

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-175813

(P2021-175813A)

(43) 公開日 令和3年11月4日(2021.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 127/12 (2006.01)</b>	C09D 127/12	4J038
<b>C09D 7/63 (2018.01)</b>	C09D 7/63	
<b>C09D 7/61 (2018.01)</b>	C09D 7/61	

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2021-130771 (P2021-130771)	(71) 出願人	000174851 三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社
(22) 出願日	令和3年8月10日 (2021.8.10)		
(62) 分割の表示	特願2017-187671 (P2017-187671) の分割	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
原出願日	平成29年9月28日 (2017.9.28)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(31) 優先権主張番号	特願2016-234033 (P2016-234033)	(72) 発明者	ファム ホアイ ナム 静岡県静岡市清水区三保3600 三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社内
(32) 優先日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	(72) 発明者	寺尾 拓峰 静岡県静岡市清水区三保3600 三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】金型表面に塗装した場合に、優れた離型性（非粘着性）を長期にわたって発現可能な耐久性に優れた塗膜及びこのような塗膜を形成可能な塗料組成物を提供する。

【解決手段】フッ素樹脂、フッ素オイル及び界面活性剤を含有するフッ素樹脂塗料組成物であって、前記フッ素オイルの分解温度が前記フッ素樹脂の融点よりも高く、前記フッ素オイルが平均粒径 20 μm 以下で分散していることを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フッ素樹脂、フッ素オイル及び界面活性剤を含有するフッ素樹脂塗料組成物であって、前記フッ素オイルの分解温度が前記フッ素樹脂の融点よりも高く、前記フッ素オイルが平均粒径 20 μm 以下で分散していることを特徴とするフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 2】

前記フッ素オイルが、塗料組成物中の樹脂固形分及びフッ素オイルの合計量の 1 ~ 35 重量%の量で含有されている請求項 1 記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 3】

前記フッ素オイルの分解温度が、フッ素樹脂の融点よりも 10 以上高い請求項 1 又は 2 記載のフッ素樹脂塗料組成物。

10

## 【請求項 4】

前記界面活性剤が、フッ素系界面活性剤である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 5】

前記界面活性剤が、前記フッ素オイル 100 重量部に対して 1 ~ 150 重量部の量で含有されている請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 6】

前記フッ素樹脂が、熱溶融性パーフルオロ樹脂である請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物。

20

## 【請求項 7】

充填材を含有する請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 8】

前記充填材が、塗料固形分基準で 0.1 ~ 10 重量%の量で含有される請求項 7 記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 9】

水系塗料又は粉体塗料である請求項 1 ~ 8 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 10】

トップコート用である請求項 1 ~ 9 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物を塗装した後、フッ素樹脂の融点以上の温度に加熱処理することを特徴とする塗膜の形成方法。

30

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 の何れかに記載のフッ素樹脂塗料組成物から成り、前記フッ素オイルが分散していることを特徴とする塗膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フッ素樹脂塗料組成物に関するものであり、より詳細には、耐久性及び耐摩耗性に優れ、塗膜の非粘着性・離型性を長時間維持可能なフッ素樹脂塗料組成物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

フッ素樹脂は優れた耐熱性、耐薬品性、電気的性質及び機械的性質を有し、また摩擦係数がきわめて低いと共に、非粘着性及び撥水撥油性を有していることから、化学、機械、電機等あらゆる工業分野で広く利用されている。特に熱溶融性フッ素樹脂は、融点以上の温度で流動性を示すため、塗膜とした際にピンホールの発生を抑制できることから、フッ素樹脂コーティングのための塗料組成物の材料として利用されている。

## 【0003】

フッ素樹脂コーティングは、フッ素樹脂の非粘着性及び撥水撥油性を利用して、フライ

50

パンや炊飯器等の調理器具、トナーを定着させる定着ロール・ベルト等のOA機器等、様々な分野で使用されており、近年では、インクジェットノズル、化学プラントの設備等、利用分野が更に広がっていることから、非粘着性及び撥水撥油性の更なる向上、並びにかかる性能の耐久性について、改善が求められている。

例えば、下記特許文献1には、コンクリート等の多孔性土木建築材料の表面に防水効果を付与するためのコーティング剤として、パーフルオロアルキル基を有する化合物、フッ素オイル、フルオロシリコンオイル等から選択される撥剤、有機ケイ素化合物、フッ素含有樹脂から成る水性分散組成物が記載され、また下記特許文献2には、車両の塗装面のコーティング組成物として、ポリテトラフルオロエチレンの水分散体と、パーフルオロポリエーテルの水分散体とが配合されて成るコーティング組成物が記載されている。

10

#### 【0004】

一方、プラスチックやゴム等の高分子材料や、セラミックやセメントなどを、金型を用いて成形する際の離型性を向上させるために、フッ素樹脂が有する上記非粘着性等を利用して、金型表面にフッ素樹脂塗膜を形成することや(特許文献3, 4等)、或いはフッ素系化合物等から成る離型剤を塗布することも知られている(特許文献5, 6等)。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特許第3505719号

【特許文献2】特許第4116763号

20

【特許文献3】特表2002-516618号公報

【特許文献4】特開2004-74646号公報

【特許文献5】特許第2658172号

【特許文献6】特開2011-63709号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

しかしながら、従来のフッ素樹脂塗膜を金型表面に形成したものでは、成形を繰り返すと、離型性が低下するという問題があり、耐久性の点で未だ充分満足するものではなかった。一方、離型剤では、一回或いは数回成形を行うごとに、離型剤の塗布処理が必要になり、生産性の点でも未だ充分満足するものではなかった。

30

従って本発明の目的は、金型表面に塗装した場合に、優れた離型性(非粘着性)を長期にわたって発現可能な、優れた耐久性及び耐摩耗性を有する塗膜及びこのような塗膜を形成可能な塗料組成物を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明によれば、フッ素樹脂、フッ素オイル及び界面活性剤を含有するフッ素樹脂塗料組成物であって、前記フッ素オイルの分解温度が前記フッ素樹脂の融点よりも高く、前記フッ素オイルが平均粒径20 $\mu$ m以下で分散していることを特徴とするフッ素樹脂塗料組成物が提供される。

40

本発明のフッ素樹脂塗料組成物においては、

1. 前記フッ素オイルが、塗料組成物中の樹脂固形分とフッ素オイルの合計量に対して1~35重量%の量で含有されていること、
2. 前記フッ素オイルの分解温度が、フッ素樹脂の融点よりも10以上高いこと、
3. 前記界面活性剤が、フッ素系界面活性剤であること、
4. 前記界面活性剤が、フッ素オイル100重量部に対して1~150重量部の量で含有されていること、
5. 前記フッ素樹脂が、熱溶解性パーフルオロ樹脂であること、
6. 充填材を含有すること、
7. 前記充填材が、塗料固形分基準で0.1~10重量%の量で含有されること、

