

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 17 年 10 月 20 日 (2005.10.20)

【公開番号】特開 2003-128833 (P2003-128833A)

【公開日】平成 15 年 5 月 8 日 (2003.5.8)

【出願番号】特願 2002-233712 (P2002-233712)

【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 J 9/42

C 0 8 J 5/22

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/10

// C 0 8 L 27:12

【F I】

C 0 8 J 9/42 C E W

C 0 8 J 5/22 1 0 1

H 0 1 M 8/02 P

H 0 1 M 8/10

C 0 8 L 27:12

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 6 月 21 日 (2005.6.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の官能基：

- - S O₃ H に変換可能な官能基、または

- - C O O H に変換可能な官能基、

を含む熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの水中コロイド分散体を用いて行われる、使用条件下で不活性なポリマー化合物により形成される多孔性基体の含浸方法であって、

該水性分散体中の熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーが、次のモノマー：

(A) 少なくとも一つのエチレン不飽和を含む 1 以上の(パー)フッ素化モノマーから導かれるモノマー単位、および

(B) 上記の酸性基に変換可能な官能基を含む 1 以上の(パー)フッ素化モノマーの乳化重合により得ることができ、該方法が、次の工程：

1) 少なくとも次のモノマー：

(A) 少なくとも 1 つのエチレン不飽和を含む 1 以上の(パー)フッ素化モノマーから導かれるモノマー単位、および

(B) 上記の酸性基に変換可能な官能基を含む 1 以上の(パー)フッ素化モノマーの乳化重合による、熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの水性コロイド分散体の調製；

2) a) ラテックス中に 10% ~ 65 重量%、好ましくは 20% ~ 50 重量%の固形分含量を有する 1) で得られる分散体の濃縮または希釈；

b) 40 mN/m より低い表面張力の分散体を得るための界面活性剤の任意の添加；

3) 2 b) で得られるラテックスによる多孔性基体の含浸；

4) 熱可塑性イオノマー性ポリマーのガラス転移温度より 20 高くて、200 以下の範囲の温度で操作する熱処理；

- 5) a) 当量が 650 g/e q より低いとき、イオノマー架橋；
 b) 60°C と水溶液の沸点の間の温度で、膜を塩基性水溶液と接触させ、引き続き室温で、洗浄水の pH がほとんど中性になるまで、膜を脱イオン水中に浸漬して洗浄することによる、イオノマーの官能基の対応する塩への変換；
 6) 任意に、室温で、無機の強酸の酸性水溶液への浸漬による膜処理、および洗浄水の pH がほぼ中性になるまで脱イオン水中への浸漬による洗浄；
 を含む、多孔性基体の含浸方法。

【請求項 2】

ポリマーが 650 g/e q より高い、好ましくは 750 g/e q より高い当量を有するとき、工程 5 a) の架橋が任意である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ガーレー数 > 10000 (ASTM D726-58) である完全に塞がれた膜を得るまで、工程 3) および 4) が繰り返される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 3) において基体が、 15% 重量% より高い、好ましくは 20% 重量% より高い濃度を有するラテックス中に浸漬される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 一つ に記載の方法。

【請求項 5】

本発明の方法において用いられる多孔性基体が、(a) 小繊維により互いに連結した結節を含む多孔質構造、および/または (b) 相互に連結した小繊維のみにより形成されている多孔性構造、または (c) 組織を有する膜であり、好ましくは膜が 0.2μ の多孔度を有するタイプ (a) である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 一つ に記載の方法。

【請求項 6】

フッ素化イオノマーの熱可塑性 (パー) フッ素化ポリマー前駆体が、 $380 \sim 1800$ 、好ましくは $550 \sim 1200 \text{ g/e q}$ の当量を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 一つ に記載の方法。

【請求項 7】

熱可塑性ポリマーにおける、タイプ (A) の (パー) フッ素化モノマーが、次の：

- ビニリデンフルオライド (VDF)；
- $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ パーフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン (TFE)；
- クロロトリフルオロエチレン (CTFE) およびプロモトリフルオロエチレンのような、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ クロロ-および/またはプロモ-および/またはヨード-フルオロオレフィン；
- (パー)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ 、(ここで、 R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ (パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；
- パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ 、(ここで、 X は、1 以上のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ パーフルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)

から選択され：

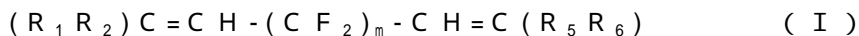
タイプ (B) のフッ素化モノマーが、次の：

- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；
 (ここで、 $X=\text{Cl}$ 、 F または CF_3 ； $n=1 \sim 10$ の整数)
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$ (ここで、 Ar はアリール環である)；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$ ；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{COF}$ ；
 (ここで、 $X=\text{Cl}$ 、 F または CF_3 ； n は上記のとおりである)

の 1 以上から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 一つ に記載の方法。

【請求項 8】

(パー) フッ素化イオノマーが、式：



[式中、 m は2～10、好ましくは4～8の整数であり；

R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 は同一または異なって、水素または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]

のビス-オレフィンから導かれるモノマー単位を0.01～5モル%含む、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

フッ素化イオノマーが、：

- TFEから導かれるモノマー単位；
- $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ から導かれるモノマー単位；
- 任意に、式(I)のビス-オレフィンから導かれるモノマー単位；
- 任意に、末端位におけるヨウ素原子

を含む、請求項7または8に記載の方法。

【請求項10】

工程5a)の架橋が、イオン性およびラジカル経路の両方により、好ましくは過酸化物経路により起こり得る、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

ラジカル型の架橋が、式(I)のビス-オレフィンの単位および高分子鎖の末端位のヨウ素を含むイオノマーを用いる、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

架橋組成物が：

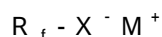
- (a) ポリマーに対して0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%の範囲の量の架橋助剤；
 - (b) 任意に弱酸塩と結合していてもよい二価の金属の酸化物または水酸化物から選択され、ポリマーに対して1～15重量%、好ましくは2～10重量%の範囲の量の金属化合物；
 - (c) 増粘剤、色素、抗酸化剤、安定化剤などのような、その他の通常の添加剤；
 - (d) 無機またはポリマーの強化用充填剤、好ましくは任意に小繊維化できるPTFE；
- を含む請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】

ラテックスが、5～400nm、好ましくは20～100nmの直径を有する粒子を含む、請求項1～12のいずれか一つに記載の方法。

【請求項14】

工程1)において、イオノマー性の熱可塑性ポリマーのコロイド状水性分散体中に、式：



[式中、 R_f は $C_5 \sim C_{16}$ (パー)フルオロアルキル鎖または(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X^- は $-COO^-$ または $-SO_3^-$ であり、 M^+ は H^+ 、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンから選択される]

のフッ素化界面活性剤が存在する、請求項1～13のいずれか一つに記載の方法。

【請求項15】

工程2b)で用いられる界面活性剤が、非イオン性、イオン性または両性界面活性剤であり；アニオン性および非イオン性界面活性剤の混合物が好ましく用いられ、ここで界面活性剤分子の疎水性部分が炭化水素、フッ化炭素、フッ化ポリエーテルまたはシリコンタイプであり得る、請求項1～14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】

界面活性剤が、エトキシ単位の数9～10の間であるオクチルフェノキシポリエトキシエタノール化合物であり、ラテックスに対して1～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%の量である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

工程6)の後に、さらに加熱工程が150～210の温度で行われる、請求項1～

16のいずれか一つに記載の方法。