[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09D127/12
C08L 27/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95194526.2

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1133704C

[22] 申请日 1995.7.31 [21] 申请号 95194526.2
[30] 优先权
[32] 1994. 8. 4 [33] JP [31] 183444/1994
[86] 国际申请 PCT/JP95/01520 1995.7.31
[87] 国际公布 WO96/04343 日 1996.2.15
[85] 进入国家阶段日期 1997.2.4
[71] 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪
[72] 发明人 三浦俊郎 左右田义浩 林忠雄
审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 氟类聚合物水性分散液

[57] 摘要

本发明涉及一种氟类聚合物水性分散液，它含有氟类聚合物、非离子型表面活性剂及在具有电子吸引基的碳原子上至少有 1 个卤素原子的防腐剂或能释放出具有羟甲基或亚甲基的甲醛的防腐剂。提供一种不会产生腐败臭味和浮游物，pH 也不降低的长期稳定性良好，浸渍加工时不会产生收缩和凝聚的氟类聚合物分散液。

ISSN1008-4274

1、氟类聚合物水性分散液，它含有氟类聚合物、非离子型表面活性剂及防腐剂，其中所述防腐剂是以下通式(I)表示的有机化合物：

$Xn-R-A$ （I）

式中，X是卤素原子，即氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，N是1～3的整数，R是碳原子数为1～4的脂肪族有机基，A是电子吸引性基例如$-CONH_2$、-CN、$-COCH_3$、-COOH、$-COOCH_3$、-NO或$-NO_2$，该R的氢原子的一部分也可以被该卤素原子、该电子吸引性基或其中的任何一种取代；

或者是具有羟甲基或亚甲基的可以释放出甲醛的有机化合物。

2、权利要求要求1所述的氟类聚合物水性分散液，其中，所述具有羟甲基或亚甲基的可以释放出甲醛的有机化合物防腐剂是由以下通式（II）表示的有机化合物：

$R-NHCH_2OH$ （II）

式中，R是碳原子数为1～4的脂肪族有机基，该R的氢原子的一部分也可以被=O、-OH、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或其中的任何一种取代。

3、权利要求1或2所述的氟类聚合物水性分散液，其中，所述聚合物是聚四氟乙烯树脂。

4、将权利要求1—3中任一项所述的氟类聚合物水性分散液涂覆在基体材料上的被覆物。

5、将权利要求1—3中任一项所述的氟类聚合物水性分散液含浸在多孔质体中的含浸物。

氟类聚合物水性分散液

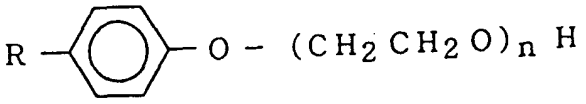
技术领域

本发明涉及氟类聚合物水性分散液。更详细地说，是涉及含有氟类聚合物、非离子型表面活性剂及防腐剂的氟类聚合物水性分散液。含有作为本发明氟类聚合物水性分散液之一种的聚四氟乙烯树脂的氟类聚合物水性分散液，涂覆在例如玻璃布、碳纤维等基体材料上，例如适用于搬运用皮带、膜建筑材料(拱顶膜)、包装用材料、高频印刷电路基板等。

背景技术

氟类聚合物水性分散液中，以聚四氟乙烯树脂水性分散液(以下往往也简称为 PTFE 分散液或 PD)作为代表例，进行以下说明。

以前，在 PTFE 分散液中，为了使 PTFE 的一次粒子分散稳定化的目的，例如相对于 PTFE100 重量份，配合用 R—O—(CH_2CH_2O)nH(式中，R 是烷基或链烯基，n 是 2～18 的整数)表示的聚氧乙烯烷基醚，或者是用



(式中，R 是烷基或链烯基，n 是 2～18 的整数)表示的聚氧乙烯烷基苯基醚等非离子型表面活性剂例如 3～10 重量份，优选 5～8 重量份。

然而，上述 PD，其中配合的上述非离子型表面活性剂，例如容易成为细菌(バクテリア)、霉菌、酵母等微生物的营养成分，尤其是在夏天 30℃以上的温度时，细菌(空气中载带的细菌)的作用尤为显著，产生恶臭和死细菌骸的褐色浮游物等，使商品价值大大降低。

上述 PD，为了使 PTFE 一次粒子分散稳定化，例如通过氨水等碱性物质，将 PH 调到 9～11，但由于上述空气载带菌的作用使该 PH 降低到 7～8 左右，因此该 PD 中的 PTFE 的一次粒子的稳定性

