(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C09D 127/12
C08L 27/12

(45) 공고일자 2002년08월22일
(11) 등록번호 10-0335813
(24) 등록일자 2002년04월25일

(21) 출원번호	10-1997-0700657	(65) 공개번호	특1997-0704846
(22) 출원일자	1997년01월31일	(43) 공개일자	1997년09월06일
번역문제출일자	1997년01월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1995/01520	(87) 국제공개번호	WO 1996/04343
(86) 국제출원일자	1995년07월31일	(87) 국제공개일자	1996년02월15일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 94-183444 1994년08월04일 일본(JP)

(73) 특허권자 다이낑 고오교 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키니시 2쵸메 4반 12고 우메다 센타 빌딩

(72) 발명자 미우라 도시로
일본 오오사까후 셋쓰시 니시히또쓰야 1 방 1 고 다이낑 고오교 가부시끼가이샤 요도가와세이사꾸쇼 나이
소다 요시히로
일본 오오사까후 셋쓰시 니시히또쓰야 1 방 1 고 다이낑 고오교 가부시끼가이샤 요도가와세이사꾸쇼 나이
하야시 다다오
일본 오오사까후 셋쓰시 니시히또쓰야 1 방 1 고 다이낑 고오교 가부시끼가이샤 요도가와세이사꾸쇼 나이

(74) 대리인 조영원, 특허법인코리아나

심사관 : 주영식

(54) 불소계중합체수성분산액

명세서

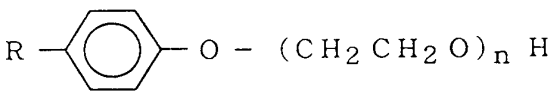
기술분야

<1> 본 발명은 불소계 중합체 수성 분산액에 관한 것이다. 더 상세하게는, 불소계 중합체, 비이온성 계면활성제 및 방부제를 함유하는 불소계 중합체 수성 분산액에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액의 1 종인 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 함유하는 불소계 중합체 수성 분산액은, 예컨대 유리크로스, 카본 섬유 등의 기재에 피복하여, 예컨대, 반송용 벨트, 막 구축 재료 (텐트막), 패킹, 고주파 프린트 기판 등에 적합하게 사용될 수 있다.

배경기술

<2> 불소계 중합체 수성 분산액중, 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지 수성 분산액 (이하, PTFE 분산액 또는 PD 라 약칭하는 경우도 있다) 를 대표예로서, 다음에 설명한다.

<3> 종래, PTFE 분산액에는 PTFE 의 1 차 입자의 분산 안정화의 목적을 위해, 예컨대, R-O-(CH_2CH_2O)$_n$H (식중, R 은 알킬기 또는 알케닐기이며, n 은 2 내지 18 의 정수이다) 로 표시되는 폴리옥시에틸렌알킬에테르 또는



<5> (식중, R 은 알킬기 또는 알케닐기이고, n 은 2 내지 18 의 정수이다) 로 표시되는 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등의 비이온성 계면활성제가, PTFE 100 중량부에 대하여, 예컨대 3 ~ 10 중량부, 바람직하게는 5 ~ 8 중량부 배합이 되어있다.

<6> 그러나, 상기 PD 는, 그중에 배합이 되어 있는 상기 비이온성 계면활성제가, 예컨대, 세균 (박테리아), 곰팡이, 효모 등의 미생물의 영양분으로 되기 쉽고, 특히 여름철과

같은 30 ℃ 이상의 온도로 되는 경우에는, 세균 (공중 낙하균) 의 작용이 현저하게 되어, 악취나 이 세균의 시체인 갈색의 부유물 등의 발생에 의해 현저하게 상품가치가 저하한다.

<7> 상기 PD 는 PTFE 일차 입자의 분산 안정화를 위해 예컨대, 암모니아수 등의 알칼리성 물질에 의해, pH 를 9 내지 11 에 제조되어 있으나, 상기 공중 낙하균의 작용에 의해 pH 는 7 ~ 8 정도로 저하하기 때문에, PD 중의 PTFE 의 일차입자의 안정성이 저하하여, 응집이 일어나기 쉽게 된다.

