(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 35 724 T2** 2009.03.12

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 774 498 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 35 724.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP95/01520**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 926 528.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1996/004343**
(86) PCT-Anmeldetag: **31.07.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **15.02.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.05.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **05.03.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.03.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C09D 127/12*** (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
18344494 04.08.1994 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Daikin Industries, Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(72) Erfinder:
MIURA, Toshiro Yodogawa-seisakusho, Settsu-shi Osaka 566, JP; SODA, Yoshihiro Yodogawa-seisakusho, Settsu-shi Osaka 566, JP; HAYASHI, Tadao Yodogawa-seisakusho, Settsu-shi Osaka 566, JP

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE FLUORPOLYMERDISPERSION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

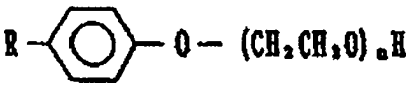
TECHNISCHER BEREICH

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion und bezieht sich insbesondere auf eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion, die ein Fluor enthaltendes Polymer, einen nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff und ein Konservierungsmittel enthält. Eine ein Polytetrafluorethylenharz enthaltende wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion, welche eine der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersionen der vorliegenden Erfindung ist, wird auf Grundmaterialien beschichtet, zum Beispiel Glasgewebe, Kohlefasern und dergleichen, und geeignet zum Beispiel für ein Förderband, einen architektonischen Stoff (Folie für eine Luftkuppel), eine Verpackung, eine gedruckte Leiterplatte für hohe Frequenzen und dergleichen verwendet.

VERWANDTER STAND DER TECHNIK

[0002] Unter wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersionen wird eine wässrige Polytetrafluorethylenharzdispersion (hiernach kann sie als „PTFE Dispersion" oder „PD" bezeichnet werden) nachstehend als ein repräsentatives Beispiel erläutert.

[0003] Um Dispersionsstabilität von PTFE Primärteilchen in einer PTFE Dispersion zu erhalten, wurden bislang zum Beispiel nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe wie Poly(oxyethylenalkylether), welche durch $R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2\text{-}O)_nH$ dargestellt werden (wobei R eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 18 ist), oder Poly(oxyethylenalkylphenylether), welche dargestellt werden durch



(wobei R, eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 18 ist) bislang in einer Menge von zum Beispiel 3 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 8 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile PTFE gemischt.

[0004] Die in die zuvor genannte PD gemischten nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoffe werden leicht Nährstoffe für Mikroorganismen, zum Beispiel Bakterien, Schimmel, Hefen und dergleichen. Besonders in dem Fall einer Temperatur von nicht weniger als 30°C in der Sommerzeit werden Bakterien (Bakterien auf der Luft) bemerkenswert aktiv und es treten übel riechende braun suspendierte Stoffe von toten Bakterien und dergleichen auf, welche den Produktwert merklich verringern.

[0005] Um Dispersionsstabilität der PTFE Primärteilchen zu erhalten, wird der pH der zuvor genannten PD bei 9 bis 11 mit Hilfe von alkalischen Substanzen wie wässrigem Ammoniak eingestellt. Da sich jedoch der pH aufgrund der zuvor genannten Bakterien aus der Luft auf etwa 7 bis etwa 8 verringert, wird die Stabilität der PTFE Primärteilchen in der PD verringert und Aggregation tritt leicht auf.

[0006] Ebenso wird die zuvor genannte PD in Glasgewebe imprägniert und zum Beispiel für eine Folie für eine Luftkuppel, eine gedruckte Leiterplatte, ein Förderband und dergleichen verwendet. Während der Imprägnierungsarbeit jedoch wird die PD mit einem Schlichtemittel wie Stärke und dergleichen kontaminiert, welche in den Glasgeweben enthalten sind, und ein solches Mittel wird Nährstoff für Bakterien. Als ein Ergebnis wird die einmal für die Imprägnierung verwendete PD abhängig von den Lagerbedingungen leicht verfaulen und kann nicht für einen langen Zeitraum gelagert werden.

[0007] Als für ein Konservierungsmittel für die zuvor genannte PD benötigte Eigenschaften gibt es:

(1) Effektive Bestandteile können in Wasser in einer gewünschten Menge gelöst oder dispergiert werden und keine Färbung sollte auftreten, wenn sie mit der PD vermischt werden.

