

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7307368号

(P7307368)

(45)発行日 令和5年7月12日(2023.7.12)

(24)登録日 令和5年7月4日(2023.7.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 27/18 (2006.01)

C 0 8 L 27/18

C 0 8 F 259/08 (2006.01)

C 0 8 F 259/08

C 0 8 L 71/00 (2006.01)

C 0 8 L 71/00

Y

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 5/00

Z

C 0 9 D 127/18 (2006.01)

C 0 9 D 127/18

請求項の数 41 (全74頁)

(21)出願番号 特願2021-544073(P2021-544073)

(86)(22)出願日 令和2年9月7日(2020.9.7)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/033806

(87)国際公開番号 WO2021/045228

(87)国際公開日 令和3年3月11日(2021.3.11)

審査請求日 令和4年2月7日(2022.2.7)

(31)優先権主張番号 特願2019-162321(P2019-162321)

(32)優先日 令和1年9月5日(2019.9.5)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号

大阪梅田ツインタワーズ・サウス

(74)代理人 110000914

弁理士法人W i s e P l u s

(72)発明者 山本 絵美

大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12

号 梅田センタービル ダイキン工業株式

会社内

(72)発明者 山部 拓也

大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12

号 梅田センタービル ダイキン工業株式

会社内

(72)発明者 左右田 義浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレン水性分散液

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリテトラフルオロエチレン、及び、非イオン性界面活性剤を含み、
 ポリテトラフルオロエチレンの固形分濃度が50～70質量%であり、
 含フッ素界面活性剤を実質的に含まず、
 55℃における粘度が50mPa・s以下である
 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。

【請求項2】

含フッ素界面活性剤の含有量が100ppb以上であり、1.0ppm以下である請求項
 1記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液。

【請求項3】

比率〔55℃における粘度／25℃における粘度〕が4.00以下である請求項1又は2
 記載の水性分散液。

【請求項4】

非イオン性界面活性剤の含有量は、ポリテトラフルオロエチレンに対して4質量%以上、
 12質量%以下である請求項1、2又は3記載の水性分散液。

【請求項5】

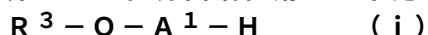
60℃における安定性保持時間が30分以上である請求項1～4のいずれかに記載の水性
 分散液。

【請求項6】

60℃における安定性保持時間が40分以上である請求項1～4のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項7】

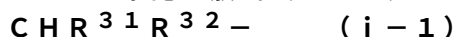
非イオン性界面活性剤は、下記一般式(i)：



(式中、 R^3 は、炭素数8～18のアルキル基であり、 A^1 は、オキシエチレン単位またはオキシプロピレン単位からなるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物を含む請求項1～6のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項8】

R^3 は、下記一般式(i-1)：



(式中、 R^{31} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{32} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{31} と R^{32} の合計炭素数は7～17である)で表されるアルキル基である請求項7に記載の水性分散液。

【請求項9】

R^3 は、平均メチル基数が2.0以上である炭素数8～18のアルキル基である請求項7又は8記載の水性分散液。

【請求項10】

式(i)において、 R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基である請求項7、8又は9記載の水性分散液。

【請求項11】

式(i)において、 A^1 が、平均オキシエチレン単位数10.1～10.8のポリオキシエチレン鎖である請求項10記載の水性分散液。

【請求項12】

非イオン性界面活性剤は、HLBが14.00以上である請求項10又は11記載の水性分散液。

【請求項13】

非イオン性界面活性剤は、 A^1 の平均オキシエチレン単位数が異なる式(i)により表される化合物の混合物である請求項10、11又は12のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項14】

非イオン性界面活性剤は、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数7.0～9.0のポリオキシエチレン鎖である化合物と、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数10.0～12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物との混合物である請求項13に記載の水性分散液。

【請求項15】

非イオン性界面活性剤は、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数7.0～9.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第1成分)と、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数10.0～12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第2成分)との混合物であり、第1成分を5質量%以上25質量%以下、第2成分を75質量%以上95質量%以下含む請求項14記載の水性分散液。

【請求項16】

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を製造する方法であって、
含フッ素アニオン界面活性剤の存在下でテトラフルオロエチレンを乳化重合してポリテトラフルオロエチレンを含む分散液を得る工程A、
工程Aで得られた分散液に非イオン性界面活性剤(1)を添加する工程B、
工程Bで得られた分散液から含フッ素アニオン界面活性剤を除去し、更に、濃縮する工程、又は、工程Bで得られた分散液を濃縮し、更に、含フッ素アニオン界面活性剤を除去する工程である工程C、及び、

10

20

30

40

50

工程 C で得られた分散液に非イオン性界面活性剤 (2) 及びフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する工程 D、
を含む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の製造方法。

【請求項 17】

工程 A は、テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、(パーフルオロアルキル) エチレン及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種の単量体とを重合する工程である請求項 16 記載の製造方法。

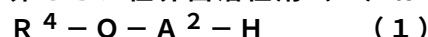
【請求項 18】

工程 A は、コアシェル構造を有する変性ポリテトラフルオロエチレンの分散液を得る工程であり、

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、(パーフルオロアルキル) エチレン及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種の変性モノマーを重合して前記コアを製造する工程 A-1 と、テトラフルオロエチレン及び前記変性モノマーに加え、ヘキサフルオロプロピレン及び連鎖移動剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を重合して前記シェルを製造する工程 A-2 と、を含む請求項 16 又は 17 記載の製造方法。

【請求項 19】

非イオン性界面活性剤 (1) は、下記式 (1) :



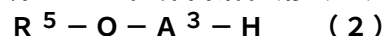
(式中、 R^4 は、1 分子あたりの平均メチル基数が 4.0 以上である炭素数 8 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 級又は 2 級アルキル基であり、 A^2 は、平均オキシエチレン単位数が 7.0 ~ 12.0 であり、平均オキシプロピレン単位数が 0.0 ~ 2.0 であるポリオキシアルキレン鎖である。) により表される化合物である請求項 16、17 又は 18 記載の製造方法。

【請求項 20】

式 (1) 中、 R^4 は、2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基である請求項 19 記載の製造方法。

【請求項 21】

非イオン性界面活性剤 (2) は、下記式 (2) :



(式中、 R^5 は、1 分子あたりの平均メチル基数が 4.0 以上である炭素数 8 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 級又は 2 級アルキル基であり、 A^3 は、平均オキシエチレン単位数が 10.0 ~ 12.0 であるポリオキシアルキレン鎖である。) により表される化合物である請求項 16 ~ 20 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 22】

式 (2) 中、 R^5 は、2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基である請求項 21 記載の製造方法。

【請求項 23】

工程 D は、分散液中の非イオン性界面活性剤の濃度がポリテトラフルオロエチレンに対して 4 質量% 以上、12 質量% 以下になるように非イオン性界面活性剤 (2) を添加する工程である請求項 16 ~ 22 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 24】

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液は、非イオン性界面活性剤の曇点が 60 ~ 80 °C である請求項 16 ~ 23 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 25】

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液は、非イオン性界面活性剤の HLB が 14.00 以上である請求項 16 ~ 24 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 26】

工程 C における含フッ素アニオン界面活性剤の除去は、水性分散液を陰イオン交換樹脂に接触させることにより行う請求項 16 ~ 25 のいずれかに記載の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 27】

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液は、含フッ素アニオン界面活性剤の含有量が水性分散液に対して 1.0 ppm 以下である請求項 16～26 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 28】

含フッ素アニオン界面活性剤は、Log POW が 3.5 以下の含フッ素アニオン界面活性剤である請求項 16～27 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 29】

含フッ素アニオン界面活性剤は、Log POW が 3.4 以下の含フッ素アニオン界面活性剤である請求項 16～28 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 30】

フッ素非含有アニオン界面活性剤は、アルキルサルフェート及びその塩、並びに、脂肪酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 16～29 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 31】

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液は、フッ素非含有アニオン界面活性剤の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して 50～5000 ppm である請求項 16～30 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 32】

更に、水性分散液に防腐剤を添加する工程を含む請求項 16～31 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 33】

防腐剤は、有機ヨウ素系化合物または有機窒素硫黄系化合物である請求項 32 記載の製造方法。

【請求項 34】

更に、塗料原料を加える工程を含む請求項 16～33 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 35】

水性塗料である請求項 1～15 のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項 36】

請求項 1～15 及び 35 のいずれかに記載の水性分散液を塗布して得られた塗膜。

【請求項 37】

請求項 1～15 及び 35 のいずれかに記載の水性分散液を含浸して得られた含浸膜。

【請求項 38】

(A) ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子と、(B) 窒素原子を含まず沸点が 100℃ 以上でかつ水酸基を 2 個以上有する高沸点多価アルコールと、(C) 分解して気化する温度が該 PTFE 樹脂の分解温度までの温度範囲内にある解重合性アクリル樹脂粒子と、(D) 非イオン性界面活性剤と、(E) 水性媒体とを含み、前記高沸点多価アルコール (B) および解重合性アクリル樹脂粒子 (C) の配合量がポリテトラフルオロエチレン樹脂 (A) 100 質量部に対してそれぞれ 5～18 質量部および 5～25 質量部であり、かつ酸化剤およびアミン系溶剤を含まず、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないポリテトラフルオロエチレン水性分散液。

【請求項 39】

ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子、解重合性アクリル樹脂粒子、及び水を含み、各樹脂粒子の一次平均粒子と同体積の真球と置き換えた場合、それぞれの樹脂粒子を最密充填構造に配列させたときの樹脂粒子間の理論空隙率 26% の 75～95% を占める量の非イオン性界面活性剤が存在しており、該非イオン性界面活性剤が 100℃ までの温度範囲で実質的に不揮発性でありかつ樹脂粒子の熱分解温度よりも低い温度で揮散または熱分解する溶媒であり、含フッ素界面活性剤を実質的に含まない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。

【請求項 40】

請求項 38 又は 39 記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液を塗布して得られた塗

10

20

30

40

50

膜を有する塗装物品。

【請求項 4 1】

金属調理器具、ベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレー、雪かきシャベル、すき、工具、包丁、はさみ、ホッパー、工業用コンテナ、および鋳型からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 4 0 記載の塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般にポリテトラフルオロエチレン（以下「PTFE」と記載する）は、水性媒体中で界面活性剤を用いたテトラフルオロエチレン（以下「TFE」と記載する）の乳化重合により製造される。乳化重合法によれば、PTFE 粒子が水性媒体中に分散した水性分散液が得られる。この水性分散液に分散剤として非イオン性界面活性剤を添加して安定化することが知られている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、平均一次粒子径が 0.1～0.5 μm の PTFE 粒子を 15～70 質量%、炭素数 4～7 でエーテル性酸素原子を有してもよい含フッ素カルボン酸およびその塩からなる群から選ばれる含フッ素界面活性剤を、前記 PTFE 粒子の質量に対して 0.1～20,000 ppm、特定の構造を有する非イオン性界面活性剤を、前記 PTFE 粒子の 100 質量部に対して 1～20 質量部、特定の構造を有する化合物を、前記 PTFE 粒子の 100 質量部に対して 0.01～3.0 質量部、および水を含むことを特徴とする PTFE 水性分散液が記載されている。

20

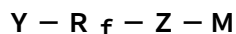
【0004】

特許文献 2 には、テトラフルオロエチレン・コアシェルポリマーと、一般式：



【式中、 R_1 は、少なくとも 6 個の炭素原子、好ましくは 8～18 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基を表し、 R_2 は、3 又は 4 個の炭素原子を有するアルキレン単位を表し、 R_3 は、水素、 $C_1\sim C_3$ アルキル基、又は $C_1\sim C_3$ ヒドロキシアルキル基を表し、 n は、0～40 の値を有し、 m は、0～40 の値を有し、 $n+m$ の合計は、少なくとも 2 である】に対応する少なくとも 1 種の非フッ素化非イオン性界面活性剤と、を含む、水性分散液であって、該コアシェルポリマーは、該コアより大きい分子量を有する外側シェルを含有し、該分散液は、式

30



【式中、 Y は、水素、 Cl 、又は F を表し、 R_f は、直鎖又は分岐鎖の全フッ素化又は部分フッ素化アルキレンを表し、アルキレン鎖は、酸素原子によって 1 回又は 2 回以上中断されてもよく、 Z は、1 種又は複数種の酸アニオンを表し、 M は、1 種又は複数種のカウンターカチオンを表す】に対応するフッ素化乳化剤を本質的に含まず、本質的に含まずとは、該分散液の重量に対して 0 ppm を含む 50 ppm 未満の量を意味する、水性分散液が記載されている。

40

【0005】

特許文献 3 には、(a) 分散液の全重量に対して 45～70 重量%の PTFE 粒子であって、前記 PTFE 粒子は非溶融加工性である、と；(b) 1～15 重量%の非イオン界面活性剤をと；(c) 1～10 重量%の水溶性アルカリ土類金属塩、または 0.1～10 重量%のコロイドシリカと；を含む、フルオロポリマーの水性分散液であって、成分 (b) または (c) の重量%は前記 PTFE 粒子の重量に対する%である、水性分散液が記載されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2017/094798号

特表2017-511394号公報

特表2014-508193号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本開示は、高温での粘度が低く、好ましくは、更に、機械的安定性に優れるPTFE水性分散液を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、PTFE、及び、非イオン性界面活性剤を含み、PTFEの固形分濃度が50～70質量%であり、含フッ素界面活性剤を実質的に含まず、55℃における粘度が50 mPa・s以下であることを特徴とするPTFE水性分散液を提供する。

【0009】

含フッ素界面活性剤の含有量は、100ppb以上であり、1.0ppm以下であることが好ましい。

【0010】

本開示の水性分散液は、比率〔55℃における粘度／25℃における粘度〕が4.00以下であることが好ましい。

20

【0011】

非イオン性界面活性剤の含有量は、PTFEに対して4質量%以上、12質量%以下であることが好ましい。

【0012】

本開示の水性分散液は、60℃における安定性保持時間が30分以上であることが好ましい。

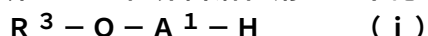
【0013】

本開示の水性分散液は、60℃における安定性保持時間が40分以上であることも好ましい。

30

【0014】

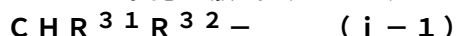
非イオン性界面活性剤は、下記一般式(i)：



(式中、 R^3 は、炭素数8～18のアルキル基であり、 A^1 は、オキシエチレン単位またはオキシプロピレン単位からなるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物を含むことが好ましい。

【0015】

R^3 は、下記一般式(i-1)：



(式中、 R^{31} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{32} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{31} と R^{32} の合計炭素数は7～17である)で表されるアルキル基であることが好ましい。

40

【0016】

R^3 は、平均メチル基数が2.0以上である炭素数8～18のアルキル基であることが好ましい。

【0017】

式(i)において、 R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であることが好ましい。

【0018】

式(i)において、 A^1 が、平均オキシエチレン単位数10.1～10.8のポリオキシエチレン鎖であることが好ましい。

50

【0019】

非イオン性界面活性剤は、HLBが14.00以上であることが好ましい。

【0020】

非イオン性界面活性剤は、 A^1 の平均オキシエチレン単位数が異なる式(i)により表される化合物の混合物であることが好ましい。

【0021】

非イオン性界面活性剤は、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数7.0~9.0のポリオキシエチレン鎖である化合物と、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数10.0~12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物との混合物であることが好ましい。

10

【0022】

非イオン性界面活性剤は、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数7.0~9.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第1成分)と、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数10.0~12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第2成分)との混合物であり、第1成分を5質量%以上25質量%以下、第2成分を75質量%以上95質量%以下含むことが好ましい。

【0023】

本開示はまた、PTFE水性分散液を製造する方法であって、
含フッ素アニオン界面活性剤の存在下でTFEを乳化重合してPTFEを含む分散液を得る工程A、
工程Aで得られた分散液に非イオン性界面活性剤(1)を添加する工程B、
工程Bで得られた分散液から含フッ素アニオン界面活性剤を除去し、更に、濃縮する工程、又は、工程Bで得られた分散液を濃縮し、更に、含フッ素アニオン界面活性剤を除去する工程である工程C、及び、
工程Cで得られた分散液に非イオン性界面活性剤(2)及びフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する工程D、
を含むことを特徴とするPTFE水性分散液の製造方法を提供する。

20

【0024】

工程Aは、TFEと、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(以下「PAVE」と記載する)、(パーフルオロアルキル)エチレン及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の単量体とを重合する工程であることが好ましい。

30

【0025】

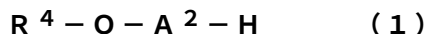
工程Aは、コアシェル構造を有する変性ポリテトラフルオロエチレンの分散液を得る工程であり、

TFEと、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、(パーフルオロアルキル)エチレン及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の変性モノマーを重合して前記コアを製造する工程A-1と、TFE及び前記変性モノマーに加え、ヘキサフルオロプロピレン及び連鎖移動剤からなる群より選択される少なくとも1種を重合して前記シェルを製造する工程A-2と、を含むことが好ましい。

40

【0026】

非イオン性界面活性剤(1)は、下記式(1)：



(式中、 R^4 は、1分子あたりの平均メチル基数が4.0以上である炭素数8~18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^2 は、平均オキシエチレン単位数が7.0~12.0であり、平均オキシプロピレン単位数が0.0~2.0であるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物であることが好ましい。

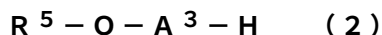
【0027】

式(1)中、 R^4 は、2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であることが好ましい。

50

【0028】

非イオン性界面活性剤(2)は、下記式(2)：



(式中、 R^5 は、1分子あたりの平均メチル基数が4.0以上である炭素数8～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^3 は、平均オキシエチレン単位数が10.0～12.0であるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物であることが好ましい。

【0029】

式(2)中、 R^5 は、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基であることが好ましい。

【0030】

工程Dは、分散液中の非イオン性界面活性剤の濃度がPTFEに対して4質量%以上、12質量%以下になるように非イオン性界面活性剤(2)を添加する工程であることが好ましい。

【0031】

PTFE水性分散液は、非イオン性界面活性剤の曇点が60～80℃であることが好ましい。

【0032】

PTFE水性分散液は、非イオン性界面活性剤のHLBが14.00以上であることが好ましい。

【0033】

工程Cにおける含フッ素アニオン界面活性剤の除去は、水性分散液を陰イオン交換樹脂に接触させることにより行うことが好ましい。

【0034】

PTFE水性分散液は、含フッ素アニオン界面活性剤の含有量が水性分散液に対して1.0ppm以下であることが好ましい。

【0035】

含フッ素アニオン界面活性剤は、Log POWが3.5以下の含フッ素アニオン界面活性剤であることが好ましい。

【0036】

含フッ素アニオン界面活性剤は、Log POWが3.4以下の含フッ素アニオン界面活性剤であることが好ましい。

【0037】

フッ素非含有アニオン界面活性剤は、アルキルサルフェート及びその塩、並びに、脂肪酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0038】

PTFE水性分散液は、フッ素非含有アニオン界面活性剤の含有量が、PTFEに対して50～5000ppmであることが好ましい。

【0039】

本開示の製造方法は、更に、水性分散液に防腐剤を添加する工程を含むことが好ましい。

【0040】

防腐剤は、有機ヨウ素系化合物または有機窒素硫黄系化合物であることが好ましい。

【0041】

本開示の製造方法は、更に、塗料原料を加える工程を含むことが好ましい。

【0042】

本開示はまた、上記製造方法により得られたPTFE水性分散液を提供する。

【0043】

本開示の水性分散液は、水性塗料であることが好ましい。

【0044】

本開示はまた、上記水性分散液を塗布して得られた塗膜を提供する。

【0045】

10

20

30

40

50

本開示はまた、上記水性分散液を含浸して得られた含浸膜を提供する。

【0046】

本開示はまた、(A) ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子と、(B) 窒素原子を含まず沸点が100℃以上でかつ水酸基を2個以上有する高沸点多価アルコールと、(C) 分解して気化する温度が該PTFE樹脂の分解温度までの温度範囲内にある解重合性アクリル樹脂粒子と、(D) 非イオン性界面活性剤と、(E) 水性媒体とを含み、前記高沸点多価アルコール(B) および解重合性アクリル樹脂粒子(C) の配合量がポリテトラフルオロエチレン(A) 100質量部に対してそれぞれ5～18質量部および5～25質量部であり、かつ酸化剤およびアミン系溶剤を含まないポリテトラフルオロエチレン水性分散液を提供する。

10

【0047】

本開示はまた、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子、解重合性アクリル樹脂粒子、及び水を含み、各樹脂粒子の一次平均粒子と同体積の真球と置き換えたと仮定した場合、それぞれの樹脂粒子を最密充填構造に配列させたときの樹脂粒子間の理論空隙率26%の75～95%を占める量の非イオン性界面活性剤が存在しており、該非イオン性界面活性剤が100℃までの温度範囲で実質的に不揮発性でありかつ樹脂粒子の熱分解温度よりも低い温度で揮散または熱分解する溶媒であ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を提供する。

【0048】

本開示はさらに、上記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を塗布して得られた塗膜を有する塗装物品を提供する。

20

【0049】

上記塗装物品は、金属調理器具、ベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレイ、雪かきシャベル、すき、工具、包丁、はさみ、ホッパー、工業用コンテナ、および鋳型からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【発明の効果】

【0050】

本開示のPTFE水性分散液は、高温での粘度が低い。

【図面の簡単な説明】

30

【0051】

【図1】機械的安定性の評価に用いた攪拌翼を示したもので、(a)は上方から見た平面図、(b)は側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0052】

本開示のPTFE水性分散液（以下「本開示の第1のPTFE水性分散液」とも記載する）は、PTFE（または、PTFE樹脂粒子）、及び、非イオン性界面活性剤を含み、PTFEの固形分濃度が50～70質量%であり、含フッ素界面活性剤を実質的に含まず、55℃における粘度が50mPa・s以下である。

【0053】

40

本開示の第1のPTFE水性分散液は、55℃における粘度が50mPa・s以下である。本開示の第1のPTFE水性分散液は、55℃における粘度が50mPa・s以下であることによって、繊維基材への含浸加工分野等の高温で使用される用途に特に好適である。含浸加工では、焼成工程が必要となるため環境的に高温になりやすい。本開示の第1のPTFE水性分散液は、高温環境下でも繊維基材への浸透性が良く、均一に含浸することができる。55℃における粘度は、45mPa・s以下であることが好ましく、40mPa・s以下であることがより好ましく、35mPa・s以下であることが更に好ましい。また、55℃における粘度の下限は特に限定されないが、例えば、10mPa・s以上であってよい。

【0054】

50

本開示の第1のPTFE水性分散液は、比率〔55℃における粘度／25℃における粘度〕が、4.00以下であることが好ましい。本開示の第1のPTFE水性分散液は、繊維基材への含浸加工用途に特に好適である。含浸加工では、焼成工程があるため環境的に高温になりやすい。含浸加工時の繊維基材へのPTFE付着量は、水性分散液の粘度に左右されやすいため、粘度－温度依存性の低い水性分散液が要求される。本開示の第1のPTFE水性分散液は、上記比率が4.00以下であることによって、粘度－温度依存性が低く、品質上安定しているという点で優れている。

上記観点から、比率〔55℃における粘度／25℃における粘度〕は、3.00以下がより好ましく、2.00以下が更に好ましく、1.50以下が更により好ましく、1.20以下が殊更に好ましく、1.10以下が特に好ましく、1.00以下が殊更特に好ましい。

【0055】

上記25℃における粘度は、B型回転粘度計を用い、後述の実施例に示す条件で測定した値である。また、55℃の粘度は、液温を55℃に上昇させて60分間保持したのち、25℃における粘度測定と同条件で測定した値である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用する。

【0056】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、粘度温度遷移〔VTT〕が55℃超であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましい。55℃超であることによって、25℃と55℃での加工条件を変更する必要がないという技術的意義がある。

VTTは、PTFE水性分散液の粘度－温度依存性を表す。VTTは、PTFE水性分散液を25℃、35℃、45℃、55℃において、各温度に上昇させて60分間保持したのち、B型回転粘度計を用い、後述の実施例に示す条件で測定することにより得られる。VTT点は、25℃で測定した時と同じ値に粘度が再度達する温度である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用する。

【0057】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、PTFEの固形分濃度が50～70質量%である。上記固形分濃度は、55質量%以上が好ましく、57質量%以上が更に好ましい。また、65質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。PTFEの固形分濃度が上記範囲であっても、本開示の水性分散液は、55℃における粘度を50mPa・s以下にすることが可能である。

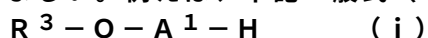
【0058】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、非イオン性界面活性剤の含有量がPTFEに対して4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上がより好ましく、5.5質量%以上が更に好ましく、また、12質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、7質量%以下が殊更に好ましい。

非イオン性界面活性剤の量が多すぎると、粘度が高くなりすぎるおそれがあり、少なすぎると、貯蔵安定性や機械的安定性が低くなるおそれがある。

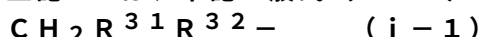
【0059】

上記非イオン性界面活性剤は、フッ素を含有しない非イオン性界面活性剤であることが好ましい。例えば、下記一般式(i)：



(式中、 R^3 は、炭素数8～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^1 は、ポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物が挙げられる。 R^3 の炭素数は8～16が好ましく、10～14がより好ましい。 R^3 の炭素数が上記範囲であると水性分散液中のPTFEとの親和性が高く、55℃におけるより低い粘度及び優れた機械的安定性を達成することができる。

上記 R^3 は、下記一般式(i-1)



