

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D127/12

C08L 27/12 C08K 3/22



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97195581.6

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1105756C

[22] 申请日 1997.6.16 [21] 申请号 97195581.6
[30] 优先权
[32] 1996. 6. 19 [33] JP [31] 157978/1996
[86] 国际申请 PCT/JP97/02070 1997. 6. 16
[87] 国际公布 WO97/48774 日 1997. 12. 24
[85] 进入国家阶段日期 1998. 12. 16
[71] 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 荒木孝之 田中义人 久米川昌浩
冈宪俊 清水哲男
[56] 参考文献
JP04 - 292677A 1992. 10. 16
JP07 - 053911A 1995. 02. 28
JP63 - 314282A 1988. 12. 22
审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 魏永良

权利要求书 2 页 说明书 121 页 附图 1 页

[54] 发明名称 涂布用混合料、涂布膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种透明性优良，而且磨耗性、耐大气腐蚀性、防水性优良的防水性涂布膜、该涂布膜的制备方法以及具有该涂布膜的多功能性复合材料及用于上述用途的具有优良分散稳定性的涂布用混合料。该被覆用复合物是由(A)由含有羟基、羧基、羧酸盐、羧酸酯基和环氧基中的至少一种的含氟乙烯性单体共聚得到的具有官能团的含氟乙烯类聚合物，(B—1)金属氧化物溶胶和(C)溶剂组成的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.涂布用混合料，是由(A)具有羟基、羧基、羧酸盐和环氧基之中的至少一种官能团的含有官能团的含氟乙烯性单体共聚得到的含有官能团的含氟乙烯性聚合物和

(B-1)金属氧化物溶胶和

(C)溶剂组成的。

2.根据权利要求1记载的涂布用混合料，具有官能团的含氟聚合物(A)是微粒。

3.根据权利要求2记载的防水性涂布用混合料，具有官能团的含氟聚合物(A)的微粒是防水性微粒。

4.根据权利要求1~3的任一项记载的涂布用混合料，具有官能团的含氟聚合物(A)是由:(a)式(1)



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%与

(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体(a)共聚的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%

共聚得到的具有官能团的含氟聚合物，式(1)中，Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐或环氧基，X 和 X¹可以相同或不同，表示氢原子或氟原子，R_f表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的 2 价含氟亚烷基。

5.根据权利要求4记载的涂布用混合料，含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是如式(2)：



所示的含有官能团的含氟乙烯性单体，其中，Y¹表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐或环氧基，R_f¹表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或 OR_f²，R_f²表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~39 的含有醚基的 2 价含氟亚烷基。

6.根据权利要求4的涂布用混合料，含氟乙烯性单体(b)是四氟乙烯。

7. 根据权利要求 4 的涂布用混合料, 含氟乙烯性单体(b)是 85~99.7 摩尔%四氟乙烯和 0.3~15 摩尔%式(3)



所示单体的混合物, 其中, R_f^3 表示 CF_3 或 OR_f^4 , 其中, R_f^4 表示碳数 1~5 的全氟烷基。

8. 金属氧化物涂布膜, 是由金属氧化物(B)和权利要求 1、2、4、5、6 或 7 记载的具有官能团的含氟聚合物(A)的微粒形成的涂布膜, 该涂布膜中分散有该微粒。

9. 金属氧化物涂布膜, 是由金属氧化物(B)和权利要求 3、4、5、6 或 7 记载的具有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒形成的涂布膜, 该涂布膜中分散有该防水性微粒。

10. 涂布膜的制造方法, 使用了金属氧化物溶胶(B-1)和含有具有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液, 金属氧化物选自金属烷氧化物、金属乙酰乙酸盐、金属羧酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物的至少一种, 具有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液是由乳化聚合法得到的权利要求 1、2、4、5、6 或 7 记载的具有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液, 具有:

(1) 将该金属氧化物溶胶(B-1)与该水性分散液混合, 制备涂布液的涂布液制备工序,

(2) 将该涂布液涂布于基体材料上形成涂膜的涂膜形成工序和

(3) 烘烤该涂膜, 使该具有官能团的含氟聚合物(A)的微粒分散, 形成涂布膜的涂布膜形成工序。

涂布用混合料、涂布膜及其制备方法

本发明涉及涂布用混合料,由该组合物得到的涂布膜和该涂布膜的制备方法。

长久以来,为了在下雨天把车窗玻璃和侧镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界,使玻璃具有防水性而进行了种种的研究。

例如,在特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报中记载了在玻璃等基体材料上涂布含有氟代烷基(R_f 基)的硅烷化合物的方法。另外、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报中记载了将混合有含有氟代烷基的硅烷化合物或混合与含有氟代烷基的硅烷化合物的金属烷氧化物用酸等部分水解、缩聚(溶胶化)、在玻璃基片上涂布、烘烤(凝胶化)而形成防水性氧化涂布膜的方法。

然而、由上述处理方法得到的防水性玻璃,防水性基团容易分布在涂布膜的最外表面,具有容易因磨耗而导致防水性降低的问题。另外含有氟代烷基的硅烷化合物或其缩合物,耐热性、耐大气腐蚀性不足,具有经长期使用会导致老化而不能维持防水性的问题。

为此,为了解决上述问题,探讨了多种采用没有官能团的含氟树脂粒子作为防水性成分,通过在用所谓的溶胶-凝胶法得到的金属氧化物中将含氟树脂粒子分散,从而得到防水性涂布膜的方法。例如,特开平 5-51238 号、特开平 6-329442 号、特开平 6-340451 号、特开平 7-102207 号、特开平 7-157335 号等各个公报之中,记载了向金属烷氧化物类化合物在醇溶剂中水解和脱水缩合形成的溶胶溶液中混合聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯聚合物、含氟丙烯酸类树脂等具有防水性的含氟树脂粒子(粉末或分散液)而制备涂布液,通过涂布、烘烤(凝胶化),使防水性粒子在溶胶-凝胶膜中分布而在玻璃等基体材料上形成防水性涂布膜。

然而、根据上述方法耐大气腐蚀性和耐热性仍有待改善,而且还具有

以下问题。

①在溶胶溶液中混合含氟树脂粒子得到的涂布液中含氟树脂粒子的分散稳定性很差，含氟树脂离子容易沉降，涂布之后的涂布膜有时出现白色混浊，透明性显著降低。

②表观上涂布液已经分散，经过涂布、烘烤工序，涂膜被浓缩从而分散稳定性不充分，含氟树脂粒子凝集，涂布膜变成白色浑浊，透明性很差。

③由于金属氧化物和含氟树脂粒子相互之间表面亲和性很低，所得涂布膜中含氟树脂离子的分散性很差，涂布膜本身的强度也很脆弱，耐磨耗性很差。

④所得涂布膜中的金属氧化物与含氟树脂粒子之间的表面粘着力很弱，在耐磨耗性试验中发生含氟树脂粒子脱落，防水性降低。

如上所述，目前仍没有得到透明性优良，而且耐磨耗性、耐大气腐蚀性等防水耐久性优良的可用于防水性涂布膜或防水性玻璃以及用于上述的分散稳定性优良的涂布用混合料。

该发明的目的在于，提供一种多功能性涂布膜，其不仅防水性和透明性优良，而且防污性、不粘附性，滑动性(耐磨耗性)、耐大气腐蚀性等都优良，该涂布膜的制备方法和采用该涂布膜的多功能性复合材料以及可用于上述用途的分散稳定性优良的涂布用混合料。

本发明的另一个目的是提供采用上述涂布膜在基体材料上分布而得到的防水性复合材料、防污性复合材料、不粘附性复合材料、滑动性复合材料、耐大气腐蚀性复合材料。

本发明的目的还在于提供炊事机器用复合材料、建材用复合材料。

本发明涉及涂布用混合料，是由(A)具有羟基、羧基、羧酸盐、羧酸酯基和环氧基之中的至少一种官能团的含有官能团的含氟乙烯性单体共聚得到的含有官能团的含氟乙烯性聚合物(以下简称为“含有官能团的含氟聚合物(A)”)和

(B-1)金属氧化物溶胶和

(C)溶剂组成的。

另外本发明中，上述含有官能团的含氟聚合物(A)优选为微粒。

另外本发明中, 上述含有官能团的含氟聚合物(A)优选防水性微粒。

另外本发明中, 上述含有官能团的含氟聚合物(A)优选由(a)式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%与

(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%

共聚得到的含氟聚合物, 式(1)中, Y 表示 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X^1 可以相同或不同, 表示氢原子或氟原子, R_f 表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的 2 价含氟亚烷基。

另外本发明中, 上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)优选如式(2)



所示的含有官能团的含氟乙烯性单体, 其中, Y^1 表示 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, R_f^1 表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或 OR_f^2 , R_f^2 表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~39 的含有醚基的 2 价含氟亚烷基。

另外本发明中, 上述含氟乙烯性单体(b)优选四氟乙烯。

另外本发明中, 上述含氟乙烯性单体(b)优选 85~99.7 摩尔%四氟乙烯和 0.3~15 摩尔%式(3)



所示单体的混合物, 其中, R_f^3 表示 CF_3 或 OR_f^4 , 其中, R_f^4 表示碳数 1~5 的全氟烷基。

另外本发明涉及金属氧化物涂布膜, 是由上述金属氧化物(B)和上述含有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒组成的涂布膜, 在该涂布膜中分散有该微粒。

另外本发明涉及金属氧化物涂布膜, 是由上述金属氧化物(B)和上述含有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒组成的涂布膜, 在该涂布膜中分散有该防水性微粒。

进一步, 本发明涉及涂布膜的制造方法, 使用由从选自金属烷氧化

物、金属乙酰乙酸盐、金属羧酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物中的至少一种制得的金属氧化物溶胶(B-1)与含有由乳化聚合法得到的上述含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液,

具有,

(1)将该金属氧化物溶胶(B-1)与该水性分散液混合, 制备涂布液的涂布液制备工序,

(2)将该涂布液涂布于基体材料上形成涂膜的涂膜形成工序和

(3)烘烤该涂膜, 形成分散有该具有官能团的含氟聚合物(A)微粒的涂布膜的涂布膜形成工序。

图 1 是本发明的实施例中用于不粘附性试验的测试片的斜视略图。

本发明的涂布用混合料, 是由具有特定官能团的含氟乙烯性聚合物(A)、金属氧化物溶胶(B-1)和溶剂(C)组成的涂布用混合料, 其最大的特征是: 采用导入了特定官能团的含有特定官能团的含氟树脂聚合物(A)。

本发明人等发现, 通过采用上述方法可以使金属氧化物溶胶(B-1)和溶剂(C)中的含有官能团的含氟聚合物(A)的分散稳定性大幅度的提高, 同时由此制得的涂布用混合料的所得涂布膜, 该涂布膜中的含有官能团的含氟聚合物(A)由于极均匀地分散, 发现其透明性非常良好, 防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性优良, 从而完成了本发明。

另外, 本发明人等发现, 使用含有官能团的含氟聚合物(A)的微粒时, 不仅发现了上述的分散稳定性、透明性、防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性更优良, 特别的, 采用含有官能团的含氟树脂聚合物的防水性微粒时, 上述性能、特别是其中的防水性产生了飞跃性的提高。

另外, 与本发明的涂布用混合料相类似的组合物, 例如特开平 7-82520 号、WO94/06870、特开平 8-12921 号等各公报之中, 记载了具有羟基的卤化碳类乙烯基醚和含氟乙烯的聚合物加入了水解性的硅烷化合物形成的涂料用组合物。

然而在上述公报中记载的涂料用组合物，在涂装后，具有涂膜中的含氟聚合物成为基质，上述硅烷化合物相分离着在涂膜的表面分布的特征。就是说，上述公告中记载的发明，在室外使用时，从膜表面的硅烷化合物水解，从而使涂膜表面亲水化，是以改善雨痕污染性为目的的产品。

因此，采用上述涂布用混合料，不能得到具有本发明的防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性的涂布膜。另外，上述公报中记载的含氟聚合物本身，即便是有耐大气腐蚀性，其防水性和耐热性也不充分，在通过本发明中的所谓溶胶-凝胶法制备涂布膜时，例如在烘烤工序中发生热分解，容易引起外观不良或是含氟树脂本身所具有的性能降低。

与此相对，采用本发明的涂布用混合料，其中的含有官能团的含氟树脂聚合物(A)，特别是由含有官能团的含氟乙烯性单体和上述没有官能团的含氟乙烯性单体共聚所得的聚合物，其中氟含量多，因此其本身的防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性优良，在烘烤工序中也不会发生热分解，可以得到透明的防水性优良的金属氧化物涂布膜。

可用于本发明的涂布用混合料的上述具有特定官能团的含有官能团的含氟聚合物(A)中的官能团，是选自羟基、羧基、碳酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种，可以根据金属氧化物(B)的种类、制备金属氧化物溶胶(B-1)时所用的金属烷氧化物等的起始原料的种类、基体材料表面的种类等目的和用途而适当选择，从涂布用混合料的分散稳定性、涂布膜烘烤时的耐热性方面来看，最优选羟基。

可用于本发明的涂布用混合料的含氟聚合物(A)，具体如(a)式(1)：



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%与

(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%

共聚得到的含氟聚合物，式(1)中，Y表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基，X和X¹可以相同或不同，表示氢原子或氟原子，

R_f 表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的 2 价含氟亚烷基, 其耐热性、耐大气腐蚀性、防水性优良。

含有官能团的含氟乙烯性单体(a)具体例如下式所示单体, 式(4):



其中, Y 与式(1)中 Y 同义, R_f^5 表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或 OR_f^6 , R_f^6 表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的 2 价含氟亚烷基; 式(5):



其中, Y 与式(1)中 Y 同义, R_f^7 表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~39 的含有醚键的 2 价含氟亚烷基; 式(2)



其中, Y^1 与式(1)中 Y 同义, R_f^1 表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或 OR_f^2 , R_f^2 表示碳数 1~39 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~39 的含有醚键的 2 价亚烷基; 或式(6):

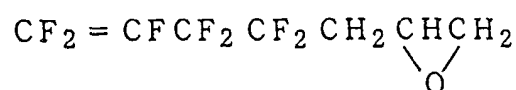
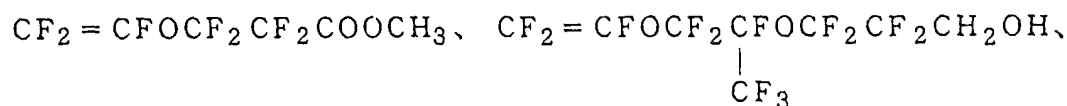
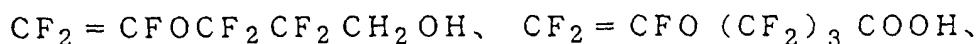


其中, Y 与式(1)中 Y 同义, R_f^8 表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基。

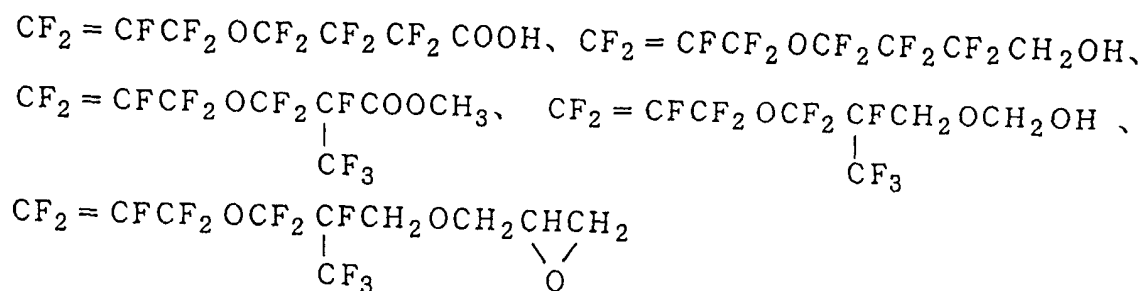
式(2) 和式(4)~ 式(6)所示含有官能团的含氟乙烯性单体, 在与含氟乙烯性单体共聚性比较好的方面, 以及共聚后的聚合物的耐热性、防水性不会显著降低的理由方面是优选的。

其中, 从与其它含氟乙烯性单体的共聚性或是所得的聚合物的耐热性的方面优选式(4)、式(2)表示的单体, 特别是式(2)所示单体为优选。

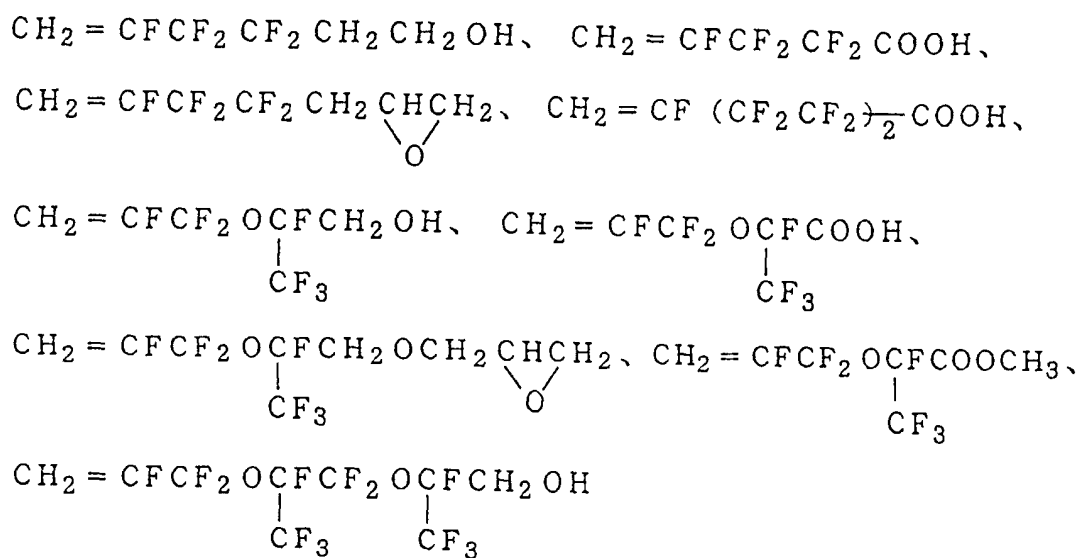
式(4) 所示的含有官能团的含氟乙烯性单体更详细的例如:



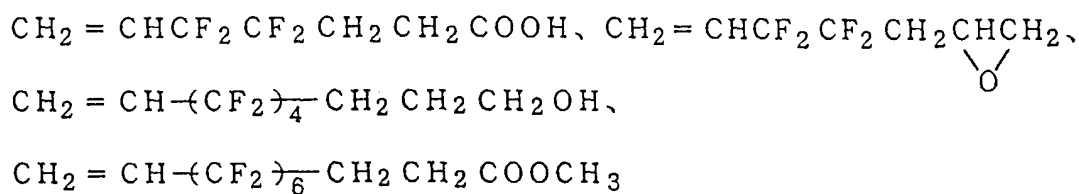
式(5)所示的含有官能团的含氟乙烯性单体, 例如下式等所示:



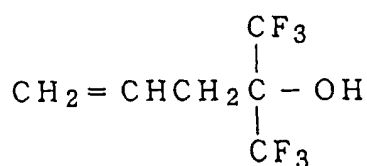
式(2)所示的含有官能团的含氟乙烯性单体, 例如下式等所示:



式(6)所示的含有官能团的含氟乙烯性单体, 例如下式等所示:



作为其它单体, 例如下式等所示:

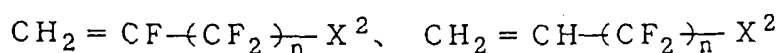


可与含有官能团的含氟乙烯性单体(a)共聚的乙烯性单体, 可从已知的单体适当选择, 为使聚合物具有防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐药品性、耐热性, 可选自含氟乙烯性单体(b)。

作为具体的含氟乙烯性单体(b), 可举出如式(3)化合物:



其中, R_f^3 表示 CF_3 或 OR_f^4 (R_f^4 表示碳数 1~5 的全氟烷基)、六氟丙烯、氯三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟代(烷基乙烯基醚)类、六氟代异丁烯、



其中, X^2 都选自氢原子、氟原子、氯原子, n 都是 1~5 的整数。

另外, 除含有官能团的乙烯性单体(a) 和上述含氟乙烯性单体(b)外, 在不降低防水性、耐热性或不粘附性的范围内, 另外也可以再合不含氟的乙烯性单体共聚。这种情况下, 为不使防水性、耐热性降低, 不含氟的乙烯性单体优选选自碳数 5 以下的乙烯性单体, 具体可举出如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯等。

可用于本发明涂布用混合料的含氟乙烯性单体(A)的含有官能团的含氟乙烯性单体(a)的含有率, 可根据该组合物的金属氧化物溶胶(B-1)以及形成涂布膜的金属氧化物(B)的种类, 含有官能团的含氟聚合物(A)和金属氧化物溶胶(B-1)的组成比例、固形成分浓度、涂布膜中的含有官能团的含氟聚合物(A)的组成比例、以及目的或用途等进行适当选择, 优选 0.05~50 摩尔%, 更优选 0.1~20 摩尔%、特优选 0.1~10 摩尔%。

上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)的含有率, 若不足 0.05 摩尔%, 涂布用混合料的分散性不充分, 或者会凝析、或者会使涂膜后的涂布膜白化。另外, 涂布膜中的金属氧化物和分散于涂布膜中的含有官能团的含氟聚合物(A)的表面结合性不足, 由于摩擦等使含有官能团的含氟聚合物(A)脱落, 防水性等降低。

反之, 含有官能团的含氟乙烯性单体(a)的含有率, 若高于 50 摩尔%,

含有官能团的含氟聚合物容易失去本来所有的防水性，或者耐热性降低，在高温烘烤时容易发生热分解、着色、起泡、针孔等涂膜缺陷或防水性能降低。

以下所示为本发明涂布用混合料所用得含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)的优选例。

(I)含有官能团的含氟乙烯性单体(a) 0.05~50 摩尔%与四氟乙烯 50~99.95 摩尔%的聚合物(I)。例如具有官能团的聚四氟乙烯(反应性 PTFE)。

(II) 含有的含有官能团的含氟乙烯性单体(a) 相对于单体总量为 0.05~50 摩尔%，相对于除去了该(a)的单体后总量 85~99.7 摩尔%的四氟乙烯，与上述式(3)



[其中 R_f^3 表示 CF_3 或 OR_f^4 (R_f^4 是碳数 1~5 的全氟烷基)]所示的单体 0.3~15 摩尔%形成的聚合物。例如，具有官能团的四氟乙烯-全氟(烷基-乙烯基醚)聚合物(反应性 PFA)，或具有官能团的四氟乙烯-六氟丙烯聚合物(反应性 PEP)。

(III) 含有的含有官能团的含氟乙烯性单体(a) 相对于单体总量为 0.05~50 摩尔%，相对于除去了该(a)的单体后总量 40~80 摩尔%的四氟乙烯，乙烯 20~60 摩尔%、其它可共聚单体 0~15 摩尔%的聚合物(III)。例如具有官能团的乙烯-四氟乙烯聚合物(反应性 ETFE)。

另外作为上述具体例的含有官能团的含氟聚合物(A)由于具有 200 ℃ 以上的高熔点，由含有官能团的含氟聚合物(A)微粒分散得到的含有官能团的含氟乙烯聚合物(A)和金属氧化物(B)制成的涂布膜，在高温烘烤时也不熔融，在涂布膜中可保持微粒的形态，因此是优选的。

本发明中可用的含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)，可由上述含有官能团的含氟乙烯单体(a)和乙烯性单体(b)以共知的聚合方法共聚制得。其中主要用的有游离基共聚的方法。即，在聚合引发时，只要可以游离基方式进行，任何方法均可，例如可以有有机、无机游离基聚合引发剂、热、光或电离放射线等引发。聚合的种类也可用溶液聚合、本体聚合、悬浊聚

