



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202140583 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：110106439

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08F214/22 (2006.01)

C08F214/26 (2006.01)

C08F230/08 (2006.01)

C08F2/06 (2006.01)

C08K5/17 (2006.01)

C09D127/16 (2006.01)

C09D127/18 (2006.01)

C09D143/04 (2006.01)

C09D7/63 (2018.01)

(30)優先權：2020/02/25 日本

2020-029783

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

(72)發明人：松田慶貴 MATSUDA, YOSHITAKA (JP)；深江功也 FUKAE, KATSUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

含氟共聚物組成物

(57)摘要

本發明提供具有長期安定性之含氟共聚物組成物及使用該組成物之氟樹脂塗料或清漆。
一種組成物、以及該組成物之氟樹脂塗料或清漆、以及上述含氟共聚物組成物之製造方法，該組成物包含藉由溶液聚合法對於氟烯烴聚合單元 5~85 莫耳%，使特定的乙烯系不飽和有機矽化合物聚合單元 0.001~50 莫耳%共聚合而合成之含氟共聚物、溶劑及胺化合物。



202140583

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟共聚物組成物

【中文】

本發明提供具有長期安定性之含氟共聚物組成物及使用該組成物之氟樹脂塗料或清漆。

一種組成物、以及該組成物之氟樹脂塗料或清漆、以及上述含氟共聚物組成物之製造方法，該組成物包含藉由溶液聚合法對於氟烯烴聚合單元5~85莫耳%，使特定的乙烯系不飽和有機矽化合物聚合單元0.001~50莫耳%共聚合而合成之含氟共聚物、溶劑及胺化合物。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟共聚物組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於撥水撥油性優異，具有氟樹脂的特徵之耐化學性、耐候性等優異的特徵，且與丙烯酸樹脂的相溶性優異之含氟共聚物及以其為主成分的氟樹脂塗料、清漆。

【先前技術】

【0002】溶劑可溶型的氟樹脂塗料一般而言係將羥基烷基乙烯基醚與氟烯烴、或視需要的烷基乙烯基醚、烷基乙烯酯等共聚合而得。以該氟共聚物為基底之塗料，係為了得到在一般的有機溶劑中之溶解性，而包含40%以上的烴單體。因此氟樹脂中的氟含量降低，不充分得到含氟樹脂所要求的撥水撥油性、耐污染性等之塗膜特性。另一方面，藉由在該含氟共聚物中混合少量的矽油等有機矽化合物，而提高撥水撥油性。然而，難以維持長期的撥水撥油特性。再者，有因用途而矽油從塗膜表面滲出，故無法使用矽油。又，檢討含有作為撥水撥油劑的具有全氟基的含氟單體與矽烷基之單體的共聚物，但由於在共聚物之主骨架不具有氟原子，而得到充分的耐候性。

【0003】申請人提供一種溶劑可溶型的氟樹脂塗料或

清漆，其解決如上述的問題點(專利文獻1)，但有必須進一步改善安定性。具體而言，於本業界中，有在製造後長期(3個月以上)保管之必要性。若將光照射至含有含氟共聚物的溶液，則有溶液徐徐地凝膠化之傾向。因此，若將氟樹脂塗料或清漆置入容器內及靜置，則在經過6個月以上時有黏度上升之傾向。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】[專利文獻1]日本發明專利第4298117號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】本發明之目的在於提供具有長期安定性之含氟共聚物組成物及使用該組成物之氟樹脂塗料或清漆。

[解決課題的手段]

【0006】本發明提供以下者。

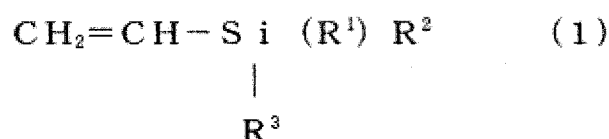
[1]一種組成物，其包含：

作為聚合單元，包含5~85莫耳%的氟烯烴、0.001~50莫耳%的由通式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及(6)之內選出的1種以上有機矽化合物而構成之含氟共聚物，

溶劑，及

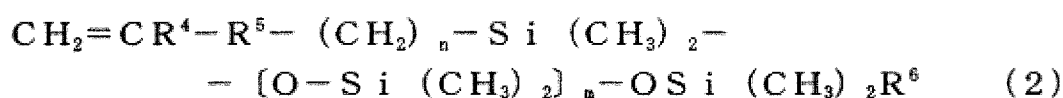
胺化合物；

【化1】

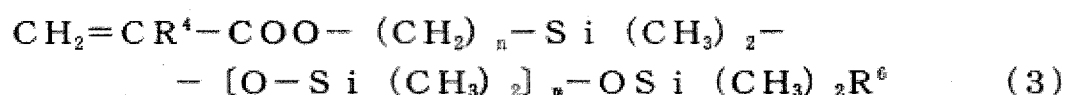


(此處， R^1 、 R^2 及 R^3 各自表示氫原子、甲基、乙基、丁基、苯基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ； R^1 、 R^2 及 R^3 各自可相同或相異)；

