



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102844388 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201080066166. 3

代理人 刘多益

(22) 申请日 2010. 12. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09D 127/18 (2006. 01)

2010-095255 2010. 04. 16 JP

C09D 123/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 10. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/073033 2010. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/129032 JA 2011. 10. 20

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 中野贵志 藤田智行 山本博志

森泽义富 代田直子

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

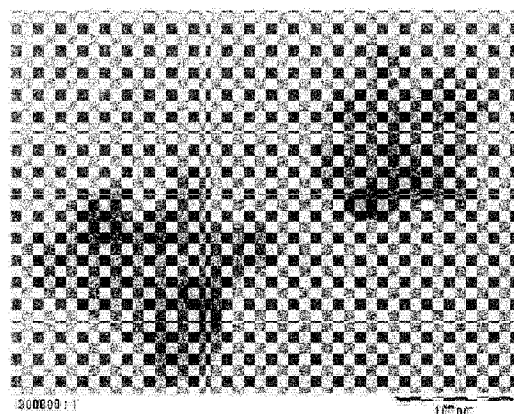
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 3 页

(54) 发明名称

涂布用组合物及其制造方法以及使用该涂布用组合物的涂膜的形成方法

(57) 摘要

本发明提供一种能通过涂布形成涂膜、且能在较低的温度下制造、含有包含基于乙烯和四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物的涂布用组合物及其制造方法,以及使用该涂布用组合物、能在较低的温度下实行的该含氟共聚物的涂膜的形成方法。该涂布用组合物含有具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物(ETFE)的微粒、以及在ETFE的熔点以下的温度下能溶解该ETFE的溶剂,其特征在于,所述ETFE微粒是从使ETFE溶解于所述溶剂而得的溶液中析出的微粒,并且分散在所述溶剂中。



1. 一种涂布用组合物,该涂布用组合物含有具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物的微粒、以及在所述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂,其特征在于,所述含氟共聚物的微粒是从使含氟共聚物溶解于所述溶剂而得的溶液中析出的微粒,并且分散在所述溶剂中。

2. 如权利要求1所述的涂布用组合物,其特征在于,所述溶剂的沸点为40℃以上210℃以下。

3. 如权利要求1或2所述的涂布用组合物,其特征在于,以下式(1)表示且根据汉森溶解度参数算出的所述溶剂对所述含氟共聚物的溶解指标(R)小于25;

$$R=4\times(\delta d-15.7)^2+(\delta p-5.7)^2+(\delta h-4.3)^2\cdots(1)$$

式(1)中, δd 、 δp 和 δh 分别表示汉森溶解度参数中的色散项、极性项和氢键项,单位均为(MPa)^{1/2}。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的涂布用组合物,其特征在于,构成所述含氟共聚物的基于四氟乙烯和乙烯以外的共聚单体的重复单元的比例在全部单体重复单元中为0.1~50摩尔%。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的涂布用组合物,其特征在于,所述含氟共聚物是具有选自羧酸基、酸酐基和酰卤基的至少一种基团的含氟共聚物。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的涂布用组合物,其特征在于,以在20℃下通过小角X射线散射法测得的平均粒径计,所述含氟共聚物的微粒的平均粒径在0.005~2μm的范围内。

7. 涂布用组合物的制造方法,其特征在于,包括:将具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物溶解于在所述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂,制成溶液的工序;以及在所述溶液中,使所述含氟共聚物以微粒的形式在所述溶剂中析出,将所述溶液制成由该微粒分散在所述溶剂中而得的分散液的工序。

8. 如权利要求7所述的涂布用组合物的制造方法,其特征在于,在40℃以上所述含氟共聚物的熔点以下的温度下进行所述溶解,通过冷却进行所述析出。

9. 涂膜的形成方法,其特征在于,包括:组合物涂布工序,该工序中,将权利要求1~6中任一项所述的涂布用组合物涂布于基材,形成含有溶剂的涂膜;以及溶剂除去工序,该工序中,从所述含有溶剂的涂膜中除去溶剂,制成不含溶剂的涂膜。

10. 如权利要求9所述的涂膜的形成方法,其特征在于,在低于所述含氟共聚物溶解于所述溶剂的温度的温度下,进行所述组合物涂布工序中的将所述涂布用组合物涂布于基材的步骤。

11. 如权利要求9或10所述的涂膜的形成方法,其特征在于,在0~350℃的温度下进行所述溶剂除去工序中的除去溶剂的步骤。

涂布用组合物及其制造方法以及使用该涂布用组合物的涂膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂布用组合物、其制造方法以及使用该涂布用组合物的涂膜的形成方法。

背景技术

[0002] 氟树脂由于耐溶剂性、低感应性、低表面能性、非粘接性、耐候性等优良,因此被用于无法使用通用塑料的各种用途。其中,乙烯/四氟乙烯共聚物(下面也称作 ETFE)的耐热性、难燃性、耐化学品性、耐候性、低摩擦性、低感应特性、透明性等优良,因此被用于耐热电线用被覆材料、化工厂用耐腐蚀配管材料、农业用塑料大棚用材料、模具用脱模膜等广泛领域。

[0003] 但是,ETFE 一般不溶于溶剂,无法通过溶液的涂布形成涂膜,因此作为 ETFE 的成形方法,除了下述专利文献那样的特殊情况以外,仅限于像挤出成形、注塑成形、粉体涂装等那样将 ETFE 热熔融后进行成形的方法。

[0004] 作为在基材上形成 ETFE 涂膜的方法,已知 ETFE 粉末的旋转熔融成形法和静电粉体涂装法等。但是,这些方法需要特殊的装置。而且,为了形成与基材密合、没有针孔、具有足够物性的涂膜,需要如上所述将 ETFE 熔融后进行成形,即需要加热至 ETFE 的熔点以上。因此,难以在 ETFE 的熔点以下发生变形的基材上形成 ETFE 涂膜。

[0005] 另一方面,有尝试获得 ETFE 的溶液的报道。例如根据专利文献 1、专利文献 2 和专利文献 3 的记载,将己二酸二异丁酯之类的高沸点的化合物和 ETFE 在 230°C 以上的高温下搅拌来溶解 ETFE 后,再剧烈搅拌并同时冷却,藉此得到 ETFE 悬浊液。接着,通过过滤分离 ETFE,再将 ETFE 分散于煤油和己二酸二异丁酯的混合溶剂,得到 ETFE 分散液。有记载称,将该分散液涂布于铜线,在 450°C 的高温下形成涂膜。但是,该方法中,ETFE 悬浊液的制备需要繁琐的操作,而且为了获得具有足够物性的 ETFE 被覆电线,需要高温处理的工序。

[0006] 此外,也有尝试以低分子量的三氟氯乙烯低聚物的油作为溶剂来获得 ETFE 溶液的报道(参照专利文献 4)。但是,该油的沸点高,难以干燥,因此难以用于 ETFE 涂膜的形成。而且,使用该油而得的 ETFE 分散液在室温附近没有流动性,无法用于涂膜的形成。

[0007] 因此,至今为止有关 ETFE 的涂膜形成的例子在实际操作层面并不容易实行,尚未知晓处理容易且在较低的温度下形成 ETFE 的涂膜的方法。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:美国专利第 2412960 号说明书

[0011] 专利文献 2:美国专利第 2448952 号说明书

[0012] 专利文献 3:美国专利第 2484483 号说明书

[0013] 专利文献 4:美国专利第 4933388 号说明书

发明内容

[0014] 发明所要解决的技术问题

[0015] 本发明是鉴于上述事实而完成的发明,其目的是提供一种能通过涂布形成涂膜、且能在较低的温度下制造、含有包含基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物的涂布用组合物及其制造方法,以及使用涂布用组合物、能在较低的温度下实行的该含氟共聚物的涂膜的形成方法。

[0016] 解决技术问题所采用的技术方案

[0017] 本发明提供具有以下构成的涂布用组合物及其制造方法以及使用该组合物的该含氟共聚物的涂膜的形成方法。

[0018] [1] 一种涂布用组合物,该涂布用组合物含有具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物的微粒、以及在所述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂,其特征在于,所述含氟共聚物的微粒是从使含氟共聚物溶解于所述溶剂而得的溶液中析出的微粒,并且分散在所述溶剂中。

[0019] [2] [1] 所述的涂布用组合物,其特征在于,所述溶剂的沸点为 40℃ 以上 210℃ 以下。

[0020] [3] [1] 或 [2] 所述的涂布用组合物,其特征在于,以下式 (1) 表示且根据汉森溶解度参数算出的所述溶剂对所述含氟共聚物的溶解指标 (R) 小于 25;

$$[0021] \quad R=4 \times (\delta d-15.7)^2+(\delta p-5.7)^2+(\delta h-4.3)^2 \cdots (1)$$

[0022] 式 (1) 中, δd 、 δp 和 δh 分别表示汉森溶解度参数中的色散项、极性项和氢键项,单位均为 (MPa)^{1/2}。

[0023] [4] [1] ~ [3] 中任一项所述的涂布用组合物,其特征在于,构成所述含氟共聚物的基于四氟乙烯和乙烯以外的共聚单体的重复单元的比例在全部单体重复单元中为 0.1 ~ 50 摩尔%。

[0024] [5] [1] ~ [4] 中任一项所述的涂布用组合物,其特征在于,所述含氟共聚物是具有选自羧酸基、酸酐基和酰卤基的至少一种基团的含氟共聚物。

[0025] [6] [1] ~ [5] 中任一项所述的涂布用组合物,其特征在于,以在 20℃ 下通过小角 X 射线散射法测得的平均粒径计,所述含氟共聚物的微粒的平均粒径在 0.005 ~ 2 μm 的范围内。

