(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월27일
(11) 등록번호 10-0972721
(24) 등록일자 2010년07월21일

(51) Int. Cl.
C09D 127/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0033536
(22) 출원일자 2008년04월11일
심사청구일자 2008년04월11일
(65) 공개번호 10-2008-0092860
(43) 공개일자 2008년10월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-00105049 2007년04월12일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP15047911 A*
JP07331012 A*
JP10007973 A
JP2000343656 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카시 키타구 나까자끼니시 2쵸메 4반 12고우메다센터빌딩
(72) 발명자
요네이, 야스시
일본 566-8585 오사까후 세쯔시 니시히또쯔야 1-1 다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼 내
데라사까, 기요따로
일본 566-8585 오사까후 세쯔시 니시히또쯔야 1-1 다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 정기주

(54) 수성 분산체의 제조 방법, 수성 분산체, 불소 수지 도료조성물, 및 도장 물품

(57) 요 약

본 발명의 목적은 미소한 입경을 갖는 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

본 발명은 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체의 제조 방법으로서, 불소 수지 입자를 기체 분위기하에서 분쇄하는 공정 (1), 및 상기 공정 (1)에서 분쇄된 불소 수지 입자를 수성 매체에 분산시키고, 50 내지 10000 kg/cm^{2}의 압력하에서 폭 50 내지 500 ㎛의 통로를 통과시킴으로써 불소 수지 입자를 추가로 분쇄하는 공정 (2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법이다.

본 발명은 또한, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자, 물, 계면활성제 및 글리콜계 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 수지 도료 조성물이다.

(72) 발명자

아사이, 마나부

일본 566-8585 오사까후 세쯔시 니시히또쯔야 1-1 다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼 내

후와, 츠네히꼬

일본 566-8585 오사까후 세쯔시 니시히또쯔야 1-1 다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼 내

도리이, 히로시

일본 566-8585 오사까후 세쯔시 니시히또쯔야 1-1 다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼 내

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00137137 2007년05월23일 일본(JP)

JP-P-2007-00275264 2007년10월23일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체의 제조 방법으로서,

불소 수지 입자를 기체 분위기하에서 분쇄하는 공정 (1), 및

상기 공정 (1)에서 분쇄된 불소 수지 입자를 수성 매체에 분산시키고, 50 내지 10000 kg/cm^{2}의 압력하에서 폭 50 내지 500 ㎛의 통로를 통과시킴으로써 불소 수지 입자를 추가로 분쇄하는 공정 (2)

를 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 분산체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 공정 (1)이, 불소 수지 입자의 98% 적산 입경이 공정 (2)의 통로의 폭 이하가 될 때까지 분쇄하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 (1)이, 98% 적산 입경이 100 내지 2000 ㎛이고 평균 입경이 25 내지 1000 ㎛인 불소 수지 입자를 분쇄하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 매체가 물과 계면활성제를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 매체가 물과 아세틸렌계 계면활성제를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 (1)이, 액체를 포함하지 않는 상태에서 고형물을 분쇄하는 장치를 이용하여 분쇄하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 (1)에서 분쇄된 불소 수지 입자가, 98% 적산 입경이 공정 (2)의 통로의 폭 이하인 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가, 현탁 중합에 의해 얻어진 불소 수지를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐, 퍼플루오로알킬비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 에틸렌성 단량체를 중합함으로써 얻어지는 불소 함유 중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가, 카르복실기, 카르보닐기, 히드록실기, 카르복실산염기, 카르복시에스테르기, 에폭시기, 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체와, 상기 관능기를 갖지 않는 불소 함유 에틸렌성 단량체를 공중합하여 얻어지는 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 관능기를 갖지 않는 불소 함유 에틸렌성 단량체가, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐, 퍼플루오로알킬비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 에틸렌성 단량체인 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가, 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/클로로트리플루오로에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가 관능기 함유 퍼플루오로 중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지 입자가 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 16

98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛, 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 수성 분산체.

청구항 17

98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자, 물, 계면 활성제 및 글리콜계 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 수지 도료 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 불소 수지 입자가 고압 유화 분쇄법에 의해 얻어지는 것인 불소 수지 도료 조성물.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 기재된 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 피복층을 갖는 것을 특징으로 하는 도장 물품.

청구항 20

제19항에 있어서, 사무 자동화 기기용 내열 롤, 벨트 또는 필름인 도장 물품.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수성 분산체의 제조 방법, 수성 분산체, 불소 수지 도료 조성물 및 도장 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 불소 수지는 내열성, 내약품성을 갖는 동시에, 표면 에너지가 다른 고분자 화합물에 비해 낮아, 일반적으로 물질이 부착되기 어려운 성질을 갖고 있다. 이 성질을 이용하여, 불소 수지를 함유하는 도료는 비점착성이 필요한 다양한 분야에서 이용되고 있다.

[0003] 불소 수지를 도료용 수지로서 사용하는 경우의 사용 방법의 일례로서, 불소 수지 입자를 수성 매체에 분산시켜 수성 도료로서 사용하는 방법을 들 수 있다. 이러한 불소계 도료는 다양한 용도로 사용되고 있고, 용도에 따라서는 1 내지 10 ㎛의 박막 도장을 행할 것이 요구되는 경우가 있다. 그러나, 상술한 바와 같은 수 분산계 도료는 도막의 막 두께를 수지 입자의 입경 이하로 하는 것이 곤란하기 때문에, 불소 수지 입자의 입경을 작게 할 필요가 있고, 98% 적산 입경(입경으로부터 환산한 부피의 최소점으로부터의 적산치가 98%인 점의 입경)이 10 ㎛ 이하, 평균 입경이 5 ㎛ 이하인 불소 수지 입자가 바람직하다.

[0004] 유화 중합으로 얻어진 불소 수지 입자는 미소하지만, 중합시에 퍼플루오로옥탄산암모늄염 등의 불소계 계면활성제를 이용할 필요가 있기 때문에, 얻어지는 수성 분산체 내에 불소계 계면활성제가 잔류하여, 환경면에서 반드시 바람직한 것은 아니었다. 또한, 유화 중합에 의해 얻어지는 불소 수지 입자 분산액은 불소 수지 입자의 평균 입경이 0.3 ㎛보다 작기 때문에 도막에 균열이 생기기 쉽고, 또한 농도 농축이 곤란하기 때문에, 도료로서 그대로 이용하면 도장 효율이 떨어지는 문제가 있었다. 한편, 현탁 중합에 의해 얻어진 불소 수지 입자를 분쇄하는 경우, 통상적인 분쇄에서는 98% 적산 입경을 30 ㎛ 정도, 평균 입경을 15 ㎛ 정도로 하는 것이 한계였다.

[0005] 불소 수지의 수성 분산체를 얻는 방법으로서, 예비 유화 혼합액을 고압하에서 좁은 유로 내의 평면부에 충돌시키거나, 또는 상기 혼합액끼리 충돌시킴으로써 유화시키는 장치를 사용하는 방법이 기재되어 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 참조). 그러나, 이 방법은 용제에 용해시킨 불소 수지와 물을 분산 유화시키는 것으로서, 불소 수지 입자를 미립자화하여 분산시키고 있는 것은 아니다.

[0006] 불소 수지의 수성 분산체를 얻는 방법으로서는 또한, 불소 수지 입자를 고압에서 좁은 노즐을 통과시킴으로써 분산시키면서, 매체를 이용한 샌드 밀에 의해 분산시키는 것이 기재되어 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 2 참조). 그러나, 이 방법은 입경이 비교적 큰 불소 수지 입자를 분산시키고자 하면, 노즐이 폐색되는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 불소 수지는 사무 자동화(OA) 기기(예를 들면, 복사기, 프린터 등)에 사용되는 내열 롤, 벨트 또는 필름 표면의 피막으로서도 이용되고 있지만, 마모에 의해 비점착성이 저하되는 문제가 있었다.

[0008] 이에, 비점착성의 내구성을 향상시키기 위해, 내열성 수지 또는 고무 상에 불소 수지 분체를 베이스로 한 수성 도료 조성물을 피복하는 것이 시도되고 있지만(예를 들면, 하기 특허 문헌 3 참조), 불소 수지 표층 피막이 너무 두꺼워서 기재 추종성이 부족하여, 기재 열팽창 등에 의한 균열 등의 피막 결함이 발생하는 문제가 있었다.

[0009] 또한, 박막화 측면에서, 기재 상에 유화 중합에 의해 중합된 불소 수지 디스퍼전으로부터 제조되는 도료 조성물을 피복하는 것이 시도되고 있지만(예를 들면, 하기 특허 문헌 4 참조), 유화제(PFOA) 규제의 문제 및 박막이면서 저분자량이기 때문에 구동 내구성이 있는 피막을 얻을 수 없는 문제가 있었다.

