

(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
2023年9月14日(14.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/171777 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 127/12 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/009181
- (22) 国際出願日: 2023年3月9日(09.03.2023)
- (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:
202210234615.5 2022年3月9日(09.03.2022) CN
- (71) 出願人: ダイキン フルオロ コーティングズ (シャ
ンハイ) カンパニー リミテッド(DAIKIN
FLUORO COATINGS (SHANGHAI) CO., LTD.)
[CN/CN]; 201108 シャンハイ シンチュア
ンインダストリーゾーン チュングアン
ロード ナンバー 3 8 8 Shanghai (CN). ダ
イキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区
梅田一丁目 1 3 番 1 号 大阪梅田ツイン
タワーズ・サウス Osaka (JP).
- (72) 発明者: 呉 ツォン祺(WU, Congqi); 201108 シャ
ンハイ シンチュアンインダストリーゾーン チュ
ングアンロード ナンバー 3 8 8 ダイキン フ
ルオロ コーティングズ (シャンハイ) カンパニ

ー リミテッド内 Shanghai (CN). 饒 宝云(RAO,
Baoyun); 201108 シャンハイ シンチュアンイン
ダストリーゾーン チュングアンロード ナンバー
3 8 8 ダイキン フルオロ コーティングズ (シャ
ンハイ) カンパニー リミテッド内 Shanghai
(CN). 木下 琢哉(KINOSHITA, Takuya); 201108
シャンハイ シンチュアンインダストリーゾ
ン チュングアンロード ナンバー 3 8 8 ダイ
キン フルオロ コーティングズ (シャンハイ)
カンパニー リミテッド内 Shanghai (CN). 城丸
智洋(SHIROMARU, Tomohiro); 201108 シャン
ハイ シンチュアンインダストリーゾーン チュ
ングアンロード ナンバー 3 8 8 ダイキン フ
ルオロ コーティングズ (シャンハイ) カン
パニー リミテッド内 Shanghai (CN). 西村 啓
(NISHIMURA, Hiroshi); 〒5300001 大阪府大阪
市北区梅田一丁目 1 3 番 1 号 大阪梅田ツイン
タワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内
Osaka (JP). 中谷 安利(NAKATANI, Yasukazu);
〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目 1 3 番
1 号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン
工業株式会社内 Osaka (JP). 加藤 丈人(KATO,
Taketo); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁
目 1 3 番 1 号 大阪梅田ツインタワーズ・サウ
ス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 絵
美(YAMAMOTO, Emi); 〒5300001 大阪府大阪

(54) Title: COATING COMPOSITION, COATING FILM, LAYERED COATING FILM, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 塗料組成物、皮膜、積層皮膜、及び、塗装物品

(57) Abstract: Provided are: a coating composition capable of giving coating films having excellent wear resistance; and a coating film, a layered coating film, and a coated article each obtained from or using the coating composition. The coating composition comprises a fluorinated ethylene polymer, a filler, and water, wherein the content of the fluorinated ethylene polymer is 1-50 mass% with respect to the coating composition and the filler is at least one filler selected from the group consisting of (i) a filler having a new Mohs hardness of 9 or higher, the amount thereof being 0.1-80 mass% with respect to the fluorinated ethylene polymer, (ii) a filler having a new Mohs hardness of 5 or higher but less than 9, the amount thereof being 0.1-120 mass% with respect to the fluorinated ethylene polymer, and (iii) a filler having a new Mohs hardness less than 5, the amount thereof being 1-150 mass% with respect to the fluorinated ethylene polymer.

(57) 要約: 耐摩耗性に優れた塗膜を与えることができる塗料組成物、並びに、それを用いた皮膜、積層皮膜及び塗装物品を提供する。含フッ素エチレン性重合体、充填材及び水を含む塗料組成物であって、前記含フッ素エチレン性重合体の含有量が前記塗料組成物に対して1～50質量%であり、前記充填材が、(i)前記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量%の、9以上の新モース硬度を有する充填材、(ii)前記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量%の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材、及び、(iii)前記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量%の、5未満の新モース硬度を有する充填材からなる群より選択される少なくとも1種である塗料組成物である。

市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタ
ワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka
(JP). 山部 拓也(YAMABE, Takuya); 〒5300001
大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大
阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業
株式会社内 Osaka (JP). 山中 拓(YAMANAKA,
Taku); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁
目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウ
ス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s
(WISEPLUS IP FIRM); 〒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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：塗料組成物、皮膜、積層皮膜、及び、塗装物品

技術分野

[0001] 本開示は、塗料組成物、皮膜、積層皮膜、及び、塗装物品に関する。

背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を塗料に用いることが知られている（例えば、特許文献1～2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2021／045228号

特許文献2：特開2000－238205号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、耐摩耗性に優れる塗膜を与えることができる塗料組成物、並びに、それを用いた皮膜、積層皮膜及び塗装物品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

[0005] 本開示は、含フッ素エチレン性重合体、充填材及び水を含む塗料組成物であって、

上記含フッ素エチレン性重合体の含有量が上記塗料組成物に対して1～50質量％であり、

上記充填材が、

（i）上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量％の、9以上の新モース硬度を有する充填材、

（i i）上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量％の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材、及び、

（i i i）上記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量％の、5未満の新モース硬度を有する充填材からなる群より選択される少なくとも1

種である塗料組成物を提供する。

[0006] 上記塗料組成物の1態様において、上記充填材が、

(i-1) 上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～15質量%の、
9以上の新モース硬度を有する充填材、及び、

(ii-1) 上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～20質量%の、
5以上9未満の新モース硬度を有する充填材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。

上記態様において、上記塗料組成物は、耐熱性樹脂（上記含フッ素エチレン性重合体を除く）を含まないことが好ましい。

上記態様において、上記含フッ素エチレン性重合体の含有量が上記塗料組成物に対して15質量%以上であることが好ましい。

上記態様において、上記含フッ素エチレン性重合体の含有量が上記塗料組成物に対して49質量%以下であることが好ましい。

上記態様において、上記塗料組成物は、25℃における粘度が10 mPa・s以上、1000 mPa・s以下であることが好ましい。

[0007] 上記塗料組成物の別の1態様において、上記塗料組成物は、耐熱性樹脂（上記含フッ素エチレン性重合体を除く）を含むことも好ましい。

上記態様において、上記含フッ素エチレン性重合体の含有量が上記塗料組成物に対して1～30質量%であることが好ましい。

上記態様において、上記塗料組成物は、25℃における粘度が50 mPa・s以上、1500 mPa・s以下であることが好ましい。

[0008] 上記含フッ素エチレン性重合体が、ポリテトラフルオロエチレンを含むことが好ましい。

[0009] 上記ポリテトラフルオロエチレンの含有量が、上記含フッ素エチレン性重合体に対して50質量%以上であることが好ましい。

[0010] 上記塗料組成物は、攪拌安定性試験におけるゲル化時間が4時間以上であることが好ましい。

[0011] 上記塗料組成物は、連続スプレー塗装性試験における白斑が発生するまでの

塗装回数が100回以上であることが好ましい。

[0012] 本開示は、上記塗料組成物から形成される皮膜も提供する。

[0013] 本開示は、上記皮膜を含む積層皮膜も提供する。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、耐摩耗性に優れる塗膜を与えることができる塗料組成物、並びに、それを用いた皮膜、積層皮膜及び塗装物品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示を具体的に説明する。

[0016] 本開示は、含フッ素エチレン性重合体、充填材及び水を含む塗料組成物であって、上記含フッ素エチレン性重合体の含有量が上記塗料組成物に対して1～50質量%であり、上記充填材が、(i)上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量%の、9以上の新モース硬度を有する充填材、(ii)上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量%の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材、及び、(iii)上記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量%の、5未満の新モース硬度を有する充填材からなる群より選択される少なくとも1種である塗料組成物を提供する。

本開示の塗料組成物は、耐摩耗性に優れる塗膜を与えることができる。

また、本開示の塗料組成物は、塗装時に塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑が発生しにくい。

本開示の塗料組成物は、また、攪拌安定性にも優れる（ゲル化しにくい）。

[0017] 上記含フッ素エチレン性重合体としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、及び、溶融加工性フッ素樹脂が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

[0018] 上記PTFEは、テトラフルオロエチレン（TFE）の単独重合体であってもよいし、TFEに基づく重合単位（TFE単位）と、変性モノマーに基づく重合単位（変性モノマー単位）とを含む変性PTFEであってもよい。上

記変性 P T F E は、99.0 質量%以上の T F E に基づく重合単位と、1.0 質量%以下の変性モノマーに基づく重合単位を含むものであってよい。また、上記変性 P T F E は、T F E 単位及び変性モノマー単位のみからなるものであってもよい。得られる塗膜の外観が優れる点で、変性 P T F E が好ましい。

[0019] 上記変性 P T F E は、変性モノマー単位の含有量が 0.00001～1.0 質量%の範囲であることが好ましい。

変性モノマー単位の含有量の下限としては、0.0001 質量%がより好ましく、0.001 質量%が更に好ましく、0.005 質量%が更に好ましく、0.010 質量%が更に好ましく、0.030 質量%が更に好ましく、0.050 質量%が更に好ましく、0.070 質量%が更に好ましく、0.10 質量%が更に好ましく、0.15 質量%が更に好ましく、0.20 質量%が特に好ましく、0.25 質量%が最も好ましい。

変性モノマー単位の含有量の上限としては、0.90 質量%が好ましく、0.50 質量%がより好ましく、0.45 質量%が更に好ましく、0.40 質量%が更に好ましく、0.35 質量%が特に好ましく、0.30 質量%が最も好ましい。

本明細書において、上記変性モノマー単位とは、P T F E の分子構造の一部であって変性モノマーに由来する部分を意味する。

[0020] 本明細書において、P T F E を構成する各単量体の含有量は、NMR、F T -I R、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。

[0021] 上記変性モノマーとしては、T F E 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〔H F P〕等のパー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〔V D F〕等の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン等のパーハロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル：パーフルオロアリルエーテル；（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。

[0022] 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(A) :



(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。

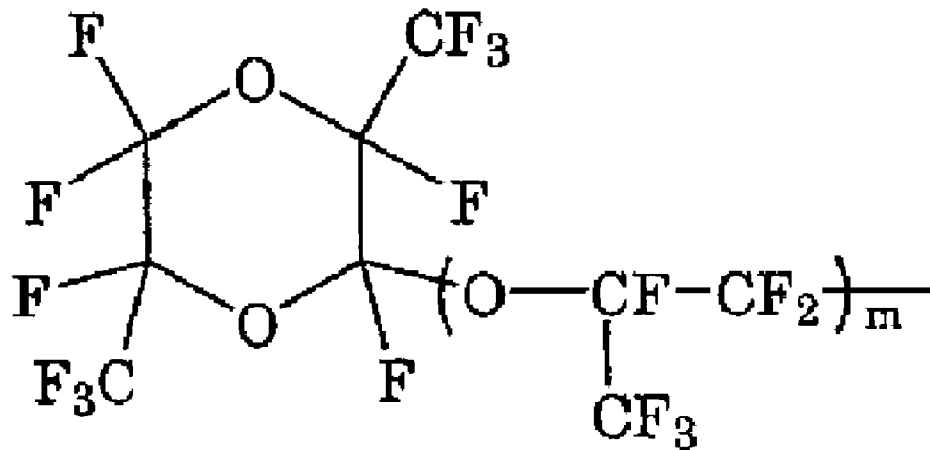
[0023] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式(A)において、Rfが炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE] が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1~5である。

[0024] 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。

[0025] 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(A)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 :

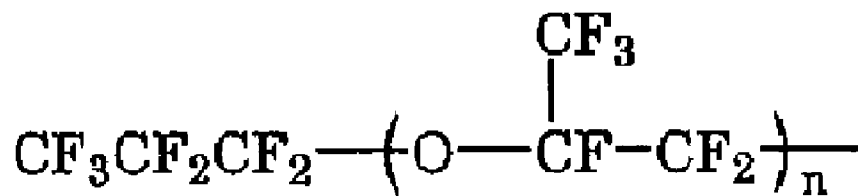
[0026]

[化1]



[0027] (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、 R_f が下記式：

[0028] [化2]



[0029] (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。

[0030] (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。

[0031] パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、



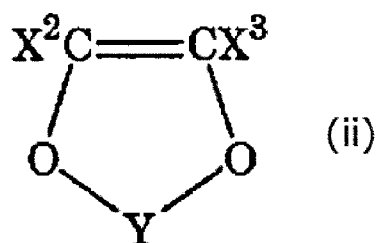
(式中、 R_f^{11} は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0032] 上記 R_f^{11} は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}$

$F_2-O-C_2F_5$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$ 、及び、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$ 、及び、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$ がさらに好ましい。

[0033] 上記変性モノマーとしては、環状型モノマーも挙げられる。環状型モノマーとしては、下記一般式 (ii) :

[化3]



(式中、 X^2 及び X^3 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、 Y は、 $-CR^1R^2-$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。)で表されるビニルヘテロ環状体が好ましい。上記一般式 (ii) で表されるビニルヘテロ環状体としては、例えば、 X^2 及び X^3 がフッ素原子であるものが好ましく、また、 R^1 及び R^2 が炭素数1～6のフルオロアルキル基であるものが好ましい。

上記一般式 (ii) で表されるビニルヘテロ環状体としては、 X^2 及び X^3 がフッ素原子、 R^1 及び R^2 がパーフルオロメチル基であるパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール〔PDD〕が好ましい。

[0034] 上記変性モノマーとしては、塗膜の透明性の観点から、PAVE、PFAE及び上記環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

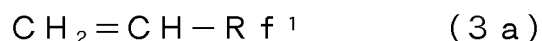
[0035] 上記変性モノマーとしては、モノマー反応性比が0.1～8である変性モノ

マー（以下「変性モノマー（３）」と記載する。）も好ましく例示される。
変性モノマー（３）を存在させることによって、粒子径が小さいＰＴＦＥ粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

[0036] ここで、ＴＦＥとの共重合におけるモノマー反応性比とは、成長ラジカルがＴＦＥに基づく繰り返し単位未満であるときに、該成長ラジカルがＴＦＥと反応する場合の速度定数を、該成長ラジカルが変性モノマーと反応する場合の速度定数で除した値である。この値が低いほど、変性モノマーがＴＦＥと高反応性であることを表す。モノマー反応性比は、ＴＦＥと変性モノマーとを共重合して開始直後の生成ポリマー中の組成を求め、ファインマンロースの式より算出できる。

[0037] 上記共重合は、内容積６．０Ｌのステンレス製オートクレーブに３６００ｇの脱イオン脱気水、上記水に対して１０００ｐｐｍのパーフルオロオクタン酸アンモニウム、１００ｇのパラフィンワックスを使用して、圧力０．７８ＭＰａ、温度７０℃で実施する。０．０５ｇ、０．１ｇ、０．２ｇ、０．５ｇ、１．０ｇの変性モノマーをそれぞれ反応器に加え、０．０７２ｇの過硫酸アンモニウム（対水２０ｐｐｍ）を加えて、重合圧力０．７８ＭＰａを維持させるため、ＴＦＥを連続的に供給する。ＴＦＥ仕込量が１０００ｇに到達したとき、攪拌を停止して、反応器が大気圧になるまで脱圧を行なう。冷却後、パラフィンワックスを分離することにより、生成ポリマーを含む水性分散液が得られる。上記水性分散液を攪拌して生成ポリマーを凝析させ、１５０℃で乾燥させる。得られた生成ポリマー中の組成を、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出する。

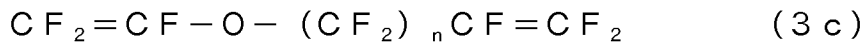
[0038] モノマー反応性比が０．１～８である変性モノマー（３）としては、式（３ａ）～（３ｄ）で表される変性モノマーからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。



（式中、 Rf^1 は炭素数が１～１０のパーフルオロアルキル基である。）

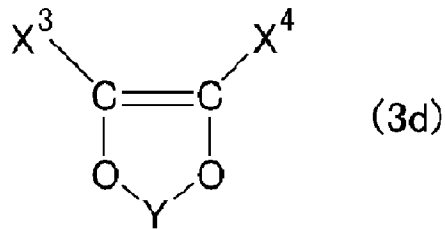


(式中、 Rf^2 は炭素数が1～2のパーフルオロアルキル基である。)



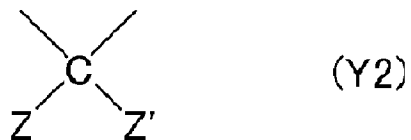
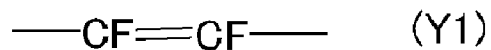
(式中、 n は1又は2である。)

[0039] [化4]



(式中、 X^3 及び X^4 はF、Cl又はメトキシ基であり、Yは式Y1又はY2である。)

[0040] [化5]



(式Y2中、Z及びZ'はF又は炭素数1～3のフッ素化アルキル基である。)

[0041] 変性モノマー(3)の含有量は、PTFEに対して0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましく、0.010質量%が更に好ましく、0.030質量%が更に好ましく、0.050質量%が更に好ましく、0.070質量%が更に好ましく、0.10質量%が更に好ましく、0.15質量%が特に好ましく、0.20質量%が最も好ましい。上限としては、0.90質量%が好ましく、0.50質量%がより好ましく、0.45質量%が更に好ましく、0.40質量%が更に好ましく、0.35質量%が特に好

ましく、0.30質量%が最も好ましい。

[0042] 上記変性モノマーは、高温での粘度が低く、かつ、高温での機械的安定性に優れることから、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フルオロ（アルキルビニルエーテル）、パーフルオロアリルエーテル、（パーフルオロアルキル）エチレン、エチレン、及び、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマーからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、上記変性モノマーは、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）及び（パーフルオロアルキル）エチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）であることがより好ましく、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEとも表記する）であることが更に好ましい。

上記ヘキサフルオロプロピレン単位、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位及び（パーフルオロアルキル）エチレン単位の合計量は、PTFEに対して、0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。上記合計量の下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更により好ましく、0.010質量%が更により好ましく、0.030質量%が更により好ましく、0.050質量%が更により好ましく、0.070質量%が更により好ましく、0.10質量%が更により好ましく、0.15質量%が特に好ましく、0.20質量%が最も好ましい。上限としては、0.90質量%が好ましく、0.50質量%がより好ましく、0.45質量%が更に好ましく、0.40質量%が更により好ましく、0.35質量%が特に好ましく、0.30質量%が最も好ましい。

上記単位の合計量、特にパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位の量が上述の範囲内にあることにより、得られる塗膜の外観を、一層優れたものとすることができる。

[0043] 上記変性モノマーとしては、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマー（以下「変性モノマー（４）」と記載する。）も好ましい。変性モノマー（４）に基づく重合単位を含むことによって、粒子径が小さいPTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

[0044] PTFEを製造する重合において、上記変性モノマー（４）の量は、水性媒体の0.1ppmに相当する量を超える量であることが好ましく、5ppm以上であることがより好ましく、10ppm以上であることが更に好ましい。上記変性モノマー（４）が少なすぎると、得られるPTFEの粒子径が大きくなるおそれがある。上記変性モノマー（４）は、上記範囲であればよいが、例えば、上限を5000ppmとすることができる。また、上記製造方法では、反応中または反応後の水性分散液の安定性を向上させるために、反応途中で変性モノマー（４）を系中に追加してもよい。

[0045] 上記変性モノマー（４）は水溶性が高いので、未反応の変性モノマー（４）が水性分散液中に残存したとしても、濃縮工程、あるいは凝析・洗浄工程での除去は、後述する含フッ素化合物と同様に容易である。

[0046] 上記変性モノマー（４）は、重合の過程で生成ポリマー中に取り込まれるが、重合系中の変性モノマー（４）の濃度そのものが低く、ポリマーに取り込まれる量が少ないため、PTFEの耐熱性が低下したり焼成後に着色したりする問題はない。

[0047] 上記変性モノマー（４）は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有するものである。

上記変性モノマー（４）における親水基としては、例えば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム又は置換基を有してもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記

