

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 27/18	A1	(11) 国際公開番号 WO99/43750 (43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00840		(81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年2月24日(24.02.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/57354 特願平10/322958	JP JP	
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 旭硝子フロロポリマーズ株式会社 (ASAHI GLASS FLUOROPOLYMERS CO., LTD.)[JP/JP] 〒290-0058 千葉県市原市五井海岸10 Chiba, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 星川 潤(HOSHIKAWA, Jun)[JP/JP] 小林茂樹(KOBAYASHI, Shigeki)[JP/JP] 〒290-0058 千葉県市原市五井海岸10 旭硝子フロロポリマーズ株式会社内 Chiba, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)		

(54) Title: AQUEOUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE DISPERSION COMPOSITION

(54) 発明の名称 ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物

(57) Abstract

A composition which contains 30 to 65 wt.% fine PTFE particles and further contains C₁₀H₂₁CH(CH₃)CH₂O(C₂H₄O)₉C₃H₆OH and a polyethylene oxide having an average molecular weight of 100,000 to 2,000,000 in amounts of 2 to 12 wt.% and 0.01 to 1 wt.%, excluding 1 wt.%, respectively, based on the PTFE.

(57)要約

P T F E 微粒子 30~65 重量%、P T F E に対して C₁₀H₂₁CH (CH₃)
 CH₂O (C₂H₄O)₉C₃H₆OH を 2~12 重量%、平均分子量 10 万~200
 万のポリエチレンオキシドを 0.01 重量%以上かつ 1 重量%未満含有させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	D M	ドミニカ	K Z	カザフスタン	S D	スードン
A L	アルバニア	E E	エストニア	L C	セントルシア	S E	スウェーデン
A M	アルメニア	E S	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール
A T	オーストリア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア
A U	オーストラリア	F R	フランス	L R	リベリア	S K	スロヴェニア
A Z	オゼルバイジャン	G A	ガボン	L S	レソト	S L	シエラ・レオネ
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	G B	英國	L T	リトアニア	S N	セネガル
B B	バルバドス	G D	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジランド
B E	ベルギー	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	T D	チャード
B F	ブルガニア・ファソ	G H	ガーナ	M C	モナコ	T G	トーゴー
B G	ブルガリア	G M	ガンビア	M D	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B J	ベナン	G N	ギニア	M G	マダガスカル	T Z	タンザニア
B R	ブラジル	G W	ギニア・ビサオ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	T M	トルクメニスタン
B Y	ベラルーシ	G R	ギリシャ	M L	マリ	T R	トルコ
C A	カナダ	H R	クロアチア	M N	モンゴル	T T	トリニダッド・トバゴ
C F	中央アフリカ	H U	ハンガリー	M R	モーリタニア	U A	ウクライナ
C G	コンゴー	I D	インドネシア	M W	マラウイ	U G	ウガンダ
C H	スイス	I E	アイルランド	M X	メキシコ	U S	米国
C I	コートジボアール	I L	イスラエル	N E	ニジェール	U Z	ウズベキスタン
C M	カメールーン	I N	インド	N L	オランダ	V N	ヴィエトナム
C N	中国	I S	アイスランド	N O	ノルウェー	Y U	ユーローラビア
C R	コスタ・リカ	I T	イタリア	N Z	ニュー・ジーランド	Z A	南アフリカ共和国
C U	キューバ	J P	日本	P L	ポーランド	Z W	ジンバブエ
C Y	キプロス	K E	ケニア	P T	ポルトガル		
C Z	チェコ	K G	キルギスタン	R O	ルーマニア		
D E	ドイツ	K P	北朝鮮	R U	ロシア		
D K	デンマーク	K R	韓国				

明細書

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物

技術分野

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）微粒子を含むPTFE水性分散液組成物に関する。

背景技術

乳化重合法によるPTFEは、一般的には、純水に過酸化物系重合開始剤、アニオン系分散剤、および重合安定剤である高級パラフィン等を添加し、攪拌しつつ、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）モノマーを加圧下で注入し、重合して製造される。通常、平均粒子径0.1～0.5μmのPTFE微粒子が30重量%前後またはそれ以下の濃度で分散した水性分散液が得られる。

この水性分散液はそのままできわめて不安定であるため、従来はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン系界面活性剤、たとえば、分子構造が $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$ であるユニオンカーバイド社製トライトンX100などを加え一次安定化させたのち、電気濃縮法や相分離法等の公知の方法によりPTFE固体分40～65重量%に濃縮する。その後、さらに長期保存時の安定化や各種用途に適した粘度などの液物性とするために、水、アンモニア等の防腐剤、界面活性剤その他を添加し、PTFE濃度30～65重量%の水性分散液組成物を得ている。

しかし、従来のPTFE水性分散液組成物に、こすれ作用あるいはせん断作用を加えた場合、PTFE粒子は纖維化して凝集物となり、分散液の均一性が損なわれやすいという問題があった。

具体的には、PTFE水性分散液組成物をポンプで移液または液循環する際に、運転時間が長くなると、こすれ作用やせん断作用によりPTFE水性分散液組成物中にPTFEの凝集物が発生し、このためポンプの詰まり、弁作動の異常、あるいはフィルターの詰まりが生じやすいという問題があった。

