

明 細 書

発明の名称：含フッ素樹脂組成物および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素樹脂組成物およびそれを用いて得られる積層体に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素樹脂フィルムは、耐候性、耐汚染性等に優れるため、たとえば、屋外展示場、スポーツ施設、農業ハウス等の建築・構築物の屋根材、壁装材等として用いられる（含フッ素樹脂フィルムを屋根材、壁装材等に用いた建築・構築物を、以下、「膜構造建築物」ともいう。）。しかし、含フッ素樹脂フィルムは、日射透過率が高いため、屋根材、壁装材等として用いた場合、内部が明るすぎたり、内部の気温が上がりすぎたりする。よって、日射反射率を高めることが求められている。

含フッ素樹脂フィルムの日射反射率を高める方法としては、酸化チタンをコーティングしたマイカ、酸化チタン、アルミフレーク等の反射顔料を含フッ素樹脂フィルムに練り込む方法、それらの反射顔料を含む印刷インキを用いた印刷法により、樹脂膜を含フッ素樹脂フィルム上に形成する方法等が挙げられる。

[0003] 印刷法に用いる印刷インキとしては、質量平均分子量と官能基の含有量を規定した含フッ素共重合体を含む組成物が提案されている（たとえば特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-152061号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、含フッ素樹脂フィルムの用途の拡大に伴い、より優れた耐

湿熱性を有し、より優れた日射反射率を示す樹脂膜の形成が求められている。本発明者らによれば、特許文献 1 に記載の組成物から形成した樹脂膜は、要求される耐湿熱性および日射反射率が不十分であった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、耐湿熱性および日射反射率に優れる樹脂膜を形成可能な含フッ素樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下 [1] ～ [15] の構成を有する、含フッ素樹脂組成物、コーティング剤および積層体を提供する。

[1] 下記複合体粒子と、含フッ素重合体と、液状媒体とを含むことを特徴とする含フッ素樹脂組成物。

複合体粒子：アルミニウム粒子の表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも 1 種で被覆された複合体粒子であって、アクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計が、アルミニウム粒子の 100 質量部に対して 6 ～ 25 質量部であり、かつ、水面拡散面積が $14,000 \sim 27,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ である複合体粒子。

[0007] [2] 前記含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体および水酸基を有する含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種である、[1] の含フッ素樹脂組成物。

[3] 前記複合体粒子の含有率が、固形分中の 10 ～ 35 質量%である、[1] または [2] の含フッ素樹脂組成物。

[4] 前記含フッ素重合体の含有率が、固形分中の 90 ～ 65 質量%である、[1] ～ [3] のいずれかの含フッ素樹脂組成物。

[5] 前記含フッ素重合体の前記アルミニウム粒子に対する質量比率が、1 ～ 4 である、[1] ～ [4] のいずれかの含フッ素樹脂組成物。

[0008] [6] 前記 [1] ～ [5] のいずれかの含フッ素樹脂組成物からなる、コーティング剤。

〔 7 〕 含フッ素重合体を含む基体上に、前記複合体粒子と前記含フッ素重合体とから樹脂膜を形成するための、〔 6 〕 のコーティング剤。

[0009] 〔 8 〕 含フッ素重合体を含む基体と、前記基体上の少なくとも一部の領域に配置される樹脂膜とを含み、前記樹脂膜が〔 1 〕 ～〔 5 〕 のいずれかの含フッ素樹脂組成物から形成された樹脂膜であることを特徴とする積層体。

〔 9 〕 前記基体の含フッ素重合体が、ビニルフルオリド重合体、ビニリデンフルオリド重合体、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオリドープロピレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体およびペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーテトラフルオロエチレン共重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種である、〔 8 〕 の積層体。

〔 1 0 〕 前記樹脂膜の厚さが 1 ～ 5 μm である、〔 8 〕 または〔 9 〕 の積層体。

〔 1 1 〕 前記基体の前記樹脂膜が配置される領域の表面張力が 0. 0 3 5 N / m 以上である、〔 8 〕 ～〔 1 0 〕 のいずれかの積層体。

〔 1 2 〕 膜構造建築物用膜材である、〔 8 〕 ～〔 1 1 〕 のいずれかの積層体。

〔 1 3 〕 前記樹脂膜が印刷法で形成される、〔 8 〕 ～〔 1 2 〕 のいずれかの積層体。

[0010] 〔 1 4 〕 含フッ素重合体を含む基体と、前記基体上の少なくとも一部の領域に配置された樹脂膜とを含み、前記樹脂膜が下記被覆アルミニウム粒子と含フッ素重合体とから形成され、樹脂膜の厚さが 1 ～ 5 μm 、樹脂膜の日射反射率が 5 0 % 以上であることを特徴とする積層体。

被覆アルミニウム粒子：表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリ

力からなる群から選択される少なくとも１種で被覆されたアルミニウム粒子。

〔１５〕前記被覆アルミニウム粒子におけるアクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計が、アルミニウム粒子の１００質量部に対して６～２５質量部であり、かつ、水面拡散面積が１４，０００～２７，０００ｃｍ^２/ｇである、〔１４〕の積層体。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、耐湿熱性および日射反射率に優れる樹脂膜を形成可能な含フッ素樹脂組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

〔００１２〕〔図１〕本発明の積層体の一例を示す概略断面図である。

〔図２〕本発明の積層体の他の例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 本明細書において「コーティング剤」とは、樹脂成分と液状媒体を含む流動性の組成物であって、下記樹脂膜（下記「乾燥樹脂膜」に同じ。）を形成するために使用されるものをいい、印刷インキとも称する。「湿潤樹脂膜」とは、コーティング剤を基材上に塗布して得られる樹脂成分と液状媒体を含む膜をいう。「乾燥樹脂膜」とは湿潤樹脂膜から液状媒体を除去して得られる樹脂成分を含む膜をいう。なお、「樹脂膜」とは、特に言及しない限り、乾燥樹脂膜を意味する。

本明細書において、以下、本発明の含フッ素樹脂組成物における含フッ素重合体を第１の含フッ素重合体といい、本発明の積層体を構成する基体における含フッ素重合体を第２の含フッ素重合体という。

本明細書において（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの少なくとも一方を意味し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸の少なくとも一方を意味する。

本明細書において「アクリル樹脂」は、（メタ）アクリレートの１種以上を重合して得られる重合体や共重合体、および、（メタ）アクリレートの１

種以上とそれら以外の共重合性単量体の１種以上を共重合して得られる共重合体をいう。

[0014] [含フッ素樹脂組成物]