【化2】

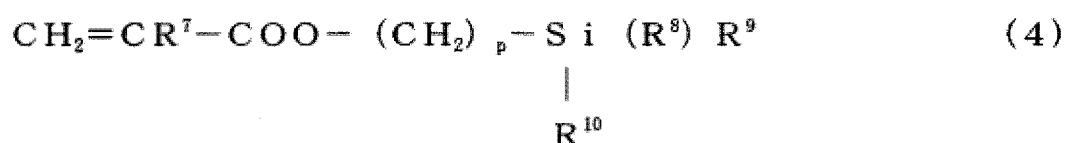


【化3】



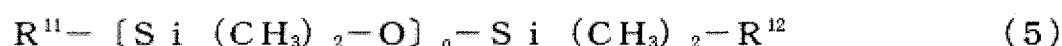
(此處， R^4 表示氫原子或甲基， R^5 表示醚基， R^6 表示氫原子或碳數1~6的烷基， n 表示0~10， m 表示0~420)；

【化4】



(此處， R^7 表示氫原子或甲基， R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自表示氫原子、甲基、乙基、丁基或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ； R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自可相同或相異； p 表示0~10)；

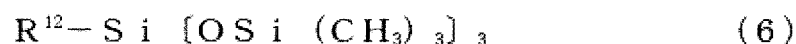
【化5】



(此處， R^{11} 表示碳數1~6的烷基或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ， R^{12} 表示 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ， q 表示1~420， r 表示

1~6)；

【化6】



(此處， R^{12} 係如前述定義)。

[2]如[1]記載之組成物，其中前述含氟共聚物係進一步包含由烷基乙烯基醚、烷基烯丙基醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之內選出的1種以上聚合單元而構成。

[3]如[1]或[2]記載之組成物，其中前述含氟共聚物每100重量份，以0.005~10重量份之量包含前述胺化合物。

[4]如[1]或[2]記載之組成物，其中包含：

如[3]記載之組成物，其中含氟共聚物每100重量份，以25~1900重量份之量包含溶劑，

更詳細而言，含氟共聚物每100重量份、

溶劑25~1900重量份、較佳為43~900重量部、

更佳為67~400重量份、及

胺化合物、0.005~10重量份、

較佳為0.05~10重量部、更佳為0.05~5重量份。

[5]如[1]~[4]中任一項記載之組成物之製造方法，其包含(a)以溶液聚合法使前述聚合單元共聚合而生成含有含氟共聚物的溶液之步驟。

[6]如[5]記載之方法，其中進一步包含(b)於步驟(a)所得之含有含氟共聚物的溶液中添加胺化合物之步驟。

[7]如[5]或[6]記載之方法，其中作為溶劑，使用選自由乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯、甲苯及甲基乙基酮所成

之群組的至少1種，進行步驟(a)之共聚合。

[8]一種清漆或塗料，其包含如[1]~[4]中任一項記載之組成物。

[9]一種包含如[1]~[4]中任一項記載之組成物的清漆或塗料使用於塗佈方法之方法，該塗佈方法係選自由凹版塗佈機、旋轉塗佈機、浸漬(dip)塗佈、輥塗機、逆輥塗佈機、缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、棒塗機、吻輥塗佈機、簾流塗佈機、滾筒塗佈、噴霧塗佈、靜電噴霧塗佈、旋轉網版印刷、噴墨塗佈及毛刷塗佈所成之群組。

[10]一種塗膜，其係藉由如[9]記載之清漆或塗料與塗佈方法而形成。

[發明的效果]

【0007】根據本發明，提供一種具有長期安定性之含氟共聚物組成物及使用該組成物之氟樹脂塗料或清漆。又，根據本發明，提供一種上述含氟共聚物組成物之製造方法。再者，根據本發明，提供一種將上述氟樹脂塗料或清漆使用於塗佈方法之方法及藉由上述清漆或塗料與塗佈方法所形成之塗膜，其中該塗佈方法係選自由凹版塗佈機、旋轉塗佈機、浸漬(dip)塗佈、輥塗機、逆輥塗佈機、缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、棒塗機、吻輥塗佈機、簾流塗佈機、滾筒塗佈、噴霧塗佈、靜電噴霧塗佈、旋轉網版印刷、噴墨塗佈及毛刷塗佈所成之群組。

【實施方式】**[實施發明的形態]****【0008】****[作用]**

本發明之特徵為以特定範圍之量使用胺化合物作為安定劑。一般而言，已知若於含有矽油等有機矽化合物的反應系統中添加胺化合物，則反應液進行黃變。因此，胺化合物係不使用於含有有機矽化合物的塗料或清漆之安定劑。本發明之含氟共聚物亦由於聚合單元為有機矽化合物，故為高分子量的有機矽化合物，若使用胺化合物作為安定劑，則擔心著色等問題。然而，根據本發明者們之檢討，出乎預料地發現：藉由在特定範圍內選擇胺化合物之添加量，而將著色之程度等抑制在最小限度，可製造著色等問題被消除的長期安定性優異之含氟共聚物組成物。由於著色等問題被消除，本發明之含氟共聚物組成物亦有用作為塗料或清漆。