また、ガラス纖維布や金属箔等の基材に塗付した余分のPTFE水性分散液組成物をドクターバーによって除去する際、こすれ作用により生じるPTFEの凝集物が基材に付着し、異物または厚みむら等の欠点となって、製品歩留まりを低

下させるという問題もあった。

特公昭53-6993ではPTFE微粒子の沈降防止を目的としてPTFEに対して1重量%以上のアルキレンオキシドポリマーを添加する方法が提案されているが、液のこすれ作用あるいはせん断作用に対する安定性については記載されていない。本明細書の実施例に記載されている分子量が1300～15000という比較的低分子量のポリエチレングリコールは、こすれ安定性の向上効果は十分なものではなかった。

また、従来例のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系界面活性剤を使用したPTFE水性分散液組成物により作成されたフィルムは着色し、絶縁性等の電気特性が低下するという問題があった。

特開平8-269285には、曇点が48～85℃であり、エチレンオキシド基の含有量が65～70重量%であるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、例えばR-O-(C₂H₄O)_nH（Rは炭素数8～18の直鎖状アルキル基、nは5～20である。）を使用した水性分散液組成物により作成されたフィルムは着色が抑制されることが記載されている。しかし、この水性分散液組成物は下記の問題を有している。すなわち、攪拌により発生する泡が消えにくく、この泡が付着すると泡の痕跡がPTFEフィルムの厚みむらとなり、フィルムの強度等を低下させばらつきを発生させること、水性分散液組成物を重ね塗りして厚いフィルムを作成する場合に、焼成されたPTFEの表面は低表面張力であるためはじきやすく、重ね塗りすることが困難であること、である。

発明の開示

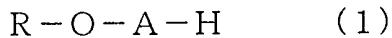
本発明は、こすれ安定性やせん断安定性に優れたPTFE水性分散液組成物を改善することを目的とする。

本発明は、攪拌しても発生する泡が消えやすく、重ね塗りすることができ、焼成したPTFEフィルムは着色しないPTFE水性分散液組成物を提供することを目的とする。

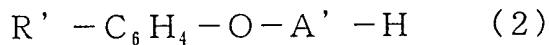
本発明は、乳化重合により得られるポリテトラフルオロエチレン微粒子を30～65重量%、非イオン系界面活性剤をポリテトラフルオロエチレンに対して2～12重量%、並びに、平均分子量10万～200万のポリエチレンオキシドお

および水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤から選ばれる少なくとも1種をポリテトラフルオロエチレンに対して0.01重量%以上かつ1重量%未満、を必須成分として含有することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物である。

本発明は、上記非イオン系界面活性剤が、一般式(1)および一般式(2)で示される分子構造を有する非イオン系界面活性剤の少なくとも1種であるポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物である。



(式中、Rは $C_xH_{2x+1}-$ で表される直鎖または分岐を有しあつ $x=8\sim18$ であるアルキル基であり、Aはオキシエチレン基数5~20およびオキシプロピレン基数0~2より構成されるポリオキシアルキレン鎖である。)

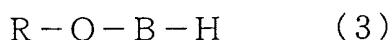


(式中、R'は $C_{x'}H_{2x'+1}-$ で表される直鎖または分岐を有しあつ $x'=4\sim12$ であるアルキル基であり、A'はオキシエチレン基数5~20より構成されるポリオキシエチレン鎖である。)

また、本発明は、上記非イオン系界面活性剤が、一般式(1)におけるxが10~16であり、Aがオキシエチレン基数7~12およびオキシプロピレン基数0~2のポリオキシアルキレン鎖である分子構造を有する非イオン系界面活性剤であるPTE水性分散液組成物である。

また、本発明は、上記非イオン系界面活性剤が、一般式(2)におけるx'が10~16であり、A'がオキシエチレン基数7~12のポリオキシアルキレン鎖である分子構造を有する非イオン系界面活性剤であるPTE水性分散液組成物である。

本発明は、乳化重合により得られるポリテトラフルオロエチレン微粒子を30~65重量%、および一般式(3)で示される分子構造を有する非イオン系界面活性剤をポリテトラフルオロエチレンに対して2~12重量%を含有することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物である。



(式中、Rは $C_xH_{2x+1}-$ で表される直鎖または分岐を有しあつ $x=8\sim18$ で

あるアルキル基であり、Bはオキシエチレン基数5～20およびオキシプロピレン基数1～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖である。)

また、本発明は、上記非イオン系界面活性剤が、一般式(3)におけるxが10～16であり、Bがオキシエチレン基数7～12およびオキシプロピレン基数1～2のポリオキシアルキレン鎖である分子構造を有する非イオン系界面活性剤であるPTE水性分散液組成物である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のPTE水性分散液組成物のPTE微粒子は、乳化重合により得られるものであり、通常の乳化重合法により製造できる。