10

20

30

40

50

(式中、 R^{31} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{32} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{31} と R^{32} の合計炭素数は7～17である。)で表されるアルキル基であることが好ましい。上記 R^{31} としては、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が更に好ましく、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が更に好ましい。また、 R^{32} としては、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～14のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～13のアルキル基が更に好ましい。

上記 R^3 は、平均メチル基数が2.0以上である炭素数8～18のアルキル基であることが好ましい。上記 R^3 は、平均メチル基数が2.5以上がより好ましく、3.0以上が更に好ましく、3.5以上が更に好ましく、4.0以上が特に好ましい。 R^3 の平均メチル基数の上限は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。

また、上記 R^3 は、1分子あたりの平均メチル基数が4.0以上であることが好ましく、4.3以上であることがより好ましく、4.7以上であることが更に好ましく、5.0以上が最も好ましい。上記 R^3 として特に好ましくは、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基である。

本明細書において平均メチル基数は、試料にメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を $^1\text{H-NMR}$ にて測定することにより求める値である。

【0060】

上記非イオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、Genapol X080 (製品名、クラリアント社製)、ノイゲンTDS-80 (商品名) 及びノイゲンTDS-100 (商品名) を例とするノイゲンTDSシリーズ (第一工業製薬社製)、レオコールTD-90 (商品名) を例とするレオコールTDシリーズ (ライオン社製)、ライオノール (登録商標) TDシリーズ (ライオン社製)、T-Det A138 (商品名) を例とするT-Det Aシリーズ (Harcros Chemicals社製)、ターゲットール (登録商標) 15Sシリーズ (ダウ社製)、ディスパノールTOC (商品名、日本油脂社製) 等が挙げられる。

【0061】

上記非イオン性界面活性剤は、異なる2種の非イオン性界面活性剤の混合物であってよく、例えば、上記一般式(i)の A^1 の平均オキシエチレン単位数が7.0～12.0であり、平均オキシプロピレン単位数が0.0～2.0であるポリオキシアルキレン鎖である化合物と、上記一般式(i)の A^1 の平均オキシエチレン単位数が10.0～12.0であるポリオキシアルキレン鎖である化合物との混合物であってもよい。

また、例えば、上記一般式(i)の A^1 の平均オキシエチレン単位数が7.0以上、10.0未満である化合物と、上記一般式(i)の A^1 の平均オキシエチレン単位数が10.0以上12.0以下であるポリオキシアルキレン鎖である化合物との混合物であってもよい。

【0062】

上記非イオン界面活性剤としては、平均オキシエチレン単位数が4.0～18.0であるポリ(オキシエチレン)2,6,8-トリメチル-4-ノニルエーテル、平均オキシエチレン単位数が6.0～12.0であるポリ(オキシエチレン)2,6,8-トリメチル-4-ノニルエーテル、またはその混合物であることがより好ましい。この種類の非イオン性界面活性剤は、例えば、TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10、及びTERGITOL TMN-100X (いずれも製品名、ダウ・ケミカル社製) としても市販されている。

【0063】

上記式(i)中の A^1 の平均オキシアルキレン単位数は、5.0～20.0であることが好ましく、8.0～15.0がより好ましく、10.0～12.0が更に好ましい。

特に、オキシエチレン単位を含むことが好ましく、平均オキシエチレン単位数が10.1以上が好ましく、10.2以上がより好ましく、10.8以下が好ましく、10.7以下

10

20

30

40

50

がより好ましく、10.6以下が更に好ましく、10.5以下が更により好ましい。本明細書において平均オキシアルキレン単位数は、試料にメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を $^1\text{H-NMR}$ にて測定することにより求める値である。

【0064】

上記式(i)中の A^1 は、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とからなるものであってもよい。例えば、平均オキシエチレン単位数5.0~20.0および平均オキシプロピレン単位数0.0~2.0からなるポリオキシアルキレン鎖であってもよい。オキシエチレン単位数は、通常提供される広いまたは狭い単峰性分布、またはブレンドすることによって得られるより広いまたは二峰性分布のいずれかを含み得る。平均オキシプロピレン単位数が0.0超の場合、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。

10

PTFE水性分散液の粘度および機械的安定性の点からは、平均オキシエチレン単位数7.0~12.0および平均オキシプロピレン単位数0.0~2.0より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。 A^1 が平均プロピレン単位数を0.5~1.5有すると低起泡性が良好である点で好ましい。

【0065】

上記非イオン性界面活性剤は、HLBが13.00以上であることが好ましく、13.20以上であることがより好ましく、14.00以上であることが更に好ましく、14.05以上であることが更により好ましく、14.10以上であることが特に好ましい。また、14.50以下が好ましく、14.40以下がより好ましく、14.30以下が更に好ましく、14.20以下が更により好ましく、14.15以下が特に好ましい。HLBが上記範囲であることによって、機械的安定性を維持したまま、高温での粘度を低くすることができる。

20

上記HLBは、Griffinの算出式 $[\text{HLB} = \text{E} / 5]$ （式中、Eは、分子中の酸化エチレンの重量%）； $\text{HLB} = (\text{E} + \text{P}) / 5$ （式中、Eは、上記定義したもの。Pは、分子中の多価アルコールの重量%）； $\text{HLB} = 20(1 - \text{S} / \text{N}) / 5$ （式中、Sは、エステルのケン化値。Nは、エステルを構成する脂肪酸の中和値）を用い、算出した値を意味する。

上記HLBは、2種以上の非イオン性界面活性剤を用いた場合、それぞれの非イオン性界面活性剤のHLBとその質量割合から算出する。例えば、非イオン性界面活性剤の全含有量に対して、HLBが14.00の非イオン性界面活性剤が60質量%であり、HLBが15.00の非イオン性界面活性剤が40質量%である場合には、 $\text{HLB} = 14.00 \times 0.6 + 15.00 \times 0.4 = 14.40$ となる。

30

【0066】

本開示の水性分散液を得るためには、親水性の異なる2種の非イオン性界面活性剤を添加することが好ましい。親水性の違いを表す指標としては上記HLBが挙げられ、例えば、本開示の水性分散液は、HLBが13.00以上14.10未満の非イオン性界面活性剤と、HLBが14.10以上15.00以下の非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましい。HLBの異なる非イオン性界面活性剤を添加すると消泡剤を添加せずに泡立ちを抑制することもできる。

40

また、例えば、本開示の水性分散液は、HLBが13.00以上13.50未満の非イオン性界面活性剤と、HLBが13.50以上15.00以下（好ましくは14.50以下、より好ましくは14.00以下）である非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましい。

【0067】

非イオン性界面活性剤の曇点は、水への界面活性剤の溶解性の尺度である。本開示の水性分散液中で使用される界面活性剤は、曇点30~90℃、好ましくは35~85℃、より好ましくは40~80℃、さらに好ましくは、45~75℃を有する。

【0068】

本開示の水性分散液を得るためには、曇点の異なる2種の非イオン性界面活性剤を添加することが好ましい。例えば、本開示の水性分散液は、曇点が30℃以上60℃以下の非イ

50

オン性界面活性剤と、曇点が60℃超90℃以下の非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましく、曇点が35～60℃の非イオン性界面活性剤と、曇点が65～80℃の非イオン性界面活性剤とを含むことがより好ましい。曇点の高い非イオン性界面活性剤を使用すると機械的安定性を向上させることができる。また、曇点の異なる非イオン性界面活性剤を添加すると消泡剤を添加せずに泡立ちを抑制することもできる。

また、例えば、本開示の水性分散液は、曇点が30℃以上60℃以下の非イオン性界面活性剤と、曇点が60℃超90℃以下の非イオン性界面活性剤とを含むことが好ましく、曇点が35～60℃の非イオン性界面活性剤と、曇点が65～80℃の非イオン性界面活性剤とを含むことがより好ましい。

【0069】

上記55℃における50mPa・以下の粘度は、非イオン性界面活性剤のHLBと平均オキシアルキレン単位数を適切に調整することで達成することができる。例えば、非イオン性界面活性剤のHLBを14.05～14.35、平均オキシアルキレン単位数を10.2～10.9とすることが好ましい。

より具体的な構成としては、非イオン性界面活性剤が、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数7.0～9.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第1成分)と、式(i)の R^3 が2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であり、 A^1 が平均オキシエチレン単位数10.0～12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第2成分)との混合物であり、第1成分を5質量%以上25質量%以下、第2成分を75質量%以上95質量%以下含むことが好ましい。上記非イオン性界面活性剤は、第1成分を10質量%以上含むことがより好ましく、15質量%以下含むことがより好ましく、第2成分を85質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以下含むことがより好ましい。

【0070】

上記55℃における50mPa・以下の粘度は、非イオン性界面活性剤のHLBと平均オキシアルキレン単位数を適切に調整することで達成することができる。例えば、非イオン性界面活性剤のHLBを13.00～13.50、平均オキシアルキレン単位数を7.0～12.0とすることが好ましい。

より具体的な構成としては、非イオン性界面活性剤が、式(i)の A^1 が平均オキシエチレン単位数7.0～9.5のポリオキシエチレン鎖である化合物(第1成分)と、式(i)の A^1 が平均オキシエチレン単位数10.0～12.0のポリオキシエチレン鎖である化合物(第2成分)との混合物であり、第1成分を40質量%以上70質量%以下、第2成分を30質量%以上60質量%以下含むことが好ましい。上記非イオン性界面活性剤は、第1成分を45質量%以上含むことがより好ましく、65質量%以下含むことがより好ましく、第2成分を35質量%以上含むことがより好ましく、55質量%以下含むことがより好ましい。

【0071】

上記PTFEは、TFEの単独重合体であってもよいし、99.0質量%以上のTFEに基づく重合単位と、1.0質量%以下の変性モノマーに基づく重合単位を含む変性PTFEであってもよい。高温での機械的安定性をより改善する観点から変性PTFEが好ましい。

【0072】

上記変性PTFEは、変性モノマーに基づく重合単位(以下「変性モノマー単位」とも記載する)が0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。変性モノマー単位の下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましく、0.010質量%が殊更に好ましく、0.030質量%がより殊更に好ましい。変性モノマー単位の上限としては、0.90質量%が好ましく、0.50質量%がより好ましく、0.40質量%が更に好ましく、0.30質量%が更に好ましい。

本明細書において、上記変性モノマー単位とは、PTFEの分子構造の一部であって変

10

20

30

40

50

性モノマーに由来する部分を意味する。

【0073】

本明細書において、P T F Eを構成する各単量体の含有量は、N M R、F T - I R、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

【0074】

上記変性モノマーとしては、T F Eとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔H F P〕等のパーフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔V D F〕等の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン等のパーハロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル：パーフルオロアリルエーテル；（パーフルオロアルキル）エチレン、エチレン等が挙げられる。また、用

10

【0075】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式（A）：

$$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf} \quad (\text{A})$$

（式中、R fは、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

【0076】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式（A）において、R fが炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔P A V E〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

20

【0077】

上記P A V Eにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

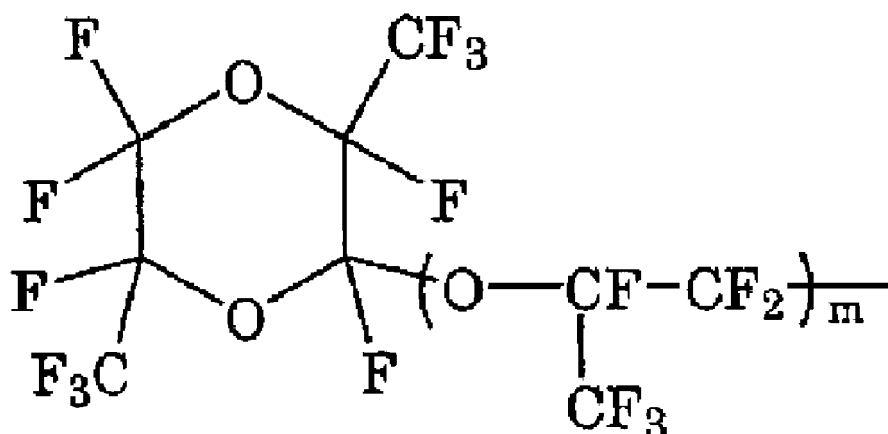
【0078】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、上記一般式（A）において、R fが炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、R fが下記式：

30

【0079】

【化1】



40

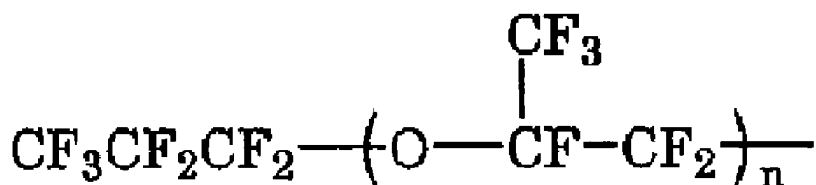
【0080】

（式中、mは、0又は1～4の整数を表す。）で表される基であるもの、R fが下記式：

【0081】

50

【化 2】



【0082】

(式中、nは、1～4の整数を表す。)で表される基であるもの等が挙げられる。

10

【0083】

(パーフルオロアルキル)エチレン(PFAE)としては特に限定されず、例えば、(パーフルオロブチル)エチレン(PFBE)、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられる。

【0084】

パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、

一般式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{ORf}^{11}$

(式中、 Rf^{11} は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

【0085】

20

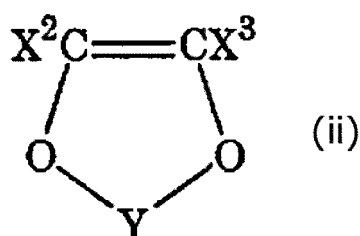
上記 Rf^{11} は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ がさらに好ましい。

【0086】

上記変性モノマーとしては、環状型モノマーも挙げられる。環状型モノマーとしては、下記一般式(ii)：

30

【化 3】



40

(式中、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、Yは、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。)で表されるビニルヘテロ環状体が好ましい。上記一般式(ii)で表されるビニルヘテロ環状体としては、例えば、 X^2 及び X^3 がフッ素原子であるものが好ましく、また、 R^1 及び R^2 が炭素数1～6のフルオロアルキル基であるものが好ましい。

上記一般式(ii)で表されるビニルヘテロ環状体としては、 X^2 及び X^3 がフッ素原子、 R^1 及び R^2 がパーフルオロメチル基であるパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(PDD)が好ましい。

50

【0087】

上記変性モノマーとしては、塗膜の透明性の観点から、PAVE、PFAE及び上記環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

【0088】

上記変性モノマーとしては、モノマー反応性比が0.1～8である変性モノマー(3)も好ましく例示される。変性モノマー(3)を存在させることによって、粒子径が小さいPTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

【0089】

ここで、TFEとの共重合におけるモノマー反応性比とは、成長ラジカルがTFEに基づく繰り返し単位未満であるときに、該成長ラジカルがTFEと反応する場合の速度定数を、該成長ラジカルが変性モノマーと反応する場合の速度定数で除した値である。この値が低いほど、変性モノマーがTFEと高反応性であることを表す。モノマー反応性比は、TFEと変性モノマーとを共重合して開始直後の生成ポリマー中の組成を求め、ファインマン-ロス(10)の式より算出できる。

【0090】

上記共重合は、内容積6.0Lのステンレス製オートクレーブに3600gの脱イオン脱気水、上記水に対して1000ppmのパーフルオロオクタン酸アンモニウム、100gのパラフィンワックスを使用して、圧力0.78MPa、温度70℃で実施する。0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0gの変性モノマーをそれぞれ反応器に加え、0.072gの過硫酸アンモニウム(対水20ppm)を加えて、重合圧力0.78MPaを維持させるため、TFEを連続的に供給する。TFE仕込量が1000gに到達したとき、攪拌を停止して、反応器が大気圧になるまで脱圧を行なう。冷却後、パラフィンワックスを分離することにより、生成ポリマーを含む水性分散液が得られる。上記水性分散液を攪拌して生成ポリマーを凝析させ、150℃で乾燥させる。得られた生成ポリマー中の組成を、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出する。

【0091】

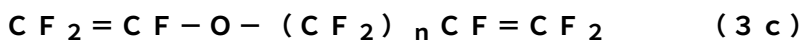
モノマー反応性比が0.1～8である変性モノマー(3)としては、式(3a)～(3d)で表される変性モノマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。



(式中、 Rf^1 は炭素数が1～10のパーフルオロアルキル基である。)



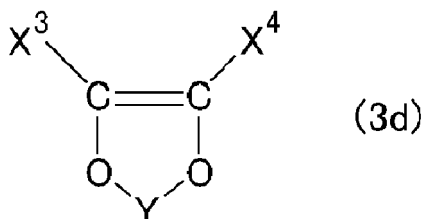
(式中、 Rf^2 は炭素数が1～2のパーフルオロアルキル基である。)



(式中、 n は1又は2である。)

【0092】

【化4】



(式中、 X^3 及び X^4 はF、Cl又はメトキシ基であり、Yは式Y1又はY2である。)

【0093】

10

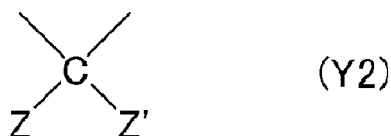
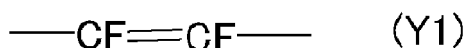
20

30

40

50

【化 5】



(式 Y 2 中、Z 及び Z' は F 又は炭素数 1 ～ 3 のフッ素化アルキル基である。)

【0094】

変性モノマー (3) の含有量は、P T F E に対して 0.00001 ～ 1.0 質量% の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001 質量% がより好ましく、0.001 質量% が更に好ましく、0.005 質量% が更に好ましく、0.010 質量% が殊更に好ましく、0.030 質量% がより殊更に好ましい。上限としては、0.90 質量% が好ましく、0.50 質量% がより好ましく、0.40 質量% が更に好ましく、0.30 質量% が更に好ましい。

【0095】

上記変性モノマーは、高温での粘度が低く、かつ、高温での機械的安定性に優れることから、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フルオロ (アルキルビニルエーテル)、パーフルオロアリルエーテル、(パーフルオロアルキル) エチレン、エチレン、及び、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

また、上記変性モノマーは、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 及び (パーフルオロアルキル) エチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) であることがより好ましく、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (以下、P P V E と表記する) であることが更に好ましい。

上記ヘキサフルオロプロピレン単位、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 単位及び (パーフルオロアルキル) エチレン単位の合計量は、P T F E に対して、0.00001 ～ 1 質量% の範囲であることが好ましい。上記合計量の下限としては、0.0001 質量% がより好ましく、0.001 質量% が更に好ましく、0.005 質量% が更に好ましく、0.010 質量% が殊更に好ましく、0.030 質量% がより殊更に好ましい。上限としては、0.50 質量% がより好ましく、0.40 質量% が更に好ましく、0.30 質量% が更に好ましい。

【0096】

上記変性モノマーとしては、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマー (以下「変性モノマー (4)」と記載する。) も好ましい。変性モノマー (4) に基づく重合単位を含むことによって、粒子径が小さい P T F E 粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

【0097】

P T F E を製造する重合において、上記変性モノマー (4) の量は、水性媒体の 0.1 p p m に相当する量を超える量であることが好ましく、5 p p m 以上であることがより好ましく、10 p p m 以上であることが更に好ましい。上記変性モノマー (4) が少なすぎると、得られる P T F E の粒子径が大きくなるおそれがある。上記変性モノマー (4) は、上記範囲であればよいが、例えば、上限を 5000 p p m とすることができる。また、上記製造方法では、反応中または反応後の水性分散液の安定性を向上させるために、反応途中で変性モノマー (4) を系中に追加してもよい。

【0098】

上記変性モノマー（４）は水溶性が高いので、未反応の変性モノマー（４）が水性分散液中に残存したとしても、濃縮工程、あるいは凝析・洗浄工程での除去は、後述する含フッ素化合物と同様に容易である。

【００９９】

上記変性モノマー（４）は、重合の過程で生成ポリマー中に取り込まれるが、重合系中の変性モノマー（４）の濃度そのものが低く、ポリマーに取り込まれる量が少ないため、PTFEの耐熱性が低下したり焼成後に着色したりする問題はない。

【０１００】

上記変性モノマー（４）は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有するものである。

上記変性モノマー（４）における親水基としては、例えば、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-SO_3M$ 及び $-COOM$ が好ましい。上記金属原子としてはアルカリ金属が好ましく、アルカリ金属としては、Na、K等が挙げられる。

【０１０１】

上記変性モノマー（４）における「ラジカル重合で反応可能な官能基」としては、例えば、ビニル基、アリル基等の不飽和結合を有する基が挙げられる。

【０１０２】

上記変性モノマー（４）は、ラジカル重合で反応可能な官能基を有するので、上記重合において使用すると、重合反応初期に含フッ素モノマーと反応し、上記変性モノマー（４）に由来する親水基を有し安定性が高い粒子が形成されると推測される。このため、上記変性モノマー（４）の存在下に重合を行うと、乳化粒子数が増加すると考えられる。

【０１０３】

上記重合は、上記変性モノマー（４）を１種存在させるものであってもよいし、２種以上存在させるものであってもよい。

【０１０４】

上記重合において、上記変性モノマー（４）として、不飽和結合を有する化合物を使用することができる。

【０１０５】

上記変性モノマー（４）は、一般式（４）：



（式中、 X^i 、 X^j 及び X^k は、それぞれ独立して、F、Cl、H又は CF_3 であり； Y^3 は、親水基であり； R^a は連結基であり； Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、H、F又は CF_3 であり、kは0又は1である）で表される化合物が好ましい。

上記親水基としては、例えば、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-SO_3M$ 又は $-COOM$ が好ましい。 R^7 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、１価又は２価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

【０１０６】

上記 R^a は、連結基である。本明細書において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基

10

20

30

40

50

は、単結合であってもよく、少なくとも1個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、2以上であってもよく、4以上であってもよく、8以上であってもよく、10以上であってもよく、20以上であってもよい。上限は限定されないが、例えば、100以下であってもよく、50以下であってもよい。

上記連結基は、鎖状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく、所望により硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

【0107】

上記 R^a は、例えば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、又は、2価の有機基であることが好ましい。

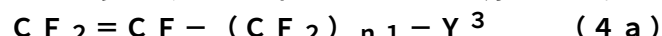
R^a が2価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、 R^a は、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよい。また、 R^a は、官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。

R^a はまた、非フッ素の2価の有機基であってもよいし、部分フッ素化又は過フッ素化された2価の有機基であってもよい。

R^a としては、例えば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、 $-(C=O)-$ を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

【0108】

変性モノマー(4)は、下記式(4a)～(4e)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。



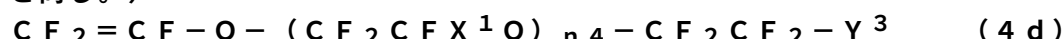
(式中、 $n1$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、 $-SO_3M^1$ 又は $-COOM^1$ を表し、 M^1 は、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。)



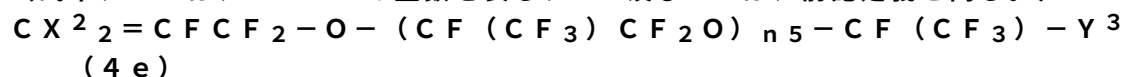
(式中、 $n2$ は、1～5の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 X^1 は、F又は CF_3 を表し、 $n3$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n4$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 及び X^1 は、前記定義と同じ。)



(式中、各 X^2 は、同一であり、F又はHを表す。 $n5$ は、0又は1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)

上記アルカリ金属としては、Na、K等が挙げられる。

【0109】

上記式(4a)において、上記 $n1$ は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性を得られる点で、 $-COOM^1$ であることが好ましく、 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

【0110】

上記式(4a)で表されるパーフルオロビニルアルキル化合物としては、例えば、 CF_2

$= \text{CFCF}_2\text{COOM}^1$ (式中、 M^1 は上記定義と同じ。) が挙げられる。

【0111】

上記式(4b)において、上記 n_2 は、乳化能の点で、3以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

上記式(4c)において、上記 n_3 は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、分散安定性がよくなる点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

【0112】

上記式(4d)において、上記 X^1 は、界面活性能の点で、 $-\text{CF}_3$ であることが好ましく、上記 n_4 は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

【0113】

上記式(4d)で表されるパーフルオロビニルエーテル化合物としては、例えば、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM}^1$ (式中、 M^1 は、 H 、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。) が挙げられる。

【0114】

上記式(4e)において、上記 n_5 は乳化能の点で0又は1～5の整数であることが好ましく、0、1又は2であることがより好ましく、0又は1であることが更に好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

【0115】

上記式(4e)で表されるパーフルオロビニルアルキル化合物としては、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ (式中、 M^1 は上記定義と同じ。) が挙げられる。

【0116】

上記PTFEは、コアシェル構造を有することが好ましい。コアシェル構造を有するフルオロポリマーとしては、例えば、粒子中に高分子量のPTFEのコアと、より低分子量のPTFE又は変性のPTFEシェルとを含む変性PTFEが挙げられる。このような変性PTFEとしては、例えば、特表2005-527652号公報に記載されるPTFEが挙げられる。

【0117】

上記コアシェル構造としては、次の構造をとり得る。

コア：TFE単独重合体 シェル：TFE単独重合体

コア：変性PTFE シェル：TFE単独重合体

コア：変性PTFE シェル：変性PTFE

コア：TFE単独重合体 シェル：変性PTFE

上記の構造はそれぞれ、高分子量と低分子量の態様を取り得る。例えば、高分子量のTFE単独重合体のコアと、低分子量のTFE単独重合体のシェルの構造、高分子量の変性PTFEのコアと、低分子量のTFE単独重合体のシェルの構造、高分子量の変性PTFEのコアと、低分子量の変性PTFEのシェルの構造、高分子量のTFE単独重合体のコアと、低分子量の変性PTFEのシェルの構造、低分子量のTFE単独重合体のコアと、高分子量のTFE単独重合体のシェルの構造、低分子量の変性PTFEのコアと、高分子量の変性PTFEのシェルの構造、低分子量のTFE単独重合体のコアと、高分子量の変性PTFEのシェルの構造を取り得る。

