世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6		(11) 国際公開番号	WO96/04343
C09D 127/12, C08L 27/12	A1	(43) 国際公開日	1996年2月15日(15.02.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01520
(22) 国際出願日 1995年7月31日(31.07.95)

(30) 優先権データ
特願平6/183444 1994年8月4日(04.08.94) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]
〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12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）
三浦俊郎(MIURA, Toshiro)[JP/JP]
左右田義浩(SODA, Yoshihiro)[JP/JP]
林 忠雄(HAYASHI, Tadao)[JP/JP]
〒566 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
弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.)
〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号
NSビル Osaka, (JP)

(81) 指定国
CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : AQUEOUS FLUOROPOLYMER DISPERSION

(54) 発明の名称 フッ素系ポリマー水性分散液

(57) Abstract

An aqueous fluoropolymer dispersion containing a fluoropolymer, a nonionic surfactant and a preservative wherein the carbon atom bearing an electron-attracting group has at least one halogen atom or another preservative having a methylol or methylene group and releasing formaldehyde. The dispersion generates neither putrefacient odor nor suspensions, does not cause pH drop, has a long-term stability, and causes neither cissing nor granulation.

（５７）要約

フッ素系ポリマー、非イオン性界面活性剤および電子吸引性基を有する炭素原子に少なくとも１個のハロゲン原子を有している防腐剤またはメチロール基もしくはメチレン基を有しているホルムアルデヒドを放出する防腐剤を含有するフッ素系ポリマー水性分散液であって、腐敗臭や浮遊物の発生がなく、ｐＨの低下もない長期的安定性が良好で、含浸加工時のハジキやブツもないフッ素系ポリマー水性分散液を提供する。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	グレートブリテン	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルギナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴー	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン			VN	ヴィエトナム

明　　細　　書

フッ素系ポリマー水性分散液

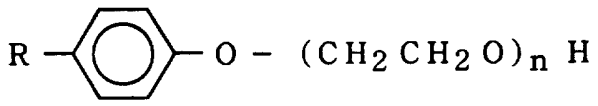
技術分野

本発明は、フッ素系ポリマー水性分散液に関する。さらに詳しくは、フッ素系ポリマー、非イオン性界面活性剤および防腐剤を含有するフッ素系ポリマー水性分散液に関する。なお、本発明のフッ素系ポリマー水性分散液の一種であるポリテトラフルオロエチレン樹脂を含むフッ素系ポリマー水性分散液は、たとえばガラスクロス、カーボン繊維などの基材に被覆し、たとえば搬送用ベルト、膜構築材料（テント膜）、パッキン、高周波プリント基板などに好適に用いられうる。

背景技術

フッ素系ポリマー水性分散液のうち、ポリテトラフルオロエチレン樹脂水性分散液（以下、ＰＴＦＥディスパージョンまたはＰＤと略すばあいもある）を代表例として、つぎに説明する。

従来、ＰＴＦＥディスパージョンには、ＰＴＦＥの一次粒子の分散安定化の目的のために、たとえばＲ－Ｏ－（CH_2CH_2O）ｎＨ（式中、Ｒはアルキル基またはアルケニル基であり、ｎは２～１８の整数である）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル、または



（式中、Ｒはアルキル基またはアルケニル基、ｎは２～１８の整数である）で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの非イオン性界面活性剤が、ＰＴＦＥ１００重量部に対してたとえば３～１０重量部、好ましくは５～８重量部配合されている。

しかし、前記ＰＤは、その中に配合されている前記非イオン性界面活性剤が、たとえば細菌（バクテリア）、カビ、酵母などの微生物の栄養分となりやすく、とくに夏場のような３０℃以上の温度になるばあいは、細菌（空中落下菌）の作用が顕著となり、悪臭や該細菌の死骸である褐色の浮遊物などの発生により著しく商品価値が低下する。