(2) Die Konservierungsmittel sollten breit gefächert auf Bakterien, Schimmel, Hefen und dergleichen wirken und insbesondere sollte eine antibakterielle Aktivität gegen ein Gram negatives Bakterium, welches ein Hauptgrund für die Verfaulung ist, hoch sein und ein antibakterieller Effekt sollte für einen langen Zeitraum (etwa 6 Monate) aufrecht erhalten werden.

(3) Die Konservierungsmittel sollten bei einem pH von 9 bis 11 stabil sein.

(4) Wenn sie mit der PD gemischt werden, sollten die Konservierungsmittel bei einer Temperatur von nicht mehr als 50°C stabil sein und sollten schnell bei einer Temperatur von nicht weniger als 200°C zersetzt werden und keine zersetzten Substanzen wie Carbide sollten bei einer Temperatur um den Schmelzpunkt von

PTFE herum verbleiben.
(5) Die Konservierungsmittel sollten keinen gegenteiligen Effekt wie Aggregation auf die PD ausüben und sollten, wenn die PD in Textilwaren wie Glasgewebe und Kohlefasern imprägniert wird, keine unerwünschten Zustände wie starke Blasenbildung und Aggregation auf den Geweben hervorrufen.

[0008] Die vorliegenden Umstände sind so, dass kein Konservierungsmittel für PD berichtet wurde, welches jene Eigenschaften erfüllt, und dass die PD, welche mit den Konservierungsmitteln gemischt wurde, noch nicht erhalten wurde.

[0009] JP-A-4-33941 offenbart eine wässrige Farbzusammensetzung, welche ein Fluor enthaltendes Copolymer, ein Lichtabsorptionsmittel und ein Antioxidationsmittel enthält.

[0010] JP-A-195304/1987 bezieht sich auf ein Konservierungsmittel für wässrige Dispersionen, in welchen hochpolymere Substanzen dispergiert sind, und für verschiedene andere industrielle Anwendungen.

[0011] JP-A-17914/1976 offenbart eine Beschichtungszusammensetzung, die aus einem Fluor enthaltenden Harz erhalten wurde, das einen nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff und einen Dispersionsstabilisierer enthält.

[0012] US-A-3,833,731 schlägt Dihalomethylglutaronitrile als antibakterielle und antifungale Mittel vor, welche in verschiedenen Formulierungen wie beispielsweise Suspensionen verwendbar sind.

[0013] US-A-4,655,815 schlägt einen Formaldehyddonor als ein antimikrobiologisches Mittel vor, welches zu Polymerdispersionen und wässrigen Systemen wie Harzen, Pigmentdispersionen und Latexfarben zugegeben werden kann.

[0014] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine wässrige Fluor enthaltende Dispersion zur Verfügung zu stellen, welche durch Mischen eines Konservierungsmittels zu der zuvor genannten PD sicherstellt, dass die nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoffe schwierig durch Bakterien aus der Luft beeinträchtigt werden, keine übelriechende und suspendierte Stoffe auftreten, nahezu keine Verringerung des pH-Wertes auftritt, es eine exzellente Langzeitstabilität gibt, keine Abnormitäten wie beispielsweise starke Blasenbildung und Aggregation zum Zeitpunkt der Imprägnierung in zum Beispiel Glasgeweben, Kohlefasern und dergleichen bemerkt wird und keine Verfaulung für einen langen Zeitraum auftritt, selbst wenn ein Schlichtemittel und dergleichen in die PD gemischt wird, und einen beschichteten Gegenstand zur Verfügung zu stellen, der durch Beschichten eines Substrats mit der zuvor genannten Dispersion hergestellt wird, und einen imprägnierten Gegenstand zur Verfügung zu stellen, der durch Imprägnieren eines porösen Gegenstandes mit der PD hergestellt wird.

[0015] Es ist zu bemerken, dass die vorliegende Erfindung auf andere wässrige Fluor enthaltende Harzdispersionen und wässrige Fluor enthaltende Elastomerdispersionen zusätzlich zu den zuvor genannten wässrigen Polytetrafluorethylenharzdispersionen anwendbar ist.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion, welche ein Fluor enthaltendes Polymer, einen nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff und ein Konservierungsmittel umfasst, wie sie in den Patentansprüchen 1 und 2 jeweils definiert ist.

