

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 8 日 (08.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/059474 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 115/02 (2006.01) *C09D 127/14* (2006.01)
B32B 15/06 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
B32B 25/04 (2006.01) *F16J 15/08* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/020734

(22) 国際出願日:

2005 年 11 月 11 日 (11.11.2005)

(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 2004-331262

2004 年 11 月 15 日 (15.11.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 木下聡之 (KINOSHITA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 鳥居寛 (TORII, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 三瓶大輔 (MIKAME, Daisuke) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 鳥居寛 (TORII, Hiroshi) [JP/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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRIMER COATING COMPOSITION FOR ELASTOMER AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: エラストマー用下塗り塗料組成物及び塗装物品

(57) Abstract: Disclosed is a coating composition for forming a primer layer intervening between a metal plate and an elastomer layer formed thereon. The coating composition has excellent adhesion to the metal plate and enables the thus-obtained laminate to have excellent hot water resistance, antifreeze resistance and bendability. Specifically disclosed is a primer coating composition for elastomers which is composed of a liquid carrier and a polymer component. This primer coating composition for elastomers is characterized in that the polymer component is composed only of a fluorine rubber.

(57) 要約: 本発明は、金属板とエラストマー層との積層に介在する下塗り層を形成するための塗料組成物であって、金属板との接着性に優れ、得られる積層体の耐熱水性、耐不凍液性、曲げ加工性にも優れた塗料組成物を提供する。本発明は、液状担体及び高分子成分からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、上記高分子成分は、フッ素ゴムのみからなることを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物である。

WO 2006/059474 A1

明 細 書

エラストマー用下塗り塗料組成物及び塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、エラストマー用下塗り塗料組成物及び塗装物品に関する。

背景技術

[0002] ステンレス鋼板上に接着剤層を介してエラストマー層を設けたガスケット用積層板に関して、接着剤としては、従来から主に有機シラン系接着剤が使用されている。しかしながら、有機シラン系接着剤を使用した場合、接着後の耐熱性や耐不凍液性に劣る問題があり、特に、エラストマー層にフッ素系ゴムを使用する場合、200℃以上の温度で加硫すると、接着力が低下し、金属面での剥がれが発生する問題があった。

[0003] 接着力向上を目的として、エポキシ樹脂、レゾール型フェノール樹脂、有機溶剤からなるエラストマー用下塗り塗料組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、この組成物では、塗装膜厚により機械加工性、接着性が変化し、塗装膜厚が厚い場合、曲げ加工に下塗り層が追従せずにクラックを生じる問題、塗装膜厚が薄い場合、接着性が低下する問題があった。

[0004] 金属板、下塗り層及びエラストマー層をそれぞれ接着した積層体の曲げ加工に耐え、剥がれ防止を目的とした下塗り塗料として、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型p-置換フェノール樹脂、イミダゾール化合物及びフッ素ゴム配合物を含有してなる加硫接着剤配合物が提案されている(例えば、特許文献2参照。)。

[0005] しかしながら、この加硫接着剤配合物は、硬化触媒であるイミダゾール化合物の配合量により接着性と経時的安定性が左右される。また、この配合物は、フッ素ゴム配合物20～100重量部に対し、上記樹脂を合計130～160重量部必要とするものであった。

特許文献1:特開2002-309166号公報

特許文献2:特開平6-88062号公報(請求項1、[0015][0016])

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、上記現状に鑑み、金属板とエラストマー層との積層に介在する下塗り層を形成するための塗料組成物であって、被塗装物、特に金属板との接着性に優れ、得られる積層体の耐熱水性、耐不凍液性、曲げ加工性等にも優れた塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、フッ素ゴム及び液状担体からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、適宜、樹脂や充填剤、受酸剤を含んでもよい。

本発明は、液状担体及び高分子成分からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、上記高分子成分は、フッ素ゴムのみからなることを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物である(本明細書において、「エラストマー用下塗り塗料組成物(I)」ということがある。)。

