I755519

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I755519 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：107112907 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 04 月 16 日

(51)Int. Cl.： *C08F214/18 (2006.01)* *C08F230/08 (2006.01)*
C08F216/12 (2006.01) *C08F290/06 (2006.01)*
C09D127/12 (2006.01) *C09D7/63 (2018.01)*

(30)優先權：2017/04/17 日本 2017-081202

(71)申請人：日商關東電化工業股份有限公司 (日本) KANTO DENKA KOGYO CO., LTD. (JP) 日本

(72)發明人：深田匠 FUKADA, TAKUMI (JP) ；松田慶貴 MATSUDA, YOSHITAKA (JP) ；彥部圭政 HIKOBE, YOSHIMASA (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

WO 2016/152631A1

審查人員：羅尹秀

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

被膜用組成物、被膜用組成物之製造方法、塗裝物品、及硬化被膜之形成方法

(57)摘要

本發明係一種含氟共聚物，其係構成單體中包含 15~85 莫耳%的(A)氟烯烴；0.001~10 莫耳%的(B)特定之有機矽化合物；5~40 莫耳%的(C)選自乙烯醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1~20 之脂肪族飽和烴基，該單體之均聚物的玻璃轉移溫度小於 0℃之單體之 1 種以上的單體；及 1~25 莫耳%的(D)選自乙烯醚、乙烯酯、烯丙基醚、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體之含氟共聚物；其中，玻璃轉移溫度為-30℃~20℃，數量平均分子量為 2.0×10^4~7.0×10^4，重量平均分子量為 1.0×10^5~3.0×10^5。

I755519

公告本

2021 年 11 月 2 日修正頁

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

被膜用組成物、被膜用組成物之製造方法、塗裝物品、及硬化被膜之形成方法

【中文】

本發明係一種含氟共聚物，其係構成單體中包含 15～85 莫耳%的(A)氟烯烴；0.001～10 莫耳%的(B)特定之有機矽化合物；5～40 莫耳%的(C)選自乙烯醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基，該單體之均聚物的玻璃轉移溫度小於 0℃之單體之 1 種以上的單體；及 1～25 莫耳%的(D)選自乙烯醚、乙烯酯、烯丙基醚、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體之含氟共聚物；其中，玻璃轉移溫度爲-30℃～20℃，數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4，重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無 。

2021 年 11 月 2 日修正頁

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

被膜用組成物、被膜用組成物之製造方法、塗裝物品、及硬化被膜之形成方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於含氟共聚物、含氟共聚物之製造方法、被膜用組成物、被膜用組成物之製造方法、塗裝物品及被膜之形成方法。

【先前技術】

【0002】以往，爲了對長時間曝露於室外，受到陽光直射，受到酸雨或鳥糞、清潔劑、防曬乳等各種藥害之各種用途，例如汽車外膜、汽車塗裝保護膜、窗膜、標誌貼膜等主要以樹脂作爲基體之薄膜類、進一步使用於室內外之各種建材、物品，賦予耐候性與耐藥品性等，而進行塗布溶解於有機溶劑之以含氟樹脂作爲主成分之塗料或塗料組成物。尤其在側鏈或主鏈骨架中具有二甲基矽氧烷結構之含氟共聚物，不但賦予耐候性和耐藥品性，亦可賦予優異的耐污染性與撥水撥油性、潤滑性等，因此有效地使用於廣泛的領域，但要求耐擦傷性的提升。

【0003】以往，作爲以對擦傷賦予自修復性之含氟共聚物作爲主成分之塗料組成物，日本特開平 5-105840 號公報揭示一種塗料用組成物，其特徵爲：含有 a)成分及 b)成分作爲必要成分，且相對於 a)成分與 b)成分之合計，a)成分爲 50～95 重量%、b)成分爲 5～50 重量%之

比例；其中 a)成分：以基於 $CH_2=CRO(CH_2)_nOH$(R 爲 H 或 CH_3，n 爲 7～18 之整數)所示之含有羥基的長鏈烷基乙烯醚之單元爲 5～50 莫耳%、基於氟烯烴之單元爲 30～70 莫耳%之比例含有，且玻璃轉移溫度爲-30～+50℃、羥基價爲 50～160mgKOH/g、酸價爲 0～30mgKOH/g、數量平均分子量爲 4,000～40,000 之含氟共聚物；b)成分：具有與羥基反應之官能基的硬化劑。

【0004】又，日本特開 2013-177535 號公報揭示一種可溶於溶劑的含氟共聚物及使用其之塗料用組成物作爲可形成對擦傷之自修復性優異的塗膜之含氟共聚物及使用其之塗料用組成物；該含氟共聚物包含：(a)基於含氟單體之聚合單元、(b)基於賦予玻璃轉移溫度爲 25℃以下之均聚物的乙烯醚或乙烯酯(惟具有羥基及羧基者除外)之聚合單元、(c)基於具有羥基之單體(惟具有羧基者除外)之聚合單元、及(d)基於具有羧基之單體(惟具有羥基者除外)之聚合單元，且相對於全聚合單元，包含 8.0～40.0 莫耳%的聚合單元(b)。

【0005】再者，在未使用含氟共聚物之自修復型形成性塗布組成物中，作爲兼具對塗膜之擦傷的自修復性與耐久性，進一步耐水性、耐污染性、及耐候性優異，尤其在小於 20μm 之薄膜中自修復性優異的自修復型形成性塗布組成物，日本特開 2012-107101 號公報揭示一種自修復型形成性塗布組成物，其特徵係包含丙烯酸樹脂(A)、聚異氰酸酯(B)、與添加劑(C)之自修復型形成性塗布組成物，其中，前述丙烯酸樹脂(A)之玻璃轉移點爲-20

～30℃且每單位丙烯酸樹脂固體成分之羥基價爲 40～100mgKOH/g，前述聚異氰酸酯(B)係脂肪族有機二異氰酸酯(b1)與數量平均分子量爲 250～750 之聚碳酸酯二醇(b2)之反應所得之平均官能基數爲 4～6 的含有脲甲酸酯基之聚異氰酸酯，前述添加劑(C)係具有至少 1 個羥基之聚二甲基矽氧烷改性物。

【0006】又，國際公開第 2016/152631 號揭示一種塗膜保護膜，其具有：(a)使用含氟矽樹脂及異氰酸酯系交聯劑而成之塗層、(b)胺基甲酸酯層、與(c)黏著劑層。

【0007】又，日本特開 2000-313725 號公報、日本特開 2001-163927 號公報揭示一種含氟共聚物，其中，分別以規定的比例包含氟烯烴及規定的有機矽化合物作爲聚合單元。

【發明內容】

【0008】以往的賦予自修復性之含氟共聚物，雖然耐候性、耐藥品性與耐擦傷性優異，然而不具有在側鏈或主鏈骨架中具有二甲基矽氧烷結構之含氟共聚物所能見到的高耐污染性、撥水撥油性、潤滑性，因此難以適用於要求該特性之用途。又，具有聚二甲基矽氧烷結構且不包含含氟共聚物之自修復性塗料組成物，有雖然顯現高潤滑性，然而相較於包含含氟共聚物之塗料組成物，其耐候性、耐藥品性差之課題。

【0009】本發明提供一種含氟共聚物及使用其之被膜用組成物、塗裝物品、被膜之形成方法，該含氟共聚物可形成耐藥品性、耐候性、撥水撥油性、耐污染性、重

複的污染除去性、潤滑性等被膜特性優異，且進一步對擦傷之自修復性優異的被膜。

【0010】本發明係在以往所使用之包含二甲基聚矽氧的含氟共聚物中，以未明顯降低原本作爲氟樹脂之機能的耐候性或耐藥品性的方式，導入使玻璃轉移溫度降低至室溫以下之結構者。

【0011】亦即，本發明係關於一種含氟共聚物，其係構成單體中包含 15～85 莫耳%的(A)、0.001～10 莫耳%的(B)、5～40 莫耳%的(C)及 1～25 莫耳%的(D)之含氟共聚物，其中，

(A)氟烯烴[以下稱爲單體(A)]；

(B)選自下述通式(1)所示之化合物及下述通式(2)所示之化合物之 1 種以上的有機矽化合物[以下稱爲單體(B)]；

(C)選自乙烯醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基，該單體之均聚物的玻璃轉移溫度小於 0℃之單體之 1 種以上的單體[以下稱爲單體(C)]；及

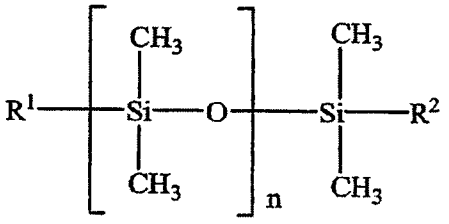
(D)選自乙烯醚、乙烯酯、烯丙基醚、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體[以下稱爲單體(D)]，

玻璃轉移溫度爲-30℃～20℃，

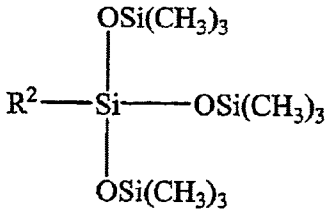
數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4，

重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5。

【0012】



(1)



(2)

【0013】[在此，R^1 表示碳數 1～6 之烷基、$-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$ 或 $-CH=CH_2$，R^2 表示 $-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$ 或 $-CH=CH_2$，n 表示 1～420 之數，r 表示 1～6 之數]。

【0014】又，本發明係關於一種含氟共聚物之製造方法，其係前述本發明之含氟共聚物之製造方法，其中，以用於反應之單體中 15～85 莫耳%的(A)、0.001～10 莫耳%的(B)、5～40 莫耳%的(C)、1～25 莫耳%的(D)之比例使其反應。

【0015】又，本發明係關於一種被膜用組成物，其含有前述本發明之含氟共聚物、與該含氟共聚物之硬化劑，該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。

【0016】又，本發明係關於一種被膜用組成物之製造方法，其係前述本發明之被膜用組成物之製造方法，其中，混合前述含氟共聚物與前述硬化劑。

【0017】又，本發明係關於一種塗裝物品，其具有：基材、與形成於該基材上之前述本發明之被膜用組成物之硬化被膜。

【0018】又，本發明係關於一種硬化被膜之形成方法，其中，於基材塗布前述本發明之被膜用組成物以形成塗膜，使該塗膜硬化而形成硬化被膜。

【0019】根據本發明，可提供一種含氟共聚物及使用其之被膜用組成物、塗裝物品、被膜之形成方法，該含氟共聚物可形成除了耐藥品性、耐候性、撥水撥油性、耐污染性、重複的污染除去性、潤滑性等優異的被膜特性以外，對擦傷之自修復性優異的被膜。本發明可適宜地利用於形成廣泛的用途之被膜。本發明可利用於例如長時間使用於室外之汽車外膜、標誌貼膜、窗膜等。又，本發明可利用於在室內要求高撥水性、撥油性、耐污染性、光滑觸感之廚房或浴室等之被膜的形成。又，本發明可利用於家電、電子機器等的外殼等之被膜的形成。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0020】以下詳細說明本發明。

