(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4398063号
(P4398063)

(45)発行日　平成22年1月13日(2010.1.13)　(24)登録日　平成21年10月30日(2009.10.30)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/30	(2006.01)	B32B	27/30	D
B05D 7/24	(2006.01)	B05D	7/24	302L
C08J 7/04	(2006.01)	C08J	7/04	
C08L 21/00	(2006.01)	C08L	21/00	

請求項の数 6　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2000-138265 (P2000-138265)
(22)出願日　平成12年5月11日 (2000.5.11)
(65)公開番号　特開2001-315274 (P2001-315274A)
(43)公開日　平成13年11月13日 (2001.11.13)
審査請求日　平成19年4月26日 (2007.4.26)

(73)特許権者　000174851
三井・デュポンフロロケミカル株式会社
東京都千代田区猿楽町１丁目５番１８号
(74)代理人　100070493
弁理士　山口　和
(74)代理人　100075524
弁理士　中嶋　重光
(72)発明者　早川　修
静岡県清水市港南町５－３３
(72)発明者　中村　勧
静岡県清水市桜ヶ丘町９－２３

審査官　横島　隆裕

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素樹脂被覆積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

円柱状弾性体上もしくは円柱状基材上に形成された弾性体上に、燐片状充填材含有のフッ素樹脂プライマー層及びフッ素樹脂トップコート層からなる少なくとも２層を設けてなるフッ素樹脂被覆円柱状積層体。

【請求項２】

プライマー層及びトップコート層に使用するフッ素樹脂が、それぞれ、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ビニリデンフルオライド及びビニルフルオライドから選ばれるモノマーの重合体又は共重合体、あるいはこれらモノマーとエチレンの共重合体である請求項１記載のフッ素樹脂被覆円柱状積層体。

【請求項３】

プライマー層に使用するフッ素樹脂の少なくとも一部が、カルボン酸基又はその誘導基、水酸基、ニトリル基、シアナト基、カルバモイルオキシ基、ホスホノオキシ基、ハロホスホノオキシ基、スルホン酸基又はその誘導基及びスルホハライド基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するものである請求項１又は２記載のフッ素樹脂被覆円柱状積層体。

【請求項４】

燐片状充填材が、フィロ珪酸塩、シリコンカーバイドフレーク、アルミナフレーク、ガラスフレーク及びグラファイトフレークから選ばれる少なくとも１種である請求項１記載

のフッ素樹脂被覆円柱状積層体。
【請求項５】
弾性体が、フッ素ゴム及び／又はシリコンゴムである請求項１記載のフッ素樹脂被覆円柱状積層体。
【請求項６】
基材が金属、セラミック、ガラス、石材及び有機高分子材料から選ばれるものである請求項１記載のフッ素樹脂被覆円柱状積層体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、円柱状弾性体上もしくは円柱状基材上に形成された弾性体上に、フッ素樹脂プライマー層とフッ素樹脂トップコート層からなる少なくとも２層を設けたフッ素樹脂被覆円柱状積層体に関する。さらに詳しくは、弾性体上にフッ素樹脂被覆を施すことにより耐熱性、耐久性及び非粘着性等の特性を付与されたフッ素樹脂被覆積層体の表面平滑性を改良する処方に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、金属等の基材に耐化学薬品性、摩擦特性、表面非粘着性等の特性を付与するために、フッ素樹脂材料で塗装したり被覆したりすることは広く行われてきた。通常、非粘着性であるフッ素樹脂材料を塗装するためには、プライマー層と称される接着層を設けたりあるいは基材表面にブラスト処理をした後フッ素樹脂層を形成させ、しかるのちにフッ素樹脂の融点である２６０～３５０℃の温度近傍で所定時間焼成させる作業が必要となる。このようなフッ素樹脂被覆積層体において、弾性を有ししかも上記表面特性を持ったものを製造する場合には、耐熱性ゴムなどの弾性体あるいは基材表面に弾性体層を形成させたものにフッ素樹脂被覆を施すことが行われているが、フッ素樹脂の溶融温度領域が弾性体の熱劣化開始温度とほぼ等しいため、上記焼成時に弾性体の熱劣化により分解ガスが発生して積層体にピンホールや膨れ等を発生させ、平滑な表面を有するフッ素樹脂被覆積層体が得られないという問題点があった。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
そこで本発明者らはこのような問題点を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、フッ素樹脂被覆に際しプライマー層を設けると共に、プライマー層に燐片状充填材を配合して弾性体からの分解ガスを吸着もしくは物理的に遮蔽することにより、表面平滑性が著しく改善されることを見出すに至った。したがって本発明の目的は、弾性体上にフッ素樹脂被覆を行う場合において、弾性体からの分解ガスによる上記ピンホールや膨れ等のトラブルを回避し、表面平滑性に優れたフッ素樹脂被覆積層体を得る処方を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
すなわち本発明は、円柱状弾性体上もしくは円柱状基材上に形成された弾性体上に、燐片状充填材含有のフッ素樹脂プライマー層及びフッ素樹脂トップコート層からなる少なくとも２層を設けてなるフッ素樹脂被覆円柱状積層体に関するものである。
【０００５】
【発明の実施の形態】
本発明のフッ素樹脂被覆積層体の弾性体は、フッ素樹脂の焼成時に大きく変質しないような耐熱性に優れたものが好ましく、例えばシリコンゴムやフッ素ゴムが好適である。
【０００６】
シリコンゴムとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合ゴムなどを例示することができる。またフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合ゴム、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン・テトラフルオロエチレン共重合ゴム、フッ化ビニリ

