

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B05D 1/30

B05D 7/24



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01804029.2

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1199737C

[22] 申请日 2001.1.16 [21] 申请号 01804029.2

[30] 优先权

[32] 2000.1.24 [33] JP [31] 15011/2000

[32] 2000.3.23 [33] JP [31] 82764/2000

[32] 2000.5.29 [33] JP [31] 158790/2000

[86] 国际申请 PCT/JP2001/000226 2001.1.16

[87] 国际公布 WO2001/053006 日 2001.7.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.23

[71] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 山口诚太郎 荻田耕一郎

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

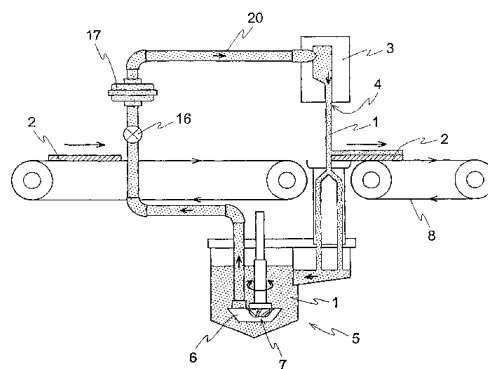
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 4 页

[54] 发明名称 基材的涂布方法、涂布制品及涂布装置

[57] 摘要

基材的涂布方法，其中，用幕式淋涂机在基材上涂布含有平均粒径 0.01 ~ 100 μ m 的含氟聚合物粒子、使用时的粘度是 0.1 ~ 500 mPa · s 的液态涂料组合物，适用于过去的含有含氟聚合物的涂料组合物难以使用的幕式淋涂机。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.基材的涂布方法,其特征是,用幕式淋涂机将含有平均粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子、使用时的粘度为 $0.1 \sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物涂布在基材上,该含氟聚合物粒子是选自聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-一氟三氟乙烯共聚物、四氟乙烯-偏氟乙烯共聚物、四氟乙烯-三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-一氟三氟乙烯共聚物、乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-丙烯共聚物、以及偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的至少一种,前述液态涂料组合物是相对于该涂料组合物100重量份添加 $0.01 \sim 20$ 重量份有消泡作用的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 脂肪族饱和烃和/或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{11}$ 芳族烃得到的组合物。

2.权利要求1的基材的涂布方法,其中,前述含氟聚合物粒子是聚四氟乙烯。

3.权利要求1或2的基材的涂布方法,其中,使用由具有缝口(4)的顶部(3)、液态涂料组合物(1)的贮槽(5)、配置在该贮槽(5)中且具有旋转部分(7)的涂料供给泵(6)、基材供给传送带(8)组成的幕式淋涂机涂布基材,利用涂料供给泵(6)通过调节该泵旋转部分(7)外周的圆周速度,将液态涂料组合物(1)从贮槽(5)送到顶部(3),从缝口(4)流下,涂布在传送带(8)送来的基材(2)表面上,所述液态涂料组合物(1)是含有平均粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子且使用时的粘度是 $0.1 \sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物,在涂料供给泵旋转部分(7)的外周部分的圆周速度 $0.1 \sim 12.0\text{m/秒}$ 的条件下向顶部(3)供给该涂料组合物。

4.权利要求1或2的基材的涂布方法,其中,使用由具有缝口(4)的顶部(3)、液态涂料组合物(1)的下部贮槽(5a)、液态涂料组合物(1)的上部贮槽(5b)、空气压泵(9)和基材供给传送带(8)组成的幕式淋涂机涂布基材,用空气压泵(9)将液态涂料组合物(1)从下部贮槽(5a)送到上部贮槽(5b),从上部贮槽(5b)利用自然降落送到顶部(3),然后从缝口(4)流下,涂布在传送带(8)送来的基材(2)表

面上,所述液态涂料组合物(1)是含有平均粒径 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子、且使用时的粘度是 $0.1\sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物。

5.权利要求1或2所述的涂布方法,前述使用时的涂料的温度是 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

6.权利要求3所述的涂布方法,其中,前述使用时的涂料温度为 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

7.权利要求4所述的涂布方法,其中,前述使用时的涂料温度为 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

8.涂布制品,其是用权利要求1或2所述的方法涂布制得的。

9.涂布制品,其是用权利要求3所述的方法涂布得到的。

10.涂布制品,其是用权利要求4所述的方法涂布得到的。

基材的涂布方法、涂布制品及涂布装置

技术领域

本发明涉及用幕式淋涂机在基材上涂布液态的含氟涂料组合物而涂布基材的方法，涉及回收涂料组合物的起泡少、而用回收的涂料组合物即使使幕式淋涂机连续运转也可得到表面平滑性好的干燥涂层的基材涂布方法与所得的涂布制品，还有即使是低流量也可均匀涂布的幕式淋涂机。

本发明还涉及成膜性及涂层物性良好且起泡少、尤其适用于用幕式淋涂机涂布的含氟聚合物系水性分散液组合物。

技术背景

一般的幕式淋涂机，如图1流程图所示，由具有缝口4的顶部3和液态涂料组合物1的贮槽5、及配置在该贮槽5中且有旋转部分（转子）7的涂料供给泵6、供给基材2的传送带8构成，用涂料供给泵6借助调节该泵6旋转部分7外周的圆周速度，通过输送管20将液态的涂料组合物1从贮槽5送到顶部3，使之从缝口4呈帘状流下，涂布在传送带8所送来的基材2表面上。

用这种幕式淋涂机涂布基材2（被涂物）时，使涂料供给泵6的旋转部分7旋转，将涂料组合物1从贮槽5供给顶部3，使涂料组合物1呈薄膜状（帘状）连续地从顶部3的缝口4流下，在顶部3的下面利用传送带8使被涂物在水平方向通过，利用由顶部3流下的涂料组合物1涂布基材2。没有粘附在基材2上的涂料组合物1经涂料组合物的回收路径再被回收到贮槽5中再利用。

这样使用幕式淋涂机时，具有可高速涂布、涂料的损失极少、通过调节传送带的速度可控制涂布膜厚等的优点。

但是，用幕式淋涂机，在供给泵6的旋转部分7产生气泡，卷入该

泡的涂料组合物直接送到顶部 3，流下后，由于涂布基材，在所得的涂层上残留有泡，在干燥涂层上有可能产生泡的痕迹。

另外，作为涂料组合物，使用分散有含氟聚合物粒子的涂料组合物时，泵 6 的旋转部分 7 由于剪切力作用于涂料组合物，产生含氟聚合物粒子的凝聚或纤维化，有引起涂料组合物增粘的问题。此外，长时间连续运转幕式淋涂机，回收和循环使用涂料时，前述泡的产生更明显。现在实际上还不知道用幕式淋涂机涂布使用含氟聚合物粒子的涂料组合物的例子。

韩国特许公开 95-26671 号公报叙述了用连续空气压涂方法涂布铝厨房器具用的氟化碳树脂。然而，所公开的装置是通过对氟化碳树脂液施加空气压、强制性地使氟化碳树脂液从缝口流出的装置，与前述公知的幕式淋涂机不同。另外，氟化碳树脂液是溶液还是在液态载体上分散着含氟聚合物粒子的状态尚不清楚，使用时的氟化碳树脂液的粘度为 2000-8000mPa·s，即，使用高粘度的氟化碳树脂液。此外，也没记载有关起泡的解决方法。

如以上所说明的，由于难以用幕式淋涂机涂布含氟聚合物粒子分散介质中的涂料组合物，现在，分散有含氟聚合物粒子的涂料组合物，一般用喷涂法或辊涂法进行涂布。然而，喷涂法的涂布效率差，存在涂料组合物损失多的问题，辊涂法涂布效率虽高，但存在涂层上残留辊痕迹的问题。

如上所述，对起泡多、长时间连续运转不利的含有含氟聚合物粒子的液态涂料组合物采用幕式淋涂机的涂布方法潜心进行研究的发现，使用从贮槽向顶部供给涂料组合物的方法，和设法控制使用时涂料组合物的粘度范围，可以起泡少，而且即使连续运转也可得到表面平滑性好的干燥涂层的涂布方法，从而完成了本发明。

可是，含有含氟聚合物粒子的水性分散体，一般是采用在阴离子性表面活性剂存在下，用水溶性聚合引发剂的所谓乳液聚合制造，以水性分散体（胶乳）中的平均粒径为 0.05-1.0 μm 的胶体制得。这种水性分散液本身不稳定，由于贮存而易引起聚合物粒子的沉降。因搅拌易引起聚

合物粒子的凝聚，故添加聚氧乙烯烷基苯基醚等的非离子性表面活性剂确保聚合物粒子的分散稳定性。因此，搅拌易发生气泡，发生的气泡难以消除。

作为抑制气泡的产生或使产生的泡破裂的消泡剂，一般使用消泡性好的硅氧烷系化合物。但硅氧烷系的消泡剂有残留在涂层上的硅氧烷系消泡剂对成膜性或涂层物性产生不良影响等的问题。

