



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104220517 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380017208.8

(22)申请日 2013.03.27

(30)优先权数据

2012-072241 2012.03.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/059137 2013.03.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/146947 JA 2013.10.03

(73)专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 津田畅彦 百瀬宏道 三浦俊郎

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51)Int.Cl.

G08L 27/12(2006.01)

G08K 5/42(2006.01)

G08L 71/02(2006.01)

(56)对比文件

US 2006074178 A1,2006.04.06,

CN 101291987 A,2008.10.22,

CN 101460550 A,2009.06.17,

CN 101104697 A,2008.01.16,

JP 特开2011-252054 A,2011.12.15,

审查员 朱晶莹

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

含氟聚合物水性分散液

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种水性分散液,其为以高浓度含有含氟聚合物的颗粒的水性分散液,该水性分散液即使在长时间保存的情况下pH也难以变动,难以产生凝聚物。本发明涉及一种水性分散液,其特征在于,所述水性分散液含有:具有0.1 μm ~0.5 μm 的平均一次粒径的含氟聚合物的颗粒50质量%~70质量%;相对于上述含氟聚合物为2质量%~10质量%的非离子表面活性剂;以及相对于上述含氟聚合物为0.0001质量%~1质量%的月桂基硫酸铵,含氟阴离子表面活性剂的含量小于10ppm。

1. 一种水性分散液,其特征在于,所述水性分散液含有:
50质量%~70质量%的具有 $0.1\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ 的平均一次粒径的含氟聚合物的颗粒,
相对于所述含氟聚合物为2质量%~10质量%的非离子表面活性剂,以及
相对于所述含氟聚合物为0.01质量%~0.1质量%的月桂基硫酸铵;
所述非离子表面活性剂的HLB为10~15,
所述非离子表面活性剂为聚氧乙烯烷基醚;
含氟阴离子表面活性剂的含量小于10ppm。
2. 如权利要求1所述的水性分散液,其中,含氟聚合物为聚四氟乙烯。

含氟聚合物水性分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟聚合物的水性分散液。

背景技术

[0002] 含有含氟聚合物颗粒的水性分散液通过涂布、浸渗等方法能够形成在化学稳定性、非粘性、耐候性等方面显示出优异特性的膜,因而在烹调装置、配管的衬层、玻璃布浸渗膜等用途中广泛使用。

[0003] 专利文献1中记载了一种含有氟树脂颗粒和非离子表面活性剂的氟树脂水性分散液。并且记载了下述内容:相对于氟树脂质量以0.2质量%以下添加月桂酸铵、月桂酸三乙醇胺、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、月桂基硫酸三乙醇胺等,能够加快浓缩。

[0004] 专利文献2中记载了一种通过非离子表面活性剂稳定化的含有氟表面活性剂的水性含氟聚合物分散液的氟表面活性剂含量的降低方法。并且记载了下述内容:可以使用以月桂基硫酸钠、十二烷基苯基磺酸钠和仲烷基磺酸钠盐为代表、但不限于这些的各种非氟化阴离子表面活性剂中的任一种,特别优选的非氟化阴离子表面活性剂为月桂基硫酸铵或碱金属,最优选为月桂基硫酸钠。

[0005] 专利文献3中记载了一种含氟聚合物水性分散液的制造方法,其特征在于,使含有含氟聚合物、含氟乳化剂和特定的有机羧酸的含氟聚合物水性分散液与弱碱性阴离子交换树脂接触,将上述含氟乳化剂吸附除去,接下来与强碱性阴离子交换树脂接触,将上述有机羧酸吸附除去。并且记载了下述内容:为了提高稳定性和浓缩速度,可以在浓缩前或浓缩后添加除含氟乳化剂以外的阴离子型表面活性剂;记载了:作为阴离子型表面活性剂,可以举出月桂酸铵、月桂酸乙醇胺、肉桂酸铵、月桂基硫酸铵、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸三乙醇胺、对叔丁基苯甲酸铵等。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2008-37914号公报

[0009] 专利文献2:日本特表2009-538964号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2011-252054号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 若含氟聚合物的水性分散液的储藏稳定性不充分,则存在储藏静置时在容器底部会经时地产生淤渣的问题。可以认为,淤渣产生的原因之一是pH随着时间的经过而降低。另外,若水性分散液的pH降低,则还存在发霉、或将水性分散液涂布至基材时使基材腐蚀的问题。

[0013] 另外,为了减少对环境造成的影响、同时将昂贵的含氟阴离子表面活性剂进行再利用,通常在制造水性分散液时使用的含氟阴离子表面活性剂被除去和回收。除去了含氟

