

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 7 月 27 日 (27.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/078014 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) C09D 127/18 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300963
- (22) 国際出願日: 2006 年 1 月 23 日 (23.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-014467 2005 年 1 月 21 日 (21.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中谷安利 (NAKATANI, Yasukazu) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 澤田又彦 (SAWADA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE DISPERSION COMPOSITION, POLYTETRAFLUOROETHYLENE RESIN FILM, AND POLYTETRAFLUOROETHYLENE RESIN-IMPREGNATED OBJECT

(54) 発明の名称: ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物、ポリテトラフルオロエチレン樹脂フィルム及びポリテトラフルオロエチレン樹脂含浸体

(57) Abstract: An aqueous PTFE dispersion composition which has an extremely large critical cracking film thickness, can form a thick film even through one coating or impregnation operation, and can form a highly transparent thick film even when a modified polytetrafluoroethylene is used. The aqueous polytetrafluoroethylene [PTFE] dispersion composition contains a polytetrafluoroethylene [PTFE] resin (A), a nonionic hydrocarbon compound (B), an acrylic resin (C), and a silicone compound (D), and is characterized in that the sum of the nonionic hydrocarbon compound (B), acrylic resin (C), and silicone compound (D) is 6-20 parts by mass per 100 parts by mass of the PTFE resin (A), the PTFE resin (A) accounts for 30-70 mass% of the aqueous PTFE dispersion composition, and the amount of the nonionic hydrocarbon compound (B) is 3-12 parts by mass per 100 parts by mass of the PTFE resin (A).

(57) 要約: クラック限界膜厚が極めて大きく、1 回の塗装又は含浸によっても厚膜化が可能で、変性ポリテトラフルオロエチレンを用いた場合であっても厚膜で透明性に優れた被膜を形成することができる PTFE 水性分散液組成物を提供する。本発明は、ポリテトラフルオロエチレン [PTFE] 樹脂 (A)、炭化水素系非イオン性化合物 (B)、アクリル樹脂 (C) 及びシリコン系化合物 (D) を含むポリテトラフルオロエチレン [PTFE] 水性分散液組成物であって、炭化水素系非イオン性化合物 (B) とアクリル樹脂 (C) とシリコン系化合物 (D) の合計が PTFE 樹脂 (A) 100 質量部に対して 6~20 質量部であり、PTFE 樹脂 (A) は、PTFE 水性分散液組成物の 30~70 質量%であり、炭化水素系非イオン性化合物 (B) は、PTFE 樹脂 (A) 100 質量部に対して 3~12 質量部であることを特徴とする PTFE 水性分散液組成物である。

明 細 書

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物、ポリテトラフルオロエチレン樹脂フィルム及びポリテトラフルオロエチレン樹脂含浸体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物、ポリテトラフルオロエチレン樹脂フィルム及びポリテトラフルオロエチレン樹脂含浸体に関する。

背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレン[PTFE]樹脂を含む水性分散液組成物は、従来、ガラス繊維、カーボン繊維、ケブラー繊維等に含浸して膜構造建築物の屋根材等の含浸体の製造に用いられ、また、高周波プリント基板、搬送用ベルト、パッキン等の用途において、被塗装物上に塗布し焼成することよりなるフィルム形成に用いられてきた。

[0003] 従来のPTFE樹脂を含む水性分散液組成物は、1回あたりの含浸・塗布量のある膜厚以上になると、被膜にクラックを生じ、品質が損なわれる問題があった。この問題を解決するため、厚膜の加工品が求められる場合、含浸又は塗布の工程を繰返す方法が行われてきたが、この方法には、生産コストが上昇する問題、はじきが生じる問題があった。

[0004] 耐クラック性の改善を目的としたPTFEの水性分散液組成物としては、シリコーンエマルジョンを配合したもの（例えば、特許文献1参照。）、シリコーンエマルジョン、特定の非イオン性界面活性剤及び特定の陰イオン性界面活性剤を配合したもの（例えば、特許文献2参照。）、非イオン性界面活性剤を主成分とする熱分解成分をPTFEに対して9～12%配合したもの（例えば、特許文献3参照。）等が提案されている。

[0005] 耐クラック性の改善を目的としたPTFEの水性分散液組成物としては、また、一次粒子径を0.3～0.6 μm に限定したもの（例えば、特許文献4参照。）、平均粒子径180～400nmのPTFE分散体と同20～60nmのPTFE分散体とを混合したもの（例えば、特許文献5参照。）も提案されている。

[0006] しかしながら、これらのPTFEの水性分散液組成物は、いずれも、クラック限界膜厚が依然として低く、厚塗りに適さない問題があった。PTFEとして変性PTFEを用いた場

合は特に、クラック限界膜厚の向上が困難という問題があった。

- [0007] 一方、膜構造建築物の屋根材には高い光透過性が求められる。光透過性を高める方法として、改良した基材にPTFE水性分散液組成物を塗布する手法(例えば、特許文献6、7参照。)は提案されているが、PTFE水性分散液組成物の改良による手法については知られていない。

特許文献1:特開昭61-34032号公報

特許文献2:特開平4-292673号公報

特許文献3:特開2001-89624号公報

特許文献4:特開平5-337439号公報

特許文献5:特開2000-53834号公報

特許文献6:特開平4-300363号公報

特許文献7:特開平9-256277号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の目的は、上記現状に鑑み、クラック限界膜厚が極めて大きく、1回の塗装又は含浸によっても厚膜化が可能で、変性ポリテトラフルオロエチレンを用いた場合であつても厚膜で透明性に優れた被膜を形成することができるPTFE水性分散液組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、ポリテトラフルオロエチレン[PTFE]樹脂(A)、炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)及びシリコーン系化合物(D)を含むポリテトラフルオロエチレン[PTFE]水性分散液組成物であつて、上記炭化水素系非イオン性化合物(B)と上記アクリル樹脂(C)と上記シリコーン系化合物(D)との合計が上記PTFE樹脂(A)100質量部に対して6~20質量部であり、上記PTFE樹脂(A)は、上記PTFE水性分散液組成物の30~70質量%であり、上記炭化水素系非イオン性化合物(B)は、上記PTFE樹脂(A)100質量部に対して3~12質量部であることを特徴とするPTFE水性分散液組成物である。