本発明は、上記樹脂を含む場合には、上記フッ素ゴム100質量部に対し0.1～300質量部であることを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物である。即ち、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、また、フッ素ゴム、樹脂及び液状担体からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、上記樹脂は、上記フッ素ゴム100質量部に対し0.1～300質量部であることを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物である(本明細書において、「エラストマー用下塗り塗料組成物(II)」ということがある。)。

以下に本発明を詳細に説明する。

[0008] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、フッ素ゴム及び液状担体からなる塗料組成物であり、適宜、樹脂や充填剤、受酸剤を含んでもよい。

本明細書において、(I)及び(II)を付すことなく単に「エラストマー用下塗り塗料組成物」というときは、上述のエラストマー用下塗り塗料組成物(I)とエラストマー用下塗り塗料組成物(II)とを区別することなく、両者を含む概念を指す。

上記エラストマー用下塗り塗料組成物は、基材等の被塗装物上にエラストマー層を形成するに際し、該エラストマー層の下塗りとして、被塗装物上に塗装することにより、下塗り層を形成するものである。

上記エラストマー用下塗り塗料組成物は、特に、金属板とエラストマー層とを含む積

層体を形成するに際し、エラストマー層の下塗り塗料として好適に使用することができる。

[0009] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物におけるフッ素ゴムとしては、例えば、以下の構造の繰り返し単位；

$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ から選択される少なくとも1種の繰り返し単位、並びに、

$-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_2\text{H})-$ 、及び、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{ORf}^1)-$ （式中、 Rf^1 は炭素数1～9のフルオロアルキル基である。）から選択される少なくとも1種の繰り返し単位

を有する主鎖からなる共重合体等が挙げられる。

[0010] 上記フッ素ゴムとしては、架橋性の点で、主鎖に $-\text{CH}_2-$ を有する繰り返し単位からなる含フッ素共重合体が好ましく、主鎖にビニリデンフルオライド[VdF]単位を有する弾性状含フッ素共重合体がより好ましい。

上記弾性状含フッ素共重合体としては、例えば、VdF／ヘキサフルオロプロピレン[HFP]共重合体、VdF／テトラフルオロエチレン[TFE]／HFP共重合体、エチレン[Et]／HFP共重合体、TFE／プロピレン[Pr]共重合体等が挙げられるが、VdF／ヘキサフルオロプロピレン[HFP]共重合体が好ましい。

上記フッ素ゴムにおける含フッ素重合体は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0011] 上記含フッ素共重合体は、重合時に用いる重合開始剤、連鎖移動剤等によりポリマー鎖末端構造を変えることができ、例えば、末端構造がヨウ素原子を有するもの、イソペンチル基を有するもの等であってよい。上記フッ素ゴムのポリマー鎖末端構造としては特に限定されないが、金属板との接着力向上の点で、イソペンチル基を有するものが好ましい。

[0012] 上記含フッ素共重合体は、金属板との接着力向上の点で、分子量が比較的低いものが好ましい。上記含フッ素共重合体の分子量としては、例えば、5000～200000が好ましく、より好ましい下限は20000、より好ましい上限は160000である。