[0017] Das zuvor genannte Konservierungsmittel ist eine organische Verbindung, welche durch die Formel (I) dargestellt wird:

$$X_n\text{-}R\text{-}A \qquad (I)$$

wobei X ein Halogenatom, das heißt Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Iodatom ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, R eine aliphatische organische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, A eine Elektronen anziehende Gruppe ist, die aus der Gruppe von $-CONH_2$, -CN, $-COCH_3$, -COOH, $-COOCH_3$, -NO oder $-NO_2$ ausgewählt wird, ein Teil der Wasserstoffatome des vorstehenden R durch jedes der zuvor genannten Halogenatome substituiert sein kann und die vorstehend genannte Elektronen anziehende Gruppe und eine Mischung davon oder das zuvor genannte Konservierungsmittel eine organische Verbindung mit einer Methylolgruppe oder einer Methylengruppe zum Freisetzen von Formaldehyd ist und wobei der Gehalt des Konservierungsmittels von 1 bis 10.000 ppm ist.

[0018] Ebenso ist das zuvor genannte Konservierungsmittel bevorzugt eine organische Verbindung, welche durch die Formel (II) dargestellt wird:

$R\text{-}NHCH_2OH$ (II)

wobei R eine aliphatische organische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, ein Teil der Wasserstoffatome des vorstehenden R durch jedes von =O, -OH, Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Iodatom und einer Mischung davon substituiert sein kann.

[0019] Ebenso ist es bevorzugt, dass das zuvor genannte Fluor enthaltende Polymer ein Polytetrafluorethylenharz ist.

[0020] Ferner bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen beschichteten Gegenstand, welcher durch Beschichten eines Substrats mit der zuvor genannten wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion hergestellt wird.

[0021] Weiter bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen imprägnierten Gegenstand, welcher durch Imprägnieren eines porösen Gegenstandes mit der zuvor genannten wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion hergestellt wird.

BESTE AUSFÜHRUNGSFORMEN ZUM AUSFÜHREN DER ERFINDUNG

[0022] Als das in der vorliegenden Erfindung verwendete Fluor enthaltende Polymer gibt es Fluor enthaltende Harze, welche durch Polytetrafluorethylen (PTFE) dargestellt werden, und Fluor enthaltende Elastomere, welche durch Elastomere vom Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Typ dargestellt werden.

[0023] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten zuvor genannten Fluor enthaltenden Harze umspannen zusätzlich zu PTFE zum Beispiel Fluor enthaltende Polymere wie Tetrafluorethylen-Perfluor(alkylvinylether)-Copolymer (PFA), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Polyvinylidenfluorid (PVdF), Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE) und Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymer (ECTFE), und sind breit gefächert für wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersionen anwendbar. Als das zuvor genannte PTFE, werden jene mit zum Beispiel einer Schmelzviskosität von 1×10^4 bis 1×10^{11} Poise, bevorzugt 1×10^8 bis 1×10^{11} Poise bei 380°C geeignet angewendet.

[0024] Das zuvor genannte PTFE kann ein sogenanntes modifiziertes PTFE sein, welches durch eine sehr geringe Menge Hexafluorpropylen, Perfluor(alkylvinylether), Chlortrifluorethylen oder dergleichen modifiziert ist.

[0025] Ebenso gibt es als die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Fluor enthaltenden Elastomere zusätzlich zu den Elastomeren vom Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Typ zum Beispiel Elastomere vom Vinylidenfluorid-Typ wie Elatstomere vom Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Typ und Elastomere vom Vinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen-Typ, Elastomere vom Tetrafluorethylen-Propylen-Typ, Elastomere vom Hexafluorpropylen-Ethylen-Typ, Elastomere vom Fluor(alkylvinylether) (einschließlich jenen mit einer Mehrzahl von Esterbindungen)-Olefin-Typ, Fluorphophasenkautschuke und dergleichen. Diese Fluor enthaltenden Elastomere können bereit gefächert für wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersionen angewendet werden, welche unter Verwendung nicht-ionischer oberflächenaktiver Stoffe zu stabilisieren sind.