親水基としては、なかでも、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 及び $-\text{COOM}$ が好ましい。上記金属原子としてはアルカリ金属が好ましく、アルカリ金属としては、 Na 、 K 等が挙げられる。

[0048] 上記変性モノマー（４）における「ラジカル重合で反応可能な官能基」としては、例えば、ビニル基、アリル基等の不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0049] 上記変性モノマー（４）は、ラジカル重合で反応可能な官能基を有するので、上記重合において使用すると、重合反応初期に含フッ素モノマーと反応し、上記変性モノマー（４）に由来する親水基を有し安定性が高い粒子が形成されると推測される。このため、上記変性モノマー（４）の存在下に重合を行うと、乳化粒子数が増加すると考えられる。

[0050] 上記重合は、上記変性モノマー（４）を１種存在させるものであってもよいし、２種以上存在させるものであってもよい。

[0051] 上記重合において、上記変性モノマー（４）として、不飽和結合を有する化合物を使用することができる。

[0052] 上記変性モノマー（４）は、一般式（４）：



（式中、 X^i 、 X^j 及び X^k は、それぞれ独立して、 F 、 Cl 、 H 又は CF_3 であり； Y^3 は、親水基であり； R^a は連結基であり； Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、 H 、 F 又は CF_3 であり、 k は０又は１である）で表される化合物が好ましい。

上記親水基としては、例えば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ （各式において、 M は、 H 、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、 H 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか２つが互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ が好ましい。 R^7 としては、 H 又は C_{1-10} の有機基

が好ましく、H又はC₁₋₄の有機基がより好ましく、H又はC₁₋₄のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、1価又は2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

[0053] 上記R^aは、連結基である。本明細書において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも1個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、2以上であってよく、4以上であってよく、8以上であってよく、10以上であってよく、20以上であってよい。上限は限定されないが、例えば、100以下であってよく、50以下であってよい。

上記連結基は、鎖状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、所望により硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

[0054] 上記R^aは、例えば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、又は、2価の有機基であることが好ましい。

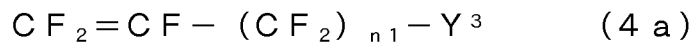
R^aが2価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、R^aは、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよい。また、R^aは、官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。

R^aはまた、非フッ素の2価の有機基であってもよいし、部分フッ素化又は過フッ素化された2価の有機基であってもよい。

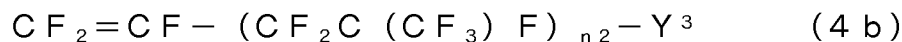
R^aとしては、例えば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、

炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、 $-(C=O)-$ を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0055] 変性モノマー (4) は、下記式 (4 a) ~ (4 e) で表される化合物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。



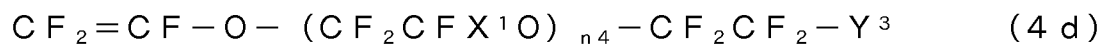
(式中、 $n1$ は、1 ~ 10 の整数を表し、 Y^3 は、 $-SO_3M^1$ 又は $-COOM^1$ を表し、 M^1 は、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。)



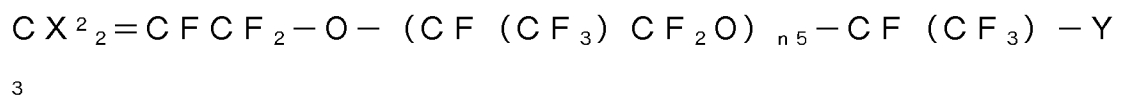
(式中、 $n2$ は、1 ~ 5 の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 X^1 は、F 又は CF_3 を表し、 $n3$ は、1 ~ 10 の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n4$ は、1 ~ 10 の整数を表し、 Y^3 及び X^1 は、前記定義と同じ。)



(式中、各 X^2 は、同一であり、F 又は H を表す。 $n5$ は、0 又は 1 ~ 10 の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)

上記アルカリ金属としては、Na、K 等が挙げられる。

[0056] 上記式 (4 a) において、上記 $n1$ は、5 以下の整数であることが好ましく、2 以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性を得られる点で、 $-COOM^1$ であることが好ましく、 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H 又は NH_4

であることが好ましい。

- [0057] 上記式 (4 a) で表されるパーフルオロビニルアルキル化合物としては、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CF CF}_2\text{COOM}^1$ (式中、 M^1 は上記定義と同じ。) が挙げられる。
- [0058] 上記式 (4 b) において、上記 n_2 は、乳化能の点で、3 以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。
- 上記式 (4 c) において、上記 n_3 は、水溶性の点で 5 以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、分散安定性がよくなる点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。
- [0059] 上記式 (4 d) において、上記 X^1 は、界面活性能の点で、 $-\text{CF}_3$ であることが好ましく、上記 n_4 は、水溶性の点で 5 以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、 H 又は NH_4 であることが好ましい。
- [0060] 上記式 (4 d) で表されるパーフルオロビニルエーテル化合物としては、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CF OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM}^1$ (式中、 M^1 は、 H 、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。) が挙げられる。
- [0061] 上記式 (4 e) において、上記 n_5 は乳化能の点で 0 又は 1～5 の整数であることが好ましく、0、1 又は 2 であることがより好ましく、0 又は 1 であることが更に好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。
- [0062] 上記式 (4 e) で表されるパーフルオロビニルアルキル化合物としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CF CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ (式中、 M^1 は上記定義と同じ。

）が挙げられる。

[0063] 上記 P T F E は、コアシェル構造を有することが好ましい。これにより、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる。

コアシェル構造を有するフルオロポリマーとしては、例えば、粒子中に高分子量の P T F E のコアと、より低分子量の P T F E 又は変性の P T F E シェルとを含む変性 P T F E が挙げられる。このような変性 P T F E としては、例えば、特表 2 0 0 5 - 5 2 7 6 5 2 号公報に記載される P T F E が挙げられる。

[0064] 上記コアシェル構造としては、次の構造をとり得る。

コア：T F E 単独重合体 シェル：T F E 単独重合体

コア：変性 P T F E シェル：T F E 単独重合体

コア：変性 P T F E シェル：変性 P T F E

コア：T F E 単独重合体 シェル：変性 P T F E

上記の構造はそれぞれ、高分子量と低分子量の態様を取り得る。例えば、高分子量の T F E 単独重合体のコアと、低分子量の T F E 単独重合体のシェルの構造、高分子量の変性 P T F E のコアと、低分子量の T F E 単独重合体のシェルの構造、高分子量の変性 P T F E のコアと、低分子量の変性 P T F E のシェルの構造、高分子量の T F E 単独重合体のコアと、低分子量の変性 P T F E のシェルの構造、低分子量の T F E 単独重合体のコアと、高分子量の T F E 単独重合体のシェルの構造、低分子量の変性 P T F E のコアと、高分子量の変性 P T F E のシェルの構造、低分子量の T F E 単独重合体のコアと、高分子量の変性 P T F E のシェルの構造を取り得る。

[0065] 上記 P T F E は、低分子量 P T F E のシェルの構造を有するコアシェル構造であることが好ましく、変性 P T F E のコアと、低分子量 P T F E のシェルの構造を有するコアシェル構造であることが特に好ましい。これにより、塗料組成物の機械的安定性を大幅に向上させることができるとともに、塗装ガンの詰まり

や塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる。

連鎖移動剤の存在下でTFEを含むモノマー組成物を重合することで、シェルを低分子量PTFEにすることができる。

上記TFEを含むモノマー組成物は、TFEのみを含むものであってもよいし、TFEと変性モノマーとを含むものであってもよい。

[0066] コアを構成する変性PTFEの変性モノマーは、PAVE、PFAE及び上記環状型モノマー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。PAVEとしては、PPVE、PEVE、PMVE等が挙げられるが、PPVEが好ましい。

PFAEとしては、PFBE、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられ、PFBEが好ましい。

上記環状型モノマーとしては、上述した一般式(i i)で表されるビニルヘテロ環状体が挙げられるが、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール[PDD]が好ましい。

[0067] コアを構成する変性PTFEにおいて、変性モノマーに基づく重合単位の含有量は、PTFEに対して、0.00001~1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましく、0.01質量%が更に好ましく、0.03質量%が更に好ましく、0.05質量%が更に好ましく、0.07質量%が更に好ましく、0.1質量%が更に好ましく、0.15質量%が特に好ましく、0.2質量%が最も好ましい。上限としては、0.9質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.45質量%が更に好ましく、0.4質量%が更に好ましく、0.35質量%が特に好ましく、0.3質量%が最も好ましい。

[0068] 上記シェルにおける低分子量PTFEは、連鎖移動剤の存在下でTFEを含むモノマー組成物を重合することによって得ることができる。上記連鎖移動

剤としては、シェルを構成する P T F E の分子量を低減するものであれば特に限定されず、例えば、水溶性アルコール、炭化水素、フッ化炭化水素等の非過酸化有機化合物；ジコハク酸パーオキサイド〔D S P〕等の水溶性有機過氧化物；過硫酸アンモニウム〔A P S〕、過硫酸カリウム〔K P S〕等の過硫酸塩等が挙げられる。上記シェルを形成する重合において、連鎖移動剤としては、上記非過酸化有機化合物、水溶性有機過氧化物及び過硫酸塩の何れかを少なくとも 1 種用いるものが好ましい。

上記連鎖移動剤において、非過酸化有機化合物、水溶性有機過氧化物及び過硫酸塩は、それぞれ 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0069] 上記連鎖移動剤としては、反応系内で分散性及び均一性が良好である点で、炭素数 1 ～ 4 の水溶性アルコール、炭素数 1 ～ 4 の炭化水素、及び、炭素数 1 ～ 4 のフッ化炭化水素よりなる群から選択される少なくとも 1 種からなるものが好ましく、メタン、エタン、n-ブタン、イソブタン、メタノール及びイソプロパノールよりなる群から選択される少なくとも 1 種からなるものがより好ましく、メタノール及びイソブタンからなる群より選択される少なくとも 1 種からなるものであることが更に好ましい。

[0070] 上記重合は通常、水性媒体中で行われる。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して 0.001 ～ 10000 ppm が好ましい。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して 0.01 ppm 以上がより好ましく、0.05 ppm 以上が更に好ましく、0.1 ppm 以上が特に好ましい。また、水性媒体に対して 1000 ppm 以下がより好ましく、750 ppm 以下が更に好ましく、500 ppm 以下が特に好ましい。

[0071] 上記コアシェル構造を有する P T F E において、コアの比率の上限は、好ましくは 99.5 質量%、より好ましくは 99.0 質量%、更に好ましくは 98.0 質量%、更により好ましくは 97.0 質量%、特に好ましくは 95.0 質量%、最も好ましくは 90.0 質量%である。

[0072] 上記コアシェル構造を有する P T F E において、シェルの比率の下限は、好ましくは 0.5 質量%、より好ましくは 1.0 質量%、更に好ましくは 2.

0質量%、更により好ましくは3.0質量%、特に好ましくは5.0質量%、最も好ましくは10.0質量%である。

[0073] 上記コアシェル構造を有するPTFEにおいて、上記コア又は上記シェルを2層以上の構成とすることもできる。例えば、変性PTFEのコア中心部と、TFE単独重合体のコア外層部と、低分子量PTFEのシェルとを有する3層構造を有してもよい。

[0074] 上記コアシェル構造を有するPTFEは、リダクションレシオ1500における押出し圧力が80MPa以下であることが好ましく、70MPa以下であることがより好ましく、60MPa以下であることが更に好ましい。リダクションレシオ1500における上記範囲内の押出し圧力は、後述する製造方法において、達成することができる。

本明細書において、上記「リダクションレシオ1500における押出し圧力」は、下記手順に従って測定する。

PTFE水性分散液をメタノールにて凝固させ、得られた湿潤PTFE粉末を更にメタノールにてソックスレー抽出を行ない、非イオン性界面活性剤含む添加物を取り除く。取り除いた湿潤PTFE粉末を150℃で18時間乾燥してPTFE粉末を得る。

もしくは、重合上がりの、即ち非イオン性界面活性剤を加える前のPTFE水性分散液のPTFE濃度を10～15質量%になるように脱イオン水で希釈した後、機械的剪断を与えて湿潤PTFE粉末を得る。この湿潤PTFE粉末を150℃で18時間乾燥してPTFE粉末を得る。

得られたPTFE粉末100質量部(60g)に対して押出助剤として炭化水素油(商品名:アイソパーG、エクソン化学社製)を20.5質量部(12.3g)添加し、室温(25±1℃)で1時間熟成し、内径25.4mmのシリンダー付き押出ダイ(リダクションレシオ1500)でペースト押出成形を実施する。押出後半において、圧力が平衡状態になる部分の圧力をシリンダー断面積で除した値を、リダクションレシオ1500における押出し圧力とする。

[0075] 上記 P T F E は、平均一次粒子径が 5 0 0 n m 以下であることが好ましく、4 0 0 n m 以下であることがより好ましく、3 5 0 n m 以下であることが更に好ましい。平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、1 0 0 n m であってよい。分子量の観点からは、例えば高分子量 P T F E の場合、1 5 0 n m 以上であることが好ましく、2 0 0 n m 以上であることが更に好ましい。

上記平均一次粒子径は、樹脂固形分濃度を 0. 1 5 質量%に調整した水性分散液の単位長さに対する 5 5 0 n m の投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真における定方向径を測定して決定した数基準長さ平均一次粒子径との検量線をもとにして、上記透過率から決定する。

[0076] 上記 P T F E は、アスペクト比が 5 以上の P T F E 粒子の含有量が P T F E 粒子の全含有量に対して 1. 5 質量%未満であることが好ましい。

上記アスペクト比は、固形分濃度が約 1 質量%となるように希釈した P T F E 水性分散液を走査電子顕微鏡 (S E M) で観察し、無作為に抽出した 2 0 0 個以上の粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求める。

[0077] 上記 P T F E は、標準比重 (S S G) が 2. 2 2 0 以下であることが好ましく、2. 1 9 0 以下であることがより好ましい。また、2. 1 4 0 以上であることが好ましく、2. 1 5 0 以上であることがより好ましい。上記 S S G は、A S T M D 4 8 9 5 - 8 9 に準拠して成形されたサンプルを用い、A S T M D - 7 9 2 に準拠した水置換法により測定する。

[0078] 上記 P T F E は、通常、延伸性、フィブリル化特性および非溶融二次加工性を有する。

上記非溶融二次加工性とは、A S T M D - 1 2 3 8 及び D - 2 1 1 6 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、すなわち溶融温度領域でも容易に流動しない性質を意味する。

[0079] 上記溶融加工性フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン (T F E) / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (P A V E) 共重合体 (P F A)

、TFE／パーフルオロアリルエーテル（PFAE）共重合体、TFE／ヘキサフルオロプロピレン（HFPP）共重合体（FEP）、エチレン（Et）／TFE共重合体（ETFE）、Et／TFE／HFPP共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）／TFE共重合体、Et／CTFE共重合体、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

[0080] 上記「溶融加工性」とは、押出機及び射出成形機等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、上記溶融加工性フッ素樹脂は、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。

[0081] 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。

[0082] 上記溶融加工性フッ素樹脂は、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。

[0083] 本明細書において、上記溶融加工性フッ素樹脂の融点は、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。

[0084] 上記溶融加工性フッ素樹脂は、PFA及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、FEPであることがより好ましい。

[0085] 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 $0.1 \sim 10$ モル%であり、TFE単位及びPAVE単位が合計で $90 \sim 99.9$ 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、 HF P 、 $\text{C Z}^3 \text{Z}^4 = \text{C Z}^5 (\text{C F}_2)_n \text{Z}^6$ （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 $2 \sim 10$ の整数を表す。）で表されるビニル単量体、及び、 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O C H}_2 - \text{R f}^7$ （式中、 R f^7 は炭素数 $1 \sim 5$ 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。

[0086] 上記PFAは、融点が 180°C 以上 322°C 未満であることが好ましく、 $230 \sim 320^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $280 \sim 320^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。

[0087] 上記PFAは、メルトフローレート（MFR）が $1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることが好ましい。

[0088] 上記PFAは、熱分解開始温度が 380°C 以上であることが好ましい。上記熱分解開始温度は、 400°C 以上であることがより好ましく、 410°C 以上であることが更に好ましい。

[0089] 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 10 mg を昇温速度 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ で室温から昇温し、試料が 1 質量%減少した温度である。

[0090] 上記FEPとしては、特に限定されないが、TFE単位とHF P単位とのモル比（TFE単位/HF P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 $0.1\sim 10$ モル％であり、TFE単位及びHFP単位が合計で $90\sim 99.9$ 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。

[0091] 上記FEPは、融点が 150°C 以上 322°C 未満であることが好ましく、 $200\sim 320^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $240\sim 320^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

[0092] 上記FEPは、MFRが $1\sim 100\text{ g}/10\text{ 分}$ であることが好ましい。

[0093] 上記FEPは、熱分解開始温度が 360°C 以上であることが好ましい。上記熱分解開始温度は、 380°C 以上であることがより好ましく、 390°C 以上であることが更に好ましい。

[0094] 上記溶融加工性フッ素樹脂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。

[0095] 上記含フッ素エチレン性重合体は、PTFEを含むことが好ましく、PTFEと、任意で溶融加工性フッ素樹脂とを含んでもよい。上記溶融加工性フッ素樹脂としては、PFA及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

PTFEは、高硬度の充填材との摩擦により繊維化及び凝集しやすく、塗装時に塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑が発生する原因となりやすいが、本開示の塗料組成物は、PTFEを含む場合でも、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑が発生にくい。

[0096] 上記含フッ素エチレン性重合体がPTFEを含む場合、PTFEの含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対し、 50 質量％以上であることが好ま

しく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましく、80質量%以上であることが特に好ましく、90質量%以上であることが最も好ましい。

[0097] 上記含フッ素エチレン性重合体の含有量は、上記塗料組成物に対して1～50質量%である。上記含有量は、上記塗料組成物に対して5質量%以上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、15質量%以上であることが更に好ましく、20質量%以上であることが特に好ましく、また、49質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましい。

[0098] 本開示の塗料組成物は、(i) 上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量%の、9以上の新モース硬度を有する充填材、(ii) 上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量%の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材、及び、(iii) 上記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量%の、5未満の新モース硬度を有する充填材からなる群より選択される少なくとも1種の充填材を含む。

一般に、塗料がこのような充填材を含むと、塗膜の耐摩耗性が向上する一方で、含フッ素エチレン性重合体が摩擦により凝集しやすく、塗装時に塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑が発生する原因となりやすい。本開示の塗料組成物は、上記充填材を含むにもかかわらず、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑が発生にくい。

本開示の塗料組成物は、上記充填材(i)及び上記充填材(ii)からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0099] 上記充填材(i)は、9以上の新モース硬度を有する。上記充填材(i)の新モース硬度は、10以上であることが好ましく、11以上であることがより好ましく、12以上であることが更に好ましい。

[0100] 上記充填材(i)としては、ダイヤモンド、フッ素化ダイヤモンド、コランダム、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、クリソベリル、トパーズ、ガーネット、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、

タングステンカーバイド、炭化ジルコニウム等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

なかでも炭化ケイ素、ダイヤモンド及びアルミナからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、炭化ケイ素がより好ましい。

なお、結晶構造その他の相違により、同じ種類（名称）の充填材であっても新モース硬度が異なる場合がある。上記充填材（i）として例示される充填材は、新モース硬度が9以上であり、かつ種類が上述のものである充填材である。

[0101] 本開示の塗料組成物が上記充填材（i）を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量%である。上記含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、また、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましい。

[0102] 上記充填材（ii）は、5以上9未満の新モース硬度を有する。

上記充填材（ii）としては、酸化鉄、群青、酸化チタン、翡翠、ゲルマニウム、ケイ石、シリカ、石英、ベリル、トルマリン等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

なかでも酸化チタン及び酸化鉄からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、酸化チタンがより好ましい。

上記充填材（ii）として例示される充填材は、新モース硬度が5以上9未満であり、かつ種類が上述のものである充填材である。

[0103] 本開示の塗料組成物が上記充填材（ii）を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量%である。上記含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、8質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが特に好ましく、また、100質量%以下であることが好ま