本明細書において、上記分子量は、GPC（東ソー（株）製HLC-3000）に基づき測定したものである。

- [0013] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物におけるフッ素ゴムは、未加硫のものが好ましいが、分子構造上架橋可能な部位の全部又は一部が加硫したものであってもよい。上記フッ素ゴムとしては、例えば、「ダイエル」(商品名、ダイキン工業社製)「バイトン」(商品名、E. I. デュポン社製)、「ア fras」(商品名、旭硝子社製)等の商品名で市販されているものを用いることができる。
- [0014] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(II)は、フッ素ゴム、樹脂及び液状担体からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、上記樹脂は、上記フッ素ゴム100質量部に対し0.1～300質量部であることを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物である。
- [0015] 本発明における樹脂としては、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(II)を塗装する際の加熱に耐える耐熱性を有するものを用いる。
- 上記樹脂は、塗装時の加熱温度によるが、通常100℃以上の耐熱性を有するものが好ましい。上記樹脂の耐熱性は、150℃以上であることがより好ましい。
- 本発明における樹脂の耐熱性は、上記範囲内であれば、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(II)の塗装時加熱による分解を防止する点で、通常、200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましい。
- [0016] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(II)における樹脂としては、上記耐熱性を有するものであれば特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、含フッ素樹脂等が挙げられ、なかでも、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂が好ましい。
- 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(II)における樹脂としては、1種又は2種以上を用いることができる。
- [0017] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(II)において、上記樹脂は、上述のフッ素ゴム100質量部に対し0.1～300質量部である。上記フッ素ゴム100質量部に対する上記樹脂の配合割合について、好ましい上限は150質量部、より好ましい上限は100質量部である。
- [0018] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(I)は、液状担体及び高分子成分からなる塗料組成物であって、上記高分子成分は、フッ素ゴムのみからなることを特徴とする。

る塗料組成物である。

本明細書において、「高分子成分」は、フッ素ゴム及び樹脂を含む概念である。

エラストマー層の下塗りとしては、従来、高分子成分として当初樹脂のみが用いられ、のちに弾性付与を目的としてフッ素ゴムの併用も提案されるようになってきた経緯がある。エラストマー層の下塗りの開発経緯において、フッ素ゴムは接着性を悪化させることが一般に知られており、あくまでも樹脂主体であったのに対し、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、フッ素ゴム単独、もしくは配合される樹脂を上記範囲のように非常に少なく配合したものであることに特徴がある。

本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、フッ素ゴムを単独もしくは比較的多く配合したものであるにもかかわらず、被塗装物との接着性、特に金属板等との接着性に優れた下塗り層を形成することができ、従来汎用されてきた有機シラン系接着剤よりも接着性を向上し、得られる積層体の曲げ加工に耐えることを可能にしたものである。

上記エラストマー用下塗り塗料組成物は、フッ素ゴム含有率が低く樹脂が主体の組成物、例えば、特開平6-88062号公報に記載された配合物に劣らない接着性を有し、曲げ加工性に優れた積層体を作製することができる。

本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、得られる積層体において、接着性のみならず、耐熱水性及び耐不凍液性をも有機シラン系接着剤に比べて向上したものである。

[0019] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(I)は、上記樹脂が上記フッ素ゴム100質量部に対し0質量部、即ち、上記樹脂を含有しないものであっても、被塗装物との接着性、特に金属板との接着性に優れた下塗り層を形成することができる。本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物(I)が樹脂を含有せず、高分子成分としてフッ素ゴムのみからなるものであっても、得られる下塗り層の接着性に優れることは、上述の従来の技術開発の経緯から予想できないものであり、その機構は本願出願時において不明である。

[0020] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物における液状担体は、液状の塗料組成物として塗装可能なエラストマー用下塗り塗料組成物を構成するものであればよく、有

機溶剤であってもよいし、水であってもよいが、接着性向上の点で、有機溶剤が好ましい。

上記液状担体は、1種又は2種以上を用いることができ、有機溶剤を用いることが好ましい。

- [0021] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物において、液状担体としては、フッ素ゴムを分散または溶解するものを使用することができる。液状担体としての有機溶剤として、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；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等を用いることができる。上記液状担体としての有機溶剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

また、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物が上記樹脂を含有するものである場合、用いる樹脂を分散または溶解できる有機溶剤を使用する。この場合、フッ素ゴムを分散または溶解する溶剤と上記樹脂を分散または溶解する溶剤が異なる場合、これらを混合し使用することができる。

- [0022] 上記有機溶剤としては、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物が上記樹脂を含有しないものである場合、比較的速乾性がある有機溶剤を用いることも可能となり、塗装作業性の向上、得られる塗膜性能の安定化に寄与することができる。