合、乳化聚合等。另外，分子量可通过聚合所用的单体浓度、聚合引发剂的浓度、链增长剂的浓度、温度等加以控制。生成的聚合物的组成可根据加入单体的组成而调控。

另外，本发明还涉及一种金属氧化物涂布膜，是由金属氧化物(B)基质和具有官能团的含氟聚合物(A)的微粒组成的，在该涂布膜中分散有该微粒。

本发明中所得的形成涂布膜基质的金属氧化物(B)优选由例如以金属的有机化合物或金属的无机化合物作为起始原料，在后述的溶剂(C)中水解、缩聚而得到者。

作为由此所得的金属氧化物(C)，可根据目的或用途而使用各种物质，例如可举出元素周期表中

Ia 族: Li、Na

Ib 族: Cu、

IIa 族: Ca、Sr、Ba、

IIb 族: Zn、

IIIa 族: Y、

IIIb 族: B、Al、Ga、

IVa 族: Ti、Zr、

IVb 族: Si、Ge、

Va 族: V、Ta、

Vb 族: P、Sb、

VIa 族: W、

镧系: La、Nd

等金属(M)的氧化物，此外，2价以上的金属时也可用烷基、含氟烷基、氨基或环氧基、羟基等具有官能团的亚烷基等有机基团(R)与金属直接结合的金属氧化物(R-MO)。更具体的金属氧化物如下文所述。

上述金属(M)，可根据目的、用途等进行种种选择，从形成透明且硬度高、具有耐久性的涂布膜方面来看，特优选选自 Si、Al、Ti 或 Zr 者。

本发明中，在后述基体材料上形成对涂布膜中的含有官能团的含氟乙

烯性聚合物(A)与金属氧化物(B)的比例(体积比), (A)/(B)为 1~85/99~15, 特别是从透明性、涂布膜强度方面来看, 优选 5~75/25~95。含有官能团的含氟聚合物(A)过多, 涂布膜的透明性有时会降低, 涂布膜有时会变脆。反过来, 过少, 防水性、不粘附性、防污性等含氟树脂原来优良的性能会降低。

本发明的涂布膜是采用所谓的溶胶-凝胶法制备的金属氧化物涂布膜, 可采用把上述含有官能团的含氟乙烯性树脂(A)的微粒和上述金属氧化物(B)的前体(凝胶化之前的水解产物或低分子缩合产物)以及溶剂(C)制成的涂布用混合料涂布在基体材料上而形成。

因此, 本发明也涉及上述涂布用混合料。

可用于本发明组合物的溶剂(C), 可以举出多种, 从可以均匀地调制金属氧化物溶胶(B-1)溶液的方面, 主要采用选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇等醇类, 以及用于促进水解的水。

此外, 采用不溶于上述溶剂的金属化合物作为金属氧化物溶胶(B-1)(即金属氧化物涂布膜)的起始原料时, 也可采用乙二醇、环氧乙烷、三乙醇胺、二甲苯等。另外, 为防止涂布膜的龟裂, 也可采用甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧六环、草酸、其它高沸点溶剂等。

本发明的涂布用混合料中, 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)、金属氧化物溶胶(B-1)和溶剂(C)的各组成成分的组成比例可根据目的、用途等适当选择, 优选相对于含有官能团的含氟聚合物(A)和金属氧化物溶胶(B-1)的总量, 有含有官能团的含氟聚合物(A)1~85重量%, 金属氧化物溶胶(B-1)15~99重量%, 更优选含有官能团的含氟聚合物(A)10~75重量%, 金属氧化物溶胶(B-1)25~90重量%。

另外, 含有官能团的聚合物(A)和金属氧化物溶胶(B-1)的总量占组合物的总量的 0.1~70重量%, 优选 0.5~50重量%。

本发明的涂布用混合料中含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)优选为微粒, 在涂布后的金属氧化物涂布膜中以微粒形态分散, 可使涂布膜具有优良的耐磨耗性和防水性。

含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)的微粒的平均粒径为 0.01~1.0 μ m

左右, 优选 $0.6\mu\text{m}$ 以下, 在此范围内, 特别需要透明性时, 优选 $0.4\mu\text{m}$ 以下, 此外, 需要涂布用混合料的分散稳定性、贮存稳定性以及涂布膜的透明性时, 最优选 $0.2\mu\text{m}$ 以下。

上述含有官能团的含氟聚合物(A)的微粒可采用多种方法制造, 从粒径小、可控制均匀度方面, 优选以乳化聚合法进行。此时, 可将由乳化聚合所得的含有官能团的含氟聚合物(A)的水性分散液与预先制备的金属氧化物溶胶(B-1)溶液直接混合, 或者通过在含有具有官能团的含氟聚合物(A)的水性分散液的溶剂中进行上述金属氧化物的水解、缩聚, 制得本发明的涂布用混合料。

本发明的涂布用混合料中可使用例如表面活性剂、颜料、染料、增稠剂等添加剂。

本发明的涂布膜, 包含含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)的微粒和金属氧化物溶胶(B-1)的上述涂布用混合料(溶胶溶液)可如后述涂布在玻璃、陶器等陶瓷或金属、合成树脂等各种基体材料上, 通过烘烤(凝胶化)(此即所谓溶胶-凝胶法), 进一步进行金属氧化物的缩聚, 形成硬质、高强度的金属氧化物(B)涂布膜, 该涂布膜中含氟聚合物(A)以粒子状均匀分散。

本发明的金属氧化物涂布膜, 由于含氟聚合物(A)的微粒在该涂布膜内部均匀分布, 即便涂布膜表面上被磨损、被刮削, 由于直到涂布膜内部的含氟树脂还能发挥其优良特性(防水性等), 因此其特性不会降低。

为使上述金属氧化物中有粒子均匀地分布, 优选上述烘烤在含氟聚合物(A)的熔点以下进行。不过, 采用熔融粘度高、不熔融的聚合物(例如 PTFE)微粒时, 只要不超过含氟聚合物(A)的分解温度, 也可以在熔点以上进行烘烤。

本发明的金属氧化物涂布膜, 可根据目的、用途各异, 为 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 。

本发明也涉及上述涂布膜的制备方法。上述涂布膜, 例如可以用选自金属烷氧化物、金属乙酰乙酸盐、金属羧酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物的至少 1 种作为起始原料、通过水解和缩合反应制得的金属氧化物溶胶(B-1)与含有由乳化聚合法得到的含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性

分散液而制造、

具有,

(1)将该金属氧化物溶胶(B-1)与该水性分散液混合, 制备涂布液的涂布液制备工序,

(2)将该涂布液涂布于基体材料上形成涂膜的涂膜形成工序和

(3)烘烤该涂膜, 形成分散有该具有官能团的含氟聚合物(A)的微粒的涂布膜的涂布膜形成工序。

(金属氧化物溶胶的调制)

上述金属氧化物溶胶(B-1)可由相应的金属烷氧化物、金属乙酰乙酸盐、金属羧酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物或其中至少2种以上水解、缩聚而调制。

其中, 金属烷氧化物由于富有反应性、水解和缩聚时容易生成具有金属-氧键的聚合物(金属氧化物), 因而是优选的。

如果没有合适的金属烷氧化物, 即合成有困难, 或金属烷氧化物(例如铜的烷氧化物)不溶于常用的水、醇等溶剂时, 可使用金属乙酰乙酸盐、金属醋酸盐等金属羧酸盐、羧酸盐等。

进一步, 如果没有合适的金属烷氧化物或其它有机金属化合物时, 也可使用金属硝酸盐或金属氯化物、金属氧化物等无机金属化合物。

金属烷氧化物是如 $M(OR)_n$ 所示的化合物(其中 M 表示金属, R 表示烷基, n 是相当于该金属化合价的数值), 一般金属 M 可根据最终所得的含有相应金属氧化物的涂布膜的目的、用途等适当选择, 烷基 R 可根据溶剂是否可溶, 决定水解反应性、缩聚反应性等, 根据目的适当选择。

金属烷氧化物具体例如:

$LiOC_2H_5$ 、 $NaOC_2H_5$ 、

$Cu(OC_2H_5)_2$ 、

$Ca(OC_2H_5)_2$ 、 $Sr(OC_2H_5)_2$ 、

$Ba(OC_2H_5)_2$ 、

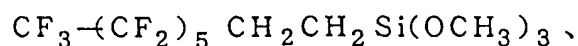
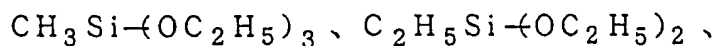
$Zn(OC_2H_5)_2$ 、

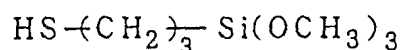
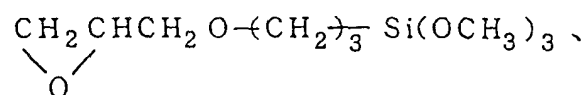
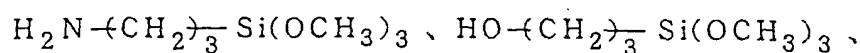
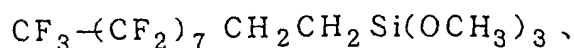
$Y(OC_4H_9)_3$ 、

$B(OCH_3)_3$ 、
 $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、
 $Al(iso-OC_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ 、
 $Ga(OC_2H_5)_3$ 、
 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、
 $Ti(iso-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、
 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、
 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、
 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、
 $Si(iso-OC_3H_7)_4$ 、 $Si(t-OC_4H_9)_4$ 、
 $Ge(OC_2H_5)_4$ 、
 $Pb(OC_4H_9)_4$ 、
 $P(OCH_3)_3$ 、 $Sb(OC_2H_5)_3$ 、
 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $Ta(OC_3H_7)_5$ 、
 $W(OC_2H_5)_6$ 、
 $La(OC_3H_7)_3$ 、 $Nb(OC_2H_5)_3$ 、
 $La[Al(iso-OC_3H_7)_4]_3$ 、
 $Mg[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、
 $Mg[Al(sec-OC_4H_9)_4]_2$ 、
 $Ni[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、
 $(C_3H_7O)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$ 、
 $Ba[Zr_2(OC_2H_5)_9]_2$

另外，作为金属烷氧化物，不仅有金属仅和烷氧基结合的化合物，也可采用烷氧基的一部分被甲基、乙基等烷基取代的化合物，含氟烷基取代的化合物，具有氨基、环氧基、羟基、巯基等官能团的亚烷基取代的化合物。

其具体例如：





此外,作为有机金属化合物,金属乙酰乙酸盐例如 $\text{Zr}(\text{COCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{In}(\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$, 金属羧酸盐例如 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Y}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ 等。

此外,作为无机金属化合物有金属硝酸盐例如 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、金属氯化物例如 ZrOCl_2 、 AlOCl , 金属氧化物例如 TiCl_4 等。另外,也可使用煅制氧化硅等金属氧化物,再溶胶化,用于溶胶-凝胶法。

调制金属氧化物溶胶(B-1)溶液时,首先从上述金属化合物中选择与目标的金属氧化物相应金属的金属化合物,将其用醇溶剂溶解。此时,期望使金属化合物在上述溶剂中均匀溶解,优选可溶的金属化合物。

向上述金属化合物的溶液中加入水和酸或碱作为催化剂,发生水解、缩聚,生成金属氧化物的粒子,得到金属氧化物溶胶(B-1)溶液。

上述作为催化剂的酸,一般可用例如盐酸、硫酸、硝酸、醋酸、氢氟酸等,上述作为催化剂的碱例如优选可在处理后挥发去除的氨。

调制金属氧化物溶胶溶液时的反应温度因金属的种类、所用金属化合物的种类、目标溶胶的聚合度而各异,一般为室温~100℃、优选室温~80℃左右,固形成分含量优选0.5~50重量%。

此外,根据情况,也可以不加水或催化剂,以空气中的水分通过缓慢地水解、缩聚而调制金属氧化物溶胶(B-1)。

(含有官能团的含氟聚合物(A)的水性分散液的调制)

与金属氧化物溶胶(B-1)混合的含有官能团的含氟聚合物(A)的微粒可采用多种方法制备。

具体例如:

(甲)将通过悬浊聚合法等制得的含有官能团的含氟聚合物(A)的粉末微粉碎,与表面活性剂等同时加入金属氧化物溶胶(B-1)的溶液,均匀混合的方法(此时,可与分散液同时得到后述的涂布液);

(乙)可以采用在通过乳化聚合法聚合同时制备含有官能团的含氟聚合物(A)的水性分散液(此时,可以直接与金属氧化物溶胶(B-1)混合)等的方法,不过从生产率和品质角度(小粒径化、均匀粒径化)出发,优选调制乳化聚合法得到的水性分散液,在水性分散液的状态直接混合入金属氧化物溶胶(B-1)溶液。混合的含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液,固形成分通常为1~70重量%,优选5~50重量%。

(涂布液的调制工序)

作为调制包含含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的金属氧化物溶胶(B-1)溶液(涂布液)的方法,可采用以下任意方法:

(甲)在包含含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液的醇溶液中使金属化合物水解和缩聚,形成金属氧化物溶胶(B-1),从而制得涂布液的方法。

(乙)将预先已水解、缩聚的金属氧化物溶胶(B-1)与包含含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液混合,从而制得涂布液的方法。

本发明人等发现包含含有官能团的含氟聚合物(A)微粒的水性分散液由于该聚合物具有的官能团的效果,对于醇及其它的非水溶剂具有高度的分散稳定性,在根据上述任意方法制备涂布液时,微粒不发生沉降或凝析。涂布时也可根据先行步骤、目的膜厚、基体材料的种类或形状等对涂布液中固形成分的浓度进行调整,也可通过添加增稠剂等对涂布液的粘度进行调整。

(涂布工序)

根据目的或用途,不仅可涂布在玻璃或金属上,也可涂布在树脂、陶瓷等各种下述的基体材料上。

作为涂布方法,可采用浸渍、旋转涂布、喷涂、刷涂、辊涂法等各种公知的涂布方法。

(烘烤工序)

将涂膜烘烤，形成分散有含有官能团的含氟聚合物(A)的微粒的涂布膜。通常，在烘烤之前，先进行去除水或溶剂的干燥工序。干燥通常在室温~100℃，优选室温~80℃左右进行。

烘烤可因目的、用途、含有官能团的含氟聚合物(A)的种类而各异，在100℃以上，低于含有官能团的含氟聚合物(A)的分解温度进行，优选在150℃以上，低于含有官能团的含氟聚合物的熔点进行。在100℃以下进行时，金属氧化物的缩聚(凝胶化)不能充分进行，交联不充分，难以得到高硬度、高强度的涂布膜。

另外，超过含有官能团的含氟聚合物(A)的分解温度，不仅会起泡、着色，也会失去防水性等含氟树脂的优良特性。

另外，为使由金属氧化物(B)和含有官能团的含氟聚合物(A)微粒构成的涂布膜中含有官能团的含氟聚合物(A)呈粒子状分布，烘烤优选在含有官能团的含氟聚合物(A)的熔点以下进行。不过，采用熔融粘度高、不熔融的聚合物(例如PTFE之类)微粒时，只要不超过含氟聚合物(A)的分解温度，也可以在熔点以上进行烘烤。

本发明的具有官能团的涂布用混合料，是由(A)含有官能团的含氟聚合物微粒和(B)金属氧化物和(C)溶剂组成的。由于上述微粒具有防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性，可以形成多功能性涂布用混合料，将该组合物在基体材料上涂布、烘烤，可以在基体材料上形成防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性特别优良的涂布膜。

本发明中，作为含有官能团的含氟聚合物微粒(A)，一般含氟聚合物的水接触角为80度以上，优选95度以上。由金属氧化物(B)和含有官能团的含氟聚合物(A)形成的涂布膜中，为保持该微粒的形状，优选在高温的烘烤工序不热分解或熔融的含氟聚合物，详细地说为熔点150℃以上，优选200℃以上，特优选250℃以上。

特别的，作为获得防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性优良的涂布膜的含氟聚合物(A)，具体优选上述的聚合物(I)、

(II)、(III)等。

上述含氟聚合物(A)中,含有官能团的含氟乙烯性单体(a)的含有比例,特优选 0.1~10 摩尔%。

根据本发明,由于上述涂布膜具有防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性,由上述涂布膜和基体材料可以得到多功能性复合材料。因此,本发明还涉及上述多功能性复合材料。

本发明中,作为可形成涂布膜的基体材料,可举出金属性基体材料、非金属性基体材料、合成树脂基体材料等。

金属性基体材料中的金属包括金属和 2 种以上金属的合金、金属氧化物、金属氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐等金属盐。其中金属和金属氧化物、合金类从结合性方面更优选。

金属性基体材料的具体例如铝、铁、镍、钛、钼、镁、锰、铜、银、铅、锡、铬、铍、钨、钴等金属或金属化合物以及上述 2 种以上的合金。

合金类的具体例如炭素钢、Ni 钢、Cr 钢、Ni-Cr 钢、Cr-Mo 钢、不锈钢、硅钢、波莫合金等合金钢, Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mg 等铝合金,黄铜、青铜、硅青铜、硅黄铜、锌白铜、镍青铜等铜合金,镍-锰(D 镍)、镍-铝(Z 镍)、镍-硅、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金(Monel metal)、康铜、镍铬铬镍铁合金(nichrome inconel)、哈斯特洛伊耐蚀高镍合金等镍合金。

对于铝类金属,可使用纯铝、铝氧化物、Al-Cu 系、Al-Si 系、Al-Mg 系、Al-Cu-Ni-Mg 系、Al-Si-Cu-Ni-Mg 系合金,高铝合金等铸造用或伸展用铝合金。

作为铁系金属,可使用纯铁、氧化铁、炭素钢、Ni 钢、Cr 钢、Ni-Cr 钢、Cr-Mo 钢、不锈钢、硅钢、波莫合金、耐磁化钢、磁钢、铸铁等。

另外,为防止金属腐蚀,可在金属表面以电镀、熔融镀、渗铬处理、渗硅处理、渗铝处理、粉锌镀、喷镀等形成其它金属的涂布膜,或以磷酸盐处理形成磷酸盐涂布膜,或以阳极氧化或加热氧化等形成金属氧化物,进行电化学防腐,由此得到的基体材料也可用于粘合。

此外,为进一步提高与涂布膜的结合性,还可在金属表面以磷酸盐、

硫酸、铬酸、草酸等进行化学处理，或进行喷砂处理、喷砂打光、喷砂清理、研磨、纸刮痕(paper scratch)、金属丝刮痕(wire scratch)、发丝处理等表面粗糙化处理，以美观为目的，也可在金属表面进行着色、印刷、蚀刻等。

另外，上述铝或铝合金时，为提高表面的防腐蚀、表面硬化、结合性能力，也采用表面通过采用苛性钠、草酸、硫酸、铬酸进行了阳极氧化形成氧化膜的材料(耐酸铝)进行其它的上述表面处理。

此外，与上述相同，表面镀了其它金属的材料，例如熔融镀锌钢板、合金化熔融镀锌钢板、镀铝钢板、镀锌镍钢板、锌铝钢板等，渗透法、喷镀法形成的其它金属的涂布膜，铬酸类或磷酸类化学处理或者加热处理形成的氧化膜的材料，进行电防腐的材料(例如电镀钢板)也可以。

作为非金属性无机材料，例如玻璃类、陶器、瓷器等。

玻璃类的组成没有特别限制，例如石英玻璃、铅玻璃、碱玻璃、无碱玻璃等。

作为合成树脂基体材料，例如丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、人造大理石、耐热工程塑料、热固性树脂等。

本发明中，上述基体材料的形状可为片状、薄膜、切片、管状，板、管、棒之外的异型，从产品加工性优选与最终产品相同形状或与最终产品相近的形状。

根据上述所得的本发明多功能性复合材料，由于不仅具有防水性，而且具有防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性，此外含有官能团的含氟乙烯性聚合物微粒(A)在与其有良好表面结合性的基质金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散，而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度、和结合性，根据用途可作为各种功能性复合材料，或者用于特定物品的复合材料，可在多种方面得到应用。以下，对本发明的多功能性复合材料的实施方案进行详细说明，但本发明并不限于此。

实施方案 1(防水性复合材料)

长久以来，在有水的场所，例如厨房所用的炊事机具或食具等，期望

使其清洗时表面附着的水分易于干燥或掸去,即期望使用防水性材料。另外,在汽车领域,为了使雨天保持良好的视界,要掸去车窗玻璃和后视镜上附着的水滴,期望在上述部位使用防水性材料。

作为防水性材料最常用者为含氟类材料,特别是含氟树脂,目前仍在使用。

然而上述含氟树脂由于其优良的不粘附性,具有在金属或玻璃等基体材料上结合性不足的本质缺陷。

对于上述要求,例如炊事机具使用的复合材料,耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、滑动性、耐大气腐蚀性、表面性能(不粘附性、低摩擦性等)、电绝缘性等优良的含氟聚合物可使用在炊具或加热板等厨具的加热面等的上面。然而含氟聚合物由于其出色的不粘附性,对金属表面的亲和性不足,必须采用(1)使用粘合剂;(2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻,使表面具有凸凹,产生锚接(anchor)效果。

不过,采用(1)的使用粘合剂法,由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂,而且(2)的使表面具有凸凹的方法,表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙,对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响,具有美观性的问题。而且,即便开发出了透明的粘合剂,由于构成加热烹调面等的含氟聚合物柔软,例如长时间使用或者用刮刀或刷子等清洗时表面的表面出现伤痕,降低了透明度或美观性,此外,例如前车窗玻璃的雨刷等的磨耗而使含氟聚合物本来的不粘附性或防水性降低。

为解决上述问题,尝试向含氟聚合物制成的涂布膜中添加玻璃类或铝类的无机填充材料,使其具有硬度,但涂布膜或者变脆,或者透明性或美观性降低,最主要的,防水性本身也要下降。

对于上述问题,提出了上述多种方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特开平 6-329442 号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述,根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到透明度优良,

而且不粘附性、耐磨耗性、耐热性、疏油性、耐伤性优良的防水性涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的防水性复合材料, 由于第 1, 可长时间保持优良的防水性, 第 2 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面结合性的金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散, 而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及结合性, 第 3 由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的耐热性、耐磨耗性、耐伤性、不粘附性、防水性和抗菌性, 可用于各种物品、机器或用具、建材等。

根据本发明, 可提供一种防水性复合材料, 其基体材料表面具有含氟乙烯性聚合物(A)的微粒在金属氧化物(B)层中分散而得到的涂布膜, 上述含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)是由:(a) 含有至少选自羟基、羧基、羧酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的不具有上述官能团的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%共聚得到的。

根据本发明, 还可提供一种上述防水性复合材料, 其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体, 式(1)中, Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X¹可以相同或不同, 表示氢原子或氟原子, R_f表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基、碳数 1~40 的含氟羟基亚烷基、碳数 1~40 的含有醚基的含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的羟基亚烷基。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(I)的上述防水性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(II)的上述防水性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(III)的上述防水性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述防

水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是非金属性无机基体材料的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是玻璃基体材料的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是混凝土的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是水泥的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是瓷砖的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是陶板的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述防水性复合材料。

另外，根据本发明，可提供采用上述防水性复合材料制成的汽车用玻璃。

本发明的防水性复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载作为原则，以下说明其特优选方案。

作为本发明的防水性复合材料的基体材料，上述基体材料之中，通常采用铝、不锈钢、铁、钛等的钢板、以及上述材料以熔融镀锌、镀铝等方法的镀层钢板，铬酸、磷酸等氧化处理的化学处理钢板、进行阳极氧化处理的耐酸处理钢板作为金属性基体材料。

此外,非金属性基体材料,通常采用结晶化玻璃、发泡玻璃、热吸收玻璃、复层玻璃等玻璃类基体材料,瓷砖、大性陶板、陶瓷板、砖等陶瓷工业材料,花岗岩、大理石等天然石料,高强度混凝土、玻璃纤维强化混凝土(GRC)、碳纤维强化混凝土(CFRC)、轻量气泡发泡混凝土(ALC)、复合 ALC 等混凝土类基体材料,挤出成型水泥、复合成型水泥等水泥类基体材料,其它如石棉水泥板、空心(ホ-口-)钢板等。

另外,作为合成树脂基体材料,可用聚碳酸酯、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂、人造大理石(主体为不饱和聚酯树脂、丙烯酸类树脂)、其它如涂布有氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、或聚氨酯树脂的涂布钢板等。

