

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4068786号
(P4068786)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 127/12	(2006.01) C09D 127/12
<i>C08F 8/30</i>	(2006.01) C08F 8/30
<i>C08F 214/08</i>	(2006.01) C08F 214/08
<i>C08F 230/08</i>	(2006.01) C08F 230/08
<i>C08F 299/00</i>	(2006.01) C08F 299/00

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-104837 (P2000-104837)
(22) 出願日	平成12年4月6日 (2000.4.6)
(65) 公開番号	特開2001-288216 (P2001-288216A)
(43) 公開日	平成13年10月16日 (2001.10.16)

審査請求日 平成18年5月31日 (2006.5.31)

(73) 特許権者	000157119 関東電化工業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100071124 弁理士 今井 庄亮
(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(74) 代理人	100075236 弁理士 粟田 忠彦
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100083747 弁理士 狩野 剛志

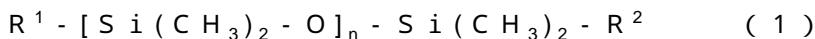
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化塗膜の形成方法

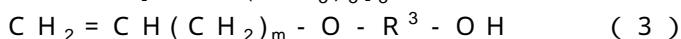
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合単位として、フルオロオレフィンを15～85モル%、一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルを0.001～30モル%、一般式(3)で示される水酸基含有不飽和エーテルを1～50モル%含み構成される水酸基含有含フッ素共重合体[A]と、不飽和イソシアネート[B]との反応により生成され、二重結合を含有することを特徴とする含フッ素共重合体を、基材へコーティングし、光照射あるいは熱によって硬化させることを特徴とする塗膜の形成方法。



(ここでR¹は、炭素数1～6のアルキル基あるいは-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-CH=CH₂を示す。R²は、-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-CH=CH₂を示す。nは1～420の整数を示す。rは1～6の整数を示す。)



(ここでR³は、炭素数1～6のアルキレン基あるいはシクロヘキシル基を示す。mは0～10の整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術】

本発明は、防汚性、撥水撥油性に優れ、フッ素樹脂の特徴である耐薬品性、耐候性等の優

れた特徴を有し、且つ1液で光あるいは熱で硬化可能な二重結合を含有する含フッ素共重合体とその製造方法およびそれを主成分とするフッ素樹脂塗料、ワニスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

溶剤可溶型のフッ素樹脂塗料は、一般的にヒドロキシアルキルビニルエーテルとフルオロオレフィン、また必要に応じてアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル等を共重合し得られる。かかる含フッ素共重合体をベースとする塗料は、一般的な有機溶剤への溶解性を得るために、炭化水素モノマーを50%程度含んでいる。そのためフッ素樹脂中のフッ素含有量が低下し、含フッ素樹脂に求められる撥水撥油性、耐汚染性等の塗膜特性が充分に得られない。一方、該含フッ素共重合体に少量のシリコーンオイル等の有機珪素化合物を混合することにより、撥水撥油性が向上する。しかし、長期における撥水撥油特性を維持することは難しい。またさらに、用途によってはシリコーンオイルが塗膜表面よりブリードアウトしてしまうためシリコーンオイルが使用できないものもある。また、特開平5-17535号には、含フッ素単量体とシリル基を含有する単量体との共重合体が検討されているが、シリル基側鎖が短いため、防汚性、撥水撥油性等の塗膜特性が充分に得られない。10

【0003】

水酸基含有含フッ素共重合体は、常温硬化が可能であるが、使用する直前に主剤と硬化剤の2液を混合しなければならない。これは、作業上簡便ではなく、可使時間にも注意を払う必要がある。20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