- [0010] 本発明は、被塗装物上に上記PTFE水性分散液組成物を塗装することにより得られ

ることを特徴とするPTFE樹脂フィルムである。

本発明は、被含浸体と、上記被含浸体に上記PTFE水性分散液組成物を含浸することにより得られる被膜とを有することを特徴とするPTFE樹脂含浸体である。

以下に本発明を詳細に説明する。

[0011] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、PTFE樹脂(A)と、炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)及びシリコーン系化合物(D)とを特定範囲の量比にて含む水性分散液からなる組成物である。上記PTFE水性分散液組成物は、更に、特定範囲のPTFE樹脂濃度を有するものである。

[0012] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、特に限定されないが、コーティング用組成物として好適である。コーティング用組成物として用いる際、本発明のPTFE水性分散液組成物を被塗装物上に塗装又は被含浸体に含浸することにより、PTFE樹脂(A)からなる被膜を被塗装物上又は被含浸体表面上に形成することができる。本明細書において、上記被塗装物と被含浸体との両方を含み得る概念として「基材」ということがある。塗装及び含浸は、一般に、本発明のPTFE水性分散液組成物を被塗装物上に塗布し又は被含浸体を浸漬し(本明細書において、塗布及び浸漬を含み得る概念として「適用」ということがある)、必要に応じて加熱等を行うことにより乾燥し、次いで、PTFE樹脂(A)の融点以上の温度に焼成することよりなる操作をいう。

[0013] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、適用後の乾燥時に従来生じていたマッドクラック、及び、焼成後の冷却に伴う樹脂収縮により従来生じていた収縮クラックを、ともに低減することができ、また、1回の塗装又は含浸によるクラック限界膜厚が極めて大きく、1回の塗装又は含浸によっても厚膜化が可能である(厚塗り性)。

本明細書において、上述のクラックの発生を少なくして被膜を形成することができる性質を、「造膜性」と称することがある。

[0014] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、PTFE樹脂(A)を含むものである。

本発明のPTFE水性分散液組成物において、上記PTFE樹脂(A)は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A)粒子(PTFE樹脂(A)粒子)を構成している。該PTFE樹脂(A)粒子は、本発明のPTFE水性分散液組成物において後述の水性媒体中に分散している。

[0015] 本明細書において、PTFE樹脂(A)は、テトラフルオロエチレン[TFE]単独重合体及び／又は変性ポリテトラフルオロエチレン[変性PTFE]からなる樹脂である。

本発明のPTFE水性分散液組成物は、驚くべきことに、上記PTFE樹脂(A)として変性PTFEからなる樹脂を含む場合、特に、得られる被膜の光透過性を向上させることができる。従って、本発明のPTFE水性分散液組成物からなる被膜を有する加工物品は、膜構造建築物の屋根材等として好適に使用することができる。

上記変性PTFEは、TFEと、TFEと共重合可能な微量の単量体との共重合体である。上記微量の単量体としては、例えば、フルオロオレフィン、フッ素化(アルキルビニルエーテル)、環式のフッ素化された単量体、パーフルオロアルキルエチレン等が挙げられる。

上記フッ素化(アルキルビニルエーテル)としては、例えば、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)[PAVE]が挙げられ、上記PAVE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]等が挙げられる。

本発明のPTFE水性分散液組成物において、上記PTFE樹脂(A)として変性PTFEからなる樹脂を含む場合、微量の単量体としては、PAVE、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンが好ましく、PAVEがより好ましく、PPVEが更に好ましい。

上記微量の単量体に由来する微量単量体単位は、変性PTFEのポリマー鎖全体の0.001～2質量%の範囲であることが好ましく、0.01～1質量%の範囲であることがより好ましい。

本明細書において、上記微量の単量体に由来する微量単量体単位は、PTFE水性分散体又はPTFE水性分散液組成物を凝析、洗浄、乾燥して得られたパウダーを用いて、赤外吸収スペクトル測定を行って得られた値、もしくはガスクロマトグラフにより反応系内における残存量を測定し、仕込量との関係から消費量を算出することにより得た値である。

[0016] 本明細書において、上記微量単量体単位等の「単量体単位」は、変性PTFEの分子構造上の一部分であって、対応する単量体に由来する部分を意味する。例えば、PP

VE単位は、変性PTFEの分子構造上の一部分であって、PPVEに由来する部分であり、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7)-$ で表される。

- [0017] 上記PTFE樹脂(A)は、数平均分子量が $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^7$ であることが好ましく、 $2 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^7$ であることがより好ましい。

上記数平均分子量が 2×10^4 未満である場合、塗膜が脆くなる傾向があり、 2×10^7 を超える場合、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。

本明細書において、上記数平均分子量は、「Journal of Applied Polymer Science」第17巻、第3253～3257頁(1973)に記載の方法により測定して求めることができる。

- [0018] 本発明のPTFE水性分散液組成物において、PTFE樹脂(A)粒子は、平均粒子径が200～500nmであるものが好ましい。上記平均粒子径のより好ましい下限は220nmであり、より好ましい上限は400nmである。200nm以上であると、クラック限界膜厚が飛躍的に高まる傾向にあるが、500nmを超えると、粒子が沈降しやすくなり、水性分散液組成物の安定性が低下する場合がある。

