

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/171193 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 25/04 (2006.01) *B32B 15/082* (2006.01)
C09D 115/02 (2006.01) *F16J 15/10* (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006979

(22) 国際出願日: 2020年2月21日(21.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-029421 2019年2月21日(21.02.2019) JP

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

(72) 発明者: 三瓶大輔 (MIKAME, Daisuke); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 城丸智洋 (SHIROMARU, Tomohiro); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 中谷安利 (NAKATANI, Yasukazu); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUORINE RUBBER COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: フッ素ゴム塗料組成物及び塗装物品

(57) Abstract: The present invention provides a coating composition which enables the achievement of a coating film that is not susceptible to falling off from a base material, while having a low compression set. A fluorine rubber coating composition which is characterized by containing a fluorine rubber, a polyol-based vulcanizing agent, an amino group-containing metal compound and an organic solvent, and which is also characterized in that the polyol-based vulcanizing agent and the amino group-containing metal compound are contained in a total amount of 0.1-4.99 parts by mass relative to 100 parts by mass of the fluorine rubber.

(57) 要約: 基材から欠落しにくく、圧縮永久歪みが小さい塗膜を与える塗料組成物を提供する。フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、アミノ基含有金属化合物及び有機溶剤を含み、前記フッ素ゴム100質量部に対し、前記ポリオール系加硫剤及び前記アミノ基含有金属化合物を合計で0.1~4.99質量部含むことを特徴とするフッ素ゴム塗料組成物である。



WO 2020/171193 A1

明 細 書

発明の名称 : フッ素ゴム塗料組成物及び塗装物品

技術分野

[0001] 本開示は、フッ素ゴム塗料組成物及び塗装物品に関する。

背景技術

[0002] フッ素ゴムは、その優れた耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性を利用して、成形品のほか、コーティングにも用いられ、後者としては、例えば、織物、繊維、金属、プラスチック、ゴム、その他種々の基材に塗装又は含浸して、工業用材料として広く用いられている。

[0003] 特許文献1には、フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、フッ素ゴム100重量部に対し15重量部のアミノ基含有金属化合物、メチルイソブチルケトン等を含む塗料が記載されている。

[0004] 特許文献2には、フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、プロピレングリコールジアセテート（増粘剤）、メチルイソブチルケトン（良溶剤）、イソパラフィン系溶剤（消泡有機液体）等を含む塗料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-338872号公報

特許文献2：特開2006-070132号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、基材から欠落しにくく、圧縮永久歪みが小さい塗膜を与える塗料組成物、並びに、そのような塗膜を備える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

[0007] 本開示は、フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、アミノ基含有金属化合物及び有機溶剤を含み、

上記フッ素ゴム 100 質量部に対し、上記ポリオール系加硫剤及び上記アミノ基含有金属化合物を合計で 0.1～4.99 質量部含むことを特徴とするフッ素ゴム塗料組成物に関する。

[0008] 上記ポリオール系加硫剤と上記アミノ基含有金属化合物との質量比が 1.0 : 0.1～1.0 : 1.2 であることが好ましい。

[0009] 上記アミノ基含有金属化合物の金属が、Si、Al、Ti 及び Zr 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。

[0010] 上記フッ素ゴム 100 質量部に対し、上記ポリオール系加硫剤が 0.1～3 質量部、上記アミノ基含有金属化合物が 0.1～2 質量部であることが好ましい。

[0011] 上記フッ素ゴム塗料組成物は、更に、安定剤を含むことが好ましい。

[0012] 上記安定剤は、オルトエステル系化合物であることが好ましい。

[0013] 上記フッ素ゴム塗料組成物は、更に、表面調整剤を含むことが好ましい。

[0014] 上記フッ素ゴム塗料組成物は、更に、消泡剤を含むことが好ましい。

[0015] 本開示は、金属板と、

上記金属板の片面又は両面に設けられた、上記フッ素ゴム塗料組成物から形成された塗膜と

を有することを特徴とする塗装物品にも関する。

[0016] 上記塗装物品は、フッ素ゴムコートガasket材料であることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本開示によれば、基材から欠落しにくく、圧縮永久歪みが小さい塗膜を与える塗料組成物、並びに、そのような塗膜を備える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