しく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、70質量%以下であることが更により好ましく、60質量%以下であることが特に好ましく、50質量%以下であることが最も好ましい。

- [0104] 上記充填材 (i i i) は、5未満の新モース硬度を有する。上記充填材 (i i i) の新モース硬度は、1以上であってよく、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。

上記充填材 (i i i) としては、クレー、タルク、マイカ、硫酸バリウム等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

なかでも硫酸バリウム及びタルクからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、硫酸バリウムがより好ましい。

上記充填材 (i i i) として例示される充填材は、新モース硬度が5未満であり、かつ種類が上述のものである充填材である。

- [0105] 本開示の塗料組成物が上記充填材 (i i i) を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量%である。上記含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、8質量%以上であることが更により好ましく、10質量%以上であることが更により好ましく、12質量%以上であることが特に好ましく、15質量%以上であることが最も好ましく、また、130質量%以下であることが好ましく、110質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることが更に好ましく、80質量%以下であることが更により好ましく、70質量%以下であることが更により好ましく、60質量%以下であることが特に好ましく、50質量%以下であることが最も好ましい。

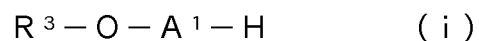
- [0106] 本開示の塗料組成物は、水を含む。本開示の塗料組成物は、水系塗料組成物であってよい。本開示の塗料組成物は、上記含フッ素エチレン性重合体及び上記充填材の粒子が水に分散したものであることが好ましい。

- [0107] 本開示の塗料組成物は、水とともに、例えば、アルコール、エーテル、ケト

ン等のフッ素非含有有機溶媒、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒等の有機溶媒を含んでもよい。その場合、水及び有機溶媒の合計量に対し、水が90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

[0108] 本開示の塗料組成物は、更に、非イオン性界面活性剤を含むことが好ましい。これにより、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる。

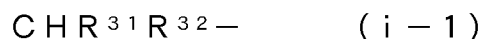
[0109] 上記非イオン性界面活性剤は、フッ素を含有しない非イオン性界面活性剤であることが好ましい。例えば、下記一般式(i)：



(式中、 R^3 は、炭素数8～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^1 は、ポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物が挙げられる。

R^3 の炭素数は8～16が好ましく、10～14がより好ましい。 R^3 の炭素数が上記範囲であると塗料組成物中の含フッ素エチレン性重合体との親和性が高く、優れた機械的安定性を達成することができる。また、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる。

[0110] 上記 R^3 は、下記一般式(i-1)



(式中、 R^{31} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{32} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{31} と R^{32} の合計炭素数は7～17である。)で表されるアルキル基であることが好ましい。上記 R^{31} としては、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が更に好ましく、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が更により好ましい。また、 R^{32} としては、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～14のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～13のアルキル基が更により好ましい。

上記 R^3 は、平均メチル基数が2.0以上である炭素数8～18のアルキル基であることが好ましい。上記 R^3 の平均メチル基数は2.5以上がより好ましく、3.0以上が更に好ましく、3.5以上が更により好ましく、4.0以上が特に好ましい。 R^3 の平均メチル基数は、また、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。

また、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる点で、上記 R^3 は、1分子あたりの平均メチル基数が4.0以上であることが好ましく、4.3以上であることがより好ましく、4.7以上であることが更に好ましく、5.0以上が最も好ましい。

塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる点で、上記 R^3 として好ましくは、トリメチルノニル基であり、特に好ましくは、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基である。

本明細書において平均メチル基数は、試料にメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を $^1\text{H-NMR}$ にて測定することにより求める値である。

[0111] 上記非イオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、Genapol X 080（製品名、クラリアント社製）、ノイゲンTDS-80（商品名）及びノイゲンTDS-100（商品名）を例とするノイゲンTDSシリーズ（第一工業製薬社製）、レオコールTD-90（商品名）を例とするレオコールTDシリーズ（ライオン社製）、ライオノール（登録商標）TDシリーズ（ライオン社製）、T-Det A138（商品名）を例とするT-Det Aシリーズ（Harcros Chemicals社製）、ターゲットール（登録商標）15Sシリーズ（ダウ社製）、ディスパノールTOC（商品名、日本油脂社製）等が挙げられる。

[0112] 上記非イオン性界面活性剤は、異なる2種の非イオン性界面活性剤の混合物であってよく、 A^1 の平均オキシエチレン単位数が異なる式(i)により表さ

れる化合物の混合物であることが好ましい。例えば、上記一般式 (i) の A¹ の平均オキシエチレン単位数が 7.0 ~ 12.0 であり、平均オキシプロピレン単位数が 0.0 ~ 2.0 であるポリオキシアルキレン鎖である化合物と、上記一般式 (i) の A¹ の平均オキシエチレン単位数が 10.0 ~ 12.0 であるポリオキシアルキレン鎖である化合物との混合物であってもよい。

また、例えば、上記一般式 (i) の A¹ の平均オキシエチレン単位数が 7.0 以上、10.0 未満である化合物と、上記一般式 (i) の A¹ の平均オキシエチレン単位数が 10.0 以上 12.0 以下であるポリオキシアルキレン鎖である化合物との混合物であってもよい。

[0113] 上記非イオン界面活性剤としては、平均オキシエチレン単位数が 4.0 ~ 18.0 であるポリ(オキシエチレン)2, 6, 8-トリメチル-4-ノニルエーテル、平均オキシエチレン単位数が 6.0 ~ 12.0 であるポリ(オキシエチレン)2, 6, 8-トリメチル-4-ノニルエーテル、またはその混合物であることがより好ましい。この種類の非イオン性界面活性剤は、例えば、TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10、及び TERGITOL TMN-100X (いずれも製品名、ダウ・ケミカル社製) としても市販されている。

[0114] 上記式 (i) 中の A¹ の平均オキシアルキレン単位数は、5.0 ~ 20.0 であることが好ましく、7.0 ~ 15.0 がより好ましく、8.0 ~ 15.0 が更に好ましく、8.0 ~ 12.0 が更により好ましく、10.0 ~ 12.0 が特に好ましい。

特に、オキシエチレン単位を含むことが好ましく、平均オキシエチレン単位数が 7.0 以上であることが好ましく、8.0 以上がより好ましく、10.1 以上が更に好ましく、10.2 以上が更により好ましく、14.0 以下が好ましく、13.0 以下がより好ましく、12.0 以下が更に好ましく、10.8 以下が更により好ましく、10.7 以下が更により好ましく、10.6 以下が特に好ましく、10.5 以下が最も好ましい。

本明細書において平均オキシアルキレン単位数は、試料にメタノールを添加

してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を¹H-NMRにて測定することにより求める値である。

[0115] 上記式(i)中のA¹は、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とからなるものであってもよい。例えば、平均オキシエチレン単位数5.0~20.0および平均オキシプロピレン単位数0.0~2.0からなるポリオキシアルキレン鎖であってもよい。オキシエチレン単位数は、通常提供される広いまたは狭い単峰性分布、またはブレンドすることによって得られるより広いまたは二峰性分布のいずれかを含み得る。平均オキシプロピレン単位数が0.0超の場合、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。

P T F E水性分散液の粘度および機械的安定性の点からは、平均オキシエチレン単位数7.0~12.0および平均オキシプロピレン単位数0.0~2.0より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。A¹が平均プロピレン単位数を0.5~1.5有すると低起泡性が良好である点で好ましい。

[0116] 上記非イオン性界面活性剤は、H L Bが13.00以上であることが好ましく、13.20以上であることがより好ましく、14.00以上であることが更に好ましく、14.05以上であることが更に好ましく、14.10以上であることが特に好ましい。また、15.00以下が好ましく、14.90以下がより好ましく、14.80以下が特に好ましい。H L Bが上記範囲であることによって、機械的安定性を維持したまま、高温での粘度を低くすることができる。

上記H L Bは、G r i f f i nの算出式 $[H L B = E / 5]$ （式中、Eは、分子中の酸化エチレンの重量%）； $H L B = (E + P) / 5$ （式中、Eは、上記定義したもの。Pは、分子中の多価アルコールの重量%）； $H L B = 20(1 - S / N) / 5$ （式中、Sは、エステルケン化値。Nは、エステルを構成する脂肪酸の中和値）を用い、算出した値を意味する。

上記H L Bは、2種以上の非イオン性界面活性剤を用いた場合、それぞれの

非イオン性界面活性剤のHLBとその質量割合から算出する。例えば、非イオン性界面活性剤の全含有量に対して、HLBが14.00の非イオン性界面活性剤が60質量%であり、HLBが15.00の非イオン性界面活性剤が40質量%である場合には、 $HLB = 14.00 \times 0.6 + 15.00 \times 0.4 = 14.40$ となる。

[0117] 本開示の塗料組成物には、親水性の異なる2種以上の非イオン性界面活性剤を添加することが好ましく、3～5種類の非イオン性界面活性剤を添加することも好ましい。親水性の違いを表す指標としては上記HLBが挙げられ、例えば、本開示の塗料組成物は、HLBが13.00以上14.10未満の非イオン性界面活性剤と、HLBが14.10以上15.00以下の非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましい。HLBの異なる非イオン性界面活性剤を添加すると消泡剤を添加せずに泡立ちを抑制することもできる。

また、例えば、本開示の塗料組成物は、HLBが13.00以上13.50未満の非イオン性界面活性剤と、HLBが13.50以上15.00以下（好ましくは14.50以下、より好ましくは14.00以下）である非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましい。

[0118] 非イオン性界面活性剤の曇点は、水への界面活性剤の溶解性の尺度である。本開示の塗料組成物中で使用される界面活性剤は、曇点30～90℃、好ましくは35～85℃、より好ましくは40～80℃、さらに好ましくは、45～75℃を有する。

[0119] 本開示の塗料組成物には、曇点の異なる2種以上の非イオン性界面活性剤を添加することが好ましく、3～5種類の非イオン性界面活性剤を添加することも好ましい。例えば、本開示の塗料組成物は、曇点が30℃以上60℃以下の非イオン性界面活性剤と、曇点が60℃超90℃以下の非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましく、曇点が35～60℃の非イオン性界面活性剤と、曇点が65～80℃の非イオン性界面活性剤とを含むことがより好ましい。曇点の高い非イオン性界面活性剤を使用すると機械的安定性を向上させることができる。また、曇点の異なる非イオン性界面活性剤を添加すると

消泡剤を添加せずに泡立ちを抑制することもできる。

また、例えば、本開示の塗料組成物は、曇点が30℃以上60℃以下の非イオン性界面活性剤と、曇点が60℃超90℃以下の非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましく、曇点が35～60℃の非イオン性界面活性剤と、曇点が65～80℃の非イオン性界面活性剤とを含むことがより好ましい。

[0120] 上記非イオン性界面活性剤は、例えば、HLBを14.05～14.35、平均オキシアルキレン単位数を10.2～10.9とすることが好ましい。より具体的な構成としては、非イオン性界面活性剤が、式(i)のR³が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、A¹が平均オキシエチレン単位数7.0～9.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第1成分)と、式(i)のR³が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、A¹が平均オキシエチレン単位数10.0～12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第2成分)との混合物であり、第1成分を5質量%以上25質量%以下、第2成分を75質量%以上95質量%以下含むことが好ましい。上記非イオン性界面活性剤は、第1成分を10質量%以上含むことがより好ましく、15質量%以下含むことがより好ましく、第2成分を85質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以下含むことがより好ましい。

[0121] 上記非イオン性界面活性剤は、また、HLBを13.00～13.50、平均オキシアルキレン単位数を7.0～12.0とすることも好ましい。より具体的な構成としては、非イオン性界面活性剤が、式(i)のA¹が平均オキシエチレン単位数7.0～9.5のポリオキシエチレン鎖である化合物(第1成分)と、式(i)のA¹が平均オキシエチレン単位数10.0～12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第2成分)との混合物であり、第1成分を40質量%以上70質量%以下、第2成分を30質量%以上60質量%以下含むことが好ましい。上記非イオン性界面活性剤は、第1成分を45質量%以上含むことがより好ましく、65質量%以下含むことがより好ましく、第2成分を35質量%以上含むことがより好ましく、55質量%以下含むことがより好ましい。

[0122] 上記非イオン性界面活性剤の含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して4質量%以上であることが好ましく、4.5質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましく、5.5質量%以上が更により好ましく、また、12質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、7質量%以下が殊更に好ましい。

非イオン性界面活性剤の量が多すぎると、粘度が高くなりすぎるおそれがあり、少なすぎると、貯蔵安定性や機械的安定性が低くなるおそれがある。

[0123] 本開示の塗料組成物は、上記塗料組成物に対する含フッ素界面活性剤の含有量が1000質量ppb以下であることが好ましい。

本開示の塗料組成物は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないにも関わらず、塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑を一層抑制することができ、また、攪拌安定性を一層向上させることができる。また、高温での粘度を低くし、高温での機械的安定性を優れたものとすることができる。

含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは700質量ppb以下であり、より好ましくは600質量ppb以下であり、更に好ましくは500質量ppb以下である。

含フッ素界面活性剤の含有量は、検出下限の量以上であってよく、定量下限の量以上であってよく、100質量ppb以上であってよい。

本開示の塗料組成物において、含フッ素界面活性剤の含有量は、後述する実施例に記載するように、液体クロマトグラフィー質量分析法を用いて測定した値である。具体的には、下記方法で測定できる。

[含フッ素界面活性剤の含有量測定方法]

水性分散液の固形分を測定し、PTFE固形分1.5gに相当する量の水性分散液を100mLスクリー管に秤量する。その後、水性分散液中に含まれている水と合わせ、抽出溶媒が37gの水／メタノール＝10／90質量%となるように水とメタノールを加え、凝析するまでよく振とうする。液相を抜き出して4000rpmで1時間遠心分離を行い、上澄み液を抽出する。なお、このようなメタノール抽出の代わりに、水性分散液にメタノールを

添加してソックスレー抽出を行う方法を用いてもよい。

上記で得られた抽出液中の含フッ素界面活性剤について、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定を行う。

[0124] 上記含フッ素エチレン性重合体が含フッ素界面活性剤を用いた重合で得られたものである場合、重合上がりの上記含フッ素エチレン性重合体の水性分散液に、非イオン性界面活性剤を加え、濃縮すること等によって含フッ素界面活性剤量を上記範囲にすることができる。

[0125] 上記含フッ素界面活性剤としては、含フッ素アニオン界面活性剤等が挙げられる。

上記含フッ素アニオン界面活性剤は、例えば、下記一般式（N^o）におけるアニオン基Y^oを除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

[0126] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン部分の分子量が1000以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。例えば、後述する式（I）で表される $F(CF_2)_{n1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n1}COO$ 」の部分である。

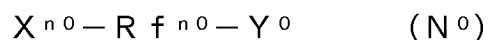
[0127] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、Log POWが3.5以下、好ましくは3.4以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記Log POWは、1-オクタノールと水との分配係数であり、Log P [式中、Pは、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水（1：1）混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す] で表されるものである。

上記Log POWは、カラム；TOSOH ODS-120Tカラム（φ4.6mm×250mm、東ソー（株）製）、溶離液；アセトニトリル／0.6質量％HClO₄水＝1／1（vol／vol％）、流速；1.0ml／分、サンプル量；300μL、カラム温度；40℃、検出光；UV210nmの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質（ヘプタン

酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸) についてHPLCを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるHPLCの溶出時間から算出する。

[0128] 上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第2007/0015864号明細書、米国特許出願公開第2007/0015865号明細書、米国特許出願公開第2007/0015866号明細書、米国特許出願公開第2007/0276103号明細書、米国特許出願公開第2007/0117914号明細書、米国特許出願公開第2007/142541号明細書、米国特許出願公開第2008/0015319号明細書、米国特許第3250808号明細書、米国特許第3271341号明細書、特開2003-119204号公報、国際公開第2005/042593号、国際公開第2008/060461号、国際公開第2007/046377号、国際公開第2007/119526号、国際公開第2007/046482号、国際公開第2007/046345号、米国特許出願公開第2014/0228531号、国際公開第2013/189824号、国際公開第2013/189826号に記載されたもの等が挙げられる。

[0129] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、下記一般式 (N⁰) :



(式中、Xⁿ⁰は、H、Cl又は及びFである。Rfⁿ⁰は、炭素数3〜20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、一部または全てのHがFにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は1つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のHがClにより置換されていてもよい。Y⁰はアニオン基である。) で表される化合物が挙げられる。

Y⁰のアニオン基は、-COOM、-SO₂M、又は、-SO₃Mであってよく、-COOM、又は、-SO₃Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R⁷は、H又は有機基である。

上記金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、例えば、Na、K又はLiである。

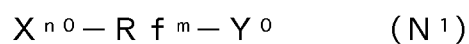
R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基であってよく、H又はC₁₋₄の有機基であってよく、H又はC₁₋₄のアルキル基であってよい。

Mは、H、金属原子又はNR⁷₄であってよく、H、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）又はNR⁷₄であってよく、H、Na、K、Li又はNH₄であってよい。

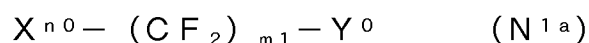
上記R^{f n 0}は、Hの50%以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0130] 上記一般式（N⁰）で表される化合物としては、

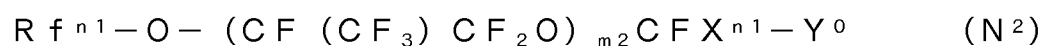
下記一般式（N¹）：



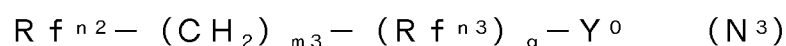
（式中、Xⁿ⁰は、H、Cl及びFであり、R^{fm}は3～15の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキレン基であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表される化合物（より具体的には、下記一般式（N^{1a}）：



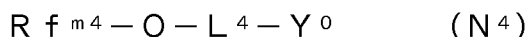
（式中、Xⁿ⁰は、H、Cl及びFであり、m1は3～15の整数であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表される化合物）、下記一般式（N²）：



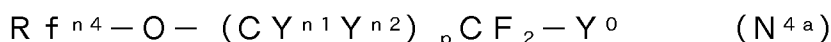
（式中、R^{fn1}は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、m2は、0～3の整数であり、Xⁿ¹は、F又はCF₃であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（N³）：



（式中、R^{fn2}は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m3は、1～3の整数であり、R^{fn3}は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、qは0又は1であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（N⁴）：

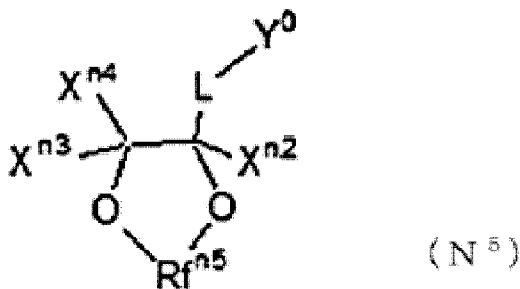


(式中、 $R^{f\ n4}$ は、エーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化された脂肪族基であり、 L^4 は、部分または完全フッ素化された直鎖状のアルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、 Y^0 は、上記定義したものである。)で表される化合物(より具体的には、下記一般式(N^{4a})):



(式中、 $R^{f\ n4}$ は、炭素数1～12のエーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^{n1} 及び Y^{n2} は、同一若しくは異なって、H又はFであり、 p は0又は1であり、 Y^0 は、上記定義したものである。)で表される化合物)、及び、下記一般式(N^5):

[化6]

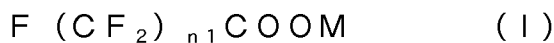


(式中、 X^{n2} 、 X^{n3} 及び X^{n4} は、同一若しくは異なってもよく、H、F、又は、炭素数1～6のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基である。 $R^{f\ n5}$ は、炭素数1～3のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基であり、 L は連結基であり、 Y^0 は、上記定義したものである。但し、 X^{n2} 、 X^{n3} 、 X^{n4} 及び $R^{f\ n5}$ の合計炭素数は18以下である。)で表される化合物が挙げられる。