本発明のPTFE水性分散液組成物は、特に、変性PTFEでは従来一般に達成されていなかった300nm以上という大粒径を可能にしたものである。このように平均粒子径が大きいと、1回の適用による膜厚を厚くすることが容易なので、最終的に厚膜にする場合であっても、適用回数を低減でき、作業容易になるとともに、TFE単独重合体よりも従来発生しやすかったマッドクラックを抑制することもできる。

本明細書において、上記平均粒子径は、固形分濃度0.22質量%に調整したPTFE水性分散体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された平均粒径との検量線をもとにして、上記透過率から決定する値である。

- [0019] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、PTFE樹脂(A)がPTFE水性分散液組成物の30～70質量%であるものである。

上記PTFE樹脂(A)濃度は、好ましい下限がPTFE水性分散液組成物の40質量%、好ましい上限がPTFE水性分散液組成物の65質量%である。

本発明のPTFE水性分散液組成物は、上記PTFE樹脂(A)濃度が上記範囲内にあ

るものなので、造膜性に優れ、容易に厚膜にすることができる。

本明細書において、上記PTFE樹脂(A)濃度は、後述するPTFE水性分散液組成物10gを380℃の温度にて45分間乾燥して得られた残渣の質量を、該乾燥前の上記PTFE水性分散液組成物の質量に占める割合の百分率として求めたものである。

[0020] 上記PTFE樹脂(A)は、TFE、又は、TFEと上述の微量の単量体とを、乳化重合、懸濁重合等、公知の重合方法にて水性媒体の存在下に重合することにより得られるPTFE水性分散体により供給することができる。

上記重合は、乳化重合にて行うことが好ましい。

上記重合において、使用する水性媒体としては、例えば、水、水と公知の水溶性溶媒との混合液等が挙げられる。

上記重合は、使用するPTFE樹脂(A)の種類及び量、並びに、乳化剤の種類等に応じて、条件を適宜設定して行うことができる。

[0021] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、上記PTFE樹脂(A)に加え、炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)及びシリコーン系化合物(D)をも含むものである。

[0022] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、基材に適用して形成した被膜を焼成する際、該被膜中のPTFE樹脂(A)粒子同士の間の空隙を炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)及びシリコーン系化合物(D)が埋めることとなり、適用後の乾燥に際しバインダー的作用をしてクラック発生を抑制し、造膜性を向上することができるものと考えられる。また、炭化水素系非イオン性化合物(B)は、被膜焼成後の冷却に際しても、樹脂収縮により従来生じていた収縮クラックを何らかの作用により抑制していると考えられる。

上記炭化水素系非イオン性化合物(B)及びシリコーン系化合物(D)は、上記PTFE樹脂(A)粒子の分散安定化にも寄与すると考えられる。

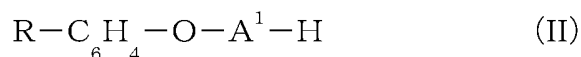
[0023] 上記炭化水素系非イオン性化合物(B)は、アクリル樹脂(C)を含まず、シリコーン系化合物(D)をも含まない概念である。

上記炭化水素系非イオン性化合物(B)としては、例えば、式(I)：



(式中、Rは、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数8～19、好ましくは10～16のアルキル基; A¹は、炭素数8～58のポリオキシアルキレン鎖)

で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテルや、式(II):

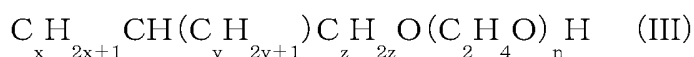


(式中、Rは、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～13、好ましくは4～12のアルキル基; A¹は、炭素数8～58のポリオキシアルキレン鎖)

で表されるポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルが好ましい。

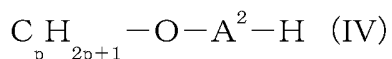
上記A¹としては、4～20個のオキシエチレン単位及び0～6個のオキシプロピレン単位を有するポリオキシアルキレン鎖が好ましい。

[0024] 上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、式(III):



(式中、xは1以上の整数、yは1以上の整数、zは0又は1以上の整数、但し、x、y及びzはx+y+z=7～18の関係にある。nは、4～20の整数である)

で表わされるポリオキシエチレンアルキルエーテル、及び／又は、式(IV):

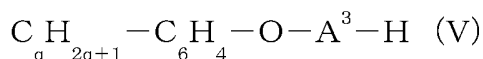


(式中、pは8～19の整数、A²は、炭素数13～46のポリオキシアルキレン鎖である。)

で表わされるポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好適に使用できる。

上記式(IV)において、A²は、4～20個のオキシエチレン単位及び0～6個のオキシプロピレン単位を有するポリオキシアルキレン鎖が好ましい。

上記ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルとしては、式(V):



(式中、qは2～13、好ましくは4～12の整数、A³は、4～20個のオキシエチレン単位及び0～6個のオキシプロピレン単位を有するポリオキシアルキレン鎖が好ましい。

上記炭化水素系非イオン性化合物(B)は、得られる水性分散液組成物の造膜性の点で、150℃前後から徐々に分解が始まり、350～400℃の温度範囲で加熱前の1～10質量%残存するものが好ましい。炭化水素系非イオン性化合物(B)の分解性は、該試料を20℃から10℃/分にて昇温したときの重量減少を測定することにより、評価することができる。

上記炭化水素系非イオン性化合物(B)は、平均HLBが10～16の範囲にあることが好ましく、更に11～15の範囲にあることがより好ましい。

本明細書において、上記HLBは、Griffinの式に基づき算出した値である。

[0025] 上記アクリル樹脂(C)は、本発明のPTFE水性分散液組成物を塗布乾燥したのち焼成する際、PTFE樹脂(A)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ことによって考えられるが、収縮クラックの発生を防止することができる。