50

8．水系塗料又は粉体塗料であること、  
9．トップコート用であること、  
が好適である。

【0008】

本発明によればまた、上記フッ素樹脂塗料組成物を塗装した後、フッ素樹脂の融点以上の温度に加熱処理することを特徴とする塗膜の形成方法が提供される。

本発明によれば更に、上記フッ素樹脂塗料組成物から成り、前記フッ素オイルが分散していることを特徴とする塗膜が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の塗料組成物においては、これまでのフッ素樹脂塗料組成物よりも離型性（非粘着性）に優れていると共に、耐摩耗性にも優れており、従来の離型剤や離型性を有する塗膜を形成可能な塗料組成物に比して、優れた離型性（非粘着性）を長期にわたって発現可能な耐久性に優れた塗膜を形成できる。

また本発明の塗料組成物から成る塗膜が形成された金型は、成型品の離型性に優れていることから、成形性に優れていると共に、かかる離型性が長期にわたって維持されるため、生産性にも優れている。

【発明を実施するための形態】

【0010】

（塗料組成物）

本発明の塗料組成物は、フッ素樹脂及びフッ素オイルを含有するフッ素樹脂塗料組成物であって、フッ素オイルの分解温度がフッ素樹脂の融点よりも高いことが重要な特徴である。

すなわち、本発明の塗料組成物においては、非粘着性及び撥水撥油性に優れたフッ素樹脂と共に、常温で流動状態にあるフッ素オイルが更に配合されていることにより、形成されるフッ素樹脂塗膜表面にフッ素オイルが滲出し、フッ素樹脂塗膜の非粘着性を更に向上することが可能になる。

また本発明で用いるフッ素オイルは、フッ素樹脂の融点よりも高い分解温度を有することから、塗料組成物を塗装し、フッ素樹脂の融点程度の温度で加熱処理に賦されてもフッ素オイルが分解してガスになり揮発することがなく、その結果、フッ素オイルによる上述した効果が損なわれることがない他、フッ素オイルの揮散に起因する気泡痕等の塗膜欠陥の発生が有効に防止されている。

更に本発明においては、後述するように、フッ素オイルは塗料組成物中に分散した状態で存在するため、形成される塗膜内部にもフッ素オイルが分散した状態で存在する。そのため、使用により塗膜が摩耗した場合にも、塗膜内部のフッ素オイルが徐々に表面に滲出することから、長期にわたって高い非粘着性を発現することが可能になる。

フッ素オイルが塗膜中に分散した状態で存在することにより得られる上述した効果を有効に得るために、塗料組成物中のフッ素オイルの分散粒子の平均粒径は20 μm以下、特に10 μm以下であることが特に好適である。尚、平均粒径の測定については後述する。

【0011】

本発明において、フッ素オイルの分解温度は、上述したようにフッ素樹脂の融点よりも高いことが重要であるが、具体的には10 以上、好適には30 以上、より好適には50 以上、フッ素樹脂の融点よりも高いことが望ましい。これにより塗膜形成の加熱処理に際してフッ素オイルへの影響を確実に低減することができ、フッ素オイルによる塗膜の非粘着性の更なる向上がより確実になる。

尚、本発明におけるフッ素樹脂の融点はASTM D3307に基づき示差走査熱量計（DSC）により測定した融解ピークに対応する温度であり、フッ素オイルの分解温度は熱重量測定（TGA）の結果をJIS K 7120に記載の方法により算出した温度であり、詳細な測定方法については実施例で後述する。

【0012】

10

20

30

40

50

また本発明の塗料組成物においては、フッ素オイルを含有することによって、塗膜表面に滲出したフッ素オイルにより摩擦が軽減され、塗膜の耐摩耗性が向上される。更に塗料組成物中に充填材を添加することにより、フッ素オイルの存在と相俟って更に耐摩耗性を向上することができ、上述した優れた離型性を長期に亘って発現できる。このため金型表面に塗膜を形成した場合に、より生産性に優れる。

#### 【0013】

本発明の塗料組成物は、上述したフッ素樹脂及びフッ素オイルの組み合わせを含有する限り、水系塗料組成物、溶剤系塗料組成物或いは粉体塗料組成物の形態の何れであってもよいが、環境面やコストの観点から水系塗料組成物又は粉体塗料組成物であることが好適である。また粉体塗料組成物であれば、厚みの大きい塗膜を形成することも可能である。

10

#### 【0014】

##### [フッ素樹脂]

本発明の塗料組成物を構成するフッ素樹脂としては、これらに限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体等を用いることができる。

本発明においては、塗膜にした際にピンホールの発生を抑制できると共に、一様で平滑な塗膜が得られるという観点から、融点以上で熔融流動性を示す、熱溶解性フッ素樹脂を用いることが好ましい。中でも、塗膜の非粘着性、耐熱性の観点から、低分子量PTFEやPFA、FEP、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等の熱溶解性パーフルオロ樹脂を好適に用いることができる。

20

PFA中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のアルキル基は、炭素数が1～5であることが好ましく、中でもパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）が特に好適である。PFA中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の量としては、1～50重量%の範囲にあることが好ましい。

30

#### 【0015】

##### [フッ素オイル]

本発明においてフッ素オイルとは、フッ素を含む化合物であって、常温で流動性を示すものである。

フッ素オイルとしては、これに限定されないが、パーフルオロポリエーテル（PFPE）、パーフルオロアルキルポリエーテル、フッ化モノマー（例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）、3フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、クロロテトラフルオロエチレン（CTFE）、フッ化アクリルモノマーなど）のモノマー、その他特定のフッ素化炭化水素化合物等を例示できる。

本発明においては、表面エネルギーが小さく、塗膜の非粘着性を効率よく向上可能なPFPEを好適に用いることができ、Krytox（登録商標）（ケマーズ株式会社製）やデムナム（登録商標）（ダイキン（株）製）等の商品名で入手できる。

40

#### 【0016】

本発明の塗料組成物において、フッ素オイルは、塗料組成物中の樹脂固形分（塗料組成物に含まれるフッ素樹脂の重量）とフッ素オイルの合計重量に対して1～35重量%、特に5～20重量%の量で含有されていることが好適である。上記範囲よりもフッ素オイルの量が少ない場合には、上記範囲にある場合に比して塗膜の非粘着性を十分に向上できないおそれがあり、一方上記範囲よりもフッ素オイルの量が多い場合には、上記範囲にある場合に比して塗膜欠陥を生じるおそれがある。

またフッ素樹脂の含有量は、塗料組成物の塗料固形分基準（フッ素オイルを除いた、塗

50

膜として残留する全固形分)で80重量%以上、特に90重量%以上であることが、フッ素樹脂が有する耐熱性、耐薬品性等の前述した特性を塗膜が十分に備える上で望ましい。

#### 【0017】

##### [塗料組成物の調製]

前述したとおり、本発明の塗料組成物は、水系又は溶剤系塗料組成物、或いは粉体塗料組成物の何れの形態であってもよいが、環境面を考慮して、水系塗料組成物又は粉体塗料組成物であることが好ましい。また塗料組成物の調製は、これに限定されないが、下記の調製方法を例示できる。