[0018] 以下、本開示を具体的に説明する。

本開示は、フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、アミノ基含有金属化合物及び有機溶剤を含み、上記フッ素ゴム 100 質量部に対し、上記ポリオール系加硫剤及び上記アミノ基含有金属化合物を合計で 0.1～4.99 質量部含む

ことを特徴とするフッ素ゴム塗料組成物に関する。

本開示のフッ素ゴム塗料組成物は、上記成分を含むので、基材から欠落しにくく（塗膜がヘタリにくく）、圧縮永久歪みが小さい塗膜を与えることができる。したがって、上記塗料組成物をシール材に適用する場合には、優れたシール性が得られる。

本開示の塗料組成物は、また、塗料安定性にも優れる。

[0019] 上記フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド [V d F] 系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン [T F E] / プロピレン [P r] 系フッ素ゴム、T F E / P r / V d F 系フッ素ゴム、エチレン [E t] / ヘキサフルオロプロピレン [H F P] 系フッ素ゴム、E t / H F P / V d F 系フッ素ゴム、E t / H F P / T F E 系フッ素ゴム、フルオロシリコン系フッ素ゴム、フルオロホスファゼン系フッ素ゴム等が挙げられる。なかでも V d F 系フッ素ゴムが好ましい。

上記フッ素ゴムは、1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0020] 上記 V d F 系フッ素ゴムとしては、V d F / H F P 共重合体、V d F / T F E / H F P 共重合体、V d F / クロロトリフルオロエチレン [C T F E] 共重合体、V d F / C T F E / T F E 共重合体、V d F / 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、V d F / T F E / P A V E 共重合体、V d F / H F P / P A V E 共重合体、V d F / H F P / T F E / P A V E 共重合体、V d F / T F E / P r 共重合体、V d F / E t / H F P 共重合体、V d F / 式（1）で表される含フッ素単量体の共重合体等が挙げられる。

式（1）：



（式中、R f は炭素数 1 ～ 12 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基）

[0021] 上記ポリオール系加硫剤としては、ポリオール加硫系フッ素ゴムに通常使用される加硫剤を用いることができる。上記ポリオール系加硫剤としては、水酸基、特にフェノール性水酸基を分子内に少なくとも 2 個有する化合物であ

って、加硫性能を有するものが挙げられ、この化合物は、高分子化合物であってもよい。

[0022] 上記ポリオール系加硫剤としては、なかでも、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノン等のフェノール誘導体及びそれらの塩；フェノール樹脂等のエノール型水酸基を分子内に2個以上有するポリヒドロキシ化合物及びそれらの塩；式： $R_f^1(CH_2OH)_2$ （ R_f^1 はパーフルオロアルキルポリエーテル基を示す。）で表される化合物等が好ましい。

上記ポリオール系加硫剤としては、上記以外にも、フッ素ゴム用ポリオール系加硫剤として市販されているものはいずれも使用することができる。

上記ポリオール系加硫剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0023] 上記ポリオール系加硫剤は、上記フッ素ゴム100質量部に対して、0.1～3質量部用いることが好ましい。より好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は2.5質量部である。

[0024] 本開示の塗料組成物においては、加硫を促進させるために、加硫助剤を用いることもできる。上記加硫助剤としては、アルキル及びアラルキル第4級アンモニウム塩；第4級1,8-ジアザービスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム塩等の第4級アンモニウム塩；3級アミン；4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0025] 上記加硫助剤を使用する場合の使用量は、例えば、上記フッ素ゴム100質量部に対して0～10質量部である。好ましい下限は0.1質量部、より好ましい下限は0.3質量部であり、好ましい上限は5質量部である。

[0026] 上記アミノ基含有金属化合物としては、Si、Al、Ti及びZrからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含むアミノ基含有金属化合物が好ましい。