[含氟共聚物及其製造方法]

本發明之含氟共聚物係構成單體中包含 15～85 莫耳%的單體(A)之氟烯烴作爲聚合單元。

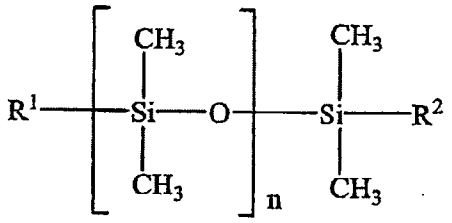
【0021】在本發明之含氟共聚物中，只要單體(A)爲構成單體中 15 莫耳%以上，則由該含氟共聚物所形成之被

膜顯示充分的耐污染性。又，只要單體(A)爲構成單體中85 莫耳%以下，則對於含氟共聚物的各種溶劑之溶解性不會降低而較佳。氟烯烴之比例更佳爲構成單體中 30～80 莫耳%。

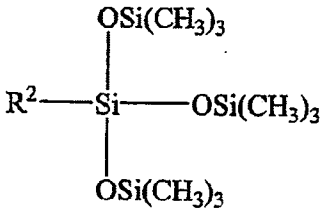
【0022】作爲單體(A)之氟烯烴，可列舉在分子中具有一個以上的氟原子之烯烴。例如二氟亞乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯等爲佳。此等氟烯烴可分別單獨使用，亦可組合 2 種以上來使用，而尤其以二氟亞乙烯與四氟乙烯之組合爲較佳。從降低本發明之含氟共聚物之 Tg，使用本發明之含氟共聚物的被膜在室溫以上顯現有效的自修復性之觀點來看，係以四氟乙烯爲較佳。當併用二氟亞乙烯(VDF)與四氟乙烯(TFE)時，兩者的質量比係以 VDF/TFE 而言 0.05/1～2.0/1 爲較佳，0.1/1～1.5/1 爲更佳。

【0023】本發明之含氟共聚物係構成單體中包含 0.001～10 莫耳%的單體(B)之選自下述通式(1)所示之化合物及(2)所示之化合物之 1 種以上的有機矽化合物作爲聚合單元；較佳爲 0.005～5 莫耳%，更佳爲 0.005～3 莫耳%，進一步更佳爲 0.005～2 莫耳%，再更佳爲 0.008～2 莫耳%，再更佳爲 0.01～2 莫耳%，再更佳爲 0.01～1 莫耳%，再更佳爲 0.05～1 莫耳%。

【0024】



(1)



(2)

【0025】[在此，R^1表示碳數1～6之烷基、$-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$或$-CH=CH_2$，$R^2$表示$-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$或$-CH=CH_2$，n表示1～420之數，r表示1～6之數]。

【0026】在本發明之含氟共聚物中，只要單體(B)爲構成單體中0.001莫耳%以上，則由該含氟共聚物所形成之被膜可得到長時間之充分的撥水撥油性、防污性、潤滑性、與基於潤滑性之抗擦傷效果。又，只要單體(B)爲構成單體中10莫耳%以下，則由該含氟共聚物所形成之被膜可得到充分的耐藥品性、耐候性、自修復性。又，單體(B)之中，當使用分子量大的化合物，例如使用通式(1)中之n爲200～400之單體時，從易於聚合的觀點來看，該單體之比例較佳爲構成單體中0.005～5莫耳%。

【0027】再者，單體(B)係以單末端爲經甲基丙烯酸改性之聚二甲基矽氧烷、單末端爲經丙烯酸改性之聚二甲基矽氧烷、兩末端爲經甲基丙烯酸改性之聚二甲基矽氧

烷等爲佳。此等反應性聚矽氧油可分別單獨使用，亦可組合 2 種以上。此等反應性聚矽氧油之數量平均分子量係以 200～30,000 爲較佳。

【0028】單體(B)係以單末端爲經甲基丙烯酸改性之聚二甲基矽氧烷、單末端爲經丙烯酸改性之聚二甲基矽氧烷、兩末端爲經甲基丙烯酸改性之聚二甲基矽氧烷等爲佳。通式(1)或(2)所示之有機矽化合物可分別單獨使用，亦可組合 2 種以上。

通式(1)或(2)所示之有機矽化合物之數量平均分子量係以 200～30,000 爲較佳。

【0029】作爲單體(B)，可列舉選自下式(3)、(4)、(5)及(6)所示之化合物之至少 1 種的有機矽化合物。

$CH_2=C(CH_3)-COO-C_3H_6-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_m-R^3$ (3)

(在此，R^3 表示碳數 1～6 之烷基，m 表示 1～250，較佳爲 5～200)。

$CH_2=CH-COO-C_3H_6-Si(CH_3)_2-[O-S_i(CH_3)_2]_p-R^4$ (4)

(在此，R^4 表示碳數 1～6 之烷基，p 表示 1～250，較佳爲 5～200)。

$R^5-C_3H_6-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_q-C_3H_6-R^5$ (5)

(在此，R^5 表示 $-OOC(CH_3)C=CH_2$，q 表示 1～250，較佳爲 5～200)。

$CH_2=C(CH_3)COO-C_3H_6Si[O-Si(CH_3)_3]_3$ (6)

【0030】本發明之含氟共聚物係構成單體中包含 5～40 莫耳%的單體(C)作爲聚合單元，該單體(C)係選自乙

烯醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基，該單體之均聚物的 Tg 小於 0℃之單體之 1 種以上的單體。單體(C)所具有之脂肪族飽和烴基可爲直鏈、支鏈之任一者。作爲單體(C)，可列舉不具有羥基及環氧基之任一者的單體。

【0031】單體(C)有使本發明之含氟共聚物的 Tg 降低之效果，有助於使用本發明之含氟共聚物之被膜在室溫以上顯現有效的自修復性。

【0032】藉由單體(C)之均聚物的 Tg 小於 0℃，當本發明之含氟共聚物包含單體(C)時，可對使用該含氟共聚物之被膜賦予有效的自修復性。從例如即使在日本冬季的平均氣溫之 0～2℃下，使用含氟共聚物之被膜亦顯現有效的自修復性的觀點來看，單體(C)之均聚物的 Tg 係以-5℃以下爲較佳。單體(C)之均聚物的 Tg 係利用示差掃描熱量計(DSC)來測定所得之值。具體而言，係利用與實施例之含氟共聚物的 Tg 同樣的方法(惟測定的溫度範圍改變)所測定者。

【0033】單體(C)之中，作爲乙烯醚，具體而言，可列舉甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、正戊基乙烯醚、異戊基乙烯醚、三級戊基乙烯醚、正己基乙烯醚、異己基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、正庚基乙烯醚、正辛基乙烯醚、正壬基乙烯醚、正癸基乙烯醚、正十一基乙烯醚、正十二基乙烯醚、正十三基乙烯醚、正十四基乙烯

醚、正十五基乙烯醚、正十六基乙烯醚、正十七基乙烯醚、正十八基乙烯醚、正十九基乙烯醚、正二十基乙烯醚等。乙烯醚係以具有碳數 1～20 之烷基的乙烯醚爲較佳。

【0034】單體(C)之中，作爲乙烯酯，具體而言，可列舉丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、十四酸乙烯酯、十六酸乙烯酯、十八酸乙烯酯等。

【0035】單體(C)之中，作爲甲基丙烯酸酯，具體而言，可列舉甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、甲基丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸正十一酯、甲基丙烯酸正十二酯、甲基丙烯酸正十三酯、甲基丙烯酸正十四酯、甲基丙烯酸正十五酯、甲基丙烯酸正十六酯、甲基丙烯酸正十七酯、甲基丙烯酸正十八酯、甲基丙烯酸正十九酯、甲基丙烯酸正二十酯等。

【0036】單體(C)之中，作爲丙烯酸酯，具體而言，可列舉丙烯酸乙酯、丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十一酯、丙烯酸正十二酯等。

【0037】單體(C)係以選自乙烯醚之單體，其選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基，

該單體之均聚物的玻璃轉移溫度小於 0℃之單體之 1 種以上的單體爲較佳。

【0038】在本發明之含氟共聚物中，單體(C)之比例係構成單體中 5～40 莫耳%。只要單體(C)之比例爲構成單體中 5 莫耳%以上，則可達成本發明之含氟共聚物之 Tg 有效的降低，使用該含氟共聚物之被膜的自修復性變得易於顯現。又，只要單體(C)之比例爲構成單體中 40 莫耳%以下，則可得到使用該含氟共聚物之被膜之充分的耐藥品性、耐候性。從同樣的觀點來看，單體(C)之比例較佳爲構成單體中 5～35 莫耳%。

【0039】本發明之含氟共聚物係構成單體中包含 1～25 莫耳%的單體(D)作爲聚合單元，該單體(D)係選自乙烯醚、乙烯酯、烯丙基醚、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體。

【0040】本發明之含氟共聚物係以具有如羥基、環氧基的硬化反應性基者爲較佳，並且藉此成爲硬化性。本發明之含氟共聚物係例如使用具有羥基或環氧基之單體作爲單體(D)，藉此成爲硬化性含氟共聚物。本發明之含氟共聚物亦可爲熱硬化性之含氟共聚物。

【0041】單體(D)係以具有 1 個以上的羥基或環氧基作爲硬化反應性基者爲較佳。

【0042】又，單體(D)亦可爲具有選自碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基、碳數 1～20 之脂環式飽和烴基、及伸烷基之碳數爲 1～20 且重複單元數爲 1～10 之伸烷基二醇

基之基者。再者，單體(D)亦可爲具有選自碳數 1～10 之脂肪族飽和烴基、於結構中包含碳數 1～10 之脂環式飽和烴基之碳數 1～10 之脂肪族烴基、及伸烷基之碳數爲 1～6 且重複單元數爲 1～10 之伸烷基二醇基之基者。脂肪族飽和烴基之碳數較佳爲 2～9，進一步更佳爲 4～6。脂環式飽和烴基之碳數較佳爲 3～8，進一步更佳爲 5～7，於結構中包含該脂環式飽和烴之脂肪族烴之碳數較佳爲 1～9，進一步更佳爲 2～6。伸烷基二醇基之伸烷基之碳數較佳爲 1～4，進一步更佳爲 2～3。又，其重複單元數較佳爲 1～5，進一步更佳爲 2～3。