前記ＰＤは、ＰＴＦＥ一次粒子の分散安定化のために、たとえばアンモニア水などのアルカリ性物質により、ｐＨを９～１１に調製されているが、前記空中落下菌の作用により該ｐＨは７～８程度に低下するために、該ＰＤ中のＰＴＦＥの一次粒子の安定性が低下して、凝集が起こりやすくなる。

また、前記ＰＤは、ガラスクロスに含浸して、たとえばテント膜、プリント基板、搬送用ベルトなどに応用されているが、含浸作業中にガラスクロスに含まれている、たとえば澱粉糊などのサイジング剤が該ＰＤに混入して細菌の栄養分となる。その結果、一度含浸に用いたＰＤは保存状態によっては著しく腐敗しやすくなり、長期保存ができなくなる。

前記ＰＤの防腐剤に要求される特性としては、

（１）有効成分が任意の割合で水に溶解するかまたは容易に分散してＰＤに配合しても着色しないこと、

（２）細菌、カビ、酵母などに広く作用し、とくに腐敗の主たる原因のグラム陰性菌に対する抗菌力が強く、長期的（約６カ月）に抗菌効果が持続すること、

（３）ｐＨ９～１１において安定であること、

（４）ＰＤに配合したばあい５０℃以下の温度で安定で、２００℃以上の温度ですみやかに分解し、ＰＴＦＥの融点付近において炭化物などの分解物が残らないこと、

（５）前記ＰＤに凝集などのわるい影響を与えず、たとえばガラスクロス、カーボン繊維などへ含浸加工するとき、ファブリック上にハジキ、ブツ（凝集物）などの異常を発生させないこと

などがあげられるが、これらの特性を満足するような前記ＰＤ用の防腐剤は報告されておらず、また防腐剤を配合した前記ＰＤもえられていないのが現状である。

本発明の目的は、防腐剤を前記ＰＤに配合することにより、前記非イオン性界面活性剤が前記空中落下菌の作用をうけにくくし、腐敗臭や浮遊物の発生がなく、ｐＨの低下もほとんどなく、長期的安定性が良好で、たとえばガラスクロス、カーボン繊維などへの含浸加工するときのハジキやブツなどの異常も認められず、サイジング剤などの混入によっても長期間腐敗しないフッ素系ポリマー水性分散液、それを基材に被覆した被覆物およびそれを多孔質体に含浸した含浸物を提供することにある。

なお、本発明は、前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂水性分散液以外に、ほかのフッ素系樹脂水性分散液、フッ素系エラストマー水性分散液にも応用しうる。

発明の開示

本発明は、フッ素系ポリマー、非イオン性界面活性剤および防腐剤を含有するフッ素系ポリマー水性分散液に関する。

前記防腐剤は、電子吸引性基を有する炭素原子に少なくとも1個のハロゲン原子を有している有機化合物であることが好ましい。

また、前記防腐剤は一般式（I）：

$$X_n - R - A \qquad (I)$$

（式中、Xはハロゲン原子でありフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは1～3の整数、Rは炭素数1～4の脂肪族有機基、Aは電子吸引性基であり$-CONH_2$、$-CN$、$-COCH_3$、$-COOH$、$-COOCH_3$、$-NO$または$-NO_2$であり、該Rの水素原子の一部は該ハロゲン原子、該電子吸引性基またはこれらのいずれかで置換されていてもよい）で示される有機化合物であることが好ましい。

また、前記防腐剤は、メチロール基またはメチレン基を有しているホルムアルデヒドを放出する有機化合物であることが好ましい。

また、前記防腐剤は、一般式（II）：

$$R - NHCH_2OH \qquad (II)$$

（式中、Rは炭素数1～4の脂肪族有機基であり、該Rの水素原子の一部は＝O、$-OH$、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはこれらのいずれかで置換されていてもよい）で示される有機化合物であることが好ましい。

また、前記フッ素系ポリマーは、ポリテトラフルオロ

エチレン樹脂であることが好ましい。

さらに、本発明は、前記フッ素系ポリマー水性分散液を基材に被覆した被覆物に関する。

さらにまた本発明は、前記フッ素系ポリマー水性分散液を多孔質体に含浸した含浸物に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるフッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に代表されるフッ素系樹脂やビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系エラストマーに代表されるフッ素系エラストマーがあげられる。