好ましいアミノ基含有金属化合物としては、アミノ基含有シランカップリング剤、アミノ基含有アルミニウムカップリング剤、アミノ基含有チタンカップリング剤、アミノ基含有ジルコニウムカップリング剤が挙げられる。

好ましいアミノ基含有シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピル

トリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、β-アミノエチル-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

上記アミノ基含有金属化合物は、1種類を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] 上記アミノ基含有金属化合物は、上記フッ素ゴム100質量部に対して、0.1～2質量部用いることが好ましい。より好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は1.5質量部である。

[0028] 本開示の塗料組成物は、上記フッ素ゴム100質量部に対し、上記ポリオール系加硫剤及び上記アミノ基含有金属化合物を合計で0.1～4.99質量部含む。上記ポリオール系加硫剤及び上記アミノ基含有金属化合物の合計量が上記範囲内にあることにより、基材から欠落しにくく、圧縮永久歪みが小さい塗膜が得られる。また、塗料安定性に優れる。

上記ポリオール系加硫剤及び上記アミノ基含有金属化合物の合計量は、上記フッ素ゴム100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましく、2.2質量部以上であることが更に好ましい。また、4.5質量部以下であることが好ましく、4質量部以下であることがより好ましい。

[0029] 上記ポリオール系加硫剤と上記アミノ基含有金属化合物との質量比（ポリオール系加硫剤：アミノ基含有金属化合物）は、1.0：0.1～1.0：1.2であることが好ましい。上記質量比が上記範囲内にあると、基材から一層欠落しにくく、圧縮永久歪みが一層小さい塗膜が得られる。

上記質量比は、1.0：0.2～1.0：1.0であることがより好ましく、1.0：0.5～1.0：0.9であることが更に好ましい。

[0030] 本開示の塗料組成物は、有機溶剤を含む。本開示の塗料組成物は、溶剤系塗料であってよい。

上記有機溶剤は、特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン〔MEK〕、メチルイソブチルケトン〔MIBK〕、ジイソブチルケトン〔DIBK〕、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の炭化水素類、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン等のアミド類を用いることができる。本開示の塗料組成物は、上記有機溶剤を１種のみ用いるものであってもよいし、２種以上の有機溶剤を用いるものであってもよい。上記有機溶剤の配合量は、上記塗料組成物に配合するフッ素ゴムの種類に応じて適宜調整することができる。

[0031] 本開示の塗料組成物は、更に、安定剤を含むことが好ましい。これにより、塗料安定性に一層優れたものとなる。

上記安定剤としては、オルトギ酸エステル、オルト炭酸エステル、環状オルトエステル、ラクトンアセタール、オルトギ酸トリメチルエステル、オルトギ酸トリエチルエステル、オルト酢酸トリメチルエステル、オルト酢酸トリエチルエステル、オルト炭酸トリメチルエステル、オルト炭酸トリエチルエステル、オルト炭酸テトラメチルエステル、オルト炭酸テトラエチルエステル等のオルトエステル系化合物；モノカルボン酸（蟻酸、酢酸、プロピオン酸等）、ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸等）等の有機酸が挙げられる。なかでも、オルトエステル系化合物が好ましく、オルト酢酸エステル系化合物がより好ましい。

本開示の塗料組成物は、上記安定剤を１種のみ用いるものであってもよいし、２種以上の安定剤を用いるものであってもよい。

[0032] 上記安定剤は、上記フッ素ゴム１００質量部に対して、１～８質量部用いることが好ましい。より好ましい下限は２質量部であり、より好ましい上限は６質量部である。

[0033] 本開示の塗料組成物は、更に、表面調整剤を含むことが好ましい。

上記表面調整剤としてはシロキサン化合物、アクリル系共重合物、メタクリ

ル系共重合物等が例示できる。なかでも、アクリル系共重合物が好ましい。

[0034] 上記表面調整剤は、上記フッ素ゴム100質量部に対して、0.01～1質量部用いることが好ましい。より好ましい下限は0.02質量部であり、より好ましい上限は0.5質量部である。

