

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4087030号
(P4087030)

(45) 発行日 平成20年5月14日 (2008. 5. 14)

(24) 登録日 平成20年2月29日 (2008. 2. 29)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 214/18 (2006. 01) C O 8 F 214/18
C O 8 F 290/06 (2006. 01) C O 8 F 290/06
C O 9 D 127/12 (2006. 01) C O 9 D 127/12
C O 9 D 183/04 (2006. 01) C O 9 D 183/04

請求項の数 5 (全 11 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-347379 | (73) 特許権者 | 000157119 |
| (22) 出願日 | 平成11年12月7日 (1999. 12. 7) | | 関東電化工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2001-163927 (P2001-163927A) | | 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号 |
| (43) 公開日 | 平成13年6月19日 (2001. 6. 19) | (74) 代理人 | 100089705 |
| 審査請求日 | 平成16年12月22日 (2004. 12. 22) | | 弁理士 社本 一夫 |
| 前置審査 | | (74) 代理人 | 100140109 |
| | | | 弁理士 小野 新次郎 |
| | | (74) 代理人 | 100075270 |
| | | | 弁理士 小林 泰 |
| | | (74) 代理人 | 100080137 |
| | | | 弁理士 千葉 昭男 |
| | | (74) 代理人 | 100096013 |
| | | | 弁理士 富田 博行 |
| | | (74) 代理人 | 100120754 |
| | | | 弁理士 松田 豊治 |

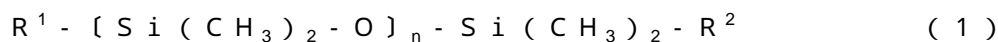
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体およびその製造方法

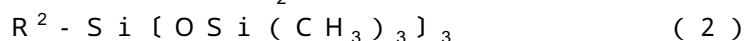
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合単位として；フルオロオレフィンを 30 ~ 85 モル%、下記の一般式 (1) あるいは (2) で示される反応性シリコンオイルを 0.001 ~ 30 モル%、さらに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を 1 ~ 50 モル%、含むことを特徴とする含フッ素共重合体。



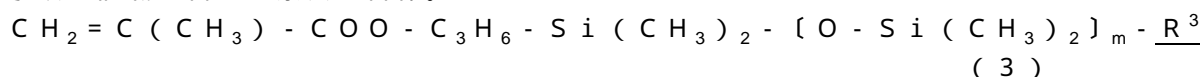
[ここで、 $\underline{R^1}$ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基あるいは $-(CH_2)_r - OOC(CH_3)C = CH_2$ あるいは $-CH = CH_2$ を示し、 $\underline{R^2}$ は $-(CH_2)_r - OOC(CH_3)C = CH_2$ あるいは $-CH = CH_2$ を示し、n は 1 ~ 420 を示し、r は 1 ~ 6 を示す。]



[ここで、 $\underline{R^2}$ は前記定義の通り。]

【請求項 2】

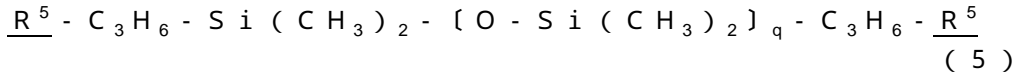
反応性シリコンオイルが、下記式 (3)、(4)、(5) 及び (6) で示される片末端型あるいは両末端型変性シリコンオイルの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の含フッ素共重合体。



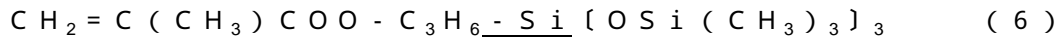
(ここで、 $\underline{R^3}$ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、m は 1 ~ 250 を示す。)



(ここで、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 p は1～250を示す。)



(ここで、 R^5 は $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ を示し、 q は1～250を示す。)



【請求項3】

請求項1又は請求項2記載の含フッ素共重合体の製造方法であって、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、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、メチルエチルケトンの中から選択された1種以上を使用し、重合開始剤を用いて共重合させることにより、数平均分子量が $1.6 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ の共重合体を製造することを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法。