[0131] 上記一般式(N^0)で表される化合物としてより具体的には、下記一般式(I)で表されるパーフルオロカルボン酸(I)、下記一般式(II)で表される ω -Hパーフルオロカルボン酸(II)、下記一般式(III)で表され

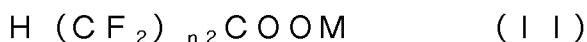
るパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (I I I)、下記一般式 (I V) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V)、下記一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、下記一般式 (V I) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (V I)、下記一般式 (V I I) で表される ω -Hパーフルオロスルホン酸 (V I I)、下記一般式 (V I I I) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I I)、下記一般式 (I X) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (I X)、下記一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、下記一般式 (X I) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (X I)、及び、下記一般式 (X I I) で表される化合物 (X I I)、が挙げられる。

[0132] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)



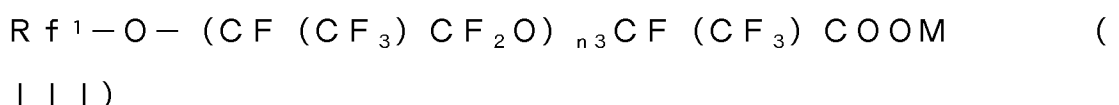
(式中、 $n1$ は、3～14の整数であり、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^7 は、H又は有機基である。) で表されるものである。

[0133] 上記 ω -Hパーフルオロカルボン酸 (I I) は、下記一般式 (I I)



(式中、 $n2$ は、4～15の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0134] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸 (I I I) は、下記一般式 (I I I)

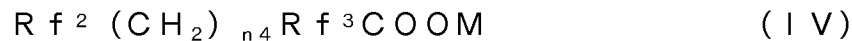


(式中、 R^{f1} は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 $n3$ は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸 (I I I) としては、総炭素数7

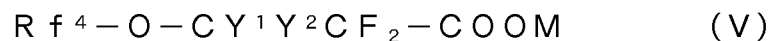
以下、かつ Log POW 3.5 以下のパーフルオロポリエーテルカルボン酸が好ましい。上記総炭素数は、特に 5～7 が好ましい。また、上記 Log POW は 3.4 以下がより好ましい。

[0135] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V) は、下記一般式 (I V)



(式中、 R^{f^2} は、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基であり、 R^{f^3} は、直鎖状又は分岐状の炭素数 1～3 のパーフルオロアルキレン基、 n_4 は、1～3 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0136] 上記アルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



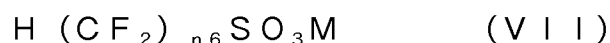
(式中、 R^{f^4} は、炭素数 1～12 のエーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H 又は F であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0137] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (V I) は、下記一般式 (V I)



(式中、 n_5 は、3～14 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0138] 上記 ω -H パーフルオロスルホン酸 (V I I) は、下記一般式 (V I I)



(式中、 n_6 は、4～14 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0139] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I I) は、下記一般式 (V I I I)



(式中、 R^{f^5} は、炭素数 1～13 のパーフルオロアルキル基であり、 n_7 は

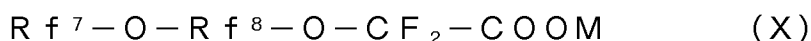
、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0140] 上記アルキルアルキレンカルボン酸 (IX) は、下記一般式 (IX)



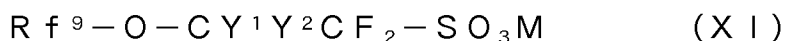
(式中、 Rf^6 は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $n8$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0141] 上記フルオロカルボン酸 (X) は、下記一般式 (X)



(式中、 Rf^7 は、炭素数1～6のエーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Rf^8 は、炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

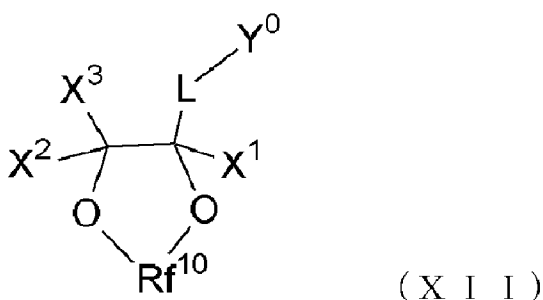
[0142] 上記アルコキシフルオロスルホン酸 (XI) は、下記一般式 (XI)



(式中、 Rf^9 は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0143] 上記化合物 (XII) は、下記一般式 (XII) :

[化7]



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素

数 1 ～ 6 のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 R^{f10} は、炭素数 1 ～ 3 のパーフルオロアルキレン基であり、 L は連結基であり、 Y^0 はアニオン基である。) で表されるものである。

Y^0 は、 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 、又は、 $-SO_3M$ であってよく、 $-SO_3M$ 、又は、 $COOM$ であってよい(式中、 M は上記定義したものである。)。

L としては、例えば、単結合、炭素数 1 ～ 10 のエーテル結合を含みうる部分又は完全フッ素化されたアルキレン基が挙げられる。

[0144] 上述したように上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0145] 上記含フッ素アニオン界面活性剤において、一般式 (N^1) で表される化合物を使用する場合、式 (N^1) における R^{fm} の炭素数は 3 ～ 6 の整数であることが好ましい。また、式 (N^{1a}) における $m1$ は 3 ～ 6 の整数であることが好ましい。また、パーフルオロカルボン酸 (I) を用いる場合、一般式 (I) における $n1$ は 3 ～ 6 の整数であることが好ましい。

[0146] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、特に、炭素数が 4 ～ 9、好ましくは 4 ～ 7 であり、エーテル性酸素及び／又は塩素を有してもよい含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。ここで、炭素数とは、一分子中の全炭素数を意味する。上記含フッ素アニオン界面活性剤は、2 種以上を併用してもよい。

[0147] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、炭素数が 4 ～ 9、好ましくは 4 ～ 7 であり、エーテル性酸素及び／又は塩素を有する含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。エーテル性酸素を有する含フッ素カルボン酸は、炭素数が 4 ～ 9、好ましくは 4 ～ 7 で主鎖の炭素鎖の途中にエーテル性酸素を有し、末端に $-COOH$ を有する化合物である。末端の $-COOH$ は塩を形成していてもよい。

主鎖の途中に存在するエーテル性酸素は 1 個以上であり、1 ～ 4 個が好ましく、1 又は 2 個がより好ましい。

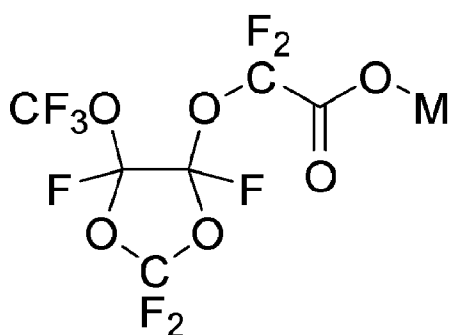
上記炭素数は5～7が好ましい。

[0148] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては特に、主鎖の炭素数が6～7であり、主鎖のエーテル性酸素が1～4であり、主鎖が直鎖状、分岐状、又は、環状を有しており、部分または完全フッ素化されたカルボン酸又はその塩であることが好ましい。ここで、「主鎖」とは炭素原子数が最大となる一続きの鎖を意味する。

[0149] 上記含フッ素界面活性剤としては、 $F(CF_2)_7COOM$ 、 $F(CF_2)_5COOM$ 、 $H(CF_2)_6COOM$ 、 $H(CF_2)_7COOM$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOM$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、

下記式：

[化8]



等（式中、Mは上記定義したものである。）で表される化合物等が具体的に挙げられる。また、上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、単一組成ではなく、二種以上の混合物であっても良い。

[0150] 本開示の塗料組成物は、粘度を調整する目的で、あるいは顔料、充填材等の

混和性改良の目的で、アニオン界面活性剤を含むことが好ましい。アニオン界面活性剤は、経済面、環境面で問題のない範囲で適宜添加することができる。

[0151] 上記アニオン界面活性剤としては、フッ素を含まないフッ素非含有アニオン界面活性剤や含フッ素アニオン界面活性剤が挙げられるが、フッ素を含まないフッ素非含有アニオン界面活性剤（即ち炭化水素系アニオン界面活性剤）が好ましい。

[0152] 粘度を調整する目的の場合、公知のアニオン界面活性剤であれば種類は特に限定されないが、例えば国際公開第2013/146950号や国際公開第2013/146947号に記載されているフッ素非含有アニオン界面活性剤を用いることができる。例えば、炭素数6～40、好ましくは炭素数8～20、より好ましくは炭素数9～13の飽和又は不飽和の脂肪族鎖を有するものが挙げられる。上記飽和又は不飽和の脂肪族鎖は、直鎖又は分岐鎖の何れであってもよく、環状構造を有するものであってもよい。上記炭化水素は、芳香族性であってもよいし、芳香族基を有するものであってもよい。上記炭化水素は、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有するものであってもよい。

上記フッ素非含有アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルアリールサルフェート及びそれらの塩；脂肪酸（脂肪族カルボン酸）及びその塩；リン酸アルキルエステル、リン酸アルキルアリールエステル又はそれらの塩；等が挙げられるが、中でも、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、脂肪族カルボン酸またはそれらの塩が好ましい。

アルキルサルフェートまたはその塩としては、ラウリル硫酸アンモニウム、またはラウリル硫酸ナトリウム等が好ましい。

脂肪酸（脂肪族カルボン酸）またはその塩としては、コハク酸、デカン酸、ウンデカン酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、ハイドロドデカン酸、またはそれらの塩が好ましい。

上記フッ素非含有アニオン界面活性剤としては、アルキルサルフェート及びその塩、並びに、脂肪酸及びその塩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。

[0153] フッ素非含有アニオン界面活性剤の含有量は、フッ素非含有アニオン界面活性剤やその他配合剤の種類にもよるが、上記含フッ素エチレン性重合体の固形分質量に対して１０ppm～５０００ppmであることが好ましい。

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の下限としては、５０ppmがより好ましく、１００ppmが更に好ましい。添加量が少なすぎると、粘度調整効果が乏しい。

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の上限としては、４０００ppmがより好ましく、３０００ppmが更に好ましい。添加量が多すぎると、粘度が上昇する、特に高温での粘度上昇が大きくなるおそれがある。また、泡立ちが多くなるおそれがある。

[0154] 本開示の塗料組成物の粘度を調整する目的で、フッ素非含有アニオン界面活性剤以外に、例えば、メチルセルロース、アルミナゾル、ポリビニルアルコール、カルボキシ化ビニルポリマー、アクリルポリマー等を配合することもできる。

上記塗料組成物のpHを調整する目的で、アンモニア水などのpH調整剤を配合することもできる。

本開示の塗料組成物は、pHが８～１３であることが好ましい。より好ましくは、９～１２であり、更に好ましくは、９～１１である。

上記pHは、JIS K 6893に準拠し、２５℃において測定した値である。

[0155] 本開示の塗料組成物は、必要に応じ、塗料組成物の特徴を損なわない範囲でその他の水溶性高分子化合物を含有するものであってもよい。

上記その他の水溶性高分子化合物としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキサイド（分散安定剤）、ポリエチレングリコール（分散安定剤）、ポリビニルピロリドン（分散安定剤）、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポ

キシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。更に、イソチアゾロン系、アゾール系、プロノポール、クロロタロニル、メチルスルホニルテトラクロロルピロジン、カルベントタジム、フルオロフォルベット、二酢酸ナトリウム、ジヨードメチルパラトリルスルホンなどの防腐剤を含有してもよい。

[0156] 本開示の塗料組成物は、消泡剤を含んでもよい。消泡剤は、経済面、環境面で問題のない範囲で適宜添加することができる。

消泡剤としては、各種水性用のものが使用でき、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の如き低級アルコール；アミルアルコール、ポリプロピレングリコールおよびその誘導体等の如き高級アルコール；オレイン酸、トール油、ミネラルオイル、石鹼等の如き油脂；ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、プルロニック（登録商標）型ノニオン界面活性剤等の如き界面活性剤；シロキサン、シリコーン樹脂等の如きシリコーン系界面活性剤が挙げられ、単独あるいは、併用して使用される。代表的な消泡剤の市販品としては、アデカネートB、アデカネートB1068等のBシリーズ（旭電化工業社製）；フォームスターDL、ノプコンXZ、SNデフォーマー113、325、308、368等のSNデフォーマーシリーズ；デヒドラン1293、デヒドラン1513（サンノプコ（株）製）；フロノンSB-110N、SB-210、510、551、アクアレン800、805、アクアレン1488（共栄社化学（株）製）；サーフィノール104E、440（エアープロダクツ社製アセチレン系消泡剤）；KS-607A（信越化学社（株）製）；FSアンチフォーム（ダウコーニング社製）；BYK-020、031、073、W（ビッグケミー社製）；デヒドラン981（ヘンケル白水社製）；エパン-410、710、720（第一工業製薬（株）製）；Tego Foamexシリーズ（テゴ・ゴールドシュミット社製）；フォームレックス-747、TY-10、EPシリーズ（日華化学社製）等が挙げられる。消泡剤の含有量は塗料組成物に対し

て0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%が特に好ましい。
本開示の塗料組成物は、消泡剤を含んでもよいが、含まないことが好ましい。
消泡剤を含まない場合、コストの点で有利である。また、消泡剤を含むと、
塗料組成物を塗膜化した時に着色するおそれがある。

[0157] 本開示の塗料組成物は、他の添加剤、例えば、塗料原料を含むものであってもよい。塗料原料としては、例えば、顔料（体質顔料、鱗片状顔料等）、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、造膜助剤、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、HALS（光安定剤）、艶消し剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防錆剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、難燃剤、垂れ防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、カーボンブラック、各種強化材、各種増量材、導電性フィラー、コロイダルシリカ、金、銀、銅、白金、ステンレス等の金属粉末等の通常の塗料用添加剤が挙げられる。

本開示の塗料組成物は、コロイダルシリカを含まないことがより好ましい。

[0158] 本開示の塗料組成物は、防腐剤を含むことも好ましい。上記防腐剤としては、例えば、過酸化水素、有機臭素系化合物、有機窒素硫黄系化合物、有機ヨウ素系化合物、有機硫黄系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられ、防腐性能の観点から、有機ヨウ素系化合物または有機窒素硫黄系化合物であることが好ましい。有機ヨウ素系化合物及び有機窒素硫黄系化合物の具体例としては、大阪ガスケミカル社製デルトップシリーズ等が挙げられる。

上記防腐剤の添加量は、塗料組成物に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。

[0159] 本開示の塗料組成物は、攪拌安定性試験におけるゲル化時間が4時間以上であることが好ましく、6時間以上であることがより好ましく、8時間以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば24時間であってよい。

上記ゲル化時間は、下記の方法で測定した値である。

40℃に保温した水槽に塗料組成物が200ml入った内容量250mlの容器を浸し、攪拌羽根（プロペラ型4枚羽根）を300rpmで回転させ、塗料組成物に凝集物が発生するか固化するまでの時間を、ゲル化時間として測定する。

[0160] 本開示の塗料組成物は、連続スプレー塗装性試験におけるガン詰まりが発生するまでの塗装回数が70回以上であってよく、100回以上であることが好ましく、120回以上であることがより好ましく、150回以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば200回であってよい。

上記ガン詰まりが発生するまでの塗装回数は、下記の方法で測定した値である。

岩田スプレイガンW88（ノズル径1.5mm）において9.8N（1kgf）、塗出量バルブ1回転戻し、パターンバルブ全閉のセッティングで、トリガー開閉断続的な塗装を回行ない、ガンより塗料が出なくなる回数を数える。

[0161] 本開示の塗料組成物は、連続スプレー塗装性試験における白斑が発生するまでの塗装回数が45回以上であってよく、100回以上であることが好ましく、120回以上であることがより好ましく、140回以上であることが更に好ましく、150回以上であることが特に好ましく、200回以上であることが最も好ましい。上限は特に限定されないが、例えば250回であってよい。

上記白斑が発生するまでの塗装回数は、下記の方法で測定した値である。

岩田スプレイガンW88（ノズル径1.5mm）において9.8N（1kgf）、塗出量バルブ1回転戻し、パターンバルブ全閉のセッティングで、20cm×60cmの黒クラフト紙10枚にトリガー開閉断続的な塗装を行ない、目視にて、白斑が発生するショット回数を数える。

[0162] 本開示の塗料組成物は、上塗り用塗料（トップコート）又は下塗り用塗料（プライマー）として好適に使用することができる。

以下に、本開示の塗料組成物のうち、上塗り用塗料に好適な塗料組成物（第1の塗料組成物ともいう）、及び、下塗り用塗料に好適な塗料組成物（第2の塗料組成物ともいう）を説明する。なお、以下に説明する構成以外は、上述の本開示の塗料組成物と同様の構成を採用することができる。

[0163] 第1の塗料組成物においては、上記充填材が、 $(i-1)$ 上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～15質量%の、9以上の新モース硬度を有する充填材、及び、 $(i+1)$ 上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～20質量%の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材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。

このように高い新モース硬度を有する充填材を含むことで、耐摩耗性に一層優れる塗膜を与えることができる。また、高い新モース硬度を有する充填材を含むにもかかわらず、第1の塗料組成物は、塗装の際に塗装ガンの詰まりや塗膜の白斑が発生しにくい。

[0164] 上記充填材 $(i-1)$ としては、上述した充填材 (i) と同様のものが挙げられる。

[0165] 第1の塗料組成物が上記充填材 $(i-1)$ を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～15質量%であるが、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、また、12質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0166] 上記充填材 $(i+1)$ としては、上述した充填材 (i) と同様のものが挙げられる。

[0167] 第1の塗料組成物が上記充填材 $(i+1)$ を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～20質量%であるが、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、8質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが特に好ましく、また、18質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、12

質量%以下であることが更に好ましい。

[0168] 第1の塗料組成物は、耐熱性樹脂（上記含フッ素エチレン性重合体を除く）を含まないことが好ましい。耐熱性樹脂としては、例えば、後述の第2の塗料組成物において使用することが可能な耐熱性樹脂が挙げられる。

[0169] 第1の塗料組成物において、上記含フッ素エチレン性重合体の含有量は、上記塗料組成物に対して1～50質量%であるが、5質量%以上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、15質量%以上であることが更に好ましく、20質量%以上であることが特に好ましく、また、49質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましい。

[0170] 第1の塗料組成物は、スプレー塗装において噴霧性に優れる点で、25℃における粘度が10 mPa・s以上、1000 mPa・s以下であることが好ましい。上記粘度は、100 mPa・s以上であることがより好ましく、150 mPa・s以上であることが更に好ましく、また、600 mPa・s以下であることがより好ましく、500 mPa・s以下であることが更に好ましい。

上記粘度は、B型回転粘度計（東機産業社製、ローターNo. 2）を用い、回転数60 rpm、測定時間120秒の条件で、25℃において測定する。

[0171] 第1の塗料組成物は、更に、解重合性アクリル樹脂粒子を含むことが好ましい。

上記上記解重合性アクリル樹脂粒子は、第1の塗料組成物を塗布乾燥後焼成するとき、含フッ素エチレン性重合体粒子へのバインダー効果を維持しながら徐々に分解するので、収縮クラックの発生を防止する。したがって、解重合性アクリル樹脂粒子は、含フッ素エチレン性重合体の溶融温度以下で溶融しておりかつ解重合が始まっており、含フッ素エチレン性重合体粒子の溶融温度で少なくとも一部は残存し、焼成温度で殆ど分解揮散していることが必要である。

[0172] 乾燥塗膜を加熱すると、まず残存する非イオン性界面活性剤の蒸散または分

解揮散と解重合性アクリル樹脂粒子の熱溶融が始まる。非イオン性界面活性剤は少なくとも解重合性アクリル樹脂粒子の熱溶融が完了するまでは残存している必要がある。温度がさらに上がると残存非イオン性界面活性剤の蒸散または分解が完了すると共に熱溶融している解重合性アクリル樹脂の解重合が始まる。かかる解重合性アクリル樹脂の解重合は含フッ素エチレン性重合体の溶融温度以下の温度から徐々に始まるが含フッ素エチレン性重合体粒子が熱溶融し始める温度（溶融温度）ではまだ完了せず、さらに温度が含フッ素エチレン性重合体の溶融温度を超えた焼成温度になって完了する。そのことにより、得られる含フッ素エチレン性重合体塗膜中に解重合性アクリル樹脂が多量に残存することを避けることができる。この解重合性アクリル樹脂は熱溶融時に粘性を有しており解重合も徐々に進行するため、含フッ素エチレン性重合体粒子が溶融し融着する際にも急激な収縮は生じず、熱収縮クラックの発生を抑制できる。