【0118】

上記 P T F E は、変性 P T F E のコアと、低分子量 P T F E のシェルとを有するコアシェル構造であることが特に好ましい。連鎖移動剤の存在下で T F E を含むモノマー組成物を重合することで、シェルを低分子量 P T F E にすることができ、これにより、機械的安定性が大幅に向上する。

上記 T F E を含むモノマー組成物は、T F E のみを含むものであってもよいし、T F E と変性モノマーとを含むものであってもよい。

【0119】

コアを構成する変性 P T F E の変性モノマーは、P A V E、P F A E 及び上記環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。P A V E としては、P P V E、P E V E、P M V E 等が挙げられるが、P P V E が好ましい。

P F A E としては、P F B E、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられ、P F B E が好ましい。

上記環状型モノマーとしては、上述した一般式 (i i) で表されるビニルヘテロ環状体が挙げられるが、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール (P D D) が好ましい。

【0120】

コアを構成する変性 P T F E において、変性モノマーに基づく重合単位の含有量は、P T F E に対して、0.00001~1.0 質量% の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001 質量% がより好ましく、0.001 質量% が更に好ましく、0.005 質量% が更に好ましく、0.010 質量% が殊更に好ましく、0.030 質量% がより殊更に好ましい。上限としては、0.90 質量% が好ましく、0.50 質量% がより好ましく、0.40 質量% が更に好ましく、0.30 質量% が更に好ましい。

【0121】

上記シェルにおける低分子量 P T F E は、連鎖移動剤の存在下で T F E を含むモノマー組成物を重合することによって得ることができる。上記連鎖移動剤としては、シェルを構成する P T F E の分子量を低減するものであれば特に限定されず、例えば、水溶性アルコール、炭化水素、フッ化炭化水素等の非過酸化有機化合物；ジコハク酸パーオキサイド (D S P) 等の水溶性有機過酸化物；過硫酸アンモニウム (A P S)、過硫酸カリウム (K P S) 等の過硫酸塩等が挙げられる。上記シェルを形成する重合において、連鎖移動剤としては、上記非過酸化有機化合物、水溶性有機過酸化物及び過硫酸塩の何れかを少なくとも 1 種用いるものが好ましい。

上記連鎖移動剤において、非過酸化有機化合物、水溶性有機過酸化物及び過硫酸塩は、それぞれ 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0122】

上記連鎖移動剤としては、反応系内で分散性及び均一性が良好である点で、炭素数 1~4 の水溶性アルコール、炭素数 1~4 の炭化水素、及び、炭素数 1~4 のフッ化炭化水素よりなる群から選択される少なくとも 1 種からなるものが好ましく、メタン、エタン、n-ブタン、イソブタン、メタノール及びイソプロパノールよりなる群から選択される少なくとも 1 種からなるものがより好ましく、メタノール及びイソブタンからなる群より選択される少なくとも 1 種からなるものであることが更に好ましい。

【0123】

上記重合は通常、水性媒体中で行われる。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して 0.001~10000 p p m が好ましい。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して 0.01 p p m 以上がより好ましく、0.05 p p m 以上が更に好ましく、0.1 p p m 以上が特に好ましい。また、水性媒体に対して 1000 p p m 以下がより好ましく、750 p p m 以下が更に好ましく、500 p p m 以下が特に好ましい。

【0124】

上記コアシェル構造を有する P T F E において、コアの比率の上限は、好ましくは 99.5 質量%、より好ましくは 99.0 質量%、更に好ましくは 98.0 質量%、更に好ましくは 97.0 質量%、特に好ましくは 95.0 質量%、最も好ましくは 90.0 質量

10

20

30

40

50

%である。

【0125】

上記コアシェル構造を有するPTFEにおいて、シェルの比率の下限は、好ましくは0.5質量%、より好ましくは1.0質量%、更に好ましくは3.0質量%、特に好ましくは5.0質量%、最も好ましくは10.0質量%である。

【0126】

上記コアシェル構造を有するPTFEにおいて、上記コア又は上記シェルを2層以上の構成とすることもできる。例えば、変性PTFEのコア中心部と、TFE単独重合体のコア外層部と、低分子量PTFEのシェルとを有する3層構造を有してもよい。

【0127】

上記コアシェル構造を有するPTFEは、リダクションレシオ1500における押出し圧力が80MPa以下であることが好ましく、70MPa以下であることがより好ましく、60MPa以下であることが更に好ましい。リダクションレシオ1500における上記範囲内の押出し圧力は、後述する本開示の第1のPTFE水性分散液の製造方法において、達成することができる。

本明細書において、上記「リダクションレシオ1500における押出し圧力」は、下記手順に従って測定する。

本開示の第1のPTFE水性分散液をメタノールにて凝固させ、得られた湿潤PTFE粉末を更にメタノールにてソックスレー抽出を行ない、非イオン性界面活性剤含む添加物を取り除く。取り除いた湿潤PTFE粉末を150℃で18時間乾燥してPTFE粉末を得る。

もしくは、重合上がりの、即ち非イオン性界面活性剤を加える前のPTFE水性分散液のPTFE濃度を10～15質量%になるように脱イオン水で希釈した後、機械的剪断を与えて湿潤PTFE粉末を得る。この湿潤PTFE粉末を150℃で18時間乾燥してPTFE粉末を得る。

PTFE粉末100質量部(60g)に対して押出助剤として炭化水素油(商品名:アイソパーG、エクソン化学社製)を20.5質量部(12.3g)添加し、室温(25±1℃)で1時間熟成し、内径25.4mmのシリンダー付き押出ダイ(リダクションレシオ1500)でペースト押出成形を実施する。押出後半において、圧力が平衡状態になる部分の圧力をシリンダー断面積で除した値を、リダクションレシオ1500における押出し圧力とした。

【0128】

上記PTFEは、平均一次粒子径が500nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、350nm以下であることが更に好ましい。平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、100nmであってよい。分子量の観点からは、例えば高分子量PTFEの場合、150nm以上であることが好ましく、200nm以上であることがさらに好ましい。

上記平均一次粒子径は、樹脂固形分濃度を0.15質量%に調整した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真における定方向径を測定して決定した数基準長さ平均一次粒子径との検量線をもとにして、上記透過率から決定した。

【0129】

本開示の水性分散液は、アスペクト比が5以上のPTFE粒子の含有量がPTFE粒子の全含有量に対して1.5質量%未満であることが好ましい。

上記アスペクト比は、固形分濃度が約1質量%となるように希釈したPTFE水性分散液を走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、無作為に抽出した200個以上の粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求める。

【0130】

上記PTFEは、標準比重(SSG)が2.220以下であることが好ましく、2.190以下であることがより好ましい。また、2.140以上であることが好ましく、2.1

10

20

30

40

50

50以上であることがより好ましい。上記SSGは、ASTM D 4895-89に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D-792に準拠した水置換法により測定する。

【0131】

上記PTFEは、通常、延伸性、フィブリル化特性および非溶融二次加工性を有する。

上記非溶融二次加工性とは、ASTM D-1238及びD-2116に準拠して、結晶化融点より高い温度でメルトフローレートを測定できない性質、すなわち溶融温度領域でも容易に流動しない性質を意味する。

【0132】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まない。本開示の組成物において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、PTFE水性分散液に対する含フッ素界面活性剤含有量が1.0ppm以下であることを意味する。

本開示の第1のPTFE水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないにも関わらず、高温での粘度を低くし、高温での機械的安定性を優れたものとすることができる。含フッ素界面活性剤の含有量は、検出下限の濃度以上であってよく、定量下限の濃度以上であってよく、100ppb以上であってよい。好ましくは700ppb以下であり、より好ましくは600ppb以下であり、更に好ましくは500ppb以下である。

本開示の組成物において、含フッ素界面活性剤の含有量は、後述する実施例に記載するように、液体クロマトグラフィー質量分析法を用いて測定した値である。具体的には、下記方法で測定できる。

【含フッ素界面活性剤の含有量測定方法】

水性分散液の固形分を測定し、PTFE固形分1.5gに相当する量の水性分散液を100mLスクリー管に秤量する。その後、水性分散液に含まれている水と合わせ、抽出溶媒が37gの水／メタノール＝10／90質量%となるように水とメタノールを加え、凝析するまでよく振とうする。液相を抜き出して4000rpmで1時間遠心分離を行い、上澄み液を抽出する。なお、このようなメタノール抽出の代わりに、水性分散液にメタノールを添加してソックスレー抽出を行う方法を用いてもよい。

上記で得られた抽出液中の含フッ素界面活性剤について、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定を行う。

【0133】

本開示の第1のPTFE水性分散液が含フッ素界面活性剤を用いた重合で得られたものである場合、重合上がりのPTFE水性分散液に、非イオン性界面活性剤を加え、濃縮すること等によって含フッ素界面活性剤量を上記範囲にすることができる。

【0134】

上記含フッ素界面活性剤としては、含フッ素アニオン界面活性剤等が挙げられる。

上記含フッ素アニオン界面活性剤は、例えば、下記一般式(N⁰)におけるアニオン基Y⁰を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

【0135】

上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン部分の分子量が800以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。例えば、後述する式(I)で表されるF(CF₂)_{n1}COOMの場合には、「F(CF₂)_{n1}COO」の部分である。

【0136】

上記含フッ素界面活性剤としてはまた、Log POWが3.5以下、好ましくは3.4以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記Log POWは、1-オクタノールと水との分配係数であり、Log P〔式中、Pは、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水(1:1)混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す〕で表されるものである。

上記Log POWは、カラム；TOSOH ODS-120Tカラム(φ4.6mm×2

10

20

30

40

50

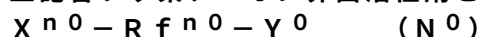
50mm、東ソー（株）製）、溶離液；アセトニトリル／0.6質量% HClO₄水＝1／1（vol／vol%）、流速；1.0ml／分、サンプル量；300μL、カラム温度；40℃、検出光；UV210nmの条件で、既知のオクタノール／水分分配係数を有する標準物質（ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸）についてHPLCを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるHPLCの溶出時間から算出する。

【0137】

上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第2007／0015864号明細書、米国特許出願公開第2007／0015865号明細書、米国特許出願公開第2007／0015866号明細書、米国特許出願公開第2007／0276103号明細書、米国特許出願公開第2007／0117914号明細書、米国特許出願公開第2007／142541号明細書、米国特許出願公開第2008／0015319号明細書、米国特許第3250808号明細書、米国特許第3271341号明細書、特開2003-119204号公報、国際公開第2005／042593号、国際公開第2008／060461号、国際公開第2007／046377号、国際公開第2007／119526号、国際公開第2007／046482号、国際公開第2007／046345号、米国特許出願公開第2014／0228531号、国際公開第2013／189824号、国際公開第2013／189826号に記載されたもの等が挙げられる。

【0138】

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、下記一般式（N⁰）：



（式中、Xⁿ⁰は、H、Cl又は及びFである。Rfⁿ⁰は、炭素数3～20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、一部または全てのHがFにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は1つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のHがClにより置換されていてもよい。Y⁰はアニオン基である。）で表される化合物が挙げられる。

Y⁰のアニオン基は、-COOM、-SO₂M、又は、-SO₃Mであってよく、-COOM、又は、-SO₃Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R⁷は、H又は有機基である。

上記金属原子としては、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、例えば、Na、K又はLiである。

R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基であってよく、H又はC₁₋₄の有機基であってよく、H又はC₁₋₄のアルキル基であってよい。

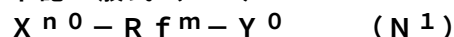
Mは、H、金属原子又はNR⁷₄であってよく、H、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）又はNR⁷₄であってよく、H、Na、K、Li又はNH₄であってよい。

上記Rfⁿ⁰は、Hの50%以上がフッ素に置換されているものであってよい。

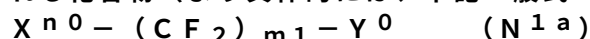
【0139】

上記一般式（N⁰）で表される化合物としては、

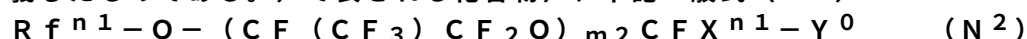
下記一般式（N¹）：



（式中、Xⁿ⁰は、H、Cl及びFであり、Rf^mは3～15の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキレン基であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表される化合物（より具体的には、下記一般式（N^{1a}）：



（式中、Xⁿ⁰は、H、Cl及びFであり、m₁は3～15の整数であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表される化合物）、下記一般式（N²）：



（式中、Rfⁿ¹は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、m₂は、0～3の整数であり、Xⁿ¹は、F又はCF₃であり、Y⁰は、上記定義したものである。）で表さ

10

20

30

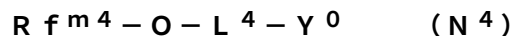
40

50

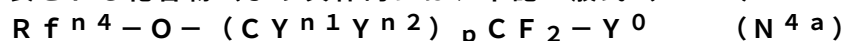
れる化合物、下記一般式 (N³) :



(式中、Rfⁿ²は、炭素数1~13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m₃は、1~3の整数であり、Rfⁿ³は、直鎖状又は分岐状の炭素数1~3のパーフルオロアルキレン基であり、qは0又は1であり、Y⁰は、上記定義したものである。)で表される化合物、下記一般式 (N⁴) :

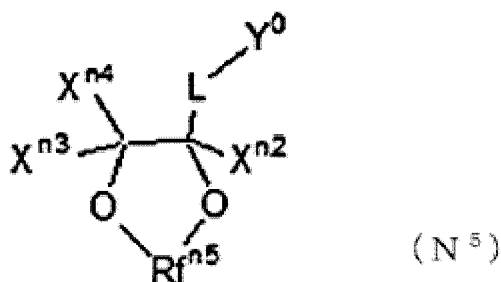


(式中、Rf^{m4}は、エーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化された脂肪族基であり、L⁴は、部分または完全フッ素化された直鎖状のアルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、Y⁰は、上記定義したものである。)で表される化合物(より具体的には、下記一般式 (N^{4a}) :



(式中、Rfⁿ⁴は、炭素数1~12のエーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Yⁿ¹及びYⁿ²は、同一若しくは異なって、H又はFであり、pは0又は1であり、Y⁰は、上記定義したものである。)で表される化合物、及び、下記一般式 (N⁵) :

【化6】



(式中、Xⁿ²、Xⁿ³及びXⁿ⁴は、同一若しくは異なってもよく、H、F、又は、炭素数1~6のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基である。Rfⁿ⁵は、炭素数1~3のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基であり、Lは連結基であり、Y⁰は、上記定義したものである。但し、Xⁿ²、Xⁿ³、Xⁿ⁴及びRfⁿ⁵の合計炭素数は18以下である。)で表される化合物が挙げられる。

【0140】

上記一般式 (N⁰) で表される化合物としてより具体的には、下記一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I)、下記一般式 (II) で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸 (II)、下記一般式 (III) で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (III)、下記一般式 (IV) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV)、下記一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、下記一般式 (VI) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (VI)、下記一般式 (VII) で表されるω-Hパーフルオロスルホン酸 (VII)、下記一般式 (VIII) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (VIII)、下記一般式 (IX) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (IX)、下記一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、下記一般式 (XI) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (XI)、及び、下記一般式 (XII) で表される化合物 (XII)、が挙げられる。

【0141】

上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)



(式中、n₁は、3~14の整数であり、Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R⁷は、H又は有機基である。)で表されるものであ

る。

【0142】

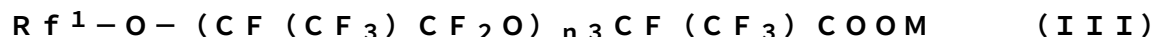
上記ω-Hパーフルオロカルボン酸（ⅠⅠ）は、下記一般式（ⅠⅠ）



（式中、 $n2$ は、4～15の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0143】

上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸（ⅠⅠⅠ）は、下記一般式（ⅠⅠⅠ）



（式中、 Rf^1 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 $n3$ は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸（ⅠⅠⅠ）としては、総炭素数7以下、かつLog POW 3.5以下のパーフルオロポリエーテルカルボン酸が好ましい。上記総炭素数は、特に5～7が好ましい。また、上記Log POWは3.4以下がより好ましい。

【0144】

上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸（ⅠⅤ）は、下記一般式（ⅠⅤ）



（式中、 Rf^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 Rf^3 は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基、 $n4$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0145】

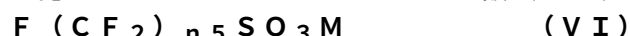
上記アルコキシフルオロカルボン酸（Ⅴ）は、下記一般式（Ⅴ）



（式中、 Rf^4 は、炭素数1～12のエーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0146】

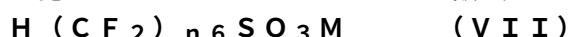
上記パーフルオロアルキルスルホン酸（ⅤⅠ）は、下記一般式（ⅤⅠ）



（式中、 $n5$ は、3～14の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0147】

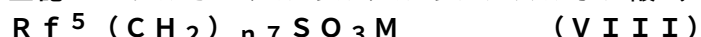
上記ω-Hパーフルオロスルホン酸（ⅤⅠⅠ）は、下記一般式（ⅤⅠⅠ）



（式中、 $n6$ は、4～14の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0148】

上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸（ⅤⅠⅠⅠ）は、下記一般式（ⅤⅠⅠⅠ）



（式中、 Rf^5 は、炭素数1～13のパーフルオロアルキル基であり、 $n7$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0149】

上記アルキルアルキレンカルボン酸（ⅠⅩ）は、下記一般式（ⅠⅩ）



（式中、 Rf^6 は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $n8$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるものである。

【0150】

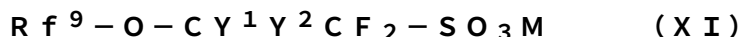
上記フルオロカルボン酸（Ⅹ）は、下記一般式（Ⅹ）



(式中、 Rf^7 は、炭素数1～6のエーテル結合及び／又は塩素を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Rf^8 は、炭素数1～6の直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

【0151】

上記アルコキシフルオロスルホン酸(XI)は、下記一般式(XI)

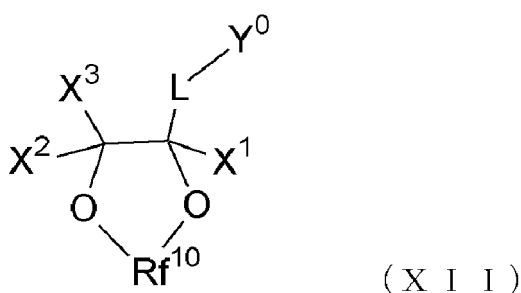


(式中、 Rf^9 は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

【0152】

上記化合物(XII)は、下記一般式(XII)：

【化7】



式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Rf^{10} は、炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、Lは連結基であり、 Y^0 はアニオン基である。)で表されるものである。

Y^0 は、 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 、又は、 $-SO_3M$ であってよく、 $-SO_3M$ 、又は、 $COOM$ であってよい(式中、Mは上記定義したものである。)

Lとしては、例えば、単結合、炭素数1～10のエーテル結合を含みうる部分又は完全フッ素化されたアルキレン基が挙げられる。

【0153】

上述したように上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

【0154】

上記含フッ素アニオン界面活性剤において、一般式(N^1)で表される化合物を使用する場合、式(N^1)における Rf^m の炭素数は3～6の整数であることが好ましい。また、式(N^{1a})における $m1$ は3～6の整数であることが好ましい。また、パーフルオロカルボン酸(I)を用いる場合、一般式(I)における $n1$ は3～6の整数であることが好ましい。

【0155】

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、特に、炭素数が4～9、好ましくは4～7であり、エーテル性酸素及び／又は塩素を有してもよい含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。ここで、炭素数とは、一分子中の全炭素数を意味する。上記含フッ素アニオン界面活性剤は、2種以上を併用してもよい。

【0156】

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、炭素数が4～9、好ましくは4～7であり、エーテル性酸素及び／又は塩素を有する含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。エーテル性酸素を有する含フッ素カルボン酸は、炭素数が4～

9、好ましくは4～7で主鎖の炭素鎖の途中にエーテル性酸素を有し、末端に-COOHを有する化合物である。末端の-COOHは塩を形成していてもよい。

主鎖の途中に存在するエーテル性酸素は1個以上であり、1～4個が好ましく、1又は2個がより好ましい。

上記炭素数は5～7が好ましい。

【0157】

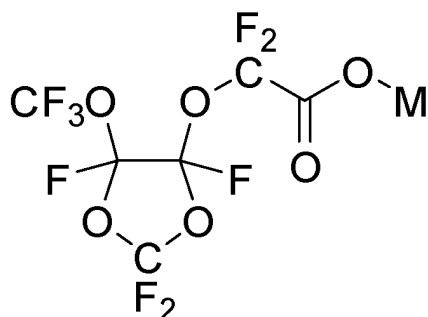
上記含フッ素アニオン界面活性剤としては特に、主鎖の炭素数が6～7であり、主鎖のエーテル性酸素が1～4であり、主鎖が直鎖状、分岐状、又は、環状を有しており、部分または完全フッ素化されたカルボン酸又はその塩であることが好ましい。ここで、「主鎖」とは炭素原子数が最大となる一続きの鎖を意味する。

【0158】

上記含フッ素界面活性剤としては、 $F(CF_2)_7COOM$ 、 $F(CF_2)_5COOM$ 、 $H(CF_2)_6COOM$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOM$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、 $CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、

下記式：

【化8】



等（式中、Mは上記定義したものである。）で表される化合物等が具体的に挙げられる。また、上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、単一組成ではなく、二種以上の混合物であっても良い。

【0159】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、粘度を調整する目的で、あるいは顔料、フィラーなどの混和性改良の目的で、アニオン界面活性剤を含むことが好ましい。アニオン界面活性剤は、経済面、環境面で問題のない範囲で適宜添加することができる。

【0160】

上記アニオン界面活性剤としては、フッ素を含まないフッ素非含有アニオン界面活性剤や含フッ素アニオン界面活性剤が挙げられるが、フッ素を含まないフッ素非含有アニオン界面活性剤（即ち炭化水素系アニオン界面活性剤）が好ましい。

【0161】

粘度を調整する目的の場合、公知のアニオン界面活性剤であれば種類は特に限定されないが、例えば国際公開第2013/146950号や国際公開第2013/146947号に記載されているフッ素非含有アニオン界面活性剤を用いることができる。例えば、炭素数6～40、好ましくは炭素数8～20、より好ましくは炭素数9～13の飽和又は不飽和の脂肪族鎖を有するものが挙げられる。上記飽和又は不飽和の脂肪族鎖は、直鎖又は分岐鎖の何れであってもよく、環状構造を有するものであってもよい。上記炭化水素は、芳香族性であってもよいし、芳香族基を有するものであってもよい。上記炭化水素は、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有するものであってもよい。

上記フッ素非含有アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルアリアルサルフェート及びそれらの塩；脂肪酸（脂肪族カルボン酸）及びその塩；リン酸アルキルエステル、リン酸アルキルアリアルエステル又はそれらの塩；等が挙げられるが、中でも、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、脂肪族カルボン酸またはそれらの塩が好ましい。

アルキルサルフェートまたはその塩としては、ラウリル硫酸アンモニウム、またはラウリル硫酸ナトリウム等が好ましい。

脂肪酸（脂肪族カルボン酸）またはその塩としては、コハク酸、デカン酸、ウンデカン酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、ハイドロドデカン酸、またはそれらの塩が好ましい。

上記フッ素非含有アニオン界面活性剤としては、アルキルサルフェート及びその塩、並びに、脂肪酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0162】

フッ素非含有アニオン界面活性剤の含有量は、フッ素非含有アニオン界面活性剤やその他配合剤の種類にもよるが、PTFEの固形分質量に対して10ppm～5000ppmであることが好ましい。

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の下限としては、50ppm以上がより好ましく、100ppm以上が更に好ましい。添加量が少なすぎると、粘度調整効果が乏しい。フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の上限としては、4000ppm以下がより好ましく、3000ppm以下が更に好ましい。添加量が多すぎると、粘度が上昇する、特に高温での粘度上昇が大きくなるおそれがある。また、泡立ちが多くなるおそれがある。

【0163】

本開示の第1のPTFE水性分散液の粘度を調整する目的で、フッ素非含有アニオン界面活性剤以外に、例えば、メチルセルロース、アルミナゾル、ポリビニルアルコール、カルボキシ化ビニルポリマー等を配合することもできる。

上記水性分散液のpHを調整する目的で、アンモニア水などのpH調整剤を配合することもできる。

本開示の第1のPTFE水性分散液は、pHが8～13であることが好ましい。より好ましくは、9～12であり、更に好ましくは、9～11である。

上記pHは、JIS K 6893に準拠し、25℃において測定した値である。

【0164】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、必要に応じ、水性分散液の特徴を損なわない範囲でその他の水溶性高分子化合物を含有するものであってもよい。

上記その他の水溶性高分子化合物としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキサイド（分散安定剤）、ポリエチレングリコール（分散安定剤）、ポリビニルピロリドン（分散安定剤）、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂、シリコンポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。更に、イソチアゾロン系、アゾール系、プロノポール、クロロタロニル、メチルスルホニルテトラクロロピロジン、カルベンタジム、フルオロフォルベット、二酢酸ナトリウム、ジヨードメチルパラトリルスルホンなどの防腐剤を含有してもよい。

