

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 7 月 20 日 (2006.7.20)

【公開番号】特開 2001-247622 (P2001-247622A)

【公開日】平成 13 年 9 月 11 日 (2001.9.11)

【出願番号】特願 2000-63116 (P2000-63116)

【国際特許分類】

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

C 0 8 F 214/18 (2006.01)

C 0 8 F 216/14 (2006.01)

C 0 8 F 230/08 (2006.01)

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 127/22 (2006.01)

C 0 9 D 129/10 (2006.01)

C 0 9 D 143/04 (2006.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 214/18

C 0 8 F 216/14

C 0 8 F 230/08

C 0 8 F 290/06

C 0 9 D 5/00

Z

C 0 9 D 127/22

C 0 9 D 129/10

C 0 9 D 143/04

C 0 9 D 175/04

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 5 月 31 日 (2006.5.31)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

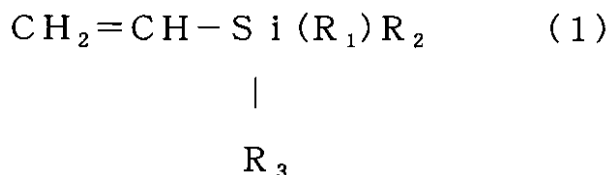
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

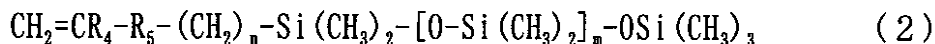
【請求項 1】フルオロオレフィンが 15 ~ 85 モル%、下記の一般式 (1)、(2)、(3) 及び (4) の内から選択される一種以上の有機珪素化合物が 0.001 ~ 30 モル%、及び一般式 (5) で示されるヒドロキシル基含有不飽和エーテルが 1 ~ 50 モル%を重合単位として含み構成されるヒドロキシル基含有含フッ素共重合体〔A〕と、不飽和イソシアネート〔B〕との反応により生成されることを特徴とする二重結合含有含フッ素共重合体。

【化 1】

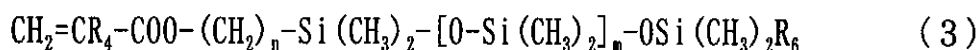


(ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ の内のいずれかを示す。 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ、同一または異なっているてもよい。)

【化2】

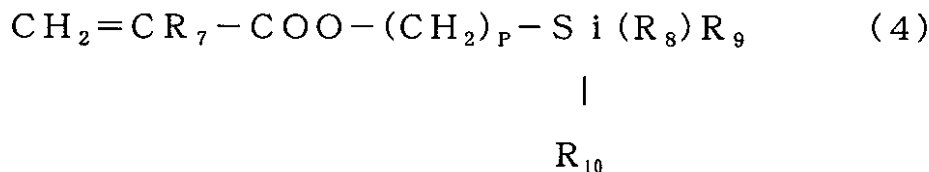


【化3】



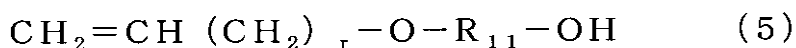
(ここで、 R_4 は水素原子またはメチル基を示し、 R_5 は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、あるいは $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ のいずれかを示し、更に、 R_6 は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基を示す。 n は0～10の整数を、 m は0～200の整数を示す。)

【化4】



(ここで、 R_7 は水素原子またはメチル基を示し、 R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ の内のいずれかを示す。 R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ、同一または異なっているてもよい。 p は0～10の整数を示す。)

【化5】



(ここで、 R_{11} は炭素数1～6のアルキレン基あるいはシクロヘキシル基を示す。 r は0～10の整数を示す。)

【請求項2】 ヒドロキシル基含有含フッ素共重合体〔A〕が、さらにアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの内から選択された一種以上の重合単位を、残部として含み構成されることを特徴とする請求項1記載の二重結合含有含フッ素共重合体。

【請求項3】 ヒドロキシル基含有含フッ素共重合体〔A〕と不飽和イソシアネート〔B〕とをイソシアネート基/ヒドロキシル基の比が0.1～1の範囲で反応させることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の二重結合含有含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は請求項2記載の二重結合含有含フッ素共重合体よりなるワニス及び塗料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記のような問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、フルオロオレフィンと一般式(1)、(2)、(3)及び(4)の内から選択される一種以上の有機珪素化合物と一般式(5)で示されるヒドロキシル基含有不飽和エーテルとを必須の構成成分としたヒドロキシル基含有含フッ素共重合体〔A〕と、不飽和イソシアネート〔B〕との反応によって、含フッ素共重合体中に二重結合を導入することにより製造される新規二重結合含有含フッ素共重合体が、長期における撥水撥油性、繰り返しの汚染除去性に優れることを見出した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

(ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、 $-CF_3$ 、 $-C_2H_4CF_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ または $-OSi(CH_3)_3$ の内のいずれかを示す。 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ、同一または異なっているいてもよい。)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