本発明の塗料組成物を水系塗料組成物として調製する場合には、フッ素樹脂の水性分散液、その混合液(例えば、既存のフッ素樹脂水系塗料など)に、フッ素オイルや後述する他の添加剤を混合する方法、或いはフッ素樹脂の粉体をフッ素オイルと水系溶媒に他の添加剤と共に混合する方法等により調製することができる。

また本発明の塗料組成物を溶剤系塗料組成物として調製する場合は、フッ素樹脂の粉体を、フッ素オイルと溶剤に他の添加剤と共に混合する方法や、フッ素樹脂溶液にフッ素オイルと他の添加剤を加える方法により調製することができる。

更に本発明の塗料組成物を粉体塗料組成物として調製する場合は、フッ素樹脂水性分散液とフッ素オイルを同時に凝集(共凝集)させて、複合化したフッ素樹脂粉体を得る方法によって調製することができる。

#### 【0018】

本発明の塗料組成物で用いるフッ素樹脂の水性分散液は、界面活性剤などを用いてフッ素樹脂を水溶液中に均一且つ安定に分散させることにより調製することができるし、或いはフッ素樹脂を界面活性剤及び開始剤、或いは必要により連鎖移動剤等を用いて水系乳化重合することにより調製することもできる。

フッ素樹脂水性分散液においては、フッ素樹脂粒子が0.01~180 $\mu$ mの平均粒径を有するフッ素樹脂粒子が、水溶液中に10~70重量%となるように分散していることが好適である。

#### 【0019】

本発明の塗料組成物においては、上記フッ素樹脂の水性分散液をそのまま使用することもできるが、分散性・導電性・発泡防止・耐摩耗改善等、求める特性に応じて通常の塗料に使用される充填材や各種の添加剤、例えば、界面活性剤(例えばライオン(株)製レオコール(登録商標)、ダウケミカルカンパニー製 TRITON(登録商標)、TERG I T O L(登録商標)シリーズ、花王(株)製エマルゲン(登録商標)などのポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系の非イオン系界面活性剤や、ライオン(株)製リパール(登録商標)、花王(株)製エマル(登録商標)、ペレックス(登録商標)などのスルホコハク酸塩、アルキルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、硫酸モノ長鎖アルキル系の陰イオン系界面活性剤、ライオン(株)製レオアル(登録商標)、ダウケミカルカンパニー製OROTAN(登録商標)などのポリカルボン酸塩、アクリル酸塩系の高分子界面活性剤などが挙げられる)、造膜剤(例えば、ポリアミドやポリアミドイミド、アクリル、アセテートなどの高分子系造膜剤、高級アルコールやエーテル、造膜効果を有する高分子界面活性剤などが挙げられる)、増粘剤(水溶性セルロース類や、溶剤分散系増粘剤、アルギン酸ソーダ、カゼイン、カゼイン酸ソーダ、キサンタンガム、ポリアクリル酸、アクリル酸エステルなどが挙げられる)等を加えることもできる。

#### 【0020】

##### <水性塗料組成物>

本発明の水系塗料組成物は、上記方法により調製されたフッ素樹脂の水性分散液あるいはその水系組成液に、フッ素オイルを、塗料組成物中の樹脂固形分(塗料組成物に含まれるフッ素樹脂の重量)とフッ素オイルの合計重量に対して1~35重量%となるように配合し、混合・攪拌することによって調製することができる。

本発明の塗料組成物において、フッ素オイルはそれ単独で使用することもできるが、前

10

20

30

40

50

述したとおり、フッ素オイルを細かく分散させるために、界面活性剤を併用することが好適である。

フッ素オイルの分散性を向上するために使用する界面活性剤としては、従来公知の界面活性剤を使用することができるが、本発明においては特に、フッ素オイルとの親和性に優れた界面活性剤を用いることによりフッ素オイルを高分散させることが可能になることから、フッ素を含有するフッ素系界面活性剤を用いることが望ましい。

このような界面活性剤としては、これに限定されないが、フルオロアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルスルホン酸塩、フルオロアルキルリン酸エステル、フルオロアルケニルスルホン酸塩、フルオロアルケニルカルボン酸塩等のアニオン型フッ素系界面活性剤；パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド等の両性型フッ素系界面活性剤；フルオロアルキルトリメチルアンモニウム等のカチオン型フッ素系界面活性剤；フルオロアルキルエチレンオキシド付加物、フルオロアルキルプロピレンオキシド付加物、フルオロアルキル基を含有するオリゴマー等のノニオン型フッ素系界面活性剤を例示できる。

フッ素オイルを細かく分散させるため、界面活性剤は、フッ素オイル100重量部に対して、1～150重量部の量で配合することが好ましく、5～100重量部の量で配合することがより好ましい。

#### 【0021】

また上記界面活性剤の使用に際して、フッ素オイルをフッ素系溶剤（フッ素液体）で希釈し、フッ素オイルを低粘度化しておくことが好ましい。これによりフッ素樹脂との混合・攪拌する際にフッ素オイルがより細かく分散した分散体とすることができる。

フッ素オイル希釈のために用いるフッ素系溶剤としては、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、ペルフルオロカーボン（PFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロフルオロオレフィン（HFO）、ハイドロクロロフルオロオレフィン（HCF O）、ハイドロフルオロエーテル（HFE）等を例示できる。

フッ素系溶剤は、フッ素オイル100重量部に対して、100～500重量部の量で配合することが望ましい。

#### 【0022】

またフッ素オイルを細かく分散させるために、上記界面活性剤の使用と共に、超音波分散や高せん断速度による分散を行うことも好ましい。これらの分散には、一般に用いられている、超音波分散機、攪拌機、各種（高圧、高速、超音波など）のホモジナイザーを利用することができる。これらを利用することで、フッ素オイルをフッ素系溶剤で希釈しなくても細かく分散することができ、プロセスの簡略化、フッ素系溶剤の利用に係るコストの低減という観点から好ましい。またフッ素オイルをフッ素系溶剤で希釈した上で、上記の分散を行うことも勿論可能であり、これにより、より細かな分散が期待できる。

#### 【0023】

< 溶剤系塗料組成物 >

また溶剤系塗料組成物とする場合には、フッ素樹脂の溶液、あるいはフッ素樹脂溶剤分散液を調製し、これに、フッ素オイル、好適には上述したフッ素オイルの分散体を、塗料組成物中の樹脂固形分（塗料組成物に含まれるフッ素樹脂の重量）とフッ素オイルの合計重量の1～35重量%の量となるように配合して、攪拌・混合することにより調製することができる。