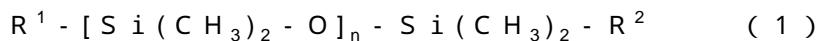
本発明の目的は上記のような問題点を解決する含フッ素共重合体を提供すること、つまりフッ素樹脂塗膜の優れた特徴（耐薬品性、耐候性等）を有し、長期における撥水撥油性、防汚性、繰り返しの汚染除去性に優れ、1液で光あるいは熱で硬化可能な新規二重結合を含有する含フッ素共重合体とその製造方法を提供し、さらにそれらを主成分とするフッ素系塗料、ワニス等を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記のような問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、フルオロオレフィンと一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルと一般式(3)で示される水酸基含有不飽和エーテルとを必須の構成成分とした水酸基含有含フッ素共重合体[A]と、不飽和イソシアネート[B]との反応により、含フッ素共重合体中に二重結合を導入することにより製造される新規二重結合を含有する含フッ素共重合体が、長期における撥水撥油性、防汚性、繰り返しの汚染除去性に優れることを見出した。30

【0006】

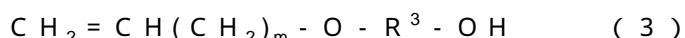


(ここでR¹は、炭素数1~6のアルキル基あるいは-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CHあるいは-C≡CH=CH₂を示す。R²は、-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-C≡CH=CH₂を示す。nは1~420の整数を示す。rは1~6の整数を示す。)40

【0007】



【0008】



(ここでR³は、炭素数1~6のアルキレン基あるいはシクロヘキシリル基を示す。mは0~10の整数を示す。)

すなわち、本発明は、重合単位として、フルオロオレフィンを15~85モル%と、一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルを0.001~30モル%と、一般式(3)で示される水酸基含有不飽和エーテルを1~50モル%とを必須の構成50

成分とし、必要に応じて任意の他の共重合性単量体との共重合により得られる水酸基含有含フッ素共重合体 [A] と、不飽和イソシアネート [B] との反応により生成され、長期における撥水撥油性、防汚性、繰り返しの汚染除去性、耐薬品性、耐候性に優れた二重結合を含有する含フッ素共重合体を提供するものである。

【0009】

上記重合単位に加えて水酸基含有含フッ素共重合体 [A] がアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの内から選択された1種以上の重合単位を含み構成される含フッ素共重合体と、不飽和イソシアネート [B] との反応により生成されることを特徴とする二重結合を含有する含フッ素共重合体に関するものである。

10

【0010】

本発明の水酸基含有含フッ素共重合体 [A] において、フルオロオレフィンとしては、分子中に1つ以上のフッ素原子を有するオレフィンであって、例えばフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が好適である。これらのフルオロオレフィンは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合せててもよいが、特にフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの組み合わせが好ましい。フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの組み合わせ比率 (VDF/TFE) は、0.05/1~2.0/1 が好ましい。本発明の目的を達成するためのさらに好ましい範囲は、0.1/1~1.5/1 である。

【0011】

20

一般式 (1) あるいは (2) で示される反応性シリコーンオイルは、片末端がメタクリル変性されたポリジメチルシロキサン、片末端がアクリル変性されたポリジメチルシロキサン、両末端がメタクリル変性されたポリジメチルシロキサン等が好適である。これらの反応性シリコーンオイルは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合せててもよい。これらの反応性シリコーンオイルの数平均分子量は、200~30,000 が好ましい。

【0012】

反応性シリコーンオイルとしては、特に次式 (4)、(5)、(6)、(7) のシリコーンオイルが好ましい。

【0013】

30

$$CH_2 = C(CH_3) - COO - C_3H_6 - Si(CH_3)_2 - [O - Si(CH_3)_2]_p - R^4 \quad (4)$$

(ここで R^4 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。 p は 1 ~ 250 の整数を示す。)

【0014】

$$CH_2 = CH - COO - C_3H_6 - Si(CH_3)_2 - [O - Si(CH_3)_2]_r - R^5 \quad (5)$$

(ここで R^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。 r は 1 ~ 250 の整数を示す。)

【0015】

$$R^6 - C_3H_6 - Si(CH_3)_2 - [O - Si(CH_3)_2]_q - C_3H_6 - R^6 \quad (6)$$

(ここで R^6 は、-OOC(CH₃)C=CH₂ を示す。 q は 1 ~ 250 の整数を示す。)