【0009】**[含氟共聚物組成物]**

本發明之含氟共聚物組成物包含：

作為聚合單元，包含5~85莫耳%的氟烯烴、0.001~50莫耳%的由前述通式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及(6)之內選出的1種以上有機矽化合物而構成之含氟共聚物，

溶劑，及

胺化合物。

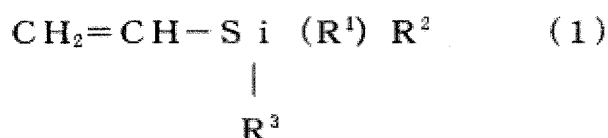
【 0010】

[含氟共聚物]

由下述通式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及(6)之內選出的1種以上有機矽化合物與氟烯烴之共聚物，係長期的撥水撥油性、反覆的污染去除性、耐化學性、耐候性優異，有用於各式各樣的用途。本發明亦提供一種含氟共聚物，其係除了上述聚合單元之外，還進一步包含由烷基乙烯基醚、烷基烯丙基醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之內選出的1種以上聚合單元而構成。尚且，於本說明書中，「-COO-」或「-OOC-」意指酯鍵。

【 0011】

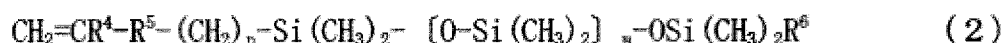
【化7】



(此處， R^1 、 R^2 及 R^3 各自表示氫原子、甲基、乙基、丁基、苯基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ； R^1 、 R^2 及 R^3 各自可相同或相異)。

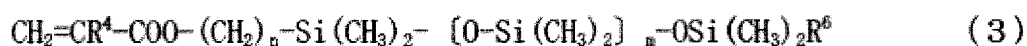
【 0012】

【化8】



【 0013】

【化9】

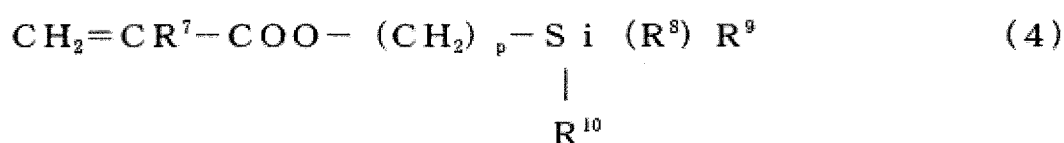


(此處， R^4 表示氫原子或甲基， R^5 表示醚基(即 $-\text{O}-$)， R^6 表

示氫原子或碳數 1~6 的烷基，n 表示 0~10，m 表示 0~420，尤其表示 0~160)。

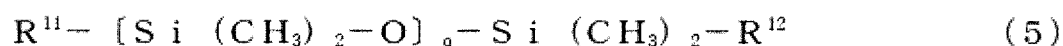
【0014】

【化 1 0】



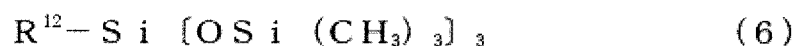
(此處， R^7 表示氫原子或甲基， R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自表示氫原子、甲基、乙基、丁基(例如正丁基、異丁基、第三丁基、第二丁基等)或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ； R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自可相同或相異；p 表示 0~10)。

【化 1 1】



(此處， R^{11} 表示碳數 1~6 的烷基或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ， R^{12} 表示 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，q 表示 1~420，r 表示 1~6)。

【化 1 2】



(此處， R^{12} 係如前述定義)。

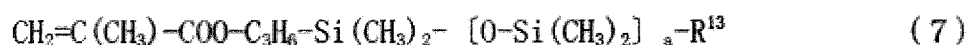
【0015】於本發明之共聚物中，氟烯烴係在分子中具有一個以上氟原子之烯烴，例如偏二氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯等係合適。此等氟烯烴各自可單獨使用，也可組合 2 種以上。

【0016】作為通式 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 及 (6) 所示

的有機矽化合物之具體例，乙烯基五甲基二矽氧烷、乙烯基苯基二甲基矽烷、乙烯基甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、乙烯基三乙基矽烷、乙烯基(三氟甲基)二甲基矽烷、乙烯基(3,3,3-三氟丙基)二甲基矽烷、乙烯基三甲基矽烷、乙烯基參(三甲基矽氧基)矽烷、乙烯基第三丁基二甲基矽烷、乙烯基二乙基甲基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基雙(三甲基矽氧基)甲基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)參(三甲基矽氧基)矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基參(三甲基矽氧基)矽烷、甲基丙烯醯氧基甲基三甲基矽烷、單末端經甲基丙烯酸改質的反應性矽油、單末端經丙烯酸改質的反應性矽油、兩末端經甲基丙烯酸改質的反應性矽油、兩末端經丙烯酸改質的反應性矽油、通式(7)、(8)、(9)及(10)所示的有機矽化合物等係合適。此等有機矽化合物各自可單獨使用，也可組合2種以上。此等有機矽化合物之分子量較佳為100~30,000。

【0017】

【化13】



(此處， $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 表示伸丙基， R^{13} 表示碳數1~6的烷基， a 表示1~250)。