#### 【0024】

< 粉体塗料組成物 >

本発明の粉体塗料組成物は、上記方法により調製されたフッ素樹脂水性分散液に、フッ素オイル、好適には上記フッ素オイル分散体を、塗料組成物中の樹脂固形分（塗料組成物に含まれるフッ素樹脂の重量）とフッ素オイルの合計重量の1～35重量%の量となるように配合し、攪拌してフッ素樹脂及びフッ素オイルを共凝集させる。100～500rpmの攪拌速度で10～60分間攪拌することにより、平均粒径が1～200μmの凝集造

10

20

30

40

50

粒物を造粒した後、分離・洗浄・乾燥することにより、フッ素樹脂の一次粒子の空隙にフッ素オイルが充填され、フッ素オイルが粉体中に均一に存在するフッ素樹脂/フッ素オイルの複合粉末を調製できる。必要に応じて、凝集や造粒過程で生成した粒径が $200\mu\text{m}$ 以上の大きな粗粒子を粉砕して細かくすることもできる。

尚、フッ素樹脂一次粒子を化学的に凝集させるために、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{HCOONa}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等の電解物質を配合することが好ましい。更に必要により、水と非相溶の有機溶剤（好ましくは、フッ素系溶剤）を加えることで、凝集された粒子が均一に造粒されるため好ましい。

#### 【0025】

<その他>

本発明の塗料組成物は、求める特性に応じて、各種の有機・無機充填材を加えることもできる。有機充填材としては、例えば、ポリアリーレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリイミドなどのエンジニアリングプラスチックが挙げられる。無機充填材としては、金属粉、金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン等）、ガラス、セラミックス、炭化珪素、酸化珪素、弗化カルシウム、カーボンブラック、グラファイト、マイカ、硫酸バリウムなどが挙げられる。充填材の形状としては、粒子状、繊維状、フレーク状など、各種の形状の充填材が使用可能である。

前述したとおり、本発明の塗料組成物においてはフッ素オイルの存在により、耐摩耗性が向上されているが、充填材を配合することによって、耐摩耗性をより向上させることができる。特に好適な充填材としては、これに限定されないが、炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）、シリカ、ポリイミド（ $\text{PI}$ ）を例示できる。

また充填材の配合量は、用いる充填材の種類によって一概に規定できないが、塗料組成物の塗料固形分基準（フッ素オイルを除いた、塗膜として残留する全固形分、すなわちフッ素樹脂と充填材の合計量に対して）で $0.1\sim 10$ 重量%の範囲にあることが好ましい。上記範囲よりも充填材の配合量が少ないと、充填材配合による耐摩耗性の向上が乏しく、一方上記範囲よりも多いと上記範囲にある場合に比して離型性が低下するおそれがある。

充填材は、塗料組成物が水系塗料等の液体塗料である場合は、充填材を水等の液媒体に分散させて用いることが好ましい。塗料組成物が粉体塗料である場合は、塗料組成物の粉体と充填材を直接混合するドライブレンドや、水性分散液に充填材を加えて一緒に攪拌して凝集させる共凝集などの方法が使用可能である。

#### 【0026】

（コーティング方法）

本発明の塗料組成物は、液体（水系又は溶剤系）塗料組成物の場合は、スプレー塗装、ディップ塗装等、粉体塗料組成物の場合は、静電塗装等、従来公知のコーティング方法によって塗装することができる。

塗装後、塗工された塗料組成物をフッ素樹脂の融点以上に加熱処理することにより塗膜を形成することが好ましい。これにより塗工された塗料組成物を溶融流動させて均一な塗膜を形成することが可能になる。

#### 【0027】

本発明の塗料組成物を塗装する対象となる基材としては、特に限定されないが、加熱処理に耐え得る基材が好ましく、アルミニウム、鉄、ステンレス等の金属基材、ガラス、セラミック、耐熱性プラスチック基材等が挙げられる。

本発明の塗料組成物は、形成される塗膜の耐久性に優れ、非粘着性・離型性を長時間維持可能であることから、特に成形金型の表面に塗布するトップコートとして用いることが好適である。

トップコート塗装の塗膜厚は、用途や適用部分などによって適宜選択すればよいが、加熱溶融処理後の場合の膜厚としては、 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上となるように塗装することが好ましい。それ以下になると、連続的な膜が形成しにくく塗膜に欠陥が生

10

20

30

40

50

じたり、摩耗により塗膜の性能（非粘着性・撥水撥油性）が早期に失われやすくなるおそれがある。

#### 【0028】

本発明の塗料組成物は、上述したようにトップコートとして最表面層に用いることが好適であり、前述した方法により基材（金型表面）に塗布することができる。

本発明の塗料組成物は基材表面に直接塗布することが可能であるが、基材にプライマー塗装や表面化成処理を行い、表面の接着性を高めておいてもよい。プライマー塗料としては、基材と接着性の高い各種エンブラ樹脂（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトンなど）を含んでいることが好ましく、更に本発明の塗料組成物による塗膜との層間接着性を向上させるためにフッ素樹脂、特にPFAが含まれていることが好ましい。本発明の塗料組成物による塗膜と基材双方への接着性を充足するためには、プライマー塗膜中におけるフッ素樹脂の割合は、50～90質量%であることが好ましく、エンブラ樹脂及び充填材の割合は、10～50質量%であることが好ましい。

#### 【0029】

（塗膜）

本発明の塗料組成物により得られる塗膜は、高い非粘着性及び撥水撥油性を有するために、オイル接触角が60度以上、好適には70度以上であることが望ましい。

また塗膜中には、フッ素オイルが、1～35重量%、特に5～20重量%の量で含有されていることが、塗膜の非粘着性（離型性）を長期に亘って発現可能とする上で好ましい

。本発明の塗料組成物により形成される塗膜の膜厚は、用途や適用部分に応じて適宜選択することができるが、特に金型の離型性を向上するために使用する場合には、加熱溶融処理後の場合の膜厚として、5 $\mu$ m以上、特に5～300 $\mu$ mの範囲になるように塗装することが好ましい。上記範囲よりも膜厚が薄い場合には、上記範囲にある場合に比して連続的な塗膜を形成できず塗膜欠陥を生じるおそれがあると共に、摩耗により塗膜の性能（非粘着性（離型性）・撥水撥油性）が早期に失われるおそれがあり、一方上記範囲よりも膜厚が厚いと経済性に劣るようになる。

#### 【実施例】

#### 【0030】

（物性の測定）

[フッ素オイルの分解温度]

熱重量分析装置（TGA2050：TA Instruments社製）を使い、フッ素オイル（約50mg）を窒素雰囲気中で室温から600まで毎分10で昇温し、得られた温度-重量曲線から、JIS K 7120に記載の方法により算出した温度を分解温度とした。

[フッ素樹脂の融点]

ASTM D 3307に準拠し、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製 Pyris 1型DSC）により測定した融解ピークに対応する温度を融点とした。

