



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 214/18, 216/18, 218/04 C08G 18/62, C08L 27/12, 29/10 C08L 31/02, C09D 127/12 C09D 129/10, 131/02, 175/04 C09D 127/12, 127/20, 129/10 C09D 131/02, 131/04, 175/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/06584 (43) 国際公開日 1991年5月16日 (16. 05. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01427 (22) 国際出願日 1990年11月2日 (02. 11. 90) (30) 優先権データ 特願平1/285009 1989年11月2日 (02. 11. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 児玉俊一 (KODAMA, Shun-ichi) [JP/JP] 神庭 基 (KAMBA, Motoi) [JP/JP] 〒221 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543 Kanagawa, (JP) 木村 功 (KIMURA, Isao) [JP/JP] 〒279 千葉県浦安市美浜4-27-16 Chiba, (JP) 千葉和典 (CHIBA, Kazunori) [JP/JP] 〒235 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1-405 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 山本量三, 外 (YAMAMOTO, Ryo-ozo et al.) 〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
(54) Title : FLUOROCOPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 含フッ素共重合体及びその製造方法 (57) Abstract A fluorocopolymer composed of 40 to 60 mole % of fluorolefin units, 25 to 55 mole % of vinyl ester or ether units and 5 to 25 mole % of hydroxylated vinyl ether units, wherein the intrinsic viscosity as measured in an uncured state in tetrahydrofuran is 0.01 to 0.05 dl/g and the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight as measured with a gel permeation chromatograph is 2.0 or less. This copolymer is excellent in weathering resistance and provides a high-solid coating material which has a good applicability and gives a coating film excellent in definition.		

(57) 要約

本発明は、フルオロオレフィン単位、ビニルエステル又はビニルエーテル単位および水酸基含有ビニルエーテル単位をそれぞれ、40～60モル%、25～55モル%および5～25モル%含有し、未硬化状態でテトラヒドロフルラン中30で測定される固有粘度が0.01～0.05 dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比が2.0以下である含フッ素共重合体およびその製造方法に関するものである。

本発明の含フッ素共重合体は、耐候性に優れ、high solid塗料にしても良好な塗装性を確保でき、また、鮮映性の優れた塗膜をえることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	PL ポーランド
BR ブラジル	IT イタリア	RO ルーマニア
CA カナダ	JP 日本	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CG コンゴ	KR 大韓民国	SN セネガル
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CI コート・ジボアール	LK スリランカ	TD チャード
CM カメルーン	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

- 1 -

明 細 書

含フッ素共重合体及びその製造方法

〔技術分野〕

本発明は、含フッ素共重合体、その製造方法およびその用途に関するものである。

〔背景技術〕

本出願人は、特開昭57-34107号，特開昭58-136662号公報に示されるように、フルオロオレフィン、シクロヘキシルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体が、メラミン、多価イソシアネート等の硬化剤により、室温及び焼付硬化が可能であり、光沢に富む耐溶剤性に優れた耐候性塗膜を与えることを、既に見い出している。しかしながら上記共重合体の溶液型塗料としての応用を進めた結果、1)近年要求が高まっている高固型分 (high solid) 塗料へ適用した場合、粘度が高すぎ、良好な塗装がしにくい、2)塗装表面の鮮映性が十分に発揮できない等の問題点を生ずることを知った。

〔発明の開示〕

本発明は、前述の問題点を解決すべくなさ

れた下記含フッ素共重合体である。

式 a), b), c) で表わされる各重合単位をそれぞれ 40～60モル%, 25～55モル%, 5～25モル% 含有し、未硬化状態でテトラヒドロフラン中 30℃ で測定される固有粘度が 0.01～0.05dl/g であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比が、2.0 以下であることを特徴とする含フッ素共重合体。

a) (CF_2-CFX) X はフッ素，塩素または炭素数 1～3 のパーフルオロアルキルあるいはパーフルオロアルコキシ基

b) $(CH_2-\overset{\overset{|}{O(C=O)}}{CR^1})_l R^2$ R^1 は水素またはメチル基， R^2 は炭素数 1～12 の非置換あるいはフッ素置換の直鎖状，分枝状または脂環状のアルキル基， l は 0 または 1

c) $(CH_2-\overset{\overset{|}{OR^4}}{CR^3})$ R^3 は水素またはメチル基， R^4 は、水酸基を有する非置換あるいはフッ素置換の直鎖状，