PTE微粒子の平均粒子径は、通常0.1～0.5μmの範囲であるが、特に0.15～0.3μmの範囲が好ましい。

また、PTEの平均分子量は、100万～1億の範囲が好適であり、小さすぎるとPTEの強度が低く、大きすぎると工業的に重合することが困難である。

なお、平均分子量は、示唆熱分析で求められる結晶加熱を用い、諫訪ら (Journal of Applied Polymer Science, 17, 3253-(1973)) の方法から求められる。

本発明において、PTEには、TFEの単独重合物のみでなく、微量のクロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化エチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化プロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等のフルオロビニルエーテル等のTFEと共に重合しうる成分に基づく重合単位を含み、実質的に溶融加工できない、いわゆる変性PTEも含まれる。

本発明のPTE水性分散液組成物において、PTE微粒子の含有量は、30～65重量%であり、好ましくは50～62重量%である。上記範囲より低い場合には、低粘度であるためにPTE微粒子が沈降しやすく、上記範囲より高い場合には高粘度であるために取扱いにくくなる。

本発明のPTE水性分散液組成物には、上記一般式(1)のポリオキシアルキレンアルキルエーテル系の非イオン系界面活性剤および一般式(2)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系の非イオン系界面活性剤から選ばれる

少なくとも1種が用いられる。

一般式(1)、(3)において疎水基であるRはアルキル基であるが、アルキル基の鎖長を表すxの値は8～18の範囲であり、望ましくは10～16である。xが小さすぎると、PTFE水性分散液組成物は表面張力が高くなりぬれ性が低下し、逆にxが大きすぎると分散液を長時間放置した場合、PTFE微粒子が沈降しやすくPTFE水性分散液組成物の保存安定性が損なわれやすい。

なお、一般式(1)、(3)において、疎水基であるアルキル基が分岐構造を有する場合、ぬれ性が向上し好適な水性分散液組成物が得られるため好ましい。

一般式(1)において親水基であるAはオキシエチレン基数5～20およびオキシプロピレン基数0～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖である。オキシエチレン基数7～12およびオキシプロピレン基数0～2のポリオキシアルキレン鎖であるポリオキシアルキレン鎖が粘度および安定性の点で好ましい。特に、親水基A中にオキシプロピレン基数を0.5～1.5有する場合には泡消え性が良好となり好ましい。

Aにおいて、オキシプロピレン基はポリオキシエチレン鎖内に存在してもよく、またポリオキシエチレン鎖末端に結合してもよい。しかし、ポリオキシエチレン鎖末端に結合した場合には、消泡性が優れ、特にポリオキシエチレン鎖両末端の内分子末端側に結合した場合、より消泡性が優れ好適である。

一般式(1)の非イオン系界面活性剤の具体例としては、たとえば、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{9-10}H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2O(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2O(C_2H_4O)_{9-10}OC_3H_6OH$ 、 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{10-11}H$ 、 $C_{10}H_{33}O(C_2H_4O)_{6-7}H$ などの分子構造をもつ界面活性剤が挙げられる（ただし、分岐構造部分以外のアルキル基は直鎖構造であり、以下の具体例においても同様）。一般式(1)の非イオン系界面活性剤は、単独もしくは複数混合して使用することができる。

一般式(2)において疎水基であるR'はアルキル基であるが、アルキル基の鎖長を表すx'の値は4～12である。好ましくは6～10である。x'が小さすぎるとPTFE水性分散液組成物は表面張力が高くなりぬれ性が低下し、逆にx'が大きすぎると分散液を長時間放置した場合、PTFE微粒子が沈降しやす

く保存安定性が損なわれやすい。

また、親水基であるA'はオキシエチレン基数5～20のポリオキシエチレン鎖である。特にオキシエチレン基数7～12が粘度および安定性の点で好ましい。

。

一般式(2)の非イオン系界面活性剤の具体例としては、たとえば、 $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{9-10}H$ 、 $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{9-10}H$ などが挙げられる。一般式(2)の非イオン系界面活性剤は、単独もしくは複数混合して使用することができる。

本発明における一般式(1)および(2)の非イオン系界面活性剤のうち、PTFE水性分散液組成物に非イオン系界面活性剤として一般式(3)の化合物の使用は新規である。一般式(3)の非イオン系界面活性剤の使用により、攪拌しても発生する泡が消えやすく、重ね塗りすることができ、焼成したPTFEフィルムは着色しないPTFE水性分散液組成物が得られる。

一般式(3)において親水基であるBはオキシエチレン基数5～20およびオキシプロピレン基数1～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖であるが、特にオキシエチレン基数7～12およびオキシプロピレン基数1～2のポリオキシアルキレン鎖であるポリオキシアルキレン鎖が粘度および安定性の点で好ましい。

Bにおいて、オキシプロピレン基はポリオキシエチレン鎖内に存在してもよく、またポリオキシエチレン鎖末端に結合してもよい。しかし、ポリオキシエチレン鎖末端に結合した場合には、消泡性が優れ、特にポリオキシエチレン鎖両末端の内分子末端側に結合した場合、より消泡性が優れ好適である。

