

明 細 書

フルオロ重合体コーティング組成物および塗装物品

技術分野

本発明は、フルオロ重合体コーティング組成物および
5 塗装物品に関する。

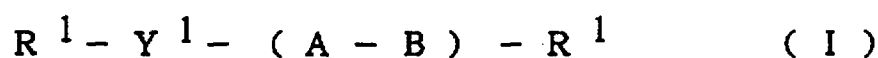
背景技術

従来、フルオロ重合体被覆組成物には、造膜助剤として陰イオン界面活性剤が添加されているが、発泡しやすいので塗膜にピンホールができやすく、また、造膜性が
10 不十分であり、厚塗りも困難なために塗膜の摩耗による耐腐触性や非粘着性が低下するなどの欠点があった。

本発明の目的は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐触性、非粘着性に優れた塗膜を形成しうる特定のポリエーテル系樹脂がとくにエマルジョンの形態で配合されているフル
15 オロ重合体コーティング組成物およびそれが塗装されている物品を提供することにある。

発明の開示

本発明は、フルオロ重合体の微粒子と該微粒子の重量基準で0.1～300重量%のポリエーテル系樹脂と液
20 状担体とからなるフルオロ重合体コーティング組成物であって、該ポリエーテル系樹脂が、一般式(I)：



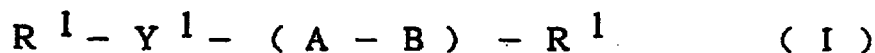
[式中、 R^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子または炭素数1～20のアルキル基、 Y^1 は同じかまたは異な

- りいずれもエーテル基、エステル基、ウレタン基または
チオニール基、Aは炭素数3以上のアルキレンオキシド
残基（ただし、重合してえられるアルキレンオキシド部
分の分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である）、Bはウレ
5 タン基、チオニール基またはりん酸基（ただし、カッコ
内は交互共重合でえられる残基である）を表わす]で示
される樹脂であり、該樹脂の分解して気化する温度が、
該フルオロ重合体の分解温度までの範囲内にあるフルオ
ロ重合体コーティング組成物に関する。
- 10 また本発明は、前記フルオロ重合体コーティング組成
物が、少なくとも $30 \mu\text{m}$ の厚さの熔融被膜を形成する
ように上塗りされてえられる物品に関する。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明は、特定のポリエーテル系樹脂をエマルジョン
15 の形態で用いることによって、とくに厚塗りが可能とな
ることに最大の特徴があるフルオロ重合体コーティング
組成物である。

前記特定のポリエーテル系樹脂は、一般式（I）：



- 20 で示される樹脂であって、エチレンオキシド残基を有し
ていないため疎水性で水分散性であり界面活性能を有し
ておらず、また本発明で用いるフルオロ重合体の分解温
度までの範囲内の温度で分解して気化する（すなわち、
低温分解性）樹脂である。

- 25 前記 R^1 は疎水性の点から同じかまたは異なりいずれも
水素原子、炭素数1～20のアルキル基であることが好
ましい。

前記 Y¹ は、熱分解性の点から同じかまたは異なりいずれもエーテル基、エステル基、ウレタン基またはチオニール基であることが好ましい。

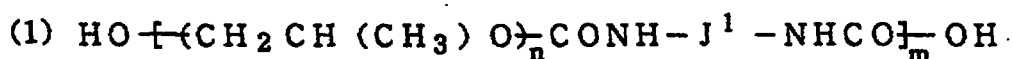
前記 A は疎水性、水分散性の点から炭素数 3 以上、好ましくは炭素数 3 ~ 4 のアルキレンオキシド残基であり、重合してえられるアルキレンオキシド部分の分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であることが好ましい。

前記 B は熱分解性の点からウレタン基、チオニール基またはりん酸基であることが好ましい。

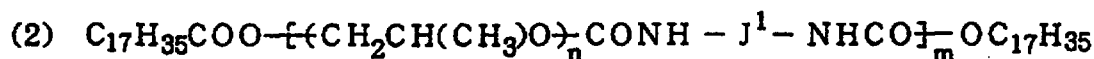
一般式 (I) のカッコ内は、交互共重合でえられる残基であることが好ましい。

このような一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂は、疎水性で水分散性であり、安定性、作業性の点から樹脂エマルジョンの形態で好適に用いられうる。また、エマルジョンであるためにフルオロ重合体粒子と均一に分散しやすい。

一般式 (I) で示される樹脂の具体例としては、たとえば前記 B がウレタン基のばあい



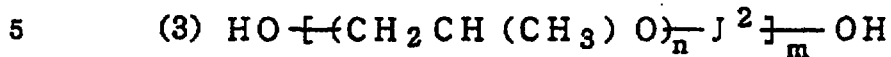
[式中、m は 1 ~ 1000 の整数、n は 45 ~ 455 の整数、CONH-J¹-NHCO はたとえばトリレンジイソシアネート (TDI) 系ウレタン残基、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 系ウレタン残基、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 系ウレタン残基、キシリレンジイソシアネート (XDI) 系ウレタン残基、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 系ウレタン残基などを表わす]、



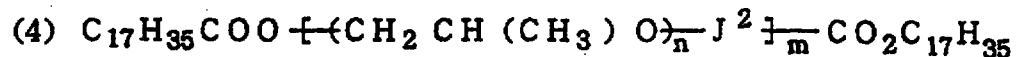
(式中、 m 、 n 、 J^1 は前記と同じ)

などがあげられるが熱分解性の点から(1)の構造が好ましい。

また前記Xがチオニール基のばあい



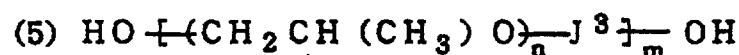
(式中、 m 、 n は前記と同じ、 J^2 は $=\text{S}=\text{O}$ を表わす)、



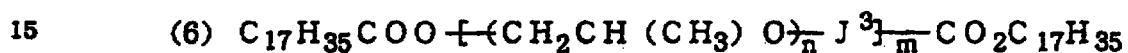
(式中、 m 、 n 、 J^2 は前記と同じ)

などがあげられるが、熱分解性の点から(3)の構造が
10 好ましい。

また前記Xがりん酸基のばあい



(式中、 m 、 n は前記と同じ、 J^3 はりん酸の残基を表わす)、



(式中、 m 、 n 、 J^3 は前記と同じ)

などがあげられるが、熱分解性の点から(5)の構造が好ましい。

なお、これらの具体例において[]内はいずれも交
20 互共重合でえられる残基である。

本発明におけるフルオロ重合体とは、フッ素原子、塩素原子またはこれら2種で完全に置換されているモノエチレン系不飽和炭化水素の単量体の単独重合体、該単量体の少なくとも2種からなる共重合体であり、単独重合
25 体および共重合体の少なくとも2種からなる混合物でもある。

前記単独重合体としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)があげられる。

前記共重合体としては、たとえばテトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）（ただし、アルキル基の炭素数は1～5である）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）があげられるが、非粘着性、耐熱性が優れているという点からPFAが好ましい。

前記単独重合体および共重合体の混合物としては、たとえばPTFEとPFA、PTFEとFEP、PTFEとPFAとFEP、PFAとFEPなどがあげられるが、非粘着性、耐熱性が優れている点からPTFEとPFAとの混合物が好ましい。

前記フルオロ重合体の数平均分子量としては、 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であり、 $2 \times 10^5 \sim 8 \times 10^6$ であることが好ましく、数平均分子量が 2×10^4 未満では塗膜が脆くなる傾向があり、 1×10^7 を超えると熔融粘度が高すぎて粒子どうしが融着しない傾向がある。

たとえばPTFEの数平均分子量は、「Journal of Applied Polymer Science」第17巻、第3253～3257頁（1973年）に記載の方法により測定して求めることができる。

また、FEPの数平均分子量はASTM D-2116に記載の方法により、熔融流れ速度（MFR）を測定し、式（1）により熔融粘度（MV）を求め、さらに式（2）により数平均分子量（ $\overline{M}_n$ ）を求めることができる。

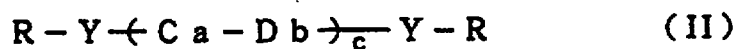
$$\text{式(1): } MV = \frac{\pi \times \text{使用圧力 (kgf/mm}^2\text{)} \times \text{オリフィスの半径 (mm)}}{8 \times \text{MFR} \times \text{オリフィスの長さ (mm)}}$$

$$\text{式(2): } \overline{M}_n = 3.4 \sqrt{\frac{MV}{162 \times 10^{-13}}}$$

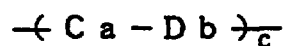
前記フルオロ重合体の微粒子とは、たとえばフルオロ
 オレフィンの乳化重合などの方法によりえられる微粒子
 であればよく、その平均粒子径としては、0.01～100
 μm であり、0.1～5 μm であることが好ましく、該
 5 粒子径が0.01 μm 未満であると造膜性がわるくなる
 傾向があり、100 μm を超えると塗装に用いるガンノ
 ズルが目詰りする傾向がある。

また、本発明においては、前記乳化重合でえられたフ
 ルオロ重合体の微粒子の水性分散液またはこの水性分散
 10 液からえられる粉末状の微粒子を用いることができるが、
 粒子の電氣的反発による安定性の点から水性分散液の形
 態で用いることが好ましく、その固形分の濃度としては
 塗膜形成の点から20～80重量%であり、40～70
 重量%であることが好ましい。

15 本発明において、つぎに示す親水性のポリエーテル系
 高分子界面活性剤をさらに厚塗りが可能となる点から、
 前記疎水性で水分散性で界面活性能を有していないポリ
 エーテル系樹脂とともに用いることができる。前記ポリ
 エーテル系高分子界面活性剤としては、たとえば
 20 一般式 (II) :



[式中、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル
 基、Yはエーテル基、エステル基、ウレタン基、チオニール
 基またはりん酸基であり、Cはエチレンオキシド残基、
 25 Dはプロピレンオキシド残基、aは30～2000の整
 数、bは20～500の整数、cは1～10の整数であ
 る(ただし、



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

一般式 (III) :



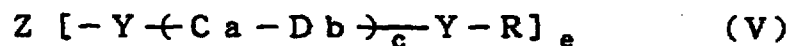
- 5 (式中、R、Y、C、Dおよびbは前記と同じ、aとdとの合計は30～2000の整数である)、

一般式 (IV) :

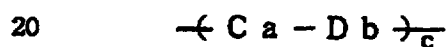


- (式中、R、Y、CおよびDは前記と同じ、aとdとの
10 合計は20～500の整数、bは30～2000の整数)、

一般式 (V) :



- [式中、Zは炭素数1～5の多価脂肪族飽和炭化水素基、
Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、Yは
15 エーテル基、エステル基、ウレタン基、チオニール基またはりん酸基であり、Cはエチレンオキシド残基、Dはプロピレンオキシド残基、aは30～2000の整数、bは20～500の整数、cは1～10の整数、eは1～4の整数である(ただし、



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

一般式 (VI) :



- 25 (式中、Z、R、Y、C、Dおよびbは一般式 (V) のばあいと同じ、aとdとの合計は30～2000の整数、eは1～4の整数である) もしくは

一般式 (VII) :



(式中、Z、R、Y、CおよびDは一般式(V)のばあいと同じ、aとdとの合計は20～500の整数、bは30～2000の整数、eは1～4の整数である)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤またはこれらの2種以上などがあげられ、これらはエチレンオキシド残基を有しているため親水性である。

