(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第3929118号
(P3929118)
(45)発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)　(24)登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 14/18 (2006.01)　C08F 14/18
C08F 2/20 (2006.01)　C08F 2/20
C08G 65/28 (2006.01)　C08G 65/28

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-182837
(22)出願日 平成9年7月8日(1997.7.8)
(65)公開番号 特開平10-87732
(43)公開日 平成10年4月7日(1998.4.7)
審査請求日 平成16年7月2日(2004.7.2)
(31)優先権主張番号 MI96 A 001411
(32)優先日 平成8年7月9日(1996.7.9)
(33)優先権主張国 イタリア(IT)

(73)特許権者 392001645
オーシモント エス．ピー．エー．
ＡＵＳＩＭＯＮＴ ＳＯＣＩＥＴＡ ＰＥＲ ＡＺＩＯＮＩ
イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウリリオ ボッシ ３
(74)代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎
(72)発明者 ジュリオ エイ．アブスレメ
イタリア、バレセ、サロンノ、ビア ベルガモ ５
(72)発明者 パオロ ラッツァリ
イタリア、レッコ、マンデッロ ラリオ、ビア ダンテ １８／ビー

最終頁に続く

(54)【発明の名称】懸濁液中での重合方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フッ素化モノマーを懸濁液中で重合させて水素含有フッ素化ポリマーを製造する際の、一般式：
$R_f-[L-(OCHR_1-CHR_2)_m-OZ)]_i$
〔ｉは１または２であり、
ｍは４～６０の整数であり、
Ｌは式：－（ＣＦＹ－ＣＯ－ＮＨ）$_p$Ｒ'－［ここで、ｐは０または１であり、ＹはＦ、CF_3であり、Ｒ'はC_1～C_5の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基である］であり、
R_1、R_2はともに水素であるか、あるいは前者が水素であって後者がCH_3であり、
Ｚは水素、C_1～C_3の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、または（CH_2）$_n$ＯＨであって、ｎは１～６の整数であり、
R_fは数平均分子量が２５０～１５００のペルフルオロアルキル基またはペルフルオロポリエーテル基である〕
で表される界面活性剤の使用。
【請求項２】
R_f基がペルフルオロポリエーテルのタイプであって、ポリマー鎖に沿って統計的に分布している反復単位が、
（CF_2CF_2O）、（ＣＦＸＯ）［ここでＸはＦまたはCF_3である］、
（C_3F_6O）、（$CF_2(CF_2)_zO$）［ここでｚは２または３の整数である］、

$(CF_2CF(OR_{f'})O)$、$(CF(OR_{f'})O)$［ここで$R_{f'}$は$-CF_3$、$-C_2F_5$、$-C_3F_7$である］
から選択される、請求項１に記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項３】

R_fが１価であるとき、ペルフルオロポリエーテル基の末端Ｔが、$-CF_3$、$-C_2F_5$、$-C_3F_7$、$ClCF_2CF(CF_3)-$、$CF_3CFClCF_2-$、$ClCF_2CF_2-$、$ClCF_2-$から選択される、請求項２に記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項４】

Ｔがペルフルオロアルキル末端である、請求項３に記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項５】

ペルフルオロポリエーテルR_fが、

（ａ）$T-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-$

〔ＸはＦまたはCF_3であり、ａおよびｂは分子量が上記の範囲になるような整数であり、ａ／ｂは１０～１００であるか、あるいは（ａ）で示された反復単位が次のようにつながって２価の基R_f：

$-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-O-CF_2(R'_f)_xCF_2-O-(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-$［ここで$R'_f$はフルオロアルキレン基である］となっていてもよい〕；

（ｂ）$T-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_h-$

〔ｃ，ｄおよびｈは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｃ／ｄは０．１～１０であり、ｈ／（ｃ＋ｄ）は０～０．０５であり、ｚは前記の値である〕；

（ｂ'）$-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_h-$

〔ｃ，ｄおよびｈは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｃ／ｄは０．１～１０であり、ｈ／（ｃ＋ｄ）は０～０．０５であり、ｚは前記の値である〕；