降低,从而容易发生聚集。

上述PD,含浸在玻璃布中后,例如可用于拱顶膜、印刷电路基板、搬送用皮带等,但在浸渍作业中含在玻璃布中的、例如淀粉糊等胶粘剂混入该PD中成为细菌的营养成分。其结果是,一旦用于浸渍的PD,根据保存状态很容易腐败,不能长期保存。

作为上述PD的防腐剂所要求的特性,可列举如下几点:

(1)有效成份以任意比例溶解在水中或容易在分散在水中与PD配合也不会着色;

(2)对细菌、霉菌、酵母等有广泛的抗菌作用,尤其对成为腐败原因的革兰氏阴性菌具有强抗菌力,可长期(约6个月)持续抗菌效果;

(3)在PH9～11范围内是稳定的;

(4)配合在PD中时50℃以下的温度是稳定的,200℃以上的温度中迅速分解,在PTFE的熔点附近不会残留碳化物等的分解物;

(5)不会给上述PD带来聚集等这种不良影响,例如在向玻璃布、碳纤维等中的含浸加工时,在织物上不会发生收缩、凝结物等异常现象;

但能满足这些特性的上述PD用防腐剂至今没有报导过,而且配合有防腐剂的上述PD也不曾获得过,这是当前现状。

本发明的目的在于提供一种通过在上述PD中配合防腐剂,上述非离子型表面活性剂很难接受上述空气载带菌的作用,不会产生腐败臭味和浮游物,PH也几乎不降低,长期的稳定性良好,在对诸如玻璃布、碳纤维进行浸渍加工时不会出现收缩和凝结物等异常现象,即使混入胶粘剂在长时间内也不会腐败的氟类聚合物水性分散液,将其涂覆在基体材料上的被覆物以及将它含浸在多孔质体中的含浸物。

本发明,除了上述聚四氟乙烯树脂的水性分散液以外,还可应用于其它的氟类树脂水性分散液、氟类弹性体水性分散液。

发明的公开

本发明涉及含有氟类聚合物、非离子型表面活性剂及防腐剂的氟类聚合物水性分散液。

上述防腐剂，最好是在具有电子吸引性基的碳原子上至少有 1 个卤素原子的有机化合物。

上述防腐剂最好是以下通式（I）表示的有机化合物:

Xn－R－A （I）

（式中，X 是卤素原子，即氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，n 是 1～3 的整数，R 是碳原子数为 1～4 的脂肪族有机基，A 是电子吸吸性基例如－$CONH_2$、－CN、－$COCH_3$、－COOH、－$COOCH_3$、－NO 或－NO_2，该 R 的氢原子的一部分也可以被该卤素原子、该电子吸引性基或其中的任何一种取代。）

上述防腐剂，最好是具有羟甲基或亚甲基的能释放甲醛的有机化合物。

上述防腐剂，最好是以下通式（II）表示的有机化合物:

R－$NHCH_2OH$ （II）

（式中，R 是碳原子数为 1～4 的脂肪族有机基，该 R 的氢的一部分也可以被=O、－OH、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或其中的任何一种取代。）

上述氟类聚合物，优选聚四氟乙烯树脂。

本发明还涉及将上述氟类聚合物水性分散液涂覆在基体材料上的被覆物。

进而，本发明还涉及将上述氟类聚合物水性分散液含浸在多孔质体中的含浸物。

实施本发明的最佳方案

作为本发明中使用的氟类聚合物， 可列举由聚四氟乙烯（PTFE)作为代表的氟系树脂和由偏氟乙烯－六氟丙烯型弹性体作为代表的氟类弹性体。

作为本发明中使用的上述氟类树脂，除 PTFE 外例如还可列举四氟乙烯－全氟－烷基乙烯基醚）共聚物（PFA)、四氟乙烯－六氟丙烯共聚物（FEP)、聚偏氟乙烯（PVdF)、乙烯－四氟乙烯共聚物（ETFE)、乙烯－氯三氟乙烯共聚物（ECTFE）等氟类聚合物，可以广泛用于氟类聚合物的水性分散液。作为上述 PTFE，例如在 380℃时