[0026] In der vorliegenden Erfindung wird geeignet eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion angewendet, wobei Primärteilchen des zuvor genannten Fluor enthaltenden Polymers, die durch Emulsionspolymerisation und dergleichen erhalten werden, dispergiert sind. Da die Gegenwart des Konservierungsmittels die Aktivitäten von Mikroorganismen, insbesondere Bakterien aus der Luft, unterbindet und den pH der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion stabil macht, gibt es weder Aggregation noch Verfaulung und die Lagerstabilität der Dispersion wird verbessert.

[0027] In der vorliegenden Erfindung werden nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe für den Zweck verwendet, um eine Dispersionsstabilität der Teilchen der zuvor genannten Fluor enthaltenden Polymere zu erhalten. Als die nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoffe gibt es zum Beispiel Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Glycerinester, Polyoxyethylenalkylamine und Derivate davon. Insbesondere gibt es als die Polyoxyethylenalkylether Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethyle-

noleylether, Polyoxyethylenbehenylether und dergleichen; als die Polyoxyethylenalkylphenylether gibt es Polyoxyethylennonylphenylether, Polyoxyethylenoctylphenylether und dergleichen; als die Polyoxyethylenfettsäureester gibt es Polyoxyethylenmonolaurylsäureester, Polyoxyethylenmonoölsäureester, Polyoxyethylenmonostearinsäureester und dergleichen; als die Sorbitanfettsäureester gibt es Sorbitanmonolaurylsäureester, Sorbitanmonopalmitinsäureester, Sorbitanmonostearinsäureester, Sorbitanmonoölsäureester und dergleichen; als die Polyoxyethylensorbitanfettsäureester gibt es Polyoxyethylensorbitanmonolaurylsäureester, Polyoxyethylensorbitanmonopalmitinsäureester, Polyoxyethylensorbitanmonostearinsäureester und dergleichen; und als die Glycerinester gibt es Monomyristinsäureglyceryl, Monostearinsäureglyceryl, Monoölsäureglyceryl und dergleichen. Ebenso gibt es als die Derivate davon zum Beispiel Polyoxyethylenalkylphenylformaldehydkondensate, Polyoxyethylenalkyletherphosphorsäuresalze und dergleichen. Unter diesen oberflächenaktiven Stoffen sind Polyoxyethylenalkylphenylether bevorzugt und ferner bevorzugt sind Polyoxyethylennonylphenylether und Polyoxyethylenoctylphenylether.

[0028] Als das in der vorliegenden Erfindung verwendete Konservierungsmittel werden geeignet eine organische Verbindung mit mindestens einem Halogenatom an einem Kohlenstoffatom mit einer Elektronen anziehenden Gruppe oder eine organische Verbindung mit einer Methylolgruppe oder Methylengruppe und die Formaldehyd freisetzt, verwendet.

[0029] Die zuvor genannte organische Verbindung mit mindestens einem Halogenatom an einem Kohlenstoffatom mit einer Elektronen anziehenden Gruppe wird durch die Formel (I) dargestellt:

X_n-R-A (I)

wobei X ein Halogenatom, das heißt Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Iodatom ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, R eine aliphatische organische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, A eine Elektronen anziehende Gruppe ist, die aus der Gruppe aus -$CONH_2$, -CN, -$COCH_3$, -COOH, -$COOCH_3$, -NO oder -NO_2 ausgewählt wird, ein Teil der Wasserstoffatome des vorstehenden R durch jedes der zuvor genannten Halogenatome der zuvor genannten Elektronen anziehende Gruppe und einer Mischung davon substituiert sein kann.

[0030] Beispiele der organischen Verbindungen, welche durch die zuvor genannte Formel (I) dargestellt werden, sind ICH_2CONH_2, $ClCH_2CONH_2$, FCH_2CONH_2, $Cl_2CHCONH_2$, $BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$, $ClCH_2CONHCH_2OH$ und ICH_2CONH_2 und $BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$ sind vom Standpunkt der Stabilität vor oder nach der Zugabe und von einem Punkt, dass sie leicht zu erhalten sind, bevorzugt.