[0010] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 (평)05-112653호 공보

[0011] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 (평)08-179543호 공보

[0012] [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 제2001-54761호 공보

[0013] [특허 문헌 4] 일본 특허 공개 제2003-47911호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 상기 현실을 감안하여, 미소한 입경을 갖는 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

[0015] 본 발명의 목적은 또한, 상기 현실을 감안하여, 박막이면서 평활하고, 내마모성, 비점착의 내구성이 우수한 불소 수지 피복층을 형성할 수 있는 불소 수지 도료 조성물을 제공하는 것이기도 하다.

[0016] 본 발명의 목적은 또한, 박막이면서 평활하고, 내마모성, 비점착의 내구성이 우수한 불소 수지 피복층을 갖는 도장 물품을 제공하는 것이기도 하다.

과제 해결수단

[0017] 본 발명은, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체의 제조 방법으로서, 불소 수지 입자를 기체 분위기하에서 분쇄하는 공정 (1), 및 상기 공정 (1)에서 분쇄된 불소 수지 입자를 수성 매체에 분산시키고, 50 내지 10000 kg/cm^2의 압력하에서 폭 50 내지 500 ㎛의 통로를 통과시킴으로써 불소 수지 입자를 추가로 분쇄하는 공정 (2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법이다.

[0018] 본 발명은 또한, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 수성 분산체이기도 하다.

[0019] 본 발명은 또한, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자, 물, 계면활성제 및 글리콜계 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 수지 도료 조성물이기도 하다.

[0020] 본 발명은 또한, 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 피복층을 갖는 것을 특징으로 하는 도장 물품이기도 하다.

효 과

[0021] 본 발명의 제조 방법은 본원에 기재된 구성을 포함하기 때문에, 입경이 작은 불소 수지 입자의 수성 분산체를 얻을 수 있다. 본 발명의 수성 분산체는 입경이 작은 불소 수지 입자가 분산되어 있기 때문에, 균열성(균열이 발생하지 않는 성능)이 우수한 박막의 도막을 얻을 수 있다.

[0022] 본 발명의 불소 수지 도료 조성물은 박막이면서 평활하고, 내마모성, 비점착의 내구성이 우수한 불소 수지 피복층을 형성할 수 있다. 본 발명의 도장 물품은 불소 수지 피복층이 박막이면서 평활하고, 내마모성, 비점착의 내구성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0024] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 98% 적산 입경이 100 내지 2000 ㎛이고 평균 입경이 25 내지 1000 ㎛인 불소 수지 입자로부터, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체를 얻을 수 있다. 종래, 98% 적산 입경이 100 내지 2000 ㎛이고 평균 입경이 25 내지 1000 ㎛인 불소 수지 입자를 출발 원료로 하여, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체를 얻을 수는 없었고, 이러한 입경이 작은 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체는 거의 알려져 있지 않았다.

[0025] 본 발명의 제조 방법은 분쇄 수단으로서 고압에서 좁은 통로를 통과시키는 것, 추가로 전처리를 실시하고 나서 좁은 통로를 통과시키는 것, 전처리를 건식 분쇄로 한 것, 이들을 조합하는 것으로, 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 수성 분산체를 얻을 수 있었던 것이다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 수성 분산체를 도료 용도로 이용하면, 도장 효율이 우수한 고농도 도료를 제조할 수 있고, 10 ㎛ 이하의 박막을 얻는 것도 가능하고, 얻어지는 도막은 균열성 및 마무리성이 우수해진다.

[0026] 또한, 본 발명의 불소 수지 도료 조성물은 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자를 포함하는 것이기 때문에, 종래의 분쇄 방법에 의해 분쇄된 불소 수지, 또는 유화 중합에 의해 얻어지는 디스퍼전으로부터 만들어지는 도료 조성물에 비하여, 박막이면서 평활하고, 내마모성, 비점착의 내구성이 우수한 도막을 얻을 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 도장 물품은 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능

한 불소 수지 입자가 분산된 도료 조성물로부터 형성된 피복층을 갖는 것을 특징으로 하는 것이기 때문에, 종래의 분쇄 방법에 의해 분쇄한 불소 수지, 또는 유화 중합에 의해 얻어지는 디스퍼전으로부터 만들어지는 도료 조성물로부터 형성된 도막을 갖는 물품에 비해, 불소 수지 피복층이 박막이면서 평활하고, 내마모성, 비점착의 내구성이 우수한 것이다.

[0028] 본 발명의 제조 방법은 불소 수지 입자를 기체 분위기하에서 분쇄(이하, 건식 분쇄라 함)하는 공정 (1)을 행하는 것이다. 중합이 끝난 수성 분산체나 습식 분쇄 후의 수성 분산체를 고압에서 좁은 통로를 통과시키더라도 분쇄가 효율적으로 진행되는 않는다는 문제가 발생한다. 그 이유는 명확하지 않지만, 불소 수지 입자는 부드럽고 섬유화하기 쉽기 때문에, 무기계 입자처럼 분쇄되기는 어렵다고 생각되는 점, 및 불소 수지의 수성 분산체는 거품이 발생하면 소포되기 어렵고, 중합시나 습식 분쇄시에 거품이 발생하면, 그 거품이 좁은 통로를 통과할 때에 가해지는 에너지를 흡수하여 분쇄가 저해되는 점이 이유가 아닐까 추측된다. 본 발명의 제조 방법은 건식 분쇄를 전처리로서 채용함으로써 이 문제를 해결하여, 고압에서 좁은 통로를 통과시키는 것에 의한 분쇄를 효율적으로 진행시키는 것이다.

[0029] 상기 건식 분쇄는 기체 분위기하에서 불소 수지 입자끼리 또는 불소 수지 입자와 벽이나 물건을 충돌시키고, 그 충돌력이나 마찰력 등으로 입자를 분쇄하는 것이다. 상기 건식 분쇄는 액체를 포함하지 않는 상태에서 고형물을 분쇄하는 장치를 이용하여 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 비드(매체) 밀, 제트 밀, 롤러 밀, 커터 밀, 햄머 밀 등의 분쇄 장치를 이용하여 행할 수 있다.

[0030] 상기 공정 (1)은 불소 수지 입자의 98% 적산 입경이 통로의 폭 이하가 될 때까지 분쇄하는 것이 바람직하고, 상기 폭의 80% 이하, 보다 바람직하게는 50% 이하의 크기가 될 때까지 행하는 것이 보다 바람직하다. 98% 적산 입경이 통로의 폭을 초과하면, 통로에 입자가 폐색하는 등, 공정 (2)의 분쇄를 원활히 행할 수 없을 우려가 있다. 상기 공정 (1)에서 분쇄된 불소 수지 입자는 98% 적산 입경이 통로의 폭 이하인 것이 바람직하고, 60 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 입경을 얻는 것이 곤란한 점에서 습식 분쇄는 바람직하지 않다.

[0031] 상기 "통로"의 형상은 특별히 제한되지 않고, 원통형 또는 다면체형일 수 있고, 소위 노즐이라 불리는 것일 수 있다. 상기 "통로의 폭"이란, 통로 중 가장 단면적이 작은 개소의 최대의 단면 직경을 말한다. 예를 들면, 통로의 단면이 진원인 경우에는 그 통로 중 가장 좁은 개소의 직경을 말하고, 타원인 경우에는 그 통로 중 가장 좁은 개소의 장축의 길이를 말하며, 다각형인 경우에는 그 통로 중 가장 좁은 개소의 가장 긴 대각선의 길이를 말한다.

[0032] 상기 98% 적산 입경이란, 입경으로부터 환산한 부피의 최소점으로부터의 적산치가 98%인 점의 입경을 말한다. 본 명세서에 있어서, 공정 (1)에서 분쇄한 불소 수지 입자의 98% 적산 입경 및 평균 입경은 습식 플로우 시스템에 의한 레이저 회절식 입도 분포 해석 장치에 의해, 현탁액 시료의 광 산란 강도 분포로부터 미(Mie)의 이론에 기초하여 해석, 연산하여 결정되는 것이다.

[0033] 상기 불소 수지 입자를 원하는 입경으로 하기 위해, 체나 풍력에 의한 분급을 행할 수 있다. 건식 분쇄에 의해 얻어진 입자는 용이하게 분급할 수 있기 때문에, 분급이 비교적 곤란한 습식 분쇄와 비교하여 유리하다.

[0034] 공정 (1)은 98% 적산 입경이 100 내지 2000 ㎛이고 평균 입경이 25 내지 1000 ㎛인 불소 수지 입자를 건식 분쇄하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 불소 수지 입자를 구성하는 불소 수지의 중합 방법은 특별히 제한되지 않고, 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 유화 중합 등을 들 수 있다. 상기 중합에 있어서, 온도, 압력 등의 각 조건, 중합 개시제나 그 밖의 첨가제는 원하는 불소 수지의 조성이나 양에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0036] 상기 불소 수지는, 얻어지는 도막의 물성이 우수한 점에서, 현탁 중합에 의해 얻어진 것이 바람직하다. 현탁 중합에 의해 얻어진 불소 수지는 통상적인 방법으로 응석·건조함으로써, 98% 적산 입경이 100 내지 2000 ㎛이고 평균 입경이 25 내지 1000 ㎛인 불소 수지 입자로 할 수 있다.