其中,要求透明性的部分通常采用非金属性基体材料的玻璃类,合成树脂基体材料的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

上述防水性复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所用的机器或器具的种类和部位而异,为 $0.01\sim 100\mu\text{m}$, 优选 $0.01\sim 50\mu\text{m}$, 特优选 $0.02\sim 20\mu\text{m}$ 。

适于采用本发明防水性复合材料的机器或器具、建材按领域具体列举部分如下,本发明不仅限于此。

[1] 炊事机器和炊事用具(也包括食具)

炊事机器和用具对防水性特别有要求。以下举出其代表性的例子,但不限于此。

① 罐和锅

(a) 电水壶等电热锅的内面及其内盖等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对于水锈的防污性)、耐热水性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(b) 燃气和电饭煲以及具有掏米器具的饭煲等的内锅内面及其内盖等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对饭粒、锅巴)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

② 炊事机械

(a)煎锅、绞棒、炊事用·家用混合器、笨篱、菜刀、面包用板、面包用翻转片、面包用分割包装机等的表面以及槽和米桶等的内面，上述混合器的叶片等。

其中，本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对锅巴、嘎巴的污物)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以金属刮刀等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)家用电动食品粉碎机、电动食品压榨机(crasher)、厨房用电动绞肉机、厨房用电动搅和机(blender)、厨房用电动混合机等电动食物处理机等的内面以及叶片

其中，本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对菜汁或肉汁)、防污性可以特别有效地被利用。

③燃气灶台

(a)组合有煤气罐的燃气炉具等的燃气炉具的上板、侧面、表面和其中承受汁水碟的表面等

其中，本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对油污等)、防污性、耐热性和透明性(颜色、外观等美观性)可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

④烤箱、烘炉等烘烤炉具类

(a)经营用烘烤箱、电烘烤箱(包含经营用的)、经营用带保温箱的电烘烤箱、经营用炊事烘烤箱、经营用炊事烤炉等烘烤炉(厨房用炉具)、经营用烤面包炉、家用自动烤面包器等面包烤炉、吐司机、面包烤炉等电动烘烤炉具和经营用电子烤箱、电子烘烤炉具等电子烤炉的内面(金属部分)以及烤箱用烤盘等

其中，本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对油或焦等)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刮刀、刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中烘烤炉具类门窗的内面等

其中，本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性、防污性、

耐热性和透明性以及电子烤箱的情况下耐辐射线性可以特别有效地被利用。

⑤ 锅和釜

(a)玻璃锅、松饼锅、铝锅、电炒锅、电天麸罗锅、电压力锅和电压力长柄炖锅等锅或釜的内面等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对焦、嘎巴、炒锅、天麸罗锅中的油等)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刮刀、刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中锅和釜的盖等

其中,本发明的防水性复合材料除上述(a)中的性质外,其透明性可以特别有效地被利用。

⑥ 垃圾处理机

家用炊事下脚处理机、有机垃圾堆肥化装置等炊事下脚(废弃物)处理机的内面等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性和防污性可以特别有效地被利用。

⑦ 其它加热炊事机器

(a)加热板的加热面和盖等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对焦、嘎巴)、耐热性和对盖子来说的透明性可以特别有效地被利用。而且可以改善以金属刮刀等引起的磨耗、伤痕等引起的性能降低,外观恶化。

(b)电磁炉、电磁灶等电磁炊具的炊事面等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性、耐热性和透明性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(c)经营用食品蒸具等电动蒸具的内面、门窗内部和盖等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性、防污性、耐热性和耐蒸汽性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(d)经营用煮面条机的内面和盖等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性、防污性、耐热性和耐热水性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨损、伤痕等状况。

(e)经营用烹饪烤具的内面、内面(金属部分)、开门内面和烤炉用盘

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性(对焦、嘎巴的污物)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等引起的磨损、伤痕等状况。

(f)经营用洗碗碟机等的内面等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性、防污性、和耐热水性可以特别有效地被利用。

(g)经营用保温箱的内面和开门内面等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防水性、不粘附性、防污性、透明性和耐热性可以特别有效地被利用。

此外,本发明的防水性复合材料可优选应用的,除上述以外还有如下炊事用具。

作为上述① (b)范围的产品,煮粥机、饭煲等

作为上述② (a)范围的产品,各种烹调用具(切片用等)、烹调工具、烹饪机械用具、烹调用装置(食品用等)、烹调用铁板、烹调机器和设备、烤肉用具、食品加工机械器具(带有加压装置等)、巧克力制造机和附带的原料处理用调温器具等。

作为上述② (b)范围的产品,合成烹调机、蔬菜切片机、食物切片机、去皮机、切丁机、食物切断机、切肉机、切肉片机、切肉排机、切断-混合机、混合机、食物混合机、搅和机(ブレン)、苹果处理机、连续切蛋机、豆腐切断食品成型机、蘸面包粉机、洗菜机等。

作为上述③范围的产品,炉灶(ロ-レンジ)、台式炉具(テブルコンロ)、电炉、燃气炉、燃气灶台、电灶台等。

作为上述④范围的产品,燃气保温炉(salamander)、电保温炉、对流烤箱(コンベクションオーブン)、面包烤炉等

作为上述⑤范围的产品，中式锅、单柄锅、双柄锅、燃气炸锅、天麸罗炸锅、滤油器具、面条锅、转锅等

作为上述⑦范围的产品，煮饺子机、电磁炉、燃气蒸锅、蒸汽蒸锅等
[2]建材

建材对防水性特别有要求。以下举出各种建材的代表性的例子，表示对防水性增强的效果。

① 建筑用玻璃

建筑用玻璃、建筑用磨光平板玻璃(窗玻璃)、色玻璃窗、防风玻璃、具有调节遮光比例功能的玻璃等。

其中，本发明的防水性复合材料具有的透明性、防飞散性、防污性、难燃性可以特别有效地被利用。

② 外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(金属制)

(a)除墙用金属制外装饰建材之外，金属性建筑材料、建筑用金属制内外装饰板、金属制栅栏、金属制花砖、金属制建筑板等

(b)除金属制屋顶材料之外，太阳能系统的内藏屋顶材料等

(c)金属制开门之外，金属制编网(格子)、金属制百叶窗、金属制栅栏、金属制门廊(建筑用)

(d)金属制百页窗(野外用、室外用)、落水管、窗框、套窗等

(e)除金属制天花板之外，金属制地板砖、氯乙烯装饰板表面涂布的金属制壁板等

(f)其它汽车用金属制车用设备、普通的金属制美术品等

其中，本发明的防水性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)可以特别有效地被利用。

③ 外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(非金属无机产品)

(a)贴有扇状或瓷砖或小片状天然石的混凝土块、段状或表面由橡胶材料构成的混凝土预制板、GRC(纤维增强混凝土)制墙体材料等可被增强的混凝土板

(b)表面为装饰砖式的水泥等水泥挤出成型产品

(c)人造石材等建筑用石材

(d)建筑用瓷砖、彩釉瓷砖、地板砖、陶瓷瓷砖和陶瓷制外边瓷砖(ボ-
タ-)

(e)非金属制建筑用外装饰材料、建筑材料、建筑用板和建筑用壁砖
等建筑用以及墙壁用外装饰材料

(f)太阳能系统的内藏陶瓷制屋顶材料等屋顶材料

(g)墓碑、墓标等墓石

(h)石、混凝土或大理石制小像、小立像、像、胸像和其它美术品

其中,本发明的防水性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、防水
性、透明性(美观性)、加工性、密合性、对于上述(c)另外还有耐磨耗性、
对于上述(g)和(h)还有防风化性可以特别有效地被利用。

④外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(树脂性)

(a)地板和天花板等

(b)格子、水落管、包括室内用的百叶窗和窗等

(c)混凝土用塑料制的板

(d)建筑用密封垫圈

(e)具有防虫、防紫外线、阻热和防飞散薄膜的帘子、覆盖以及遮阳
等

(f)太阳能系统的内置塑料制塑料制屋顶材料

(g)具有石制或表面有类石制表面的氯乙烯制的地板材料

(h)具有缝隙且可排水的组合式聚氯乙烯制装饰砖

(i)合成树脂制窗框

(j)副斜杆(カウンタ-)、家具、门槛、壁板、防溅背板(バックスプラッ
シュ)、踢脚板(ほぼ木)、浴室和淋浴室等外壁用的装饰板

(k)洗脸池、淋浴室、卫生间、厕所、移动式简易厕所、简易公共厕
所等组合单元

(l)桑拿浴室、车库等组合单元

其中,本发明的防水性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明
性(美观性)、耐水性、加工性、密合性可以特别有效地被利用。

⑤外墙材料和屋顶材料

(a)制造家庭用具用木材、胶合板、木制板条等建筑用木材板和装饰板等

(b)木制栅栏、室内用门和木制窗框等

(c)在胶合板内面贴有橡胶弹性材料形成的木制建材

(d)木制的建筑用组合单元(セツト)

其中,本发明的防水性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑥家具

(a)玻璃展柜(ショーケース)、小手推车、商品陈列用小车、商品陈列用镶板、商品陈列台、运送食品用小车、花台等

(b)棚架、屏风、桌子、长椅子和整理衣柜用棚板等

(c)金属制或各种材料制成的电话盒。

其中,本发明的防水性复合材料具有的防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性上述(c)中另外还需要的防贴纸附着性、密合性、耐磨耗性可以特别有效地被利用。

⑦家用或经营用住宅设备

(a)灶台、烤箱罩和换气罩等

(b)集中供热用、换气装置用和空调装置等用的金属制管道

其中,本发明的防水性复合材料具有的防污性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑧住宅设备机械

(a)带有厨房用烤箱(烤炉)、洗涤池等的整体厨房

(b)电、燃气和燃油热水器(包括快速热水器)

(c)上妆用洗面台、洗面化妆台、家用洗发机、具有洗发功能的洗面化妆台、洗面台用洗面器、带有顶板的洗面器和出窗式洗面台等洗面台

(d)水洗便器、车用小性便器、小便器、带有测定尿成分的便器和幼儿便器等便器、带有温水清洗功能的便器、具有脱臭装置的便座等便座、以及水洗便器用水箱

其中,本发明的防水性复合材料具有的防污性、美观性(透明性)、

加工性、耐磨耗性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(e)包括淋浴室、家用桑拿浴室和经营用桑拿浴室等的浴室用贴面、简易浴盆和带有气泡发生装置的浴盆等浴盆、浴盆配置的把手、肥皂盒等浴室用家具

(f)其它如自动扶梯和电梯(包括个人住宅用的)等

其中,本发明的防水性复合材料具有的防污性、美观性(透明性)、加工性、上述(a)、(b)和(e)中另外还需要的耐热性、上述(c)、(e)中另外还需要的耐磨耗性、上述(f)中另外还需要的光滑性或防锈性可以特别有效地被利用。

⑨土木

(a)公共汽车站用站牌、街道用路标和护栏用标志等标识

(b)发行式信号机和机械式信号机等信号机

(c)各种材料制成的护栏

(d)各种材料制成的电杆

(e)隔音壁

(f)其它建筑用或构筑用塑料制混凝土模框架

其中,本发明的防水性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性、加工性、密合性、上述(f)中另外脱模性可以特别有效地被利用。

[3]汽车

构成汽车的各部件很多也在有雨水或洗车时流水时对防水性有要求。以下对具有防水性要求的汽车部件的防水效果举例说明,本发明也涉及这些部件和汽车。

①汽车用玻璃

适用部位: 前窗玻璃之外还有窗用玻璃、气窗(サンルーフ)用玻璃、入热玻璃等

基体材料: 玻璃、聚碳酸酯

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

其中,本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性、对刮水器等

的耐磨耗性、耐擦伤性、耐大气腐蚀性可以特别有效地被利用。

②汽车用镜

适用部位: 后视镜之外还有车厢镜、车门镜等

基体材料: 镜子、玻璃

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

其中, 本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性、耐擦伤性等可以特别有效地被利用。

③汽车车体

适用部位: 车身侧面、机罩、顶板、挡泥板、稳定气翼(spoiler)、保险杠等

基体材料: 钢板、丙烯酸类树脂的涂布面、聚丙烯(PP)、聚氨酯、聚酯

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

其中, 本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性、耐磨耗性、耐擦伤性等可以特别有效地被利用。

④灯和灯盖

适用部位: 头灯、闪光式方向指示灯、刹车灯、车幅灯、雾灯、倒车灯用的等盖或电灯泡本身

基体材料: 玻璃、聚碳酸酯

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

其中, 本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性、耐擦伤性等可以特别有效地被利用。

[4]其它

①电(火)车用玻璃

适用部位: 窗玻璃外表面

基体材料: 玻璃

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料

其中, 本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性等效果可以特别有效地被利用。

②绝缘子、导电弓

适用部位: 表面

基体材料: 陶器

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料

其中, 本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性、耐擦伤性、绝缘性等可以特别有效地被利用。

③电灯泡、电灯罩材料

适用部位: 灯泡表面、覆盖材料表面、罩表面

基体材料: 玻璃、PP、聚碳酸酯

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料

其中, 本发明的防水性复合材料具有的透明性、防污性、耐擦伤性绝缘性等可以特别有效地被利用。

防水性复合材料之中, 特别是将其涂布在玻璃上, 可以得到硬度高、透明的高防水性的玻璃。本发明的具有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒和金属氧化物(B)组成的防水性涂布用混合料涂布在玻璃上, 得到具有形成了分散有该防水性微粒的涂布膜的防水性玻璃, 透明性、耐磨耗性特别优良, 例如用于汽车用前窗玻璃时, 即便有刮水器等造成的磨耗, 其防水性也不容易降低。

用于形成本发明的防水性玻璃的防水性涂布用混合料的优选形态, 例如优选含氟聚合物(A)为上述具有防水性的微粒、即选自上述(I)、(II)或(III)的微粒, 金属氧化物(B)以烷氧基硅烷等硅烷化合物经水解、缩聚得到的硅凝胶为主要成分、视情况含有Al、Zr、Ti等的氧化物, 溶剂(C)选自醇类、水。

以含有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒和硅凝胶作为主要成分的组合物,按上述调制方法调制,涂布于玻璃上,烘烤可得到本发明的防水性玻璃。

作为基体材料的玻璃,可采用选自硅酸玻璃、硅酸碱玻璃、铅碱玻璃、钠石灰玻璃、钾石灰玻璃、钡玻璃等硅酸盐玻璃、含有 B_2O_3 和 SiO_2 的硼硅酸玻璃、含有 P_2O_5 的磷酸盐玻璃等。

此外,也可以用着色玻璃、强化玻璃、夹层玻璃、镜用玻璃等。为使玻璃表面在平滑状态时也能充分密合,并进一步提高与防水性涂布膜的密合性,可采用氢氟酸处理、等离子体蚀刻(プラズマエッチング),在表面形成了细小的凸凹的玻璃。

本发明的防水性玻璃的防水性涂布膜,例如可以是由含有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒与二氧化硅(SiO_2)形成的涂布膜,在涂布膜中分散有含有官能团的含氟聚合物(A)的防水性微粒。

防水性涂布膜中含有官能团的含氟聚合物(A)的含量相对于涂布膜总量为 5~85 重量%、二氧化硅的含量为 15~95 重量%,优选含有官能团的含氟聚合物(A)的含量为 10~80 重量%、二氧化硅的含量为 20~90 重量%。

上述防水性涂布膜的厚度可因目的用途而异,为 $0.01\sim 2\mu m$ 、优选 $0.02\sim 1\mu m$,特优选 $0.1\sim 1\mu m$ 。

实施方案 2(防污性复合材料)

在外墙或屋顶等外装饰建筑材料、内墙、天井、地板等内装饰建材、外用材料等建筑建材等,由于被灰尘或排烟等附着、在食品的加工或加热时由于炊事机器或食具上附着有食物的油、或者以静电复印机为代表的使用调色剂的办公设备被调色剂、指纹附着,此外换气扇等家电制品被灰尘、烟油、油等附着,因而损害了其本身的功能,对美观也有损害,期望使其在易被附着的部位具有防污性材料。

相对于上述要求,具体来说,例如现有的建筑用玻璃、各种内外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料等建材,标识、信号机、护栏、电杆和隔音壁等土木用部件,由于暴露在周围环境中,要求对于灰尘、废气、或雨痕

等具有防污性、透明性、美观性等。此外，各种家具、燃气灶台或烤箱罩等厨房用设备、整体厨房(システムキッチン)、洗面台、厕所或浴室等住宅设备机器，要求具有耐热性、对油、嘎巴或水垢等具有不粘附性和防污性。本发明的实施方案2中，上述产品均称为“建材”，构成上述建材的基体材料是由玻璃、金属、水泥、合成树脂或混凝土构成的，其表面也可以不进行任何处理，不过相对于上述要求，建材用的复合材料，耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、耐大气腐蚀性、表面性能(不粘附性、低摩擦性等)、电绝缘性等优良的含氟聚合物可应用在各种建材的表面。然而含氟聚合物由于其出色的不粘附性，对金属等基体材料表面的亲和性不足，必须采用(1)使用粘合剂；或(2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻，使表面具有凸凹，产生锚接(anchor)效果。

不过，采用(1)的使用粘合剂法，由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂，而且、(2)的使表面具有凸凹的方法，表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙，对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响，具有美观性的问题。而且，即便开发出了透明的粘合剂，由于构成建材表面等的含氟聚合物一般比较柔软，例如长时间使用或者用刷子等清洗时涂布膜的表面出现伤痕，降低了透明度或美观性，或者由于磨损而使含氟聚合物本来的耐大气腐蚀性、防污性、防水性或防污性、不粘附性降低。此外由于柔软，在用于外装饰用建材时，垃圾或灰尘、污物等容易嵌进涂布膜中，因此容易附着污物，有时很难去除。

为尝试解决上述问题，向含氟聚合物制成的涂布膜中添加玻璃类或铝类等无机填充材料，使其具有硬度，然而涂布膜又产生或者变脆、或者透明性或美观性降低的问题。

另外，在雨天等把车窗玻璃和后视镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界，使玻璃具有防水性而进行了种种的研究，考虑上述研究也可适用于需要防污性的领域。

因此，引用了上述的方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特开平 6-329442

号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述, 根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到透明度优良, 而且耐磨耗性、耐热性、防水防油性、耐擦伤性优良的防污性涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的防污性复合材料, 由于第 1, 可长时间保持优良的防污性, 第 2 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面亲和性的基质金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散, 而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及粘合性, 第 3 由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的耐热性、耐大气腐蚀性、耐磨耗性、耐擦伤性、不粘附性、防水性和抗菌性, 可用于各种机器或用具、建材等。

根据本发明, 可提供防污性复合材料, 其中基体材料表面有(A)由(a)至少 1 种具有选自羟基、羧基、羧酸盐、羧酸酯基和环氧基之中的至少一种官能团的含有官能团的含氟乙烯性单体的 0.05~50 摩尔%与

(b)至少一种不含有上述官能团的可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%

共聚得到的含有官能团的含氟乙烯性聚合物的微粒在(B)金属氧化物中分散的涂布膜。

此外, 根据本发明, 上述防污性复合材料, 其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)为至少 1 种式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体, 式(1)中, Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X¹可以相同或不同, 表示氢原子或氟原子, R_f表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基、碳数 1~40 的含氟羟基亚烷基、碳数 1~40 的含有醚基的含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的含氟羟基亚烷基。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(I)的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述

聚合物(II)的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(III)的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是非金属性无机基体材料的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述非金属性无机基体材料是玻璃、混凝土、水泥、瓷砖或陶板的上述防污性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述防污性复合材料。

本发明的防污性复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载为原则, 以下说明其特优选方案。

作为本发明的防污性复合材料, 上述基体材料之中, 通常采用铝、不锈钢、铁、钛等的钢板、以及上述材料以熔融镀锌、镀铝等方法的镀层钢板, 铬酸、磷酸等氧化处理的化学处理钢板、进行阳极氧化处理的耐酸处理钢板作为金属性基体材料。

此外, 作为非金属性基体材料, 通常采用结晶化玻璃、发泡玻璃、热反射玻璃、热吸收玻璃、复层玻璃等玻璃类基体材料, 瓷砖、大性陶板、陶瓷镶板、砖等陶瓷工业材料, 花岗岩、大理石等天然石料, 高强度混凝土、玻璃纤维强化混凝土(GRC)、碳纤维强化混凝土(CFRC)、轻量气泡发泡混凝土(ALC)、复合 ALC 等混凝土类基体材料, 挤出成型水泥、复合成型水泥等水泥类基体材料, 其它如石棉水泥板、空心钢板等。

另外,作为合成树脂基体材料,可用聚碳酸酯、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂、人造大理石(主体为不饱和聚酯树脂、丙烯酸类树脂)、其它涂布如氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、或聚氨酯树脂的涂布钢板等。

其中,要求透明性的部分通常采用非金属性无机基体材料的玻璃类,合成树脂的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

上述防污性复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所用的机器或器具而异,为 $0.01\sim 100\mu\text{m}$,优选 $0.01\sim 70\mu\text{m}$,特优选 $0.02\sim 50\mu\text{m}$ 。

适于采用本发明防污性复合材料的机器或器具、建材按领域具体列举部分如下,本发明不仅限于此。

[1] 炊事机器和炊事用具(也包括食具)

炊事机器和用具对防污性特别有要求。以下举出其代表性的例子,但不限于此。

① 罐和锅

(a) 电水壶等电热锅的内面及其内盖等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对水锈)、耐热水性、和抗菌性可以特别有效地被利用。

(b) 燃气和电饭煲以及具有掏米器具的饭煲等的内锅内面及其内盖等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对饭粒、锅巴)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

② 炊事机械

(a) 煎锅、绞棒、炊事用·家用混合器、笨篱,菜刀、面包用板,面包用翻转片、面包用分割包装机等的表面以及槽和米桶等的内面,上述混合器的叶片等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对锅巴、嘎巴的污物)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以金属刮刀等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b) 家用电动食品粉碎机、电动食品压榨机(crasher)、厨房用电动绞

肉机、厨房用电动搅和机(blender)、厨房用电动混合机等电动食物处理机等的内面以及叶片

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对菜汁或肉汁)可以特别有效地被利用。

③ 燃气灶台

(a)组合有煤气罐的炉具等的燃气炉具的上板、侧面、表面和其中承受汁水碟的表面等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对油污等)、耐热性和透明性(颜色、外观等美观性)可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨损、伤痕等引起的性能降低。

④ 烤箱、烘炉等烘烤炉具类

(a)经营用烘烤箱、电烘烤箱(包含经营用的)、经营用带保温箱的电烘烤箱、经营用炊事烘烤箱、经营用炊事烤炉等烘烤炉(厨房用炉具)、经营用烤面包炉、家用自动烤面包器等面包烤炉、吐司机、面包烤炉等电动烘烤炉具和经营用电子烤箱、电子烘烤炉具等电子烤炉的内面(金属部分)以及烤箱用烤盘等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对油或焦等)、耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刮刀、刷子等清洗时涂布膜的磨损、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中烘烤炉具类门窗的内面等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性、耐热性和透明性以及电子烤箱的情况下耐辐射线性可以特别有效地被利用。

⑤ 锅和釜

(a)玻璃锅、松饼锅、铝锅、电炒锅、电天麸罗锅、电压力锅和电压力长柄炖锅等锅或釜的内面等

其中,本发明的防污性复合材料具有的防污性(对焦、嘎巴的污物、炒锅和天麸罗锅的油等)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨损、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中锅和釜的盖等

其中，本发明的防污性复合材料除上述(a)中的性质外，其透明性可以特别有效地被利用。

⑥ 垃圾处理机

家用炊事下脚处理机、有机垃圾堆肥化装置等炊事下脚(废弃物)处理机的内面等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性可以特别有效地被利用。

⑦ 其它加热炊事机器

(a) 加热板的加热面和盖等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性(对焦、嘎巴的污物)、耐热性和对盖子来说的透明性可以特别有效地被利用。而且可以改善以金属刮刀等引起的磨耗、伤痕等引起的性能降低，外观恶化。