その場合、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等を好んで用いることができる。

- [0023] 上記液状担体として水を用いる場合には、フッ素ゴムを水中に分散させて水性分散液とするため、分散剤を用いる。

上記分散剤としては、ラウリル硫酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、 ω -ハイドロパーフルオロアルキルカルボン酸塩等のアニオン系界面活性剤；ポリエチレングリコール誘導体、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール誘導体等の非イオン性界面活性剤；アルキルポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテル、アルキルポリエチレングリコールエステル、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、ポリエチレングリコールアルキルエステル

、ポリカルボン酸塩等の樹脂系分散剤が挙げられる。

- [0024] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、上述のフッ素ゴム及び液状担体、並びに、所望により用いる樹脂に加え、充填剤及び／又は受酸剤をも含有するものであってもよい。

上記充填剤としては特に限定されず用途に応じて選択することができるが、液状担体として有機溶剤を用いる場合、一般に、吸水率が低いものが好ましい。本発明における充填剤としては、例えば、カーボンブラック、二硫化モリブデン、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挙げられ、なかでも、珪酸カルシウム等が好ましい。

本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物において、上記充填剤は、必要に応じて、1種類のみであってもよいし、複数種類を配合することもできる。

上記充填剤は、使用するフッ素ゴム、樹脂等の種類、添加量等に応じた量を適宜配合することができる。

- [0025] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、上述のとおり、受酸剤をも含有するものであってもよい。上記エラストマー用下塗り塗料組成物は、フッ素ゴムを加硫させるものである場合、受酸剤をも含有するものが好ましい。

上記受酸剤としては、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト類などの複塩等が挙げられる。

上記受酸剤は、その活性度、フッ素ゴムの含有量や用いる加硫系等に応じた量を、適宜含有することができるが、通常、フッ素ゴムの固形分100質量部に対し、1～40質量部であることが好ましい。

- [0026] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、さらにフッ素ゴム用加硫剤をも含有するものであってもよい。上記フッ素ゴム用加硫剤としては、特に限定されず、例えば、ポリアミン系加硫剤、ポリオール系加硫剤、有機過氧化物等が挙げられる。上記フッ素ゴム用加硫剤は、フッ素ゴムの含有量や用いる加硫系に応じた量を適宜含有することができるが、通常、フッ素ゴムの固形分100質量部に対し、0.1～20質量部であることが好ましい。

本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、フッ素ゴム用加硫剤を含有する場合、

公知の加硫促進剤を適宜配合することができる。

[0027] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、上述のフッ素ゴム及び液状担体、所望により用いる樹脂、充填剤、フッ素ゴム用加硫剤及び受酸剤に加え、増粘剤、安定剤等公知の添加剤を含有するものであってもよい。

[0028] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、従来のフッ素ゴム塗料用の組成物の調製方法と同様の方法を用いて調製することができるが、フッ素ゴム、所望により用いる充填剤、受酸剤等の添加剤とを混練してコンパウンドとし、このコンパウンドに液状担体を配合することにより調製することが好ましい。

また、樹脂を添加する場合、予め樹脂を液状担体に分散または溶解し前記フッ素ゴム溶液と混合することが好ましい。

本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、いわゆる一液型の場合、フッ素ゴム用加硫剤等の加硫系を構成する成分をも混合して調製し、塗装に供することができ、いわゆる二液型の場合、フッ素ゴム、樹脂及び液状担体のみからなるものとして調製し、別途、加硫剤等を配合してなる加硫剤組成物を調製しておき、該加硫剤組成物と混合して塗布するものであってもよい。

[0029] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、上述したように、各種エラストマー層の下塗り塗料として好適に使用することができる。

塗装は、例えば、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を、公知の塗布方法を用いて被塗装物上に塗布し、通常、上記塗布により得られる塗布膜を十分に乾燥させたのち、更にエラストマー含有塗料組成物を塗布し、加熱焼成することにより行うことができる。