#### 【0031】

[塗料中のフッ素オイル粒子の分散状態（目視）]

塗料を目視で確認して、フッ素オイルの分散状態を確認した。判断基準は以下の通りである。

分散良好：フッ素オイルが細かく分散していて、攪拌後30分以内には沈降による2層分離が目視では確認できない。

分散NG：攪拌後30分以内には沈降による2層分離の開始が目視で確認できる。

#### 【0032】

[塗料中のフッ素オイル粒子の平均粒径]

スポイトにより塗料滴をガラススライド（Micro slide glass 76 x 26mm, 1～1.2mmt、Matsunami製）の上に滴下した後、基材アル

10

20

30

40

50

ミニウム (50 mm × 100 mm、厚み 1 mm) の上に乗せてから、光学顕微鏡 (株式会社ハイロックス製、KH-1300) の反射モードにより観察を行い、2000 ~ 2500 倍率の写真でフッ素オイル粒子を観察した。n = 20 サンプルの平均値を求め、平均粒径とした。

#### 【0033】

(塗膜評価)

[塗膜形成状態 (目視)]

得られた塗膜を目視にて観察し、状態を確認した。判断基準は以下の通りである。

良好：塗膜に凹凸・欠陥もない。

欠陥あり：塗膜に欠陥がある。(基材面が一部露出している)

凹凸あり：塗膜に欠陥(基材面の露出)は無いが、平坦でなく、凹凸やうねりが観察される。

[オイル接触角]

全自動接触角計 (協和界面化学株式会社 DM-701) を用いて、測定環境：25、湿度 60% RH にて、n-ヘキサデカンの接触角 (液滴サイズ：約 2 μL) を測定した。

[膜厚測定]

塗装した基材を切断して、断面を光学顕微鏡で観察した。

#### 【0034】

[醤油砂糖テスト]

試験用醤油・砂糖ブレンド (醤油・砂糖比率 = 50 : 50) を試作した。基材アルミニウム (50 mm × 100 mm、厚み 1 mm) にプライマーと後述する実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の塗料組成物を塗装して成る塗膜と、塗装しない基材アルミニウム (50 mm × 100 mm、厚み 1 mm) の表面 (接触面積 50 mm × 50 mm) に、上記の醤油・砂糖を塗った後、これらを重ね合わせクリップで二箇所留める。次に、そのままオープンの中に、120 × 30 分と 200 × 30 分で熱処理を行った後、常温まで空冷した。重ねたサンプルの剥離強度を引張試験機 (Tensilon, Orientec 製、RTC-1310A) にて 20 mm/min の引張速度で測定し、5 サンプルの平均値を求めた。

耐久性評価のために、試験後のサンプルを水洗して、上記テストを同一サンプルについて 5 回繰り返した。更に、繰り返し後のサンプルについて、オープンにて 250 で 30 時間熱処理し、同様の測定を行った。

#### 【0035】

[塗膜中のフッ素オイル含有量測定]

塗膜から、カミソリで約 30 mg のサンプルを採取し、フッ素オイルの分解温度測定と同様に熱重量分析装置 (TGA 2050 : TA Instruments 社製) を使い、窒素雰囲気中で室温から 600 まで毎分 10 で昇温した。塗膜中のフッ素樹脂の分解温度はフッ素オイルの分解温度より高いので、フッ素オイルの分解開始温度から完全分解温度までの範囲で重量変化を測定し、塗膜中のフッ素オイルの残量とした。

#### 【0036】

[トライボメータ (塗膜耐久性)]

TS501 (協和界面科学製) を使い、荷重 (100 g) をかけた状態で、所定の移動速度にて接触子とサンプルを直線的に摺動させ、その際の摩擦力を測定し、摩擦係数を算出した。(静的摩擦係数、50 サイクル目及び 500 サイクル目の動的摩擦係数)

試験条件は以下の通りである。

荷重：100 g

移動速度：10 mm/sec

1 サイクルの移動距離 (片道)：10 mm

#### 【0037】

[塗膜耐摩耗試験]

10

20

30

40

50

JIS K 5600-5-10 (試験片往復法) に準拠し、スガ試験機株式会社製 スガ摩耗試験機 NUS-ISO3 を用い、摩耗減量を測定した。試験条件は以下の通りである。

荷重：1 N

往復回数：100回

使用研磨紙：シリコンカーバイド紙 P-600級

#### 【0038】

##### (塗装プロセス)

性能評価に使用する塗膜を以下の手順で作製した。

##### (1) 基材表面処理 (塗膜洗浄)

基材アルミニウム (JIS A1050 準拠品、95 mm × 150 mm、厚み 1 mm) の表面を、イソプロピルアルコールで脱脂し、その表面にサンドブラスター (株) 不二製作所製 ニューマブラスター SGF-4 (A) S-E566) を用い、#60 番アルミナ (昭和電工社製 ショウワブラスター) によるショットブラストを施し粗面化した。

##### (2) 下塗り (プライマー塗布)

上記 (1) にて処理を施した基材に、エアースプレー塗装ガン (アネスト岩田 (株) 製 W-88-10E2 1 mm ノズル (手動ガン)) を用いて、エアー圧力 2.5 ~ 3.0 kgf/cm<sup>2</sup> で液体プライマー塗料 PJ-YL902 (三井・デュボンフロロケミカル株式会社製) を吹き付け、塗装を行った。塗装された液体質量が、基材 1 枚あたり約 0.2 g (0.15 ~ 0.25 g) となるように塗装し、強制通風循環炉で 120 × 15 分間乾燥し、膜厚 6 ~ 8 μm の塗膜を形成させた。塗装環境は温度 25、湿度 60% RH であった。

##### (3) 上塗りによる塗膜形成

上記 (1) 及び (2) にて処理した基材に、エアースプレー塗装ガン (アネスト岩田 (株) 製 W-88-10E2 1 mm ノズル (手動ガン)) を用いて、エアー圧力 2.5 ~ 3.0 kgf/cm<sup>2</sup> で、後述する実施例の液体塗料組成物を吹き付け、塗装を行った。塗装された液体質量が、基材 1 枚あたり約 0.2 g (0.15 ~ 0.25 g) となるように塗装し、強制通風循環炉で 120 × 15 分間乾燥後、さらに 340 × 30 分間熱処理し、膜厚 8 ~ 10 μm の塗膜を形成させた。塗装環境は温度 25、湿度 60% RH であった。

また後述する実施例の粉体塗料組成物においては、上記プライマー処理したアルミ基材に、目開き 180 μm、線形 126 μm のステンレス篩 (JIS Z8801 準拠) を用いて基材上に振りかけることにより粉体塗装した。塗装後、強制通風循環炉で 380 × 20 分間加熱焼成を行った後、室温で冷却し、塗膜を形成させた。塗装量を調整することにより、塗膜厚 200 μm、60 μm の 2 種類の塗膜を得た。