的熔体粘度为 $1x10^4 \sim 1x10^{11}$ 泊，优选 $1x10^8 \sim 1x10^{11}$ 泊的特别适用。

上述 PTFE 也可以是用微量六氟丙烯、全氟(烷基乙烯基醚)、氟三氟乙烯等改性的、所谓改性 PTFE。

作为本发明中使用的氟类弹性体，除了偏氟乙烯—六氟丙烯类弹性体外，例如还可列举偏氟乙烯—四氟乙烯—六氟丙烯类弹性体、偏氟乙烯—氯三氟乙烯类弹性体等的偏氟乙烯类弹性体、四氟乙烯—丙烯类弹性体、六氟丙烯—乙烯类弹性体、氟(烷基乙烯基醚)(还包括含有多个醚键的化合物)—烯烃类弹性体、氟磷腈橡胶等，这些氟类弹性体可广泛应用于需要通过使用非离子型表面活性剂稳定的氟类聚合物水性分散液。

在本发明中，适合使用由乳化聚合等获得的上述氟类聚合物的一次粒子分散在水性溶剂中的氟类水性分散液，由于防腐剂的存在，尤其能抑制空气载带的细菌之类微生物的作用，氟类聚合物水性分散液的 PH 值稳定，因而可以在不产生聚集和腐败的状态下提高该分散液的贮存稳定性。

本发明中，为了使上述氟类聚合物的粒子具有分散稳定化的目的，使用非离子型表面活性剂；但作为该非离子型表面活性剂，例如可列举聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯脂肪酸酯类、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油酯类、聚氧乙烯烷基胺及它们的衍生物。更具体地说，作为聚氧乙烯烷基醚类，可列举聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂酰醚、聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯山嵛基醚等；作为聚氧乙烯烷基苯基醚类，可列举聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等；作为聚氧乙烯脂防酸酯类，可列举聚氧乙烯一月桂酸酯、聚氧乙烯一油酸酯、聚氧乙烯一硬脂酸酯等；作为脱水山梨糖醇脂肪酸酯类，可列举脱水山梨糖醇一月桂酸酯、脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、脱水山梨糖醇一硬酯酸酯、脱水山梨糖醇—油酸酯等；作为聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类，可列举聚氧乙烯脱水山梨糖醇一月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一硬脂酸酯等；

作为甘油酯类，可列举一肉豆酸甘油酯、一硬脂酸甘油酯、一油酸甘油酯等。作为它们的衍生物，例如可列举聚氧乙烯烷基苯基一甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐等。其中优选的是聚氧乙烯烷基苯基醚类，更优选的是聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚。

作为本发明中使用的防腐剂，只要是在具有电子吸引基的碳原子上至少有1个卤素原子的有机化合物或能释放出具有羟甲基或亚甲基的甲醛的有机化合物就能适用。

作为在上述具有电子吸引基的碳原子上至少有1个卤素原子的有机化合物，例如是以下通式（I）表示的化合物：

$Xn-R-A$ （I）

（式中，X是卤素原子，即氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，N是1~3的整数，R是碳原子数为1~4的脂肪族有机基，A是电子吸引性基例如$-CONH_2$、－CN、$-COCH_3$、－COOH、$-COOCH_3$、－NO或$-NO_2$，该R的氢原子的一部分也可以被该卤素原子、该电子吸引性基或其中的任何一种取代。）

作为上述通式（I）表示的有机化合物具体例，例如可列举ICH_2CONH_2、$ClCH_2CONH_2$、FCH_2CONH_2、FCH_2CONH_2、$Cl_2CHCONH_2$、$BrCH_2CBr(CN)CH_2CN$、$ClCH_2CONHCH_2OH$等，但从添加时或添加后的稳定性、容易购得的观点考虑，优选ICH_2CONH_2、$BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$。

作为上述具有羟甲基或亚甲基的能释放出甲醛的有机化合物，例如可用以下通式（II）表示的有机化合物：

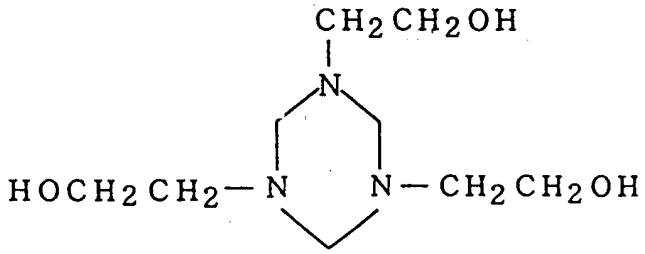
$R-NHCH_2OH$ （II）

（式中，R是碳原子数为1~4的脂肪族有机基，该R的氢原子的一部分也可以被=O、－OH、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或其中的任何一种取代。）