[0030] 上記被塗装物としては、例えば、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、真鍮等の金属；ガラス板、ガラス繊維の織布又は不織布等のガラス製品；ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等の汎用樹脂若しくは耐熱性樹脂の成形品又は被覆物；スチレンーブチレンゴム〔SBR〕、ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム〔NBR〕、エチレンープロピレンゴム〔EPDM〕等の汎用ゴムの成形品又は被覆物；シリコーンゴム、フッ素ゴム等の耐熱性ゴムの成形品又は被覆物；天然繊維若しくは合成繊維の織布

又は不織布;等を使用することができる。上記被塗装物としては、金属が好ましく、ステンレス鋼がより好ましい。

上記被塗装物は、金属である場合、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を塗布する前に、表面を十分に脱脂、洗浄したものであることが好ましく、化成処理を施した物であってもよい。

- [0031] 上記塗布方法としては、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティング、ハケ塗り、浸漬、フローコーター塗装等が挙げられる。

上記塗布は、加熱焼成後における下塗り層の膜厚が比較的薄いものが好ましく、10 μ m以下となるように行うことが好ましい。上記膜厚は、さらに5 μ m以下であることが望ましい。

上記乾燥は、通常、100～300℃前後の温度にて、1～15分前後行う。

- [0032] 上記塗装に使用するエラストマーとしては、特に限定されず、例えば、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物に配合するフッ素ゴム等が挙げられる。

本明細書において、以下、上記エラストマー層を構成するフッ素ゴムを、上述した本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を構成するフッ素ゴムと区別するために「フッ素ゴム(A)」と表すが、フッ素ゴム層を構成するフッ素ゴム(A)は、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を構成するフッ素ゴムと同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。フッ素ゴム(A)は、1種又は2種以上を用いることができる。

本明細書において、上述の「エラストマー層」は、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を塗装することにより形成される下塗り層とは異なるものであり、上記「エラストマー層」を構成するエラストマーは、エラストマー層を構成するものであって下塗り層を構成するものではない点で、上記下塗り層を構成するフッ素ゴムとは区別される概念である。

上記塗装において、上記加熱焼成は、通常、150～250℃の温度下において、1分～24時間程度行う。

- [0033] 下塗り塗料組成物を塗装した際における焼成温度は、樹脂を含有するものである場合、従来、例えば300℃程度と比較的高温が採用されてきたが、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、樹脂の比率がゼロもしくは比較的低いことから、比較的低

温であっても接着性に優れた下塗り層を形成することができる。

- [0034] 上記塗装により得られる積層体は、本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を用いて形成した下塗り層を有するので、焼成後のエラストマー層の膜厚が、例えば5～50 μ mの範囲にあり、比較的厚膜であっても、耐熱水性及、耐不凍液性、層間接着性、曲げ加工性等に優れている。
- [0035] 上記塗装により得られる積層体は、耐熱水性、耐不凍液性、層間接着性、曲げ加工性等に優れるので、メタルガスケットに適する。また、上記塗装により得られる積層体は、エラストマー層に使用するフッ素ゴム(A)を適宜選択することにより、耐熱性、耐薬品性、潤滑性、非粘着性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;オーリング、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)又は搬送ベルト等として使用することができる。
- [0036] 金属板、下塗り層及びフッ素ゴム(A)層がこの順に積層されてなる塗装物品であって、上記下塗り層は、上記金属板の片面又は両面に本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を塗装することにより形成した層である塗装物品もまた、本発明の一つである。
- [0037] 上記下塗り層は、上記金属板の片面又は両面に本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物を塗装することにより形成した層である。
- 上記金属板としては、上述の被塗装物として例示した各種金属が挙げられ、なかでも、ステンレス鋼板が好ましい。上記金属板としては、自動車エンジンガスケットを製造する場合、一般にステンレス鋼板が用いられる。
- [0038] 本発明の塗装物品におけるフッ素ゴム(A)層は、上述のフッ素ゴム(A)からなる層である。
- 本発明の塗装物品は、被塗装物として金属板を用いて、上述の方法により塗装を行うことにより作成することができる。
- 本発明の塗装物品において、下塗り層及びフッ素ゴム(A)層の各膜厚は、上述の塗装に関して説明した範囲と同様であることが好ましい。