[0037] 상기 불소 수지 입자는 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐, 퍼플루오로알킬비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 에틸렌성 단량체를 중합함으로써 얻어지는 불소 함유 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 불소 수지 입자는, 기재와의 접착성이 얻어지는 점에서, 카르복실기, 카르보닐기, 히드록실기, 카르복실산 염기, 카르복시에스테르기, 에폭시기, 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 관능

기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체와, 상기 관능기를 갖지 않는 불소 함유 에틸렌성 단량체를 공중합하여 얻어지는 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 관능기를 갖지 않는 불소 함유 에틸렌성 단량체는 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐, 퍼플루오로알킬비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 에틸렌성 단량체인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 불소 수지 입자는 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/클로로트리플루오로에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/에틸렌/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/비닐리덴플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 상기 불소 수지 입자는 퍼플루오로 중합체를 포함하는 것이 바람직하고, 기재와 탑 코트 사이의 결합제로서 이용하는 경우에는 관능기 함유 퍼플루오로 중합체를 포함하는 것이 바람직하고, OA 롤 등의 탑 코트로서 이용하는 경우에는 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체[PFA]를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체를 포함하는 것도 바람직하다.

[0042] 상기 관능기로서는 특별히 제한되지 않고, 카르복실기, 카르보닐기, 히드록실기, 카르복실산염기, 카르복시에스테르기, 에폭시기, 아미노기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 접착성과 안정성이 우수한 점에서 히드록실기가 바람직하다. 상기 중합체는 상기 관능기를 갖는 것인 경우, 상기 관능기를 주쇄 말단 또는 측쇄 중 어느 하나에 갖는 것일 수도 있고, 주쇄 말단 및 측쇄의 양쪽에 갖는 것일 수도 있다.

[0043] 상기 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체는 상술한 관능기를 갖는 불소 함유 에틸렌성 단량체이고, 히드록실기를 갖는 불소 함유 에틸렌성 단량체인 것이 바람직하다. 상기 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체로서는, 예를 들면 국제 공개 제98/51495호 팜플렛에 기재된 것을 들 수 있고, 하기 화학식으로 표시되는 단량체가 바람직하다.

[0044] $$CX_2=CX^1-R_f-CH_2OH$$

[0045] (X, X^1은 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자 또는 불소 원자이고, R_f는 탄소수 1 내지 40의 2가의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 40의 불소 함유 옥시 알킬렌기, 탄소수 1 내지 40의 에테르 결합을 포함하는 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 1 내지 40의 에테르 결합을 포함하는 불소 함유 옥시 알킬렌기를 나타냄)

[0046] 상기 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 단량체는 중합체 중의 단량체 전량의 0.05 내지 30몰%인 것이 바람직하다.

[0047] 본 발명의 제조 방법은 상기 공정 (1)에서 분쇄된 불소 수지 입자를 수성 매체에 분산시키고, 50 내지 10000 kg/cm^2의 압력하에서 폭 50 내지 500 ㎛의 통로를 통과시킴으로써 불소 수지 입자를 추가로 분쇄하는 공정 (2)를 포함하는 것이다.

[0048] 상기 공정 (2)는 불소 수지 입자를 분산시킨 수성 매체를 50 내지 10000 kg/cm^2의 압력하에서 폭 50 내지 500 ㎛의 통로에 통과시킴으로써, 불소 수지 입자에 에너지를 가하고, 분쇄하는 것이다. 즉, 불소 수지 입자가 고압에서 좁은 통로를 통과할 때의 충격력이나 진공 작용에 의한 공동 현상 등에 의해 분쇄, 분산, 유화된다. 공정 (2)는 필요에 따라 복수회 반복 수행할 수 있다.

[0049] 공정 (2)는 50 내지 10000 kg/cm^2의 압력하에서 폭 50 내지 500 ㎛의 통로를 통과시키는 것이다. 상기 압력은

100 내지 5000 kg/cm^{2}인 것이 바람직하고, 300 내지 3000 kg/cm^{2}인 것이 보다 바람직하다. 상기 압력이 너무 낮으면, 분쇄가 불충분해질 우려가 있고, 상기 압력이 너무 높으면, 압력에 걸맞는 효과가 얻어지지 않아 경제적이지 않다. 상기 통로의 폭은, 가하는 압력이나 불소 수지 입자의 입경 등에 따라 다르지만, 70 내지 300 ㎛인 것이 바람직하다.

[0050] 상기 통로를 통과시켜 분쇄하는 방법으로서는, (1) 불소 수지 입자가 분산된 수성 매체에 초고압의 압력 에너지를 부여하고, 도중에 2 유로로 분지시키고, 다시 합류하는 부분에서 대향 충돌시켜 분쇄·분산·유화를 행하는 방법(분사 대향 충돌법), (2) 제어 노즐로 고압화된 수성 매체를 분출시키고, 다단 감압부에서 고압으로부터 상압 상태로 단계적으로 압력을 내리면서 분쇄·분산·유화를 행하는 방법(관통법) 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 수성 매체로서는 특별히 제한되지 않고, 물, 알코올 등의 유기 용매, 계면활성제 등을 포함하는 것을 들 수 있고, 분쇄를 효율적으로 행할 수 있는 점에서, 상기 불소 수지를 용해시키지 않는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 수성 매체는 물과 계면활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제로서는, 탄화수소계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 규소계 계면활성제, 아세틸렌계 계면활성제 등을 들 수 있다. 상기 계면활성제는 규소계 계면활성제, 아세틸렌계 계면활성제, 불소계 계면활성제 중 1종 이상, 또는 이들과 탄화수소계 계면활성제를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 수성 매체는 도장막의 가열 건조 후에 도막 중에 계면활성제가 잔존하지 않으면서 환경에 영향이 적은 점에서, 물과 아세틸렌계 계면활성제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0053] 본 발명의 수성 분산액은 액의 보존 안정성, 도장성, 도막 성능의 향상 등을 목적으로, 일반적인 도료용 조성물에 이용되는 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제로서는 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 수성 분산액을 이용함으로써 얻어지는 후술하는 용도에 따라 선택되며, 예를 들면 레벨링제, 고체 윤활제, 마이카 등의 충전재, 카본 블랙, 산화티탄, 산화철 등의 안료, 안료 분산제, 침강 방지제, 수분 흡수제, 표면 조정제, 요변성 부여제, 점도 조절제, 겔화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 가소제, 색 분리 방지제, 피막 방지제, 찰상 방지제, 곰팡이 방지제, 항균제, 산화 방지제, 대전 방지제, 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0054] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 수성 분산체는 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛, 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산된 것이다. 본 발명의 제조 방법은 상기 98% 적산 입경을 바람직하게는 1 내지 5 ㎛, 보다 바람직하게는 1 내지 3 ㎛로 할 수 있고, 상기 평균 입경을 바람직하게는 0.3 내지 1 ㎛로 할 수 있다.

[0055] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 수성 분산체 내의 불소 수지 입자의 98% 적산 입경 및 평균 입경은 원심 침강식 입도 분포 측정 장치에 의해, 액체 중의 입자를 강제적으로 침강시켜 그 침강 상태를 광 투과법으로 측정하고, 스톡스의 침강식에 따라 미의 이론에 기초하여 해석, 연산하여 결정되는 것이다.

[0056] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 수성 분산체는 불소 수지 입자의 입경이 상기 범위 내이기 때문에, 분쇄 전의 분산액과 비교하여 입자의 침강이 느리고, 또한 침강하더라도 고결(견고하게 응집되어 재분산이 곤란한 상태로 되는 것)을 일으키기 어려운 우수한 효과를 발휘한다. 또한, 입경이 작기 때문에, 입자끼리의 상호 작용이 작용하여, 요변성이 높아짐에 따라 침강을 방지하는 우수한 효과도 발휘한다.

[0057] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 수성 분산체는 수송 효율이나 도장 효율이 우수한 점에서, 고형분 농도가 15 질량% 이상인 것이 바람직하고, 18 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 상기 범위 내이면, 50 질량% 이하로 할 수 있다.

[0058] 본 발명에 있어서, 수성 분산체의 고형분 농도는 가열 잔존 질량 측정법에 의해 측정하는 것이다.

[0059] 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛, 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 불소 수지 입자가 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 수성 분산체도 본 발명의 하나이다. 본 발명의 수성 분산체는 바람직하게는 상술한 본 발명의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0060] 본 발명의 수성 분산체는 입경이 상기 범위 내에 있기 때문에, 도료로서 이용한 경우에 스프레이 도장이 용이하고, 균열성이 우수한 박막의 도막이 얻어지는 이점이 있다. 상기 평균 입경이 0.3 ㎛ 미만이면, 균열의 발생이 많아지고, 98% 적산 입경이 10 ㎛를 초과하면, 10 ㎛ 이하의 박막을 균일하게 도장할 수 없는 문제가 있다.

[0061] 본 발명의 수성 분산체는 또한, 통상적인 도료에서 이용되는 도장 방법에 의해 도장할 수 있고, 상기 도장 방법으로서는, 롤 도장, 닥터 블레이드에 의한 도장, 딥(침지) 도장, 함침 도장, 스핀 플로우 도장, 커튼 플로우 도장 등을 들 수 있다.

