

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4162261号  
(P4162261)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO9D 127/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 127/18	
<b>B32B 27/30</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/30	A
<b>CO9D 133/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/30	D
CO9D 133/02	(2006.01)	CO9D 133/10	
		CO9D 133/02	

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-506007	(73) 特許権者	イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年7月12日(1996.7.12)		アメリカ合衆国デラウェア州19898ウ
(65) 公表番号	特表平11-513052		イルミントン・マーケットストリート10
(43) 公表日	平成11年11月9日(1999.11.9)		07
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/011635	(74) 代理人	弁理士 特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開番号	W01997/003140		
(87) 国際公開日	平成9年1月30日(1997.1.30)	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
審査請求日	平成15年7月11日(2003.7.11)		
(31) 優先権主張番号	60/001, 128	(74) 代理人	弁理士 小田嶋 平吾
(32) 優先日	平成7年7月13日(1995.7.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用テトラフルオロエチレンコポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散液組成物であって、水媒体、 $380$  で  $1.5 \times 10^3$  から  $200 \times 10^3$  Pa・s の溶融粘度を示す少なくとも1種の溶融加工可能なフルオロポリマーを含む粒子、および熱重量分析で測定して  $340$  以下の分解温度を示す少なくとも1種のアクリルコポリマーを含む粒子を含有する分散液組成物。

【請求項2】

プライムコート、トップコート、そして任意に、上記プライマーと上記トップコートの上に位置する1つ以上の中間コートを含む少なくとも2つの層を有する被膜で覆われた基質を含む被覆品であって、上記トップコートおよび中間コートの少なくとも1つが請求の範囲第1項の分散液組成物から作られたものである被覆品。

【請求項3】

プライムコート、トップコート、そして任意に、上記プライマーと上記トップコートの上に位置する1つ以上の中間コートを含む少なくとも2つの層を有する被膜で覆われた基質を含む被覆品であって、上記プライムコートが接着促進剤と  $380$  で  $1.5 \times 10^3$  から  $200 \times 10^3$  Pa・s の溶融粘度を示す溶融加工可能なフルオロポリマーを含んでなり、該トップコートと中間コート(存在する場合)の少なくとも1つが溶融加工可能なフルオロポリマーと、熱重量分析で測定して  $340$  以下の分解温度を示す少なくとも1種のアクリルコポリマーを含有する被覆品。

【発明の詳細な説明】

本出願は、Huesmann他の名前で1995年7月13日付けで提出した表題が「Tetrafluoroethylene Copolymer Coating Composition」の暫定的米国特許出願番号60/001,128(これの開示は引用することによって本明細書に組み入れられる)の利点を請求するものである。

#### 発明の分野

本発明はフルオロポリマー分散液組成物の分野である。この組成物はいろいろな基質、特に調理用品に被膜を塗装する(apply coating)目的で使用可能である。

#### 発明の背景

各塗装でより厚い被膜厚を達成することを可能にしかつ被膜塗装中の焼き付けをより低い温度で行うことを可能にするコーティング用フルオロポリマー組成物が雑多な理由で望まれている。被膜厚に関係してか或は指定厚達成に要するパス(passes)数を少なくする点で肉持ち(build)がより高い方が明らかに有利である。鋳アルミニウム上の被膜は、そのアルミニウムが膨張して気泡が発生する可能性があることで空隙(エアポケット)が生じることから問題を起こす。被膜の焼き付けをより低い温度で行うことができるようになれば、そのような問題が軽減されることになる。

VaryおよびVassiliouは米国特許第4,118,537号の中でコーティング用液状組成物を開示しており、その組成物には、フルオロカーボンポリマーと、上記フルオロカーボンポリマーの融解温度より約150低い温度から上記フルオロカーボンポリマーのほぼ分解温度に至る範囲の温度で分解するポリマー(モノエチレン系不飽和モノマー類から作られた)が入っている。上記組成物はそれ以前に可能であったよりも濃密で空隙量が少なく向上した外観と浄化(cleaning)特性を有する被膜を形成すると開示されている。しかしながら、この文献には、どのようにすれば本分野の技術者がそのような被膜をより低い焼き付け温度で達成することができるかが教示されていない。

特開平01-016855号(1989)および特開平01-025506号(1989)には、テトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルから作られたコポリマー類の樹脂粒子を基とする水分散液組成物が開示されており、それぞれ、上記粒子の平均直径は0.3-1 $\mu$ mでありそして上記樹脂のMVは0.3-5 $\times 10^4$ ポイズまたは0.3-10 $\times 10^4$ ポイズである。上記文献には、MVがそこに詳述されている上限を越えると結果として表面の粗さがより大きくなって泥のような(mud)亀裂が生じる傾向があり、その結果として所望のフィルム厚を達成するのが困難になると教示されている。より厚いフィルムのコーティングを助長する目的で樹脂粒子サイズを大きくすることが意図されているが、粒子をより大きくすることに付随して起こる沈降を遅らせる目的で、上記分散液組成物の粘度を高くする必要がある。

上述した特許および特開の開示は引用することによって本明細書に組み入れられる。

上記コーティングにおける有用性の範囲を広げるにはより高い溶融粘度(MV)の樹脂を用いることができるようにするのが望ましい。例えば、MVがより高い塗膜は、使用温度(service temperature)が高くて垂直か或は傾斜度が高い表面でも下方に流れる傾向が低いであろう。

#### 発明の要約

本発明は分散液組成物を提供し、この組成物に、水媒体、溶融加工可能(melt-fabricable)テトラフルオロエチレンコポリマーの粒子、および熱重量分析で測定した時の分解温度が約340以下のアクリル(acrylic)コポリマー粒子を含有させる。本発明はまた上記分散液組成物から生じさせた被膜も提供する。

本発明は、更に、プライムコート(prime coat)、そしてプライマー(primer)として用いるに有用な分散液組成物も提供し、これらに、高い粘度を有する溶融加工可能テトラフルオロエチレンコポリマーを含有させる。

#### 詳細な説明

溶融加工可能フルオロポリマー粒子と分解温度が約340以下のアクリルコポリマー粒子を含有させた分散液組成物を用いると本質的に欠陥を含まない(defect-free)被膜をより低い焼き付け温度においてより短い焼き付け時間で生じさせることができ

10

20

30

40

50

ることを見い出した。本発明の分散液組成物にアクリルコポリマーを存在させると、驚くべきことに、滑らかで亀裂を含まない被膜を得る目的で以前に用いることができたMVよりも実質的に高いMVを有するフルオロポリマーを用いることが可能になる。加うるに、比較的高いMVを示す熔融加工可能フルオロポリマーを接着促進剤 (adhesion promoters) と協力させてプライムコートで用いることができそしてプライマーとして有用な分散液組成物で用いることができることも見い出した。