本発明で用いる前記フッ素系樹脂としては、ＰＴＦＥのほかにたとえばテトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）コポリマー（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー（ＦＥＰ）、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶｄＦ）、エチレンーテトラフルオロエチレンコポリマー（ＥＴＦＥ）、エチレンークロロトリフルオロエチレンコポリマー（ＥＣＴＦＥ）などのフッ素系ポリマーがあげられ、フッ素系ポリマー水性分散液に広く応用が可能である。前記ＰＴＦＥとしては、たとえば３８０℃における溶融粘度が1×10^{4}～1×10^{11}ポイズであり、好ましくは1×10^{8}～1×10^{11}ポイズであるものが好適に用いられる。

なお、前記ＰＴＦＥは微量の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）、クロロトリフルオロエチレンなどにより変性された、いわゆる

変性ＰＴＦＥでもよい。

また本発明で用いるフッ素系エラストマーとしては、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系エラストマーのほかにたとえばビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン系エラストマー、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系エラストマーなどのビニリデンフルオライド系エラストマー、テトラフルオロエチレンープロピレン系エラストマー、ヘキサフルオロプロピレンーエチレン系エラストマー、フルオロ（アルキルビニルエーテル）（複数個のエーテル結合を含むものも包含する）ーオレフィン系エラストマー、フルオロホスファゼンゴムなどがあげられ、フッ素系ポリマー水性分散液であって、非イオン性界面活性剤を使用して水性分散液を安定化させる必要があるものに広く応用が可能である。

本発明においては、乳化重合などによりえられる前記フッ素系ポリマーの一次粒子が水性溶媒中に分散しているものが好適に用いられ、防腐剤の存在により、とくに空中落下菌のような微生物の作用が抑えられ、フッ素系ポリマー水性分散液のｐＨが安定するので、凝集や腐敗がなく該分散液の貯蔵安定性を向上させうるものである。

本発明においては、前記フッ素系ポリマーの粒子の分散安定化の目的のために非イオン性界面活性剤を用いるが、該非イオン性界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキ

シエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミンおよびこれらの誘導体などがあげられる。より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類のものとしてポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステルなどがあげられ、ソルビタン脂肪酸エステル類のものとしてソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステルなどがあげられ、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類のものとしてポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミチン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアリン酸エステルなどがあげられ、グリセリンエステル類のものとしてモノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリルなどがあげられる。また、これらの誘導体としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルフェニルーホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレ

ンアルキルエーテルリン酸塩などがあげられる。これらの中でも好ましいものとしてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類であり、さらに好ましいものとしてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルである。

本発明で用いる防腐剤としては、電子吸引性基を有する炭素原子に少なくとも1個のハロゲン原子を有している有機化合物またはメチロール基もしくはメチレン基を有しているホルムアルデヒドを放出する有機化合物であれば好適に用いられうる。

前記電子吸引性基を有する炭素原子に少なくとも1個のハロゲン原子を有している有機化合物としては、たとえば一般式(I):

$$X_n - R - A \qquad (I)$$

(式中、Xはハロゲン原子でありフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは1～3の整数、Rは炭素数1～4の脂肪族有機基、Aは電子吸引性基であり$-CONH_2$、$-CN$、$-COCH_3$、$-COOH$、$-COOCH_3$、$-NO$または$-NO_2$であり、該Rの水素原子の一部は該ハロゲン原子、該電子吸引性基またはこれらのいずれかで置換されていてもよい)で示される。

前記一般式(I)で示される有機化合物の具体例としては、たとえばICH_2CONH_2、$ClCH_2CONH_2$、FCH_2CONH_2、FCH_2CONH_2、$Cl_2CHCONH_2$、$BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$、$ClCH_2CONHCH_2OH$などがあげられるが、添加時または添加後の安定性、入手のしやすさの点からICH_2CONH_2、$BrCH_2CBr(CN)CH_2CH_2CN$