作为上述通式（II）所表示的有机化合物的具体例，例如可列举：

$ClCH_2CONHCH_2OH$、$HOCH_2CH_2NHCH_2OH$、$HOCH_2C(CH_3)_2NHCH_2OH$等。

作为本发明中的防腐剂，除上述通式(Ⅰ)、通式(Ⅱ)以外，由下式表示的化合物也能适用。



本发明的氟类聚合物水性分散液中的氟类聚合物的浓度，为10～75%(重量%，以下相同)，优选40～60%。

本发明中非离子型表面活性剂的使用比例，相对于上述氟类聚合物100份(重量份，以下相同)，为3～10份，优选5～8份。

作为本发明中防腐剂的配比，在本发明的氟类聚合物水性分散液中，为1～10000ppm，优选10～1000ppm，更优选50～500ppm。上述防腐剂的配比不足1ppm时，有不能获得长期抗菌效果的倾向；如果超过10000ppm，则具有毒性升高、排水困难进而防腐剂使PD着色的倾向。

本发明的氟类聚合物水性分散液中，可以配合相应于各种用途的添加剂，例如以相对于该分散液100份为0.1～40份的比例配合玻璃、滑石、云母、粘土、SiO_2、TiO_2、Al_2O_3及陶瓷化合物等填充剂，有机颜料和无机颜料等着色剂，甲基纤维素等增稠剂以及均化剂等涂料添加剂等。

本发明的氟类聚合物水性分散液也可单独使用，但也可以用各种溶剂稀释，例如可列举N,N—二甲基甲酰胺、N,N—二甲基乙酰胺、N—甲基—2—吡咯烷酮、二甲亚砜、丁酮、甲基乙二醇乙酸酯、2—硝基丙烷、乙二醇乙酸酯、甲苯等。

本发明中，例如向上述PD中添加上述防腐剂，在防腐剂不分解的温度(50℃以下)情况下，尽可能早地添加为适宜。其理由是，如上所述，非离子型表面活性剂的腐败主要是因为空气中载带的细菌而引起的，尽管上述防腐剂具有抗菌作用，但没有杀菌作用。

本发明中的防腐剂，如上所述是分子量较低的有机化合物，因此

添加到是碱性的上述 PD 中时在 50℃以上的高温下容易分解，有可能使上述氟类聚合物水性分散液着色，因此优选在 50℃以下添加。搅拌是为了防腐剂对水溶性或在水中分散性好的化合物中进行选择，因此以 30 分钟～1 小时进行缓慢地搅拌是充分的。

以下根据实施例对本发明之氟类聚合物水性分散液进一步具体说明，但本发明并不仅限于这些实施例。

实施例 1

在 1kg 的 PTFE 水性分散液(ダイキン工业株式会社制、商品名ポリフロデイスパージヨンD—2，树脂固态成分 60%、非离子型表面活性剂 6%(相对于聚合物))中，于 25℃搅拌下，添加 1.0g 作为防腐剂的 2—碘乙酰胺(含有效成分为 10%的水溶液)，在 15 分钟内使其充分地分散，获得本发明之氟类聚合物水性分散液，使用该分散液进行以下试验。