本発明の被覆品は、少なくとも2つの層(これらの層には、プライムコート、トップコート、そして任意に、上記プライマーと上記トップコートの間に位置する1つ以上の中間コートが含まれる)を有する被膜で覆われた基質を含む。上記トップコートおよび中間コートの少なくとも1つを、フルオロポリマーとアクリルポリマーを含有する分散液組成物で形成させる。本発明の分散液組成物で使用可能なフルオロポリマー類には、少なくとも2種類の完全フッ素置換モノマー類から作られたコポリマー類が含まれる。この完全フッ素置換モノマー類には、炭素原子数が2-8のパーフルオロオレフィン類、および式 $CF_2 = CFOR$ または $CF_2 = CFOR'OR$  [式中、-Rおよび-R'-は、独立して、炭素原子を1-8個有して完全にフッ素置換されている線状もしくは分枝アルキルおよびアルキレン基である]で表される完全フッ素置換ビニルエーテル類(FVE)から成る群に入るモノマー類の1つ以上が含まれる。好適な-R基は炭素原子を1-4個含む一方、好適な-R'-基は炭素原子を2-4個含む。本発明で用いるフルオロポリマー類には、これらに限定するものでないが、テトラフルオロエチレン(TFE)と少なくとも1種の共重合性モノマー[該フルオロポリマーの融点をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の融点よりも有意に低くしないほどの濃度]から作られた熔融加工可能コポリマー類のグループが含まれる。372で測定した熔融粘度(MV)が約 $0.5 \times 10^3$ から約 $200 \times 10^3 Pa \cdot s$ の範囲の上記コポリマー類を用いることができる。通常は、MVが約 $1 \times 10^3$ から $100 \times 10^3 Pa \cdot s$ の範囲のコポリマー類が好適である。通常は、MVが約 $10 \times 10^3$ から約 $80 \times 10^3 Pa \cdot s$ の範囲で少なくとも20,000サイクルのMIT曲げ寿命(flex life)を示すコポリマー類を用いる。このような曲げ寿命性能を示すコポリマー類は、高い応力亀裂抵抗(stress crack resistance)を示すことから、より高い耐久性およびより長い使用寿命を有するであろう。TFEと一緒に用いるコモノマー類には、例えば炭素原子数が少なくとも3のパーフルオロオレフィン類、およびFVEなどが含まれ得る。好適なFVEは、アルキル基の炭素原子数が1-3のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE、 $CF_2 = CFOR$ )類である。TFE/HFP、TFE/PAVEおよびTFE/HFP/PAVEの組み合わせが最も好適である。TFEのコポリマー類で用いるコモノマーの量は所望の特性および選択するコモノマーもしくはコモノマー類に伴って多様であることを本分野の技術者は理解するであろう。このコモノマーの量は、一般に、コポリマーの全重量を基準にして約2から約20重量%の範囲である。望まれる融点がより低い場合には、より高い濃度を用いてもよい。TFE/HFPジポリマーの場合のHFP濃度は典型的に約10から約16重量%の範囲である。TFE/PAVEジポリマーの場合のPAVE濃度はアルキル基の長さに伴って多様であり得る。PAVEがパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)の場合のPPVEの濃度は典型的に約2から約5重量%の範囲である。本発明の分散液組成物では、フルオロポリマー樹脂を実質的に球形の小型粒子、典型的には平均直径が約100から約500nm、通常は230-330nmの範囲の粒子として存在させる。少なくとも約1から約2ミル(25-50 $\mu m$ )のコーティング厚(coating thickness)において、泥のような亀裂が生じるのを最小限にして欠陥のないフィルムの形成を容易にするには、粒子サイズを少なくとも約230nmにするのが望ましい。満足される沈降安定性を示すコーティング調合物を製造するには、通常、粒子サイズを約330nm以内にするのが好適である。この上で考察した如きポリマー組成を有する上記フルオロポリマー樹脂粒子は、分散重合(時には乳化重合と呼ばれる)として知られる技術を用いて分散形態で直接製造可能である。所望サイズの粒子が入っているフルオロポリマー分散液は、フリーラジカルで開始させる水溶液重合において、重合の

10

20

30

40

50

初期段階で核を形成する粒子の数を管理することで製造可能である。これは、例えば P u n d e r s o n の米国特許第 3 , 3 9 1 , 0 9 9 号 ( 1 9 6 8 ) に示されているように、例えば重合開始前に導入しておく界面活性剤の量を若干のみにして開始後に界面活性剤を多量に添加することなどで達成可能である。任意に、1 番目に生じさせておいた小さい粒子サイズの分散液またはラテックスを 2 番目の重合で種晶として用いる種晶重合方法を利用することも可能である。標準的な分散重合を用いるか或は種晶重合を用いるかによって、粒子内のポリマー組成および/または分子量が異なるいろいろな粒子構造が達成され得る。分散重合技術は、例えば米国特許第 2 , 9 4 6 , 7 6 3 号 ( T F E / H F P ) および 3 , 6 3 5 , 9 2 6 号 ( T F E / P A V E )、および S I R H 3 1 0 ( T F E / H F P / P A V E ) などに例示されている。上述した米国特許および特開の開示は引用すること

10

によって本明細書に組み入れられる。  
本発明の分散液組成物の 1 つの態様では、フィルム形成剤 ( f i l m f o r m e r ) として機能するアクリルポリマーを用いる。「フィルム形成剤」を本明細書で用いる場合、これは、分散液に入っている液状媒体を蒸発させた時にアクリルポリマーが周囲温度またはそれ以上の温度でフィルムを容易に形成することを示す。このフィルム形成剤であるアクリルポリマーに低いガラス転移温度 (  $T_g$  ) を持たせるのが望ましく、例えば  $T_g$  が約 4 0 以下、より望ましくは 3 0 以下のアクリルポリマーが望ましい。また、このフィルム形成剤は上記フルオロポリマー樹脂粒子が融合して合着フルオロポリマーフィルムを形成した後に奇麗に分解して蒸発するのが望ましい。このような過程、即ち液体の蒸発、フィルム形成、フィルム形成剤の分解、そしてフルオロポリマー樹脂の融合は、商業的コーティング工程において、非常に速い速度で起こる。このアクリルポリマーは、以下に概略を示す如く測定した時、通常は約 3 8 0 以下、より好適には 3 4 0 以下の温度で分解する。アクリルポリマーにかさ高い側基、即ち水素以外の原子を少なくとも 2 原子、好適には少なくとも 4 原子有する側基を与えるモノマー単位を選択することによって、上記ポリマーの分解温度を低くするのが好ましい。アクリル酸ブチル ( B A )、メタアクリル酸ブチル ( B M A ) およびメタアクリル酸 ( M A A ) が、かさ高い側基を与えるモノマーの例である。適切なアクリルポリマーには B A もしくは B M A と M A A のコポリマー類が含まれる。このようなコポリマー類の場合、M A A の含有量を高くするに伴って  $T_g$  が上昇することから、この上に示した如き望ましい  $T_g$  値が得られるように M A A の含有量を低くすべきである。B M A と M A A のコポリマー類の場合の組成は B M A / M A A = 9 3 / 7 から 9 8 / 2 重量、通常は 9 5 / 5 から 9 7 / 3 の範囲であってもよい。B M A / M A A の名目上の組成を 9 6 / 4 重量にすると満足される結果が得られることを見出した。このようなアクリルコポリマーは、水分散液が得られる通常の水溶液重合方法で製造可能である。