本発明の含フッ素樹脂組成物は、複合体粒子と、第１の含フッ素重合体と、液状媒体とを含む含フッ素樹脂組成物である。

含フッ素樹脂組成物が、前記複合体粒子を含むことで、これを用いて形成される樹脂膜は、優れた日射反射率を示し、さらに耐湿熱性に優れる。特に含フッ素樹脂組成物を印刷法に適用して樹脂膜を形成した場合には、従来技術では実現不可能な優れた日射反射率を示す。

本発明の含フッ素樹脂組成物は、必要に応じて、後述の硬化剤、硬化触媒、着色顔料およびその他の添加剤を含んでもよい。

[0015] (複合体粒子)

本発明における複合体粒子は、アルミニウム粒子の表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも１種で被覆された複合体粒子であって、アクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計が、アルミニウム粒子の１００質量部に対して６～２５質量部であり、かつ、水面拡散面積が１４，０００～２７，０００ cm^2/g である複合体粒子である。

複合体粒子の水面拡散面積は、１６，０００～２４，０００ cm^2/g が好ましく、１６，０００～２０，０００ cm^2/g が特に好ましい。複合体粒子の水面拡散面積が上記範囲の下限値以上であると、十分な日射反射率が得られ、上記範囲の上限値以下であると、耐湿熱性に優れる。

[0016] 複合体粒子の水面拡散面積は、ＪＩＳ Ｋ５９０６（１９９６年）に準拠して測定される。なお、ＪＩＳに記載されている塗料用アルミニウム顔料の水面拡散面積の測定方法は、リーフィングタイプの場合のものであるが、本発明における複合体粒子はノンリーフィングタイプである。よって、その水面拡散面積の測定前に次の処理を行ってから、測定する。複合体粒子の集合体である粉末に対し、ステアリン酸を当量添加して、塗料用の工業ガソリン

であるミネラルスピリットまたはキシロールを10倍量添加した後、サンドバス上で60℃以上に加熱し、複合体粒子の表面をステアリン酸で覆う。乾燥して、複合体粒子の粉末を得た後、JIS K5906(1996年)に準拠して水面拡散面積を測定する。

- [0017] 複合体粒子の形状は、特に限定されないが、被覆前のアルミニウム粒子とほぼ同じ形状を有することが好ましい。複合体粒子の形状は、アルミニウム粒子と同様、扁平状、フレーク状等が好ましい。

複合体粒子の平均粒子径は、特に制限されないが、たとえば、小径側からの累積質量50%に相当する粒子径である質量平均粒子径(D50)として、5~20 μm が好ましく、8~18 μm が特に好ましい。

- [0018] 複合体粒子に用いるアルミニウム粒子の調製は、ボールミル粉碎法、蒸着法等によって行うことが好ましい。アルミニウム粒子の形状および大きさは、特に制限されず、扁平状、フレーク状等が好ましい。

アルミニウム粒子の平均粒子径は、質量平均粒子径(D50)として、5~20 μm が好ましく、8~18 μm が特に好ましい。

- [0019] アルミニウム粒子の水面拡散面積は、複合体粒子の水面拡散面積が所望の範囲となる限り特に制限されない。アルミニウム粒子の水面拡散面積としては、16,000~30,000 cm^2/g が好ましく、18,000~26,000 cm^2/g が特に好ましい。アルミニウム粒子の水面拡散面積が上記範囲の下限値以上であると、得られる樹脂膜の日射反射率に優れ、上記範囲の上限値以下であると、樹脂膜の耐湿熱性に優れる。

アルミニウム粒子の水面拡散面積は、複合体粒子の水面拡散面積と同様に測定できる。

- [0020] 複合体粒子は、アルミニウム粒子の表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも1種で被覆された複合体であるため、得られる樹脂膜の耐候性および耐湿熱性に優れる。耐候性および耐湿熱性が特に優れる点からは、アルミニウム粒子の表面の全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも1種で被覆されて

いることが好ましい。被覆はアクリル樹脂のみ、シリカのみ、アクリル樹脂とシリカの2種のいずれかが好ましく、製造がしやすい点からは、アクリル樹脂のみまたはシリカのみが特に好ましい。

[0021] アクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計は、アルミニウム粒子の100質量部に対して6～25質量部であり、6～12質量部が特に好ましい。被覆量が上記範囲の下限値以上であると、樹脂膜の耐候性および耐湿熱性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、初期の日射反射率に優れる。

[0022] なお、複合体粒子におけるアクリル樹脂の被覆量は、複合体粒子を混酸と混合しアルミニウムを溶解させた後、混酸に溶解しないアクリル樹脂を濾取してその質量を測定することで求められる。

[0023] 複合体粒子におけるシリカの被覆量は、複合体粒子を混酸に溶解した溶液を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）で分析してアルミニウム原子とケイ素原子の含有比を測定することで求められる。

[0024] アクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計は、従来の被覆アルミニウム複合体粒子の被覆量に比べて多くなっている。そうすることで、特に後述の第2の含フッ素重合体を含む基体上に樹脂膜を形成する場合にも、樹脂膜中の複合体粒子の劣化が抑制され、従来技術では達成不可能な優れた日射反射率と耐湿熱性を達成できると考えられる。

詳細を説明すると、第2の含フッ素重合体を含む基体上に樹脂膜を形成する場合、含フッ素樹脂組成物と基体との密着性をより向上させるために、コロナ放電処理等の基体の表面張力を上昇させる処理を行うことが一般的である。第2の含フッ素重合体を含む基材にコロナ放電処理を行うと、たとえば、基体表面に酸素官能基が形成されて密着性がより向上すると考えられる。基体表面の酸素官能基は、第2の含フッ素重合体の主鎖または側鎖のC-C結合、C-F結合が切断されることでCH=O、COOH等の酸素官能基として形成されると考えられる。したがって、酸素官能基の形成に併せて遊離のFイオン、フッ酸、光または熱によりFイオンを発生させるようなフッ素オリゴマーが生成すると考えられる。さらに第2の含フッ素重合体は、その

重合時またはフィルム成形時の熱履歴等により、少なからずHFを含む場合がある。これらのフイオン等が水に接触すると酸を発生してアルミニウムを溶解し、これにより継時的に樹脂膜の日射反射率が低下すると考えられる。一方、本発明に用いられる複合体粒子は、アルミニウム粒子が十分な量のアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも1種で被覆されているため、樹脂膜中の複合体粒子の劣化が抑制され、従来技術では達成不可能な優れた日射反射率と耐湿熱性とを両立して達成することができると考えられる。

[0025] アルミニウム粒子の表面がアクリル樹脂で被覆された複合体は、たとえば、アルミニウム粒子の表面上で（メタ）アクリルモノマーを重合させて（特開2001-329226号公報、特開昭58-141248号公報等）製造できる。