Bはオキシプロピレン基を含まない場合には消泡性が低下する。オキシプロピレン基が3以上の場合には表面張力が高くなり濡れ性が低下し、重ね塗り時の「はじき」や「あばた」を生じやすい。

一般式(3)の非イオン系界面活性剤の具体例としては、たとえば、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8C_3H_6OH$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_9C_3H_6OH$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_2H$ 、 $C_{16}H_{27}(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_2H$ などの分子構造をもつ界面活性剤が挙げられる。一般式(3)の非イオン系界面

活性剤は、単独もしくは複数混合して使用することができる。

なお、非イオン系界面活性剤の分子構造は一定の分布を有する複数物質の混合物であり、非イオン系界面活性剤中のアルキル基の炭素数、オキシアルキレン基におけるオキシエチレン基やオキシプロピレン基の数を平均値として扱うものとする。各数値は整数に限らない。

本発明においては、こすれ安定性の向上のために使用する非イオン系界面活性剤は、一般式（1）の非イオン系界面活性剤のみであってもよいし、一般式（2）の非イオン系界面活性剤のみであってもよいし、一般式（1）の非イオン系界面活性剤と一般式（2）の非イオン系界面活性剤の併用であってもよい。

なお、本発明においては、一般式（1）で表される非イオン系界面活性剤を使用する場合に、特にこすれ安定性の向上効果が著しい。

また、本発明のPTFE水性分散液組成物において、一般式（1）、（2）または（3）の非イオン系界面活性剤の含有量はPTFE微粒子に対して2～12重量%である。この範囲よりも少ないと、攪拌等の機械的応力によりPTFE微粒子が凝集し、安定性が低下する。界面活性剤を多く配合すると、厚く塗付する用途に適するが、多すぎると焼成時に界面活性剤の熱分解ガスが増加し悪臭の原因となり、また塗布層に微小なクラックが生じやすい。好ましくは、4～12重量%である。

本発明においては、こすれ安定化剤としてポリエチレンオキシドを用いる。ポリエチレンオキシドの平均分子量は、10万～200万の範囲であり、好ましくは10万～100万の範囲である。このポリエチレンオキシドは、エチレンオキシドを重合することにより、あるいはその重合体に放射線、電子線、熱、機械的応力その他の手段によって適当に主鎖切断させ分子量を調節することにより得られる。また、ポリエチレンオキシドは、水溶性を損なわない程度のプロピレンオキシドその他の共重合単位を含有するものであってもよい。

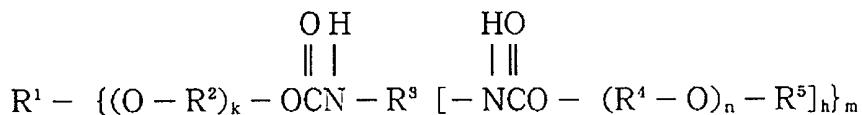
平均分子量が上記範囲より大きいと、曳糸性と称する水性分散液の糸引き現象が生じ取り扱いにくくなるほか、水性分散液の粘度低下や物性変化が大きいため好ましくない。また、小さいと充分なこすれ安定化効果は得られにくい。

ポリエチレンオキシドの添加量はPTFEに対して0.01重量%以上かつ1

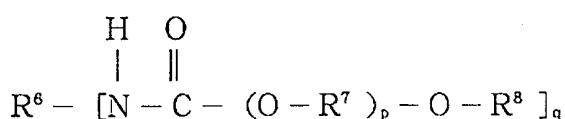
重量%未満である。特に0.1～0.5重量%が望ましい。添加量が少なすぎるところすれ安定性が低く、多すぎると焼成時の熱分解生成物が多く、また液の粘度が増大するため好ましくない。

なお、P T F E 水性分散液組成物にポリエチレンオキシドを添加すると、溶解時に空気を抱き込んでいわゆるダマとなりやすいため、予め水や、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等の水溶性有機溶媒に溶解、または分散させた後に添加する方法が適宜選択できる。

本発明においては、こすれ安定化剤として水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤を用いる。水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤は、ポリイソシアネートをポリアルキレンエーテルアルコールと反応して、または、ポリイソシアネートをポリアルキレンエーテルポリオールおよびポリアルキレンエーテルアルコールと反応して得られる。重合度1～500のオキシエチレン基を主とするポリオキシアルキレンよりなる親水基および少なくとも2つ以上の疎水基を有するものである。その具体例として、特開平9-71766および特開平9-71767に下記の分子構造式で示される化合物が記載されている。



(式中、 R^1 はm価の炭化水素基、 R^2 および R^4 は互いに同一でも異なってもよいアルキレン基、 R^3 はウレタン結合を有してもよい($h+1$)価の炭化水素基、 R^5 は分岐した炭化水素基、 m は2以上の数、 h は1以上の数、 k および n は1～500の数である。 R^2 、 R^4 はエチレン基が好ましい。)



(式中、 R^6 はウレタン結合を有してもよい q 価の炭化水素基、 R^7 はアルキレン

基、 R^8 は分岐した炭化水素基、 p は1～500の数、 q は1以上の数である。
 R^7 はエチレン基が好ましい。)