(b) 电磁炉、电磁灶等电磁炊具的炊事面等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性、耐热性和透明性可以特别有效地被利用，而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(c) 经营用食品蒸具等电动蒸具的内面内窗和盖等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性、耐热性和耐蒸汽性可以特别有效地被利用，而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(d) 经营用煮面条机的内面和盖等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性、耐热性和耐热水性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(e) 经营用烹饪烤具的内面、内面(金属部分)、开门内面和烤炉用盘

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性(对焦、嘎巴的污物)和耐热性可以特别有效地被利用，而且可以改善以刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(f) 经营用洗碗碟机等内面等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性和耐热水性可以特别有效地被利用。

(g) 经营用保温箱的内面和开门内面等

其中，本发明的防污性复合材料具有的防污性、透明性和耐热性可以特别有效地被利用。

此外，本发明的防污性复合材料可优选应用的，除上述以外还有如上述实施方案1所述相同的炊事用具。

[2]OA 相关机器

OA 相关机器除了使用调色剂的部分之外，还有香烟的烟、垃圾、指纹、灰尘等原因产生的污渍，令人厌恶的部分很多。以下所示为其代表例，但不仅限于此。

(1)电子复印机、传真机、文字处理机、打印机、其它具有印刷功能的机器

适用使用调色剂或用于调色剂附着部分的材料。例如以下各种：

① 固定辊

(a)单色用

基体材料：铝或 SUS 制成

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料，可获得防污性、耐久性、耐热性优良的固定辊，由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

(b)彩色、单色共用

基体材料：金属以硅橡胶或聚氨酯橡胶被覆，然后涂布脱模硅油而得

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料，可获得防污性、纸脱离性、耐磨耗性优良的定影辊，由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

② 加压辊(彩色、单色共用)

基体材料：金属以硅橡胶或聚氨酯橡胶被覆而得

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料，可获得防污性、耐磨耗性优良的加压辊，由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

③ 带电辊(彩色、单色共用)

基体材料: 由聚氨酯橡胶而得

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料, 可获得防污性、纸脱离性、耐磨耗性优良的带电辊, 由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

④转印辊(彩色、单色共用)

基体材料: 由聚氨酯橡胶而得

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料, 可获得防污性、纸脱离性、耐磨耗性、弹性优良的转印辊, 由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑤转印带(彩色、单色共用)

基体材料: 由聚酰亚胺而得

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料, 可获得防污性、耐磨耗性优良的转印辊, 由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑥分离爪和固定轴承(表面)

基体材料: 由耐热性树脂(例如聚苯硫(PPS)、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺、聚甲醛(POM)、或聚醚-醚酮(PEEK)等)制成

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料, 可获得防污性、耐磨耗性、送纸性优良、不易使辊受伤的分离爪和低摩擦性、耐磨耗性、耐热性优良的轴承, 由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑦排纸滚轮和排纸导向件

基体材料: 树脂(例如 PPS、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺、POM 或 PEEK 等)制成

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料, 可获得防污性、耐磨耗性优良的进纸滚轮和进纸导轨, 由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑧阴极射线管、液晶显示板和等离子体显示器(前面)

基体材料: 玻璃

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料

采用本发明的防污性复合材料可获得透明性、对灰尘或指纹的防污性优良的阴极射线管、液晶显示板和等离子体显示器,而且即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑨接触玻璃件(クンタクトガラス)

基体材料: 玻璃

采用由上述基体材料制成的本发明防污性复合材料,可获得透明性、对灰尘或指纹的防污性、对修正液、油墨等防污性优良的接触玻璃件,由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良,即使不使用底漆制造加工性也优良。

[3]建材

建材对防污性特别有要求。以下举出各种建材的代表性的例子,表示对防污性增强的效果。

①建筑用玻璃

除建筑用玻璃外、建筑用磨光平板玻璃(窗玻璃)、色玻璃窗、防风玻璃、具有调节遮光比例功能的玻璃等。

其中,本发明的防污性复合材料具有的透明性、不粘附性、难燃性可以特别有效地被利用。

②外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(金属制)

(a)除墙用金属制外装饰建材之外,金属性建筑材料、建筑用金属制内外装饰镶板、金属制栅栏、金属制花砖、金属制建筑板等

(b)除金属制屋顶材料之外,太阳能系统的内藏屋顶材料等

(c)金属制开门之外,金属制编网(格子)、金属制百叶窗、金属制栅栏、金属制廊柱(建筑用)

(d)金属制百页窗(野外用、室外用)、落水管、窗框、套窗等

(e)除金属制天花板之外,金属制地板砖、表面涂布氯乙烯装饰板的金属制壁板等

(f)其它汽车用金属制车用设备、普通的金属制美术品等

其中,本发明的防污性复合材料具有的耐大气腐蚀性、不粘附性、透明性(美观性)可以特别有效地被利用。

③外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(非金属无机产品)

(a)贴有扇状或成为瓷砖或小片状天然石的混凝土块、段状或表面由橡胶材料构成的混凝土预制板、GRC(纤维增强混凝土)制墙体材料等可被增强的混凝土板

(b)表面为装饰砖式的水泥等水泥挤出成型产品

(c)人造石材等建筑用石材

(d)建筑用瓷砖、彩釉瓷砖、地板砖、陶瓷瓷砖和陶瓷制外边瓷砖(ボタ-)

(e)非金属制建筑用外装饰材料、建筑材料、建筑用板和建筑用壁砖等建筑用以及墙壁用外装饰材料

(f)太阳能系统的内藏陶瓷制屋顶材料等屋顶材料

(g)墓碑、墓标等墓石

(h)石、混凝土或大理石制小像、小立像、像、胸像和其它美术品

其中,本发明的防污性复合材料具有的耐大气腐蚀性、不粘附性、防水性、透明性(美观性)、加工性、密合性、对于上述(c)另外还有耐磨耗性、对于上述(g)和(h)还有防风化性可以特别有效地被利用。

④外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(树脂性)

(a)地板和天花板等

(b)格子、水落管、包括室内用的百叶窗和窗等

(c)混凝土用塑料制的镶板

(d)建筑用密封垫圈

(e)具有防虫、防紫外线、阻热和防飞散薄膜的帘子、覆盖以及遮阳等

(f)具有石制或表面有类石制表面的氯乙烯制的地板材料

(g)太阳能系统的内置塑料制屋顶材料

(h)具有缝隙且可排水的组合式聚氯乙烯制装饰砖

(i)合成树脂制窗框

(j)副斜杆、家具、门槛、壁板、防溅背板、踢脚板、浴室和淋浴室等外壁用的装饰板

(k)洗脸池、淋浴室、卫生间、厕所、移动式简易厕所、简易公共厕所等组合单元

(l)桑拿浴室、车库等组合单元

其中,本发明的防污性复合材料具有的耐大气腐蚀性、不粘附性、透明性(美观性)、耐水性、加工性、密合性可以特别有效地被利用。

⑤外墙材料和屋顶材料

(a)制造家庭用具用木材、胶合板、木制板等建筑用木材板和装饰板等

(b)木制栅栏、室内用门和木制窗框等

(c)在胶合板内面贴有橡胶弹性材料形成的木制建材

(d)木制的建筑用组合单元

其中,本发明的防污性复合材料具有的耐大气腐蚀性、不粘附性、透明性(美观性)、耐水性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑥家具

(a)玻璃展柜、小手推车、商品陈列用小车、商品陈列用板、商品陈列台、运送食品用小车、花台等

(b)棚架、屏风、桌子、长椅子和整理衣柜用棚板等

(c)金属制或各种材料制成的电话盒。

其中,本发明的防污性复合材料具有的不粘附性、透明性(美观性)、耐水性、加工性上述(c)中另外还需要的防贴纸附着性、密合性、耐磨耗性可以特别有效地被利用。

⑦家用或经营用住宅设备

(a)灶台、烤箱罩和换气罩等

(b)集中供热用、换气装置用和空调装置等用的金属制管道

其中,本发明的防污性复合材料具有的不粘附性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑧住宅设备机械

(a)带有厨房用烤箱(烤炉)、洗涤池等的整体厨房

(b)电、燃气和燃油热水器(包括快速热水器)

(c)上妆用洗面台、洗面化妆台、家用洗发机、具有洗发功能的洗面化妆台、洗面台用洗面器、带有顶板的洗面器和出窗式洗面台等洗面台

(d)水洗便器、车用小性便器、小便器、带有测定尿成分的便器和幼儿便器等便器、带有温水清洗功能的便器、具有脱臭装置的便座等便座、以及水洗便器用水箱

其中,本发明的防污性复合材料具有的不粘附性、美观性(透明性)、加工性、耐磨耗性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(e)包括淋浴室、家用桑拿浴室和经营用桑拿浴室等的浴室用贴面、简易浴盆和带有气泡发生装置的浴盆等浴盆、浴盆配置的把手、肥皂盒等浴室用家具

(f)其它如自动扶梯和电梯(包括个人住宅用的)等

其中,本发明的防污性复合材料具有的不粘附性、美观性(透明性)、加工性、上述(a)、(b)和(e)中另外还需要的耐热性、上述(c)~(e)中另外还需要的耐磨耗性、上述(f)中另外还需要的光滑性或防锈性可以特别有效地被利用。

⑨ 土木

(a)公共汽车站用站牌、街道用路标和护栏用标志等标识

(b)发行式信号机和机械式信号机等信号机

(c)各种材料制成的护栏

(d)各种材料制成的电杆

(e)隔音壁

(f)其它建筑用或构筑用塑料制混凝土模框架

其中,本发明的防污性复合材料具有的耐大气腐蚀性、不粘附性、透明性、加工性、密合性、上述(f)中另外脱模性可以特别有效地被利用。

[4]汽车相关器材(包括两轮车辆)

可防止大气中的污物、泥、灰尘、油等对汽车的车体、窗玻璃等外装饰材料污染,对于内装饰材料也有与对上述住宅设施同样的效果。此

外, 轮子、镜子、灯等部件也有同样的效果。

①汽车车体

适用部位: 车体表面、保险杠、稳定气翼

基体材料: 丙烯酸类树脂的涂布面、钢板、PP、聚氨酯、聚酯

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对灰尘、排烟的防污性、透明性、美观性、耐擦伤性。

②汽车窗

适用部位: 前窗玻璃、侧窗玻璃、气窗玻璃、电(火)车车辆玻璃

基体材料: 玻璃

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果: 对灰尘、排烟的防污性、防水性、透明性、对窗刷等的耐磨耗性。

③灯(头灯、指示灯、闪光式方向指示灯等)

适用部位: 灯罩表面、电灯泡本身

基体材料: 聚碳酸酯、玻璃

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对灰尘、排烟的防污性、防水性、透明性、耐擦伤性。

④汽车内装饰材料

适用部位: 仪表板、前板、背板、行李箱

基体材料: 聚氨酯、PP

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果: 对香烟的烟雾、灰尘、指纹的防污性、透明性、美观性。

⑤ 镜子类

适用部位: 后视镜、车厢镜

基体材料: 玻璃

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对灰尘、排烟的防污性、透明性、美观性。

⑥ 车轮

适用部位: 表面

基体材料: 铝、铸铁、PP、ABS、PA、PC、PPE、合金类

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对尘土、泥的防污性、对石头等的耐磨耗性、透明性、美观性。

[5] 家电制品

上述厨房用住宅设备所用的家电设备之外,各种家电产品有污染问题的部位,其部件可使用。其代表例如下列:

① 空调机(包含冷暖气室)

适用部位: 室内机的吹出口、室外机外壳、铝散热片、叶片

基体材料: PP、铝、电镀钢板、镀锌钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果: 对灰尘、排烟、烟油等的防污性、易清洁(ふきとり)性、透明性、美观性、加工性。

② 换气扇

适用部位: 叶片、框架、罩

基体材料: PP、铝、电镀钢板、镀锌钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对油污、嘎巴的防污性、透明性、美观性、加工性
对刷子等的耐磨耗性、耐擦伤性。

③电灯泡(或其罩)

适用部位: 电灯泡表面、盖、罩的表面

基体材料: 玻璃、PP

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对灰尘、排烟的防污性、透明性、耐擦伤性。

④冰箱

适用部位: 外表面、内表面

基体材料: PP、铝、SUS、电镀钢板、镀锌钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对食物、调味品的防污性、嘎巴的易清洁性、透明性、美观性、加工性。

[6]其它

①绝缘子、导电弓

适用部位: 表面

基体材料: 陶器

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 对灰尘或排烟的防污性、耐擦伤性、加工性

②螺栓

适用部位: 表面

基体材料: 铁、SUS

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果: 防污性、防污性、耐冲击性、加工性

实施方案 3(不粘附性复合材料)

在进行食品原料的加工或加热的烹调机器或食具、或者以静电复印机为代表的使用调色剂的办公机器、以及换气扇等家电制品，被食品原料或调色剂、油等在其部分上附着，结果损害了机器原来的功能或美观，强烈希望在上述有附着可能的部位使用不粘附性材料。

作为防水性材料最常用者为含氟类材料，特别是含氟树脂，目前仍在使用。

然而上述含氟树脂在使用时，由于其优良的不粘附性，具有在金属或玻璃等基体材料上亲和性不足的本质缺陷。

对于上述要求，例如厨具使用的复合材料，耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、滑动性、耐大气腐蚀性、表面性能(不粘附性、低摩擦性等)、电绝缘性等优良的含氟聚合物可使用在饭煲或加热板等炊事机器的加热面等的上面。然而含氟聚合物由于其出色的不粘附性，对金属表面的亲和性不足，必须采用(1)使用粘合剂；(2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻，使表面具有凸凹，产生锚接(anchor)效果。

不过，采用(1)的使用粘合剂法，由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂，而且(2)的使表面具有凸凹的方法，表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙，对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响，具有美观性的问题。而且，即便开发出了透明的粘合剂，由于构成加热烹调面等的含氟聚合物柔软，例如长时间使用或者用刮刀或刷子等清洗时表面的表面出现伤痕，降低了透明度或美观性。

对解决上述问题的尝试有向含氟聚合物制成的涂布膜中加入玻璃系或铝系无机填充材料而使之具有硬度的方法，但存在涂布膜或是变脆、或者透明性或美观性降低的问题。

另外，为了在下雨天把车窗玻璃和后视镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界，使玻璃具有防水性而进行了种种的研究，可以认为上述研究在寻求不粘附性的领域也可以利用。

因此，借鉴了上述各种方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特

开平 6-329442 号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述, 根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到透明度优良, 而且耐磨耗性、耐热性、防水疏油性、耐伤性优良的不粘附性涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的不粘附性复合材料, 由于第 1, 可长时间保持优良的防水性, 第 2 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面亲和性的基质金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散, 而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及亲和性, 第 3 由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的耐热性、耐磨耗性、耐伤性、防污性、防水性和抗菌性, 可用于各种机器或用具、建材等。

根据本发明, 可提供一种不粘附性复合材料, 其基体材料表面具有含氟乙烯性聚合物(A)的微粒在金属氧化物(B)层中分散而得到的涂布膜, 上述含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)是由:(a) 含有至少选自羟基、羧基、碳酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%和(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的不具有上述官能团的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%共聚得到的。

根据本发明, 还可提供一种上述不粘附性复合材料, 其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体, 式(1)中, Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X¹ 可以相同或不同, 表示氢原子或氟原子, R_f 表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基、碳数 1~40 的含氟羟基亚烷基、碳数 1~40 的含有醚基的含氟亚烷基或碳数 1~40 的含有醚键的含氟羟基亚烷基。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(I)的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(II)的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(III)的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是玻璃基体材料的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述不粘附性复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是陶瓷器的上述不粘附性复合材料。

本发明的不粘附性复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载作为原则, 以下说明其特优选方案。

作为本发明的不粘附性复合材料的基体材料, 可采用上述的任意基体材料, 特别常用的, 例如金属基体材料:

① 冷轧钢板

② 镀层钢板, 例如镀锌钢板、或镀锌合金钢板、镀铝钢板、或镀铝合金钢板、镀铬钢板(TFS)、镀镍钢板、镀铜钢板、电镀钢板等

③ 铝板

④ 钛板

⑤ 不锈钢板等。

此外, 要求透明性的部分通常采用陶瓷性基体材料的玻璃类, 合成树脂性在体材料的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

上述不粘附性复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所用的机器或

器具种类或部位而异，为 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ ，优选 $0.01\sim 50\mu\text{m}$ ，特优选 $0.02\sim 20\mu\text{m}$ 。

适于采用本发明不粘附性复合材料的机器或器具、建材按领域具体列举部分如下，本发明不仅限于此。

[1] 炊事机器和炊事用具(也包括食具)

炊事机器和用具中使用的粘附性的由或食品材料很多，对不粘附性有特别要求。以下举出其代表性的例子，但不限于此。

① 罐和锅

(a) 包括电水壶等电热锅的内面及其内盖等

其中，本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对于水锈的防污性)、耐热水性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(b) 燃气和电饭煲以及具有掏米器具的饭煲等的内面及其内盖等

其中，本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对饭粒、锅巴)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

② 炊事机器

(a) 煎锅、绞棒、炊事用·家用混合器、茼蒿，菜刀、面包用板，面包用翻转片、面包用分割包装机等的表面以及槽和米桶等的内面，上述混合器的叶片等

其中，本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对锅巴、嘎巴的污物)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以金属刮刀等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b) 家用电动食品粉碎机、电动食品压榨机、厨房用电动绞肉机、厨房用电动搅和机、厨房用电动混合机等电动食物处理机等的内面以及叶片

其中，本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对菜汁或肉汁)和防污性可以特别有效地被利用。

③ 燃气灶台

(a) 组合有煤气罐的炉具等的燃气炉具的上板、侧面、表面和其中承受汁水碟的表面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对油污等)、耐热性和透明性(颜色、外观等美观性)可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

④烤箱、烘炉等烘烤炉具类

(a)经营用烤箱、电烤箱(包含经营用的)经营用带保温箱的电烘烤箱、经营用炊事烘烤箱、经营用炊事烤炉等烘烤炉(厨房用炉具)、经营用烤面包炉、家用自动烤面包器等面包烤炉、吐司机、面包烤炉等电动烘烤炉具和经营用电子烤箱、电子烘烤炉具等电子烤炉的内面(金属部分)以及烤箱用烤盘等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对油或焦等)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刮刀、刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中烘烤炉具类门窗的内面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性、耐热性和透明性以及电子烤箱的情况下耐辐射线性可以特别有效地被利用。

⑤锅和釜

(a)玻璃锅、松饼锅、铝锅、电炒锅、电天麸罗锅、电压力锅和电压力长柄炖锅等锅或釜的内面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对焦、嘎巴、炒锅和天麸罗锅中的油等)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以刮刀、改善以刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中锅和釜的盖等

其中,本发明的不粘附性复合材料除上述(a)中的性质外,其透明性可以特别有效地被利用。

⑥垃圾处理机

家用炊事下脚处理机、有机垃圾堆肥化装置等炊事下脚(废弃物)处理机的内面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性和防污性可以特别有效地被利用。

⑦其它加热炊事机器

(a)加热板的加热面和盖等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对焦、嘎巴的污物)、耐热性和对盖子来说的透明性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等引起的磨耗、伤痕等引起的性能降低,外观恶化。

(b)电磁炉、电磁灶等电磁炊具的炊事面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性、耐热性和透明性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(c)经营用食品蒸具等电动蒸具的内面、门窗内部和盖等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性、防污性、耐热性和耐蒸汽性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(d)经营用煮面条机的内面和盖等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性、防污性、耐热性和耐热水性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(e)经营用烹饪烤具的内面、内面(金属部分)、开门内面和烤炉用盘

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性(对焦、嘎巴的污物)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(f)经营用洗碗碟机等的内面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性、防污性、和耐热水性可以特别有效地被利用。

(g)经营用保温箱的内面和开门内面等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的不粘附性、防污性、透明性和耐热性可以特别有效地被利用。

此外,本发明的防污性复合材料可优选应用的,除上述以外还有如上述实施方案1所述相同的炊事用具。

[2]OA 相关机器

OA 相关机器除了使用调色剂的部分之外, 其它被灰尘附着的部分很多。以下所示为其代表例, 但不仅限于此。

(1) 电子复印机、传真机、文字处理机、其它具有印刷功能的机器
适用使用调色剂或用于调色剂附着部分的材料。例如以下各种:

① 固定辊

(a) 单色用

采用由铝或 SUS 等金属基体材料制成的辊形本发明不粘附性复合材料, 可获得调色剂不粘附性、耐热性优良的固定辊, 由于本发明的涂布膜粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。而且表面硬度高, 耐磨耗性等耐久性也优良。

(b) 彩色、单色共用

基体材料: 金属以硅橡胶或聚氨酯橡胶被覆, 然后涂布脱模硅油而得

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料、管或薄片

本发明不粘附性复合材料, 可获得调色剂不粘附性、纸脱离性、耐磨耗性优良的定影辊, 由于本发明的涂布膜粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

② 加压辊(彩色、单色共用)

基体材料: 金属以硅橡胶或聚氨酯橡胶被覆而得

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料, 可获得调色剂不粘附性、耐磨耗性优良的加压辊, 由于本发明的涂布膜粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

③ 带电辊(彩色、单色共用)

基体材料: 由聚氨酯橡胶而得

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料, 可获得调色剂不粘附性、纸脱模性、耐磨耗性优良的带电辊, 由于本发明的涂布膜粘合性优良, 即使不使用底漆制造加工性也优良。

④ 转印辊(彩色、单色共用)

基体材料：由聚氨酯橡胶而得

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料，可获得调色剂不粘附性、纸脱模性、耐磨耗性、弹性优良的转印辊，由于本发明的涂布膜粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑤ 转印带(彩色、单色共用)

基体材料：由聚酰亚胺而得

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料，可获得调色剂不粘附性、耐磨耗性优良的转印辊，由于本发明的涂布膜粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑥ 分离爪和固定轴承(表面)

基体材料：由耐热性树脂(例如 PPS、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺 POM、或 PEEK 制成

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料，可获得调色剂不粘附性、耐磨耗性、送纸性优良、不易使辊受伤的分离爪和低摩擦性、耐磨耗性、耐热性优良的轴承，由于本发明的涂布膜粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

⑦ 排纸滚轮和排纸导向件

基体材料：树脂(例如 PPS、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺、POM 或 PEEK 等)制成

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料，可获得防污性、耐磨耗性优良的进纸滚轮和进纸导轨，由于本发明的涂布膜粘合性优良，即使不使用底漆制造加工性也优良。

另外，由于本发明的不粘附性复合材料具有特别良好的透明性，故可用于以下的 OA 相关机器用的部件上。

⑧ 阴极射线管、液晶显示板和等离子体显示器(前面)

采用本发明的不粘附性复合材料可获得透明性、对灰尘或指纹的不粘附性和防污性优良的阴极射线管、液晶显示板和等离子体显示器，而且即使不使用底漆制造加工性也优良。另外，表面硬度高、耐磨耗性、耐伤性优良。

⑨接触玻璃件(表面)

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料,可获得透明性、对灰尘或指纹的不粘附性和防污性、对修正液、油墨等不粘附性优良的接触玻璃件,由于本发明的涂布膜粘合性优良,即使不使用底漆制造加工性也优良。另外,表面硬度高、耐磨耗性、耐伤性优良。

[3]建材

建材对不粘附性特别有要求。以下举出各种建材的代表性的例子,表示对不粘附性增强的效果。

①建筑用玻璃

除建筑用玻璃外、建筑用磨光平板玻璃(窗玻璃)、色玻璃窗、防风玻璃、具有调节遮光比例功能的玻璃等。

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的透明性、防污性、难燃性可以特别有效地被利用。

②外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(金属制)

(a)除墙用金属制外装饰建材之外,金属性建筑材料、建筑用金属制内外装饰镶板、金属制栅栏、金属制花砖、金属制建筑板等

(b)除金属制屋顶材料之外,太阳能系统的内藏屋顶材料等

(c)金属制开门之外,金属制编网(格子)、金属制百叶窗、金属制栅栏、金属制门廊(建筑用)