[0026] アルミニウム粒子の表面がシリカで被覆された複合体は、たとえば、アルミニウム粒子の表面上でシリコンアルコキシド等を加水分解反応させて（特開2002-88274号公報等）製造できる。

[0027] 本発明の含フッ素樹脂組成物における複合体粒子の含有率は、含フッ素樹脂組成物の固形分中の10～35質量%が好ましく、20～35質量%が特に好ましい。複合体粒子の含有率が上記範囲の下限值以上であると、樹脂膜の隠ぺい性と日射反射率に優れる。上記範囲の上限値以下であると、含フッ素樹脂組成物の粘度が低めで印刷しやすく、さらに基体への密着性にも優れる。

なお、含フッ素樹脂組成物の固形分とは、含フッ素樹脂組成物から液状媒体を除いた残分を意味する。よって、含フッ素樹脂組成物から形成される樹脂膜中の複合体粒子の含有率は、含フッ素樹脂組成物の固形分中の複合体粒子の含有率と同じになる。

複合体粒子は1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0028] 含フッ素樹脂組成物は、樹脂膜の日射反射率に優れる点から、水面拡散面積が14,000～27,000cm²/gである複合体粒子を、固形分中に

10～35質量%含むことが好ましい。複合体粒子の水面拡散面積は、16,000～24,000 cm^2/g が好ましく、16,000～20,000 cm^2/g が特に好ましい。複合体粒子の水面拡散面積が上記範囲の下限値以上であると、樹脂膜が日射反射率に優れ、上記範囲の上限値以下であると、促進耐候性試験や80℃温浴蒸気結露試験で劣化しにくい。

[0029] (第1の含フッ素重合体)

本発明の含フッ素樹脂組成物は、第1の含フッ素重合体の少なくとも1種を含む。第1の含フッ素重合体は、少なくともフルオロオレフィンに由来する単位を含むことが好ましい。第1の含フッ素重合体としては、フルオロオレフィンに由来する単位のみを有する単独重合体、フルオロオレフィンに由来する単位の少なくとも1種とフルオロオレフィンと共重合可能な単量体に由来する単位の少なくとも1種とを有する共重合体等が挙げられ、基体への密着性に優れる点からは共重合体が好ましい。

[0030] フルオロオレフィンとしては、たとえば、ビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

フルオロオレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] 共重合体におけるフルオロオレフィンと共重合可能な単量体としては、水酸基を有する単量体（以下、「単量体（a1）」ともいう。）、フルオロオレフィンおよび単量体（a1）とは異なる他の単量体（以下、「単量体（a2）」ともいう。）が挙げられる。

[0032] 単量体（a1）は、エチレン性不飽和結合と水酸基とを有する単量体が好ましい。単量体（a1）としては、たとえば、アリルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル（2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル等）、ヒドロキシアルキルアリルエーテル（2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等）、ヒドロキシアルカン酸ビニル（ヒドロキシプロピオン酸ビニ

ル等)、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)等が挙げられる。

単量体(a 1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] 単量体(a 2)としては、ビニル単量体、すなわち、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基およびフッ素原子を含まない化合物が好ましい。ビニル単量体は、フルオロオレフィンとの交互共重合性に優れ、重合収率を高くできる。また、未反応で残存した場合でも、含フッ素樹脂への影響が少なく、かつ、製造工程で容易に除去できる。

ビニル単量体としては、たとえば、ビニルエーテル、アリルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、カルボン酸アリルエステル、オレフィン等が挙げられる。

[0034] ビニルエーテルとしては、たとえば、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

アリルエーテルとしては、たとえば、エチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル等が挙げられる。

[0035] カルボン酸ビニルエステルとしては、たとえば、酢酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸、プロピオン酸等のカルボン酸のビニルエステルが挙げられる。また、分枝状のアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステルとして、市販されているベオバー9、ベオバー10(いずれもシェル化学社製、商品名)等を用いてもよい。

カルボン酸アリルエステルとしては、たとえば、酢酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸、プロピオン酸等のカルボン酸のアリルエステルが挙げられる。

オレフィンとしては、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

単量体（a 2）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] 第1の含フッ素樹脂として具体的には、ビニルフルオリド重合体（以下、「PVF」ともいう。）、ビニリデンフルオリド重合体（以下、「PVDf」ともいう。）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体（以下、「THV」ともいう。）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「ETFE」ともいう。）、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「FEP」ともいう。）、エチレンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「EFEP」ともいう。）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「PFA」ともいう。）、クロロトリフルオロエチレン重合体（以下、「PCTFE」ともいう。）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（以下、「ECTFE」ともいう。）、テトラフルオロエチレンー2，2ービストリフルオロメチルー4，5ージフルオロー1，3ージオキソール共重合体、これらの重合体または共重合体を構成する単量体と単量体（a 1）との共重合体（すなわち、水酸基を有する共重合体）等が挙げられる。中でも、耐湿熱性と基体への密着性に優れる点からは、THVおよび水酸基を有する共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

[0037] 第1の含フッ素重合体としては、基体への密着性と溶剤可溶性に優れる点からは、極性基（水酸基等）を有する共重合体が好ましく、硬化性に優れる点から、水酸基を有する共重合体（以下、「共重合体（A 1）」ともいう。）が特に好ましい。

[0038] 共重合体（A 1）は、少なくとも1種のフルオロオレフィンに由来する単位と、少なくとも1種の単量体（a 1）に由来する単位と、少なくとも1種の単量体（a 2）に由来する単位とを有する重合体が好ましい。単量体（a 1）に由来する単位を有することで、基体との密着性に優れ、また、硬化剤と併用した場合に硬化後に機械的強度に優れる樹脂膜を形成できる。単量体

(a 2) に由来する単位を有することで、他の特性（溶剤可溶性、光透過性、光沢性、硬度、柔軟性、顔料分散性等）をさらに付与できる。

[0039] 共重合体（A 1）におけるフルオロオレフィンとしては、既述の共重合体におけるフルオロオレフィンと同様なものが挙げられ、好ましい例も同様である。

共重合体（A 1）における単量体（a 1）としては、既述の共重合体における単量体（a 1）と同様なものが挙げられ、好ましい例も同様である。

[0040] 共重合体（A 1）における単量体（a 2）としては、既述の共重合体における単量体（a 2）と同様なものが挙げられ、柔軟性に優れ、基体の変形に対する追随性がよくなる点から、炭素数 3 以上の直鎖状または分岐状のアルキル基を有するものが好ましい。

[0041] 共重合体（A 1）を構成する単量体の組合せとしては、耐候性、基体への密着性、柔軟性に優れる点から、下記の組合せ（1）が好ましく、組合せ（2）または（3）が特に好ましい。