20

30

本発明の分散液組成物をこの上に記述した如き溶融加工可能フルオロポリマーとアクリルポリマーで構成させる場合、この組成物に、上記 2 つの樹脂を一緒にした重量を基準にして一般にフルオロポリマー樹脂を約 7 5 から約 9 5 重量% およびアクリルポリマー樹脂を約 5 から約 2 5 重量% 含有させる。好適な割合は通常約 9 から約 1 4 重量% のフルオロポリマーと約 8 6 から約 9 1 重量% のアクリルポリマーである。

本発明のプライムコートには、一般に、接着促進剤とフルオロポリマーを含有させる。使用可能な接着促進剤には、ポリアミドイミド、ポリアリーレンスルフィドおよびポリエーテルスルホン樹脂の少なくとも 1 つが含まれる。ポリアミドイミドが好適であり、これを単独でか或は他の接着促進剤との組み合わせで用いる。そのような接着促進剤は商業的に入手可能である。高い溶融粘度を示すフルオロポリマーの被膜が全種類の金属基質、特に滑らかな金属に対して示す接着力は、成層 ( s t r a t i f i c a t i o n ) を化学的に誘発させる、即ちプライマー内に濃度勾配を生じさせると、有意に向上し得る。このような濃度勾配は米国特許第 5 , 2 3 0 , 9 6 1 号 ( T a n n e n b a u m ) およびそれに引用されている文献に記述されており、それらは全部引用することによって本明細書に組み入れられる。

40

本発明のプライムコートで使用可能なフルオロポリマーには、本技術分野で知られる如き

50

高分子量のポリテトラフルオロエチレン ( P T F E )、および米国特許第 5, 230, 961 ( T a n n e n b a u m ) に開示されている如き P T F E と熔融加工可能フルオロポリマーのブレンド物が含まれる。

本発明のプライムコートに好適なフルオロポリマーは、熔融加工不能 ( n o n - m e l t - f a b r i c a b l e ) T F E コポリマー ( 修飾 P T F E ) であり、ここで、上記コポリマーのコモノマー含有量は少なくとも約 0.001 重量% であり、標準比重 ( s t a n d a r d s p e c i f i c g r a v i t y ) ( S S G ) は少なくとも約 2.165 であり、そして MV は約  $1 \times 10^7$  から約  $1 \times 10^9$  P a . s の範囲である。典型的に、S S G は少なくとも約 2.180 で MV は約  $5 \times 10^7$  から約  $3 \times 10^8$  P a . s である。修飾用モノマーは、例えばパーフルオロブチルエチレン ( P F B E )、クロロトリフルオロエチレン ( C T F E )、炭素原子数が 3 - 8 のパーフルオロオレフィン類、または側基を分子に導入する他のモノマーなどであり得る。フッ素置換されているモノマー類には、式  $C F_2 = C F O R$  または  $C F_2 = C F O R' O R$  [ 式中、- R および - R' - は、それぞれ独立して、炭素原子を 1 - 8 個有して完全にフッ素置換されているか或はある程度フッ素置換されている線状もしくは分枝アルキルおよびアルキレン基である ] で表されるフッ素置換ビニルエーテル類 ( F V E ) から成る群に入るモノマー類が含まれる。好適な - R 基は炭素原子を 1 - 5 個含む一方、好適な - R' - 基は炭素原子を 2 - 4 個含む。完全にフッ素置換されているモノマー類が修飾用モノマーとして好適であり、それにはヘキサフルオロプロピレン ( H F P )、およびアルキル基の炭素原子数が 1 - 3 のパーフルオロ ( アルキルビニルエーテル ) ( P A V E ) が含まれる。

本発明のプライムコートではまた熔融加工可能フルオロポリマーも使用可能である。この上に記述したように MV が約  $15 \times 10^3$  から約  $200 \times 10^3$  P a . s の範囲の T F E コポリマー類を用いることができる。熔融加工可能な T F E コポリマーが唯一のフルオロポリマー成分である場合、その MV の範囲を好適には  $40 \times 10^3$  から少なくとも約  $100 \times 10^3$  P a . s にし、例えば MV を約  $40 \times 10^4$  P a . s にする。通常は、上記コモノマーに、アルキル基の炭素原子数が 2 - 3 の P A V E を含めて、コモノマー含有量を約 0.5 から約 5 重量% にする。このパラグラフに記述した如き熔融加工フルオロポリマーとこの上に記述した如き接着促進剤を含有させた分散液組成物が本発明の別の面である。

フルオロポリマーの割合を好適には約 8 : 1 から約 1 : 1 の範囲、より好適には約 6 : 1 から約 1.5 : 1 ( 重量 ) の範囲にする。

本発明の分散液組成物に、フルオロポリマーおよびアクリルもしくは接着促進剤に加えて、本組成物の貯蔵寿命、コーティング特性、および/または基質上の被膜特性を向上させる添加剤、例えば抗酸化剤、顔料、粘度改良剤、充填材、界面活性剤、流動調節剤、抗菌剤などを 1 種以上含めることも可能である。

#### 実施例

T F E のコポリマーが入っている生分散液 ( 重合させたままの ) の固体含有量測定を重量測定で行った、即ち乾燥前と後のサンプル重量を測定することで行った。生分散液に入っている粒子のサイズ ( R D P S ) を光子相関分光測定法 ( p h o t o n c o r r e l a t i o n s p e c t r o s c o p y ) で測定した。