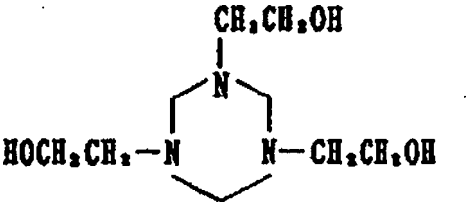
[0031] Als die zuvor genannten organischen Verbindungen mit Methylolgruppe oder Methylengruppe und die Formaldehyd freisetzen, gibt es zum Beispiel welche, die durch die Formel (II) dargestellt werden:

R-$NHCH_2OH$ (II)

wobei R eine aliphatische organische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, ein Teil der Wasserstoffatome des vorstehenden R durch jedes von =O, -OH, Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Iodatom und einer Mischung davon substituiert sein kann.

[0032] Beispiele der organischen Verbindungen, welche durch die zuvor genannte Formel (II) dargestellt werden, sind $ClCH_2CONHCH_2OH$, $HOCH_2CH_2NHCH_2$ und $HOCH_2C(CH_3)_2NHCH_2OH$.

[0033] Ebenso kann als das Konservierungsmittel der vorliegenden Erfindung eine Verbindung geeignet verwendet werden, welche durch



dargestellt wird, zusätzlich zu jenen, welche durch die Formeln (I) und (II) dargestellt werden.

[0034] Die Konzentration des Fluor enthaltenden Polymers in der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung ist von 10 bis 75% (Gew.-%, hiernach mit der gleichen Bedeutung), bevorzugt von 40 bis 60%.

[0035] Die Menge der in der vorliegenden Erfindung verwendeten nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoffe ist von 3 bis 10 Teile (Gewichtsteile, hiernach mit der gleichen Bedeutung) bevorzugt von 5 bis 8 Teile pro 100 Teile des zuvor genannten Fluor enthaltenen Polymers.

[0036] Der Gehalt des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Konservierungsmittels ist von 1 bis 10.000 ppm, bevorzugt von 10 bis 1.000 ppm, insbesondere bevorzugt von 50 bis 500 ppm in der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion. Wenn der Gehalt der Konservierungsmittel weniger als 1 ppm ist, gibt es eine Tendenz, dass ein antibakterieller Effekt über einen langen Zeitraum nicht erhalten werden kann, und wenn er mehr als 10.000 ppm ist, gibt es eine Tendenz, dass die Toxizität der Dispersion höher wird, was zu Schwierigkeiten bei der Abflussbehandlung führt und ferner wird die PD durch die Konservierungsmittel gefärbt.

[0037] In der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung können Additive, welche mit verschiedenen Verwendungen einhergehen, in einer Menge von 0,1 bis 40 Teile pro 100 Teile der Dispersion zugemischt werden. Beispiele der Additive sind zum Beispiel Füller wie Glas, Talk, Glimmer, Ton, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 und keramische Verbindungen, Farbmittel wie organische und anorganische Pigmente, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Farbadditive wie Nivellierungsmittel und dergleichen.

[0038] Ebenso kann die wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung alleine verwendet werden und kann mit verschiedenen Lösungsmitteln zum Beispiel N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Methylethylketon, Methylglycolacetat, 2-Nitropropan, Ethylenglycolacetat, Toluen und dergleichen verdünnt werden.

[0039] In der vorliegenden Erfindung ist es zum Beispiel in dem Fall, wenn die Temperatur eine ist, bei der die Konservierungsmittel nicht zersetzt werden (nicht mehr als 50°C), bevorzugt, dass die Konservierungsmittel zu der PD so früh wie möglich zugegeben werden. Der Grund dafür ist, dass, wie vorstehend erwähnt wurde, die Verfaulung der nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoffe hauptsächlich durch die Bakterien aus der Luft hervorgerufen wird und die zuvor genannten Konservierungsmittel eine antibakterielle Aktivität aber keine sterilisierende Aktivität haben.

