

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 17 年 10 月 27 日 (2005.10.27)

【公開番号】特開 2000-26545 (P2000-26545A)

【公開日】平成 12 年 1 月 25 日 (2000.1.25)

【出願番号】特願 平 10-191215

【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 F 214/18

C 0 8 F 2/06

C 0 8 F 220/28

C 0 8 L 27/12

C 0 9 D 127/12

【F I】

C 0 8 F 214/18

C 0 8 F 2/06

C 0 8 F 220/28

C 0 8 L 27/12

C 0 9 D 127/12

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 7 月 6 日 (2005.7.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

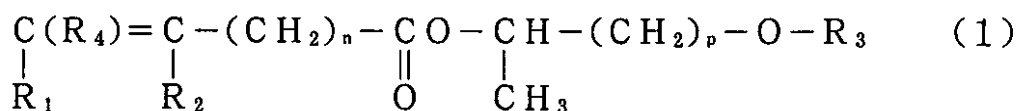
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

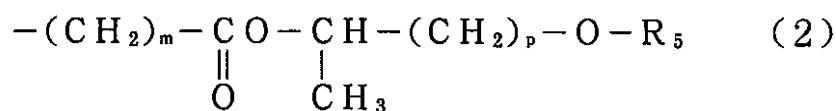
重合単位として、フルオロオレフィンを 15 ~ 85 モル%、一般式 (1) で示されるヘミアセタールエステルを 2 ~ 50 モル% 含むことを特徴とする含フッ素共重合体。

【化 1】



(ここで、 R_1 、 R_2 は水素原子あるいはメチル基、 n 、 p は 0 ~ 11、 R_3 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、 R_4 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基あるいは一般式 (2) で示される基；

【化 2】



ここで、 R_5 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、 m 、 p は 0 ~ 11)

【請求項 2】

残部がアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの内から選択された一種以上の重合単位によって、構成されることを特徴とする請求項 1 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 3】

分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 である請求項 1 又は 2 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 4】

重合単位を溶液重合法で共重合させることからなり、その溶媒として酢酸エチル又は / 及び酢酸ブチルを使用することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 5】

重合単位を水性溶媒中で共重合させることからなり、その反応液の pH を 4 以上とすることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の含フッ素共重合体の製造方法。

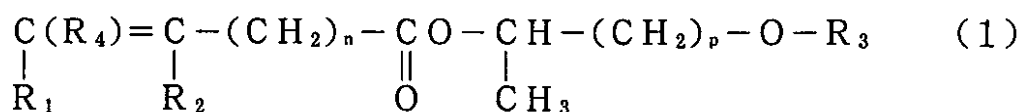
【請求項 6】

請求項 1 又は 2 記載の含フッ素共重合体よりなるワニス及び塗料。

【請求項 7】

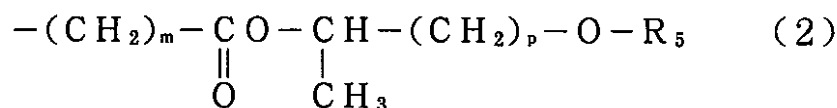
重合単位として、フルオロオレフィンを 1 5 ~ 8 5 モル %、炭素数 4 ~ 1 2 のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体 0 . 1 ~ 2 0 モル %、一般式 (1) で示されるヘミアセタールエステルを 2 ~ 5 0 モル % 含むことを特徴とする含フッ素共重合体。

【化 3】



(ここで、 R_1 、 R_2 は水素原子あるいはメチル基、 n 、 p は 0 ~ 1 1、 R_3 は炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基、 R_4 は水素原子あるいはメチル基あるいは炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基あるいは一般式 (2) で示される基；

【化 4】



ここで、 R_5 は炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基、 m 、 p は 0 ~ 1 1)

【請求項 8】

残部がアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルの中から選択された一種以上によって、構成されることを特徴とする請求項 7 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 9】

パーフルオロアルキルアクリレート系単量体が、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、及び
 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ の内から選択された 1 種以上である請求項 7 又は 8 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 10】

分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 である請求項 7、8 又は 9 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 11】

溶媒として酢酸エチル又は / 及び酢酸ブチルを使用する請求項 7、8、9 又は 10 記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 12】

水性溶媒中で重合させる場合、反応液の pH を 4 以上とする請求項 7、8、9 又は 10

記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 13】

請求項 7、8 又は 9 記載の含フッ素共重合体よりなるワニス及び塗料。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