如前所述，尤其是用幕式淋涂机涂布该水性分散体组成的涂料时，存在在涂布的涂层上残存泡的痕迹，或硅氧烷系化合物成为断帘的原因之类的问题。

另外，作为消泡性能好的消泡剂，虽然已知炔二醇系消泡剂，但存在其效力没有持续性的问题。

如上所述，潜心研究对含有含氟聚合物粒子与表面活性剂的水性分散体所组成的涂料组合物的消泡性能有持续性、不残留在涂层上、对成膜性或涂层物性不产生不良影响的消泡剂的结果，发现，特定的烃化合物对该系的消泡特别好，而且不残留在涂层上，此外，可获得适合用幕式淋涂机涂布的涂料组合物，从而完成了本发明。

发明公开

本发明涉及基材的涂布方法，其特征在于，用幕式淋涂机将含平均粒径为 $0.01-100\mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子、使用时的粘度为 $0.1-500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物涂布在基材上。

另外，本发明涉及基材的涂布方法，其中的幕式淋涂机由具有缝口的顶部、液态涂料组合物的贮槽、配置在该贮槽中且有旋转部分的涂料供给系及基材供给传送带构成，用涂料供给系借助调节该系旋转部分外周的圆周速度，将液态涂料组合物从贮槽送到顶部，使之从缝口流下，涂布在传送带送过来的基材表面上（以下，称幕式淋涂机（I）），该液态涂料组合物是含平均粒径 $0.01-100\mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子且使用时的粘度为 $0.1-500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物，在涂料供给系旋转部分的外周部分的圆周速度为 $0.1-12.0\text{m}/\text{秒}$ 的条件下，将该涂料组合物供给顶部。

此外，本发明还涉及一种基材的涂布方法，其中的幕式淋涂机由具

有缝口的顶部、液态涂料组合物的下部贮槽、液态涂料组合物的上部贮槽、气压泵、基材供给传送带构成，用气压泵将液态涂料组合物从下部贮槽送到上部贮槽，从上部贮槽利用自然降落送到顶部，然后从缝口流下，涂布在传送带送过来的基材表面上（以下，称幕式淋涂机（II），该液态涂料组合物是含平均粒径 $0.01-100\mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子且使用时的粘度是 $0.1-500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物。

作为前述使用时的涂料温度，优选 $0-25^\circ\text{C}$ 的范围。

本发明还涉及用这些涂布方法涂布基材而获得的涂布制品。

另外，本发明也涉及具有配备了即使是低涂料流量也可以涂布成极均匀膜厚的涂料供给机构的顶部的幕式淋涂机，这样的涂料供给机构的顶部内供应涂料的流入口，在与横切缝口方向上设的2个侧壁彼此相对的位置同数配置。

作为这些方法中使用的前述液态涂料组合物，优选使用对前述涂料组合物的固体分100重量份（以下，称“份”），添加 $0.01-20$ 份，优选 $0.01-15.0$ 份由具有消泡作用的有机液体、聚醚系高分子表面活性剂、脂肪酸酯、金属皂及硅氧烷系化合物中选出的至少1种的涂料组合物。

这些的添加剂起消泡剂的作用，而 C_6-C_{12} 的脂肪族饱和烃和/或 C_7-C_{11} 的芳香烃，除了消泡活性以外，成膜性与成膜物性也好。

因此，本发明还涉及含平均粒径 $0.01-100\mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子与表面活性剂、且使用时的粘度为 $0.1-500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的水性分散液组合物，对该组合物的固体分100份，添加作为消泡剂的 C_6-C_{12} 脂肪族饱和烃和/或 C_7-C_{11} 的芳香烃 $0.01-20$ 份，得到所述水性分散组合物，尤其是涂料组合物，而且还是适合作为幕式涂布用涂料组合物的理想组合物。

附图的简单说明

图1是本发明使用的幕式淋涂机（I）的大致流程图。

图2是本发明使用的幕式淋涂机（II）的大致流程图。

图3是本发明优选方案所使用的送往顶部的涂料供给机构的示意剖面图。

图4是本发明中用于说明涂布制品的涂层膜厚测定点的涂板的平面

图。

图 5 是现有的送往顶部的涂料供给机构的剖面示意图。

实施发明的最佳方案

本发明使用的含氟聚合物，由于赋予作为基材的被涂布制品例如非粘附性或润滑性而优选使用。

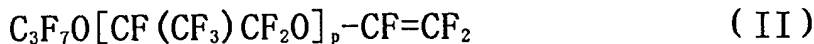
作为优选的含氟聚合物，是用氟原子或用氟原子与氯原子取代氢原子的一部分或全部的单乙烯系不饱和烃的均聚物或共聚物，也可使用含均聚物和/或共聚物的混合物。以下列举具体例，但不限于这些具体例。

作为均聚物，可列举，例如聚四氟乙烯（PTFE），聚一氯三氟乙烯（PCTFE），聚偏氟乙烯（PVdF），聚氟乙烯（PVF）。

作为共聚物，例如，可列举四氟乙烯（TFE）与可与 TFE 共聚的单体，例如通式（I）表示的化合物



（式中，X 表示氢原子，氯原子或氟原子，m 表示 1-6 的整数，n 表示 0 或 1），通式（II）表示的化合物



（式中，p 表示 1 或 2），通式（III）表示的化合物



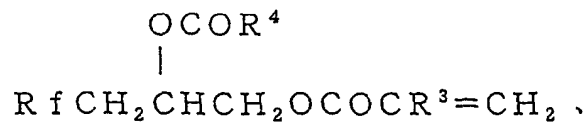
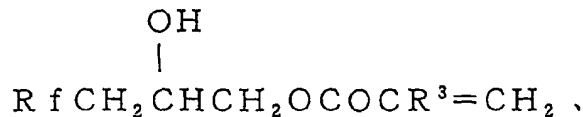
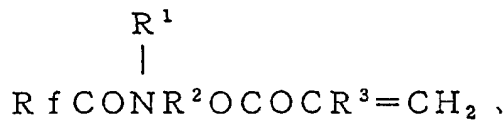
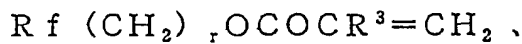
（式中，X 与前述相同，Y 表示氢原子或氟原子，q 表示 1-6 的整数）的共聚物。

具体地，例如，可列举 TFE-全氟（烷基乙烯基醚）（PAVE）共聚物（PFA），TFE-六氟丙烯（HFP）共聚物（FEP）。除这些以外，还可列举 TFE-一氯三氟乙烯（CTFE）共聚物、TFE-偏氟乙烯（VdF）共聚物、TFE-三氟乙烯（3FH）共聚物、TFE-乙烯共聚物（ETFE）、VdF-HFP 共聚物、乙烯-CTFE 共聚物（ECTFE）、乙烯-六氟丙烯共聚物、TFE-丙烯共聚物。

另外，作为三元共聚物，例如可列举 VdF-TFE-HFP 共聚物。

作为前述均聚物或共聚物的混合物，例如可列举 PTFE 与 PFA 的混合物，PTFE 与 FEP 的混合物，PTFE 与 PFA、FEP 的混合物，PFA 与 FEP 的混合物等。

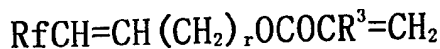
除此之外, 可列举含有(甲基)丙烯酸的全氟烷基的酯, 例如



(式中, Rf 是 C₁-C₂₀ 的全氟烷基, R¹ 是氢或 C₁-C₁₀ 的烷基, R² 是 C₁-C₁₀ 的亚烷基, R³ 是氢或甲基, R⁴ 是 C₁-C₁₇ 的烷基, r 表示 1-10 的整数) 等, 另外, 还有含有全氟烷基的羧酸的乙烯基酯, 例如



(式中, Rf 与前述相同, s 表示 0-10 的整数) 等, 此外, 还有含有(甲基)丙烯酸的全氟烷基的烯丙酯, 例如



(式中, Rf 与 r 和前述相同) 等的均聚物或共聚物, 或这些的单体和可与其共聚的其他单体形成的共聚物。

作为其他可共聚的单体, 例如可列举(甲基)丙烯酸的烷基酯(烷基的碳数 1-20), (甲基)丙烯酸环己酯或苄酯, 二(甲基)丙烯酸聚乙二醇、N-羟甲基丙烷丙烯酰胺、乙烯、氯乙烯、氟乙烯、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯, 乙烯基烷基醚(烷基的碳数 1-20)、卤代烷基乙烯基醚(烷基的碳数 1-20)、乙烯基烷基甲酮

(烷基的碳数 1-20)、马来酸酐、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等，但并不限于这些。

前述含氟聚合物粒子，通常在水性介质中在表面活性剂的存在下，采用前述单体的所谓乳液聚合制造，以水性分散体（胶乳）中的平均粒径 0.01-1.0 μm 的胶体获得。这种水性分散体直接或适当凝析、再分散而成为平均粒径 0.01-100 μm 粒子分散的水性分散体。水性分散体中的含氟聚合物粒子，从分散稳定性良好的观点考虑，优选是 0.1-10 μm 粒径的范围。然而，由于其本身有时不稳定，由于贮存而易引起聚合物粒子的沉降，由于搅拌易引起聚合物粒子的凝聚，故添加表面活性剂而确保聚合物粒子的分散稳定性。