本発明の塗装物品において、上記下塗り層は、金属板及びフッ素ゴム(A)層に接していることが好ましい。

本発明の塗装物品は、エンジンガスケット等として好適に使用することができ、自動車エンジン等のヘッドガスケット等として特に好適に使用することができる。

発明の効果

- [0039] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、上述の構成よりなるものであるので、被塗装物、特に金属板との接着性に優れ、また、曲げ加工性、耐熱水性及び耐不凍液性に優れた積層体の製造において下塗り塗料として好適に使用することができる。本発明の塗装物品は、上記エラストマー用下塗り塗料組成物から得られる下塗り層を有するので、上記積層体の利点を有し、特に金属板との接着性に優れている。

発明を実施するための最良の形態

- [0040] 本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例により限定されるものではない。

[0041] 実施例1

(1) エラストマー用下塗り塗料組成物の調製:

フッ素ゴム組成物(ダイエルG-801、ダイキン工業社製)の固形分100質量部に対し、受酸剤(ハイドロタルサイトDHT-4A、協和化学工業社製)5質量部、充填剤(珪酸カルシウムNYAD400、NYCO製)30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酢酸ブチル1000質量部に溶かして、エラストマー用下塗り塗料組成物を得た。

(2) 塗装物品の作成

予めアセトン洗浄しておいたSUS301板(縦100mm×横50mm×厚み0.5mm)に、得られたエラストマー用下塗り塗料組成物をディップ塗装して、風乾後、200℃にて30分乾燥し、冷却後、フッ素ゴム(A)塗料組成物として、フッ素ゴム塗料(ダイキン工業(株)製ダイエルDPA-C4)をフローコーターにて塗装し、100℃で30分乾燥した後に、200℃で30分焼成して、下塗り層厚み3 μ m、エラストマー層厚み25 μ mの塗装板(塗装物品)を得た。

[0042] 比較例1

実施例1と同じSUS301板を予めアセトンを用いて洗浄したのち、市販のシランカップリング剤系フッ素ゴム用プライマーを用いてディップングし、100℃で30分(プライマー推奨加工条件)予備乾燥し、冷却後、フッ素ゴム(A)塗料組成物として、フッ素ゴム塗料(ダイキン工業(株)製ダイエルDPA-C4)をフローコーターにて塗装し、100℃で30分乾燥した後に、200℃で30分焼成し、プライマー層厚み3 μ m、エラストマー層厚み25 μ mの塗装板を得た。

[0043] 実施例及び比較例で作成した塗装板について、耐熱水性、耐不凍液性を以下のようにして評価した。

<耐熱水性>

500ml容積の瓶にイオン交換水400mlと実施例1、比較例1の塗装板を入れ密閉し、120℃にて250時間、塗装板を浸漬した。

浸漬後、塗膜表面上のブリストアの有無を目視にて観察し、評価した。

塗膜外観に変化のないものを○、部分的にブリストアなどが発生したものを△、全面にブリストアなどが発生したものを×とした。

<耐不凍液性>

500ml容積の瓶に、市販のロングライフクーラント(LLC)の50容量%水溶液400mlに、実施例1又は比較例1の塗装板を入れ、密閉し、120℃にて500時間、塗装板を浸漬した。

浸漬後、塗膜表面上のブリストアなどの有無を目視にて観察し、評価した。

塗膜外観に変化のないものを○、部分的にブリストアなどが発生したものを△、全面にブリストアなどが発生したものを×とした。

各試験の結果を表1に示す。

[0044] [表1]