[0040] Da ebenso die Konservierungsmittel in der vorliegenden Erfindung eine organische Verbindung mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht sind, wie vorstehend bemerkt wurde, wenn sie zu der zuvor genannten alkalischen PD zugegeben werden, werden sie leicht bei einer Temperatur von nicht weniger als 50°C zersetzt, und es gibt eine Möglichkeit, dass eine Färbung der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion auftritt. Daher ist es bevorzugt, dass die Konservierungsmittel bei einer Temperatur niedriger als 50°C zugegeben werden. Relativ langsames Rühren der Dispersion für etwa 30 bis 60 Minuten ist genug, weil als die Konservierungsmittel eine Verbindung mit einer guten Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit mit Wasser ausgewählt wird.

[0041] Nachfolgend wird die wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung spezieller beruhend auf Beispielen erläutert, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf begrenzt.

Beispiel 1

[0042] Eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung wurde durch Zugeben von 1,0 g 2-Iodacetamid (wässrige Lösung enthaltend 10% des aktiven Bestandteils) als ein Konservierungsmittel zu 1 kg einer wässrigen PTFE Dispersion (Produkt von Daikin Industries, Ltd., Handelsname: Daikin Polyflon Dispersion D-2, Harzfeststoffgehalt 60%, nicht-ionischer oberflächenaktiver Stoff 6% (pro einem Polymer)) unter Rühren bei 25°C und vollständiges Dispergieren über 5 Minuten präpariert. Dann wurden die folgenden Prüfungen unter Verwendung der erhaltenen Dispersion ausgeführt.

[0043] Die Prüfungen wurden in der Art und Weise wie nachstehend benannt durchgeführt. In diesen Prüfungen wurden wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersionen direkt nach der Herstellung und ebenso jene verwendet, welche draußen in einem verschlossenen Gefäß für sechs Monate nach der Herstellung stehen gelassen wurden.

Antibakterielle Eigenschaft:

1. 300 ml reines Wasser, 1,5 g Agar und 10,5 g Agarmedium werden in einen Erlenmeyerkolben gegossen.
2. 0,9 ml reines Wasser wird in ein Prüfrohr unter Verwendung einer Mikropipette gegeben und ein Siliconstopfen wird in das Prüfrohr gegeben.

3. Der mit dem Agar beladene Kolben und das mit dem reinen Wasser gefüllte Prüfrohr werden in einem Autoklav bei 120°C × 2 atm für 15 Minuten sterilisiert. Nach etwa 40 Minuten wird ein Druck auf einen Atmosphärendruck verringert.
4. Der mit dem Agar beladene Erlenmeyerkolben und das mit dem sterilisierten Wasser gefüllte Testrohr werden aus dem Autoklaven herausgenommen und in eine Sicherheitswerkbank gegeben. Nachfolgend wird eine notwendige Anzahl von sauberen und trockenen Petrischalen in die Sicherheitswerkbank gegeben, gefolgt von Bestrahlung mit ultraviolettem Licht für etwa 15 Minuten. Die zu verwendenden Petrischalen sind jene, die bei 150°C für 3 Stunden in einem Trockner getrocknet wurden. Der Agar wird in die Schalten in der Sicherheitswerkbank gegossen und nachdem der Agar fest geworden ist, wird eine Abdeckung herumgedreht. Eine Spitze und eine Probe werden nicht in die Sicherheitswerkbank gegeben.
5. Die Spitze und die Probe werden in die Sicherheitswerkbank gegeben und 0,1 µl der wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion werden in der Agarbasis disseminiert. Die zu verwendende Spitze ist eine sterilisierte.
6. Ein Verteiler, welcher in Ethanol eingetaucht wurde, wird durch einen Gasbrenner sterilisiert und abgekühlt und dann wird die Agarbasis unter Verwendung des Verteiler verteilt. In diesem Fall ist der Verteiler ausreichend zu kühlen.
7. Die Aarbasis wird in einen Raum mit konstanter Temperatur bei 30°C gegeben und für etwa 2 Tage stehen gelassen.
8. Etwa 2 Tage später wird die Agarbasis herausgenommen und die Anzahl der Bakterien wird gemessen (die Einheit der Anzahl des Bakteriums wird durch cfu/ml gezeigt).

Geruch vom Verfaulen:

[0044] Eine Sensorprüfung wurde durchgeführt und ausgewertet. Wenn es Verfaulungsgeruch gab, wurde er als „anwesend" ausgewertet, und wenn es keinen Verfaulungsgeruch gab, wurde er als „kein" ausgewertet.