(ここで、 R_4 は水素原子またはメチル基を示し、 R_5 は $-CO-O-$ 、 $-O-$ 、あるいは $-CH=CH-CH_2-O-CH_2-CH=CH-$ のいずれかを示し、更に、 R_6 は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基を示す。 n は0～10の整数を、 m は0～200の整数を示す。)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

(ここで、 R_7 は水素原子またはメチル基を示し、 R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、または $-OSi(CH_3)_3$ の内のいずれかを示す。 R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ、同一または異なっているいてもよい。 p は0～10の整数を示す。)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

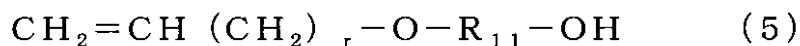
【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

【化10】



【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

(ここで、 R_{11} は炭素数1～6のアルキレン基あるいはシクロヘキシル基を示す。 r は0～10の整数を示す。)

すなわち、本発明は、重合単位として、フルオロオレフィンを15～85モル%、一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される有機珪素化合物を0.001～30モル%、一般式(5)で示されるヒドロキシル基含有不飽和エーテルを1～50モル%とを必須の構成成分とし、必要に応じて任意の他の共重合性単量体との共重合により得られるヒドロキシル基含有含フッ素共重合体〔A〕と、不飽和イソシアネート〔B〕との反応により生成され、長期における撥水撥油性、繰り返しの汚染除去性、耐薬品性、耐候性に優れた新規な二重結合含有含フッ素共重合体に関するものである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

また、一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される有機珪素化合物の割合が0.001モル%より少ない場合には、長期における十分な撥水撥油性が得られず好ましくない。また50モル%より多い場合には十分な耐薬品性、耐候性が得られず好ましくない。好ましくは、0.001～30モル%、より好ましくは0.01～30モル%である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

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

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

【実施例 1】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に、脱気したのち、フッ化ビニリデン(以下VDFと略す)96g、テトラフルオロエチレン(以下TFEと略す)84g、エチルビニルエーテル(以下EVEと略す)10.8g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(以下HBVEと略す)41.8g、ビニルジエチルメチルシラン19.2g、酢酸ブチル400g、およびt-ブチルパーオキシピバレート1.3gを入れ、攪拌しながら内温を60℃に昇温した。その後、攪拌しながら反応を続け、20時間攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。

。共重合体収量は234 g、共重合体収率は93%であった。得られたヒドロキシル基含有含フッ素共重合体（以下〔A-1〕とする）の無水酢酸によるアセチル化法によって測定した水酸基価は86 mg KOH / g 樹脂、燃焼法によるフッ素含有量は48 wt %であった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

またこの共重合体の硬化塗膜の塗膜特性を次の方法で調べた。結果を〔表1〕に示す。
〔基材との密着性〕 上記30%酢酸ブチル溶液67 gとEbecryl 1810〔4官能ポリエステルアクリレート：ダイセル・ユーシービー（株）製品〕80 gと2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モンフォリノプロパノン-1〔チバガイギー（株）製〕0.3 gを加え、JIS G-3141鋼板上にアプリケーションにより塗布し、80℃で3分間乾燥した後、空气中で250 mJ / cm²の紫外線を照射した。得られた厚さ25 μmの試験片を、JIS-K5400 6.15（ゴバン目セロテープ（登録商標）試験）により測定した。

〔鉛筆硬度〕 JIS-K5400 6.14（鉛筆引っかき試験）による。

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

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

：異常なし

：ほとんど変化なし

：やや侵される

×：侵される

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

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

【実施例2】

内容積1 Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧100 kg / cm²）に、脱気したのち、VDF 96 g、TFE 84 g、アクリル酸メチル（以下MAと略す）7.8 g、EVE 8.4 g、HBVE 52.2 g、下記構造式で示されるメタクリル変性シリコーンオイル（分子量約3500）10.5 g、トルエン400 g、およびt-ブチルパーオキシビバレート1.3 gを入れ、攪拌しながら内温を60℃に昇温した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 9 】

【比較例 1】

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧 1 0 0 k g / c m²）に、脱気したのち、V D F 9 6 g、T F E 8 4 g、E V E 1 5 . 1 g、H B V E 5 2 . 2 g、酢酸ブチル 4 0 0 g、および t - ブチル パーオキシピバレート 1 . 2 g を入れ、攪拌しながら内温を 6 0 に昇温した。その後、攪拌しながら反応を続け、2 0 時間攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。共重合体収量は 2 3 0 g、共重合体収率は 9 3 % であった。得られたヒドロキシル基含有含フッ素共重合体（以下〔A - 8〕とする）の無水酢酸によるアセチル化法によって測定した水酸基価は 1 1 0 m g K O H / g 樹脂、燃焼法によるフッ素含有量は 4 9 w t % であった。