組合せ（1）

フルオロオレフィン：テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン、

単量体（a 1）：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体（a 2）：シクロアルキルビニルエーテル、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からなる群から選ばれる少なくとも 1 種。

組合せ（2）

フルオロオレフィン：テトラフルオロエチレン、

単量体（a 1）：ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体（a 2）：t-ブチルビニルエーテルおよびカルボン酸ビニルエステル。

組合せ（3）

フルオロオレフィン：クロロトリフルオロエチレン、

単量体 (a 1) : ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

単量体 (a 2) : t-ブチルビニルエーテルおよびカルボン酸ビニルエステル。

[0042] フルオロオレフィンに由来する単位の割合は、共重合体 (A 1) の全単位 (100モル%) 中、30~70モル%が好ましく、40~60モル%が特に好ましい。フルオロオレフィンに由来する単位の割合が上記範囲の下限值以上であれば、耐候性に優れ、上記範囲の上限値以下であれば、基体への密着性に優れる。

[0043] 単量体 (a 1) に由来する単位の割合は、共重合体 (A 1) の全単位 (100モル%) 中、0.5~20モル%が好ましく、1~15モル%が特に好ましい。単量体 (a 1) に由来する単位の割合が上記範囲の下限值以上であれば、基体への密着性に優れ、上記範囲の上限値以下であれば、樹脂膜の柔軟性に優れる。

共重合体 (A 1) の水酸基価は特に制限されず、たとえば、10~150 mg/KOHとすることができる。共重合体 (A 1) の水酸基価は、JIS K0070 (1992年) に準じて測定できる。

[0044] 単量体 (a 2) 由来する単位の割合は、共重合体 (A 1) の全単位 (100モル%) 中、20~60モル%が好ましく、30~50モル%が特に好ましい。単量体 (a 2) に由来する単位の割合が上記範囲の下限值以上であれば、樹脂膜の柔軟性に優れる。上記範囲の上限値以下であれば、基体への密着性に優れる。

[0045] 共重合体 (A 1) の数平均分子量は、3,000~50,000が好ましく、5,000~30,000が特に好ましい。共重合体 (A 1) の数平均分子量が上記範囲の下限值以上であれば、耐熱性に優れ、上記範囲の上限値以下であれば、溶剤に溶解しやすい。

[0046] THVの市販品としては、たとえば、THV (商品名) シリーズ (THV 200、THV 220、THV 415、THV 500等) (3M社製) 等が挙げられる。

共重合体（A1）の市販品としては、たとえば、ルミフロン（登録商標）シリーズ（LF200、LF100、LF710等）（旭硝子社製）、ゼツフル（登録商標）GKシリーズ（GK-500、GK-510、GK-550、GK-570、GK-580等）（ダイキン工業社製）、フルオネート（登録商標）シリーズ（K-700、K-702、K-703、K-704、K-705、K-707等）（DIC社製）、ETERFLONシリーズ（4101、41011、4102、41021、4261A、4262A、42631、4102A、41041、41111、4261A等）（Eternal Chemical社製）等が挙げられる。

[0047] 含フッ素樹脂組成物における第1の含フッ素重合体の含有率は、含フッ素樹脂組成物の固形分（100質量%）中、90～65質量%が好ましく、80～65質量%が特に好ましい。

[0048] 含フッ素樹脂組成物は、第1の含フッ素重合体のアルミニウム粒子に対する質量比率は、1～4が好ましく、1.5～4がより好ましく、2.5～4が特に好ましい。当該質量比率が上記範囲の下限值以上であれば、基体への密着性に優れ、上記範囲の上限値以下であれば、樹脂膜の日射反射率に優れる。

[0049] （液状媒体）

含フッ素樹脂組成物は、液状媒体を含む。液状媒体としては、トルエン、キシレン、ソルベッソ（エクソン社製の芳香族炭化水素混合物）等の芳香族炭化水素溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、N-メチルピロリドン等のアミド溶剤等の有機溶剤および水等が挙げられる。

液状媒体は1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0050] たとえば、含フッ素樹脂組成物を印刷法（たとえば、グラビア印刷、スクリーン印刷等）に適用して基体上に樹脂膜を形成する場合、液状媒体は、印

刷法および基体の種類等に応じて、基体上での印刷インキ（含フッ素樹脂組成物）のはじき、転写率、印刷インキの乾燥性および印刷インキの保存安定性等を考慮して、最適な液状媒体を選定すればよい。たとえば、含フッ素樹脂フィルムへのグラビア印刷においては、塗布むらやにじみ等の印刷不具合を低減するために、3番ザーンカップ粘度が15～30秒となるような液状媒体が好ましい。また、表面処理された含フッ素樹脂フィルムの表面を濡らしやすく、かつあまり沸点が高くない点から、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンおよびこれらの混合溶媒が好ましい。

[0051] （硬化剤）

本発明の含フッ素樹脂組成物は、硬化剤を含んでもよい。含フッ素樹脂組成物が硬化剤を含むことで、耐水性により優れる樹脂膜を形成できる。硬化剤としては、第1の含フッ素重合体が有する硬化性基（たとえば共重合体（A1）が有する水酸基）の種類等に応じて通常用いられる硬化剤から適宜選択できる。硬化剤としては、イソシアネート硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤、アミノプラスト硬化剤、多価カルボン酸硬化剤、多価アミン硬化剤等が挙げられる。共重合体（A1）と併用する硬化剤としては、イソシアネート硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤およびアミノプラスト硬化剤からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

[0052] 硬化剤は、含フッ素樹脂組成物の使用時に混合して使用してもよい。すなわち、硬化剤を含まない含フッ素樹脂組成物からなる主剤と、硬化剤を含む助剤との2液を使用する2液硬化型のインク組成物として使用できる。2液硬化型に好適な硬化剤としては、常温（25℃）で硬化反応を生じる硬化剤が好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の無黄変ジイソシアネート硬化剤、前記無黄変ジイソシアネート類の付加物または多量体等の多価イソシアネート硬化剤等が挙げられる。

含フッ素樹脂組成物が硬化剤を含む場合、その含有量は、第1の含フッ素重合体の100質量部に対して、1～20質量部が好ましく、2～10質量部が特に好ましい。

含フッ素樹脂組成物は、硬化剤に加えてジブチル錫ジラウレート等の硬化触媒をさらに含んでもよい。

硬化剤および硬化触媒は、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0053] (着色顔料)

本発明の含フッ素樹脂組成物は、着色顔料を含んでもよい。着色顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられる。着色顔料としてカーボンブラック（黒色顔料）、酸化鉄（赤色顔料）、アルミコバルト酸化物（青色顔料）、銅フタロシアニン（青色顔料、緑色顔料）、ペリレン（赤色顔料）、バナジン酸ビスマス（黄色顔料）等が挙げられる。