また市販品としては、アデカノール UHシリーズ（旭電化工業製）、TAF I GEL PURシリーズ（MUNZING CHEMIE GMBH社製）、SNシックナー603、604、612、614（サンノプロ社製）などが使用できる。

水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤の添加量はPTFEに対して0.01重量%以上かつ1重量%未満である。特に0.1～0.5重量%が望ましい。添加量が少なすぎるとこすれ安定化効果が低く、多すぎると焼成時の熱分解物が多く、また液の粘度が増大するため好ましくない。

上記のポリエチレンオキシドまたは水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤を添加することによるPTFE水性分散液組成物のこすれ安定性が向上する理由は明らかではない。PTFE微粒子にこすれ応力やせん断応力が作用した際に安定剤の潤滑機能により粒子間がすべり、PTFE粒子同士が接触し、凝集することが防止されるためと推測される。比較的低分子量のポリエチレングリコールや他の増粘剤は潤滑機能が小さいためにこすれ安定性の向上効果が低いと考えられる。なお、一般的にはエチレンオキシドの重合体のうち分子量が2万程度以下のものをポリエチレングリコールと称し、それ以上のものをポリエチレンオキシドと称して区別される。こすれ安定化剤として用いるポリエチレンオキシドと水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤は併用してもよい。

本発明のPTFE水性分散液組成物には、必要に応じて、フッ素系やシリコン系の非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、チキソトロピー付与剤、各種塩類、水溶性有機溶剤、アンモニアなどの防腐剤、各種レベリング剤、着色剤、顔料、染料、フィラー等の成分を適宜添加してもよい。

本発明のPTFE水性分散液組成物の粘度は23℃で測定して10～50mPaの範囲が好適である。この範囲より低いとPTFE粒子が沈降しやすく静置安定性を損ね、この範囲より高いと塗布の際に付着量が多くなりやすく好ましくない。

本発明のPTFE水性分散液組成物の製造方法としては、乳化重合液に一般式

(1)、(2)または(3)の非イオン系界面活性剤を加え一次安定化させたのち、電気濃縮法や相分離法等の公知の方法を用いて PTFE 固形分 40～65 重量%に濃縮し、さらに長期保存時の安定化や各種用途に適した液物性とする。必要に応じて、0.01～1 重量%のアンモニア等の防腐剤、非イオン系界面活性剤、こすれ安定化剤等を添加し、PTFE 濃度 30～65 重量%の水性分散液組成物を得る方法が挙げられる。

乳化重合液に一次安定化させるために加える一般式(1)、(2)または(3)の非イオン系界面活性剤の量は、PTFE に対して 2～12 重量%、特に 2～8 重量%が好ましい。

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは何ら本発明を限定するものではない。

なお、実施例は例 1～5、12～14 であり、比較例は例 6～11、15 である。

サンプルの作製方法および各項目の評価方法を以下に示す。

(A) 表面張力：白金線リングを用い輪環法により PTFE 水性分散液組成物の表面張力を測定した。

(B) 粘度：ブルックフィールド型粘度計を用い、液温 23°C で #1 スピンドルを使用し 60 rpm での PTFE 水性分散液組成物の粘度を測定した。

(C) こすれ安定性：外径 7.9 mm、内径 4.8 mm のタイゴン製チューブを装着したチューブ式ポンプを用い、200 cc ビーカー中の 100 cc の PTFE 水性分散液組成物を室温 23°C で、送液量毎分 200 cc にて 2 時間循環させた後に、200 メッシュナイロンフィルターで凝集物を捕集し、120°C 1 時間乾燥後の凝集物重量を測定した。なお、この凝集物量が 0.6 g 以下であればこすれ安定性は良好であり、1 g 以上は不良とした。

(D) 熱安定性試験：PTFE 水性分散液組成物を 1 回／日簡単に上下搅拌しながら 50°C で 200 時間放置し、粘度およびこすれ安定性を測定した。

(E) 曳糸性：PTFE 水性分散液組成物をスポットで滴下し、目視にて糸引きの有無を判断した。

(F) 静置安定性：PTFE 水性分散液組成物を 100 ml のメスシリンダに室

温で2か月間静置し、発生した上澄み層の厚み、底部の残留物の厚みを測定した。なおこれらの値が2か月後に10mm以下であれば実用的に問題無く使用できる。

(G) 消泡性：PTFE水性分散液組成物100mlを500mlのメスシリンダに入れ、ディフューザーストーンを用いて空気を吹き込み、泡高さが200m mになった後空気を止め、自然放置5分後の泡高さを測定した。

(H) PTFEフィルムの厚さ：渦電流式膜厚計を使用して10点測定の平均値および標準偏差値を測定した。

(I) 引張強度：ミクロダンベルで打ち抜き試験片を、インストロン型引張試験機を行い、23°C、チャック間距離35mm、引張速度100mm/minで引張り試験を行い、5点測定し、引張強度の平均値および標準偏差値を算出した。引張強度のバラツキの大小は、以下の基準により判定した。