上記アクリル樹脂(C)を構成するアクリルポリマーとしては、特に限定されないが、メタクリレート系単量体を重合して得られる重合体が好ましい。

上記メタクリレート系単量体としては、例えば、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等が挙げられる。

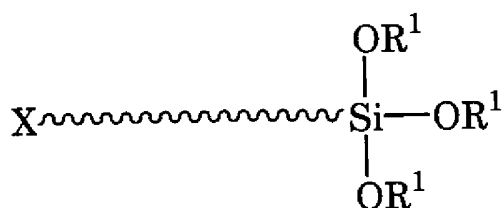
上記アクリル樹脂(C)は、水性分散体に調整して使用することが好ましい。

上記アクリル樹脂(C)は、単独重合体であっても安定な水性分散体に調整することができるが、安定な水性分散体を容易に調整できる点で、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単量体を適宜共単量体とする重合体であることが好ましい。上記アクリル樹脂(C)を水性分散体に調整して使用する場合、更に安定性を高めるために、必要に応じて、該水性分散体に炭化水素系非イオン性化合物(B)を添加してもよい。

上記アクリル樹脂(C)は、得られる水性分散液組成物の造膜性の点で、250℃前後から徐々に分解が始まり、350～400℃の温度範囲で加熱前の1～30質量%残存するものが好ましい。アクリル樹脂(C)の分解性は、該試料を20℃から10℃/分にて昇温したときの重量減少を測定することにより、評価することができる。

上記シリコン系化合物(D)としては、例えば、下記一般式：

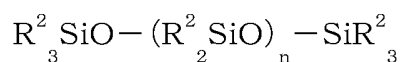
[0026] [化1]



[0027] (式中、Xは、例えばビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基のような有機質と反応する官能基を表し、 $-OR^1$ は、同一又は異なって、メトキシ基、エトキシ基のような無機質と反応する官能基を表す。)

により表されるシランカップリング剤、

下記一般式：

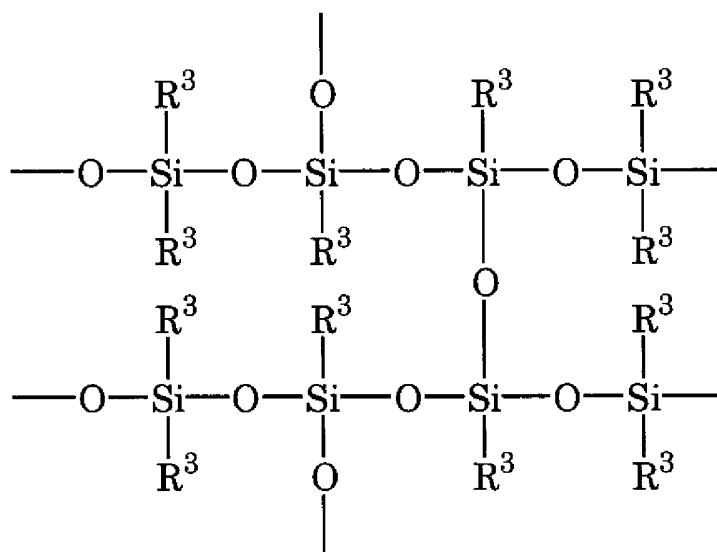


(式中、nは、0～40の整数を表す。 R^2 は、同一又は異なって、種々の炭化水素基や水素原子などを表す。)

により表されるシリコーンオイル、

下記一般式：

[0028] [化2]



[0029] (式中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数1～30のアルコキシル基、炭素数6～30のアリールオキシ基、又は、水素原子を表す。)

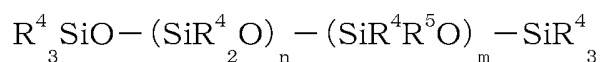
により表されるシリコーンレジンなどが挙げられる。

[0030] 上記シリコーン系化合物(D)は、得られる水性分散液組成物の造膜性の点で、150℃前後から徐々に分解が始まり、350～400℃の温度範囲で加熱前の1～30質量％残存するものが好ましい。シリコーン系化合物(D)の分解性は、該試料を20℃か

ら10℃／分にて昇温したときの重量減少を測定することにより、評価することができる。

上記シリコーン系化合物(D)は、分解性の点でシリコーンオイルが好ましく、PTFE水性分散液組成物との親和性の点で、変性シリコーンオイルがより好ましい。

変性シリコーンオイルとしては、例えば、下記一般式：



(式中、nは、0～20の整数を表し、mは、0～20の整数を表し、n+m>1である。R⁴は、同一又は異なって、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、又は、水素原子を表す。R⁵は、式 $-R^6-(C_2H_4O)_q-(C_3H_6O)_r-Y$ で表される置換基を表す。R⁶は、炭素数1～30のアルキレン基を表し、Yは、炭素数1～30のアルキル基を表す。q及びrは、同一又は異なって、0～20の整数を表し、q+r>1である。)

により表されるポリエーテル変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

- [0031] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、PTFE樹脂(A)100質量部に対し、炭化水素系非イオン性化合物(B)とアクリル樹脂(C)とシリコーン系化合物(D)とを合計で6～20質量部の割合にて含むものである。

炭化水素系非イオン性化合物(B)とアクリル樹脂(C)とシリコーン系化合物(D)との合計がPTFE樹脂(A)100質量部に対して6質量部未満の場合は造膜性が不充分であることがあり、炭化水素系非イオン性化合物(B)とアクリル樹脂(C)とシリコーン系化合物(D)との合計がPTFE樹脂(A)100質量部に対して20質量部を超える場合は被膜が着色するなど、PTFE被膜としての物性が低下することがある。

PTFE樹脂(A)100質量部に対する、炭化水素系非イオン性化合物(B)とアクリル樹脂(C)とシリコーン系化合物(D)との合計量の好ましい下限は9質量部であり、好ましい上限は16質量部である。