【化14】



(此處， $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 表示伸丙基， R^{13} 表示碳數1~6的烷基， a 表

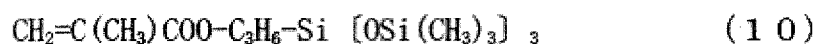
示 1~250)。

【化 1 5】



(此處， R^{14} 表示 $-OOC(CH_3)C=CH_2$ ， b 表示 1~250)。

【化 1 6】



(此處， $-C_3H_6-$ 表示伸丙基)。

【0018】作為烷基乙烯基醚之具體例，可舉出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、異戊基乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、異己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、正庚基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚、正壬基乙烯基醚、正癸基乙烯基醚、正十一基乙烯基醚、正十二基乙烯基醚、正十三基乙烯基醚、正十四基乙烯基醚、正十五基乙烯基醚、正十六基乙烯基醚、正十七基乙烯基醚、正十八基乙烯基醚、正十九基乙烯基醚、正二十基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、十八基乙烯基醚、環氧丙基乙烯基醚、環氧丙氧基甲基乙烯基醚、環氧丙氧基乙基乙烯基醚、環氧丙氧基丁基乙烯基醚、環氧丙氧基戊基乙烯基醚、環氧丙氧基環己基乙烯基醚、羥基甲基乙烯基醚、羥基乙基乙烯基醚、羥基丙基乙烯基醚、羥基丁基乙烯基醚、羥基戊基乙烯基醚、羥基己基乙烯基醚、羥基庚基乙烯基醚、羥基辛基乙烯基醚、羥基壬基乙烯基醚、羥基癸基乙烯基醚、羥基十一基乙

基醚、羥基十二基乙烯基醚、羥基十三基乙烯基醚、羥基十四基乙烯基醚、羥基十五基乙烯基醚、羥基十六基乙烯基醚、羥基十七基乙烯基醚、羥基十八基乙烯基醚、羥基十九基乙烯基醚、羥基二十基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、三乙二醇單乙烯基醚、乙二醇單烯丙基醚、環己基乙烯基醚、4-羥基環己基乙烯基醚等。

【0019】作為烷基烯丙基醚之具體例，可舉出乙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、環己基烯丙基醚、異丁基烯丙基醚、正丙基烯丙基醚、烯丙基環氧丙基醚、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、甘油- α -單烯丙基醚、乙二醇單烯丙基醚等。

【0020】作為丙烯酸酯之具體例，可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十一酯、丙烯酸正十二酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯等。

【0021】作為甲基丙烯酸酯之具體例，可舉出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、甲基丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸正十一酯、甲基丙烯酸正十二酯、甲基丙烯酸正十三酯、甲基丙烯酸正十

四酯、甲基丙烯酸正十五酯、甲基丙烯酸正十六酯、甲基丙烯酸正十七酯、甲基丙烯酸正十八酯、甲基丙烯酸正十九酯、甲基丙烯酸正二十酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸3-羥基丙酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯等。

【0022】作為乙烯酯，具體而言，可舉出乙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等之羧酸乙烯酯類等。

【0023】本發明之含氟共聚物可形成長期的撥水撥油性、反覆的污染去除性、耐化學性、耐候性優異之塗膜，但除了此等之單元，按照使用目的等，在不超過20莫耳%之範圍內亦可進一步包含其他能共聚合的單體單元。

【0024】作為該其他能共聚合的單體，例如可舉出乙烯、丙烯等之烯烴類、氯乙烯、偏二氯乙烯等之鹵烯烴類、2-(全氟己基)乙基乙烯基醚等之鹵乙烯醚類、甲基丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯等之鹵化甲基丙烯酸酯類、丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、丙烯酸2-(全氟己基)乙酯等之鹵化丙烯酸酯類。

【0025】該含氟共聚物中聚合單元氟烯烴少於5莫耳%時，當作為塗料基底使用時，得不到充分的耐污染性而不宜。又，多於85莫耳%時，在各種溶劑中的溶解性降低

而不宜。較佳為30~80莫耳%。又，由通式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及(6)之內選出的有機矽化合物之比例少於0.001莫耳%時，得不到長期的充分撥水撥油性而不宜。又，多於50莫耳%時，得不到充分的耐化學性、耐候性而不宜。該有機矽化合物之比例較佳為0.005~30莫耳%。

【0026】本發明之含氟共聚物係可藉由使用聚合起始劑，藉由溶液聚合法使指定比例的單體混合物共聚而製造。

【0027】作為溶液聚合法所用之聚合起始劑，例如使用第三丁基過氧異丁酸酯、第三丁基過氧乙酸酯等之過氧酯型過氧化物、二異丙基過氧二碳酸酯、二正丙基過氧二碳酸酯等之二烷基過氧二碳酸酯、苯甲醯基過氧化物、偶氮雙異丁腈等。聚合起始劑之使用量係按照其種類、共聚反應條件等而適宜選，但通常相對於所使用的聚合單元(單體)全量，為0.005~5重量%，較佳在0.1~2重量%之範圍中選擇。

【0028】作為藉由溶液聚合法得到本發明之含氟共聚物用的特佳溶劑，例如可舉出乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯、甲苯、甲基乙基酮等。