〔基材との密着性〕 上記混合溶液を J I S . H . 4 0 0 0 のアルミニウム板上にアプリケーションにより塗布し、140 で30分熱処理した厚さ25 μ の試験片を作成し、J I S - K 5 4 0 0 6 . 1 5 (ゴバン目セロテープ(登録商標)試験)により、測定した。結果を表1に示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

〔基材との密着性〕 上記50%酢酸ブチル溶液にヘミアセタールエステルに対して2.5 eq %の2-エチルヘキシル酸亜鉛を添加したものを J I S . H . 4 0 0 0 のアルミニウム板上にアプリケーションにより塗布し、140 で30分熱処理した厚さ25 μ の試験片を作成し、J I S - K 5 4 0 0 6 . 1 5 (ゴバン目セロテープ(登録商標)試験)により、測定した。結果を表1に示す。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

〔基材との密着性〕 上記塗膜を J I S - K 5 4 0 0 6 . 1 5 (ゴバン目セロテープ(登録商標)試験)により、測定した。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

【実施例 14】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100 kg / cm²)に、脱気したのち、V D F 4 0 . 0 g、T F E 7 4 . 0 g、ヘミアセタールエステル B 5 3 . 4 g、A G E 4 2 . 3 g、E V E 1 7 . 8 g、C H V E 1 5 . 6 g、酢酸ブチル 4 0 0 m l、および t - ブチルパーオキシピバレート(日本油脂(株)製品) 1 . 2 1 g を攪拌しながら内温を60 に昇温した。

その後、攪拌しながら反応を続け、20時間後攪拌を停止し、反応を終了した。

得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。

ポリマー収量は216 g、モノマー反応率は89%であった。得られたポリマーの塩酸-ジオキサン法によって測定したエポキシ当量は584、GPCで測定した数平均分子量は1.4 $\times 10^4$ 、燃焼法によるフッ素含有量は32%であった。

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ50%の酢酸ブチル溶液とした。

実施例 8 と同様に試験片を作成し、塗膜特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

【比較例 4】

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧 100 kg / cm²）に、脱気したのち、VDF 47.0 g、TFE 74.0 g、AGE 56.4 g、ブチルビニルエーテル（以下 BVE と略す）49.5 g、酢酸エチル 400 ml、および t - ブチルパーオキシピバレート（日本油脂（株）製品）1.13 g を攪拌しながら内温を 60 に昇温した。

その後、攪拌しながら反応を続け、20 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。

得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。

ポリマー収量は 200 g、モノマー反応率は 88 % であった。得られたポリマーの塩酸 - ジオキサン法によって測定したエポキシ当量は 425、GPC で測定した数平均分子量は 1.6×10^4 、燃焼法によるフッ素含有量は 35 % であった。

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 50 % の酢酸ブチル溶液とした。

また、上記 50 % の酢酸ブチル溶液に該ポリマーのエポキシ基とカルボキシル基が 1 / 1 になるようにアデカハードナー EH - 3326 [旭電化工業（株）製] を加えた溶液を作成した。

実施例 8 と同様に試験片を作成し、塗膜特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

【実施例 15】

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧 100 kg / cm²）に、脱気したのち、VDF 40.0 g、TFE 74.0 g、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 64.0 g、ヘミアセタールエステル A73.4 g、CHVE 15.6 g、BVE 49.4 g、酢酸エチル 400 ml、および t - ブチルパーオキシピバレート（日本油脂（株）製品）1.56 g を攪拌しながら内温を 60 に昇温した。

その後、攪拌しながら反応を続け、20 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。

得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。

ポリマー収量は 272 g、モノマー反応率は 86 % であった。得られたポリマーの塩価は 73 KOH mg / g 樹脂、GPC で測定した数平均分子量は 2.0×10^4 、燃焼法によるフッ素含有量は 36 % であった。

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 50 % の酢酸ブチル溶液とした。

さらに上記 50 % 酢酸ブチル溶液とアデカレジジン EP - 4000（エポキシ当量 320）をヘミアセタールエステルとエポキシ基の比が 1 / 1 になるように混合した溶液を作成した。

実施例 8 と同様に試験片を作成し、塗膜特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 8 5 】

【 実施例 1 6 】

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ (耐圧 $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$) に、脱気したのち、VDF 47.0 g、TFE 86.0 g、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ 6.4 g、ヘミアセタールエステル B53.4 g、CHVE 31.2 g、BVE 423.5 g、酢酸エチル 400 ml、および t - ブチルパーオキシピバレート (日本油脂 (株) 製品) 1.24 g を攪拌しながら内温を 60 に昇温した。