生分散液を激しく攪拌することで凝集を起こさせ、液体を分離した後、乾燥を 150 の循環空気オープン内で約 72 時間行うことで、熔融加工可能 T F E コポリマー樹脂のサンプルを調製して、熔融粘度 ( M V )、コモノマー含有量および曲げ寿命を測定した。米国特許第 4, 380, 618 号 ( 引用することによって本明細書に組み入れられる ) に開示されている方法を用いて MV を 372 で測定した。同じ引用文献に開示されている方法を用いてフーリエ変換赤外分光測定を行うことで T F E コポリマー樹脂の P P V E 含有量を測定した。

生分散液を激しく攪拌することで凝集を起こさせ、液体を分離した後、乾燥を 150 の循環空気オープン内で約 72 時間行うことで、修飾 P T F E 樹脂のサンプルを調製して、標準比重 ( S S G )、熔融粘度 ( M V ) およびレオメーター ( r h e o m e t e r ) 圧力

の測定を行った。ASTM D - 4894の方法を用いてSSGを測定した。米国特許第4,837,267号(引用することによって本明細書に組み入れられる)に開示されている引張りクリープ(c r e e p)方法を用いてMVを380で測定した。ASTM D - 1457、セクション13.10の方法により、18.4重量%のIsopar(商標)G(Exxon)滑剤を用い、圧延比(reduction ratio)を1600:1にして、レオメーターの圧力を測定した。

曲げ寿命の測定ではASTM D - 2176に記述されている標準MIT折り畳み耐久試験機を用いた(MIT曲げ寿命)。冷水で急冷した圧縮成形フィルムを用いて測定を行った。フィルム厚を約0.008インチ(0.20mm)にした。曲げ寿命が長いことは、粘り強くて応力亀裂に抵抗を示すことの指示である。

安定化を受けさせた濃縮分散液の調製では、MarksおよびWhippleが米国特許第3,037,953号(引用することによって本明細書に組み入れられる)に開示している方法により、Triton(商標)X-100ノニオン界面活性剤(Union Carbide)を用いて生分散液を固体量が固体と液体の総量を基準にして約60重量%になるまで濃縮した。場合により、界面活性剤の濃度を所望レベルに調整する目的で界面活性剤を追加的に加えた。界面活性剤の濃度をPTFE固体の重量を基準にして重量%で表す。

アクリルコポリマーの場合の $T_g$ は、示差走査熱量計で加熱速度を10 /分にして測定した $T_g$ である。このアクリルコポリマーの分解を熱重量分析で特徴付けた。

以下の実施例に詳述する如き濃分散液を基準にしたプライマー調合物およびトップコート調合物からプライムコートとトップコートを有する被膜を生じさせた。アルミニウム基質の表面をアセトンで洗浄して油と汚れを除去した後、空気乾燥を行うか或は乾燥を150度F(66)で10分間行うことで、基質表面の調製を行った。噴霧を5-10 $\mu$ mの乾燥フィルム厚(DFT)が得られるように行うことでプライムコートの塗装を行った。次に、15-25 $\mu$ m DFTのトップコート厚が得られるようにトップコートの噴霧を行った。次に、このフィルムの焼き付けを300度F(149)で10分間行った後、高温焼き付けを750度F(399)の温度で10分間行うか或は716度F(380)の温度で15分間行った。以下に報告する試験の場合の全DFT値は0.9-1.2ミル(22.9-30.5 $\mu$ m)の範囲内であった。

この上に記述した如く被覆した基質に、下記の如き水処理後接着(post water adhesion)(PWA)試験を受けさせた。被覆基質を沸騰水に20分間浸漬する。作業者は、被膜に切り込みを基質に至るまで入れた後、指の爪でその被膜を引き剥がす試みを行う。被膜が基質から1cm以上離れるように引き剥がされ得る場合、そのような被膜はPWA試験に不合格であると見なす。被膜を1cmの距離まで引き剥がすことができない場合、そのような被膜はPWA試験に合格したと見なす。また、この上に記述した如く被覆した基質に接着に関するクロスハッチ(xハッチ)試験も受けさせた。ステンレス鋼製の型板を補助にして剃刀の刃を用い、フィルムを貫通して金属表面に至る傷を被覆サンプルに付けることで、約3/32インチ(2.4mm)離れて位置する平行な切口を11本生じさせる。この手順を、最初の切口に対して直角な方向で繰り返すことにより、100個の正方形から成る格子模様を生じさせた。この傷を付けた被覆サンプルを沸騰水に20分間浸漬した後、その沸騰水から取り出して、そのサンプルを急冷することなく室温に冷却した。次に、この傷を付けた領域の上に0.75x2.16インチ(1.9x5.5cm)の透明なテープ片(3Mブランド番号898)を、このテープの方向とこの上で傷を付けた線とが平行に位置するようにしてしっかりと押し付けた。次に、上記テープを迅速であるが急にぐいと引くことなく90°の角度で引き剥がす。新しいテープ片を用いて上記段階を第一段階の角度に対して90°の角度で繰り返し、そして次に、各場合とも新しいテープ片を用いて上記段階を先行段階の角度に対して90°の角度で更に2回繰り返す。この試験に合格するには、正方形100個の格子模様から正方形が全く取り除かれないことが必要である。

300度Fで焼き付けた後そして再び高温で焼き付けた後の両方で、泥のような亀裂およ

10

20

30

40

50

び他の欠陥を30×倍率の顕微鏡で見ることにより、コーティング品質の評価を行った。被膜の滑らかさを目で見た「オレンジ皮」外観の度合で判断した。

#### 実施例1 アクリルの合成

熱源と温度計と攪拌機を取り付けた反応槽に下記の成分を仕込むことを通して、メタアクリル酸ブチル(BMA)が96重量%でメタアクリル酸(MAA)が4重量%のアクリルポリマーが入っている水分散液を調製した。

部分	材料	重量部	
1	脱イオン水	3888.0	
	ラウリル硫酸ナトリウム(30%水溶液)	11.1	10
2	メタアクリル酸ブチル	3326.4	
	メタアクリル酸	138.7	
3	脱イオン水	679.2	
	ラウリル硫酸ナトリウム(30%水溶液)	60.5	
4	脱イオン水	176.2	20
	過硫酸アンモニウム	5.8	
5	脱イオン水	44.2	
	過硫酸アンモニウム	1.1	
6	脱イオン水	271.2	
	トリエタノールアミン	62.4	30
	<b>総量</b>	<b>8664.8</b>	

部分1を反応容器に仕込み、窒素で保護し(blanketed)、そして攪拌を継続しながら80に加熱した。部分4を加えた後、部分2および3を160分かけて加えた。部分5を加えて90分後に反応容器の内容物を30に冷却した。攪拌を継続しながら部分6を15分かけて加えた。その結果として生じた水分散液の固体含有量は40.7重量%であり、平均粒子サイズは148nmであり、 $T_g$ は28.6であり、そしてTGAで測定した時の最大分解率(maximum rate of decomposition)は325であった。