#### 【0039】

##### (実施例 1)

フッ素系溶剤 (三井・デュボンフロロケミカル株式会社製 Vertrel (登録商標) Suprion) 35.6 g と、フッ素オイルとして PFPE (分解温度 426) 8.89 g と、フッ素系界面活性剤 (ケマーズ株式会社製 Capstone (登録商標) FS-31 (ノニオン型フッ素系界面活性剤 25% 水溶液)) 4.99 g を 1 リットルのステンレスビーカーに入れ、ダウンフロータイププロペラ型 4 枚羽根付き攪拌機を用いて 480 rpm で 5 分間攪拌してから、トップコート用フッ素樹脂 (PFA) 水系塗料である三井・デュボンフロロケミカル株式会社製 EJ-CL500 (含まれる PFA の平均粒径：約 0.2 μm、融点：309、PFA 樹脂固形分：37 重量%) 200 g を加えて、更に 15 分攪拌した。フッ素系溶剤を揮発するために、ウォーターバスの中に上記のブレンド物を攪拌しながら約 70 で 1 時間加熱してフッ素樹脂塗料組成物を得た。得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分 (フッ素樹脂) とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.7 重量%)

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

## ( 実施例 2 )

フッ素系溶剤の量を 8 0 g、フッ素オイルの量を 2 0 g、フッ素系界面活性剤の量を 6 . 1 2 g とした以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 2 1 . 3 重量%)

## 【 0 0 4 1 】

## ( 実施例 3 )

フッ素系溶剤の量を 1 6 . 8 g、フッ素オイルの量を 4 . 2 1 g、フッ素系界面活性剤の量を 4 . 5 1 g とした以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 5 . 3 8 重量%)

10

## 【 0 0 4 2 】

## ( 実施例 4 )

フッ素系溶剤の量を 1 3 7 g、フッ素オイルの量を 3 4 . 3 g、フッ素系界面活性剤の量を 7 . 5 8 g とした以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 3 1 . 7 重量%)

## 【 0 0 4 3 】

## ( 実施例 5 )

フッ素系溶剤の量を 2 1 3 g、フッ素オイルの量を 5 3 . 3 g、フッ素系界面活性剤の量を 9 . 5 2 g とした以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 4 1 . 9 重量%)

20

## 【 0 0 4 4 】

## ( 実施例 6 )

フッ素系溶剤の量を 3 2 0 g、フッ素オイルの量を 8 0 . 0 g、フッ素系界面活性剤の量を 1 2 . 2 g とした以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 5 1 . 9 重量%)

30

## 【 0 0 4 5 】

## ( 実施例 7 )

フッ素系溶剤の量を 4 8 0 g、フッ素オイルの量を 1 2 0 g、フッ素系界面活性剤の量を 1 6 . 3 g とした以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 6 1 . 9 重量%)

## 【 0 0 4 6 】

## ( 実施例 8 )

フッ素系溶剤及びフッ素系界面活性剤を用いず、フッ素オイルとして P F P E ( 分解温度 4 2 6 ) 8 . 8 9 g と トップコート用 フッ素樹脂 ( P F A ) 水系塗料である三井・デュポンフロケミカル株式会社製 E J - C L 5 0 0 ( 含まれる P F A の平均粒径: 約 0 . 2 μ m、融点: 3 0 9 、 P F A 樹脂固形分: 3 7 重量%) 2 0 0 g を 1 リットルのステンスピーカーに入れ、ダウンフロータイププロペラ型 4 枚羽根付き攪拌機を用いて 4 8 0 r p m で 1 5 分間攪拌してフッ素樹脂塗料組成物を得た。得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量: 1 0 . 7 重量%)

40

## 【 0 0 4 7 】

## ( 実施例 9 )

フッ素オイルの量が塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に

50

対して21.3重量%となるようにフッ素オイルを20.0g入れる以外は実施例8と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。

【0048】

(実施例10)

フッ素オイルの量が塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対して1.08重量%となるようにフッ素オイルを0.81g入れる以外は実施例8と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。

【0049】

(実施例11)

フッ素オイルの量が塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対して5.38重量%となるようにフッ素オイルを4.21g入れる以外は実施例8と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。

10

【0050】

(実施例12~15)

フッ素オイルとして、PFPE(分解温度409)を用いる以外は、実施例8~11と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。

【0051】

(実施例16)

フッ素オイルとして、PFPE(分解温度409)を用いて、フッ素オイルの量が31.7重量%になるようにフッ素オイル34.3gを入れる以外は、実施例8と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。

20

【0052】

(実施例17)

フッ素系溶剤(三井・デュボンフロロケミカル株式会社製Vertrel(登録商標)Suprion)44.4gと、フッ素オイルとして実施例1のPFPE11.1gと、実施例1のフッ素系界面活性剤(ケマーズ株式会社製Capstone(登録商標)FS-31)3.1gをビーカーに入れ、ダウンフロータイププロペラ型4枚羽根付き攪拌機を用いて240rpmで5分間攪拌してから、公知のPFA乳化重合方法(特許5470044)に準ずる方法によって得られたPFA(TFE/PPVE共重合体)の水性分散液(含まれるPFAの平均粒径:約0.2 $\mu$ m、融点:309、PFA樹脂固形分:30重量%)339gを加えて、更に15分攪拌した後、攪拌しながら60%硝酸9mlを加えて、フッ素樹脂一次粒子とフッ素オイルを共に凝集させて(共凝集)、ゲル状の凝集体を得た。フッ素系溶剤(三井・デュボンフロロケミカル(株)製Vertrel(登録商標)XF)26.6gを入れて350rpmで更に5分間攪拌を続けて造粒した後、水性媒体から分離して、フッ素オイル/フッ素樹脂(PFA)の複合凝集造粒物を得た。これに再び純水を入れて攪拌して洗浄した。5回洗浄した後、得られた複合凝集造粒物を150で3時間乾燥させ、更に280で1時間熱処理したものを小型粉碎機(タニナカ株式会社製KSMA X)により20秒間粉碎処理を行い、フッ素オイル/フッ素樹脂(PFA)の粉体塗料組成物を得た。

30

得られた粉体塗料組成物を、前述した方法によりプライマー処理したアルミ基材に粉体塗装して、塗膜厚200 $\mu$ mの塗膜を形成した。

40

【0053】

(実施例18)

実施例17で得られた粉体塗料組成物を、前述した方法によりプライマー処理したアルミ基材に粉体塗装して、塗膜厚60 $\mu$ mの塗膜を形成した。

【0054】

(実施例19)

フッ素オイルとしてPFPE(分解温度426)8.22gと、フッ素系界面活性剤(ケマーズ株式会社製Capstone(登録商標)FS-31(ノニオン型フッ素系界面活性剤25%水溶液))16.44gを1リットルのステンレスビーカーに入れて、