(d)金属制暗缝(野外用、室外用)、落水管、窗框、套窗等

(e)除金属制天花板之外,金属制地板砖、氯乙烯装饰板表面涂布的金属制壁板等

(f)其它汽车用金属制车用设备、普通的金属制美术品等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)可以特别有效地被利用。

③外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(非金属无机产品)

(a)贴有扇状或成为瓷砖或小片状天然石的混凝土块、段状或表面由橡胶材料构成的混凝土预制板、GRC(纤维增强混凝土)制墙体材料等可被增强的混凝土板

(b)表面为装饰砖式的水泥等水泥挤出成型产品

(c)人造石材等建筑用石材

(d)建筑用瓷砖、彩釉瓷砖、地板砖、陶瓷瓷砖和陶瓷制外边瓷砖等瓷砖

(e)非金属制建筑用外装饰材料、建筑材料、建筑用镶板和建筑用壁砖等建筑用以及墙壁用外装饰材料

(f)太阳能系统的内藏陶瓷制屋顶材料等屋顶材料

(g)墓碑、墓标等墓石

(h)石、混凝土或大理石制小像、小立像、像、胸像和其它美术品

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、防水性、透明性(美观性)、加工性、密合性、对于上述(c)另外还有耐磨耗性、对于上述(g)和(h)还有防风化性可以特别有效地被利用。

④外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(树脂性)

(a)地板和天花板等

(b)格子、水落管、包括室内用的百叶窗和窗等

(c)混凝土用塑料制的板

(d)建筑用密封垫圈

(e)具有防虫、防紫外线、阻热和防飞散薄膜的帘子、覆盖以及遮阳等

(f)具有石制或表面有类石制表面的氯乙烯制的地板材料

(g)太阳能系统的内置塑料制塑料制屋顶材料

(h)具有缝隙且可排水的组合式聚氯乙烯制装饰砖

(i)合成树脂制窗框

(j)副斜杆、家具、门槛、壁板、防溅背板、踢脚板、浴室和淋浴室等外壁用的装饰板

(k)洗脸池、淋浴室、卫生间、厕所、移动式简易厕所、简易公共厕所等组合单元

(l)桑拿浴室、车库等组合单元

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透

明性(美观性)、耐水性、加工性、密合性可以特别有效地被利用。

⑤外墙材料和屋顶材料

(a)制造家庭用具用木材、胶合板、木制镶板等建筑用木材板和装饰板等

(b)木制栅栏、室内用门和木制窗框等

(c)在胶合板内面贴有橡胶弹性材料形成的木制建材

(d)木制的建筑用组合单元

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑥家具

(a)玻璃展柜、小手推车、商品陈列用小車、商品陈列用板、商品陈列台、运送食品用小車、花台等

(b)棚架、屏风、桌子、长椅子和整理衣柜用棚板等

(c)金属制或各种材料制成的电话盒。

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性,上述(c)中另外还需要的防贴纸附着性、密合性、耐磨耗性可以特别有效地被利用。

⑦家用或经营用住宅设备

(a)灶台、烤箱罩和换气罩等

(b)集中供热用、换气装置用和空调装置等用的金属制管道

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的防污性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑧住宅设备机械

(a)带有厨房用烤箱(烤炉)、洗涤池等的整体厨房

(b)电、燃气和燃油热水器(包括快速热水器)

(c)上妆用洗面台、洗面化妆台、家用洗发机、具有洗发功能的洗面化妆台、洗面台用洗面器、带有顶板的洗面器和出窗式洗面台等洗面台

(d)水洗便器、车用小性便器、小便器、带有测定尿成分的便器和幼儿便器等便器、带有温水清洗功能的便器、具有脱臭装置的便座等便座、

以及水洗便器用水箱

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的防污性、美观性(透明性)、加工性、耐磨耗性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(e)包括淋浴室、家用桑拿浴室和经营用桑拿浴室等的浴室用贴面、简易浴盆和带有气泡发生装置的浴盆等浴盆、浴盆配置的把手、肥皂盒等浴室用家具

(f)其它如自动扶梯和电梯(包括个人住宅用的)等

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的防污性、美观性(透明性)、加工性、上述(a)、(b)和(e)中另外还需要的耐热性、上述(c)~(e)中另外还需要的耐磨耗性、上述(f)中另外还需要的光滑性或防锈性可以特别有效地被利用。

⑨ 土木

(a)公共汽车站用站牌、街道用路标和护栏用标志等标识

(b)发行式信号机和机械式信号机等信号机

(c)各种材料制成的护栏

(d)各种材料制成的电杆

(e)隔音壁

(f)其它建筑用或构筑用塑料制混凝土模框架

其中,本发明的不粘附性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性、加工性、密合性、上述(f)中另外脱模性可以特别有效地被利用。

[4] 家电制品(除炊事机器以外)

除炊事用家电外的其它家电产品,有对污物、灰尘、油等需要不粘附性的部位很多。其代表例如下列:

① 换气扇(叶片、窗、盖等)

基体材料: 树脂(PP等)、铝、电镀钢板、镀锌钢板等

采用由上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料,可以有效利用对油污、嘎巴等的优良的不粘附性、清洗性,特别是透明性、美观性优良,而且可以改善对刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

② 空调机(室内机的吹出口、过滤器、室外机外壳、铝散热片、螺旋

浆等)

基体材料: 树脂(PP 等)、铝、电镀钢板、镀锌钢板等

采用上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料, 其对灰尘、排烟、烟油等的防污性、易清洁性可以特别有效的利用, 特别是透明性、美观性、加工性得到改善。

③冰箱

基体材料: 树脂(PP 等)、铝、SUS、电镀钢板、镀锌钢板等

采用上述基体材料制成的本发明不粘附性复合材料, 其对食物、调味品的污渍、嘎巴的优良不粘附性、易清洁性可以有效的利用, 特别是透明性、美观性、加工性得到改善。

实施方案 4(耐大气腐蚀性复合材料)

长久以来, 在建筑用玻璃、各种内外墙体材料、屋顶材料和内外装饰材料等建材, 标识、信号机、护栏、电杆或隔音壁等土木用部件等, 由于是暴露在外界环境中使用, 要求其表面具有特别的耐大气腐蚀性, 而且对于灰尘, 排气废气或雨痕等具有防污性、透明性、美观性。构成上述建材的基体材料是由玻璃、金属、陶瓷、合成树脂或混凝土等形成的, 有其表面没有进行过任何处理的产品, 但对于上述要求, 对用于建材的复合材料, 可以在建材表面运用具有优良耐大气腐蚀性、耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、表面特性(不粘附性、低摩擦性等)、电绝缘性等优良的含氟聚合物。然而, 上述含氟树脂由于其优良的不粘附性, 在金属等基体材料上粘着性不足, 必须采用(1)使用粘合剂; (2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻, 使表面具有凸凹, 产生锚接效果。

不过, 采用(1)的使用粘合剂法, 由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂, 而且(2)的使表面具有凸凹的方法, 表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙, 对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响, 具有美观性的问题。而且, 即便开发出了透明的粘合剂, 由于含氟聚合物柔软, 用在外装饰用建材的时候, 垃圾、灰尘、污物等容易嵌进涂布膜中, 因此容易弄脏、而且不易清除, 有时降低了透明度或美观性。

对解决上述问题的尝试有向含氟聚合物制成的涂布膜中加入玻璃系

或铝系无机填充材料而使之具有硬度的方法,但存在涂布膜或是变脆、或者透明性或美观性降低的问题。

另外,为了在下雨天把车窗玻璃和后视镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界,使玻璃具有防水性而进行了种种的研究,可以认为上述研究在寻求耐大气腐蚀性的领域也可以利用。

对于上述问题,借鉴了上述多种方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特开平 6-329442 号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述,根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到透明度优良,而且耐磨耗性、耐热性、防水疏油性、耐伤性优良的耐大气腐蚀性涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的耐大气腐蚀性复合材料,由于第 1,可长时间保持优良的耐大气腐蚀性,第 2 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面亲和性的基质金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散,而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及亲和性,第 3 由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的耐热性、耐磨耗性、耐伤性、防污性、防水性和抗菌性,可用于各种物品、机器或用具、建材等。

根据本发明,可提供一种耐大气腐蚀性复合材料,其基体材料表面具有含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)的微粒在金属氧化物(B)层中分散而得到的涂布膜,上述含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)是由:(a)含有至少选自羟基、羧基、碳酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%,(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的不具有上述官能团的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%共聚得到的。

根据本发明,还可提供一种上述耐大气腐蚀性复合材料,其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体，式(1)中，Y表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基，X和X¹可以相同或不同，表示氢原子或氟原子，R_f表示碳数1~40的2价含氟亚烷基或碳数1~40的含氟羟基亚烷基、碳数1~40的含有醚基的含氟亚烷基或碳数1~40的含有醚键的含氟羟基亚烷基。

另外，根据本发明，可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(I)的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(II)的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(III)的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是非金属性无机基体材料的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是玻璃基体材料的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是混凝土的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是水泥的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是瓷砖的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述基体材料是陶板的上述耐大气腐蚀性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述耐大气腐蚀性复合材料。

本发明的耐大气腐蚀性复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载为原则,以下说明其特优选方案。

作为本发明的耐大气腐蚀性复合材料,上述基体材料之中,通常采用铝、不锈钢、铁、钛等的钢板、以及上述材料以熔融镀锌、镀铝等方法的镀层钢板,铬酸、磷酸等氧化处理的化学处理钢板、进行阳极氧化处理的耐酸处理钢板作为金属性基体材料。

此外,作为非金属性基体材料,通常采用结晶化玻璃、发泡玻璃、热反射玻璃、热吸收玻璃、复层玻璃等玻璃类基体材料,瓷砖、大性陶板、陶瓷板、砖等陶瓷工业材料,花岗岩、大理石等天然石料,高强度混凝土、玻璃纤维强化混凝土(GRC)、碳纤维强化混凝土(CFRC)、轻量气泡发泡混凝土(ALC)、复合 ALC 等混凝土类基体材料,挤出成型水泥、复合成型水泥等水泥类基体材料,其它如石棉水泥板、空心钢板等。

另外,作为合成树脂基体材料,可用聚碳酸酯、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂、人造大理石(主体为不饱和聚酯树脂、丙烯酸类树脂)、其它涂布氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、或聚氨酯树脂的涂布钢板等。

其中,要求透明性的部分通常采用非金属性无机基体材料的玻璃类,合成树脂的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

上述耐大气腐蚀性复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所用的机器或器具或部位而异,为 0.01~100 μm ,优选 0.1~70 μm ,特优选 1~50 μm 。

适于采用本发明耐大气腐蚀性复合材料的机器或器具、建材按领域具体列举部分如下,本发明不仅限于此。

[1]建材

建材由于暴露在日光和风雨之下,多数对耐大气腐蚀性特别有要求。以下举出各种建材的代表性的例子,表示对耐大气腐蚀性增强的效果。

①建筑用玻璃

建筑用玻璃、建筑用磨光平板玻璃(窗玻璃)、色玻璃窗、防风玻璃、具有调节遮光比例功能的玻璃等。

其中,本发明的耐大气腐蚀性复合材料具有的透明性、防污性、难燃性可以特别有效地被利用。

②外墙材料、屋顶材料和外装饰材料(金属制)

(a)除墙用金属制外装饰建材之外,金属性建筑材料、建筑用金属制内外装饰板、金属制栅栏、金属制花砖、金属制建筑板等

(b)除金属制屋顶材料之外,太阳能系统的内藏屋顶材料等

(c)金属制开门之外,金属制编网(格子)、金属制百叶窗、金属制栅栏、金属制门廊(建筑用)

(d)金属制暗缝(野外用、室外用)、落水管、窗框、套窗等

(e)除金属制天花板之外,金属制地板砖、氯乙烯装饰板表面涂布的金属制壁板等

(f)其它汽车用金属制车用设备、普通的金属制美术品等

其中,本发明的耐大气腐蚀性复合材料具有的不粘附性、防污性、透明性(美观性)可以特别有效地被利用。

③外墙材料、屋顶材料和外装饰材料(非金属无机产品)

(a)贴有扇状或成为瓷砖或小片状天然石的混凝土块、段状或表面由橡胶材料构成的混凝土预制板、GRC(纤维增强混凝土)制墙体材料等可被增强的混凝土板

(b)表面为装饰砖式的水泥等水泥挤出成型产品

(c)人造石材等建筑用石材

(d)建筑用瓷砖、彩釉瓷砖、地板砖、陶瓷瓷砖和陶瓷制外边瓷砖等瓷砖

(e)非金属制建筑用外装饰材料、建筑材料、建筑用镶板和建筑用壁砖等建筑用以及墙壁用外装饰材料

(f)太阳能系统的内藏陶瓷制屋顶材料等屋顶材料

(g)墓碑、墓标等墓石

(h)石、混凝土或大理石制小像、小立像、像、胸像和其它美术品

其中,本发明的耐大气腐蚀性复合材料具有的不粘附性、防污性、防水性、透明性(美观性)、加工性、密合性、对于上述(c)另外还有耐磨耗性、对于上述(g)和(h)还有防风化性可以特别有效地被利用。

④ 外墙材料、屋顶材料和外装饰材料(树脂性)

(a)地板和天花板等

(b)格子、水落管、包括室内用的百叶窗和窗等

(c)混凝土用塑料制镶板

(d)建筑用密封垫圈

(e)具有防虫、防紫外线、阻热和防飞散薄膜的帘子、覆盖以及遮阳等

(f)具有石制或表面有类石制表面的氯乙烯制的地板材料

(g)太阳能系统的内置塑料制塑料制屋顶材料

(h)具有缝隙且可排水的组合式聚氯乙烯制装饰砖

(i)合成树脂制窗框

其中,本发明的耐大气腐蚀性复合材料具有的不粘附性、防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性、密合性可以特别有效地被利用。

⑤ 外墙材料和屋顶材料(木制)

(a)制造家庭用具用木材、胶合板、木制板等建筑用木材板和装饰板等

(b)木制栅栏、室内用门和木制窗框等

(c)在胶合板内面贴有橡胶弹性材料形成的木制建材

(d)木制的建筑用组合单元

其中,本发明的耐大气腐蚀性复合材料具有的不粘附性、防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑥ 土木

(a)公共汽车站用站牌、街道用路标和护栏用标志等标识

(b)发行式信号机和机械式信号机等信号机

(c)各种材料制成的护栏

(d)各种材料制成的电杆

(e)隔音壁

(f)其它建筑用或构筑用塑料制混凝土模框架

其中, 本发明的耐大气腐蚀性复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性、加工性、密合性、上述(f) 中另外脱模性可以特别有效地被利用。

[2]太阳能电池

在太阳能电池的领域, 可用于将该太阳能电池与日光、风雨隔绝, 可把太阳能电池模块整体, 或使各部件具有耐大气腐蚀性。以下是本发明耐大气腐蚀性复合材料适用的效果, 也列出了耐大气腐蚀性效果之外的其它效果。

①太阳能电池罩

适用部位: 最表面

基体材料: 非晶态硅、单晶、多晶硅, 填充剂层(EVA、玻璃等)

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料

效果 透明性、耐大气腐蚀性、防污性、难燃性

[3]汽车

汽车领域, 车体或玻璃等外装饰材料也和建材同样暴露在日光和风雨中, 对耐大气腐蚀性有要求。以下对具有耐大气腐蚀性要求的汽车部件的防水效果举例说明。

①汽车、电(火)车辆车体

适用部位: 车体

基体材料: 钢板、丙烯酸类树脂的涂布面

含有官能团的含氟聚合物: I、II、III

适用形式: 涂料、薄膜

效果: 加工性、透明、美观性、防污性、清洗性

②汽车、车辆用玻璃

适用部位: 窗、前窗玻璃、后玻璃、侧窗玻璃

基体材料: 玻璃

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料、薄膜

效果: 透明性、加工性、防污性、清洗性、防水性、防飞散性

③灯(头灯、尾灯、闪光式方向指示灯)

适用部位: 盖或灯泡表面

基体材料: 玻璃、聚碳酸酯

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料、薄膜

效果: 耐大气腐蚀性、防污性、加工性、防水性

④车轮

适用部位: 表面

基体材料: 铝、铸铁、树脂(PP、ABS、PC、PPE、合金类)

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料

效果: 耐大气腐蚀性、防污性、透明性·美观性、加工性

[4]其它

①绝缘子、导电弓

适用部位: 表面

基体材料: 陶器

含有官能团的含氟聚合物:

I、II、III

适用形式: 涂料

效果: 加工性、耐大气腐蚀性、防污性

实施方案 5(滑动性复合材料)

长久以来,在家电产品领域,例如电熨斗的加热面等,在加热时由于要按在衣服的表面滑动使用,要求低摩擦性和耐磨耗性等所谓的滑动性,期望在上述部位使用滑动性优良的材料。

对于上述要求,例如低摩擦性等的滑动性、耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、耐大气腐蚀性、不粘附性、电绝缘性等优良的含氟聚合物可使用在电熨斗的加热面等的上面。然而含氟聚合物由于其出色的不粘附性,对金

属表面的亲和性不足，必须采用(1)使用粘合剂或(2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻，使表面具有凸凹，产生锚接(anchor)效果。

不过，采用(1)的使用粘合剂法，由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂，而且(2)的使表面具有凸凹的方法，表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙，对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响，具有美观性的问题。而且，即便开发出了透明的粘合剂，由于构成滑动面等的表面的含氟聚合物柔软，例如长时间使用由于摩擦、磨耗使涂布膜出现伤痕，降低了透明度或美观性，另外，磨耗会使含氟聚合物本来的滑动性(低摩擦性)、不粘附性或防水性降低。

对解决上述问题的尝试有向含氟聚合物制成的涂布膜中加入玻璃系或铝系无机填充材料而使之具有硬度的方法，但存在涂布膜或是变脆、或者透明性或美观性降低的问题。

另外，为了在下雨天把车窗玻璃和后视镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界，使玻璃具有防水性而进行了种种的研究，可以认为上述研究在寻求滑动性(低摩擦性)的领域也可以利用。

对于上述问题，借鉴了上述多种方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特开平 6-329442 号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述，根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到透明度优良，而且耐热性、防水疏油性、耐伤性以及低摩擦性和低磨耗性的滑动性优良的涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的滑动性复合材料，由于第 1，可长时间保持优良的滑动性，第 2 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面粘着性的金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散，而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及粘着性，第 3 由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的耐热性、耐伤性、防污性、防水性和抗菌性，可用于各种机器或用

具等。

根据本发明,可提供一种滑动性复合材料,其基体材料表面具有含氟乙烯性聚合物(A)的微粒在金属氧化物(B)层中分散而得到的涂布膜,上述含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)是由:(a)至少一种含有选自羟基、羧基、碳酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%和(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的不具有上述官能团的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%共聚得到的。

根据本发明,还可提供一种上述滑动性复合材料,其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体,式(1)中, Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X¹可以相同或不同,表示氢原子或氟原子, R_f表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含氟羟基亚烷基、碳数 1~40 的含有醚基的含氟亚烷基、碳数 1~40 的含有醚键的含氟羟基亚烷基。

另外,根据本发明,可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(I)的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(II)的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述基体材料是玻璃基体材料的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述滑动性复合材料。

另外,根据本发明,可提供上述基体材料是陶瓷器的上述滑动性复合材料。

本发明的滑动性复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载为原则,以下说明其特优选方案。

作为本发明的滑动性复合材料的基体材料,可采用上述任何基体材料,作为特别常用的,例如金属性基体材料

①冷轧钢板

②镀层钢板,例如镀锌钢板、或镀锌合金钢板、镀铝钢板或镀铝合金钢板、镀铬钢板(TFS)、镀镍钢板、镀铜钢板、电镀钢板等

③铝板

④钛板

⑤不锈钢板等。

其中,要求透明性的部分通常采用陶瓷性基体材料的玻璃类,合成树脂的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

上述滑动性复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所用的机器或器具而异,为0.01~100 μm ,优选0.01~50 μm ,特优选0.02~20 μm 。

适于采用本发明滑动性复合材料的机器或器具按领域具体列举部分如下,本发明不仅限于此。

[1] OA 相关机器

OA 相关机器在送纸时接触的部位,要求具有优良耐磨耗性或低磨耗性等的部位也很多。以下所示为可产生滑动性效果的代表例,但不仅限于此。

(1)电子复印机、传真机

适用接触纸、用于送纸部分的材料。例如以下各种:

(a) 分离爪和固定轴承(表面)

基体材料: 由耐热性树脂(例如 PPS、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺、POM 或 PEEK 等)制成的物品

含有官能团的含氟聚合物:

I、II

适用形式: 涂料

采用上述滑动性复合材料,可获得调色剂不粘附性、耐磨耗性、送纸性优良、不易使辊受伤的分离爪和低摩擦性、耐磨耗性、耐热性优良的固定轴承,由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良,即使不使用底漆制造加工性也优良。

(b)排纸滚轮和纸导向件

基体材料: 树脂(例如聚醚-磺酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺、POM或PEEK等)制成的物品

含有官能团的含氟聚合物:

I、II

适用形式: 涂料

采用本发明滑动性复合材料,可获得调色剂不粘附性、耐磨耗性优良的排纸滚轮和排纸导向件,由于含有官能团的含氟聚合物本身粘合性优良,即使不使用底漆制造加工性也优良。

[2]家电制品

家电制品也有要求包含耐磨耗性等滑动性的部位(部件)。以下所示为可产生滑动性效果的代表例,但不仅限于此。

①电熨斗

适用部位: 加热面

基体材料: SUS、钢板

含有官能团的含氟聚合物:

I、II

适用形式: 涂料

其中,本发明的滑动性复合材料具有的耐热性、加工性、美观性可以特别有效地被利用。

[3]住宅设备机器

住宅设备机器也有使用时容易处理的要求,有要求具有耐磨耗性、低磨损性的部位(部件)。以下所示为就住宅设备机器及其部位可产生滑动性效果的代表例。因此本发明也涉及上述住宅设备及其及其部位(部件)。

①自动扶梯

适用部位: 套筒部位的表面(防卷入故障)

基体材料: SUS、钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的加工性、美观性、耐大气腐蚀性可以特别有效地被利用。

[4]汽车

汽车发动机、齿轮等必须滑动性、耐热性、耐药品性的部位(部件)很多。

①转子式发动机

适用部位: 内壁

基体材料: 铝、钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的加工性、耐热性、不粘附性、防污性可以特别有效地被利用。

②活塞、活塞环

适用部位: 表面

基体材料: 铝、钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的加工性、耐热性可以特别有效地被利用。

③槽轴(スロットシャフト)

适用部位: 表面

基体材料: 铝、钢板

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的加工性、耐热性可以特别有效

地被利用。

其它如方向盘、铰链销、各种齿轮、制动片、轴承テナ-等表面以涂料等形态涂布可以获得滑动性。

[5]其它

①螺栓螺母

适用部位: 表面

基体材料: 铁

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的加工性、防锈性、耐药品性、低转距施工性可以特别有效地被利用。

②剪刀、锯、菜刀等有刃物体

适用部位: 刃表面

基体材料: 铁

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的不粘附性、防污染性、加工性、低负重时的切断性可以特别有效地被利用。

③泵零件

适用部位: 柱塞(plunger)内面、表面、齿轮表面

基体材料: 铝、铁

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式: 涂料、薄膜

其中, 本发明的滑动性复合材料具有的耐药品性、加工性、耐磨耗性可以特别有效地被利用。

④空调零件(汽车空调、房间空调等)

适用部位: 活塞环、管封(チップシ-ル)

基体材料: 铝、铁

含有官能团的含氟聚合物: I、II

适用形式： 涂料

其中，本发明的滑动性复合材料具有的加工性、耐药品性可以特别有效地被利用。

其它可用于如自动售货机零件、照相机零件、医药器械零件(胃镜零件等)、钟表零件、农机具零件、机械工业用无油轴承等。

实施方案 6(炊具用复合材料)