[0173] したがって解重合性アクリル樹脂粒子は、含フッ素エチレン性重合体の融点以下から解重合が始まるとしても含フッ素エチレン性重合体粒子が溶融を開始する温度（溶融温度）までは残存し、焼成（加工）温度では分解揮散するものが好ましい。たとえば含フッ素エチレン性重合体の溶融温度において少なくとも5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上、特に好ましくは50%以上残存し、焼成（加工）温度（通常含フッ素エチレン性重合体の溶融温度を超え415℃までの温度、好ましくは360～400℃）において10%以下、特に5%以下しか残存せず、焼成完了時には実質的に残存しないものが好ましい。この点から、解重合性アクリル樹脂粒子の解重合（分解）温度は、約200℃以上で含フッ素エチレン性重合体の焼成（加工）温度未満、特に含フッ素エチレン性重合体の溶融温度以下であることが望ましい。なお、解重合（熱分解）温度が含フッ素エチレン性重合体の溶融温度を超えかつ分解ガスが多量に発生するアクリル樹脂粒子の場合、得られる塗膜にピンホールなどの塗膜欠陥が生じやすくなる。

[0174] 特に、樹脂の種類に関係なく、300～320℃の温度範囲で約25～50

%残存し、330～345℃の温度範囲で約20～10%残存する解重合性アクリル樹脂が収縮クラックの防止作用と着色の防止作用とのバランスから好適であり、この条件を満たす解重合性アクリル樹脂粒子であれば使用できる。

[0175] 解重合性は「Polym. Eng. Sci.」第6巻、273頁（1966年）、「Plast. Massy.」第75巻、48頁（1971年）、「高分子材料の劣化」コロナ社、144頁（1958年）に記載されているように、一般に重合鎖中に分岐が多くなればなるほどC-C結合やC-H結合が弱くなり、酸化分解して解重合しやすくなる。そこで、本開示の解重合性アクリル樹脂粒子としては、メタクリレート樹脂が挙げられ、具体的には、たとえば式(9)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (9)（式中、Rは炭素数1～5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基）で示されるメタクリレート系単量体を必須とするメタクリレート系単独重合体または共重合体が好ましくあげられる。メタクリレート系単量体の具体例としては、たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ジメチルプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレートが好ましく採用される。これらのうちガラス転移温度は低くかつ解重合性（分解性）が良好な点からブチルメタクリレートを単量体とする解重合性アクリル樹脂が好ましい。

[0176] また、単独重合体でも安定なエマルションが形成できるのであれば問題ないが、エマルションを安定させる観点から、カルボキシル基かヒドロキシル基を有する単量体などを適宜共単量体として使用してもよい。

[0177] 解重合性アクリル樹脂粒子は、たとえば乳化重合などの方法で製造した微粒子（解重合性アクリル樹脂エマルション）をそのまま使用することができ、その平均粒子径としては0.1～100μm、特に0.2～1μmであることが好ましい。平均粒子径が0.1μm未満のものはマッドクラックを発生しやすい傾向があり、100μmを超えると塗装が難しくなる傾向がある。

[0178] 解重合性アクリル樹脂粒子の配合量は、含フッ素エチレン性重合体（固形分

） 100部に対して5～25部、好ましくは7～20部、特に好ましくは10～15部である。5部未満の場合は含フッ素エチレン性重合体の造膜が困難になり、25部を超えると塗膜に着色が生ずることがある。

[0179] 解重合性アクリル樹脂粒子はエマルションの形態で他の成分と混合することが好ましい。

[0180] 第1の塗料組成物は、水との親和性をとり塗料組成物の分散安定性を図る点から親水性基を有している他の液状有機化合物を含んでもよい。かかる親水性基含有有機化合物としては、高沸点多価アルコールが好ましい。

[0181] 高沸点多価アルコールとしては、窒素原子を含まない多価アルコールが、焼成時における熱分解により着色を惹き起こすことが少ないため好ましい。好ましい水酸基の個数は2～3個である。水酸基の数が4個以上のものは室温で固体のことが多い。

[0182] 好適な多価アルコールとしては、たとえばエチレングリコール（沸点：198℃）、1，2-プロパンジオール（188℃）、1，3-プロパンジオール（214℃）、1，2-ブタンジオール（190℃）、1，3-ブタンジオール（208℃）、1，4-ブタンジオール（229℃）、1，5-ペンタンジオール（242℃）、2-ブテン-1，4-ジオール（235℃）、グリセリン（290℃）、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1，3-プロパンジオール（295℃）、1，2，6-ヘキサントリオール（178℃／5 mmHg）などの1種または2種以上があげられる。

[0183] また、必要に応じて、高沸点多価アルコール以外の有機溶媒を本開示の効果を損なわない範囲で併用してもよい。そうした有機溶媒としては、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、炭素数9～11の脂肪族炭化水素系溶剤などがあげられる。

[0184] 多価アルコールの配合量は、含フッ素エチレン性重合体（固形分）100部に対して5～18部、好ましくは7～15部、特に好ましくは7～12部である。5部未満の場合はマッドクラックの発生防止効果が弱くなり、18部を超えると塗膜が白濁することがある。

[0185] 第2の塗料組成物は、耐熱性樹脂（上記含フッ素エチレン性重合体を除く）を含むことが好ましい。上記耐熱性樹脂は、通常、耐熱性を有すると認識されている樹脂であればよいが、上記含フッ素エチレン性重合体は除くものとする。本明細書において、「耐熱性」とは、150℃以上の温度における連続使用が可能である性質を意味する。

[0186] 上記耐熱性樹脂としては、ポリアミドイミド樹脂（PAI）、ポリイミド樹脂（PI）、ポリエーテルスルホン樹脂（PES）、ポリエーテルイミド樹脂、芳香族ポリエーテルケトン樹脂（PAEK）、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（PAS）等が挙げられ、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

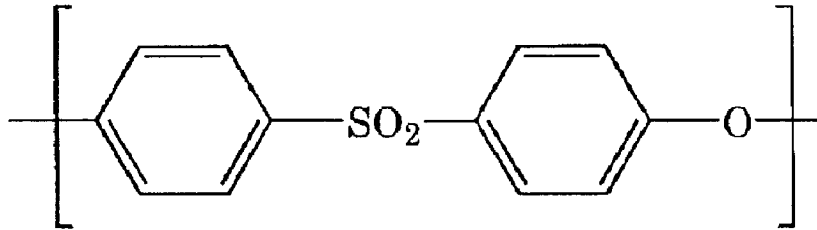
[0187] PAIは、分子構造中にアミド結合及びイミド結合を有する重合体からなる樹脂である。上記PAIとしては特に限定されず、例えば、アミド結合を分子内に有する芳香族ジアミンとピロメリット酸等の芳香族四価カルボン酸との反応；無水トリメリット酸等の芳香族三価カルボン酸と4，4-ジアミノフェニルエーテル等のジアミンやジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートとの反応；芳香族イミド環を分子内に有する二塩基酸とジアミンとの反応等の各反応により得られる高分子量重合体からなる樹脂等が挙げられる。耐熱性に優れる点から、上記PAIとしては、主鎖中に芳香環を有する重合体からなるものが好ましい。

[0188] 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。耐熱性に優れる点から、上記PIとしては、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。

[0189] PESは、下記一般式：

[0190]

[化9]



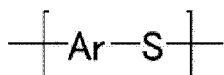
[0191] で表される繰り返し単位を有する重合体からなる樹脂である。PESとしては特に限定されず、例えば、ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールとの重縮合により得られる重合体からなる樹脂等が挙げられる。

[0192] 上記芳香族ポリエーテルケトン樹脂は、アリーレン基とエーテル基〔-O-〕とカルボニル基〔-C(=O)-〕とで構成された繰り返し単位を含む樹脂である。上記芳香族ポリエーテルケトン樹脂としては、ポリエーテルケトン樹脂（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン樹脂（PEKK）、ポリエーテルエーテルケトンケトン樹脂（PEKKK）、ポリエーテルケトンエステル樹脂等が例示できる。上記芳香族ポリエーテルケトン樹脂は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

上記芳香族ポリエーテルケトン樹脂としては、PEK、PEEK、PEKK、PEKKK及びポリエーテルケトンエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、PEEK及びPEKKからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、PEEKがより好ましい。

[0193] PASは、下記一般式

[0194] [化10]



[0195] （式中、Arはアリーレン基を表す。）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PASとしては特に限定されず、例えば、ポリフェニレンサルファイド（PPS）等が挙げられる。

[0196] 上記耐熱性樹脂としては、PAI、PI、PES、芳香族ポリエーテルケト

ン樹脂及びP A Sからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、P A I、P I、P E S、P E E K、P E K K及びP P Sからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、P A I、P I及びP E Sからなる群より選択される少なくとも1種が更に好ましく、P A Iが特に好ましい。

[0197] 上記含フッ素エチレン性重合体と上記耐熱性樹脂との質量比（含フッ素エチレン性重合体／耐熱性樹脂）は、10／90～90／10であることが好ましく、20／80以上であることがより好ましく、30／70以上であることが更に好ましく、40／60以上であることが更に好ましく、50／50以上であることが特に好ましく、55／45以上であることが最も好ましく、また、80／20以下であることがより好ましく、70／30以下であることが更に好ましい。

[0198] 第2の塗料組成物において、上記含フッ素エチレン性重合体の含有量は、上記塗料組成物に対して1～30質量%であることが好ましい。上記含有量は、上記塗料組成物に対して5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましく、15質量%以上であることが特に好ましく、また、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。

[0199] 第2の塗料組成物が上記充填材（i）を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量%であるが、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、8質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが特に好ましく、12質量%以上であることが最も好ましく、また、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましい。

[0200] 第2の塗料組成物が上記充填材（i i）を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量%であるが、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質

量%以上であることが更に好ましく、8質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが特に好ましく、12質量%以上であることが最も好ましく、また、100質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、70質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが特に好ましく、50質量%以下であることが最も好ましい。

[0201] 第2の塗料組成物が上記充填材(iii)を含む場合、その含有量は、上記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量%であるが、2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましく、8質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが更に好ましく、12質量%以上であることが特に好ましく、15質量%以上であることが最も好ましく、また、130質量%以下であることが好ましく、110質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることが更に好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、70質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが特に好ましく、50質量%以下であることが最も好ましい。

[0202] 第2の塗料組成物は、上記充填材(i)及び上記充填材(ii)からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0203] 第2の塗料組成物は、スプレー塗装において噴霧性に優れる点で、25℃における粘度が50mPa・s以上、1500mPa・s以下であることが好ましい。上記粘度は、100mPa・s以上であることがより好ましく、150mPa・s以上であることが更に好ましく、また、700mPa・s以下であることがより好ましく、500mPa・s以下であることが更に好ましい。

上記粘度は、B型回転粘度計（東機産業社製、ローターNo. 2）を用い、回転数60rpm、測定時間120秒の条件で、25℃において測定する。

[0204] 本開示の塗料組成物、並びに、第1及び第2の塗料組成物は、例えば、上記

含フッ素エチレン性重合体の水性分散液に、必要な成分を混合し、必要に応じて濃縮や希釈を行うことにより製造することができる。

[0205] 上記含フッ素エチレン性重合体の水性分散液は、例えば、重合上がりの含フッ素エチレン性重合体の水性分散液に、非イオン性界面活性剤を添加したり、濃縮、希釈等によって含フッ素エチレン性重合体の固形分濃度を調整して得ることができる。

[0206] 上記含フッ素エチレン性重合体が P T F E である場合、P T F E 水性分散液は、例えば、P T F E 水性分散液を製造する方法であって、含フッ素アニオン界面活性剤の存在下で T F E を乳化重合して P T F E を含む分散液を得る工程 A、

工程 A で得られた分散液に非イオン性界面活性剤（１）を添加する工程 B、工程 B で得られた分散液から含フッ素アニオン界面活性剤を除去し、更に、濃縮する工程、又は、工程 B で得られた分散液を濃縮し、更に、含フッ素アニオン界面活性剤を除去する工程である工程 C、及び、工程 C で得られた分散液に非イオン性界面活性剤（２）及びフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する工程 D を含む製造方法により好適に製造することができる。

なお、本明細書にて、「工程 A で得られた分散液」と記載する場合、工程 A を経た分散液であればよく、工程 A の後に他の処理等が実施された分散液であってもよい。工程 B ～ D についても同様である。

[0207] 上記乳化重合は、例えば、反応装置に、水性媒体、含フッ素アニオン界面活性剤、モノマー及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応装置の内容物を攪拌し、そして反応装置を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行うことができる。重合反応開始後に、目的に応じて、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び上記界面活性剤等を追加添加してもよい。界面活性剤を重合反応が開始した後に添加してもよい。

[0208] 上記乳化重合における重合温度、重合圧力は、使用するモノマーの種類、目的とする P T F E の分子量、反応速度によって適宜決定される。

例えば、重合温度が10～150℃であることが好ましい。重合温度は、30℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましい。また、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。

重合圧力が0.05～10MPaであることが好ましい。重合圧力は、0.3MPa以上がより好ましく、0.5MPa以上が更に好ましい。また、5.0MPa以下がより好ましく、3.0MPa以下が更に好ましい。

[0209] 上記重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的とするPTFEの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0210] 上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

[0211] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ω-ハイドロドデ

カフルオロヘプタノイルー ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイルーパーオキサイド、 ω -クロロヘキサフルオロブチリルー ω -クローデカフルオロヘキサノイルーパーオキサイド、 ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイルーパーフルオロブチリルーパーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイドのジ〔パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル〕パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0212] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげられる。サルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1～20倍であってよい。

[0213] 例えば、30℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム、臭素酸塩等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅（ⅠⅠ）、鉄塩としては硫酸鉄（ⅠⅠ）が挙げられる。

[0214] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）、過硫酸アンモニウム

／亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩、過硫酸アンモニウム／硫酸鉄（ⅠⅠ）、三酢酸マンガン／シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム／シュウ酸、臭素酸塩／亜硫酸塩、臭素酸塩／重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。

[0215] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ppm対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行いながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0216] 上記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を用いることもできる。ラジカル重合開始剤としては、過酸化物が好ましい。ラジカル重合開始剤としては、上述した油溶性ラジカル重合開始剤、水溶性ラジカル重合開始剤等が挙げられるが、上記水溶性ラジカル重合開始剤が好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としてより好ましくは、過酸化物であり、更に好ましくは、過硫酸塩や有機過酸化物、又はこれらの混合物である。過硫酸塩として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。有機過酸化物として、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等が挙げられる。更により好ましくは、過硫酸アンモニウム、ジコハク酸パーオキシドである。

上記乳化重合は、水性媒体に対して水溶性ラジカル重合開始剤を500ppm以下の量で使用することが好ましく、上記量は、400ppm以下がより好ましく、300ppm以下が更に好ましく、200ppm以下が特に好ましく、また、5ppm以上が好ましく、10ppm以上がより好ましく、20ppm以上が更に好ましい。

例えば、上記水溶性ラジカル重合開始剤としては、水性媒体に対して、好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1.0 ppm以上、更に好ましくは1.5 ppm以上、更により好ましくは2.0 ppm以上、特に好ましくは2.5 ppm以上の過硫酸アンモニウムが好ましい。また、水性媒体に対して、好ましくは50 ppm以下、より好ましくは40 ppm以下、更に好ましくは30 ppm以下の加硫酸アンモニウムが好ましい。

また、上記水溶性ラジカル重合開始剤としては、水性媒体に対して、好ましくは10 ppm以上、より好ましくは30 ppm以上、更に好ましくは50 ppm以上のジコハク酸パーオキサイドが好ましい。また、水性媒体に対して、好ましくは500 ppm以下、より好ましくは300 ppm以下、更に好ましくは200 ppm以下ジコハク酸パーオキサイドが好ましい。

上記乳化重合では、過硫酸アンモニウムとジコハク酸パーオキサイドを併用することが特に好ましく、併用する場合の過硫酸アンモニウム及びジコハク酸パーオキサイドの量としては、上記の過硫酸アンモニウム及びジコハク酸パーオキサイドの量を組合わせて使用できる。

上記乳化重合において、重合を開始した後に、ラジカル重合開始剤を連続的に又は断続的に加えてもよい。

[0217] 上記連鎖移動剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素などの各種ハロゲン化炭化水素、シクロヘキサンなどがあげられる。

[0218] これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、アルカン及びアルコールからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。アルカンの炭素数は、1～6が好ましく、1～5がより好ましい。またアルコールは、炭素数1～5が好ましく、1～4がより好ましい。連鎖移動剤としては、特に、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、メタノール、エタノール、及び、イソプロパノールからなる群より選択される少なくとも1

種が好ましい。

[0219] 上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して 0.001～10000 ppm が好ましい。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して 0.01 ppm 以上がより好ましく、0.05 ppm 以上が更に好ましく、0.1 ppm 以上が特に好ましい。また、水性媒体に対して 1000 ppm 以下がより好ましく、500 ppm 以下が更に好ましい。

[0220] 上記連鎖移動剤は、重合開始前に一括して反応装置中に添加してもよいし、重合開始後に一括して添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

[0221] 工程 (A) は、TFE と、TFE と共重合可能なモノマーとを重合する工程であることが好ましい。

上記 TFE と共重合可能なモノマーとしては、上述した変性モノマーが挙げられるが、特に、PAVE、PFAE、パーフルオロアリルエーテル及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種の単量体が好ましく、PAVE がより好ましい。

[0222] 上記 PAVE としては、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、例えば、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）[PMVE]、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）[PEVE]、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）[PPVE]、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）[PBVE] 等が挙げられ、PMVE、PEVE 及び PPVE からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、PPVE がより好ましい。

[0223] 上記 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。

[0224] パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、



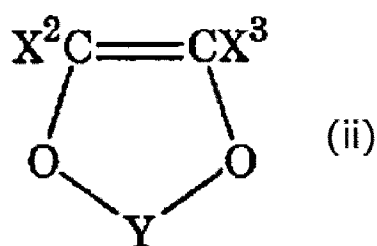
（式中、Rf¹²は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0225] 上記 Rf¹²は、炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基または炭素数 1～

10のパーフルオロアルコシアルキル基が好ましい。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ がさらに好ましい。

[0226] 上記環状型モノマーとしては、一般式 (ii) :

[化11]



(式中、 X^2 及び X^3 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、 Y は、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。)で表されるビニルヘテロ環状体が好ましい。上記一般式 (ii) で表されるビニルヘテロ環状体としては、例えば、 X^2 及び X^3 がフッ素原子であるものが好ましく、また、 R^1 及び R^2 が炭素数1～6のフルオロアルキル基であるものが好ましい。

上記一般式 (ii) で表されるビニルヘテロ環状体としては、 X^2 及び X^3 がフッ素原子、 R^1 及び R^2 がパーフルオロメチル基であるパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール〔PDD〕が好ましい。

[0227] 工程Aにおいて、含フッ素アニオン界面活性剤としては、本開示の塗料組成物において記載した含フッ素アニオン界面活性剤が挙げられ、例えば、 Log POW が3.5以下の含フッ素アニオン界面活性剤、好ましくは Log P

OWが3、4以下の含フッ素アニオン界面活性剤を用いてよい。

[0228] 上記工程Aは、コアシェル構造を有するPTFEの分散液を得る工程であることが好ましい。

例えば、先ずTFE及び必要に応じて変性モノマーを重合してコア（PTFE又は変性PTFE）を製造し、次いで、TFE及び必要に応じて変性モノマーを重合してシェル（PTFE又は変性PTFE）を製造することによって得ることができる。