阴离子表面活性剂的水性分散液容易产生聚合物凝聚物。

[0014] 本发明的目的在于提供一种水性分散液,其为以高浓度含有含氟聚合物的颗粒的水性分散液,该水性分散液即使在长时间保存的情况下pH也难以变动,难以产生凝聚物。

[0015] 用于解决课题的方案

[0016] 本发明人对用于解决上述课题的方案进行了深入研究,结果发现:若将月桂基硫酸铵添加到水性分散液中,则水性分散液的pH的变动得到抑制,凝聚物的产生也得到抑制,由此完成了本发明。

[0017] 即,本发明涉及一种水性分散液,其特征在于,所述水性分散液含有:具有 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 的平均一次粒径的含氟聚合物的颗粒50质量%~70质量%;相对于上述含氟聚合物为2质量%~10质量%的非离子表面活性剂;以及相对于上述含氟聚合物为0.0001质量%~1质量%的月桂基硫酸铵,含氟阴离子表面活性剂的含量小于10ppm。

[0018] 本发明的水性分散液优选含有相对于上述含氟聚合物为0.01质量%~0.1质量%的月桂基硫酸铵。

[0019] 上述含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。

[0020] 上述非离子表面活性剂优选为聚氧乙烯烷基醚。

[0021] 发明的效果

[0022] 本发明的水性分散液虽然以高浓度含有含氟聚合物的颗粒,但即使在长时间保存的情况下pH也难以变动,难以产生凝聚物。

具体实施方式

[0023] 下面,具体地说明本发明。

[0024] 本发明的水性分散液含有含氟聚合物的颗粒、非离子表面活性剂以及月桂基硫酸铵。

[0025] 本发明的水性分散液由于含有月桂基硫酸铵,因而即使在长时间保存的情况下pH也难以变动,难以产生凝聚物。这些效果是月桂基硫酸铵特有的效果,令人惊讶的是,在月桂基硫酸钠等铵盐以外的月桂基硫酸盐中完全观察不到抑制pH变动的效果。另外,添加月桂基硫酸钠等铵盐以外的月桂基硫酸盐所产生的储藏稳定性的提高与添加月桂基硫酸铵的情况相比也是极小的。

[0026] 本发明的水性分散液含有相对于含氟聚合物为0.0001质量%~1质量%的月桂基硫酸铵。月桂基硫酸铵的含量相对于含氟聚合物优选为0.01质量%~0.1质量%、更优选为0.02质量%~0.1质量%、进一步优选为0.025质量%~0.1质量%。月桂基硫酸铵若过少,则水性分散液的储藏稳定性差。另外,令人意外的是,即使月桂基硫酸铵过多,水性分散液的储藏稳定性也差。

[0027] 上述含氟聚合物的颗粒是具有与碳原子键合的氟原子的含氟聚合物的颗粒。

[0028] 上述含氟聚合物的熔点优选为 $130^{\circ}\text{C}\sim 370^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $324^{\circ}\text{C}\sim 347^{\circ}\text{C}$ 。上述熔点是将差示扫描量热测定(DSC)的升温速度设为 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 而测得的值。

[0029] 作为上述含氟聚合物没有特别限定,可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯(TFE)/六氟丙烯(HFP)共聚物(FEP)、TFE/全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)共聚物(PFA)、乙烯/TFE共聚物(ETFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)等。

[0030] 上述PTFE只要具有原纤维化性质、且具有非熔融加工性则没有限定,可以为四氟乙烯(TFE)均聚物,也可以为改性PTFE。

[0031] 上述“改性PTFE”是指将不对所得到的共聚物赋予熔融加工性的程度的少量的共聚单体与TFE共聚而成的物质。作为上述微量单体,可以举出例如HFP、三氟氯乙烯(CTFE)等氟代烯烃;具有包含1~5个碳原子、特别是1~3个碳原子的烷基的氟代(烷基乙烯基醚);氟间二氧杂环戊烯;全氟烷基乙烯; ω -氢化全氟烯烃等。上述微量单体的含量相对于构成含氟聚合物的全部单体单元优选为2摩尔%以下、更优选为1摩尔%以下、进一步优选为小于1摩尔%。对下限没有特别限定,可以为0.0001摩尔%。

[0032] 作为上述PTFE,数均分子量优选为10万~3000万、更优选为350万以上、更优选为800万以下。上述数均分子量是通过标准比重计算得到的,该标准比重使用基于ASTM D-489598成型的样品、通过基于ASTM D-792的水置换法进行测定。

[0033] 作为上述含氟聚合物,优选全氟聚合物,其中优选PTFE。PTFE由于具有原纤维化性质,因此在含氟聚合物中也容易凝聚,因而通过含有月桂基硫酸铵所得到的储藏稳定性的提高效果大。