[0026] [7] 涂布用组合物的制造方法,其特征在于,包括:将具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物溶解于在所述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂,制成溶液的工序;以及在所述溶液中,使所述含氟共聚物以微粒的形式在所述溶剂中析出,将所述溶液制成由该微粒分散在所述溶剂中而得的分散液的工序。

[0027] [8] [7] 所述的涂布用组合物的制造方法,其特征在于,在 40℃ 以上所述含氟共聚物的熔点以下的温度下进行所述溶解,通过冷却进行所述析出。

[0028] [9] 涂膜的形成方法,其特征在于,包括:组合物涂布工序,该工序中,将 [1] ~ [6] 中任一项所述的涂布用组合物涂布于基材,形成含有溶剂的涂膜;以及溶剂除去工序,该工序中,从所述含有溶剂的涂膜中除去溶剂,制成不含溶剂的涂膜。

[0029] [10] [9] 所述的涂膜的形成方法,其特征在于,在低于所述含氟共聚物溶解于所述

溶剂的温度的温度下,进行所述组合物涂布工序中的将所述涂布用组合物涂布于基材的步骤。

[0030] [11][9] 或 [10] 所述的涂膜的形成方法,其特征在于,在 0 ~ 350℃ 的温度下进行所述溶剂除去工序中的除去溶剂的步骤。

[0031] 发明的效果

[0032] 通过本发明,能在较低的温度下制造包含基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的涂布用组合物。此外,通过使用本发明的涂布用组合物,能利用在较低的温度下进行涂布、干燥的简便的方法形成均质的涂膜。

[0033] 附图的简单说明

[0034] 图 1 是实施例 1 中制得的本发明的涂布用组合物所含有的 ETFE 微粒的透射型电子显微镜 (TEM) 照片 (30 万倍)。

[0035] 图 2 是由实施例 1 中制得的本发明的涂布用组合物得到的 ETFE 涂膜表面的光学显微镜照片 (50 倍)。

[0036] 图 3 是由比较例 1 中制得的涂布用组合物得到的 ETFE 涂膜表面的光学显微镜照片 (50 倍)。

[0037] 实施发明的方式

[0038] 下面对本发明的实施方式进行详细说明。

[0039] [涂布用组合物]

[0040] 本发明的涂布用组合物含有具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物的微粒、以及在所述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂,其特征在于,所述含氟共聚物的微粒是从使含氟共聚物溶解于所述溶剂而得的溶液中析出的微粒,并且分散在所述溶剂中。

[0041] 这里,本发明的涂布用组合物中的所述分散是指常温 (5℃ ~ 40℃)、常压 (0.1MPa) 条件下的性状。即,本发明的涂布用组合物在常温以上含氟共聚物的熔点以下的温度范围内具有溶解温度,在溶解温度以上是溶液状态的组合物,在常温常压下是分散状态的组合物。

[0042] (1) 含氟共聚物

[0043] 作为本发明的组合物中的含氟共聚物,只要是包含基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物即可,无其它特别限制。作为该含氟共聚物的例子,具体而言可例举以基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$:TFE) 的重复单元作为共聚物中的主要重复单元的 ETFE 等。这里,本说明书中所用的用语“ETFE”是以 TFE 和乙烯作为共聚物中的主要重复单元的含氟共聚物的总称,该含氟共聚物可以包含基于 TFE 和乙烯以外的共聚单体的重复单元作为共聚物的构成单元。

[0044] 作为本发明的 ETFE,可例举基于 TFE 的重复单元 / 基于乙烯的重复单元的摩尔比较好为 70/30 ~ 30/70、更好为 65/35 ~ 40/60、最好为 65/35 ~ 45/55 的 ETFE。

[0045] 本发明的 ETFE 中,为了对所得的共聚物附加各种功能,较好是除了 TFE 和乙烯以外还包含基于除此之外的共聚单体 (comonomer) 的重复单元。作为该共聚单体,可例举 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等氟乙烯类 (但不包括 TFE); $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 等氟丙烯类; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等碳数为 2 ~ 12

的具有氟烷基的（多氟烷基）乙烯类； $R^f(OCFXCF_2)_mOCF=CF_2$ （式中， R^f 表示碳数为1~6的全氟烷基、X表示氟原子或三氟甲基、m表示0~5的整数）等全氟乙烯基醚类； $CH_3OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 或 $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 等具有能容易地转化成羧酸基或磺酸基的基团的全氟乙烯基醚类；丙烯等碳数为3个的C3烯烃、丁烯、异丁烯等碳数为4个的C4烯烃、4-甲基-1-戊烯、环己烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等烯烃（但不包括乙烯）类；乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类；乙酸烯丙酯等烯丙酯类；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、聚氧乙烯乙烯基醚、2-氨基乙基乙烯基醚、缩水甘油基乙烯基醚等乙烯基醚类；（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸2-羟基乙酯、（甲基）丙烯酸4-羟基丁酯、（甲基）丙烯酸2-氨基乙酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、（甲基）丙烯酸3-（三甲氧基硅烷基）丙酯、（甲基）丙烯酸3-（三乙氧基硅烷基）丙酯等（甲基）丙烯酸酯类；（甲基）丙烯酰胺、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺等（甲基）丙烯酰胺类；丙烯腈等含氰基单体类；异戊二烯、1,3-丁二烯等二烯类；氯乙烯、偏氯乙烯等氯代烯烃类；马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等含羧酸酐的乙烯基化合物等。这些共聚单体可以单独使用或2种以上组合使用。

[0046] 上述ETFE含有这些基于TFE和乙烯以外的共聚单体的重复单元时，其含有比例在ETFE的全部单体重复单元中较好为0.1~50摩尔%，更好为0.1~30摩尔%，最好为0.1~20摩尔%。本发明的涂布用组合中所用的ETFE中，基于TFE和乙烯以外的共聚单体的重复单元的含量如果在该范围内，则不会有损基本仅由TFE和乙烯构成的ETFE所具有的特性，能赋予很高的溶解性、拒水性、拒油性、交联性、对基板的粘接性等功能。

[0047] 从对基板的粘接性的角度来看，本发明的涂布用组合中所用的ETFE较好是在分子结构内具有对基材有粘接性的官能团。该官能团可以位于ETFE的分子末端、侧链或主链中的任何位置。该官能团在ETFE中可以单独使用，也可以2种以上并用。对基材有粘接性的官能团的种类、含量可根据涂布涂布用组合物的基材的种类、形状、用途、所要求的粘接性、粘接方法、官能团引入方法等来适当选择。

[0048] 作为上述对基材有粘接性的官能团，具体而言可例举选自羧酸基、1分子中的2个羧基脱水缩合而得的残基（下面称作酸酐基）、羟基、磺酸基、环氧基、氰基、碳酸酯基、异氰酸酯基、酯基、酰胺基、醛基、氨基、水解性硅烷基、碳-碳双键、醚基和酰卤基（ $-COX$ ；X为氟、氯、溴或碘）的至少1种。

[0049] 上述羧酸基是指羧基及其盐（ $-COOM^1$ ； M^1 为能与羧酸形成盐的金属原子或原子团），磺酸基是指磺基及其盐（ $-SO_3M^2$ ； M^2 为能与磺酸形成盐的金属原子或原子团）。上述官能团中，特别好是选自羧酸基、酸酐基、羟基、环氧基、碳酸酯基、水解性硅烷基、碳-碳双键和酰卤基的至少1种。最好是选自羧酸基、酸酐基和酰卤基的至少1种。该官能团可以在含氟共聚物的1分子中存在2种以上不同种类的官能团，或者也可以在1分子中存在2个以上的官能团。

[0050] 作为向ETFE中引入具有粘接性的官能团（下面也称作“粘接性官能团”）的方法，可例举(i)在ETFE聚合时，将具有粘接性官能团的能共聚的单体和其它原料单体一起进行

共聚的方法；(ii) 利用聚合引发剂、链转移剂等聚合时在聚合时向 ETFE 的分子末端引入粘接性官能团的方法；(iii) 使具有粘接性官能团和能进行接枝化的官能团的化合物（接枝化合物）接枝于 ETFE 的方法等。这些引入方法可以单独使用或适当组合使用。考虑到耐久性时，较好是通过上述 (i) 和 / 或 (ii) 的方法制成的 ETFE，更好是以日本专利特开 2004-238405 中记载的制造条件通过上述 (i) 的方法制成的 ETFE。

[0051] 对于上述粘接性官能团以外的根据需要引入的具有各种功能的官能团，可以通过与引入上述粘接性官能团的方法同样的方法引入至 ETFE。

[0052] 本发明的涂布用组合物中，作为上述具有基于乙烯的重复单元和基于 TFE 的重复单元的含氟共聚物，可以使用使该含氟共聚物的制备中必需的单体即乙烯和 TFE 以及任意的共聚单体通过常规方法共聚而得的含氟共聚物，也可以使用市售品。作为该含氟共聚物：ETFE 的市售品，具体而言可例举旭硝子株式会社（旭硝子社）制：Fluon（注册商标）ETFE 系列、Fluon（注册商标）LM-ETFE 系列、Fluon（注册商标）LM-ETFE AH 系列，大金工业株式会社（ダイキン工業社）制：NEOFロン（注册商标），丹尼昂公司（Dyneon）制：Dyneon（注册商标）ETFE，杜邦公司（DuPont）制：Tefzel（注册商标）等。

[0053] 本发明的涂布用组合物中可以单独含有这些含氟共聚物中的 1 种，或者也可以同时含有这些含氟共聚物中的 2 种以上。

[0054] 本发明的涂布用组合物中，上述含氟共聚物以微粒的形式以分散在下述溶剂中的状态存在。这里，含氟共聚物的微粒是从使该含氟共聚物溶解于下述溶剂而得的溶液中析出的微粒。本发明中，含氟共聚物的微粒的平均粒径以在 20℃ 下通过小角 X 射线散射法测得的平均粒径计，较好为 0.005 ~ 2 μm，更好为 0.005 ~ 1 μm，最好为 0.01 ~ 0.5 μm。本发明的涂布用组合物中，含氟共聚物的微粒的平均粒径如果在上述范围内，则能形成均质且透明性、平坦性、密合性优良的涂膜。如无特别限定，本说明书中，平均粒径是指平均一次粒径。

[0055] 本发明的涂布用组合物中的含氟共聚物的含量可根据作为目标的成形物的膜厚而适当改变。从成形性的角度来看，含氟共聚物的含量相对于组合物的总量较好为 0.05 ~ 40 质量%，更好为 0.1 ~ 30 质量%。上述含量如果在该范围内，则粘度、干燥速度、膜的均一性等处理性优良，能形成由含氟共聚物构成的均质的涂膜。

[0056] (2) 溶剂

[0057] 本发明的涂布用组合物含有上述含氟共聚物的微粒以及溶剂。本发明的涂布用组合物中所用的溶剂是在上述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂，而且是在使含氟共聚物的微粒从将含氟共聚物溶解于上述溶剂而得的溶液中析出时、至少在常温常压下能使该微粒以分散状态存在的溶剂。

[0058] 作为本发明的溶剂，可例举符合上述条件的范围内的各种溶剂。这里，因为所用的溶剂符合上述条件，所以该溶剂所具有的极性较好是在某个特定范围内。本发明中采用以下方法，基于汉森溶解度参数 (Hansen solubility parameters) 选择符合上述条件的溶剂作为具有某个特定范围的极性的溶剂。

[0059] 汉森 (Hansen) 溶解度参数是将由希尔德布兰德 (Hildebrand) 引入的溶解度参数分割成色散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 三个成分，在三维空间内表示的参数。色散项 δ_d 表示色散力的效果，极性项 δ_p 表示偶极子间力的效果，氢键项 δ_h 表示氢键力的效果。

[0060] 汉森溶解度参数的定义和计算记载于查尔斯·汉森 (Charles M. Hansen) 著, 汉森溶解度参数: 用户手册 (Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook) (CRCpress, 2007年)。此外, 通过使用计算机软件汉森溶解度参数实践 (Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)), 对于文献值等未知的溶剂, 也可以根据其化学结构简便地推算出汉森溶解度参数。作为本发明的溶剂, 使用 HSPiP 第 3 版, 对于已录入数据库的溶剂, 使用其值来选定所用的溶剂, 对于未录入数据库的溶剂, 使用推算值来选定所用的溶剂。

[0061] 一般来说, 特定的聚合物的汉森溶解度参数可通过溶解度试验来确定, 该溶解度试验是使该聚合物的样品溶解于汉森溶解度参数已经确定的多种不同的溶剂中, 测定溶解度。具体而言, 上述溶解度试验中使用的溶剂中, 找出满足溶解该聚合物的溶剂的三维点全部包在球的内侧、不溶解该聚合物的溶剂的点位于球的外侧这一条件的球 (溶解度球), 将该球的中心坐标作为该聚合物的汉森溶解度参数。

[0062] 这里, 例如上述聚合物的汉森溶解度参数的测定中未使用的某种其它溶剂的汉森溶解度参数为 $(\delta d, \delta p, \delta h)$ 时, 如果该坐标表示的点包在上述聚合物的溶解度球的内侧, 则可以认为该溶剂溶解上述聚合物。另一方面, 如果该坐标点位于上述聚合物的溶解度球的外侧, 则可以认为该溶剂不能溶解上述聚合物。

[0063] 本发明中, 利用上述汉森溶解度参数, 以在涂布用组合物所含有的含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物、在室温下以微粒的形式分散该含氟共聚物的最佳溶剂二异丙基酮为基准, 可以使用距其汉森溶解度参数的坐标 (15.7, 5.7, 4.3) 有一定距离的溶剂组作为优选溶剂。

[0064] 即, 将以下式 (1) 表示且根据汉森溶解度参数算出的值 R 作为对上述含氟共聚物: ETFE 的溶解指标。

$$[0065] \quad R = 4 \times (\delta d - 15.7)^2 + (\delta p - 5.7)^2 + (\delta h - 4.3)^2 \dots (1)$$

[0066] 式 (1) 中, δd 、 δp 和 δh 分别表示汉森溶解度参数中的色散项、极性项和氢键项, 单位均为 $(\text{MPa})^{1/2}$ 。

[0067] 本发明的溶剂的使用该溶剂的汉森溶解度参数坐标 $(\delta d, \delta p, \delta h)$ 通过上式 (1) 算出的溶解指标 (R) 较好是小于 25, 更好是小于 16, 最好是小于 9。具有上式 (1) 表示的 R 在该范围内的汉森溶解度参数的溶剂与含氟共聚物的亲合性高, 溶解性和微粒的分散性高。

[0068] 本发明的溶剂既可以是由 1 种化合物构成的溶剂, 也可以是 2 种以上化合物的混合溶剂, 通过上式 (1) 根据汉森溶解度参数算出的 R 的值可以作为含氟共聚物的溶解指标。例如使用混合溶剂时, 根据所用的溶剂的混合比 (体积比) 求出平均汉森溶解度参数, 使用该平均汉森溶解度参数作为汉森溶解度参数, 可以算出上述溶解指标 (R)。

[0069] 从处理性和涂布后的溶剂除去性的角度来看, 本发明的溶剂的沸点较好为 210°C 以下, 更好为 200°C 以下, 最好为 180°C 以下。溶剂的沸点如果过低, 则例如在涂布组合物后的溶剂的蒸发除去 (下面也称作干燥) 时存在容易产生气泡等问题, 因此较好为 40°C 以上, 更好为 55°C 以上, 特别好为 80°C 以上。

[0070] 作为满足上述条件的溶剂, 可以优选例举碳数 3 ~ 10 的酮类、酯类、碳酸酯类、醚类等, 更优选例举碳数 5 ~ 9 的酮类、酯类。作为具体例, 可例举甲基乙基酮、2-戊酮、

甲基异丙基酮、2-己酮、甲基异丁基酮、频哪酮、2-庚酮、4-庚酮、二异丙基酮、异戊基甲基酮、2-辛酮、2-壬酮、二异丁基酮、2-甲基环己酮、3-甲基环己酮、4-乙基环己酮、2,6-二甲基环己酮、3,3,5-三甲基环己酮、异佛尔酮、(-)-莠酮、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸仲丁酯、甲酸叔丁酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、甲酸己酯、甲酸环己酯、甲酸庚酯、甲酸辛酯、甲酸-2-乙基己酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、乙酸环己酯、乙酸庚酯、乙酸辛酯、乙酸-2-乙基己酯、乙酸-2,2,2-三氟乙酯、乙酸-2,2,3,3-四氟丙酯、乙酸-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙酯、乙酸-2,2-双(三氟甲基)丙酯、乙酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、乙酸-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯、乙酸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己酯、乙酸-4,4,5,5,6,6,7,7,7-九氟庚酯、乙酸-7,7,8,8,8-五氟辛酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丙酸仲丁酯、丙酸叔丁酯、丙酸戊酯、丙酸异戊酯、丙酸己酯、丙酸环己酯、丙酸庚酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸仲丁酯、丁酸叔丁酯、丁酸戊酯、丁酸异戊酯、丁酸己酯、丁酸环己酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、异丁酸丙酯、异丁酸异丙酯、异丁酸丁酯、异丁酸异丁酯、异丁酸仲丁酯、异丁酸叔丁酯、异丁酸戊酯、异丁酸异戊酯、异丁酸己酯、异丁酸环己酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸异丙酯、戊酸丁酯、戊酸异丁酯、戊酸仲丁酯、戊酸叔丁酯、戊酸戊酯、戊酸异戊酯、异戊酸甲酯、异戊酸乙酯、异戊酸丙酯、异戊酸异丙酯、异戊酸丁酯、异戊酸异丁酯、异戊酸仲丁酯、异戊酸叔丁酯、异戊酸戊酯、异戊酸异戊酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸异丙酯、己酸丁酯、己酸异丁酯、己酸仲丁酯、己酸叔丁酯、庚酸甲酯、庚酸乙酯、庚酸丙酯、庚酸异丙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、壬酸甲酯、环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷羧酸丙酯、环己烷羧酸异丙酯、环己烷羧酸-2,2,2-三氟乙酯、琥珀酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、戊二酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸异丙酯、三氟乙酸丁酯、三氟乙酸异丁酯、三氟乙酸仲丁酯、三氟乙酸叔丁酯、三氟乙酸戊酯、三氟乙酸异戊酯、三氟乙酸己酯、三氟乙酸庚酯、三氟乙酸辛酯、三氟乙酸-2-乙基己酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、乙酸-2-丙氧基乙酯、乙酸-2-丁氧基乙酯、乙酸-2-戊氧基乙酯、乙酸-2-己氧基乙酯、1-乙氧基-2-乙酰氧基丙烷、1-丙氧基-2-乙酰氧基丙烷、1-丁氧基-2-乙酰氧基丙烷、1-戊氧基-2-乙酰氧基丙烷、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-乙氧基丁酯、乙酸-3-丙氧基丁酯、乙酸-3-丁氧基丁酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基丁酯、乙酸-3-乙氧基-3-甲基丁酯、乙酸-3-丙氧基-3-甲基丁酯、乙酸-4-甲氧基丁酯、乙酸-4-乙氧基丁酯、乙酸-4-丙氧基丁酯、乙酸-4-丁氧基丁酯、五氟苯甲酸甲酯、五氟苯甲酸乙酯、3-(三氟甲基)苯甲酸甲酯、3,5-双(三氟甲基)苯甲酸甲酯、苯甲酸-2,2,2-三氟乙酯、苯甲酸-2,2,3,3-四氟丙酯、苯甲酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯、苯甲酸-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙酯、苯甲酸-2,2-双(三氟甲基)丙酯、苯甲酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、苯甲酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、苯甲酸-2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、碳酸双(2,2,3,3-四氟丙基)酯、四氢呋喃、五氟苯甲醚、3,5-双(三氟甲基)苯甲醚等。这些溶剂都是由上式(1)算出的R小于25的溶剂。

[0071] 其中,作为本发明的溶剂的更优选的化合物,具体可例举以下化合物。

[0072] 甲基乙基酮、2-戊酮、甲基异丙基酮、2-己酮、甲基异丁基酮、频哪酮、2-庚

酮、4-庚酮、二异丙基酮、异戊基甲基酮、2-辛酮、2-壬酮、二异丁基酮、4-乙基环己酮、3,3,5-三甲基环己酮、异佛尔酮、甲酸异丙酯、甲酸异丁酯、甲酸仲丁酯、甲酸叔丁酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、甲酸己酯、甲酸庚酯、甲酸辛酯、甲酸-2-乙基己酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、乙酸环己酯、乙酸庚酯、乙酸辛酯、乙酸-2-乙基己酯、乙酸-2,2,2-三氟乙酯、乙酸-2,2,3,3-四氟丙酯、乙酸-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙酯、乙酸-2,2-双(三氟甲基)丙酯、乙酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丙酸仲丁酯、丙酸叔丁酯、丙酸戊酯、丙酸异戊酯、丙酸己酯、丙酸环己酯、丙酸庚酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸仲丁酯、丁酸叔丁酯、丁酸戊酯、丁酸异戊酯、丁酸己酯、丁酸环己酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、异丁酸丙酯、异丁酸异丙酯、异丁酸丁酯、异丁酸异丁酯、异丁酸仲丁酯、异丁酸叔丁酯、异丁酸戊酯、异丁酸异戊酯、异丁酸己酯、异丁酸环己酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸异丙酯、戊酸丁酯、戊酸异丁酯、戊酸仲丁酯、戊酸叔丁酯、戊酸戊酯、戊酸异戊酯、异戊酸甲酯、异戊酸乙酯、异戊酸丙酯、异戊酸异丙酯、异戊酸丁酯、异戊酸异丁酯、异戊酸仲丁酯、异戊酸叔丁酯、异戊酸戊酯、异戊酸异戊酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸异丙酯、己酸丁酯、己酸异丁酯、己酸仲丁酯、己酸叔丁酯、庚酸甲酯、庚酸乙酯、庚酸丙酯、庚酸异丙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、壬酸甲酯、环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷羧酸丙酯、环己烷羧酸异丙酯、环己烷羧酸-2,2,2-三氟乙酯、琥珀酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、戊二酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸异丙酯、三氟乙酸丁酯、三氟乙酸异丁酯、三氟乙酸仲丁酯、三氟乙酸叔丁酯、三氟乙酸戊酯、三氟乙酸异戊酯、三氟乙酸己酯、三氟乙酸庚酯、三氟乙酸辛酯、三氟乙酸-2-乙基己酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、乙酸-2-丙氧基乙酯、乙酸-2-丁氧基乙酯、乙酸-2-戊氧基乙酯、乙酸-2-己氧基乙酯、1-乙氧基-2-乙酰氧基丙烷、1-丙氧基-2-乙酰氧基丙烷、1-丁氧基-2-乙酰氧基丙烷、乙酸-3-乙氧基丁酯、乙酸-3-丙氧基丁酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基丁酯、乙酸-3-乙氧基-3-甲基丁酯、乙酸-4-甲氧基丁酯、乙酸-4-乙氧基丁酯、乙酸-4-丙氧基丁酯、苯甲酸-2,2,3,3-四氟丙酯、苯甲酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯、苯甲酸-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙酯、苯甲酸-2,2-双(三氟甲基)丙酯、苯甲酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、苯甲酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、苯甲酸-2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、3,5-双(三氟甲基)苯甲醚。

[0073] 这些溶剂都是由上式(1)算出的R小于16的溶剂。

[0074] 上述溶剂可以单独使用,也可以2种以上混合使用,只要在满足上述本发明的条件的范围内即可。如果满足上述条件,则也可以将上述溶剂与上述以外的溶剂混合使用。

[0075] 本发明的涂布用组合中,作为能与上述可以单独使用的溶剂组合使用的溶剂,只要是在混合溶剂状态下满足上述条件的溶剂即可,无特别限定。如果要例举这样的组合的具体例,则可例举上述频哪酮(汉森溶解度参数:15.2,5.7,5.3;R:2.0)和苜腈(汉森溶解度参数:18.8,12.0,3.3;R:79.1)的体积比90:10的混合溶剂(汉森溶解度参数:15.6,6.3,5.1;R:1.1)、甲酸叔丁酯(汉森溶解度参数:14.8,5.4,7.4;R:12.9)和苯乙酮(汉森溶解度参数:18.8,9.0,4.0;R:49.4)的体积比71:29的混合溶剂(汉森溶解度参数:16.0,6.4,6.4;R:5.3)、乙酸异丁酯(汉森溶解度参数:15.1,3.7,6.3;R:9.4)和苯甲

酸甲酯（汉森溶解度参数：18.9, 8.2, 4.7; R:47.4）的体积比 74:26 的混合溶剂（汉森溶解度参数：16.1, 4.9, 5.9; R:3.8）、甲酸叔丁酯（汉森溶解度参数：14.8, 5.4, 7.4; R:12.9）和 1,3-双（三氟甲基）苯（汉森溶解度参数：17.0, 6.8, 0.0; R:26.5）的体积比 59:41 的混合溶剂（汉森溶解度参数：15.7, 6.0, 4.4; R:0.1）等的组合。

[0076] 该混合溶剂中,根据构成混合溶剂的各溶剂的汉森溶解度参数及其体积比算出的溶解指标 (R) 较好是小于 25,更好是小于 16,最好是小于 9。上述组合是例子,可在本发明的涂布用组合物中使用的混合溶剂不限于于这些组合。

[0077] 从含氟共聚物的成形性的角度来看,本发明的涂布用组合物中的上述溶剂的含量相对于组合物的总量较好为 60 ~ 99.95 质量%,更好为 70 ~ 99.9 质量%。上述含量如果在该范围内,则作为涂布用组合物进行涂膜制造时,涂布时的处理性等优良,且能使所得的由含氟共聚物构成的涂膜成为均质的涂膜。

[0078] 本发明的涂布用组合物含有上述含氟共聚物的微粒和满足上述条件的溶剂作为必需成分,但也可以根据需要在不损害本发明的效果的范围内含有其它任意成分。作为该任意成分,可例举例如抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、交联剂、润滑剂、增塑剂、增稠剂、分散稳定剂、填充剂(填料)、强化剂、颜料、染料、阻燃剂、防静电剂等各种添加剂。作为不损害本发明的效果的任意成分的含量,可例举相对于涂布用组合物的总量为 30 质量%以下、较好是 10 质量%以下的含量。

[0079] 本发明的涂布用组合物在用作涂料时,可以像使用普通的含氟涂料那样,与非氟树脂混合后作为涂料使用。

[0080] [涂布用组合物的制造方法]

[0081] 下面对本发明的涂布用组合物的制造方法进行说明。具体而言,本发明的制造方法可以作为制造上文中说明的本发明的涂布用组合物的方法使用。

[0082] 本发明的涂布用组合物的制造方法的特征在于,包括下述工序(1)和(2)。(1)将具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物溶解于在所述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物的溶剂,制成溶液的工序(下面称作“溶解工序”);(2)在所述溶液中,使所述含氟共聚物以微粒的形式在所述溶剂中析出,将所述溶液制成由该微粒分散在所述溶剂中而得的分散液的工序(下面称作“析出工序”)。

[0083] (1) 溶解工序

[0084] 本发明的制造方法中的溶解工序是如下所述的工序:将上述具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物溶解于溶剂,该溶剂是满足上述条件的溶剂,即,该溶剂在上述含氟共聚物的熔点以下的温度下能溶解该含氟共聚物,而且在使含氟共聚物的微粒从将含氟共聚物溶解于该溶剂而得的溶液中析出时,至少在常温常压下能使该微粒以分散状态存在。

[0085] 作为上述溶解工序中的温度、压力、搅拌等条件,只要是上述含氟共聚物能溶解于上述溶剂的条件即可,无特别限定,作为该溶解工序中的温度条件,较好是所用的含氟共聚物的熔点以下的温度。本发明中的含氟共聚物、即上文中说明的 ETFE 的熔点最高约为 275°C,因此将其溶解于上述溶剂的工序的温度较好是约 275°C 以下的温度。作为将所述含氟共聚物溶解于所述溶剂的温度,更好为 230°C 以下,特别好为 200°C 以下。作为该溶解工序的温度下限,较好为 40°C,更好为 60°C,如果考虑到操作性等,则进一步更好为 80°C。上

述溶解工序的温度低于 40℃时,可能无法获得充分的溶解状态。为高于 275℃的温度时,在实际操作上可能无法容易地实行。

[0086] 本发明的涂布用组合物的制造方法所包括的上述溶解工序中,温度以外的条件无特别限定,通常较好是在常压~0.5MPa左右的微加压条件下实施。根据含氟共聚物和溶剂的种类不同,当溶剂的沸点低于溶解工序的温度时,可例举在耐压容器中,在至少是自然产生的压力以下、较好是 3MPa 以下、更好是 2MPa 以下、进一步更好是 1MPa 以下的条件下,最好是在常压以下的条件下进行溶解的方法,一般可以在 0.01~1MPa 左右的条件下进行溶解。

[0087] 溶解时间取决于本发明的涂布用组合物中的上述含氟共聚物的含量和该含氟共聚物的形状等。从缩短溶解时间的操作效率的角度来看,所使用的含氟共聚物的形状较好是粉末状,从获得的难易程度等的角度来看,也可采用颗粒状等其它形状。

[0088] 上述溶解工序中的溶解的方法无特别限定,可采用常规方法。例如可以称取必要量的配制涂布用组合物的各成分,将其均匀地混合、溶解。混合温度较好是 40℃以上所用的含氟共聚物的熔点以下,更好是 60~230℃,最好是 80~200℃。从效率的角度来看,混合较好是使用均相混合机、亨舍尔混合机、班伯里混合机、加压捏合机、单轴或双轴挤出机等普通的搅拌混合机。溶解工序中,各种原料成分的混合和加热既可以同时进行,也可以采用在将各种原料成分混合后根据需要一边搅拌一边加热的方法。

[0089] 在加压下进行溶解时,可使用带搅拌机的高压釜等装置。作为搅拌叶片的形状,可采用螺旋桨(マリンプロペラ)叶片、浆叶、锚叶、涡轮叶片等。以小规模进行时,也可使用磁力搅拌器等。

[0090] (2) 析出工序

[0091] 将上述(1)溶解工序中得到的、使上述含氟共聚物溶解于上述溶剂而得的溶液置于该含氟共聚物以微粒的形式在上述溶剂中析出的条件下,通常置于常温常压下,藉此,含氟共聚物的微粒在上述溶剂中析出,得到由含氟共聚物的微粒分散在溶剂中而得的本发明的涂布用组合物。具体而言,将上述(1)溶解工序中得到的溶液冷却至含氟共聚物以微粒的形式析出的温度以下的温度,通常冷却至常温,从而能使上述含氟共聚物的微粒在上述溶剂中析出。此时,冷却的方法无特别限定,既可以缓慢冷却,也可以急速冷却。

[0092] 如上所述,可得到由上述含氟共聚物的微粒分散在上述溶剂中而得的本发明的涂布用组合物。所得涂布用组合物中的含氟共聚物的微粒的平均粒径以在 20℃下通过小角 X 射线散射法测得的平均粒径计,较好为 0.005~2 μm,更好为 0.005~1 μm,最好为 0.01~0.5 μm。

[0093] 将上文中得到的涂布用组合物通过例如下述的本发明的涂膜的形成方法涂布于基材,或者将基材浸渍于涂布用组合物,从而可将含氟共聚物涂膜涂布于基材。

[0094] [涂膜的形成方法]

[0095] 本发明的涂膜的形成方法的特征在于,包括:组合物涂布工序,该工序中,将上述本发明的涂布用组合物涂布于基材,形成含有溶剂的涂膜;以及溶剂除去工序,该工序中,从所述含有溶剂的涂膜中除去溶剂,制成不含溶剂的涂膜。

[0096] (1) 组合物涂布工序

[0097] 本发明的涂膜形成方法的组合物涂布工序中,涂布用组合物在基材上的涂布所采

用的方法无特别限定,可采用常用方法。作为涂布所采用的方法,可例举例如凹版涂布法、浸涂法、模涂法、静电涂装法、刷涂法、丝网印刷法、辊涂法、旋涂法等方法。

[0098] 上述组合物涂布工序中,本发明的涂布用组合物未必需要在含氟共聚物溶解于上述溶剂的状态下涂布。本发明的涂布用组合物的特征在于,在分散于上述溶剂的含氟共聚物溶解的温度以下的条件下,呈均匀地分散在上述溶剂中的状态。因此,上述组合物涂布工序能将该分散液、即上述本发明的涂布用组合物在低于上述含氟共聚物溶解于上述溶剂的温度的温度下涂布于基材,并在下述的较低的温度下除去(干燥)溶剂,而且,从以下方面和作业性的角度来看,这是优选的。本发明的涂膜的形成方法中,通过将涂布温度和干燥温度调整至如此低的温度,可获得致密且平坦的涂膜。

[0099] 上述组合物涂布工序中的涂布温度根据所用的涂布用组合物而改变,较好为 0 ~ 210℃,更好为 0 ~ 130℃,最好为 0 ~ 50℃。上述涂布温度低于 0℃时,含氟共聚物的分散状态不充分,如果高于 210℃,则所含的溶剂容易挥发,可能会产生气泡等,因此不理想。

[0100] (2) 溶剂除去工序

[0101] 上述溶剂除去工序是从上述组合物涂布工序中得到的含有溶剂的涂膜中除去溶剂,制成不含溶剂的涂膜的工序。

[0102] 上述溶剂除去工序中的溶剂的除去温度、即干燥温度较好为 0 ~ 350℃,更好为 0 ~ 270℃,最好为 0 ~ 200℃。该溶剂除去时的温度(干燥温度)低于 0℃时,溶剂的除去需要过多时间,如果高于 350℃,则可能会发生着色和分解等,因此不理想。

[0103] 如上所述,本发明的含氟共聚物的涂膜的形成方法中,无需在高温下进行涂布用组合物的涂布或干燥,因此即使对于塑料、纸张、布之类的耐热性低的材料,也能在不引起基材的分解或变形的情况下形成涂膜。

[0104] 用含氟共聚物涂布的基材的材质和形状无特别限定,可涂布于铁、不锈钢、铝、钛、铜、银等金属类、窗玻璃、镜子、合成石英等玻璃、硅、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、玻璃纤维增强塑料(FRP)、聚氯乙烯(PVC)等有机材料、石材、木材、陶瓷、布、纸张等。

[0105] 这里,本发明的含氟共聚物的涂膜的形成方法中,为了提高基材和涂膜的密合性,可以对基材进行预处理。例如,可以在基材上涂布硅烷偶联剂或聚乙烯亚胺等,或者通过喷砂等对表面实施物理处理,或者通过电晕放电等实施处理等。

[0106] 通过将利用上述本发明的制造方法得到的本发明的涂布用组合物如上所述涂布于基材,可提供上述含氟共聚物的涂膜以及涂布有该涂膜的物品。

[0107] 利用上述本发明的涂膜的形成方法得到的上述含氟共聚物的涂膜通过与基材分离,也可作为膜状的成形体使用。如上所述得到的上述含氟共聚物、即 ETFE 的膜与通过常规的熔融成形得到的 ETFE 膜相比,更薄且更均匀。

[0108] 所得的涂膜或膜状成形体的厚度可根据目的自由选择。如果使用高浓度的溶液或分散液,则可获得具有厚度的膜,如果使用低浓度的溶液或分散液,则可获得薄的涂膜。通过反复实施多次涂布工序,也可获得更厚的膜。

[0109] 由于具有上述特征,因此作为本发明的涂布用组合物的用途,可例举光纤包层材料、透镜、太阳能电池用物品、显示面板或显示器用物品、光盘、半导体元件、混合 IC、液晶单元、印刷基板、复印机、打印机的铁氧体载体、感光鼓、薄膜电容器、玻璃窗、树脂窗、各种膜

等光学领域、电气、电子领域内的保护涂布剂、拒水涂布剂、低反射涂布剂、防污涂布剂、电绝缘性的被覆材料、电车、公交车、卡车、汽车、船舶、航空器等运输机械用物品、外壁、屋檐材料、密封材料部分、桥梁和隧道等建筑用物品、注射器、移液器、体温计、烧杯类、培养皿、量筒等医疗领域、化学领域内的物品、其它焊接掩模、阻焊剂、橡胶、塑料的保护、耐候、防污涂布剂、石材、木材、纤维、布帛、纸张的保护、耐候、防污涂布剂、IC 密封剂、防锈涂料、树脂附着防止剂、油墨附着防止剂、分离膜用物品、层压钢板用底涂剂、各种粘接剂、粘结剂等。

[0110] 作为上述太阳能电池用物品,更详细而言可例举由玻璃或树脂构成的保护覆盖材料、透明导电构件、背板等的保护涂布剂、气体屏蔽层、薄板玻璃的支持树脂层、粘接层等。

[0111] 作为上述显示面板或显示器用物品,更详细而言可例举液晶显示面板、等离子体显示器面板、电致变色显示器面板、电致发光显示器面板、触摸屏中使用的透明构件(玻璃基板和树脂基板)的保护涂布剂、防污涂布剂、低反射涂布剂、薄板玻璃的支持树脂等。

[0112] 作为上述运输机械用物品,更详细而言可例举运输机械中安装的显示机器表面材料等外部安装构件、仪表盘表面材料等内部安装构件、车身、镜子等的保护涂布剂、防污涂布剂、低反射涂布剂、安全玻璃用层叠材料等。

[0113] 作为上述分离膜用物品,更详细而言可例举反渗透膜、纳米滤膜等的功能层、分离二氧化碳、氢等的气体分离膜的功能层、膜模块制造中的粘接剂、防污涂布剂等。

[0114] 本发明的涂布用组合物也可有利地用作用于制造半导体元件或集成电路装置中的层间绝缘膜或保护膜的材料组合物。如果将本发明的涂布用组合物用于上述用途,则可获得充分发挥了含氟共聚物所具有的低吸水性、低介电常数、高耐热性的特性,响应速度快且误动作少的半导体元件或集成电路装置。

[0115] 本发明的涂布用组合物还可有利地用于聚光型太阳能热发电中使用的聚光镜的保护涂布剂、防污涂布剂、聚光镜的衬里树脂等的密封部分的保护涂布剂等。如果将本发明的涂布用组合物用于该用途,则由于氟树脂所具有的高耐热性、低吸水性特性,可获得高耐久性且无需维护的发电系统。

实施例

[0116] 下面对本发明的实施例进行说明,但本发明不局限于这些实施例。

[0117] (溶解步骤)

[0118] 下面所示的实施例和比较例如无特别描述,则通过下述方法进行。

[0119] 在壁厚 1mm、外径 16.5mm 的硼硅酸盐玻璃制连盖试管中加入含氟共聚物、溶剂和搅拌子。含氟共聚物和溶剂的相对量以含氟共聚物相对于溶剂量的量计为 1~5 质量%。

[0120] 用充分搅拌且进行温度控制的油浴、加热块对试管加热。

[0121] 通过目测观察含氟共聚物是否溶解,如果试管的内容物成为透明且均匀的溶液,则判定为溶解状态。

[0122] (微粒分散液、涂膜评价方法)

[0123] 针对以下项目,通过以下方法进行实施例和比较例中得到的微粒分散液和涂膜的评价。

[0124] (1) 平均粒径

[0125] 分散液中的 ETFE 微粒的平均粒径使用小角散射测定装置(SAXS)(理学株式会社

(リガク社)制 NANO-Viewer, 检测器: 成像板, 数据处理软件: 理学株式会社制粒径・空孔径分析软件 NANO-Solver) 在室温条件下通过小角 X 射线散射法测定。此外, 通过透射型电子显微镜 (TEM) (日本电子株式会社 (日本電子社) 制 JEM-1230) 观察 ETFE 微粒的一次粒径, 确认上述小角 X 射线散射法得到的结果是否准确。

[0126] (2) 膜厚

[0127] 对于浇注而得的涂膜, 用触针式表面形状测定器 (斯隆公司 (Sloan 社) 制 DEKTAK 3ST) 测定膜厚, 对于通过浇注以外的方法得到的涂膜, 用非接触光学式薄膜测定装置 (菲乐公司 (フルメトリクス社) 制 Filmetrics F-20) 测定膜厚。

[0128] (3) 密合性

[0129] 密合性的试验以 JIS-K-5600 为标准进行。即, 用切割刀在基材上的含氟共聚物薄膜上划出 2mm 间隔的笔直的 11 条切痕, 制成 100 个棋盘格, 在该棋盘格上用力压接赛璐玢胶带, 抓住该胶带的端部, 瞬间将其剥离, 观察未剥离而残存于表皮表面上的薄膜状态。根据 5 次剥离试验后的剥离状态进行评价。有 91 块以上粘接的记作○, 有 90 ~ 51 块粘接的记作△, 有 50 ~ 0 块粘接的记作×。

[0130] (4) 水接触角

[0131] 用接触角计 (协和界面科学株式会社 (協和界面科学社) 制自动接触角计 DM500) 测定膜表面与水的静态接触角。

[0132] (5) 反射率

[0133] 用分光光度计 (岛津制作所株式会社 (島津製作所社) 制) 测定膜表面的 550nm 处的反射率。

[0134] [实施例 1]

[0135] 在硼硅酸盐玻璃制的连盖试验中加入 50mg 作为含氟共聚物的 ETFE (构成单体及摩尔比: 四氟乙烯 / 乙烯 / 六氟丙烯 / 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6- 九氟 -1- 己烯 / 衣康酸酐 = 47.7/42.5/8.4/1.2/0.2, 熔点: 188°C, 下面称作“ETFE1”) 和 2.45g 二异丙基酮 (通过上式 (1) 算出的 R (下面简记为“R”) = 0), 一边搅拌一边于 140°C 加热 15 分钟, 结果成为均匀且透明的溶液。

[0136] 将该试管用 15 分钟的时间缓慢地冷却至室温, 结果得到均匀且无沉淀物的含氟共聚物的微粒分散液 (ETFE1 的浓度为 2 质量%)。含氟共聚物的微粒的平均粒径以在 20°C 下通过小角 X 射线散射法测得的平均粒径计为 20nm。

[0137] 此外, 将该分散液稀释至 0.05 质量%, 用透射型电子显微镜观察, 结果可确认一次粒径为 20 ~ 30nm。图 1 所示为透射型电子显微镜 (TEM) 照片 (30 万倍)。TEM 照片的拍摄过程中, 在制作试样时分散液中的溶剂被除去, 因此认为在所得的照片中, 例如图 1 的照片所示, 含氟共聚物的粒子形成凝集粒子。观察图 1 的照片后可知, 照片中存在 2 个大的块状粒子, 该块状粒子分别由多个小的粒子聚集而形成。该块状粒子表示 ETFE1 的凝集粒子, 构成该块状粒子的单个粒子是 ETFE1 的一次粒子。上述观察到的一次粒径是指如上所述识别照片的粒子而得的 ETFE1 的一次粒子的粒径。

[0138] 将该分散液在室温下通过浇注涂布在玻璃基板上并风干后, 在 100°C 的加热板上加热 3 分钟以进行干燥, 得到表面形成有 ETFE1 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜 (50 倍) 观察所得薄膜的表面, 结果确认是均匀且平滑的膜。图 2 所示为该由 ETFE1 构成的薄膜表

面的光学显微镜照片(50倍)。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 $3\mu\text{m}$ 。评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0139] [实施例 2]

[0140] 与实施例 1 同样地操作,将实施例 1 中得到的含氟共聚物 (ETFE1) 微粒分散液在 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜(东洋纺株式会社(東洋紡社)制 COSMOSHINE(注册商标)A4300)上形成 ETFE1 的薄膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 $3\mu\text{m}$ 。评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0141] [实施例 3]

[0142] 除了将实施例 1 中得到的含氟共聚物 (ETFE1) 微粒分散液于 150°C 干燥以外,与实施例 1 同样地操作,在铝板上形成 ETFE1 的薄膜。评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0143] [实施例 4]

[0144] 与实施例 3 同样地操作,将实施例 1 中得到的含氟共聚物 (ETFE1) 微粒分散液在铜板上形成 ETFE1 的薄膜。评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0145] [实施例 5]

[0146] 除了将含氟共聚物溶液的冷却方法改为浸渍于干冰的甲醇溶液中冷却至室温以外,与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE1 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE1 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE1 膜的表面,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 $3\mu\text{m}$ 。评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0147] [实施例 6]

[0148] 将玻璃板浸渍于实施例 5 中得到的含氟共聚物 (ETFE1) 微粒分散液,以 30mm/分钟 的速度垂直地捞出,在 100°C 的烘箱中干燥 10 分钟,得到两面涂布有 ETFE1 的玻璃基板。该玻璃板的单面反射率在 550nm 处为 1.4% 。

[0149] [实施例 7]

[0150] 除了使用硅基板作为基板以外,与实施例 6 同样地操作,得到两面涂布有 ETFE1 的硅基板。用非接触光学式薄膜测定装置测定所得薄膜的膜厚,结果为 100nm 。该膜的表面与水的静态接触角为 113° 。

[0151] [实施例 8]

[0152] 与实施例 1 同样地操作,在室温下将实施例 1 中得到的含氟共聚物 (ETFE1) 分散液涂布在玻璃基板上并风干后,在 200°C 的加热板上加热 1 分钟以进行干燥,得到表面形成有 ETFE1 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得薄膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 $3\mu\text{m}$ 。评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。该膜的表面与水的静态接触角为 103° 。

[0153] [实施例 9]

[0154] 除了 ETFE1 和二异丙基酮以外还添加 5mg 作为分散稳定剂的 2-(全氟己基)乙醇,除此之外与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE1 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE1 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE1 膜的表面,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 $3\mu\text{m}$ 。

评价所得 ETFE1 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0155] [实施例 10]

[0156] 除了使用 ETFE(构成单体及摩尔比:四氟乙烯/乙烯/六氟丙烯/3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯/衣康酸酐=44.6/45.6/8.1/1.3/0.4,熔点:192℃,下面称作“ETFE2”)作为含氟共聚物以外,与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液。ETFE2 微粒的平均粒径以在 20℃下通过小角 X 射线散射法测得的平均粒径计为 20nm。再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0157] [实施例 11]

[0158] 除了使用 2.38g 作为溶剂的 2-己酮 (R=0.8) 和 125mg 的 ETFE2 以外,与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 10 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0159] [实施例 12]

[0160] 除了使用 2-戊酮 (R=4.1) 作为溶剂以外,与实施例 11 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 9 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0161] [实施例 13]

[0162] 除了使用 2-庚酮 (R=1.0) 作为溶剂于 150℃进行加热以外,与实施例 11 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 10 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0163] [实施例 14]

[0164] 使用设有湿膜厚度为 200 μm 的棒的棒涂机,将实施例 13 中得到的含氟共聚物 (ETFE2) 微粒分散液涂布于硅基板。室温风干后,在 100℃的加热板上进行 3 分钟的加热,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的硅基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。用非接触光学式薄膜测定装置 (菲乐公司制 Filmetrics F-20) 测定膜厚,结果为 1 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。此外,该膜的表面与水的静态接触角为 112 度。

[0165] [实施例 15]

[0166] 除了使用 2.45g 作为溶剂的甲基异丙基酮 (R=1.7) 和 50mg 的 ETFE2 以外,与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 2 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0167] [实施例 16]

[0168] 除了使用甲基异丁基酮 (R=0.8) 作为溶剂以外,与实施例 15 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0169] [实施例 17]

[0170] 除了使用频哪酮 (R=2.0) 作为溶剂以外,与实施例 15 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0171] [实施例 18]

[0172] 除了使用异戊基甲基酮 (R=0.4) 作为溶剂于 150°C 进行加热以外,与实施例 15 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 4 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0173] [实施例 19]

[0174] 除了使用乙酸异丁酯 (R=9.4) 作为溶剂于 150°C 进行加热以外,与实施例 15 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0175] [实施例 20]

[0176] 除了使用乙酸仲丁酯 (R=16.9) 作为溶剂于 145°C 进行加热以外,与实施例 15 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0177] [实施例 21]

[0178] 除了使用甲酸异戊酯 (R=5.3) 作为溶剂于 150°C 进行加热以外,与实施例 15 同样地操作,得到 ETFE2 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE2 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE2 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μm。评价所得 ETFE2 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0179] [实施例 22]

[0180] 除了使用 ETFE (构成单体及摩尔比:四氟乙烯/乙烯/3,3,4,4-五氟-1-丁烯/衣康酸酐=57.5/39.9/2.3/0.3,熔点:240°C,下面称作“ETFE3”) 作为含氟共聚物在 180°C 的温度下进行加热以外,与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE3 微粒分散液,再使用该分散液,

与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE3 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE3 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 2 μ m。评价所得 ETFE3 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0181] [实施例 23]

[0182] 除了使用大金工业株式会社制:Neoflon(注册商标)RP-4020(熔点:155-170 $^{\circ}$ C,下面称作“ETFE4”)作为含氟共聚物以外,与实施例 1 同样地操作,得到 ETFE4 微粒分散液,再使用该分散液,与实施例 1 同样地操作,得到表面形成有 ETFE4 的薄膜的玻璃基板。用光学显微镜观察所得 ETFE4 膜,结果确认是均匀且平滑的膜。此外,用触针式表面形状测定器测定膜厚,结果为 3 μ m。评价所得 ETFE4 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0183] [实施例 24]

[0184] 除了将实施例 23 中得到的含氟共聚物(ETFE4)微粒分散液于 150 $^{\circ}$ C 干燥以外,与实施例 1 同样地操作,在铝板上形成 ETFE4 的薄膜。评价所得 ETFE4 膜的密合性,结果完全未见剥离。

[0185] [比较例 1]

[0186] 在硼硅酸盐玻璃制的连盖试管中加入 50mg 作为含氟共聚物的 ETFE1 和 4.95g 环戊酮(R=58.6),一边搅拌一边加热至 150 $^{\circ}$ C,结果成为均匀且透明的溶液。将该试管缓慢地冷却至室温,结果该含氟共聚物在中途析出,得到包含白色沉淀物的浆料。充分搅拌该浆料,与实施例 1 同样地涂布于玻璃基板并进行干燥,得到表面形成有 ETFE1 的薄膜的玻璃基板。

[0187] 用光学显微镜观察所得 ETFE1 膜的表面,结果确认是不均匀且缺陷多的膜。图 3 所示为该由 ETFE1 构成的薄膜表面的光学显微镜照片(50 倍)。照片的黑色部分表示聚合物,白色部分表示基板表面,由此可知,该薄膜是不均匀且缺陷多的膜。

[0188] 上述实施例和比较例中,涂布用组合物(ETFE 微粒分散液)的制备中所用的 ETFE、溶剂、其它成分及组合物的制备条件、所得涂布用组合物中的 ETFE 微粒的平均粒径、以及使用该涂布用组合物制得的涂膜的制造条件及所得 ETFE 膜的特性的评价结果示于表 1 ~ 4。此外,各实施例中所用的溶剂的汉森溶解度参数及通过上式(1)算出的 R 的值示于表 5。

[0189] [表 1]

[0190]

实施例编号	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
含氟共聚物	ETFE1	ETFE1	ETFE1	ETFE1	ETFE1	ETFE1	ETFE1
含氟共聚物熔点(°C)	188	188	188	188	188	188	188
溶剂1	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮
溶剂2	—	—	—	—	—	—	—
添加剂	—	—	—	—	—	—	—
含氟共聚物浓度(质量%)	2	2	2	2	2	2	2
溶解温度(°C)	140	140	140	140	140	140	140
冷却方法	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	干冰/甲醇	干冰/甲醇	干冰/甲醇
平均粒径(nm)	20	20	20	20	—	—	—
室温下的分散液外观(目测)	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物
基材	玻璃板	PET板	铝板	铜板	玻璃板	玻璃板	硅基板
涂布方法	浇注	浇注	浇注	浇注	浇注	浸渍	浸渍
捞出(涂布)速度	—	—	—	—	—	30mm/分钟	30mm/分钟
涂布温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温
干燥温度(°C)	室温~100°C	室温~100°C	室温~150°C	室温~150°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C
形状(光学显微镜观察)	均匀且平滑 (参照图2)	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑
膜厚(μm)	3	3	—	—	3	—	0.1
密合性	○	○	○	○	○	—	—
水接触角(度[°])	—	—	—	—	—	—	113
反射率(%, 550nm)	—	—	—	—	—	1.4	—

[0191] [表 2]

[0192]

实施例编号	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
含氟共聚物	ETFE1	ETFE1	ETFE2	ETFE2	ETFE2	ETFE2	ETFE2
含氟共聚物熔点(°C)	188	188	192	192	192	192	192
溶剂1	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮	2-己酮	2-戊酮	2-庚酮	2-庚酮
溶剂2	—	—	—	—	—	—	—
添加剂	—	2-(全氟己基)乙醇	—	—	—	—	—
含氟共聚物浓度(质量%)	2	2	2	5	5	5	5
溶解温度(°C)	140	140	140	140	140	150	150
冷却方法	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却
平均粒径(nm)	20	—	20	—	—	—	—
室温下的分散液外观(目测)	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物
基材	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	硅基板
涂布方法	浇注	浇注	浇注	浇注	浇注	浇注	棒涂
捞出(涂布)速度	—	—	—	—	—	—	—
涂布温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温
干燥温度(°C)	室温~200°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C
形状(光学显微镜观察)	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑
膜厚(μm)	3	3	3	10	9	10	1
密合性	○	○	○	○	○	○	○
水接触角(度[°])	103	—	—	—	—	—	112
反射率(%, 550nm)	—	—	—	—	—	—	—

[0193] [表 3]

[0194]

实施例编号	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21
含氟共聚物	ETFE2	ETFE2	ETFE2	ETFE2	ETFE2	ETFE2	ETFE2
含氟共聚物熔点(°C)	192	192	192	192	192	192	192
溶剂1	甲基异丙基酮	甲基异丁基酮	频哪酮	异戊基甲基酮	乙酸仲丁酯	乙酸仲丁酯	甲酸异戊酯
溶剂2	—	—	—	—	—	—	—
添加剂	—	—	—	—	—	—	—
含氟共聚物浓度(质量%)	2	2	2	2	2	2	2
溶解温度(°C)	140	140	140	150	150	145	150
冷却方法	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却
平均粒径(nm)	—	—	—	—	—	—	—
室温下的分散液外观(目测)	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物
基材	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板
涂布方法	浇注	浇注	浇注	浇注	浇注	浇注	浇注
捞出(涂布)速度	—	—	—	—	—	—	—
涂布温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温
干燥温度(°C)	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C	室温~100°C
形状(光学显微镜观察)	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑
膜厚(μm)	2	3	3	4	3	3	3
密合性	○	○	○	○	○	○	○
水接触角(度[°])	—	—	—	—	—	—	—
反射率(%, 550nm)	—	—	—	—	—	—	—

[0195] [表 4]

[0196]

	实施例编号	实施例22	实施例23	实施例24	比较例1
组合物	含氟共聚物	ETFE3	ETFE4	ETFE4	ETFE1
	含氟共聚物熔点(°C)	240	155-170	155-170	188
	溶剂1	二异丙基酮	二异丙基酮	二异丙基酮	环戊酮
	溶剂2	—	—	—	—
	添加剂	—	—	—	—
	含氟共聚物浓度(质量%)	2	2	2	1
	溶解温度(°C)	180	140	140	150
	冷却方法	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却	缓慢冷却
	平均粒径(nm)	—	—	—	—
室温下的分散液外观(目测)	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	均匀无沉淀物	聚合物析出、沉淀	
基材		玻璃板	玻璃板	铝板	玻璃板
制造条件	涂布方法	浇注	浇注	浇注	浇注
	捞出(涂布)速度	—	—	—	—
	涂布温度(°C)	室温	室温	室温	室温
	干燥温度(°C)	室温~100°C	室温~100°C	室温~150°C	室温~100°C
评价结果	形状(光学显微镜观察)	均匀且平滑	均匀且平滑	均匀且平滑	不均匀且有缺陷 (参照图3)
	膜厚(μm)	2	3	—	—
	密合性	○	○	○	—
	水接触角(度[°])	—	—	—	—
	反射率(%, 550nm)	—	—	—	—

[0197] [表5]

[0198]

实施例	溶剂	δd	δp	δh	R
1-10 22-24	二异丙基酮	15.7	5.7	4.3	0.0
11	2-己酮	15.3	6.1	4.1	0.8
12	2-戊酮	16.0	7.6	4.7	4.1
13-14	2-庚酮	16.2	5.7	4.1	1.0
15	甲基异丙基酮	15.8	6.8	5.0	1.7
16	甲基异丁基酮	15.3	6.1	4.1	0.8
17	频哪酮	15.2	5.7	5.3	2.0
18	异戊基甲基酮	16.0	5.7	4.1	0.4
19	乙酸异丁酯	15.1	3.7	6.3	9.4
20	乙酸仲丁酯	15.0	3.7	7.6	16.9
21	甲酸异戊酯	15.3	4.9	6.3	5.3
比较例1	环戊酮	17.9	11.9	5.2	58.6

[0199] (耐化学品性保护涂布)

[0200] [实施例25]

[0201] 使用100mL的硼硅酸盐玻璃制耐压反应容器,使用38.0g作为溶剂的2-庚酮和2.0g的ETFE2,除此之外与实施例13同样地操作,得到含氟共聚物分散液(ETFE2的浓度为5质量%)。使用所得的ETFE2微粒分散液,对铝板进行保护涂布。将铝基板浸渍于ETFE2微粒分散液,以40mm/分钟的速度垂直地捞出,在200°C的烘箱中干燥10分钟,得到两面涂布有ETFE1的铝基板。用非接触光学式薄膜测定装置测定膜厚,结果为170nm。将实施了保护涂布的试验片浸渍于1N盐酸,观察变化。结果示于表6。

[0202] [表 6]

试验片 \ 浸渍液	1N盐酸
铝基板(未处理)	1小时后 腐蚀
铝基板+保护涂层	3小时后 无变化

[0203]

[0204] 如表 6 所示,通过涂布本发明的涂布用组合物,可显著提高铝板的耐化学品性。

[0205] 产业上利用的可能性

[0206] 利用本发明的涂布用组合物,容易通过涂布而形成具有基于乙烯的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的含氟共聚物:ETFE 的涂膜,适用于需要耐热性、难燃性、耐化学品性、耐候性、低摩擦性、低感应特性、透明性等的表面处理等用途。

[0207] 另外,这里引用 2010 年 4 月 16 日提出申请的日本专利申请 2010-095255 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

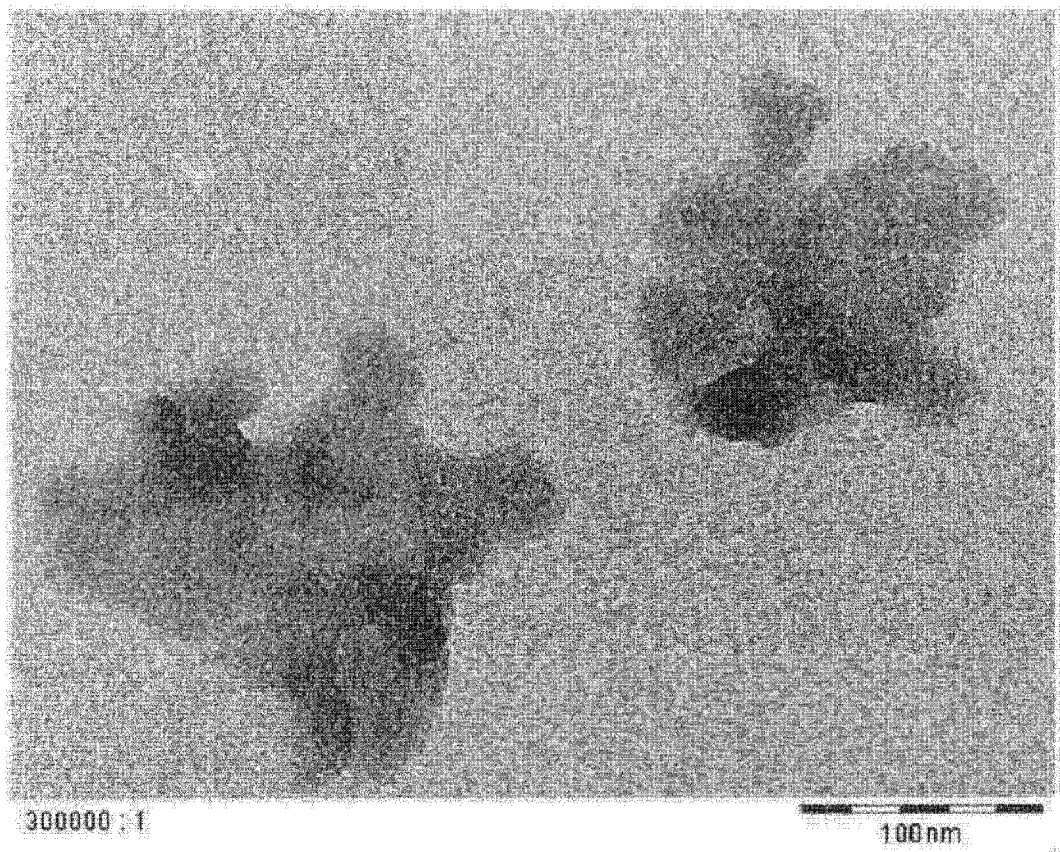


图 1

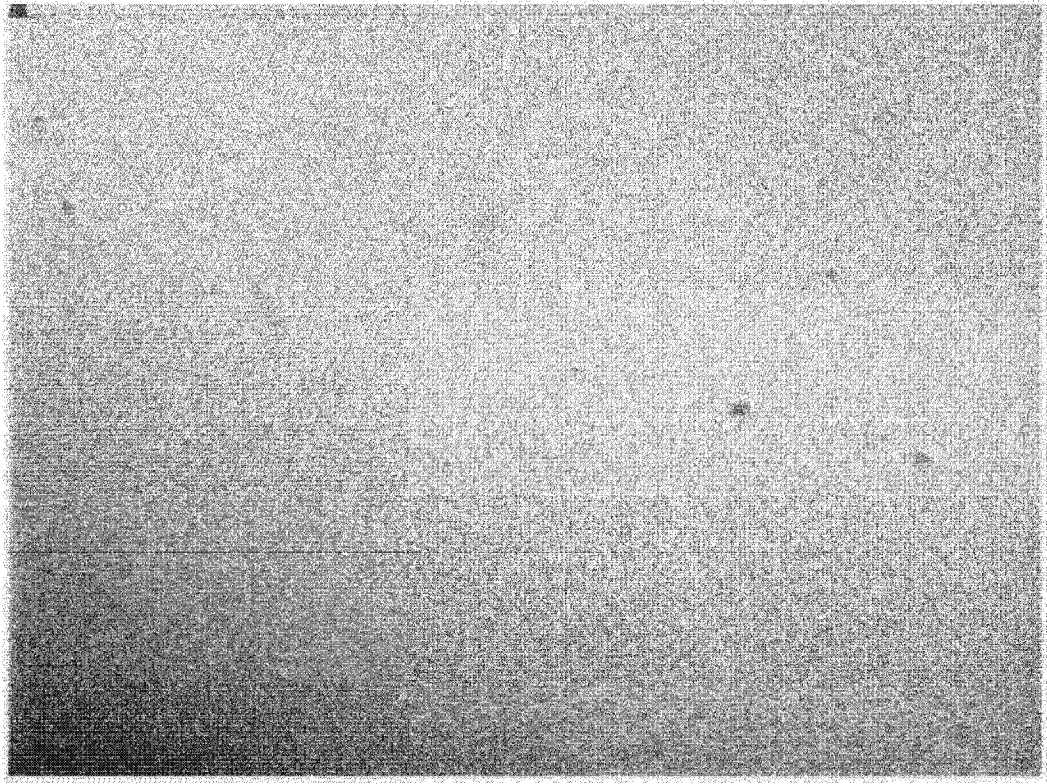


图 2

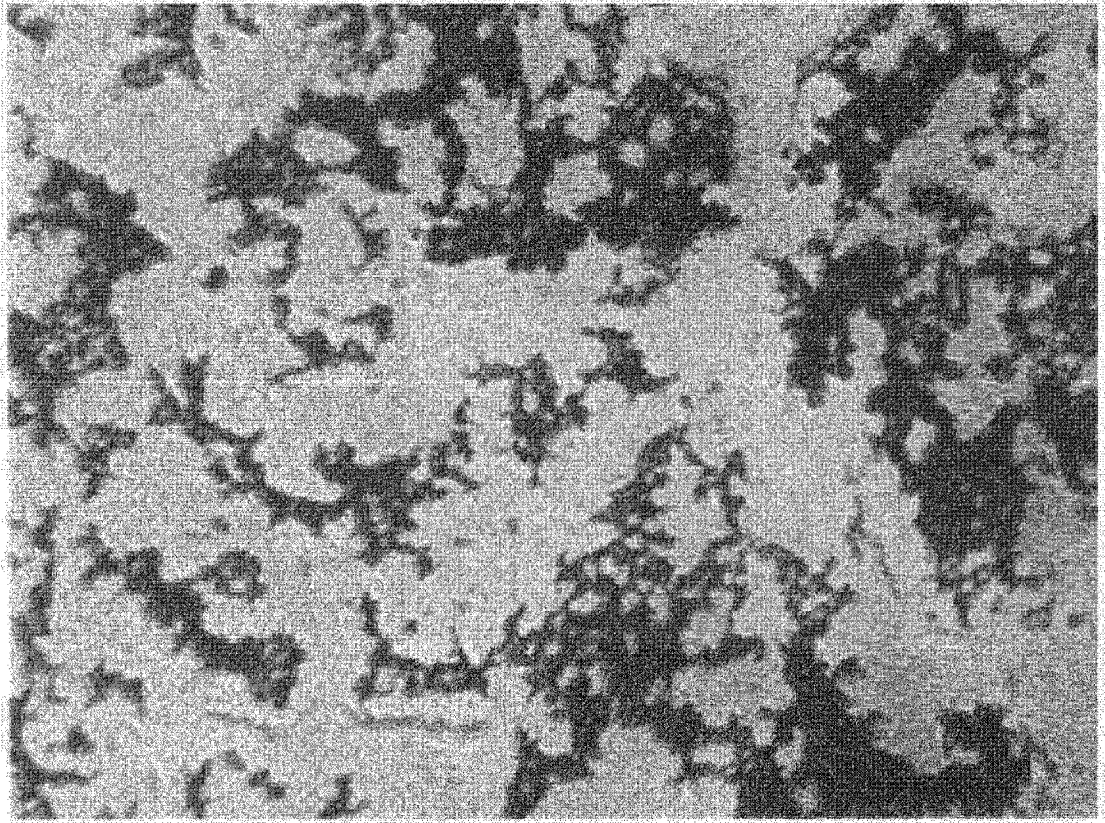


图 3