（ｃ）$T-O(CF_2CF(CF_3)O)_e(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-$

〔ＸはＦまたはCF_3であり、ｅ、ｆ、ｇは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｅ／（ｆ＋ｇ）は０．１～１０であり、ｆ／ｇは２～１０である〕；

（ｃ'）$-O(CF_2CF(CF_3)O)_e(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-$

〔ＸはＦまたはCF_3であり、ｅ、ｆ、ｇは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｅ／（ｆ＋ｇ）は０．１～１０であり、ｆ／ｇは２～１０である〕；

（ｄ）$T-O(CF_2O)_j(CF_2CF(OR_{f''})O)_k(CF(OR_{f''})O)_l-$

〔$R_{f''}$は$-CF_3$、$-C_2F_5$、$-C_3F_7$であり、ｊ、ｋ、ｌは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｋ＋ｊおよびｊ＋ｋ＋ｌは少なくとも２であり、ｋ／（ｊ＋ｌ）は０．０１～１０００であり、ｌ／ｊは０．０１～１００である〕；

（ｅ）$T-O(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_s-$

〔ｓは分子量が上記の範囲になるような整数であり、ｚは前記の意味を有する〕；

（ｅ'）$-O(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_s-$

〔ｓは分子量が上記の範囲になるような整数であり、ｚは前記の意味を有する〕；

（ｆ）$T-O(CR_4R_5CF_2CF_2O)_{j'}-$

〔R_4およびR_5は相互に同一または異なってＨ、Ｃｌまたはペルフルオロアルキルであり、ｊ'は分子量が上記の範囲になるような整数であり、フルオロポリオキシアルキレン鎖の中の単位は次のように相互につながって２価の基：

$-O(CR_4R_5CF_2CF_2O)_{p'}-O-R'_f-O-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_{q'}-$［ここで$R'_f$はフルオロアルキレン基であり、ｐ'およびｑ'は０～２００の整数であり、ｐ'＋ｑ'は少なくとも１であって分子量が上記の範囲になるような数である］となる〕；

（ｇ）$T-O(CF(CF_3)CF_2O)_{j''}-$

〔ｊ''は分子量が上記の範囲になるような整数であり、フルオロポリオキシアルキレン鎖

の中の単位は次のように相互につながって２価の基：
$-(OCF_2CF(CF_3))_{a'}O-CF_2(R'_f)_xCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{b'}-$［ここで$R'_f$は上記の意味を有し、ｘは０または１であり、ａ'およびｂ'は整数であり、ａ'＋ｂ'は少なくとも１であって分子量が上記の範囲になるような数である］となる〕
から選択される、請求項２～４のいずれかに記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項６】
　ペルフルオロポリエーテル基が、
$TO(CF_2CF(CF_3)O)_{n''}(CF_2O)_{m'}-$
〔ｎ''／ｍ'の割合は２０～４０であって、ｎ''およびｍ'は分子量が上記の範囲になるような整数である〕
で表される、請求項５に記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項７】
　界面活性剤（ｇ）の反応媒体（ｋｇ）に対する使用割合が０．０１～１０ｇ／ｋｇの範囲にある、請求項１～６のいずれかに記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項８】
　水素含有熱可塑性フッ素化ポリマーが、水素化されたフルオロオレフィンの単独重合、水素化されたフルオロオレフィンと（ペル）フッ素化モノマーとの共重合あるいはペル（ハロ）フルオロオレフィンと完全に水素化されたオレフィンとの共重合によって得られ、１またはそれ以上のフッ素化コモノマーが任意に改質剤として０．１～１０モル％存在していてもよい、請求項１～７のいずれかに記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項９】
　水素含有フッ素化ポリマーが、
（１）完全に水素化されたオレフィンとペル（ハロ）フルオロオレフィンとのモル比が４０：６０～６０：４０であり、任意に少量の、式$CX_2=CFR_{f0}$［ここでＸはＨまたはＦ、R_{f0}はC_2～C_{10}のフルオロアルキルである］で表され、任意に１またはそれ以上のエーテル基を含む化合物；またはペルフルオロジオキソール類から選択される１種またはそれ以上のフッ素化コモノマーを含んでいてもよい、C_2～C_8のペル（ハロ）フルオロオレフィンと完全に水素化されたC_2～C_8のオレフィンとのコポリマー、
（２）少量の、ビニルフルオライド、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレンのような１種またはそれ以上のフッ素化コモノマー類で任意に改質されたポリビニリデンフルオライドまたはポリビニルフルオライド
から選択される、請求項８に記載のフッ素化モノマーの懸濁液中での重合における界面活性剤の使用。