その後、攪拌しながら反応を続け、20 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。

得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。

ポリマー収量は 220 g、モノマー反応率は 89 % であった。得られたポリマーの酸価は $95 \text{ KOH mg} / \text{g}$ の樹脂、GPC で測定した数平均分子量は 2.3×10^4 、燃焼法によるフッ素含有量は 37 % であった。

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 50 % の酢酸ブチル溶液とした。

さらに上記 50 % 酢酸ブチル溶液とアデカレジン EP - 4000 (エポキシ当量 320) をヘミアセタールエステルとエポキシ基の比が 1 / 1 になるように混合した溶液を作成した。

実施例 8 と同様に試験片を作成し、塗膜特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【 手続補正 9 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 8 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 8 6 】

【 実施例 1 7 】

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ (耐圧 $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$) に、脱気したのち、VDF 40.0 g、TFE 74.0 g、ヘミアセタールエステル B53.4 g、EVE 35.6 g、CHVE 31.2 g、酢酸エチル 400 ml、および t - ブチルパーオキシピバレート (日本油脂 (株) 製品) 1.17 g を攪拌しながら内温を 60 に昇温した。

その後、攪拌しながら反応を続け、20 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。

得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。

ポリマー収量は 199 g、モノマー反応率は 85 % であった。得られたポリマーの酸価は $104 \text{ KOH mg} / \text{g}$ の樹脂、GPC で測定した数平均分子量は 1.9×10^4 、燃焼法によるフッ素含有量は 29 % であった。

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 50 % の酢酸ブチル溶液とした。

さらに上記 50 % 酢酸ブチル溶液とアデカレジン EP - 4000 (エポキシ当量 320) をヘミアセタールエステルとエポキシ基の比が 1 / 1 になるように混合した溶液を作成した。

実施例 8 と同様に試験片を作成し、塗膜特性を調べた。結果を表 2 に示す。

【 手続補正 1 0 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 8 7

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 8 7 】

【表 2】

表 2

	実施例								比較例		
	8	9	10	11	12	13	14	4	15	16	17
VDF g (wt%)	40.0 (25)	8.0 (5)	47.0 (30)		40.0 (25)	24.0 (15)	40.0 (25)	47.0 (30)	40.0 (25)	47.0 (30)	40.0 (25)
T FE	74.0 (30)	111.0 (45)	74.0 (30)	124.0 (50)	25.0 (10)	37.0 (15)	74.0 (30)	74.0 (30)	74.0 (30)	86.0 (35)	74.0 (30)
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	64.0 (5)	89.6 (7)			128.0 (10)	57.0 (5)			64.0 (5)	6.4 (0.5)	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	57.0 (5)		65.7 (5)	131.4 (10)		65.7 (5)					
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{11}$											
仕込み	73.4 (15)	71.2 (20)			35.6 (10)	53.4 (15)	53.4 (15)		73.4 (15)	53.4 (15)	53.4 (15)
組成			63.8 (15)	85.1 (20)	42.5 (10)						
EVE	8.9 (5)	9.4 (3)	15.6 (5)		49.4 (20)	17.8 (10)	17.8 (10)	49.5 (20)	15.6 (5)	31.2 (10)	35.6 (20)
CHVE					42.3 (15)	42.3 (15)	15.6 (5)	56.4 (20)	49.5 (20)	23.5 (9.5)	31.2 (10)
BVE		56.4 (20)	42.3 (15)	56.4 (20)		42.4 (20)	42.3 (15)				
AGE	42.3 (15)										
MA **											
共重合体収量 (g)	320	301	281	337	333	302	216	200	272	220	199
共重合体収率 (%)	89	87	91	85	89	89	89	88	86	89	85
エポキシ当量	864	615	763	683	854	690	584	425	—	—	—
酸価 (KOHg/g樹脂)	—	—	—	—	—	—	—	—	73	95	104
Mn ($\times 10^4$)	2.2	2.3	2.2	1.9	1.7	2.0	1.4	1.6	2.0	2.3	1.9
フッ素含有量 (%)	39	39	38	49	30	29	32	35	36	37	29
基材との密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	70/100	100/100	100/100	100/100
重ね塗り性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	30/100	100/100	100/100	100/100
撥水性 (度)	110	105	97	112	107	93	75	80	94	90	79

*1 MA : アクリル酸メチル