10

【請求項4】

請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体よりなるワニス。

【請求項5】

請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体よりなる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、防汚性、撥水撥油性に優れ、フッ素樹脂の特徴である耐薬品性、耐候性等の優れた特徴を有し、且つ他の樹脂との相溶性に優れた新規な含フッ素共重合体およびそれを主成分とするフッ素樹脂塗料、ワニスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

溶剤可溶型のフッ素樹脂塗料は、一般的にヒドロキシアルキルビニルエーテルとフルオロオレフィン、また必要に応じてアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル等を共重合し得られる。かかる含有フッ素共重合体をベースとする塗料は、一般的な有機溶剤への溶解性を得るために、炭化水素モノマーを50%程度含んでいる。そのためフッ素樹脂中のフッ素含有量が低下し、含フッ素樹脂に求められる撥水撥油性、耐汚染性等の塗膜特性が十分に得られない。一方、該含フッ素共重合体に少量のシリコンオイル等の有機珪素化合物を混合することにより、撥水撥油性が向上する。しかし、長期における撥水撥油特性を維持することは難しい。またさらに、用途によってはシリコンオイルが塗膜表面よりブリードアウトしてしまうためシリコンオイルが使用できないものもある。また、特開平5-17535号には、含フッ素単量体とシリル基を含有する単量体との共重合体が検討されているが、シリル基側鎖が短いため、防汚性、撥水撥油性等の塗膜特性が十分に得られないなどの問題がある。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記のような問題点を解決する含フッ素共重合体を提供すること、つまりフッ素樹脂塗膜の優れた特徴(耐薬品性、耐候性等)を有し、長期における撥水撥油性、防汚性、繰り返しの汚染除去性に優れた新規な含フッ素共重合体とその製造方法を提供し、さらにそれらの含フッ素共重合体を主成分とするフッ素系塗料、ワニス等として用いることにある。

40

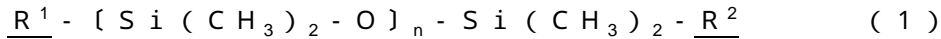
【0004】

【課題を解決するための手段】

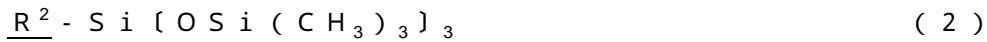
本発明者等は、上記のような問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコンオイルと；アルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの内から選択された一種以上の重合単位と；フルオロオレフィンと；の共重合体が、長期における撥水撥油性、

50

防汚性、繰り返しの汚染除去性に優れることを見出した。



[ここで、 \underline{R}^1 は炭素数1～6のアルキル基あるいは $-(\text{CH}_2)_r - \text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$ あるいは $-\text{CH} = \text{CH}_2$ を示し、 \underline{R}^2 は $-(\text{CH}_2)_r - \text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$ あるいは $-\text{CH} = \text{CH}_2$ を示し、 n は1～420を示し、 r は1～6を示す。]



[ここで、 \underline{R}^2 は前記定義の通り。]

すなわち、本発明は、必須の重合単位として、フルオロオレフィンを30～85モル%と；一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルを0.001～30モル%と；さらに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を1～50モル%と；を含むことを特徴とした含フッ素共重合体であって、長期における撥水撥油性、防汚性、繰り返しの汚染除去性、耐薬品性、耐候性に優れた含フッ素共重合体を提供するものである。

【0005】

本発明の含フッ素共重合体において重合単位のフルオロオレフィンが15モル%より少ない場合には、塗料ベースとして使用した場合に、十分な耐汚染性が得られず好ましくない。また85モル%より多い場合には各種溶剤に対する溶解性が低下し好ましくない。フルオロオレフィンの割合は、より好ましくは30～80モル%である。