一般式(II)において、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1～18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点からエーテル基またはエステル基が好ましい。aとしては、40～600の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、30～120の整数であることが増粘性の点から好ましい。cとしては、1～5であることがレベリング性の点から好ましい。

一般式(III)において、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1～18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点からエーテル基またはエステル基が好ましい。aとしては、20～300の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましく、bとしては、30～120の整数であることが増粘性の点から好ましく、dとしては、20～300の整数であることが造膜性と熱分解性の点から好ましい。

一般式(IV)において、Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性の点から1～18であることが好ましい。Yとしては、熱分解性の点からエーテル基またはエステル基が好ましい。aとしては、15～60の整数であることが増粘性と熱分解性の点から好ましく、

b としては、40～600の整数であることが造膜性の点から好ましく、d としては、15～60の整数であることが増粘性と熱分解性の点から好ましい。

一般式(V)において、Zの炭素数としては、増粘性
5 と熱分解性の点から2または3であることが好ましく、
Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、増粘性、
熱分解性の点から1～18であることが好ましい。Yと
しては、熱分解性の点からエーテル基またはエステル基
が好ましい。a としては、40～600の整数であるこ
10 とが造膜性と熱分解性の点から好ましく、b としては、
30～120の整数であることが増粘性の点から好まし
く、c としては、1～5であることがレベリング性の点
から好ましく、e としては、1であることが焼付けると
きの分解性がよいという点から好ましい。

15 一般式(VI)において、Zの炭素数としては、増粘性
と熱分解性の点から2または3であることが好ましい。
Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性
の点から1～18であることが好ましい。Y としては、
熱分解性の点からエーテル基またはエステル基が好まし
20 い。a としては、20～300の整数であることが造膜
性と熱分解性の点から好ましく、b としては、30～120
の整数であることが増粘性の点から好ましく、d として
は、20～300であることが造膜性と熱分解性の点か
ら好ましく、e としては、1であることが焼付けるとき
25 の分解性がよいという点から好ましい。

一般式(VII)において、Zの炭素数としては、増粘性
と熱分解性の点から2または3であることが好ましい。
Rがアルキル基のばあいその炭素数としては、熱分解性

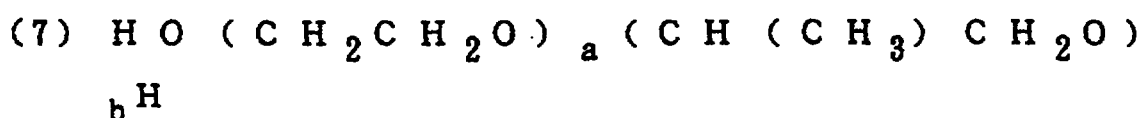
の点から 1 ~ 18 であることが好ましい。Y としては、熱分解性の点からエーテル基またはエステル基が好ましい。a としては、15 ~ 60 の整数であることが増粘性と熱分解性の点から好ましく、b としては、40 ~ 600 の整数であることが造膜性の点から好ましく、d としては、15 ~ 60 であることが増粘性と熱分解性の点から好ましく、e としては、1 であることが焼付けるときの分解性がよいという点から好ましい。

前記ポリエーテル系高分子界面活性剤は、増粘性、造膜性の機能を有しており、たとえばプロピレングリコール部分を親油基とし、エチレングリコール部分を親水基とした構造を有する親水性の高分子界面活性剤であり、250℃付近から前記フルオロ重合体の熔融温度までの範囲内で分解して気化するものであり、交互共重合体（たとえば一般式（II）または（V）において $a = b = 1$ のとき）、ブロック共重合体（たとえば一般式（III）、（IV）、（VI）または（VII））、ランダム共重合体（たとえば一般式（II）または（V））などの形態をとりうるが、増粘しやすさの点から一般式（III）で示される少なくとも 1 種のブロック共重合体をもっとも好ましい。

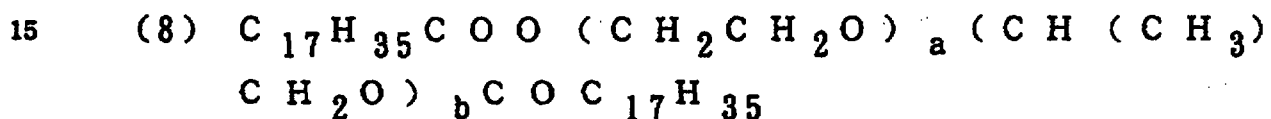
これらのポリエーテル系高分子界面活性剤のエチレングリコール部分の重量平均分子量としては、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ であり、 $2 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ であることが好ましく、 $8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることがさらに好ましく、またプロピレングリコール部分の重量平均分子量としては、 $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^4$ であり、 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ であることが好ましく、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であることがさらに好ましい。

前記エチレングリコール部分の重量平均分子量が、 1×10^3 未満であると相分離を起こし均一に分散しなくなる傾向があり、 2×10^5 を超えると増粘しすぎてスプレーできなくなる傾向があり、また前記プロピレングリコール部分の重量平均分子量が、 1×10^2 未満では増粘不足で塗料が垂れやすくなり、垂れの部分で焼成時にクラックが発生する傾向があり、 3×10^4 を超えると増粘しすぎてスプレーできなくなる傾向がある。

一般式 (II) で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



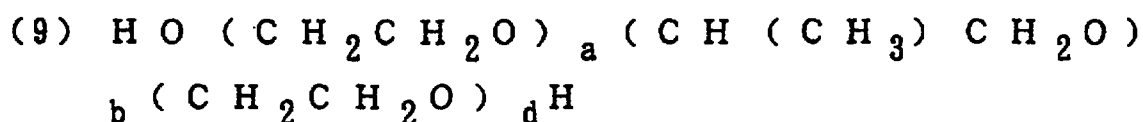
(式中、 a は 300、 b は 75) で示されるランダムポリマー、



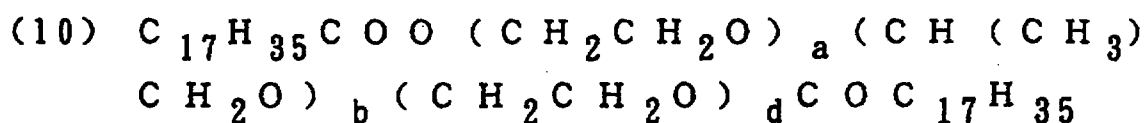
(式中、 a は 300、 b は 75) で示されるランダムポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から (7) の構造が好ましい。

一般式 (III) で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



(式中、 a と d との合計は 364、 b は 69)、

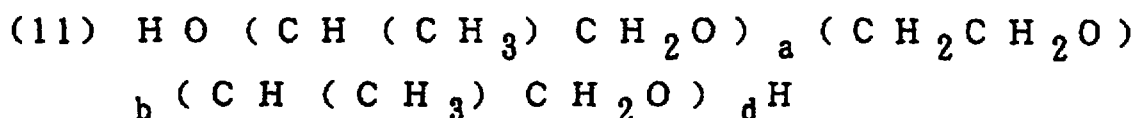


(式中、 a と d との合計は 300、 b は 60) で示され

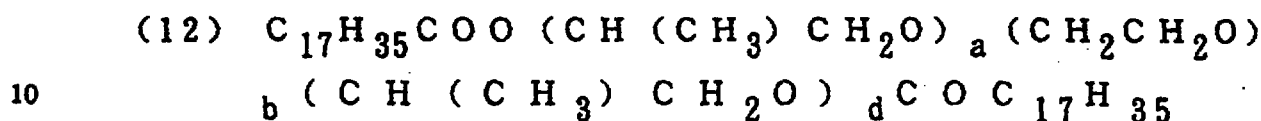
るブロックポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(9)の構造が好ましい。

一般式(IV)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



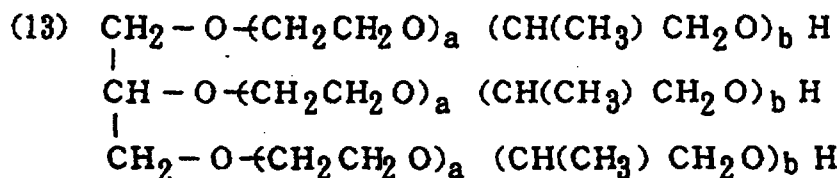
(式中、aとdとの合計は64、bは350)、



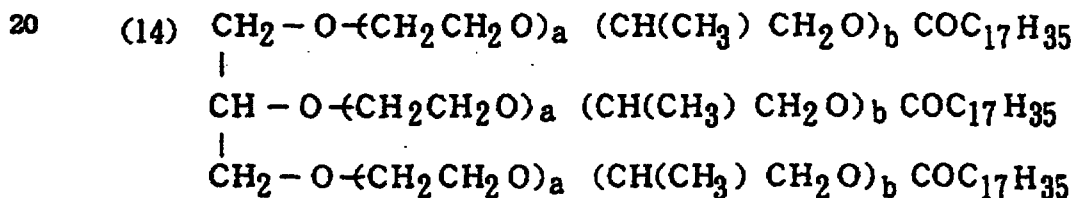
(式中、aとdとの合計は60、bは310)で示されるブロックポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(11)の構造が好ましい。