【0165】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、消泡剤を含んでもよい。消泡剤は、経済面、環境面で問題のない範囲で適宜添加することができる。

消泡剤としては、各種水性用のものが使用でき、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の如き低級アルコール；アミルアルコール、ポリプロピレングリコールおよびその誘導体等の如き高級アルコール；オレイン酸、トール油、ミネラルオイル、石鹼等の如き油脂；ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、プルロニック型ノニオン界面活性剤等の如き界面活性剤；シロキサン、シリコン樹脂等の如きシリコン系界面活性剤が挙げられ、単独あるいは、併用して使用される。代表的な消泡剤の市販品としては、アデカネートB、アデカネートB1068等のB-シリーズ（旭電化

10

20

30

40

50

工業社製) ; フォーマスターDL、ノブコNXZ、SNデフォーマー113, 325, 308, 368等のSNデフォーマーシリーズ; デヒドラン1293, デヒドラン1513〔サンノブコ(株) 製〕; フロノンSB-110N、SB-210、510、551、アクアレン800、805、アクアレン1488〔共栄社化学(株) 製〕; サーフィノール104E、440(エアープロダクツ社製アセチレン系消泡剤); KS-607A〔信越化学社(株) 製〕; FSアンチフォーム(ダウコーニング社製); BYK-020、031、073、W(ビッグケミー社製); デヒドラン981(ヘンケル白水社製); エパン-410、710、720〔第一工業製薬(株) 製〕; Tego Foamexシリーズ(テゴ・ゴールドシュミット社製); フォームレックス-747、TY-10、EPシリーズ(日華化学社製) 等が挙げられる。消泡剤の含有量はPTFE水性分散液に対して0.01~10質量%が好ましく、0.05~5質量%が特に好ましい。

10

本開示の第1のPTFE水性分散液は、消泡剤を含んでもよいが、含まないことが好ましい。消泡剤を含まない場合、コストの点で有利である。また、消泡剤を含むと、PTFE水性分散液を塗膜化した時に着色するおそれがある。

【0166】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、通常、水性媒体を含む。水性媒体は、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。水性媒体は、水が90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

20

【0167】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、60℃における安定性保持時間が30分以上であることが好ましい。より好ましくは、40分以上であり、更に好ましくは、50分以上であり、更により好ましくは、55分以上であり、殊更に好ましくは60分以上であり、特に好ましくは65分以上である。安定性保持時間の上限は特に限定されない。

安定性保持時間は、下記の方法で測定した値である。

直径67mm、内容積300mlのプラスチックカップにPTFE水性分散液100gを入れ、60℃の水槽に漬け、直径50mmの攪拌翼(図1)を、プラスチックカップの底面から攪拌翼の中心(図1(b)の軸方向において、攪拌翼の下端から6mmの位置)までの高さが20mmとなるようにセットして、3000rpmで回転させ、PTFE水性分散液が凝集するか固化して飛び散るまでの時間を、安定性保持時間とした。

30

【0168】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、他の添加剤、例えば、塗料原料を含むものであってもよい。塗料原料としては、例えば、顔料(体質顔料、鱗片状顔料等)、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、造膜助剤、固体潤滑剤、沈降防止剤、水分吸収剤、表面調整剤、チキソトロピー性付与剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、HALS(光安定剤)、艶消し剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防錆剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、難燃剤、垂れ防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、フィラー、カーボンブラック、クレー、タルク、ダイヤモンド、フッ素化ダイヤモンド、トルマリン、翡翠、ゲルマニウム、体質顔料、コランダム、ケイ石、クリソベリル、トパーズ、ベリル、ガーネット、石英、ざくろ石、酸化ジルコニウム、炭化ジルコニウム、硫酸バリウム、ガラス、各種強化材、各種増量材、導電性フィラー、コロイダルシリカ、金、銀、銅、白金、ステンレス等の金属粉末等の通常の塗料用添加剤があげられる。

40

本開示の第1のPTFE水性分散液は、コロイダルシリカを含まないことがより好ましい。

【0169】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、防腐剤を含むことも好ましい。上記防腐剤としては、例えば、過酸化水素、有機臭素系化合物、有機窒素硫黄系化合物、有機ヨウ素系化合物、有機硫黄系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられ、防腐性能の観点から、有機ヨウ素系化合物または有機窒素硫黄系化合物であることが好ましい。有機ヨウ素系化合物及

50

び有機窒素硫黄系化合物の具体例としては、大阪ガスケミカル社製デルトップシリーズ等が挙げられる。

上記防腐剤の添加量は、P T F E 水性分散液に対して、0 . 0 1 質量%以上が好ましく、0 . 0 5 質量%以上がより好ましい。

【0170】

本開示の第1のP T F E 水性分散液は、例えば、重合上がりのP T F E 水性分散液に、非イオン性界面活性剤を添加したり、濃縮、希釈等によってP T F E の固形分濃度を調整して得ることができる。

より具体的には、下記製造方法により本開示のP T F E 水性分散液を製造することができる。

【0171】

本開示の第1のP T F E 水性分散液の製造方法は、P T F E 水性分散液を製造する方法であって、

含フッ素アニオン界面活性剤の存在下でT F E を乳化重合してP T F E を含む分散液を得る工程A、

工程Aで得られた分散液に非イオン性界面活性剤(1)を添加する工程B、

工程Bで得られた分散液から含フッ素アニオン界面活性剤を除去し、更に、濃縮する工程、又は、工程Bで得られた分散液を濃縮し、更に、含フッ素アニオン界面活性剤を除去する工程である工程C、及び、工程Cで得られた分散液に非イオン性界面活性剤(2)及びフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する工程Dを含む。

なお、本明細書にて、「工程Aで得られた分散液」と記載する場合、工程Aを経た分散液であればよく、工程Aの後に他の処理等が実施された分散液であってもよい。工程B～Dについても同様である。

【0172】

上記乳化重合は、例えば、反応装置に、水性媒体、含フッ素アニオン界面活性剤、モノマー及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応装置の内容物を攪拌し、そして反応装置を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行うことができる。重合反応開始後に、目的に応じて、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び上記界面活性剤等を追加添加してもよい。界面活性剤を重合反応が開始した後に添加してもよい。

【0173】

上記乳化重合における重合温度、重合圧力は、使用するモノマーの種類、目的とするP T F E の分子量、反応速度によって適宜決定される。

例えば、重合温度が10～150℃であることが好ましい。重合温度は、30℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましい。また、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。

重合圧力が0.05～10MPaであることが好ましい。重合圧力は、0.3MPa以上がより好ましく、0.5MPa以上が更に好ましい。また、5.0MPa以下がより好ましく、3.0MPa以下が更に好ましい。

【0174】

上記重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的とするP T F E の分子量、反応速度によって適宜決定される。

【0175】

上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

【0176】

油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジ

10

20

30

40

50

イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロ-テトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロ-ヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロ-ヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロ-デカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロ-テトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、ω-クロロ-ヘキサフルオロブチリル-ω-クロロ-デカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル)パーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル)パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル)パーオキサイドのジ[パーフロロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

10

20

【0177】

水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、t-ブチルパーマレエート、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげられる。サルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1~20倍であってよい。

【0178】

例えば、30℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム、臭素酸塩等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅(Ⅱ)、鉄塩としては硫酸鉄(Ⅱ)が挙げられる。

30

【0179】

上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸、過硫酸アンモニウム/重亜硫酸塩/硫酸鉄(Ⅱ)、過硫酸アンモニウム/亜硫酸塩/硫酸鉄(Ⅱ)、過硫酸アンモニウム/亜硫酸塩、過硫酸アンモニウム/硫酸鉄(Ⅱ)、三酢酸マンガン/シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム/シュウ酸、臭素酸塩/亜硫酸塩、臭素酸塩/重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム/シュウ酸、過硫酸アンモニウム/亜硫酸塩/硫酸鉄(Ⅱ)が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。

40

【0180】

重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量(たとえば、数ppm対水濃度)以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行いながら、反応温度を上昇

50

させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

【0181】

上記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を用いることもできる。ラジカル重合開始剤としては、過酸化物が好ましい。ラジカル重合開始剤としては、上述した油溶性ラジカル重合開始剤、水溶性ラジカル重合開始剤等が挙げられるが、上記水溶性ラジカル重合開始剤が好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としてより好ましくは、過酸化物であり、更に好ましくは、過硫酸塩や有機過酸化物、又はこれらの混合物である。過硫酸塩として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。有機過酸化物として、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等が挙げられる。更により好ましくは、過硫酸アンモニウム、ジコハク酸パーオキシドである。

10

上記乳化重合は、水性媒体に対して水溶性ラジカル重合開始剤を500ppm以下の量で使用することが好ましく、上記量は、400ppm以下がより好ましく、300ppm以下が更に好ましく、200ppm以下が特に好ましく、また、5ppm以上が好ましく、10ppm以上がより好ましく、20ppm以上が更に好ましい。

例えば、上記水溶性ラジカル重合開始剤としては、水性媒体に対して、好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1.0ppm以上、更に好ましくは1.5ppm以上、更により好ましくは2.0ppm以上、特に好ましくは2.5ppm以上の過硫酸アンモニウムが好ましい。また、水性媒体に対して、好ましくは50ppm以下、より好ましくは40ppm以下、更に好ましくは30ppm以下の加硫酸アンモニウムが好ましい。

20

また、上記水溶性ラジカル重合開始剤としては、水性媒体に対して、好ましくは10ppm以上、より好ましくは30ppm以上、更に好ましくは50ppm以上のジコハク酸パーオキシドが好ましい。また、水性媒体に対して、好ましくは500ppm以下、より好ましくは300ppm以下、更に好ましくは200ppm以下ジコハク酸パーオキシドが好ましい。

上記乳化重合では、過硫酸アンモニウムとジコハク酸パーオキシドを併用することが特に好ましく、併用する場合の過硫酸アンモニウム及びジコハク酸パーオキシドの量としては、上記の過硫酸アンモニウム及びジコハク酸パーオキシドの量を組合わせて使用できる。

上記乳化重合において、重合を開始した後に、ラジカル重合開始剤を連続的に又は断続的に加えてもよい。

30

【0182】

上記連鎖移動剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素などの各種ハロゲン化炭化水素、シクロヘキサンなどがあげられる。

【0183】

これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、アルカン及びアルコールからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。アルカンの炭素数は、1～6が好ましく、1～5がより好ましい。またアルコールは、炭素数1～5が好ましく、1～4がより好ましい。連鎖移動剤としては、特に、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、メタノール、エタノール、及び、イソプロパノールからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

40

【0184】

上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して0.001～10000ppmが好ましい。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して0.01ppm以上がより好ましく、0.05ppm以上が更に好ましく、0.1ppm以上が特に好ましい。また、水性媒体に対して1000ppm以下がより好ましく、500ppm以下が更に好ましい。

【0185】

50

上記連鎖移動剤は、重合開始前に一括して反応装置中に添加してもよいし、重合開始後に一括して添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

【0186】

工程(A)は、TFEと、TFEと共重合可能なモノマーとを重合する工程であることが好ましい。

上記TFEと共重合可能なモノマーとしては、上述した変性モノマーが挙げられるが、特に、PAVE、PFAE、パーフルオロアリルエーテル及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の単量体が好ましく、PAVEがより好ましい。

【0187】

上記PAVEとしては、上記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、例えば、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)〔PMVE〕、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)〔PEVE〕、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)〔PBVE〕等が挙げられ、PMVE、PEVE及びPPVEからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、PPVEがより好ましい。

【0188】

上記PFAEとしては特に限定されず、例えば、(パーフルオロブチル)エチレン(PFBE)、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられる。

【0189】

パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、

一般式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OR}^{\text{f}12}$

(式中、 $\text{R}^{\text{f}12}$ は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

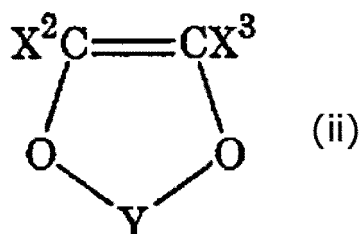
【0190】

上記 $\text{R}^{\text{f}12}$ は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ がさらに好ましい。

【0191】

上記環状型モノマーとしては、一般式(ii)：

【化9】



(式中、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、Yは、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。)で表されるビニルヘテロ環状体が好ましい。上記一般式(ii)で表されるビニルヘテロ環状体としては、例えば、 X^2 及び X^3 がフッ素原子であるものが好ましく、また、 R^1 及び R^2 が炭素数1～6のフルオロアルキル基であるものが好ましい。

上記一般式(ii)で表されるビニルヘテロ環状体としては、 X^2 及び X^3 がフッ素原子

、 R^1 及び R^2 がパーフルオロメチル基であるパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール〔PDD〕が好ましい。

【0192】

工程Aにおいて、含フッ素アニオン界面活性剤としては、本開示の第1のPTFE水性分散液において記載した含フッ素アニオン界面活性剤が挙げられ、例えば、 $\log POW$ が3.5以下の含フッ素アニオン界面活性剤、好ましくは $\log POW$ が3.4以下の含フッ素アニオン界面活性剤を用いてよい。

【0193】

上記工程Aは、コアシェル構造を有するPTFEの分散液を得る工程であることが好ましい。

例えば、先ずTFE及び必要に応じて変性モノマーを重合してコア（PTFE又は変性PTFE）を製造し、次いで、TFE及び必要に応じて変性モノマーを重合してシェル（PTFE又は変性PTFE）を製造することによって得ることができる。

また、工程Aは、コアシェル構造を有する変性ポリテトラフルオロエチレンの分散液を得る工程であり、TFE及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロアルキル）エチレン及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の変性モノマーを重合して前記コアを製造する工程A-1と、TFE及び前記変性モノマーに加え、ヘキサフルオロプロピレン及び連鎖移動剤からなる群より選択される少なくとも1種を重合して前記シェルを製造する工程A-2と、を含むことが好ましい。

上記工程A-2は、TFE及び連鎖移動剤を重合する工程であることがより好ましい。

【0194】

上記シェルは、TFEと共重合可能な単量体である変性モノマーを共重合させることによって得られるものであってもよいし、重合時に連鎖移動剤を添加することによるものであってもよいし、これら両者を何れも行うことによるものであってもよい。

【0195】

上記シェルは、連鎖移動剤を用いることにより行うもの、及び／又は、下記一般式（ii）：



（式中、 X^1 は、水素原子又はフッ素原子を表し、 $n1$ は、1～6の整数を表す。）で表されるフルオロ（アルキルビニルエーテル）若しくは下記一般式（iv）



（式中、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、水素原子又はフッ素原子を表し、少なくとも1つはフッ素原子を表す。 $n2$ は、1～5の整数を表す。）で表されるフルオロオレフィン共重合させることにより行うものが好ましい。

【0196】

上記シェルの製造に用いる連鎖移動剤としては、シェルを構成するPTFEの分子量を低減するものであれば特に限定されず、例えば、水溶性アルコール、炭化水素及びフッ化炭化水素等の非過酸化有機化合物、ジコハク酸パーオキサイド〔DSP〕等の水溶性有機過酸化物、並びに／又は、過硫酸アンモニウム〔APS〕、過硫酸カリウム〔KPS〕等の過硫酸塩からなるもの等が挙げられる。上記連鎖移動剤は、非過酸化有機化合物、水溶性有機過酸化物及び過硫酸塩の何れかを少なくとも1種有するものであればよい。上記連鎖移動剤において、非過酸化有機化合物、水溶性有機過酸化物及び過硫酸塩は、それぞれ1種又は2種以上を用いることができる。

【0197】

上記連鎖移動剤としては、反応系内で分散性及び均一性が良好である点で、炭素数1～4の水溶性アルコール、炭素数1～4の炭化水素及び炭素数1～4のフッ化炭化水素等よりなる群から選択される少なくとも1つからなるものであることが好ましく、メタン、エタン、 n -ブタン、イソブタン、メタノール、イソプロパノール、DSP、APS及びKPSよりなる群から選択される少なくとも1つからなるものであることがより好ましく、メタノール及び／又はイソブタンからなるものであることが更に好ましい。

【0198】

上記シェルの製造に用いる変性モノマーとしては、上記一般式 (i v) で表されるフルオロオレフィンが好ましい。

上記フルオロオレフィンとしては、炭素数 2～4 のパーフルオロオレフィン、炭素数 2～4 の水素含有フルオロオレフィンが挙げられる。

上記フルオロオレフィンとしては、パーフルオロオレフィンが好ましく、なかでも、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) が好ましい。

【0199】

上記シェルにおいて、変性モノマーに由来する変性剤単位は、用いる変性モノマーの種類によるが、PTFE の分散液の安定性の点で、PTFE を構成する一次粒子全体の 0.001～0.5 質量%であることが好ましく、より好ましい下限は 0.005 質量%、より好ましい上限は 0.2 質量%、更に好ましい上限は 0.10 質量%である。上記シェルにおいて変性モノマーとして HFP を用いる場合、PTFE を構成する一次粒子全体の 0.001～0.3 質量%であることが好ましく、より好ましい下限は 0.005 質量%、より好ましい上限は 0.15 質量%である。

【0200】

上記 PTFE は、連鎖移動剤の使用か又は変性剤の共重合か何れかを行ってもよく、変性モノマーの共重合と、連鎖移動剤の使用との両方を行うことによるものであってもよい。

上記 PTFE は、コアを構成する PTFE における変性モノマーとして上記一般式 (i i) で表されるフルオロ (アルキルビニルエーテル)、特に PPVE を用いる場合、連鎖移動剤としてメタノール、イソブタン、DSP 及び／又は APS を用いるか、又は、変性剤として HFP 及び／又は PPVE を共重合することによるものが好ましく、メタノール又は HFP を用いることによるものがより好ましい。

【0201】

上記工程 A は、TFE 及び変性モノマーを重合してコアを製造し、次いで、連鎖移動剤の存在下で TFE を含むモノマー組成物を重合してシェルを製造する工程であることが好ましい。上記変性モノマー及び連鎖移動剤としては、上述したコアシェル構造の PTFE について記載した変性モノマー及び、又は、連鎖移動剤を使用できる。

【0202】

上記コアシェル構造としては上述した構造が挙げられるが、変性 PTFE のコアと、連鎖移動剤の存在下で TFE を含むモノマー組成物を重合して得られる低分子量 PTFE のシェルとを有するコアシェル構造であることが特に好ましい。上述したように、連鎖移動剤の存在下で TFE を含むモノマー組成物を重合することによって低分子量 PTFE のシェルを得ることができる。

【0203】

上記工程 A は、反応装置に、脱イオン水、含フッ素アニオン界面活性剤 (但し PFOA 又はその塩を除く)、及び安定化助剤を仕込み、酸素を取り除いた後、TFE を加え、重合開始剤を加える工程 1、TFE と共重合可能なモノマーを添加する工程 2、連鎖移動剤を加える工程 3、及び、重合終了後、冷却し、安定化助剤を除去する工程 4、を含むことが好ましい。

【0204】

上記工程 1 において、含フッ素アニオン界面活性剤 (但し PFOA 又はその塩を除く) は、上述した含フッ素界面活性剤のうち、PFOA 又はその塩以外の含フッ素アニオン界面活性剤であればよく、例えば、Log POW が 3.5 未満の含フッ素アニオン界面活性剤が好ましく、Log POW が 3.4 以下の含フッ素アニオン界面活性剤が好ましい。

より具体的には、上記一般式 (N¹) で表される化合物 (但し PFOA 又はその塩を除く)、上記一般式 (N²) で表される化合物、上記一般式 (N³) で表される化合物、上記一般式 (N⁴) で表される化合物、及び、上記一般式 (N⁵) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物 (但し PFOA 又はその塩を除く) が挙げられる。

10

20

30

40

50

より具体的には、上記一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I) (但し P F O A 又はその塩を除く)、上記一般式 (I I) で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸 (I I)、上記一般式 (I I I) で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (I I I)、上記一般式 (I V) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V)、上記一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、上記一般式 (V I) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (V I)、上記一般式 (V I I) で表されるω-Hパーフルオロスルホン酸 (V I I)、上記一般式 (V I I I) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I I)、上記一般式 (I X) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (I X)、上記一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、上記一般式 (X I) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (X I)、及び、下記一般式 (X I I) で表される化合物 (X I I) からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

10

上記工程 1 における含フッ素アニオン界面活性剤において、一般式 (N¹) で表される化合物を使用する場合、式 (N¹) における R f^m の炭素数は 3 ~ 6 の整数であることが好ましい。また、式 (N^{1 a}) における m 1 は 3 ~ 6 の整数であることが好ましい。また、パーフルオロカルボン酸 (I) を用いる場合、一般式 (I) における n 1 は 3 ~ 6 の整数であることが好ましい。

【0205】

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、特に、炭素数が 4 ~ 7 であり、エーテル性酸素を有してもよい含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。ここで、炭素数とは、一分子中の全炭素数を意味する。上記含フッ素アニオン界面活性剤は、2 種以上を併用してもよい。

20

【0206】

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、炭素数が 4 ~ 7 であり、エーテル性酸素を有する含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる化合物が好ましい。エーテル性酸素を有する含フッ素カルボン酸は、炭素数が 4 ~ 7 で主鎖の炭素鎖の途中にエーテル性酸素を有し、末端に -C O O H を有する化合物である。末端の -C O O H は塩を形成していてもよい。

主鎖の途中に存在するエーテル性酸素は 1 個以上であり、1 ~ 4 個が好ましく、1 又は 2 個がより好ましい。

30

上記炭素数は 5 ~ 7 が好ましい。

【0207】

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては特に、主鎖の炭素数が 6 ~ 7 であり、主鎖のエーテル性酸素が 1 ~ 4 であり、主鎖が直鎖状、分岐状、又は、環状を有しており、部分または完全フッ素化されたカルボン酸又はその塩であることが好ましい。ここで、「主鎖」とは炭素原子数が最大となる一続きの鎖を意味する。

【0208】

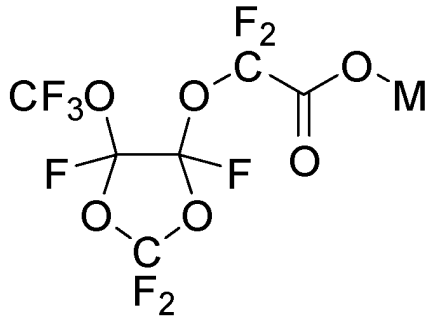
上記含フッ素界面活性剤としては、F (C F₂)₇ C O O M、F (C F₂)₅ C O O M、H (C F₂)₆ C O O M、C F₃ O (C F₂)₃ O C H F C F₂ C O O M、C₃ F₇ - O - C F (C F₃) C F₂ - O - C F (C F₃) C O O M、C F₃ C F₂ C F₂ O C F (C F₃) C O O M、C F₃ C F₂ O C F₂ C F₂ O C F₂ C O O M、C₂ F₅ - O - C F (C F₃) C F₂ - O - C F (C F₃) C O O M、C F₃ O C F (C F₃) C F₂ O C F (C F₃) C O O M、C F₂ C l C F₂ C F₂ O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ C O O M、C F₂ C l C F₂ C F₂ O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ C O O M、C F₂ C l C F (C F₃) O C F (C F₃) C F₂ O C F₂ C O O M、C F₂ C l C F (C F₃) O C F₂ C F (C F₃) O C F₂ C O O M、

40

下記式：

50

【化 10】



10

等（式中、Mは上記定義したものである。）で表される化合物等が具体的に挙げられる。また、上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、単一組成ではなく、二種以上の混合物であっても良い。

【0209】

上記工程1において、安定化助剤としては上述したものが挙げられ、特にパラフィンワックスが好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。

【0210】

上記工程1において、重合開始剤としては工程Aにおいて記載したものを使用でき、その添加量は特に限定されない。

20

【0211】

上記工程2において、TFEと共重合可能なモノマーとしては、上述した変性モノマーを使用でき、例えば、PAVE、PFAE及び環状型モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の単量体が好ましい。PAVEとしては、PMVE、PEVE及びPPVEからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。また、環状型モノマーとしては、上記一般式(II)で表されるビニルヘテロ環状体が好ましい。

上記PFAEとしては、例えば、(パーフルオロブチル)エチレン(PFBE)、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられる。

30

【0212】

上記工程2において、TFEと共重合可能なモノマーは、重合開始前、又は、重合開始後、PTFEの固相分濃度が5質量%未満である時に添加することが好ましい。これにより、変性PTFEのコアを有するPTFEの分散液を得ることができる。

【0213】

上記工程2において、酸素を取り除く方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

【0214】

上記工程3において、連鎖移動剤の添加量は、上記工程Aについて記載した量を用いてよい。

40

【0215】

上記工程3において、 $p1/p2$ が0.60以上であることが好ましい。 $p1/p2$ は0.70以上がより好ましく、0.80以上が更に好ましく、0.90以上が特に好ましい。 $p1/p2$ の上限は特に限定されないが、例えば、0.98であってよい。

上記 $p1/p2$ は、PTFE全体におけるコアの割合を示し、PTFEの重合におけるTFEの全仕込量に対して、重合途中で変性モノマー、または、連鎖移動剤を仕込んだ時のTFE仕込量の比率を示すものである。上記 $p1$ は、シェルを仕込んだ時のTFE仕込量であり、 $p2$ は、TFEの全仕込量を示す。

【0216】

上記工程4において、冷却及び安定化助剤を除去する方法は特に限定されず、従来公知の

50

方法を用いることができる。

【0217】

また、上乳化記重合において、界面活性剤と、所望により用いるその他の界面活性能を有する化合物に加え、各化合物を安定化するため添加剤を使用することができる。上記添加剤としては、緩衝剤、pH調整剤、安定化助剤、分散安定剤などが挙げられる。