分枝状または脂環状のアルキル基

本発明はまた上記含フッ素共重合体の製造方法、および上記含フッ素共重合体と硬化剤の組み合わせからなる塗料用組成物を提供するものである。

本発明の含フッ素共重合体は、式 a), b), c) で表わされる重合単位により構成されている。

a) (CF_2-CFX) X はフッ素，塩素または炭素数 1 ～ 3 のパーフルオロアルキルあるいはパーフルオロアルコキシ基

b) $(CH_2-\overset{\overset{|}{O(C=O) \ell R^2}}{CR^1})$ R^1 は水素またはメチル基， R^2 は炭素数 1 ～ 12 の非置換あるいはフッ素置換の直鎖状，分枝状または脂環状のアルキル基， ℓ は 0 または 1

c) $(CH_2-\overset{\overset{|}{OR^4}}{CR^3})$ R^3 は水素またはメチル基， R^4 は、水酸基を有する非置換あるいはフッ素置換の直鎖状，分枝状または脂環状のアルキル基

それぞれの重合単位は、式 a'), b'), c') で表わされる単量体を共重合させることにより形成され得る。

a') $\text{CF}_2=\text{CFX}$ X は上記と同じ

b') $\text{CH}_2=\text{CR}^1$ $\text{R}^1, \text{R}^2, 1$ は上記と同じ
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^2$

c') $\text{CH}_2=\text{CR}^3$ R^3, R^4 は上記と同じ
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OR}^4$

ここで、式 a') で表わされる単量体としては、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、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどが例示される。好ましいこの単量体はテトラフルオロエチレンとクロロトリフルオロエチレンである。式 b') で表わされる単量体としては、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、n-ブチルイソプロペニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、シクロヘキシルビニルエーテルなどのシクロアルキルビニルエーテル類、2,2,3,3-テトラフルオ

ロプロピルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル、*n*-酪酸ビニル、*n*-酪酸イソプロペニル、吉草酸ビニル、イソ吉草酸ビニル、ピバル酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類が例示される。好ましいこの単量体は上記のようなアルキルビニルエーテル類とシクロアルキルビニルエーテル類であり、両者を併用することがより好ましい。また、式 c') で表わされる単量体としては、 ω -ヒドロキシブチルビニルエーテルや ω -ヒドロキシエチルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類、シクロヘキサジオールのモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールのモノビニルエーテルなどのヒドロキシシクロアルキルビニルエーテル類、 ω -ヒドロキシブチルイソプロペニルエーテルなどが例示される。好ましいこの単量体は上記のようなヒドロキシアルキルビニルエーテル類である。また、a), b), c) で表わされる重合単位は、それぞれ単一種であってもよく、二種以上の混合の形であってもよい。

本発明の含フッ素共重合体は、上述の式 a),

- 6 -

b), c) で表わされる重合単位がそれぞれ、40～60モル％，25～55モル％，5～25モル％である。式a)で表わされる重合単位の量が低すぎると耐候性の面から好ましくない。また、式a)で表わされる重合単位の量の低すぎるもの、高すぎるものいずれも製造面で難がある。式b)で表わされる重合単位の量が多すぎると耐候性の点から好ましくなく、低すぎると、溶剤に対する溶解性が低下し、溶液型塗料ベースに適さなくなるため好ましくない。また式c)で表わされる重合単位は、前記範囲の割合で含有するものであることが、塗料ベースとしての種々の有用な特性を損うことなく硬化性を改善するという面から、特に重要である。すなわち、式c)で表わされる重合単位含量の高すぎるものでは、共重合体の溶解性が変化し、アルコール類などの特定のものにしか溶解しなくなるため、溶液型塗料ベースとしての適応性が制約されるばかりでなく、硬化塗膜の可撓性を減少させるとともに、硬化剤存在下でのゲル化時間（ポットライフ）を減少させ、塗料の施工性を著しく損うことにもなるので好ましくない。また、該含量の低すぎるものでは、硬化性の改善効果が失わ

- 7 -

れ、硬化時間の増加、硬化塗膜の耐溶剤性、耐汚染性等の低下を招き、さらに、基材やプライマーとの密着性を損う等の欠点を生ずるので好ましくない。

本発明の共重合体は、未硬化状態でテトラヒドロフラン中で30℃で測定される固有粘度が0.01～0.05dl/g、好ましくは0.02～0.05dl/gであるものであることが重要である。該粘度が低すぎるものは機械的強度が低下し、実質上塗膜の形成が困難になる一方高すぎるものは溶液型塗料として応用する場合に、粘度の面から溶液濃度を低くせざるを得なくなる傾向を生じ施工性が損われる、鮮映性も低下するのでともに好ましくない。