また、工程Aは、コアシェル構造を有する変性ポリテトラフルオロエチレンの分散液を得る工程であり、TFEと、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロアルキル）エチレン及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の変性モノマーとを重合して上記コアを製造する工程A-1と、TFE及び上記変性モノマーに加え、ヘキサフルオロプロピレン及び連鎖移動剤からなる群より選択される少なくとも1種を重合して上記シェルを製造する工程A-2と、を含むことが好ましい。

上記工程A-2は、TFE及び連鎖移動剤を重合する工程であることがより好ましい。

[0229] 上記シェルは、TFEと共重合可能な単量体である変性モノマーを共重合させることによって得られるものであってもよいし、重合時に連鎖移動剤を添加することによるものであってもよいし、これら両者を何れも行うことによるものであってもよい。

[0230] 上記シェルは、連鎖移動剤を用いることにより得られるもの、及び／又は、下記一般式（iii）：



（式中、 X^1 は、水素原子又はフッ素原子を表し、 $n1$ は、1～6の整数を表す。）で表されるフルオロ（アルキルビニルエーテル）若しくは下記一般式（iv）



（式中、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、水素原子又はフッ素原子を表し、少なくとも1

つはフッ素原子を表す。n 2は、1～5の整数を表す。)で表されるフルオロオレフィンと共重合させることにより得られるものが好ましい。

[0231] 上記シェルの製造に用いる連鎖移動剤としては、シェルを構成するPTFEの分子量を低減するものであれば特に限定されず、例えば、水溶性アルコール、炭化水素及びフッ化炭化水素等の非過酸化有機化合物、ジコハク酸パーオキサイド〔DSP〕等の水溶性有機過酸化物、並びに／又は、過硫酸アンモニウム〔APS〕、過硫酸カリウム〔KPS〕等の過硫酸塩からなるもの等が挙げられる。上記連鎖移動剤は、非過酸化有機化合物、水溶性有機過酸化物及び過硫酸塩の何れかを少なくとも1種有するものであればよい。上記連鎖移動剤において、非過酸化有機化合物、水溶性有機過酸化物及び過硫酸塩は、それぞれ1種又は2種以上を用いることができる。

[0232] 上記連鎖移動剤としては、反応系内で分散性及び均一性が良好である点で、炭素数1～4の水溶性アルコール、炭素数1～4の炭化水素及び炭素数1～4のフッ化炭化水素等よりなる群から選択される少なくとも1つからなるものであることが好ましく、メタン、エタン、n-ブタン、イソブタン、メタノール、イソプロパノール、DSP、APS及びKPSよりなる群から選択される少なくとも1つからなるものであることがより好ましく、メタノール及び／又はイソブタンからなるものであることが更に好ましい。

[0233] 上記シェルの製造に用いる変性モノマーとしては、上記一般式(i v)で表されるフルオロオレフィンが好ましい。

上記フルオロオレフィンとしては、炭素数2～4のパーフルオロオレフィン、炭素数2～4の水素含有フルオロオレフィンが挙げられる。

上記フルオロオレフィンとしては、パーフルオロオレフィンが好ましく、なかでも、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕が好ましい。

[0234] 上記シェルにおいて、変性モノマーに由来する変性剤単位は、用いる変性モノマーの種類によるが、PTFEの分散液の安定性の点で、PTFEを構成する一次粒子全体の0.001～0.5質量%であることが好ましく、より好ましい下限は0.005質量%、より好ましい上限は0.2質量%、更に

好ましい上限は0.10質量%である。上記シェルにおいて変性モノマーとしてHFPを用いる場合、PTFEを構成する一次粒子全体の0.001～0.3質量%であることが好ましく、より好ましい下限は0.005質量%、より好ましい上限は0.15質量%である。

[0235] 上記シェルは、連鎖移動剤の使用か又は変性剤の共重合か何れかを行うことにより得られるものであってもよく、変性モノマーの共重合と、連鎖移動剤の使用との両方を行うことにより得られるものであってもよい。

上記PTFEは、コアを構成するPTFEにおける変性モノマーとして上記一般式(iii)で表されるフルオロ(アルキルビニルエーテル)、特にPPVEを用いる場合、連鎖移動剤としてメタノール、イソブタン、DSP及び／又はAPSを用いるか、又は、変性剤としてHFP及び／又はPPVEを共重合することによるものが好ましく、メタノール又はHFPを用いることによるものがより好ましい。

[0236] 上記工程Aは、TFE及び変性モノマーを重合してコアを製造し、次いで、連鎖移動剤の存在下でTFEを含むモノマー組成物を重合してシェルを製造する工程であることが好ましい。上記変性モノマー及び連鎖移動剤としては、上述したコアシェル構造のPTFEについて記載した変性モノマー及び、又は、連鎖移動剤を使用できる。

[0237] 上記コアシェル構造としては上述した構造が挙げられるが、変性PTFEのコアと、連鎖移動剤の存在下でTFEを含むモノマー組成物を重合して得られる低分子量PTFEのシェルとを有するコアシェル構造であることが特に好ましい。上述したように、連鎖移動剤の存在下でTFEを含むモノマー組成物を重合することによって低分子量PTFEのシェルを得ることができる。

[0238] 工程Aで得られるPTFEが変性PTFEである場合、当該変性PTFEは、0.050質量%以上、1.00質量%以下の変性モノマーに基づく重合単位(変性モノマー単位)を含むことが好ましい。上記変性PTFEは、99.00質量%以上、99.95質量%以下のTFEに基づく重合単位を含

むことが好ましい。上記変性 PTFE は、TFE に基づく重合単位及び変性モノマーに基づく重合単位のみからなるものであってよい。変性モノマー単位の含有量の下限としては、0.070 質量% がより好ましく、0.10 質量% が更に好ましく、0.15 質量% が更により好ましく、0.20 質量% が殊更に好ましく、0.25 質量% が特に好ましい。変性モノマー単位の含有量の上限としては、0.90 質量% が好ましく、0.50 質量% がより好ましく、0.45 質量% が更に好ましく、0.40 質量% が更により好ましく、0.35 質量% が特に好ましい。

[0239] 上記工程 A は、反応装置に、脱イオン水、含フッ素アニオン界面活性剤（但し PFOA 又はその塩を除く）、及び安定化助剤を仕込み、酸素を取り除いた後、TFE を加え、重合開始剤を加える工程 1、TFE と共重合可能なモノマーを添加する工程 2、連鎖移動剤を加える工程 3、及び、重合終了後、冷却し、安定化助剤を除去する工程 4、を含むことが好ましい。

[0240] 上記工程 1 において、含フッ素アニオン界面活性剤（但し PFOA 又はその塩を除く）は、上述した含フッ素界面活性剤のうち、PFOA 又はその塩以外の含フッ素アニオン界面活性剤であればよく、例えば、Log POW が 3.5 未満の含フッ素アニオン界面活性剤が好ましく、Log POW が 3.4 以下の含フッ素アニオン界面活性剤が好ましい。

より具体的には、上記一般式 (N¹) で表される化合物（但し PFOA 又はその塩を除く）、上記一般式 (N²) で表される化合物、上記一般式 (N³) で表される化合物、上記一般式 (N⁴) で表される化合物、及び、上記一般式 (N⁵) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物（但し PFOA 又はその塩を除く）が挙げられる。

より具体的には、上記一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I)（但し PFOA 又はその塩を除く）、上記一般式 (II) で表される ω-H パーフルオロカルボン酸 (II)、上記一般式 (III) で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (III)、上記一般式 (IV) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV)、上記一般式 (V)

で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、上記一般式 (V I) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (V I)、上記一般式 (V I I) で表される ω -Hパーフルオロスルホン酸 (V I I)、上記一般式 (V I I I) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I I)、上記一般式 (I X) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (I X)、上記一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、上記一般式 (X I) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (X I)、及び、下記一般式 (X I I) で表される化合物 (X I I) からなる群より選択される少なくとも 1 種が挙げられる。

上記工程 1 における含フッ素アニオン界面活性剤において、一般式 (N¹) で表される化合物を使用する場合、式 (N¹) における R^{f m} の炭素数は 3～6 の整数であることが好ましい。また、式 (N^{1 a}) における m¹ は 3～6 の整数であることが好ましい。また、パーフルオロカルボン酸 (I) を用いる場合、一般式 (I) における n¹ は 3～6 の整数であることが好ましい。

[0241] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、特に、炭素数が 4～7 であり、エーテル性酸素を有してもよい含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。ここで、炭素数とは、一分子中の全炭素数を意味する。上記含フッ素アニオン界面活性剤は、2 種以上を併用してもよい。

[0242] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、炭素数が 4～7 であり、エーテル性酸素を有する含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。エーテル性酸素を有する含フッ素カルボン酸は、炭素数が 4～7 で主鎖の炭素鎖の途中にエーテル性酸素を有し、末端に -COOH を有する化合物である。末端の -COOH は塩を形成していてもよい。主鎖の途中に存在するエーテル性酸素は 1 個以上であり、1～4 個が好ましく、1 又は 2 個がより好ましい。上記炭素数は 5～7 が好ましい。

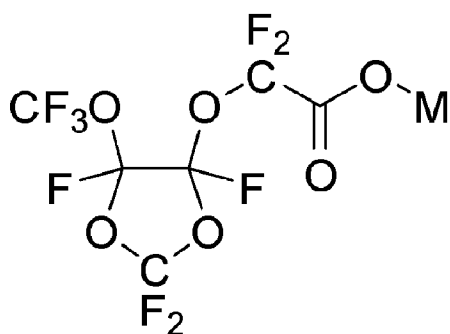
[0243] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては特に、主鎖の炭素数が 6～7 であ

り、主鎖のエーテル性酸素が1～4であり、主鎖が直鎖状、分岐状、又は、環状を有しており、部分または完全フッ素化されたカルボン酸又はその塩であることが好ましい。ここで、「主鎖」とは炭素原子数が最大となる一続きの鎖を意味する。

[0244] 上記含フッ素界面活性剤としては、 $F(CF_2)_7COOM$ 、 $F(CF_2)_5COOM$ 、 $H(CF_2)_6COOM$ 、 $H(CF_2)_7COOM$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOM$ 、 $C_3F_7-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$ 、 $C_2F_5-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、

下記式：

[化12]



等（式中、Mは上記定義したものである。）で表される化合物等が具体的に挙げられる。また、上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、単一組成ではなく、二種以上の混合物であっても良い。

[0245] 上記工程1において、安定化助剤としては上述したものが挙げられ、特にパラフィンワックスが好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が

好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。

[0246] 上記工程1において、重合開始剤としては工程Aにおいて記載したものを使用でき、その添加量は特に限定されない。

[0247] 上記工程2において、TFEと共重合可能なモノマーとしては、上述した変性モノマーを使用でき、例えば、PAVE、PFAE及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の単量体が好ましい。PAVEとしては、PMVE、PEVE及びPPVEからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。また、環状型モノマーとしては、上記一般式(11)で表されるビニルヘテロ環状体が好ましい。

上記PFAEとしては、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。

[0248] 上記工程2において、TFEと共重合可能なモノマーは、重合開始前、又は、重合開始後、PTFEの固形分濃度が5質量%未満である時に添加することが好ましい。これにより、変性PTFEのコアを有するPTFEの分散液を得ることができる。

[0249] 上記工程2において、酸素を取り除く方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

[0250] 上記工程3において、連鎖移動剤の添加量は、上記工程Aについて記載した量を用いてよい。

[0251] 上記工程3において、 p_1 / p_2 が0.60以上であることが好ましい。 p_1 / p_2 は0.70以上がより好ましく、0.80以上が更に好ましく、0.90以上が更に好ましく、0.95以上が特に好ましい。 p_1 / p_2 の上限は特に限定されないが、例えば、0.98であってよい。

上記 p_1 / p_2 は、PTFE全体におけるコアの割合を示し、PTFEの重合におけるTFEの全仕込量に対して、重合途中で変性モノマー、または、連鎖移動剤を仕込んだ時のTFE仕込量の比率を示すものである。上記 p_1 は、シェルを仕込んだ時のTFE仕込量であり、 p_2 は、TFEの全仕込量

を示す。

[0252] 上記工程 4 において、冷却及び安定化助剤を除去する方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

[0253] また、上乳化記重合において、界面活性剤と、所望により用いるその他の界面活性能を有する化合物に加え、各化合物を安定化するため添加剤を使用することができる。上記添加剤としては、緩衝剤、pH調整剤、安定化助剤、分散安定剤などが挙げられる。

[0254] 安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコンオイルなどが好ましい。安定化助剤は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。安定化助剤としては、パラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数 12 以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常 40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。

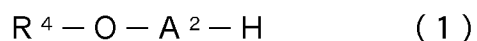
[0255] 安定化助剤の使用量は、使用する水性媒体（例えば脱イオン水）の質量基準で 0.1～12 質量%が好ましく、0.1～8 質量%がより好ましい。安定化助剤は十分に疎水的で、TFE の乳化重合後に PTFE 水性乳化液と完全に分離されて、コンタミ成分とならないことが望ましい。

[0256] 上記水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が 40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0257] 工程 B で添加する非イオン性界面活性剤 (1) としては、上述した式 (i) で表される非イオン性界面活性剤を使用することができる。

上記非イオン性界面活性剤 (1) としては、

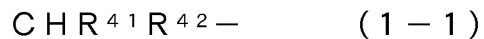
下記式 (1) :



(式中、 R^4 は、1 分子あたりの平均メチル基数が 2.0 以上である炭素数 8

～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^2 は、平均オキシエチレン単位数が7.0～12.0であり、平均オキシプロピレン単位数は0.0～2.0であるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物であることが好ましい。

[0258] 上記 R^4 は、下記一般式(1-1)：



(式中、 R^{41} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{42} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{41} と R^{42} の合計炭素数は7～17である。)で表されるアルキル基であることが好ましい。上記 R^{41} としては、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が更に好ましく、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が更により好ましい。また、 R^{42} としては、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～14のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～13のアルキル基が更により好ましい。

上記 R^4 は、平均メチル基数が2.5以上である炭素数8～18のアルキル基であることが好ましい。上記 R^4 の平均メチル基数は3.0以上がより好ましく、3.5以上が更に好ましく、4.0以上が更により好ましい。 R^4 の平均メチル基数は、また、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。

式(1)中、 R^4 は、トリメチルノニル基であることが好ましく、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基であることがより好ましい。

R^4 が、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基である場合、平均オキシエチレン単位数は、10.0～10.5であることが好ましい。この場合、平均オキシプロピレン単位数は0.0である。

[0259] 工程Cにおける含フッ素アニオン界面活性剤の除去は、水性分散液を陰イオン交換樹脂に接触させることにより行うことが好ましい。

[0260] 工程Cにおける陰イオン交換樹脂は、特に限定されるものではないが、公知のものを用いることができる。また、上記陰イオン交換樹脂と接触させる方

法は、公知の方法を用いることができる。

上記陰イオン交換樹脂としては、例えば、官能基として $-N^+X^-(CH_3)_3$ 基（Xは、Cl又はOHを表す。）を有する強塩基性陰イオン交換樹脂、 $-N^+X^-(CH_3)_3(C_2H_4OH)$ 基（Xは、上記と同じ。）を有する強塩基性陰イオン交換樹脂等、公知のものが挙げられる。具体的には、国際公開第99/62858号、国際公開第03/020836号、国際公開第2004/078836号、国際公開第2013/027850号、国際公開第2014/084399号に記載されたもの等が挙げられる。

[0261] 上記陽イオン交換樹脂としては特に限定されず、例えば、官能基として $-SO_3^-$ 基を有する強酸性陽イオン交換樹脂、官能基として $-COO^-$ 基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂等、公知のものが挙げられるが、なかでも、除去効率の観点から、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましく、 H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂がより好ましい。

[0262] 上記「陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とからなる混床」としては特に限定されず、両者が同一のカラムに充填されている場合、両者がそれぞれ異なるカラムに充填されている場合、両者が水性分散液に分散している場合等を含むものである。

[0263] 工程Cにおける含フッ素アニオン界面活性剤の除去は、濃縮により行うものであってもよい。国際公開第2005/042593号に記載の通り、濃縮工程を2回以上濃縮するものであってもよい。

従って、工程Cは、工程Bで得られた分散液を2回以上濃縮するものであってもよい。

また、工程Cは、水性分散液を陰イオン交換樹脂に接触させることにより行うことが好ましい。

[0264] 上記工程Cにおける濃縮の方法としては公知の方法が採用される。具体的には、国際公開第2007/046482号、国際公開第2014/084399号に記載されたもの等が挙げられる。

例えば相分離、遠心沈降、曇点濃縮、電気濃縮、電気泳動、限外ろ過を用い

た濾過処理、逆浸透膜（RO膜）を用いた濾過処理、ナノ濾過処理等が挙げられる。上記濃縮は、用途に応じて、PTFE濃度を50～70質量％に濃縮することができる。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるため、工程Cにおいて更に非イオン性界面活性剤を添加してもよい。工程Cにおける非イオン性界面活性剤は、本開示の塗料組成物と同じである。

また、必要に応じて非イオン性界面活性剤以外の分散安定剤を使用してもよい。上記分散安定剤の総量は、PTFEの固形分質量に対し0.5～20質量％の濃度である。0.5質量％未満であると、分散安定性に劣る場合があり、20質量％を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記分散安定剤のより好ましい下限は2質量％であり、より好ましい上限は12質量％である。

上記の濃縮操作によって、重合で含フッ素界面活性剤を使用した場合にも、水性分散液中の含フッ素界面活性剤を除去することができる。

[0265] 上記濃縮としては、曇点濃縮が好ましい。曇点濃縮は、例えば、非イオン性界面活性剤の曇点よりも5℃低い温度以上の温度で加熱することで行うことが好ましい。より具体的には、非イオン性界面活性剤の曇点よりも5℃低い温度以上の温度で加熱した後静置し、上澄相と濃縮相に分離するものであることが好ましい。

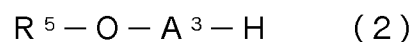
[0266] 上記濃縮は、1回のみ行ってもよいし、2回以上行ってもよい。

[0267] 工程Dは、工程Cで得られた分散液に非イオン性界面活性剤（2）及びフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する工程である。

非イオン性界面活性剤（2）とフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する順番は限定されず、非イオン性界面活性剤（2）を添加した後、フッ素非含有アニオン界面活性剤を添加してもよいし、フッ素非含有アニオン界面活性剤を添加した後、非イオン性界面活性剤（2）を添加してもよいし、フッ素非含有アニオン界面活性剤と非イオン性界面活性剤を同時に添加してもよい。

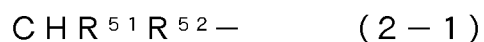
また、非イオン性界面活性剤（２）及びフッ素非含有アニオン界面活性剤の添加は各々複数回行ってもよく、非イオン性界面活性剤（２）の添加とフッ素非含有アニオン界面活性剤の添加を交互に複数回行ってもよい。

[0268] 工程Ｄで添加する非イオン性界面活性剤（２）としては、上述した式（ｉ）で表される非イオン性界面活性剤を使用することができる。上記非イオン性界面活性剤（２）としては、下記式（２）：



（式中、 R^5 は、１分子あたりの平均メチル基数が２．０以上である炭素数８～１８の直鎖状若しくは分岐鎖状の１級又は２級アルキル基であり、 A^3 は、平均オキシエチレン単位数が１０．０～１２．０であるポリオキシアルキレン鎖である。）により表される化合物であることが好ましい。

[0269] R^5 は、下記一般式（２－１）：



（式中、 R^{51} は、水素原子又は炭素数１～１６のアルキル基を表し、 R^{52} は、炭素数１～１７のアルキル基を表し、 R^{51} と R^{52} の合計炭素数は７～１７である。）で表されるアルキル基であることが好ましい。上記 R^{51} としては、水素原子又は炭素数１～１５のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数１～１２のアルキル基が更に好ましく、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基が更により好ましい。また、 R^{52} としては、炭素数１～１５のアルキル基がより好ましく、炭素数１～１４のアルキル基が更に好ましく、炭素数１～１３のアルキル基が更により好ましい。