#### 実施例2

水ジャケットが付いていて(water-jacketed)直径に対する長さの比率が約1.5の円柱形で水容量が79重量部のステンレス鋼製反応槽を水平に位置させてパドル攪拌(paddle-stirrer)しながら、これに脱イオン水を52部仕込んだ。この反応槽を真空排気し、TFEでパージ洗浄した後、再び真空排気した。次に、この反応槽をエタンで加圧して圧力を6インチ水銀(152mmHg)にまで上昇させた。次に、この反応槽に残存する真空を用いてPPVEを0.67部吸い込ませた後、0.56部の水に0.002部のパーフルオロカプリル酸アンモニウム(C-8)界面活性剤と0.022部の濃水酸化アンモニウムが入っている溶液を吸い込ませた。次に、この反応槽を密封し、攪拌を50rpmで開始して、反応槽の温度を75に上昇させた。温度が7

10

20

30

40

50

5 で一定になった後、TFEを反応槽に加えて300psig(2.17MPa)の圧力を達成した。その後、過硫酸アンモニウム(APS)が0.20重量%入っている開始剤水溶液(新しく調製した)を0.88部ポンプ輸送した。これが完了した時点で、APSが0.2重量%と濃水酸化アンモニウムが1重量%入っている2番目の開始剤溶液の添加を0.011部/分の添加速度で開始した。反応槽の圧力が10psig(0.07MPa)降下することで示されるように重合が始まった(重合開始(kick-off))時点で、圧力が300psigで一定に維持されるように更にTFEを加えた。次に、PPVEを反応槽に0.0057部/分の輸送速度でポンプ輸送し、そしてTFEの供給速度が0.167部/分に制御されるように攪拌機を調整した。反応槽に添加されたTFEが3部になった後、この反応槽に、C-8が5.11重量%入っている水溶液を0.226部/分の添加速度で2.26部加えた。重合開始後に反応槽に添加されたTFEが20部になった後(131分後)、TFEと開始剤とPPVEの供給を止め、攪拌機を止めた後、反応槽の排気をゆっくり行いそして圧力が5psig(0.14MPa)以下になるまで窒素で清掃した。この反応槽を50℃に冷却した後、分散液を反応槽から排出させて貯蔵した。この生分散液の固体含有量は28.7重量%であり、RDPSは251nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $6.2 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、PPVE含有量は4.12重量%であった。この生分散液の一部を固体量が65.6重量%でTriton(商標)X-100が3.5重量%になるまで濃縮した。

10

#### 実施例3

PPVEの初期仕込みを0.79部にし、このPPVEの初期仕込みの後に仕込む溶液にC-8を入れず、温度を80℃にし、TFE添加後の圧力を380psig(2.72MPa)にし、反応槽に添加されたTFEが1部になった後にC-8溶液の添加を開始し、その溶液に入れるC-8の濃度を5.28重量%にし、重合中にポンプ輸送するPPVEの輸送速度を0.0048部/分にし、そしてTFE供給速度が0.16部/分に制御されるように攪拌機を調整する以外は、本質的に実施例2の手順を繰り返した。生分散液の固体含有量は27.7重量%でRDPSは295nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $5.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ でPPVE含有量は3.30重量%であった。この生分散液の一部を固体量が60.1重量%でTriton(商標)X-100が5.6重量%になるまで濃縮した。

20

#### 実施例4

重合中にポンプ輸送するPPVEの輸送速度を0.0057部/分にする以外は本質的に実施例3を繰り返した。生分散液の固体含有量は29.3重量%でRDPSは285nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $5.7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ でPPVE含有量は3.15重量%であった。この生分散液の一部を固体量が60.1重量%でTriton(商標)X-100が5.6重量%になるまで濃縮した。

30

#### 実施例5

PPVEの初期仕込みを0.51部にし、C-8と水酸化アンモニウムの初期溶液に入れるC-8の量を0.55部の水中0.0005部にし、温度を70℃にし、重合中に反応槽に添加するC-8溶液のC-8濃度を5.14重量%にし、そして重合中にポンプ輸送するPPVEの輸送速度を0.0040部/分にする以外は、本質的に実施例3の手順を繰り返した。重合開始後に添加されたTFEの量が20部になるまでの時間は145分であった。生分散液の固体含有量は28.7重量%でRDPSは259nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $6.3 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ でPPVE含有量は2.23重量%でMIT曲げ寿命は66755サイクルであった。この生分散液の一部を固体量が62.1重量%でTriton(商標)X-100が5.5重量%になるまで濃縮した。

40

#### 実施例6

PPVEの初期仕込みを0.23部にしそして重合中にポンプ輸送するPPVEの輸送速度を0.0019部/分にする以外は本質的に実施例5の手順を繰り返した。重合開始後に添加されたTFEの量が20部になるまでの時間は132分であった。生分散液の固体

50

含有量は28.2重量%でRDPSは248nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $8.7 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ でPPVE含有量は1.00重量%でMIT曲げ寿命は16271サイクルであった。この生分散液の一部を固体量が60.2重量%でTriton(商標)X-100が5.6重量%になるまで濃縮した。

#### 実施例7

実施例2で用いたのと同じ反応槽に脱イオン水を50部そして水中20%(重量/重量)のC-8溶液を0.012部仕込んだ。この反応槽を密封して攪拌を50rpmで開始した。次に、この反応槽を真空排気し、TFEでパージ洗浄した後、再び真空排気した。反応槽の温度を103に上昇させた後、PPVEを0.28部仕込んだ。温度を103で一定にしながら、HFPを反応槽に加えて410psig(2.93MPa)の圧力を達成した後、TFEを加えて最終圧力を600psig(4.24MPa)に持って行った。その後、APSが0.8重量%とKPSが0.8重量%入っている開始剤水溶液(新しく調製した)を0.110部/分の輸送速度で0.386部ポンプ輸送した。次に、この開始剤溶液の添加速度をこの過程の残りの間に0.0068部/分にまで下げた。反応槽の圧力が10psig(0.07MPa)降下することで示されるように重合が始まった(重合開始)時点で、圧力が600psig(4.24MPa)で一定に維持されるように更にTFEを加えた。反応槽に添加されたTFEが1部になった後、この反応槽に、C-8が6.25重量%入っている水溶液を0.227部/分の添加速度で2.27部添加した。反応槽に添加されたTFEが3部になった後、TFEの供給速度が0.1部/分に制御されるように攪拌機を速度を調整した。重合開始後に反応槽に添加されたTFEが全体で19部になった後(190分後)、TFEと開始剤の供給を止めた。攪拌を継続しながら反応槽を90に冷却した。次に、攪拌機を停止させ、反応槽の排気を1-2psigの圧力になるまで行った後、窒素で清掃した。この反応槽を50に冷却した後、分散液を反応槽から排出させて貯蔵した。この生分散液の固体含有量は32.2重量%であり、RDPSは288nmであった。このTFE/HFP/PPVEコポリマーのMVは $6.2 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、PPVE含有量は0.7重量%であり、そして測定HFP指数は3.35であった。BroおよびSandtが米国特許第2,946,763号(引用することによって本明細書に組み入れられる)が紹介したHFP指数は、コポリマーに入っているHFP含有量の赤外測定値である。PPVEに関するHFPIの補正は全く行わなかった。この生分散液の一部を固体量が61.0重量%でTriton(商標)X-100が5.4重量%になるまで濃縮した。