【0016】

$$CH_2 = C(CH_3)COO - C_3H_6Si[OSi(CH_3)_3]_3 \quad (7)$$

40

一般式 (3) で示される水酸基含有不飽和エーテルの具体例としては、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシリビニルエーテル、3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオール、グリセロール-モノアリルエーテル等が好適である。これらのヒドロキシリ含有不飽和エーテルは、それぞれ単独で用いてもよいし、1種以上を組み合せててもよい。

【0017】

アルキルビニルエーテルの具体例としては、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニル

50

エーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、オクタデシリビニルエーテル等が挙げられる。

【0018】

アルキルアリルエーテルの具体例としては、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシリルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、n-プロピルアリルエーテル等が挙げられる。

【0019】

アクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

10

【0020】

メタクリル酸エステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキプロピル等が挙げられる。

【0021】

本発明の水酸基含有フッ素共重合体[A]は、長期における撥水撥油性、防汚性、繰り返しの汚染除去性、耐薬品性、耐候性に優れた塗膜を形成することが出来るが、さらにこれらの単位に加えて、使用目的などに応じて20モル%を超えない範囲で他の共重合可能な単量体単位を含むこともできる。

20

【0022】

該共重合可能な単量体として、例えばエチレン、プロピレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロオレフィン類、酢酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のアルカンカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類が挙げられる。

【0023】

当該水酸基含有フッ素共重合体[A]において重合単位フルオロオレフィンが15モル%より少ない場合には、塗料ベースとして使用した場合に、充分な耐汚染性が得られず好ましくない。また85モル%より多い場合には各種溶剤に対する溶解性が低下し好ましくない。より好ましくは30~80モル%である。

30

【0024】

一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルの割合が0.001モル%より少ない場合には、長期における充分な撥水撥油性、防汚性が得られず好ましくない。また30モル%より多い場合には充分な耐薬品性、耐候性が得られず好ましくない。また、分子量が大きい(n=200~420)ものを重合する場合は、製造上その割合を多く出来ない。これらの理由によりその割合はさらに好ましくは0.005~25モル%である。

【0025】

一般式(3)で示される水酸基含有不飽和エーテルが1モル%より少ない場合には、二重結合量が低下し充分な硬化が起こらず、硬化塗膜の耐薬品性、耐溶剤性が低下し好ましくない。また50モル%より多い場合には、含フッ素共重合体中のフッ素含有量が減少し、充分な耐薬品性、耐候性が得られず好ましくない。

40

【0026】

当該水酸基含有フッ素共重合体[A]は、所定割合の単量体混合物を重合開始剤を用いて共重合させることにより製造することができる。

【0027】

水酸基含有フッ素共重合体[A]の合成における重合開始剤としては、重合形式や所望に応じて用いられる溶媒の種類に応じて、油溶性のものあるいは水溶性のものが適宜用いられる。

【0028】

50

油溶性開始剤としては、例えば *t* - ブチルパーオキシソブチレート、*t* - ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル型過酸化物、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート等のジアルキルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、アズビスイソブチロニトリル等が用いられる。

【0029】

水溶性開始剤としては、例えば過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらには、これらに少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた無機系開始剤やコハク酸パーオキサイド、ジグルタル酸パーオキサイド、モノコハク酸パーオキサイド等の二塩基酸塩の有機系開始剤等が用いられる。

10

【0030】

これらの重合開始剤の使用量は、その種類、共重合反応条件等に応じて適宜選ばれるが、通常使用する単量体全量に対して、0.005～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の範囲で選ばれる。

【0031】

水酸基含有含フッ素共重合体 [A] の合成における重合方法については特に制限はなく、例えば塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等を用いることが出来るが、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、キシレン等の芳香族炭化水素類、*t* - ブタノール等のアルコール類、フッ素原子を1個以上有するハロゲン化飽和炭化水素類等を溶媒とする溶液重合法や水性溶媒中の乳化重合法が好ましい。

20

【0032】

本発明の水酸基含有含フッ素共重合体 [A] を溶液重合法により得るため特に好ましい溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、メチルエチルケトンが挙げられる。