以加热板或电饭锅为代表的炊事机器，为缩短烹调时间、追求炊事所得的食物的滋味，期望以较高的温度进行炊事。而且，上述机器在炊事后能够简单的处理，同时容易去除油或者焦等污物，长期使用用铲子或刷子等也不会在表面产生伤痕或者产生磨耗。此外物品的外观期望具有美观性。

对于上述要求，烹调机器所用的复合材料中，耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、滑动性、耐大气腐蚀性、表面性能(不粘附性、低摩擦性等)、电绝缘性等优良的含氟聚合物可使用在炊具或电热板等厨具的加热面等的上面。然而含氟聚合物由于其出色的不粘附性，对金属表面的亲和性不足，必须采用(1)使用粘合剂；(2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻，使表面具有凸凹，产生锚接(anchor)效果。

不过，采用(1)的使用粘合剂法，由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂，而且(2)的使表面具有凸凹的方法，表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙，对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响，具有美观性的问题。而且，即便开发出了透明的粘合剂，由于构成加热烹调面等的含氟聚合物柔软，例如或因长时间使用或者用刮刀或刷子等清洗时表面的表面出现伤痕，降低了透明度或美观性，或因磨耗而使含氟聚合物本来的防水性或不粘附性降低。

对解决上述问题的尝试有向含氟聚合物制成的涂布膜中加入玻璃系或铝系无机填充材料而使之具有硬度的方法，但存在涂布膜或是变脆、或者透明性或美观性降低的问题。

另外，为了在下雨天把车窗玻璃和后视镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界，使玻璃具有防水性而进行了种种的研究，可以认为上述研究在

炊事用具的领域也可以利用。

对于上述问题,借鉴了上述多种方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特开平 6-329442 号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述,根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到透明度优良,而且不粘附性、耐磨耗性、耐热性、疏油性、耐伤性优良的涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的炊具用复合材料,由于第 1,含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面亲和性的基质金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散,而且该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及亲和性,第 2,由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的不粘附性、耐热性、耐磨耗性、耐伤性、防污性、防水性和抗菌性,可用于各种炊具。

根据本发明,可提供一种炊具用复合材料,其基体材料表面具有含氟乙烯性聚合物(A)的微粒在金属氧化物(B)层中分散而得到的涂布膜,上述含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)是由:(a)至少含有一种选自羟基、羧基、碳酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的不具有上述官能团的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%共聚得到的。

根据本发明,还可提供一种上述炊具用复合材料,其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体,式(1)中, Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X¹可以相同或不同,表示氢原子或氟原子, R_f表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含氟羟基亚烷基、碳数 1~40 的含有醚基的含氟亚烷基、碳数 1~40 的含有醚键的含氟羟基亚烷基。

另外,根据本发明,可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述

聚合物(I)的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(II)的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(III)的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是玻璃基体材料的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述基体材料是陶瓷器的上述炊具用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述炊具用复合材料制成的炊具。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述炊具用复合材料制成的加热炊具。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述炊具用复合材料制成的加热板。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用金属制加热面的加热板。

另外, 根据本发明, 可提供采用玻璃制盖的加热板。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述炊具用复合材料制成的烤箱炉具。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用金属

制内面的烤箱炉具。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用炊板(クッキングプレート)的烤箱炉具。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用玻璃门的烤箱炉具。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的加热锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用金属制加热面的加热锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用玻璃盖的加热锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的煎盘。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的采用金属制加热面的煎盘。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的炸锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料采用金属制内面制成的炸锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料采用玻璃制内面制成的炸锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的电饭锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料采用金属制内面制成的电饭锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料采用金属制内盖制成的电饭锅。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的罐。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料采用金属制内面制成的罐。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料采用金属制内盖制成的罐。

另外,根据本发明,可提供采用上述炊具用复合材料制成的食具或容

器。

另外，根据本发明，可提供采用上述炊具用复合材料的金属制食具或容器。

另外，根据本发明，可提供采用上述炊具用复合材料的玻璃制食具或容器。

另外，根据本发明，可提供采用上述炊具用复合材料的食品加工炊事机器。

另外，根据本发明，可提供采用上述炊具用复合材料的食品混合炊事机器。

另外，根据本发明，可提供采用上述炊具用复合材料的食品切断炊事机器。

另外，根据本发明，可提供采用上述炊具用复合材料的面包机器。

本发明的炊具用复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载为原则，以下说明其特优选方案。

作为本发明的炊具用复合材料，上述基体材料之中，作为金属性基体材料

① 冷轧钢板

② 镀层钢板，例如镀锌钢板或镀锌合金钢板、镀铝钢板或镀铝合金钢板、镀铬钢板(TFS)、镀镍钢板、镀铜钢板、电镀钢板等

③ 铝板

④ 钛板

⑤ 不锈钢板等是常用的。

其中，要求透明性的部分通常采用陶瓷性基体材料的玻璃类，合成树脂的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

上述滑动性复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所用的适用的炊事机器的种类或器具而异，为 0.01~100 μm ，优选 0.01~50 μm ，特优选 0.02~20 μm 。

适于采用本发明炊具用复合材料的炊具机器部件按领域分别列举如下，因此，本发明也涉及下述的炊具和各种部件。

上述按项目分类整理列于表 1~7。

①罐和锅

(a)包含电水壶等电热锅的内面及其内盖等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的防污性(对于水锈)、耐热水性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(b) 燃气和电饭锅以及具有掏米器具的饭煲等的内锅内面及其内盖等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对饭粒、锅巴)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨损、伤痕等引起的性能降低。

②炊事机械

(a)煎锅、绞棒、炊事用·家用手动混合器、笨篱，菜刀、面包用板，面包用翻转片、面包用分割包装机等的表面以及槽和米桶等的内面，上述混合器的叶片等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对锅巴、嘎巴的污物)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以金属刮刀等清洗时涂布膜的磨损、伤痕等引起的性能降低。

(b)家用电动食品粉碎机、电动食品压榨机、厨房用电动绞肉机、厨房用电动搅和机(blender)、厨房用电动混合机等电动食物处理机等的内面以及叶片

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对菜汁或肉汁)、防污性可以特别有效地被利用。

③燃气灶台

(a)组合有煤气罐的炉具等的炉具的上板、侧面、表面和其中承受汁水碟的表面等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对油污等)、耐热性和透明性(涉及颜色、形象等的美观性)可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等清洗时涂布膜的磨损、伤痕等引起的性能降低。

④烤箱、烘炉等烘烤炉具类

(a)经营用烘烤箱、电烘烤箱(包含经营用的)、经营用带保温箱的电烘烤箱、经营用炊事烤箱、经营用炊事烤炉等烘烤炉(厨房用炉具)、经营用烤面包炉、家用自动烤面包器等面包烤炉、吐司机、面包烤炉等电动烘烤炉具和经营用电子烤箱、电子烘烤炉具等电子烤炉的内面(金属部分)以及烤箱用烤盘等

其中,本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对油或焦等)、防污性和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刮刀、刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中烘烤炉具类开门的内面等

其中,本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性、防污性、耐热性和透明性以及电子烤箱的情况下耐辐射线性可以特别有效地被利用。

⑤锅和釜

(a)玻璃锅、松饼锅、铝锅、电炒锅、电天麸罗锅、电压力锅和电压力长柄炖锅等锅或釜的内面等

其中,本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对焦、嘎巴的污物、炒锅、天麸罗锅中的油等)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刮刀、刷子等清洗时涂布膜的磨耗、伤痕等引起的性能降低。

(b)上述(a)中锅和釜的盖等

其中,本发明的炊具用复合材料除上述(a)中的性质外,其透明性可以特别有效地被利用。

⑥垃圾处理机

家用炊事下脚处理机、有机垃圾堆肥化装置等炊事下脚(废弃物)处理机的内面等

其中,本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性和防污性可以特别有效地被利用。

⑦其它加热炊事机器

(a)加热板的加热面和盖等

其中,本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对焦、嘎巴的污物)、耐热性和对盖子来说的透明性可以特别有效地被利用。而且可以改

善以金属刮刀等引起的磨耗、伤痕等引起的性能降低，外观恶化。

(b)电磁炉、电磁灶等电磁炊具的炊事面等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性、耐热性和透明性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(c)经营用食品蒸具等电动蒸具的内面、开门和盖等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性、防污性、耐热性和耐蒸汽性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(d)经营用煮面条机的内面和盖等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性、防污性、耐热性和耐热水性可以特别有效地被利用。而且可以改善刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(e)经营用烹饪烤具的内面、内面(金属部分)、开门内面和烤炉用盘

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性(对焦、嘎巴的污物)和耐热性可以特别有效地被利用。而且可以改善以刷子等引起的磨耗、伤痕等状况。

(f)经营用洗碗碟机等的内面等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性、防污性、和耐热水性可以特别有效地被利用。

(g)经营用保温箱的内面和开门内面等

其中，本发明的炊具用复合材料具有的不粘附性、防污性、透明性和耐热性可以特别有效地被利用。

此外，本发明的炊具用复合材料可优选应用的，除上述以外还有如下实施方案 1 中列举的相同炊事用具。

表 1

制品分类	代表性最终产品	课题(具体的需求)	现有技术存在的问题	本发明效果
罐和锅	电锅	水锈的防污性、耐热水性、抗菌性	需要底漆, 加工性、美观性差, 容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性、加工性(不需要底漆)、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	电饭锅	饭粒、锅巴的不粘附性、防污性、耐热性	需要底漆, 加工性、美观性差, 容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性、加工性(不需要底漆)、耐磨耗性、耐伤性、硬度
炊事机器	煎锅	对焦、嘎巴污物的不粘附性、防污性、耐热性	加工性、透明性、美观性差, 容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、美观性提高、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	电动食物处理机	对蔬菜、肉血液的不粘附性、防污性	加工性、透明性、美观性差	粘合性、加工性(不需要底漆)提高、透明性、美观性提高
燃气灶台	燃气炉具	油污的不粘附性、耐热性、透明性、美观性(颜色、外观)	加工性、美观性差, 容易弄伤(外观变差)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、美观性提高、耐磨耗性、耐伤性、硬度
烘烤炉具类(烤箱、烘烤箱)	烘烤烤箱(厨房用烤箱)	油污的不粘附性、耐热性、防污性、耐热性、不粘附性、透明性	加工性、耐热·耐久性差、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性(加工性)、美观性提高、透明性、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	制面包用烘烤炉	油污的不粘附性、耐热性、防污性、耐热性、不粘附性、透明性	加工性、耐热·耐久性差、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性(加工性)、美观性提高、透明性、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	电烘烤炉、吐司机	油污的不粘附性、耐热性、防污性、耐热性、不粘附性、透明性	加工性、耐热·耐久性差、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性(加工性)、美观性提高、透明性、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	电子烤箱	不粘附性、耐热性、耐辐射线性、透明性	加工性、耐热·耐久性差、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性(加工性)、耐热·耐久性、保持透明性、耐磨耗性、耐伤性、硬度

表 2

制品分类	代表性最终产品	课题(具体的需求)	现有技术存在的问题	本发明效果
锅、釜	玻璃锅	焦、嘎巴污物的不粘附性、耐热性、透明性	清洁性差(不是氟树脂处理产品)、耐热性、透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性(加工性)、透明性、耐磨耗性、耐伤性
	电炒锅	油不粘附性、耐热性、透明性	加工性、美观性、耐热性、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、耐磨耗性、耐伤性
	电压力锅	焦、嘎巴污物的不粘附性、耐热性、透明性	加工性、美观性、耐热性、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、耐磨耗性、耐伤性
	电压力长柄炖锅	焦、嘎巴污物的不粘附性、耐热性、透明性	加工性、美观性、耐热性、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差、容易磨损、弄伤(耐久性不足)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、耐磨耗性、耐伤性

表 3

制品分类	代表性最终产品	课题(具体的需求)	现有技术存在的问题	本发明效果
其它加热炊具	加热板	焦、嘎巴污物的不粘附性、耐热性、透明性	加工性、耐热性、容易磨损、弄伤(耐久性)、清洁性差(不是氟树脂处理产品), 透明性差	粘合性、加工性(不需要底漆)、耐热性、耐磨耗性、耐伤性、透明性、硬度
	电磁炊具	不粘附性、耐热性、透明性	加工性、容易磨损、弄伤(耐久性)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	电蒸锅	不粘附性、防污性、耐热性、耐蒸汽性	加工性、容易磨损、弄伤(耐久性)	粘合性、加工性(不需要底漆)、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	经营用煮面条机	不粘附性、防污性、耐热性、耐热水性	加工性、容易磨损、弄伤(耐久性)	粘合性、加工性(不需要底漆)、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	经营用烹饪烤具	焦、嘎巴污物的不粘附性、耐热性	加工性、耐热性、容易磨损、弄伤(耐久性)	粘合性、加工性(不需要底漆)、透明性、耐磨耗性、耐伤性、硬度
	经营用洗碗碟机	不粘附性、防污性、耐热水性	加工性、美观性	粘合性、加工性(不要底漆)
	经营用保温箱	不粘附性、防污性、耐热性、透明性	加工性、美观性、透明性	粘合性、加工性(不要底漆)
	垃圾处理机	不粘附性、防污性	加工性、美观性	粘合性、加工性(不要底漆)
	炊事下角处理机	不粘附性、防污性	加工性、美观性	粘合性、加工性(不要底漆)

表 4

制品分类	代表性最 终产品	类似产品	适用部位	基体材料 体例	优选聚 合物*	金属氧化 物	适用形 式	其它类似产品
罐和锅	电锅	电水壶	内面 内面 内盖 内盖	金属(铝、电 钢板)	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	
	电饭锅	饭煲(燃气、电) 饭煲(具有洗米结构、经 营用)	内锅内面 内锅内面 内锅内面 内盖 内盖	金属(铝、电 钢板) 金属 金属	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	煮粥机、热饭机
炊事机器	煎锅	绞棒 碗 菜板 炊事用·家用手动混合 器 笨笨 菜刀 面包用板 面包用翻转片 面包用分割包装机 米桶	表面 表面 内面 表面 表面 表面 表面 表面 表面 表面 内面	金属 SUS SUS 树脂 SUS SUS SUS SUS 金属 金属 金属	I、II、 III	Si、 Al、Ti	涂料	炊事用具 炊事用具(切薄用)、 炊事用具 炊事机械用具 炊事用装置(食品) 电炊事用具 炊事用铁板 炊事用机器和设备 烤肉用具 食品加工机器器具(带有 加压装置)
	电 工机	家用电食品粉碎机 电食品压榨机 厨房用电动绞肉机 厨房用电动搅和机 厨房用电动混合机	内面 内面 叶片 内面 叶片 内面 叶片 内面 叶片 内面 叶片	金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属	I、II、 III	Si、 Al、Ti	涂料	合成烹调机、蔬菜切片 机、食物切片机、去皮机、切 切丁机、食物切断机、切肉排 肉机、切肉片机、切肉排 机、切断-混合机、混合 机、食物混合机、搅和机、 苹果处理机、连续切蛋 机、豆腐切断机、食品成型 机、蘸面包粉机、洗菜机

表 5

制品分类	代表性最终产品	类似产品	适用部位	基体材料的具体例	优选聚合物*	金属氧化物	适用形式	其它类似产品
燃气灶台	燃气灶具	组合有煤气罐的炉具 承汁水碟(金属制)	上板、侧面、表面 上板、侧面、表面 表面	金属 金属 金属	I、II	Si、Al、Ti	涂料	燃气灶具、电炉、燃气灶台、电灶台
烘烤炉具类(烤箱、烘烤炉)	烘烤房(厨房烤箱)	经营用烤箱 电烤箱 电烤箱(经营用, 带保温箱) 电烤箱(经营用) 经营用烤箱 经营用炊事烤箱 经营用炊事烘烤炉	内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面	金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属	I、II	Si、Al、Ti	涂料	燃气保温炉、电保温炉、对流烤箱
	面包烘烤用炉	经营用烤面包锅 烤面包机(家庭用自动)	内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面 内面(金属部分) 烘烤炉用盘 开门内面	金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属	I、II	Si、Al、Ti	涂料	面包烤炉等

*本发明的含有官能团含氟乙烯性聚合物(A)

表 6

制品分类	代表性最终产品	类似产品	适用部位	基体材料的具 体例	优选聚 合物*	金属氧 化物	适用形 式	其它类似产 品
烘烤炉具 类 (烤 箱、烘烤 炉)	电烘烤炉、吐司 机	吐司机 烤面包炉	内面(金属部分) 烘烤炉用盘	金属	I、II	Si Al、Ti	涂料	
			开门内面	玻璃				
			内面(金属部分) 烘烤炉用盘	金属				
			开门内面	玻璃				
			内面(金属部分) 烘烤炉用盘	金属				
	电子烤箱	经营用电子烤炉 电子烘烤机 电饭煲	内面(金属部分) 烘烤炉用盘	金属	I、II	Si Al、Ti	涂料	
			开门内面	玻璃				
			内面(金属部分) 烘烤炉用盘	金属				
			开门内面	玻璃				
			内面(金属部分) 烘烤炉用盘	金属				
锅、釜	玻璃锅	松饼锅 铝锅	内面	玻璃				中式锅、单柄 锅、双柄锅
			内面	盖				
			内面	盖				
	电炒锅	电天鼓罗锅	锅内面	金属				燃气炸锅、电 磁炸锅、天鼓 罗炸锅、滤油 器具
			锅内面	玻璃				
			锅内面	金属				
			锅内面	玻璃				
	电压力锅		锅内面	金属				面条锅、转锅
			锅内面	玻璃				
	电压力长柄炖锅		锅内面	金属				
			锅内面	玻璃				

*本发明的含有官能团含氟乙烯性聚合物(A)

表 7

制品分类	代表性最终产品	类似产品	适用部位	基体材料的 具体例	优选聚 合物*	金属氧 化物	适用形 式	其它类似产 品
其它加热 炊具	加热板		加热面 盖	金属 玻璃	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	烤饺子机
	电磁炊具	电磁炉、电磁灶	烹调面 烹调面	金属 金属	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	电磁炉灶
	电蒸锅	经营用蒸食品机	内面 开门内面 内面 盖	金属 金属 金属 玻璃	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	燃气蒸锅、蒸汽蒸锅
	经营用煮面条 机		内面 盖	金属 玻璃	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	
	经营用烹饪烤 具	经营用烹饪烤具	内面 内面(金属部分)烤箱用盘	金属 玻璃	I、II	Si、 Al、Ti	涂料	
	经营用洗碗碟 机		内面	金属	I、II、 III	Si、 Al、Ti	涂料	
	经营用保温箱		内面 开门内面	金属 玻璃	I、II、 III	Si、 Al、Ti	涂料	解冻箱、保温箱、汤壶、咖啡机、teiser- sarver、果汁机、酱油机、酒器
	炊事下角处理 机	炊事下角(废弃物)处理机 家用炊事下角处理机 有机垃圾堆肥化装置	内面 内面 内面 内面	金属 金属 金属 玻璃	I、II、 III	Si、 Al、Ti	涂料	
垃圾处理 机								

*本发明的含有官能团含氟乙烯性聚合物(A)

实施方案 7(建材用复合材料)

长久以来,建筑用玻璃、各种内外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料等建材、标识、护栏、电杆或隔音墙等土木用部件,由于是暴露在周边环境,其表面要求有耐大气腐蚀性、对灰尘、排气或雨痕的防污性、透明性、美观性等。另外,各种家具、燃气灶台、烤箱炉具等厨房设备、整体厨房、洗脸池、厕所等住宅设备中,要求具有耐热性、对油、嘎巴或水垢具有不粘附性和防污性。本实施方案 7 中,上述产品均统称为“建材”,构成上述建材的基体材料是玻璃、金属、陶瓷、合成树脂或混凝土,使用表面没有任何处理的产品,相对于上述要求,可在各种建材表面应用复合材料,耐热性、耐药品性、耐腐蚀性、耐大气腐蚀性、表面性能(不粘附性、低摩擦性等)、电绝缘性等优良的含氟聚合物,制成建材用复合材料。然而上述含氟树脂由于其优良的不粘附性,在金属或玻璃等基体材料上亲和性不足,有必要采用(1)使用粘合剂;(2)在基体材料表面以喷砂或电化学方法进行蚀刻,使表面具有凸凹,以产生锚接(anchor)效果的方法。

不过,采用(1)的使用粘合剂法,由于没有耐热性高、透明且具有高粘合力的粘合剂,而且(2)的使表面具有凸凹的方法,表面由于凸凹的形成使表面显著粗糙,对玻璃基体材料的透明度或金属基体材料的金属光泽等有影响,具有美观性的问题。而且,即便开发出了透明的粘合剂,由于构成建材表面等的含氟聚合物一般比较柔软,例如长时间使用或者用刷子等清洗时涂布膜的表面出现伤痕,降低了透明度或美观性,或者由于磨损而可能降低含氟聚合物本身的耐大气腐蚀性、防污性、防水性或不粘附性。另外,由于柔软,在用于外装饰材料时,垃圾或灰尘、污物等容易嵌进涂布膜中,因此容易污染,而且有时清除也很困难。

对解决上述问题的尝试有向含氟聚合物制成的涂布膜中加入玻璃系或铝系无机填充材料而使之具有硬度的方法,但存在涂布膜或是变脆、或者透明性或美观性降低的问题。

另外,为了在下雨天把车窗玻璃和后视镜上附着的水滴掸去以保持良好的视界,使玻璃具有防水性而进行了种种的研究,可以认为上述研究在建材领域也可以利用。

对于上述问题,借鉴了上述多种方案(特开平 4-124047 号公报、特开平 4-325446 公报、特开平 5-24885 号公报、特开平 4-359086 号公报、特开平 5-170486 号公报、特开平 5-213633 号公报、特开平 5-51238 号公报、特开平 6-329442 号公报、特开平 6-340451 号公报、特开平 7-102207 号公报、特开平 7-157335 号公报)。

然而如前所述,根据上述以往的溶胶-凝胶法不能得到不仅粘合性、透明度优良,而且不粘附性、耐磨耗性、耐热性、防水防油性、耐伤性优良的适于建材用复合材料的涂布膜。

本发明的涂布用混合料涂布在基体材料上得到的建材用复合材料,由于第 1 含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒在与其有良好表面亲和性的基质金属氧化物(B)形成的涂布膜中均匀分散,该涂布膜具有充分的硬度、透明度以及亲和性,第 2 由含有官能团的含氟乙烯性聚合物(A)微粒与金属氧化物(B)形成的涂布膜具有良好的耐大气腐蚀性、防污性、不粘附性、防水性、耐热性、耐磨耗性、耐伤性等,可用于建筑用玻璃、建材、厨房设备、住宅设备、土木领域等包括各种部件的各种建材。

根据本发明,可提供一种建材用复合材料,其基体材料表面具有含氟乙烯性聚合物(A)的微粒在金属氧化物(B)层中分散而得到的涂布膜,上述含有官能团的含氟乙烯性单体具有官能团的含氟聚合物(A)是由:(a)至少一种含有选自羟基、羧基、碳酸盐、羧酸酯基和环氧基的至少一种官能团的含氟乙烯性单体 0.05~50 摩尔%(b)至少一种可与该含有官能团的含氟乙烯性单体共聚的不具有上述官能团的含氟乙烯性单体 50~99.95 摩尔%共聚得到的。

根据本发明,还可提供一种上述建材用复合材料,其中上述含有官能团的含氟乙烯性单体(a)是式(1):



表示的含有至少一种官能团的含氟乙烯性单体,式(1)中, Y 表示-CH₂OH、-COOH、羧酸盐、羧酸酯基或环氧基, X 和 X¹可以相同或不同,表示氢原子或氟原子, R_f表示碳数 1~40 的 2 价含氟亚烷基或碳数 1~40 的含氟羟基亚烷基、碳数 1~40 的含有醚基的含氟亚烷基、碳数 1~40