#### 実施例8

実施例2で用いた反応槽に脱イオン水を42部そして炭化水素ワックスを1.32部仕込んだ。この反応槽を65に加熱し、真空排気し、TFEでパージ洗浄した後、再び真空排気した。次に、この反応槽内の真空を用いて、この反応槽に、1.50部の水に0.0044部のC-8と0.0018部のメタノールが入っている溶液を吸い込ませた。次に、この反応槽を密封して攪拌を48rpmで開始して、反応槽の温度を90に上昇させた。温度が90で一定になった後、TFEを反応槽に加えて最終圧力である400psig(2.86MPa)を達成した。次に、この反応槽にPPVEを0.115部ポンプ輸送した。その後、APSが0.06重量%とDSPが4重量%入っている開始剤水溶液(新しく調製した)を反応槽に2.205部ポンプ輸送した。反応槽の圧力が10psig(0.07MPa)降下することで示されるように重合が始まった後、圧力が400psigで一定に維持されるように更にTFEを加えた。反応槽に添加されたTFEが3部になった後、C-8が5.0重量%入っている水溶液を反応槽に0.112部/分の添加速度で2.26部添加した。重合開始後に反応槽に添加されたTFEが全体で33部になった後(133分後)、TFEの供給を止め、圧力が175psig(1.31MPa)にまで降下するまで重合を継続した。次に、攪拌機を停止させ、反応槽の排気を行った後、80に冷却した。次に、この修飾PTFE分散液を反応槽から排出させて貯蔵した。この生分散液の固体含有量は45.5重量%であり、RDPSは253nm(PC5方法)であった。SSGは2.227であり、MVは $1.8 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、PPV

10

20

30

40

50

E含有量は0.21重量%であった。レオメーターの圧力は9751 psi (67.2 MPa)であった。この生分散液の一部を固体量が59.9重量%でTriton (商標) X-100が5.7重量%になるまで濃縮した。

#### 実施例 9

最終真空排気後に反応槽に吸い込ませる溶液にC-8を0.0551部、Triton (商標) X-100を0.00015部およびメタノールを0.0014部入れ、PPVEの仕込みを0.108部にし、そして重合中に反応槽にポンプ輸送するC-8溶液のC-8濃度を3.3重量%にする以外は、本質的に実施例8の手順を繰り返した。この修飾PTFE生分散液の固体含有量は45.5重量%であり、RDPSは150 nm (濁度方法)であった。SSGは2.219であり、MVは $8.0 \times 10^8$  Pa.sであり、PPVE含有量は 重量%であった。レオメーターの圧力は7827 psi (54.0 MPa)であった。この生分散液の一部を固体量が61.6重量%でTriton (商標) X-100が5.5重量%になるまで濃縮した。

10

#### 実施例 10

C-8と水酸化アンモニウムの初期溶液にC-8を0.116部入れそして重合中にC-8を全くポンプ輸送しない以外は本質的に実施例2の手順を繰り返した。生分散液の固体含有量は28.0重量%であり、RDPSは180 nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $7.3 \times 10^3$  Pa.sであり、PPVE含有量は4.0重量%であった。この生分散液の一部を固体量が59.8重量%でTriton (商標) X-100が4.6重量%になるまで濃縮した。

20

#### 実施例 11

本質的に実施例5の手順を繰り返した。RDPSは194 nmであった。このTFE/PPVEコポリマーのMVは $4.6 \times 10^3$  Pa.sであり、PPVE含有量は3.89重量%であった。

#### 実施例 12 プライマー調合物

プライマーコーティング調合物の調製を本技術分野で通常のブレンド技術を用いて行い、それを表1に要約する。水分散液として導入する材料(例えばフルオロポリマー、ポリアミドイミドなど)の場合に示す量は固体分量である。上記分散液を通して導入される水の量を単一の「水」見出し語の中に統合し、それに、いくらか添加する脱イオン水も含める。ポリアミドイミド分散液はVassiliouが米国特許第4,049,863号に開示した分散液であり、そしてウルトラマリンブルーはConcannonおよびRummelが米国特許第4,425,448号に開示したウルトラマリンブルーであり、それらの開示は両方とも引用することによって本明細書に組み入れられる。FEPと表示したフルオロポリマーは、一般的にBroおよびSandt [米国特許第2,946,763号(これは引用することによって本明細書に組み入れられる)]に従って水分散液として調製したHFPIが3.80でMVが $3.5 \times 10^3$  Pa.sのTFE/HFPコポリマーであり、これのRDPSは185 nmであり、そしてこれを固体量が55.5重量%でTriton (商標) X-100が4.6重量%になるように濃縮した。

30

表1 プライマー調合物

材料の量 (重量%)			材料	
P1	P2	P3		
3.41	5.89	6.73	ウルトラマリンブルー	
4.83	--	--	Afflair (商標) 顔料(EM Industries)	10
--	--	0.01	酸化亜鉛	
--	--	1.00	コロイド状シリカ [Ludox (商標) AM、デュポン社(DuPont)]	
5.16	--	--	修飾PTFE (実施例8)	
--	5.51	--	修飾PTFE (実施例9)	20
--	--	11.08	TFE/PPVEコポリマー(実施例5)	
3.53	--	--	FEPフルオロポリマー	
--	3.76	--	TFE/PPVEコポリマー(実施例11)	
5.63	6.00	4.86	ポリアミドイミド(AI-10、Amoco)	
0.24	0.25	0.25	Surfynol (商標) 440 (Air Products)	30
0.73	0.55	0.70	Triton (商標) X-100 (Union Carbide)	
67.57	68.52	66.44	水	
0.71	0.76	0.68	ジエチルエタノールアミン	
1.43	1.52	1.36	トリエチルアミン	
3.94	4.22	3.75	フルフリルアルコール	
2.81	3.00	3.15	N-メチル-2-ピロリドン	40