また、本発明の含フッ素共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、 M_w という）と数平均分子量（以下、 M_n という）の比（ M_w/M_n ）が2.0以下である。 M_w/M_n が2.0よりも大きいと、塗料粘度が上昇して高濃度塗料化が難しくなる。さらには塗膜鮮映性が低下するという好ましくない点がある。また、 M_w/M_n が2.0よりも大きいと、塗膜特性、特に

耐溶剤性が低下するという好ましくない点がある。

また、かかる含フッ素共重合体は、所定割合の単量体混合物に重合媒体の存在下あるいは非存在下に重合開始剤あるいは電離性放射線などの重合開始源を作用せしめて共重合反応を行わしめることによって製造可能である。ここで、単量体を重合系に補給しながら重合する方法が最も好ましい。各単量体を重合初期に一括仕込する方法では、重合の進行とともに単量体濃度が低下する。これに伴い、重合初期と重合後期では分子量の異なる重合体が生成する。よって、 M_w/M_n の大きな、すなわち分子量分布の大きなものとなる。さらに、一括仕込の場合には、反応後期に単量体濃度が低下し、反応速度の低下が著しく、工業的に好ましくない。一方、単量体を重合系に補給しながら重合する方法では、単量体濃度の変化が小さいため、分子量分布を小さくすることが可能である。さらに、一括仕込方法では低分子量重合体を製造するためには単量体濃度を低くする必要がある、すなわち、1 バッチ当りの重合体収量が小さくなるという問題がある。しかし、単量体を補給

- 9 -

しながら重合する方法は、初期仕込の単量体濃度は低い、1 バッチ当りの重合体収量は、一括仕込方法に比べ多量になる。また、これに伴い、単量体の重合体転化率は、一括仕込方法に比べ高いものとなる。すなわち、単量体を補給しながら重合する方法は、重合効率が極めて優れた製造方法といえる。また、単量体の補給する方法は連続的、間欠的いずれの方法であってもよいができるだけ連続的に補給する方が、分子量分布の小さい重合体を得られ易い。特に、単量体濃度が一定になる様に連続的に単量体を補給するとさらに分子量分布が小さくなる。単量体濃度を一定になる様、単量体を補給する方法としては、単量体中にガス状単量体が含まれる場合は、重合系内圧を一定にする様ガス状単量体を補給すると共にこのガス状単量体の補給量に対応する他の単量体を補給する方法や、ガスクロマトグラフなどにより重合系の単量体濃度を確認しながら単量体を補給する方法などがある。また、各単量体の濃度が一定になる様に単量体を補給してもよいし、全単量体濃度が一定になる様に単量体を補給してもよい。各単量体の濃度が一定になる様に単量体を補給すると

均質な重合体を得られる。全単量体濃度を一定にし、各単量体濃度を変化させる様に単量体を補給すると機能性の重合体を得られることがある。また、単量体を補給しながら重合する方法では、単量体の補給に合わせて重合開始剤を補給することもできる。重合開始剤を補給しながら重合すると重合発熱量を制御し易いため、同重合体収量を極めて短時間で得ることが可能である。重合の停止は、自然終結および強制停止のいずれであってもよい。強制停止の方が分子量分布の小さなものが得られるが、所望物性等を考慮して、適宜選択することが好ましい。また、重合体の分子量を調整する方法としては、重合開始剤量および／または単量体濃度で調整する方法、連鎖移動剤の如き分子量調整剤を使用する方法などがあり、目的、状況等により自由に選択できる。

上述の含フッ素共重合体の製造方法において、重合開始剤としては、重合形式あるいは重合媒体に応じて、水溶性のものあるいは油溶性のものが適宜使用可能である。具体的には、水溶性開始剤としては、過硫酸カリウムのごとき過硫酸塩、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のごとき還元剤との組合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系等の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド、モノコハク酸パーオキシドのごとき二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系開始剤が、また、油溶性開始剤としては、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、 α -ブチルパーオキシアセテートのごときパーオキシエステル型過酸化物、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートのごときジアルキルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、共重合反応条件などに応じて、適宜変更可能であるが、通常は共重合させるべき単量体に対して0.005～5重量%、特に0.05～0.5重量%程度が採用される。

上記共重合反応に際して、反応形式としては特に限定されることなく、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等が採用し得るが、重合反応操作の安定性、生成共重合体の分離の容易性等が

ら、水性媒体中での乳化重合あるいはメーブタノール等のアルコール類、エステル類、キシレン等の芳香族化合物、1個以上のフッ素原子を含む飽和ハロゲン化炭化水素類等を溶媒とする溶液重合等が好ましく採用される。なお、水性媒体中で共重合反応を行わせる場合には、塩基性緩衝剤を添加して、重合中の液のpH値が4、好ましくは6を下回らないようにすることが好ましい。溶液重合による場合にも塩基性物質の添加は有効である。