【0006】

フルオロオレフィンとしては、分子中に一つ以上のフッ素原子を有するオレフィンであって、例えばフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が好適である。これらのフルオロオレフィンは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの組み合わせが好ましい。フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの組み合わせ比率(VDF/TFE)は、0.05/1から2.0/1の範囲が好ましい。本発明の目的を達成するためのさらに好ましい範囲は、0.1/1から1.5/1である。

【0007】

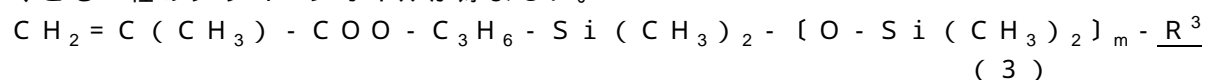
一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルの割合が0.001モル%より少ない場合には、長期における十分な撥水撥油性、防汚性が得られず好ましくない。またその割合が30モル%より多い場合には十分な耐薬品性、耐候性が得られず好ましくない。また、分子量が大きい($n = 200 \sim 400$)ものを重合する場合は、製造上その割合を多く出来ない。これらの理由によりその割合はさらに好ましくは0.005～25モル%である。

【0008】

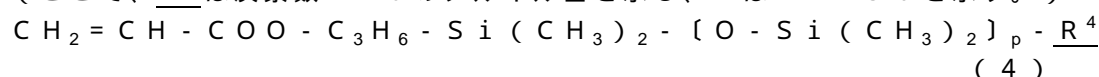
さらに、一般式(1)あるいは(2)で示される反応性シリコーンオイルは、片末端がメタクリル変性されたポリジメチルシロキサン、片末端がアクリル変性されたポリジメチルシロキサン、両末端がメタクリル変性されたポリジメチルシロキサン等が好適である。これらの反応性シリコーンオイルは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。これらの反応性シリコーンオイルの数平均分子量は、200～30,000が好ましい。

【0009】

反応性シリコーンオイルとしては、特に次式(3)、(4)、(5)及び(6)の少なくとも1種のシリコーンオイルが好ましい。



(ここで、 \underline{R}^3 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 m は1～250を示す。)



(ここで、 \underline{R}^4 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 p は1～250を示す。)

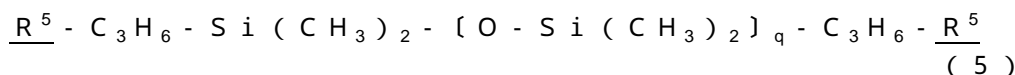
10

20

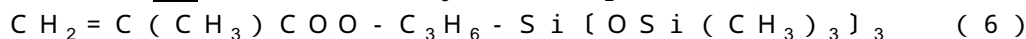
30

40

50



(ここで、 $\underline{R^5}$ は $-OOC(CH_3)C=CH_2$ を示し、 q は1~250を示す。)



アルキルビニルエーテル、アルキルアリールエーテル、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単量体の割合が1モル%より少ない場合には、各種溶剤に対する溶解性が得られず好ましくない。また50モル%より多い場合には十分な耐汚染性、耐薬品性、耐候性が得られず好ましくない。

【0010】

アルキルビニルエーテルの具体例としては、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 n -プロピルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、グリシジロキシメチルビニルエーテル、グリシジロキシエチルビニルエーテル、グリシジロキシブチルビニルエーテル、グリシジロキシペンチルビニルエーテル、グリシジロキシシクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

10

【0011】

アルキルアリールエーテルの具体例としては、エチルアリールエーテル、ブチルアリールエーテル、シクロヘキシルアリールエーテル、イソブチルアリールエーテル、 n -プロピルアリールエーテル、アリルグリシジルエーテル、3-アルリオキシ-1,2-プロパンジオール、グリセロールモノアリールエーテル等が挙げられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸- n -ブチル、アクリル酸- t -ブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

20

【0012】

メタクリル酸エステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸- n -ブチル、メタクリル酸- t -ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

30

【0013】

本発明の含フッ素共重合体は、長期における撥水撥油性、汚染性、繰り返しの汚染除去性は、耐薬品性、耐候性に優れた塗膜を形成することが出来るが、さらにこれらの単位に加えて、使用目的などに応じて20モル%を越えない範囲で他の共重合可能な単量体成分を含むこともできる。