【0033】

水性溶媒中で共重合させる場合（乳化重合法、懸濁重合法）には、通常分散安定剤として懸濁剤や乳化剤を用い、かつ塩基性緩衝剤を添加して、重合中の反応液のpH値を4以上、好ましくは6以上にすることが望ましい。

【0034】

該それぞれの共重合反応における反応温度は、通常-30～150での範囲内で重合開始剤や重合媒体の種類に応じて適宜選ばれる。例えば溶媒中で共重合を行う場合には通常0～100、好ましくは10～90の範囲で選ばれる。また、反応圧力については特に制限はないが、通常1～100kg/cm²、好ましくは1～50kg/cm²の範囲で選ばれる。さらに、該共重合反応は、適当な連鎖移動剤を添加して行うことができる。

30

【0035】

水酸基含有含フッ素共重合体 [A] と不飽和イソシアネート [B]との反応は、特に限定されるものではないが、水酸基含有含フッ素共重合体を溶媒に溶解した溶液に、不飽和イソシアネートを滴下しながら加え、攪拌下で行うことが好ましい。

【0036】

水素基含有含フッ素共重合体 [A] と不飽和イソシアネート [B]との反応割合は、イソシアネート基 / 水酸基の比で、0.1～1の範囲で選ばれる。

40

【0037】

イソシアネート基 / 水酸基の比が0.1より少ない場合には、二重結合量が低下し充分な硬化が起こらず、硬化塗膜の耐薬品性、耐溶剤性が低下し好ましくない。また1より多い場合には、未反応の不飽和イソシアネートが残存し、塗膜特性を低下させるおそれがある。

【0038】

不飽和イソシアネートの具体例としては、2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート、4-イソシアネートブチルメタクリレート、4-

50

イソシアネートブチルアクリレート、不飽和モノアルコール1モルとジイソシアネート化合物1モルとの反応生成物、不飽和モノアルコール2モルとトリイソシアネート化合物1モルとの反応生成物等が挙げられる。不飽和モノアルコールの具体例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、アリルアルコール等が挙げられる。

【0039】

ジイソシアネート化合物の具体例としは、トリレンジイソシアネート、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、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。トライソシアネート化合物の具体例としは、イソシアヌレート結合HDI、イソシアヌレート結合IPDI、TMP変性HDI、TMP変性IPDI等が挙げられる。

10

【0040】

この時の反応温度としては、10～130、好ましくは25～85の範囲で選ばれる。10より低い場合には反応が充分に進行せず、130より高い場合には反応時にゲル化が生じ易くなるので好ましくない。

【0041】

反応に使用する溶媒は、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、キシレン等の芳香族炭化水素類等が好ましい。不飽和イソシアネートを使用しているために、水やアルコール類のような水酸基を有する溶媒を使用すると、水酸基含有含フッ素共重合体[A]と不飽和イソシアネート[B]との反応が進行しないため、これらの水酸基を有する溶媒は好ましくない。

20

【0042】

反応触媒としてジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物を使用することが好ましい。

【0043】

本発明の二重結合を含有する含フッ素共重合体は、光照射により硬化可能であるため短時間で硬化を完了させることが出来る。従って、あまり熱をかけられないプラスチック等の基材へのコーティングには非常に有用である。また、水酸基含有含フッ素共重合体を常温硬化させようとする場合には、使用時に硬化剤を混合しなければならず、作業上簡便ではない。それに比べ、本発明の二重結合を含有する含フッ素共重合体は1液であり、硬化剤を混合することなく使用できるため作業上非常に有用である。

30

【0044】

かかる方法により得られた二重結合を含有する含フッ素共重合体は、光照射あるいは熱によって硬化可能である。

【0045】

光硬化開始剤としては、ベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2ジメチルアミノ-1-(4-モルフェリノフェニル)-ブタノン-1,2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等が用いられる。