一般式(V)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



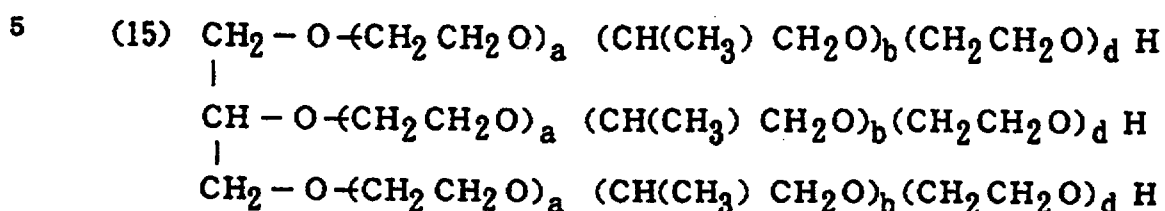
(式中、aは300、bは75)で示されるランダムポリマー、



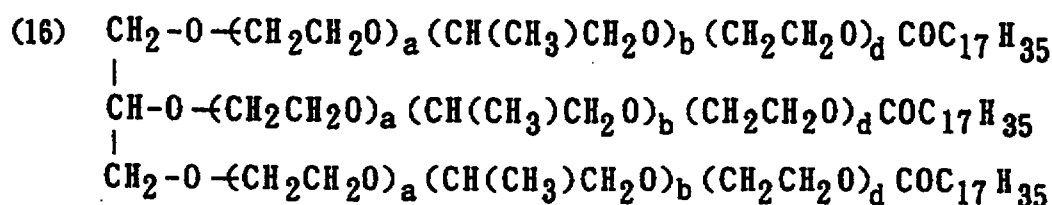
(式中、aは300、bは75)で示されるランダムポリマー

などがあげられるが、熱分解性の点から(13)の構造が好ましい。

一般式(VI)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば

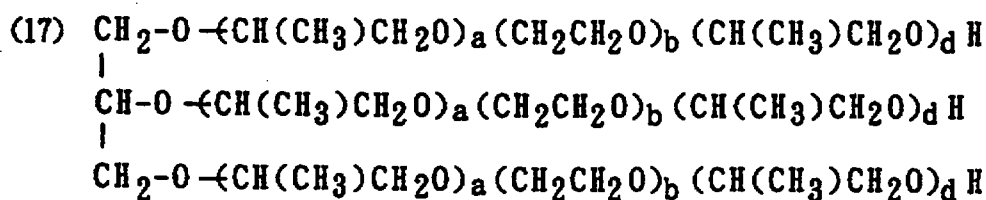


(式中、aとdとの合計は364、bは69)、

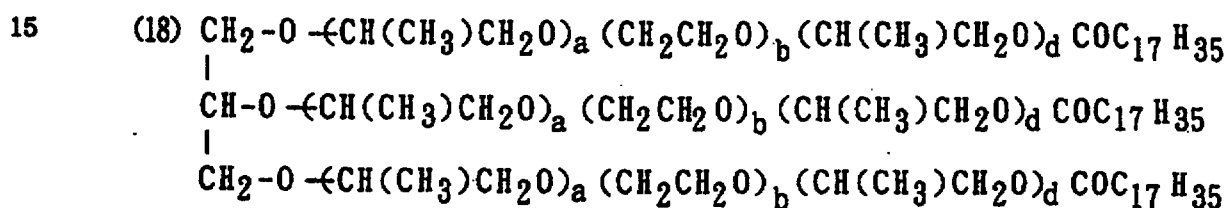


(式中、aとdとの合計は300、bは60)で示されるブロックポリマーなどがあげられるが、熱分解性の点から(15)の構造が好ましい。

一般式(VII)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤の具体例としては、たとえば



(式中、aとdとの合計は64、bは350)、



(式中、aとdとの合計は60、bは310)で示され

るブロックポリマーなどがあげられるが、熱分解性の点から（１７）の構造が好ましい。

本発明においては一般式（II）～（IV）で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤を単独で用いるばあい増
5 粘のしやすさの点から一般式（III）が好ましく、また、
2種以上を用いるばあい、一般式（II）～（IV）における組み合わせとしては、たとえばすべての組み合わせが可能であるが、増粘してレベリング性を付与するという
点から（II）と（III）との組み合わせが好ましい。この
10 ばあいの具体例の好ましい組み合わせとしては、たとえば前記具体例中の（７）と（９）または（１０）との組み合わせ、（８）と（９）または（１０）との組み合わせなどが熱分解性の点から好ましい。

また、本発明においては一般式（V）～（VII）で示さ
15 れるポリエーテル系高分子界面活性剤を単独で用いるばあい増粘のしやすさの点から一般式（VI）が好ましく、
また、2種以上を用いるばあい、一般式（V）～（VII）における組み合わせとしては、たとえばすべての組み合わせが可能であるが、増粘してレベリング性を付与する
20 という点から（V）と（VI）との組み合わせが好ましい。
このばあいの具体例の好ましい組み合わせとしては、たとえば前記具体例中の（１３）と（１５）または（１６）との組み合わせ、（１４）と（１５）または（１６）との組み合わせなどが熱分解性の点から好ましい。

25 なお、前記一般式（I）で示されるポリエーテル系樹脂と組み合わせるばあい、前記一般式（II）で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤が好ましい。

本発明における液状担体としては、たとえば水および

水とメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、
5 アセトンなどのケトン類、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類などとの混合物があげられるが、これらの中でも前記フルオロ重合体の微粒子の凝集防止、造
10 膜性の点から水および水とジエタノールアミンとの組み合わせが好ましい。

なお、本発明においては、組成物の物性を損なわない範囲内、たとえば組成物中に15%（重量%、以下同様）以下の割合で、たとえばトルエン、キシレン、C9～C11
15 の芳香族系炭化水素などの非極性溶媒を液状担体として用いることができる。

本発明においては、雲母粒子、顔料で被覆された雲母粒子、金属フレークまたはこれらの2種以上のフィラーを添加することができる。これらのフィラーは耐摩耗性
20 向上の機能を有しており、これらのうちでも雲母が塗膜に美観を与える点で好ましい。

雲母粒子の粒子径としては、10～100 μm であり、15～50 μm であることが好ましく、粒子径が10 μm 未満では塗膜の耐摩耗性がわるくなる傾向があり、100
25 μm を超えると非粘着性能が低下する傾向がある。

顔料で被覆された雲母粒子としては、たとえば TiO_2 、 Fe_2O_3 などの顔料を焼結蒸着の方法により前記雲母粒子に被覆してえられるものである。

金属フレークとしては、たとえばチタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、錫、鉄、ニッケルなどがあげられるが、錆にくさの点からチタン、ジルコニウムが好ましく、その大きさとしては10～100
5 μm であり、該大きさが10 μm 未満では塗膜の耐摩耗性がわるくなる傾向があり、100 μm を超えると非粘着性能が低下する傾向がある。

本発明においては種々の添加剤を用いることができ、たとえば酸化コバルトなどの乾燥剤、シリコンオイル
10 などの消泡剤、メチルセルロース、PVA、カルボキシ化ビニルポリマーなどの増粘剤、C9～C11の芳香族系炭化水素、グリコール系溶剤などのレベリング剤、酸化チタン、ベンガラ、カーボンブラックなどの顔料などを通常の方法により添加すればよく、その添加量として
15 は前記フルオロ重合体の重量基準で50%以下、好ましくは35%以下であり、該添加量が50%を超えると非粘着性を失う傾向がある。

前記特定のポリエーテル系樹脂および前記ポリエーテル系高分子界面活性剤の使用量としてはいずれも、前記
20 フルオロ重合体の微粒子の重量基準で0.1～300%であり、0.5～100%が好ましく、1～30%がさらに好ましく、該使用量が0.1%未満では効果があらわれない、300%を超えると塗膜が形成できない。

前記フィラーの使用量としては、これとフルオロ重合
25 体との合計重量基準で0.2～20%であり、1～15%であることが好ましく、2～10%であることがさらに好ましく、該使用量が0.2%未満であると塗膜の耐摩耗性がわるくなる傾向があり、20%を超えると非粘

着性が低下する傾向がある。

本発明のフルオロ重合体コーティング組成物の固形分の濃度としては、20～80%であり、40～70%であることが好ましく、該濃度が20%未満では塗膜が形成できない傾向があり、80%を超えるとスプレーできない傾向がある。

本発明のフルオロ重合体コーティング組成物を製造するには、たとえばつぎのような方法があげられる。

10 攪拌機付容器にフルオロ重合体の微粒子の水性分散液90～110部（重量部、以下同様）を入れ、攪拌下にフィラー0.1～10.8部、特定のポリエーテル系樹脂0.05～1.62部、前記ポリエーテル系高分子界面活性剤を用いるときは該活性剤0.05～1.62部、液状担体2～22部、必要に応じて添加剤0.05～10部を順次投入して、5～30℃で10～40分間均一になるまで攪拌して本発明のフルオロ重合体コーティング組成物がえられる。

本発明の組成物を各種基材に塗装する方法としては通常の方法によればよく、たとえば金属、ホーロー、ガラス、セラミックスなどの表面をサンドブラストして粗面20 化したのち、プライマー混合物（ダイキン工業（株）製、ポリフロンエナメルEK-1909BKN）を下塗りし、組成物に浸漬するか、組成物をスプレー、ローラーコーティングまたはドクターブレードでコーティングし、さらに25 塗装した組成物中のフルオロ重合体が熔融するのに十分な温度（340～415℃）で10～30分間焼付けければよい。

このときの熔融被膜の厚さとしては、30μm以上で

あり、上限はとくに限定はしないが、 $70\mu\text{m}$ を超えると前記特定のポリエーテル系樹脂や前記ポリエーテル系高分子界面活性剤のスラッジが塗膜中に残り非粘着性が急激に低下するので、 $30\sim 70\mu\text{m}$ が好ましい。

- 5 本発明の組成物は、たとえば金属調理器具、とくにフライパンの塗装にもっとも有用であるが、この組成物は耐腐蝕性を必要とするその他の製品を塗装するためにも使用されうる。他の製品とは、たとえばガラスまたは使用される焼き付け温度に耐える物質からつくられる、たとえばベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、
10 パイプ、船底、オーブン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレイ、雪かきシャベル、すき、シュート、コンベア、ロール、金型、ダイス、のこぎり、やすり、きりのような工具、包
15 丁、ホッパー、その他に工業用コンテナ（特に半導体工業用）および鋳型があげられる。

本発明のフルオロ重合体コーティング組成物は、たとえばつぎのようなものが好ましくあげられる。

(1)

- 20 (A) フルオロ重合体の微粒子

(B) 一般式(I)で示されるポリエーテル系樹脂

(A)の重量基準で $0.1\sim 300\%$

(C) 液状担体

- この組成物は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐食性、
25 非粘着性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、長期間品質を維持できる。

より好ましくは、

(A1) テトラフルオロエチレン系重合体の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A 1) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

(C) 液状担体

この組成物は、より厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐食
5 性、非粘着性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗
りされている物品は、より長期間品質を維持できる。

さらに好ましくは、

(A 2) PTFE、PFA および / または FEP の微粒子

10 (B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A 2) の重量基準で 0.1 ~ 30 %

(C) 液状担体

この組成物は、さらに光沢、耐腐食性に優れた塗膜を
形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、さらに
15 長期間品質を維持できる。

(2)

(A) フルオロ重合体の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

20 (C) 一般式 (I I) ~ (V I I) で示される少なくとも
も 1 種のポリエーテル系高分子界面活性剤

(A) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

(D) 液状担体

この組成物は、厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐食性、
25 非粘着性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りさ
れている物品は、長期間品質を維持できる。

より好ましくは、

(A 1) テトラフルオロエチレン系重合体の微粒子

(B) 一般式 (I) で示されるポリエーテル系樹脂

(A1) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

(C1) 一般式 (II) で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤

5 (A1) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

(D) 液状担体

この組成物は、より厚塗り性に優れた塗膜を形成でき、
該組成物が上塗りされている物品は、より長期間品質を
維持できる。

10 さらに好ましくは、

(A2) PTFE、PFA および / または FEP の微粒子

(B1) 一般式 (I) において R1 が水素原子であるポリエーテル系樹脂

15 (A2) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

(C2) 一般式 (II) において R が水素原子であるポリエーテル系高分子界面活性剤

(A2) の重量基準で 0.1 ~ 300 %

(D) 液状担体

20 この組成物は、さらに厚塗り性、光沢、耐腐食性に優れた塗膜を形成でき、該組成物が上塗りされている物品は、さらに長期間品質を維持できる。

つぎに、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

25

実施例 1

つぎに示す成分を記載の順序で混合した。

(1) PTFE 水性分散液 (ダイキン工業 (株) 製ポリ

フロンディスパーションD-1、固形分60%の水性分散液（PTFEに対して分散安定剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル（EO=10）を6%含有している）

5 150.0部

（2）ポリエーテル系樹脂エマルジョン（三洋化成工業（株）製パーマリンUA-200、分子量約2000のポリテトラメチレングリコールをウレタン基でジョイントした乳化剤フリーのエマルジョン、固