かかる共重合反応に際して、共重合反応温度は $-30^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ の範囲内で重合開始源、重合媒体の種類等に応じて適宜最適値が選定され得るが、水性媒体中で共重合反応を行わせる場合には $0^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 程度が採用され得る。また、反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は $1 \sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、特に $2 \sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度を採用するのが望ましい。

また、生成共重合体の固有粘度を前記範囲に抑えるために、適宜連鎖移動剤の共存下に共重合反応を行わしめることも可能である。

本発明の共重合体は、硬化部位として式c)で表わされる重合単位に基く水酸基を含有するも

のであり、通常の熱硬化アクリル塗料に用いられているがごときメラミン系硬化剤、尿素系硬化剤、多塩基酸系硬化剤、ブロック多価イソシアネート系硬化剤等の硬化剤を用いて加熱硬化させることができる。メラミン系硬化剤としては、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例示され、用途に応じて0～6の各種変性度のものが使用可能であり、自己縮合度も適宜選ぶことができる。尿素系硬化剤としては、メチル化尿素、ブチル化尿素等が例示される。また多塩基酸系硬化剤としては、長鎖脂肪族ジカルボン酸類、芳香族多価カルボン酸類あるいはその無水物等が例示される。ブロック多価イソシアネートのイソシアネート基をブロック化剤でマスクしたものが用いられる。メラミンあるいは尿素系硬化剤の使用にあたっては、酸性触媒の添加によって硬化を促進することもできる。

本発明の共重合体は、さらに多価イソシアネート類を用いて常温で硬化させることも可能である。多価イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソ

- 14 -

シアネート等の無黄変ジイソシアネート類、ならびにポリオール変性物やヌレート化変性物などのその変性物が特に有用である。多価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、ジブチルチンジラウレート等の公知の触媒の添加によって硬化を促進させることも可能である。

本発明の共重合体を溶液型の塗料用組成物とするにあたっては、種々の溶媒が使用可能であり、キシレン、トルエンのごとき芳香族炭化水素類、*n*-ブタノールのごときアルコール類、酢酸ブチルのごときエステル類、メチルイソブチルケトンのごときケトン類、エチルセロソルブのごときグリコールエーテル類等に加えて、市販の各種シンナーも採用可能である。

かかる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、ジェットミル、三本ロール、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できる。この際、顔料、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することもできる。

本発明の共重合体を加熱硬化型の塗料用組成

- 15 -

物、いわゆる焼付塗料、とする場合には、上記混合に際して、メラミン系硬化剤，尿素系硬化剤，多塩基酸系硬化剤，ブロック多価イソシアネート系硬化剤等の硬化剤も同時に混合されて、一液型の塗料として使用される。

一方、非ブロック多価イソシアネート類を用いる常温硬化型塗料とする場合には、硬化剤成分は別個に調合され、二液型塗料とされる。この場合、イソシアネートおよび触媒の種類および添加量、さらには共重合体濃度、共重合体中のヒドロキシアルキルビニルエーテルに基く単位の含量等を調節することによって、1～10時間程度の可使時間を有し、数時間～数日で室温硬化して良好な物性を有する塗膜を与える塗料とすることができる。

[図面の簡単な説明]

第1図は、実施例1および比較例1の含フッ素共重合体の塗料固型分濃度と溶液粘度の関係を示す図である。

[発明を実施するための最良の形態]

実施例 1

内容積 2.5ℓ のステンレス製攪拌機付きオートクレープ（耐圧 30 kg/cm²）にキシレン

-16-

651g, エタノール184g, シクロヘキシルビニルエーテル (以下、CHVEという) 19.1g、エチルビニルエーテル (以下、EVE という) 10.9g、 ω -ヒドロキシブチルビニルエーテル (以下、HBVEという) 23.5g、炭酸カリウム11.6g を仕込み、冷却脱気、チッ素ガスによる加圧を繰返して溶存空気を除去する。しかるのちにクロロトリフルオロエチレン (以下、CTFEという) 58.9g をオートクレーブ中に導入し昇温する。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点で圧力1.0kg/cm²Gを示す。その後、タープチルパーオキシピバレート (以下、PBPVという) 50%キシレン溶液9mlを添加し、反応を開始させる。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、CTFE 470g、CHVE 153g、EVE 87g、HBVE188gを連続的に加え反応を続行させた。なお、反応進行中、PBPV50%キシレン溶液23mlを連続的に加えた。14時間後、各単量体のフィードを停止し0.5kg/cm²Gまで反応を続行し、その後オートクレーブを水冷し、反応を停止した。室温に達した後、未反応モノマーをパージし、オートクレーブを開放する。得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。