<8> 또한, 상기 PD 는 유리크로스에 함침하여 예컨대, 텐트막, 프린트기판, 반송용 벨트 등에 응용이 되어있으나 함침 작업중에 유리 크로스에 함유되어 있는, 예컨대, 전분 풀 등의 사이징제가 이 PD 에 혼입하여 세균의 영양분으로 된다. 그 결과, 한 번 함침에 사용한 PD 는 보존 상태에 의하여는 현저하게 부패하기 쉽게되어 장기 보존을 할 수 없게 된다.

<9> 상기 PD 의 방부제에 요구되는 특성으로서는

<10> (1) 유효성분이 임의의 비율로 물에 용해하든가 또는 용이하게 분산하여 PD 에 배합하여도 착색하지 않는 것,

<11> (2) 세균, 곰팡이, 효모 등에 널리 작용하여, 특히 부패의 주된 원인의 그램 음성균에 대한 항균력이 강하고, 장기적 (약 6 개월) 에 항균 효과가 지속하는 것,

<12> (3) pH 9 내지 11 에 있어서 안정한 것,

<13> (4) PD 에 배합한 경우 50 ℃ 이하의 온도에서 안정하며, 200 ℃ 이상의 온도에서 신속하게 분해하여 PTFE 의 융점 부근에 있어서 탄화물 등의 분해물이 남지 않는 것,

<14> (5) 상기 PD 에 응집 등의 나쁜 영향을 주지 않고, 예컨대, 유리 크로스, 카본 섬유 등에 함침 가공할 때, 파아브릭 상에 탄성, 이물 (응집물) 등의 이상을 발생 시키지 않는 것 등을 들수 있으나, 이들의 특성을 만족하도록 상기 PD 용의 방부제는 보고되어 있지 않고, 또 방부제를 배합하여 상기 PD 도 얻지 못한 것이 현상이다.

<15> 본 발명의 목적은, 방부제를 상기 PD 에 배합함으로써, 상기 비이온성 계면활성제가 상기 공중 낙하균의 작용을 받기 힘들고, 부패한 냄새나 부유물의 발생이 없고, pH 의 저하도 거의없고, 장기적 안정성이 양호하며, 예컨대 유리크로스, 카본 섬유등에의 함침 가공할 때 탄성이나 이물등의 이상도 인정되지 않고, 사이징제 등의 혼입에 의하여도 장기간 부패하지 않는 불소계 중합체 수성 분산액, 그것을 기재에 피복한 피복물 및 그것을 다공질체에 함침한 함침물을 제공하는 것에 있다.

<16> 또한 본 발명은, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 수성 분산액 이외에 다른 불소계 수지 수성 분산액, 불소계 엘라스토머 수성 분산액에도 응용할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<17> 발명의 개시

<18> 본 발명은, 불소계 중합체, 비이온성 계면활성제 및 방부제를 함유하는 불소계 중합체 수성 분산액에 관한 것이다.

<19> 상기 방부제는 전자 흡인성기를 가지는 탄소 원자에 적어도 1 개의 할로겐 원자를 가지고 있는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

<20> 또한, 상기 방부제는 하기 화학식 I :

화학식 I

<21> $X_n - R - A$

<22> (식중, X 는 할로겐 원자인 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n 은 1 내지 3 의 정수이며, R 은 탄소수 1 내지 4 의 지방족 유기기이고, A 는 전자 흡인성기인 $-CONH_2-$, CN, $-COCH_3-$, -COOH, $-COOCH_3$, -NO 또는 $-NO_2$ 이며, R 의 수소 원자의 일부는 할로겐 원자, 전자 흡인성기 또는 이들의 어느 것으로 치환되어 있어도 좋다) 로 표시되는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

<23> 또한, 상기 방부제는 메틸롤기 또는 메틸렌기를 가지고 있는 포름알데히드를 방출하는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

<24> 또한 상기 방부제는 하기 화학식 II:

화학식 II

<25> $R - NHCH_2OH$

<26> (식중, R 은 탄소수 1 내지 4 의 지방족 유기기이고, R 의 수소 원자의 일부는 =O, -OH, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 또는 이들의 어느 것으로 치환되어 있어도 좋다) 로 표시되는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

<27> 또한, 상기 불소계 중합체는 폴리테트라플루오로에틸렌 수지인 것이 바람직하다.