10 形分30%）

6.0部

（3）25%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液

3.6部

（4）トルエン

1.6部

15 （5）脱イオン水 15.0部

えられた組成物について、塗料物性の試験を行なった。
試験はつぎのように行なった。

塗料物性

20 粘度：B型回転粘度計（No. 2ロータ）を用いてロータの回転数60rpmで2分間回転させて測定した（温度25℃）。

pH：pHメータを用いて常法により測定した。

25 固形分：アルミカップに組成物を10g秤量し、380℃で45分間焼成後の重量を測定して算出した。

結果を表1に示す。

つぎに、予めサンドブラストしたのちプライマー混合物（ダイキン工業（株）製ポリフロンエナメルEK-1909BKN

(ポリアミドイミドを含む))を乾燥後の厚さが $15\mu\text{m}$ になるように下塗りしたアルミニウム製フライパンに、前記(1)～(5)の各成分を混合した本発明の組成物を焼付け後の厚さが $35\mu\text{m}$ になるように噴霧し、 380
5 $^{\circ}\text{C}$ で15分間焼付けて膜の厚さが合計で $50\mu\text{m}$ の本発明の組成物が上塗りされた物品をえ、塗膜物性の試験を行なった。試験はつぎのように行なった。

塗膜物性

クラック限界膜厚：ノンブラストのアルミニウム板に
10 スプレー塗装し、前記焼付け条件で焼き、電磁式膜厚計で測定した。

鉛筆硬度：J I S K 5 4 0 0 の塗料一般試験に準じて行なった。

描画試験：J I S K 5 4 0 0 の塗料一般試験に準じて行なった。
15

テーパー摩耗試験：J I S K 5 4 0 0 の塗料一般試験に準じて行なった。

熱水試験：J I S K 5 4 0 0 の塗料一般試験に準じて行なった。なお、剥れないときを異常なし、剥れ
20 があるときをフクレありとして評価した。

塩水噴霧試験：J I S K 5 4 0 0 の塗料一般試験に準じて行なった。なお、剥れないときを異常なし、剥れ
があるときをフクレありとして評価した。

非粘着試験：P T F E で作成した容器に 2mm^2 のます
25 目のステンレス製メッシュをとりつけて(内径 3.5cm 、外径 4.8cm 、厚さ 1.5cm)、この中に小麦粉 20g 、砂糖 10g 、水 40g の混合物を入れ、該容器を塗装表面に載置し、 200°C で7

分間加熱したのち、該容器をバネばかりで引き上げて単位面積当りの密着力を測定した。

結果を表 1 に示す。

実施例 2

5 つぎに示す成分を記載の順序で混合した。

(1) P T F E 水性分散液 (ダイキン工業 (株) 製 ポリフロンデイスパーション D-1、固形分 60% の水性分散液 (P T F E に対して分散安定剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル

10

(E O = 10) を 6% 含有している)

150.0 部

(2) T i O₂ で被覆された雲母粒子 (粒子径 30 μm)

6.5 部

(3) ミルベース (脱イオン水 55 部および酸化コバルトブルー 45 部をボールミルで混合した混合物)

15

0.7 部

(4) ポリエーテル系樹脂エマルジョン (三洋化成工業 (株) 製 パーマリン U A - 200)

6.0 部

20 (5) 25% のラウリル硫酸ナトリウム水溶液

3.6 部

(6) トルエン

1.6 部

(7) 脱イオン水

15.0 部

えられた組成物について、実施例 1 と同様の試験を行

25

なった。

結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 において本発明の組成物の乾燥後の厚さを 45 μm としたこと以外は同様の方法により塗装物

品をえ、同様の試験を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 においてポリエーテル系樹脂エマルジョンを用いず、また組成物の上塗りの塗膜の乾燥後の厚さとして 10 μ m (膜の厚さの合計 25 μ m) を採用したこと
5 以外は同様の方法により組成物およびそれを塗装した物品をえ、実施例 1 と同様の試験を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 2

10 つぎに示す成分を記載の順序で混合した。

(1) P T F E 水性分散液 (ダイキン工業 (株) 製ポリ
フロンディスパーション D-1、固形分 60% の
水性分散液 (P T F E に対して分散安定剤として
ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル
15 (E O = 10) を 6% 含有している))

150.0 部

(2) T i O₂ で被覆された雲母粒子 (粒子径 30 μ m)

6.5 部

(3) ミルベース (脱イオン水 55 部および酸化コバル

20 トブルー 45 部をボールミルで混合した混合物)

0.7 部

(4) 25% のラウリル硫酸ナトリウム水溶液

3.6 部

(5) トルエン

1.6 部

25 (6) 脱イオン水

10.0 部

えられた組成物について、実施例 1 と同様の試験を行
なった。

結果を表 1 に示す。

表 1

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
配合量 (部)				
PTFE 水性分散液	150	150	150	150
ポリエーテル系樹脂エマルジョン	6	6	-	-
ラウリル硫酸ナトリウム	0.9	0.9	0.9	0.9
ミルベース	-	0.7	-	0.7
TiO ₂ で被覆された雲母粒子	-	6.5	-	6
トルエン	1.6	1.6	1.6	1.6
粘度 (cP)	250	280	180	220
pH	9	9	9	9
固形分 (%)	43	45	15	20
クラック限界膜厚 (μm)	45	50	12	18
鉛筆硬度	H	H	H	H
描 画 試 験	F	F	HB	HB
テーパー摩耗試験 (mg/1000回)	10	14	40	42
熱水試験 (100hrs)	異常なし	異常なし	フクレあり	フクレあり
塩水噴霧試験 (100hrs)	異常なし	異常なし	フクレあり	フクレあり
非粘着試験 (g/cm^2)	12	12	14	16
塗 料 物 性				
塗 膜 物 性				

表 1 の 結 果 か ら 明 ら か な よ う に 、 一 般 式 (I) で 示 さ
れ る 特 定 の ポ リ エ ー テ ル 系 樹 脂 が 配 合 さ れ て い る 本 発 明
の 組 成 物 は 、 ク ラ ッ ク 限 界 膜 厚 、 2 0 0 ℃ で の 鉛 筆 硬 度 、
テ ー パ ー 摩 耗 、 熱 水 お よ び 塩 水 試 験 、 非 粘 着 性 に 優 れ て
5 い る こ と が わ か る 。

産 業 上 の 利 用 可 能 性

以 上 の 結 果 か ら 明 ら か な よ う に 、 本 発 明 の フ ル オ ロ 重
合 体 コ ー テ ィ ン グ 組 成 物 は 、 厚 塗 り が で き 、 耐 摩 耗 性 、
耐 腐 蝕 性 、 非 粘 着 性 に 優 れ た 塗 膜 を 形 成 で き 、 ま た 前 記
10 特 定 の ポ リ エ ー テ ル 系 樹 脂 エ マ ル ジ ョ ン を 用 い て い る の
で 作 業 性 、 安 全 性 、 環 境 面 で 優 れ て お り 、 塗 料 中 に 均 一
に 分 散 す る の で 造 膜 効 果 が 大 き く 、 該 組 成 物 が 上 塗 り さ
れ て い る 物 品 は 、 長 期 間 品 質 を 維 持 で き る 。

請求の範囲

1. フルオロ重合体の微粒子と該微粒子の重量基準で 0 .

1 ~ 3 0 0 重量 % のポリエーテル系樹脂と液状担体と
からなるフルオロ重合体コーティング組成物であって、

5 該ポリエーテル系樹脂が、一般式 (I) :

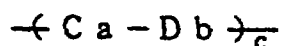


[式中、 R^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子ま
たは炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、 Y^1 は同じかまたは
異なりいずれもエーテル基、エステル基、ウレタン基
10 またはチオニール基、A は炭素数 3 以上のアルキレン
オキシド残基 (ただし、重合してえられるアルキレン
オキシド部分の分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である)、
B はウレタン基、チオニール基またはりん酸基 (ただ
し、カッコ内は交互共重合でえられる残基である) を
15 表わす] で示される樹脂であり、該樹脂の分解して気
化する温度が、該フルオロ重合体の分解温度までの範
囲内にあるフルオロ重合体コーティング組成物。

2. フルオロ重合体の微粒子の重量基準で 0 . 1 ~ 3 0 0 重
量 % の一般式 (II) :



[式中、R は水素原子または炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル
基、Y はエーテル基、エステル基、ウレタン基、チオニ
ール基またはりん酸基、C はエチレンオキシド残基、D は
プロピレンオキシド残基、a は 3 0 ~ 2 0 0 0 の整数、b
25 は 2 0 ~ 5 0 0 の整数、c は 1 ~ 1 0 の整数である (ただし、



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を



示す)]、

一般式 (III) :



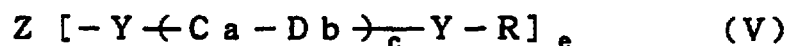
(式中、R、Y、C、Dおよびbは前記と同じ、aとdとの合計は30~2000の整数である)、

一般式 (IV) :

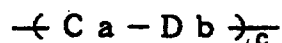


(式中、R、Y、CおよびDは前記と同じ、aとdとの合計は20~500の整数、bは30~2000の整数)、

一般式 (V) :



[式中、Zは炭素数1~5の多価脂肪族飽和炭化水素基、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、Yはエーテル基、エステル基、ウレタン基、チオニール基またはりん酸基、Cはエチレンオキシド残基、Dはプロピレンオキシド残基、aは30~2000の整数、bは20~500の整数、cは1~10の整数、eは1~4の整数である(ただし、



は交互共重合またはランダム共重合でえられる残基を示す)]、

一般式 (VI) :



(式中、Z、R、Y、C、Dおよびbは一般式 (V) のばあいと同じ、aとdとの合計は30~2000の整数、eは1~4の整数である) もしくは

一般式 (VII) :



(式中、Z、R、Y、CおよびDは一般式(V)のばあいと同じ、aとdとの合計は20～500の整数、bは30～2000の整数、eは1～4の整数である)で示されるポリエーテル系高分子界面活性剤またはこれらの2種以上を含む請求の範囲第1項記載のフルオロ重合体コーティング組成物。

3. フルオロ重合体がテトラフルオロエチレン系重合体である請求の範囲第1項または第2項記載のフルオロ重合体コーティング組成物。

4. テトラフルオロエチレン系重合体が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体またはこれらの2種以上である請求の範囲第3項記載のフルオロ重合体コーティング組成物。

5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のフルオロ重合体コーティング組成物にさらに

(1) 雲母粒子、顔料で被覆された雲母粒子、金属フレークまたはこれらの2種以上が添加されており、

(2) フルオロ重合体がポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体またはこれらの2種以上であり、

成分(1)と成分(2)との合計量基準で成分(2)が80～99.8重量%、成分(1)が20～0.2重量%であるフルオロ重合体コーティング組成物。

6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の液状担



体が水であるフルオロ重合体コーティング組成物。

7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のフルオロ重合体コーティング組成物が、少なくとも30 μ mの厚さの熔融被膜を形成するように上塗りされてえられる物品。

5



DESCRIPTION

FLUOROPOLYMER COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE

5

TECHNICAL FIELD

10 The present invention relates to a fluoropolymer coating composition and a coated article.

BACKGROUND ART

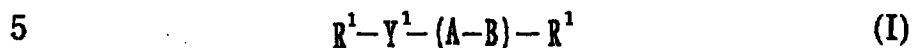
15 An anionic surfactant has been hitherto added, as an auxiliary for forming a film, to a fluoropolymer coating composition. However there were drawbacks such that since foaming is apt to occur, pin holes are easy to be produced and that, since film forming property is
20 insufficient and thick coating is difficult, corrosion resistance and non-sticking property are lowered due to abrasion of a coating film.