的含有醚键的含氟羟基亚烷基。

另外，根据本发明，可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(I)的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(II)的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述含有官能团的含氟聚合物(A)是上述聚合物(III)的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是硅氧化物的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是铝氧化物的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述金属氧化物(B)是钛氧化物的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是金属性基体材料的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是合成树脂基体材料的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述合成树脂基体材料是透明的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述合成树脂基体材料是聚碳酸酯制成的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述合成树脂基体材料是人造大理石的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述基体材料是非金属性无机基体材料的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述非金属性无机基体材料是玻璃基体材料的上述建材用复合材料。

另外，根据本发明，可提供上述非金属性无机基体材料是混凝土的上述建材用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供上述非金属性无机基体材料是水泥的上述建材用复合材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的建筑用外装饰材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的幕墙。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的屋顶用部件。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的瓦。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的屋顶材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的窗用部件。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的框。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的雨水管。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的外用件(エクステリア)。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的开门。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的外墙。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的建筑用内装饰材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的墙体材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的地板材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的天花板。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的装饰材料。

另外, 根据本发明, 可提供采用上述建材用复合材料制成的内装饰门。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的住宅设备机器。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的卫生间(浴室、厕所)。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的洗面池。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的便器。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的浴缸。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的厨房用材料。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的整体厨房。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的灶台。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的烤炉(レンジフード)。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的电梯。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的自动扶梯。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的土木用建材。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用材料。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用隔音墙。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用护栏。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用信号机罩。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用电灯罩。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的上下水道建设用材料。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的桥梁用材料。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的铁路设施用材料。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的铁路设施用螺杆。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用信号机罩。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用架线。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的道路建设用铁塔。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的电力设施用材料。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的电力设施用玻璃。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的电力设施用电杆。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的电力设施用臂(ア-ム)。

另外,根据本发明,可提供采用上述建材用复合材料制成的化工厂用零件。

本发明的建材用复合材料可以上述涂布用混合料、涂布膜及其制备方法的记载为原则,以下说明其特优选方案。

作为本发明的建材用复合材料,上述基体材料之中,通常采用铝、不锈钢、铁、钛等的钢板、以及上述材料以熔融镀锌、镀铝等方法的镀层钢板,铬酸、磷酸等氧化处理的化学处理钢板、进行阳极氧化处理的耐酸处

理钢板作为金属性基体材料。

此外,作为非金属性基体材料,通常采用结晶化玻璃、发泡玻璃、热反射玻璃、热吸收玻璃、复层玻璃等玻璃类基体材料,瓷砖、大性陶板、陶瓷镶板、砖等陶瓷工业材料,花岗岩、大理石等天然石料,高强度混凝土、玻璃纤维强化混凝土(GRC)、碳纤维强化混凝土(CFRC)、轻量气泡发泡混凝土(ALC)、复合 ALC 等混凝土类基体材料,挤出成型水泥、复合成型水泥等水泥类基体材料,其它如石棉水泥板、空心钢板等。

另外,作为合成树脂基体材料,可用聚碳酸酯、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂、人造大理石(主体为不饱和聚酯树脂、丙烯酸类树脂)、其它如涂布氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、或聚氨酯树脂的涂布钢板等。

其中,要求透视性的部分通常采用非金属性无机基体材料的玻璃类,合成树脂基体材料的丙烯酸类树脂或聚碳酸酯等。

另外,本发明中上述基体材料的形状可以是片状、薄膜、切片、导管板、管、棒及其它异型。为了产品的加工性能,优选采用与最终产品相同或相近的形状。

本发明建材用复合材料中金属氧化物涂布膜的厚度因所应用的建材的种类和部位而异,为 $0.01\sim 100\mu\text{m}$, 优选 $0.1\sim 70\mu\text{m}$, 特优选 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

适于采用本发明建材用复合材料的建材及其部件按领域具体列举如下。因此,本发明也涉及后述建材及其各部分。

上述按项目分类整理列于表 8~17。表中的“金属氧化物”栏记载的是构成金属氧化物(B)的优选金属。

① 建筑用玻璃

建筑用玻璃、建筑用磨光平板玻璃(窗玻璃)、色玻璃窗、防风玻璃、具有调节遮光比例功能的玻璃等。

其中,本发明的建材用复合材料具有的透明性、防污性、难燃性可以特别有效地被利用。

② 外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(金属制)

(a)除墙用金属制外装饰建材之外,金属性建筑材料、建筑用金属制内外装饰板、金属制栅栏、金属制花砖、金属制建筑板等

(b)除金属制屋顶材料之外, 太阳能系统的内藏屋顶材料等

(c)金属制开窗之外, 金属制编网(格子)、金属制百叶窗、金属制栅栏、金属制门廊(建筑用)

(d)金属制暗缝(野外用、室外用)、落水管、窗框、套窗等

(e)除金属制天花板之外, 金属制地板砖、氯乙烯装饰板表面涂布的金属制壁板等

(f)其它汽车用金属制车用设备、普通的金属制美术品等

其中, 本发明的建材用复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)可以特别有效地被利用。

③外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(非金属无机产品)

(a)贴有扇状或成为瓷砖或小片状天然石的混凝土块、段状或表面由橡胶材料构成的混凝土预制板、GRC(纤维增强混凝土)制墙体材料等可被增强的混凝土板

(b)表面为装饰砖式的水泥等水泥挤出成型产品

(c)人造石材等建筑用石材

(d)建筑用瓷砖、彩釉瓷砖、地板砖、陶瓷瓷砖和陶瓷制外边瓷砖

(e)非金属制建筑用外装饰材料、建筑材料、建筑用板和建筑用壁砖等建筑用以及墙壁用外装饰材料

(f)太阳能系统的内藏陶瓷制屋顶材料等屋顶材料

(g)墓碑、墓标等墓石

(h)石、混凝土或大理石制小像、小立像、像、胸像和其它美术品

其中, 本发明的建材用复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、防水性、透明性(美观性)、加工性、密合性、对于上述(c)另外还有耐磨耗性、对于上述(g)和(h)还有防风化性可以特别有效地被利用。

④外墙材料、屋顶材料和内外装饰材料(树脂性)

(a)地板和天花板等

(b)格子、水落管、包括室内用的百叶窗和窗等

(c)混凝土用塑料制的镶板

(d)建筑用密封垫圈

(e)具有防虫、防紫外线、阻热和防飞散薄膜的帘子、覆盖以及遮阳等

(f)太阳能系统的内置塑料制塑料制屋顶材料

(g)具有石制或表面有类石制表面的氯乙烯制的地板材料

(h)具有缝隙且可排水的组合式聚氯乙烯制装饰砖

(i)合成树脂制窗框

(j)副斜杆、家具、门槛、壁板、防溅背板、踢脚板、浴室和淋浴室等外壁用的装饰板

(k)洗脸池、淋浴室、卫生间、厕所、移动式简易厕所、简易公共厕所等组合单元

(l)桑拿浴室、车库等组合单元

其中,本发明的建材用复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性、密合性可以特别有效地被利用。

⑤外墙材料和屋顶材料

(a)制造家庭用具用木材、胶合板、木制镶板等建筑用木材板和装饰板等

(b)木制栅栏、室内用门和木制窗框等

(c)在胶合板内面贴有橡胶弹性材料形成的木制建材

(d)木制的建筑用组合单元

其中,本发明的建材用复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑥家具

(a)玻璃展柜、小手推车、商品陈列用小车、商品陈列用镶板、商品陈列台、运送食品用小车、花台等

(b)棚架、屏风、桌子、长椅子和整理衣柜用棚板等

(c)金属制或各种材料制成的电话盒。

其中,本发明的建材用复合材料具有的防污性、透明性(美观性)、耐水性、加工性上述(c)中另外还需要的防贴纸附着性、密合性、耐磨耗性耐伤性可以特别有效地被利用。

⑦家用或经营用住宅设备

(a)灶台、烤箱罩和换气罩等

(b)集中供热用、换气装置用和空调装置等用的金属制管道

其中, 本发明的建材用复合材料具有的防污性、不粘附性(对油污)、加工性和密合性可以特别有效地被利用。

⑧住宅设备机械

(a)带有厨房用烤箱(烤炉)、洗涤池等的整体厨房

(b)电、燃气和燃油热水器(包括快速热水器)

(c)上妆用洗面台、洗面化妆台、家用洗发机、具有洗发功能的洗面化妆台、洗面台用洗面器、带有顶板的洗面器和出窗式洗面台等洗面台

(d)水洗便器、车用小便便器、小便器、带有测定尿成分的便器和幼儿便器等便器、带有温水清洗功能的便器、具有脱臭装置的便座等便座、以及水洗便器用水箱

其中, 本发明的建材用复合材料具有的防污性、美观性(透明性)、加工性、耐磨耗性和抗菌性可以特别有效地被利用。

(e)包括淋浴室、家用桑拿浴室和经营用桑拿浴室等的浴室用贴面、简易浴盆和带有气泡发生装置的浴盆等浴盆、浴盆配置的把手、肥皂盒等浴室用家具

(f)其它如自动扶梯和电梯(包括个人住宅用的)等

其中, 本发明的建材用复合材料具有的防污性、美观性(透明性)、加工性、上述(a)、(b)和(e)中另外还需要的耐热性、上述(c)~(e)中另外还需要的耐磨耗性、耐伤性, 上述(f)中另外还需要的光滑性或防锈性可以特别有效地被利用。

⑨土木

(a)标志, 包括公共汽车站用站牌、街道用路标和护栏用标志等金属制道路标识

(b)发行式信号机和机械式信号机等信号机

(c)各种材料制成的护栏

(d)各种材料制成的电杆

(e)隔音壁

(f)其它建筑用或构筑用塑料制混凝土模框架

其中,本发明的建材用复合材料具有的耐大气腐蚀性、防污性、耐伤性、透明性(美观性)、加工性、密合性、上述(f)中另外脱模性可以特别有效地被利用。

表 8

分类	小分类	最终产品的代表例	具体的需求	现有技术
玻璃	建筑用玻璃	建筑用玻璃	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)	污染、耐大气腐蚀性不足(对表面处理剂)
建材	外墙材料、	墙用金属制外装饰材料	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
	屋顶内外装	金属制屋顶材料	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
	饰材料	金属制开门	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
	(金属制)	金属制暗缝	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
		套窗(金属制)	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
		金属制天花板	耐大气腐蚀性、防污性 (透明性)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
		其他	耐大气腐蚀性、防污 性、美观性(透明性)	粘合不足(对 F)、污染、 生锈
	除去金属制	混凝土板(钢筋增强)	耐大气腐蚀性、防污 性、防水性	粘合不足(对 F)、污染
	品之外的外	水泥(挤出成型)	耐大气腐蚀性、防污 性、防水性	粘合不足(对 F)
	顶、外装饰	建筑用石材	耐大气腐蚀性、防污性	粘合不足(对 F)、污染、 耐磨性差
	墙材料、屋	装饰砖(除金属制之外)	耐大气腐蚀性、防污美 观性(透明性)、耐磨耗性	粘合不足(对 F)、污染
	(无机性)	建筑用墙用外装饰材料 (除金属制者之外)	耐大气腐蚀性、防污性 (雨痕)、防水性	粘合不足(对 F)、污染
		屋顶材料(除金属制者 之外)	耐大气腐蚀性、防污 性、透明性、防水性	粘合不足(对 F)、污染
		墓石	耐大气腐蚀性、防污 性、透明性(美观性)、防 风化	粘合不足(对 F)、污染
		石制、混凝土制或大理 石制的像	耐大气腐蚀性、防污 性、透明性(美观性)、防 风化	粘合不足(对 F)、污染

表 9

分类	小分类	最终产品的代表例	基体材料的具体例	优选的聚合物	金属氧化物	使用形态	聚合物所得效果*
玻璃	建筑用玻璃	建筑用玻璃	玻璃	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(直接粘合)防飞散性,保持透明性
建材	外墙材料、屋顶内外装饰材料(金属制)	墙用金属制外装饰材料	金属、铝	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性、透明性
		金属制屋顶材料	金属、铝、SUS	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)
		金属制开门	金属、铝、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		金属制暗缝	金属、铝、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		套窗(金属制)	金属、铝、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		金属制天花板	金属、铝、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		其他	金属	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
	除去金属制品之外的外墙材料、屋顶、外装饰(无机性)	混凝土板(钢筋增强)	陶瓷、陶瓷器、橡胶、石、混凝土	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性
		水泥(挤出成型)	水泥	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性
		建筑用石材	树脂	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性
		装饰砖(除金属制之外)	陶瓷、陶瓷器	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性、耐磨耗性
		建筑用墙用外装饰材料(除金属制者之外)	混凝土、树脂、陶瓷、陶瓷器、木	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性
		屋顶材料(除金属制者之外)	陶瓷、金属	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合
		墓石	石	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性
		石制、混凝土制或大理石制的像	石、混凝土、大理石	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性

*本发明的含有官能团的含氟乙烯性聚合物

表 10

分类	小分类	最终产品的代 表例	类似用途例	对象部位、位置
玻璃	建筑用玻璃	建筑用玻璃	建筑用磨光平板玻璃(窗玻璃)、色玻璃窗、防风玻璃、具有调节遮光比例功能的玻璃	窗玻璃、建筑用玻璃幕墙
建材	外墙材料、屋顶	墙用金属制外装饰材料	金属性建筑材料、建筑用金属制内外装饰镶板、金属制栅栏、金属制花砖、金属制建筑板	中层、高层建筑、普通建筑等建筑物、铝幕墙
	内外装饰材料(金属制)	金属制屋顶材料	屋顶材料(太阳能系统内藏的、金属制)	普通住宅等建筑物
		金属制开门	金属制编网(格子)、金属制百叶窗、金属制栅栏、金属制门廊(建筑用)	高楼、普通住宅等建筑物、大型建筑、外用件
		金属制暗缝	金属制暗缝(野外用、室外用)、暗缝(室外用金属制)、暗缝	高楼、普通住宅等建筑物、内装饰用、外装饰用、车辆用
		套窗(金属制)	落水管、窗框	中层建筑、普通住宅等建筑物、大厦
		金属制天花板	金属制地板砖、壁板(氯乙烯装饰板表面涂布的金属制)	大厦、普通住宅等建筑物
		其他	汽车用金属制车用设备、普通的金属制美术品等	
	除去金属制品之外的外墙材料、屋顶、外装饰(无机性)	混凝土板(钢筋增强)	混凝土块(贴有瓷砖)混凝土预制板(表面由橡胶材料构成)、混凝土块(贴有小片状天然石)、混凝土预制板(段状)、混凝土块(段状)、GRC(纤维增强混凝土)制墙体材料	中层·高层建筑、普通住宅等建筑物、道路路面
		水泥(挤出成型)	水泥(表面为装饰砖式)	中层·高层建筑、普通住宅等建筑物
		建筑用石材	人造石材	中层·高层建筑、普通住宅等建筑物
		装饰砖(除金属制之外)	建筑用瓷砖(金属制之外)、瓷砖(彩釉)、地板砖(金属制之外)、陶瓷瓷砖、陶瓷制外边瓷砖	中层·高层建筑、普通住宅等建筑物、浴场、游泳池、道路、人行道、台阶等路面
		建筑用墙用外装饰材料(除金属制者之外)	建筑用外装饰材料(金属制之外)、建筑材料(金属制之外)、建筑用镶板(金属制之外)建筑用壁砖(金属制之外)	中层·高层建筑、普通住宅等建筑物
		屋顶材料(除金属制者之外)	屋顶材料(太阳能系统内藏的陶瓷制)屋顶材料(太阳能系统内藏的复合建材制)	中层·高层建筑、普通住宅等建筑物
		墓石	墓碑、墓标(金属制之外)	
		石制、混凝土制或大理石制的像	石、混凝土或大理石制小像、石、混凝土或大理石小立像、石、混凝土或大理石像、石、混凝土或大理石美术品	纪念碑

表 11

分类	小分类	最终产品的代表例	具体的需求	现有技术
建材	外墙材料、屋顶材料、外装饰材料(树脂制)	天花板(除金属制者之外)	防污性、美观性(透明性)	粘合不足(对 F)、污染
		开门(除金属制者之外)	耐大气腐蚀性、防污性	粘合不足(对 F)、污染
		混凝土用塑料制镶板	耐大气腐蚀性、防污性	粘合不足(对 F)、
		建筑用密封垫圈	耐大气腐蚀性、防污性	主要是硅(强度、耐水性)
		防虫、遮紫外线、热、防玻璃飞散用具有薄膜的遮阳	耐大气腐蚀性、防污性、透明性	污染
		地板材(石材)和表面具有石质外观的氯乙烯树脂制品	耐大气腐蚀性、美观性(透明性)	粘合不足(对 F)、污染
		屋顶材料(太阳能系统内置,塑料)	耐大气腐蚀性、防污性、透明性	粘合不足(对 F)、污染
		装饰砖(有缝隙,可排水,聚氯乙烯制)	耐大气腐蚀性、防污性、透明性	粘合不足(对 F)、污染
		合成树脂制窗框	耐大气腐蚀性、防污性、透明性	粘合不足(对 F)
		装饰板(副斜杆用、家具用、门槛壁板用、防溅背板用、踢脚板用、浴室或淋浴室外壁用板壁用热固性树脂合金)	防污性、美观性(透明性)	粘合不足(对 F)、污染
		洗脱池组合单元(塑料制)	耐大气腐蚀性、防污性、透明性	粘合不足(对 F)、污染、美观性差
		其它	耐大气腐蚀性、防污性、透明性	粘合不足(对 F)、污染
	外墙材料、屋顶材料(木制)	板(建筑用木材)	耐大气腐蚀性、防污性、透明性、耐水性	粘合不足(对 F)、污染
		窗框(木制)	耐大气腐蚀性、防污性、透明性、耐水性	粘合不足(对 F)、污染
		胶合板内面贴有橡胶弹性材料的木制建材	防污性、美观性(透明性)、耐水性	粘合不足(对 F)、污染
		装饰板(木质)	防污性、美观性(透明性)、耐水性	粘合不足(对 F)、污染
		其它	耐大气腐蚀性防污	粘合不足(对 F)、污染
	家具	金属制家具	按下栏	粘合不足(对 F)、污染、耐大气腐蚀性(生锈)
		展柜	防污性(指纹等)、美观性(透明性)	粘合不足(对 F)、污染、美观性差
		整理衣柜用棚板	防污性(指纹)、美观性(透明性)	污染
	电话盒	金属制者除外	耐大气腐蚀性、防污性、透明性、耐水性	污染、耐大气腐蚀性(生锈)、易磨损

表 12

分类	小分类	最终产品的代表例	基体材料的具体例	优选的聚合物	金属氧化物	使用形态	聚合物所得效果*
建材	外墙材料、屋顶材料、装饰材料(树脂制)	天花板(除金属制者之外)	树脂、木	IV,IV	Si,Al,Ti	涂料	加工性(酒底漆)
		开门(除金属制者之外)	树脂、木	IV,IV	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		混凝土用塑料制镶板	树脂	IV,IV	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆),密合性
		建筑用密封垫圈	金属混凝土、玻璃	VI	Si,Al,Ti	涂料	耐大气腐蚀性、防污性
		防虫、遮紫外线、热、防玻璃飞散用具有薄膜的遮阳	树脂	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性、透明性
		地板材(石材)和表面具有石质外观的氯乙烯树脂制品	树脂	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		屋顶材料(太阳能系统内置,塑料)	树脂	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透明性
		装饰砖(有缝隙,可排水,聚氯乙烯制)	树脂	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透明性
		合成树脂制窗框	树脂	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透明性
		装饰板(副斜杆用、家具用、门槛壁板用、浴室或淋浴室外壁用板壁用热固性树脂合金)	树脂	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透明性
		洗脱池组合单元(塑料制)	树脂,人造大理石等	II,III,IV	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透明性、美观性
		其它	树脂、木	III,IV	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)
	外墙材料、屋顶材料(木制)	板(建筑用木材)	木	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性
		窗框(木制)	木	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性
		胶合板内面贴有橡胶弹性材料的木制建材	木	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性
		装饰板(木质)	木	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密合性
		其它	木	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)
		金属制家具	金属	II,III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美观性
		展柜	玻璃、木、金属	II,III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透明性
		整理衣柜用棚板	木	III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	
	电话盒	金属制者除外	金属、玻璃、树脂、木	II,III,IV,V	Si,Al,Ti	涂料	

*本发明的含有官能团的含氯乙烯性聚合物

表 13

分类	小分类	最终产品的代表例	类似用途例	对象部位、位置
建材	外墙材料、屋顶材料、外装饰材料(树脂制)	天花板(除金属制者之外)	地板(除金属制品外)	中高层建筑 普通住宅等建筑
		开门(除金属制者之外)	编网(除金属制品外)、落水管(除金属制品外)、暗缝(除金属制品外)、室内用暗缝(除金属、纸、织物制品外)、暗缝(除室外用金属制品外)	
		混凝土用塑料制镶板		大楼、普通住宅用建筑
		建筑用密封垫圈		大楼、普通住宅用建筑
		防虫、遮紫外线、热、防玻璃飞散用具有薄膜的遮阳	防虫、隔紫外线、热、防玻璃飞散用薄膜的帘、有防虫、隔紫外线、热、防玻璃飞散用薄膜的遮阳	大楼、普通住宅用建筑
		地板材(石材)和表面具有石质外观的氯乙烯树脂制品		大楼、普通住宅用建筑
		屋顶材料(太阳能系统内置,塑料)		大楼、普通住宅用建筑
		装饰砖(有缝隙,可排水,聚氯乙烯制)		大楼、普通住宅用建筑、浴室:洗面池地板面、阳台地面
		合成树脂制窗框		中层建筑普通住宅用建筑
		装饰板(副斜杆用、家具用、门槛壁板用、浴室或淋浴室外壁用板壁用热固性树脂合金)		表面
		洗脸池组合单元(塑料制)	组合单元(除金属制品外)(淋浴室)、卫生室组合单元、厕所组合单元(塑料制)简易厕所组合单元(除金属制品外)(移动式)、简易公共厕所组合单元(除金属制品外)	表面
		其它	组合单元(除金属制品外)(桑拿浴室)组合单元(除金属制品外)(车库)	
		板(建筑用木材)	制造家具用木材 胶合板 木制镶板	大楼、普通住宅用建筑
		窗框(木制)	木制栅栏 室内用木制门	大楼、普通住宅用建筑
	外墙材料、屋顶材料(木制)	胶合板内面贴有橡胶弹性材料的木制建材		大楼、普通住宅用建筑
		装饰板(木质)		大楼、普通住宅用建筑
		其它	组合单元(木制建筑物)	大楼、普通住宅用建筑
	家具	金属制家具		表面
		展柜	展柜、小车、商品陈列用小车、商品陈列用镶板、商品陈列台、运送食品用小车、花台	表面、玻璃面
		整理衣柜用棚板	棚架、屏风、桌子、长椅	
		电话盒	金属制电话盒	

表 14

分类	小分类	最终产品的代表例	具体的需求	现有技术
厨房用住宅设备	灶台、烤箱罩	换气罩	防污性(油污不粘附)	粘合不足(对 F)、污染
住宅设备机械	整体厨房	厨房用烤箱(烤炉)	耐热性、防污性(油、嘎巴)、不粘附	粘合不足(对 F)、污染
		洗涤池	耐热性、防污性(油)、不粘附	
		热水器	耐热性、防污性(油)	污染
	洗面台	洗面台	防污性(水垢)、美观性(透明性)	污染、透明性差、耐磨耗性差
	厕所	便器	防污性、美观性(透明性)	污染、透明性差、耐磨耗性差
		便座	防污性、美观性(透明性)	污染、透明性差
		水洗便器用水箱	防污性(水垢)、美观性(透明性)	污染
	浴室浴室用家具	浴室贴面	耐热性、防污性(水垢)、透明性(美观性)	污染、透明性差
		浴盆	耐热性、防污性(水垢)、透明性(美观性)	耐温水性、污染、透明性差、耐磨耗性差
		浴盆配置的把手、肥皂盒	防污性(水垢)、美观性(透明性)	污染、透明性差
	其它	自动扶梯	防污性、美观性(透明性)、光滑性	污染、耐大气腐蚀性、美观性差
		电梯(升降机)	防污性(指纹等)、美观性(透明性)、防锈	污染、美观性差
土木	标识	金属制道路标识	耐大气腐蚀性、防污性(灰尘、废气)、透明性	污染、透明性差
	信号机	发行式或机械式信号机	耐大气腐蚀性、防污性(灰尘、废气)、透明性	污染、透明性差
	护栏	金属制护栏	耐大气腐蚀性、防污性(灰尘、废气)、透明性	污染
	电杆	金属制电杆	耐大气腐蚀性、防污性(灰尘、废气)、透明性	污染
	隔音壁	隔音墙	耐大气腐蚀性、防污性(灰尘、废气)、透明性	污染、透明性变差
	其它	建筑用或构筑用塑料制品	脱模性	脱模性差