[0034] 上述含氟聚合物的颗粒的平均一次粒径为0.1 μm ~0.5 μm 。平均一次粒径优选为0.1 μm ~0.4 μm 。

[0035] 上述平均一次粒径可如下确定:制作550nm的透射光相对于水性分散液单位长度的透过率与平均一次粒径的校正曲线,该水性分散液中,含氟聚合物浓度被调整为0.22质量%;该平均一次粒径是对透射型电子显微镜照片中的定向径进行测定而确定的;基于该校正曲线,由上述透过率来确定平均一次粒径。

[0036] 本发明的水性分散液含有相对于水性分散液为50质量%~70质量%的上述含氟聚合物的颗粒。上述含氟聚合物的颗粒的含量的更优选的下限为55质量%、更优选的上限为65质量%。本发明的水性分散液虽然这样以高浓度含有含氟聚合物的颗粒,但即使在长时间保存的情况下pH也难以变动,难以产生凝聚物。

[0037] 本说明书中,上述含氟聚合物的颗粒的含量(P)可如下确定:将约1g(Xg)试样装入直径5cm的铝杯中,在100℃干燥1小时,进一步在300℃干燥1小时,基于所得到的加热残余物(Zg),由式: $P=Z/X \times 100(\%)$ 来确定该颗粒的含量。

[0038] 本发明的水性分散液含有非离子表面活性剂。作为非离子表面活性剂,只要为由不含氟的非离子型化合物形成的非离子表面活性剂则没有特别限定,可以使用公知的物质。作为上述非离子表面活性剂,可以举出例如:聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯亚烷基烷基醚等醚型非离子表面活性剂;氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物等聚氧乙烯衍生物;山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等酯型非离子表面活性剂;聚氧乙烯烷基胺、烷基烷醇酰胺等胺系非离子表面活性剂;等等。这些均为非氟化非离子表面活性剂。

[0039] 在构成上述非离子表面活性剂的化合物中,其疏水基团可以为烷基苯酚基、直链烷基和支链烷基中的任意一种,优选为在结构中不具有烷基苯酚基的化合物等不具有苯环的化合物。

[0040] 作为上述非离子表面活性剂,其中优选聚氧乙烯烷基醚。作为上述聚氧乙烯烷基醚,优选由具有碳原子数为10~20的烷基的聚氧乙烯烷基醚结构形成的物质,更优选由具

有碳原子数为10~15的烷基的聚氧乙烯烷基醚结构形成的物质。上述聚氧乙烯烷基醚结构中的烷基优选具有支链结构。

[0041] 作为上述聚氧乙烯烷基醚的市售品,可以举出例如Genapol X080(产品名、Clariant社制造)、TERGITOL 9-S-15(产品名、Clariant社制造)、Noigen TDS-80(产品名、第一工业制药社制造)、Leocol TD90(产品名、LION社制造)等。

[0042] 上述非离子表面活性剂优选浊点为40℃~85℃。浊点是指,在提高含有非离子表面活性剂的水溶液的温度时,上述水溶液开始白浊的温度。浊点可以如通常所进行的那样将非离子表面活性剂以浓度1%溶解于水中来进行测定,或者可以将非离子表面活性剂以浓度10%溶解于25%丁基卡必醇水溶液中进行测定,或者可以将非离子表面活性剂以浓度1%溶解于5%硫酸钾水溶液中进行测定。

[0043] 上述非离子表面活性剂优选HLB为10~15。若HLB低于10,则作为本发明的目的的储藏稳定性的改良效果不充分。另外若HLB超过15,则具有降低储藏稳定性的倾向。进一步优选的HLB范围为12~14,若在该范围,则可得到储藏稳定性优异的水性分散液。

[0044] 本发明的水性分散液含有相对于含氟聚合物为2质量%~10质量%的上述非离子表面活性剂。上述非离子表面活性剂的含量优选为2质量%~6质量%、更优选为4质量%~6质量%。若非离子表面活性剂过多,则粘度过高,处理性可能会变差、或者储藏稳定性可能会变差;若非离子表面活性剂过少,则水性分散液的储藏稳定性差。

[0045] 本说明书中,上述非离子表面活性剂的含量(N)可如下算出:将约1g(Xg)试样装入直径5cm的铝杯中,在100℃加热1小时得到加热残余物(Yg),进一步将所得到的加热残余物(Yg)在300℃加热1小时得到加热残余物(Zg),利用加热残余物(Yg)与加热残余物(Zg)由式: $N = [(Y-Z)/Z] \times 100(\%)$ 计算出上述含量(N)。