 An object of the present invention is to provide the fluoropolymer coating composition which incorporates
25 a specific polyether type resin particularly in the form of emulsion and is capable of coating thick and forming a coating film excellent in abrasion resistance, corrosion resistance and non-sticking property, and to provide the article coated with that fluoropolymer coating
30 composition.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

35 The present invention relates to the fluoropolymer coating composition which comprises fine particles of a fluoropolymer, 0.1 to 300 % by weight of the polyether type resin on the basis of a weight of the

above-mentioned fine particles, and a liquid carrier, and the polyether type resin is a resin represented by the formula (I):



wherein R^1 is the same or different and each is hydrogen or an alkyl having 1 to 20 carbon atoms, Y^1 is the same or different and each is ether, ester, urethane or thionyl,
10 A is alkylene oxide residual group having at least 3 carbon atoms (A molecular weight of an alkylene oxide moiety obtained by polymerization is 1×10^3 to 1×10^4), B is urethane, thionyl or phosphoric acid residual group (in the parenthesis is represented a residual group
15 obtained through alternating copolymerization), and a temperature where the above-mentioned resin is decomposed and vaporized is in the range up to a decomposition temperature of the fluoropolymer.

Also the present invention relates to the
20 article coated with the above-mentioned fluoropolymer coating composition as a top coat so as to form at least 30 μ m thick molten coating film.

25 BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The present invention provides the fluoropolymer having a major feature of particularly making thick coating possible by employing the specific polyether type
30 resin in the form of emulsion.

The above-mentioned specific polyether type resin is a resin represented by the formula (I):



and is hydrophobic and dispersive in water and has no surface activity since no ethylene oxide residual group is contained. The specific polyether type resin is

decomposed and vaporized in a temperature range up to a decomposition temperature of the fluoropolymer used in the present invention (namely, low temperature decomposition property).

5 It is preferable from the viewpoint of hydrophobic property that the above-mentioned R^1 is the same or different and each is hydrogen or an alkyl having 1 to 20 carbon atoms.

10 It is preferable from the viewpoint of thermal decomposition property that the above-mentioned Y^1 is the same or different and each is ether, ester, urethane or thionyl.

15 It is preferable from the viewpoint of hydrophobic property and dispersibility in water that the above-mentioned A is alkylene oxide residual group having not less than 3, preferably 3 or 4 carbon atoms and that a molecular weight of the alkylene oxide moiety obtained by polymerization is from 1×10^3 to 1×10^4 .

20 It is preferable from the viewpoint of thermal decomposition property that the above-mentioned B is urethane, thionyl or phosphoric acid residual group.

It is preferable that the group in the parenthesis of the formula (I) is a residual group obtained through alternating copolymerization.

25 The polyether type resin represented by the formula (I) is hydrophobic and dispersive in water, and is used suitably in the form of resin emulsion from the viewpoint of stability and workability. Also since such a resin is emulsion, it is easily dispersed homogeneously
30 with the fluoropolymer particles.

Examples of the resin represented by the formula (I) are, for instance, when the above-mentioned B is urethane,



wherein m is an integer of 1 to 1000, n is an integer of 45 to 455, $CONH - J^1 - NHCO$ represents, for example, tolylene

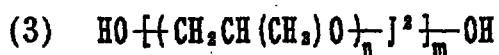
diisocyanate (TDI) type urethane residual group,
 hexamethylene diisocyanate (HMDI) type urethane residual
 group, isophorone diisocyanate (IPDI) type urethane
 residual group, xylylene diisocyanate (XDI) type urethane
 5 residual group, diphenylmethane diisocyanate (MDI) type
 urethane residual group and the like,



10 wherein m, n and J^1 are the same as above, and the like.
 From the viewpoint of thermal decomposition property, the
 structure (1) is preferable.

Also when the above-mentioned X is thionyl,
 there are

15



wherein m and n are the same as above, J^2 represents $=S=O$,

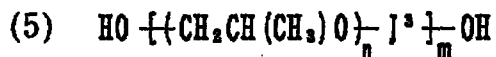
20



wherein m, n and J^2 are the same as above, and the like.
 From the viewpoint of thermal decomposition property, the
 structure (3) is preferable.

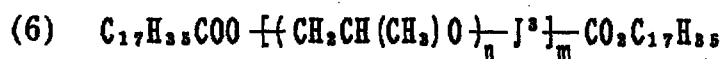
25

Also when the above-mentioned X is phosphoric
 acid residual group, there are



30

wherein m and n are the same as above, J^3 represents a
 residual group of a phosphoric acid,



35

wherein m, n and J^3 are the same as above, and the like.
 From the viewpoint of thermal decomposition property, the
 structure (5) is preferable.

In those examples, any of the groups in the

brackets is a residual group obtained through alternating copolymerization.

The fluoropolymer of the present invention is one of homopolymers of monoethylenically unsaturated hydrocarbon monomer being completely substituted by fluorine, chlorine or those two atoms, copolymers of at least two of the above-mentioned monomers or mixtures comprising at least two of the homopolymers and the copolymers.

Example of the above-mentioned homopolymers is polytetrafluoroethylene (PTFE).

Examples of the above-mentioned copolymers are, for instance, a tetrafluoroethylene-perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer (PFA) (the number of carbon atoms of the alkyl group is from 1 to 5) and tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene (FEP) copolymer, and PFA is preferable in view of its excellent non-sticking property and heat resistance.

Examples of the above-mentioned mixtures of the homopolymers and the copolymers are, for instance, a mixture of PTFE and PFA, a mixture of PTFE and FEP, a mixture of PTFE, PFA and FEP, a mixture of PFA and FEP and the like, and the mixture of PTFE and PFA is preferable in view of its excellent non-sticking property and heat resistance.

A number average molecular weight of the above-mentioned fluoropolymer is from 2×10^4 to 1×10^7 , and 2×10^5 to 8×10^6 is preferable. When the number average molecular weight is less than 2×10^4 , the coating film tends to become fragile, and when more than 1×10^7 , there is a tendency that the particles are not fused with each other because its melt viscosity is too high.

The number average molecular weight of PTFE can be obtained, for example, through the measuring method described in Vol. 17, pages 3,253 to 3,257 of "Journal of Applied Polymer Science" (1973).

Also the number average molecular weight of FEP can be obtained through the method described in ASTM

D-2116 by measuring a melt flow rate (MFR), calculating a melt viscosity (MV) based on the equation (1) and then calculating the number average molecular weight (Mn) based on the equation (2).

5

Equation (1) : $MV =$

$$\frac{\pi \times \text{Applied pressure (kgf/mm}^2\text{)} \times \text{Radius of orifice (mm)}}{8 \times \text{MFR} \times \text{Length of orifice (mm)}}$$

10

$$\text{Equation (2) : } \overline{Mn} = 3.4 \sqrt{\frac{MV}{162 \times 10^{-13}}}$$

15

The above-mentioned fine particles of the fluoropolymer may be fine particles being obtained, for example, through emulsion polymerization or the like of fluoroolefin, and the average particle size thereof is from 0.01 to 100 μm , and 0.1 to 5 μm is preferable. When the particle size is less than 0.01 μm , a film forming property tends to be lowered, and when more than 100 μm , a gun nozzle used for coating tends to be plugged.

20

Also in the present invention, there can be used an aqueous dispersion of the fine particles of the fluoropolymer obtained through the above-mentioned emulsion polymerization or fine particles in the form of a powder which are obtained from the above-mentioned aqueous dispersion. From the viewpoint of stability, which is affected by electrical repulsion of the particles, it is preferable to use in the form of the aqueous dispersion, and from the viewpoint of the film forming, its solid concentration is from 20 to 80 % by weight, preferably from 40 to 70 % by weight.

30

In the present invention, the following hydrophilic polyether type high molecular surfactants can be used together with the above-mentioned polyether type resin which is hydrophobic and dispersive in water and has no surface activity, from a point of making it possible to coat thick. Example of the polyether type high molecular

35

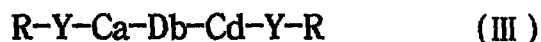
surfactant is, for instance, one represented by the formula (II):



5

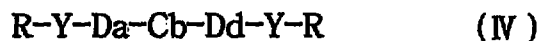
wherein R is hydrogen or an alkyl having 1 to 20 carbon atoms, Y is ether, ester, urethane, thionyl or phosphoric acid residual group, C is ethylene oxide residual group, D is propylene oxide residual group, a is an integer of 30 to 2,000, b is an integer of 20 to 500, c is an integer of 1 to 10 ($-(Ca-Db)_c-$ represents a residual group obtained through alternating copolymerization or random copolymerization),
the formula (III):

15



wherein R, Y, C, D and b are the same as above, the sum of a and d is an integer of 30 to 2,000,
the formula (IV):

20



wherein R, Y, C and D are the same as above, the sum of a and d is an integer of 20 to 500, b is an integer of 30 to 2,000,
the formula (V):

25

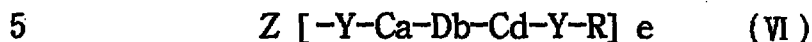


30

wherein Z is a polyvalent aliphatic saturated hydrocarbon residual group having 1 to 5 carbon atoms, R is hydrogen or an alkyl having 1 to 20 carbon atoms, Y is ether, ester, urethane, thionyl or phosphoric acid residual group, C is ethylene oxide residual group, D is propylene oxide residual group, a is an integer of 30 to 2,000, b is an integer of 20 to 500, c is an integer of 1 to 10, e is an integer of 1 to 4 ($-(Ca-Db)_c-$ represents a residual

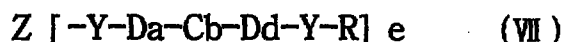
35

group obtained through alternating copolymerization or random copolymerization),
the formula (VI):



wherein Z, R, Y, C, D and b are the same as in the formula (V), the sum of a and d is an integer of 30 to 2,000, e is an integer of 1 to 4,

10 the formula (VII):



wherein Z, R, Y, C and D are the same as in the formula
15 (V), the sum of a and d is an integer of 20 to 500, b is an integer of 30 to 2,000, e is an integer of 1 to 4,
or a mixture of at least two thereof. Those are hydrophilic because ethylene oxide residual group is contained therein.

20 In the formula (II), when R is the alkyl, the number of its carbon atoms is preferably from 1 to 18 in view of thermal decomposition property. It is preferable that Y is the ether or ester residual group in view of the thermal decomposition property. It is preferable that a
25 is an integer of 40 to 600 in view of the film forming property and the thermal decomposition property, and that b is an integer of 30 to 120 from the viewpoint of thickening property. In view of leveling property, c is preferably 1 to 5.

30 In the formula (III), when R is the alkyl, the number of its carbon atoms is preferably from 1 to 18 in view of the thermal decomposition property. It is preferable that Y is the ether or ester residual group in view of the thermal decomposition property. It is
35 preferable that a is an integer of 20 to 300 in view of the film forming property and the thermal decomposition property, and that b is an integer of 30 to 120 from the viewpoint of the thickening property. In view of the film

forming property and the thermal decomposition property, d is preferably an integer of 20 to 300.