が好ましい。

前記メチロール基またはメチレン基を有しているホルムアルデヒドを放出する有機化合物としては、たとえば一般式（II）：

$$R-NHCH_2OH \qquad (II)$$

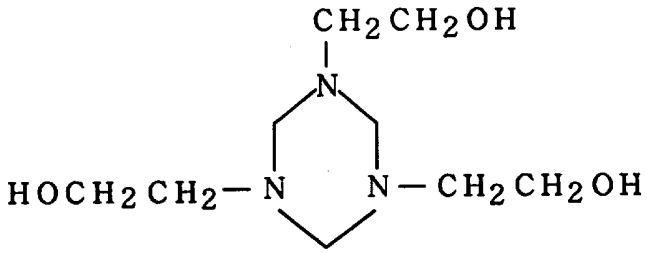
（式中、Rは炭素数1～4の脂肪族有機基であり、該Rの水素原子の一部は＝O、－OH、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはこれらのいずれかで置換されていてもよい）で示される。

前記一般式（II）で示される有機化合物の具体例としては、たとえば

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

などがあげられる。

また、本発明における防腐剤としては、前記一般式（I）、一般式（II）以外に



で示される化合物も好適に用いられうる。

本発明のフッ素系ポリマー水性分散液中のフッ素系ポリマーの濃度としては、10～75％（重量％、以下同様）、好ましくは40～60％である。

本発明における非イオン性界面活性剤の使用割合は、前記フッ素系ポリマー100部（重量部、以下同様）に対して、3～10部、好ましくは5～8部である。

本発明における防腐剤の配合割合としては、本発明のフッ素系ポリマー水性分散液中に、１～１００００ｐｐｍ、好ましくは１０～１０００ｐｐｍ、さらに好ましくは、５０～５００ｐｐｍである。前記防腐剤の配合割合が１ｐｐｍ未満では長期的な抗菌効果がえられなくなる傾向があり、１００００ｐｐｍを超えると毒性が高くなり排水処理が困難となりさらに防腐剤がＰＤを着色させる傾向がある。

なお、本発明のフッ素系ポリマー水性分散液には、各種の用途に応じた添加剤を配合することができ、たとえばガラス、タルク、マイカ、クレー、SiO_2、TiO_2、Al_2O_3およびセラミック化合物などの充填剤、有機顔料や無機顔料などの着色剤、メチルセルロースなどの増粘剤およびレベリング剤などの塗料添加剤などを、該分散液１００部に対して０．１～４０部配合することができる。

また、本発明のフッ素系ポリマー水性分散液は単独でも用いられうるが、各種の溶剤で希釈してもよく、たとえばＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、メチルグリコールアセテート、２－ニトロプロパン、エチレングリコールアセテート、トルエンなどがあげられる。

本発明において、たとえば前記ＰＤへの前記防腐剤の添加は、防腐剤が分解しない温度（５０℃以下）であるばあい、できるだけ早い時期に添加することが好ましい。この理由は、前記のとおり非イオン性界面活性剤の腐敗は主に空中落下菌によっておこり、前記防腐剤は抗

菌作用は有するものの、殺菌作用は有していないからである。

また、本発明における防腐剤は前記のとおり比較的低分子量の有機化合物であるため、アルカリ性である前記ＰＤに添加したばあい５０℃以上の高温で分解しやすく、前記フッ素系ポリマー水性分散液を着色する恐れがあるので、５０℃未満での添加が好ましい。撹拌は防腐剤が水溶性もしくは水に対し分散性のよい化合物を選択しているため比較的ゆるやかな撹拌で３０分～１時間程度で充分である。

つぎに、実施例に基づいて本発明のフッ素系ポリマー水性分散液についてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例１

ＰＴＦＥ水性分散液（ダイキン工業株式会社製、商品名ポリフロンディスパージョンＤ－２、樹脂固形分６０％、非イオン性界面活性剤６％（対ポリマー））１ｋｇに、２５℃で撹拌下に、防腐剤として２－ヨードアセトアミド（有効成分１０％の水溶液）１．０ｇを加え、１５分間かけて充分に分散させて本発明のフッ素系ポリマー水性分散液をえ、該分散液を用いてつぎの試験を行なった。