【0014】

該共重合可能な単量体として、例えばエチレン、プロピレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロオレフィン類、酢酸ビニル、 n -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のアルカンカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類が挙げられる。

40

【0015】

本発明の含フッ素共重合体は、所定割合の単量体混合物を重合開始剤を用いて共重合させることにより製造することができ、その共重合体の数平均分子量が $1.6 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ のものである。

該重合開始剤としては、重合形式や所望に応じて用いられる溶媒の種類に応じて、水溶性のものあるいは油溶性のものが適宜用いられる。

【0016】

油溶性開始剤としては、例えば t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル型過氧化物；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート等のジアルキルパーオキシジカー

50

ボネート；ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等が用いられる。

【0017】

水溶性開始剤としては、例えば過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらには、これらに少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた無期系開始剤やコハク酸パーオキサイド、ジグルタル酸パーオキサイド、モノコハク酸パーオキサイド等の二塩基酸塩の有機系開始剤等が用いられる。

【0018】

これらの重合開始剤の使用量は、その種類、共重合反応条件等に応じて適宜選ばれるが、通常、使用する単量体全量に対して、0.005～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の範囲である。

10

【0019】

重合方法については特に制限はなく、例えば塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等を用いることが出来るが、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、キシレン等の芳香族炭化水素類、t-ブタノール等のアルコール類、フッ素原子を一個以上有する飽和ハロゲン化炭化水素類等を溶媒とする溶液重合法や水性溶媒中での乳化重合法が好ましい。さらに、含フッ素共重合体を溶液重合法により得るための特に好ましい溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、メチルエチルケトンが挙げられる。

【0020】

20

水性溶媒中で共重合させる場合（乳化重合法、懸濁重合法）には、通常分散安定剤として懸濁剤や乳化剤を用い、かつ塩基性緩衝剤を添加して、重合中の反応液のpH値を4以上、好ましくは6以上にすることが望ましい。

【0021】

これらの共重合反応における反応温度は、通常-30～150度の範囲内で重合開始剤の重合媒体の種類に応じて適宜選ばれる。例えば溶媒中で共重合を行う場合には、通常0～100、好ましくは10～90の範囲である。反応圧力については特に制限はないが、通常1～100kg/cm²、好ましくは1～50kg/cm²の範囲で選ばれる。

【0022】

30

さらに、該共重合反応は、適当な連鎖移動剤を添加して行うことができる。

本発明の含フッ素共重合体が硬化部位としてヒドロキシル基を含有する場合、多価イソシアネート類を用いて常温で硬化させることができる。該多価イソシアネート類としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの無黄変性ジイソシアネートやその付加物、イソシアヌレート類を有する多価イソシアネートが好ましく挙げられるが、これらの中でイソシアヌレート類を有する多価イソシアネートが特に有効である。イソシアネート類を用いて常温硬化を行わせる場合には、ジブチル錫ジラウレート等の公知触媒の添加によって硬化を促進させることもできる。

【0023】

さらに、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多基塩基酸硬化剤などを用いて加熱硬化させることもできる。該メラミン硬化剤としては、例えばブチル化メラミン、メチル化メラミン、エポキシ変性メラミン等が挙げられ、用途に応じて各種変性度の硬化剤が適宜用いられ、また自己縮合度も適宜選ぶことができる。尿素樹脂硬化剤としては、例えばメチル化尿素樹脂やブチル化尿素樹脂等が挙げられ、多基塩基酸硬化剤としては、例えば長鎖脂肪族ジカルボン酸、芳香族多価カルボン酸類およびこれらの酸無水物等が挙げられる。

40

【0024】

さらに、ブロック化多価イソシアネート類も硬化剤として好適に用いることができる。また、メラミン硬化剤または尿素樹脂硬化剤の使用に際しては、酸性触媒の添加によって硬化を促進させることもできる。