[0046] 本发明的水性分散液优选含有水性介质。上述水性介质可以为水,除了水外,还可以含有例如醇、醚、酮、固体石蜡等非含氟有机溶剂和/或含氟有机溶剂。

[0047] 本发明的水性分散液中,含氟阴离子表面活性剂的含量小于10ppm。根据上述理由,含氟阴离子表面活性剂的含量越少越好。上述含氟阴离子表面活性剂是具有氟原子并显示出表面活性的化合物。本发明的水性分散液虽然这样几乎不含有或完全不含有含氟阴离子表面活性剂,但即使在长时间保存的情况下pH也难以变动,难以产生凝聚物。

[0048] 上述含氟阴离子表面活性剂的含量可如下求出:向所测定的水性分散液中添加等量的甲醇,在进行索氏提取后,进行后述的高效液相色谱(HPLC),从而求出该含量。

[0049] 作为上述含氟阴离子表面活性剂,可以举出全氟羧酸或其盐、全氟磺酸或其盐、氟醚化合物等。作为上述氟代羧酸,可以举出例如全氟辛酸等全氟烷基羧酸。

[0050] 作为上述含氟阴离子表面活性剂,优选通式(5)

[0051] Rf^1-Y^1 (5)

[0052] (式中, Rf^1 表示可以插入有2价氧原子的碳原子数为2~12的直链或支链的氟代烷基, Y^1 表示 $-COOM^1$ 、 $-SO_3M^2$ 、 $-SO_2NM^3M^4$ 或 $-PO_3M^5M^6$ 。上述 M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 、 M^5 和 M^6 相同或不同,表示H或一价阳离子。)表示的含氟阴离子型表面活性剂。

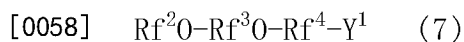
[0053] 作为上述一价阳离子,可以举出例如 $-Na$ 、 $-K$ 、 $-NH_4$ 等。上述 Rf^1 更优选为可以插入有2价氧原子的碳原子数为2~6的直链或支链的氟代烷基。

[0054] 作为 Y^1 ,优选 $-COOH$ 、 $-COONa$ 、 $-COOK$ 或 $-COONH_4$,更优选 $-COONH_4$ 。

[0055] 作为上述含氟阴离子表面活性剂,更优选通式(6)



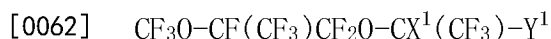
[0057] (式中, $n1$ 表示1~5的整数, Y^1 与上述相同。)表示的含氟阴离子表面活性剂、通式(7)



[0059] (式中, Rf^2 表示碳原子数为1~3的氟代烷基, Rf^3 和 Rf^4 各自独立地表示直链或支链的碳原子数为1~3的氟代亚烷基, Rf^2 、 Rf^3 和 Rf^4 的碳原子数合计为6以下。 Y^1 与上述相同。)表示的含氟阴离子表面活性剂。

[0060] 作为通式(6)表示的含氟阴离子表面活性剂,可以举出例如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 等。

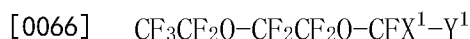
[0061] 作为通式(7)表示的含氟阴离子表面活性剂,可以举出例如通式



[0063] (式中, X^1 表示H或F, Y^1 与上述相同。)表示的含氟阴离子表面活性剂、通式



[0065] (式中, X^1 表示H或F, Y^1 与上述相同。)表示的含氟阴离子表面活性剂、通式



[0067] (式中, X^1 表示H或F, Y^1 与上述相同。)表示的含氟阴离子表面活性剂等。

[0068] 从除去容易的方面出发,上述含氟阴离子表面活性剂优选数均分子量为1000以下、更优选为500以下。另外,优选碳原子数为5~12。本说明书中,数均分子量是基于GPC(凝胶渗透色谱)测定的聚苯乙烯换算的测定值。

[0069] 根据需要,在不损害本发明的特征的范围内,本发明的水性分散液可以含有其它树脂。

[0070] 作为上述其它树脂没有特别限定,可以举出例如聚环氧乙烷(分散稳定剂)、聚乙二醇(分散稳定剂)、酚醛树脂、脲树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸有机硅树脂、有机硅树脂、硅酮聚酯树脂、聚氨酯树脂等。

[0071] 本发明的水性分散液的储藏稳定性优异,因而优选pH为7~12、更优选pH为8~11。本发明的水性分散液由于含有月桂基硫酸铵,因而可起到能够长时间维持上述pH的特别效果。

[0072] 出于提高涂装性、所得到的涂膜的性质等目的,本发明的水性分散液可以含有添加剂。

[0073] 作为上述添加剂没有特别限定,可以根据所得到的被覆物品的用途进行选择,可以举出例如流平剂、固体润滑剂、木粉、石英砂、炭黑、金刚石、电气石、锆、氧化铝、氮化硅、萤石、粘土、滑石、体质颜料、各种填(充)料、导电性填料、光亮材料、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、防发花剂、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、消泡剂、干燥剂、收缩防止剂(ハジキ防止剂)。