【0029】共聚反應的反應溫度通常為0℃~100℃，較佳為在10℃~90℃之範圍中選擇。又，反應壓力係沒有特別的限制，但通常0.1~10MPa，較佳在0.1~5MPa之範圍中選擇。再者，該共聚反應係可添加適當的鏈轉移劑而進行。

【0030】本發明之含氟共聚物含有羥基作為硬化部位時，可使用多價異氰酸酯類，在常溫下使其硬化。作為該多價異氰酸酯類，例如較佳可舉出六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等之無黃變性二異氰酸酯或其加成物、具有異三聚氰酸酯類的多價異氰酸酯，但於此等之中，具有異三聚氰酸酯類的多價異氰酸酯係特別有效。使用異氰酸酯類進行常溫硬化時，藉由二丁基錫二月桂酸酯等眾所周知觸媒之添加，亦可促進硬化。

【0031】再者，亦可使三聚氰胺硬化劑、尿素樹脂硬化劑、多元酸硬化劑等來使其加熱硬化。作為該三聚氰胺硬化劑，例如可舉出丁基化三聚氰胺、甲基化三聚氰胺、環氧改質三聚氰胺等，按照用途來適宜使用各種改質度之物，另外自我縮合度亦可適宜選擇。作為尿素樹脂硬化劑，例如可舉出甲基化尿素樹脂或丁基化尿素樹脂等，作為多元酸硬化劑，例如可舉出長鏈脂肪族二羧酸、芳香族多價羧酸類及此等之酸酐等。

【0032】再者，封端化多價異氰酸酯類亦可適用作為硬化劑。又，於三聚氰胺硬化劑或尿素樹脂硬化劑之使用時，藉由酸性觸媒之添加，亦可促進硬化。

【0033】又，本發明之含氟共聚物含有環氧基作為硬化部位時，可舉出通常的硬化性環氧塗料中使用的硬化劑，例如如二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺等之脂肪族胺類或其改質物、如間苯二胺、*p-p'*-二胺基二苯基甲烷、二胺基苯基甲磺等之芳香族胺類或其改質物、鄰苯二

甲酸酐、馬來酸酐、草酸酐、六氫鄰苯二甲酸、庚二酸等之多價羧酸或其酐等。

【 0034】

[溶劑]

製造以本發明之含氟共聚物作為主成分的氟樹脂塗料或清漆或硬化性氟樹脂塗料或清漆時，可使用各種的溶劑，例如可舉出二甲苯、甲苯等之芳香族烴類、乙酸乙酯、乙酸丁酯等之乙酸酯類、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮類、乙基賽珞蘇等之二醇醚類、市售的各種稀釋劑(thinner)類等，但特佳為乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯、甲苯。又，視需要可添加丙烯酸樹脂、環氧樹脂。較佳為將含氟共聚物在塗料中調節成5~80重量%，尤其調節成20~60重量%而使用。

【 0035】

[胺化合物]

本發明中作為安定劑，使用胺化合物。作為胺化合物，可舉出一級胺、二級胺、三級胺等之有機胺。再者，作為三級胺，較佳為三烷基胺，尤其具有碳數1~4的低級烷基之三烷基胺，例如可舉出三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺等。於胺化合物之中，特別地三乙基胺、三丁基胺(尤其三異丁基胺)係因作為安定劑的性能、著色的程度、取得容易性等之理由而較宜。

【 0036】

[含氟共聚物組成物之製造方法]

本發明之含氟共聚物組成物之製造用的本發明之含氟共聚物與溶劑之混合，可使用球磨機、塗料搖晃機、砂磨機、三輥磨機、捏合機等之通常的塗料化所用之各種機器來進行。此時，可按照需要地添加本發明之組成物的必要成分之胺化合物，再者，亦可添加丙烯酸樹脂、顏料、分散安定劑、黏度調節劑、調平劑、紫外線吸收劑等之任意成分。本發明之含氟共聚物由於藉由溶液聚合法製造，故於聚合後的反應液中包含含氟共聚物及溶劑作為主成分，可於此反應液中添加指定量的胺化合物，而成為本發明之含氟共聚物組成物。

【0037】胺化合物之添加量較佳為本發明之含氟共聚物的總重量之0.005~10重量%，更佳為0.05~10重量%，尤佳為0.05~5重量%。亦即，胺化合物之添加量係前述含氟共聚物每100重量份，較佳為以0.005~10重量份之比例含有，更佳為以0.05~10重量份之比例含有，尤佳為以0.05~5重量份之比例含有。胺化合物之量過少時，有難以防止長期的凝膠化之傾向。另一方面，胺化合物之量過多時，由於得不到相同的安定化效果，故安定劑浪費，有著色等之程度變無法忽視之傾向。

【0038】

[含氟共聚物組成物之用途]