【請求項１０】
　請求項１に記載の一般式（ここで、R_fは数平均分子量が２５０～１５００のペルフルオロポリエーテル基である）を有する界面活性剤。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、懸濁液中で水素含有熱可塑性フルオロポリマーを製造する（共）重合方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
水素を含有し熱可塑性を有する種々のフッ素化ポリマーが知られている。ある種のものは

、ペル（ハロ）フルオロオレフィンの共重合体と非ハロゲン化オレフィンにより、例えばテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）またはクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）コポリマーとエチレンにより製造され、所望により第三のフッ素化コモノマーを０．１～１０％（モル）の間の量だけ含んでいてもよい（例えば米国特許第３，６２４，２５０号参照）。このようなコポリマーの製造は一般に懸濁液中で行われており、特にＣＴＦＥ／エチレンコポリマーの場合は好ましくは低温で行われている。

【０００３】

他の種類の水素含有熱可塑性フッ素化ポリマーは、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶＤＦ）または変性ＰＶＤＦと少量（０．１～１０％モル）の他のフッ素化コモノマーとから製造される。

懸濁重合、特にＶＤＦ共重合では、懸濁化剤および／または湿潤剤（両者をここでは一般に湿潤剤という）の使用が知られている（例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering　第２版、第１７巻第５３４頁参照）。

【０００４】

例えば、ポリビニルアルコール、アルキルーアルキルヒドロキシアルキルーセルロース、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが使われる（米国特許第４，５２４，１９４号および同第５，０８７，６７９号参照）。この技術分野で使われている湿潤剤の欠点は、それがポリマー粒子の中に残り、ポリマー加工の間に上昇して変色現象および／または変質開始をもたらすことである（上記の Encyclopedia 第１６巻第４４４頁参照）。

【０００５】

他方、湿潤剤は一般に反応器内のポリマーの付着を減少させるために使われている。

湿潤剤の使用は、全体または部分的に金属の反応器内での有機懸濁液中の重合を許容する。このような場合、湿潤剤を使用しないと、オートクレーブ内の付着物の生成のために重合を制御するのが極めて難しくなる。

【０００６】

湿潤剤としては例えばメタノールおよび第３級ブタノールのようなアルコール類の使用がこの技術分野で知られている。しかしながら、本発明者らによって行われたテストでは、これらのアルコールは重合収率の低下を示した（実施例参照）。

さらに、アルコール類は、工業的プラントで未反応のモノマーを回収するときにモノマーとの相互作用により共沸混合物を形成して、モノマーの回収を困難にする。

【０００７】

加うるに、より良い操作性と反応器内の付着のために微細物（微細なポリマーの粉末）の量を極めて低い程度に制限できるような重合プロセス実現の必要性が感じられていた。さらに、このようにして製造されたポリマーは、その後に続く高温での加工工程の間に変色および／または分解しないで、十分に長期間そして現在の技術水準よりも長く安定に保たれなければならない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、驚くべきことに、また予期しなかったことに、特定の系列の非イオン性界面活性剤を使用することにより上記のような技術的な問題を解決でき、前記の水素含有フッ素化ポリマーの重合において微細物と付着の量を最低限まで減少させることができ、高温での押出物における変色および／または分解開始を抑制できることを見出した。さらに、非イオン性界面活性剤の使用は、所望ならば、該界面活性剤の曇り点に基づいて重合相から回収することができる。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