[0074] 作为上述光亮材料,可以举出例如云母、金属粉末、玻璃珠、玻璃泡、玻璃片、玻璃纤维等。本发明的水性分散液在含有这样的光亮材料时,能够形成具有优异的外观的涂膜。上述光亮材料的含量相对于上述水性分散液的固体成分优选为0.1质量%~10.0质量%。

[0075] 作为上述金属粉末没有特别限定,可以举出例如铝、铁、锡、锌、金、银、铜等金属单质的粉末;铝合金、不锈钢等合金的粉末;等等。作为上述金属粉末的形状没有特别限定,可以举出颗粒状、薄片状等。本发明的水性分散液可以为不含有这些着色成分的透明涂料。

[0076] 作为上述粘度调节剂,可以举出例如甲基纤维素、氧化铝溶胶、聚乙烯醇、羧基化乙烯基聚合物等。

[0077] 作为上述消泡剂,可以举出例如甲苯、二甲苯、碳原子数为9~11的烃系等非极性溶剂、硅油等。

[0078] 作为上述干燥剂,可以举出例如氧化钴等。

[0079] 本发明的水性分散液可以优选通过下述制造方法进行制造,该制造方法包括以下工序:在上述含氟阴离子表面活性剂的存在下将含氟单体聚合而得到含有含氟聚合物的颗粒的水性分散液的工序;向该水性分散液中添加上述非离子表面活性剂的工序;从水性分散液中除去上述含氟阴离子表面活性剂的工序;向除去了含氟阴离子表面活性剂的水性分散液中添加月桂基硫酸铵的工序。

[0080] 为了提高所得到的水性分散液的储藏稳定性,上述制造方法还优选包括以下工序:在添加月桂基硫酸铵的工序的前后,向水性分散液中添加碱,从而将pH调整为7~12、优选为8~11。作为碱,可以举出碱金属的氢氧化物、氨等,优选为氨。

[0081] 作为供上述聚合的含氟单体没有特别限定,可以举出例如TFE、HFP、PAVE、偏二氟乙烯(VDF)、CTFE等。用于上述聚合的含氟单体可以仅为1种,也可以使用2种以上。上述聚合还可以根据需要使用乙烯等非含氟单体。

[0082] 上述聚合为所谓的乳液聚合,可以通过公知的方法进行。上述聚合中的温度、压力等条件可以根据含氟单体、含氟阴离子表面活性剂的种类和量、作为目标的含氟聚合物的种类等适宜设定。可以使用公知的聚合稳定剂和聚合引发剂。

[0083] 作为除去含氟阴离子表面活性剂的方法没有特别限定,可以举出现有公知的浓缩、精制等操作。上述操作可以仅进行1次现有公知的操作中的任一种操作,也可以将1种或2种以上的现有公知的操作组合并进行2次以上。

[0084] 作为除去上述含氟阴离子表面活性剂的方法,可以举出例如国际公开第2004/050719号小册子中记载的浊点浓缩法、日本特表2002-532583号公报中记载的阴离子交换体处理法、日本特开昭55-120630号公报中记载的超滤法等。例如可以举出下述方法:在碱性环境下,使添加有非离子表面活性剂的水性分散液与预先调整为OH型的强碱性树脂形成的阴离子交换树脂接触,之后进一步对所得到的水性分散液进行相分离浓缩。

[0085] 上述相分离浓缩可如下进行:将添加有非离子表面活性剂的水性分散液加热,从而使不含有含氟聚合物的相(上清相)与含有含氟聚合物的相(浓缩相)分离,除去不含有含氟聚合物的相,回收含有含氟聚合物的相,由此可进行该相分离浓缩。

[0086] 本发明的水性分散液可以优选用作涂料,可以作为顶涂层涂料使用,也可以作为中涂层涂料使用。另外,还可以作为衬层用的涂料使用。

[0087] 作为涂装方法,可以采用与以往相同的各种涂装方法,可以举出例如浸渍法、喷雾法、辊涂法、刮刀法、旋涂法、幕涂法等。

[0088] 本发明的水性分散液可以直接涂装至基材,但为了提高密合性,希望设置底涂层并在其上进行涂装。作为基材没有特别限定,可以采用例如各种金属、珐琅、玻璃、各种陶

瓷,而且为了提高密合性,优选利用喷砂法等将表面粗糙化。

[0089] 接下来将涂布于基材上的水性分散液干燥。干燥可以在通常的条件、优选为室温~150℃、更优选为80℃~150℃下实施5分钟~20分钟即可,达到指触干燥。

[0090] 对干燥后的涂膜进行烧制(加工)。烧制(加工)温度和时间根据氟树脂的种类和熔融温度等而不同,例如在氟树脂的熔融温度以上、通常为360℃~415℃进行5分钟~30分钟。