バラツキ大：標準偏差値 $> 10 (\times 10^6 / \text{m}^2)$ （以下、MN/m²とする）

バラツキ小：標準偏差値 $< 5 (\text{MN}/\text{m}^2)$

(J) PTFEフィルム、ガラス繊維布などの着色度：白紙上に置き、目視にて判定した。

(K) 沈降安定性：PTFE水性分散液組成物を100mlのメスシリンダに室温で1ヶ月間静置し、上澄みの発生および底部沈降物の発生が顕著か否かで良否を判断した。

各例で使用した界面活性剤の平均的分子構造を表1に示す。

[表1]

界面活性剤の種類	平均的分子構造
界面活性剤 (a)	$C_{10}H_{21}CH(C_2H_5)_2CH_2O(C_2H_4O)_9C_3H_6OH$
界面活性剤 (b)	$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_9H$ (直鎖)
界面活性剤 (c)	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_9H$ (直鎖)
界面活性剤 (d)	$C(C_2H_5)_3CH_2C(C_2H_5)_2C_6H_4O(C_2H_4O)_9H$

[例 1]

乳化重合により、PTFE微粒子の平均粒子径が0.25 μmであり、平均分子量が400万であり、濃度が20重量%である水性分散液を得た。これに界面活性剤(a)を、PTFEに対し5重量%の割合で添加して一次安定化させたのち、電気濃縮法により濃縮を行い、上澄みを除去し、PTFE 63重量%、界面活性剤(a)がPTFEに対して2.5重量%の濃縮液を得た。

この濃縮液に、PTFEに対して2.5重量%の界面活性剤(a)を追加し、水および200 ppmのアンモニアを加えたのち、こすれ安定化剤である分子量50万のポリエチレンオキシド(和光純薬製試薬)をPTFEに対して0.4重量%添加し2時間攪拌し、表2中に示す分散液組成物を得た。

この分散液組成物のpHは9.5であり表面張力は33.0 ($\times 10^{-3}$ N/m)と低く、ぬれ性は良好であった。また、初期の粘度は29.3 mPa·sであり、こすれ安定性試験での発生凝集物量は0.42 gと良好であった。熱安定性試験では粘度およびこすれ安定性は初期値とほとんど変化がなく安定していた。曳糸はなく、静置安定性も良好であった。分散液の組成、評価結果を表2に示す。

[例 2～5]

例1と同じ乳化重合で得た水性分散液を用い、表2に示す分散液組成物を得た。その分散液組成物を例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

[例 6]

こすれ安定化剤を添加しないこと以外は例1と同様にして分散液組成物を得た

。評価結果を表 3 に示す。この分散液組成物のこすれ安定性は不良であった。

[例 7～11]

表 3 に示すこすれ安定化剤を添加し分散液組成物を得た。分散液組成物の組成、評価結果を表 3 に示す。

[表 2]

			例1	例2	例3	例4	例5		
分散液組成	PTFE濃度(重量%)		60	57	60	60	60		
	界面活性剤	種類		(a)	(a)	(b)	(c)		
		濃度(重量%／PTFE)		5	7.5	5	5		
	こすれ安定化剤	種類		ポリエチレンオキサイド 平均分子量50万	ポリエチレンオキサイド 平均分子量100万	TAFIGEL PUR 40	アデカノールUH140S		
		濃度(固体分重量%／PTFE)		0.4	0.3	0.2	0.5		
分散液の性状	pH			9.5	9.4	9.5	9.4		
	表面張力($\times 10^{-3} \text{N/m}$)			33.0	32.9	33.1	33.3		
	熱安定性試験	初期	粘度(mPs)	29.3	28.7	30.2	30.4		
			こすれ安定性(凝集物量(g))	0.42	0.36	0.44	0.47		
	50°C 200時間後	粘度(mPs)	28.7	27.1	29.4	29.6	22.5		
		こすれ安定性(凝集物量(g))	0.51	0.54	0.51	0.46	0.50		
	曳糸性(初期)			なし	なし	なし	なし		
	静置安定性 (室温、2ヶ月)	上澄み層の厚み (mm)	7	5	9	8	7		
		沈降層の厚み (mm)	7	5	9	8	7		
	総合判定			良好	良好	良好	良好		

[表3]

			例6	例7	例8	例9	例10	例11
分散液の組成	PTFE濃度(重量%)		60	60	60	60	60	60
	界面活性剤	種類	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(d)
	こすれ安定化剤	濃度(重量% / PTFE)	5	5	5	5	5	5
分散液の性状	初期	種類	なし	ポリエチレングリコール 平均分子量6000	ポリエチレンオキサイド 平均分子量7万	ポリエチレンオキサイド 平均分子量400万	ヒドロキシエチルセルロース	なし
	熱安定性試験	濃度(固体分重量% / PTFE)	-	2	1	0.07	0.07	-
	50℃ 200時間後	粘度(mPs)	18.8	25.4	28.4	29.7	32.2	19.1
pH			9.5	9.3	9.5	9.5	9.4	9.6
表面張力($\times 10^{-3} \text{ N/m}$)			33.2	33.2	33.1	33.1	33.3	35.5
曳糸性(初期)			なし	なし	なし	大	なし	なし
静置安定性(室温、2ヶ月)	上澄み層の厚み(mm)		8	7	7	7	35	8
	沈降層の厚み(mm)		8	7	7	7	15	8
総合判定			こすれ安定性が不良	こすれ安定性が不良	こすれ安定性が不良	曳糸性あり。熱安定性が不良	沈降安定性が不良	こすれ安定性が例5に劣る