表 15

分类	小分类	最终产品的代 表例	基体材料的 具体例	优选的 聚合物	金属氧 化物	使用 形态	聚合物所得效果*
厨房用 住宅设 备	灶台、 烤箱罩	换气罩	金属、铝、 SUS、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密 合性
住宅设 备机械	整体厨 房	厨房用烤箱 (烤炉)	金属、玻璃	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密 合性、耐磨耗性
		洗涤池	金属、SUS	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美 观性
		热水器	金属、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美 观性
	洗面台	洗面台	陶器、树脂、 人造大理石	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、耐磨耗性
	厕所	便器	陶器、树脂	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、耐磨耗性
		便座	树脂	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、耐 磨耗性
		水洗便器用水 箱	陶器	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、密合性、耐磨耗 性
	浴室 浴室 用家具	浴室贴面	树脂、金属、 装饰砖、木	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、耐 磨、透明性
		浴盆	树脂、人造大 理石	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性
		浴盆配置的把 手、肥皂盒	树脂、金属	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美 观性
	其它	自动扶梯	金属、 SUS、钢板	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、美 观性
		电梯(升降机)	金属、SUS	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、密合性
土木	标识	金属制道路标 识	钢板、金属	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、密合性
	信号机	发行式或机械 式信号机	金属、玻璃	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密 合性
	护栏	金属制护栏	金属、树脂、 聚力	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、密合性
	电杆	金属制电杆	金属、混凝土	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、密 合性
	隔音壁	隔音墙	金属、树脂、 聚力	I~III	Si,Al,Ti	涂料	加工性(不要底漆)、透 明性、密合性
	其它	建筑用或构筑 用塑料制品	树脂	I~III	Si,Al,Ti	涂料	密合性

*本发明的含有官能团的含氟乙烯性聚合物

表 17

分类	小分类	最终产品的代表例	类似用途例	对象部位、部件
厨房用住宅设备	灶台、烤箱罩	换气罩	金属制管道(集中供热用) 金属制管道(换气装置和空调装置用)	内面
住宅设备机械	整体厨房	厨房用烤箱(烤炉)		内面(金属部) 开门内面
		洗涤池		表面
		热水器	热水器(电)热水器(燃气) 热水器(燃油快速)	表面
	洗面台	洗面台	上妆用洗面台、洗面化妆台、家用洗发机、洗面化妆台(具有洗发功能)、洗面台用洗面器、带有顶板的洗面器、出窗式洗面台、洗发·洗面化妆台	表面
	厕所	便器	水洗便器、 车用小性便器、 小便器、 带有测定尿成分的便器 幼儿便器等便器、	表面
		便座	带有温水清洗功能的便座 带有温水清洗功能的便器、 便座(具有脱臭装置)	表面
		水洗便器用水箱		表面、内部
	浴室 浴室 用家具	浴室贴面	淋浴室、家用桑拿浴室和经营用桑拿浴室	墙面、天花板
		浴盆	简易浴盆、带有气泡发生装置的浴盆	表面
		浴盆配置的把手、肥皂盒		表面
	其它	自动扶梯		表面、防卷进
		电梯(升降机)	个人住宅用电梯	内装饰
土木	标识	金属制道路标识	公共汽车站用站牌、街道用路标、护栏用标志板	表面
	信号机	发行式或机械式信号机		表面、透光面
	护栏	金属制护栏		表面
	电杆	金属制电杆		表面
	隔音壁	隔音墙		表面、透光面
	其它	建筑用或构筑用塑料制品		表面

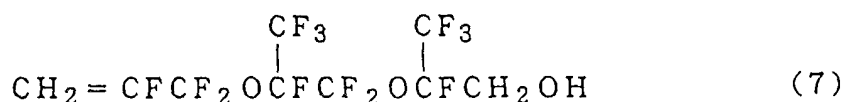
实施例

以下，根据制备例和实施例进一步具体说明本发明，本发明并不受以下所限制。

制备例 1(具有羟基的 PFA 制成的水性分散液的制备)

向装置有搅拌机、桨、压力计、温度计的 3 升搪玻璃的高压釜中加入纯水 1500ml、全氟辛酸铵 9.0g、乙烯 60g，用氮气充分置换后，在真空中加入乙烷气体 20ml。

然后，用氮气压入全氟(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二-三氟甲基-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇(式(7))。



1.9g、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)16.1g，用氮气充入，体系内温保持 70℃。

边搅拌、边通入四氟乙烯气体(TFE)至内压 8.5kgf/cm²G。

然后，将 0.15g 过硫酸铵用 5.0g 水溶解成为溶液，用氮气压入，引发反应。

随着反应的进行，压力降低，当压力降至 7.5kgf/cm²G 后，再压入四氟乙烯加压至 8.5kgf/cm²G，重复降压、升压过程。

在持续供应四氟乙烯的同时，在聚合引发后约消耗 40g 时，将上述具有羟基的含氟乙烯单体(上述式(7)所示化合物)压入，每次 0.96g，共 9 次(共 8.64g)，继续进行聚合。自聚合引发后约消耗 400g 四氟乙烯后，停止供应四氟乙烯，冷却加压釜，释放未反应的单体，得到呈青色半透明的水性分散液 1978g。

所得水性分散液中的聚合物浓度为 21.1%，通过动态光散射法测得粒径为 98nm。

将部分所得的水性分散液进行冻结凝析，将析出的聚合物洗静，干燥分离白色的固体。所得的聚合物的组成根据 ¹⁹F-NMR 分析、IR 分析得知，TFE/PPVE/(式(7)所示的具有羟基的含氟乙烯单体)=99.2/0.3/0.5 摩

尔%。

在红外光谱中观察到 $3620 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 的-OH 的特征吸收峰。

根据 DSC 分析, $T_m=313\text{ }^\circ\text{C}$ 、DTGA 分析 1 % 热分解温度 $T_d=357\text{ }^\circ\text{C}$ 。用高化式融化点测定仪、用 2mm、长 8mm 的喷嘴。在 $372\text{ }^\circ\text{C}$ 预热 5 分钟, 负荷 7kgf/cm^2 测定熔流率, 为 $1.5\text{g}/10\text{分}$ 。

制备例 2(具有羟基的 PFA 制成的水性分散液的制备)

与制备例 1 相同, 向高压釜中加入纯水 1500ml、全氟辛酸铵 9.0g、乙烯 60g, 用氮气充分置换后, 在真空下加入乙烷气体 20ml。

然后, 用氮气压入全氟(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二-三氟甲基-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇(式(7)所示的化合物)3.6g、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)16.5g, 用氮气充入, 体系内温保持 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

边搅拌、边通入四氟乙烯气体(TFE)至内压 $8.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 。

然后, 将 0.15g 过硫酸铵用 5.0g 水溶解成为溶液, 用氮气压入, 引发反应。

随着反应的进行, 压力降低, 当压力降至 $7.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 后, 再压入四氟乙烯加压至 $8.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$, 重复降压、升压过程。

在持续供应四氟乙烯的同时, 在聚合引发后约消耗 40g 时, 将上述具有羟基的含氟乙烯单体(上述式(7)所示化合物)压入, 每次 1.8g, 共 9 次(共 16.2g), 继续进行聚合。自聚合引发后约消耗 400g 四氟乙烯后, 停止供应四氟乙烯, 冷却加压釜, 释放未反应的单体。得水性分散液 1997g。所得水性分散液中的聚合物浓度为 22.1%, 粒径为 141nm。

与制备例 1 相同, 自部分所得的水性分散液分离出白色的固体。

同样, 对所得白色固体进行分析:

TFE/PPVE/(式(7)所示的具有羟基的含氟乙烯单体)

=98.2/0.7/1.1 摩尔%。

$T_m=314\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1 % 热分解温度 $T_d=366\text{ }^\circ\text{C}$ 。

熔流率, 为 $1.3\text{g}/10\text{分}$ 。

在红外光谱中观察到 $3620 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 的-OH 的特征吸收峰。

制备例 3(具有羟基的 PFA 制成的水性分散液的制备)

与制备例 1 相同, 向高压釜中加入纯水 1500ml、全氟辛酸铵 9.0g、乙烯 60g, 用氮气充分置换后, 在真空下加入乙烷气体 20ml。

然后, 用氮气压入全氟(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二-三氟甲基-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇(式(7)所示的化合物)3.6g、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)18.4g, 用氮气充入, 体系内温保持 70℃。

边搅拌、边通入四氟乙烯气体(TFE)至内压 8.5kgf/cm²G。

然后, 将 0.15g 过硫酸铵用 5.0g 水溶解成为溶液, 用氮气压入, 引发反应。

随着反应的进行, 压力降低, 当压力降至 7.5kgf/cm²G 后, 再压入四氟乙烯加压至 8.5kgf/cm²G, 重复降压、升压过程。

在持续供应四氟乙烯的同时, 在聚合引发后约消耗 40g 时, 将上述具有羟基的含氟乙烯单体(上述式(7)所示化合物)压入, 每次 3.6g, 共 9 次(共 32.4g), 继续进行聚合。自聚合引发后约消耗 400g 四氟乙烯后, 停止供应四氟乙烯, 冷却加压釜, 释放未反应的单体。得水性分散液 1988g。所得水性分散液中的聚合物浓度为 22.3%, 粒径为 85nm。

与制备例 1 相同, 自部分所得的水性分散液分离出白色的固体。

同样对所得白色固体进行分析:

TFE/PPVE/(式(7)所示的具有羟基的含氟乙烯单体)
=97.3/0.9/1.8 摩尔%。

T_m=314℃。

1% 热分解温度 T_d=371℃。

熔流率, 为 1.1g/10 分。

在红外光谱中观察到 3620 ~ 3400cm⁻¹ 的-OH 的特征吸收峰。

制备例 4(具有羟基的 PFA 制成的水性分散液的制备)

与制备例 1 相同, 除不使用全氟(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二-三氟甲基-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇外, 按制备例 1 方法进行乳化聚合, 得到不含有官能团的 PFA 水性分散液 1922g。

所得水性分散液中的聚合物浓度为 21.6%, 粒径为 156nm。

与制备例 1 相同，分离出白色的固体，进行分析。

TFE/PPVE=99.3/0.7 摩尔%。

$T_m=317\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1 % 热分解温度 $T_d=479\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

熔流率，为 19.2g/10 分。

在红外光谱中未观察到 $3620 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 的-OH 的特征吸收峰。

实施例 1

(1)金属氧化物溶胶的制备

四乙氧基硅烷 54g，三乙氧基甲基硅烷 46g、乙醇 200g 加入 500ml 烧杯中，室温搅拌 1 小时。然后加入 50g 的 0.1N 盐酸，在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 3 小时，得到硅溶胶溶液。

(2)涂布液的制备

向制备例 3 所得的 PFA 的分散液 44.8g 中加入上述(1)所得的硅溶胶溶液 87.5g，室温搅拌 1 小时，得到涂布液。

(3)涂布

将上述(2)所得的涂布液用 10mil 给料器在 Pyrex 玻璃板上涂布，形成湿涂膜。

(4)烘烤

将上述(3)所得的湿涂膜在室温风干，使玻璃基体材料上的水或乙醇干燥后，在大气压下 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 分钟，形成约 $6\mu\text{m}$ 的涂布膜。

(5)测试

就实施例 1 所得的涂布液和涂布膜进行以下的测试。

①涂布液的分散稳定性

上述(2)所得的涂布液在室温静置 3 小时，观察分散性，溶液整体为透明~半透明评价为“○”，整体呈白色浑浊记评价为“△”，部分含氟聚合物沉降或者溶液整体凝析评价为“×”。

②涂布膜的透明性

上述(4)所得的烘烤后的规模的透明性用雾度计测定雾度。

③涂布膜的硬度

根据 JIS K5401 用铅笔划试验测定室温的铅笔硬度。

④ 密着性

根据 JIS K5400, 在涂布膜上切出 100 个交叉网格, 在上面贴上赛璐珞粘着贴片, 以该涂布膜垂直方向撕裂, 观察涂布膜的剥离状态, 用涂布膜残留数/100 表示。

⑤ 不粘附性测试

测试在室温进行。图 1 所示是不粘附性测试的测试片的斜视略图。测试板 1 如前述(4)所得的测试板, 长度 a 为 150mm 以上, 表面的污物用丙酮拭取。首先, 宽 18mm 的粘着贴片 2(JIS Z 1522)裁取 300mm, 仅将长 150mm 的 a 部分贴到测试板 1 上, 在带 2 的上面用 JIS S 6050 橡皮擦拭, 得到压着得到的粘合部分 3。另外 150mm 的部分粘上纸(图中未表现), 使处理变得容易。压着后放置约 20 分钟, 使带 2 在测试板上熟化。将带 2 在测试板上从端部开始撕开至 25mm。剥开的带 2 顶端以 180° 折返, 牵拉其上的纸, 将带 2 拉开。拉伸速度 20mm/分, 测定自测试板剥离带 2 的力。其值按平稳剥开带 2 的力计。

⑥ 涂布膜的防水性

用接触角计测定上述涂布膜的水接触角。

⑦ 耐磨耗性测试

采用熟布(ネリ布, 棉 300 号)用 $1.5\text{kg}/4\text{cm}^2$ 的负荷在上述涂布膜上摩擦 3000 次之后, 按上述⑥方法测定水接触角。

结果如表 18 所示。

实施例 2

采用制备例 2 所得的含氟聚合物(A)的水性分散液, 按表 18 所示的组成与实施例 1 同样配制。

除涂布液用 6mil 给料器涂布以外, 按实施例 1 进行同样涂布、烘烤、擦拭。结果如表 18 所示。

实施例 3

除采用制备例 1 所得的含氟聚合物(A)的水性分散液, 按表 18 所示的组成配制外, 与实施例 2 同样进行涂布液的配制、涂布、烘烤、测试。结

果如表 1 所示。

比较例 1

除采用制备例 4 所得的含氟聚合物的水性分散液，按表 18 所示的组成配制外，与实施例 1 同样进行涂布液的配制、涂布、烘烤、测试。结果如表 18 所示。

比较例 2

不添加含氟聚合物的水性分散液，仅使用硅溶胶溶液。与实施例 1 同样进行涂布、烘烤、测试。结果如表 18 所示。

表 18

		实施例			比较例	
		1	2	3	1	2
含氟聚合物的水性分散液		制备例 3	制备例 2	制备例 1	制备例 4	-
涂布液的组成	含氟共聚物的分散液(g) 硅溶胶溶液(g)	44.8 87.5	45.2 87.5	47.1 34.0	46.2 87.5	- -
涂布液的分散稳定性		○	○	○	△~×	○
涂布膜中的组成 (重量%)	含氟共聚物成分 硅成分	54 46	54 46	75 25	54 46	- 100
涂布膜的膜厚(μm)		6	3	3	6	5
涂布膜的透明性雾度值(%)		0.07	0.1	3.6	20	0.05
涂布膜的硬度		6H	-	-	6B	-
密着性		100/100	100/100	100/100	20/100	-
不粘附性		240	245	230	剥离	300
涂布膜的防水性, 水接触角		110	105	110	90	73
涂布膜的耐磨耗性 磨耗试验后水接触角		88	80	96	51	34

由表 18 结果可以明确,本发明的涂布用混合料分散稳定性优良,由该组合物所得的涂布膜透明性、防水性、耐磨耗性优良。

实施例 4

除将实施例 1 的 Pyrex 玻璃变为用丙酮脱脂的、厚 1.5mm 的纯铝板, (A1050P)以外,按实施例 1 同样方法进行调整、涂布、烘烤,在铝板上形成涂布膜。所得涂布膜透明,可以鲜明的表现其下的铝,美观性良好。

采用上述涂装板,按实施例 1 同样方法进行涂布膜厚度、密着性、不粘附性、防水性的测试。此外,还按以下方法进行污染性和耐大气腐蚀性的测试。

⑧ 碳污染试验

(碳溶液的配制)

碳粉(三菱化学(株)制, MA100)10g, 加入离子交换水 90g, 用玻璃珠分散、混合, 得到碳分散液。

(碳涂布)

将上述碳分散液在上述涂装板喷涂至约 50g/m^2 , 然后 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 2 小时, 得到黑色的测试板。

(评价)

所得的黑色测试板在流水中漂, 用刷子刷洗。然后用目视观察污染的程度, 按以下的标准评价。结果如表 19 所示。

○: 通过清洗可去除污染, 几乎完全恢复为污染试验前的涂装板。

△: 通过清洗可去除部分污染, 涂装板上整个有灰色的污物附着, 无法去除。

×: 涂装板上整个有黑色的污物, 无法通过水性去除。

⑨: 耐大气腐蚀性测试

将上述涂装板放入 Ai 超级 UV 测试机(アイス-パ-UV テスタ-)中(岩崎电机(株)制造), 进行加速耐大气腐蚀性测试, 500 小时测试后, 测定涂装板的水接触角。结果如表 19 所示。

比较例 3

将与实施例 4 相同的铝板用 80 ~ 120 目的喷砂处理后, 喷涂底漆(大

金工业(株)制造, Polyflon TFE Enamel EK-1959 DGN), 用红外干燥炉在 90 ℃ 下干燥, 得到底漆层。

在上述底漆层上静电涂布 PFA 粉体涂料(大金工业(株)制造, Neoflon 粉体涂料 ACX-31), 然后在 350 ℃ 下烘烤 30 分钟, 得到形成涂布膜的 PFA 粉体涂装板。为底漆灰褐色的涂布膜。

采用上述 PFA 粉体涂装板, 进行和实施例 4 相同的测试。结果如表 19 所示。

比较例 4

常温硬化性含氟树脂涂料用清漆 Zeffol GK510(大金工业(株)制, OH 价 60)100g、异氰酸酯硬化剂 colonate HX(日本聚氨酯(株)制)10.5g 和乙酸丁酯 120g 混合, 调整 OH/NCO 比例 = 1: 1, 制成 kulia 涂装用涂料。

在与比较例 3 同样喷砂处理后的铝板上喷涂上述 kulia 涂装用涂料后, 在 120 ℃ 烘烤 30 分钟, 得到形成了涂布膜的涂装板。另外, 采用该涂装板按实施例 4 进行同样的试验, 结果如表 19 所示。

比较例 5

常温硬化性丙烯酸树脂用清漆 Acridec A801(大日本油墨(株)制, OH 值 100)100g、异氰酸酯硬化剂 colonate HX(与比较例 4 相同)17g、乙酸丁酯 120g 混合, 调整 OH/NCO 比例 = 1: 1, 制成涂料。采用该涂料按比较例 4 同样方法在铝板上喷涂、烘烤, 形成涂布膜。

采用该涂布板按实施例 4 同样进行试验, 结果如表 19 所示。

表 19

	实施例 4	比较例 3	比较例 4	比较例 5
涂布膜的外观	透明	灰褐色	透明	透明
膜厚(μm)	7	50	20	20
涂布膜的硬度	7H	H	H	H
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100
不粘附性(gf/18mm)	235	230	-	-
防水性, 水接触角(度)	115	102	92	80
炭防污性测试的评价	○	-	Δ	Δ
耐大气腐蚀测试的水接触角(度)	100	-	85	20 以下

本发明人等通过在含氟聚合物中导入上述特定的官能团,使金属氧化物和溶剂组合,得到本发明的涂布用混合料,采用此混合料得到的涂布膜和多功能性复合材料发现有下列的效果。

① 氟树脂本来对水或溶剂的亲水性低,即使在含有乳化剂的氟树脂微粒的分散液中,也会因为加入溶剂而不稳定,经常发生凝析。通过导入上述的特定官能团,含氟聚合物(A)的分散液的分散稳定性提高,可得到可用于本发明涂布用混合料的即使对醇溶剂也不发生凝析的组合物。

② 在调制金属氧化物溶胶(B-1)时或水解后缩聚反应时,含氟聚合物(A)的官能团使金属化合物或金属氧化物与含氟聚合物部分发生反应,提高了涂布用混合料中含氟聚合物(A)的分散稳定性。

③ 涂布后的烘烤工序,是金属氧化物(B)缩聚之后进行的过程中,产生上述②同样的反应,通过结合,涂布膜中的含氟聚合物(A)与金属氧化物(B)(凝胶)的分散性、表面亲水性得到改善。

综上所述,含氟聚合物(A)与金属氧化物(B)和溶剂(C)制得的本发明涂布用混合料,由此获得的涂布膜在各种基体材料上涂布,可使所获得的多功能性复合材料具有优良的透明性、耐磨耗性,防水性、防污性、不粘附性、滑动性、耐大气腐蚀性、耐热性。

另外,本发明的涂布用混合料,不仅可涂布于玻璃,也可涂布于金属、树脂、陶瓷等各种材料上,成为粘合性优良的涂布膜,不仅使各种基体材料获得防水性、透明性,也可获得耐热性、耐大气腐蚀性、防污性、耐药品性、低摩擦性、不粘附性、低折射性、防反射性,可用于各种用途。

特别是当基体材料是玻璃时,具体来说可使玻璃材料不失去透明性,而且玻璃基体材料的表面可具有防水性、防油性、防反射性、低折射率性,可用于①汽车用玻璃②建材用玻璃③光学部件④液晶部件等。此外,由于可使铝或铁、合金类等的金属表面获得耐腐蚀性、防锈性、耐药品性、耐大气腐蚀性、不粘附性、滑动性,可用于建材、化工厂、食品加工、炊事机器、汽车相关部件、OA相关部件等各种用途。

除此之外,本发明的多功能性复合材料作为防水性复合材料、防污性复合材料、不粘附性复合材料、耐大气腐蚀性复合材料、滑动性复合材料

可用于各种领域，特别是适于用于炊事机器用复合材料或建材用复合材料。

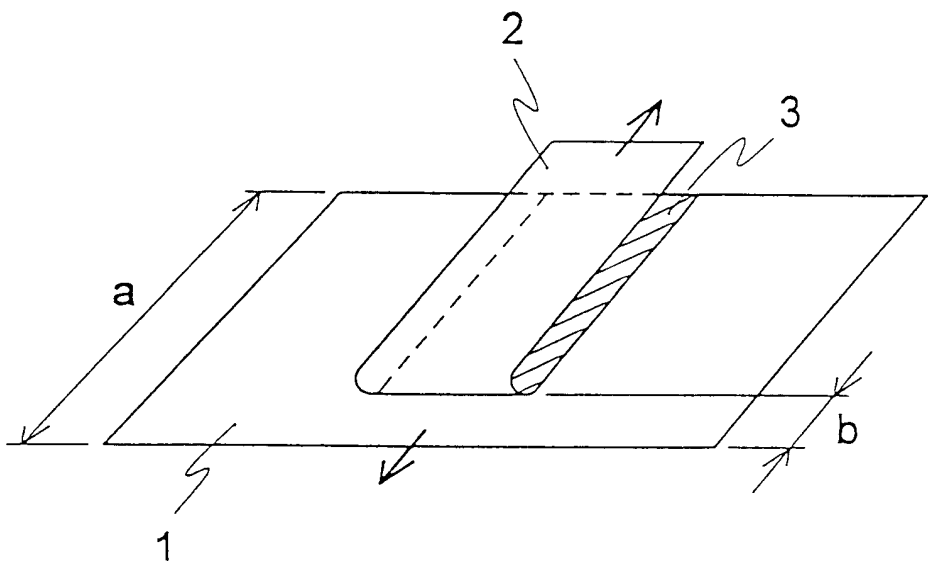


图 1