[0062] 본 발명의 수성 분산체는 상기 98% 적산 입경이 1 내지 5 ㎛인 것이 바람직하고, 1 내지 3 ㎛인 것이 보다 바람직하고, 상기 평균 입경이 0.4 내지 1 ㎛인 것이 바람직하다. 본 발명의 수성 분산체는 수송 효율이나 도장 효율이 우수한 점에서, 중합 후에 농축 공정을 경유하지 않는 수성 분산체에 대한 불소 수지 고형분 농도가 15 질량% 이상인 것이 바람직하고, 18 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 상기 범위 내이면, 50 질량% 이하일 수 있다.

[0063] 도장 방법이나 요구되는 막 두께에 따라서 15% 이하의 낮은 농도로도 적합하게 사용된다.

[0064] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 수성 분산체 및 본 발명의 수성 분산체는 주방 기기, 사무 자동화 기기 등의 도료 원료로서 바람직하게 사용할 수 있고, 불소 수지가 PFA인 경우, 프린터나 복사기로의 정착부 표층 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 불소 수지가 관능기 함유 불소 수지인 경우, 범용 수지 또는 금속과 PTFE, PFA 등의 불소 수지와의 접착성을 향상시키는 용도나, 금속 기재와의 강고한 접착성이 필요한 용도에 바람직하게 사용할 수 있고, 예를 들면 복사 롤의 표층재인 PFA와 기재와의 접착재, 다이어프램막재 등에서의 폴리이미드와 PTFE 시트와의 적층재, 탱크의 라이닝 용도에서의 SUS와 PTFE의 접착재, 금속 인서트 PTFE의 금속과 PTFE의 접착재, 유리 박편 분산 PTFE에서의 유리와 PTFE의 접착재, 인쇄 기판 용도에서의 동박과 불소 수지의 접착재, 전지용 포장재에서의 알루미늄 기재의 접착재, 집전 기능 재료에서의 도전층과의 적층재, 건축물용의 고내구성 방수 시트에서의 PTFE와의 적층재, 자동차의 산소 센서에서의 PTFE와 불소 고무의 접착재, 전선용 금속 심선의 표면에 도포하여, PTFE 등의 용융계 불소 수지 피복재와 심선의 밀착성 부여재 등으로서 특히 적합하다.

[0065] 본 발명의 불소 수지 도료 조성물은 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자, 물, 계면활성제 및 글리콜계 용제를 포함하는 것이다.

[0066] 상기 불소 수지 도료 조성물은 본 발명의 제조 방법에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.

[0067] 상기 불소 수지 도료 조성물은 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자가 분산된 것이고, 추가로 물, 계면활성제 및 글리콜계 용제를 포함하는 것이다. 상기 98% 적산 입경은 1 내지 5 ㎛인 것이 바람직하고, 1 내지 3 ㎛인 것이 보다 바람직하고, 상기 평균 입경은 0.5 내지 5 ㎛인 것이 바람직하고, 0.5 내지 1 ㎛인 것이 보다 바람직하다.

[0068] 상기 불소 수지 도료 조성물 중의 불소 수지 입자의 98% 적산 입경 및 평균 입경은 원심 침강식 입도 분포 측정 장치에 의해, 액체 중의 입자를 강제적으로 침강시켜 그 침강 상태를 광 투과법으로 측정하고, 스톡스의 침강식에 따라 미의 이론에 기초하여 해석, 연산하여 결정되는 것이다.

[0069] 98% 적산 입경이 1 내지 10 ㎛이고 평균 입경이 0.3 내지 5 ㎛인 용융 가공 가능한 불소 수지 입자가 분산된 불소 수지 도료 조성물은 상기 공정 (1), 및 공정 (2)를 포함하는 제조 방법에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 상기 제조 방법은, 필요에 따라 도료 조성물에 필요한 성분을 첨가하는 공정을 갖는 것일 수도 있다.

[0070] 상기 불소 수지 입자를 구성하는 불소 수지의 중합 방법은 특별히 제한되지 않고, 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 유화 중합 등을 들 수 있다. 상기 중합에 있어서, 온도, 압력 등의 각 조건, 중합 개시제나 그 밖의 첨가제는 원하는 불소 수지의 조성이나 양에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0071] 상기 불소 수지는, 얻어지는 도막의 물성이 우수한 점에서, 현탁 중합에 의해 얻어진 것이 바람직하다. 현탁 중합에 의해 얻어진 불소 수지는 통상적인 방법으로 응석·건조함으로써, 98% 적산 입경이 100 내지 2000 ㎛이고 평균 입경이 25 내지 1000 ㎛인 불소 수지 입자로 할 수 있다.

[0072] 본 발명에 이용되는 불소 수지는 융점 320℃ 이하의 용융 가공 가능한 불소 수지인 것이 바람직하고, 예를 들면 테트라플루오로에틸렌[TFE]/헥사플루오로프로필렌[HFP]공중합체[FEP], TFE/알킬비닐에테르 공중합체[PFA], TFE/HFP/알킬비닐에테르 공중합체[EPA], TFE/클로로트리플루오로에틸렌[CTFE] 공중합체, TFE/에틸렌 공중합체[ETFE], 폴리불화비닐리덴[PVdF], 분자량 30만 이하의 테트라플루오로에틸렌[LMW-PTFE] 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 알킬비닐에테르로서는 하기 화학식 (i) 내지 (v)를 예시할 수 있다.

[0074] 화학식 (i): $CF_2=CFO(CF_2)_nCF_3$ (n=1~9)

[0075] 화학식 (ii): $CF_2=CFO(CF_2CF_2CF_2O)_m-CF_2CF_2CF$ ($1 \leqq m \leqq 5$)

[0076] 화학식 (iii): $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)]_m-CF_2CF_2CF_3$ ($1 \leqq m \leqq 5$)

[0077] 화학식 (iv): $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)]_m-CF_2CF_2CH_2I$ $(1 \leqq m \leqq 5)$

[0078] 화학식 (v): $CF_2=CFOCF_2OCH_2(CF_2)_kX$ $(k=1\sim12, X=H, F 또는 Cl)$

[0079] 상기 불소 수지로서는 비점착성, 표면 평활성 면에서 FEP, PFA 또는 EPA가 바람직하고, 내열성 면에서 PFA가 바람직하다.

[0080] 상기 불소 수지 도료 조성물에서의 불소 수지의 배합량은 전체 조성물 질량의 10 내지 80 질량%, 바람직하게는 15 내지 75 질량%, 보다 바람직하게는 20 내지 50 질량%이다. 불소 수지의 배합량이 상기 하한보다 적으면, 점도가 너무 낮아서 물품 표면에 도장하더라도 바로 흘러내림이 발생하고, 또한 두꺼운 칠도 생기지 않는다. 한편, 불소 수지의 배합량이 너무 많으면, 도료 조성물이 유동성이 되지 않아 도장할 수 없다. 구체적인 배합량은 도장 방법이나 막 두께의 조정 등을 고려하여 상술한 범위 내에서 적절히 선정하면 되지만, 스프레이 도장 등의 경우에는 비교적 저농도로 하고, 한편 가압 도장 등의 경우에는 페이스트 형상이 되는 50 질량% 이상으로 하는 것이 좋다.

[0081] 본 발명에 있어서, 수성 분산체의 고형분 농도는 가열 잔존 질량 측정법에 의해 측정하는 것이다.

[0082] 상기 수성 매체로서는 특별히 제한되지 않고, 물, 수용성 용매, 알코올 등의 유기 용매, 계면활성제 등을 포함하는 것을 들 수 있고, 분쇄를 효율적으로 행할 수 있는 점에서, 상기 불소 수지를 용해시키지 않는 것이 바람직하다. 수용성 용매, 계면활성제 및 후술하는 각종 첨가제는 상기 공정 (2)에서 첨가할 수도 있고, 상기 공정 (2) 후에, 원하는 도료 조성이 되도록 첨가하여, 본 발명의 불소 수지 도료 조성물로 할 수도 있다.

[0083] 상기 수용성 용매는 상기 불소 수지를 적시는 기능을 갖고, 게다가 고비점인 것은 도장 후의 건조시에 수지끼리 연결하여 균열의 발생을 방지하는 건조 지연제로서 작용한다. 고비점 용매라도 불소 수지의 소성 온도에서는 증발되기 때문에, 피복막에 악영향을 미치지 않는다. 상기 수용성 용매의 구체예로서는, 비점이 100℃까지인 저비점 유기 용매로서, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, sec-부탄올, t-부탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등; 비점이 100 내지 150℃인 중비점 유기 용매로서, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등; 비점이 150℃ 이상인 고비점 유기 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 디메틸카르비톨, 부틸디카르비톨, 부틸셀로솔브, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 또한, 이들 수용성 용제는 1종 또는 2종 이상의 것을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 수용성 용매로서는 고비점 유기 용매가 바람직하고, 그 중에서도 글리콜계 용매가 불소 수지 도료 조성물의 분산 안정성, 안전성 면에서 보다 바람직하다.