したがって、この発明の目的は、フッ素化モノマーを懸濁液中で重合させて水素含有フッ素化ポリマーを製造する際に界面活性剤を使用することにあり、該界面活性剤は次の一般式を有する；

R_f－［Ｌ－（ＯＣＨR_1－ＣＨR_2）$_m$－ＯＺ）］$_i$
〔ｉは１または２、好ましくは１であり、
ｍは４～６０の間、好ましくは８～３０の間の整数であり、
Ｌは式－（ＣＦＹ－ＣＯ－Ｏ）$_p$Ｒ'－および－（ＣＦＹ－ＣＯ－ＮＨ）$_p$Ｒ'－から選択することができ、
ここで、Ｐは０または１であり、ＹはＦ、CF_3であり、Ｒ'はC_1～C_5の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基であり、
R_1、R_2はともに水素であるか、あるいは前者が水素であって後者がCH_3、好ましくは両者が水素であり、
Ｚは水素、C_1～C_3の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、または（CH_2）$_n$ＯＨであって、ｎは１～６の整数であり、
R_fは数平均分子量が２５０～１５００、好ましくは４００～１０００のペルフルオロアルキル基またはペルフルオロポリエーテル基である〕。

【００１０】

【発明の実施の形態】

R_f基がペルフルオロポリエーテルのタイプであるとき、ポリマー鎖に沿っ　て統計的に分布している反復単位は次から選択される：
（CF_2CF_2O）、（ＣＦＸＯ）［ここでＸはＦまたはCF_3である］、
（C_3F_6O）、（CF_2（CF_2）$_z$Ｏ）［ここでｚは２または３の整数である］、
（CF_2CF（Ｏ$R_{f'}$）Ｏ）、（ＣＦ（Ｏ$R_{f'}$）Ｏ）［ここで$R_{f'}$は－CF_3、－C_2F_5、－C_3F_7である］。

【００１１】

　R_f基が１価であるとき、ペルフルオロポリエーテル基の末端（Ｔ）は、－CF_3、－C_2F_5、－C_3F_7、ＣｌCF_2CF（CF_3）－、CF_3ＣＦＣｌCF_2－、ＣｌCF_2CF_2－、ＣｌCF_2－から選択される。
　特に好ましいペルフルオロポリエーテルR_fとしては、次のようなものが挙げられる；
（ａ）Ｔ－Ｏ（CF_2CF（CF_3）Ｏ）$_a$（ＣＦＸＯ）$_b$－
〔ＸはＦまたはCF_3であり、ａおよびｂは分子量が上記の範囲になるような整数であり、ａ／ｂは１０～１００であるか、あるいは（ａ）で示された反復単位が次のようにつながって２価の基R_f：
－Ｏ（CF_2CF（CF_3）Ｏ）$_a$（ＣＦＸＯ）$_b$－Ｏ－CF_2（R'_f）$_x$$CF_2$－Ｏ－（$CF_2CF$（$CF_3$）Ｏ）$_a$（ＣＦＸＯ）$_b$－［ここで$R'_f$は例えば炭素原子１～４のフルオロアルキレン基である］となっていてもよい〕
（ｂ）Ｔ－Ｏ（CF_2CF_2O）$_c$（CF_2O）$_d$（CF_2（CF_2）$_z$$CF_2O$）$_h$－
〔ｃ，ｄおよびｈは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｃ／ｄは０．１～１０であり、ｈ／（ｃ＋ｄ）は０～０．０５であり、ｚは前記の値である〕、
（ｂ'）－Ｏ（CF_2CF_2O）$_c$（CF_2O）$_d$（CF_2（CF_2）$_z$$CF_2O$）$_h$－
〔ｃ，ｄおよびｈは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｃ／ｄは０．１～１０であり、ｈ／（ｃ＋ｄ）は０～０．０５であり、ｚは前記の値である〕、
（ｃ）Ｔ－Ｏ（CF_2CF（CF_3）Ｏ）$_e$（CF_2CF_2O）$_f$（ＣＦＸＯ）$_g$－
〔ＸはＦまたはCF_3であり、ｅ、ｆ、ｇは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｅ／（ｆ＋ｇ）は０．１～１０であり、ｆ／ｇは２～１０である〕、
（ｃ'）－Ｏ（CF_2CF（CF_3）Ｏ）$_e$（CF_2CF_2O）$_f$（ＣＦＸＯ）$_g$－
〔ＸはＦまたはCF_3であり、ｅ、ｆ、ｇは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｅ／（ｆ＋ｇ）は０．１～１０であり、ｆ／ｇは２～１０である〕、
（ｄ）Ｔ－Ｏ（CF_2O）$_j$（CF_2CF（Ｏ$R_{f''}$）Ｏ）$_k$（ＣＦ（Ｏ$R_{f''}$）Ｏ）$_l$－
〔$R_{f''}$は－CF_3、－C_2F_5、－C_3F_7であり、ｊ、ｋ、ｌは分子量が上記の範囲になるような数であり、ｋ＋ｊおよびｊ＋ｋ＋ｌは少なくとも２であり、ｋ／（ｊ＋ｌ）は０．０１～１０００であり、ｌ／ｊは０．０１～１００である〕、
（ｅ）Ｔ－Ｏ（CF_2（CF_2）$_z$$CF_2O$）$_s$－