上記 R^5 は、平均メチル基数が２．５以上である炭素数８～１８のアルキル基であることが好ましい。上記 R^5 の平均メチル基数は３．０以上がより好ましく、３．５以上が更に好ましく、４．０以上が更により好ましい。 R^5 の平均メチル基数の上限は、１２以下が好ましく、１０以下がより好ましく、８以下が更に好ましい。

式（２）中、 R^5 は、トリメチルノニル基であることが好ましく、２，６，８－トリメチルー４－ノニル基であることがより好ましい。

R⁵が、2，6，8-トリメチル-4-ノニル基である場合、平均オキシエチレン単位数は、10.1～11.0であることが好ましい。この場合、平均オキシプロピレン単位数は0.0である。

[0270] 上記工程Dは、分散液中の非イオン性界面活性剤の濃度がポリテトラフルオロエチレンに対して4～12質量%になるように非イオン性界面活性剤（2）を添加する工程であることが好ましい。より好ましくは、5質量%以上になるように添加することであり、また、より好ましくは、10質量%以下になるように添加することであり、更に好ましくは8質量%以下になるように添加することである。

[0271] 工程Dで添加する上記フッ素非含有アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルアリールサルフェート及びそれらの塩；脂肪酸（脂肪族カルボン酸）及びその塩；リン酸アルキルエステル、リン酸アルキルアリールエステル又はそれらの塩；等が挙げられるが、中でも、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、脂肪族カルボン酸またはそれらの塩が好ましい。

中でも、アルキルサルフェート及びその塩、並びに、脂肪酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

アルキルサルフェート及びその塩としては、ラウリル硫酸アンモニウム、またはラウリル硫酸ナトリウム等が好ましい。

脂肪酸及びその塩としては、コハク酸、デカン酸、ウンデカン酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、ハイドロドデカン酸、またはそれらの塩が好ましい。

[0272] フッ素非含有アニオン界面活性剤の含有量は、PTFEに対して50～5000ppmであることが好ましい。

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の下限としては、50ppmがより好ましく、100ppmが更に好ましく、200ppmが更に好ましい。添加量が少なすぎると、粘度調整効果が乏しい。

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の上限としては、4000ppmがより好ましく、3000ppmが更に好ましく、2000ppmが更によ

り好ましく、1000ppmが特に好ましい。添加量が多すぎると、粘度が上昇する、特に高温での粘度上昇が大きくなるおそれがある。また、泡立ちが多くなるおそれがある。

[0273] 上記製造方法は、更に、水性分散液に防腐剤を添加する工程を含むことも好ましい。防腐剤としては、本開示の塗料組成物において記載したものが挙げられる。

[0274] 上記製造方法は、更に、塗料原料を加える工程を含むことも好ましい。塗料原料としては、塗料に添加できる添加剤が挙げられる。具体的には、顔料（体質顔料、鱗片状顔料等）、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、造膜助剤、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、HALS（光安定剤）、艶消し剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防錆剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、難燃剤、垂れ防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、カーボンブラック、各種強化材、各種増量材、導電性フィラー、コロイダルシリカ、金、銀、銅、白金、ステンレス等の金属粉末等の通常の塗料用添加剤が挙げられる。

上記添加剤は、コロイダルシリカ以外の添加剤であってよい。

塗料原料の含有量は特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよい。

[0275] 上記製造方法はまた、重合で得られたPTFE水性分散液を回収する工程を含んでもよい。

[0276] 上記フッ素エチレン性重合体が熔融加工性フッ素樹脂である場合の水性分散液は、乳化重合等の公知の製造方法により製造することができる。

[0277] 本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物を塗布することにより、皮膜（塗膜）を形成することができる。本開示は、本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物から形成される皮膜も提供する。

[0278] 本開示の皮膜は、例えば、本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物、好ましくは、本開示の塗料組成物又は第2の塗料組成物を基材

に塗布することにより形成することができる。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、ステンレス、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、アルミニウム合金、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、アルミニウム合金、アルミニウム又はステンレスがより好ましい。密着性を高めるために基材の表面をサンドブラスト法等で粗面化することや、アルマイト処理等の化成処理を行うことが好ましい。

- [0279] 塗装方法としては従来と同様な各種の塗装方法が採用できる。例えばディッピング法、スプレー法、ロールコート法、ドクターブレード法、フローコート法、スピンコート法等が挙げられる。
- [0280] 基材に塗布された塗料組成物を乾燥させてもよい。乾燥は通常の場合でよく、例えば室温～80℃、好ましくは80～100℃にて5分間～1時間実施する。
- [0281] 必要に応じて、乾燥した皮膜を焼成してもよい。焼成温度及び時間は含フッ素エチレン性重合体の種類や溶融温度等によって異なるが、含フッ素エチレン性重合体の溶融温度以上、PTFEの場合は通常360～420℃にて5～30分間、好ましくは360～380℃にて10～30分間行う。
- [0282] 本開示の皮膜の厚みは20μm以上であることが好ましく、また、100μm以下であることが好ましい。
- [0283] 本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物、好ましくは、本開示の塗料組成物又は第1の塗料組成物を、他の塗料組成物から形成された皮膜の上に塗布することにより、積層皮膜を得ることもできる。本開示は、本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物から形成される皮膜を含む積層皮膜も提供する。
- [0284] 本開示の積層皮膜は、上記他の塗料組成物を塗布、乾燥、焼成した後に本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物を塗布、乾燥、焼成する方法（2コート2ベーク法、3コート3ベーク法）により製造してもよ

く、上記他の塗料組成物を塗布、乾燥した後に本開示の塗料組成物、又は、第1若しくは第2の塗料組成物を塗布、乾燥し、両者を同時に焼成する方法（2コート1ベーク法、3コート1ベーク法、3コート2ベーク法）により製造してもよい。

[0285] 本開示は、本開示の皮膜又は本開示の積層皮膜を有する塗装物品も提供する。上記塗装物品としては、例えば、フライパン、グリル鍋、圧力鍋、その他の各種鍋、炊飯器、餅つき器、オーブン、ホットプレート、パン焼き型、包丁、ガステーブル、エアフライヤー等の調理器具；電気ポット、マグボトル、製氷トレイ等の飲食用容器；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機器〔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；レンジフード等の厨房用品；コンベアベルト等の冷凍食品製造装置；のこぎり、やすり、ダイス、きり等の工具；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、船底、ボイラー、工業用コンテナ（特に半導体工業用）が挙げられる。

なかでも、金属調理器具が好ましく、フライパンがより好ましい。

実施例

[0286] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0287] 実施例及び比較例の各数値は以下の方法により測定した。

＜平均一次粒子径＞

P T F E 水性分散液を水で固形分濃度が0.15質量%になるまで希釈し、得られた希釈水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真により定方向径を測定して決定した数基準長さ平均一次粒子径とを測定して、検量線を作成した。この検量線を用いて、各試料

の550nmの投射光の実測透過率から平均一次粒子径を決定した。

[0288] <固形分濃度 (P)>

試料約1g (Xg) を直径5cmのアルミカップにとり、110℃、30分で乾燥し、更に300℃、30分乾燥した加熱残分 (Zg) に基づき、式： $P = Z / X \times 100$ (質量%) にて決定した。

[0289] <標準比重 (SSG)>

ASTM D4895-89に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D-792に準拠した水置換法により測定した。

[0290] <変性モノマーの含有量>

PPVE含有量は、PTFE粉末をプレス成形することで薄膜ディスクを作成し、薄膜ディスクをFT-IR測定した赤外線吸光度から、 995 cm^{-1} における吸光度/ 935 cm^{-1} における吸光度の比に0.14を乗じて求めた。

[0291] <含フッ素界面活性剤濃度>

水性分散液の固形分を測定し、PTFE固形分1.5gに相当する量の水性分散液を100mLスクリー管に秤量した。その後、水性分散液中に含まれている水と合わせ、抽出溶媒が37gの水/メタノール=10/90質量%となるように水とメタノールを加え、凝析するまでよく振とうした。液相を抜き出して4000rpmで1時間遠心分離を行い、上澄み液を抽出した。

抽出液中の含フッ素界面活性剤について、液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) を用いて測定を行った。測定機器構成とLC-MS測定条件を表1に示す。

[0292]

[表1]

LC部	装置 カラム 移動相	Water社製Acquity UPLC		
		Water社製Acquity UPLC BEH C18 1.7μm (2.1×50mm)		
		A CH ₃ CN		
		B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O		
MS部	流量 カラム温度 試料注入量	0→1.5min		
		1.5→8.5min		
		8.5→0min		
		0.4mL/min		
MS部	装置 測定モード イオン化法	40℃		
		5μL		
		TQ Detector		
		MRM(Multiple Reaction Monitoring)		
MS部	装置 測定モード イオン化法	Electrospray ionization		
		ネガティブモード		

[0293] 含フッ素界面活性剤濃度算出に用いた検量線は以下の条件により求めた。

1 ng/mL～100 ng/mLの濃度既知の含フッ素界面活性剤のメタノール標準溶液を5水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計（Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD）を用いて測定を行った。それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、下記関係式（3）によりa、bを求めた。

A = a × X + b (3)

A : 含フッ素界面活性剤のピーク面積

X : 含フッ素界面活性剤の濃度 (ng/mL)

定量下限は100質量ppbである。

[0294] <非イオン性界面活性剤の含有量 (N)>

試料約1g (Xg) を直径5cmのアルミカップにとり、110℃にて30分で加熱した加熱残分 (Yg)、更に、得られた加熱残分 (Yg) を300℃にて30分加熱した加熱残分 (Zg) より、式： $N = [(Y - Z) / Z] \times 100$ (質量%) から算出した量より安定剤を差し引いた量を非イオン性界面活性剤の含有量とした。安定剤は調製時に添加した量に基づき算出した。

[0295] <1分子あたりの平均メチル基数>

P T F E 水性分散液に等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を¹H-NMRにて測定して求めた。

[0296] 実施例及び比較例で用いた界面活性剤の平均的分子構造を下記に示す。

界面活性剤 (a) : $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8H$ (1分子あたりの平均メチル基数4.0)、HLB13.30、曇点60℃

界面活性剤 (b) : $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{10}H$ (1分子あたりの平均メチル基数4.0)、HLB13.80、曇点71℃

界面活性剤 (c) : ターゲットールTMN-100X

$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{10}H$ (1分子あたりの平均メチル基数5.0)、HLB14.00、曇点65℃

界面活性剤 (d) : ターゲットールTMN-10

$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$ (1分子あたりの平均メチル基数5.0)、HLB14.40、曇点76℃

なお、ターゲットールTMN-100XはターゲットールTMN-6とターゲットールTMN-10との混合物であり、組成比は下記の通りである。

TMN-6 : TMN-10 = 30 : 70 (重量比)

TMN-6の構造式

$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$ (1分子あたりの平均メチル基数5.0)
、HLB13.10、曇点36℃

[0297] 合成例1

1 Lオートクレーブを窒素にて置換した後、脱水したテトラメチル尿素16.5 gおよびジエチレングルコールジメチルエーテル220 gを仕込み、冷却した。フッ化カルボニル38.5 gを仕込み、次いでヘキサフルオロプロピレンオキサイド100 gを導入して攪拌した。その後、フッ化カルボニル38.5 g及びヘキサフルオロプロピレンオキサイド100 gを追加で仕込んだ。その後、さらにフッ化カルボニル及びヘキサフルオロプロピレンオキサイドを同量の仕込みを行った。反応終了後、反応混合液を取り出して、分液して下層の反応生成物を得た。

[0298] 6 Lオートクレーブにテトラグライム1000 ml、CsF (75 g)を入れ、オートクレーブ内を窒素で置換した。その後、オートクレーブを冷却し、上記で得られた反応生成物を2100 g仕込み、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドをオートクレーブに導入して反応を開始した。最終的に、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドを1510 g仕込んだ。その後、内容物を抜き出し、分液ロートにより上層と下層を分離した。上層は1320 g、下層は3290 gであった。下層を精留した。

[0299] 次に、下層を精留して得られた物1000 gに純水1000 gを加えて加水分解を行った。その後、分液ロートで分液して有機層（下層）を回収した。回収した有機層（下層）は硫酸水を用いて洗浄した。洗浄した有機層を単蒸留して蒸留物を得た。さらに、28 wt %アンモニア水溶液76 gと純水600 gを混合した水溶液に、500 gの上記で得られた蒸留物を滴下した。滴下終了後、28 wt %アンモニア水溶液を加えてpHが7になるように調整した。これを凍結乾燥することで白色固体を得た。

[0300] 製造例1

内容量6 Lの攪拌機付きSUS製反応器に、3580 gの脱イオン水、160 gのパラフィンワックス、含フッ素界面活性剤として、4.7 gの合成例

1 で得られた白色固体を入れた。次いで反応器の内容物を 70℃まで加熱しながら吸引すると同時に TFE でパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に 6.5 g のパーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) を TFE で圧入した。開始剤として 20 g の脱イオン水に溶解した 50 mg の過硫酸アンモニウム (APS) を反応器に注入し、圧力を 1.5 MPa G とした。圧力 1.5 MPa G 一定となるように TFE を加えた。反応で消費した TFE が 1466 g に達した時点で 0.5 g のメタノールを反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費した TFE が 1543 g に達した時点で TFE の供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。パラフィンワックスを取り除いて、変性 PTFE 水性分散液 1-1 を得た。

[0301] 得られた水性分散液 1-1 の固形分濃度は 30.0 質量%、平均一次粒子径は 272 nm であった。得られた PTFE は低分子量 PTFE のシェルを有するコアシェル構造をもつ変性 PTFE である。得られた変性 PTFE 水性分散液 1-1 を脱イオン水で固形分濃度を約 10 質量%に希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を 150℃で 10 時間乾燥し、変性 PTFE 粉末を得た。得られた変性 PTFE 粉末の標準比重は、2.167、PPVE 含有量は 0.28 質量%であった。

[0302] 水性分散液 1-1 に非イオン性界面活性剤として界面活性剤 (a) を加え、非イオン性界面活性剤濃度を変性 PTFE 100 質量部に対し 10 質量部とした分散液を調製した。引き続き、直径 20 mm のカラムに、OH 型の陰イオン交換樹脂 (商品名アンバーゼット 4002、ローム・アンド・ハース社製) を 250 ml 充填し、上記分散液を SV=1 で通液した。更に、通液し得られた水性分散液に界面活性剤 (a) を変性 PTFE 100 質量部に対し 16 質量部になるように加え、65℃にて 3 時間保持し、上澄相と濃縮相とに分離した。濃縮相を回収し、変性 PTFE 水性分散液 1-2 を得た。

[0303] 得られた変性 PTFE 水性分散液 1-2 は、固形分濃度が 68.3 質量%、

非イオン性界面活性剤の含有量が変性 P T F E に対し 2. 7 質量%、含フッ素界面活性剤濃度は変性 P T F E 水性分散液に対して 4 2 0 p p b であった。

得られた変性 P T F E 水性分散液 1 - 2 に、界面活性剤 (b) を変性 P T F E に対して 2. 3 質量%追加し、ラウリル硫酸アンモニウムを変性 P T F E に対して 5 0 0 p p m 添加し、さらに脱イオン水およびアンモニア水を加え、P T F E 水性分散液 A を得た。

得られた P T F E 水性分散液 A の固形分濃度 (質量%) および P T F E に対する各成分の含有量 (質量%) を表 2 に示す。

[0304] 製造例 2

反応で消費した T F E が 1 4 6 6 g に達した時点でメタノールを反応器に注入せず、引き続き反応を行った点を除いて、製造例 1 と同様にして、変性 P T F E 水性分散液 2 - 1 を得た。

[0305] 得られた変性 P T F E 水性分散液 2 - 1 の固形分濃度は 3 0. 0 質量%、平均一次粒子径は 2 7 0 n m であった。得られた P T F E はコアシェル構造を有しない、変性 P T F E である。得られた変性 P T F E 水性分散液 2 - 1 から、製造例 1 と同様にして、変性 P T F E 粉末を得た。得られた変性 P T F E 粉末の標準比重は、2. 1 6 3、P P V E 含有量は 0. 2 8 質量%であった。

[0306] 変性 P T F E 水性分散液 1 - 1 を変性 P T F E 水性分散液 2 - 1 に変えたことを除いて、製造例 1 と同様にして変性 P T F E 水性分散液 2 - 2 及び P T F E 水性分散液 B を得た。

[0307] 得られた P T F E 水性分散液 B の固形分濃度 (質量%) および P T F E に対する各成分の含有量 (質量%) を表 2 に示す。また、含フッ素界面活性剤濃度は P T F E 水性分散液 B に対して 4 3 0 質量 p p b であった。

[0308] 製造例 3

内容量 6 L の攪拌翼付き S U S 製反応器に、3 5 0 0 g の脱イオン水、1 0 0 g のパラフィンワックス、含フッ素界面活性剤として、5. 3 g の白色固

体を入れた。次いで、反応器の内容物を 70℃に加温しながら吸引すると同時に TFE でパージして、反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。内圧が 0.78 MPa G になるように TFE を圧入し、0.6 質量%の過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液 10 g を仕込み、反応を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するので、連続的に TFE を追加して、内圧を 0.78 MPa G に保ち、反応を継続した。

反応で消費した TFE が 1200 g に達した時点で攪拌及び TFE の供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後に、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出し、冷却した。パラフィンワックスを分離し、PTFE 水性分散液 3-1 を得た。

得られた PTFE 水性分散液 3-1 の固形分濃度は 25.3 質量%であり、平均一次粒子径は 256 nm であった。得られた PTFE はコアシェル構造を有しない、PTFE である。得られた PTFE 水性分散液 3-1 から、製造例 1 と同様に、PTFE 粉末を得た。得られた PTFE 粉末の標準比重は、2.210 であった。

変性 PTFE 水性分散液 1-1 を PTFE 水性分散液 3-1 に変えたことを除いて、製造例 1 と同様に PTFE 水性分散液 3-2 及び PTFE 水性分散液 C を得た。

得られた PTFE 水性分散液 C の固形分濃度 (質量%) および PTFE に対する各成分の含有量 (質量%) を表 2 に示す。

[0309] 製造例 4

内容量 6 L の攪拌機付き SUS 製反応器に、3540 g の脱イオン水、94 g のパラフィンワックス、含フッ素界面活性剤として、5.4 g の合成例 1 で得られた白色固体を入れた。次いで反応器の内容物を 70℃まで加熱しながら吸引すると同時に TFE でパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に 0.78 g のパーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) を TFE で圧入した。開始剤として 20 g の脱イオン水に溶解した 250.6 mg のジコハク酸パーオキサイド (DSP)、および 20 g の

脱イオン水に溶解した 10.7 mg の過硫酸アンモニウム (APS) を反応器に注入し、反応器を 0.90 MPa G の圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。反応器に TFE を加えて圧力を 0.90 MPa G 一定となるように保った。反応で消費した TFE が 1380 g に達した時点で 1.0 g のメタノールを反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費した TFE が 1534 g に達した時点で TFE の供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後に、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。パラフィンワックスを取り除いて、PTFE 水性分散液 4-1 を得た。

[0310] 得られた水性分散液 4-1 の固形分濃度は 30.0 質量%、平均一次粒子径は 254 nm であった。得られた PTFE は低分子量 PTFE のシェルを有するコアシェル構造をもつ変性 PTFE である。得られた PTFE 水性分散液 4-1 から製造例 1 と同様にして、変性 PTFE 粉末を得た。得られた変性 PTFE 粉末の標準比重は、2.174、PPVE 含有量は 0.046 質量% であった。

[0311] 水性分散液 4-1 に非イオン性界面活性剤として界面活性剤 (c) を加え、非イオン性界面活性剤濃度を PTFE 100 質量部に対し 10 質量部とした分散液を調製した。引き続き、直径 20 mm のカラムに、OH 型の陰イオン交換樹脂 (商品名 アンバー ジェット AMJ 4002、ローム・アンド・ハース社製) を 250 ml 充填し、上記分散液を SV=1 で通液した。更に、通液し得られた水性分散液に界面活性剤 (c) を PTFE 100 質量部に対し 20 質量部になるように加え、65℃ にて 3 時間保持し、上澄相と濃縮相とに分離した。濃縮相を回収し、PTFE 水性分散液 4-2 を得た。

