

【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9月29日(2005.9.29)

【公開番号】特開2003-55467(P2003-55467A)
 【公開日】平成15年2月26日(2003.2.26)
 【出願番号】特願2002-216871(P2002-216871)
 【国際特許分類第7版】

C 0 8 J 3/12
 // C 0 8 L 27:18

【F I】

C 0 8 J 3/12 C E W Z
 C 0 8 L 27:18

【手続補正書】

【提出日】平成17年5月12日(2005.5.12)

【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】

- A) ゲル形態のポリマーラテックスを得て、
 B) ポリマーゲルを、pH 0.5～7、好ましくはpH 1～4の酸水溶液又は中性水溶液で洗浄し、
 C) PTFE細粉が浮遊するまで、 $1.5 \sim 10 \text{ kW/m}^3$ の範囲の比出力で機械的攪拌により洗浄したゲルを造粒し、浮遊細粉を分離し、
 D) 浮遊した細粉を通気したオープン中で90～160、好ましくは105～150の乾燥温度にて乾燥する、
 工程からなる、ホモポリマー又は改質PTFEの熱加工不能な細粉の製造法。

【請求項2】

バッチ法又は連続法で実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

- バッチ法において、ゲル形態のポリマーラテックスを得るための工程A)が、
 ・ 分散液での重合から得られるラテックスを、PTFE濃度2～25重量%、好ましくは8～20重量%に希釈し、希釈したラテックスの温度が5～35、好ましくは15～30であり；
 ・ 任意に希釈したラテックスを濾過し；
 ・ 次いで、ラテックスを、 $1.5 \sim 10 \text{ kW/m}^3$ の比出力を用いて機械的攪拌に付し；
 ・ pH 0～3.5、好ましくはpH 1～3の分散液が得られるまで、酸電解質、好ましくは硝酸を加え；
 ・ ゲルが形成するまで、上記の比出力で機械的攪拌を維持する工程からなる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

洗浄工程B)が、

- 1) 機械的攪拌を停止し、及びポリマーゲル100容量部に対して100～200容量部のB)に示される水溶液を添加し；
- 2) 次いで、一般に1～10分の時間のあいだ、一般に $0.2 \sim 2 \text{ kW/m}^3$ の範囲の比出力を用いてゲルを機械的攪拌に付し；
- 3) 攪拌を停止し、ゲルフロックをデカンテーションし、及び上澄水を除去する工程から

なり、

洗浄工程B)が一般に1~10回、好ましくは3~8回繰り返される、請求項1~3のいずれか1つに記載のバッチ法。

【請求項5】

洗浄したゲルの造粒工程C)が、

- ・ 洗浄したゲルを比出力 $1.5 \sim 10 \text{ kW/m}^3$ にて機械的攪拌に付し、任意に他の酸電解質を添加し；ゲルの温度を $5 \sim 35$ 、好ましくは $15 \sim 30$ とし；完全な造粒と細粉の浮遊まで機械的攪拌を続け；

- ・ 攪拌を停止したのち、浮遊した細粉の下に存在する水相を分離する

工程からなる、請求項1~4のいずれか1つに記載のバッチ法。

【請求項6】

ゲル形態のポリマーラテックス（工程A）が、

a1) 分散液（乳化液）中での重合により得られるPTFEラテックスをリフトにてPTFE濃度5~25重量%に希釈し、任意に、希釈したラテックスを濾過し、

b1) 大気圧に対する圧が $3 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$ （ $0.3 \sim 4 \text{ MPa}$ ）の圧力になるまで、ラテックスをリフト中で不活性ガスにて加圧し、

c1) pH1~4となるように、インラインミキサー内のPTFEラテックスに、酸電解質、好ましくは硝酸の溶液を添加し、

d1) 毛細管を通してミキサーからラテックスを流して、ゲルを得る

工程からなる請求項1又は2に記載の連続法。

【請求項7】

熱加工不能な細粉を形成する改質PTFEが、0~3モル%、好ましくは0.01~1モル%量の少なくとも1つのエチレン型不飽和を有する水素化及び/又はフッ素化モノマーを含む、請求項1~6のいずれか1つに記載の方法。

【請求項8】

水素化モノマーが、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー類、好ましくはメチルメタアクリレート、（メタ）アクリル酸、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルヘキシルアクリレート及びスチレンモノマー類から選択される、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

フッ素化モノマーが、

- ・ $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ パーフルオロオレフィン類、好ましくはヘキサフルオロプロペン（HFP）；
- ・ フッ化ビニル（VF）、フッ化ビニリデン（VDF）、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン及びパーフルオロアルキルエチレン $\text{CH}_2 = \text{CH-R}_f$ （ R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ パーフルオロアルキル）から選択される $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 水素化フルオロオレフィン類；