40

【0046】

熱硬化開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシイソブロピルモノカーボネート等が用いられる。

【0047】

なお、本発明の二重結合を含有する含フッ素共重合体を主成分とする硬化性フッ素樹脂塗料を製造する場合には種々の溶媒が使用可能であり、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、市販の各種シンナー類等が挙げられるが、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエンが特に

50

好ましい。また、必要に応じて市販の光硬化性樹脂等を添加することが可能で、これら他樹脂に対して本発明の二重結合を含有する含フッ素共重合体を塗料中に5～80重量%、特に20～60重量%含むように調節して使用するのが好ましい。

【0048】

本発明の二重結合を含有する含フッ素共重合体と溶媒との混合は、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、三本ロールミル、ニーダー等の通常の塗料化に用いられる種々の機器を用いて行うことが出来る。この際、必要に応じて顔料、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤等を添加することもできる。

【0049】

【実施例】

10

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0050】

【実施例1】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に、脱気したのち、フッ化ビニリデン(以下VDFと略す)96g、テトラフルオロエチレン(以下TFEと略す)84g、エチルビニルエーテル(以下EVEと略す)14.9g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(以下HBEと略す)52.2g、下記構造式で示されるメタクリル変性シリコーンオイルA(数平均分子量約3500)10.5g、酢酸ブチル400g、およびt-ブチルパーオキシピバレート1.3gを入れ、攪拌しながら内温を60に昇温した。

20

【0051】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - [\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_2)_2]_{44} - \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

その後、攪拌しながら反応を続け、20時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。共重合体収量は242g、共重合体収率は94%であった。得られた水酸基含有含フッ素共重合体(以下[A-1]とする)の無水酢酸によるアセチル化法によって測定した水酸基価は104mg KOH/g樹脂、燃焼法によるフッ素含有量は47wt%であった。

【0052】

30

次に暗所中で攪拌機、還流コンデンサー、滴下漏斗、塩化カルシウム塔をつけた1L丸底三つ口フラスコに、得られた[A-1]の30%酢酸ブチル溶液600gおよびハイドロキノンモノメチルエーテル0.05gを入れた。温度を40に保ち攪拌しながら、滴下漏斗にて2-イソシアネートエチルメタクリレート(以下[B-1]とする)51.8g、酢酸ブチル17.3gを入れた混合溶液を少しづつ滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を続け、二重結合を含有する含フッ素共重合体を得た。

【0053】

上記反応溶液の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、2,260cm⁻¹のイソシアネート基の吸収が完全に消失したことを確認した。これにより、[A-1]の水酸基と[B-1]のイソシアネート基の反応が進行したことが確認された。得られた二重結合を含有する含フッ素共重合体のGPCで測定した数平均分子量は1.9×10⁴であった。

40

この共重合体の硬化塗膜の塗膜特性を次の方法で調べた。結果を[表1]に示す。

[基材との密着性] 上記30%酢酸ブチル溶液67gとEbecry 1810(ダイセル・ユーシービー(株)製)80gと2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパン-1(チバガイギー(株)製)0.3gを加え、JISG-3141鋼板上にアプリケーターにより塗布し、80で3分間乾燥した後、空気中で270mJ/cm²の紫外線を照射した。得られた厚さ25μmの試験片を、JIS-K5400 6.15(ゴバン目セロテープ(登録商標)試験)により測定した。

[鉛筆硬度] JIS-K5400 6.14(鉛筆引っかき試験)による。

[耐酸性] 10%HCl溶液による24時間スポットテスト後の塗膜外観を目視観察す

50

る。

【0054】

- : 異常なし
- : ほとんど変化なし
- : やや侵される
- × : 侵される

[耐アルカリ性] 10% NaOH溶液による24時間スポットテスト後の塗膜外観を目視観察する。

【0055】

- : 異常なし
- : ほとんど変化なし
- : やや侵される
- × : 侵される

[油性マジックはじき性] 油性マジック(登録商標)(黒・赤・マジックインキ商品名)により塗膜表面を塗りつぶし、はじき性を評価する。さらにこの塗膜を室温で1時間放置後、乾拭きにより除去する。これを20回繰り返した後の、塗膜表面のはじき性を評価する。