〔ｓは分子量が上記の範囲になるような整数であり、ｚは前記の意味を有する〕、
（ｅ'）－Ｏ（CF_2（CF_2）$_z$$CF_2$Ｏ）$_s$－
〔ｓは分子量が上記の範囲になるような整数であり、ｚは前記の意味を有する〕、
（ｆ）Ｔ－Ｏ（$CR_4R_5CF_2CF_2O$）$_{j'}$－
〔R_4およびR_5は相互に同一または異なってＨ、Ｃｌまたは例えば炭素原子１～４のペルフルオロアルキルであり、ｊ'は分子量が上記の範囲になるような整数であり、フルオロポリオキシ－アルキレン鎖の中の単位は次のように相互につながって２価の基：
－（$OCR_4R_5CF_2CF_2$）$_{p'}$－Ｏ－R'_f－Ｏ－（$CR_4R_5CF_2CF_2O$）$_{q'}$－［ここでR'_fは例えば炭素原子１～４のフルオロアルキレン基であり、ｐ'およびｑ'は０～２００の整数であり、ｐ'＋ｑ'は少なくとも１であって分子量が上記の範囲になるような数である］となる〕、
（ｇ）Ｔ－Ｏ（ＣＦ（CF_3）CF_2Ｏ）$_{j''}$－
〔ｊ''は分子量が上記の範囲になるような整数であり、該単位はフルオロポリオキシアルキレン鎖の中で次のように相互につながって２価の基：
－（OCF_2ＣＦ（CF_3））$_{a'}$Ｏ－CF_2（R'_f）$_x$$CF_2$－Ｏ－（ＣＦ（$CF_3$）$CF_2$Ｏ）$_{b'}$－［ここで$R'_f$は上記の意味を有し、ｘは０または１であり、ａ'およびｂ'は整数であり、ａ'＋ｂ'は少なくとも１であって分子量が上記の範囲になるような数である］となる〕。

【００１２】
これらの化合物およびそれらの製造法は、英国特許第１，１０４，４８２号、米国特許第３，２４２，２１８号、同第３，６６５，０４１号、同第３，７１５，３７８号、欧州特許第１４８，４８２号、米国特許第４，５２３，０３９号、同第５，１４４，０９２号に記載されている。
この発明の好ましいペルフルオロポリエーテル基は次の化学構造：
ＴＯ（CF_2ＣＦ（CF_3）Ｏ）$_{n''}$（CF_2Ｏ）$_{m'}$［ｎ''／ｍ'の割合は約２０～約４０であり、Ｔは前記の通り］である。