[例12]

例1と同じ乳化重合で得られた濃縮液に、PTFEに対して界面活性剤(a)を2.5重量%添加し、水および200 ppmのアンモニアを加え、PTFE濃度が60重量%、界面活性剤(a)がPTFEに対して5重量%である分散液組成物を得た。この分散液組成物の23°Cでの初期の粘度は19.7 mPa·s、P

Hは9.4、表面張力は33.4 ($\times 10^{-3}$ N/m) であり、泡消え試験での5分後の泡高さは100mmと低く泡消性は良好であった。

次に、縦20cm、横15cm、厚さ0.2mmのアルミニウム板に得られた分散液組成物をバーコーターを用いて塗布し、120°Cで10分間乾燥し、380°Cで20分間焼成した後に自然冷却した。形成されたPTFE層にさらに塗布、乾燥、焼成を2回繰り返し、計3層重ね塗りされたPTFE層を形成した。これを剥離して、厚さ約33.5 μmのPTFEフィルムが得られた。

塗布時には、「はじき」や「あばた」の発生はなく、フィルムの厚みのバラツキは小さかった。フィルムの引張強度は高く、また、フィルムには黄色の着色がなかった。分散液の組成、評価結果を表4に示す。

[例13～15]

例1と同じ乳化重合で得た水性分散液を用い、表4に示す分散液組成物を例12と同様にして評価した。その評価結果を表4に示す。

[表4]

		例12	例13	例14	例15
分散液組成物	PTFE濃度(重量%)	60	57	60	60
	界面種類	(a)	(a)	(a)	(c)
	活性剤濃度(重量%／PTFE)	5	10	3	5
分散液の性状	粘度(23°C)(mPa)	19.7	22.5	16.2	17.2
	pH	9.4	9.5	9.3	9.3
	表面張力(×10 ⁻³ N/m)	33.4	33.2	33.8	34.4
	5分後の泡高さ(mm) 消泡性	10 良好	10 良好	12 良好	55 やや不良
重ね塗り特性	1層目	良好	良好	良好	良好
	2層目	良好	良好	良好	はじき発生
	3層目	良好	良好	良好	はじき発生
	「あばた」発生	なし	なし	なし	あり
フィルムの物性	膜厚(μm)	平均値 標準偏差	33.5 1.25	37.2 1.58	17.2 0.62
	引張強度(MN/m ²)	平均値 標準偏差	33.5 2.1	34.1 2.3	33.4 2.2
	強度バラツキ	小	小	小	あり
	着色の有無	なし	なし	なし	なし
	沈降安定性(1ヶ月後の変化)	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
総合判定		良好	良好	良好	不良

本発明のPTFE水性分散液組成物は、こすれ安定性が良好で製造および使用時に凝集物の発生が少なく、好適に使用できる。また、本発明のPTFE水性分散液組成物は泡が消えやすく、重ね塗りできる。塗布時に「はじき」を発生せず、焼成したPTFEフィルムに着色がなく、得られるフィルムの厚みむらを生じにくい。

産業上の利用可能性

本発明のPTFE水性分散液組成物は、従来の各種用途に使用できる。たとえば、ガラス繊維布やカーボン繊維布などに含浸塗布させ焼成して膜構造建築物用屋根材や高周波回路基板等とする用途、金属板上に塗布し焼成したのち剥離して得たフィルムをコンデンサ誘電体や電気絶縁材料等とする用途、二酸化マンガン、水酸化ニッケル、炭素等の活性物質粉末とのペーストを電極板へ塗布する電池

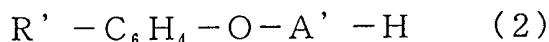
用途、調理用品の表面に被覆加工する用途、鉛等の充填剤との共析物を無給油軸受け材料等に加工する用途、P T F E のフィブリル化を利用した各種結着剤用途、プラスチックの燃焼時のたれ落ち防止のためにプラスチック粉末を添加する用途などに使用できる。

請求の範囲

1. 乳化重合により得られるポリテトラフルオロエチレン微粒子を30～65重量%、非イオン系界面活性剤をポリテトラフルオロエチレンに対して2～12重量%、並びに、平均分子量10万～200万のポリエチレンオキシドおよび水溶性ポリウレタン系会合型増粘剤から選ばれる少なくとも1種をポリテトラフルオロエチレンに対して0.01重量%以上かつ1重量%未満、を必須成分として含有することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成。
2. 非イオン系界面活性剤が、一般式(1)および一般式(2)で示される分子構造を有する非イオン系界面活性剤の少なくとも1種である請求項1記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。



(式中、Rは $C_xH_{2x+1}-$ で表される直鎖または分岐を有しあつ $x = 8 \sim 18$ であるアルキル基であり、Aはオキシエチレン基数5～20およびオキシプロピレン基数0～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖である。)