[0091] 在设置底涂层的情况下,可以为在将底层涂料涂布、干燥、烧制后对本发明的水性分散液进行涂布、干燥、烧制的方法(2涂2烘法);也可以为在将底层涂料涂布、干燥后对本发明的水性分散液进行涂布、干燥,并同时两者进行烧制的方法(2涂1烘法);还可以为在将底层涂料涂布、干燥后,将作为本发明的水性分散液的含有光亮材料的中涂层涂料涂布、干燥,进而在其上涂布本发明的水性分散液以外的作为透明涂料的顶涂层涂料并干燥,之后同时对它们进行烧制的方法(3涂1烘法)。另外,在底层涂料涂布后均可以依次进行利用作为本发明的水性分散液的含有光亮材料的中涂层涂料、作为透明涂料的顶涂层涂料的涂装。

[0092] 通过涂布本发明的水性分散液,可以制造以下例示的被覆物品。作为上述被覆物品,可以举出例如煎锅、条纹方煎盘、压力锅、其它各种锅、电饭煲、年糕机、烤箱、加热板、烤面包器、菜刀、电热板等烹调装置;电水壶、制冰盘等饮食用容器;混合辊、压延辊、输送机、进料斗等食品工业用部件;办公自动化设备(OA)用辊、OA用带、OA用分离爪、造纸辊、膜制造用压延辊等工业用品;发泡苯乙烯成型用等模具、铸模、胶合板·化妆板制造用脱模板等成型模具脱模;除油烟机厨房用品;传送带等冷冻食品制造装置;锯、锉、冲模、钻等工具;熨斗、剪刀、菜刀等家庭用品;金属箔、电线;食品加工机、包装机、纺织机械等的滑动轴承;照相机·钟表的滑动部件;管、阀、轴承等汽车部件、除雪铲、锄头、降落伞、船底、锅炉、工业用容器(特别是半导体工业用)。

[0093] 作为本发明的水性分散液的用途,另外可以举出下述用途:浸渗,在浸渗无纺布、树脂成型品等多孔性支撑体并干燥后,优选进行烧制,由此而形成;浇注制膜,在涂布至玻璃等基材上并干燥后,根据需要浸渍到水中,将基材剥离而得到薄膜,由此形成;等等,作为它们的应用例,可以举出水性分散型涂料、电极用接合剂、电极用防水剂等。

[0094] 本发明的水性分散液还优选作为加工助剂使用。在作为加工助剂使用的情况下,通过将本发明的水性分散液混合至主体聚合物等中,能够提高主体聚合物熔融加工时的熔融强度、以及提高所得到的聚合物的机械强度、电学特性、阻燃性、抗滴落性、滑动性。

[0095] 在含氟聚合物为PTFE的情况下,本发明的水性分散液还优选在与热熔融加工性氟树脂复合后作为加工助剂使用。本发明的水性分散液优选作为例如日本特开平11-49912号公报、日本特开2003-24693号公报、美国专利第5804654号说明书、日本特开平11-29679号公报、日本特开2003-2980号公报中记载的PTFE的原料。本发明的水性分散液与上述各出版物中记载的加工助剂相比也丝毫不逊色。

[0096] 在含氟聚合物为PTFE的情况下,本发明的水性分散液还优选与热熔融加工性氟树脂的水性分散液混合并沉析,从而形成共沉析粉末。上述共沉析粉末优选作为加工助剂。作为上述热熔融加工性氟树脂,可以举出例如FEP、PFA、ETFE、EFEP等,其中优选FEP。

[0097] 在含氟聚合物为PTFE的情况下,本发明的水性分散液还优选作为尘埃抑制处理剂

使用。上述尘埃抑制处理剂可以在以下方法中使用：与发尘性物质混合，在20℃～200℃的温度下对该混合物施加压缩-剪切作用，由此将PTFE原纤维化而抑制发尘性物质的尘埃的方法；例如日本专利第2827152号公报、日本专利第2538783号公报等中公开的方法。上述尘埃抑制处理剂优选用于建材领域、土壤稳定材料领域、固化材料领域、肥料领域、焚烧灰和有害物质的填平处理领域、防爆领域、化妆品领域等的尘埃抑制处理。

[0098] 本发明的水性分散液例如可以优选用于国际公开第2007/004250号小册子中记载的尘埃抑制处理剂组合物，还可以优选用于国际公开第2007/000812号小册子中记载的尘埃抑制处理方法。

[0099] 在含氟聚合物为PTFE的情况下，本发明的水性分散液还优选作为通过分散纺丝法(Dispersion Spinning method)得到PTFE纤维的原料使用。上述分散纺丝法是指以下方法：将上述PTFE水性分散体和基质高分子的水性分散体混合，对该混合物进行挤出加工而形成中间体纤维结构物，对该中间体纤维结构物进行烧制，从而将上述基质高分子分解和进行PTFE颗粒的烧制，得到PTFE纤维。