- 17 -

ポリマー収量は 991g, ポリマー濃度 49.9%,
モノマー反応率 96.8% であった。得られたポリ
マーの固有粘度 (THF 中、30℃) ($[\eta]$) は、
0.040 dl/g, GPC で測定したポリスチレン換算
の重量平均分子量, 数平均分子量及びその比は
それぞれ 3500, 6500, 1.86 であった。この共重合
体の ^{13}C NMR スペクトルにより同定定量したポリ
マー組成は、CTFE / CHVE / EVE / HBVE (モ
ル%) は、51.0 / 14.9 / 15.1 / 19.0 であった。

実施例 2 ~ 4

表 1 に示す条件により共重合体を生成した。
得られた共重合体の $[\eta]$, M_w , M_n , M_w/M_n ,
及び HBVE 含有量を併記する。

表に記載のない重合条件は実施例 1 と同様で
ある。

- 18 -

表 1

		実施例 2	実施例 3	実施例 4
初期仕込	CTFE(g)	29.5	58.9	
	TFE			50.6
	CHVE	9.6	19.1	19.1
	EVE	5.5	7.3	10.9
	IBVE			
	HBVE	11.8	29.4	23.5
	PBPV(ml)	13.5	9.0	8.0
後仕込	CTFE(g)	179.5	470	
	TFE			404
	CHVE	48.7	153	153
	EVE	27.8	87	87
	IBVE			
	HBVE	59.8	188	188
	PBPV(ml)	45.5	22.0	19.0
	重合圧力 (kg/cm ² G)	0.5	1.0	3.0
	重合時間 (hr)	11	15	14
	ポリマー収率 (%)	90.7	94.0	95.5
	[η]	0.019	0.041	0.045
	Mw	2500	6320	6460
	Mn	1810	3360	3400
	Mw/Mn	1.38	1.88	1.90
	HBVE含有量 (mol%)	19.5	24.4	19.1

IBVEはイソブチルビニルエーテルである

TFE はテトラフルオロエチレンである

- 19 -

表 1 の続き

		実施例 5	比較例 1	比較例 2
初期仕込	CTFE(g)		198.7	332.4
	TFE	50.6		
	CHVE	15.3	64.6	108.1
	EVE		36.9	61.8
	IBVE	25.2		
	HBVE	11.8	79.3	132.7
	PBPV(ml)	10.0	7.0	4.3
後仕込	CTFE(g)			
	TFE	404		
	CHVE	153		
	EVE			
	IBVE	202		
	HBVE	94		
	PBPV(ml)	21.0		
	重合圧力 (kg/cm ² G)	3.0	2.6 → 0.4	3.8 → 0.2
	重合時間 (hr)	15	10	6
	ポリマー収率 (%)	93.0	85.4	87.0
	[η]	0.038	0.040	0.093
	Mw	5640	7380	15400
	Mn	3050	3350	5960
	Mw/Mn	1.85	2.20	2.59
	HBVE含有量 (モル%)	14.8	19.5	19.3

IBVEはイソブチルビニルエーテルである

TFE はテトラフルオロエチレンである

- 20 -

比較例 1

内容積 2.5ℓ のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧 30 kg/cm²）にキシレン 1098 g, エタノール 310 g, シクロヘキシルビニルエーテル 64.6 g、エチルビニルエーテル 36.9 g, ω-ヒドロキシブチルビニルエーテル 79.3 g, 炭酸カリウム 4.3 g, を仕込み、冷却脱気, チッ素ガスによる加圧を繰返して溶存空気を除去する。しかるのちに、クロロトリフルオロエチレン 198.7 g をオートクレーブ中に導入し昇温する。オートクレーブ内の温度が 65℃ に達した時点で圧力 2.6 kg/cm²G を示す。その後、ブチルパーオキシピバレート 50% キシレン溶液 7 ml を添加し、反応を開始させる。その後 10 時間攪拌下に反応を続け圧力が 0.4 kg/cm²G に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止する。室温に達した後、未反応モノマーをパージし、オートクレーブを開放する。得られたポリマーを減圧乾燥により単離した。得られた共重合体の組成は、CTFE/CHVE/EVE/HBVE モル比で 50.4/15.2/14.9/19.5 であった。また共重合体の $[\eta]$, M_w , M_n , M_w/M_n は表 1 に示した。

比較例 2

表 1 に記載のない重合条件以外は、比較例 1 と同様の条件で反応を行った。共重合体の $[\eta]$, M_w , M_n も、表 1 にまとめて示した。

試験例

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2 の共重合体を表 2 に示す条件にて塗料化、塗装を実施した。