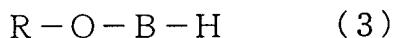
(式中、R'は $C_xH_{2x+1}-$ で表される直鎖または分岐を有しあつ $x' = 4 \sim 12$ であるアルキル基であり、A'はオキシエチレン基数5～20より構成されるポリオキシエチレン鎖である。)

3. 非イオン系界面活性剤が、一般式(1)におけるxが10～16であり、Aがオキシエチレン基数7～12およびオキシプロピレン基数0～2のポリオキシアルキレン鎖である分子構造を有する非イオン系界面活性剤である請求項1または2記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

4. 非イオン系界面活性剤が、一般式(2)におけるx'が10～16であり、A'がオキシエチレン基数7～12のポリオキシアルキレン鎖である分子構造を有する非イオン系界面活性剤である請求項1または2記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

5. 乳化重合により得られるポリテトラフルオロエチレン微粒子を30～65重量%、および一般式(3)で示される分子構造を有する非イオン系界面活性剤をポリテトラフルオロエチレンに対して2～12重量%を含有することを特徴とす

るポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。



(式中、Rは $C_xH_{2x+1}-$ で表される直鎖または分岐を有しあつ $x = 8 \sim 18$ であるアルキル基であり、Bはオキシエチレン基数5～20およびオキシプロピレン基数1～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖である。)

6. 非イオン系界面活性剤が、一般式(3)におけるxが10～16であり、Bがオキシエチレン基数7～12およびオキシプロピレン基数1～2のポリオキシアルキレン鎖である分子構造を有する非イオン系界面活性剤である請求項5記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

7. 非イオン系界面活性剤が、分子末端側に1～2個のオキシプロピレン基を有する分子構造を有する非イオン系界面活性剤である請求項5または6記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08L27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C08L27/18, C08L71/02, C08L71/10, C08K5/06, C08L75/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 49-76944, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 24 July, 1974 (24. 07. 74), Claims ; page 3, upper left column, line 12 to page 3, upper right column, line 11 (Family: none)	1-7
A	JP, 47-6538, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 11 April, 1972 (11. 04. 72), Claims ; page 2, lower right column, line 4 to page 3, lower left column, line 6 ; page 4, lower left column, line 15 to lower right column, line 14 & US, A, 3704272 & DE, A1, 2145952 & NL, A, 7112691 & FR, A1, 2106536	1-7
A	JP, 62-541, A (Daikin Industries,Ltd.), 26 June, 1985 (26. 06. 85), Claims ; page 3, upper left column, line 16 to lower left column, line 3 & EP, B1, 193963	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
6 April, 1999 (06. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
20 April, 1999 (20. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-269285, A (Daikin Industries, Ltd.), 31 March, 1995 (31. 03. 95), Claims ; column 3, line 28 to column 4, line 36 & WO, A1, 9630445 & EP, A1, 818506	1-4
A	JP, 9-71766, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 6 September, 1995 (06. 09. 95), Claims ; column 8, lines 23, 28 to 32 & EP, A2, 761780 & US, A, 5753731	1-4
A	JP, 9-71767, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 6 September, 1995 (06. 09. 95), Claims ; column 7, lines 11, 16 to 19 & EP, A2, 761780 & US, A, 5753731	1-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/00840

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.C1° C08L 27/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.C1° C08L 27/18, C08L 71/02, C08L 71/10, C08K 5/06, C08L 75/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 49-76944, A(イー・アイ・デュポン・デ・ュモアス・アンド・カンパニー) 24.7月.1974(24.07.74), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第12行目～第3頁右上欄11行目(ファミリー無し)	1-7
A	JP, 47-6538, A(イー・アイ・デュポン・デ・ュモアス・アンド・カンパニー) 11.4月.1972(11.04.72), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄4行目～第3頁左下欄6行目, 第4頁左下欄15行目～右下欄14行目&US, A, 3704272&DE, A1, 2145952&NL, A, 7112691&FR, A1, 2106536	1-7
A	JP, 62-541, A(ダイキン工業株式会社) 26.6月.1985(26.06.85), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄16行目～左下欄3行目&EP, B1, 193963	1-6

C欄の続きをにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06.04.99

国際調査報告の発送日
20.04.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員） 佐藤 健史	印	4 J	9 8 4 3
電話番号 03-3581-1101 内線 6833			

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 8-269285, A(ダイキン工業株式会社)31.3月.1995(31.03.95), 特許請求の範囲, 第3欄28行目～第4欄36行目 & WO, A1, 9630445&EP, A 1,818506	1-4
A	JP, 9-71766, A(旭電化工業株式会社)06.9月.1995(06.09.95), 特許請求の範囲, 第8欄23行目、28行目～32行目&EP, A2, 761780&US, A, 575 3731	1-4
A	JP, 9-71767, A(旭電化工業株式会社)06.9月.1995(06.09.95), 特許請求の範囲, 第7欄11行目、16行目～19行目&EP, A2, 761780&US, A, 575 3731	1-4