【0056】

- : 良くはじく
- :はじく
- : ややはじく
- × : 全くはじかない

[油性マジック繰り返し除去性] 油性マジック(黒・赤・マジックインキ商品名)により塗膜表面を塗りつぶし、室温で1時間放置後乾拭きにより除去する。さらにこれを20回繰り返した後の、塗膜表面の除去性を評価する。

【0057】

- : 全く跡が付かない
- : ごくわずか跡が付く
- : かなり跡が付く
- × : 完全に跡が残る

[撥水性] 水の接触角(単位:度)で評価した。

【0058】

【実施例2~3】

[表1]に示す单量体を用いて前記実施例の操作に準拠して共重合体を製造し、これらの特性を同様に調べた。結果を[表1]に示す。

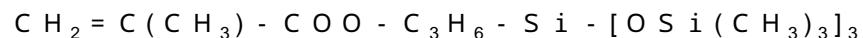
【0059】

【実施例4】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に、脱気したのち、VDF50g、TFE78g、ブチルビニルエーテル(以下BVEと略す)52.0g、HBVE45.2g、下記構造式で示されるメタクリル変性シリコーンオイルC(分子量約420)54.6g、トルエン400g、およびt-ブチルパーオキシピバレート1.4gを入れ、攪拌しながら内温を60に昇温した。

【0060】

【化16】



その後、攪拌しながら反応を続け、20時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。共重合体收量は260g、共重合体收率は93%であった。得られた水酸基含有含フッ素共重合体(以下[A-4]とする)の水酸基価は86mg KOH/g樹脂、フッ素含有量は32wt%であった。

【0061】

10

20

30

40

50

次に暗所中で攪拌機、還流コンデンサー、滴下漏斗、塩化カルシウム塔をつけた1L丸底三つ口フラスコに、[A-4]の30%酢酸ブチル溶液600gおよびハイドロキノンモノメチルエーテル0.05gを入れた。温度を40℃に保ち攪拌しながら、滴下漏斗にて[B-1]30.0g、トルエン10.0gを入れた混合溶液を少しづつ滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を続け、二重結合を含有する含フッ素共重合体を得た。

【0062】

上記反応溶液の赤外吸収スペクトルを測定し、[A-4]の水酸基と[B-1]のイソシアネート基の反応が進行したことを確認した。得られた二重結合を含有する含フッ素共重合体のGPCで測定した数平均分子量は 1.9×10^4 であった。この共重合体の硬化塗膜特性を実施例1と同様に調べた。結果を[表1]に示す。

10

【0063】

【実施例5】

[表1]に示す単量体を用いて前記実施例の操作に準拠して共重合体を製造し、これら特性を同様に調べた。結果を[表1]に示す。

【0064】

【比較例1】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に脱気したのち、VDF96g、TFE84g、EVE15.1g、HBVE52.2g、酢酸ブチル400g、およびt-ブチルパーオキシピバレート1.2gを入れ、攪拌しながら内温を60℃に昇温した。その後、攪拌しながら反応を続け、20時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。共重合体收量は230g、共重合体收率は93%であった。得られた水酸基含有含フッ素重合体(以下[A-6]とする)の水酸基価は110mgKOH/g樹脂、フッ素含有量は4.9wt%であった。

20

【0065】

次に暗所中で攪拌機、還流コンデンサー、滴下漏斗、塩化カルシウム塔をつけた1L丸底三つ口フラスコに、[A-6]の30%酢酸ブチル溶液600gおよびハイドロキノンモノメチルエーテル0.05gを入れた。温度を40℃に保ち攪拌しながら、滴下漏斗に[B-1]54.7g、酢酸ブチル23.4gを入れた混合溶液を少しづつ滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を続け、二重結合を含有する含フッ素共重合体を得た。

【0066】

30

上記反応溶液の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、 $2,260\text{cm}^{-1}$ のイソシアネート基の吸収が完全に消失したことを確認した。これにより、[A-6]の水酸基と[B-1]のイソシアネート基の反応が進行したことが確認された。得られた二重結合を含有する含フッ素共重合体のGPCで測定した数平均分子量は 1.9×10^4 であった。この共重合体の硬化塗膜の塗膜特性を実施例1と同様に調べた。結果を[表1]に示す。