<28> 더욱이, 본 발명은 상기 불소계 중합체 수성 분산액을 기재에 피복한 피복물에 관한

것이다.

<29> 더욱이, 또한 본 발명은 상기 불소계 중합체 수성 분산액을 다공질체에 함침한 함침물에 관한 것이다.

<30> 발명을 실시하기 위한 최량의 형태

<31> 본 발명에서 사용하는 불소계 중합체로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 에 대표되는 불소계 수지나 비닐리덴플루오라이드 - 헥사 플루오로프로필렌계 엘라스토머로 대표되는 불소계 엘라스토머를 들 수 있다.

<32> 본 발명에서 사용하는 상기 불소계 수지로서는, PTFE 이외에 예컨대, 테트라플루오로에틸렌- 퍼플루오로 (알킬비닐에테르) 공중합체 (PFA), 테트라플루오로에틸렌 - 헥사플루오로 프로필렌 공중합체 (FEP), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE), 에틸렌 - 클로로트리플루오로 에틸렌 공중합체 (ECTFE) 등의 불소계 중합체를 들 수 있으며, 불소계 중합체 수성 분산액으로 광범위한 응용이 가능하다. 상기 PTFE 로서는, 예컨대, 380 ℃ 에 있어서 용융점도가 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{11}$ 포이즈이며, 바람직하게는 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ 포이즈인 것이 적합하게 사용이 된다.

<33> 또한, 상기 PTFE 는 미량의 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로 (알킬 비닐에테르), 클로로트리플루오로에틸렌 등에 의해 변성된, 소위 변성 PTFE 라도 좋다.

<34> 또한, 본 발명에서 사용하는 불소계 엘라스토머로서는, 비닐리덴 플루오라이드 - 헥사플루오로프로필렌계 엘라스토머 이외에 예컨대, 비닐리덴 플루오라이드 - 테트라플루오로에틸렌 - 헥사플루오로프로필렌계 엘라스토머, 비닐리덴 플루오라이드 클로로트리플루오로에틸렌계 엘라스토머 등의 비닐리덴 플루오라이드계 엘라스토머, 테트라플루오로에틸렌 - 프로필렌계 엘라스토머, 헥사플루오로프로필렌 - 에틸렌계 엘라스토머, 플루오로 (알킬 비닐에테르) (복수개의 에테르 결합을 함유하는 것도 포함한다) - 올레핀계 엘라스토머, 플루오로 포스파아젠 고무 등을 들 수 있으며, 불소계 중합체 수성 분산액으로서, 비이온성 계면활성제를 사용하여 수성 분산액을 안정화 시킬 필요가 있는 것에 광범위한 응용이 가능하다.

<35> 본 발명에 있어서는, 유화중합 등에 의해 얻어지는 상기 불소계 중합체의 1 차 입자가 수성 용매중에 분산하여 있는 것이 적합하게 사용이 되어, 방부제의 존재에 의해, 특히 공중 낙하균과 같은 미생물의 작용이 억제되어, 불소계 중합체 수성 분산액의 pH 가 안정이 됨으로, 응집이나 부패가 없이 분산액의 저장 안정성을 향상 시키는 것이다.