含フッ素樹脂組成物が着色顔料を含む場合、その含有量は、複合体粒子との合計量が、第1の含フッ素重合体の100質量部に対して、30～100質量部となる量が好ましく、60～80質量部となる量が特に好ましい。

[0054] (他の添加剤)

本発明の含フッ素樹脂組成物は、必要に応じて硬化剤や顔料以外の添加剤をさらに含んでもよい。他の添加剤としては、印刷適性を整える消泡剤、シリカ、アルミナ等のつや消し材、印刷インキのタック（粘着性）を改良するポリオレフィンからなるタック改良剤等が挙げられる。含フッ素樹脂組成物が他の添加剤を含む場合、その含有量は、含フッ素樹脂組成物の固形分中に0.1～2質量%が好ましい。

[0055] (用途)

本発明の含フッ素樹脂組成物は、コーティング剤として適している。本発明は、また、本発明の含フッ素樹脂組成物からなるコーティング剤である。本発明のコーティング剤とは印刷法で塗布される印刷インキであることも意味する。

本発明のコーティング剤を基体表面に塗布して湿潤樹脂膜を形成し、湿潤樹脂膜から液状媒体を除去して乾燥樹脂膜として、基体表面に複合体粒子と第1の含フッ素重合体とから樹脂膜を形成できる。本発明のコーティング剤を塗布する部分は基体の一部の表面であってよく、また、表面の一部であ

ってもよい。さらに、本発明のコーティング剤を印刷インキとして使用し、印刷法により基体表面に印刷して樹脂膜からなる印刷部を形成することができる。

本発明のコーティング剤は、特に基体の第2の含フッ素重合体を含む面上に樹脂膜を形成する用途に適している。基体上に樹脂膜を形成することで、基体に優れた日射反射率を付与でき、形成された樹脂膜は耐湿熱性に優れる。

[0056] [積層体]

本発明の積層体の第1の態様は、第2の含フッ素重合体を含む基体と、基体上の少なくとも一部の領域に配置される上記含フッ素樹脂組成物から形成される樹脂膜とを含む。また、本発明の積層体の第2の態様は、第2の含フッ素重合体を含む基体と、基体上の少なくとも一部の領域に配置された樹脂膜とを含み、前記樹脂膜が下記被覆アルミニウム粒子と第1の含フッ素重合体とから形成され、樹脂膜の厚さが1～5 μm 、樹脂膜の日射反射率が50%以上であり、前記被覆アルミニウム粒子が表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも1種で被覆されたアルミニウム粒子である。

本発明の積層体は、優れた日射反射率と耐湿熱性とを有し、さらに耐候性および樹脂膜と基体との密着性にも優れる。本発明の積層体は、膜構造建築物用膜材として好適に用いられる。なお、日射反射率は、JIS R3106（1998年）「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に準拠して、分光光度計を用いて測定される。

[0057] 前記第2の態様における被覆アルミニウム粒子は前記第1の態様における複合体粒子と同様の被覆アルミニウム粒子であることが好ましい。すなわち、被覆アルミニウム粒子における被覆前のアルミニウム粒子は、前記複合体粒子の被覆前のアルミニウム粒子と同様のアルミニウム粒子であることが好ましい。また、被覆アルミニウム粒子におけるアクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計は、アルミニウム粒子の100質量部に対して6～25質量部

であり、かつ、水面拡散面積が $14,000 \sim 27,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましい。すなわち、第2の態様における被覆アルミニウム粒子は前記複合体粒子であることが好ましい。

[0058] (基体)

第1および第2の態様における基体は、少なくとも1種の第2の含フッ素重合体を含むものであればよい。基体中の第2の含フッ素重合体の含有率は、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

基体の形状、大きさ等は特に制限されない。好ましい基体の形状はフィルムおよびシートである。

[0059] 第2の含フッ素重合体は、そのフッ素原子含有率が45質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が特に好ましい。フッ素原子含有率が上記範囲の下限値以上であると、基体が耐汚染性、耐薬品性、非粘着性、耐候性に優れ、特に非粘着性および耐汚染性に優れる。

また、基体は、光透過性を有することが好ましい。基体の全光線透過率は、70%以上が好ましく、85%以上が特に好ましい。なお、全光線透過率はJIS K7375(2008年)に準じて測定される。

[0060] 第2の含フッ素重合体としては、PVF、PVDF、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体、THV、テトラフルオロエチレンプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオリドプロピレン共重合体、ETFE、FEP、FEFPおよびPFAからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

PVDF、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体、ETFE、FEPおよびPFAからなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、ETFE、FEPおよびPFAからなる群から選択される少なくとも1種が特に好ましい。

[0061] 第2の含フッ素重合体としては、透明性に優れる点から、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体も使用できる。該重合体としては、(i) 含フッ素環

構造を有する単量体を重合して得られる重合体、(i i) 少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素単量体を環化重合して得られる、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が挙げられる。

[0062] (i) の重合体としては、ペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)等の含フッ素環構造を有する単量体の単独重合体、該含フッ素環構造を有する単量体とテトラフルオロエチレン等の単量体との共重合体(特公昭63-18964号公報等を参照。)が挙げられる。(i i) の重合体としては、ペルフルオロ(アリルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブテニルビニルエーテル)等の少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素単量体を環化重合体、該含フッ素単量体とテトラフルオロエチレン等の単量体との共重合体(特開昭63-238111号公報、特開昭63-238115号公報等を参照。)が挙げられる。

[0063] 基体の形状がフィルムまたはシート状の場合、その厚さは、5~500 μm が好ましく、10~300 μm がより好ましく、100~300 μm が特に好ましい。基体の厚さが上記範囲の下限值以上であると基体の機械的強度に優れ、上記範囲の上限値以下であると基体の透明性に優れる。

[0064] 基体は、樹脂膜との密着性を向上させるためにその表面張力を上昇させる表面処理がなされていることが好ましい。

表面処理方法としては、コロナ放電処理、金属ナトリウム処理、機械的粗面化処理、エキシマレーザー処理等が挙げられ、中でも、コロナ放電処理が好ましい。

[0065] コロナ放電処理は、基体の製造ライン上にコロナ放電処理機を配置して逐次処理することが好ましい。処理条件は、基体の種類、および所望する処理の程度により選択され、0.1~10 kW程度の強度で、0.5~100 m^2 /分程度処理することが好ましい。

[0066] 基体の表面張力は、0.035 N/m以上が好ましく、0.04 N/m以上が特に好ましい。基体の表面張力が上記範囲の下限值以上であると、基体と樹脂膜との密着性が向上する。これはたとえば、表面処理を行うことによ