	耐熱水性	耐不凍液性
実施例 1	○	○
比較例 1	×	×

[0045] 表1に示すように、実施例1の塗装板は、耐熱水性及び耐不凍液性ともに優れている

が、比較例1の塗装板は、耐熱水性及び耐不凍液性ともに劣っていることが分かった。

産業上の利用可能性

- [0046] 本発明のエラストマー用下塗り塗料組成物は、上述の構成よりなるものであるので、被塗装物、特に金属板との接着性に優れ、また、曲げ加工性、耐熱水性及び耐不凍液性に優れた積層体の製造において下塗り塗料として好適に使用することができる。本発明の塗装物品は、上記エラストマー用下塗り塗料組成物から得られる下塗り層を有するので、上記積層体の利点を有し、特に金属板との接着性に優れている。

請求の範囲

- [1] 液状担体及び高分子成分からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、
前記高分子成分は、フッ素ゴムのみからなる
ことを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物。
- [2] フッ素ゴム、樹脂及び液状担体からなるエラストマー用下塗り塗料組成物であって、
前記樹脂は、前記フッ素ゴム100質量部に対し0.1～300質量部である
ことを特徴とするエラストマー用下塗り塗料組成物。
- [3] 更に、充填剤を含む請求項1又は2記載のエラストマー用下塗り塗料組成物。
- [4] 更に、受酸剤を含む請求項1、2又は3記載のエラストマー用下塗り塗料組成物。
- [5] 金属板、下塗り層及びフッ素ゴム(A)層がこの順に積層されてなる塗装物品であって
、
前記下塗り層は、前記金属板の片面若しくは両面に請求項1、2、3又は4記載のエ
ラストマー用下塗り塗料組成物を塗装することにより形成した層である
ことを特徴とする塗装物品。
- [6] エンジンガasketである請求項5記載の塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D115/02 (2006.01), **B32B15/06** (2006.01), **B32B25/04** (2006.01), **C09D5/00** (2006.01), **C09D127/14** (2006.01), **C09K3/10** (2006.01), **F16J15/08** (2006.01)

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D1/00-C09D201/10, B32B1/00-B32B35/00, C09K3/10, F16J15/08

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 Y	JP 2004-25491 A (Toho Kasei Kabushiki Kaisha), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text (Family: none)	1-5 1-6
X Y	WO 98/55557 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 10 December, 1998 (10.12.98), Full text (particularly, Claims; page 25) & US 6479161 B1 & US 2003/0026996 A1	1-5 1-6
X Y	WO 97/21779 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 19 June, 1997 (19.06.97), Full text (particularly, Claims; page 24) & EP 866108 A1 & US 6713183 B1 & US 2003/0194564 A1 & CN 1203620 A & KR 99071787 A & JP 9-157616 A	1-5 1-6