50

超音波生成装置（超音波工業株式会社製 UE-100Z28S-8A Ultrasonic generator）を用いて、5分間超音波分散処理を行った。そこに、トップコート用フッ素樹脂（PFA）水系塗料である三井・デュボンフロロケミカル株式会社製 EJ-CL500（含まれるPFAの平均粒径：約0.2 $\mu$ m、融点：309、PFA樹脂固形分：37重量%）200gを加えて、ダウンフロータイププロペラ型4枚羽根付き攪拌機を用いて480rpmで15分間攪拌してフッ素樹脂塗料組成物を得た。

得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0055】

（実施例20）

実施例19で得られたフッ素樹脂塗料組成物200gに充填材として酸化アルミニウム（Almatis Inc.製 ALUMINA A16 SG、平均粒径（D50）0.55 $\mu$ m）2.04gを分散のために混合アルコールで湿らせたものを加えて、更に10分間攪拌し、フッ素樹脂塗料組成物を得た。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し3重量%となる）

得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0056】

（実施例21）

充填材として酸化アルミニウム（Almatis Inc.製 ALUMINA A16 SG、平均粒径0.55 $\mu$ m）を4.21g用いた以外は、実施例20と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し6重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0057】

（実施例22）

充填材として炭化珪素粉末（株式会社フジインコーポレーテッド製 GC#3000、平均粒径（D50）4 $\mu$ m）を0.67g用いた以外は、実施例20と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し1重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0058】

（実施例23）

充填材として炭化珪素粉末（株式会社フジインコーポレーテッド製 GC#3000、平均粒径（D50）4 $\mu$ m）を2.04g用いた以外は、実施例20と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し3重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0059】

（実施例24）

充填材として炭化珪素粉末（株式会社フジインコーポレーテッド製 GC#3000、平均粒径（D50）4 $\mu$ m）を4.21g用いた以外は、実施例20と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し6重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0060】

（実施例25）

10

20

30

40

50

充填材として炭化珪素粉末（ESK-SiC GmbH製 P600、平均粒径（D50）25.8 μm）を0.67 g用いた以外は、実施例20と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し1.25重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0061】

（実施例26）

充填材として炭化珪素粉末（ESK-SiC GmbH製 P600、平均粒径（D50）25.8 μm）を2.044 g用いた以外は、実施例20と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材の合計）に対し3重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

10

【0062】

（実施例27）

実施例19で得られたフッ素樹脂塗料組成物200 gに充填材として熱硬化性イミドの水性エマルジョン（中京油脂株式会社製 レゼムIM-3、イミド濃度：40重量%）5.10 gを加えて、更に10分間攪拌し、フッ素樹脂塗料組成物を得た。（このとき充填材（固形分）は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材（固形分）の合計量）に対し3重量%となる）

20

得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0063】

（実施例28）

充填材として熱硬化性イミドの水性エマルジョン（中京油脂株式会社製 レゼムIM-3、イミド濃度：40重量%）を10.53 g用いた以外は、実施例27と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材（固形分）は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材（固形分）の合計量）に対し6重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

30

【0064】

（実施例29）

充填材としてシリカ水性分散液（日産化学株式会社製 スノーテックスC、シリカ濃度：20重量%、粒径（D50）：10～15 nm）を21.06 g用いた以外は、実施例27と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。（このとき充填材（固形分）は塗料固形分（フッ素樹脂と充填材（固形分）の合計量）に対し6重量%となる）（フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分（フッ素樹脂）とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量：10.0重量%）

【0065】

（比較例1）

40

実施例1で用いたトップコート用フッ素樹脂（PFA）水系塗料（三井・デュボンフロケミカル株式会社製 EJ-CL500、PFA平均粒径：約0.2 μm、融点（ASTM D3307準拠）：309）を用いて、前述した方法によりプライマー処理した基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。

【0066】

（比較例2）

フッ素オイルとして、分解温度が111の2-パーフルオロヘキシル-エチルメタクリレートを用いた以外は、実施例8と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。

【0067】

50

## (比較例3)

フッ素オイルとして、分解温度が227のPFPEを含む組成物(日光ケミカル株式会社製Nikkol NET-HC-04、PFPE65重量%)を用い、PFPE組成物13.68g(フッ素オイル8.89g)を入れる以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(フッ素樹脂塗料組成物の樹脂固形分(フッ素樹脂)とフッ素オイルの合計量に対するフッ素オイル含量:10.7重量%)

## 【0068】

## (比較例4)

トップコート用フッ素樹脂(PFA)水系塗料である三井・デュボンフロロケミカル株式会社製EJ-CL500(含まれるPFAの平均粒径:約0.2 $\mu$ m、融点:309、PFA樹脂固形分:37重量%)200gを1リットルのステンレスビーカーに入れて、充填材として酸化アルミニウム(Almatis Inc.製ALUMINA A16SG、平均粒径(D50)0.55 $\mu$ m)2.29gを分散のために混合アルコールで湿らせたものを加えて、ダウンフロータイププロペラ型4枚羽根付き攪拌機を用いて480rpmで15分間攪拌して、フッ素樹脂塗料組成物を得た。(このとき充填材は塗料固形分(フッ素樹脂と充填材の合計量)に対し3重量%となる)

得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。

## 【0069】

## (比較例5)

トップコート用フッ素樹脂(PFA)水系塗料である三井・デュボンフロロケミカル株式会社製EJ-CL500(含まれるPFAの平均粒径:約0.2 $\mu$ m、融点:309、PFA樹脂固形分:37重量%)200gを1リットルのステンレスビーカーに入れて、充填材として熱硬化性イミドの水性エマルジョン(中京油脂株式会社製レゼムIM-3、イミド濃度:40重量%)1.87gを加えて、ダウンフロータイププロペラ型4枚羽根付き攪拌機を用いて480rpmで15分間攪拌して、フッ素樹脂塗料組成物を得た。(このとき充填材は塗料固形分(フッ素樹脂と充填材の合計量)に対し1重量%となる)

得られた塗料組成物を前述した方法によってプライマー処理されたアルミニウム基材に塗装し、塗膜サンプルを作成した。

## 【0070】

## (比較例6)

充填材として熱硬化性イミドの水性エマルジョン(中京油脂株式会社製レゼムIM-3、イミド濃度:40重量%)を5.72g用いた以外は、比較例5と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(このとき充填材(固形分)は塗料固形分(フッ素樹脂と充填材(固形分)の合計量)に対し3重量%となる)

## 【0071】

## (比較例7)

充填材としてシリカ水性分散液(日産化学株式会社製スノーテックスC、シリカ濃度:20重量%、粒径(D50):10~15nm)を23.62g用いた以外は、比較例5と同様にして塗料組成物を調製すると共に、塗膜サンプルを作成した。(このとき充填材(固形分)は塗料固形分(フッ素樹脂と充填材(固形分)の合計量)に対し6重量%となる)