デン・プロピレン共重合ゴム、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ（メチルビニルエーテル）共重合ゴムなどのほかフルオロホスファゼンゴム、フルオロシリコンゴムなどを例示することができる。

【０００７】

またこのような弾性体を積層して用いることのできる基材としては、無機質材料あるいは有機高分子材料などが使用できる。前記無機質材料としては、アルミニウム、鉄、ステンレススチールのような金属、セラミック、ガラス、石材などを例示することができる。また有機高分子材料としては、耐熱性に優れたものが好ましく、例えばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリルスルホン、ポリアミノビスマレイミド、液晶ポリマーあるいはこれらの繊維強化品などを例示することができる。

【０００８】

本発明におけるプライマー層は、弾性体上に形成されるものであってフッ素樹脂と燐片状充填材から構成され、プライマー層及びトップコート層の焼成時に弾性体から発生する分解ガスを吸着もしくは物理的に遮蔽する役割を果たすものである。ここにフッ素樹脂は熱溶融性のものであって、不飽和フッ素化炭化水素、不飽和フッ素化塩素化炭化水素、エーテル基含有不飽和フッ素化炭化水素などの重合体又は共重合体、あるいはこれら不飽和フッ素化炭化水素類とエチレンの共重合体などである。例えば、テトラフルオロエチレン、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）、ビニリデンフルオライド及びビニルフルオライドから選ばれるモノマーの重合体又は共重合体、あるいはこれらモノマーとエチレンの共重合体などを挙げることができる。これらは勿論単独で使用することもできるし、２種以上の混合物として使用することもできる。

【０００９】

より具体的には、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・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）共重合体、ポリビニリデンフルオライド、、ポリビニルフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、あるいはこれらの２種以上の組合せを例示することができる。弾性体の熱劣化温度及び成膜性を考慮すると、ＰＦＡあるいはＦＥＰの使用が好ましい。

【００１０】

弾性体とプライマー層との接着性を高めるために、プライマー層に使用するフッ素樹脂の少なくとも一部として、カルボン酸基又はその誘導基、水酸基、ニトリル基、シアナト基、カルバモイルオキシ基、ホスホノオキシ基、ハロホスホノオキシ基、スルホン酸基またはその誘導基及びスルホハライド基から選ばれる少なくとも一つの官能基を含有するものを使用するのが好ましい。このような官能基を有するフッ素樹脂は、上述の熱溶融性フッ素樹脂の性質を大きく損なわない範囲で官能基を含有するものであって、上述の熱溶融性フッ素樹脂の合成後に前記官能基を付加あるいは置換することによって導入するか、あるいは上述の熱溶融性フッ素樹脂の合成時に前記官能基を持ったモノマーを共重合させることによって得ることができる。