【0218】

安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコンオイルなどが好ましい。安定化助剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。安定化助剤としては、パラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。

10

【0219】

安定化助剤の使用量は、使用する水性媒体（例えば脱イオン水）の質量基準で0.1～12質量%が好ましく、0.1～8質量%がより好ましい。安定化助剤は十分に疎水的で、TFEの乳化重合後にPTFE水性乳化液と完全に分離されて、コンタミ成分とならないことが望ましい。

【0220】

上記水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

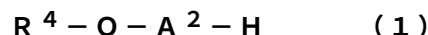
20

【0221】

工程Bで添加する非イオン性界面活性剤(1)としては、上述した式(i)で表される非イオン性界面活性剤を使用することができる。

上記非イオン性界面活性剤(1)としては、

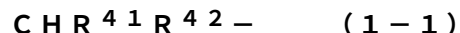
下記式(1)：



(式中、 R^4 は、1分子あたりの平均メチル基数が2.0以上である炭素数8～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^2 は、平均オキシエチレン単位数が7.0～12.0であり、平均オキシプロピレン単位数は0.0～2.0であるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物であることが好ましい。

30

上記 R^4 は、下記一般式(1-1)



(式中、 R^{41} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{42} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{41} と R^{42} の合計炭素数は7～17である。)で表されるアルキル基であることが好ましい。上記 R^{41} としては、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が更に好ましく、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が更に好ましい。また、 R^{42} としては、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～14のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～13のアルキル基が更に好ましい。

40

上記 R^4 は、平均メチル基数が2.5以上である炭素数8～18のアルキル基であることが好ましい。上記 R^4 は、平均メチル基数が3.0以上がより好ましく、3.5以上が更に好ましく、4.0以上が更に好ましい。 R^4 の平均メチル基数の上限は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。

式(1)中、 R^4 は、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基であることが好ましい。

R^4 が、2,6,8-トリメチル-4-ノニル基である場合、平均オキシエチレン単位数は、10.0～10.5であることが好ましい。この場合、平均オキシプロピレン単位数は0.0である。

【0222】

50

工程 C における含フッ素アニオン界面活性剤の除去は、水性分散液を陰イオン交換樹脂に接触させることにより行うことが好ましい。

【0223】

工程 C における陰イオン交換樹脂は、特に限定されるものではないが、公知のものを用いることができる。また、上記陰イオン交換樹脂と接触させる方法は、公知の方法を用いることができる。

上記陰イオン交換樹脂としては、例えば、官能基として $-N^+X^- (CH_3)_3$ 基 (X は、 Cl 又は OH を表す。) を有する強塩基性陰イオン交換樹脂、 $-N^+X^- (CH_3)_3 (C_2H_4OH)$ 基 (X は、上記と同じ。) を有する強塩基性陰イオン交換樹脂等、公知のものが挙げられる。具体的には、国際公開第 99/62858 号、国際公開第 03/020836 号、国際公開第 2004/078836 号、国際公開第 2013/027850 号、国際公開第 2014/084399 号に記載されたもの等が挙げられる。

10

【0224】

上記陽イオン交換樹脂としては特に限定されず、例えば、官能基として $-SO_3^-$ 基を有する強酸性陽イオン交換樹脂、官能基として $-COO^-$ 基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂等、公知のものが挙げられるが、なかでも、除去効率の観点から、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましく、 H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂がより好ましい。

【0225】

上記「陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とからなる混床」としては特に限定されず、両者が同一のカラムに充填されている場合、両者がそれぞれ異なるカラムに充填されている場合、両者が水性分散液に分散している場合等を含むものである。

20

【0226】

工程 C における含フッ素アニオン界面活性剤の除去は、濃縮により行うものであってもよい。国際公開第 2005/042593 号に記載の通り、濃縮工程を 2 回以上濃縮するものであってもよい。

従って、工程 C は、工程 B で得られた分散液を 2 回以上濃縮するものであってもよい。また、工程 C は、水性分散液を陰イオン交換樹脂に接触させることにより行うことが好ましい。

【0227】

上記工程 C における濃縮の方法としては公知の方法が採用される。具体的には、国際公開第 2007/046482 号、国際公開第 2014/084399 号に記載されたもの等が挙げられる。

30

例えば相分離、遠心沈降、曇点濃縮、電気濃縮、電気泳動、限外ろ過を用いた濾過処理、逆浸透膜 (RO 膜) を用いた濾過処理、ナノ濾過処理等が挙げられる。上記濃縮は、用途に応じて、PTFE 濃度を 50~70 質量%に濃縮することができる。濃縮によりディスページョンの安定性が損なわれることがあるため、工程 C において更に非イオン性界面活性剤を添加してもよい。工程 C における非イオン性界面活性剤は、本開示の第 1 の PTFE 水性分散液と同じである。

また、必要に応じて非イオン性界面活性剤以外の分散安定剤を使用してもよい。上記分散安定剤の総量は、PTFE の固形分質量に対し 0.5~20 質量%の濃度である。0.5 質量%未満であると、分散安定性に劣る場合があり、20 質量%を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記分散安定剤のより好ましい下限は 2 質量%であり、より好ましい上限は 12 質量%である。

40

上記の濃縮操作によって、重合で含フッ素界面活性剤を使用した場合にも、水性分散液中の含フッ素界面活性剤を除去することができる。

【0228】

上記濃縮としては、曇点濃縮が好ましい。曇点濃縮は、例えば、非イオン性界面活性剤の曇点よりも 5℃低い温度以上の温度で加熱することで行うことが好ましい。より具体的には、非イオン性界面活性剤の曇点よりも 5℃低い温度以上の温度で加熱した後静置し、上澄相と濃縮相に分離するものであることが好ましい。

50

【0229】

上記濃縮は、1回のみ行ってもよいし、2回以上行ってもよい。

【0230】

工程Dは、工程Cで得られた分散液に非イオン性界面活性剤(2)及びフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する工程である。

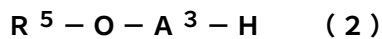
非イオン性界面活性剤(2)とフッ素非含有アニオン界面活性剤を添加する順番は限定されず、非イオン性界面活性剤(2)を添加した後、フッ素非含有アニオン界面活性剤を添加してもよいし、フッ素非含有アニオン界面活性剤を添加した後、非イオン性界面活性剤(2)を添加してもよいし、フッ素含有アニオン界面活性剤と非イオン性界面活性剤を同時に添加してもよい。

10

また、非イオン性界面活性剤(2)及びフッ素非含有アニオン界面活性剤の添加は各々複数回行ってもよく、非イオン性界面活性剤(2)の添加とフッ素非含有アニオン界面活性剤の添加を交互に複数開行ってもよい。

【0231】

工程Dで添加する非イオン性界面活性剤(2)としては、上述した式(i)で表される非イオン性界面活性剤を使用することができる。上記非イオン性界面活性剤(2)としては、下記式(2)：

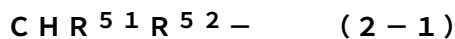


(式中、 R^5 は、1分子あたりの平均メチル基数が2.0以上である炭素数8～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^3 は、平均オキシエチレン単位数が10.0～12.0であるポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物であることが好ましい。

20

【0232】

R^5 は、下記一般式(2-1)：



(式中、 R^{51} は、水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を表し、 R^{52} は、炭素数1～17のアルキル基を表し、 R^{51} と R^{52} の合計炭素数は7～17である。)で表されるアルキル基であることが好ましい。上記 R^{51} としては、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基が更に好ましく、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が更により好ましい。また、 R^{52} としては、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～14のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～13のアルキル基が更により好ましい。

30

上記 R^5 は、平均メチル基数が2.5以上である炭素数8～18のアルキル基であることが好ましい。上記 R^5 は、平均メチル基数が3.0以上がより好ましく、3.5以上が更に好ましく、4.0以上が更により好ましい。 R^5 の平均メチル基数の上限は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。

式(2)中、 R^5 は、2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基であることが好ましい。

R^5 が、2, 6, 8-トリメチル-4-ノニル基である場合、平均オキシエチレン単位数は、10.1～11.0であることが好ましい。この場合、平均オキシプロピレン単位数は0.0である。

40

【0233】

上記工程Dは、分散液中の非イオン性界面活性剤の濃度がポリテトラフルオロエチレンに対して4～12質量%になるように非イオン性界面活性剤(2)を添加する工程であることが好ましい。より好ましくは、5質量%以上になるように添加することであり、また、より好ましくは、10質量%以下になるように添加することであり、更に好ましくは8質量%以下になるように添加することである。

【0234】

工程Dで添加する上記フッ素非含有アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルアリアルサルフェート及びそれらの塩；脂肪酸（脂肪族カルボン酸）及びその塩；リン酸アルキルエステル、リン酸アルキルアリアルエステル

50

又はそれらの塩；等が挙げられるが、中でも、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、脂肪族カルボン酸またはそれらの塩が好ましい。

中でも、アルキルサルフェート及びその塩、並びに、脂肪酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

アルキルサルフェート及びその塩としては、ラウリル硫酸アンモニウム、またはラウリル硫酸ナトリウム等が好ましい。

脂肪酸及びその塩としては、コハク酸、デカン酸、ウンデカン酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、ハイドロドデカン酸、またはそれらの塩が好ましい。

【0235】

フッ素非含有アニオン界面活性剤の含有量は、P T F E に対して50～5000ppmであることが好ましい。

10

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の下限としては、50ppmがより好ましく、100ppmが更に好ましく、200ppmが更により好ましい。添加量が少なすぎると、粘度調整効果が乏しい。

フッ素非含有アニオン界面活性剤の添加量の上限としては、4000ppmがより好ましく、3000ppmが更に好ましく、2000ppmが更により好ましく、1000ppmが特に好ましい。添加量が多すぎると、粘度が上昇する、特に高温での粘度上昇が大きくなるおそれがある。また、泡立ちが多くなるおそれがある。

【0236】

本開示の製造方法は、更に、水性分散液に防腐剤を添加する工程を含むことも好ましい。防腐剤としては、本開示の水性分散液において記載したものが挙げられる。

20

【0237】

本開示の製造方法は、更に、塗料原料を加える工程を含むことも好ましい。塗料原料としては、塗料に添加できる添加剤が挙げられる。具体的には、顔料（体質顔料、鱗片状顔料等）、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、造膜助剤、固体潤滑剤、沈降防止剤、水分吸収剤、表面調整剤、チキソトロピー性付与剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、HALS（光安定剤）、艶消し剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防錆剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、難燃剤、垂れ防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、フィラー、カーボンブラック、クレー、硫酸バリウム、ガラス、各種強化材、各種増量材、導電性フィラー、コロイダルシリカ、金、銀、銅、白金、ステンレス等の金属粉末等の通常の塗料用添加剤があげられる。

30

上記添加剤は、コロイダルシリカ以外の添加剤であってよい。

塗料原料の含有量は特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよい。

【0238】

上記製造方法はまた、重合で得られたP T F E 水性分散液を回収する工程を含んでもよい。

【0239】

本開示はまた、本開示の製造方法により得られたP T F E 水性分散液を提供する。本開示の製造方法により得られたP T F E 水性分散液においては、上述した本開示の第1のP T F E 水性分散液で記載した特徴を適宜採用できる。

また、本開示の製造方法により得られたP T F E 水性分散液は、非イオン性界面活性剤の濃度がP T F E に対して4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、12質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下であることが更に好ましく、7質量%以下であることが更により好ましい。

40

本開示の製造方法により得られたP T F E 水性分散液は、非イオン性界面活性剤の曇点度が60℃以上が好ましく、63℃以上がより好ましく、65℃以上が更に好ましい。80℃以下であることが好ましく、76℃以下であることがより好ましく、73℃以下であることが更に好ましい。

本開示の製造方法により得られたP T F E 水性分散液は、非イオン性界面活性剤のHLBが13.00～15.00であることが好ましく、13.30以上であることがより好ま

50

しく、13.50以上であることが更に好ましい。

本開示の製造方法により得られたPTFE水性分散液は、含フッ素アニオン界面活性剤の含有量が水性分散液に対して1.0ppm以下であることが好ましい。

【0240】

本開示の製造方法によって得られるPTFE水性分散液をそのまま、又は、必要に応じて添加剤を添加して塗装することにより以下に例示する被覆物品を製造することができる。上記被覆物品としては、例えば、フライパン、グリル鍋、圧力鍋、その他の各種鍋、炊飯器、餅つき器、オーブン、ホットプレート、パン焼き型、包丁、ガステーブル等の調理器具；電気ポット、製氷トレー等の飲食用容器；練りロール、圧延ロール、コンベア、ホッパー等の食品工業用部品；オフィスオートメーション機器（OA）用ロール、OA用ベルト、OA用分離爪、製紙ロール、フィルム製造用カレンダーロール等の工業用品；発泡スチロール成形用等の金型、鋳型、合板・化粧板製造用離型板等の成形金型離型；レンジフード等の厨房用品；コンベアベルト等の冷凍食品製造装置；のこぎり、やすり、ダイス、きり等の工具；アイロン、鋏、包丁等の家庭用品；金属箔、電線；食品加工機、包装機、紡織機械等のすべり軸受；カメラ・時計の摺動部品；パイプ、バルブ、ベアリング等の自動車部品、雪かきシャベル、すき、シュート、船底、ボイラー、工業用コンテナ（特に半導体工業用）が挙げられる。

10

【0241】

本開示の第1のPTFE水性分散液及び本開示の製造方法により得られたPTFE水性分散液（以下、特に断りなく「本開示の水性分散液」と記載した場合、本開示の第1のPTFE水性分散液及び本開示の製造方法により得られたPTFE水性分散液の両方を包含する）の用途としては特に限定されず、水性分散液のまま適用するものとして、基材上に塗布し乾燥した後必要に応じて焼成することよりなる塗装；不織布、樹脂成形品等の多孔性支持体を含浸させ乾燥した後、好ましくは焼成することよりなる含浸；ガラス等の基材上に塗布し乾燥した後、必要に応じて水中に浸漬し、基材を剥離して薄膜を得ることよりなるキャスト製膜等が挙げられ、これら適用例としては、水性塗料、テント膜、コンベアベルト、プリント基板（CCL）、電極用結着剤、電極用撥水剤等が挙げられる。

20

【0242】

本開示の第1のPTFE水性分散液は水性塗料であることが好ましい。本開示の第1のPTFE水性分散液は、高温での粘度が低いため、水性塗料として特に好適である。上記水性塗料は、PTFE、水性媒体及び非イオン性界面活性剤を含み、必要に応じて、上述した防腐剤や塗料原料を含んでよい。

30

【0243】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、公知の顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成膜助剤等の配合剤を配合することにより、又は、更に他の高分子化合物を複合して、コーティング用水性塗料として用いることができる。

【0244】

本開示はまた、本開示の第1の水性分散液を塗布して得られた塗膜でもある。本開示の塗膜は、本開示の水性分散液を用いること以外は従来公知の方法により製造することができる。

40

本開示の塗膜は、基材に本開示の水性分散液を塗布して得ることができる。上記基材の材料としては特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス、銅等の金属単体及びこれらの合金類等の金属；ホーロー、ガラス、セラミック等の非金属無機材料等が挙げられる。上記合金類としては、ステンレス等が挙げられる。上記基材の材料としては、金属が好ましく、アルミニウム又はステンレスがより好ましい。

【0245】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、特に、含浸用水性塗料として好適である。含浸加工では、焼成工程が必要となるため環境的に高温になりやすいが、本開示のPTFE水性分散液は、高温環境下でも繊維基材への浸透性が良く、均一に含浸することができる。本開示は更に、本開示の水性分散液を含浸して得られた含浸膜でもある。

50

本開示の含浸膜は、本開示の水性分散液を用いること以外は従来公知の方法により製造することができる。例えば、本開示の含浸膜は、本開示の第1のPTFE水性分散液を多孔性支持体に含浸させたのち、水性媒体を除去することにより得ることができる。水性媒体は、通常、常温下及び／又は加熱下で乾燥することにより除去することができる。本開示の第1のPTFE水性分散液を含浸して得られる含浸膜は、少なくとも加熱下で乾燥を行ったものが好ましい。上記含浸における「加熱下で乾燥」は、例えば、80～400℃で行うことができる。

上記多孔性支持体は、多孔構造を有するものであれば特に限定されず、有機又は無機材料の何れでもよく、例えばグラスウール、セラミック、アルミナ、PTFE製多孔フィルム、カーボン、不織布、各種ポリマーからなるもの等が挙げられる。

10

【0246】

本開示の第1のPTFE水性分散液はまた添加剤用途として、電極の活物質の脱落を抑える結着剤、バインダー用途、ドリップ防止剤などのコンパウンド用途、土砂や埃等の舞い立ちを防止する塵埃抑制処理用途等に用いることができる。

【0247】

本開示の第1のPTFE水性分散液は、塵埃抑制処理剤として使用することも好ましい。上記塵埃抑制処理剤は、発塵性物質と混合し、該混合物に20～200℃の温度で圧縮－せん断作用を施すことによりPTFEをフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、例えば特許第2827152号公報、特許第2538783号公報等の方法において、用いることができる。

20

上記PTFE水性分散液は、例えば、国際公開第2007／004250号に記載の塵埃抑制処理剤組成物に好適に用いることができ、国際公開第2007／000812号に記載の塵埃抑制処理方法にも好適に用いることができる。

【0248】

上記塵埃抑制処理剤は、建材分野、土壌安定材分野、固化材分野、肥料分野、焼却灰及び有害物質の埋立処分分野、防爆分野、化粧品分野、猫砂に代表されるペット排泄用の砂等の塵埃抑制処理に好適に用いられる。

【0249】

本発明者らは、マッドクラックの防止と焼成時の着色の防止を同時に満たす組成物を見出すべく鋭意検討した。従来マッドクラックを防止するには、トリエタノールアミンやジエタノールアミンなどの高沸点溶剤と室温で液体でありかつ不揮発性のカプリル酸やカプリン酸、オレイン酸などの長鎖脂肪酸を添加する方法が知られている。しかし、マッドクラック防止効果が奏される量まで高沸点溶剤や長鎖脂肪酸を添加すると焼成時にこれらが反応して塗膜を着色する物質に変化してしまうため、酸化剤を必ず添加しなければならない。ところが酸化剤を添加すると高沸点溶剤や長鎖脂肪酸の殆どはフッ素樹脂の融点以下で分解し着色物質は減少できるが、焼成時に生ずる収縮クラックの発生が防止できなくなる。

30

【0250】

その他の方法として、アクリル樹脂粒子を溶解させるブチルジグリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテルなどの水溶性高沸点溶剤を添加し、乾燥時にアクリル樹脂粒子を溶かしてマッドクラックと熱収縮を同時に防止する方法も考えられるが、この水溶性高沸点溶剤が分散剤として添加される非イオン性界面活性剤の乳化力を低下させるため、スプレー塗装時の剪断でフッ素樹脂エマルジョンが破壊されてしまい、塗膜が不均一になったり塗布が発生するという問題がある。

40

【0251】

本発明者らは、非イオン性界面活性剤によりPTFE樹脂粒子が分散されたPTFE水性分散液に、高沸点多価アルコールと解重合性アクリル樹脂粒子を特定割合で配合することを検討し、高沸点多価アルコールのみではマッドクラックは防止できるがアクリル樹脂バインダーなしでは熱収縮によるクラックが防止できないし、また、解重合性アクリル樹脂粒子のみではマッドクラックが防止できないが、両者を特定の配合割合で併用した場合のみ目的とする効果が奏されるという知見を得、しかも酸化剤を添加しなくても、マッドク

50

ラック防止と焼成時の着色防止を同時に解決でき、しかも外観に優れた熔融塗膜を与えることができることを見出し、以下の第2及び第3のPTFE水性分散液を完成するに至った。

【0252】

本開示はまた、(A) PTFE樹脂粒子と、(B) 窒素原子を含まず沸点が100℃以上でかつ水酸基を2個以上有する高沸点多価アルコールと、(C) 分解して気化する温度が該PTFE樹脂の分解温度までの温度範囲内にある解重合性アクリル樹脂粒子と、(D) 非イオン性界面活性剤と、(E) 水性媒体とを含み、前記高沸点多価アルコール(B)および解重合性アクリル樹脂粒子(C)の配合量がPTFE樹脂(A)100質量部に対してそれぞれ5～18質量部および5～25質量部であり、かつ酸化剤およびアミン系溶剤を含まないPTFE水性分散液(以下、本開示の第2のPTFE水性分散液とも記載する)にも関する。

10

【0253】

(A) PTFE樹脂粒子

本開示の第2のPTFE水性分散液で用いるPTFE樹脂粒子としては本開示の第1のPTFE水性分散液と同様のPTFEであってもよく、TFEの単独重合体であってもよいが、99.0質量%以上のTFEに基づく重合単位と、1.0質量%以下の変性モノマーに基づく重合単位を含む変性PTFEが好ましい。上記変性PTFEを構成する変性モノマーの含有量は、PTFEに対して0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更により好ましく、0.010質量%が殊更好ましく、0.030質量%がより殊更に好ましい。上限としては、0.90質量%が好ましく、0.50質量%がより好ましく、0.40質量%が更に好ましく、0.30質量%が更により好ましい。上記変性PTFEが変性モノマーとしてPPVEを含む場合、変性PTFEにおけるPPVEに基づく重合単位の量の下限は0.17質量%であることが好ましい。また、変性PTFEは、コアシェル構造を有することも更に好ましい。

20

【0254】

(B) 多価アルコール

本開示の第2のPTFE水性分散液で用いる高沸点多価アルコールの作用は、当該水性分散液を塗布後乾燥するときのマッドクラックの発生を防止する作用である。塗布された水性分散組成物は、通常、室温～150℃で乾燥される。その際、まず水が蒸散するが、その乾燥温度で蒸散しないかまたは蒸散速度が水よりも遅い高沸点多価アルコールを併用しなければ解分解性アクリル樹脂粒子が軟化する前に水が蒸散してしまうため、樹脂粒子間に空隙が生じてしまい、マッドクラックの原因となる。

30

【0255】

その結果、乾燥された塗膜中は、乾燥温度や高沸点多価アルコールの種類(特に沸点)により、(1) 高沸点多価アルコールと解重合性アクリル樹脂粒子が併存している状態、(2) 高沸点多価アルコールが殆ど残存せず解重合性アクリル樹脂が熔融してPTFE樹脂粒子を固定している状態、(3) これら両者の状態が渾然としている状態となっている。

【0256】

本開示の第2のPTFE水性分散液で使用する多価アルコールは、窒素原子を含まず水酸基を2個以上有する沸点が100℃以上のものである(ただし、解重合性アクリル樹脂の熱熔融開始温度(軟化温度)よりも高い)。窒素原子を含む多価アルコールは焼成時における熱分解により着色を惹き起こすため、好ましくない。また、沸点が100℃以上(ただし、解重合性アクリル樹脂の熱熔融開始温度(軟化温度)よりも高い)とする理由は、乾燥時に水よりも早く蒸散してはならないからであり、乾燥後に塗膜中に残存させるためである。好ましくは、沸点が乾燥温度以上、さらに150℃以上、特に200℃以上のものである。さらに、水酸基を2個以上有することが必要である。1個のものまたはゼロのものは沸点100℃以上の物質では親水性に劣るため、均一な混合が困難である。好ましい水酸基の個数は2～3個である。水酸基の数が4個以上のものは室温で固体のものが多

40

50

く、マッドクラックの防止効果が期待しにくい。

【0257】

また、本開示の第2のPTFE水性分散液で使用する多価アルコールは、後述する焼成時の加熱により最終的に蒸散し尽くすか分解揮散し尽くす必要がある。したがって、沸点または熱分解温度がPTFE樹脂の熔融温度以下、好ましくは340℃以下のものが好ましい。

【0258】

好適な多価アルコールとしては、たとえばエチレングルコール（沸点：198℃）、1，2-プロパンジオール（188℃）、1，3-プロパンジオール（214℃）、1，2-ブタンジオール（190℃）、1，3-ブタンジオール（208℃）、1，4-ブタンジオール（229℃）、1，5-ペンタンジオール（242℃）、2-ブテン-1，4-ジオール（235℃）、グリセリン（290℃）、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1，3-プロパンジオール（295℃）、1，2，6-ヘキサントリオール（178℃/5 mmHg）などの1種または2種以上があげられる。なかでもグリセリンが価格、安全性などで有利である。

【0259】

また、必要に応じて、多価アルコール以外の有機溶媒を本開示の第2のPTFE水性分散液の効果を損なわない範囲で併用してもよい。そうした有機溶媒としては、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、炭素数9～11の脂肪族炭化水素系溶剤などがあげられる。

【0260】

多価アルコール（B）の配合量は、PTFE樹脂粒子（固形分）100部に対して5～18部、好ましくは7～15部、特に好ましくは7～12部である。5部未満の場合はマッドクラックの発生防止効果が弱くなり、18部を超えると塗膜が白濁することがある。

【0261】

（C）解重合性アクリル樹脂粒子

本開示の第2のPTFE水性分散液で用いる解重合性アクリル樹脂粒子は、本開示の第2のPTFE水性分散液を塗布乾燥後焼成するとき、PTFE樹脂粒子へのバインダー効果を維持しながら徐々に分解するので、収縮クラックの発生を防止する。したがって、解重合性アクリル樹脂粒子は、PTFE樹脂の熔融温度以下で溶融しておりかつ解重合が始まっており、PTFE樹脂粒子の熔融温度で少なくとも一部は残存し、焼成温度で殆ど分解揮散していることが必要である。