<36> 본 발명에 있어서는, 상기 불소계 중합체의 입자의 분산 안정화의 목적을 위해 비이온성 계면활성제를 사용하나, 그 비이온성 계면활성제로서는, 예컨대, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르류, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르류, 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류, 글리세린 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 아민 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류의 것으로서 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 베헤닐에테르 등을 들 수 있으며, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르류의 것으로서 폴리옥시 에틸렌 노닐 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르 등을 들 수 있으며, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르류의 것으로서 폴리옥시에틸렌 모노라우린산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 모노올레인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌모노스테아린산 에스테르 등을 들수 있으며, 소르비탄 지방산 에스테르류의 것으로서 소르비탄모노라우린산에스테르, 소르비탄모노팔미틴산에스테르, 소르비탄모노스테아린산에스테르, 소르비탄모노올레인산 에스테르 등을 들 수 있으며, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류의 것으로서 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우린산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미틴산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아린산 에스테르 등을 들 수 있으며, 글리세린 에스테르류의 것으로서 모노미리스틴산 글리세릴, 모노스테아린산 글리세릴, 모노올레인산 글리세릴 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 유도체로서는 예컨대 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 - 포름알데히드 축합물, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 인산염 등을 들 수 있다. 이들 중에서 가장 바람직한 것으로는 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르류이며, 더 바람직한것으로서는 폴리옥시에틸렌 노닐 페닐에테르, 폴리옥시 에틸렌 옥틸 페닐 에테르이다.

<37> 본 발명에서 사용되는 방부제로서는 전자 흡인성기를 가지는 탄소원자에 적어도 1 개의 할로겐 원자를 가지고 있는 유기 화합물 또는 메티롤기 또는 메틸렌기를 가지고 있는 포름알데히드를 방출하는 유기 화합물이면 적합하게 사용될 수 있다.

<38> 상기 전자 흡인성기를 가지는 탄소 원자에 적어도 1 개의 할로겐 원자를 가지고 있는 유기 화합물로서는, 예컨대, 하기 화학식 I :

<39> $X_n - R - A$

<40> (식중, X 는 할로겐 원자인 불소 원자, 염소원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n 은 1 내지 3 의 정수이며, R 은 탄소수 1 ~ 4 의 지방족 유기기이고, A 는 전자 흡인성기인 $-CONH_2$, $-CN$, $-COCH_3$, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-NO$ 또는 $-NO_2$ 이며, 상기 R 의 수소 원자의 일부는 상기 할로겐 원자, 상기 전자 흡인성기 또는 이들의 어느 것으로 치환되어 있어도 좋다) 로 표시된다.

<41> 상기 화학식 I 로 표시되는 유기 화합물의 구체예로서는, 예컨대 ICH_2CONH_2, $ClCH_2CONH_2$, FCH_2CONH_2, FCH_2CONH_2, $Cl_2CHCONH_2$, $BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$, $ClCH_2CONHCH_2OH$ 등을 들 수 있으나, 첨가시 또는 첨가후의 안정성, 입수하기 쉬운점에서 ICH_2CONH_2, $BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$ 이

바람직하다.

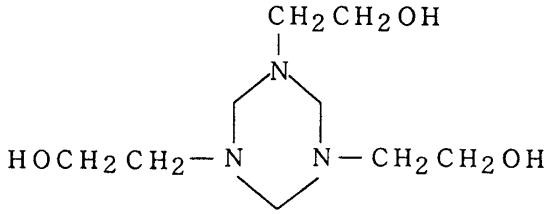
<42> 상기 메틸롤기 또는 메틸렌기를 가지고 있는 포름알데히드를 방출하는 유기 화합물로서는, 예컨대 하기 화학식 II :

<43> $R - NHCH_2OH$

<44> (식중, R 은 탄소수 1 내지 4 의 지방족 유기기이고, R 의 수소 원자의 일부는 =O, -OH, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 또는 이들의 어느 것으로 치환되어 있어도 좋다) 로 표시된다.

<45> 화학식 II 로 표시되는 유기 화합물의 구체예로서는 예컨대, $ClCH_2CONHCH_2OH$, $HOCH_2CH_2NHCH_2OH$, $HOCH_2C(CH_3)_2NHCH_2OH$ 등을 들 수 있다.

<46> 또한 본 발명에 있어서, 방부제로서는 상기 화학식 I, 화학식 II 이외에



<48> 으로 표시되는 화합물도 적합하게 쓰일 수 있다.

<49> 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액중의 불소계 중합체의 농도로서는 10 내지 75 % (중량 %, 이하 동일), 바람직하게는 40 내지 60 % 이다.