り、酸素官能基等が基体の表面に形成され、該基体側の官能基と、樹脂膜に含まれる第1の含フッ素共重合体に存在する水酸基等とが化学結合を形成して、基体と樹脂膜との密着性が向上するためと考えられる。

[0067] (樹脂膜)

第1および第2の態様における樹脂膜の厚さは1～5 μm が好ましく、1～4 μm がより好ましく、2～4 μm が特に好ましい。樹脂膜の厚さが上記範囲の下限値以上であると、日射反射率が優れ、上記範囲の上限値以下であると、樹脂膜が基体の曲げや伸びに対する追従性に優れる。

[0068] 基体がフィルムやシートである場合、通常その片面に樹脂膜が形成される。樹脂膜はその片面の全面に形成されてもよい。好ましくは、印刷法等により片面の一部分に樹脂膜が形成される。

樹脂膜が基体表面の一部分に形成される場合、樹脂膜の形状は特に限定されず、たとえば、文字、円形、楕円形、多角形等が挙げられる。

基体表面の総面積（基体がフィルム状やシート状である場合はその片面の面積）に対する樹脂膜の面積比率は、目的等に応じて適宜選択することができ、たとえば、10～95%が挙げられる。

また、樹脂膜は基材の少なくとも一方の面上に形成されていればよく、両面に形成されていてもよい。

[0069] 樹脂膜の日射反射率は、樹脂膜の厚さが1～5 μm の場合に、50%以上が好ましく、60%以上が特に好ましい。日射反射率の上限は特に制限されず、90%以下が好ましく、80%以下が特に好ましい。

[0070] (積層体の製造方法)

積層体の製造方法としては、基体上の少なくとも一部の領域に、前記含フッ素樹脂組成物を塗布して湿潤樹脂膜を形成する工程と、湿潤樹脂膜から液状媒体の少なくとも一部を除去して樹脂膜を形成する工程とを含む方法が挙げられる。

含フッ素樹脂組成物の塗布方法としては、グラビア印刷、スクリーン印刷、シルク等の印刷法；刷毛塗、スプレー塗布、ダイコーター等の塗布法等が

挙げられ。中でも印刷法が好ましく、グラビア印刷が特に好ましい。

[0071] 湿潤樹脂膜から液状媒体を除去する方法としては、加熱処理、減圧乾燥処理、減圧乾燥処理等が挙げられる。液状媒体の除去を加熱処理で行う場合、加熱温度は30～150℃が好ましく、60～120℃が特に好ましい。

湿潤樹脂膜からの液状媒体の除去量は特に制限されない。液状媒体の除去量はたとえば、含フッ素樹脂組成物に含まれる液状媒体の90質量%以上とすることができ、99質量%以上が特に好ましい。

湿潤樹脂膜からの液状媒体の除去は1回の処理で行ってもよく、複数回の処理で行ってもよい。

[0072] 積層体の製造方法は、必要に応じてその他の工程をさらに含んでもよい。たとえば、含フッ素樹脂組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤と第1の含フッ素重合体とを反応させて硬化物を形成する工程をさらに含んでもよい。硬化剤と第1の含フッ素重合体との反応条件は、硬化剤の種類等に応じて適宜選択すればよい。反応条件としては、たとえば60～150℃で2～30秒間の加熱処理が挙げられる。

また、含フッ素樹脂組成物が硬化剤を含まない場合、湿潤樹脂膜から液状媒体の除去した後、加熱溶融し、次いで冷却して樹脂膜を形成する工程をさらに含んでもよい。加熱溶融の条件は、第1の含フッ素重合体のガラス転移温度等に応じて適宜選択すればよい。たとえば、60～150℃の温度条件下で2～30秒間の加熱処理が挙げられる。これにより基体と樹脂膜との密着性が向上できる。

[0073] (膜構造建築物用膜材)

本発明における積層体は、膜構造建築物用膜材に適用できる。膜構造建築物は、単層または2層以上の膜構造建築物用膜材で構成される。膜構造建築物用膜材を重ねた全体の日射透過率が70%以下で涼しさを感じ始め、10%以下では暗さと寒さを感じる。

日射透過率の調整は、樹脂膜の面積等を適宜調整して膜構造建築物用膜材の日射反射率を調整することで行える。本発明においては樹脂膜の日射反射

率が高いため、印刷法等によって形成されるパターンの自由度が大きく、日射透過率及び日射反射率の自由度が増す。これにより意匠性に優れた膜構造建築物用膜材とすることができ、膜構造建築物内の環境制御と意匠性の両立がより容易に可能となる。また、日射透過率は、樹脂膜での反射と吸収により低減されるが、本発明では反射の寄与の方が多く、膜自体の温度の上昇や膜からの構造建築物内へ再放射が抑えられる。なお、日射透過率の調整は、フィルム自身に白色あるいは青色等の顔料を含有させたカラーフィルムの色の濃淡により調整することもできる。

[0074] 積層体全体の日射反射率（％）は、樹脂膜および基体の日射反射率（％）と樹脂膜の面積比率（％）とから、下式で算出される。

$$\begin{aligned} \text{(式)} \quad \text{積層体の日射反射率} = & (\text{樹脂膜の日射反射率}) \times (\text{樹脂膜の面積比率}) / 100 + (\text{基体の日射反射率}) \times (100 - \text{樹脂膜の面積比率}) / 100 \end{aligned}$$

たとえば、日射反射率４％の含フッ素樹脂フィルムの基体上に、含フッ素樹脂フィルムの表面積の７０％に樹脂膜を形成し、樹脂膜の日射反射率が６０％であった場合、積層体全体の日射反射率は４３．２％と計算される。

[0075] 積層体の構成の一例について、図面を参照しながら説明する。図１および２は膜構造建築物用膜材１０としての積層体の構成の一例を示す概略断面図である。図１は、含フッ素樹脂フィルムである基体１２の２つの面のうち、入射光２０が入射する側の面上に樹脂膜１４が形成されたトッププリント型の膜構造建築物用膜材１０の概略断面図である。図２は、含フッ素樹脂フィルムである基体１２の２つの面のうち、入射光２０が入射する側とは反対側の面上に樹脂膜１４が形成されたバックプリント型の膜構造建築物用膜材１０の概略断面図である。

実施例

[0076] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。なお、例４～９および１３～１６が実施例であり、例１～３、１０～１２および１７～２１が比較例である。

[0077] 使用した複合体粒子ペーストは、いずれも溶剤を含むペースト状の表面処理されたアルミニウム粒子のペーストであり、それぞれ以下のとおりである。複合体粒子を構成するアルミニウム粒子の種類およびその水面拡散面積、表面処理およびその被覆量、ならびに複合体粒子の水面拡散面積を表1に示す。なお、表面処理の被覆量はアルミニウム粒子100質量部に対する被覆量（質量部）である。