【0262】

乾燥塗膜を加熱すると、まず残存する多価アルコールの蒸散または分解揮散と解重合性アクリル樹脂粒子の熱溶融が始まる。多価アルコールは解重合性アクリル樹脂粒子の熱溶融が完了するまでは残存している必要がある。温度がさらに上がると残存多価アルコールの蒸散または分解が完了すると共に熱溶融している解重合性アクリル樹脂の解重合が始まる。かかる解重合性アクリル樹脂の解重合はPTFE樹脂の熔融温度以下の温度から徐々に始まるがPTFE樹脂粒子が熱溶融し始める温度（溶融温度）ではまだ完了せず、さらに温度がPTFE樹脂の熔融温度を超えた焼成温度になって完了する。そのことにより、得られるPTFE樹脂塗膜中に解重合性アクリル樹脂が多量に残存することを避けることができる。この解重合性アクリル樹脂は熱溶融時に粘性を有しており解重合も徐々に進行するため、PTFE樹脂粒子が溶融し融着する際にも急激な収縮は生じず、熱収縮クラックの発生を抑制できる。

【0263】

したがって解重合性アクリル樹脂粒子は、PTFE樹脂の融点以下から解重合が始まるとしてもPTFE樹脂粒子が溶融を開始する温度（溶融温度）までは残存し、焼成（加工）温度では分解揮散するものが好ましい。たとえばPTFE樹脂の溶融温度（通常240～345℃）において5%以上、特に10%以上で少なくとも50%、好ましくは少なくとも20%は残存し、焼成（加工）温度（通常PTFE樹脂の溶融温度を超え415℃まで

10

20

30

40

50

の温度、好ましくは360～400℃)において10%以下、特に5%以下しか残存せず、焼成完了時には実質的に残存しないものが好ましい。この点から、解重合性アクリル樹脂粒子の解重合(分解)温度は、約200℃以上でPTFE樹脂の焼成(加工)温度未満、特にPTFE樹脂の熔融温度以下であることが望ましい。なお、解重合(熱分解)温度がPTFE樹脂の熔融温度を超えかつ分解ガスが多量に発生するアクリル樹脂粒子の場合、得られる塗膜にピンホールなどの塗膜欠陥が生じやすくなる。特に、樹脂の種類に関係なく、300～320℃の温度範囲で約25～50%残存し、330～345℃の温度範囲で約20～10%残存する解重合性アクリル樹脂が収縮クラックの防止作用と着色の防止作用とのバランスから好適であり、この条件を満たす解重合性アクリル樹脂粒子であれば、使用できる。

10

【0264】

解重合性は一般には、「Polym. Eng. Sci., Vol. 6, p 273 (1966)」、「Plast. Massy., Vol. 75, p 48 (1971)」および「高分子材料の劣化」コロナ社、144頁(1958)に記載されているように、重合鎖中に分岐が多くなればなるほどC-C結合やC-H結合が弱くなり、酸化分解して解重合しやすくなる。そこで本開示の第2のPTFE水性分散液の解重合性アクリル樹脂粒子としては、メタクリレート樹脂が挙げられ、具体的には、たとえば式(5)：



(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基)で示されるメタクリレート系単量体を必須とするメタクリレート系単独重合体または共重合体が好ましくあげられる。メタクリレート系単量体の具体例としては、たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ジメチルプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレートが好ましく採用される。これらのうちガラス転移温度は低くかつ解重合性(分解性)が良好な点からブチルメタクリレートを単量体とする解重合性アクリル樹脂が好ましい。

20

【0265】

また、単独重合体でも安定なエマルションが形成できるのであれば問題ないが、エマルションを安定させる観点から、カルボキシル基またはヒドロキシル基を有する単量体などを適宜共単量体として使用してもよい。

【0266】

解重合性アクリル樹脂粒子は、たとえば乳化重合などの方法で製造した微粒子(解重合性アクリル樹脂エマルション)をそのまま使用することができ、その平均粒子径としては0.1～100μm、特に0.2～1μmであることが好ましい。平均粒子径が0.1μm未満のものはマッドクラックを発生しやすい傾向があり、100μmを超えると塗装が難しくなる傾向がある。

30

【0267】

解重合性アクリル樹脂粒子(C)の配合量は、PTFE樹脂粒子(固形分)100部に対して5～25部、好ましくは7～20部、特に好ましくは10～15部である。5部未満の場合はPTFE樹脂の造膜が困難になり、25部を超えると塗膜に着色が生ずることがある。

40

【0268】

解重合性アクリル樹脂粒子はエマルションの形態で他の成分と混合することが好ましい。

【0269】

(D) 非イオン性界面活性剤

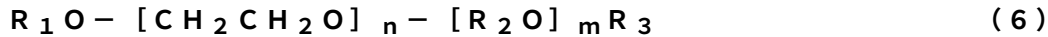
本開示の第2のPTFE水性分散液で用いる非イオン性界面活性剤としては本開示の第1のPTFE水性分散液で述べた非イオン性界面活性剤と同様のものが使用でき、その含有量としてはPTFEに対して4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上がより好ましく、5.5質量%以上、が更に好ましく、また、12質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、7質量%以下が殊更に好ましい。

50

非イオン性界面活性剤の量が多すぎると、粘度が高くなりすぎるおそれがあり、少なすぎると、貯蔵安定性や機械的安定性が低くなるおそれがある。

【0270】

他に使用可能な非イオン性界面活性剤として、一般式：



〔式中、 R_1 は、少なくとも6個の炭素原子、好ましくは8～18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基を表し、 R_2 は、3又は4個の炭素原子を有するアルキレン単位を表し、 R_3 は、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、又は $C_1 \sim C_3$ ヒドロキシアルキル基を表し、 n は、0～40の値を有し、 m は、0～40の値を有し、 $n+m$ の合計は、少なくとも2である〕に対応する少なくとも1種の非フッ素化非イオン性界面活性剤がある。具体例としては、たとえば前記式(6)のポリオキシアルキレンアルキルエーテル系非イオン性界面活性剤があげられ、特に好ましいノンフェノール型非イオン性界面活性剤としては、式(7)



〔式中、 x は1以上の整数、 y は1以上の整数、 z は0または1、ただし $x+y+z$ は8～18の整数、 n は4～20の整数〕で表わされかつHLB値が9.50～16.00である非イオン性界面活性剤、および／または式(8)：

【0271】



〔式中、 x は8～18の整数、 A はオキシエチレンユニットを5～20およびオキシプロピレンユニットを1または2個有するポリオキシアルキレン鎖〕で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤があげられる。これらのHLB値は9.50～16.00、12.00～15.00であるのがより好ましく、12.00～14.00であるのが更に好ましく、PTFE樹脂を安定的に分散させる点から好ましい。

【0272】

(E) 水性溶媒

コーティング用水性分散組成物の液状媒体として使用し、組成物の固形分濃度を調整する。水を単独で使用してもよいし、水と水溶性化合物と併用した水性混合溶媒としてもよい。必要に応じて、さらに他の添加剤を配合してもよい。

(F) 無機材料

無機材料としては、顔料のほか、雲母粒子、顔料で被覆された雲母粒子、金属フレークまたはこれら2種以上の無機フィラーがあげられる。これらは本開示の第2のPTFE水性分散液の効果を損なわない範囲の量で配合される。

【0273】

顔料としては従来より公知の各種顔料が使用でき、たとえば酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどがあげられる。本開示においては、これらのうち従来では酸化剤の影響のため脱色などが生じていたカーボンブラックも安心して使用できる点で優れている。

【0274】

無機フィラーは耐摩耗性向上の機能を付与するものであり、これらのうち雲母が美観を与える点で好ましい。雲母粒子の粒径としては10～100 μm であり、15～50 μm であることが好ましい。粒径が10 μm 未満では耐摩耗性の低下および光輝性が低下する傾向があり、100 μm を超えると非粘着性が低下する傾向がある。顔料で被覆された雲母粒子は、たとえば $TiO_2 \cdot Fe_2O_3$ などの顔料を焼結蒸着法などにより前記雲母粒子に付着させて得られる。金属フレークとしては、たとえばチタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、錫、鉄、ニッケルなどのフレークがあげられるが、錆にくさの点からチタン、ジルコニウムが好ましい。そのサイズとしては通常塗料に使用されている範囲のサイズのもので使用できる。

【0275】

その他、本開示の第2のPTFE水性分散液の効果を損なわないかぎり、種々の公知の添加剤を配合することができる。たとえば、消泡剤、乾燥剤、増粘剤、レベリング剤、ハジ

10

20

30

40

50

キ防止剤などがあげられる。

上記消泡剤としては、たとえばトルエン、キシレン、炭素数9～11の炭化水素系などの非極性溶剤、シリコンオイルなどがあげられる。

上記乾燥剤としては、たとえば酸化コバルトなどがあげられる。

上記増粘剤としては、たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシル化ビニルポリマー、ラウリル硫酸ナトリウム水溶液などがあげられる。

【0276】

本開示の第2のPTFE水性分散液は、55℃における粘度が50mPa・s以下であることが好ましい。本開示の第2のPTFE水性分散液は、55℃における粘度が50mPa・s以下であることによって、繊維基材への含浸加工分野等の高温で使用される用途に特に好適である。含浸加工では、焼成工程が必要となるため環境的に高温になりやすい。本開示の第2のPTFE水性分散液は、高温環境下でも繊維基材への浸透性が良く、均一に含浸することができる。55℃における粘度は、45mPa・s以下であることがより好ましく、40mPa・s以下であることが更に好ましく、35mPa・s以下であることが更に好ましい。また、55℃における粘度の下限は特に限定されないが、例えば、10mPa・s以上であってよい。

10

【0277】

本開示の第2のPTFE水性分散液は、比率[55℃における粘度/25℃における粘度]が、4.00以下であることが好ましい。本開示の第2のPTFE水性分散液は、繊維基材への含浸加工用途に特に好適である。含浸加工では、焼成工程があるため環境的に高温になりやすい。含浸加工時の繊維基材へのPTFE付着量は、水性分散液の粘度に左右されやすいため、粘度-温度依存性の低い水性分散液が要求される。本開示の第1のPTFE水性分散液は、上記比率が4.00以下であることによって、粘度-温度依存性が低く、品質上安定しているという点で優れている。

20

上記観点から、比率[55℃における粘度/25℃における粘度]は、3.00以下がより好ましく、2.00以下が更に好ましく、1.50以下が更に好ましく、1.20以下が殊更に好ましく、1.10以下が特に好ましく、1.00以下が殊更特に好ましい。

【0278】

上記25℃における粘度は、B型回転粘度計を用い、後述の実施例に示す条件で測定した値である。また、55℃の粘度は、液温を55℃に上昇させて60分間保持したのち、25℃における粘度測定と同条件で測定した値である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用する。

30

【0279】

本開示の第2のPTFE水性分散液は、粘度温度遷移[VTT]が55℃超であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましい。55℃超であることによって、25℃と55℃での加工条件を変更する必要がないという技術的意義がある。

VTTは、PTFE水性分散液の粘度-温度依存性を表す。VTTは、PTFE水性分散液を25℃、35℃、45℃、55℃において、各温度に上昇させて60分間保持したのち、B型回転粘度計を用い、後述の実施例に示す条件で測定することにより得られる。VTT点は、25℃で測定した時と同じ値に粘度が再度達する温度である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用する。

40

【0280】

本開示の第2のPTFE水性分散液は、PTFE樹脂の固形分濃度が50～70質量%である。上記固形分濃度は、55質量%以上が好ましく、57質量%以上がより好ましい。また、65質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。PTFE樹脂の固形分濃度が上記範囲であっても、本開示の第2の水性分散液は、55℃における粘度を50mPa・s以下にすることが可能である。

【0281】

50

また、本開示の第2のPTFE水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本開示の組成物において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、PTFE水性分散液に対する含フッ素界面活性剤含有量が1.0 ppm以下であることを意味する。

本開示の第2のPTFE水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないにも関わらず、高温での粘度を低くし、高温での機械的安定性を優れたものとすることができる。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは700 ppb以下であり、より好ましくは600 ppb以下であり、更に好ましくは500 ppb以下である。

本開示の第2のPTFE水性分散液における含フッ素界面活性剤の含有量は、本開示の第1のPTFE水性分散液で述べた方法と同様の方法で測定できる。

10

【0282】

本開示の第2のPTFE水性分散液が含フッ素界面活性剤を用いた重合で得られたものである場合、重合上がりのPTFE水性分散液に、非イオン性界面活性剤を加え、濃縮すること等によって含フッ素界面活性剤量を上記範囲にすることができる。上記含フッ素界面活性剤は、本開示の第1のPTFE水性分散液で述べた含フッ素アニオン界面活性剤等が挙げられる。

【0283】

本開示の第2のPTFE水性分散液の調製は、上述の方法にならって行うことができる。また、通常の方法で行なうこともできる。たとえば、非イオン性界面活性剤(D)によりPTFE樹脂粒子(A)が水性媒体(E)に分散しているPTFE樹脂水性分散液に多価アルコール(B)、解重合性アクリル樹脂粒子エマルジョン(C)、要すれば無機材料(F)、さらには他の添加剤を攪拌下に投入混合し、5~30℃にて10~40分間攪拌混合することによって調製できる。さらに、固形分濃度を水性媒体(E)を追加するなどして調整してもよい。

20

【0284】

本開示の第2のPTFE水性分散液は、塗料、特に上塗り用塗料として有用である。塗装方法としては従来と同様な各種の塗装方法が採用できる。たとえばディッピング法、スプレー法、ロールコート法、ドクターブレード法、フローコート法などがあげられる。

【0285】

本開示の第2のPTFE水性分散液は基材に直接塗装してもよいが、密着性を向上させるために、プライマー層を設けてその上塗り層として形成することが望ましい。基材としては特に限定されないが、たとえば各種金属、ホーロー、ガラス、各種セラミックスが採用でき、また密着性を高めるために表面をサンドブラスト法などで粗面化することが好ましい。

30

【0286】

基材に塗布されたコーティング用組成物について乾燥される。本開示の第2のPTFE水性分散液はこの乾燥の段階でマッドクラックを生じない点に特徴がある。乾燥は通常の場合でよく、用いる多価アルコールの沸点によって異なるが、たとえば室温~150℃、好ましくは80~150℃にて5~20分間実施すれば、指触乾燥に達する。

【0287】

乾燥した塗膜は焼成(加工)される。本開示の第2のPTFE水性分散液によれば、解重合性アクリル樹脂がPTFE樹脂粒子が溶融し融着するまでの間バインダーとして機能しているので、この焼成段階での熱収縮によるクラックの発生を防止できる。焼成(加工)温度および時間はPTFE樹脂の種類や溶融温度などによって異なるが、PTFE樹脂の溶融温度以上、通常360~415℃にて5~30分間行なう。360~380℃にて10~30分間が好ましい。

40

【0288】

プライマー層を設ける場合は、プライマー層を塗布、乾燥、焼成した後に本開示の第2のPTFE水性分散液を塗布、乾燥、焼成する方法(2コート2バーク法)でもよいし、プライマー層を塗布、乾燥した後に本開示の第2のPTFE水性分散液を塗布、乾燥し、両

50

者を同時に焼成する方法（２コート１ベーク法）でもよい。

【０２８９】

本開示の第２のＰＴＦＥ水性分散液によれば、１回の塗装で熔融塗膜の膜厚が３０μｍ以上の厚膜の塗膜が得られる。上限は特に限定されないが、余りにも厚すぎると塗膜内に各種の分解残渣が残ってしまい着色の原因となるため、１００μｍ以下であることが好ましい。

【０２９０】

本開示の第２のＰＴＦＥ水性分散液は、たとえば金属調理器具、特にフライパンの塗装に最も有用であるが、当該ＰＴＦＥ水性分散液は耐腐食性を必要とするその他の製品を塗装するためにも使用され得る。他の製品とは、たとえばベアリング、バルブ、電線、金属箔、10
ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレー、雪かきシャベル、すき、シュート、コンベア、ロール、金型、ダイス、のこぎり、やすり、きりのような工具、包丁、はさみ、ホッパー、その他の工業用コンテナ（特に半導体工業用）および鋳型があげられる。

【０２９１】

本開示はまた、本開示の第２のＰＴＦＥ水性分散液を塗布して得られた塗膜を有する塗装物品にも関する。上記塗膜は、従来公知の方法により製造することができ、基材に本開示の水性分散液を塗布して得ることができる。上記基材の材料としては特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス、銅等の金属単体及びこれらの合金類等の金属；ホーロー、ガラス、セラミック等の非金属無機材料等が挙げられる。上記合金類としては、20
ステンレス等が挙げられる。上記基材の材料としては、金属が好ましく、アルミニウム又はステンレスがより好ましい。

また、上記塗膜の膜厚は、３０μｍ以上であることが好ましく、余りにも厚すぎると塗膜内に各種の分解残渣が残ってしまい着色の原因となるため、１００μｍ以下であることが好ましい。

【０２９２】

上記塗装物品は、プライマー層が設けられたものであってもよい。

【０２９３】

上記塗装物品の用途としては、金属調理器具（特にフライパン）、ベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレー、雪かきシャベル、すき、シュート、コンベア、ロール、金型、ダイス、のこぎり、やすり、きりのような工具、包丁、はさみ、ホッパー、その他の工業用コンテナ（特に半導体工業用）および鋳型等が挙げられる。30

【０２９４】

本開示はまた、ＰＴＦＥ樹脂粒子、解重合性アクリル樹脂粒子、及び水を含み、各樹脂粒子の一次平均粒子と同体積の真球と置き換えたと仮定した場合、それぞれの樹脂粒子を最密充填構造に配列させたときの樹脂粒子間の理論空隙率２６％の７５～９５％を占める量の非イオン性界面活性剤が存在しており、該非イオン性界面活性剤が１００℃までの温度範囲で実質的に不揮発性でありかつ樹脂粒子の熱分解温度よりも低い温度で揮散または熱分解する溶媒であることを特徴とするＰＴＦＥ水性分散液（以下、本開示の第３のＰＴＦ
Ｅ水性分散液とも記載する）にも関する。40

【０２９５】

本開示の第３のＰＴＦＥ水性分散液は、ＰＴＦＥ樹脂粒子、解重合性アクリル樹脂粒子、及び水を含み、上記樹脂粒子間の空隙に非イオン性界面活性剤が存在する。

【０２９６】

上記非イオン性界面活性剤としては本開示の第１のＰＴＦＥ水性分散液で述べた非イオン性界面活性剤と同様のものが使用でき、その含有量としてはＰＴＦＥに対して４．０質量％以上であることが好ましく、５．０質量％以上がより好ましく、５．５質量％以上、が更に好ましく、また、１２．０質量％以下が好ましく、１０．０質量％以下がより好ましく、８．０質量％以下がさらに好ましく、７．０質量％以下が殊更に好ましい。50

非イオン性界面活性剤の量が多すぎると、粘度が高くなりすぎるおそれがあり、少なすぎると、貯蔵安定性や機械的安定性が低くなるおそれがある。

【0297】

本開示の第3のPTFE水性分散液においては、

(1) 各樹脂粒子を真球と仮定した場合、それぞれの樹脂粒子を最密充填構造に配列させたときの樹脂粒子間の理論空隙率26%の75～95%を占める量（以下、「占有率」という。理論空隙率基準である）の非イオン性界面活性剤が存在していること、

(2) 該非イオン性界面活性剤が100℃の温度まで不揮発性でありかつ樹脂粒子の熱分解温度よりも低い温度で揮散または熱分解する溶媒であることが必要である。

【0298】

これらの特徴(1)と(2)の意味するところは、PTFE水性分散液を塗布し乾燥すると水が蒸散していくが、その乾燥塗膜において水が存在しなくなった空隙の75～95%を特徴(2)の非イオン性界面活性剤が占有するように、予めPTFE水性分散液を調製しておくことにある。

【0299】

すなわち、非イオン性界面活性剤が存在しない系を考えると、塗布されたPTFE水性分散液は塗布された当初は樹脂粒子間を水が占めているが、乾燥（水の蒸散）が進むにしたがって樹脂粒子間に空隙が生じることから、マッドクラックが発生する。そこで、水が蒸散したあとでも樹脂粒子間を非イオン性界面活性剤が占有していればマッドクラックの発生が防止できる。一方、多量の非イオン性界面活性剤などの非イオン性界面活性剤が存在しているとマッドクラックは生じないが、焼成工程中の収縮が大きく造膜性が悪くなるので多すぎるのも問題がある。ただ、どの程度の割合を液状物が占めていると効果的にマッドクラックが防止できるかは、実験を繰り返してみなければ判明しない。

【0300】

前記特徴(2)の熱的特性を有する非イオン性界面活性剤を(1)の条件で水性分散組成物中に存在させると、水が蒸発して塗膜が乾燥しても必要量の非イオン性界面活性剤が樹脂粒子間に介在しており、この非イオン性界面活性剤が見かけ上バインダーのように機能するのでマッドクラックを効果的に抑止できる。この非イオン性界面活性剤の含有量が少なすぎると水の蒸散に伴う樹脂粒子の移動が顕著になりマッドクラックの発生を効果的に抑制することができず、一方、多すぎると加熱により非イオン性界面活性剤を分解揮散させたときに収縮が大きすぎてクラックが発生する。好ましい占有率は、76～94%、さらには77～93%である。

【0301】

なお、樹脂粒子を真球と仮定するとは、樹脂粒子は通常は粒子状であっても真球ではないからであり、また最密充填構造に配列させるためには真球でなければならないからである。ただ、最密充填構造に配列された粒子は粒子径に無関係に理論空隙率は26%である（樹脂粒子の占める割合は74%）。したがって、占有率の算出は、次式で行なうことができる。

【0302】

【数1】

$$\text{占有率}(\%) = \frac{\text{有機液体量}(\text{ml})}{\frac{\text{樹脂粒子体積}(\text{ml})}{0.74} \times 0.26} \times 100$$

【0303】

樹脂粒子体積は樹脂粒子の重量と比重から算出される。

【0304】

前記特徴(2)は非イオン性界面活性剤の熱的特性の規定である。「100℃までの温度領域で不揮発性」である必要性は、水と共に蒸散してしまうとマッドクラックの発生が防

止できない。また、例えば高沸点溶剤であってもこの温度領域で蒸発しないとは保証できない。蒸発が起こるとマッドクラックが発生する。また、「樹脂粒子の熱分解温度よりも低い温度で揮散または熱分解する非イオン性界面活性剤」である必要性は、目的は樹脂の塗膜の形成であるから、樹脂が熱分解する温度でも残存していれば、樹脂の塗膜の形成を妨害するからである。

【0305】

ここで注意すべきことは、非イオン性界面活性剤の占有率は水が蒸散した後の状態を基準としていることである。すなわち樹脂粒子が最密充填構造に配列する状態は水性分散組成物の状態ではなく、水が蒸散した後樹脂粒子が移動して互いに最密充填された状態である。したがって、他の非イオン性界面活性剤が並存する場合はそれらの他の非イオン性界面活性剤は加熱（乾燥時など）によって水と共に蒸散してもよいが、要は、乾燥完了時点で前記の占有率で非イオン性界面活性剤が塗膜中に存在していればよい。特定の占有率以上になると最終工程にこの非イオン性界面活性剤を揮散させる焼成工程があり、たとえばフッ素樹脂を使用する場合、有機物の分解揮散に伴う収縮が大きすぎてクラックを発生させる。

10

【0306】

上記樹脂粒子の粒径は限定されない。これは、最密充填構造における理論空隙率が樹脂の種類や粒径に依存せず、一定の値である26%であることによる。粒径が異なる粒子を混在させる場合、その理論空隙率は別々の粒子に分けて充填構造を考え、それから空隙量の合計を考えればよい。その理由は、本開示の第3のPTFE水性分散液は、塗料組成物であるので、通常2種以上の粒子を混合するものであり、その割合は不特定である。また、必要に応じて増粘剤を入れるのは普通であることから、大粒子の隙間に小粒子が入り込むことはない。

20

【0307】

要するに、2種以上の樹脂粒子が最密充填構造に充填された場合でも、非イオン性界面活性剤が樹脂粒子間に生ずる空隙（理論空隙）の75～95%を占めていればよい。

【0308】

本開示の第3のPTFE水性分散液において、PTFE樹脂粒子は、本開示の第1のPTFE水性分散液のPTFEと同様のもの（あるいは水性分散液）をそのまま使用することができ、その平均粒子径としては0.01～100μm、特に0.1～5μmであることが好ましい。平均粒子径が0.01μm未満のものは造膜性を低下させる傾向があり、100μmを超えると塗装に用いるガンノズルに目詰まりが生ずる傾向がある。上記PTFEは、TFEの単独重合体であってもよいが、99.0質量%以上のTFEに基づく重合単位と、1.0質量%以下の変性モノマーに基づく重合単位を含む変性PTFEが好ましい。上記変性PTFEを構成する変性モノマーの含有量は、PTFEに対して0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましく、0.010質量%が殊更好ましく、0.05質量%がより殊更に好ましく、0.10質量%が特に好ましく、0.15質量%が最も好ましい。上限としては、0.90質量%が好ましく、0.50質量%がより好ましく、0.40質量%が更に好ましく、0.30質量%が更に好ましい。上記変性PTFEが変性モノマーとしてPPVEを含む場合、変性PTFEにおけるPPVEに基づく重合単位の量の下限は0.17質量%であることが好ましい。また、変性PTFEは、コアシェル構造を有することも更に好ましい。

30

40

【0309】

また、乳化重合で得られるPTFE樹脂粒子の水性分散液またはこの水性分散液から得られる粉末状の粒子を用いることができるが、粉末の場合、粒子の電氣的反発によって取扱性がわるくなることがあるので、水性分散液の形態で用いることが好ましい。