☒ 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
20 March, 2006 (20.03.06)Date of mailing of the international search report
04 April, 2006 (04.04.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/50229 A1 (Daikin Industries, Ltd.),	1-5
Y	12 November, 1998 (12.11.98), Full text (particularly, Claims; page 25) & US 6500537 B1	1-6
Y	JP 3-72552 A (Daikin Industries, Ltd.), 27 March, 1991 (27.03.91), Full text (particularly, Claims) & EP 399543 A2	1-6
Y	JP 8-157538 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text (particularly, Claims; Par. No. [0016]) (Family: none)	1-6
Y	JP 10-278193 A (Daikin Industries, Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Full text (particularly, Claims; Par. Nos. [0089], [0185]) (Family: none)	1-6
Y	WO 01/85858 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 15 November, 2001 (15.11.01), Full text (particularly, Claims) & JP 2001-316611 A & JP 2002-338872 A & EP 1291401 A1 & KR 2003011839 A & US 2003/0157336 A1	1-6
Y	JP 6-207068 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 26 July, 1994 (26.07.94), Full text (particularly, Claims) & WO 94/12580 A1 & EP 670868 A1	1-6
Y	JP 1-168770 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 July, 1989 (04.07.89), Full text (particularly, Claims) (Family: none)	1-6
Y	JP 57-135871 A (Daikin Industries, Ltd.), 21 August, 1982 (21.08.82), Full text (particularly, Claims) & EP 58393 A1 & US 4503179 A	1-6
Y	JP 56-28249 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 March, 1981 (19.03.81), Full text (particularly, Claims) & DE 3030556 A1 & JP 56-47455 A & US 4339553 A	1-6
Y	JP 47-18346 B1 (Nobuhisa KAWAGUCHI), 27 May, 1972 (27.05.72), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09D115/02(2006.01), B32B15/06(2006.01), B32B25/04(2006.01), C09D5/00(2006.01), C09D127/14(2006.01), C09K3/10(2006.01), F16J15/08(2006.01)											
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（I P C）） Int.Cl. C09D1/00 ~ C09D201/10, B32B1/00 ~ B32B35/00, C09K3/10, F16J15/08											
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>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 6 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年										
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号									
X Y	J P 2 0 0 4 - 2 5 4 9 1 A（東邦化成株式会社） 2 0 0 4 . 0 1 . 2 9 全文（ファミリーなし）	1 ~ 5 1 ~ 6									
X Y	W O 9 8 / 5 5 5 5 7 A 1（ダイキン工業株式会社） 1 9 9 8 . 1 2 . 1 0 全文（特に請求の範囲、25頁等） & U S 6 4 7 9 1 6 1 B 1 & U S 2 0 0 3 / 0 0 2 6 9 9 6 A 1	1 ~ 5 1 ~ 6									
☒ 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矛盾するものではなく、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 2 0 . 0 3 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 4 . 0 4 . 2 0 0 6									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 安 藤 達 也	4 V 9 2 8 5								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X Y	WO 97/21779 A1 (ダイキン工業株式会社) 1997.06.19 全文 (特に請求の範囲、24頁等) &EP 866108 A1 &US 6713183 B1 &US 2003/0194564 A1 &CN 1203620 A &KR 99071787 A &JP 9-157616 A	1~5 1~6
X Y	WO 98/50229 A1 (ダイキン工業株式会社) 1998.11.12 全文 (特に請求の範囲、25頁等) &US 6500537 B1	1~5 1~6
Y	JP 3-72552 A (ダイキン工業株式会社) 1991.03.27 全文 (特に特許請求の範囲等) &EP 399543 A2	1~6
Y	JP 8-157538 A (ダイキン工業株式会社) 1996.06.18 全文 (特に[特許請求の範囲][0016]等) (ファミリーなし)	1~6
Y	JP 10-278193 A (ダイキン工業株式会社) 1998.10.20 全文 (特に[特許請求の範囲][0089][0185]等) (ファミリーなし)	1~6
Y	WO 01/85858 A1 (ダイキン工業株式会社) 2001.11.15 全文 (特に請求の範囲等) &JP 2001-316611 A &JP 2002-338872 A &EP 1291401 A1 &KR 2003011839 A &US 2003/0157336 A1	1~6

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	J P 6-207068 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 1994.07.26 全文 (特に特許請求の範囲等) & WO 94/12580 A1 & EP 670868 A1	1~6
Y	J P 1-168770 A (旭硝子株式会社) 1989.07.04 全文 (特に特許請求の範囲等) (ファミリーなし)	1~6
Y	J P 57-135871 A (ダイキン工業株式会社) 1982.08.21 全文 (特に特許請求の範囲等) & EP 58393 A1 & US 4503179 A	1~6
Y	J P 56-28249 A (ダイキン工業株式会社) 1981.03.19 全文 (特に特許請求の範囲等) & DE 3030556 A1 & J P 56-47455 A & US 4339553 A	1~6
Y	J P 47-18346 B1 (川口信久) 1972.05.27 全文 (ファミリーなし)	1~6