作为成为这种分散稳定剂的表面活性剂，例如主要使用聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚等的非离子性表面活性剂，此外，还并用月桂基硫酸钠等的非氟系阴离子性表面活性剂，全氟辛酸铵等的含氟系阴离子性表面活性剂。

因此，本发明中能进行消泡的含氟水性分散体，基本上是平均粒径 0.01-100 μm ，优选 0.05-50 μm ，更优选 0.1-10 μm 的含氟聚合物粒子通过前述表面活性剂的作用而在水等的水性液体载体中稳定分散的水性分散体。

作为本发明使用的涂料组合物中的树脂粒子，除前述含氟聚合物外，为了改善成膜性，耐腐蚀性等的涂层性能，也可添加含氟系以外的树脂。具体地可列举聚酰胺树脂，聚酰亚胺树脂，聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚苯硫醚树脂、酚树脂、尿素树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸酯硅氧烷树脂、硅氧烷树脂、硅氧烷聚酯树脂等。但并不限于这些。这些其他的树脂的平均粒径也优选与含氟聚合物同样的范围的 0.01-100 μm ，配合量根据目的，用途要求特性等而适当地选定。

本发明使用的液态涂料组合物的液态介质，是水或以水为主成分而含有机液体的混合液体（以下，通称“水性介质”），或有机液体的 1 种或 2 种以上的混合液体（以下，称“有机介质”）。

有机液体,例如使用由N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙酰胺等的含氮系溶剂,γ-丁内酯等的含氧系溶剂;二甲苯或甲苯等的芳族烃类;矿油精(日本工业规格,工业汽油4号)或ソルベツソ(Exxon化学公司制)所代表的石油系混合溶剂等的烃类;醋酸丁酯等的酯类;甲基异丁基酮等的酮类;丁基溶纤剂等的二醇醚类;1-丁醇等的醇类中选出的至少1种,但并不限于这些。

再者,使用水性介质的本发明的水性分散液组合物的情况下,作为与水进行混合的有机液体,烃系溶剂,尤其作为后述消泡剂添加的C₆-C₁₂的脂肪族饱和烃与C₇-C₁₁的芳香族烃溶剂,不是作为溶剂、而是作为消泡剂使用。

此外,本发明中,为了消除涂料的混合、输送、涂布、回收等时产生的气泡,优选加消泡剂。作为消泡剂,可列举有机液体,聚醚系高分子表面活性剂,脂肪酸酯,金属皂或硅氧烷系化合物等的1种或2种以上。

作为消泡剂的有机液体在水性介质的情况下使用液体载体时,可列举以下的化合物,但并不限于这些。

具体地可列举N-甲基-2-吡咯烷酮,二甲基乙酰胺、二乙胺、三乙胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等的含氮系溶剂;γ-丁内酯等的含氧系溶剂;二甲苯、甲苯等的芳香族烃类;矿油精(日本工业规格,工业汽油4号)、ソルベツソ(Exxon化学公司制)代表的石油系混合溶剂等的烃类;醋酸丁酯等的酯类;甲基异丁基酮、丙酮等的酮类;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙三醇等的多元醇类;四氢呋喃等的醚类;丁基溶纤剂等的二醇醚类;1-丁醇、甲醇、乙醇、异丙醇等的一元醇类;2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇,3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等的炔类,可以使用由这些中选出的至少1种。优选少量而能获得消泡效果的甲苯、二甲苯、矿油精、ソルベツソ、乙二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇中选出的至少1种。

此外,C₆-C₁₂的脂肪族饱和烃和/或C₇-C₁₁的芳香族烃,从发挥显著的消泡作用、又赋予组合物成膜性或成膜特性的角度考虑是优选的,详细

如后所述。

作为消泡剂的聚醚系高分子表面活性剂，例如，可以使用由山梨糖醇酐月桂酸单酯，山梨糖醇酐月桂酸三酯、聚乙二醇脂肪酸酯、环氧乙烷-环氧丙烷无规共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物等中选出的至少1种以上的HLB值（亲水性）低的非离子性表面活性剂，但不限于这些。

作为消泡剂的脂肪酸酯，例如，可以使用脂肪酸与甘油的三甘油酯（所谓甘油三酸酯）、脂肪酸与高级一元醇类或二元醇的酯（所谓的蜡）等，但不限定于这些。

作为消泡剂的金属皂，例如可以使用脂肪酸、树脂酸、环烷酸的碱金属以外的金属盐等，但不限定于这些。

作为消泡剂的硅氧烷系化合物，例如可以使用由二甲基硅氧烷，甲基氯化硅氧烷，有机改性硅氧烷等中选出的至少1种，但不限定于这些。即使是将硅氧烷系化合物溶解于有机溶剂的溶液形态或使硅氧烷系化合物在水中乳化分散的乳液形态也可以使用。

本发明中使用的涂料组合物，根据需要而配合的作为消泡剂的有机液体、聚醚系高分子表面活性剂、硅氧烷系化合物，相对于涂料组合物的固体分100份，可添加0.01-15.0份，优选添加0.02-10.0份。再者，以前述特定的烃作为消泡剂使用时，相对涂料组合物的固体分100份，添加0.01-20份，优选0.1-10份。

根据本发明，在幕式涂布中使用，涂料组合物使用时的粘度必须是0.1-500mPa·s，优选1-300mPa·s，更优选是5-130mPa·s。作为使用时的涂料温度通常是0-25℃，更优选10-25℃。涂料粘度太高时，由于难以破泡，涂层上泡的痕迹即使在干燥焙烧后也大量残存，若长时间运转幕式淋涂机，则贮槽上粘附固体成分，涂层中的泡痕迹变多。涂料的粘度太低时，粘附在基材上的涂料有流动倾向。涂布时的温度太低时，涂料组合物的液体载体为水时进行冻结，或者由于涂料的流动性差，必须用液体载体稀释涂料，涂布干燥后的涂层的膜厚变薄。另外，涂布时的温度在25℃以上时，含氟聚合物粒子容易凝聚。本发明中的粘度测定，

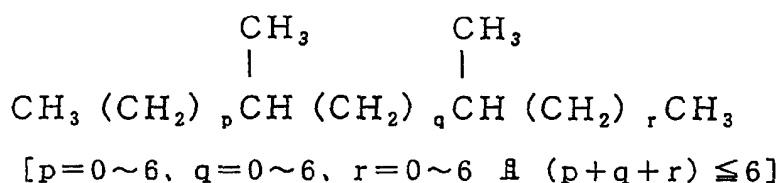
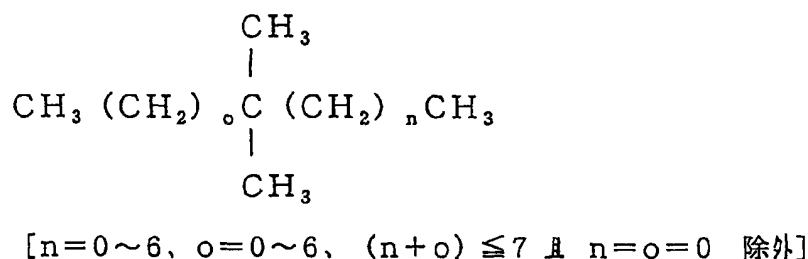
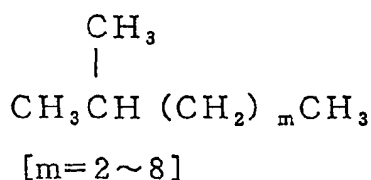
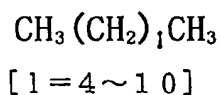
用 JIS K5400-4.5.3 所述的单一圆筒旋转粘度计 (SB 型粘度计) 进行。

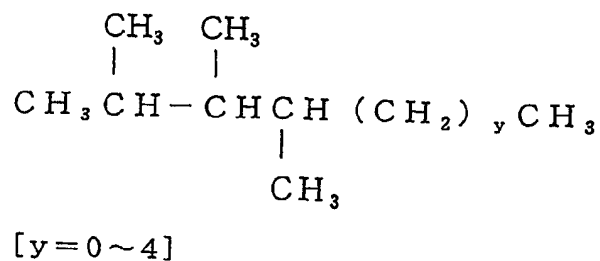
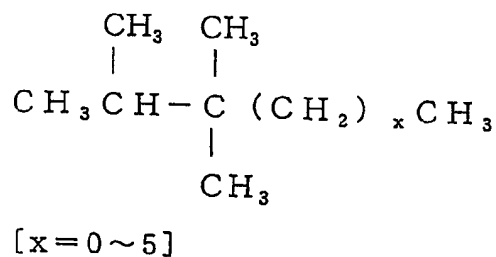
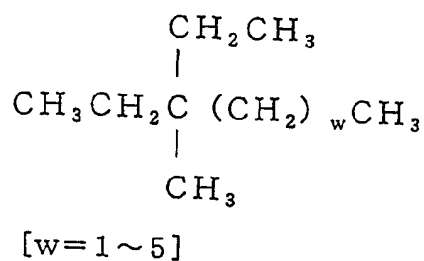
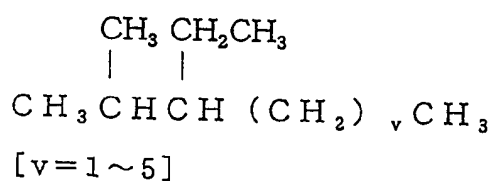
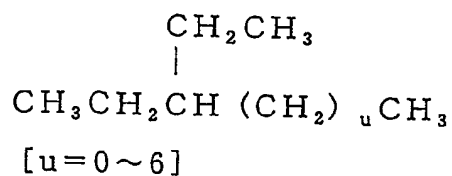
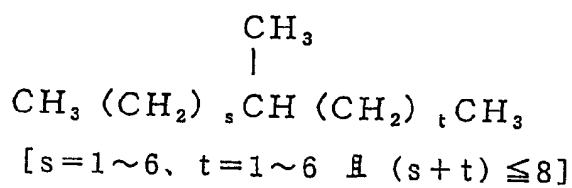
如前所述, 本发明还涉及含有表面活性剂、并以特定的烃化合物作为消泡剂使用的、尤其是适合幕式涂布用的水性分散液组合物, 进一步涉及涂料组合物。以下详细说明有关这样的水性分散液组合物及这种组合物中使用的特定的烃化合物。但表面活性剂等已说明的部分, 为了避免重复而省略。