[0078] 複合体粒子ペースト（1）：商品名：5660NS、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（2）：商品名：BPA280PA、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（3）：商品名：BP280PA、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（4）：商品名：BPZ6370、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（5）：商品名：EMR-D5660、東洋アルミ社製

複合体粒子ペースト（6）：商品名：91-2343T、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（7）：商品名：WZA7670、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（8）：商品名：BPA6390、東洋アルミ社製
複合体粒子ペースト（9）：商品名：EMR-B5680、東洋アルミ社製

複合体粒子ペースト（10）：商品名：BP5640PA、東洋アルミ社製

複合体粒子ペースト（11）：商品名：BP4690PA、東洋アルミ社製

複合体粒子ペースト（12）：商品名：HR7000、旭化成ケミカルズ社製

また、表1中の7675NS、6390NS、5680NS、5640NSおよび4690NSは、いずれも東洋アルミ社製の複合体粒子ペーストの商品名である。

[0079]

[表1]

複合体粒子 ペースト		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
複合体粒子ペースト の固形分 (質量%)	アルミ ニウム 粒子	61	55.4	49.8	50	49.5	61	47	55	45	56	50	50
	種類	5660NS	5660NS	5660NS	5660NS	5660NS	7675NS	7675NS	6390NS	5680NS	5640NS	4690NS	不明
表面 処理	水面拡散面積 (cm^2/g)	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	19,500	19,500	27,000	26,000	16,000	40,000	不明
	種類	なし	架橋ア クリル	架橋ア クリル	架橋ア クリル	シリカ	架橋ア クリル	シリカ	架橋ア クリル	シリカ	架橋ア クリル	架橋ア クリル	架橋ア クリル
複合体粒子 水面拡散面積 (cm^2/g)	被覆量 (質量部)	-	4	12	25	15	3.3	10	6	6	12	12	4
		-	21,000	18,000	14,500	17,000	16,500	14,000	22,000	21,000	12,000	29,000	13,000

[0080] 実施例および比較例で得た積層体の評価方法は以下のとおりである。

(基体への密着性)

促進耐候性試験前後に、積層体の樹脂膜側にセロハンテープを貼り、5回セロハンテープを剥離した後の樹脂膜の状態を目視で確認し、下記基準にて評価した。

○(良好) : 樹脂膜の90%以上が残っていた。

△(可) : 樹脂膜の60%以上、90%未満が残っていた。

×(不可) : 樹脂膜の60%未満が残っていた。

[0081] (日射反射率)

積層体の日射反射率は、分光光度計(島津製作所社製、UV-3100PC)を用い、JIS R3106(1998年)「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に準拠して測定した。

日射反射率は、トッププリント曝露、バックプリント曝露のいずれについても基体側から光を照射して測定した。

日射反射率としては初期の値が、50%以上のものを合格とし、各種試験後の日射反射率維持率については80%以上を合格とした。

[0082] (85℃×85%RH 恒温恒湿試験)

積層体を85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽に1,000時間投入して試験した。試験前後の樹脂膜の日射反射率を測定し、下式にて日射反射率維持率を算出した。

日射反射率維持率 = 試験後の樹脂膜の日射反射率 / 試験前の樹脂膜の日射反射率

[0083] (80℃温浴蒸気結露試験)

23℃に保持された部屋に、水を満たしたバス(温度調整機付き温浴)を用意し、この上方に傾斜角21度で、積層体の樹脂膜側を配置し、温浴と積層体からなる密閉空間を作り水温を80℃に保持した。水蒸気は、積層体の樹脂膜にあたり、冷やされて結露し、再び80℃のバスに流れ落ちる。この80℃温浴蒸気結露試験を3日間実施した。試験前後の日射反射率維持率を測定した。

温浴蒸気結露試験においては、基体上の樹脂膜が試験中常に新鮮な水蒸気とその結露に暴露されることになり、恒温恒湿試験よりも過酷な試験条件である。

[0084] (促進耐候性試験)

J I S K 7 3 5 0 - 4 (2 0 0 8 年) に準拠したカーボンアークランプを備えたサンシャインウェザメータ (スガ試験機社製、3 0 0 サンシャインウェザメータ) を用い、5 , 0 0 0 時間の促進耐候性試験を行った。促進耐候性試験は、樹脂膜側から光が入射するトッププリント暴露、および基体側から光が入射するバックプリント暴露について行った。促進耐候試験後に、積層体の日射反射率および基体への密着性を測定した。

[0085] トッププリント暴露による劣化は樹脂膜の表層から始まる。水や酸等の浸入によりアルミニウム粒子が溶解すると、これらは外界から付与される水により流れ落ちるため、樹脂膜の表層がもろくなる。よって、トッププリント暴露による劣化としては、日射反射率低下が早めに観測されると共に、セロハンテープ剥離試験で樹脂膜の凝集破壊が生じる。

一方、バックプリント暴露の場合、樹脂膜に外界からの水が直接当たらないため、水が直接当たるトッププリント暴露の場合に比べてアルミニウム粒子の溶解は起こりにくいと考えられる。しかしながら、樹脂膜と基体との界面に、樹脂膜を透過することなく光が当たるため、樹脂膜のひび割れ等の劣化に加えて、界面の密着性が低下し、樹脂膜と基体とが剥離する場合がある。これらの劣化は、セロハンテープ剥離試験で界面剥離を生ずるか否かで評価することができる。

[0086] [例 1 ~ 2 1]

(含フッ素樹脂組成物の製造)

表 2 及び 3 に示す組成となるように、第 1 の含フッ素重合体の溶液、複合体粒子ペーストおよび液状媒体 (上欄に記載の量) を混合攪拌し、銀色のペーストを得た。さらに、粘度調節のために、トルエン / メチルエチルケトン (M E K) = 5 0 / 5 0 (質量比) の混合溶剤 (下欄に記載の量 : 6 0 g)

を添加して、3番ザーンカップ粘度が25秒の含フッ素樹脂組成物を得た。

なお、第1の含フッ素重合体の溶液としては「ルミフロン200MEK」
(商品名、旭硝子社製、固形分：60質量%、溶媒：MEK)を用いた。

[0087] (積層体の製造)

厚さ200 μ mのETFEフィルム(フルオンETFE 55AXP(旭硝子社製)をフィルム成形した。)に、150W・分/m²の処理密度で空気中にてコロナ放電処理を施した。この処理面(表面張力：0.054N/m)に前記含フッ素樹脂組成物を、乾燥後の厚さが3 μ mになるように、グラビア印刷法にて塗布して塗膜を形成した後、100℃で20秒間乾燥させて、基体であるETFEフィルム上に樹脂膜が形成された積層体を得た。