【0310】

上記PTFEは、標準比重（SSG）が2.220以下であることが好ましく、2.190以下であることがより好ましい。また、2.140以上であることが好ましく、2.1

50

50以上であることがより好ましい。SSGが2.220を超えると塗膜が脆くなる傾向があり、2.140未満になると熔融粘度が高すぎて粒子同士が融着しにくくなる傾向がある。

【0311】

上記解重合性アクリル樹脂粒子は、前述のとおり、水性分散組成物を塗布乾燥後焼成するとき、PTFE樹脂粒子へのバインダー効果を維持しながら徐々に分解するので、収縮クラックの発生を防止する。したがって、解重合性アクリル樹脂粒子は、PTFE樹脂の熔融温度以下で熔融しておりかつ解重合が始まっており、PTFE樹脂粒子の熔融温度で少なくとも一部は残存し、焼成温度で殆ど分解揮散していることが必要である。

【0312】

乾燥塗膜を加熱すると、まず残存する非イオン性界面活性剤の蒸散または分解揮散と解重合性アクリル樹脂粒子の熱熔融が始まる。非イオン性界面活性剤は少なくとも解重合性アクリル樹脂粒子の熱熔融が完了するまでは残存している必要がある。温度がさらに上がると残存非イオン性界面活性剤の蒸散または分解が完了すると共に熱熔融している解重合性アクリル樹脂の解重合が始まる。かかる解重合性アクリル樹脂の解重合はPTFE樹脂の熔融温度以下の温度から徐々に始まるがPTFE樹脂粒子が熱熔融し始める温度（熔融温度）ではまだ完了せず、さらに温度がPTFE樹脂の熔融温度を超えた焼成温度になって完了する。そのことにより、得られるPTFE樹脂塗膜中に解重合性アクリル樹脂が多量に残存することを避けることができる。この解重合性アクリル樹脂は熱熔融時に粘性を有しており解重合も徐々に進行するため、PTFE樹脂粒子が熔融し融着する際にも急激な収縮は生じず、熱収縮クラックの発生を抑制できる。

【0313】

したがって解重合性アクリル樹脂粒子は、PTFE樹脂の融点以下から解重合が始まるとしてもPTFE樹脂粒子が熔融を開始する温度（熔融温度）までは残存し、焼成（加工）温度では分解揮散するものが好ましい。たとえばPTFE樹脂の熔融温度において5%以上、特に10%以上で少なくとも50%、好ましくは少なくとも20%は残存し、焼成（加工）温度（通常PTFE樹脂の熔融温度を超え415℃までの温度、好ましくは360～400℃）において10%以下、特に5%以下しか残存せず、焼成完了時には実質的に残存しないものが好ましい。この点から、解重合性アクリル樹脂粒子の解重合（分解）温度は、約200℃以上でPTFE樹脂の焼成（加工）温度未満、特にPTFE樹脂の熔融温度以下であることが望ましい。なお、解重合（熱分解）温度がPTFE樹脂の熔融温度を超えかつ分解ガスが多量に発生するアクリル樹脂粒子の場合、得られる塗膜にピンホールなどの塗膜欠陥が生じやすくなる。

【0314】

特に、樹脂の種類に関係なく、300～320℃の温度範囲で約25～50%残存し、330～345℃の温度範囲で約20～10%残存する解重合性アクリル樹脂が収縮クラックの防止作用と着色の防止作用とのバランスから好適であり、この条件を満たす解重合性アクリル樹脂粒子であれば使用できる。

【0315】

解重合性は「Polym. Eng. Sci.」第6巻、273頁（1966年）、「Plast. Massy.」第75巻、48頁（1971年）、「高分子材料の劣化」コロナ社、144頁（1958年）に記載されているように、一般に重合鎖中に分岐が多くなればなるほどC-C結合やC-H結合が弱くなり、酸化分解して解重合しやすくなる。そこで、本開示の解重合性アクリル樹脂粒子としては、メタクリレート樹脂が挙げられ、具体的には、たとえば式（9）： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ （9）（式中、Rは炭素数1～5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基）で示されるメタクリレート系単量体を必須とするメタクリレート系単独重合体または共重合体が好ましくあげられる。メタクリレート系単量体の具体例としては、たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ジメチルプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレートが好ましく採用される。これらのうちガラス転移温度は低くか

10

20

30

40

50

つ解重合性（分解性）が良好な点からブチルメタクリレートを単量体とする解重合性アクリル樹脂が好ましい。

【0316】

また、単独重合体でも安定なエマルションが形成できるのであれば問題ないが、エマルションを安定させる観点から、カルボキシル基かヒドロキシル基を有する単量体などを適宜共単量体として使用してもよい。

【0317】

解重合性アクリル樹脂粒子は、たとえば乳化重合などの方法で製造した微粒子（解重合性アクリル樹脂エマルション）をそのまま使用することができ、その平均粒子径としては0.1～100 μm、特に0.2～1 μmであることが好ましい。平均粒子径が0.1 μm未満のものはマッドクラックを発生しやすい傾向があり、100 μmを超えると塗装が難しくなる傾向がある。

10

【0318】

解重合性アクリル樹脂粒子の配合量は、PTFE樹脂粒子（固形分）100部に対して5～25部、好ましくは7～20部、特に好ましくは10～15部である。5部未満の場合はPTFE樹脂の造膜が困難になり、25部を超えると塗膜に着色が生ずることがある。

【0319】

解重合性アクリル樹脂粒子はエマルションの形態で他の成分と混合することが好ましい。

【0320】

また、エラストマーも粒子状であれば樹脂粒子と同じく本開示の範囲に包含される。

20

【0321】

粒径は、広い範囲から選択されるが、通常コーティング用途であれば、0.1～10 μmの範囲が適当であり、この範囲の樹脂粒子を1種または2種以上使用する。

【0322】

また、上記PTFE樹脂粒子及び上記解重合性アクリル樹脂の他に、ブチルメタクリレート系ウレタンエマルジョンなどのアクリル系樹脂；ウレタンエマルジョンなどのポリウレタン系樹脂；ポリエステルエマルジョンなどのポリエステル系樹脂、ポリエチレンエマルジョンなどのポリオレフィン系樹脂；そのほか、PPS、PAI、PES、PEEKなどの粒子も適用できる。

【0323】

本開示では、前記非イオン性界面活性剤以外に、水との親和性をとり水性分散組成物の分散安定性を図る点から親水性基を有している他の液状有機化合物も併用してもよい。かかる親水性基含有有機化合物としては、高沸点多価アルコールが好ましい。

30

【0324】

高沸点多価アルコールとしては、窒素原子を含まない多価アルコールが、焼成時における熱分解により着色を惹き起こすことが少ないため好ましい。好ましい水酸基の個数は2～3個である。水酸基の数が4個以上のものは室温で固体のものが多い。

【0325】

好適な多価アルコールとしては、たとえばエチレングルコール（沸点：198℃）、1,2-プロパンジオール（188℃）、1,3-プロパンジオール（214℃）、1,2-ブタンジオール（190℃）、1,3-ブタンジオール（208℃）、1,4-ブタンジオール（229℃）、1,5-ペンタンジオール（242℃）、2-ブテン-1,4-ジオール（235℃）、グリセリン（290℃）、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール（295℃）、1,2,6-ヘキサントリオール（178℃/5 mmHg）などの1種または2種以上があげられる。

40

【0326】

また、必要に応じて、高沸点多価アルコール以外の有機溶媒を本開示の効果を損なわない範囲で併用してもよい。そうした有機溶媒としては、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、炭素数9～11の脂肪族炭化水素系溶剤などがあげられる。

【0327】

50

多価アルコールの配合量は、P T F E樹脂粒子（固形分）100部に対して5～18部、好ましくは7～15部、特に好ましくは7～12部である。5部未満の場合はマッドクラックの発生防止効果が弱くなり、18部を超えると塗膜が白濁することがある。

【0328】

水は本開示の第3のP T F E水性分散液の液状媒体として使用し、当該水性分散液の固形分濃度を調整する。水を単独で使用してもよいし、水と水溶性化合物と併用した水性混合溶媒としてもよい。

【0329】

本開示においては、必要に応じて、さらに無機材料などの他の添加剤を配合してもよい。

【0330】

無機材料としては、顔料のほか、雲母粒子、顔料で被覆された雲母粒子、金属フレークまたはこれら2種以上の無機フィラーがあげられる。これらは本開示の効果を損なわない範囲の量で配合される。

【0331】

顔料としては従来より公知の各種顔料が使用でき、たとえば酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどがあげられる。

【0332】

無機フィラーは耐摩耗性向上の機能を付与するものであり、これらのうち雲母が美観を与える点で好ましい。雲母粒子の粒径としては10～100 μm であり、15～50 μm であることが好ましい。粒径が10 μm 未満では耐摩耗性の低下および光輝性が低下する傾向があり、100 μm を超えると非粘着性が低下する傾向がある。顔料で被覆された雲母粒子は、たとえば $\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ などの顔料を焼結蒸着法などにより前記雲母粒子に付着させて得られる。金属フレークとしては、たとえばチタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、錫、鉄、ニッケルなどのフレークがあげられるが、錆にくさの点からチタン、ジルコニウムが好ましい。そのサイズとしては通常塗料に使用されている範囲のサイズのもので使用できる。

【0333】

その他、本開示の第3の水性分散液の効果を損なわないかぎり、種々の公知の添加剤を配合することができる。たとえば、消泡剤、乾燥剤、増粘剤、レベリング剤、ハジキ防止剤などがあげられる。

【0334】

上記消泡剤としては、たとえばトルエン、キシレン、炭素数9～11の炭化水素系などの非極性溶剤、シリコンオイルなどがあげられる。

【0335】

上記乾燥剤としては、たとえば酸化コバルトなどがあげられる。

【0336】

上記増粘剤としては、たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシ化ビニルポリマーなどがあげられる。

【0337】

本開示の第3のP T F E水性分散液は、55℃における粘度が50 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。本開示の第3のP T F E水性分散液は、55℃における粘度が50 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることによって、繊維基材への含浸加工分野等の高温で使用される用途に特に好適である。含浸加工では、焼成工程が必要となるため環境的に高温になりやすい。本開示の第2のP T F E水性分散液は、高温環境下でも繊維基材への浸透性が良く、均一に含浸することができる。55℃における粘度は、45 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、40 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが更に好ましく、35 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが更に好ましい。また、55℃における粘度の下限は特に限定されないが、例えば、10 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上であってよい。

【0338】

本開示の第3のP T F E水性分散液は、比率〔55℃における粘度／25℃における粘度

10

20

30

40

50

〕が、4.00以下であることが好ましい。本開示の第2のPTFE水性分散液は、繊維基材への含浸加工用途に特に好適である。含浸加工では、焼成工程があるため環境的に高温になりやすい。含浸加工時の繊維基材へのPTFE付着量は、水性分散液の粘度に左右されやすいため、粘度－温度依存性の低い水性分散液が要求される。本開示の第1のPTFE水性分散液は、上記比率が4.00以下であることによって、粘度－温度依存性が低く、品質上安定しているという点で優れている。

上記観点から、比率〔55℃における粘度／25℃における粘度〕は、3.00以下がより好ましく、2.00以下が更に好ましく、1.50以下が更に好ましく、1.20以下が殊更に好ましく、1.10以下が特に好ましく、1.00以下が殊更特に好ましい。

【0339】

上記25℃における粘度は、B型回転粘度計を用い、後述の実施例に示す条件で測定した値である。また、55℃の粘度は、液温を55℃に上昇させて60分間保持したのち、25℃における粘度測定と同条件で測定した値である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用する。

【0340】

本開示の第3のPTFE水性分散液は、粘度温度遷移〔VTT〕が55℃超であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましい。55℃超であることによって、25℃と55℃での加工条件を変更する必要がないという技術的意義がある。

VTTは、PTFE水性分散液の粘度－温度依存性を表す。VTTは、PTFE水性分散液を25℃、35℃、45℃、55℃において、各温度に上昇させて60分間保持したのち、B型回転粘度計を用い、後述の実施例に示す条件で測定することにより得られる。VTT点は、25℃で測定した時と同じ値に粘度が再度達する温度である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用する。

【0341】

本開示の第3のPTFE水性分散液は、PTFEの固形分濃度が50～70質量%であることが好ましい。上記固形分濃度は、55質量%以上がより好ましく、57質量%以上が更に好ましい。また、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。PTFEの固形分濃度が上記範囲であっても、本開示の第3の水性分散液は、55℃における粘度を50mPa・s以下にすることが可能である。

【0342】

また、本開示の第3のPTFE水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本開示の組成物において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、PTFE水性分散液に対する含フッ素界面活性剤含有量が1.0ppm以下であることを意味する。

本開示の第3のPTFE水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないにも関わらず、高温での粘度を低くし、高温での機械的安定性を優れたものとすることができる。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは700ppb以下であり、より好ましくは600ppb以下であり、更に好ましくは500ppb以下である。

本開示の第3のPTFE水性分散液における含フッ素界面活性剤の含有量は、本開示の第1のPTFE水性分散液で述べた方法と同様の方法で測定できる。

【0343】

本開示の第3のPTFE水性分散液が含フッ素界面活性剤を用いた重合で得られたものである場合、重合上がりのPTFE水性分散液に、非イオン性界面活性剤を加え、濃縮すること等によって含フッ素界面活性剤量を上記範囲にすることができる。上記含フッ素界面活性剤は、本開示の第1のPTFE水性分散液で述べた含フッ素アニオン界面活性剤等が挙げられる。

【0344】

本開示の第3のPTFE水性分散液の調製は、本開示の第1のPTFE水性分散液で述べ

10

20

30

40

50

た方法を採用できる。

【0345】

本開示の第3のPTFE水性分散液は、コーティング用、たとえば各種塗料、特に上塗り用塗料として有用である。塗装方法としては従来と同様な各種の塗装方法が採用できる。たとえばディッピング法、スプレー法、ロールコート法、ドクターブレード法、フローコート法などがあげられる。

【0346】

本開示の第3のPTFE水性分散液は基材に直接塗装してもよいが、密着性を向上させるために、プライマー層を設けてその上塗り層として形成することが望ましい。基材としては特に限定されないが、たとえば各種金属、ホーロー、ガラス、各種セラミックスが採用でき、また密着性を高めるために表面をサンドブラスト法などで粗面化することが好ましい。

10

【0347】

基材に塗布された組成物について乾燥される。本開示の第3のPTFE水性分散液はこの乾燥の段階でマッドクラックを生じない点に特徴がある。乾燥は通常の条件でよく、たとえば室温～80℃、好ましくは80～100℃にて5分間～1時間実施すれば、指触乾燥に達する。

【0348】

焼付け型の塗料、たとえばフッ素樹脂塗料の場合、乾燥した塗膜は焼成（加工）される。解重合性アクリル樹脂を配合したときは、フッ素樹脂粒子が熔融し融着するまでの間バインダーとして機能しているので、この焼成段階での熱収縮によるクラックの発生を防止できる。焼成（加工）温度および時間はPTFE樹脂の種類や熔融温度などによって異なるが、PTFE樹脂の熔融温度以上、通常360～415℃にて5～30分間行なう。360～380℃にて10～30分間が好ましい。

20

【0349】

プライマー層を設ける場合は、プライマー層を塗布、乾燥、焼成した後に本開示の組成物を塗布、乾燥、焼成する方法（2コート2ベーク法）でもよいし、プライマー層を塗布、乾燥した後に本開示の組成物を塗布、乾燥し、両者を同時に焼成する方法（2コート1ベーク法）でもよい。

【0350】

本開示の第3のPTFE水性分散液によれば、1回の塗装で熔融塗膜の膜厚が30μm以上の厚膜の塗膜が得られる。上限は特に限定されないが、余りにも厚すぎると塗膜内に各種の分解残渣が残ってしまい着色の原因となるため、100μm以下である。

30

【0351】

本開示の第3のPTFE水性分散液は、たとえば金属調理器具、特にフライパンの塗装に最も有用であるが、この組成物は耐腐食性を必要とするその他の製品を塗装するためにも使用され得る。他の製品とは、たとえばベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレイ、雪かきシャベル、すき、シュート、コンベア、ロール、金型、ダイス、のこぎり、やすり、きりのような工具、包丁、はさみ、ホッパー、その他の工業用コンテナ（特に半導体工業用）および鋳型があげられる。

40

【0352】

本開示はまた、本開示の第3のPTFE水性分散液を塗布して得られた塗膜を有する塗装物品にも関する。上記塗膜は、従来公知の方法により製造することができ、基材に本開示の水性分散液を塗布して得ることができる。上記基材の材料としては特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス、銅等の金属単体及びこれらの合金類等の金属；ホーロー、ガラス、セラミック等の非金属無機材料等が挙げられる。上記合金類としては、ステンレス等が挙げられる。上記基材の材料としては、金属が好ましく、アルミニウム又はステンレスがより好ましい。

また、上記塗膜の膜厚は、30μm以上であることが好ましく、余りにも厚すぎると塗膜

50

内に各種の分解残渣が残ってしまい着色の原因となるため、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0353】

上記塗装物品は、プライマー層が設けられたものであってもよい。

【0354】

上記塗装物品の用途としては、金属調理器具（特にフライパン）、ベアリング、バルブ、電線、金属箔、ボイラー、パイプ、船底、オープン内張り、アイロン底板、パン焼き型、炊飯器、グリル鍋、電気ポット、製氷トレイ、雪かきシャベル、すき、シュート、コンベア、ロール、金型、ダイス、のこぎり、やすり、きりのような工具、包丁、はさみ、ホッパー、その他の工業用コンテナ（特に半導体工業用）および鋳型等が挙げられる。

10

【実施例】

【0355】

次に本開示を実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0356】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

（１） 平均一次粒子径

PTFE水性分散液を水で固形分濃度が $0.15\text{ }\%$ になるまで希釈し、得られた希釈水性分散液の単位長さに対する 550 nm の投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真により定方向径を測定して決定した数基準長さ平均一次粒子径とを測定して、検量線を作成した。この検量線を用いて、各試料の 550 nm の投射光の実測透過率から平均一次粒子径を決定した。

20

【0357】

（２） 固形分濃度（P）

試料約 1 g （ $X\text{ g}$ ）を直径 5 cm のアルミカップにとり、 110°C 、 30 分 で乾燥し、更に 300°C 、 30 分 乾燥した加熱残分（ $Z\text{ g}$ ）に基づき、式： $P = Z / X \times 100$ （質量％）にて決定した。

【0358】

（３） 標準比重（SSG）

ASTM D4895-89に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D-792に準拠した水置換法により測定した。

30

【0359】

（４） 変性モノマーの含有量

HFP含有量は、PTFE粉末をプレス成形することで薄膜ディスクを作成し、薄膜ディスクをFT-IR測定した赤外線吸光度から、 982 cm^{-1} における吸光度/ 935 cm^{-1} における吸光度の比に 0.3 を乗じて求めた。

PPVE含有量は、PTFE粉末をプレス成形することで薄膜ディスクを作成し、薄膜ディスクをFT-IR測定した赤外線吸光度から、 995 cm^{-1} における吸光度/ 935 cm^{-1} における吸光度の比に 0.14 を乗じて求めた。

【0360】

40

（５） 含フッ素界面活性剤濃度

水性分散液の固形分を測定し、PTFE固形分 1.5 g に相当する量の水性分散液を 100 mL スクリー管に秤量した。その後、水性分散液中に含まれている水と合わせ、抽出溶媒が 37 g の水／メタノール＝ $10/90$ 質量％となるように水とメタノールを加え、凝析するまでよく振とうした。液相を抜き出して 4000 rpm で 1 時間 遠心分離を行い、上澄み液を抽出した。

抽出液中の含フッ素界面活性剤について、液体クロマトグラフ質量分析計（Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD）を用いて測定を行った。測定機器構成とLC-MS測定条件を表1に示す。

【0361】

50

【表 1】

LC部	
装置	Water社製Acquity UPLC
カラム	Water社製Acquity UPLC BEH C18 1.7mm (2.1×50mm)
移動相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5min A:B=10:90 1.5→8.5min A:B=10:90→A:B=90:10 Linear gradient 8.5→0min A:B=90:10
流量	0.4mL/min
カラム温度	40℃
試料注入量	5μL
MS部	
装置	TQ Detector
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring) Electrospray ionization
イオン化法	ネガティブモード

10

【0362】

含フッ素界面活性剤濃度算出に用いた検量線は以下の条件により求めた。

1 ng/mL ~ 100 ng/mL の濃度既知の含フッ素界面活性剤のメタノール標準溶液を5水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計（Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD）を用いて測定を行った。それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、下記関係式（3）により a、b を求めた。

20

$$A = a \times X + b \quad (3)$$

A：含フッ素界面活性剤のピーク面積

X：含フッ素界面活性剤の濃度（ng/mL）

定量下限は100 ppbである。

【0363】

（6）非イオン性界面活性剤の含有量（N）

試料約1 g（X g）を直径5 cmのアルミカップにとり、110℃にて30分で加熱した加熱残分（Y g）、更に、得られた加熱残分（Y g）を300℃にて30分加熱した加熱残分（Z g）より、式： $N = [(Y - Z) / X] \times 100$ （質量%）から算出した量より安定剤を差し引いた量を非イオン性界面活性剤の含有量とした。安定剤は調製時に添加した量に基づき算出した。

30

【0364】

（7）機械的安定性

直径67 mm、内容積300 mLのプラスチックカップにPTFE水性分散液100 gを入れ、60℃の水槽に漬け、直径50 mmの攪拌翼（図1）を、プラスチックカップの底面から攪拌翼の中心（図1（b）の軸方向において、攪拌翼の下端から6 mmの位置）までの高さが20 mmとなるようにセットして、3000 rpmで回転させ、PTFE水性分散液が凝集するか固化して飛び散るまでの時間を、安定性保持時間として測定した。

40

【0365】

（8）粘度

B型回転粘度計（東機産業社製、ローターNo. 2）を用い、回転数60 rpm、測定時間120秒の条件で、25℃における粘度を測定した。また、55℃の粘度は、液温を55℃に上昇させて60分間保持したのち、25℃における粘度測定と同条件で測定した。なお、80 mPa・s 以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用した。

【0366】

（9）pH

ガラス電極（堀場製作所社製）を用い、JIS K6893に準拠して、25℃における

50

pHを測定した。

(10) 粘度温度遷移 (VTT)

VTTは、PTFE水性分散液を25℃、35℃、45℃、55℃において、各温度に上昇させて60分間保持したのち、B型回転粘度計（東機産業社製、ローターNo. 2）を用い、回転数60rpm、測定時間120秒の条件で、粘度を測定することにより得た。VTT点は、25℃で測定した時と同じ値に粘度が再度達する温度である。なお、80mPa・s以上の場合、粘度測定において測定時間とともに粘度上昇現象が起きるため、測定開始5分後、10分後の粘度を測定し、その平均値を採用した。

(11) 1分子あたりの平均メチル基数

PTFE水性分散液に等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を¹H-NMRにて測定して求めた。

10

(12) リダクションレシオ1500における押し出し圧力

PTFE粉末100質量部（60g）に対して押出助剤として炭化水素油（商品名：アイソパーG、エクソン化学社製）を20.5質量部（12.3g）添加し、室温（25±1℃）で1時間熟成し、内径25.4mmのシリンダー付き押出ダイ（リダクションレシオ1500）でペースト押出成形を実施する。押出後半において、圧力が平衡状態になる部分の圧力をシリンダー断面積で除した値を、リダクションレシオ1500における押し出し圧力とした。

【0367】

実施例及び比較例で用いた界面活性剤の平均的分子構造を下記に示す。

20

界面活性剤（a）：ターゲットールTMN-100X

C₁₂H₂₅O（CH₂CH₂O）₁₀H（1分子あたりの平均メチル基数5.0）、HLB14.00、曇点65℃

界面活性剤（b）：ターゲットールTMN-10

C₁₂H₂₅O（CH₂CH₂O）₁₁H（1分子あたりの平均メチル基数5.0）、HLB14.40、曇点76℃

なお、ターゲットールTMN-100XはターゲットールTMN-6とターゲットールTMN-10との混合物であり、組成比は下記の通りである。

TMN-6：TMN-10=30：70（重量比）

TMN-6の構造式

30

C₁₂H₂₅O（CH₂CH₂O）₈H（1分子あたりの平均メチル基数5.0）、HLB13.10、曇点36℃

界面活性剤（c）：

C₁₃H₂₇O（CH₂CH₂O）₈H（1分子あたりの平均メチル基数4.0）、HLB13.30、曇点60℃

界面活性剤（d）：

C₁₃H₂₇O（CH₂CH₂O）₁₀H（1分子あたりの平均メチル基数4.0）、HLB13.80、曇点71℃

【0368】

合成例1

40

1Lオートクレーブを窒素にて置換した後、脱水したテトラメチル尿素16.5gおよびジエチレングルコールジメチルエーテル220gを仕込み、冷却した。フッ化カルボニル38.5gを仕込み、次いでヘキサフルオロプロピレンオキサイド100gを導入して攪拌した。その後、フッ化カルボニル38.5g及びヘキサフルオロプロピレンオキサイド100gを追加で仕込んだ。その後、さらにフッ化カルボニル及びヘキサフルオロプロピレンオキサイドを同量の仕込みを行った。反応終了後、反応混合液を取り出して、分液して下層の反応生成物を得た。

【0369】

6Lオートクレーブにテトラグライム1000ml、CsF（75g）を入れ、オートクレーブ内を窒素で置換した。その後、オートクレーブを冷却し、上記で得られた反応生成

50

物を2100g仕込み、ヘキサフルオロプロピレンオキシドをオートクレーブに導入して反応を開始した。最終的に、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを1510g仕込んだ。その後、内容物を抜き出し、分液ロートにより上層と下層を分離した。上層は1320g、下層は3290gであった。下層を精留した。