## 【0072】

10

20

30

40

【表 1】

フッ素オイル	塗料組成・調整プロセス				塗膜performance				
	フッ素オイル 分製温度	界面活性剤 使用	フッ素オイル の希釈	Fファイル 塗料中濃度	塗料中のフッ素 オイル分散 状態	本添加剤添加	塗膜形成状態	フッ素オイル 塗膜残留 (film)	ロヘキシ ナカン 接触角 [°]
品名	426°C								
PFPE									
実施例3		有	有	無	5.4%	無し	良好	3.3%	71.9
実施例1		有	有	無	10.7%	無し	良好	6.5%	71.5
実施例2		有	有	無	21.3%	無し	良好	11.0%	70.8
実施例4		有	有	無	31.7%	無し	良好	15.8%	71.3
実施例5		有	有	無	41.9%	無し	良好	23.1%	71.1
実施例6		有	有	無	51.9%	無し	良好	32.5%	71.7
実施例7		有	有	無	61.9%	無し	良好	35.7%	71.4
実施例10		無	無	無	1.1%	無し	良好	0.3%	61.1
実施例11		無	無	無	5.4%	無し	良好	1.0%	61.6
実施例8		無	無	無	10.7%	無し	良好	2.0%	69.3
実施例9		無	無	無	21.3%	無し	良好	6.3%	71.2
実施例19		有	無	有	10.0%	無し	良好	7.0%	73.1
実施例20		有	無	有	10.0%	アルミナ 3%	良好	9.5%	70.8
実施例21		有	無	有	10.0%	アルミナ 6%	良好	7.3%	73.1
実施例22		有	無	有	10.0%	SiC(4um) 1%	良好	未測定	71.5
実施例23		有	無	有	10.0%	SiC(4um) 3%	良好	5.8%	73.8
実施例24		有	無	有	10.0%	SiC(4um) 6%	良好	7.6%	73.6
実施例25		有	無	有	10.0%	SiC(25.8um) 1%	良好	未測定	69.6
実施例26		有	無	有	10.0%	SiC(25.8um) 3%	良好	4.4%	71.1
実施例27		有	無	有	10.0%	PI 3%	良好	8.3%	72.5
実施例28		有	無	有	10.0%	PI 6%	良好	8.8%	71.5
実施例29		有	無	有	10.0%	シリカ 6%	良好	8.9%	68.6
PFPE	409°C								
実施例14		無	無	無	1.1%	無し	良好	未測定	59.8
実施例15		無	無	無	5.4%	無し	良好	1.9%	61.9
実施例12		無	無	無	10.7%	無し	良好	4.4%	65.8
実施例13		無	無	無	21.3%	無し	良好	6.0%	66.9
実施例16		無	無	無	31.7%	無し	良好	8.2%	71.0
比較例1		-	-	-	-	-	良好	-	56.4
比較例4		-	-	-	-	-	良好	-	55.3
比較例5		-	-	-	-	-	良好	-	56.6
比較例6		-	-	-	-	-	良好	-	57.0
比較例7		-	-	-	-	-	良好	-	56.5
比較例2	111°C	無	無	無	10.7%	無し	良好	検出不可	55.7
比較例3	227°C	有	有	無	10.7%	無し	良好	検出不可	55.3

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

【表 2】

		塗膜外観	塗膜performance
			n-ヘキサデカン 接触角 [°]
実施例17	粉体塗装 厚200um	良好	70.4
実施例18	粉体塗装 厚60um	良好	71.9

【 0 0 7 4 】

【表 3】

	塗料調整プロセス		塗料の状態		塗膜performance		
	界面活性剤 使用	フッ素オイル の希釈	Fオイル 塗料中濃度	塗料中のフッ 素オイル分散 状態	Fオイル滴の粒径	フッ素オイル 塗膜残留 (film)	n-ヘキサデカン 接触角 [°]
実施例1	有	有	10.7%	分散良好	8.4	6.5%	71.5
実施例8	無	無	10.7%	分散NG	185	2.0%	69.3
実施例19	有	無	10.0%	分散良好	5.9	7.0%	73.1

【表 4】

	砂糖醤油(全面塗布) [kgf]		
	(初期) 砂糖醤油	5回目	熱処理後
実施例3	0	0	0
実施例1	0	0	0
実施例2	0	0	0
比較例1	14.3	11.7	12.1

10

【 0 0 7 6 】

【表 5】

	トライボメータ測定		
	静的 摩擦係数	動的 摩擦係数 (50th)	動的 摩擦係数 (500th)
実施例3 ※	0.029	0.017	0.026
実施例1	0.030	0.015	0.014
実施例2	0.021	0.016	0.009
比較例1	0.040	0.022	0.022

20

30

※実施例3において500thサイクルで摩擦係数増加したのは、Fオイル切れと推察

【 0 0 7 7 】

【表6】

	フッ素オイル		塗料組成・調整プロセス				n-ヘキサデカン 接触角[°]	スガ摩耗試験機による 1N荷重、100往復時の摩 耗量(mg)
	品名	フッ素オイル 分散温度 426°C	界面活性剤 使用	フッ素オイル の希釈	超音波 分散	Fオイル 塗料中濃度		
実施例19	PFPE		有	無	有	10.0%	無し	2
実施例22			有	無	有	10.0%	SiC(4um) 1%	1.7
実施例23			有	無	有	10.0%	SiC(4um) 3%	1.9
実施例25			有	無	有	10.0%	SiC(25.8um) 1%	1
実施例26			有	無	有	10.0%	SiC(25.8um) 3%	1.1
実施例27			有	無	有	10.0%	PI 3%	1.6
実施例29			有	無	有	10.0%	シリカ 6%	1.7
比較例1	添加なし	-	-	-	-	-	アルミナ 3%	5.1
比較例4			-	-	-	-	PI 1%	1.3
比較例5			-	-	-	-	PI 3%	1.4
比較例6			-	-	-	-	シリカ 6%	1.6
比較例7			-	-	-	-		1.6

【0078】

表6から明らかなように、本発明のフッ素オイルが分散している塗膜では、耐摩耗性が

10

20

30

40

50

改善されている。加えて炭化珪素（SiC）、ポリイミド（PI）、シリカ等の充填材を添加することで、更に耐摩耗性が改善されていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の塗料組成物は、優れた非粘着性（離型性）や撥水撥油性を長期に亘って発現可能な塗膜を形成可能であり、耐摩耗性にも優れることから、成形金型の離型性を向上するためのトップコート層の形成に好適に使用することができる他、フライパンや炊飯器等の調理器具、定着ロール、ベルト、インクジェットノズル等の機器、シールリングやベアリングなどの摺動部材用コーティング、配管等の工業設備関連物品等のトップコート層としても好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 未希

静岡県静岡市清水区三保3600 三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社内

(72)発明者 谷 友太

静岡県静岡市清水区三保3600 三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社内

Fターム(参考) 4J038 CD091 KA08 KA09 PC03 PC04 PC08