試験はつぎのように行なった。なお、試験には製造直後および製造後６ヵ月間密閉容器に入れて屋外に放置したフッ素系ポリマー水性分散液を用いた。

抗菌性能：１．三角フラスコに純水３００ｍｌ、寒天末１．５ｇ、寒天培地１０．５ｇを入れる。

２．試験管に純水０．９ｍｌをマイクロピペ

ットで入れ、シリコン栓をする。

3．寒天の入ったフラスコ、純水の入った試験管をオートクレーブ中で１２０℃×２気圧で１５分間滅菌する。約４０分後大気圧まで下げる。

4．オートクレーブより寒天の入った三角フラスコ、滅菌水の入った試験管を取り出して、クリーンベンチに入れる。引き続き、洗浄、乾燥したシャーレを必要数だけクリーンベンチに入れ、約１５分間紫外線を照射する。

なお、シャーレは、乾燥機で１５０℃×３時間処理したものを使用し、クリーンベンチ内で寒天をシャーレに流し、固まったら蓋をひっくり返しておく。チップ、サンプルはクリーンベンチ内に入れない。

5．チップ、サンプルをクリーンベンチ内に入れ、フッ素系ポリマー水性分散液０．１μｌを寒天ベースに植えつける。

なお、チップは滅菌処理したものを用いる。

6．エタノールに浸したコーンラージ棒をガスバーナーで殺菌処理し、冷却してコーンラージ棒で広げる。このとき、コーンラージ棒は充分に冷却しておくこと。

7．寒天ベースを３０℃の恒温室内に入れ、約２日間放置する。

8．約２日後、寒天ベースを取り出し、菌数

を測定する。（菌数の単位は、ｃｆｕ／ｍｌで示す。）

腐敗臭：官能試験により行ない、腐敗臭があるときを「あり」、腐敗臭がないときを「なし」として評価した。

浮遊物：目視により行ない、浮遊物があるときを「あり」、浮遊物がないときを「なし」として評価した。

分散安定性：目視により行ない、凝集物があるときを「凝集物あり」、凝集物がないときを「良好」として評価した。

ｐＨ：ＪＩＳ　Ｋ－６８９３に準じて行なった。

比重：ＪＩＳ　Ｋ－６８９３に準じて行なった。

粘度：ＪＩＳ　Ｋ－６８９３に準じて行なった。

加工時のハジキ・ブツ：フッ素系ポリマー水性分散液またはＰＤを０．５ｍｍ厚のガラスクロスに含浸して、ドクターバーでしごいて余分な水性分散液をかきおとしたのち、１００℃で乾燥後、電気炉中において３８０℃で３分間焼成した。この作業を３回くり返し、コーティング状態を目視により観察し、加工時のハジキ・ブツがあるときを「あり」、加工時のハジキ・ブツがないときを「なし」として評価した。

結果を表１に示す。

実施例２

実施例１において、防腐剤として１，２－ジブロモ－２，４－ジシアノブタン（有効成分２５％の水溶液）０．４ｇを加えたこと以外は、実施例１と同様の方法により本発明のフッ素系ポリマー水性分散液をえ、該分散液を用いて実施例１と同様の方法により試験を行なった。結果を表１に示す。

実施例３

実施例１において、防腐剤として２－（ヒドロキシメチルアミノ）－２－メチル－１－プロパノールをＰＴＦＥ水性分散液に対して有効成分で１５０ｐｐｍ（０．１５ｇ）を採用したこと以外は、実施例１と同様の方法により本発明のフッ素系ポリマー水性分散液をえ、実施例１と同様の試験を行なった。結果を表１に示す。