[0084] 상기 수용성 용매의 배합량은 바람직하게는 전체 수(水)량의 0.5 내지 50 질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 30 질량%이다. 저비점 유기 용매의 경우, 배합량이 너무 적으면 거품의 끌어들임 등이 발생하기 쉬워지고, 너무 많으면 조성물 전체가 인화성이 되어 수성 분산 조성물의 이점이 손상된다. 중비점 유기 용매의 경우, 배합량이 너무 많으면 소성 후에도 피복막 중에 잔류하여 악영향을 미칠 수 있고, 너무 적으면 도포 후의 건조시에 불소 수지가 분말로 되돌아가 소성할 수 없다. 고비점 유기 용매의 경우, 배합량이 너무 많으면 소성 후에도 피복막 중에 잔류하여 악영향을 미칠 수 있다.

[0085] 상기 계면활성제는 도료 조성물 중에 불소 수지 입자를 15 내지 80 질량%로 균일하게 분산시킬 수 있는 것이면 좋고, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제를 모두 사용할 수 있다. 예를 들면, 나트륨알킬술페이트, 나트륨알킬에테르술페이트, 트리에탄올아민알킬술페이트, 트리에탄올아민알킬에테르술페이트, 암모늄알킬술페이트, 암모늄알킬에테르술페이트, 알킬에테르 인산나트륨, 플루오로알킬카르복실산나트륨 등의 음이온성 계면활성제; 알킬암모늄염, 알킬벤질암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르, 프로필렌글리콜-프로필렌옥시드 공중합체, 퍼플루오로알킬에틸렌옥시드 부가물, 2-에틸헥산올에틸렌옥시드 부가물 등의 비이온성 계면활성제; 알킬아미노아세트산 베타인, 알킬아미드아세트산 베타인, 이미다졸륨 베타인 등의 양쪽성 계면활성제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 음이온성 및 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 특히 바람직한 계면활성제는 열 분해 잔량이 적은 옥시에틸렌쇄를 갖는 비이온성 계면활성제이다.

[0086] 상기 계면활성제로서는, 또한 탄화수소계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 규소계 계면활성제, 아세틸렌계 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 상기 계면활성제는 규소계 계면활성제, 아세틸렌계 계면활성제, 불소계 계면활성제 중 1종 이상, 또는 이들과 탄화수소계 계면활성제를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 도장막의 가열 건조 후에 도막 중에 계면활성제가 잔존하지 않으면서, 환경에 영향이 적은 점에서, 아세틸렌계 계면활성

제가 바람직하다.

[0087] 계면활성제의 첨가량은 통상 불소 수지 입자의 0.01 내지 50 질량%, 바람직하게는 0.1 내지 30 질량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 20 질량%이다. 계면활성제의 첨가량이 너무 적으면 불소 수지 입자의 분산이 균일해지지 않아 일부 부상할 수 있다. 한편, 계면활성제의 첨가량이 너무 많으면 소성에 의한 계면활성제의 분해 잔사가 많아져 착색이 생길 뿐만 아니라, 피복막의 내열성, 비점착성 등이 저하된다.

[0088] 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 피복층을 갖는 것을 특징으로 하는 도장 물품도 본 발명의 하나이다.

[0089] 본 발명의 도장 물품은 물품 기재 상에 내열성 고무층을 갖는 것일 수도 있다. 상기 내열성 고무란, 불소 수지의 가공(소성) 온도(일반적으로 250 내지 400℃)에 견딜 수 있는 고무를 의미하고, 불소 고무나 실리콘 고무를 예시할 수 있다. 불소 고무는 내열성이나 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 피복층과의 밀착성 등의 면에서 우수하다. 상기 내열성 고무층은 1종의 불소 고무를 포함하는 단층일 수도 있고, 또한, 동종 또는 이종의 불소 고무를 포함하는 2층 또는 그 이상의 복층으로 형성될 수도 있다. 상기 내열성 고무층은 불소 수지를 함유하는 불소 고무 도료에 의해 형성할 수도 있고, 이 경우 불소 수지의 함유량은 통상 도료 중의 20 내지 80 질량%이다. 불소 수지를 포함하는 불소 고무 도료로부터 형성한 도막 표면은 불소 수지가 풍부해지기 때문에, 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성되는 피복층과 내열성 고무층과의 밀착성이 향상된다.

[0090] 상기 내열성 고무가 실리콘 고무인 경우에는 알콕시실란 단량체를 포함하는 중합체 조성물(일본 특허 공개(소)51-36226호 공보, 일본 특허 공고 (평)1-37737호 공보, 일본 특허 공고 (평)5-1313호 공보), 알콕시실란 단량체를 포함하는 중합체 조성물 및 유기 티타네이트 화합물을 포함하는 조성물(국제 공개 제00/60016호 팜플렛), 관능기 함유 불소 함유 에틸렌성 중합체 입자의 분산 조성물(국제 공개 제98/50229호 팜플렛) 등을 프라이머로서 적용함으로써, 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 피복층과의 밀착성을 높일 수 있다.

[0091] 본 발명의 도장 물품은 물품 기재 상에 프라이머층을 갖고, 그 위에 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 피복층을 갖는 것일 수 있다. 상기 프라이머로서는 상술한 것을 들 수 있고, 그 중에서도 다이킨 고교 가부시끼가이샤 제조의 EK-1908S21L이 바람직하다.

[0092] 본 발명의 도장 물품의 바람직한 층 구성으로서는, (1) 물품 기재, 내열성 고무층, 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 층이 이 순서로 적층된 것, (2) 물품 기재, 프라이머층, 상기 불소 수지 도료 조성물로부터 형성된 층이 이 순서로 적층된 것을 들 수 있다.

[0093] 상기 불소 수지 도료 조성물에는 불소 수지 조성물에 통상 첨가되는 각종 첨가제, 예를 들면 안료, 안정제, 증점제, 분해 촉진제, 방청제, 방부제, 소포제 등을 배합할 수 있다. 상기 안료로서는 무기 안료, 복합 산화물 안료 등을 예시할 수 있고, 카본 블랙, 화이트 카본, 탄산칼슘, 황산바륨, 탈크, 규산칼슘 등을 들 수 있다.

[0094] 상기 불소 수지 도료 조성물은 안료를 포함하지 않는 클리어 도료일 수도 있고, 필요에 따라 안료를 포함하는 착색 도료일 수도 있다.

[0095] 상기 불소 수지 도료 조성물은 통상적인 도료에서 이용되는 도장 방법에 의해 도장할 수 있고, 상기 도장 방법으로서는, 스프레이 도장, 롤 도장, 닥터 블레이드에 의한 도장, 딥(침지) 도장, 함침 도장, 스핀 플로우 도장, 커튼 플로우 도장 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 도장 후, 건조·소성함으로써, 본 발명의 도장 물품으로 할 수 있다. 상기 건조로서는, 수성 매체를 제거할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 필요에 따라 가열하고, 실온 내지 120℃에서 5 내지 30분간 행하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 소성은 불소 수지의 용융 온도 이상에서 행하는 것으로, 통상 200 내지 400℃의 범위에서 10 내지 60분간 행하는 것이 바람직하다.

[0097] 본 발명의 도장 물품에서의 물품 기재로서는 철, 스테인레스강, 구리, 알루미늄, 놋쇠 등의 금속류; 유리판, 유리 섬유의 직포 및 부직포 등의 유리 제품; 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤 등의 범용 및 내열성 수지의 성형품 및 피복물; SBR, 부틸 고무, NBR, EPDM 등의 범용 고무, 실리콘 고무, 불소 고무 등의 내열성 고무의 성형품 및 피복물; 천연 섬유 및 합성 섬유의 직포 및 부직포; 또는 이들을 조합하여 형성된 적층 기재 등을 사용할 수 있다.

[0098] 상기 물품 기재는 표면 가공된 것일 수 있다. 상기 표면 가공으로서는, 샌드 블라스트를 이용하여 원하는 조도까지 조면화하는 것을 들 수 있다.

[0099] 본 발명의 도장 물품은 내열성, 내용제성, 윤활성, 비점착성이 요구되는 분야에서 사용할 수 있고, 구체적인 용

도로서는 복사기, 프린터, 팩시밀리 등의 OA 기기용의 내열 롤, 벨트, 필름, 슬리브(예를 들면, 정착 롤, 정착 벨트, 압착 롤) 및 반송 벨트; 시트 및 벨트; O-링, 다이어프램, 내약품성 튜브, 연료 호스, 밸브 시일, 화학 플랜트용 가스켓, 엔진 가스켓 등을 들 수 있다.

[0100] <실시예>

[0101] 이하, 실시예, 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0102] 제조예 1

[0103] 관능기 함유 불소 수지(RAP) 분말의 제조(현탁 중합)

[0104] 교반기, 밸브, 압력 게이지, 온도계를 구비한 6 리터의 글라스 라이닝제 오토클레이브에 순수 1500 ml를 넣고, 질소 가스로 충분히 치환한 후, 진공으로 하여 1,2-디클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄(R-114) 1500 g을 투입하였다.