<50> 본 발명에 있어서 비이온성 계면활성제의 사용 비율은 상기 불소계 중합체 100 부 (중량부, 이하 동일함) 에 대하여, 3 내지 10 부, 바람직하게는 5 내지 8 부이다.

<51> 본 발명에 있어서, 방부제의 배합 비율로서는 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액중에, 1 내지 10000 ppm, 바람직하게는 10 내지 1000 ppm, 더 바람직하게는 50 내지 500 ppm 이다. 상기 방부제의 배합 비율이 1 ppm 미만에서는 장기적인 항균 효과를 얻지 못하는 경향이 있으며, 10000 ppm 을 초과하면 독성이 높게되어 배수 처리가 곤란하게 되어 더욱이 방부제가 PD 를 착색 시키는 경향이 있다.

<52> 또한, 본 발명의 불소계 중합체수성 분산액에는 각종의 용도에 부응한 첨가제를 배합할 수가 있으며, 예컨대, 유리, 탈크, 마이카, 크레이, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 및 세라믹 화합물 등의 충전제, 유기 안료나 무기 안료 등의 착색제, 메틸셀룰로스 등의 증점제 및 레벨링제 등의 도료 첨가제 등을 이 분산액 100 부에 대하여 0.1 내지 40 부 배합할 수가 있다.

<53> 또, 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액은 단독으로도 사용할 수가 있으나 각종의 용제로 희석하여도 좋고, 예컨대, N, N - 디메틸포름아미드, N, N - 디메틸아세트아미드, N - 메틸 - 2 - 피롤리돈, 디메틸술폭시드, 메틸에틸케톤, 메틸글리콜아세테이트, 2 - 니트로프로판, 에틸렌글리콜아세테이트, 톨루엔 등을 들 수 있다.

<54> 본 발명에 있어서, 예컨대 상기 PD 에의 상기 방부제의 첨가는 방부제가 분해하지 않는 온도 (50 ℃ 이하) 인 경우 될 수록 빠른시기에 첨가하는 것이 바람직하다. 이 이유는 상기와 같이 비이온성 계면활성제의 부패는 주로 공중 낙하균에 의하여 일어나고, 상기 방부제는 항균 작용을 가지는 것이나, 살균작용은 갖지않기 때문이다.

<55> 또한, 본 발명에 있어서, 방부제는 상기와 같이 비교적 저분자량의 유기 화합물이기 때문에 알칼리성인 상기 PD 에 첨가한 경우 50 ℃ 이상의 고온에서 분해하기 쉽고, 상기 불소계 중합체 수성 분산액을 착색할 두려움이 있음으로, 50 ℃ 미만에서의 첨가가 바람직하다. 교반은 방부제가 수용성 또는 물에 대하여 분산성이 좋은 화합물을 선택하고 있기 때문에 비교적 완만한 교반으로 30 분 내지 1 시간 정도로 충분하다.

<56> 다음에, 실시예에 의거하여 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액에 대하여 더 구체적으로 설명을 하지만, 본 발명은 이것으로만 한정되는 것은 아니다.

실시예

<57> 실시예 1

<58> PTFE 수성 분산액 (다이낑 고오교 가부시끼가이샤제, 상품명 폴리프론 분산액 D-2, 수지 고형분 60 %, 비이온성 계면활성제 6 % (대 중합체)) 1 kg 에 25 ℃ 에서 교반하에 방부제로서 2 - 요오드아세트아미드 (유효 성분 10 % 의 수용액) 1.0 g 을 가하여, 15 분간 걸려서 충분하게 분산 시켜서 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액을 얻고, 이 분산액을 사용하여 다음의 시험을 실시하였다.

<59> 시험은 다음과 같이 하였다. 또한, 시험에는 제조 직후 및 제조후 6 개월간 밀폐 용기에 넣어서 옥외에 방치한 불소계 중합체 수성 분산액을 사용하였다.

<60> 항균 성능 :

<61> 1. 3 각 플라스크에 순수 300 ml, 한천 분말 1.5 g, 한천 배지 10.5 g 을 넣는다.

<62> 2. 시험관에 순수 0.9 ml 를 마이크로 피펫으로 넣어 실리콘 마개를 한다.