- [0032] 本発明のPTFE水性分散液組成物において、炭化水素系非イオン性化合物(B)は、PTFE樹脂(A)100質量部に対して3～12質量部であり、炭化水素系非イオン性化合物(B)とアクリル樹脂(C)とシリコーン系化合物(D)との合計は、PTFE樹脂(A)100質量部に対して6～20質量部である。

[0033] 本発明のPTFE水性分散液組成物において、炭化水素系非イオン性化合物(B)は、PTFE樹脂(A)100質量部に対して3～12質量部である。

炭化水素系非イオン性化合物(B)がPTFE樹脂(A)100質量部に対して3質量部未満の場合は組成物の安定性が損なわれることがあり、PTFE樹脂(A)100質量部に対して12質量部を超える場合には被膜が着色するなど、PTFE被膜としての物性が低下することがある。

炭化水素系非イオン性化合物(B)のPTFE樹脂(A)100質量部に対する含有量は、好ましい下限が5質量部であり、好ましい上限が9質量部である。

[0034] 本発明のPTFE水性分散液組成物において、アクリル樹脂(C)は、PTFE樹脂(A)100質量部に対して1～10質量部であることが好ましい。

アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対して1質量部未満の場合は造膜性が不十分であることがあり、PTFE樹脂(A)100質量部に対して10質量部を超える場合には被膜が着色しやすいなど、PTFE被膜としての物性が低下することがある。

アクリル樹脂(C)のPTFE樹脂(A)100質量部に対する含有量は、より好ましい下限が2質量部であり、より好ましい上限が6質量部である。

[0035] 本発明のPTFE水性分散液組成物において、シリコーン系化合物(D)は、PTFE樹脂(A)100質量部に対して1～10質量部であることが好ましい。

シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対して1質量部未満の場合は造膜性が不十分であることがあり、PTFE樹脂(A)100質量部に対して10質量部を超える場合には被膜が着色しやすいなど、PTFE被膜としての物性が低下することがある。

シリコーン系化合物(D)のPTFE樹脂(A)100質量部に対する含有量は、より好ましい下限が2質量部であり、より好ましい上限が6質量部である。

[0036] 本発明のPTFE水性分散液組成物としては、炭化水素系非イオン性化合物(B)がPTFE樹脂(A)100質量部に対して3～12質量部であり、炭化水素系非イオン性化合物(B)とアクリル樹脂(C)とシリコーン系化合物(D)との合計がPTFE樹脂(A)100質量部に対して6～20質量部であること、並びに、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)

A) 100質量部に対して1～10質量部であること、及び／又は、シリコン系化合物(D)がPTFE樹脂(A) 100質量部に対して1～10質量部であることを充足するものが好ましい。

[0037] 本明細書において、上記炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)及びシリコン系化合物(D)の各量は、上記PTFE樹脂(A)濃度と、本発明のPTFE水性分散液組成物を調製する際に配合する量(PTFE水性分散体調製時の配合量も含む)とから、PTFE樹脂(A) 100質量部に対する質量として求めることができる。

[0038] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、本発明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。上記添加剤としては、例えば、顔料、充填剤、消泡剤、乾燥遅延剤、増粘剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、造膜助剤などが挙げられる。

上記顔料としては、特に限定されず、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等、公知の顔料が挙げられる。

上記充填剤としては、特に限定されず、公知のものが挙げられる。

上記消泡剤としては、例えば、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等が挙げられる。

上記乾燥遅延剤としては、例えば、200～300℃程度の沸点を有する溶剤等が挙げられ、このような溶剤としては、水溶性溶剤が好ましい。

上記増粘剤としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、カルボキシ化ビニルポリマー等が挙げられる。

上記レベリング剤やハジキ防止剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

[0039] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、25℃における粘度が0.1Pa・s以下であるものが好ましい。

本発明のPTFE水性分散液組成物は、上記粘度が0.06Pa・s以下であることがより好ましく、また上記範囲内であれば、0.01Pa・s以上であってもよい。

本明細書において、上記粘度は、B型回転粘度計(東京計器社製)を用いて、JIS K 6893に準拠して、25℃の温度にて測定したものである。

[0040] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、特に限定されないが、例えば、重合により得られたPTFE水性分散体を攪拌しながら、炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)、シリコーン系化合物(D)及び他の添加剤を添加し、混合することにより調製することができる。

上記調製において、炭化水素系非イオン性化合物(B)は、PTFE水性分散体を調製する際に添加することもでき、例えば、重合生成物である水性分散体を濃縮するに際し従来用いられてきた分散剤として添加してもよいが、通常、PTFE水性分散体の調製後に追加して、目的とする粘度に調整することが好ましい。

上記攪拌、添加及び混合の各操作の条件は、使用する組成物の種類や量により適宜設定することができるが、5～30℃の温度にて行うことが好ましい。

[0041] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、上述の構成からなるので、上述のようにクラック性、厚塗り性を向上するほか、1回の適用によるクラック限界膜厚を極めて大きくすることができ、1回の適用によるクラック限界膜厚は、特に、PTFE樹脂(A)として変性PTFEを含む場合、従来2 μ m程度までしか達成されなかったのに対し、本発明によれば、例えば5 μ m以上、更に10 μ m程度以上とすることもできる。

本明細書において、上記クラック限界膜厚は、20cm×10cm×1.5mmのアルミ板上にPTFE水性分散液組成物(5ml)を滴下し、コーティングアプリケーション(安田精機社製)を用い、膜厚が0 μ mを超え、200 μ m以下の間で連続的に変化するよう塗布し、100℃で10分間乾燥した後380℃で15分間焼成した際、クラックの発生しない最大膜厚を測定したものである。