Suspendierte Stoffe:

[0045] Suspendierte Stoffe wurden visuell überprüft. Wenn es suspendierte Stoffe gab, wurden diese als „anwesend" ausgewertet, und wenn keine suspendierten Materien gefunden wurden, wurden sie als „keine" ausgewertet.

Dispersionsstabilität:

[0046] Die Dispersionsstabilität wurde visuell überprüft. Wenn Aggregate gefunden wurden, wurden diese als „Aggregate gefunden" ausgewertet, und wenn keine Aggregate gefunden wurden, wurden sie als „gut" ausgewertet.

pH:

[0047] Der pH wurde in Übereinstimmung mit JIS-K-6893 gemessen.

Spezifische Dichte:

[0048] Die spezifische Dichte wurde in Übereinstimmung mit JIS-K-6893 gemessen.

Viskosität

[0049] Die Viskosität wurde in Übereinstimmung mit JIS-K-6893 gemessen.

Starke Blasenbildung und Aggregation zum Zeitpunkt der Beschichtung:

[0050] Eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion oder PD wurde in 0,5 mm dickes Glasgewebe imprägniert, welches dann mit einer Rakel-Klinge abgeschabt wurde, um die überschüssige wässrige Dispersion davon zu entfernen. Nach dem Trocknen bei 100°C wurde das Glasgewebe in einem elektrischen Ofen bei 380°C für 3 Minuten gebacken. Diese Vorgängen wurden 3 Mal wiederholt. Die Beschichtungsbedingungen wurden visuell betrachtet und ausgewertet. Wenn es starke Blasenbildung und Aggregation gab, wurden diese als „anwesend" ausgewertet, und wenn es keine starke Blasenbildung und Aggregation gefunden wurde, wurden sie als „keine" ausgewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

[0051] Eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme präpariert, dass als ein Konservierungsmittel 0,4 g 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan (wässrige Lösung enthaltend 25% des aktiven Bestandteils) zugegeben wurde. Es wurden die Prüfungen in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung der zuvor genannten Dispersion ausgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

[0052] Eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme präpariert, dass als ein Konservierungsmittel 2-(Hydroxymethylamino)-2-methyl-1-propanol in einer Menge von 150 ppm als eine aktive Bestandteilsmenge (0,15 g) beruhend auf einer wässrigen PTFE Dispersion verwendet wurde und die gleichen Prüfungen wie in Beispiel 1 wurden ausgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt

Beispiel 4

[0053] Eine wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme präpariert, dass als ein Konservierungsmittel N,N',N''-Trishydroxyethylhexahydro-S-triazin in einer Menge von 600 ppm als eine aktive Bestandteilsmenge (0,6 g) beruhend auf einer wässrigen PTFE Dispersion verwendet wurde und die gleichen Prüfungen wie in Beispiel 1 wurden ausgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt

Vergleichsbeispiel 1

[0054] In Bezug auf die in Beispiel 1 verwendete wässrige PTFE Dispersion (hergestellt von Daikin Industries, Ltd, Handelsname Daikin Polyflon Dispersion D-2) wurden Prüfungen in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt.

[0055] Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	Vergleichsbeispiel 1
Gemischte Menge (Feststoffgehalt) Konservierungsmittel					
2-Iodoacetamid (ppm)	100	-	-	-	-
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan(ppm)	-	100	-	-	-
2-(Hydroxymethylamino)-2-methyl-1-propanol (ppm)	-	-	150	-	-
N,N',N''-Trishydroxyethylhexahydro-S-triazin (ppm)	-	-	-	600	-
PTFE (Gew.-%)	60	60	60	60	60
nichtionische oberflächenaktive Stoffe (Gew.-%)	6% / PTFE	6% / PTFE	6% / PTFE	6% / PTFE	6% / PTFE
Prüfungen					
antibakterielle Eigenschaft (cfu/ml)	0 → 0	0 → 0	0 → 0	0 → 0	0 → $6,7 \times 10^7$
Geruch	keiner → keiner	keiner → keiner	keiner → keiner	keiner → keiner	keiner → vorhanden
suspendierte Stoffe	keine → keine	keine → keine	keine → keine	keine → keine	keine → vorhanden
Dispersionsstabiltät	gut → gut	gut → gut	gut → gut	gut → gut	gut → Aggregate gefunden
pH	9,2 → 9,2	9,2 → 9,2	9,2 → 9,2	9,2 → 9,2	9,2 → 7,4
spezifische Dichte	1,520 → 1,520	1,520 → 1,520	1,520 → 1,520	1,520 → 1,520	1,520 → 1,520
Viskosität (cP)	21,5 → 21,5	21,5 → 21,5	21,5 → 21,5	21,5 → 21,5	21,5 → 21,5
starke Blasenbildung und Aggregation zum Zeitpunkt des Beschichtens	keine	keine	keine	keine	keine