【0043】單體(D)之中，作爲乙烯醚之具體例，可列舉環氧丙基乙烯醚、環氧丙基氧基甲基乙烯醚、環氧丙基氧基乙基乙烯醚、環氧丙基氧基丁基乙烯醚、環氧丙基氧基戊基乙烯醚、環氧丙基氧基環己基乙烯醚、羥基甲基乙烯醚、羥基乙基乙烯醚、羥基丙基乙烯醚、羥基丁基乙烯醚、羥基戊基乙烯醚、羥基己基乙烯醚、羥基庚基乙烯醚、羥基辛基乙烯醚、羥基壬基乙烯醚、羥基癸基乙烯醚、羥基十一基乙烯醚、羥基十二基乙烯醚、羥基十三基乙烯醚、羥基十四基乙烯醚、羥基十五基乙烯醚、羥基十六基乙烯醚、羥基十七基乙烯醚、羥基十八基乙烯醚、羥基十九基乙烯醚、羥基二十基乙烯醚、4-羥基環己基乙烯醚、二乙二醇單乙烯醚、三乙二醇單乙烯醚等。單體(D)之乙烯醚係以具有經羥基取代之碳數 1～20，較佳爲碳數 1～6 之烷基的乙烯醚爲較佳。

【0044】單體(D)之中，作爲乙烯酯之具體例，可列舉

環氧丙基乙烯酯、環氧丙基氧基甲基乙烯酯、環氧丙基氧基乙基乙烯酯、環氧丙基氧基丁基乙烯酯、環氧丙基氧基戊基乙烯酯、環氧丙基氧基環己基乙烯酯、羥基甲基乙烯酯、羥基乙基乙烯酯、羥基丙基乙烯酯、羥基丁基乙烯酯、羥基戊基乙烯酯、羥基己基乙烯酯、羥基庚基乙烯酯、羥基辛基乙烯酯、羥基壬基乙烯酯、羥基癸基乙烯酯、羥基十一基乙烯酯、羥基十二基乙烯酯、羥基十三基乙烯酯、羥基十四基乙烯酯、羥基十五基乙烯酯、羥基十六基乙烯酯、羥基十七基乙烯酯、羥基十八基乙烯酯、羥基十九基乙烯酯、羥基二十基乙烯酯、4-羥基環己基乙烯酯、二乙二醇單乙烯酯、三乙二醇單乙烯酯。

【0045】單體(D)之中，作爲烯丙基醚之具體例，可列舉烯丙基環氧丙基醚、3-烯丙基氧基-1,2-丙二醇、甘油-α-單烯丙基醚、乙二醇單烯丙基醚等。

【0046】單體(D)之中，作爲甲基丙烯酸酯之具體例，可列舉甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 4-羥基丁酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯等。

【0047】單體(D)之中，作爲丙烯酸酯之具體例，可列舉丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丁酯等。

【0048】單體(D)係以選自乙烯醚之單體，其選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體爲較佳。

【0049】在本發明之含氟共聚物中，單體(D)之比例係構成單體中 1～25 莫耳%。只要單體(D)之比例爲構成單

體中 1 莫耳%以上，則可得到含氟共聚物之良好的硬化反應性。又，只要單體(D)之比例爲構成單體中 25 莫耳%以下，則可得到使用該含氟共聚物之被膜之充分的耐藥品性、耐候性、耐污染性、自修復性。從同樣的觀點來看，單體(D)之比例較佳爲構成單體中 3～20 莫耳%。進一步更佳爲 5～18 莫耳%。

【0050】在不損及本發明之效果之範圍內，本發明之含氟共聚物可包含單體(A)～(D)以外的單體[以下稱爲單體(E)]作爲聚合單元。

作爲單體(E)，可列舉環己基乙烯醚、2-(全氟己基)乙基乙烯醚等之其它的乙烯醚；

乙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、環己基烯丙基醚、異丁基烯丙基醚、正丙基烯丙基醚等之其它的烯丙基醚；

甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸二環戊烯酯、甲基丙烯酸 2-(全氟丁基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(全氟己基)乙酯等之其它的甲基丙烯酸酯；

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸 2-(全氟丁基)乙酯、丙烯酸 2-(全氟己基)乙酯等之其它的丙烯酸酯。

又，作爲單體(E)，例如可列舉乙烯、丙烯等烯烴；氯乙烯、偏二氯乙烯等鹵化烯烴。

本發明之含氟共聚物係以單體(E)之比例爲構成單體中小於 20 莫耳%，更佳爲 15 莫耳%以下爲較佳。

【0051】本發明之含氟共聚物係以單體(A)～(D)之合

計比例爲構成單體中 80 莫耳%以上，更佳爲 85 莫耳%以上，而且 100 莫耳%以下爲較佳，亦可爲 100 莫耳%。

【0052】本發明之含氟共聚物可藉由以用於反應之單體中 15～85 莫耳%的單體(A)、0.001～10 莫耳%的單體(B)、5～40 莫耳%的單體(C)、1～25 莫耳%的單體(D)之比例使其反應來製造。該莫耳%之較佳值係與構成單體中之莫耳%相同。

【0053】本發明之含氟共聚物可藉由例如使用聚合起始劑使規定比例的單體混合物共聚合來製造。作爲該聚合起始劑，因應聚合形式或因應希望所使用之溶媒的種類，可適宜使用水溶性者或油溶性者。作爲油溶性起始劑，例如可使用過氧異丁酸三級丁酯、過氧乙酸三級丁酯、過氧新戊酸三級丁酯等過氧酯型過氧化物；過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二正丙酯等過氧二碳酸二烷酯；過氧化苯甲醯、偶氮雙異丁腈等。作爲水溶性起始劑，例如可使用過硫酸鉀等過硫酸鹽、過氧化氫、或由此等與亞硫酸氫鈉、硫代硫酸鈉等還原劑之組合所構成之氧化還原起始劑；進一步於此等中使少量的鐵、亞鐵鹽、硝酸銀等共存之無機系起始劑或琥珀酸過氧化物、二戊二酸過氧化物、單琥珀酸過氧化物等二質子酸鹽之有機系起始劑等。此等聚合起始劑之使用量可因應其種類、共聚合反應條件等來適宜選擇，而通常相對於使用之單體總量而言爲 0.005～5 質量%，較佳爲 0.1～2 質量%之範圍。

【0054】關於聚合方法，並無特別限制，例如可使用

塊狀聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法、溶液聚合法等，而以將甲基乙基酮等酮類、乙酸丁酯等羧酸酯類、己烷等脂肪族飽和烴類、二甲苯等芳香族烴類、異丙醇等醇類、具有一個以上的氟原子之飽和鹵化烴類等作爲溶媒之溶液聚合法或在水性溶媒中之乳化聚合法爲較佳。再者，作爲用於藉由溶液聚合法來得到含氟共聚物之較佳溶媒，可列舉選自乙酸乙酯、乙酸丁酯、己烷、環己烷、庚烷、二甲苯、甲苯、異丙醇、及甲基乙基酮之溶媒。

【0055】在水性溶媒中使其共聚合之情形(乳化聚合法、懸浮聚合法)，通常使用懸浮劑或乳化劑作爲分散劑，並且添加鹼性緩衝劑，使聚合中之反應液的 pH 值爲 4 以上，較佳爲 6 以上爲較佳。

【0056】此等共聚合反應之反應溫度，通常在-30℃～150℃下之範圍內因應聚合起始劑之聚合媒體的種類來適宜選擇。例如在溶媒中進行共聚合之情形，通常爲 0℃～100℃，較佳爲 10℃～90℃之範圍。此外，反應溫度係指反應中之最大溫度。關於反應壓力，並無特別限制，而通常在 0.1～10MPa，較佳爲 0.1～5MPa之範圍內選擇。

【0057】再者，該共聚合反應可添加適當的鏈轉移劑來進行。

【0058】在聚合中氟化氫等酸性物質自單體或聚合物脫離而聚合溶液成爲酸性，包含聚合物之溶液在儲藏中增黏或凝膠化之情形、或當在聚合物與多價異氰酸酯共聚物之硬化反應中使用硬化觸媒時此等酸性物質阻礙或促進觸媒反應之情形，可添加二甲基胺、二乙基胺、二

丙基胺、二異丙基胺、二丁基胺、二異丁基胺、二戊基胺、二異戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三異丙基胺、三丁基胺、三異丁基胺、三戊基胺、三異戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、二吖雙環十一烯、1,4-二吖雙環[2.2.2]辛烷等有機胺類；鹼性陰離子交換樹脂等離子交換樹脂；碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸鉀、磷酸鈉等鹼金屬鹽類或鹼土類金屬鹽類；氧化鋁、二氧化鋯、氧化鈦等金屬氧化物；分子篩等沸石類等，以中和氟化氫等酸性物質。添加之時機可爲聚合前、聚合中、聚合後之任一情形，亦可分爲 2 次以上。

【0059】作爲本發明之含氟共聚物之製造方法之一例，可列舉下述方法：以用於反應之單體中 15～85 莫耳%的單體(A)、0.001～10 莫耳%的單體(B)、5～40 莫耳%的單體(C)、1～25 莫耳%的單體(D)之比例，在過氧酯型過氧化物之存在下，在選自乙酸乙酯、乙酸丁酯、己烷、環己烷、庚烷、二甲苯、甲苯、異丙醇、及甲基乙基酮之溶媒中，反應壓力 0.1～5MPa，反應溫度 10～90℃下使其反應。

【0060】本發明之含氟共聚物係數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4。該數量平均分子量較佳爲 2.5×10^4～6.9×10^4，更佳爲 2.7×10^4～6.8×10^4。

又，本發明之含氟共聚物係重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5。該重量平均分子量較佳爲 1.5×10^5～2.7×10^5，更佳爲 1.6×10^5～2.5×10^5。

只要含氟共聚物之數量平均分子量爲 2.0×10^4 以上，且重量平均分子量爲 1.0×10^5 以上，則包含該含氟共聚物之被膜用組成物之均平性良好，在可得到平滑的塗膜的同時，被膜之強度亦高，可得到有效的自修復性。又，只要含氟共聚物之數量平均分子量爲 7.0×10^4 以下，且重量平均分子量爲 3.0×10^5 以下，則包含該含氟共聚物之被膜用組成物之黏度變得適切，操作性亦變得良好。

在此，含氟共聚物之數量平均分子量及重量平均分子量係分別在下述條件下藉由凝膠滲透層析術所測定者。

測定裝置：HLC-8320GPC(東曹股份有限公司)

管柱：TDgel SuperHZM-M(東曹股份有限公司)

偵測器：RI(裝置附屬的示差折射計)

標準物質：聚苯乙烯

數據處理：EcoSEC-WS(東曹股份有限公司)