[0105] 이어서, 퍼플루오로-(1,1,9,9-테트라히드로-2,5-비스트리플루오로메틸)-3,6-디옥사-8-노넨올)(화학식 (1))

5.0 g, 퍼플루오로(프로필비닐에테르)(PPVE) 130 g, 메탄올 180 g을 질소 가스를 이용하여 압입하고, 계 내의 온도를 35℃로 유지하였다.

[0106] 교반을 행하면서 테트라플루오로에틸렌 가스(TFE)를 내압이 8.0 kgf/cm^2G가 되도록 압입하였다. 이어서, 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트의 50% 메탄올 용액 0.5 g을 질소를 이용하여 압입하여 반응을 개시하였다.

[0107] 중합 반응의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 7.5 kgf/cm^2G까지 압력이 저하된 시점에 테트라플루오로에틸렌 가스로 8.0 kgf/cm^2G까지 재가압하고, 강압, 승압을 반복하였다.

[0108] 테트라플루오로에틸렌 가스의 공급을 계속하면서, 중합 개시로부터 테트라플루오로에틸렌 가스가 약 60 g 소비될 때마다 상기 히드록시기를 갖는 불소 함유 에틸렌성 단량체(상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물) 2.5 g을 총 9회(총 22.5 g) 압입하여 중합을 계속하고, 중합 개시로부터 테트라플루오로에틸렌이 약 600 g 소비된 시점에 공급을 멈추고 오토클레이브를 냉각시키고, 미반응 단량체 및 R-114를 방출하였다.

[0109] 얻어진 공중합체를 수세, 메탄올 세정을 행한 후, 진공 건조함으로써 710 g의 백색 분말을 얻었다. 얻어진 분말의 입경을 레이저 회절식 입도 분석 장치에 의해 측정한 결과, 평균 입경이 149 ㎛, 98% 적산 입경이 632 ㎛였다. 얻어진 공중합체의 조성은 ^{19}F-NMR 분석, IR 분석에 의해 TFE/PPVE/(화학식 (1)로 표시되는 히드록시기를 갖는 불소 함유 에틸렌성 단량체)=97.0/2.0/1.0몰%였다. 또한, 적외 스펙트럼은 3620 내지 3400 cm^{-1}에 -OH의 특성 흡수가 관측되었다. DSC 분석에 의해 Tm=305℃, DTGA 분석에 의해 분해 개시점 365℃, 1% 열 분해 온도 Td=375℃였다. 고화식 플로우 테스터를 이용하여 직경 2000 ㎛, 길이 8 mm의 노즐을 이용하여, 372℃에서 예열을 5분간 행하고, 하중 7 kgf/cm^2G로 용융 유속을 측정한 결과 32 g/10분이었다.

[0110] 제조예 2

[0111] PFA 분말의 제조(현탁 중합)

[0112] 제조예 1에 있어서, 퍼플루오로(1,1,9,9-테트라히드로-2,5-비스트리플루오로메틸-3,6-디옥사-8-노넨올)(화학식 (1)로 표시되는 화합물)을 이용하지 않고, 또한 메탄올을 240 g 사용하는 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여 합성을 행하여, 관능기를 포함하지 않는 PFA 백색 분말 597 g을 얻었다. 얻어진 분말의 입경을 레이저 회절식 입도 분석 장치에 의해 측정한 결과, 평균 입경이 244 ㎛, 98% 적산 입경이 640 ㎛였다.

[0113] 제조예 1과 동일하게 하여, 얻어진 PFA를 분석한 결과,

[0114] TFE/PPVE=98.2/1.8몰%

[0115] Tm=310℃

[0116] Td=469℃(1% 중량 감소)

[0117] 용융 유속=24 g/10분이었다.

[0118] 제조예 3

[0119] 관능기 함유 불소 수지 분말의 제조(유화 중합)

[0120] 교반기, 밸브, 압력 게이지, 온도계를 구비한 3 리터 글라스 라이닝제 오토클레이브에 순수 1500 ml, 퍼플루오로옥탄산암모늄 9.0 g을 넣고, 질소 가스로 충분히 치환한 후, 진공으로 하여, 에탄 가스 20 ml를 투입하였다. 이어서, 퍼플루오로(1,1,9,9-테트라히드로-2,5-비스트리플루오로메틸-3,6-디옥사-8-노넨올)(화학식 (1)) 3.8 g 및 퍼플루오로(프로필비닐에테르)(PPVE) 18 g을 질소 가스를 이용하여 압입하고, 계 내의 온도를 70℃로 유지하였다.

[0121] 교반을 행하면서 테트라플루오로에틸렌 가스(TFE)를 내압이 8.5 kgf/cm^2G가 되도록 압입하였다. 이어서, 과황산암모늄 0.15 g을 물 5.0 g에 녹인 용액을 질소를 이용하여 압입하여 반응을 개시하였다. 중합 반응의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 7.5 kgf/cm^2G까지 저하된 시점에 테트라플루오로에틸렌 가스로 8.5 kgf/cm^2G까지 재가압하고, 강압, 승압을 반복하였다.

[0122] 테트라플루오로에틸렌 가스의 공급을 계속하면서, 중합 개시로부터 테트라플루오로에틸렌 가스가 약 40 g 소비될 때마다 상기 히드록실기를 갖는 불소 함유 에틸렌성 단량체(상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물) 1.9 g을 총 3회(총 5.7 g) 압입하여 중합을 계속하고, 중합 개시로부터 테트라플루오로에틸렌이 약 160 g 소비된 시점에 공급을 멈추고 오토클레이브를 냉각하고, 미반응 단량체를 꺼내어, 푸르스름한 반투명의 수성 분산체 1702 g을 얻었다.

[0123] 얻어진 수성 분산체 내의 중합체의 농도는 10.9 질량%, 동적 광 산란법으로 측정한 평균 입경은 0.07 ㎛였다. 또한, 얻어진 수성 분산체의 일부를 취하여 동결 건조를 행하고, 석출된 중합체를 세정, 건조하여 백색 고체를 단리하였다. 얻어진 공중합체의 조성은 ^{19}F-NMR 분석, IR 분석에 의해, TFE/PPVE/(화학식 (1)로 표시되는 히드록실기를 갖는 불소 함유 에틸렌성 단량체)=97.7/1.2/1.1몰%였다. 적외 스펙트럼은 3620 내지 3400 cm^{-1}에 -OH의 특성 흡수가 관측되었다.

[0124] DSC 분석에 의해, Tm=310℃, DTGA 분석에 의해 1% 열 분해 온도 Td=368℃였다. 고화식 플로우 테스터를 이용하여, 2000 ㎛, 길이 8 mm의 노즐을 이용하여, 372℃에서 예열을 5분간 행하고, 하중 7 kgf/cm^2G에서 용융 유속을 측정한 결과 12.0 g/10분이었다.

[0125] 제조예 4

[0126] PFA 분말의 제조(유화 중합)

[0127] 제조예 3에 있어서, 퍼플루오로(1,1,9,9-테트라히드로-2,5-비스트리플루오로메틸-3,6-디옥사-8-노넨올)(화학식 (1)로 표시되는 화합물)을 이용하지 않고, 또한 메탄올을 240 g 사용하는 것 이외에는 제조예 3과 동일하게 하여 합성을 행하여, 관능기를 포함하지 않는 PFA 597 g을 얻었다. 수성 분산체 내의 중합체의 농도는 9.7 질량%, 동적 광 산란법으로 측정한 평균 입경은 0.12 ㎛였다.

[0128] 제조예 1과 마찬가지로 백색 고체를 단리하고, 얻어진 PFA를 분석한 결과

[0129] TFE/PPVE=98.2/1.8몰%

[0130] Tm=310℃

[0131] Td=469℃(1% 중량 감소)

[0132] 용융 유속=24 g/10분이었다.

[0133] 실시예 1 내지 9, 비교예 1 내지 8

[0134] 전처리예 1

[0135] 상기 제조예 1 내지 2에서 얻어진 분말을 건식 분쇄하고, 분쇄 후의 입자로부터 유화액을 얻었다.

[0136] 건식 분쇄는 이하의 3 방법 중 어느 하나에 의해 행하였다.

[0137] 장치 A: 로터 스피드 밀(상품명, 프리쉬 재팬사 제조)

[0138] 로터로 분쇄된 후, 0.12 ㎜ 직경의 메쉬를 통과한 입자가 얻어진다.

[0139] 장치 B: 팔페라이저(상품명, 호소카와미크론사 제조)

[0140] 로터로 분쇄된 후, 0.3 ㎜ 또는 0.5 ㎜의 메쉬를 통과한 입자가 얻어진다.

[0141] 장치 C: 에어젯 밀(상품명, 아이엠 머티리얼사 제조)

[0142] 에어젯 기류로 분사된 분체끼리가 충돌하여 분쇄된 후, 분급 장치에서 체질되어, 목적하는 입경을 갖는 입자가 얻어진다.