第 1 図に塗料固型分濃度と溶液粘度 (25℃) との関係、表 3 に塗膜特性を示す。

- 22 -

表 2

塗 料 化 処 方	共 重 合 体	100 重 量 部
	キシレン	54
	メラミン樹脂 リニス * ¹	50
	n-ブタノール	20
	ソルベッツ #100 * ²	20
塗 装 条 件	基 板	アロジッ#1000 * ³ 処 理 アルミ板 * ⁴
	下 塗 り	アクリルメラミ ン 黒 色 塗 装
	上 塗 り	上 記 組 成 物 に ソ ル ベ ッ ツ * ⁵ を 加 え フ ォ ード カ ッ プ 粘 度 23 秒 / 20℃ に な る よ う 希 釈 し、ス プ レ ー 塗 装 す る。 140℃ で 30分 焼 付。 膜 厚 は 約 30μ。

*1 三井東圧化学 LIVAN-20SE-60

*2 エッソ石油化学

*3 日本ペイント

*4 三菱アルミ 5052H34

*5 エッソ石油化学

- 23 -

表 3

共 重 合 体		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
塗 膜 の 鮮 映 性	ICM 値 * 1	90.4	93.0	90.5	87.5
	PGD 値 * 2	0.9	0.9	0.9	0.9
耐 溶 剤 性 * 3		○	○	○	○
ガソリン目テスト * 4		100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100
鉛筆硬度 * 5		H	H	H	F
耐 衝 撃 性 * 6		○	○	○	○

表 3 の 続 き

共 重 合 体		実施例 5	比較例 1	比較例 2
塗 膜 の 鮮 映 性	ICM 値 * 1	88.5	81.8	85.0
	PGD 値 * 2	0.9	0.6	0.7
耐 溶 剤 性 * 3		○	○	○
ガソリン目テスト * 4		100 / 100	100 / 100	100 / 100
鉛筆硬度 * 5		F	H	F
耐 衝 撃 性 * 6		○	×	○

- 24 -

*1 スガ試験機(株)製像鮮明度測定装置

ICM-1D型

*2 日本色彩研究所製鮮明度光沢度計

PGD IV型

*1, *2 とも塗膜外観を客観的に測定する方法であり、数値の大きい方が、像の鮮映性がすぐれていることを示す

*3 キシロールラビングテスト (100回) 実

施後の塗膜外観を目視観察; ◎: 変化なし

○: ほとんど変化なし △: やや膨潤

*4 JIS-K-5400 6.15 によって100コのゴバン目を作った。このゴバン目の上にセロファン粘着テープを圧着し、その後セロファン粘着テープをハクリした際の残存マス目を数えることにより密着性を確認する

*5 JIS-K-5400 6.14 (鉛筆ひっかき試験)

による

*6 デュポン衝撃試験 (1/2" φ, 500g, 40cm)

による

○; 良好 ×; クラック, ハガレ発生

[産業上の利用可能性]

本発明の共重合体は、塗料ベースとして使用する場合に、表面硬度、光沢に優れるとともに

- 25 -

可視性を有し、耐溶剤性、耐汚染性に優れ、かつ耐候性に優れた塗膜を温和な条件下に与えることができるものであり、カラー鋼板，カラーアルミ板，アルミサッシ等を対象とする焼付塗料としてばかりでなく、現場施工可能な常乾型塗料としても有用であり、基材の材質も金属に限らず、ガラス，セメント，コンクリート等の無機材料、FRP，ポリエチレン，ポリプロピレン，エチレン－酢酸ビニル共重合体，ナイロン，アクリル，ポリエステル，エチレン－ポリビニルアルコール共重合体，塩ビ，塩化ビニリデン等のプラスチック，木材等の有機材料の塗装にも極めて有用である。環境汚染の防止に寄与する高固型分塗料原料として、又高い鮮映性を有する車輛用塗料原料として特に有用である。

-26-

請求の範囲

1. 式 a), b), c) で表わされる各重合単位をそれぞれ 40～60モル%, 25～55モル%, 5～25モル%を含有し、未硬化状態でテトラヒドロフラン中 30℃で測定される固有粘度が 0.01～0.05dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比が、2.0 以下であることを特徴とする含フッ素共重合体。

a) (CF_2-CFX) X はフッ素, 塩素または炭素数 1～3 のパーフルオロアルキルあるいはパーフルオロアルコキシ基

b) (CH_2-CR^1) R^1 は水素またはメチル
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad O(C=O)_l R^2$ 基, R^2 は炭素数 1～12 の非置換あるいはフッ素置換の直鎖状, 分枝状または脂環状のアルキル基,
 l は 0 または 1

c) (CH_2-CR^3) R^3 は水素またはメチル基, R_4
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad OR^4$ は、水酸基を有する非置換あ