測定條件：管柱溫度(40℃)、溶劑(四氫呋喃)、流速(0.35mL/min)、試料濃度(0.14wt%)、試料注入量(20μL)

【0061】本發明之含氟共聚物係 Tg 爲 -30℃～20℃。Tg 較佳爲 -25℃～15℃，更佳爲 -20℃～12℃。只要 Tg 爲 -30℃以上，則使用該含氟共聚物之被膜的強韌性和耐藥品性變得良好。又，只要 Tg 爲 20℃以下，則可得到使用該含氟共聚物之被膜在室溫下之有效的自修復性。含氟共聚物之 Tg 係利用示差掃描熱量計(DSC)來測定所得之值。具體而言，係利用實施例之方法所測定者。

【0062】

[被膜用組成物及其製造方法]

本發明提供一種被膜用組成物，其含有本發明之含氟共聚物、與該含氟共聚物之硬化劑，該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。例如使用本發明之含氟共聚物來製備清漆或塗料組成物，使用此等而形成被膜，藉此可得到自修復性優異的被膜。本發明之被膜用組成物所使用之含氟共聚物係以具有如羥基、環氧基的硬化反應性基者爲較佳。

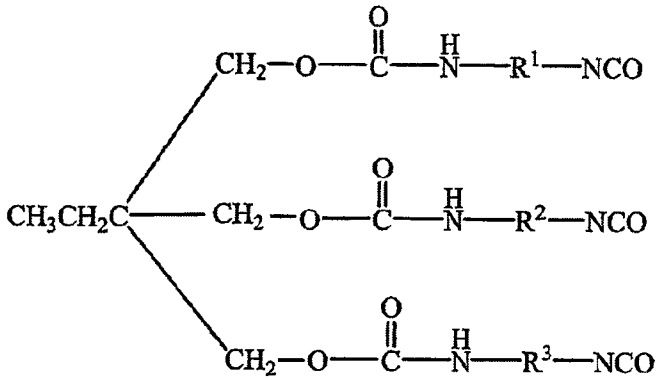
【0063】本發明之被膜用組成物中的本發明之含氟共聚物之含量，可考慮用途或對象物等來適宜決定。例如本發明之被膜用組成物較佳爲含有 0.5～90 質量%的本發明之含氟共聚物，更佳爲含有 1～80 質量%。

【0064】本發明之被膜用組成物含有本發明之含氟共聚物之硬化劑(以下稱爲本發明之硬化劑)。從被膜之自修復性的觀點來看，本發明之硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。本發明之硬化劑係以具有 3 個以上的官能基者爲較佳。本發明之硬化劑係以具有 3 個以上、進一步具有 3 個以上 5 個以下的 NCO 基者爲較佳。

【0065】作爲多價異氰酸酯之加成改性物，可列舉多價異氰酸酯與多元醇之加成物。多價異氰酸酯之加成改性物係以具有 3 個以上的官能基者爲較佳。多價異氰酸酯之加成改性物係以具有 3 個以上、進一步具有 3 個以上 5 個以下的 NCO 基者爲較佳。具體而言，可列舉二異氰酸酯與碳數 3～30 之多元醇之加成物，進一步可列舉

二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之加成物。更詳細而言，可列舉選自六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、及異佛酮二異氰酸酯之化合物與三羥甲基丙烷之加成物。作爲多價異氰酸酯之加成改性物，例如可列舉具有下述式(I)所示之結構的化合物。除了式(I)之化合物以外，只要是包含分類爲加成改性物之結構的多價異氰酸酯改性物，則可作爲本發明之硬化劑使用。

【0066】



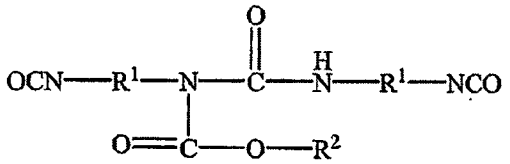
(I)

【0067】[式中，R^1～R^3分別獨立爲碳數 5 或 6 之伸烷基、或異佛酮基]。

【0068】又，作爲多價異氰酸酯之脲甲酸酯改性物，可列舉多價異氰酸酯與一元醇之加成物。多價異氰酸酯之脲甲酸酯改性物係以具有 3 個以上的官能基者爲較佳。多價異氰酸酯之脲甲酸酯改性物係以具有 3 個以上、進一步 3 個以上 5 個以下的 NCO 基者爲較佳。具體而言，可列舉二異氰酸酯與一元醇之加成物，進一步可列舉二異氰酸酯與碳數 1～20 之一元醇之加成物。更詳細而言，可列舉選自六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、及異佛酮二異氰酸酯之化合物與於結構包含

可包含分支的碳數 1～20 之脂肪族或脂環式飽和烴基之一元醇之加成物。作爲多價異氰酸酯之脲甲酸酯改性物，例如可列舉具有下述式(II)所示之結構的化合物。除了式(II)之化合物以外，只要是包含分類爲脲甲酸酯改性物之結構的多價異氰酸酯改性物，則可作爲本發明之硬化劑使用。

【0069】



(II)

【0070】[式中，R^1 爲碳數 5 或 6 之伸烷基、或異佛酮基，R^2 爲可包含分支的碳數 1～20 之脂肪族或脂環式飽和烴基]。

【0071】在不損及本發明之效果之範圍內，本發明之被膜用組成物可含有本發明之硬化劑以外的硬化劑(以下稱爲其它硬化劑)。

【0072】作爲其它硬化劑，可使用是多價異氰酸酯化合物、多價異氰酸酯化合物之改性物而不符合本發明之硬化劑的化合物。

又，作爲其它硬化劑，亦可使用三聚氰胺硬化劑、脲樹脂硬化劑、多元酸硬化劑等。作爲該三聚氰胺硬化劑，例如可列舉丁基化三聚氰胺、甲基化三聚氰胺、環氧改性三聚氰胺等，可因應用途而適宜使用各種改性度之硬化劑，且亦可適宜選擇自縮合度。作爲脲樹脂硬化劑，例如可列舉甲基化脲樹脂、丁基化脲樹脂等。作爲

多元酸硬化劑，例如可列舉長鏈脂肪族二羧酸、芳香族多價羧酸類及此等之酸酐等。

【0073】再者，封閉多價異氰酸酯類亦可作爲其它硬化劑使用。又，當使用三聚氰胺硬化劑或脲樹脂硬化劑時，亦可藉由添加酸性觸媒來促進硬化。

【0074】當本發明之含氟共聚物含有環氧基作爲硬化部位時，可使用通常使用於硬化性環氧塗料之硬化劑，例如如二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺等的脂肪族胺類或其改性物；如間苯二胺、p-p'-二胺苯甲烷、二胺苯碸等的芳香族胺類或其改性物；酞酸酐、順丁烯二酸酐、乙二酸酐、六氫酞酸、庚二酸等多元羧酸或其酐等。

【0075】本發明之被膜用組成物係以含氟共聚物爲具有羥基作爲硬化反應性基之含氟共聚物，且硬化劑爲選自多價異氰酸酯化合物之加成改性物及多價異氰酸酯化合物之脲甲酸酯改性物之硬化劑的組合爲較佳。本發明之被膜用組成物係以含氟共聚物爲具有羥基作爲硬化反應性基之含氟共聚物，且硬化劑爲選自爲多價異氰酸酯化合物之加成改性物且具有 3 個以上的 NCO 基之化合物、及爲多價異氰酸酯化合物之脲甲酸酯改性物且具有 3 個以上的 NCO 基之化合物之硬化劑的組合爲更佳。此等之情形，含氟共聚物所具有之羥基(OH)與硬化劑所具有之 NCO 基的當量比係以 NCO/OH 而言較佳爲 0.3～2.0，更佳爲 0.5～1.5。

【0076】本發明之被膜用組成物含有相對於 100 質量

份的含氟共聚物而言，較佳爲 1～300 質量份的本發明之硬化劑，更佳爲 2～250 質量份，進一步更佳爲 3～200 質量份。

【0077】本發明之被膜用組成物亦可包含本發明之含氟共聚物以外的其它樹脂。作爲其它樹脂，可列舉丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚矽氧樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂、酮系樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、聚氯乙烯系樹脂、及本發明之含氟共聚物以外的氟樹脂等。此等其它樹脂可爲粉體、清漆、分散液之任一形態。

【0078】當本發明之被膜用組成物包含上述其它樹脂時，從不損及本發明之效果的觀點來看，相對於 100 質量份的本發明之含氟共聚物，係以 0.1 質量份～500 質量份之含量爲較佳。此等其它樹脂之 Tg 亦以-30℃～20℃之範圍內爲較佳。

【0079】本發明之被膜用組成物亦可包含溶劑。溶劑係以溶解本發明之含氟共聚物者爲較佳。溶劑係以有機溶劑爲較佳。作爲有機溶劑，可列舉酯、酮、醇、脂肪族烴等。具體而言，可列舉乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等羧酸酯類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；甲醇、乙醇、異丙醇、甲氧基丙醇、乙氧基丙醇等醇類；正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷等烷類。又，亦可使用作爲 Solvesso(商品名)、礦油精爲人所知的有機溶劑。又，亦可使用甲基賽路蘇、乙二醇單甲基醚等醚。

又，亦可使用苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴。又，亦可使用 N-甲基吡咯啶酮等吡咯啶酮。又，亦可使用 Zeorora-H(商品名)、Novec 7200(商品名)、Novec 7300(商品名)等氟系有機溶劑。上述有機溶劑可使用 1 種或 2 種以上。

【0080】亦可使用水作爲溶劑，此時係以亦含有有機溶劑爲較佳。當含有水時，水/(水+有機溶劑)之質量比係以 0.01～10 爲較佳。

【0081】本發明之被膜用組成物係在被膜用組成物中，較佳爲含有 5～99 質量%的上述溶劑，更佳爲 10～98 質量%，進一步更佳爲 20～95 質量%。

【0082】本發明之被膜用組成物可含有硬化觸媒。作爲硬化觸媒，可列舉包含 Sn、Zn、Zr、Ti、Bi、Al、Li、Ca 等金屬之金屬錯合物、金屬鹽、胺、有機酸、或酸性磷酸酯等周知觸媒及其混合物。

【0083】本發明之被膜用組成物可在不損及本發明之效果之範圍內，含有本發明之含氟共聚物、硬化劑、溶劑、硬化觸媒以外的任意成分。作爲任意成分，可列舉分散劑、消光劑、塑化劑、黏度調節劑、除泡劑、抗沉降劑、調平劑、防腐劑、抗菌劑、抗病毒劑、防黴劑、抗氧化劑、抗氧化劑、難燃劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、抗凍劑、造膜助劑、防分色劑、pH 調整劑、界面活性劑、抗結皮劑、觸媒類、吸濕劑、顏料、消臭劑、矽烷偶合劑、抗靜電劑、撥水劑、撥油劑、親水化劑等。

【0084】本發明之被膜用組成物，可藉由混合本發明之含氟共聚物與本發明之硬化劑來製造。較佳爲可藉由混合本發明之含氟共聚物、本發明之硬化劑、與溶劑來製造。此等成分之混合順序不拘，例如可在混合本發明之含氟共聚物與溶劑後，混合本發明之硬化劑。

【0085】使用溶劑來製造本發明之被膜用組成物時，本發明之含氟共聚物、本發明之硬化劑與溶劑之混合，可使用球磨機、珠磨機、塗料振盪機、砂磨機、三輥研磨機、捏合機等通常的塗料化所使用之各種機器來進行。此時，亦可因應需要，添加顏料、分散劑、黏度調節劑、調平劑、紫外線吸收劑等。

【0086】本發明之被膜用組成物亦可在即將使用之前混合本發明之含氟共聚物與本發明之硬化劑來製備。本發明提供一種被膜用組成物用套組(kit)，其係包含含有本發明之含氟共聚物之第 1 組成物、與含有前述含氟共聚物之硬化劑且該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物之第 2 組成物所構成。可於第 1、第 2 組成物適宜摻合溶劑、任意成分。該套組係在使用時混合第 1 組成物與第 2 組成物來製備本發明之被膜用組成物者。

【0087】本發明之被膜用組成物可作爲清漆、塗料組成物使用。此時，可分別適宜摻合周知的成分。

【0088】

[塗裝物品]

本發明提供一種塗裝物品，其具有基材、與形成於

該基材上之本發明之被膜用組成物之硬化被膜。本發明之塗裝物品可適宜適用本發明之含氟共聚物及被膜用組成物所述事項。

【0089】作爲塗裝物品之用途，例如可利用於下述列舉之廣泛的用途。作爲外部裝潢用途，例如可列舉汽車外部塗裝、汽車外部塗膜、汽車塗裝保護膜、汽車窗膜、汽車標誌貼膜等車輛用外膜類。具體而言，可列舉汽車車體、保險桿、擾流板、門把、頭燈、方向燈、後視鏡、水箱罩、車輪等汽車外部裝潢及外部零件類。又，可列舉機車車體、把手、座墊、油箱等機車外部裝潢及外部零件類。此外，可列舉電車等車輛類的外部裝潢、外膜、外部零件。又，可列舉汽車、機車、電車等車輛之窗膜、玻璃表面塗裝、標誌貼膜、保護膜、塗裝等。又，作爲汽車等車輛的內部裝潢用途，可列舉汽車內裝座椅、方向盤、儀表面板(meter panel)、控制面板(control panel)、儀表板(dashboard)、車門內部裝潢等用途、及此等用途之塗料、保護膜、設計性薄膜等。

作爲此等以外之用途，例如可列舉行動電話、智慧型手機、個人電腦、電視、攜帶式裝置(包含遊戲機)、印表機等電子機器；電視、空調、微波爐、冰箱、洗衣機、空氣清淨機、吸塵器、通風機等家電類；玩具類、架子、書架、床、書桌、椅子、沙發等室內家具類；通風機、排油煙機、廚房壁板、不鏽鋼水槽、浴槽、廁所等用途、及此等用途之塗料、保護膜、設計性薄膜等。又，可列舉建築物等之窗膜、玻璃表面塗裝、室外標誌

貼膜、各種物品之保護膜、建材用塗裝等。

【0090】本發明不限定於上述列舉之用途例，可塗裝至各種物品。

【0091】作爲基材，例如可列舉鐵、不鏽鋼、鋁等及其表面處理物之金屬類；水泥、石灰、石膏、陶瓷等無機系基材；聚胺基甲酸酯、聚酯、聚氯乙烯、聚烯烴、聚碳酸酯、ABS、丙烯酸樹脂等有機系樹脂素材等。又，可列舉玻璃、木材、陶瓷等。此等基材亦可爲例如預先因應基材之種類而經底塗劑進行底層調整者。又，亦可爲藉由本發明之被膜用組成物以外的各種塗料，於表面形成塗膜者。本發明所使用之基材，不限定於上述列舉之基材。

【0092】基材可列舉薄膜狀基材、片狀基材、及此等以外的形狀之成型體。基材可爲加工爲原料用之成型體、加工爲製品用之成型體之任一者。具體而言，薄膜狀基材可列舉聚胺基甲酸酯薄膜、氯乙烯薄膜、PET 薄膜、丙烯酸薄膜類等。又，片狀基材可列舉聚胺基甲酸酯薄片、聚氯乙烯薄片、濕式聚胺基甲酸酯人造皮革片、乾式聚胺基甲酸酯人造皮革片、胺基甲酸酯橡膠薄片、氯乙烯人造皮革片類等。前述成型體可列舉任意形狀的丙烯酸成型體、聚碳酸酯成型體、ABS 成型體、不飽和聚酯成型體、玻璃類等。本發明所使用之基材形狀不限定於上述列舉之基材形狀。

【0093】本發明之塗裝物品，其硬化被膜之膜厚較佳爲 0.5～1000μm，更佳爲 1～1000μm，進一步更佳爲 1

～200μm，再更佳爲 5～100μm。

【0094】

[硬化被膜之形成方法]

本發明提供一種硬化被膜之形成方法，其中，於基材塗布前述本發明之被膜用組成物以形成塗膜，使該塗膜硬化而形成硬化被膜。本發明之硬化被膜之形成方法可適宜適用本發明之含氟共聚物、被膜用組成物及塗裝物品所述事項。

【0095】基材之具體例係與本發明之塗裝物品相同，較佳的態樣亦相同。基材可爲加工爲原料用之成型體、加工爲製品用之成型體之任一者。

【0096】於基材塗布本發明之被膜用組成物之方法，可因應基材形狀、材質等而採用周知的方法，例如可列舉凹版塗布機、輥塗布機、逆輥塗布機、缺角輪塗布機、刮刀塗布機、棒塗機、接觸輥塗機、滾筒塗布、噴塗、靜電噴塗、簾塗布、浸漬塗布、滾網印花、刷毛塗布等方法。被膜用組成物之塗布量、塗膜之厚度可考慮目的之硬化被膜之膜厚，基於被膜用組成物之組成等而適宜決定。

【0097】在本發明中，較佳爲因應需要而將形成於基材之塗膜加熱至 30～250℃，更佳爲 40～150℃，使其硬化。

【0098】又，本發明亦提供一種塗裝物品之製造方法，其中，於基材塗布前述本發明之被膜用組成物以形成塗膜，使該塗膜硬化而形成硬化被膜。該方法可適宜

適用本發明之含氟共聚物、被膜用組成物、塗裝物品、及硬化被膜之形成方法所述事項。

【0099】

[本說明書之揭示]

本說明書揭示一種組成物之作爲被膜用組成物之使用，該組成物含有含氟共聚物與該含氟共聚物之硬化劑；

該含氟共聚物係構成單體中包含 15～85 莫耳%的單體(A)、0.001～10 莫耳%的單體(B)、5～40 莫耳%的單體(C)及 1～25 莫耳%的單體(D)之含氟共聚物，其中，玻璃轉移溫度爲-30℃～20℃，數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4，重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5；

該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。

【0100】本說明書揭示一種用於被膜劑之組成物，該組成物含有含氟共聚物與該含氟共聚物之硬化劑；

該含氟共聚物係構成單體中包含 15～85 莫耳%的單體(A)、0.001～10 莫耳%的單體(B)、5～40 莫耳%的單體(C)及 1～25 莫耳%的單體(D)之含氟共聚物，其中，玻璃轉移溫度爲-30℃～20℃，數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4，重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5；

該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。

【0101】此等揭示可適用本發明之塗料組成物、塗裝物品、及塗裝物品之製造方法所述事項。

【0102】以下列示本發明之較佳的態樣。

一種含氟共聚物，其係構成單體中包含 15～85 莫耳%的(A)、0.001～10 莫耳%的(B)、5～40 莫耳%的(C)及 1～25 莫耳%的(D)之含氟共聚物，其中，

(A)氟烯烴；

(B)選自下述通式(1)所示之化合物及下述通式(2)所示之化合物之 1 種以上的有機矽化合物；

(C)選自乙烯醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基，該單體之均聚物的玻璃轉移溫度小於 0℃之單體之 1 種以上的單體；及

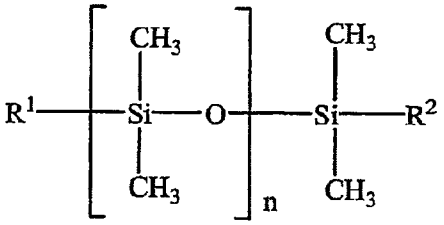
(D)選自乙烯醚、乙烯酯、烯丙基醚、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體[以下稱爲單體(D)]。

玻璃轉移溫度爲-30℃～20℃，

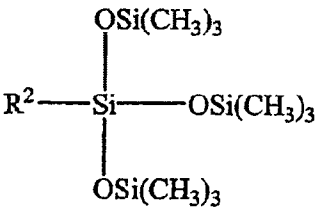
數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4，

重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5；

【0103】



(1)



(2)

【0104】[在此，R^1表示碳數1～6之烷基、$-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$或$-CH=CH_2$，$R^2$表示$-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$或$-CH=CH_2$，n表示1～420之數，r表示1～6之數]。

【0105】該態樣之含氟共聚物係以單體(D)爲具有選自羥基及環氧基之1種以上的基作爲硬化反應性基之單體爲較佳。

【0106】該態樣之含氟共聚物係亦包含單體(D)具有前述硬化反應性基之情形，且以單體(D)爲具有選自碳數1～20之脂肪族飽和烴基、碳數1～20之脂環式飽和烴基、及伸烷基之碳數爲1～20且重複單元數爲1～10之伸烷基二醇基之基的單體爲較佳。

【0107】此等態樣之含氟共聚物之製造方法可藉由以用於反應之單體中15～85莫耳%的(A)、0.001～10莫耳%的(B)、5～40莫耳%的(C)、1～25莫耳%的(D)之比例使其反應來製造。

【0108】進一步列示本發明之較佳的態樣。

一種被膜用組成物，其含有前述任一者之態樣之含氟共聚物、與該含氟共聚物之硬化劑，該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。

【0109】該態樣之被膜用組成物係以前述含氟共聚物之單體(D)爲具有選自羥基及環氧基之1種以上的基作爲硬化反應性基之單體爲較佳。

【0110】該態樣之被膜用組成物係亦包含前述含氟共聚物之單體(D)爲前述單體之情形，且前述硬化劑係以選

自六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯之多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物爲較佳。

【0111】該態樣之被膜用組成物係亦包含前述含氟共聚物之單體(D)爲前述單體之情形，且前述硬化劑係以選自六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯之多價異氰酸酯化合物之加成改性物且具有3個以上的NCO基之化合物或脲甲酸酯改性物且具有3個以上的NCO基之化合物爲更佳。

【0112】該態樣之被膜用組成物係亦包含前述含氟共聚物之單體(D)爲前述單體之情形、硬化劑爲前述加成改性物或脲甲酸酯改性物之情形，且相對於100質量份的含氟共聚物，較佳爲含有1～300質量份的硬化劑，更佳爲2～250質量份，進一步更佳爲3～200質量份。

【0113】該態樣之被膜用組成物亦包含前述含氟共聚物之單體(D)爲前述單體之情形、硬化劑爲前述加成改性物或脲甲酸酯改性物之情形、以前述範圍含有硬化劑之情形，且在被膜用組成物中，較佳爲含有5～99質量%的溶劑(較佳爲有機溶劑)，更佳爲10～98質量%，進一步更佳爲20～95質量%。

【0114】進一步列示本發明之被膜用組成物之較佳的態樣。

一種被膜用組成物，其含有：

較佳爲0.5～90質量%，更佳爲1～80質量%的前述任一者之態樣之含氟共聚物，

相對於 100 質量份的含氟共聚物，較佳爲 1～300 質量份，更佳爲 2～250 質量份，進一步更佳爲 3～200 質量份的該含氟共聚物之硬化劑，及

較佳爲 5～99 質量%，更佳爲 10～98 質量%，進一步更佳爲 20～95 質量%的溶劑(較佳爲有機溶劑)；

前述含氟共聚物之單體(D)爲具有選自羥基及環氧基之 1 種以上的基作爲硬化反應性基之單體；

前述硬化劑係選自六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯之多價異氰酸酯化合物之加成改性物且具有 3 個以上，較佳爲 5 個以下的 NCO 基之化合物或脲甲酸酯改性物且具有 3 個以上，較佳爲 5 個以下的 NCO 基之化合物。

【0115】此等態樣之被膜用組成物可藉由混合前述含氟共聚物與前述硬化劑來製造。

【0116】進一步列示本發明之較佳的態樣。

一種塗裝物品，其具有基材、與形成於該基材上之前述任一者之態樣之被膜用組成物之硬化被膜。

【0117】該態樣之塗裝物品較佳爲 0.5～1000μm，更佳爲 1～1000μm，進一步更佳爲 1～200μm，再更佳爲 5～100μm。

【0118】進一步列示本發明之較佳的態樣。

一種硬化被膜之形成方法，其中，於基材塗布前述任一者之態樣之被膜用組成物以形成塗膜，使該塗膜硬化而形成硬化被膜。

【0119】該態樣之硬化被膜之形成方法較佳爲在 30

～250℃，更佳爲在 40～150℃下使前述塗膜硬化。

[實施例]

【0120】製造例及比較製造例

如下述般製備硬化性含氟共聚物。將共聚物之單體組成示於表 1～4。

(製造例 1)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 96g 的二氟亞乙烯(以下簡稱 VDF)、84g 的四氟乙烯(以下簡稱 TFE)、36g 的正丁基乙烯醚(以下簡稱 NBVE，均聚物之 Tg：-55℃)、36g 的羥基丁基乙烯醚(以下簡稱 HBVE)、15g 的下述結構式所示之甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A(數量平均分子量約 3500)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A：

$CH_2=C(CH_3)\text{-}COO\text{-}C_3H_6\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_{44}\text{-}OSi(CH_3)_3$

【0121】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 205g，單體之反應率爲 77%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 85mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 41 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 3.3×10^4，重量平均分子量爲 1.8×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清

漆)，用於實施例 1、2、3 及比較例 5 之被膜用組成物之製備。

【0122】

(製造例 2)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 96g 的 VDF、84g 的 TFE、45g 的十八基乙烯醚(以下簡稱 ODVE，均聚物之 Tg：小於-100℃)、36g 的 HBVE、26g 的環己基乙烯醚(以下簡稱 CHVE)、15g 的與實施例 1 相同的甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A(數量平均分子量約 3500)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

【0123】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 243g，單體之反應率爲 80%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 72mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 35 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 3.0×10^4，重量平均分子量爲 1.6×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清漆)，用於實施例 4、5 之被膜用組成物之製備。

【0124】

(製造例 3)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 80g 的 VDF、70g 的 TFE、

70g 的乙基乙烯醚(以下簡稱 EVE，均聚物之 Tg：-43℃)、39g 的 HBVE、15g 的與實施例 1 相同的甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A(數量平均分子量約 3500)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

【0125】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 164g，單體之反應率爲 60%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 115mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 22 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 6.5×10^4，重量平均分子量爲 1.3×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清漆)，用於實施例 6、7 之被膜用組成物之製備。

【0126】

(製造例 4)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 96g 的 VDF、84g 的 TFE、36g 的 NBVE、39g 的 HBVE、16g 的下述結構式所示之甲基丙烯酸改性聚矽氧油 B(數量平均分子量約 8000)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

甲基丙烯酸改性聚矽氧油 B：

$CH_2=C(CH_3)\text{-}COO\text{-}C_3H_6\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_{140}\text{-}OSi(CH_3)_3$

【0127】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 208g，單體之反應率爲 87%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 67mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 39 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 3.4×10^4，重量平均分子量爲 2.3×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清漆)，用於實施例 8、9 之被膜用組成物之製備。

【0128】

(製造例 5)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 56g 的 VDF、87g 的 TFE、49g 的 NBVE、14g 的 HBVE、13g 的 CHVE、15g 的與實施例 1 相同的甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A(數量平均分子量約 3500)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

【0129】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 204g，單體之反應率爲 87%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 34mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 40 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 3.1×10^4，重量平均分子量爲 1.6×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清

漆)，用於實施例 10、11 之被膜用組成物之製備。

【0130】

(製造例 6)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 96g 的 VDF、84g 的 TFE、60g 的 NBVE、24g 的羥基乙基乙烯醚(以下簡稱 HEVE)、15g 的與實施例 1 相同的甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A(數量平均分子量約 3500)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

【0131】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 198g，單體之反應率爲 78%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 46mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 43 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 2.1×10^4，重量平均分子量爲 1.1×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清漆)，用於實施例 12、13 之被膜用組成物之製備。

【0132】

(比較製造例 1)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 56g 的 VDF、87g 的 TFE、35g 的 HBVE、53g 的 CHVE、15g 的與實施例 1 相同的甲基丙烯酸改性聚矽氧油 A(數量平均分子量約 3500)、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧新戊酸三級丁酯，一

邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

【0133】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 204g，單體之反應率爲 83%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 83mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 36 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 2.8×10^4，重量平均分子量爲 1.7×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清漆)，用於比較例 1 之被膜用組成物之製備。

【0134】

(比較製造例 2)

於內容積 1L 之附有不鏽鋼製攪拌機的熱壓釜(耐壓 10MPa)中，在除氣後，加入 56g 的 VDF、87g 的 TFE、28g 的 NBVE、29g 的 HBVE、25g 的 CHVE、450ml 的乙酸丁酯、及 1.0g 的過氧化新戊酸三級丁酯，一邊攪拌一邊將內溫升溫至 60℃。

【0135】此後，一邊攪拌一邊持續反應，在 17 小時後停止攪拌，結束反應。藉由減壓乾燥來分離所得之共聚物。共聚物之產量爲 190g，單體之反應率爲 85%。所得之共聚物之經由乙酸酐之乙醯化法所測定之羥基價爲 73mgKOH/g 樹脂，經由燃燒法之氟含量爲 40 質量%，利用 GPC(凝膠滲透層析術)所測定之數量平均分子量爲 3.2×10^4，重量平均分子量爲 2.1×10^5。使該共聚物溶解於乙酸丁酯，作爲 20 質量%濃度之乙酸丁酯溶液(清

漆)，用於比較例 2～4 之被膜用組成物之製備。

【0136】

[Tg 測定]

使含氟共聚物之乙酸丁酯溶液(清漆)在 100℃-24 小時的條件下乾燥，對其使用功率補償式雙爐示差掃描熱量測定裝置 DSC8000(PerkinElmer 股份有限公司製)，在氮氣環境下、升溫速度 10℃/min、測定範圍-50℃～+150℃下測定 Tg。將結果示於表 1～4。

【0137】

實施例及比較例

＜被膜用組成物之製備＞

[被膜用組成物之製備(1)]

對於製造例 1～6 及比較製造例 1～2 之各含氟共聚物溶液，以 NCO/OH＝1.1 之比例加入六亞甲基二異氰酸酯之三羥甲基丙烷之加成改性物(NCO 含量 7%)(Asahi Kasei Chemicals 股份有限公司製，Duranate E402-80B)(3 官能)作爲硬化劑，以溶液的固體成分濃度成爲 23%的方式利用乙酸丁酯稀釋，製備被膜用組成物。在此所使用之硬化劑，表中示爲「加成改性物」。此外，相對於 100 質量份的含氟共聚物而言硬化劑之量爲 12.8～34.0 質量份之範圍。

【0138】

[被膜用組成物之製備(2)]

對於製造例 1～6 及比較製造例 2 之各含氟共聚物溶液，以 NCO/OH＝1.1 之比例加入五亞甲基二異氰酸酯之

脲甲酸酯改性物(NCO 含量 16.2%)(東曹股份有限公司製，Coronate 2793)(5 官能)作爲硬化劑，以溶液的固體成分濃度成爲 23%的方式利用乙酸丁酯稀釋，製備被膜用組成物。在此所使用之硬化劑，表中示爲「脲甲酸酯改性物 1」。此外，相對於 100 質量份的含氟共聚物而言硬化劑之量爲 5.6～14.8 質量份之範圍。

【0139】

[被膜用組成物之製備(3)]

對於製造例 1 之含氟共聚物溶液，以 NCO/OH＝1.1 之比例加入六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯改性物(NCO 含量 21%)(東曹股份有限公司製，Coronate HX)(3 官能)作爲比較之硬化劑，以溶液的固體成分濃度成爲 23%的方式利用乙酸丁酯稀釋，製備比較例 5 之被膜用組成物。在此所使用之硬化劑，表中示爲「三聚異氰酸酯改性物」。此外，相對於 100 質量份的含氟共聚物而言硬化劑之量爲 10.8 質量份。

【0140】

[被膜用組成物之製備(4)]