[0100] 实施例

[0101] 接下来，举出实施例对本发明进行说明，但本发明并不限定于所述实施例。

[0102] 实施例的各数值利用以下的方法进行测定。

[0103] (1)平均一次粒径

[0104] 制作550nm的透射光相对于水性分散液单位长度的透过率与平均一次粒径的校正曲线，该水性分散液中，树脂固体成分浓度被调整为0.22质量%；该平均一次粒径是对透射型电子显微镜照片中的定向径进行测定而确定的；基于该校正曲线，由上述透过率来确定平均一次粒径。

[0105] (2)含氟聚合物浓度(P)

[0106] 将约1g(Xg)试样装入直径5cm的铝杯中，在100℃干燥1小时，进一步在300℃干燥1小时，基于所得到的加热残余物(Zg)，由式： $P=Z/X \times 100(\%)$ 来确定该含氟聚合物浓度(P)。

[0107] (3)含氟阴离子表面活性剂浓度

[0108] 向所得到的水性分散液中添加等量的甲醇，进行索氏提取后，在下述条件下进行高效液相色谱(HPLC)，从而求得该浓度。需要说明的是，在计算含氟阴离子表面活性剂浓度时，使用校正曲线，该校正曲线是在上述溶出液和条件下，对于已知浓度的含氟阴离子表面活性剂浓度进行HPLC测定而得到的。

[0109] (测定条件)

[0110] 柱：ODS-120T(4.6φ×250mm、Tosoh社制造)

[0111] 展开液：乙腈/0.6质量%高氯酸水溶液=1/1(vol/vol%)

[0112] 样品量：20μL

[0113] 流速：1.0ml/分钟

[0114] 检测波长：UV210nm

[0115] 柱温度：40℃

[0116] (4)非离子表面活性剂的含量(N)

[0117] 将约1g(Xg)试样装入直径5cm的铝杯中，在100℃加热1小时得到加热残余物(Yg)，

进一步将所得到的加热残余物(Yg)在300℃加热1小时得到加热残余物(Zg),利用加热残余物(Yg)与加热残余物(Zg),由式: $N = [(Y-Z)/Z] \times 100(\%)$ 进行计算,由算出的量中减去稳定剂,所得到的量作为非离子表面活性剂的含量。稳定剂基于制备时添加的量进行计算。

[0118] (5)储藏稳定性

[0119] 将水性分散液500ml加入塑料容器中,在40℃的恒温室中静置6个月。静置后,缓慢地搅拌,之后用不锈钢制400目筛进行过滤,将筛上残留的凝聚成分在300℃干燥1小时,以百分比表示该凝聚成分相对于树脂固体成分的比例(以原本的水性分散液中的含氟聚合物为基准)。储藏稳定性差的水性分散液会产生大量的凝聚成分。

[0120] 制造例1

[0121] 向日本特开2005-036002号公报的实施例8中得到的PTFE水性分散液1-1(平均一次粒径274nm、PTFE浓度:22质量%、含氟阴离子表面活性剂: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、含氟阴离子表面活性剂量:PTFE的4280ppm)中加入作为非离子表面活性剂的LION社制造的TD-90,制备相对于PTFE 100质量份使非离子表面活性剂浓度为15质量份的分散液。接着,在填充有250ml OH型阴离子交换树脂AMBERJET AMJ4002(商品名、Rohm and Haas公司制造)、温度调节为40℃的直径20mm的柱中以SV=1将上述PTFE水性分散液1-1进行洗脱。进而,将洗脱得到的水性分散液在63℃保持3小时,分离成上清相和浓缩相。回收浓缩相,作为PTFE水性分散液1-2。

[0122] PTFE水性分散液1-2中,含氟聚合物浓度(PC)为67.4质量%,非离子表面活性剂浓度(NC)相对于PTFE 100质量份为3.5质量份,含氟阴离子表面活性剂量相对于PTFE为1ppm。

[0123] 制造例2

[0124] 向日本特开2006-117912号公报的实验例2中得到的改性PTFE水性分散液2-1(平均一次粒径283nm、PTFE浓度:29%、含氟阴离子表面活性剂: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COONH}_4$ 、含氟阴离子表面活性剂量:PTFE的2400ppm)中加入作为非离子表面活性剂的第一工业制药社制造的TDS-80,制备相对于PTFE 100质量份使非离子表面活性剂浓度为15质量份的分散液。接着,在填充有250ml OH型阴离子交换树脂AMBERJET AMJ4002(商品名、Rohm and Haas公司制造)、温度调节为40℃的直径20mm的柱中以SV=1将上述PTFE水性分散液2-1进行洗脱。进而,将洗脱得到的水性分散液在63℃保持3小时,分离成上清相和浓缩相。回收浓缩相,作为PTFE水性分散液2-2。