In the formula (IV), when R is the alkyl, the number of its carbon atoms is preferably from 1 to 18 in view of the thermal decomposition property. It is preferable that Y is the ether or ester residual group in view of the thermal decomposition property. It is preferable that a is an integer of 15 to 60 in view of the thickening property and the thermal decomposition property, and that b is an integer of 40 to 600 from the viewpoint of the film forming property. In view of the thickening property and the thermal decomposition property, d is preferably an integer of 15 to 60.

In the formula (V), it is preferable that the number of carbon atoms of Z is 2 or 3 in view of the thickening property and the thermal decomposition property, and that when R is the alkyl, the number of its carbon atoms is from 1 to 18 in view of the thickening property and the thermal decomposition property. Y is preferably the ether or ester residual group from the viewpoint of the thermal decomposition property. It is preferable that a is an integer of 40 to 600 in view of the film forming property and the thermal decomposition property, b is an integer of 30 to 120 in view of the thickening property, c is from 1 to 5 in view of the leveling property and e is 1 from a point that the decomposition property is good when the coating is baked.

In the formula (VI), it is preferable that the number of carbon atoms of Z is 2 or 3 in view of the thickening property and the thermal decomposition property, and that when R is the alkyl, the number of its carbon atoms is from 1 to 18 in view of the thermal decomposition property. Y is preferably the ether or ester residual group from the viewpoint of the thermal decomposition property. It is preferable that a is an integer of 20 to 300 in view of the film forming property and the thermal decomposition property, b is an integer of 30 to 120 in view of the thickening property, d is from 20

to 300 in view of the film forming property and the thermal decomposition property and e is 1 from a point that the decomposition property is good when the coating is baked.

5 In the formula (VII), it is preferable that the number of carbon atoms of Z is 2 or 3 in view of the thickening property and the thermal decomposition property, and that when R is the alkyl, the number of its carbon atoms is from 1 to 18 in view of the thermal
10 decomposition property. Y is preferably the ether or ester residual group from the viewpoint of the thermal decomposition property. It is preferable that a is an integer of 15 to 60 in view of the thickening property and the thermal decomposition property, b is an integer of 40
15 to 600 in view of the film forming property, d is from 15 to 60 in view of the thickening property and the thermal decomposition property and e is 1 from a point that the decomposition property is good when the coating is baked.

20 The above-mentioned polyether type high molecular surfactant has the thickening and film forming functions, and is, for example, a hydrophilic high molecular surfactant having a lipophilic portion at the propylene glycol moiety and a hydrophilic portion at the
25 ethylene glycol moiety. The surfactant is decomposed and vaporized in a temperature range from around 250°C to a melting temperature of the above-mentioned fluoropolymer, and is capable of being in the form of an alternating copolymer (for example, in case of $a = b = 1$ in the
30 formula (II) or (V)), a block copolymer (for example, the formula (III), (IV), (VI) or (VII)), a random copolymer (for example, the formula (II) or (V)) and the like. From the viewpoint of easiness of the thickening, at least one block copolymer represented by the formula (III) is most
35 preferable.

The weight average molecular weight of the ethylene glycol moiety of those polyether type high molecular surfactants is from 1×10^3 to 2×10^5 .

preferably from 2×10^3 to 8×10^4 , more preferably from 8×10^3 to 5×10^4 , and the weight average molecular weight of the propylene glycol moiety is from 1×10^2 to 3×10^4 , preferably from 1×10^3 to 3×10^4 , more preferably from 2×10^3 to 1×10^4 .

When the weight average molecular weight of the above-mentioned ethylene glycol moiety is less than 1×10^3 , there is a tendency that phase separation occurs and thus uniform dispersion is not obtained. When more than 2×10^5 , there is a tendency that the dispersion is thickened too much, which makes spraying impossible. When the weight average molecular weight of the above-mentioned propylene glycol moiety is less than 1×10^2 , there is a tendency that running or dropping of a coating is apt to occur due to insufficient thickening and cracks occur on the dropped portion of the coating at the time of baking. When more than 3×10^4 , there is a tendency that the dispersion is thickened too much, which makes spraying impossible.

Examples of the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (II) are, for instance,

(7) a random polymer represented by
 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b\text{H}$

wherein a is 300, b is 75,

(8) a random polymer represented by
 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$

wherein a is 300, b is 75

and the like, and the structure (7) is preferable in view of the thermal decomposition property.

Examples of the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (III) are, for instance, block polymers represented by;

(9) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d\text{H}$

wherein the sum of a and d is 364, b is 69,

(10) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$

wherein the sum of a and d is 300, b is 60, and the like, and the structure (9) is preferable in view of the thermal

decomposition property.

Examples of the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (IV) are, for instance, block polymers represented by;



wherein the sum of a and d is 64, b is 350,

(12)

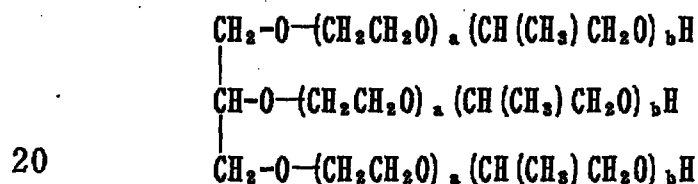


wherein the sum of a and d is 60, b is 310, and the like,

10 and the structure (11) is preferable in view of the thermal decomposition property.

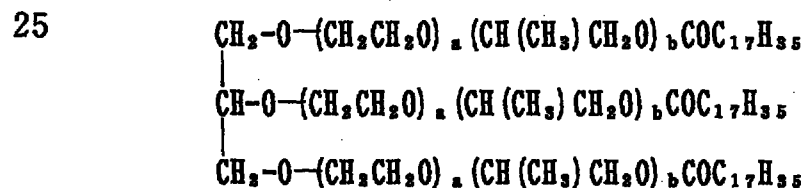
Examples of the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (V) are, for instance,

15 (13) a random polymer represented by;



wherein a is 300, b is 75,

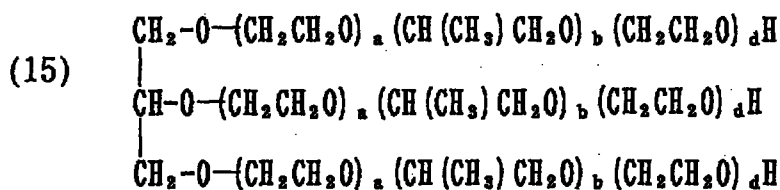
(14) a random polymer represented by;



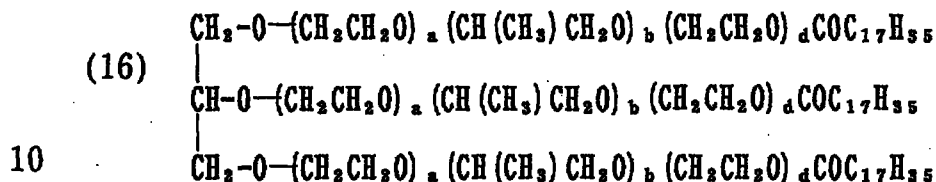
30 wherein a is 300, b is 75, and the like, and the structure (13) is preferable in view of the thermal decomposition property.

Examples of the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (VI) are, for instance, block polymers represented by;

35

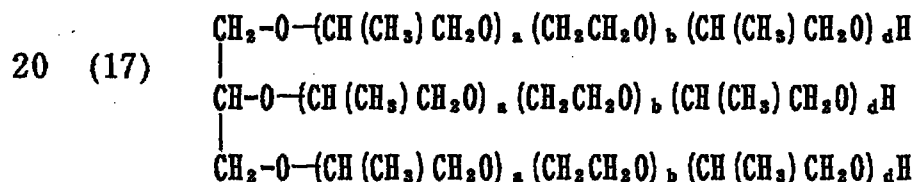


wherein the sum of a and d is 364, b is 69,

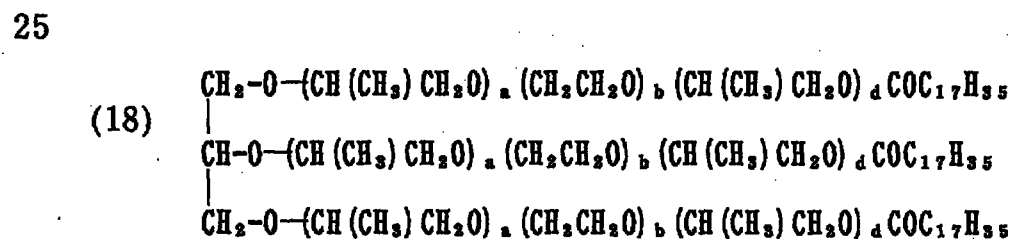


wherein the sum of a and d is 300, b is 60, and the like, and the structure (15) is preferable in view of the thermal decomposition property.

Examples of the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (VII) are, for instance, block polymers represented by;



wherein the sum of a and d is 64, b is 350,



wherein the sum of a and d is 60, b is 310, and the like, and the structure (17) is preferable in view of the thermal decomposition property.

In the present invention, in case where the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (II), (III) or (IV) is solely used, the formula (III) is preferable in view of easiness of the thickening, and in case where at least two surfactants are used, for

example, all combinations of the formulae (II) to (IV) are possible and a combination of (II) and (III) is preferable from a point that the leveling property is given by thickening. In that case, the preferred combination of
5 the above-mentioned examples is, for instance, (7) and (9) or (10), (8) and (9) or (10) or the like in view of the thermal decomposition property.

Also in the present invention, in case where the polyether type high molecular surfactant represented by
10 the formula (V), (VI) or (VII) is solely used, the formula (VI) is preferable in view of easiness of the thickening, and in case where at least two surfactants are used, for example, all combinations of the formulae (V) to (VII) are possible and a combination of (V) and (VI) is preferable
15 from a point that the leveling property is given by thickening. In that case, the preferred combination of the above-mentioned examples is, for instance, (13) and (15) or (16), (14) and (15) or (16) or the like in view of the thermal decomposition property.

20 In case of a combination use with the polyether type resin represented by the above-mentioned formula (I), the polyether type high molecular surfactant represented by the formula (II) is preferable.

Examples of the liquid carrier in the present
25 invention are, for instance, water; a mixture of water with an alcohol such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol or isopropyl alcohol, a polyhydric alcohol such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol or glycerin, a ketone such as acetone, an amine
30 such as diethylamine, triethylamine, ethanolamine, diethanolamine or triethanolamine, an ether such as tetrahydrofuran, or the like. Among them, water and a mixture of water with diethanolamine are preferable to prevent coagulation of fluorine-containing polymer
35 particles and from the viewpoint of the film forming property.

Further in the present invention, for example, nonpolar solvent such as toluene, xylene or an aromatic

hydrocarbon having 9 to 11 carbon atoms can be used as the liquid carrier in such an amount as not impairing physical properties of the composition, for example, in an amount of not more than 15 % (% by weight, hereinafter the same) in the composition.

In the present invention, a filler such as mica particles, mica particles coated with pigment, metal flakes or a mixture of at least two thereof can be added. Those fillers have a function of enhancing abrasion resistance, and from a point of giving a good appearance to a coating film, mica is preferable.

The size of the mica particles is from 10 to 100 μm , preferably from 15 to 50 μm . When the particle size is less than 10 μm , the abrasion resistance of the coating film tends to be lowered, and when more than 100 μm , the non-sticking property tends to be lowered.