對於製造例 1 之含氟共聚物溶液，以 NCO/OH＝1.1 之比例加入六亞甲基二異氰酸酯之脲甲酸酯改性物(NCO 含量 19.5%)(Asahi Kasei Chemicals 股份有限公司製，Duranate D101)(2 官能)作爲硬化劑，以溶液的固體成分濃度成爲 23%的方式利用乙酸丁酯稀釋，製備實施例 3 之被膜用組成物。在此所使用之硬化劑，表中示爲「脲甲酸酯改性物 2」。此外，相對於 100 質量份的含

氟共聚物而言硬化劑之量爲 17.7 質量份。

【0141】

<被膜及塗裝物品之製作>

[基材：玻璃板]

於表面經丙酮脫脂之厚度 2mm 的玻璃板使用#20 棒塗機(乾燥後膜厚之計算值：約 10μm)來手動塗布被膜用組成物，在加熱至 100℃之乾燥機加熱硬化 4 小時，得到形成有由實施例或比較例之含氟共聚物與其硬化劑所構成之被膜的塗裝物品。針對塗裝物品之被膜進行以下的評價。將結果示於表 1～4。

【0142】

[基材：胺基甲酸酯橡膠薄膜]

於表面經異丙醇脫脂之厚度 1mm 的聚酯系胺基甲酸酯橡膠薄膜使用#10 棒塗機(乾燥後膜厚之計算值：約 5μm)來手動塗布被膜用組成物，在加熱至 120℃之乾燥機加熱硬化 3 分鐘，在 50℃下養護(curing)3 天。藉此，得到形成有由實施例或比較例之含氟共聚物與其硬化劑所構成之被膜的塗裝物品。針對該塗裝物品之被膜，進行後述的「耐擦傷試驗(黃銅刷)」。將結果示於表 1～4。

【0143】

[基材：塗膜保護膜之熱塑性聚酯系聚胺基甲酸酯(TPU)薄膜]

依據以下順序製作具有剝離紙、黏著劑層、胺基甲酸酯層、及由含氟共聚物與其硬化劑所構成之被膜的塗膜保護膜。

【0144】

(1)複合材(I)之製作

於基材之厚度 150μm 的熱塑性聚酯系聚胺基甲酸酯(TPU)薄膜(SHG2086-CR(6OPP)，Sheedom 股份有限公司製)使用#10 棒塗機(乾燥後膜厚之計算值：約 5μm)及#20 棒塗機(乾燥後膜厚之計算值：約 10μm)來手動塗布被膜用組成物，在加熱至 120℃之乾燥機加熱硬化 1 分鐘，在 60℃下養護 3 天。藉此，得到於 TPU 薄膜之單面形成有由實施例或比較例之含氟共聚物與其硬化劑所構成之被膜的複合材(I)。

【0145】

(2)複合材(II)之製作

於具備迴流器及攪拌機之燒瓶，混合 95 質量份的丙烯酸丁酯、5 質量份的丙烯酸、過氧化物系起始劑及甲苯(溶劑)，在氮氣環境下加溫、攪拌，藉由聚合反應得到丙烯酸系聚合物(重量平均分子量＝500,000)。

混合 100 質量份(固體成分換算)的前述丙烯酸系聚合物、及 0.01 質量份的環氧系交聯劑(商品名：Tetrad-X，三菱瓦斯化學股份有限公司製)而得到黏著劑。

於剝離紙(厚度 170μm)使用刀式塗布機而以乾燥後膜厚成爲約 20μm 的方式塗布前述黏著劑，乾燥而使黏著劑層形成於剝離紙上，得到黏著劑與剝離紙之複合材(II)。

【0146】

(3)塗膜保護膜之製作

對於前述複合材(I)之TPU基材的塗布有由含氟共聚物與其硬化劑所構成之被膜之面的相反側之未塗布面，貼附前述複合材(II)之黏著劑層，製作塗膜保護膜。

【0147】以該塗膜保護膜之前述被膜之面作爲對象，進行後述的「耐擦傷試驗(黃銅刷)」。將結果示於表 1～4。

【0148】

[基材：塗膜保護膜之氯乙烯(PVC)薄膜]

除了使用厚度 0.3mm 之非酞酸系氯乙烯薄膜(Celeb 267(硬度#360)，石塚股份有限公司販售)作爲基材以外，與上述使用 TPU 之塗膜保護膜相同條件、相同處理，製作塗膜保護膜。以該塗膜保護膜之前述被膜之面作爲對象，進行後述的「耐擦傷試驗(黃銅刷)」。將結果示於表 1～4。

【0149】

[基材：塗膜保護膜之 PET 薄膜]

除了使用厚度 125μm 的易接着 PET 薄膜(Cosmo Shine A4300，東洋紡股份有限公司製)作爲基材以外，與上述使用 TPU 之塗膜保護膜相同條件、相同處理，製作塗膜保護膜。以該塗膜保護膜之前述被膜之面作爲對象，進行後述的「耐擦傷試驗(黃銅刷)」。將結果示於表 1～4。

【0150】

[與基材之黏著性]

根據 JIS-K5400 8.5.2(1990)(棋盤格膠帶試驗)，利用

以下 2 種方法進行測定。

・就此將被膜表面供於測定(表中標記爲未處理)。

・將被膜表面以塗膜不剝離的程度稍微利用砂紙(粒度 1200)處理而供於測定(表中標記爲砂紙處理)。

【0151】

[耐酸性]

目視觀察 10%HCl 溶液所致之 24 小時斑點試驗後的被膜外觀，利用以下的基準進行判定。

◎：無異狀

○：幾乎無變化

△：稍微侵蝕

×：侵蝕

【0152】

[耐鹼性]

目視觀察 10%NaOH 溶液所致之 24 小時斑點試驗後的被膜外觀，利用以下的基準進行判定。

◎：無異狀

○：幾乎無變化

△：稍微侵蝕

×：侵蝕

【0153】

[耐溶劑性]

目視觀察二甲苯所致之 30 分鐘斑點試驗後的被膜外觀，利用以下的基準進行判定。

◎：無異狀

○：幾乎無變化

△：稍微侵蝕

×：侵蝕

【0154】

[油性印墨除去性]

藉由油性麥克筆(黑色)塗滿被膜表面，在室溫下放置 1 小時後，藉由乾擦除去印墨。利用以下的基準，評價此時之被膜表面的印墨之除去性。此外，黑色油性麥克筆係使用 Magic Ink(商品名)，寺西化學工業股份有限公司製。

◎：完全不留痕跡

○：些微留下痕跡

△：明顯留下痕跡

×：完全留下痕跡

【0155】

[接觸角]

使用 Drop Master DM300(協和界面化學股份有限公司製)，在氣溫 20℃、濕度 40%RH 之條件下，以滴液量 10μL 來測定被膜之純水及油酸的接觸角(單位：度)。

【0156】

[促進耐候性試驗]

使用 Gloss Checker IG-330(堀場製作所股份有限公司)而以 n＝3 之水準來測定被膜之 60°光澤值。此後，使用超促進耐候性試驗機 Metal Weather KW-R7TP(Daipla Wintes 股份有限公司製)，進行 8 個下述循環，藉此進行

耐候性促進試驗：在紫外線強度 65mW/cm^2、黑板溫度(black panel temperature)53℃、相對濕度 50%之條件下，對被膜照射紫外線 20 小時後，在黑板溫度 30℃、相對濕度 98%之條件下設爲無照射狀態 4 小時。利用對照射前相同的方法來測定紫外線照射後之被膜之 60°光澤值，利用下式求出光澤保持率。此外，未進行促進耐候性試驗之例，表中記載爲「ND」。

光澤保持率(%)＝{60°光澤值(照射後)/60°光澤值(照射前)}×100

【0157】

[耐擦傷試驗(黃銅刷)]

在氣溫 20℃環境下，於 180mm 黃銅刷(Esco)安裝 200g 荷重，在被膜上以其進行 20 次來回(移動幅度 40mm，移動速度 80mm/秒)，以最大 2 分鐘爲止，計測擦傷修復爲止之時間。

【0158】[表 1]

					實施例				
					1	2	3	4	5
被膜用組成物	含氟共聚物	單體組成／g(括弧內爲莫耳%)	(A)	VDF	96(49.8)	96(49.8)	96(49.8)	96(49.8)	96(49.8)
				TFE	84(27.9)	84(27.9)	84(27.9)	84(27.9)	84(27.9)
			(B)	反應性聚矽氧油 A	15(0.1)	15(0.1)	15(0.1)	15(0.1)	15(0.1)
				反應性聚矽氧油 B					
			(C)	EVE					
				NBVE	36(11.9)	36(11.9)	36(11.9)		
				ODVE				45(5.0)	45(5.0)
			(D)	HEVE					
				HBVE	36(10.3)	36(10.3)	36(10.3)	36(10.3)	36(10.3)
			(E)	CHVE				26(6.9)	26(6.9)
		製造例			製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 2	製造例 2
		Tg(℃)			-9	-9	-9	-17	-17
		數量平均分子量($\times 10^4$)			3.3	3.3	3.3	3.0	3.0
		重量平均分子量($\times 10^5$)			1.8	1.8	1.8	1.6	1.6
	硬化劑				加成改性物	脲甲酸酯改性物 1	脲甲酸酯改性物 2	加成改性物	脲甲酸酯改性物 1
被膜特性	玻璃板	與基材之黏著性(未處理)			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		與基材之黏著性(砂紙處理)			94/100	87/100	100/100	92/100	79/100
		耐酸性			◎	◎	○	◎	◎
		耐鹼性			◎	◎	○	◎	◎
		耐溶劑性(二甲苯)			◎	◎	◎	◎	◎
		油性印墨除去性			◎	◎	◎	◎	◎
		接觸角(水)(°)			104	102	101	104	102
		接觸角(油酸)(°)			50	56	56	50	51
		促進耐候性試驗(光澤保持率)(%)			ND	97	ND	ND	101
	耐擦傷試驗(黃銅刷)			玻璃板	於 3 秒以內修復	於 3 秒以內修復	2 分鐘後亦殘存	於 3 秒以內修復	於 5 秒以內修復
				胺基甲酸酯橡膠薄膜	於 10 秒以內修復	於 10 秒以內修復	2 分鐘後亦殘存	於 10 秒以內修復	於 10 秒以內修復
				TPU 薄膜	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)
				PVC	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	2 分鐘後亦殘存	無擦傷(於瞬間修復)	2 分鐘後亦殘存
				PET	幾乎無擦傷(於瞬間修復)	幾乎無擦傷(於瞬間修復)	2 分鐘後亦殘存	於 30 秒以內修復	幾乎無擦傷(於瞬間修復)

【0159】[表 2]