[0035] 本開示の塗料組成物は、更に、消泡剤を含むことが好ましい。

上記消泡剤としてはシリコン系消泡剤、ポリマー系消泡剤等が例示できる。
なかでも、ポリマー系消泡剤が好ましい。

[0036] 上記消泡剤は、上記フッ素ゴム100質量部に対して、0.05～4質量部用いることが好ましい。より好ましい下限は0.1質量部であり、より好ましい上限は3質量部であり、更に好ましい上限は2質量部である。

[0037] 本開示の塗料組成物は、上記表面調整剤及び上記消泡剤の両方を含むことが好ましい。これにより、これらの成分の添加量が少なくても、優れた消泡性を実現することができる。更に、層間密着性（特に、上層との密着性）に優れた塗膜を得ることもできる。

上記表面調整剤及び上記消泡剤の質量比（表面調整剤／消泡剤）は、1／20～1／50であることが好ましく、1／30～1／40であることがより好ましい。

[0038] 本開示の塗料組成物には、上記成分に加え各種添加剤、例えば充填材、着色剤等を配合することができる。

上記充填材としては、カーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、珪酸カルシウム等が例示できる。

上記着色剤としては、無機顔料、複合酸化物顔料等が例示できる。

[0039] 本開示の塗料組成物を基材に塗布し、乾燥することにより、塗膜を形成することができる。本開示の塗料組成物を基材に直接塗布してもよいし、プライマー等の他の層を介して塗布してもよい。

[0040] 上記塗料組成物の塗布は、ハケ塗り、スプレーコーティング、浸漬塗布、フローコーティング、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティング等、公知の塗布方法により行うことができる。

[0041] 上記塗布・乾燥の後、必要に応じて硬化を行ってもよい。他の層を設ける場合、上記硬化は、一層ごとに行ってもよく、複数の層についてまとめて行ってもよい。また、上記硬化を、上記乾燥と同時に行ってもよい。

乾燥及び硬化の条件は、本開示の塗料組成物の種類等に応じて適宜設定することができる。

[0042] 本開示の塗料組成物を塗布することが可能な基材としては、金属、コンクリート、プラスチック、石材、木材、紙等からなる基材が使用できる。なかでも、金属からなる基材が好ましい。

[0043] 上記金属としては、鉄；ステンレス；アルミニウム；銅；真鍮；チタン；亜鉛メッキ、アルミニウムメッキ等を施したメッキ鋼板等が挙げられる。なかでもステンレスが好ましい。

[0044] 本開示は、金属板と、上記金属板の片面又は両面に設けられた、上述の本開示のフッ素ゴム塗料組成物から形成された塗膜とを有することを特徴とする塗装物品にも関する。

本開示の塗装物品は、本開示の塗料組成物から形成された塗膜を有するので、塗膜が基材から欠落しにくく（塗膜がヘタリにくく）、圧縮永久歪みが小さい。したがって、上記塗装物品をシール材に適用する場合には、優れたシール性が得られる。

[0045] 上記金属板としては、本開示の塗料組成物を塗布することが可能な基材として例示した金属からなる板を使用することができる。

[0046] 上記本開示の塗料組成物から形成された塗膜は、上記金属板の片面又は両面に設けられる。上記塗膜は、上記金属板の上に直接設けられてもよく、プライマー層等の他の層を介して設けられてもよい。

[0047] 上記塗膜は、厚みが5～50 μm であることが好ましく、10～30 μm であることがより好ましい。

[0048] 上記塗膜の上に、他の層を更に設けてもよい。

[0049] 本開示の塗装物品は、例えば、上記金属板上に本開示の塗料組成物を塗布し、乾燥することにより、製造することができる。

上記塗料組成物を塗布・乾燥した後、必要に応じて硬化を行ってもよい。他の層を設ける場合、上記硬化は、一層ごとに行ってもよく、複数の層についてまとめて行ってもよい。また、上記硬化を、上記乾燥と同時に行ってもよい。