-27-

るいはフッ素置換の直鎖状，
分枝状または脂環状のアルキ
ル基

2. 式 a) で表わされる重合単位がテトラフルオ
ロエチレンおよびクロトリフルオロエチレ
ンより選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由
来する単位であり、式 b) で表わされる重合単
位がアルキルビニルエーテル、シクロアルキ
ルビニルエーテル、およびカルボン酸ビニル
エステルより選ばれる少なくとも 1 種の単量
体に由来する単位であり、かつ式 c) で表わさ
れる重合単位がヒドロキシアルキルビニルエ
ーテルおよびヒドロキシシクロアルキルビニ
ルエーテルより選ばれる少なくとも 1 種の単
量体に由来する単位である、請求項 1 の含フ
ッ素共重合体。

3. 式 b) で表わされる重合単位として、アルキ
ルビニルエーテルに由来する少なくとも 1 種
の単位とシクロアルキルビニルエーテルに由
来する少なくとも 1 種の単位を有する、請求
項 2 の含フッ素共重合体。

4. 式 a'), b'), c') で表わされる単量体を重合
開始剤の存在下、重合させて含フッ素共重合

-28-

体を製造する方法において、単量体を重合系に補給しながら重合を行うことを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法。

a') $\text{CF}_2=\text{CFX}$ X はフッ素，塩素または炭素数 1 ～ 3 のパーフルオロアルキルあるいはパーフルオロアルコキシ基

b') $\text{CH}_2=\text{CR}^1$ R^1 は水素またはメチル基， R^2 は炭素数 1 ～ 12 の非置換あるいはフッ素置換の直鎖状，分枝状または脂環状のアルキル基、
 $\begin{array}{c} | \\ \text{O}(\text{C}=\text{O}) \ell \text{R}^2 \end{array}$ ℓ は 0 または 1

c') $\text{CH}_2=\text{CR}^3$ R^3 は水素またはメチル基， R^4 は、水酸基を有する非置換あるいはフッ素置換の直鎖状，分枝状または脂環状のアルキル基
 $\begin{array}{c} | \\ \text{OR}^4 \end{array}$

5. 重合開始剤を重合系に補給しながら重合を行う、請求項 4 の製造方法。

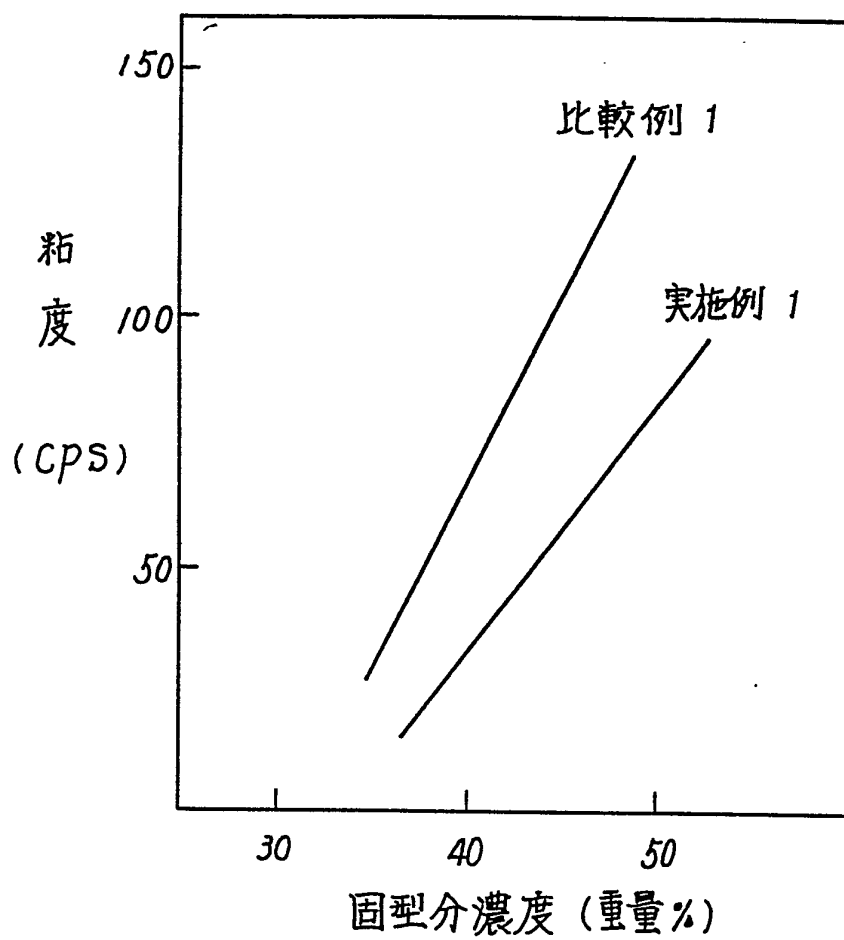
6. 式 a') で表わされる単量体がテトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンより選ばれる少なくとも 1 種の単量体であ