【００１３】
この発明の界面活性剤の量は、通常、反応試剤１ｋｇにつき０．０１～１０ｇ、好ましくは０．１～３ｇである。
この発明の製造法は、通常、－３０°～＋１５０°Ｃ、好ましくは－１０°～＋８０°Ｃの温度範囲で行われる。反応の圧力は広い範囲であり、通常、１～１００バール、好ましくは１０～４０バールである。

【００１４】
反応媒体は有機相からなり、通常、反応中に発生する熱を分散させるために該有機相へ水が加えられる。好ましい反応媒体は水からなり、水の割合は通常、モノマーからなる試剤の総重量に対して１０～９０重量％である。有機相は溶媒を加えないモノマー自体からなるか、あるいは適当な有機溶媒に溶解したモノマーからなる。有機溶媒としては、CCl_2F_2（ＣＦＣ－１２）、CCl_3F（ＣＦＣ－１１）、CCl_2FCClF_2（ＣＦＣ－１１３）、$CClF_2CClF_2$（ＣＦＣ－１１４）などのようなクロロフルオロカーボンが一般に使用される。このような物質は成層圏のオゾンを破壊する性質をもっているので、これらの代わりに炭素とフッ素を含み、任意に水素を含む周知のハイドロフルオロカーボン類（ＨＦＣ）のような化合物を使用することもできる。ハイドロフルオロカーボンは任意に塩素原子を含んでいてもよい（ＨＣＦＣ）。上記の溶媒は任意に酸素を含んでいてもよい（例えば米国特許第５，１８２，３４２号参照）。

【００１５】
有効な代替は、米国特許第５，４３４，２２９号に記載されている、６～２５の炭素原子を有し、メチル基と炭素原子数の割合が０．５より高い、例えば２，３－ジメチルブタン、２，３－ジメチルペンタン、２，２，４－トリメチルペンタン、２，２，４，６，６－ペンタメチルヘプタン、２，２，４，４，６－ペンタメチルヘプタンなどのような分枝鎖状の炭化水素類またはそれらの混合物にある。