本發明之含氟共聚物組成物係長期的保存安定性優異，即使3個月保管後也黏度的上升或色相的變化實質上不發生。因此，適合塗料或清漆之用途。具體而言，由本

發明之含氟共聚物組成物所調製的塗料或清漆，係適合凹版塗佈機、旋轉塗佈機、浸漬(dip)塗佈、輥塗機、逆輥塗佈機、缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、棒塗機、吻輥塗佈機、簾流塗佈機、滾筒塗佈、噴霧塗佈、靜電噴霧塗佈、旋轉網版印刷、噴墨塗佈、毛刷塗佈等之塗佈方法。

【0039】作為塗裝物品之用途，例如可在以下所列舉的廣泛用途中之利用。作為外裝用途，例如可舉出汽車外裝塗裝、汽車外裝塗裝薄膜、汽車塗裝保護薄膜、汽車車窗薄膜、汽車標記薄膜等之車輛用外裝薄膜類。具體而言，可舉出汽車車身、保險桿、擾流板、門把手、前大燈、轉向信號燈、後視鏡、散熱器格柵、車輪等之汽車外裝及外裝零件類。又，可舉出摩托車車身、把手、鞍部、汽油箱等之摩托車外裝及外裝零件類。另外，可舉出電車等之車輛類的外裝、外裝薄膜、外裝零件。又，可舉出汽車、摩托車、電車等之車輛中的窗薄膜、玻璃表面塗層、標記薄膜、保護薄膜、塗裝等。還有，作為汽車等之車輛中的內裝用途，可舉出汽車內裝薄片、方向盤、儀表板、控制面板、儀表板、門內裝等之用途及此等用途中的塗料、保護薄膜、式樣設計性薄膜等。

【0040】作為該等以外之用途，例如可舉出脫模薄膜或行動電話、智慧型手機、個人電腦、電腦、攜帶終端(包含遊戲機)、印表機等之電子機器、電視、空調、微波爐、冰箱、洗衣機、空氣清淨機、掃除機、換氣扇等之家電類、玩具類、架子、書架、床、桌子、椅子、沙發等之

室內裝飾類、換氣扇、抽油煙機、廚房面板、不銹鋼水槽、浴缸、廁所等之用途及此等用途中的塗料、保護薄膜、式樣設計性薄膜等。又，可舉出建築物等中的窗薄膜、玻璃表面塗層、室外標記薄膜、各種物品之保護薄膜、建材用塗裝等。

【0041】

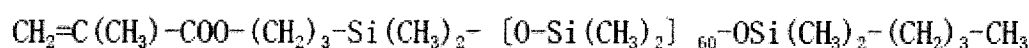
[實施例]

以下，藉由實施例來更詳細地說明本發明，惟本發明完全不此等之例所限定。

(實施例1)

於內容積1L的附不銹鋼製攪拌機的高壓釜(壓力：10MPa)中，在脫氣後，置入偏二氟乙烯(以下簡稱VDF)4.7g、四氟乙烯(以下簡稱TFE)29.6g、下述式：

【化17】



所示的有機矽化合物11.4g、羥基丁基乙烯基醚(以下簡稱HBVE)42.7g、環己基乙烯基醚(以下簡稱CHVE)46.7g、甲基丙烯酸甲酯(以下簡稱MMA)136.0g、乙酸丁酯400g、甲基乙基酮50g及第三丁基過氧三甲基乙酸酯5g，邊攪拌邊將內溫升溫到60℃。然後，邊攪拌邊繼續反應，20小時後停止攪拌，結束反應。聚合反應後立即的反應液之外觀為無色透明液體。

【0042】根據由反應液的氣相層析(GC)分析，聚合物

產量(含氟共聚物產量)為236g，單體反應率為87%。於包含所得之共聚物、乙酸丁酯及甲基乙基酮的反應液中，添加三異丁基胺0.71g而得到本發明之含氟共聚物組成物。另外單離而得的共聚物之藉由乙酸酐的乙醯化法所測定的經值為88mgKOH/g樹脂，藉由燃燒法測定的氟含量為8.0wt%，以GPC測定的數量平均分子量為 2.0×10^4 。所得之含氟共聚物組成物的特性係用以下方法調查。[表1]中顯示結果。

【0043】

[塗膜之作成]

於所得之含氟共聚物組成物中，以該聚合物(含氟共聚物)的羟基/NCO基成為1/1.1之方式添加Cronate HX[日本聚胺甲酸酯工業(股)製]，以乙酸丁酯稀釋到固體成分濃度成為29%而調整塗劑，於調整玻璃板上藉由#40的棒塗機塗佈，在80℃下加熱處理24小時而作成厚度25μm之塗膜，進行評價。

【0044】

[保存安定性]

使用石油製品色試驗器OME 2000(日本電色工業股份有限公司製)，測定在50℃下保管14日後的含氟共聚物組成物之加登納(Gardner)色數，進行評價。作為保存安定性的促進試驗，評價在50℃下保存14日後之結果。此係因為於本業界中，在50℃下保存14日者係相當於保管6個月者。