乾燥及び硬化の条件は、本開示の塗料組成物の種類等に応じて適宜設定することができる。

[0050] 本開示の塗料組成物及び塗装物品は、基材から欠落しにくく、圧縮永久歪みが小さいコーティングが要求される分野において使用することができ、例えば、各種シート・ベルト類；Ｏリング、ダイヤフラム、バルブシール、化学プラント用ガスケット、エンジンガスケット等のシーリング材；耐薬品性チューブ、燃料ホース、継手等の薬液等流体輸送部材；複写機、プリンター、ファクシミリ等のＯＡ機器用のロール（例えば、定着ロール、圧着ロール）又は搬送ベルト等に使用することができ、中でも、ガスケットに好適に使用することができる。本開示の塗装物品がフッ素ゴムコートガスケット材料であることは、好適な態様の１つである。

実施例

[0051] 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。

[0052] <フッ素ゴム塗料組成物の調製>

実施例 1

フッ素ゴムとしてフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（モル比でフッ化ビニリデン：ヘキサフルオロプロピレン＝７８：２２）からなるエラストマーの固形分１００質量部に対し、カーボンブラック５質量部及び受酸剤５質量部をオープンロールにて混練しコンパウンドとした。このコンパウンドを有機溶剤としてのジイソブチルケトン２４０質量部及びイソホロン７０質量部から構成される混合溶媒と混合し、コンパウンド溶液を得た。

一方、ポリオール系加硫剤２質量部と加硫助剤０．５質量部をエタノール１

0質量部に溶解し、その中に安定剤として、オルト酢酸エステル系化合物2質量部及び有機酸2質量部を加えた。この溶液を、先に調製したコンパウンド溶液とディスパーで混合し、更に表面調整剤としてのアクリル系共重合体0.05質量部、消泡剤としてのポリマー系消泡剤1.8質量部、アミノ基含有金属化合物1.2質量部を混合してフッ素ゴム塗料組成物を得た。

[0053] 実施例2～6

表面調整剤及び消泡剤（又は消泡有機液体）の配合量を表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、フッ素ゴム塗料組成物を得た。

なお、上記消泡有機液体としては、表面張力が $0.026\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下のイソパラフィン系溶剤を用いた。

[0054] 実施例7

安定剤としてオルト酢酸エステル系化合物を配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、フッ素ゴム塗料組成物を得た。

[0055] 実施例8及び9

アミノ基含有金属化合物の配合量を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、フッ素ゴム塗料組成物を得た。

[0056] 比較例1及び2

ポリオール系加硫剤及びアミノ基含有金属化合物の配合量を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、フッ素ゴム塗料組成物を得た。

[0057] 比較例3

ポリオール系加硫剤及びアミノ基含有金属化合物の配合量を表1に示すように変更し、かつ安定剤としてオルト酢酸エステル系化合物を配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、フッ素ゴム塗料組成物を得た。

[0058] 比較例4

安定剤としてオルト酢酸エステル系化合物を配合しなかったこと以外は比較例1と同様にして、フッ素ゴム塗料組成物を得た。

[0059] <塗膜の作製>

フッ素コートした手札サイズトレーに上記塗料組成物を25g入れ全面に伸ばした後室温で3日静置した。次に100℃で24時間乾燥した後に、200℃で60分焼成した。焼成後フィルムを取り出し、膜厚を測定すると約300μmであった。

[0060] <塗装板（塗装物品）の作製>

予めアセトン洗浄しておいたSUS301板上に、上記塗料組成物を16ミルのアプリケーションで塗装した。予備乾燥後、80～100℃で30分乾燥した後に、200℃で30分焼成した。

[0061] <塗膜ヘタリ（欠落）>

上記塗装板を圧縮永久歪み測定用治具にスペーサーを用いることなく挟み、200℃で5時間保持した後、塗膜端部の欠落の有無を目視にて観察し、評価した。塗膜のはみだし、欠落の全くないものを○、塗膜の欠落はないが、はみだしのものを△、塗膜の欠落のあったものを×とした。結果を表1に示す。