【００１１】

上記官能基の具体例として、－ＣＯＯＨ、－CH_2ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＣH_3、－ＣＯＮH_2、－ＯＨ、－CH_2ＯＨ、－ＣＮ、CH_2Ｏ（ＣＯ）NH_2、－CH_2ＯＣＮ、－CH_2ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$、－CH_2Ｐ（Ｏ）Ｃｌ$_2$、－SO_2Ｆなどの基を例示することができる。これらの官能基は、これら官能基を有するフッ素含有モノマーを熱溶融性フッ素樹脂の合成時に共重合することにより導入するのが好ましい。導入される上記官能基を有するフッ素含有モノマーの量は少量であって、プライマー層に使用されるフッ素樹脂の全量を基準にして、一般には５重量％以内、好適には３重量％以内であることが好ましい。

【００１２】

このような官能基を有する共重合に適したフッ素含有モノマーとしては、例えば、次式で示されるフッ素化ビニルエーテル化合物を挙げることができる。

【００１３】

【化１】

$CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_n-X$

（式中、mは０～３、nは１～４、Xは、－ＣＯＯＨ、$-CH_2COOH$、$-COOCH_3$、$-CH_2OH$、－ＣＮ、$-CH_2O(CO)NH_2$、$-CH_2OCN$、$-CH_2OP(O)(OH)_2$、$-CH_2OP(O)Cl_2$、$-SO_2F$など）

【００１４】

本発明のプライマー層で使用される燐片状充填材は、天然のものでも合成されたものであってもよい。具体的には、マイカ、バーミキュライト、タルクのようなへき開性のフィロ珪酸塩、シリコンカーバイドフレーク、アルミナフレーク、ガラスフレーク、グラファイトフレークなどを例示することができる。弾性体から発生する分解ガスを吸着もしくは物理的に遮蔽する効果を考慮すると、燐片状充填材として長径と短径の比が１～５、とくに１～１．５であって、平均長径が１～５０μｍ、とくに５～１０μｍ程度のものを使用するのが好ましい。

【００１５】

プライマー層における燐片状充填材の配合量は、プライマー層のフッ素樹脂の総重量に対して１～３０重量％、とくに２～１５重量％とするのが好ましい。すなわちその配合量が少なすぎると弾性体からの分解ガスを抑制する効果が充分ではなく、またその配合量が多くなりすぎると弾性体及びトップコート層とプライマー層との間の接着力が低下するため好ましくない。

【００１６】

本発明のトップコート層は、耐化学薬品性、摩擦特性、表面非粘着性等の特性を付与する層であって、官能基を含有するフッ素樹脂の使用を要しない以外は、プライマー層で説明したのと同じような熱溶融性フッ素樹脂が使用される。プライマー層との接着性の点から、プライマー層と同種の樹脂を使用するのが好ましい。

【００１７】

本発明のフッ素樹脂被覆積層体においては、弾性体上もしくは基材に形成した弾性体上にプライマー層とトップコート層の少なくとも２層を被覆するものであり、プライマー層とトップコート層の２層被覆のほか、両層の間に他のフッ素樹脂層を設けるなどの変形が可能である。

【００１８】

本発明のフッ素樹脂被覆積層体において、プライマー層の厚みはとくに限定されないが、１～５０μｍ、とくに１～１０μｍとすることが望ましい。またトップコート層の厚みもとくに限定されるものではないが、弾性体の性質を損なわなず、しかも充分な耐久性が得られるようにするためには、１～５０μｍ、とくに１～１０μｍの厚みとするのが好ましい。このような積層体を製造するには、予めプライマー用及びトップコート用の粉体、水性分散液、有機溶媒分散液などを調製しておき、弾性体上もしくは基材に形成した弾性体上に、粉体塗装、スプレー塗装などによりプライマー層を形成させ、必要に応じ乾燥させた後、トップコート層を同様にして形成させ、ついで熱溶融性フッ素樹脂の融点以上の温度、例えば２６０～３５０℃程度の温度で焼成すれば良い。かくして得られる本発明のフッ素樹脂被覆積層体は表面平滑性に優れている。

【００１９】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【００２０】

［試験片の作成］

耐熱性シリコンゴム（東レダウコーニング社製）が被覆されたステンレス円柱状物品の表面をイソプロピルアルコールで洗浄した後、該表面上に後記するプライマー組成物をスプ

レー塗装し、１２０℃で１０分間乾燥してプライマー層を形成させた。次いでプライマー層上にＦＥＰ水性分散液（平均粒径０．２μｍ）をスプレー塗装し、１２０℃で１０分間乾燥してトップコート層を形成させた。この後、さらに３３０℃で３０分間焼成を行い、プライマー層厚み４μｍ、トップコート層厚み８μｍのフッ素樹脂被覆積層円柱状物品を得た。