得られた積層体に関し、初期評価(基体への密着性、日射反射率)、信頼性試験(85℃×85%RH 恒温恒湿試験、80℃温浴蒸気結露試験、促進耐候性試験)をそれぞれ行った結果を表2および3に示す。

[0088]

[表2]

	複合体粒子 ペースト	種類	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
			(1)	(2)	(2)	(3)	(3)	(3)	(4)	(4)	(5)	(6)
配合	第1の含フッ素重合体の溶液 (g)		28.5	28.5	25.9	28.5	25.9	23.0	28.5	25.9	28.5	25.0
	媒体 (g)	トルエン／MEK=1/1	63.7	63.7	67.0	63.7	67.0	70.0	63.7	67.0	63.7	67.2
		トルエン／MEK=1/1	7.8	7.8	7.1	7.8	7.1	7.0	7.8	7.1	7.8	7.8
塗膜層	アルミニウム粒子の含有率 (質量%)		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	複合体粒子の含有率 (質量%)		31.2	28.1	25.3	24.2	21.7	20.8	21.7	18.9	23.4	26.6
			31.2	29.2	26.3	27.1	24.3	23.3	27.1	23.6	26.9	27.5
初期物性	第1の含フッ素重合体/アルミニウム粒子 (質量比率)		2.2	2.5	2.9	3.0	3.5	3.7	3.4	4.0	3.1	2.7
	基体への密着性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	日射反射率 (%)		68.8	66.5	64.1	62.1	61.5	59.4	54.3	52.3	63.3	58.7
信頼性試験	85℃×85%RH 恒温恒湿試験		78	100	98	98	100	100	98	100	100	100
	80℃温浴蒸気 結露試験		10	34	40	97	96	95	100	100	100	56
	トッププリント 暴露 促進耐候性試験	日射反射率維持率 (%)	30	82	84	86	85	86	90	90	92	70
		基体への密着性	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	バックプリント 暴露 促進耐候性試験	日射反射率維持率 (%)	65	88	86	88	88	88	90	92	96	82
		基体への密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

[0089]

[表3]

[illegible]

[0090] 本発明の含フッ素樹脂組成物を用いた例4～9および13～16の積層体は、日射反射率に優れ、いずれの信頼性試験においても日射反射率維持率に優れ、耐湿熱性にも優れていた。

一方、アクリル樹脂またはシリカが被覆されていないアルミニウム粒子を使用して得た例1の積層体は、いずれの信頼性試験においても日射反射率維持率が不十分であった。水面拡散面積が14,000 cm²/g未満の複合体粒子を使用して得た例17、18および21の積層体は、初期の日射反射率が低かった。水面拡散面積が27,000 cm²/gを超える複合体粒子を使用して得た例19および20の積層体は、80℃温浴蒸気結露試験および促進耐候性試験において十分な日射反射率維持率が達成できなかった。アクリル樹脂の含有量がアルミニウム粒子の100質量部に対して6質量部未満の複合体粒子を使用して得た例2、3、10～12および21の積層体は、80℃温浴蒸気結露試験において十分な日射反射率維持率が達成できなかった。

符号の説明

[0091] 10：積層体、12：基体、14：樹脂膜、20：入射光

産業上の利用可能性

[0092] 本発明の含フッ素樹脂組成物は、膜構造建築物用膜材の他、建築物外壁、屋根材、天窓、温室、アーケード、防水シート、建築用養生シート等の建築用部材に好適な樹脂膜を形成できる。本発明の積層体は、膜構造建築物用膜材の他、建築物外壁、屋根材、天窓、温室、アーケード、防水シート、建築用養生シート等の建築用部材に適用できる。

なお、2014年3月31日出願された日本特許出願2014-071593号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 下記複合体粒子と、含フッ素重合体と、液状媒体とを含むことを特徴とする含フッ素樹脂組成物。
- 複合体粒子：アルミニウム粒子の表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも1種で被覆された複合体粒子であって、アクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計が、アルミニウム粒子の100質量部に対して6～25質量部であり、かつ、水面拡散面積が14,000～27,000 cm²/gである複合体粒子。
- [請求項2] 前記含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体および水酸基を有する含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の含フッ素樹脂組成物。
- [請求項3] 前記複合体粒子の含有率が、固形分中の10～35質量%である、請求項1または2に記載の含フッ素樹脂組成物。
- [請求項4] 前記含フッ素重合体の含有率が、固形分中の90～65質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂組成物。
- [請求項5] 前記含フッ素重合体の前記アルミニウム粒子に対する質量比率が、1～4である、請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂組成物からなる、コーティング剤。
- [請求項7] 含フッ素重合体を含む基体上に、前記複合体粒子と前記含フッ素重合体とから樹脂膜を形成するための、請求項6に記載のコーティング剤。
- [請求項8] 含フッ素重合体を含む基体と、前記基体上の少なくとも一部の領域に配置される樹脂膜とを含み、前記樹脂膜が請求項1～5のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂組成物から形成された樹脂膜であることを

特徴とする積層体。

[請求項9] 前記基体の含フッ素重合体が、ビニルフルオリド重合体、ビニリデンフルオリド重合体、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオリドープロピレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体およびペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーテトラフルオロエチレン共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項8に記載の積層体。

[請求項10] 前記樹脂膜の厚さが1～5 μm である、請求項8または9に記載の積層体。

[請求項11] 前記基体の前記樹脂膜が配置される領域の表面張力が0.035 N/m以上である、請求項8～10のいずれか一項に記載の積層体。

[請求項12] 膜構造建築物用膜材である、請求項8～11のいずれか一項に記載の積層体。

[請求項13] 前記樹脂膜が印刷法で形成される、請求項8～12のいずれか一項に記載の積層体。

[請求項14] 含フッ素重合体を含む基体と、前記基体上の少なくとも一部の領域に配置された樹脂膜とを含み、

前記樹脂膜が下記被覆アルミニウム粒子と含フッ素重合体とから形成され、樹脂膜の厚さが1～5 μm 、樹脂膜の日射反射率が50%以上であることを特徴とする積層体。

被覆アルミニウム粒子：表面の一部または全部がアクリル樹脂およびシリカからなる群から選択される少なくとも1種で被覆されたアルミニウム粒子。

[請求項15] 前記被覆アルミニウム粒子におけるアクリル樹脂およびシリカの被覆量の合計が、アルミニウム粒子の100質量部に対して6～25質量部であり、かつ、水面拡散面積が14,000～27,000 cm²/gである、請求項14に記載の積層体。