试验按下述方法进行。试验中使用制造后立即应用的以及制造后 6 个月期间放入密闭容器中置于室外的氟类聚合物水性分散液。

抗菌性能：

1、在三角形烧瓶中加入纯水 300ml、琼脂末 1.5g、琼脂培养基 10.5g。

2、在试验管中用微量移液管注入纯水 0.9ml，并制做二氧化硅栓。

3、将装有琼脂的烧瓶、装有纯水的试验管放入高压釜中 120℃ x2 个大气压进行 15 分钟杀菌。约 40 分钟后降至大气压力。

4、从高压釜中取出装有琼脂的三角烧瓶和装有无菌水的试验管后，放到净化台上。然后，将需要数量的经过洗涤、干燥的培养皿放到净化台上，进行约 15 分钟的紫外线照射。

培养皿，使用经干燥机进行过 150℃x3 小时处理的，在净化台上将琼脂流入培养皿，凝固后将盖缓慢地翻转过来。木片、样品不放入净化台内。

5、将木片、样品放入净化台，将氟类聚合物水性分散液 0.1μl 植入琼脂基中。

木片是使用经过灭菌处理的木片。

6、将渍浸在乙醇中的布料棒用气体燃烧器进行杀菌处理，冷却后用布料棒扩展。此时，布料棒预先充分地冷却。

7、将琼脂培养基放入30℃的恒温室内，放置约2天。

8、约2天后，取出琼脂培养基，测定菌数。（菌数单位，由cfu/ml表示。）

腐败臭味：通过官能试验进行，有腐败臭味时被评价为“有”，无腐败臭味时被评价为“无”。

浮游物：通过目视进行，有浮游物时被评价为有，没有浮游物时被评价为“无”。

分散稳定性：通过目视进行，有聚集物时被评价为“有聚集物”，没有聚集物时被评价为“良好”。

PH：根据JIS K—6893进行。

比重：根据JIS K—6893进行。

涂覆加工时的收缩和凝聚：将氟类聚合物水性分散液或PD含浸在0.5mm厚的玻璃布中，用刮棒除去多余的水性分散液，于100℃干燥后，在电炉中于380℃经3分钟焙烧。将这种作业反复进行三次，通过目视观察涂覆状态，加工时有收缩、凝聚现象的被评价为“有”，加工时没有收缩、凝聚现象的被评价为“无”。

其结果示于表1中。

实施例2

在实施例1中，除了添加0.4g的1,2—二溴—2,4—二氰基丁烷（有效成分为25%的水溶液）作为防腐剂以外，其余按与实施例1同样的方法制得本发明的氟类聚合物水性分散液，使用该分散液按与实施例1同样的方法进行试验，其结果示于表1中。

实施例3

在实施例1中，除了作为防腐剂采用相对于PTFE水性分散液按有效成分为150ppm(0.15g)的2—(羟甲基氨基)—2—甲基—1—丙醇以外，其余按与实施例1同样方法制得本发明之氟类聚合物水性分散液，进行与实施例1同样的试验，其结果示于表1中。

实施例4

在实施例1中，除了作为防腐剂采用相对于PTFE水性分散液按有效成分为600ppm(0.6g)的N,N',N"—三羟乙基六氢—S—三嗪以外，其余按与实施例1同样的方法制得本发明之氟类聚合物水性分散液，进行与实施例1同样的试验。其结果示于表1中。

比较例1

对实施例1中使用的PTFE水性分散液(ダィキン工业株式会社制、商品名ポリフロンデイスパージヨンD—2)，按与实施例1同样的方法进行试验。其结果示于表1中。

表1

			实施例				比较例
			1	2	3	4	
配比(固态成分)	防腐剂	2-碘乙酰胺	100	—	—	—	—
		1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷(ppm)	—	100	—	—	—
		2-(羟甲基氨基)-2-甲基-1-丙醇(ppm)	—	—	150	—	—
		N,N',N"-三羟乙基六氢-S-三嗪	—	—	—	600	—
配比(固态成分)		PTFE(重量%)	60	60	60	60	60
		非离子型表面活性剂(重量%)	6%/PTFE	6%/PTFE	6%/PTFE	6%/PTFE	6%/PTFE

试验	抗菌性能 (cfu/ml)	0→0	0→0	0→0	0→0	0→6.7x 10^7
	腐败臭味	无→无	无→无	无→无	无→无	无→有
	浮游物	无→无	无→无	无→无	无→无	无→有
	分散稳定性	良好→良好	良好→良好	良好→良好	良好→良好	良好→有聚集物
	pH	9.2→9.2	9.2→9.2	9.2→9.2	9.2→9.2	9.2→7.4
	比重	1.520→1.520	1.520→1.520	1.520→1.520	1.520→1.520	1.520→1.520
	粘度 cP	21.5→21.5	21.5→21.5	21.5→21.5	21.5→21.5	21.5→21.5
	加工时的收缩·凝聚	无	无	无	无	无

产业上的可利用性

从表1可清楚地看出，本发明的氟类聚合物水性分散液是一种很难受到空气载带菌的作用，因而不产生腐败和浮游物，PH也几乎不降低，具有长期稳定性，在玻璃布浸渍等加工时也不会发生收缩或凝聚，在含浸的织物上不残留防腐剂的分解物的水性分散液；可以提供将该氟类聚合物水性分散液涂覆在基体材料的被覆物和将该氟类聚合物水性分散液含浸在多孔质体中的含浸物；可适用于运输用皮带、膜建筑材料(拱顶膜)、包装用材料、高频印刷电路基板等。