実施例４

実施例１において、防腐剤としてＮ，Ｎ′，Ｎ′′－トリスヒドロキシエチルヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジンをＰＴＦＥ水性分散液に対して有効成分で６００ｐｐｍ（０．６ｇ）を採用したこと以外は、実施例１と同様の方法により本発明のフッ素系ポリマー水性分散液をえ、実施例１と同様の試験を行なった。結果を表１に示す。

比較例１

実施例１において用いたＰＴＦＥ水性分散液（ダイキン工業株式会社製、商品名ポリフロンディスパージョンＤ－２）について、実施例１と同様の方法により試験を行なった。結果を表１に示す。

表　　1

			実施例				比較例
			1	2	3	4	1
配合割合（固形分）	防腐剤	2－ヨードアセトアミド（ppm）	100	－	－	－	－
		1,2－ジブロモ－2,4－ジシアノブタン（ppm）	－	100	－	－	－
		2－（ヒドロキシメチルアミノ）－2－メチル－1－プロパノール（ppm）	－	－	150	－	－
		N,N′,N″－トリスヒドロキシエチルヘキサヒドロ－S－トリアジン（ppm）	－	－	－	600	－
	PTFE（重量%）		60	60	60	60	60
	非イオン性界面活性剤（重量%）		6%／PTFE	6%／PTFE	6%／PTFE	6%／PTFE	6%／PTFE
試験	抗菌性能（cfu／ml）		0→0	0→0	0→0	0→0	0→6.7×10^7
	腐敗臭		なし→なし	なし→なし	なし→なし	なし→なし	なし→あり
	浮遊物		なし→なし	なし→なし	なし→なし	なし→なし	なし→あり
	分散安定性		良好→良好	良好→良好	良好→良好	良好→良好	良好→凝集物あり
	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
	加工時のハジキ・ブツ		な　し	な　し	な　し	な　し	な　し

産業上の利用可能性

表１から明らかなように、本発明のフッ素系ポリマー水性分散液は、空中落下菌の作用をうけにくいので、腐敗臭や浮遊物の発生がなく、ｐＨの低下もほとんどなく、長期的に安定であり、ガラスクロス含浸などの加工時のハジキやブツの発生もなく、含浸ファブリック上に防腐剤の分解物を残さないものであり、該フッ素系ポリマー水性分散液を基材に被覆した被覆物や該フッ素系ポリマー水性分散液を多孔質体に含浸した含浸物を提供でき、搬送用ベルト、膜構築材料（テント膜）、パッキン、高周波プリント基板などに好適に用いられうる。

請求の範囲

1. フッ素系ポリマー、非イオン性界面活性剤および防腐剤を含有するフッ素系ポリマー水性分散液。

2. 前記防腐剤が、電子吸引性基を有する炭素原子に少なくとも1個のハロゲン原子を有している有機化合物である請求の範囲第1項記載のフッ素系ポリマー水性分散液。

3. 前記防腐剤が一般式（I）：

$$X_n - R - A \qquad (I)$$

（式中、Xはハロゲン原子でありフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは1～3の整数、Rは炭素数1～4の脂肪族有機基、Aは電子吸引性基であり$-CONH_2$、$-CN$、$-COCH_3$、$-COOH$、$-COOCH_3$、$-NO$または$-NO_2$であり、該Rの水素原子の一部は該ハロゲン原子、該電子吸引性基またはこれらのいずれかで置換されていてもよい）で示される有機化合物である請求の範囲第2項記載のフッ素系ポリマー水性分散液。

4. 前記防腐剤が、メチロール基またはメチレン基を有しているホルムアルデヒドを放出する有機化合物である請求の範囲第1項記載のフッ素系ポリマー水性分散液。

5. 前記防腐剤が一般式（II）：

$$R - NHCH_2OH \qquad (II)$$

（式中、Rは炭素数1～4の脂肪族有機基であり、該Rの水素原子の一部は＝O、$-OH$、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはこれらのいずれ

かで置換されていてもよい）で示される有機化合物である請求の範囲第4項記載のフッ素系ポリマー水性分散液。

6. 前記フッ素系ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン樹脂である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のフッ素系ポリマー水性分散液。

