

分子量が500～50000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。

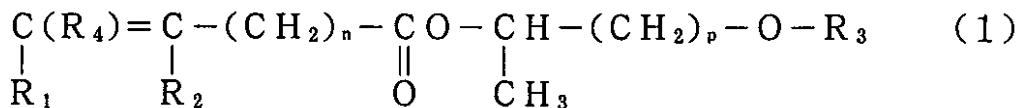
【請求項6】

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】

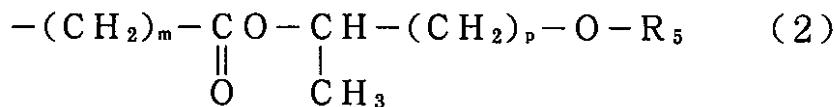
重合単位として、フルオロオレフィンを15～85モル%、炭素数4～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体0.1～20モル%、一般式(1)で示されるヘミアセタールエステルを2～50モル%含むことを特徴とする含フッ素共重合体。

【化3】



(ここで、R₁、R₂は水素原子あるいはメチル基、n、pは0～11、R₃は炭素数1～18のアルキル基、R₄は水素原子あるいはメチル基あるいは炭素数1～18のアルキル基あるいは一般式(2)で示される基；

【化4】



ここで、R₅は炭素数1～18のアルキル基、m、pは0～11)

【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内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、

CH₂ = C (CH₃) CO₂C₂H₄C₄F₉、CH₂ = C (CH₃) CO₂C₂H₄C₆F₁₃、
CH₂ = C (CH₃) CO₂C₂H₄C₈F₁₇、CH₂ = C (CH₃) CO₂C₂H₄C₁₀F₂₁、
CH₂ = C (CH₃) CO₂C₂H₄C₁₂F₂₅、CH₂ = CH CO₂C₂H₄C₄F₉、
CH₂ = CH CO₂C₂H₄C₆F₁₃、CH₂ = CH CO₂C₂H₄C₈F₁₇、及び
CH₂ = CH CO₂C₂H₄C₁₀F₂₁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500～50000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 1 3】

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ブリケーターにより塗布し、140°で30分熱処理した厚さ25μ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2.5eq%の2-エチルヘキシリ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ブリケータにより塗布し、140°で30分熱処理した厚さ25μ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 1 4】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に、脱気したのち、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400ml、およびt-ブチルパーオキシピバレート(日本油脂(株)製品)1.21g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216g、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、G P Cで測定した数平均分子量は 1.4×10^4 、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 - ブチルパーオキシペラレート（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、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ 64.0 g、ヘミアセタールエステル A 73.4 g、CHVE 15.6 g、BVE 49.4 g、酢酸エチル 400 ml、および t - ブチルパーオキシペラレート（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】

【0085】

【実施例16】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に、脱気したのち、VDF47.0g、TFE86.0g、CH₂=CHCO₂C₂H₄C₈F₁₇6.4g、ヘミアセタールエステルB53.4g、CHVE31.2g、BVE423.5g、酢酸エチル400ml、およびt-ブチルパーオキシピバレート(日本油脂(株)製品)1.24g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220g、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95KOHmg/g樹脂、GPCで測定した数平均分子量は2.3×10⁴、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】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

【実施例17】

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧100kg/cm²)に、脱気したのち、VDF40.0g、TFE74.0g、ヘミアセタールエステルB53.4g、EVE35.6g、CHVE31.2g、酢酸エチル400ml、およびt-ブチルパーオキシピバレート(日本油脂(株)製品)1.17g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199g、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104KOHmg/gの樹脂、GPCで測定した数平均分子量は1.9×10⁴、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10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

【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) TFE	8.0 (5) 74.0 (30) 111.0 (45)	47.0 (30) 74.0 (30)	40.0 (25) 124.0 (50)	24.0 (15) 25.0 (10)	40.0 (25) 37.0 (15)	47.0 (30) 74.0 (30)	40.0 (25) 74.0 (30)	47.0 (30) 86.0 (35)	40.0 (25) 74.0 (30)	
CH ₂ -C(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅ C ₆ F ₁₃	64.0 (5) CH ₂ -C(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅ C ₆ F ₁₃	89.6 (7) 57.0 (5)	65.7 (5) 131.4 (10)	128.0 (10) 65.7 (5)	57.0 (5) 65.7 (5)			64.0 (5) 64.0 (5)	6.4 (0.5) 6.4 (0.5)		
仕込 み組成	MA B C	73.4 (15)	71.2 (20)	63.8 (15)	85.1 (20)	42.5 (10)	53.4 (15)	53.4 (15)	73.4 (15)	53.4 (15)	53.4 (15)
EVE	8.9 (5)	9.4 (3)	15.6 (5)		17.8 (10)	17.8 (10)	15.6 (5)	15.6 (5)	15.6 (5)	31.2 (10)	35.6 (20)
CHVE					49.4 (20)	49.4 (20)	42.3 (15)	42.3 (15)	49.5 (20)	23.5 (9.5)	
BVE					42.3 (15)	42.3 (15)	42.4 (20)	42.4 (20)	49.5 (20)		
AGE											
MA ₁											
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 (KOHmg/g樹脂)	—	—	—	—	—	—	—	—	7.3	9.5	10.4
Mn (×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
基材との接着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	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	100/100	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