[0125] PTFE水性分散液2-2中,含氟聚合物浓度(PC)为69.3%,非离子表面活性剂浓度(NC)相对于PTFE 100质量份为2.8质量份,含氟阴离子表面活性剂量相对于PTFE为1ppm。

[0126] 实施例1

[0127] 在制造例1中得到的PTFE水性分散液1-2中追加TD-90,使得TD-90相对于PTFE为6.0质量%,进一步添加花王社制造的LATEMUL AD25(月桂基硫酸铵的25%水溶液),使得其相对于PTFE为500ppm(以有效成分换算),进一步用离子交换水和氨水将PTFE浓度调整为60质量%、将pH调整为9.8。所得到的水性分散液含有相对于PTFE为6.0质量%的非离子表面活性剂、相对于PTFE为0.05质量%的月桂基硫酸铵。

[0128] 将所得到的水性分散液在25℃静置6个月,测定pH和凝聚物量。pH为9.6,凝聚物为1%。

[0129] 比较例1

[0130] 代替实施例1的LATEMUL AD25而添加花王社制造的EMAL 2F30(月桂基硫酸钠盐的30%水溶液),使得其相对于PTFE为500ppm(以有效成分换算),除此以外与实施例1同样地得到PTFE浓度为60质量%、pH为9.8的分散体。所得到的水性分散液含有相对于PTFE为6.0质量%的非离子表面活性剂、相对于PTFE为0.05质量%的月桂基硫酸钠。

[0131] 所得到的水性分散液在25℃静置6个月后的pH为4.3,凝聚物为3%。

[0132] 比较例2

[0133] 代替实施例1的LATEMUL AD25而添加将和光纯药工业社制造的月桂酸用氨中和得到的月桂酸铵5%水溶液,使得其相对于PTFE为500ppm(以有效成分换算),除此以外与实施例1同样地得到PTFE浓度为60质量%、pH为9.8的分散体。所得到的水性分散液含有相对于PTFE为6.0质量%的非离子表面活性剂、相对于PTFE为0.05质量%的月桂酸铵。

[0134] 所得到的水性分散液在25℃静置6个月后的pH为8.4,凝聚物为6%。

[0135] 实施例2~5

[0136] 在制造例2中得到的PTFE分散液2-2中追加TDS-80,使得其相对于PTFE为6.0质量%,进一步添加花王社制造的LATEMUL AD25(月桂基硫酸铵的25%水溶液),使得其相对于PTFE为100ppm(以有效成分换算)、250ppm(以有效成分换算)、500ppm(以有效成分换算)、1000ppm(以有效成分换算),进一步用离子交换水和氨水将PTFE浓度调整为62质量%、将pH调整为9.8。所得到的水性分散液含有相对于PTFE均为6.0质量%的非离子表面活性剂、相对于PTFE分别为0.01质量%、0.025质量%、0.05质量%、0.1质量%的月桂基硫酸铵。

[0137] 将所得到的水性分散液在40℃静置6个月后的pH和凝聚物量示于表1。

[0138] 比较例3

[0139] 实施例2~4中,代替LATEMUL AD25而使用花王社制造的EMAL 2F30(月桂基硫酸钠盐的30%水溶液),除此以外与实施例4同样地得到分散体。含有相对于PTFE为6.0质量%的非离子表面活性剂、相对于PTFE为0.05质量%的月桂基硫酸钠。

[0140] 将所得到的水性分散液在40℃静置6个月后的pH和凝聚物量示于表1。

[0141]

[表 1]

	非氟化阴离子 表面活性剂	非氟化阴离子 表面活性剂的含量(质量%)	初期的 pH	6 个月后的 pH	6 个月后的 凝聚物(%)
实施例 1	月桂基硫酸铵	0.05	9.8	9.6	1
实施例 2	月桂基硫酸铵	0.01	9.8	9.6	18
实施例 3	月桂基硫酸铵	0.025	9.8	9.6	15
实施例 4	月桂基硫酸铵	0.05	9.8	9.7	9
实施例 5	月桂基硫酸铵	0.1	9.8	9.7	16
比较例 1	月桂基硫酸钠	0.05	9.8	4.3	3
比较例 2	月桂酸铵	0.05	9.8	8.4	6
比较例 3	月桂基硫酸钠	0.05	9.8	5.8	23

[0142] 由以上结果可知,月桂基硫酸铵不仅显示出特别优异的储藏稳定性,而且在pH稳定性方面也显示出优异的性能。