【0067】

【比較例2】

比較例1で調合した塗料用組成物に、該組成物の固形分に対し5%のTSF410[東芝シリコーン(株)製]を加え、前記比較例と同様に試験片を作成し、これらの特性を調べた。結果を[表1]に示す。

40

【0068】

【表1】

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
[A]	VDF g(モル%)	96(50) 84(28)	48(30) 100(40)	50(30) 78(30)	51.8(30) 81(30)	96(50) 84(28)		
TFE				145.6(50)	23.2(10)			
CTFE					28.2(14.5)			
MA						15.1(7)	TSF410を 比較例1に 5%添加	
EVE		14.9(6.9)	27.0(14.995)	35.4(19.7)	52.0(20)			
BVE				37.5(15)	45.2(15)	45.2(15)		
HBVE			43.5(15)	43.5(15)				
反応性シリコンオイルA			0.44(0.005)					
反応性シリコンオイルB		10.5(0.1)						
反応性シリコンオイルC				37.5(0.3)				
反応性シリコンオイルD					54.6(5)			
重合溶媒						27.0(0.5)		
酢酸ブチル							酢酸ブチル	
共重合体収量(g)		242	204	276	260	233	230	
共重合体收率(%)		94	93	92	93	91	93	
水酸基価(mg KOH/g樹脂)		104	108	76	86	94	110	
ツッ素含有量(wt%)		47	48	24	32	36	49	
[A]水酸基含有量%共重合体	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6		
30%溶液使用量(g)	600	600	600	600	600	600		
[B-1]ジアミノトマグレート使用量(g)	51.8	53.8	30.3	30.0	7.0	54.7		
ジアミノ基／水酸基	1	1	0.8	0.7	0.15	1		
二重結合含有量%共重合体Mn($\times 10^4$)	1.9	2.5	1.8	1.9	1.9	1.9		
基材との密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
鉛筆硬度	5H	5H	4H	5H	4H	4H	4H	4H
塗耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
膜耐アルカリ性	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	△	△
特性 油性マジック墨り落し除去性(初期/20回目)	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/×	◎/×
接水性	102	101	105	102	101	86	104	

CTFE:クロロトリフルオロエチレン

MA:アクリル酸メチル

反応性シリコンオイルA:

CH₂=C(CH₃)-COO-C₃H₆-Si(CH₃)₂-[O-Si(CH₃)₂]₄₄-OSi(CH₃)₃

反応性シリコンオイルB:

CH₂=C(CH₃)-COO-C₃H₆-Si(CH₃)₂-[O-Si(CH₃)₂]₆₄-OSi(CH₃)₂C₄H₉

反応性シリコンオイルC:

CH₂=C(CH₃)-COO-C₃H₆-Si(CH₃)₂[OSi(CH₃)₃]₃

反応性シリコンオイルD:

CH₂=C(CH₃)-COO-C₃H₆-Si(CH₃)₂-[O-Si(CH₃)₂]₂₅-OSi(CH₃)₃

数平均分子量 約3500
 数平均分子量 約5000
 数平均分子量 420
 数平均分子量 約2000

フロントページの続き

(72)発明者 木村 幸代
群馬県渋川市石原 205-4
(72)発明者 大林 信夫
群馬県渋川市八木原 711-2
(72)発明者 松田 慶貴
群馬県北群馬郡棟東村広馬場 846-6
(72)発明者 片山 光弘
群馬県北群馬郡吉岡町大字大久保 2158-5

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特開2001-247622 (JP, A)
特開平08-319455 (JP, A)
特開平03-119012 (JP, A)
特開平04-050215 (JP, A)
特開平07-228635 (JP, A)
特開平04-039313 (JP, A)
特開平11-106457 (JP, A)
特開平01-113416 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 127/12

C08F 8/30

C08F 214/08

C08F 230/08

C08F 299/00