## 実施例13

トップコートコーティング調合物の調製を本技術分野で通常のブレンド技術を用いて行い、それを表2に要約する。水分散液として導入する材料の表示は実施例10のプライマーの場合と同様である。

表2 トップコート調合物

材料の量 (重量%)

T1	T2	T3	T4	材料	
0.79	2.08	2.10	--	Afflair (商標) 顔料	
--	0.17	0.08	--	ウルトラマリンブルー顔料	10
--	0.03	0.04	--	チャンネルブラック顔料	
--	--	--	41.01	TFE/PPVEコポリマー (実施例2)	
40.13	--	--	--	TFE/PPVEコポリマー (実施例3)	
--	41.42	--	--	TFE/PPVEコポリマー (実施例4)	
--	--	41.71	--	TFE/PPVEコポリマー (実施例5)	20
6.12	5.80	5.83	5.86	アクリルポリマー (実施例1)	
0.61	0.58	0.59	0.59	カプリル酸セリウム	
1.28	1.22	1.23	1.24	オレイン酸	
--	0.23	0.24	--	Surfynol (商標) 440	
--	--	<0.01	--	ポリナフタレンスルホン酸ナトリウム	
3.06	2.56	3.10	3.09	Triton (商標) X-100	30
2.54	1.58	1.60	2.44	ジエチレングリコールモノブチル エーテル	
37.58	38.90	38.52	38.16	水	
4.80	2.59	2.63	4.63	トリエタノールアミン	
3.10	2.32	2.35	2.99	芳香族炭化水素	40

## 実施例14

実施例12のプライマーP2 [0.3ミル(7 $\mu$ m)のDFT]の上に実施例13のトップコートT2 [0.7-0.9ミル(18-23 $\mu$ m)のDFT]を位置させることを用いて、この上に概略を示した如くアルミニウム基質の被覆を行った。被膜の焼き付け(乾燥)を149で10分間行った後の被膜を30 $\times$ 倍率で検査した結果、泥のような亀裂は全く検出されず、欠陥を含まないフィルムが観察された。更に、このフィルムの硬化を380で15分間行くと、光沢を有して滑らかな欠陥を含まないフィルムが得られ、このことは、低い分解温度を有するアクリルポリマーを用いることの利点を示している。上記被膜はPWAおよび接着に関するクロスハッチ試験に合格した。

## 対照A

トップコートT2のアクリルポリマーの代わりに39重量%のメタアクリル酸メチルと57重量%のアクリル酸エチルと4重量%のメタアクリル酸から作られていてTGAで測定して380-400の範囲の最大分解率を示すアクリルポリマーを用いる以外は実施例14を繰り返した。その被膜を30×倍率で検査した結果、泥のような亀裂は全く検出されず、欠陥を含まないフィルムが観察された。しかしながら、更に上記フィルムの硬化を380で15分間行くと、結果として、曇った外観を有して非常に粗いフィルムが生じた。被膜の焼き付け(乾燥)を149で10分間行った後の被膜を30×倍率で検査した結果、硬化段階中に被膜のはじきが起こった(crawled)ことが確認され、このことは、高い分解温度を有するアクリルポリマーを用いると欠陥が生じることを示している。

10

#### 実施例15

実施例12のプライマーP3[0.3ミル(7 $\mu$ m)のDFT]の上に実施例13のトップコートT3[0.7-0.9ミル(18-23 $\mu$ m)のDFT]を位置させることを用いて、この上に概略を示した如くアルミニウム基質に被覆を行った。その被膜を30×倍率で検査した結果、泥のような亀裂は全く検出されず、欠陥を含まないフィルムが観察された。更に、このフィルムの硬化を380で15分間行くと、光沢を有して滑らかな欠陥を含まないフィルムが得られ、このことは、低い分解温度を有するアクリルポリマーを高いMVを有する溶融加工可能フルオロポリマーと協力させて用いることの利点を示している。上記被膜はPWAおよび接着に関するクロスハッチ試験に合格した。

20

#### 実施例16

トップコートT3調合物およびプライマーP3調合物の両方で実施例5のTFE/PPVEコポリマーの代わりに実施例6のTFE/PPVEコポリマーを用いる以外は本質的に実施例15を繰り返した。その被膜を30×倍率で検査した結果、泥のような亀裂は全く検出されず、欠陥を含まないフィルムが観察された。更に、このフィルムの硬化を400で10分間行くと、光沢を有して滑らかな欠陥を含まない被膜が得られ、このことは再び、低い分解温度を有するアクリルポリマーを高いMVのフルオロポリマーと協力させて用いることの利点を示している。上記被膜はPWAおよび接着に関するクロスハッチ試験に合格した。

#### 実施例17

プライマーP1で実施例5のTFE/PPVEコポリマーの代わりに実施例8の修飾PFEとFEPフルオロポリマーの60:40(重量)ブレンド物を同様な量で用いる以外は実施例12のプライマー調合物P3を繰り返した。実施例4のTFE/PPVEコポリマーの代わりに実施例7のTFE/HFP/PPVEコポリマーを同様な量で用いる以外は実施例13のトップコート調合物P2を繰り返した。このような修飾プライマー調合物および修飾トップコート調合物を用いて、プライマー[0.3ミル(7 $\mu$ m)のDFT]の上にトップコート[0.7-0.9ミル(18-23 $\mu$ m)のDFT]を位置させることで、この上に概略を示した如くアルミニウム基質の被覆を行った。その被膜を30×倍率で検査した結果、泥のような亀裂は全く検出されず、欠陥を含まないフィルムが観察された。更に、このフィルムの硬化を380で15分間行くと、光沢を有して滑らかな欠陥を含まないフィルムが得られ、このことは、TFE/PPVEジポリマー以外の溶融加工可能フルオロポリマーも低い分解温度を有するアクリルポリマーと協力させて本発明の分散液組成物で利用可能であることを示している。上記被膜はPWAおよび接着に関するクロスハッチ試験に合格した。

30

40

#### 実施例18

実施例13のトップコート調合物T4をアルミニウム板に1.0ミル(25 $\mu$ m)のDFTで噴霧した後、空気乾燥させた。プライムコートを用いなかった。光学顕微鏡を用いて30×で被膜を検査した結果、滑らかな連続フィルムであることが確認され、泥のような亀裂が生じた様子は全く見られなかった。このフィルムの硬化を360で20分間行くと、欠陥を含まない滑らかなフィルムが生じた。トップコート調合物で実施例2のTFE/PPVEコポリマーの代わりに実施例10のTFE/PPVEコポリマーを同様な量で