7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のフッ素系ポリマー水性分散液を基材に被覆した被覆物。

8. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のフッ素系ポリマー水性分散液を多孔質体に含浸した含浸物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP95/01520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C09D127/12, C08L27/12

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)

Int. Cl^6 C09D127/00-127/24, C09D5/14, C08L27/00-27/24
C08J5/00-5/24

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-24908, A (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), February 1, 1994 (01. 02. 94), Claim, lines 15 to 21, left column, page 2, line 44, left column to line 1, right column, page 12 (Family: none)	1 - 8
Y	JP, 4-297401, A (Kurita Water Industries Ltd.), October 21, 1992 (21. 10. 92), Claim, lines 37 to 45, lower right column, page 4 (Family: none)	1 - 8
Y	JP, 3-17002, A (Parmakem Asia K.K.), January 25, 1991 (25. 01. 91), Claim, 1st line to 6th line from the bottom, right column, page 1 (Family: none)	1 - 8
Y	JP, 2-59550, A (Buckman Laboratories International, Inc.), February 28, 1990 (28. 02. 90), Claim 5, example 2, upper left column, page 5	1 - 8

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
October 16, 1995 (16. 10. 95)	November 7, 1995 (07. 11. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP95/01520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP, 365121, B1 & US, 4945109, A	
A	JP, 62-541, A (Daikin Industries, Ltd.), January 6, 1987 (06. 01. 87), Claim & EP, 193963, B1 & DE, 3682086, B2	1 - 8
E	JP, 6-228489, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), August 16, 1994 (16. 08. 94), Claim, lines 39 to 44, right column, page 6 (Family: none)	1 - 8
Y	JP, 4-33941, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), May 30, 1990 (30. 05. 90), Claim, lines 6 to 11, lower left column, page 7 (Family: none)	1 - 8

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT／JP 95／01520

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int. Cℓ⁶ C09D127／12，C08L27／12

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. Cℓ⁶ C09D127／00－127／24， C09D5／14
C08L27／00－27／24，C08J5／00－5／24

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 1926－1995年
日本国登録実用新案公報 1994－1995年
日本国公開実用新案公報 1971－1995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／L

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
Y	JP，6－24908，A（北興化学工業株式会社），1．2月．1994（01．02．94），特許請求の範囲，第２頁左欄第１５－２１行，第１２頁左欄第４４行－右欄第１行（ファミリーなし）	1－8
Y	JP，4－297401，A（栗田工業株式会社），21．10月．1992（21．10．92），特許請求の範囲，第４頁右下欄第３７－４５行（ファミリーなし）	1－8

☑ 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」先行文献ではあるが、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
16．10．95

国際調査報告の発送日
07.11.95

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA／JP）
郵便番号１００
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）
林 美穂 印
4J 9166

電話番号 03－3581－1101 内線 3458

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1992年7月）

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/01520

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	JP, 3－17002, A（株式会社 パーマケム・アジア）, 25. 1月. 1991（25. 01. 91）, 特許請求の範囲, 第1頁右欄下から第1－6行目 （ファミリーなし）	1－8
Y	JP, 2－59550, A（バックマン・ラボラトリーズ・インターナショナル・インコーポレーテッド）, 28. 2月. 1990（28. 02. 90）, 特許請求の範囲第5項, 第5頁左上欄実施例2 &EP, 365121, B1&US, 4945109, A	1－8
A	JP, 62－541, A（ダイキン工業株式会社）, 6. 1月. 1987（06. 01. 87）, 特許請求の範囲&EP, 193963, B1 &DE, 3682086, B2	1－8
E	JP, 6－228489, A（大日本インキ化学工業株式会社）, 16. 8月. 1994（16. 08. 94）, 特許請求の範囲, 第6頁右欄第39－44行 （ファミリーなし）	1－8
Y	JP, 4－33941, A（大日本インキ化学工業株式会社）, 30. 5月. 1990（30. 05. 90）, 特許請求の範囲, 第7頁左下欄第6－11行 （ファミリーなし）	1－8