【0370】

次に、下層を精留して得られた物1000gに純水1000gを加えて加水分解を行った。その後、分液ロートで分液して有機層（下層）を回収した。回収した有機層（下層）は硫酸水を用いて洗浄した。洗浄した有機層を単蒸留して蒸留物を得た。さらに、28wt%アンモニア水溶液76gと純水600gを混合した水溶液に、500gの上記で得られた蒸留物を滴下した。滴下終了後、28wt%アンモニア水溶液を加えてpHが7になるように調整した。これを凍結乾燥することで白色固体を得た。

10

【0371】

製造例1

内容量6Lの攪拌機付きSUS製反応器に、3540gの脱イオン水、94gのパラフィンワックス、含フッ素界面活性剤として、5.4gの合成例1で得られた白色固体を入れた。次いで反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFEでパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に0.78gのパーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE）をTFEで圧入した。開始剤として20gの脱イオン水に溶解した250.6mgのジコハク酸パーオキシド（DSP）、および20gの脱イオン水に溶解した10.7mgの過硫酸アンモニウム（APS）を反応器に注入し、反応器を0.90MPaGの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。反応器にTFEを加えて圧力を0.90MPaG一定となるように保った。反応で消費したTFEが1380gに達した時点で1.0gのメタノールを反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費したTFEが1534gに達した時点でTFEの供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。パラフィンワックスを取り除いて、PTFE水性分散液1-1を得た。

20

【0372】

得られた水性分散液1-1の固形分濃度は30.0質量%、平均一次粒子径は254nmであった。得られたPTFE水性分散液1-1を脱イオン水で固形分濃度を約13質量%に希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を150℃で18時間乾燥し、PTFE粉末を得た。得られたPTFE粉末の標準比重は、2.174、PPVE含有量は0.046質量%であった。リダクションレシオ1500における押出し圧力は42.1MPaであった。

30

【0373】

水性分散液1-1に非イオン性界面活性剤として界面活性剤（a）を加え、非イオン性界面活性剤濃度をPTFE100質量部に対し10質量部とした分散液を調製した。引き続き、直径20mmのカラムに、OH型の陰イオン交換樹脂（商品名アンバーゼットAMJ4002、ローム・アンド・ハース社製）を250ml充填し、上記分散液をSV=1で通液した。更に、通液し得られた水性分散液に界面活性剤（a）をPTFE100質量部に対し20質量部になるように加え、65℃にて3時間保持し、上澄相と濃縮相とに分離した。濃縮相を回収し、PTFE水性分散液1-2を得た。

40

【0374】

得られたPTFE水性分散液1-2は、固形分濃度が71.5質量%、非イオン性界面活性剤の含有量がPTFEに対し2.7質量%、含フッ素界面活性剤濃度はPTFE水性分散液に対して480ppbであった。

【0375】

製造例2

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COOH}$ を合成例1で得られた白色固体に変えた以外は、国際公開第2015/116754号の実施例2に準拠して重合を行ない、P

50

T F E 水性分散液 2-1 を得た。得られた P T F E 水性分散液 2-1 の平均一次粒子は 250 nm であった。得られた P T F E 水性分散液 2-1 を脱イオン水で固形分濃度を約 10% に希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を 150℃ で 18 時間乾燥し、P T F E 粉末を得た。得られた P T F E 粉末の標準比重は 2.205、H F P 含有量は、0.010 質量% であった。

【0376】

得られた P T F E 水性分散液 2-1 を用いて、製造例 1 と同様に、イオン交換処理および濃縮を行ない、P T F E 水性分散液 2-2 を得た。得られた P T F E 水性分散液 2-2 は、固形分濃度が 69.5 質量%、非イオン性界面活性剤の含有量が P T F E に対し 2.9 質量% であった。

【0377】

製造例 3

国際公開第 2006/127317 号の実施例 1 に準拠して重合を行ない、P T F E 水性分散液 3-1 を得た。但し、以下の点を変更した。

含フッ素界面活性剤として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 3.24 部を合成例 1 で得られた白色固体 2.03 部に変更した。なお、重合の途中に含フッ素界面活性剤を追加仕込みしなかった。

また、A P S およびメタノールの溶液を追加するタイミングを、T F E の仕込量 88.1 部から 62.4 部に変更した。

更に、T F E の仕込みを停止するタイミングを、T F E 96.9 部から 69.4 部に変更した。

P T F E 水性分散液 3-1 の平均一次粒子径は 285 nm であった。

さらに、P T F E 水性分散液 3-1 を脱イオン水で固形分濃度を約 10% に希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を 150℃ で 18 時間乾燥し、P T F E 粉末を得た。得られた P T F E 粉末の標準比重は 2.241 であった。

【0378】

得られた P T F E 水性分散液 3-1 を用いて、製造例 1 と同様に、イオン交換処理および濃縮を行ない P T F E 水性分散液 3-2 を得た。得られた P T F E 水性分散液 3-2 は、固形分濃度が 70.9 質量%、非イオン性界面活性剤の含有量が P T F E に対し 2.9 質量% であった。

【0379】

実施例 1

製造例 1 で得られた P T F E 水性分散液 1-2 に、界面活性剤 (a) を P T F E に対して 4.0 質量% になるように追加し、さらに、界面活性剤 (b) を P T F E に対して 2.0 質量%、ラウリル硫酸アンモニウムを P T F E に対して 500 ppm 添加し、さらに脱イオン水およびアンモニア水を加えた。得られた P T F E 水性分散液 1-3 の固形分濃度 (質量%) および P T F E に対する各成分の含有量 (質量%) を表 2 に示す。

この P T F E 水性分散液 1-3 について、上記の方法で pH および粘度を測定し、機械的安定性試験を行った。結果を表 2 に示す。また、得られた P T F E 水性分散液 1-3 に等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、抽出液を ¹H-NMR にて測定したところ、平均オキシアルキレン単位数は 10.4 であった。

【0380】

実施例 2 ~ 7

P T F E 水性分散液 1-2 に添加する化合物を表 2 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様に P T F E 水性分散液を得、同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【0381】

比較例 1

製造例 1 で得られた P T F E 水性分散液 1-2 に、界面活性剤 (a) を P T F E に対して 5.5 質量% になるように追加し、ラウリル硫酸アンモニウムを P T F E に対して 1000 ppm 添加し、さらに、消泡剤としてアセチレン系消泡剤 (商品名サーフィノール 44

10

20

30

40

50

0、エアープロダクツ社製)をPTFEに対して0.5質量%になるように追加した。それ以外は実施例1と同様にしてPTFE水性分散液を得、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0382】

比較例2

製造例2で得られたPTFE水性分散液2-2に、界面活性剤(a)をPTFEに対して6.0質量%になるように追加し、ラウリル硫酸アンモニウムをPTFEに対して1000ppm添加し、さらに脱イオン水およびアンモニア水を加えた。それ以外は実施例1と同様にしてPTFE水性分散液を得、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0383】

比較例3

製造例3で得られたPTFE水性分散液3-2を用いて、比較例2と同様な処理を行った。結果を表3に示す。

【0384】

比較例4

製造例1で得られたPTFE水性分散液1-2を用いて、比較例2と同様な処理を行った。結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

【表 2】

PTFE	変性モノマー			単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	
PTFE水性分散液	主な成分の含有量	非イオン性界面活性剤	(a)	質量%/PTFE	4.0	4.0	3.0	5.0	4.0	4.0	4.0	
			(b)	質量%/PTFE	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	
		アニオン	ラウリル硫酸アンモニウム	ppm/PTFE	500	250	250	1000	-	-	500	
			デカン酸	ppm/PTFE	-	-	-	-	-	500	250	-
			添加剤	質量%/PTFE水性分散液	-	-	-	-	-	-	-	0.05
	HLB値			-	14.13	14.13	14.20	14.07	14.13	14.13	14.13	
	平均オキシアルキレン単位数			-	10.4	10.4	10.6	10.3	10.4	10.4	10.4	
	固形分濃度			質量%	58.1	58.0	58.0	58.1	58.1	58.1	58.1	
	非イオン性界面活性剤量			質量%/PTFE	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
	物性	pH			-	10.3	10.4	10.4	10.2	10.0	10.2	10.3
粘度		25℃		mPa・s	19.2	17.5	18.2	19.5	17.9	17.0	19.3	
		55℃		mPa・s	15.2	16.0	11.9	19.2	15.3	17.0	15.0	
		比率 = (55℃の粘度) / (25℃粘度)		-	0.79	0.91	0.65	0.98	0.85	1.00	0.78	
機械的安定性	VTT			-	>55℃	>55℃	>55℃	>55℃	>55℃	>55℃	>55℃	
60℃における安定性保持時間				分	63	60	55	68	53	55	60	

10

20

30

40

50

【表 3】

			単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
PTFE	変性モノマー	非イオン性界面活性剤	-	PPVE	HFP	-	PPVE
			質量%/PTFE	5.5	6.0	6.0	6.0
			質量%/PTFE	-	-	-	-
			ppm/PTFE	1000	1000	1000	-
PTFE水性分散液	主な成分の含有量	アニオン	ppm/PTFE	-	-	-	-
			質量%/PTFE	0.5	-	-	-
			HLB値	14.00	14.00	14.00	14.00
			平均オキシアルキレン単位数	10.1	10.1	10.1	10.1
	非イオン性界面活性剤量	固形分濃度	質量%	58.1	58.0	58.1	58.0
			質量%/PTFE	5.5	6.0	6.0	6.0
			pH	10.2	10.0	10.0	10.9
			25℃	19.0	18.7	19.4	210.7
物性	粘度	比率 = (55℃の粘度) / (25℃の粘度)	mPa・s	144.1	79.9	72.5	231.6
			-	7.58	4.27	3.74	1.10
			VTT	45℃	55℃	55℃	55℃
			60℃における安定性保持時間	64	16	37	56
機械的安定性			分				

【0385】

比較例 1 ～ 4 に対して実施例 1 ～ 7 の 55℃における粘度は著しく低下し、VTT は 55℃を超えたことから、高温での粘度上昇が抑制された。

また、比較例 1 ～ 4 に対して実施例 1 ～ 7 の 60℃における安定性保持時間は、著しく長くなったことから、機械的安定性は改善された。

【0386】

製造例 4

内容量 6 L の攪拌機付き SUS 製反応器に、3580 g の脱イオン水、160 g のパラフィンワックス、含フッ素界面活性剤として、4.7 g の合成例 1 で得られた白色固体を入

れた。次いで反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFEでパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に6.5gのPPVEをTFEで圧入した。開始剤として20gの脱イオン水に溶解した50mgのAPSを反応器に注入し、圧力を1.5MPaとした。圧力1.5MPa一定となるようにTFEを加えた。反応で消費したTFEが1466gに達した時点で0.5gのメタノールを反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費したTFEが1543gに達した時点でTFEの供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後に、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。パラフィンワックスを取り除いて、PTFE水性分散液4-1を得た。

【0387】

得られた水性分散液4-1の固形分濃度は30.0質量%、平均一次粒子径は272nmであった。得られたPTFE水性分散液4-1を脱イオン水で固形分濃度を約10質量%に希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を150℃で18時間乾燥し、PTFE粉末を得た。得られたPTFE粉末の標準比重は、2.167、PPVE含有量は0.28質量%であった。リダクションレシオ1500における押出し圧力は58.9MPaであった。

【0388】

製造例5

反応で消費したTFEが1466gに達した時点でメタノールを反応器に注入せず、引き続き反応を行った点を除いて、製造例4と同様にして、PTFE水性分散液5-1を得た。

【0389】

得られたPTFE水性分散液5-1の固形分濃度は30.0質量%、平均一次粒子径は270nmであった。得られたPTFE水性分散液5-1から、製造例4と同様にして、PTFE粉末を得た。得られたPTFE粉末の標準比重は、2.163、PPVE含有量は0.28質量%であった。リダクションレシオ1500における押出し圧力は、100MPaを超えたため測定を中断した。

【0390】

実施例8

水性分散液4-1に非イオン性界面活性剤として界面活性剤(c)を加え、非イオン性界面活性剤濃度をPTFE100質量部に対し10質量部とした分散液を調製した。引き続き、直径20mmのカラムに、OH型の陰イオン交換樹脂(商品名アンバーゼットAMJ4002、ローム・アンド・ハース社製)を250ml充填し、上記分散液をSV=1で通液した。更に、通液し得られた水性分散液に界面活性剤(c)をPTFE100質量部に対し16質量部になるように加え、65℃にて3時間保持し、上澄相と濃縮相とに分離した。濃縮相を回収し、PTFE水性分散液4-2を得た。

【0391】

得られたPTFE水性分散液4-2は、固形分濃度が68.3質量%、非イオン性界面活性剤の含有量がPTFEに対し2.7質量%、含フッ素界面活性剤濃度はPTFE水性分散液に対して420ppbであった。

得られたPTFE水性分散液4-2に、界面活性剤(d)をPTFEに対して5.0質量%になるように追加し、ラウリル硫酸アンモニウムをPTFEに対して500ppm添加し、さらに脱イオン水およびアンモニア水を加え、PTFE水性分散液4-3を得た。

得られたPTFE水性分散液4-3は、固形分濃度62.9質量%、非イオン性界面活性剤の含有量は、PTFEに対して、5.0質量%であった。実施例1と同様に評価した。ただし、安定性保持時間については、固形分濃度を60.0質量%に希釈して測定した。結果を表4に示す。

【0392】

比較例5

PTFE水性分散液4-1をPTFE水性分散液5-1に代えたことを除いて、実施例8と同様にしてPTFE水性分散液5-2、及びPTFE水性分散液5-3を得た。

【0393】

得られたPTFE水性分散液5-2は、固形分濃度が68.3質量%、非イオン性界面活性剤の含有量がPTFEに対し2.7質量%、含フッ素界面活性剤濃度はPTFE水性分散液に対して430ppbであった。

得られたPTFE水性分散液5-3は、固形分濃度62.9質量%、非イオン性界面活性剤の含有量は、PTFEに対して、5.0質量%であった。実施例1と同様に評価した。ただし、安定性保持時間については、固形分濃度を60.0質量%に希釈して測定した。結果を表4に示す。

【0394】

【表4】

	単位	実施例8	比較例5
PTFE	-	PPVE	PPVE
PTFE水性分散液	変性モノマー		
	主成分の含有量		
	非イオン性界面活性剤	(c)	2.7
	アニオン	(d)	2.3
	ラウリル硫酸アンモニウム	500	500
物性	HLB値	13.53	13.53
	固形分濃度	62.9	62.9
	非イオン性界面活性剤量	5.0	5.0
	pH	9.5	9.5
	25℃	29.9	30.2
機械的安定性	55℃	48.3	85.3
	粘度		
	比率 = (55℃の粘度) / (25℃粘度)	1.62	2.82
	VTT	55℃	45℃
60℃における安定性保持時間		31	18

10

20

30

40

50

【 0 3 9 5 】

比較例 5 に対して実施例 8 の 5 5 °C における粘度は著しく低下し、V T T は 5 5 °C 以上となったことから、高温での粘度上昇が抑制された。

また、比較例 5 に対して実施例 8 の 6 0 °C における安定性保持時間は、著しく長くなったことから、機械的安定性は改善された。

【 0 3 9 6 】

実施例 9

つぎに示す各成分を記載の順序で混合した。

(A) 実施例 1 で得られた P T F E 水性分散液 1 - 3 8 0 . 7 部

(B) グリセリン 4 . 7 部

(C) 解重合性アクリル樹脂粒子エマルジョン (ブチルメタクリレート系樹脂。平均粒子径 0 . 3 μm、固形分濃度 4 0 %) 1 1 . 7 部

(D) 非イオン性界面活性剤 (ポリオキシエチレントリデシルエーテル、日本油脂 (株) 製のディスパノール T O C (5 0 % 水溶液) 4 . 7 部

(その他) 増粘剤 (ラウリル硫酸ナトリウムの 2 5 % 水溶液) 1 . 9 部

(E) 水 0 . 5 部

得られたコーティング用水性分散組成物について、つぎの性質を調べた。結果を表 5 に示す。

【 0 3 9 7 】

(貯蔵安定性)

コーティング用水性分散組成物 5 0 0 g をポリエチレン製のビンに入れ、4 0 °C の恒温槽内で 1 ヶ月間放置し、再分散性で評価した。評価は、1 5 0 メッシュの金網を用い、全てが通過したものを○、金網上に残存物があるものを×とした。ついで、得られたコーティング用水性分散組成物をノンプラсталミニウム板にスプレー法により塗布し、8 0 °C にて 1 5 分間乾燥した。得られた乾燥塗膜表面を光学顕微鏡で観察し、マッドクラックの発生の有無を調べたところ、マッドクラックは発生していなかった。ついで乾燥塗膜を 3 8 0 °C の温度で 2 0 分間焼成して熔融塗膜を形成した。この塗膜につき、つぎの塗膜物性を調べた。

(塗膜外観)

光学顕微鏡により塗膜表面を観察した。

(鉛筆硬度)

J I S K 5 6 0 0 の記載の方法に従って、2 5 °C で評価した。

(クラック限界膜厚)

膜厚を種々変更し、クラックが発生し始める膜厚をクラック限界膜厚とした。

(着色)

塗膜を目視で観察した。

(アルキルフェノール含量)

液体クロマトグラフィー法で分析する (カラム: A S A H I P A C G S - 3 1 0、溶離液: アセトニトリル / 水 = 5 0 / 5 0 容量比、流量: 1 . 2 m l / m i n、カラム温度: 2 5 ~ 2 8 °C、検出: U V (2 3 0 n m))。検出されない場合を○、検出された場合を×とした。

(ガン詰まり)

岩田スプレイガン W 8 8 (ノズル径 1 . 5 m m) において 9 . 8 N (5 k g f)、塗出量バルブ 1 回転戻し、パターンバルブ全閉のセッティングで、トリガー開閉断続的な塗装を回行ない、ガンより塗料が出なくなる回数を数えた。

(白斑)

岩田スプレイガン W 8 8 (ノズル径 1 . 5 m m) において 9 . 8 N (5 k g f)、塗出量バルブ 1 回転戻し、パターンバルブ全閉のセッティングで、2 0 c m × 6 0 c m の黒クラフト紙 1 0 枚にトリガー開閉断続的な塗装を行ない、目視にて、白斑が発生するショット回数を数えた。

【0398】

実施例10

実施例9における実施例1のPTFE水性分散液1-3を、実施例8で得られたPTFE水分散液4-3に代え、表5に示す組成にて混合し、コーティング用水性分散組成物を得た。実施例9と同様にして測定した。結果を表5に示す。

【0399】

比較例6

実施例9における実施例1のPTFE水性分散液1-3を比較例5で得られたPTFE水分散液5-3に代え、表5に示す組成にて混合し、コーティング用水性分散組成物を得た。実施例9と同様にして測定した。結果を表5に示す。

【表5】

		実施例9	実施例10	比較例6
組成物組成				
PTFE水性分散液1-3 (実施例1の組成物, 固形分58.1%)	重量部	80.7		
PTFE水性分散液4-3 (実施例8の組成物, 固形分62.9%)	重量部		74.5	
PTFE水性分散液5-3 (比較例5の組成物, 固形分62.9%)	重量部			74.5
グリセリン	重量部	4.7	4.7	4.7
解重合性アクリル樹脂 (固形分40%水溶液)	重量部	11.7	11.7	11.7
デイスパールTOC (50%水溶液)	重量部	4.7	4.7	4.7
増粘剤	重量部	1.9	1.9	1.9
水	重量部	0.5	6.6	6.6
合計	重量部	104.1	104.1	104.1
組成物物性				
固形分濃度	質量%	45.0	45.0	45.0
粘度 (25℃)	mPa・s	283	287	290
pH	-	8.8	8.8	8.9
貯蔵安定性 (40℃×1ヶ月の再分散性)		○	○	○
塗膜物性				
マッドクラックの発生		無	無	無
鉛筆硬度 (25℃)		2H	2H	2H
焼成後の塗膜外観		異常なし	異常なし	異常なし
クラック限界膜厚	μm	40	40	40
着色		無	無	無
ガン詰まり発生までのショット回数	回	>300	>300	160
白班発生までのショット回数	回	200	190	110

10

20

30

40

50

【0400】

比較例6に対して実施例9及び実施例10は、ガン詰まり発生までのショット回数、及び白斑発生までのショット回数が著しく増加したことから、機械的安定性は改善された。

【0401】

実施例11

つぎに示す各成分を記載の順序で混合した。

(A) 実施例1で得られたPTFE水性分散液1-3 80.6部

(B) 解重合性アクリル樹脂粒子エマルジョン（比重約1.1、ブチルメタクリレート系樹脂、平均粒子径0.6μm、固形分濃度40%） 14.1部

(C) 非イオン性界面活性剤（比重約1.0）

非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレントリデシルエーテル、日本油脂（株）製のディスパノールTOC（50%水溶液）） 8.8部

(D) その他添加剤

グリセリン 3.5部

炭化水素系溶剤 1.4部

水 3.2部

得られた樹脂水性分散組成物について、性質を調べた。結果を表6に示す。

【0402】

実施例12

実施例11における実施例1のPTFE水性分散液1-3を、実施例8で得られたPTFE水分散液4-3に代え、表6に示す組成で混合した。得られた樹脂水性分散組成物について、性質を調べた。結果を表6に示す。

【0403】

比較例7

実施例11における実施例1のPTFE水性分散液1-3を、比較例5で得られたPTFE水分散液5-3に代え、表6に示す組成で混合した。得られた樹脂水性分散組成物について、性質を調べた。結果を表6に示す。

10

20

30

40

50

【表 6】

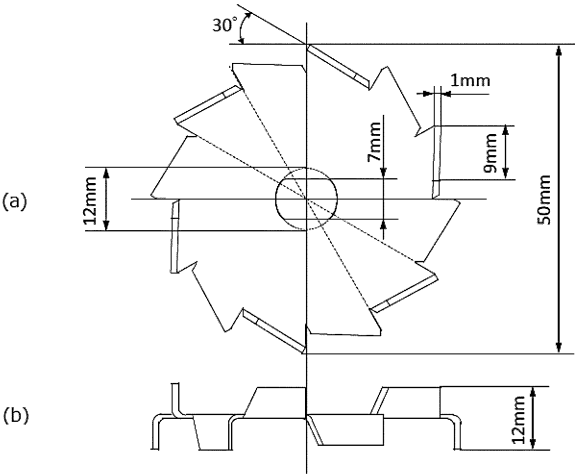
		実施例 1 1	実施例 1 2	比較例 7
組成物組成・物性				
PTFE水性分散液1-3（実施例 1 の組成物, 固形分58.1%）				
PTFE粒子	粒子比重 約2.2	重量部 46.9		
非イオン性界面活性剤 (a)		重量部 1.9		
非イオン性界面活性剤 (b)		重量部 0.9		
水		重量部 30.9		
小計		重量部 80.6		
PTFE水性分散液4-3（実施例 8 の組成物, 固形分62.9%）				
PTFE粒子	粒子比重 約2.2	重量部	46.9	
非イオン性界面活性剤 (c)		重量部	1.3	
非イオン性界面活性剤 (d)		重量部	1.1	
水		重量部	25.3	
小計		重量部	74.5	
PTFE水性分散液5-3（比較例 5 の組成物, 固形分62.9%）				
PTFE粒子	粒子比重 約2.2	重量部		46.9
非イオン性界面活性剤 (c)		重量部		1.3
非イオン性界面活性剤 (d)		重量部		1.1
水		重量部		25.3
小計		重量部		74.5
解重合性アクリル樹脂（固形分40%）				
アクリル樹脂粒子	粒子比重 約1.1	重量部 5.6	5.6	5.6
水		重量部 8.4	8.4	8.4
小計		重量部 14.1	14.1	14.1
デイスパノールTOC（50%水溶液）		重量部 8.8	9.4	9.4
グリセリン		重量部 3.5	3.5	3.5
炭化水素系溶剤		重量部 1.4	1.4	1.4
水		重量部 3.1	8.7	8.7
合計		重量部 111.5	111.5	111.5
固形分濃度		重量% 42.0	42.0	42.0
粘度（25℃）		mPa・s 274	305	286
pH		— 9.1	8.9	9.0
貯蔵安定性（40℃×1ヶ月の再分散性）			○	○
空隙を充填するのに必要な非イオン性界面活性剤量（理論値）	g	8.3	8.3	8.3
非イオン性界面活性剤の含有量	g	7.2	6.8	6.8
理論空隙に対する非イオン性界面活性剤合計量の占有率	%	87	86	86
塗膜物性				
マッドクラックの発生		無	無	無
鉛筆硬度（25℃）		2 H	2H	2H
クラック限界膜厚	μm	>100	>100	>100
ガン詰まり発生までのショット回数	回	180	190	110
白斑発生までのショット回数	回	100	110	50

【0404】

比較例 7 に対して実施例 1 1 及び実施例 1 2 は、ガン詰まり発生までのショット回数、及び白斑発生までのショット回数が著しく増加したことから、機械的安定性は改善された。

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 山中 拓
大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 平良 隆博
大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 藤本 陽平
大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 加藤 丈人
大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
審査官 小森 勇
(56)参考文献 国際公開第2007/007422 (WO, A1)
国際公開第03/011991 (WO, A1)
国際公開第2008/004614 (WO, A1)
特開平04-370161 (JP, A)
特開2003-171570 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 27/18
C08F 259/08
C08L 71/00
C09D 5/00
C09D 127/18