<63> 3. 한천이 든 플라스크, 순수를 넣은 시험관을 오토클레이브중에서 120 ℃ × 2 기압에서 15 분간 멸균한다. 약 40 분후 대기압까지 내린다.

<64> 4. 오토클레이브로부터 한천이 들어있는 삼각 플라스크, 멸균수가 들어 있는 시험관을 꺼내어, 그린 벤치에 넣는다. 계속하여, 세정, 건조한 샤알레를 필요수 만큼 그린 벤치에 넣어 약 15 분간 자외선을 조사한다.

<65> 또한 샤알레는 건조기로 150 ℃ × 3 시간 처리한 것을 사용하여, 그린 벤치내에서 한천을 샤알레에 흘리고, 굳어지면 뚜껑을 뒤집어 놓는다. 칩, 샘플은 그린 벤치에 넣치않는다.

<66> 5. 칩, 샘플을 그린 벤치내에 넣어 불소계 중합체 수성 분산액 0.1 μl 를 한천 베이스에 심는다. 또한 칩은 멸균 처리한 것을 사용한다.

<67> 6. 에탄올에 침지한 콘 라지 봉을 가스 버너로 살균 처리하고, 냉각하여 콘라지 봉으로 넓힌다. 이때 콘라지 봉은 충분하게 냉각하여 놓는다.

<68> 7. 한천 베이스를 30 ℃ 의 항온실내에 넣어 약 2 일간 방치한다.

<69> 8. 약 2 일후, 한천 베이스를 꺼내어 균수를 측정한다. (균수의 단위는 cfu/ml 로 표시한다.)

<70> 부패한 냄새 : 관능시험에 의해 행하고, 부패한 냄새가 있을때를 「있음」, 부패한 냄새가 없을때를 「없음」 으로하여 평가하였다.

<71> 부유물 : 눈으로 보면서 행하여, 부유물이 있을 때를 「있음」, 부유물이 없을 때를 「없음」으로 하여 평가하였다.

<72> 분산 안정성 : 눈으로 보면서 행하여, 응집물이 있을 때를 「응집물 있음」,응집물이 없을 때를「양호」로 하여 평가하였다.

<73> pH : JIS K - 6893 에 준하여 행하였다.

<74> 비중 : JIS K - 6893 에 준하여 행하였다.

<75> 점도 : JIS K - 6893 에 준하여 행하였다.

<76> 가공시의 탄성 · 이물 : 불소계 중합체 수성 분산액 또는 PD 를 0.5 mm 두께의 유리 크로스에 함침하여 도크 터버로 흩어서 여분인 수성 분산액을 긁어 떨어 뜨린후, 100 ℃ 에서 건조후, 전기로중, 380 ℃ 에서 3 분간 소성하였다. 이 작업을 3 회 반복하여, 코팅 상태를 눈으로 보면서 관찰하여 가공시의 탄성 · 이물이 있을 때 「있음」, 가공시의 탄성 · 이물이 없을때를 「없음」으로 하여 평가하였다.

<77> 결과를 하기 표 1 에 표시한다.

<78> 실시예 2

<79> 실시예 1 에 있어서, 방부제로 하여 1, 2 - 디브로모 - 2, 4 - 디시아노 부탄 (유효 성분 25 % 의 수용액) 0.4 g 을 가한 것 이외는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액을 얻고, 이 분산액을 사용하여 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 시험을 행하였다. 결과를 표 1 에 표시한다.

<80> 실시예 3

<81> 실시예 1 에 있어서, 방부제로서 2 - (히드록시메틸아미노) - 2 - 메틸 - 1 - 프로판올을 PTFE 수성 분산액에 대하여 유효 성분으로 150 ppm (0.15 g) 을 채용한 것 이외는 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액을 얻고, 실시예 1 과 동일한 시험을 행하였다. 결과를 표 1 에 표시한다.