[0042] 一般に、変性PTFEはTFE単独重合体よりも透明性に優れた被膜を与えることができるが、本発明のPTFE水性分散液組成物は、PTFE樹脂(A)として変性PTFEからなる樹脂を用いる場合、クラック限界膜厚が極めて大きいにも関わらず、光透過性が高く且つ厚膜の被膜を得ることができる。

[0043] 本発明のPTFE樹脂フィルムは、被塗装物上に上述の本発明のPTFE水性分散液組成物を塗装することにより得られるものである。

上記被塗装物としては、特に限定されず、例えば、各種金属、ホーロー、ガラス、各種セラミックス、各種耐熱樹脂成形品が挙げられる。

上記被塗装物は、何れの形状であってもよい。

上記塗装は、通常、本発明のPTFE水性分散液組成物を塗布した後、乾燥し、次いで焼成することにより行うことができる。

本発明のPTFE水性分散液組成物は、基材に直接塗装してもよいが、基材との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もできる。

[0044] 上記塗布は、特に限定されないが、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、フローコート法等、公知の塗装方法にて行うことができる。

上記乾燥は、使用する炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)、シリコーン系化合物(D)等の種類等に応じて適宜設定することができるが、好ましくは室温～150℃、より好ましくは80～150℃の温度にて、5～20分間行うことが好ましい。

上記焼成は、一般に、使用するPTFE樹脂(A)の熔融温度以上、通常、340～415℃にて、5～60分間にて行うことができ、360～400℃にて10～30分間行うことが好ましい。

本発明のPTFE樹脂フィルムは、用いた被塗装物の種類によっては上記焼成ののち該被塗装物から剥離したものであってもよいが、被塗装物と接したままのもの、又は、被塗装物とプライマー層等を介して接したままのものであってもよい。

[0045] 本発明のPTFE樹脂フィルムは、上述の本発明のPTFE水性分散液組成物を塗装してなるものであるので、通常、5 μ m以上、更に、約10～100 μ mの厚さを有する。本発明のPTFE樹脂フィルムは、被塗装物が焼成時に実質的に劣化しないものであるため、特に限定することなく得ることができるものである。例えば、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、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、きり等の工具、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)、鋳型等の被覆材とすることができる。

本発明のPTFE樹脂フィルムは、特に、高周波プリント基板、搬送用ベルト、パッキン等の被覆材として好適に使用することができる。

[0046] 本発明のPTFE樹脂含浸体は、被含浸体と、上記被含浸体に上述の本発明のPTF

E水性分散液組成物を含浸することにより得られる被膜とを有するものである。

[0047] 上記被含浸体としては特に限定されず、例えば、繊維基材、織布・不織布等が挙げられる。

上記繊維基材としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維(ケブラー繊維等)が挙げられる。上記織布・不織布としては、例えば、膜構造建築物の屋根材(テント膜)等が挙げられる。該屋根材として光透過性が求められる場合、PTFE樹脂として変性PTFEを用いることが好ましい。

上記含浸は、公知の方法にて行うことができる。

上記被膜は、上述の本発明のPTFE水性分散液組成物を含浸してなるものであるもので、基材の形状や厚みにもよるが、通常、約10～100 μm の厚さを有する。

発明の効果

[0048] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、上述の構成からなるものであるもので、厚膜であるにもかかわらずクラックが生じないコーティング用組成物として好適に使用することができる。

本発明のPTFE樹脂フィルムは、上述の構成からなるものであるもので、クラック等の欠陥がなく、厚膜とすることが容易である。

本発明のPTFE樹脂含浸体は、上述の構成からなるものであるもので、クラック等の欠陥がなく、被膜を厚膜とすることも可能である。

また、本発明のPTFE水性分散液組成物は、変性PTFEを含む場合、得られる被膜を高い光透過性を有するものとすることも可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0049] 本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例により限定されるものではない。

[0050] 各実施例、比較例で行った測定は、以下の方法により行った。

(1) パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE] 共単量体単位量

PTFE水性分散液を凝析、洗浄、乾燥して得られたパウダーを用いて、赤外吸収スペクトルバンドの995 cm^{-1} の吸光度と2360 cm^{-1} の吸光度との比に0.95を乗じて得られる値をPPVE共単量体単位量とした。

(2) 平均粒径

樹脂固形分濃度を0.22質量％に調整したPTFE水性分散体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された平均粒径との検量線をもとにして、上記透過率から決定した。

(3) PTFE樹脂(A)濃度

PTFE水性分散体10gを380℃の温度にて45分間乾燥して得られた残渣の質量と、該乾燥前の上記PTFE水性分散体の質量に占める割合の百分率として求めた。

(4) PTFE水性分散液組成物における炭化水素系非イオン性化合物(B)濃度

上記(3)により求めたPTFE樹脂(A)濃度と、本発明のPTFE水性分散液組成物を調製する際に配合する量(PTFE水性分散体調製時の配合量も含む)とから、PTFE樹脂(A)100質量部に対する質量として求めた。

(5) PTFE水性分散液組成物におけるアクリル樹脂(C)濃度

上記(3)により求めたPTFE樹脂(A)濃度と、本発明のPTFE水性分散液組成物を調製する際に配合する量とから、PTFE樹脂(A)100質量部に対する質量として求めた。

(6) PTFE水性分散液組成物におけるシリコーン系化合物(D)濃度

上記(3)により求めたPTFE樹脂(A)濃度と、本発明のPTFE水性分散液組成物を調製する際に配合する量とから、PTFE樹脂(A)100質量部に対する質量として求めた。

(7) 粘度

B型回転粘度計(東京計器社製)を用い、JIS K 6893に準拠して、25℃における粘度を測定した。

(8) クラック限界膜厚

20cm×10cm×1.5mmのアルミ板上にPTFE水性分散液組成物(5ml)を滴下し、コーティングアプリケーション(安田精機社製)を用いて、膜厚が0μmを超え、200μm以下の間で連続的に変化するよう1回塗布し、100℃で10分間乾燥した後380℃で15分間焼成した。膜厚の厚い部分にはクラックが発生するが、クラックの発生しない最大膜厚をクラック限界膜厚とした。

[0051] 調製例1

PTFE樹脂(A)として、乳化重合により平均粒径273nm、PTFE樹脂(A)濃度[P. C.]30. 7質量%、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)[PPVE]単位が0. 12質量%である変性PTFEからなるPTFE水性分散体を得た。

得られたPTFE水性分散体を、炭化水素系非イオン性化合物(B)としてポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名TDS-80、第一工業製薬社製; 平均HLB=13)を用いて濃縮し、P. C. 71. 2質量%、炭化水素系非イオン性化合物(B)濃度[N. C.]がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2. 9質量部であるPTFE水性分散液濃縮品Aを調製した。

[0052] 調製例2

PTFE樹脂(A)として、乳化重合により平均粒径354nm、P. C. 34. 6質量%、PPVE単位が0. 13質量%である変性PTFEからなるPTFE水性分散体を得た。

これをTDS-80により濃縮し、P. C. 73. 6質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し1. 9質量部であるPTFE水性分散液濃縮品Bを調製した。

[0053] 調製例3

PTFE樹脂(A)として、乳化重合により平均粒径342nm、P. C. 30. 8質量%のPTFE水性分散体(TFE単独重合体水性分散体)を得た。

これをTDS-80により濃縮し、P. C. 71. 8質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2. 7質量部であるPTFE水性分散液濃縮品Cを調製した。

[0054] 調製例4

PTFE樹脂(A)として、乳化重合により平均粒径273nm、P. C. 30. 7質量%、PPVE単位が0. 12質量%である変性PTFEからなるPTFE水性分散体を得た。

得られたPTFE水性分散体を、炭化水素系非イオン性化合物(B)としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(商品名TritonX-100、ユニオンカーバイド社製; 平均HLB=13. 5)を用いて濃縮し、P. C. 71. 0質量%、炭化水素系非イオン性化合物(B)濃度[N. C.]がPTFE樹脂(A)100質量部に対し3. 0質量部であるPTFE水性分散液濃縮品Dを調製した。

[0055] 実施例1

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 4.5g、アクリル樹脂(C)としてアクリル樹脂水性分散体A(三洋化成社製、樹脂濃度37質量%)11.6g、シリコーン系化合物(D)としてKF618(商品名、信越化学社製ポリエーテル変性シリコーンオイル)6.4g、純水41.0gを添加して、P. C. 59質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し3質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.30 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $5 \mu \text{m}$ であった。

[0056] 実施例2

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 6.6g、アクリル樹脂水性分散体A 17.3g、KF618 8.5g、純水41.0gを添加して、P. C. 57質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し3質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.60 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $7 \mu \text{m}$ であった。

[0057] 実施例3

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 6.6g、アクリル樹脂水性分散体A 23.0g、KF618 10.7g、純水41.0gを添加して、P. C. 56質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $3.20 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $11 \mu \text{m}$ であった。

[0058] 実施例4

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 6.6g、アクリル樹脂水性分散体A 23.0g、KF618 10.7g、純水62.7gを添加して、P. C. 53質量%、N. C. がPT

FE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.80 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $9 \mu\text{m}$ であった。

[0059] 実施例5

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 6.6g、アクリル樹脂水性分散体B(日本触媒社製、樹脂濃度40質量%)21.3g、KF618 10.7g、純水64.3gを添加して、P.C. 53質量%、N.C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.85 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $9 \mu\text{m}$ であった。

[0060] 実施例6

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 6.6g、アクリル樹脂水性分散体B 21.3g、シリコーン系化合物(D)としてSH3746(商品名、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製ポリエーテル変性シリコーンオイル)10.7g、純水64.3gを添加して、P.C. 53質量%、N.C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.85 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $10 \mu\text{m}$ であった。

[0061] 実施例7

PTFE水性分散液濃縮品B300gに、TDS-80 9.0g、アクリル樹脂水性分散体B 22.0g、KF-618 11.0g、純水74.6gを添加して、P.C. 53質量%、N.C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対

し5質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $3.00 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $13 \mu\text{m}$ であった。

[0062] 実施例8

PTFE水性分散液濃縮品C300gに、TDS-80 7.1g、アクリル樹脂水性分散体B 21.5g、KF618 10.8g、純水67.0gを添加して、P. C. 53質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し6質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し4質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.80 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $19 \mu\text{m}$ であった。

[0063] 実施例9

PTFE水性分散液濃縮品D300gに、TritonX-100 4.3g、アクリル樹脂水性分散体A11.6g、KF618 6.4g、純水38.7gを添加して、P. C. 59質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し5質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2質量部、シリコーン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し3質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.35 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $6 \mu\text{m}$ であった。

[0064] 比較例1

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、純水50gを添加して、P. C. 61質量%、N. C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2.9質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $1.60 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、クラック限界膜厚は $2 \mu\text{m}$ 未満であった。

[0065] 比較例2

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 2.0g、アクリル樹脂水性分散体B 5.3g、KF618 2.1g、純水72.0gを添加して、P. C. 56質量%、N. C. がPTFE

樹脂(A)100質量部に対し3.8質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し1質量部、シリコン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し1質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.15 \times 10^{-2} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 、クラック限界膜厚は $2 \mu\text{m}$ 未満であった。

[0066] 比較例3

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、TDS-80 21.6g、アクリル樹脂水性分散体B5.3g、KF618 2.1g、純水74.1gを添加して、P.C. 53質量%、N.C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し13質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し1質量部、シリコン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し1質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物は粘度が $11.5 \times 10^{-2} \text{Pa}\cdot\text{s}$ と高く、均一な被膜を形成することは困難であった。

[0067] 比較例4

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、アクリル樹脂水性分散体B58.8g、KF618 4.3g、純水40.0gを添加して、P.C. 53質量%、N.C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2.9質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し11質量部、シリコン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物の粘度は $2.70 \times 10^{-2} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 、クラック限界膜厚は $2 \mu\text{m}$ 未満であった。

[0068] 比較例5

PTFE水性分散液濃縮品A300gに、アクリル樹脂水性分散体B10.8g、KF618 23.5g、純水68.8gを添加して、P.C. 53質量%、N.C. がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2.9質量部、アクリル樹脂(C)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し2質量部、シリコン系化合物(D)がPTFE樹脂(A)100質量部に対し11質量部であるPTFE水性分散液組成物を得た。

得られたPTFE水性分散液組成物は粘度が $15.0 \times 10^{-2} \text{Pa}\cdot\text{s}$ と高く、均一な被膜

を形成することは困難であった。

[0069] 試験例

実施例5から得られたPTFE水性分散液組成物を、アルミ板(20cm×15cm×1.5mm)上に膜厚15 μ mになるよう塗布し、100℃にて10分間乾燥したのち、380℃にて15分間焼成して得られた被膜を剥がし取り、直読ヘイズメーター(東洋精機製作所製)を用いて全光線透過率とヘイズ値を測定した。

全光線透過率は光の透過する割合を示し、値が大きいほど光透過性に優れることを意味する。

ヘイズ値は透過光のうち拡散した光の割合を示し、値が小さいほど透明性に優れることを意味する。

この結果を表1に示す。

[0070] [表1]

	全光線透過率	ヘイズ値
実施例5	95.2%	7.0%

[0071] 実施例5の変性PTFEからなる被膜は光透過性に優れ、また拡散光の割合が低いために透明性に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明のPTFE水性分散液組成物は、上述の構成からなるものであるもので、厚膜とすることが容易であるにもかかわらずクラックが生じないコーティング用組成物として好適に使用することができる。

本発明のPTFE樹脂フィルムは、上述の構成からなるものであるもので、クラック等の欠陥がなく、厚膜とすることが容易である。

本発明のPTFE樹脂含浸体は、上述の構成からなるものであるもので、クラック等の欠陥がなく、厚膜の被膜とすることも可能である。

また、本発明のPTFE水性分散液組成物は、変性PTFEを含む場合、得られる被膜を高い光透過性を有するものとする 것도可能である。

請求の範囲

- [1] ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A)、炭化水素系非イオン性化合物(B)、アクリル樹脂(C)及びシリコーン系化合物(D)を含むポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物であって、
前記炭化水素系非イオン性化合物(B)と前記アクリル樹脂(C)と前記シリコーン系化合物(D)との合計が前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A) 100質量部に対して6～20質量部であり、
前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A)は、前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の30～70質量%であり、
前記炭化水素系非イオン性化合物(B)は、前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A) 100質量部に対して3～12質量部である
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組成物。
- [2] アクリル樹脂(C)は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A) 100質量部に対して1～10質量部である
請求項1記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。
- [3] シリコーン系化合物(D)は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A) 100質量部に対して1～10質量部である
請求項1又は2記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。
- [4] ポリテトラフルオロエチレン樹脂(A)粒子は、平均粒子径が200～500nmである請求項1、2又は3記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。
- [5] 被塗装物上に請求項1、2、3又は4記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物を塗装することにより得られる
ことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン樹脂フィルム。
- [6] 被含浸体と、前記被含浸体に請求項1、2、3又は4記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物を含浸することにより得られる被膜とを有する
ことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン樹脂含浸体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/18(2006.01), **C08J5/18**(2006.01), **C09D5/02**(2006.01),
C09D127/18(2006.01), **C09D133/00**(2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L27/00-24, C08J5/00-24, C09D5/00-46, C09D127/00-24, C09D133/00-26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-53834 A (Ausimont S.p.A.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0018]; example & US 6518352 B1 & EP 0969055 B1	1-6
Y	JP 2001-89624 A (Asahi Glass Fluoropolymers Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims; Par. Nos. [0003], [0008], [0009], [0010], [0014], [0016], [0017]; example (Family: none)	1-6
Y A	JP 4-292673 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 October, 1992 (16.10.92), Claims; Par. Nos. [0013] to [0021], [0026], [0027]; example (Family: none)	1-3, 6 4, 5

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2006 (03.03.06)

Date of mailing of the international search report
14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 61-34032 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 February, 1986 (18.02.86), Claims; page 3, upper left column, line 9 to lower right column, line 20; example & US 4680331 A & EP 0173071 B1	1-3, 6 4, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/18(2006.01), C08J5/18(2006.01), C09D5/02(2006.01), C09D127/18(2006.01), C09D133/00(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/00-24, C08J5/00-24, C09D5/00-46, C09D127/00-24, C09D133/00-26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-53834 A (アウジモン ト エッセ. ピー. ア.) 2000.02.22 特許請求の範囲、【0001】、【0018】、実施例 & US 6518352 B1 & EP 0969055 B1	1-6
Y	JP 2001-89624 A (旭硝子フロロポリマー株式会社) 2001.04.03 特許請求の範囲、【0003】、【0008】、【0009】、【0010】、 【0014】、【0016】、【0017】、実施例 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.03.2006

国際調査報告の発送日

14.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3446

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 4-292673 A (ダイキン工業株式会社) 1992.10.16 特許請求の範囲、【0013】－【0021】、【0026】、 【0027】、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4, 5
Y A	JP 61-34032 A (ダイキン工業株式会社) 1986.02.18 特許請求の範囲、3 頁左上欄 9 行－右下欄 20 行、実施例 & US 4680331 A & EP 0173071 B1	1-3, 6 4, 5