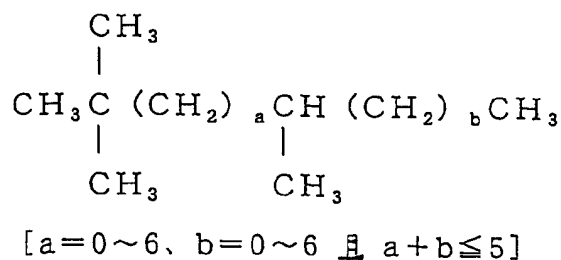
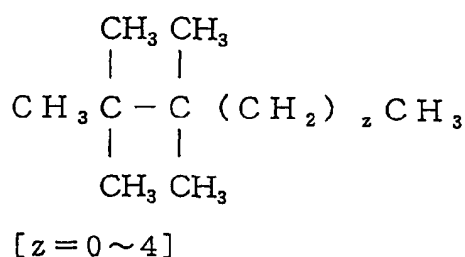
作为消泡剂最优选的特定的烃, 是 C_6-C_{12} 的脂肪族饱和烃和/或 C_7-C_{11} 的芳香族烃。这些的烃化合物对含氟聚合物水性分散体有显著的消泡作用, 这是本发明最先发现的事实。

C_5 以下的脂肪族饱和烃沸点低, 缺乏消泡性能, 而 C_{13} 以上的脂肪族饱和烃与 C_{12} 以上的芳香族烃消泡性能弱, 而且沸点高, 涂料的干燥慢, 易残留在涂层上。

本发明可使用的 C_6-C_{12} 的脂肪族饱和烃, 优选以下通式例示的化合物的 1 种或 2 种以上的混合物, 但并不限于这些。另外, 也包括乙基环己烷等的环状化合物。







作为 C7-C11 的芳香族烃，例如可例举甲苯、二甲苯、三甲基苯、甲基乙基苯、丙基苯、丁基苯等，但不限于这些。另外，也可以是从这些中选出的 2 种以上的芳香族烃的混合物。作为市售品，可列举ソルベツソ 100、ソルベツソ 150、ソルベツソ 200 (Exxon 化学公司制)。

此外，也可以将 C₆-C₁₂ 的脂肪族饱和烃的至少 1 种与 C₇-C₁₁ 的芳香族烃的至少 1 种并用。作为这种混合物的市售品，可例示矿油精 (日本工业规格，工业汽油 4 号)，在价廉易得的方面是有利的。

作为这些消泡剂的烃化合物的添加量，如前述，相对含氟聚合物水性分散体的固体分 100 重量份，是 0.01-20 重量份，优选是 0.1-10 重量份。低于 0.01 重量份时，不能充分获得消泡效果，超过 20 重量份时，由于破坏含氟聚合物粒子的分散稳定性而不好。再者，也可并用前述已知的其他消泡剂。

本发明的水性分散液组合物的粘度在幕式涂布时，优选调整到

0.1-500mPa·s, 更优选 1-300mPa·s.

另外, 粘度用于其他的用途或涂布方法时, 没有特殊限制, 可根据这些在 0.1-10000mPa·s, 更优选在 1-1000mPa·s 的范围内调整粘度, 如果从固体分浓度的观点来看, 是 10-80 重量%, 通常是 20-70 重量%.

另外, 作为其他的涂布方法, 例如可列举喷涂, 辊涂, 使用刮刀的涂布, 浸渍涂布, 含浸, 旋流涂布等.

本发明使用的涂料组合物还可按照涂层的用途或为了改善涂布性或涂层, 可配合各种的添加剂. 作为添加剂, 例如可列举固体润滑剂、颜料、填充材料、颜料分散剂、防沉降剂、水分吸收剂、表面调整剂、触变性赋予剂、粘度调节剂、凝胶化防止剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、颜色分离防止剂、防结皮剂、防擦伤剂、防霉剂、抗菌剂、抗氧化剂、抗静电剂、硅烷偶联剂等.

作为用本发明的涂布方法进行涂布的基材, 例如可列举铁、铝、铜或这些的合金等的金属类; 多孔质、玻璃、陶瓷等的无机材料等, 但并不限于这些, 最好在用幕式淋涂机进行涂布之前, 根据涂料的种类或用途, 适当地进行脱脂、化成处理、酸或碱蚀刻、喷砂清理等的基底处理.

作为本发明使用的幕式淋涂机, 可以是公知的幕式淋涂机(I), 也可以是含氟聚合物粒子用特地改进的幕式淋涂机(II).

首先, 根据图 1 所示的流程图说明幕式淋涂机(I). 幕式淋涂机(I), 基本上由有缝口 4 的顶部 3、液态涂料组合物 1 的贮槽 5、配置在该贮槽 5 中且有旋转部分(转子) 7 的涂料供给泵 6 及基材供给传送带 8 构成, 该装置用涂料供给泵 6 借助调节该泵旋转部分 7 外周的圆周速度, 通过输送管 20 将液态涂料组合物 1 从位于下部的贮槽 5 送到顶部 3, 使之从缝口 4 流下, 涂布在传送带 8 送来的基材 2 表面上.

涂料供给泵 6 按照涂料组合物 1 的粘度可以用几种泵, 但在使用时的涂料粘度为 0.1-500mPa·s 这种较低的粘度时, 优选通过使泵 6 的旋转部分 7 即转子(旋转叶轮)旋转, 使储槽 5 的涂料组合物 1 产生涡流, 利用离心力吸引涂料组合物的离心式泵. 这时旋转部分(转子) 7 外周部

分的圆周速度必须是 0.1-12.0m/秒, 优选 1.0-8.0m/秒, 更优选 3.0-7.0m/秒。圆周速度太慢时, 不能吸引涂料组合物, 太快时则涂料组合物受到强剪切力, 引起含氟聚合物粒子的凝聚或纤维化。旋转部分(转子)外周部分的圆周速度可用下式求出。

(圆周速度: m/秒) = (转子 1 分钟的旋转数: rpm) $\times 2 \times$ (转子的半径: m) \times (圆周率) / 60

另外, 通常在将涂料组合物从泵 6 送往顶部 3 的输送管 20 上, 设置流量调节阀 16 或除去异物(例如大粒径的凝聚物等)用的过滤室 17。

作为涂料供给泵 6, 除前述的离心泵外, 也可以使用斜流泵、轴流泵、齿轮泵、叶轮泵、螺旋泵、凸轮泵、螺旋泵、涡流泵等有旋转部分的泵。

使用幕式淋涂机(I)时, 将以上的条件(含氟聚合物粒子的平均粒径、涂料组合物使用时的粘度与供给泵旋转部分的外周的圆周速度)设定在本发明的范围内时, 可连续将含氟聚合物的涂料组合物涂布在基材上。其他的操作条件适当地选定。

以下, 按照图 2 所示的流程对幕式淋涂机(II)进行说明。幕式淋涂机(II)是由具有缝口 4 的顶部 3、液态涂料组合物 1 的下部贮槽 5a、液态涂料组合物 1 的上部贮槽 5b、气压泵 9 和基材供给传送带 8 构成。该装置用空气压泵 9 将液态涂料组合物 1 从下部贮槽 5a 送到上部贮槽 5b。通过自然降落从上部贮槽 5b 送到顶部 3, 然后从缝口 4 流下, 涂布在传送带 8 送过来的基材 2 表面上。

这种幕式淋涂机(II), 在将下部贮槽 5a 与上部贮槽 5b 及空气压泵 9 组合而输送和供给涂料组合物方面是新型的。如前述, 含有含氟聚合物粒子的涂料组合物受到剪切力作用时容易产生凝聚或纤维化。因此, 该幕式淋涂机(II)通过采用空气压泵 9 将剪切力控制到最小限度。空气压泵 9 基本上由箱室 10、连接阀 11、压缩空气用阀 12、排放阀 13、输送管 14 及配设在该输送管 14 上的止逆阀 15 构成。操作时, 首先打开连接阀 11, 将下部贮槽 5a 中的涂料组合物导入箱室 10。此时关闭压缩空气用阀 12 与止逆阀 15, 打开排放阀 13。然后关闭连接阀 11 和排放阀 13, 打开压缩空气用阀 12, 提高箱室 10 上部空间的压力, 达到设定的压力时,

若打开止逆阀 15, 涂料组合物通过输送管 14, 或者如果需要通过过滤室 17, 挤出到上部贮槽 5b。箱室 10 内的涂料组合物被送出时, 关闭止逆阀 15 与压缩空气用阀 12, 打开连接阀 11 与排放阀 13, 则回到初期状态, 升到上部贮槽 5b 的涂料组合物, 通过其静压的自然降落, 向下流到顶部 3, 从缝口 4 成帘状的膜涂布在基材 2 上, 为了调节流往顶部 3 的流下量, 也可以设流量调节阀 16。涂料组合物利用空气压泵 9 的汲起操作周期性地反复进行, 从而使来自缝口 4 的降落以稳态实施。

作为空气压泵 9, 除了前述送入压缩空气的类型的泵以外, 也可以使用活塞泵、柱塞泵、隔膜泵等。

这样, 幕式淋涂机 (II) 基本上没有对涂料组合物施加剪切力的部分, 有利于作为有凝聚或纤维化这种特殊问题的含氟聚合物粒子的涂料组合物用幕式淋涂机。

箱室 10 中的空气压, 可根据涂料组合物的粘度或含氟聚合物的种类、缝口 4 的有效宽度等适当地进行选定, 优选是 0.01-1.0MPa 左右。

简单地说明有关幕式淋涂机 (I) 与 (II) 共同的其他优选条件。

顶部 3 的缝口 4 的间隙在所使用的涂料组合物的粘度与流量方面进行调整, 从而使涂料组合物的帘状膜不中断。通常为 0.1-1.0mm 的范围。

使基材 (被涂物) 2 沿水平方向移动的传送带 8 的速度慢时, 涂布量增多, 而快时涂布量减少, 确定传送带的速度, 使之达到所要求涂布量, 通常为每分钟 20-150m 的范围。

通常, 向顶部 3 供给涂料是在 1 根输送管 20 的途中设流量调节阀 16, 顶部 3 的剖面图如图 5 所示, 通过在横切缝口 4 的方向所设的侧壁 21a 与 21b 的一个侧壁 21a 处设流入口 22a 而进行供料。

然而, 为了抑制输送中气泡的产生, 或要形成膜厚较薄的涂层, 在减少涂料的供给流量时, 当然, 供给顶部 3 的涂料量减少, 顶部 3 内涂料 1 的量变少, 因此, 离流入口 22a 远的部分的流下量变少, 从缝口 4 流下的涂料量在缝口 4 的长度方向产生偏差。结果, 涂布在基材 2 上的涂层的膜厚在离流入口 22a 远的部分变薄。

研究减小这种涂料流下量偏差的结果, 发现, 如图 3 所示。通过分

别从设在侧壁 21a 与侧壁 21b 的流入口 22a 与 22b 两方同时进行向顶部 3 的涂料供给, 减少涂料供给量, 顶部 3 内的涂料 1 的量也减少, 使缝口 4 长度方向的流下量不产生偏差, 所得涂层的膜厚也没有偏差。

向流入口 22a 与 22b 输送涂料, 例如有在过滤室 17 的顶部 3 附近将输送管 20 分成 2 路, 成为 2 条输送管 23a 与 23b, 在输送管 23 a、23b 上分别设流量调节阀 24a、24b, 与流入口 22a、22b 相连接的方法, 虽然没有图示, 当然也可以使用 2 台供给泵 (示于图 1), 通过流量调节阀直接与各流入口连接。

从相对的流入口 22a 与 22b 流入顶部 3 内的涂料流入量用流量调节阀 24a 与 24b 进行调节, 使之实际上相同。

各侧壁 21a 或 21b 上设的流入口的个数可以是 1 个也可以是多个, 但优选是相同个数。

通过在顶部设这种同时供给机构, 对需要降低供给流量的含有含氟聚合物的涂料当然适用, 即使就其他涂料来讲, 在必须降低流量时也是极有效的方法。

本发明中, 用幕式淋涂机涂布涂料组合物后, 按照涂料组合物的种类, 在 10-420℃、10-45 分钟的条件下进行干燥与烘烤。涂层干燥后, 也可根据需要再使用幕式淋涂机进行涂布, 通过反复进行该过程, 可涂成 2 层以上的涂层。

这样获得的涂层, 与用过去的喷涂法涂布的涂层相比, 其表面平滑性好, 光泽也好。

涂布制品的用途没有特殊限制, 利用涂层的非粘附性时, 可列举煎锅、锅、烤锅、饭煲、烤箱、电锅(壶)、刨冰托盘、热板、平锅烧烤型、菜刀、煤气灶台等的金属制料理器具; 辊、换气罩、模具等的一般工业用途; 另外, 利用涂层的润滑性时, 可列举锯、锉刀等的工具; 熨斗、轴承、阀门、电线、金属箔(润滑部件用)等。

以下列举实施例与比较例说明本发明, 但本发明不限于这些实施例。

实施例 1

将PTFE水性分散液(平均粒径 $0.28\mu\text{m}$ 的PTFE粒子水性分散液(固体分60重量%)),相对于PTFE含有作为分散稳定剂的聚醚系非离子性表面活性剂6重量%)100份、聚酰胺酰亚胺水性分散体(固体分29重量%的聚酰胺酰亚胺清漆(含N-甲基-2-吡咯烷酮71重量%)20份、和去离子水9份混合搅拌后,将所制备的聚酰胺酰亚胺的水性分散体(固体分20重量%)98.84份、研磨基体1(颜料,将去离子水90.2份、聚醚系非离子性表面活性剂6.24份、碳31.1份的混合物用球磨机进行混合的混合物)6.59份、氟代羧酸铵盐(分散稳定剂)1.39份,去离子水(液态载体)30.98份,聚醚系高分子表面活性剂1(分散稳定剂,聚氧乙烯壬基苯基醚)1.39份、甲基纤维素(增粘剂)0.4份与炔系消泡剂1(2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇与非离子性表面活性剂的混合物)0.63份,用搅拌机充分混合制备底漆用的涂料组合物。

将该涂料组合物用图1所示的幕式淋涂机(I)(离心式泵的旋转部分(转子)外周的圆周速度 $5\text{m}/\text{秒}$,缝口4的间隙 0.5mm ,传送带有效宽度 300mm ,传送带长 1010mm (设置2条)。传送带速度调节到 $80\text{--}100\text{m}/\text{分}$),在已进行过预脱脂与喷砂处理的铝板上,在 $18\text{--}22^\circ\text{C}$ 下进行底漆涂布,使干燥后的膜厚为 $12\text{--}15\mu\text{m}$ 后,在 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ 干燥15分钟,制得干燥涂层。使用(涂布)时的粘度(20°C)是 $116\text{mPa}\cdot\text{s}$,从幕式淋涂机运转开始30分钟后开始涂布。再者,因为是底漆层,所以不进行烘烤。

粘度的测定用东京计器公司制B型粘度计(BM型)、No.2转子,转子的转数是 60rpm ,旋转2分钟后在 20°C 下进行测定。

用下面的方法考查涂布开始30分钟后所得干燥涂层的涂层外观,目视观察是良好,用显微镜观察是5分。

(涂层外观)

目视观察:目视观察涂层表面有无泡的痕迹或凹痕,以没有异常时为“良好”。

显微镜观察:用尼康公司制的金属显微镜(30倍)观察有无泡的痕迹,按5个阶段评价泡痕迹的多少。

1分:泡的痕迹每1平方毫米超过20个。

2分：泡的痕迹每1平方毫米为10-20个。

3分：泡的痕迹每1平方毫米为3-10个。

4分：泡的痕迹每1平方毫米为1-3个。

5分：没有泡的痕迹。

实施例2-7

按表1所示的比例（重量份），将以下所示的成分混合制备液态涂料组合物，用幕式淋涂机（I）再次涂布在实施例1制作的底漆层上。

（树脂成分）

PTFE 水性分散液

平均粒径 0.28 μm 的 PTFE 粒子的水性分散液（固体分 60 重量%）。相对 PTFE 含有作为分散稳定剂的聚醚系非离子性表面活性剂 6 重量%。

聚醚系树脂乳液：

分子量约 2000 的聚醚系聚氨酯树脂的水性分散体（固体分 30 重量%）。

（分散稳定剂）

全氟辛酸铵

月桂基硫酸钠

（消泡剂）

聚醚系高分子表面活性剂 2：

平均分子量 25000 的环氧乙烷-环氧丙烷无规共聚物（作为消泡剂的聚醚系高分子表面活性剂）

甲苯（作为有机液体的消泡剂）

矿油精（作为有机液体的消泡剂）

是日本工业规格的工业汽油 4 号，饱和烃与芳香族烃的混合物（沸点范围 160-200 $^{\circ}\text{C}$ ）

炔系消泡剂 2：

2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇/乙二醇（75/25, 重量比）的混合物。

硅氧烷系消泡剂：

用作为分散稳定剂的非离子性表面活性剂将烷基改性的硅油在水中乳化得到的乳液（固体分 30 重量%）。

（pH 调节剂）

琥珀酸

（着色剂）

研磨基体 2

将去离子水 6.75 份、作为分散稳定剂的聚醚系非离子性表面活性剂 0.72 份、全氟辛酸铵 0.18 份、碳 0.90 份、氧化铁红（ α -三氧化二铁）0.45 份的混合物用球磨机混合得到的混合物。

（填充剂）

二氧化钛涂布的云母：

是用二氧化钛涂布的云母，比重约 3，平均粒径 30 μm 。

（液体载体）

去离子水

幕式淋涂机（I）使用与实施例 1 相同式样的涂布机，传送带速度根据所要求的膜厚在 45-90m/分间进行调整。

（涂布方法）

在实施例 1 制得的底漆层上，按表 1 分别表示的涂布条件（泵的转子的圆周速度）涂布实施例 2-7 的涂料组合物，使干燥后的膜厚为 17-22 μm （表 1）。涂布是在幕式淋涂机开始运转后大约经过 30 分钟后实施的。

在 80-100 $^{\circ}\text{C}$ 将涂布开始 30 分钟后所得被涂布物干燥 10 分钟后，在 380 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 20 分钟，冷却到室温后，进行前述的涂层外观与以下的涂层试验。将结果示于表 1。

（表面粗糙度）

用东京精密公司制的表面粗糙度计（商品名：サーフコム）求涂层的表面粗糙度的平均值（Ra 值）。

（光泽）

用スガ试验机公司制的 SM 彩色计算机（SM-7 型）在入射角 60 度一

受光角 60 度的条件下测定涂层表面的光泽度。

实施例 8

按表 1 所示的组成制备液态涂料组合物，用以下式样的幕式淋涂机（II）在实施例 1 制得的底漆层上在 20℃ 下进行涂布。涂布是在幕式淋涂机开始运转后大约经过 30 分钟后实施。

在 80~100℃ 将开始涂布 30 分钟后所得的被涂物干燥 10 分钟后，在 380℃ 烘烤 20 分钟，冷却到室温后，与实施例 2 同样地进行涂层外观与涂层试验。将结果示于表 1。

幕式淋涂机（II）

图 2 所示的装置。缝口 4 的间隙 0.5mm，传送带有效宽度 300mm，传送带长 1010mm（设置 2 条）。传送带速度调整到 45~90m/分。箱室 10 的最大空气压为 0.1MPa。

比较例 1

按表 1 所示的组成制备液态涂料组合物。用重力式喷嘴直径 1.0mm 的喷枪（アネスト岩田公司制的 RG-2 型），在喷涂压力为 0.2MPa 的条件下，将该涂料组合物进行喷涂，使干燥后的膜厚为 20μm。

涂布后，在 80~100℃ 干燥 10 分钟后，在 380℃ 烘烤 20 分钟，冷却到室温后，与实施例 2 同样地进行涂层外观与涂层试验。将结果示于表 1。

表 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	实施例 8	比较例 1
树脂成分								
PTFE 水性分散液	100	100	100	100	100	100	100	100
聚醚系树脂乳液	6	6	6	6	6	6	6	6
分散稳定剂								
全氟辛酸铵	1.09	1.09	0.12	0.12	1.09	1.09	1.09	1.09
月桂基硫酸钠	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
消泡剂								
聚醚系高分子表面 活性剂 2	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13
甲苯	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
矿油精	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63
炔系消泡剂 2			0.3					
硅氧烷系消泡剂				0.3				
pH 调节剂								
琥珀酸	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
颜料								
研磨基体 2	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
填充剂								
二氧化钛涂布云母	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
液体载体								
去离子水	25.36	35.96	24.20	24.20	25.36	19.07	35.96	19.07
涂料物性								
粘度 (mPa·s, 20℃)	106	53	90	90	106	180	53	180
涂布条件								
幕式淋涂机	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(II)	喷涂
旋转部分外周的圆周 速度 (m/秒)	4.7	4.7	4.7	4.7	11	11	—	—
空气压 (MPa)	—	—	—	—	—	—	0.1	—
涂层物性								
表面粗糙度 (μm)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	1.16	0.94	1.34
光泽	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	15.9	22.1	16.2
涂层外观								
目视外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
显微镜观察	5分	5分	5分	5分	3分	3分	5分	3分

实施例 9

采用与实施例 2 完全相同的条件, 连续运转幕式淋涂机 (I) 7 小时后, 实施涂布, 进行干燥烘烤, 对所得涂布制品与实施例 2 同样地考查涂层物性与涂层外观, 可获得与实施例 2 完全相同的良好结果。

由实施例 1~9 与比较例的结果可知, 采用含有平均粒径为 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 的含氟聚合物粒子且使用时 ($0 \sim 25^\circ\text{C}$) 的粘度调节到 $0.1 \sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的液态涂料组合物时, 可使用难以用于含有含氟聚合物粒子的涂料组合物的幕式淋涂机, 获得表面粗糙度小、光泽好、即使用显微镜观察也不存在或很少存在泡痕迹的涂层。

另外, 使用在涂料供给泵中有旋转部分的幕式淋涂机 (I) 时, 在涂料供给泵旋转部分的外圆周速度为 $0.1 \sim 12.0\text{m}/\text{秒}$ 的条件下向顶部供给涂料时, 可获得用显微镜观察也不存在泡痕迹的涂层。另一方面, 使用空气压泵的幕式淋涂机 (II) 时, 也可获得表面粗糙度小、光泽好、用显微镜观察也不存在泡痕迹的涂层。

实施例 10

作为幕式淋涂机使用图 1 所示的类型 (I), 在过滤室 17 的上部将该输送管 20 分成 2 路, 如图 3 所示, 分别将这两条输送管 23a 与 23b 与设在顶部 3 的流入口 22a 与 22b 相连接。

用实施例 2 使用的涂料作为涂料, 在离心式泵的旋转部分 (转子) 外周的圆周速度 $4.7\text{m}/\text{秒}$ 、缝口 4 的间隙 0.5mm , 传送带有效宽度 300mm 、传送带长 1010mm (设置 2 条)、传送带速度调节到 $85\text{m}/\text{分}$ 的涂布条件下, 在实施预脱脂与喷砂处理的铝板 ($200\text{mm} \times 200\text{mm} \times 1.5\text{mm}$) 上, 从幕式淋涂机开始运转 30 分钟后开始涂布, 使干燥后的膜厚为 $20 \mu\text{m}$ 。

在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 将开始涂布 30 分钟后所得的涂布物干燥 10 分钟后, 在 380°C 烘烤 20 分钟, 冷却到室温后, 考查前述的涂层物性与涂层外观, 再按以下要领测定被验涂布制品各部分的涂层的膜厚。将结果示于表 2。

再者, 为了便于参考, 对实施例 2 (流入口为 1 个时) 所得的涂布制品也测定膜厚。

(膜厚的测定)

对图4中作为平面图表示的烘烤后的被验涂布制品25,用サンコウ电子研究所制的涡电流式膜厚计EL-10D型测定图4所示A~D4点的膜厚。

实施例11

除了实施例10中的离子式泵的旋转部分(转子)外周的圆周速度减速到4.0m/秒外,其他与实施例10同样地进行涂布,考查所得涂布制品的涂层物性,涂层外观与膜厚。将结果示于表2。

由表2可知,向顶部流入涂料的流入口设相对的2个的场合与设1个的场合相比,所得涂布制品形成涂层的膜厚可更均匀。再者,作为参考列举的实施例2所得的涂布制品,从涂层的膜厚均匀性方面看相当差,但涂层物性与涂层外观比用以往方法制造的制品好(这已由表1看出),在不要求高度的膜厚均匀性用途(例如,煎锅等的料理器具等)方面可以使用,没有任何问题。

表 2

		实施例 10	实施例 11	实施例 2 (参考)
涂	树脂成分			
	PTFE 水性分散液	100	100	100
料	聚醚系树脂乳液	6	6	6
	分散稳定剂			
料	全氟辛酸铵	1.09	1.09	1.09
	月桂基硫酸钠	0.07	0.07	0.07
组	消泡剂			
	聚醚系高分子表面活性剂 2	4.13	4.13	4.13
	甲苯	0.91	0.91	0.91
	矿油精	2.63	2.63	2.63
	炔系消泡剂 2			
成	聚硅氧烷系消泡剂			
	pH 调节剂			
	琥珀酸	0.02	0.02	0.02
成	颜料			
	研磨基体 2	0.056	0.056	0.056
	填充剂			
	二氧化钛涂布云母	0.76	0.76	0.76
	液体载体			
	去离子水	25.36	25.36	25.36
涂料物性				
粘度 (mPa·s, 20℃)		106	106	106
涂布条件				
幕式淋涂机		(I)	(I)	(I)
流入法		图 3	图 3	图 5
旋转部分外周的圆周速度 (m/秒)		4.7	4.0	4.7
涂层物性				
表面粗糙度 (μm)		0.94	0.94	0.94
膜厚 (μm)				
测定点 A		20	19	20
测定点 B		20	19	15
测定点 C		20	19	20
测定点 D		20	19	15
光泽		22.1	22.1	22.1
涂层外观				
目视外观		良好	良好	良好
显微镜观察		5分	5分	5分

实施例 12~18 与比较例 2~4

按表 3 所示比例 (重量份) 将以下所示成分混合制备涂料组合物。

(聚合物粒子成分)

PTFE: 平均粒径 0.28 μm PTFE 粒子

聚醚系树脂乳液: 固体分 30 重量%, 分子量约 2000 的聚醚系聚氨酯树脂粒子的乳液。

(分散稳定剂)

非离子性表面活性剂: 聚氧乙烯烷基苯基醚 (分子量 640)

含氟阴离子性表面活性剂: 全氟辛酸铵

阴离子性表面活性剂: 月桂基硫酸钠

(成膜剂)

聚醚系成膜剂: 平均分子量 25000 的环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物

(pH 调节剂)

琥珀酸

(颜料)

研磨基体: 将去离子水 6.75 重量份、聚醚系非离子性表面活性剂 0.72 重量份、全氟辛酸铵 0.18 重量份、碳 0.90 重量份、氧化铁红 (α -三氧化二铁) 0.45 重量份的混合物用球磨机混合的混合物。

(填充剂)

二氧化钛涂布云母: 是用二氧化钛涂布的云母, 比重约 3, 平均粒径 30 μm 。

(水性液体载体)

去离子水

(消泡剂)

正辛烷 (碳数 8)

正癸烷 (碳数 10)

正十二烷 (碳数 12)

三甲基苯 (碳数 9)

二甲苯 (碳数 8)

矿油精: 日本工业规格, 工业汽油 4 号, 饱和烃与芳香族烃的混合物, 沸点范围: 160 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

正戊烷(碳数5)

聚醚改性硅油

对所得各水性分散液组合物,按以下要领考查消泡效果。将结果示于表3。

(消泡剂的消泡效果)

通过测定发泡量进行评价。发泡量的测定如下进行。

在容量100ml的量筒中加入涂料20ml,上下激烈振动后,从量筒的刻度读取泡的量。泡的量在10ml以下时,则评价所添加消泡剂的消泡效果为良好。

实施例19

使用图1的幕式淋涂机,在离心式泵的旋转部分(转子)外周的圆周速度4.7m/秒、传送带速度85m/分的条件下,从幕式淋涂机开始运转约经过30分钟后,将表3的实施例18所示的涂料(水性分散液)组合物,涂布在已进行预脱脂处理的铝板上。涂布后,在80~100℃干燥10分钟后,在380℃烘烤20分钟(烘烤后的膜厚22μm),冷却到室温后,按以下的要领进行涂层性状的观察。

(涂层性状)

使用图1所示示意图的公知幕式淋涂机,用以下方法进行涂布,观察所得涂层的外观。

使用图1所示的幕式淋涂机(离心式泵旋转部分(转子)的外周的圆周速度4.7m/秒,缝口4的间隙0.5mm,传送带有效宽度300mm、传送带长1010mm(设置2条)。传送带速度调整到80~100m/分),在实施过预脱脂处理的铝板上,于18~22℃下将水性分散液组合物进行涂布。涂布后,在80~100℃干燥10分钟后,在380℃烘烤20分钟,冷却到室温后,进行涂层外观的观察。烘烤后的膜厚是22μm。使用(涂布)时的粘度(20℃)是106mPa·s,涂布在幕式淋涂机开始运转30分钟后开始。

粘度的测定用东京计器公司制B型粘度计(BM型)、No.2转子,转子的旋转数是60rpm。旋转2分钟后在20℃进行测定。

用与实施例7相同的方法考查涂布开始30分钟后所得干燥涂层的涂

层外观，目视观察为“良好”，显微镜观察是“5分”。

比较例 5

作为水性分散液组合物，除了使用表 3 的比较例 4 所示的组合物外，其他用与实施例 18 相同的条件，使用幕式淋涂机进行涂布。目视观察烘烤后的涂层，确认有泡的痕迹，没有形成平滑的涂层。

表 3

	实施例							比较例			
	12	13	14	15	16	17	18	2	3	4	5
(聚合物粒子成分)											
PTFE	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
聚醚系树脂乳液	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	6
(分散稳定剂)											
含氟系阴离子性表面活性剂	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	1.09	0.06	0.06	0.06	1.09
非离子性表面活性剂	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
阴离子性表面活性剂	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	—	0.07
(成膜剂)											
聚醚系成膜剂	—	—	—	—	—	—	4.13	—	—	—	4.13
pH调节剂											
琥珀酸	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	0.02
颜料											
研磨基体	—	—	—	—	—	—	0.056	—	—	—	0.056
填充剂											
二氧化钛涂布云母	—	—	—	—	—	—	0.76	—	—	—	0.76
液体载体											
去离子水	40	40	40	40	40	40	65.36	40	40	40	65.36
(消泡剂)											
正辛烷(碳数8)	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
正癸烷(碳数10)	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
正十二烷(碳数12)	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
三甲基苯(碳数9)	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	3
二甲苯(碳数8)	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
矿油精	—	—	—	—	—	3	2.63	—	—	—	—
正戊烷(碳数5)	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—
聚醚改性硅油	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
发泡量(ml)	4	1	2	7	9	3	5	30	30	18	41
涂层外观											
目视外观	—	—	—	—	—	—	良好	—	—	—	差
显微镜观察	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	1

产业上的利用可能性

根据本发明，可使用过去含有氟系聚合物的涂料组合物的涂布时难以使用的幕式淋涂机，可连续多量地涂布，同时由于涂料可以再使用，可提供经济、环保的涂布方法。

另外，所得涂布制品的涂层表面粗糙度小、光泽好，即使用显微镜观察，也不存在泡的痕迹或很少存在泡的痕迹。

此外，以本发明特定的碳氢化合物为消泡剂添加的含氟聚合物水性分散液组合物起泡少，适合采用幕式淋涂机涂布。用幕式淋涂机涂布本发明的水性分散液组合物所得的涂层，即使用显微镜观察也没有泡的痕迹，是平滑的涂层。

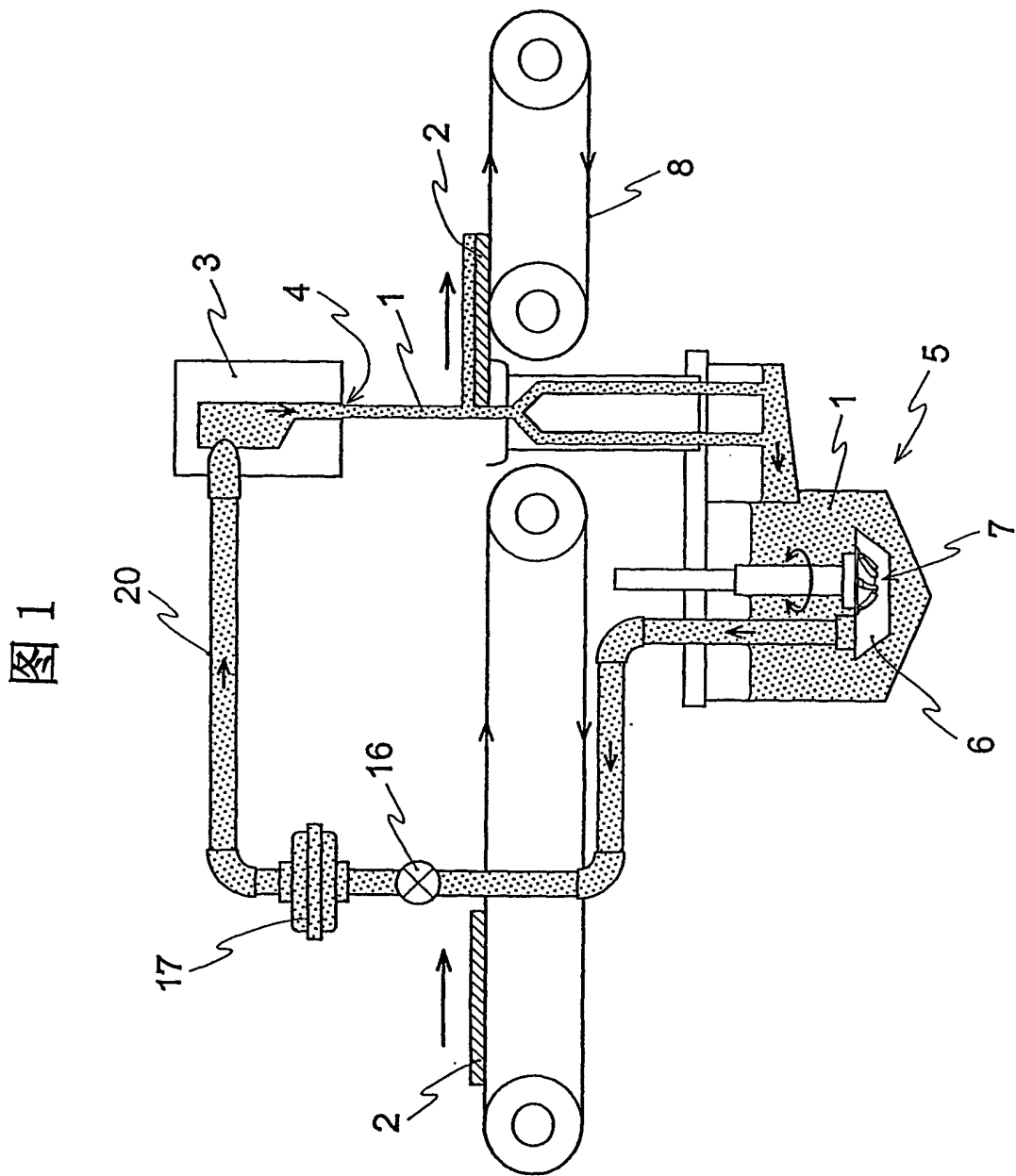


图 1

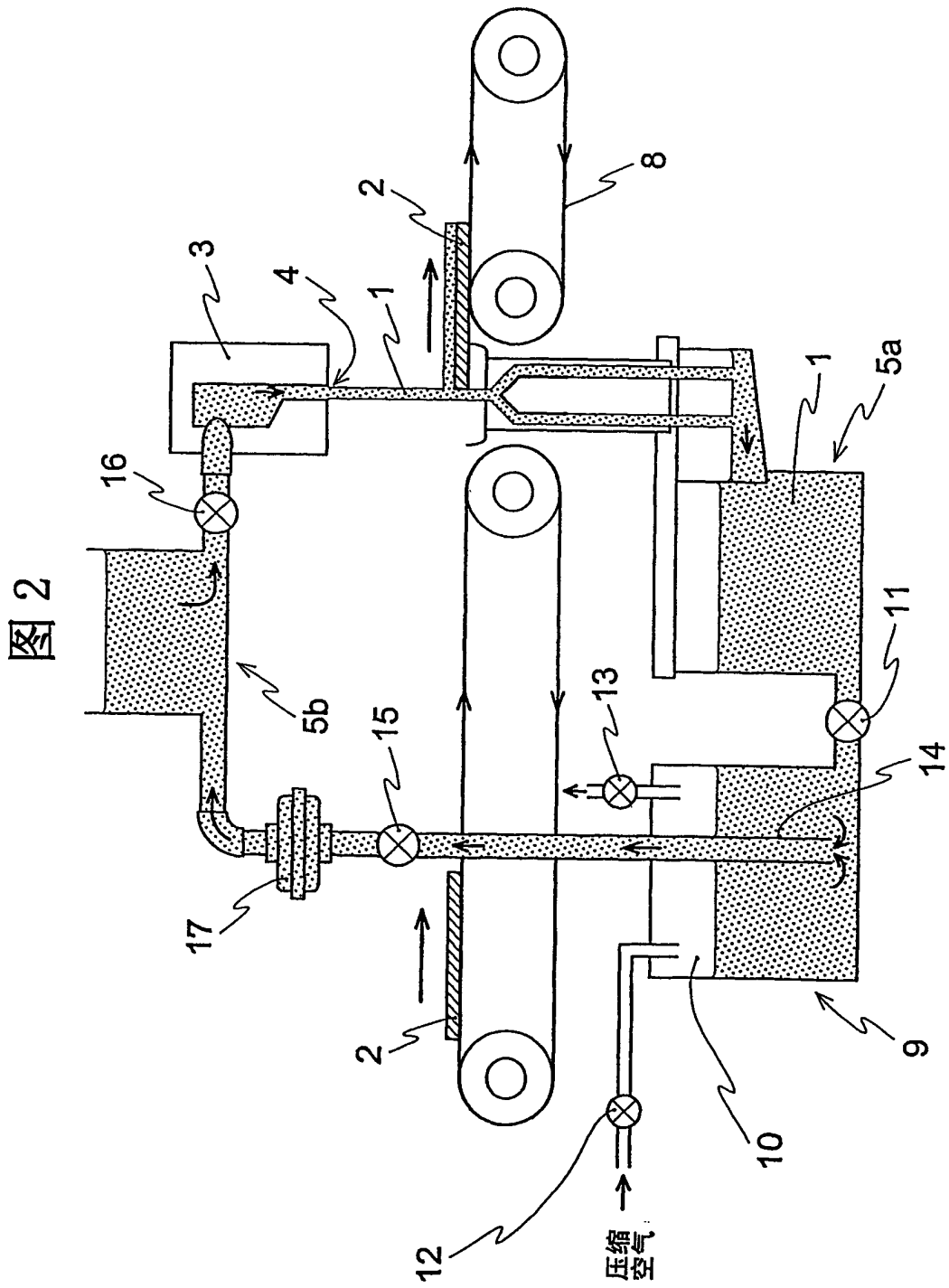


图 2

图 3

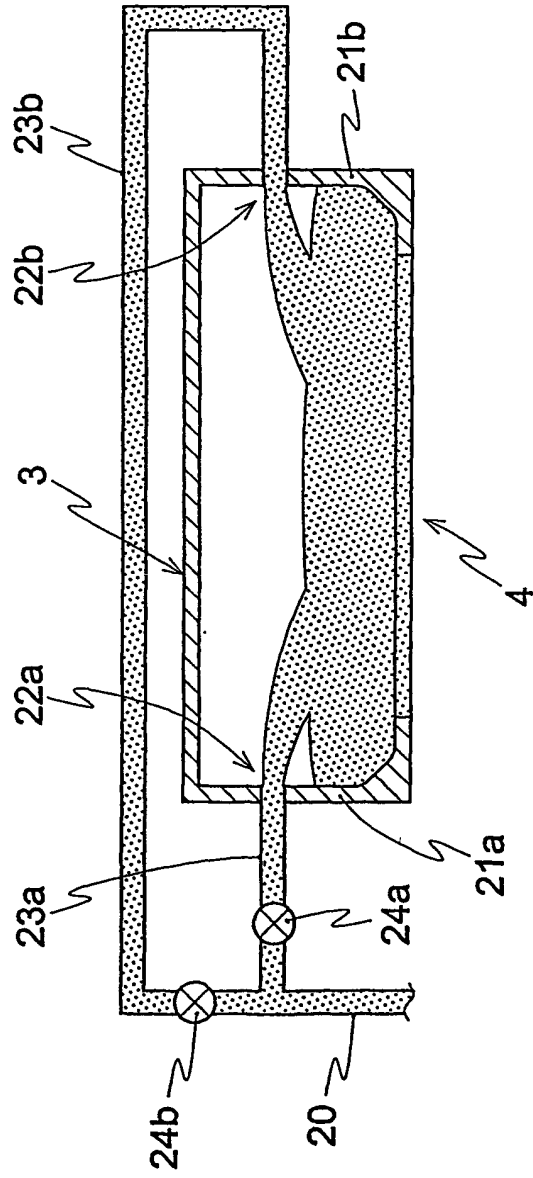


图 4

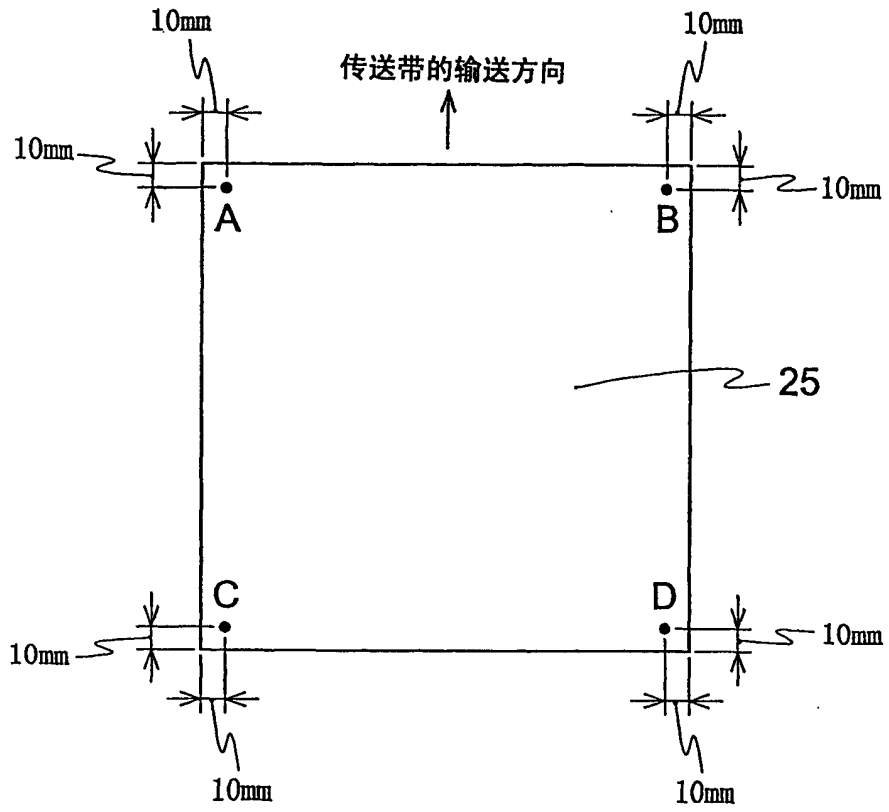


图 5