<82> 실시예 4

<83> 실시예 1 에 있어서, 방부제로서 N, N', N" - 트리스히드록시에틸헥사히드로 - S - 트리아진을 PTFE 수성 분산액에 대하여 유효 성분으로 600 ppm (0.6 g) 을 채용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액을 얻고, 실시예 1 과 동일한 시험을 행하였다. 결과를 표 1 에 표시한다.

<84> 비교예 1

<85> 실시예 1 에 있어서 사용한 PTFE 수성 분산액 (다이낑 고오교 가부시끼가이샤제, 상품명 폴리프론 분산액 D - 2) 에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 시험을 행하였다. 결과를 표 1 에 표시한다.

[표 1]

	2	3	4	1

율형방부제	2-요오도아세토아미드 (ppm)	100	-	-	-	-
		-	100	-	-	-
		-	-	150	-	-
		-	-	-	600	-
			60	60	60	60
			6%/PTFE	6%/PTFE	6%/PTFE	6%/PTFE
험항균성능 (cfu/ml)			0→0	0→0	0→0	0→6.7×10^{7}
			없음→없음	없음→없음	없음→없음	없음→있음
			없음→없음	없음→없음	없음→없음	없음→있음
			양호→양호	양호→양호	양호→양호	양호→응집물있음
			9.2→9.2	9.2→9.2	9.2→9.2	9.2→7.4
			1.520→1.520	1.520→1.520	1.520→1.520	1.520→1.520
			21.5→21.5	21.5→21.5	21.5→21.5	21.5→21.5
		없음	없음	없음	없음	없음

산업상이용가능성

<87> 표 1 에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 불소계 중합체 수성 분산액은 공중 낙하균의 작용을 받기 힘들므로, 부패한 냄새나 부유물의 발생이 없고, pH 의 저하도 거의 없고, 장기적으로 안정하며, 유리 크로스 함침 등의 가용시의 탄성이나 이물의 발생도 없고, 함침 파아브릭상에 방부제의 분해물을 남기지 않는 것이며, 불소계 중합체 수성 분산액을 기재에 피복한 피복물이나 불소계 중합체 수성 분산액을 다공질체에 함침한 함침물을 제공할 수 있으며, 반송용 벨트, 막 구축 재료 (텐트막), 패킹, 고주파 프린트 기판 등에 적합하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리테트라플루오로에틸렌, 비이온계 계면활성제 및 방부제를 함유하는 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액으로서, 이 방부제가 하기 화학식 I 로 표시되는 유기 화합물인 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액:

[화학식 I]

$X_n - R - A$

(식중, X 는 할로겐 원자인 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n 은 1 내지 3 의 정수이며, R 은 탄소수 1 내지 4 의 지방족 유기기이고, A 는 전자 흡인성기인 $-CONH_2$, $-CN$, $-COCH_3-$, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-NO$ 또는 $-NO_2$ 이며, R 의 수소 원자의 일부는 할로겐 원자, 전자 흡인성기 또는 이들의 어느 것으로 치환되어 있어도 좋다).

청구항 2

폴리테트라플루오로에틸렌, 비이온계 계면활성제 및 방부제를 함유하는 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액으로서, 이 방부제가 메틸롤기 또는 메틸렌기를 가지고 있으며 포름알데히드를 방출하는 유기 화합물인 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 방부제가 하기 화학식 II 로 표시되는 유기 화합물인 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액:

[화학식 II]

$R - NHCH_2OH$

(식중, R 은 탄소수 1 내지 4 의 지방족 유기기이고, R 의 수소 원자의 일부는 =O, -OH, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 또는 이들의 어느 것으로 치환되어 있어도 좋다).

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액을 기재에 피복한 피복물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산액을 다공질체에 함침한 함침물.

요약

불소계 중합체, 비이온성 계면활성제 및 전자 흡인성기를 갖는 탄소원자가 하나 이상의 할로겐 원자를 갖는 방부제 또는 메티롤 또는 메틸렌기를 가지며 포름알데히드를 방출하는 다른 방부제를 함유하는 불소계 중합체 수성 분산액. 분산은 부패한 냄새 또는 부유물이 발생하지 않으며, pH 의 저하가 없고, 장기적 안정성이 있으며, 탄성이나 이물이 생기지 않는다.