50

用いる以外は上記手順を繰り返した。その被膜を30×倍率で検査した結果、フィルム全体に渡って泥のような亀裂が存在することが観察された。このフィルムの硬化を360で20分間行くと、泥のような亀裂が存在する結果として粗いフィルムがもたらされた。実施例10のコポリマーは本発明のより薄い被膜で用いる場合には有効であるが、この比較は、より厚いコーティング厚を達成しようとする時にはより大きな粒子サイズを有する実施例2のコポリマーを本発明の分散液組成物で用いるのが有利であることを示している。

#### 実施例19

実施例12のプライマーP1[0.3ミル(7 $\mu$ m)のDFT]の上に実施例13のトップコートT1[0.7-1.0ミル(18-25 $\mu$ m)のDFT]を位置させることを用いて、この上に概略を示した如くアルミニウム基質の被覆を行った。その被膜を30×倍率で検査した結果、泥のような亀裂は全く検出されず、欠陥を含まないフィルムが観察された。更に、このフィルムの硬化を380で15分間行くと、光沢を有して滑らかな欠陥を含まないフィルムが得られた。トップコート調合物で実施例3のTFE/PPVEコポリマーの代わりに実施例11のTFE/PPVEコポリマーを同様な量で用いる以外は上記手順を繰り返した。その被膜を30×倍率で検査した結果、フィルム全体に渡って泥のような亀裂が存在することが観察された。このフィルムの硬化を380で20分間行くと、泥のような亀裂が存在する結果として粗いフィルムがもたらされた。実施例11のコポリマーは本発明のより薄い被膜で用いる場合には有効であるが、この比較も再び、より厚いコーティング厚を達成しようとする時にはより大きな粒子サイズを有する実施例3のコポリマーを本発明の分散液組成物で用いるのが有利であることを示している。上記被膜はPWAおよび接着に関するクロスハッチ試験に合格した。

本発明の主な特徴及び態様は次のとおりである。

1. 分散液組成物であって、水媒体、380で約 $15 \times 10^3$ から約 $200 \times 10$  Pa $\cdot$ sの熔融粘度を示す少なくとも1種の熔融加工可能なフルオロポリマーを含む粒子、および熱重量分析で測定して340以下の分解温度を示す少なくとも1種のアクリルコポリマーを含む粒子を含有する分散液組成物。
2. 上記フルオロポリマーが完全フッ素置換されているテトラフルオロエチレンコポリマーを含む上記第1項の分散液組成物。
3. 上記フルオロポリマーが炭素原子を少なくとも3個有するパーフルオロオレフィン類および式 $CF_2 = CFOR$ または $CF_2 = CFOR'OR$ [式中、-Rおよび-R'-は、独立して、炭素原子を1-8個含んでいて完全にフッ素置換されている線状もしくは分枝アルキルおよびアルキレン基である]で表されるパーフルオロ(ビニルエーテル)類から成る群に入る少なくとも1種のコモノマーとテトラフルオロエチレンのコポリマーを含む上記第2項の分散液組成物。
4. 上記コモノマーがヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)またはパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)から成る群から選択される少なくとも1つを含む上記第3項の分散液組成物。
5. 上記アクリルコポリマーが約40以下のガラス転移温度を示す上記第1項の分散液組成物。
6. 上記アクリルコポリマーがメタアクリル酸ブチルとメタアクリル酸のコポリマーを含む上記第5項の分散液組成物。
7. 上記アクリルコポリマーがメタアクリル酸ブチルを約93重量%から約98重量%およびメタアクリル酸を約7重量%から約2重量%含む上記第6項の分散液組成物。
8. 分散液組成物であって、水媒体、接着促進剤、および380で約 $15 \times 10^3$ から約 $200 \times 10^3$  Pa $\cdot$ sの熔融粘度を示す少なくとも1種の熔融加工可能なフルオロポリマーを含む粒子を含有する分散液組成物。
9. 上記熔融粘度が380で約 $40 \times 10^3$ から約 $100 \times 10^3$  Pa $\cdot$ sの範囲である上記第8項の分散液組成物。
10. 上記フルオロポリマーが完全フッ素置換されているポリマーを含む上記第8項の分

10

20

30

40

50

散液組成物。

11．上記完全フッ素置換されているポリマーがテトラフルオロエチレンと少なくとも1種のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)のコポリマーを含む上記第10項の分散液組成物。

12．プライムコート、トップコート、そして任意に、上記プライマーと上記トップコートの上に位置する1つ以上の中間コートを含む少なくとも2つの層を有する被膜で覆われた基質を含む被覆品であって、上記トップコートおよび中間コートの少なくとも1つが上記第1項の分散液組成物から作られたものである被覆品。

13．上記トップコートと上記任意の中間コートが上記第1項の分散液組成物の1つ以上から作られたものである上記第8項の被覆品。

14．上記プライムコートが少なくとも1種の接着促進剤と380 で約 $1.5 \times 10^3$ から約 $200 \times 10^3$  Pa・sの溶融粘度を示す少なくとも1種の溶融加工可能なフルオロポリマーを含む上記第12項の被覆品。

15．上記プライムコートが接着促進剤と溶融加工不能なテトラフルオロエチレンコポリマーを含み、ここで、上記コポリマーが変性用モノマーを少なくとも約0.001重量%含んでいて少なくとも約2.165の標準比重を有しかつ380 で約 $1 \times 10^7$ から約 $1 \times 10^9$  Pa・sの範囲の溶融粘度を示す上記第12項の被覆品。

16．プライムコート、トップコート、そして任意に、上記プライマーと上記トップコートの上に位置する1つ以上の中間コートを含む少なくとも2つの層を有する被膜で覆われた基質を含む被覆品であって、上記プライムコートが接着促進剤と380 で約 $1.5 \times 10^3$ から約 $200 \times 10^3$  Pa・sの溶融粘度を示す溶融加工可能なフルオロポリマーを含む被覆品。

17．該フルオロポリマー粒子の平均直径が約100から約500 nmの範囲である上記第1または8項の分散液。

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 フライド, マイケル  
アメリカ合衆国ニュージャージー州08057-1910・ムアズタウン・イーストメイプルア  
ベニュー50
- (72)発明者 ヒューズマン, ピーター・ルイス  
アメリカ合衆国デラウェア州19803-4317ウilmington・カークロフトブルバード1  
103
- (72)発明者 オルソン, アラン・ハロルド  
アメリカ合衆国ウエストバージニア州26101-9218 パーカーズバーグ・ノースヒルズド  
ライブ157

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平05-043832(JP,A)  
特開平05-112690(JP,A)  
特表平06-501974(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D