-29-

り、式 b') で表わされる単量体がアルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、およびカルボン酸ビニルエステルより選ばれる少なくとも 1 種の単量体であり、かつ式 c') で表わされる単量体がヒドロキシアルキルビニルエーテルおよびヒドロキシシクロアルキルビニルエーテルより選ばれる少なくとも 1 種の単量体である、請求項 4 の製造方法。

7. 式 b') で表わされる単量体として、アルキルビニルエーテルの少なくとも 1 種とシクロアルキルビニルエーテルの少なくとも 1 種を使用する、請求項 6 の製造方法。
8. 請求項 1 の含フッ素共重合体と硬化剤との組み合わせからなる、塗料用組成物。
9. 硬化剤が、メラミン系硬化剤、尿素系硬化剤、多塩基酸系硬化剤、ブロック多価イソシアネート系硬化剤および多価イソシアネート系硬化剤から選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤である、請求項 8 の塗料用組成物。
10. 請求項 1 の含フッ素共重合体と硬化剤との組み合わせからなる、自動車用上塗り塗料組成物。

1/1



第 1 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01427

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. C1 ⁵ C08F214/18, 216/18, 218/04, C08G18/62, C08L27/12, 29/10, 31/02, C09D127/12, 129/10, 131/02, 175/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F214/18-214/28, 216/12-216/18, 218/02-218/10, C08G18/62, C08L27/12-27/20, 29/10, 31/02-31/04, C09D127/12-127/20, 129/10, 131/02-131/04, 175/04	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1990
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 1-249839 (Central Glass Co., Ltd.), October 5, 1989 (05. 10. 89), Claim (Family: none)	1-10
X	JP, A, 63-110265 (Asahi Glass Co., Ltd.), May 14, 1988 (14. 05. 88), Claim (Family: none)	1-10
X	JP, A, 62-174213 (Daikin Industries, Ltd.), July 31, 1987 (31. 07. 87), Claim (Family: none)	1-10
X	JP, A, 62-143915 (Daikin Industries, Ltd.), June 27, 1987 (27. 06. 87), Claim & EP, A1, 212508	1-10
X	JP, A, 61-275311 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), December 5, 1986 (05. 12. 86), Claim & US, A, 4640966	1-10
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
January 29, 1991 (29. 01. 91)		March 4, 1991 (04. 03. 91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X JP, A, 57-34107 (Asahi Glass Co., Ltd.),
February 24, 1982 (24. 02. 82),
Claim & US, A, 4345057

1-10

Y ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP90/01427

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ C08F214/18, 216/18, 218/04, 218/02-218/10, C08G18/62, C08L27/12, 29/10, 31/02, C09D127/12, 129/10, 131/02, 175/04		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08F214/18-214/28, 216/12-216/18, 218/02-218/10, C08G18/62, C08L27/12-27/20, 29/10, 31/02-31/04,	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 1-249839 (セントラル硝子株式会社), 5. 10月. 1989 (05. 10. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, A, 63-110265 (旭硝子株式会社), 14. 5月. 1988 (14. 05. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, A, 62-174213 (ダイキン工業株式会社), 31. 7月. 1987 (31. 07. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, A, 62-143915 (ダイキン工業株式会社), 27. 6月. 1987 (27. 06. 87), 特許請求の範囲 & EP, A1, 212508	1-10
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 29. 01. 91	国際調査報告の発送日 04.03.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 池 田 正 人	4 J 7 6 0 2

(Ⅱ欄から続く情報)

C09D127/12-127/20, 129/10, 131/02-131/04,
175/04

第2ページから続く情報

(頁欄の続き)		
X	JP, A, 61-275311 (大日本インキ化学工業株式会社), 5. 12月. 1986 (05. 12. 86), 特許請求の範囲 & US, A, 4640966	1-10
X	JP, A, 57-34107 (旭硝子株式会社), 24. 2月. 1982 (24. 02. 82), 特許請求の範囲 & US, A, 4345057	1-10

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。