【0025】

50

本発明の含フッ素共重合体が硬化部位としてエポキシ基を含有する場合、通常の硬化性エポキシ塗料に用いられている硬化剤、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のような脂肪族アミン類またはその変性物、メタフェニレンジアミン、p - p - ジアミノジフェニルメタン、ジアミノフェニルスルホン等のような芳香族アミン類またはその変性物、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水シュウ酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピメリン酸等の多価のカルボン酸またはその無水物等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本発明の含フッ素共重合体を主成分とするフッ素樹脂塗料又は硬化性フッ素樹脂塗料を製造する場合には種々の溶媒が使用可能であり、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、市販の各種シンナー類等が挙げられるが、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエンが特に好ましい。また、必要に応じてアクリル樹脂、エポキシ樹脂等の各種樹脂を添加することが可能で、これら他樹脂に対して含フッ素共重合体を塗料中に 5 ~ 8 0 重量 %、特に 1 0 ~ 6 0 重量 % 含むように調節して使用するのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

塗料製造のための本発明の含フッ素共重合体と溶媒との混合は、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、三本ロールミル、ニーダー等の通常の塗料化に用いられる種々の機器を用いて行うことが出来る。この際、必要に応じて、顔料、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、紫外線吸収剤等を添加することも出来る。

【 0 0 2 8 】

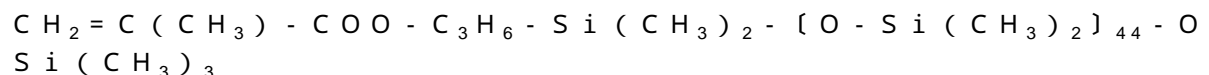
【実施例】

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

【実施例 1】

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 1 0 0 k g / c m ²) に、脱気したのち、フッ化ビニリデン (以下 V D F と略す) 9 6 g、テトラフルオロエチレン (以下 T F E と略す) 8 4 g、エチルビニルエーテル (以下 E V E と略す) 1 4 . 9 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル (以下 H B V E と略す) 5 2 . 2 g、下記構造式で示されるメタクリル変性シリコンオイル A (数平均分子量約 3 5 0 0) 1 0 . 5 g、酢酸ブチル 4 0 0 m l、および t - ブチルパーオキシビバレート 1 . 3 g を入れ、攪拌しながら内温を 6 0 °C に昇温した。



その後、攪拌しながら反応を続け、2 0 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。ポリマー収量は 2 4 2 g、モノマー反応率は 9 4 % であった。得られた共重合体の無水酢酸によるアセチル化法によって測定した水酸基価は 1 0 4 m g K O H / g 樹脂、燃焼法によるフッ素含有量は 4 7 w t %、GPC (ゲルパーメーション クロマトグラフィー) で測定した数平均分子量は $1 . 9 \times 1 0^4$ であった。このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 5 0 % の酢酸ブチル溶液とした。また上記共重合体の硬化塗膜の塗膜特性を次の方法で調べた。結果を【表 1】に示す。

〔基材との密着性〕 上記 5 0 % トルエン溶液に該ポリマーの水酸基 / N C O 基が 1 / 1 になるようにコロネート H X (日本ポリウレタン工業 (株) 製) を加え、J I S G - 3 1 4 1 鋼板上にアプリケーションにより塗布し、8 0 °C で 2 4 時間加熱処理した厚さ 2 5 μ m の試験片を作成し、J I S - K 5 4 0 0 8 . 5 . 2 (ゴパン目セロテープ試験) により測定した。

〔鉛筆硬度〕 J I S - K 5 4 0 0 8 . 4 . 1 (鉛筆引っかき試験) による。

〔耐酸性〕 1 0 % H C l 溶液による 2 4 時間スポットテスト後の塗膜外観を目視観察す

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 3 0 】

- : 異状なし
- : ほとんど変化なし
- : やや侵される

× : 侵される

〔耐アルカリ性〕 1 0 % N a O H 溶液による 2 4 時間スポットテスト後の塗膜外観を目視観察する。

【 0 0 3 1 】

- : 異状なし
- : ほとんど変化なし
- : やや侵される

× : 侵される

〔油性マジックはじき性〕 油性マジック（黒・赤・マジックインキ商品名）により塗膜表面を塗りつぶし、はじき性を評価する。さらにこの塗膜を室温で 1 時間放置後、乾拭きにより除去する。これを 2 0 回繰り返した後の、塗膜表面のはじき性を評価する。