【００２１】

［分解ガスの遮蔽効果］

［実施例１～３］

ＦＥＰ及び官能基としてホスホノオキシ基を含有するＰＦＡの合計１００重量部並びに燐片状充填材としてのマイカ（商品名：イリオジン＃１１１、平均長径６～７μｍ、Ｍｅｒｃｋ社製）をそれぞれ２．６重量部（実施例１）、７．９重量部（実施例２）及び１３．２重量部（実施例３）を含有するプライマー用水性分散液を調製した。

【００２２】

これらプライマー組成物を用いて作成した試験片のレーザー顕微鏡写真を図１～図３に示す。

【００２３】

［比較例１］

プライマー組成物に燐片状充填材を含有させない他は、実施例１と同様にして試験片を作成した。得られた試験片のレーザー顕微鏡写真を図４に示す。

【００２４】

尚、これら写真中において白く見える部分はマイカの反射によるもので平滑部であり、膨れやピンホールとは無関係である。

【００２５】

図１～図４を対比すれば明らかなように、プライマーに燐片状充填材を配合しなかった場合（図４）には、弾性体の熱分解で発生する分解ガスによるフッ素樹脂被覆積層物品表面の膨れやピンホールが多数存在し、表面平滑性が劣っているが、プライマーに燐片状充填材を配合することによって弾性体からの分解ガスが遮断され、表面の膨れやピンホールが減少し、表面平滑性が改良されており、その程度は燐片状充填材の配合量が多い程大きいことが分かる（図１～図３）。

【００２６】

［密着性の効果］

実施例２と同様にして作成した試験片の端部に２箇所の切込みを平行に入れ、端部の切込みを指でつまみ、フッ素樹脂積層部をゆっくりと引き剥がした。引き剥がしたフッ素樹脂積層部の裏面にはシリコンゴムが付着していたところから、プライマー層とシリコンゴム層間の密着性が良好であることがわかった。

【００２７】

【発明の効果】

本発明によれば、円柱状弾性体面上にフッ素樹脂を被覆するに際し、弾性体からの分解ガスを吸着もしくは物理的に遮蔽するプライマー層を設けることにより、弾性体からの分解ガスによるピンホールや膨れ等が防止され、トップコート層の表面平滑性に優れたフッ素樹脂被覆円柱状積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

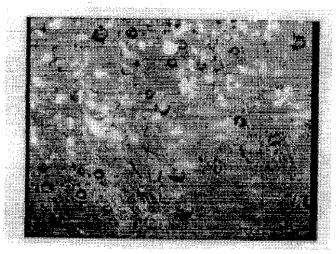
【図１】実施例１で得られたフッ素樹脂被覆積層体のレーザー顕微鏡写真である。

【図２】実施例２で得られたフッ素樹脂被覆積層体のレーザー顕微鏡写真である。

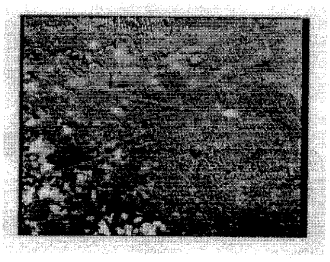
【図３】実施例３で得られたフッ素樹脂被覆積層体のレーザー顕微鏡写真である。

【図４】比較例１で得られたフッ素樹脂被覆積層体のレーザー顕微鏡写真である。

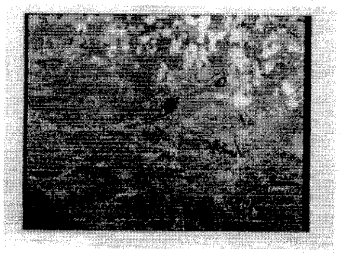
【図１】



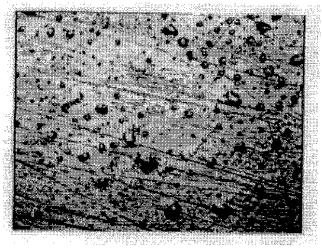
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０１－１５５３７７（ＪＰ，Ａ）
実開昭６２－０１９２３１（ＪＰ，Ｕ）
特開２０００－０６２１１８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２４９９７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00-43/00
B05D 1/00-7/26