[0062] <シール性（圧縮永久歪み）：JIS K6262-5に準拠>

上記塗膜を厚みが約10mmになる様に重ね合わせ、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に試料を25%圧縮加圧下に温度175℃で72時間炉内に置き、ついでこれを炉から取り出し室温で30分間放冷後ダイヤルゲージで厚みを測定し、次式に従って計算した。結果を表1に示す。

[0063] 圧縮永久ひずみ（率）＝ $100 \times (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2)$

ただし

t_0 ：圧縮前の厚さ（mm）

t_1 ：圧縮後の厚さ（mm）

t_2 ：スペーサーの厚さ（mm）

圧縮永久ひずみが50%以下のものを○、51%～89%のものを△、90%以上のものを×とした。

[0064] <消泡性（塗装性）>

予めアセトンで洗浄しておいたSUS301板上に、上記フッ素ゴム塗料組

成物を十分に攪拌した後スクリーン印刷方式により焼成後の塗膜の膜厚が $25\ \mu\text{m}$ となるように塗布した。1回目の塗布はスクリーンの網目中の空気が塗布膜中に移動してなる泡が多く存在するので、塗布を5回実施し、2回目以降の4回それぞれにおいて、塗布終了直後にストップウォッチをスタートし、塗布膜から泡が完全に消失するまでの時間を計測し、4回の平均値を消泡時間とした。塗布に用いたスクリーン印刷機は一般に市販されている手動印刷方式であり、一般に市販されている70メッシュリング状パターンのスクリーンを使用した。結果を表2に示す。

[0065] <層間密着性（对上塗り層）>

上記で得た塗装板の塗膜上に、上塗り層としてフッ素ゴム塗料（VdF／HF共重合体のメチルエチルケトン〔MEK〕溶液）をディップ塗装して、 100°C で30分乾燥した後に、 200°C で30分焼成して試験片を得た。JIS K5400に準拠して上記試験片の塗膜面のセロハンテープ剥離を10回繰り返し、剥離せずに残存した塗膜のマス数（100マス中）を求めた。

結果を表2に示す。

[0066] <塗料安定性（ポットライフ、保管後の塗膜物性）>

実施例及び比較例で得られたフッ素ゴム塗料組成物を 25°C で表3に示す時間保管した後、B型粘度計を用いて塗料粘度を測定した。

25°C で24時間保管したフッ素ゴム塗料組成物を用いて上記と同様に塗装板を作製し、塗膜物性（塗膜ヘタリ、シール性）を評価した。

結果を表3に示す。

[0067] [表1]

	実施例1	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
ポリオール系加硫剤 （質量部）	2	2	2	2	2	2
アミノ基含有金属化合物 （質量部）	1.2	0.4	2	3	9	15
塗膜ヘタリ	○	○	○	○	○	○
シール性	○	○	○	△	△	△

[0068]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
表面調整剤 (質量部)	0.05	0	0	0	0.05	0
消泡剤 (質量部)	1.8	0.9	1.8	3.6	0.9	0
消泡有機液体 (質量部)	0	0	0	0	0	50
消泡性 (秒)	1	6	3	1	3	5
層間密着性	100/100	100/100	100/100	80/100	100/100	80/100

[0069] [表3]

		実施例1	実施例7	比較例4	比較例1	比較例3
アミノ基含有金属化合物 (質量部)		1.2	1.2	3	3	15
オルトエステル系安定剤		有	無	無	有	無
塗料粘度 [mPas]	初期	1500	1500	1600	1600	1300
	8Hr	1550	1600	1800	1700	1700
	24Hr	1700	2000	2400	2400	ゲル化
	72Hr	2000	2400	5000	4000	ゲル化
塗膜へタリ		○	△	×	×	×
シール性		○	△	×	△	×