【 0 0 3 2 】

- : 良くはじく
- : はじく
- : ややはじく

× : 全くはじかない

〔油性マジック繰り返し除去性〕 油性マジック（黒・赤・マジックインキ商品名）により塗膜表面を塗りつぶし、室温で 1 時間放置後乾拭きにより除去する。さらにこれを 2 0 回繰り返した後の、塗膜表面の除去性を評価する。

【 0 0 3 3 】

- : 全く跡が付かない
- : ごくわずか跡が付く
- : かなり跡が付く

× : 完全に跡が残る

〔撥水性〕 水の接触角（単位：度）で評価した。

【 0 0 3 4 】

【実施例 2 ~ 4 】

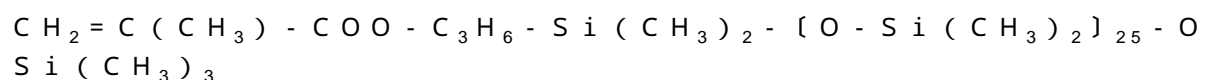
【 0 0 3 5 】

【表 1】に示す単量体を用いて前記実施例の操作に準拠して共重合体を製造し、これらの特性を同様に調べた。結果を【表 1】に示す。

【 0 0 3 6 】

【実施例 5 】

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 1 0 0 k g / c m²）に、脱気したのち、V D F 5 1 . 8 g、T F E 8 1 g、アクリル酸メチル（以下 M A と略す）2 3 . 2 g、E V E 2 8 . 2 g、アリルグリシジルエーテル（以下 A G E と略す）4 6 . 2 g、下記構造式で示されるメタクリル変性シリコンオイル D（分子量約 2 0 0 0）2 7 . 0 g、トルエン 4 0 0 m l、および t - ブチルパーオキシピバレート 1 . 2 g を入れ、攪拌しながら内温を 6 0 に昇温した。



その後、攪拌しながら反応を続け、2 0 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。ポリマー収量は 2 3 4 g、モノマー反応率は 9 1 % であった。得られた共重合体の塩酸 - ジオキサン法によって測定したエポキシ当量 5 0 0、燃烧法によるフッ素含有量は 3 6 w t %、G P C で測定した数平均分子量は 1 . 6 × 1 0⁴ であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 5 0 % の酢酸ブチル溶液とした。また上記共重合体の硬化塗膜の透明性、塗膜特性を次の方法で調べた。結果を【表 1】に示す。

〔基材との密着性〕 上記 5 0 % 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 E H - 3 3 2 6〔旭電化工業(株)製〕を加え、J I S G - 3 1 4 1 鋼板上にアプリケーションにより塗布し、1 4 0 で 3 0 分熱処理した厚さ 2 5 μ m の試験片を作成し、J I S - K 5 4 0 0 8 . 5 . 2 (ゴバン目セロテープ試験)により測定した。

【 0 0 3 8 】

その他の塗膜特性は、実施例 1 と同様に調べた。結果を【表 1】に示す。

10

【 0 0 3 9 】

【比較例 1】

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 1 0 0 k g / c m²) に、脱気したのち、V D F 9 6 g、T F E 8 4 g、E V E 1 5 . 1 g、H B V E 5 2 . 2 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 1 . 2 g を入れ、攪拌しながら内温を 6 0 に昇温した。その後、攪拌しながら反応を続け、2 0 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。ポリマー収量は 2 3 0 g、モノマー反応率は 9 3 % であった。得られた共重合体の無水酢酸によるアセチル化法によって測定した水酸基価は 1 1 0 m g K O H / g 樹脂、燃焼法によるフッ素含有量は 4 9 w t %、G P C で測定した数平均分子量は $1 . 9 \times 1 0^4$ であった。

20

【 0 0 4 0 】

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 5 0 % の酢酸ブチル溶液とした。また上記共重合体の硬化塗膜の塗膜特性を次の方法で調べた。結果を【表 2】に示す。

〔基材との密着性〕 上記 5 0 % 酢酸ブチル溶液に該ポリマーの水酸基 / N C O 基が 1 / 1 になるようにコロネート H X〔日本ポリウレタン工業(株)製〕を加え、J I S G - 3 1 4 1 鋼板上にアプリケーションにより塗布し、8 0 で 2 4 時間加熱処理した厚さ 2 5 μ m の試験片を作成し、J I S - K 5 4 0 0 8 . 5 . 2 (ゴバン目セロテープ試験)により測定した。その他の塗膜特性は、実施例 1 と同様に調べた。結果を【表 2】に示す。

【 0 0 4 1 】

【比較例 2】

比較例 1 で得られた 5 0 % 酢酸ブチル溶液に該ポリマーに対し 5 % の T S F 4 1 0〔東芝シリコン(株)製〕を加え、前記比較例と同様に試験片を作成し、これらの特性を調べた。結果を【表 2】に示す。

30

【 0 0 4 2 】

【比較例 3】

【 0 0 4 3 】

【表 2】に示す単量体を用いて比較例 1 の操作に準拠して共重合体を製造し、これらの特性を比較例 1 と同様に調べた。結果を【表 2】に示す。

【 0 0 4 4 】

【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 1 0 0 k g / c m²) に、脱気したのち、V D F 4 8 g、T F E 7 5 g、E V E 1 8 . 0 g、ブチルビニルエーテル (以下 B V E と略す) 3 7 . 5 g、ビニルトリメトキシシラン 8 7 . 2 g、トルエン 4 0 0 m l、および t - ブチルパーオキシピバレート 1 . 3 g を入れ、攪拌しながら内温を 6 0 に昇温した。その後、攪拌しながら反応を続け、2 0 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。得られた共重合体を減圧乾燥により単離した。ポリマー収量は 2 3 6 g、モノマー反応率は 8 9 % であった。得られた共重合体の燃焼法によるフッ素含有量は 3 2 w t %、G P C で測定した数平均分子量は $1 . 6 \times 1 0^4$ であった。

40

【 0 0 4 5 】

このポリマーを酢酸ブチルに溶解させ 5 0 % の酢酸ブチル溶液とした。また上記共重合

50

体の硬化塗膜の塗膜特性を次の方法で調べた。結果を【表 2】に示す。

〔基材との密着性〕 上記 50%酢酸ブチル溶液に該ポリマーの固形分に対し 1%のジブチル錫ジラウレートを加え、JIS G-3141 鋼板上にアプリケーションにより塗布し、常温で 2 週間自然乾燥した厚さ 25 μm の試験片を作成し、JIS-K5400 8.5.2 (ゴバン目セロテープ試験) により測定した。その他の塗膜特性は、実施例 1 と同様に調べた。結果を【表 2】に示す。