[0312] 得られた PTFE 水性分散液 4-2 は、固形分濃度が 71.5 質量%、非イオン性界面活性剤の含有量が PTFE に対し 2.7 質量%、含フッ素界面活性剤濃度は PTFE 水性分散液に対して 480 質量 ppb であった。

[0313] 上記で得られた PTFE 水性分散液 4-2 に、界面活性剤 (c) を PTFE に対して 4.0 質量% になるように追加し、さらに、界面活性剤 (d) を P

T F E に対して 2. 0 質量%、ラウリル硫酸アンモニウムを P T F E に対して 5 0 0 p p m 添加し、さらに脱イオン水およびアンモニア水を加え、P T F E 水性分散液 D を得た。得られた P T F E 水性分散液 D の固形分濃度（質量%）および P T F E に対する各成分の含有量（質量%）を表 2 に示す。

また、得られた P T F E 水性分散液 D に等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を $^1\text{H-NMR}$ にて測定したところ、平均オキシアルキレン単位数は 1 0. 4 であった。

[0314] 製造例 5

反応で消費した T F E が 1 3 8 0 g に達した時点でメタノールを反応器に注入せず、引き続き反応を行った点を除いて、製造例 4 と同様にして、変性 P T F E 水性分散液 5 - 1 を得た。

得られた P T F E 水性分散液の固形分濃度は 3 0. 0 質量%、平均一次粒子径は 2 5 2 n m であった。得られた P T F E はコアシェル構造を有しない、変性 P T F E である。得られた変性 P T F E 水性分散液 5 - 1 から製造例 1 と同様にして、変性 P T F E 粉末を得た。得られた変性 P T F E 粉末の標準比重は、2. 1 7 0、P P V E 含有量は 0. 0 4 6 質量% であった。

P T F E 水性分散液 5 - 1 を P T F E 水性分散液 4 - 1 に変えたことを除いて、製造例 4 と同様にして P T F E 水性分散液 5 - 2 及び P T F E 水性分散液 E を得た。

得られた P T F E 水性分散液 E の固形分濃度（質量%）および P T F E に対する各成分の含有量（質量%）を表 2 に示す。

[0315]

[表2]

		単位	PTFE水性分散液				
PTFE	変性モマー		A	B	C	D	E
PTFE水性分散液			PPVE	PPVE	-	PPVE	PPVE
	主な成分の含有量	(a)	2.7	2.7	2.7	-	-
		(b)	2.3	2.3	2.3	-	-
		(c)	-	-	-	4.0	4.0
		(d)	-	-	-	2.0	2.0
	非イオン性界面活性剤		質量%/PTFE				
			質量%/PTFE				
			質量%/PTFE				
PTFE水性分散液	アニオン	ラウリル硫酸アンモニウム	500	500	500	500	500
	HLB値		13.53	13.53	13.53	14.13	14.13
	固形分濃度		62.0	62.0	62.0	58.0	58.0
	非イオン性界面活性剤量		5.0	5.0	5.0	6.0	6.0

[0316] 実施例 1

次に示す各成分を記載の順序で混合した。

(A) 製造例 1 で得られた P T F E 水性分散液 A

68.0 部

(B) 解重合性アクリル樹脂粒子エマルジョン（ブチルメタクリレート系樹脂。平均粒子径 0.3 μ m、固形分濃度 40 質量%）

13.0 部

(C) 非イオン性界面活性剤 A（ポリオキシエチレントリデシルエーテル、日油（株）製のディスパノール T O C（50%水溶液））

5.0 部

(D) 有機溶剤（エチレングリコール）

8.0 部

(E) アミン類（アンモニア）

0.2 部

(F) 水

5.8 部

(G) 充填材（S i C、新モース硬度 13）

2.3 部

得られた塗料組成物について、次の性質を調べた。結果を表 3 及び 4 に示す。

[0317] <粘度>

B 型回転粘度計（東機産業社製、ローター N o. 2）を用い、回転数 60 rpm、測定時間 120 秒の条件で、25℃における粘度を測定した。

[0318] <pH>

ガラス電極（堀場製作所社製）を用い、J I S K 6893 に準拠して、25℃における pH を測定した。

[0319] <貯蔵安定性>

塗料組成物 500 g をポリエチレン製のビンに入れ、40℃の恒温槽内で 1

ヵ月間放置し、再分散性で評価した。評価は、150メッシュの金網を用い、全てが通過したものを○、金網上に残存物があるものを×とした。

[0320] <攪拌安定性>

40℃に保温した水槽に塗料組成物が200ml入った内容量250mlの容器を浸し、攪拌羽根（プロペラ型4枚羽根）を300rpmで回転させ、塗料組成物に凝集物が発生するか固化するまでの時間を、ゲル化時間として測定した。

[0321] <塗膜物性>

（マッドクラック）

得られた塗料組成物をノンブラストアルミニウム板にスプレー法により塗布し、80℃にて15分間乾燥した。得られた乾燥塗膜表面を光学顕微鏡で観察し、マッドクラックの発生の有無を調べた。

ついで乾燥塗膜を380℃の温度で20分間焼成して熔融塗膜を形成した。

この塗膜につき、次の塗膜物性を調べた。

（塗膜外観）

光学顕微鏡により塗膜表面を観察した。

（鉛筆硬度）

JIS K5600の記載の方法に従って、25℃で評価した。

（クラック限界膜厚）

膜厚を種々変更し、クラックが発生し始める膜厚をクラック限界膜厚とした。

（着色）

塗膜を目視で観察した。

（ガン詰まり）

岩田スプレイガンW88（ノズル径1.5mm）において9.8N（1kgf）、塗出量バルブ1回転戻し、パターンバルブ全閉のセッティングで、トリガー開閉断続的な塗装を回行ない、ガンより塗料が出なくなる回数を数えた。

(白斑)

岩田スプレイガンW88（ノズル径1.5mm）において9.8N（1kgf）、塗出量バルブ1回転戻し、パターンバルブ全閉のセッティングで、20cm×60cmの黒クラフト紙10枚にトリガー開閉断続的な塗装を行ない、目視にて、白斑が発生するショット回数を数えた。

(耐摩耗性)

洗剤を含む水溶液を塗膜の上に滴下し、スコッチブライト（3M社製：品番7447C）に荷重4.5Kgをかけ往復摺動させた。500往復毎に摺動を停止して基材の露出状況を観察し、基材露出が認められた時の往復回数を記録した。

[0322] 実施例2～28及び比較例1～7

表3及び4に示す成分を表3及び4に示す割合で配合したこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を得た。得られた塗料組成物について、実施例1と同様に性質を調べた。結果を表3及び4に示す。

表3及び4中の非イオン性界面活性剤Bは、ポリオキシエチレントリデシルエーテルを表す。

[0323]

[表3]

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例1	比較例2
PTFE水性分散液A (固形分62.0%)		68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0
PTFE水性分散液B (固形分62.0%)																							
PTFE水性分散液C (固形分62.0%)	質量部																						
PTFE水性分散液D (固形分58.0%)		13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
PTFE水性分散液E (固形分58.0%)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
無重合性アクリル樹脂 (固形分40%分散液)																							
非イオン性界面活性剤A	質量部																						
非イオン性界面活性剤B		5.0																					
有機溶剤		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
アミン類	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水		5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
SiC(新モース硬度13)		2.3	2.3	0.1	4.7	0.5	6.2	30.0	0.1	4.7	6.2	30.0		4.7	8.3							0.0	40.0
Al ₂ O ₃ (新モース硬度12)													0.1	4.7	8.3	0.1	6.2	8.3	0.5	15.0			
SiO ₂ (新モース硬度7)	質量部																						
TiO ₂ (新モース硬度5.5-8.5)																							
CaCO ₃ (新モース硬度3)																							
合計		102.3	102.3	100.1	104.7	100.5	106.2	130.0	100.1	104.7	106.2	130.0	100.1	104.7	108.3	100.1	106.2	108.3	100.5	115.0	140.0	100.0	140.0
組成物特性																							
固形分濃度	mass%	43.5	43.5	42.2	44.7	42.4	45.5	55.5	42.2	44.8	45.5	55.5	42.2	44.8	46.6	42.2	45.5	46.6	42.4	45.7	58.7	42.2	58.7
粘度 (25℃)	mPa・s	292	286	292	265	275	275	284	264	254	254	254	264	239	268	272	272	272	272	272	272	300	284
pH		8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
貯蔵安定性 (40℃1か月後の再分散性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
凍解安定性 (ゲル化時間)	分	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	4	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	2	
塗膜特性																							
マッドクラック発生		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
鉛筆硬度25℃		2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
焼成後の塗膜外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
クラック発生膜厚	μm	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
着色		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
ガン結まり発生までのショット回数	回	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	80	
白濁発生までのショット回数	回	170	230	170	150	150	150	100	150	150	150	150	150	150	150	150	180	180	180	180	190	50	
耐摩耗性	回	8000	8000	1500	15000	3000	15000	10000	2000	10000	12000	12000	1500	6000	8000	1000	3000	5000	1000	1500	2000	500以下	7000

[0324] [表4]

	単位	実施例21	実施例22	比較例3	比較例4	実施例23	実施例24	比較例5	実施例25	実施例26	比較例6	実施例27	実施例28	比較例7
PTFE水性分散液A (固形分62.0%)		68.0	68.0	68.0								68.0	68.0	68.0
PTFE水性分散液B (固形分62.0%)					68.0									
PTFE水性分散液C (固形分62.0%)	質量部					72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7			
PTFE水性分散液D (固形分58.0%)						13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0			
PTFE水性分散液E (固形分58.0%)		13.0	13.0	13.0	13.0							13.0	8.0	6.0
解重合性アクリル樹脂 (固形分40%分散液)														
非イオン性界面活性剤A	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	3.0	3.0
非イオン性界面活性剤B														
有機溶剤		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0		8.0	4.0	2.0
アミン類	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
水		5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	20.0	2.0	0.0
SiC(新モース硬度13)		2.3	4.7	0.0	0.0	2.3	4.7	0.0	2.3	4.7	0.0	2.3	2.3	2.3
Al ₂ O ₃ (新モース硬度12)														
SiO ₂ (新モース硬度7)	質量部													
TiO ₂ (新モース硬度5.5-8.5)														
CaCO ₃ (新モース硬度3)														
合計		102.3	104.7	100.0	100.0	107.0	109.4	104.7	107.0	109.4	104.7	116.5	87.4	81.4
組成物物性														
固形分濃度	mass%	43.5	44.7	42.2	42.2	41.6	42.8	40.3	41.6	42.8	40.3	38.2	50.9	54.6
粘度 (25°C)	mPa・s	290	279	304	302	266	247	276	264	253	271	303	293	293
pH		8.9	8.9	8.9	8.9	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.9	8.9	8.9
貯蔵安定性 (40°C 1 か月後の再分散性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
攪拌安定性 (ゲル化時間)	h	3.5	3.25	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	3.5	3.25	6以上	6以上	6以上	6以上
塗膜物性														
マッドクラック発生		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	あり
鉛筆硬度25°C		2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
焼成後の塗膜外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	成膜異常
クラック限界膜厚	μm	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
着色		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
ガン詰まり発生までのショット回数	回	100	80	160	155	300以上	300以上	300以上	120	100	180	300以上	300以上	300以上
白斑発生までのショット回数	回	60	50	110	105	225	160	240	90	70	130	100	100	100
耐摩耗性	回	7500	14500	500以下	500以下	8000	14000	500以下	8000	15000	500以下	8000	8000	500以下

[0325] 実施例 29

次に示す各成分を記載の順序で混合した。

(A) 製造例 1 で得られた P T F E 水性分散液 A

26.3 部

(B) F E P 水性分散液 (固形分濃度 62.0 質量%)

2.6 部

(C) P A I (固形分)

11.8 部

(D) カーボンブラック

2.1 部

(E) 非イオン性界面活性剤 A (ポリオキシエチレントリデシルエーテル、
日油 (株) 製のディスパノール T O C (50%水溶液))

2.0 部

(F) 有機溶剤 (N-メチル-2-ピロリドン)

13.0 部

(G) アミン類 (アンモニア)

0.1 部

(H) 増粘剤 (メチルセルロース)

0.2 部

(I) 水

41.9 部

(J) 充填材 (S i C、新モース硬度 13)

2.6 部

得られた塗料組成物について、実施例 1 と同様に性質を調べた。結果を表 5 に示す。

[0326] 実施例 30～48 及び比較例 8～9

表 5 に示す成分を表 5 に示す割合で配合したこと以外は、実施例 29 と同様にして塗料組成物を得た。得られた塗料組成物について、実施例 29 と同様

に性質を調べた。結果を表 5 に示す。

[0327]

[表5]

	単位	実施例23	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	比較例8	比較例9	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
PTFE水性分散液A (固形分62.0%)		26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3		20.0	26.3
PTFE水性分散液B (固形分62.0%)																							
PTFE水性分散液C (固形分62.0%)																							
PTFE水性分散液D (固形分58.0%)																							
PTFE水性分散液E (固形分58.0%)		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.0	2.6
PAI(固形分)		11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	8.2
カーボンブラック		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	0.0
非イオン性界面活性剤A		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
有機溶剤		13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	10.0
アミン類		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
セルロース系増粘剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水		41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	0.0
SiC(新モース硬度13)		2.6	4.9	8.2	14.0	2.6	4.9	8.2	14.0										2.6	2.6	2.6	2.0	2.6
Al ₂ O ₃ (新モース硬度12)																							
SiO ₂ (新モース硬度7)										2.6	14		14										
TiO ₂ (新モース硬度5.5-8.5)														2.3	19.5	2.6							
沈降性BaSO ₄ (新モース硬度3-3.5)																							
合計		102.6	104.9	108.2	114.0	102.6	104.9	108.2	114.0	102.6	114.0	102.6	114.0	102.5	119.5	102.6	100.0	100.0	102.6	102.6	102.6	95.1	52.0
組成物性																							
固形分濃度	mass%	33.6	35.0	37.0	40.2	33.6	30.3	29.4	27.9	33.6	40.2	33.6	40.2	33.5	42.9	33.6	31.8	31.8	33.6	33.6	33.6	31.1	55.3
粘度 (25℃)	mPa・s	306	296	289	270	306	296	289	270	331	328	319	317	325	330	320	350	342	318	325	317	321	330
pH		8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
貯蔵安定性 (40℃1ヵ月後の再分散性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
増粘安定性 (ゲル化時間)	h	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	6以上	5以上	6以上	6以上	6以上	5以上	6以上	6以上	6以上	2.5	2	2	6以上	6以上
塗膜物性																							
マッドクラック発生		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
鉛筆硬度25℃		2H	3H	4H	4H	4H	3H	4H	4H	2H	3H	2H	3H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
焼成後の塗膜外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
クラック限界膜厚		40以上	41以上	42以上	42以上	40以上	41以上	42以上	42以上	40以上	40以上	40以上	40以上	40以上	40以上	41以上	40以上	40以上	41以上	41以上	41以上	40以上	40以上
着色	μm	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
ガン込み発生までのショット回数	回	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	80	75	85	200以上	200以上
白濁発生までのショット回数	回	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	110	80	75	85	200以上	200以上
耐摩耗性	回	2000	5000	10000	10000	1500	4000	8000	8000	1000	2500	1000	2500	500	1000	500	500未満	500未満	2000	2000	2000	2000	2000

請求の範囲

- [請求項1] 含フッ素エチレン性重合体、充填材及び水を含む塗料組成物であって、
前記含フッ素エチレン性重合体の含有量が前記塗料組成物に対して1～50質量%であり、
前記充填材が、
(i) 前記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～80質量%の、9以上の新モース硬度を有する充填材、
(ii) 前記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～120質量%の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材、及び、
(iii) 前記含フッ素エチレン性重合体に対して1～150質量%の、5未満の新モース硬度を有する充填材からなる群より選択される少なくとも1種である塗料組成物。
- [請求項2] 前記充填材が、
(i-1) 前記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～15質量%の、9以上の新モース硬度を有する充填材、及び、
(ii-1) 前記含フッ素エチレン性重合体に対して0.1～20質量%の、5以上9未満の新モース硬度を有する充填材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に記載の塗料組成物。
- [請求項3] 耐熱性樹脂（前記含フッ素エチレン性重合体を除く）を含まない請求項2に記載の塗料組成物。
- [請求項4] 前記含フッ素エチレン性重合体の含有量が前記塗料組成物に対して15質量%以上である請求項2又は3に記載の塗料組成物。
- [請求項5] 前記含フッ素エチレン性重合体の含有量が前記塗料組成物に対して49質量%以下である請求項2～4のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項6] 25℃における粘度が10mPa・s以上、1000mPa・s以下である請求項2～5のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項7] 耐熱性樹脂（前記含フッ素エチレン性重合体を除く）を含む請求項1

に記載の塗料組成物。

- [請求項8] 前記含フッ素エチレン性重合体の含有量が前記塗料組成物に対して1～30質量%である請求項7に記載の塗料組成物。
- [請求項9] 25℃における粘度が50mPa・s以上、1500mPa・s以下である請求項7又は8に記載の塗料組成物。
- [請求項10] 前記含フッ素エチレン性重合体が、ポリテトラフルオロエチレンを含む請求項1～9のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項11] 前記ポリテトラフルオロエチレンの含有量が、前記含フッ素エチレン性重合体に対して50質量%以上である請求項9又は10に記載の塗料組成物。
- [請求項12] 攪拌安定性試験におけるゲル化時間が4時間以上である請求項1～11のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項13] 連続スプレー塗装性試験における白斑が発生するまでの塗装回数が100回以上である請求項1～12のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載の塗料組成物から形成される皮膜。
- [請求項15] 請求項14に記載の皮膜を含む積層皮膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09D 127/12**(2006.01)i; **C09D 7/61**(2018.01)i

FI: C09D127/12; C09D7/61

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)

C09D127/12; C09D7/61

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2011-514184 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 06 May 2011 (2011-05-06) table 2	1-15
X	JP 2009-519816 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 May 2009 (2009-05-21) table 2	1-15
X	JP 2004-533941 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 November 2004 (2004-11-11) table 2	1-15
X	JP 2000-238205 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05 September 2000 (2000-09-05) table 4	1-15
A	WO 2021/045228 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 11 March 2021 (2021-03-11) entire text, all drawings	1-15

☐ 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

19 May 2023

Date of mailing of the international search report

06 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/009181

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2011-514184	A	06 May 2011	US	2009/0202782	A1	
				table 2			
JP	2009-519816	A	21 May 2009	US	2007/0134488	A1	
				table 2			
JP	2004-533941	A	11 November 2004	US	2003/0021988	A1	
				table 2			
JP	2000-238205	A	05 September 2000	US	2002/0002229	A1	
				table 4			
WO	2021/045228	A1	11 March 2021	US	2022/0275237	A1	
				entire text, all drawings			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 127/12(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i FI: C09D127/12; C09D7/61										
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）） C09D127/12; C09D7/61										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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	JP 2011-514184 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 06.05.2011（2011 - 05 - 06） 表2	1-15								
X	JP 2009-519816 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 21.05.2009（2009 - 05 - 21） 表2	1-15								
X	JP 2004-533941 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 11.11.2004（2004 - 11 - 11） 表2	1-15								
X	JP 2000-238205 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 05.09.2000（2000 - 09 - 05） 表4	1-15								
A	WO 2021/045228 A1（ダイキン工業株式会社）11.03.2021（2021 - 03 - 11） 全文, 全図	1-15								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 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抵触するものではなく、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						
* 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抵触するものではなく、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 19.05.2023	国際調査報告の発送日 06.06.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川嶋 宏毅 4Z 1777 電話番号 03-3581-1101 内線 3478									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/009181

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-514184	A	06.05.2011	US	2009/0202782	A1	
				表2			
JP	2009-519816	A	21.05.2009	US	2007/0134488	A1	
				表2			
JP	2004-533941	A	11.11.2004	US	2003/0021988	A1	
				表2			
JP	2000-238205	A	05.09.2000	US	2002/0002229	A1	
				表4			
WO	2021/045228	A1	11.03.2021	US	2022/0275237	A1	
				全文, 全図			