[0143] 건식 분쇄한 분말(수지)을 하기의 배합을 갖는 분산액으로 하였다.

[0144] 배합 A

[0145] 수지 30 질량부

[0146] 물 68.6 질량부

[0147] 규소계 계면활성제 0.6 질량부(유효 성분으로서)

[0148] (상품명, FZ-77, 도레이 다우코닝사 제조)

[0149] 탄화수소계 계면활성제 0.8 질량부(유효 성분으로서)

[0150] (상품명, TDS80, 다이이치 고교 세이야꾸사 제조)

[0151] 배합 B

[0152] 수지 30 질량부

[0153] 물 68.2 질량부

[0154] 아세틸렌계 계면활성제 1.8 질량부(유효 성분으로서)

[0155] (상품명, 다이놀 604, 에어프로덕츠 재팬사 제조)

[0156] 배합 C

[0157] 수지 30 질량부

[0158] 물 64.0 질량부

[0159] 아세틸렌계 계면활성제 3.0 질량부(유효 성분으로서)

[0160] (상품명, 서피놀 440, 에어프로덕츠 재팬사 제조)

[0161] 탄화수소계 계면활성제 3.0 질량부(유효 성분으로서)

[0162] (상품명, TDS80, 다이이치 고교 세이야꾸사 제조)

[0163] 전처리예 2

[0164] 상기 제조예 1에서 얻어진 분말을 상술한 배합 A를 갖는 분산액으로 한 후, 습식 분쇄하고, 습식 분쇄 후에 얻어지는 액을 그대로 공정 (2)에서 이용하는 분산액으로 하였다.

[0165] 습식 분쇄는 이하의 3 방법 중 어느 하나에 의해 행하였다.

[0166] 장치 D: 호모디스퍼(도쿠슈 기카 고교사 제조, 상품명 TK 호모 믹서)

[0167] 물과 계면활성제 중에서, 고속 회전하는 날개로 분쇄한다.

[0168] 장치 E: 비드 밀(아이맥스사 제조의 습식 미립 분산기)

[0169] 물과 계면활성제 중에 수지와 동량의 유리 비드(1.5 ㎜)를 넣고, 회전하는 날개로 교반하고, 비드로 압궤하면서 분쇄한다.

[0170] 장치 F: 균질기(상품명, 폴리트론(POLYTRON)사 제조)

[0171] 물과 계면활성제 내에서, 고속으로 회전하는 고정 외측 날개와 회전 내측 날개 사이에서 분쇄한다.

[0172] 습식 분쇄 후, 분산액을 2 시간 방치한 후의 기포성을 이하의 기준에 의해 평가하였다.

[0173] ○: 기포가 관찰되지 않음.

[0174] △: 기포가 조금 관찰됨.

[0175] ×: 많은 기포가 관찰됨.

[0176] 공정 (2)의 실시

[0177] 전처리에 의해 얻어진 분산액을 이하의 장치에 의해 표 1에 기재된 횟수로 처리하였다.

[0178] 장치 G: 마이크로플루이다이저(상품명, 미즈호 고교사 제조)

[0179] 고압으로 두 갈래로 분리된 액을 노즐로부터 분출시키고, 충돌시켜 분쇄한다.

[0180] 장치 H: 나노 3000(상품명, 비류사 제조)

[0181] 고압에서 좁은 노즐을 통과시킨 액을 벽에 충돌시켜 분쇄한다.

[0182] 장치 I: 나노마이저(상품명, 요시다 기카이 고교사 제조)

[0183] 초경질재에 수백 마이크로미터의 소직경 구멍(노즐)을 형성하고, 그 구멍을 고압하에 통과시켜 파쇄한다.

[0184] 얻어진 수성 분산체의 고형분 농도, 액 점도, 수지 입자의 평균 입경을 각각 측정하였다.

[0185] (1) 고형분 농도의 측정

[0186] 알루미늄 컵에 시료액을 약 1 g 계량해 넣고, 시료의 질량을 측정한 후, 가열 건조로를 이용하여 320℃에서 20분간 건조하고, 데시케이터 내에서 실온에서 20분간 방냉한 후, 잔존 질량을 측정하고, 하기 수학식으로부터 고형분을 측정하였다.

수학식 1

[0187] 고형분(질량%)=가열 후의 시료 질량/가열 전의 시료 질량×100

[0188] (2) 액 점도의 측정

[0189] 로터의 표선이 액면에 잠기는 양의 시료액을 200 내지 300 cc의 유리병에 넣고, 액체 온도를 25.0±0.5℃로 조정한 후, B형 회전 점도계에 부착한 적정한 로터를 이용하여, 60 rpm의 회전 속도로 1분간 액 중에서 로터를 회전시킨 후의 점도를 판독하여 기록하였다.

[0190] (3) 막 두께의 측정

[0191] 전자식 막 두께 측정기(가부시끼가이샤 게쯔토 가가쿠 겡큐소사 제조, COATING THICKNESS TESTER LZ-330)에 의해 건조 후의 도막 두께를 측정하였다.

[0192] (3) 98% 적산 입경 및 평균 입경의 측정

[0193] 전용 셀에 시료를 넣고 적정한 탁도가 되도록 조정한 후, 원심 침강식 입도 분포 측정 장치(호리바 세이사꾸쇼 제조의 CAPA700)에 의해 측정한 광 산란 강도 분포로부터 미의 이론에 기초하여 해석, 연산하여 결정하였다.

[0194] 또한, 유화 중합에 의해 얻어진 분산액의 평균 입경은 동적 광 산란법에 의한 입경 측정 장치(오쓰카 덴시 제조의 FPER-1000)에 의해 측정하였다.

[0195] (4) 외관 균열의 측정

[0196] 얻어진 수성 분산체를 에어 스프레이 도장에 의해 화성 처리 알루미늄판에 건조 후의 막 두께가 1 내지 5 ㎛가 되도록 도장하고, 100℃에서 20분간 적외선로에서 예비 건조한 후, 320℃에서 30분간 열풍 건조로에서 건조하여 얻어진 도막의 표면을 관찰하였다.

[0197] 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0198] 한편, 분쇄 여부, 유동성, 외관 균열의 평가 기준은 하기와 같다.

[0199] (1) 분쇄 여부

[0200] ○: 공정 (2)에 의해 분쇄할 수 있었음.

[0201] ×: 공정 (2)에서 분쇄할 수 없었음.

[0202] (2) 유동성(액 점도)

[0203] ○: 2000 cps 미만

[0204] △: 2000 cps 이상 4000 cps 미만

[0205] ×: 4000 cps 이상

[0206] (3) 외관 균열

[0207] ○: 육안으로 외관 균열이 관찰되지 않았음.

[0208] ×: 육안으로 외관 균열이 관찰되었음.

표 1

	원료 수지					공정(1)			공정(1)결과			공정(2)						공정(2)결과				도장성	
	제조예	중합방법	평균입경 (μm)	98% 적산 입경 (μm)	수지 농도 (wt%)	분쇄 방법	베합	장치명	평균입경 (μm)	98% 적산 입경 (μm)	기포성	장치명	베합	노즐 직경 (μm)	압력 (kg/cm^2)	통과 회수	수지 농도 (wt%)	분쇄 여부	평균 입경 (μm)	98% 적산 입경 (μm)	유동성	막두께 (μm)	외관 균일
실시예1	1	현탁	149	632	100	건식	-	A	20	60	-	H	A	80	210	10	30	○	0.53	2.1	○	1 / 5	○ / ○
실시예2	1	현탁	149	632	100	건식	-	B:0.3mm	40	75	-	H	A	80	210	10	30	○	1.2	4.8	△	5	○
실시예3	1	현탁	149	632	100	건식	-	C	10	35	-	H	A	80	210	2	30	○	0.62	2.5	○	1 / 5	○ / ○
실시예4	1	현탁	149	632	100	건식	-	C	10	35	-	G	A	75	110	2	20	○	0.95	3.9	○	5	○
실시예5	2	현탁	244	640	100	건식	-	C	10	35	-	H	A	80	210	1	30	○	0.96	4.0	○	5	○
실시예6	2	현탁	244	640	100	건식	-	C	12	40	-	H	A	80	210	2	30	○	0.72	3.2	○	5	○
실시예7	2	현탁	244	640	100	건식	-	C	15	48	-	I	C	100	200	2	30	○	0.63	2.5	○	5	○
실시예8	1	현탁	149	632	100	건식	-	C	10	35	-	I	B	100	200	2	30	○	0.82	3.2	○	5	○
실시예9	2	현탁	244	640	100	건식	-	C	10	35	-	G	C	100	172	2	30	○	0.91	2.9	○	5	○
비교예1	1	현탁	149	632	100	습식	A	D	95	150	△	G	-	75	110	1	30	×	-	-	-	-	-
비교예2	1	현탁	149	632	100	습식	A	D	95	150	△	H	-	80	210	1	30	×	-	-	-	-	-
비교예3	1	현탁	149	632	100	습식	A	E	110	530	×	G	-	75	110	1	30	×	-	-	-	-	-
비교예4	1	현탁	149	632	100	습식	A	F	59	110	×	G	-	100	200	1	30	×	-	-	-	-	-
비교예5	1	현탁	149	632	100	건식	-	B:0.5mm	63	102	-	H	A	80	210	2	30	×	-	-	-	-	-
비교예6	1	현탁	149	632	100	건식	-	B:0.5mm	63	102	-	G	A	75	110	2	30	×	-	-	-	-	-
비교예7	3	유화	0.07	0.11	10.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	×
비교예8	4	유화	0.12	0.19	9.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	×

[0209]

[0210] 실시예 10

[0211] "PFA 미분말 도료"의 제조

[0212] 스텝 1. 예비 분쇄(건식 분쇄)

[0213] 현탁 중합에 의해 테트라플루오로에틸렌(TFE)/퍼플루오로비닐에테르(PFVE) 공중합체(PFA: 융점=300℃, MFR=25 g/10분)를 제조하고, 얻어진 건조 분말을 그대로 에어젯 밀 장치(아이엠 머티리얼사 제조)에 의해 분쇄하여 평균 입경 10 ㎛의 미분말을 얻었다.