【0046】

【表 1】

| | | 実施例 | | | | |
|---------------------|------------------------|-----------|--------------|------------|----------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 仕 込 組 成 | VDF g(モル%) | 96(50) | 48(30) | | 50(30) | 51.8(30) |
| | TFE | 84(28) | 100(40) | | 78(30) | 81(30) |
| | CTFE | | | 145.6(50) | | |
| | MA | | | | | 23.2(10) |
| | EVE | 14.9(6.9) | 27.0(14.995) | 35.4(19.7) | | 28.2(14.5) |
| | BVE | | | 37.5(15) | 52.0(20) | |
| | HBVE | 52.2(15) | 43.5(15) | 43.5(15) | 45.2(15) | |
| | AGE | | | | | 46.2(15) |
| | 反応性シリコンオイルA | 10.5(0.1) | 0.44(0.005) | | | |
| | 反応性シリコンオイルB | | | 37.5(0.3) | | |
| | 反応性シリコンオイルC | | | | 54.6(5) | |
| | 反応性シリコンオイルD | | | | | 27.0(0.5) |
| 重合溶媒 | | 酢酸ブチル | 酢酸ブチル | トルエン | トルエン | トルエン |
| 共重合体収量(g) | | 242 | 204 | 276 | 260 | 234 |
| 共重合体収率(%) | | 94 | 93 | 92 | 93 | 91 |
| OH価(mgKOH/g樹脂) | | 104 | 108 | 76 | 86 | |
| エポキシ当量 | | | | | | 500 |
| Mn($\times 10^4$) | | 1.9 | 2.5 | 1.8 | 1.9 | 1.6 |
| フッ素含有量(wt%) | | 47 | 48 | 24 | 32 | 36 |
| 塗 膜 特 性 | 基材との密着性 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| | 鉛筆硬度 | 2H | H | H | 2H | 2H |
| | 耐酸性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 耐アルカリ性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 油性マジックはじき性(初期/20回目) | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ |
| | 油性マジック繰り返し除去性(初期/20回目) | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ |
| | 撥水性 | 103 | 100 | 105 | 101 | 100 |

CTFE: クロロトリフルオロエチレン

反応性シリコンオイルA: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{44}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

数平均分子量: 約3500

反応性シリコンオイルB: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{64}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$

数平均分子量: 約5000

反応性シリコンオイルC: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$

数平均分子量: 420

反応性シリコンオイルD: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{25}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

数平均分子量: 約2000

【0047】

【表 2】

| | | 比較例 | | | |
|---------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 仕 込 組 成 | VDF g(モル%) | 96(50) | 比較例1に 5%TSF410添加 | 64(40) | 48(30) |
| | TFE | 84(28) | | 50(20) | 75(30) |
| | CTFE | | | | |
| | MA | | | | |
| | EVE | 15.1(7) | | | 18.0(10) |
| | BVE | | | 37.5(15) | 37.5(15) |
| | HBVE | 52.2(15) | | 52.2(15) | |
| AGE | AGE | | | | |
| | ビニルトリメチルシラン | | | | 87.2(15) |
| 重合溶媒 | | 酢酸ブチル | | トルエン | トルエン |
| 共重合体収量(g) | | 230 | | 217 | 236 |
| 共重合体収率(%) | | 93 | | 92 | 89 |
| OH価(mgKOH/g樹脂) | | 110 | | 97 | |
| エポキシ当量 | | | | | |
| Mn($\times 10^4$) | | 1.9 | | 1.5 | 1.6 |
| フッ素含有量(wt%) | | 49 | | 35 | 32 |
| 塗 膜 特 性 | 基材との密着性 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| | 鉛筆硬度 | F | F | F | HB |
| | 耐酸性 | ◎ | ○ | △ | △ |
| | 耐アルカリ性 | ◎ | △ | ◎ | ○ |
| | 油性マジックはじき性(初期/20回目) | ×/× | ◎/× | △/× | ×/× |
| | 油性マジック繰り返し除去性(初期/20回目) | ×/× | ◎/× | △/× | ×/× |
| | 撥水性 | 86 | 105 | 89 | 85 |

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 木村 幸代
群馬県渋川市石原 2 0 5 - 4
- (72)発明者 大林 信夫
群馬県渋川市八木原 7 1 1 - 2
- (72)発明者 松田 慶貴
群馬県北群馬郡榛東村広馬場 8 4 6 - 6
- (72)発明者 片山 光弘
群馬県北群馬郡吉岡町大字大久保 2 1 5 8 - 5

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 0 1 7 5 3 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 0 0 7 9 7 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 5 2 7 1 4 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 6 3 1 7 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 8 2 3 2 7 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 8 7 2 3 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 9 4 5 3 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- IPC C08F 214/00-214/28
C09D 157/00-157/12