The mica particles coated with pigment are ones prepared by coating the above-mentioned mica particles with a pigment, for example, TiO_2 , Fe_2O_3 or the like through vapor-deposition and sintering method.

Examples of the metal flakes are, for instance, titanium, zirconium, aluminum, zinc, antimony, tin, iron, nickel and the like. Titanium and zirconium are preferable in that they are hard to rust, and their size is from 10 to 100 μm . When less than 10 μm , the abrasion resistance of the coating film tends to become worse, and when more than 100 μm , the non-sticking property tends to be lowered.

In the present invention, there can be used various additives, for example, a drying agent such as cobalt oxide; a defoaming agent such as silicone oil; a thickener such as methyl cellulose, PVA or carboxylated vinyl polymer; a leveling agent such as an aromatic hydrocarbon having 9 to 11 carbon atoms or a glycol type solvent; a pigment such as titanium oxide, red oxide or carbon black; and the like. Those additives may be added through usual method. The amount of addition thereof is not more than 50 %, preferably not more than 35 % on the

basis of a weight of the above-mentioned fluoropolymer. When more than 50 %, the non-sticking property tends to be lost.

5 The amounts of both the above-mentioned specific polyether type resin and polyether type high molecular surfactant are from 0.1 to 300 %, preferably from 0.5 to 100 %, more preferably from 1 to 30 %, respectively on the basis of a weight of the fine particles of the above-mentioned fluoropolymer. When less than 0.1 %, there is
10 no effect of the addition, and when more than 300 %, the coating film cannot be formed.

The amount of the above-mentioned filler is from 0.2 to 20 %, preferably from 1 to 15 %, more preferably from 2 to 10 % on the basis of the total weight of the
15 filler and the fluoropolymer. When less than 0.2 %, the abrasion resistance of the coating film tends to become worse, and when more than 20 %, the non-sticking property tends to be lowered.

The solid concentration of the fluoropolymer
20 coating composition of the present invention is from 20 to 80 %, preferably from 40 to 70 %. When the concentration is less than 20 %, the coating film tends not to be formed, and when more than 80 %, there is a tendency that spraying cannot be conducted.

25 In order to prepare the fluoropolymer coating composition of the present invention, there is, for example, the following method.

A vessel equipped with a stirrer is charged with 90 to 110 parts (part by weight, hereinafter the same) of
30 the aqueous dispersion of the fluoropolymer fine particles, and with stirring, thereto are added in turn 0.1 to 10.8 parts of the filler, 0.05 to 162 parts of the specific polyether type resin, 0.05 to 162 parts of the polyether type high molecular surfactant when used, 2 to
35 22 parts of the liquid carrier and if necessary, 0.05 to 10 parts of the additive. The obtained mixture is stirred at 5° to 30°C for 10 to 40 minutes until a uniform dispersion is obtained. Then the fluoropolymer coating

composition of the present invention can be prepared.

The composition of the present invention may be applied to various substrates through usual methods. For example, after sand-blasting a surface of metal, enamel, glass, ceramic or the like to be made rough, the substrate is undercoated with a primer mixture (Polyflon TFE Enamel EK-1909BKN available from Daikin Industries, Ltd.) and then coating is carried out by dipping in the composition, spraying or coating by means of a roller or a doctor blade. Further the coated substrate is subjected to baking for 10 to 30 minutes at a temperature (340° to 415°C) enough for the fluoropolymer in the coated composition to be melted.

The thickness of the molten coating film is not less than 30 μm . Though there is particularly no upper limit of the thickness, when more than 70 μm , a sludge of the above-mentioned specific polyether type resin and the polyether type high molecular surfactant remains in the coating film and the non-sticking property is suddenly lowered. It is preferable, therefore, that the thickness is from 30 to 70 μm .

The composition of the present invention is most useful, for example, for coating on metal cooking tools, particularly a frying pan, and can also be used for coating on the other products requiring corrosion resistance. Examples of these products are, for instance, those made of glass or materials resistant to the baking temperature thereof, such as bearing, valve, wire, metal foil, boiler, pipe, ship bottom, inner lining of electric oven, bottom plate of iron, bread baking mold, rice-cooker, grill pan, electric pot, ice-making tray, snow shovel, plow, chute, conveyor, roll, metal die, dice, a tool such as saw, file or drill, cooking knife, hopper, and in addition, container (particularly for semiconductor industry) and molding die for industrial use.

As the fluoropolymer coating composition of the present invention, there are preferably exemplified, for example, the following compositions.

(1)

(A) Fine particles of the fluoropolymer

(B) Polyether type resin represented by the formula (I)

0.1 to 300 % based on the weight of (A)

5 (C) Liquid carrier

This composition makes it possible to coat thick and form a coating film excellent in abrasion resistance, corrosion resistance and non-sticking property, and the quality of the article coated with that composition can be
10 maintained for a long period of time.

More preferably,

(A1) Fine particles of a tetrafluoroethylene polymer

(B) Polyether type resin represented by the formula (I)

15 0.1 to 300 % based on the weight of (A1)

(C) Liquid carrier

This composition makes it possible to coat thicker and form a coating film excellent in abrasion
20 resistance, corrosion resistance and non-sticking property, and the quality of the article coated with that composition can be maintained for a longer period of time.

25 Particularly more preferably,

(A2) Fine particles of PTFE, PFA and/or FEP

(B) Polyether type resin represented by the formula (I)

0.1 to 300 % based on the weight of (A2)

(C) Liquid carrier

30

This composition makes it possible to form a coating film further excellent in gloss and corrosion resistance, and the quality of the article coated with that composition can be maintained for a long period of
35 time.

(2)

(A) Fine particles of the fluoropolymer

(B) Polyether type resin represented by the formula (I)

0.1 to 300 % based on the weight of (A)

(C) At least one polyether type high molecular surfactant
represented by the formulae (II) to (VII)

5 0.1 to 300 % based on the weight of (A)

(D) Liquid carrier

This composition makes it possible to coat
thick and form a coating film excellent in abrasion
resistance, corrosion resistance and non-sticking
10 property, and the quality of the article coated with that
composition can be maintained for a long period of time.

More preferably,

(A1) Fine particles of a tetrafluoroethylene polymer

15 (B) Polyether type resin represented by the formula (I)

0.1 to 300 % based on the weight of (A1)

(C1) At least one polyether type high molecular
surfactant represented by the formula (II)

0.1 to 300 % based on the weight of (A1)

20 (D) Liquid carrier

This composition makes it possible to form a
coating film more excellent in thick coating, and the
quality of the article coated with that composition can
25 be maintained for a longer period of time.

More preferably,

(A2) Fine particles of PTFE, PFA and/or FEP

(B1) Polyether type resin represented by the formula (I),

30 wherein R^1 is hydrogen atom

0.1 to 300 % based on the weight of (A2)

(C2) Polyether type high molecular surfactant represented
by the formula (II), wherein R is hydrogen atom

0.1 to 300 % based on the weight of (A2)

35 (D) Liquid carrier

This composition makes it possible to form a
coating film more excellent in thick coating, gloss and

corrosion resistance and the quality of the article coated with that composition can be maintained for a longer period of time.

The present invention is then explained by means of Examples, but is not limited thereto.

Example 1

The following components were mixed in the order described below.

(1) Aqueous PTFE dispersion (Polyflon TFE Dispersion D-1 available from Daikin Industries, Ltd., aqueous dispersion containing 60 % solids (containing polyoxyethylene alkyl phenol ether (EO = 10) as a dispersing stabilizer in an amount of 6 % on the basis of PTFE))

150.0 parts

(2) Polyether type resin emulsion (Permarine UA-200 available from Sanyo Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, emulsion being free of an emulsifying agent and prepared by jointing polytetramethylene glycol with urethane, molecular weight: about 2000, solid content: 30 %)

6.0 parts

(3) 25 % Aqueous solution of sodium lauryl sulfate

3.6 parts

(4) Toluene 1.6 parts

(5) Deionized water 15.0 parts

Tests were carried out with respect to physical properties of the obtained coating composition.

The tests were conducted in the following manner.

Physical properties of coating composition

Viscosity: Measured by using a model B rotational viscometer (No. 2 rotor) and rotating it at a rate of 60 rpm for two minutes (temperature: 25°C).

pH: Measured with a pH meter through normal method.

Solid content: An amount of 10 g of the coating composition was measured in an aluminum cup, and after baking at 380°C for 45 minutes, a weight of solid content was measured.

5

The results are shown in Table 1.

Subsequently, on an aluminum frying pan subjected to sand-blasting and undercoating of a primer mixture (Polyflon TFE Enamel EK-1909BKN (containing polyamideimide) available from Daikin Industries, Ltd.) so that its thickness after drying became 15 μm was spray-coated the composition of the present invention prepared by mixing the above-mentioned components (1) to (5) in such an amount that its thickness after baking became 35 μm , followed by baking at 380°C for 15 minutes, to give the aluminum frying pan having a total coating thickness of 50 μm including a top coat of the composition of the present invention. With respect to physical properties of the coating film, the following tests were carried out.

15

20

Physical properties of coating film

Critical coating thickness at cracking:

25

Non-blasted aluminum plate was spray-coated with the coating composition, and was subjected to baking under the above-mentioned baking conditions. The measurement was made with an electromagnetic thickness meter.

Pencil hardness:

30

Tested in accordance with JIS K 5400-Testing Methods for Organic Coatings.

Spiral scoring test:

Tested in accordance with JIS K 5400-Testing Methods for Organic Coatings.

Taper-abrasion resistance test:

35

Tested in accordance with JIS K 5400-Testing Methods for Organic Coatings.

Boiling water resistance test:

Tested in accordance with JIS K 5400-Testing

Methods for Organic Coatings. When the coating was not peeled off, it was evaluated as "Good", and when the coating was peeled off, it was evaluated as "Blistering occurred".

5 Salt water spray test:

Tested in accordance with JIS K 5400-Testing Methods for Organic Coatings. When the coating was not peeled off, it was evaluated as "Good", and when the coating was peeled off, it was evaluated as "Blistering occurred".

10 Non-stickiness test:

A stainless mesh of 2 mm² measure was fit to a PTFE vessel (inside diameter 3.5 cm, outside diameter 4.8 cm, thickness 1.5 cm), and a mixture of 20 g of flour, 10 g of sugar and 40 g of water was poured into the vessel. The vessel was placed on the coated surface and heated at 200°C for seven minutes. Then the vessel was pulled up by using a spring balance to measure adhering force per unit area.

20 The results are shown in Table 1.

Example 2

25

The following components were mixed in the order described below.

- (1) Aqueous PTFE dispersion (Polyflon TFE Dispersion D-1 available from Daikin Industries, Ltd., aqueous dispersion containing 60 % solids (containing polyoxyethylene alkyl phenol ether (EO = 10) as a dispersion stabilizer in an amount of 6 % on the basis of PTFE)) 150.0 parts
- (2) Mica particles (particle size 30 μ m) coated with TiO₂ 6.5 parts
- 35 (3) Mill base (a mixture prepared by mixing a mixture of 55 parts of deionized water and 45 parts of cobalt blue oxide in a ball mill) 0.7 part
- (4) Polyether type resin emulsion (Permarine UA-200

available from Sanyo Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha)

		6.0 parts
	(5) 25 % Aqueous dispersion of sodium lauryl sulfate	
		3.6 parts
5	(6) Toluene	1.6 parts
	(7) Deionized water	15.0 parts

Tests were carried out with respect to the obtained compositions in the same manner as in Example 1.