【 0045】**[塗膜黃色度(YI)]**

藉由手持型分光色差計NR 555(日本電色工業股份有限公司製)，測定塗膜的黃色度(YI)。

【 0046】**[濁度(HAZE)]**

藉由霧度計HM-150L2(股份有限公司村上色彩技術研究所製)，測定塗膜的濁度(HAZE)。

【 0047】**(實施例2~10、比較例1~4)**

使用[表1]中所示的單體，依據前述實施例1之操作來製造共聚物及共聚物組成物，同樣地調查此等之特性。[表1]中顯示結果。尚且，比較例1~4為本發明範圍外之比較例。又，表1中胺化合物之量係以將反應液中的聚合物產量(含氟共聚物產量)當作100重量份時之重量份表示。

【 0048】

[表1]

輸入比率(莫耳%)			實施例										比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
必要單體	氟烯烴	VDF	4.7 (3)	15.8 (10)	54.4 (42.5)	78.7 (49.8)			60.5 (38.3)				-	71.1 (45)	78.7 (49.8)	60.5 (38.3)
		TFE	29.6 (12)	12.4 (5)	85.0 (42.5)	68.9 (27.9)			53.1 (21.5)				9.9 (4)	111.2 (45)	68.9 (27.9)	53.1 (21.5)
	有機矽化合物	n-60	11.4 (0.1)	-	9.2 (0.1)	11.4 (0.1)			11.4 (0.1)				-	11.4 (0.1)	11.4 (0.1)	11.4 (0.1)
		n-150	-	0.3 (0.001)	-	-			-				0.3 (0.001)	-	-	-
其他單體	含有羥基(OH基)	DEGMVE	-	-	39.4 (14.9)			-	-	-			84.9 (26)	-	-	-
		HBVE	42.7 (14.9)	57.3 (20)	-	43 (15)			43.0 (15)				-	28.4 (9.9)	43 (15)	43.0 (15)
	無羥基(OH基)	CHVE	46.7 (15)	-	-	22.4 (7.2)			46.7 (15)				108.9 (35)	-	22.4 (7.2)	46.7 (15)
		n-BVE	-	-	-	-			25.0 (10.1)				86.6 (35)	-	-	25.0 (10.1)
		MMA	136.0 (55)	160.7 (65)	-	-			-	-			-	-	-	-
	聚合物(含氟共聚合物)產量(g)			236	190	168	179			147			-	209	179	147
安定劑(胺化合物)	三乙基胺(重量份)						0.005	0.05					-	-	-	-
	三異丁基胺(重量份)		0.3	0.3	0.3	0.3			0.3	5	7	10	-	-	0	0
樹脂溶液外觀 (聚合反應後立即)			無色透明液體	無色透明液體	淡白濁液體	無色透明液體			無色透明液體				不進行聚合反應	白濁高黏稠液(不能使用)	無色透明液體	無色透明液體
聚合物之OH價(mgKOH/g樹脂)			88	146	99	117			141				382	66	117	141
聚合物之數量平均分子量(Mn(×10 ⁴))			2.0	1.8	2.0	2.2			3.0				0.2	4.9	2.2	3.0
保存安定性 (試驗前)	樹脂溶液加登納		1	1	1	1			1				-	-	1	1
	塗膜黃色度(YI)		6.09	5.91	7.98	6.15			6.36				-	-	6.15	6.36
	HAZE		0.3	0.6	55.0	0.9			0.4				-	-	1.0	2.2
	樹脂溶液加登納		2	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3	-	-	凝膠化(7日)
保存安定性 (50℃、14日後)	塗膜黃色度(YI)		6.25	5.99	8.32	6.13	6.04	6.2	5.79	6.28	6.33	6.22	-	-	-	-
	HAZE		0.2	0.5	41.9	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-

【 0049】

(1) 氟烯烴

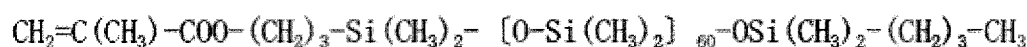
VDF：偏二氟乙烯

TFE：四氟乙烯

(2) 有機矽化合物之結構式：

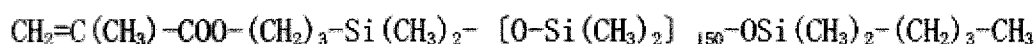
【化18】

$n = 60$ ：



【化19】

$n = 150$ ：



(3) 含有羥基(OH基)

DEGMVE：二乙二醇單乙烯基醚

HBVE：羥基丁基乙烯基醚

(4) 無羥基(OH基)

CHVE：環己基乙烯基醚

n-BVE：正丁基乙烯基醚

MMA：甲基丙烯酸甲酯

【 0050】含氟共聚物每100重量份，以0.005重量份~10重量份之範圍包含胺化合物的本發明之含氟共聚物組成物，可知即使在50℃下保存14日後，也加登納色數為1~3之低，塗膜黃色度(YI)為8.32以下，濁度為41.9以下，幾乎不發生變色等。使用4莫耳%的氟烯烴之比較例1的單體混合物，係不發生聚合反應，得不到含氟共聚物。使用90莫耳%的氟烯烴之比較例2的含氟共聚物組成物，由於