請求の範囲

- [請求項1] フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、アミノ基含有金属化合物及び有機溶剤を含み、
前記フッ素ゴム100質量部に対し、前記ポリオール系加硫剤及び前記アミノ基含有金属化合物を合計で0.1～4.99質量部含むことを特徴とするフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項2] 前記ポリオール系加硫剤と前記アミノ基含有金属化合物との質量比が1.0:0.1～1.0:1.2である請求項1記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項3] 前記アミノ基含有金属化合物の金属が、Si、Al、Ti及びZrからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項4] 前記フッ素ゴム100質量部に対し、前記ポリオール系加硫剤が0.1～3質量部、前記アミノ基含有金属化合物が0.1～2質量部である請求項1～3のいずれかに記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項5] 更に、安定剤を含む請求項1～4のいずれかに記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項6] 前記安定剤は、オルトエステル系化合物である請求項5記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項7] 更に、表面調整剤を含む請求項1～6のいずれかに記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項8] 更に、消泡剤を含む請求項1～7のいずれかに記載のフッ素ゴム塗料組成物。
- [請求項9] 金属板と、
前記金属板の片面又は両面に設けられた、請求項1～8のいずれかに記載のフッ素ゴム塗料組成物から形成された塗膜と
を有することを特徴とする塗装物品。
- [請求項10] フッ素ゴムコートガasket材料である請求項9記載の塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 25/04(2006.01)i; C09D 115/02(2006.01)i; C09D 127/12(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; F16J 15/10(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D115/02; C09D127/12; C09D7/63; B32B15/082 B; B32B25/04;
F16J15/10 G

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)

B32B25/04; C09D115/02; C09D127/12; B32B15/082; F16J15/10; C09D7/63

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2002-12813 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15.01.2002 (2002-01-15) paragraphs [0027], [0032]-[0034], [0037]-[0038], examples	1-5, 9-10
Y	paragraphs [0027], [0032]-[0034], [0037]-[0038], examples	6-8
Y	JP 2001-181551 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 03.07.2001 (2001-07-03) paragraph [0034]	6
Y	JP 10-101985 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 21.04.1998 (1998-04-21) paragraph [0027], examples	7-8
X	JP 10-324840 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08.12.1998 (1998-12-08) paragraphs [0027], [0032], [0035]-[0036], [0040], [0043], [0046], examples	1-5, 9-10
Y	paragraphs [0027], [0032], [0035]-[0036], [0040], [0043], [0046], examples	6-8

☐ 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

"I" 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
21 April 2020 (21.04.2020)

Date of mailing of the international search report
28 April 2020 (28.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2020/006979

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2002-12813 A	15 Jan. 2002	(Family: none)	
JP 2001-181551 A	03 Jul. 2001	(Family: none)	
JP 10-101985 A	21 Apr. 1998	(Family: none)	
JP 10-324840 A	08 Dec. 1998	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 25/04(2006.01)i; C09D 115/02(2006.01)i; C09D 127/12(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; F16J 15/10(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C09D115/02; C09D127/12; C09D7/63; B32B15/082 B; B32B25/04; F16J15/10 G		
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）） B32B25/04; C09D115/02; C09D127/12; B32B15/082; F16J15/10; C09D7/63 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2002-12813 A (旭硝子株式会社) 15.01.2002 (2002-01-15) 段落[0027], [0032]-[0034], [0037]-[0038], 実施例	1-5, 9-10
Y	段落[0027], [0032]-[0034], [0037]-[0038], 実施例	6-8
Y	JP 2001-181551 A (東亜合成株式会社) 03.07.2001 (2001-07-03) 段落[0034]	6
Y	JP 10-101985 A (日本油脂株式会社) 21.04.1998 (1998-04-21) 段落[0027], 実施例	7-8
X	JP 10-324840 A (旭硝子株式会社) 08.12.1998 (1998-12-08) 段落[0027], [0032], [0035]-[0036], [0040], [0043], [0046], 実施例	1-5, 9-10
Y	段落[0027], [0032], [0035]-[0036], [0040], [0043], [0046], 実施例	6-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 21.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020
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 3483

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/JP2020/006979

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-12813	A	15.01.2002	(ファミリーなし)	
JP	2001-181551	A	03.07.2001	(ファミリーなし)	
JP	10-101985	A	21.04.1998	(ファミリーなし)	
JP	10-324840	A	08.12.1998	(ファミリーなし)	