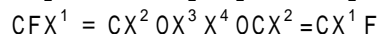
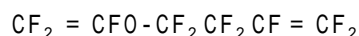
- ・ $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ クロロ及び/又はブromo及び/又はヨードフルオロオレフィン類、好ましくはクロロトリフルオロエチレン（CTFE）；

- ・ （パー）フルオロアルキルビニルエーテル類（PAVE） $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ （ R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ （パー）フルオロアルキル、好ましくは CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ）；

- ・ （パー）フルオロオキシアルキルビニルエーテル類 $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ （ X は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ オキシアルキル、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、好ましくは、パーフルオロ-2-プロポキシプロピル）；

- ・ フルオロジオキソール類、好ましくはパーフルオロジオキソール類；

- ・ 重合に際して環化重合する、



（式中、 X^1 及び X^2 は、相互に同一又は相違して、フッ素、塩素又は水素を示し； X^3 及び X^4 は、相互に同一又は相違して、フッ素又は CF_3 を示す）の型の非共役ジエン類；

- ・ 一般式： $\text{CFX}_{\text{A}1} = \text{CX}_{\text{A}1}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{A}1}$ （A-1）

（式中、 $\text{R}_{\text{A}1}$ は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 線状、分枝状、又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 環状（パー）フルオロアルキル基又は1~3個の酸素原子を含む $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 線状、分枝状、（パー）フルオロオキシアルキル基であ

り； R_{A1} が、上記のようにフルオロアルキル基又はフルオロオキシアルキル基のとき、それは水素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれた、同じ又は異なる1～2個の原子を含むことができ； X_{A1} は、フッ素、水素である）のフルオロビニルエーテル類（MOVE）；一般式： $CFX_{A1} = CX_{A1}OCF_2OCF_2CF_2Y_{A1}$ （A-II）

（式中、 Y_{A1} は、フッ素又は OCF_3 であり、 X_{A1} は上記のようなものが好ましい）の化合物；

特に（MOVE I） $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_3$ （A-III）及び

（MOVE II） $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ （A-IV）が好ましい

から選択される請求項7に記載の方法。

【請求項10】

酸電解質が無機酸、好ましくは硝酸又は塩酸、より好ましくは硝酸である、請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

【請求項11】

乾燥工程D)において、PTFE細粉と直接接触させて使用される物質が、PTFE、PVDF、FEP（任意にビニルエーテル類で改質）、PFA、MFA及びPEEKから選択されるポリマーである請求項1～10のいずれか1つに記載の方法。

【請求項12】

無機カチオンの残留量1ppm未満、界面活性剤の残留量10ppm未満である、請求項1～11のいずれか1つによって得られるPTFE又は改質PTFE細粉。

【請求項13】

請求項12に記載の、PTFE又は改質PTFE細粉の潤滑押出成形への使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

・（パー）フルオロアルキルビニルエーテル類（PAVE） $CF_2 = CFO - R_f$ （ R_f は $C_1 - C_6$ （パー）フルオロアルキル、好ましくは CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ）；

・（パー）フルオロオキシアルキルビニルエーテル類 $CF_2 = CFOX$ （ X は $C_1 - C_{12}$ アルキル又は $C_1 - C_{12}$ オキシアルキル又は1以上のエーテル基を有する $C_1 - C_{12}$ （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）；フルオロジオキソール類、好ましくはパーフルオロジオキソール類；

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

・一般式： $CFX_{A1} = CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ （A-I）

（式中、 R_{A1} は、 $C_2 - C_6$ 線状、分枝状、又は $C_5 - C_6$ 環状（パー）フルオロアルキル基又は1～3個の酸素原子を含む $C_2 - C_6$ 線状、分枝状（パー）フルオロオキシアルキル基であり； R_{A1} が、上記のようにフルオロアルキル基又はフルオロオキシアルキル基のとき、それは水素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれた、同じ又は異なる1～2個の原子を含むことができ； X_{A1} は、フッ素、水素である）のフルオロビニルエーテル類（MOVE）；一般式： $CFX_{A1} = CX_{A1}OCF_2OCF_2CF_2Y_{A1}$ （A-II）

（式中、 Y_{A1} は、フッ素、 OCF_3 ； X_{A1} は上記のようなものが好ましい）の化合物；特に、（MOVE I） $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_3$ （A-III）及び

（MOVE II） $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ （A-IV）が好ましい。