是白濁高黏稠液體，故不進行其後的評價。不含胺化合物之比較例3及4係各自在從保管開始起第7日及第5日分別凝膠化。由表1記載之試驗結果可知，藉由在特定之範圍中選擇胺化合物之添加量，可將著色之程度等抑制在最小限度，可製造著色等問題經消除的長期安定性優異之含氟共聚物組成物。由於著色等問題被消除，本發明之含氟共聚物組成物亦有用作為塗料或清漆。

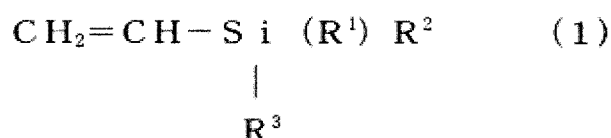
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種組成物，其包含：

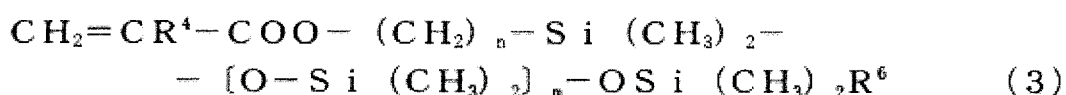
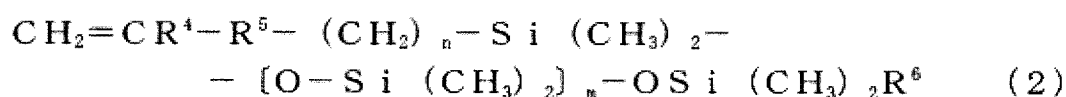
作為聚合單元，包含5~85莫耳%的氟烯烴、0.001~50莫耳%的由通式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及(6)之內選出的1種以上有機矽化合物而構成之含氟共聚物，

溶劑，及

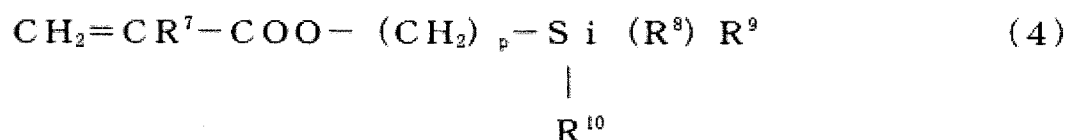
胺化合物；



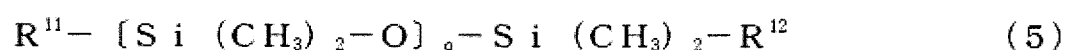
(此處， R^1 、 R^2 及 R^3 各自表示氫原子、甲基、乙基、丁基、苯基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ； R^1 、 R^2 及 R^3 各自可相同或相異)；



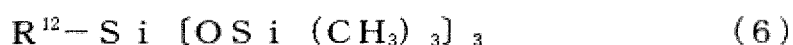
(此處， R^4 表示氫原子或甲基， R^5 表示醚基， R^6 表示氫原子或碳數1~6的烷基， n 表示0~10， m 表示0~420)；



(此處， R^7 表示氫原子或甲基， R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自表示氫原子、甲基、乙基、丁基或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ； R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自可相同或相異； p 表示0~10)；



(此處， R^{11} 表示碳數1~6的烷基或 $-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$ 或 $-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$ 或 $-CH=CH_2$ ， R^{12} 表示 $-(CH_2)_r-OOC(CH_3)C=CH_2$ 或 $-(CH_2)_r-OOC-HC=CH_2$ 或 $-CH=CH_2$ ， q 表示1~420， r 表示1~6)；



(此處， R^{12} 係如前述定義)。

【請求項2】如請求項1之組成物，其中前述含氟共聚物係進一步包含由烷基乙烯基醚、烷基烯丙基醚、乙烯酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之內選出的1種以上聚合單元而構成。

【請求項3】如請求項1或2之組成物，其中前述含氟共聚物每100重量份，以0.005~10重量份之量包含前述胺化合物。

【請求項4】如請求項3之組成物，其中含氟共聚物每100重量份，以25~1900重量份之量包含溶劑。

【請求項5】一種如請求項1~4中任一項之組成物之製造方法，其包含(a)以溶液聚合法使前述聚合單元共聚合而生成含有含氟共聚物的溶液之步驟。

【請求項6】如請求項5之方法，其中進一步包含(b)於步驟(a)所得之含有含氟共聚物的溶液中添加胺化合物之步驟。

【請求項7】如請求項5或6之方法，其中作為溶劑，使用選自由乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯、甲苯及甲基乙基酮所成之群組的至少1種，進行步驟(a)之共聚合。

【請求項8】一種清漆或塗料，其包含如請求項1~4中任一項之組成物。

【請求項9】一種將包含如請求項1~4中任一項之組成物的清漆或塗料使用於塗佈方法之方法，該塗佈方法係選自由凹版塗佈機、旋轉塗佈機、浸漬(dip)塗佈、輥塗機、逆輥塗佈機、缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、棒塗機、吻輥塗佈機、簾流塗佈機、滾筒塗佈、噴霧塗佈、靜電噴霧塗佈、旋轉網版印刷、噴墨塗佈及毛刷塗佈所成之群組。

【請求項10】一種塗膜，其係藉由如請求項9之清漆或塗料與塗佈方法而形成。