					實施例			
					6	7	8	9
被膜用組成物	含氟共聚物	單體組成／g(括弧內爲莫耳%)	(A)	VDF	80(38.3)	80(38.3)	96(49.4)	96(49.4)
				TFE	70(21.5)	70(21.5)	84(27.7)	84(27.7)
			(B)	反應性聚矽氧油 A	15(0.1)	15(0.1)		
				反應性聚矽氧油 B			16(0.1)	16(0.1)
			(C)	EVE	70(29.8)	70(29.8)		
				NBVE			36(11.1)	36(11.1)
				ODVE				
			(D)	HEVE				
				HBVE	39(10.3)	39(10.3)	39(11.7)	39(11.7)
			(E)	CHVE				
		製造例			製造例 3	製造例 3	製造例 4	製造例 4
		Tg(℃)			-2	-2	1	1
		數量平均分子量($\times 10^4$)			6.5	6.5	3.4	3.4
		重量平均分子量($\times 10^5$)			1.3	1.3	2.3	2.3
	硬化劑				加成改性物	脲甲酸酯改性物 1	加成改性物	脲甲酸酯改性物 1
被膜特性	玻璃板	與基材之黏著性(未處理)			100/100	100/100	100/100	100/100
		與基材之黏著性(砂紙處理)			98/100	84/100	75/100	68/100
		耐酸性			◎	◎	◎	◎
		耐鹼性			◎	◎	◎	◎
		耐溶劑性(二甲苯)			◎	◎	◎	◎
		油性印墨除去性			◎	◎	◎	◎
		接觸角(水)(°)			104	106	106	103
		接觸角(油酸)(°)			50	84	52	58
		促進耐候性試驗(光澤保持率)(%)			ND	100	ND	103
	耐擦傷試驗(黃銅刷)			玻璃板	於 3 秒以內修復	於 3 秒以內修復	於 3 秒以內修復	於 3 秒以內修復
				胺基甲酸酯橡膠薄膜	於 10 秒以內修復	於 10 秒以內修復	於 10 秒以內修復	於 10 秒以內修復
				TPU 薄膜	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)
				PVC	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)
				PET	幾乎無擦傷(於瞬間修復)	幾乎無擦傷(於瞬間修復)	幾乎無擦傷(於瞬間修復)	幾乎無擦傷(於瞬間修復)

【0160】[表 3]

					實施例			
					10	11	12	13
被膜用組成物	含氟共聚物	單體組成／g(括弧內為莫耳%)	(A)	VDF	56(35.4)	56(35.4)	96(46.7)	96(46.7)
				TFE	87(35.4)	87(35.4)	84(26.1)	84(26.1)
			(B)	反應性聚矽氧油 A	15(0.1)	15(0.1)	15(0.1)	15(0.1)
				反應性聚矽氧油 B				
			(C)	EVE				
				NBVE	49(19.9)	49(19.9)	60(18.6)	60(18.6)
				ODVE				
			(D)	HEVE			24(8.5)	24(8.5)
				HBVE	14(5.0)	14(5.0)		
			(E)	CHVE	13(4.2)	13(4.2)		
		製造例			製造例 5	製造例 5	製造例 6	製造例 6
		Tg(℃)			-12	-12	-6	-6
		數量平均分子量($\times 10^4$)			3.1	3.1	2.1	2.1
		重量平均分子量($\times 10^5$)			1.6	1.6	1.1	1.1
	硬化劑				加成改性物	脲甲酸酯改性物 1	加成改性物	脲甲酸酯改性物 1
被膜特性	玻璃板	與基材之黏著性(未處理)			100/100	100/100	100/100	100/100
		與基材之黏著性(砂紙處理)			68/100	60/100	87/100	84/100
		耐酸性			◎	◎	◎	◎
		耐鹼性			◎	◎	◎	◎
		耐溶劑性(二甲苯)			◎	◎	◎	◎
		油性印墨除去性			◎	◎	◎	◎
		接觸角(水)(°)			103	103	104	102
		接觸角(油酸)(°)			49	62	50	55
		促進耐候性試驗(光澤保持率)(%)			ND	95	ND	101
	耐擦傷試驗(黃銅刷)			玻璃板	於 30 秒以內修復	於 1 分鐘以內修復	於 30 秒以內修復	於 1 分鐘以內修復
				胺基甲酸酯橡膠薄膜	於 1 分鐘以內修復	於 1 分鐘以內修復	於 1 分鐘以內修復	於 1 分鐘以內修復
				TPU 薄膜	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)
				PVC	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存	無擦傷(於瞬間修復)	於 30 秒以內修復
				PET	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存	於 10 秒以內修復	幾乎無擦傷(於瞬間修復)

【0161】[表 4]

					比較例				
					1	2	3	4	5
被膜用組成物	含氟共聚物	單體組成／g(括弧內爲莫耳%)	(A)	VDF	56(35.3)	56(35.3)	56(35.3)	56(35.3)	96(49.8)
				TFE	87(35.4)	87(35.4)	87(35.4)	87(35.4)	84(27.9)
			(B)	反應性聚矽氧油 A	15(0.1)				15(0.1)
				反應性聚矽氧油 B					
			(C)	EVE					
				NBVE		28(11.2)	28(11.2)	28(11.2)	36(11.9)
				ODVE					
			(D)	HEVE					
				HBVE	35(12.2)	29(10.0)	29(10.0)	29(10.0)	36(10.3)
			(E)	CHVE	53(17.0)	25(8.1)	25(8.1)	25(8.1)	
		製造例			比較製造例 1	比較製造例 2	比較製造例 2	比較製造例 2	製造例 1
		Tg(℃)			23	3	3	3	-9
		數量平均分子量($\times 10^4$)			2.8	3.2	3.2	3.2	3.3
		重量平均分子量($\times 10^5$)			1.7	2.1	2.1	2.1	1.8
	硬化劑				加成改性物	加成改性物	脲甲酸酯改性物 1	脲甲酸酯改性物 1	三聚異氰酸酯改性物
被膜特性	玻璃板	與基材之黏著性(未處理)			100/100	100/100	100/100	0/100	100/100
		與基材之黏著性(砂紙處理)			23/100	4/100	0/100	0/100	3/100
		耐酸性			◎	◎	◎	◎	◎
		耐鹼性			◎	◎	◎	◎	◎
		耐溶劑性(二甲苯)			◎	○	○	○	◎
		油性印墨除去性			◎	×	×	ND	◎
		接觸角(水)(°)			104	88	85	82	104
		接觸角(油酸)(°)			51	34	35	40	51
		促進耐候性試驗(光澤保持率)(%)			ND	ND	101	102	97
	耐擦傷試驗(黃銅刷)			玻璃板	2 分鐘後亦殘存	於 1 分鐘以內修復	於 2 分鐘以內修復	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存
				胺基甲酸酯橡膠薄膜	2 分鐘後亦殘存	於 2 分鐘以內修復	於 2 分鐘以內修復	2 分鐘後亦殘存，5 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存，5 分鐘後亦殘存
				TPU 薄膜	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	2 分鐘後亦殘存(無數的擦傷)	2 分鐘後亦殘存	無擦傷(於瞬間修復)
				PVC	無擦傷(於瞬間修復)	無擦傷(於瞬間修復)	2 分鐘後亦殘存(無數的擦傷)	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存(非常強烈的擦傷)
				PET	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存	2 分鐘後亦殘存

【符號說明】

無。

2021 年 11 月 2 日修正本

申請專利範圍

1.一種被膜用組成物，其含有下述之含氟共聚物、與該含氟共聚物之硬化劑，該硬化劑係多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物，且爲具有 3 個以上的官能基之硬化劑；

<含氟共聚物>

該含氟共聚物係構成單體中包含 15～85 莫耳%的(A)、0.001～10 莫耳%的(B)、5～40 莫耳%的(C)及 1～25 莫耳%的(D)之含氟共聚物，其中，

(A)氟烯烴；

(B)選自下述通式(1)所示之化合物及下述通式(2)所示之化合物之 1 種以上的有機矽化合物；

(C)選自乙烯醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自不具有硬化反應性基，具有碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基，該單體之均聚物的玻璃轉移溫度小於 0℃之單體之 1 種以上的單體；及

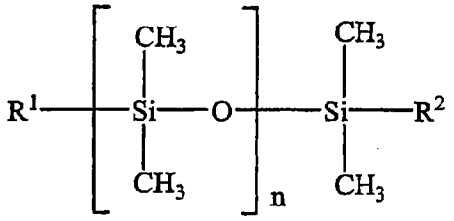
(D)選自乙烯醚、乙烯酯、烯丙基醚、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之單體，其係選自具有硬化反應性基之單體之 1 種以上的單體[以下稱爲單體(D)]；

玻璃轉移溫度爲-30℃～20℃，

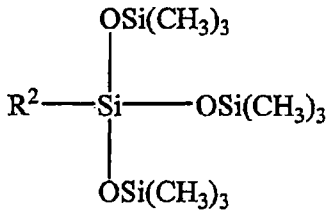
數量平均分子量爲 2.0×10^4～7.0×10^4，

重量平均分子量爲 1.0×10^5～3.0×10^5；

2021 年 11 月 2 日修正本



(1)



(2)

[在此，R^1 表示碳數 1～6 之烷基、$-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$ 或 $-CH=CH_2$，R^2 表示 $-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$ 或 $-CH=CH_2$，n 表示 1～420 之數，r 表示 1～6 之數]。

2.如請求項 1 之被膜用組成物，其中，前述硬化劑係選自六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯之多價異氰酸酯化合物的加成改性物或脲甲酸酯改性物。

3.如請求項 1 或 2 之被膜用組成物，其中，相對於 100 質量份的含氟共聚物，含有 1～300 質量份的硬化劑。

4.如請求項 1 或 2 之被膜用組成物，其中，單體(D)具有選自羥基及環氧基之 1 種以上的基作爲硬化反應性基。

5.如請求項 1 或 2 之被膜用組成物，其中，單體(D)具有選自碳數 1～20 之脂肪族飽和烴基、碳數 1～20 之脂環式飽和烴基、及伸烷基之碳數爲 1～20 且重複單元數爲 1～10 之伸烷基二醇基之基。

6.一種被膜用組成物之製造方法，其係如請求項 1 至 5 中任一項之被膜用組成物之製造方法，其中，混合前述含氟共聚物與前述硬化劑。

7.一種塗裝物品，其具有：基材、與形成於該基材上之如請求項 1 至 5 中任一項之被膜用組成物之硬化被膜。

8.如請求項 7 之塗裝物品，其中，硬化被膜之膜厚爲 0.5～1000μm。

9.一種硬化被膜之形成方法，其中，於基材塗布如請求項 1 至 5 中任一項之被膜用組成物以形成塗膜，使該塗膜硬化而形成硬化被膜。

10.如請求項 9 之硬化被膜之形成方法，其中，在 30～250℃下使前述塗膜硬化。