10 The results are shown in Table 1.

Also a coated article was obtained in the same manner as in Example 1 except that a thickness of the composition of the present invention after drying was 45 μm . The same tests as in Example 1 were carried out. The results are shown in Table 1.

Comparative Example 1

20 A composition and an article coated therewith were obtained in the same manner as in Example 1 except that no polyether type resin emulsion was used and that a thickness of the composition as a top coat after drying was 10 μm (total thickness of the coating film: 25 μm).
25 The tests were carried out in the same manner as in Example 1, and the results are shown in Table 1.

Comparative Example 2

30

The following components were mixed in the order described below.

(1) Aqueous PTFE dispersion (Polyflon TFE Dispersion D-1 available from Daikin Industries, Ltd., aqueous dispersion containing 60 % of solids (containing polyoxyethylene alkyl phenol ether (EO = 10) as a dispersion stabilizer in an amount of 6 % on the basis of PTFE))
150.0 parts

- | | |
|--|------------|
| (2) Mica particles (Particle size 30 μm) coated with TiO_2 | 6.5 parts |
| (3) Mill base (a mixture prepared by mixing a mixture of 55 parts of deionized water and 45 parts of cobalt blue oxide in a ball mill) | 0.7 part |
| (4) 25 % Aqueous solution of sodium lauryl sulfate | 3.6 parts |
| (5) Toluene | 1.6 parts |
| (6) Deionized water | 10.0 parts |

10

Tests were carried out with respect to the obtained composition in the same manner as in Example 1.

The results are shown in Table 1.

Table 1

	Ex. 1	Ex. 2	Com. Ex. 1	Com. Ex. 2
Mixing amount (part)				
Aqueous PTFE dispersion	150	150	150	150
Polyether type resin emulsion	6	6	-	-
Sodium lauryl sulfate	0.9	0.9	0.9	0.9
Mill base	-	0.7	-	0.7
Mica particles coated with TiO ₂	-	6.5	-	6
Toluene	1.6	1.6	1.6	1.6
Physical properties of coating composition				
Viscosity (cp)	250	280	180	220
pH	9	9	9	9
Solid content (%)	43	45	15	20
Physical properties of coating film				
Critical coating thickness at cracking (μ m)	45	50	12	18
Pencil hardness	H	H	H	H
	F	F	HB	HB
Spiral scoring test	4.5	4.5	4.5	4.5
Taper-abrasion resistance test (mg/1000 times)	10	14	40	42
Boiling water resistance test 100 hrs.	Good	Good	Blistering occurred	Blistering occurred
Salt water spray test 100 hrs.	Good	Good	Blistering occurred	Blistering occurred
Non-stickiness test (g/cm ²)	12	12	14	16

As is clear from Table 1, it can be seen that the composition of the present invention, to which the specific polyether type resin represented by the formula (I) is incorporated, is excellent in the critical coating thickness at cracking, pencil hardness at 200°C, taper-abrasion resistance, resistance in boiling water and salt water spraying tests and non-sticking property.

10

INDUSTRIAL APPLICABILITY

As it is clear from the above-mentioned results, the fluoropolymer coating composition of the present invention is capable of coating thick and forming a coating film excellent in abrasion resistance, corrosion resistance and non-sticking property. Since the above-mentioned specific polyether type resin emulsion is used, the composition is excellent in view of workability, safety and environmental protection and is dispersed uniformly in a paint, and thus film forming effect is great and the article coated with the above-mentioned composition as a top coat assures that its qualities can be maintained for a long period of time.

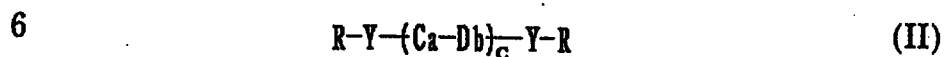
CLAIMS

1 1. A fluoropolymer coating composition
2 comprising fine particles of a fluoropolymer; 0.1 to 300
3 % by weight of a polyether type resin on the basis of a
4 weight of said fine particles, which is represented by the
5 formula (I):



7 wherein R^1 is the same or different and each is hydrogen
8 or an alkyl having 1 to 20 carbon atoms, Y^1 is the same or
9 different and each is ether, ester, urethane or thionyl, A
10 is alkylene oxide residual group having at least 3 carbon
11 atoms (A molecular weight of an alkylene oxide moiety
12 obtained by polymerization is 1×10^3 to 1×10^4), B is
13 urethane, thionyl or phosphoric acid residual group (in
14 the parenthesis is represented a residual group obtained
15 through alternating copolymerization), and a temperature
16 where said resin is decomposed and vaporized is in the
17 range up to a decomposition temperature of said
18 fluoropolymer; and a liquid carrier.

1 2. The fluoropolymer coating composition of
2 Claim 1 containing 0.1 to 300 % by weight of a polyether
3 type high molecular surfactant on the basis of a weight of
4 said fine particles of the fluoropolymer, which is
5 represented by the formula (II):



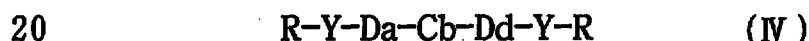
7 wherein R is hydrogen or an alkyl having 1 to 20 carbon
8 atoms, Y is ether, ester, urethane, thionyl or phosphoric
9 acid residual group, C is ethylene oxide residual group, D
10 is propylene oxide residual group, a is an integer of 30
11 to 2,000, b is an integer of 20 to 500, c is an integer of
12 1 to 10 $(-C_a-D_b)_c$ represents a residual group obtained
13 through alternating copolymerization or random



14 copolymerization),
15 the formula (III):



17 wherein R, Y, C, D and b are the same as above, the sum of
18 a and d is an integer of 30 to 2,000,
19 the formula (IV):



21 wherein R, Y, C and D are the same as above, the sum of a
22 and d is an integer of 20 to 500, b is an integer of 30 to
23 2,000,
24 the formula (V):



26 wherein Z is a polyvalent aliphatic saturated hydrocarbon
27 residual group having 1 to 5 carbon atoms, R is hydrogen
28 or an alkyl having 1 to 20 carbon atoms, Y is ether,
29 ester, urethane, thionyl or phosphoric acid residual
30 group, C is ethylene oxide residual group, D is propylene
31 oxide residual group, a is an integer of 30 to 2,000, b is
32 an integer of 20 to 500, c is an integer of 1 to 10, e is
33 an integer of 1 to 4 ($-(Ca-Db)_c-$ represents a residual
34 group obtained through alternating copolymerization or
35 random copolymerization),
36 the formula (VI):



38 wherein Z, R, Y, C, D and b are the same as in the formula
39 (V), the sum of a and d is an integer of 30 to 2,000, e
40 is an integer of 1 to 4,
41 the formula (VII):



43 wherein Z, R, Y, C and D are the same as in the formula
44 (V), the sum of a and d is an integer of 20 to 500, b is
45 an integer of 30 to 2,000, e is an integer of 1 to 4,
46 or a mixture of at least two thereof.

1 3. The fluoropolymer coating composition of
2 Claim 1 or 2, wherein said fluoropolymer is a
3 tetrafluoroethylene polymer.

1 4. The fluoropolymer coating composition of
2 Claim 3, wherein the tetrafluoroethylene polymer is
3 polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene-
4 perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer,
5 tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer or at
6 least two thereof.

1 5. A fluoropolymer coating composition prepared
2 by adding, to the fluoropolymer coating composition of
3 any of Claims 1 to 4,
4 (1) mica particles, mica particles coated with pigment,
5 metal flakes or a mixture of at least two thereof, and the
6 fluoropolymer comprises
7 (2) polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene-
8 perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer,
9 tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer or a
10 mixture of at least two thereof, wherein an amount of the
11 component (2) is 80 to 99.8 % by weight and an amount of
12 the component (1) is 20 to 0.2 % by weight on the basis of
13 the sum of components (1) and (2).

1 6. The fluoropolymer coating composition of any
2 of Claims 1 to 5, wherein said liquid carrier is water.

1 7. A coated article which is obtained by
2 coating, as a top coat, the fluoropolymer coating
3 composition of any of Claims 1 to 6 so as to form at least
4 30 μ m thick molten coating film.



PCT

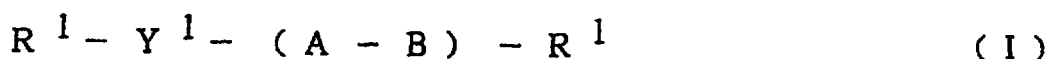
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C09D 171/02, 127/12	A1	(11) 国際公開番号 WO97/40112 (43) 国際公開日 1997年10月30日(30.10.97)
(21) 国際出願番号 ✓ PCT/JP97/01278 (22) 国際出願日 ✓ 1997年4月10日(10.04.97) (30) 優先権データ 特願平8/102673 ✓ 1996年4月24日(24.04.96) ✓ JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 左右田義浩(SODA, Yoshihiro)(JP/JP) 富橋信行(TOMIHASHI, Nobuyuki)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NI, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: FLUOROPOLYMER COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE ✓ (54) 発明の名称 フルオロ重合体コーティング組成物および塗装物品 (57) Abstract A fluoropolymer coating composition which enables a thick coating and can provide a coating having excellent abrasion resistance, corrosion resistance, and non-tackiness; and articles made by applying this composition on the surfaces thereof. The composition comprises fine particles of a fluoropolymer, a polyether resin in an amount of 0.1 to 300 % by weight based on the weight of the fine particles, and a liquid carrier, and the polyether resin is a resin represented by general formula (I): $R^1-Y^1-(A-B)-R^1$ [wherein R^1 represents a hydrogen atom or an alkyl group; Y^1 represents an ether, ester, urethane, or thionyl group; A represents an alkylene oxide residue having three or more carbon atoms, provided that the molecular weight of the alkylene oxide moiety is 1×10^3 to 1×10^4 ; and B represents a urethane, thionyl, or a phosphate group, provided that a group within the parentheses is a residue produced by an alternating copolymerization], and the temperature at which the resin is decomposed and vaporized is up to the decomposition temperature of the fluoropolymer.		

(57) 要約

厚塗りができ、耐摩耗性、耐腐蝕性、非粘着性に優れた塗膜を形成しうるフルオロ重合体コーティング組成物およびそれが上塗りされてえられる物品を提供する。フルオロ重合体の微粒子と該微粒子の重量基準で0.1~300重量%のポリエーテル系樹脂と液状担体とからなるフルオロ重合体コーティング組成物であって、該ポリエーテル系樹脂が、一般式(I):



[式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基、 Y^1 はエーテル基、エステル基、ウレタン基またはチオニール基、Aは炭素数3以上のアルキレンオキシド残基(ただし、アルキレンオキシド部分の分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である)、Bはウレタン基、チオニール基またはりん酸基(ただし、カッコ内は交互共重合でえられる残基である)を表わす]で示される樹脂であり、該樹脂の分解して気化する温度が、該フルオロ重合体の分解温度までの範囲内にある。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GU	グアム	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GU	グアム	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CI	コート・ジボアール	KR	韓国	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
CN	中国	LC	セントルシア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ			SD	スーダン		
DK	デンマーク			SE	スウェーデン		
EE	エストニア						