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0056] Wie aus Tabelle 1 deutlich wird, da die wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung weniger durch ein Bakterium aus der Luft beeinträchtigt wird, werden kein Verfaulungsgeruch und suspendierte Stoffe erzeugt, nahezu keine pH Verringerung tritt auf, die Dispersion ist für einen langen Zeitraum stabil, keine starke Blasenbildung und Aggregation treten zum Zeitpunkt des Beschichtens wie Imprägnierung in ein Glasgewebe auf und es verbleibt auf dem imprägnierten Gewebe keine Substanz, welche von der Zersetzung eines Konservierungsmittels herrührt. Auf diese Weise kann ein beschichteter Gegenstand zur Verfügung gestellt werden, der durch Beschichten eines Substrats mit der zuvor genannten wässrigen Fluor enthaltenden Polymerdispersion hergestellt wurde, und ein imprägnierter Gegenstand, welcher durch Imprägnieren eines porösen Gegenstandes mit der zuvor genannten Dispersion hergestellt wurde, kann erhalten werden. Die wässrige Fluor enthaltende Polymerdispersion kann geeignet für Förderbänder, architektonischen Stoff (Folie für eine Luftkuppel), Verpackungen, gedruckte Leiterplatten für Hochfrequenz und dergleichen verwendet werden.

Patentansprüche

1. Wässrige Fluor-enthaltende Polymerdispersion, umfassend ein Fluor-enthaltendes Polymer, einen nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff und ein Konservierungsmittel, wobei das Konservierungsmittel eine durch die Formel (I) wiedergegebene organische Verbindung ist:

Xn-R-A (I)

wobei X ein Halogenatom ist, d. h. ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Iodatom, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, R eine aliphatische organische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, A eine aus der Gruppe bestehend aus $-CONH_2$, -CN, $-COCH_3$, -COOH, $-COOCH_3$, -NO oder $-NO_2$ gewählte Elektronenanziehende Gruppe ist, ein Teil der Wasserstoffatome des R kann durch jedes des Halogenatoms, der Elektronen-anziehenden Gruppe und deren Mischung substituiert sein, und wobei der Gehalt des Konservierungsmittels von 1 bis 10000 ppm ist.

2. Wässrige Fluor-enthaltende Polymerdispersion, umfassend ein Fluor-enthaltendes Polymer, einen nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff und ein Konservierungsmittel, wobei das Konservierungsmittel eine organische Verbindung ist, die eine Methylolgruppe oder Methylengruppe aufweist und Formaldehyd freisetzt, und wobei der Gehalt des Konservierungsmittels von 1 bis 10000 ppm ist.

3. Wässrige Fluor-enthaltende Polymerdispersion nach Anspruch 2, wobei das Konservierungsmittel eine durch die Formel (II) wiedergegebene organische Verbindung ist:

$R-NHCH_2OH$ (II)

wobei R eine aliphatische organische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, ein Teil der Wasserstoffatome des R kann jeweils durch =O, -OH, Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Iodatom und deren Mischung substituiert sein.

4. Wässrige Fluor-enthaltende Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Fluor-enthaltende Polymer ein Polytetrafluorethylenharz ist.

5. Beschichteter Gegenstand, hergestellt durch Beschichten eines Substrats mit der wässrigen Fluor-enthaltenden Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Imprägnierter Gegenstand, hergestellt durch Imprägnieren eines porösen Gegenstands mit der wässrigen Fluor-enthaltenden Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen