 部の 3 0 % P V D F ラテックス（P V D F は、2 3 2 で A S T M D 3 8 3 5 によって測定したときに 1 0 0 s⁻¹ で 3 0 K p s の溶融粘度を有するニフッ素化ビニリデンのホモポリマーである）及び 0 . 0 5 ~ 1 部の 6 0 % P T F E ラテックス）により調製し、続いて単離し、乾燥した。無核 P V D F 樹脂は、ニフッ素化ビニリデンのホモポリマーのみを含有していた。得られた試験 P V D F 試料では、総 P V D F 重量に対して 0 ~ 2 % の範囲の核形成割合であった。次いで、試料を所望の粒度に粉碎した。

【 0 0 5 9 】

【表 3】

試験した配合物の 6 0 ° での光沢値										
		核形成 (%)	MV (μ m)	コイル配合物				スプレー配合物		
				1	2	3	4	1	2	3
比較例	PVDF 1	0	5 . 2 0	5 7	3 8	4 4	3 2	3 4	2 8	4 0
	PVDF 2	0	2 . 8 0	7 8	4 7	5 5	5 1	3 3	2 8	4 0
	PVDF 3	2	7 . 1 6	4 8	3 1	3 8	3 1	3 9	4 6	5 7
実施例 (発明)	PVDF 4	0 . 1	2 . 7 3	8 1	4 8	6 6	5 7	4 7	5 3	6 6
	PVDF 5	0 . 2	2 . 7 8	8 2	5 1	6 4	6 0	5 1	5 8	6 6
	PVDF 6	0 . 3	2 . 7 2	8 1	5 6	6 4	6 1	5 6	6 1	6 8
	PVDF 7	1	2 . 6 9	8 2	5 9	6 6	5 8	6 2	6 0	7 0
	PVDF 8	2	4 . 2 2	8 1	6 7	7 1	5 7	6 3	6 4	6 0
	PVDF 9	2	2 . 6 0	8 5	7 1	7 4	6 3	6 8	6 8	6 9

【 0 0 6 0 】

コイル及びスプレー塗布の両方を含む試験配合物全てにおいて、粒度がより小さい（M V < 5 μ m）有核 P V D F 試料で顕著な光沢が見られた。従って、より高い光沢を達成するためには、M V < 5 μ m の粒度と 0 . 1 % P T F E による核形成との組み合わせは、配合の範囲全体にわたって一般的に応用できる可能性があるとするに十分であると結論付けた。

【 0 0 6 1 】

本明細書の範囲内で、実施形態は明瞭かつ簡潔な明細書が書けるように記載しているが、複数の実施形態は、本発明から逸脱することなく様々に組み合わせたり、又は分離してもよいように意図し、理解されているものとする。例えば、本明細書に記載された全ての好ましい特徴は、本明細書に記載された本発明の全ての態様に適用可能であることは理解されているものとする。

【 0 0 6 2 】

本発明の態様は以下を包含する：

1 . 以下を含むブレンド：

a) M V 粒度が 5 ミクロン以下である粒子の形態の半結晶質フッ素化ポリマー；及び
b) 核剤。

2. 上記ブレンドは核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0.01 ~ 10 重量%の核剤を含むものである、態様 1 のブレンド。

3. 上記半結晶質フッ素化ポリマーは二フッ素化ビニリデンのホモポリマー、二フッ素化ビニリデンと、フッ素化エチレン系モノマー、非フッ素化エチレン系モノマー及び非フッ素化ジエンから成る群より選択される少なくとも 1 種のモノマーとのコポリマーである、態様 1 又は 2 のブレンド。

4. 上記ブレンドはアクリル系ポリマーを更に含むものである、態様 1 ~ 3 のいずれか 1 態様のブレンド。

5. 上記アクリル系ポリマーは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル及び(メタ)アクリル酸ブチルから成る群より選択される 1 種以上のモノマーを含むモノマーのポリマーである、態様 4 のブレンド。

6. 上記粒子の M V 粒度は 4 ミクロン以下である、態様 1 ~ 5 のいずれか 1 態様のブレンド。

7. 上記核剤はテトラフルオロエチレンホモポリマー、又はテトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のフッ素化エチレン系モノマーとのコポリマーである、態様 1 ~ 6 のいずれか 1 態様のブレンド。

8. 上記核剤の融点は半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高いものである、態様 1 ~ 7 のいずれか 1 態様のブレンド。

9. 上記核剤は M V 粒度が 5 ミクロン以下である粒子の形態にある、態様 1 ~ 8 のいずれか 1 態様のブレンド。

10. 上記半結晶質フッ素化ポリマーの溶融粘度は、232 で ASTM D3825 により測定するとき、 100 s^{-1} で少なくとも 7 Kps である、態様 1 ~ 9 のいずれか 1 態様のブレンド。

11. 以下を含むコーティング組成物：

a) M V 粒度が 5 ミクロン以下、好ましくは 4 ミクロン以下である粒子の形態の半結晶質フッ素化ポリマー；

b) 核剤；及び

c) 任意でアクリル系ポリマー。

12. 上記コーティング組成物は半結晶質フッ素化ポリマー用の少なくとも 1 種の潜在性溶剤を更に含むものである、態様 11 のコーティング組成物。

13. 上記コーティング組成物は乾燥した自由流動性粉体の形態である、態様 11 又は 12 のコーティング組成物。

14. 上記コーティング組成物は水性ラテックスの形態である、態様 11 ~ 13 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

15. 上記コーティング組成物は少なくとも 1 種の顔料を更に含むものである、態様 11 ~ 14 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

16. 上記コーティング組成物は核剤及び半結晶質フッ素化ポリマーの総重量に対して 0.01 ~ 10 重量%の核剤を含むものである、態様 11 ~ 15 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

17. 上記半結晶質フッ素化ポリマーは、二フッ素化ビニリデンのホモポリマー、又は二フッ素化ビニリデンと、フッ素化エチレン系モノマー、非フッ素化エチレン系モノマー及び非フッ素化ジエンから成る群より選択される少なくとも 1 種のモノマーとのコポリマーである、態様 11 ~ 16 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

18. アクリル系ポリマーが存在し、当該アクリル系ポリマーは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル及び(メタ)アクリル酸ブチルから成る群より選択される 1 種以上のモノマーを含むモノマーのポリマーである、態様 11 ~ 17 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

19. 上記核剤は、テトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のフッ素化エチレン性モノ

10

20

30

40

50

マーとのコポリマー、又はテトラフルオロエチレンホモポリマーである、態様 11 ~ 18 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

20 . 上記核剤の融点は上記半結晶質フッ素化ポリマーの融点より高いものである、態様 11 ~ 19 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

21 . 上記半結晶質フッ素化ポリマーの溶融粘度は、232 で ASTM D3825 により測定するとき、 100 s^{-1} で少なくとも 7 Kps である、態様 11 ~ 20 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

22 . 上記核剤は MV 粒度が 5 ミクロン以下である粒子の形態にある、態様 11 ~ 21 のいずれか 1 態様のコーティング組成物。

23 . 基材上のコーティングであって、態様 11 ~ 22 のいずれか 1 態様に従ったコーティング組成物から形成しているコーティング。

24 . コーティング組成物を形成する方法であって、半結晶質フッ素化ポリマーのラテックスと核剤のラテックスとを混合してブレンドを得る工程、当該ブレンドを凝固させて凝固ブレンドを得る工程、当該凝固ブレンドを乾燥させて粉体を得る工程、当該粉体を粉碎して MV 粒度が 5 ミクロン以下である粒子を得る工程、任意で、当該粉碎粒子とアクリル系ポリマーとを混合する工程が含まれる方法。

25 . 上記粉碎粒子は半結晶質フッ素化ポリマー用の潜在性溶剤と更に混合するものである、態様 25 の方法。

26 . 基材上にコーティングを形成する方法であって、態様 11 ~ 22 のいずれか 1 態様に従ったコーティング組成物で被覆した基材を焼成する段階が含まれる方法。

10

20

【 国際調査報告 】

PCT/US2016/039928 19.09.2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 16/39928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08L 27/16; 27/18; 33/08; C09D 127/16; 127/18 (2016.01) CPC - C09D127/12; C08L27/12; B32B27/00; C08L27/16; C09D133/00; C08L33/12; C08L33/06; C08L27/18 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) IPC(8): C08L 27/16; 27/18; 33/08; C09D 127/16; 127/18 (2016.01) CPC: C09D127/12; C08L27/12; B32B27/00; C08L27/16; C09D133/00; C08L33/12; C08L33/06; C08L27/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 428/421, 428/422, 524/522, 524/523, 524/91, 524/52 (Keyword limited, terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, Google Scholar (NPL); Keywords: coating composition, high gloss, latex, semi-crystalline fluoropolymer, vinylidene difluoride, polymer/copolymer, acrylic/acrylate/methacrylate, PTFE/polytetrafluoroethylene, nucleating agent		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/0032968 A1 (Drujon et al.) 10 February 2005 (10.02.2005) para [0001], [0004], [0007], [0014]-[0020], [0080]-[0088], [0089], [0091], [0095], [0096], [0099], [0104], [0108], [0118], [0123], [0125], [0126], [0129]	1-27
Y	US 2011/0021698 A1 (Vyorykka et al.) 27 January 2011 (27.01.2011) para [0005], [0059]	1-27
Y	WO 2015/031569 A1 (Arkema, Inc.) 05 March 2015 (05.03.2015) pg 1, ln 4-17; pg 8, ln 7-27	10, 22
A	WO 2015/042555 A1 (Arkema, Inc.) 26 March 2015 (26.03.2015) entire document	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 24 August 2016 (24.08.2016)		Date of mailing of the international search report 19 SEP 2016
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
C 0 9 D 5/02 (2006.01)	C 0 9 D	5/02		
C 0 9 D 7/65 (2018.01)	C 0 9 D	7/65		
C 0 9 D 5/03 (2006.01)	C 0 9 D	5/03		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72) 発明者 クルト・エイ・ウッド

アメリカ合衆国 1 9 0 0 1 ペンシルベニア州アピントン、キース・ロード 1 8 7 1

(72) 発明者 ジェフリー・エイチ・イエン

アメリカ合衆国 0 8 8 5 ニュージャージー州ウールウィッチ・タウンシップ、ガーウィン・ロード 2 6 4

(72) 発明者 メディ・デュラリ

アメリカ合衆国 1 9 3 8 0 ペンシルベニア州ウエスト・チェスター、ウエスト・ウッドバンク・ウェイ 1 5 0 8

(72) 発明者 スコット・ガボリ

アメリカ合衆国 1 9 4 2 2 ペンシルベニア州ブルー・ベル、ハンター・ドライブ 1 2 0 1

F ターム (参考) 4J002 BD141 BD153 BG042 BG062 FD203 GH01

4J038 CD091 CD101 CD111 CF002 CG002 CH002 CJ002 HA166 JA25 JA54

KA06 KA08 KA20 LA06 MA02 MA10 MA14 NA01 PA06 PA19

PC02