[0214] 스텝 2. 예비 혼합(예비 분산)

[0215] 스텝 1.에 의해 얻어진 PFA 미분말 100 질량부에 대하여, 아세틸렌글리콜계 분산제(서피놀 440, 에어프로덕츠 재팬사 제조) 10 질량부, 비이온 계면활성제(노이겐 TDS-80, 다이이치 고교 세이야꾸사 제조) 10 질량부 및 이

온 교환수 280 질량부를 PFA 미분말과 충분히 교반·혼합하여 PFA 분산액을 얻었다.

[0216] 스텝 3. 습식 분쇄

[0217] 스텝 2.에 의해 얻어진 PFA 분산액을 100 메쉬 철망으로 여과한 후, 고압 유화기(나노마이저 NMII, 요시다 기카이 고교사 제조, 분쇄 압력=200 MPa)에 통과시켜, 평균 입경 0.6 ㎛(CAPA700: 호리바 세이사꾸쇼사 제품에 의한 측정)의 PFA 미분말 분산액을 얻었다.

[0218] 스텝 4. 도료화

[0219] 스텝 3.에 의해 얻어진 PFA 미분말 분산액 100 질량부에 대하여, 비이온계 계면활성제(노이겐 TDS-120, 다이이치 고교 세이야꾸사 제조) 2.5 질량부, 에틸렌글리콜(후따바 가가꾸사 제조) 2.5 질량부를 가하고, 추가로 이온 교환수 20 질량부를 가하여 도료화하였다.

[0220] 98% 적산 입경 및 평균 입경의 측정

[0221] 스텝 3.에서 얻어진 PFA 미분말 분산액(및 하기 유화 중합품)에 대해서는 호리바 세이사꾸쇼사 제품인 CAPA700을 이용하여 측정하였다.

[0222] 그 밖의 PFA 분말에 대해서는 호리바 세이사꾸쇼사 제조의 LA-200을 이용하여 측정하였다.

[0223] 도장판 (1)의 제조

[0224] 미리 아세톤으로 세정해 둔 알루미늄판 표면상의 반쪽 면에, PFA 수지 함유 불소 고무 도료(GLS-223, 다이킨 고교 가부시끼가이샤 제조)를 스프레이 도장하고, 80 내지 100℃에서 15분간 건조한 후 실온까지 공냉하여 약 30 ㎛의 막 두께를 갖는 하층 피막을 제조하였다. 그리고, 그 위로부터 도판 전면에 상기 PFA 미분말 도료를 스프레이 도장하고, 실온에서 약 1 시간 및 80 내지 100℃에서 15분간 건조한 후, 250℃에서 60분, 추가로 325℃에서 30분 소성하여 총 막 두께 약 35 ㎛의 도장판을 제조하였다.

[0225] 도장판 (2)의 제조

[0226] 순 알루미늄판의 표면을 샌드 블라스트에 의해 Ra=2 내지 3.5 ㎛가 되도록 조면화하였다. 조면화한 순 알루미늄판에 프라이머 도료(상품명, EK-1908S 21L, 다이킨 고교 가부시끼가이샤 제조)를 막 두께가 10 내지 15 ㎛가 되도록 에어 스프레이를 이용하여 도장하고, 80 내지 100℃에서 15분간 건조하고, 냉각시켰다. 그 위로부터, 상기 PFA 미분말 도료를 에어 스프레이를 이용하여 막 두께 15 ㎛ 이상으로 도장하고, 80 내지 100℃에서 15분간 건조 후, 380℃에서 15분간 소성하고, 공냉하였다.

[0227] 도막 특성의 평가

[0228] 도막의 특성을 이하와 같이 평가하였다.

[0229] <도막 외관>

[0230] 도장판 (1)에 있어서, 도막 표면 상의 균열, 발포, 돌기나 부풀음 등의 유무를 육안으로 관찰 평가하였다.

[0231] <표면 조도>

[0232] 도장판 (1)에 있어서, 도막 표면의 십점 평균 표면 조도 Rz(측정 길이=4 ㎜)를 표면 조도계(도쿄 세이키사 제조의 서프콤 470A)에 의해 측정하였다.

[0233] <광택>

[0234] 도장판 (1)에 있어서, 도막 표면의 광택(60°-60°)을 디지털 변각 광택계(스가 시켄키사 제조)에 의해 측정하였다.

[0235] <접촉각>

[0236] 도장판 (1)의 도막 표면에 순수를 한 방울 적하하여 각도계(교와 가이멘 가가꾸사 제조)를 이용하여 접촉각을 측정하였다.

[0237] <테이버 마모 시험(200℃)>

[0238] 도장판 (2)에 있어서, (주)야스다 세이키 세이사꾸쇼 제조의 가열형 테이버 마모 시험기(No. 101 특형)를 이용하여, 하중 500 g, 마모륜(CS-17)으로 마모 시험을 행하였다. 공시 도장판을 장치에 고정한 후, 도장판 표면

온도가 200℃가 된 것을 확인하고 시험을 개시하였다. 1000 회전 마모륜을 회전시킨 전후의 질량을 측정하고, 감소량을 마모량으로 하였다.

[0239] 실시예 11

[0240] 실시예 1의 "PFA 미분말 도료"의 제조의 스텝 3(습식 분쇄)에 있어서, 고압 유화기의 기종을 나노 3000(비류사 제조, 분쇄 압력=172 MPa)으로 변경하고, 평균 입경 0.8 ㎛의 PFA 미분말을 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 시험을 행하였다.

[0241] 실시예 12

[0242] 실시예 1의 "PFA 미분말 도료"의 제조의 스텝 3(습식 분쇄)에 있어서, 고압 유화기의 기종을 마이크로플루이다이저(미즈호 고교사 제조, 분쇄 압력=136 MPa)로 변경하고, 평균 입경 1.0 ㎛의 PFA 미분말을 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 시험을 행하였다.

[0243] 비교예 9

[0244] 실시예 1에 있어서, PFA 미분말 도료 대신에, PFA 디스퍼전(AD-2CRE, 다이킨 고교사 제조, 융점=314℃, MFR=25 g/10분, 평균 입경=0.3 ㎛)으로 대체한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 시험을 행하였다.

[0245] 비교예 10

[0246] 실시예 1에 있어서, PFA 미분말 도료 대신에, PFA 수성 도료(AW-5000, 다이킨 고교사 제조, 융점=300℃, MFR=25 g/10분, 평균 입경=25 ㎛)로 대체한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 시험을 행하였다.

[0247] 비교예 11

[0248] 실시예 10에 있어서, "PFA 미분말 도료"의 제조의 스텝 3(습식 분쇄)을 생략하여 얻어진 PFA 미분말 도료를 이용한 것 이외에는 실시예 10과 동일한 시험을 행하였다.

[0249] 각 실시예 및 비교예의 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0250]

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 9	비교예 10	비교예 11
98% 적산 입경 (μm)	1.2	2.2	2.8	0.7	68	64
평균 입경(μm)	0.6	0.8	1.0	0.3	25	12
도막 외관	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음	약간 표면 거칠음 있음	약간 표면 거칠음 있음
접촉각 (deg)	106	105	104	105	104	104
표면 조도Rz (μm)	0.8	0.9	1.0	1.2	5.5	3.8
광택(60° -60°)	54.5	54.1	54.0	54.1	44.0	48.0
테이버 마모량 (mg/1000회)	10.0	10.2	10.5	18.9	12.5	12.0

산업이용 가능성

[0251] 본 발명에 의해 얻어진 수성 분산체는 주방 기기, 사무 자동화 기기뿐만 아니라, 종래부터 불소 수지가 사용되고 있는 공업상의 물품용 도료에 바람직게 사용할 수 있다.

[0252] 본 발명의 불소 수지 도료 조성물은 사무 자동화 기기용 내열 롤, 벨트 또는 필름의 피복층을 형성하기 위한 도료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 도장 물품은 사무 자동화 기기용 내열 롤, 벨트 또는 필름으로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다.