【００１６】
最終生成物の分子量をチェックするために、３～１０の炭素原子を有するケトン類、エステル類、エーテル類もしくは脂肪族アルコール類；１～６の炭素原子を有する炭化水素類もしくはハロゲン化炭化水素類；アルキル部分が１～５の炭素原子を有するビス（アルキル）カルボネート類のような適当な連鎖移動剤を反応系に加えることもできる。これらのうち、クロロホルム、メチルシクロペンタンおよび$CHCl_2CF_3$（１２３）が特に好ましい。
【００１７】
水素を含有するフッ素化（コ）ポリマーを低温で製造するプロセスにおいて連鎖移動剤としてのメチルシクロペンタンの使用、およびより一般的には１またはそれ以上のC_1～C_6のアルキルを有するアルキル置換シクロペンタンの使用は、欧州特許第６７３，９５２号に記載されている。該移動剤は、反応の開始時に、または連続的な方法で、あるいは重合のあいだ個別的な分量だけ反応器に送られる。
【００１８】
使用される連鎖移動剤の量は、使用されるモノマーのタイプ、反応温度および得ようとする分子量によって極めて広範囲に変動しうる。一般に、その量は反応器に導入されるモノマーの総量に関して、０．０１～３０重量％、好ましくは０．０５～１０重量％の範囲である。
この発明の重合プロセスにおけるラジカル開始剤は、この技術分野でよく知られた物から選択できる。具体的には、例えば、式（R_f'''ＣＯＯ）$_2$［R_f'''はC_1～C_{10}の（ペル）ハロアルキルであり、例えば欧州特許第１８５，２４２号、同第６７３，９５１号および米国特許第４，５１３，１２９号参照］で表されるビスアシルペルオキサイド類、あるいはペルフルオロポリエーテル類［例えば欧州特許第１８６，２１５号および米国特許第５，０２１，５１６号参照］が挙げられる。
【００１９】
この系統のものとして、次のものを例示することができる：
－　ビス－ジクロロフルオロアセチルペルオキサイド（ＤＣＦＡＰ）、ビス－トリクロロアセチルペルオキサイド（ＴＣＡＰ）、
－　炭素原子１～８のアルキルを有するジアルキルペルオキシジカルボネート類（例えば欧州特許第５２６，２１６号参照）、ジ－ｎ－プロピル－ペルオキシジカルボネートおよびジ－イソプロピル－ペルオキシジカルボネート、
－　ジアルキルまたはジアリールペルオキサイド類、例えば、ジ－第３級ブチルペルオキサイド、ジ－ベンゾイルペルオキサイド。
【００２０】
開始剤の量は、一般に０．０５～１０重量％、好ましくは０．０５～２重量％である。
水素含有熱可塑性フルオロポリマーとは、水素化されたフルオロオレフィンの単独重合、水素化されたフルオロオレフィンと（ペル）フッ素化モノマーとの共重合あるいはペル（ハロ）フルオロオレフィンと完全に水素化されたオレフィンとの共重合によって得られ、かつ熱可塑性を有するすべてのポリマーを意味する。
【００２１】
１種またはそれ以上のフッ素化コモノマーが、例えば次の（１）および（２）に示されるものに改質剤として０．１～１０モル％存在していてもよい。
特に、この発明の製法の目的は、次のものに対して有利に適用され得る；
（１）C_2～C_8のペル（ハロ）フルオロオレフィン、例えばＴＦＥまたはクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）と例えばエチレン、プロピレンもしくはイソブチレンのような完全に水素化されたC_2～C_8のオレフィンとのコポリマーであって、完全に水素化されたオレフィンとペル（ハロ）フルオロオレフィンとのモル比が４０：６０～６０：４０であり、任意に少量の、一般には０．１～１０モル％の、例えば式CX_2＝CFR_{f0}［ここでＸはＨまたはＦ、R_{f0}はC_2～C_{10}のフルオロアルキルである］で表され、任意に１またはそれ以上のメチル－、エチル－、プロピル－ビニルエーテルのようなエーテル基を含む

化合物（例えば米国特許第４，５１３，１２９号、同第３，６２４，２５０号参照）またはペルフルオロジオキソール類（例えば米国特許第３，８６５，８４５号、同第３，９７８，０３０号、欧州特許第７３，０８７号、同第７６，５８１号、同第８０，１８７号参照）から選ばれる一種又はそれ以上のフッ素化コモノマーを含んだもの、（２）ポリビニリデンフルオライドまたはポリビニルフルオライドであって、少量の、一般には０．１〜１０モル％の、ビニルフルオライド、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレンなど（米国特許第４，５２４，１９４号および同第４，７３９，０２４号参照）のような１種またはそれ以上のフッ素化コモノマー類で任意に改質されたもの。

【００２２】

【実施例】

次の実施例はこの発明をより具体的に説明するためのものであって、この発明を限定するものではない。

実施例１（比較例）

じゃま板と４５０ｒｐｍで作動する撹拌機を備えた１８リットル容量のほうろう引きされたハステロイＣのオートクレーブに、脱イオン水４．３リットル、メタノール１．７リットル（１．３６ｋｇ）、クロロホルム２１ｍｌ、ペルフルオロプロピルビニルエーテル４８０ｇおよびクロロトリフルオロエチレン３ｋｇを入れた。温度を５°Ｃに保った。そしてエチレンを１１．３５絶対バールまでの圧力で加えた。その後、下記の表に示したタイター（ｔｉｔｒｅ）を有するトリクロロアセチルペルオキサイド（ＴＣＡＰ）のイソオクタン溶液の形で、ラジカル開始剤を−１７°Ｃに保ちながらオートクレーブ中へ徐々に加えた。

【００２３】

エチレンを３００ｇ消費するまで反応器へ連続的に供給することにより、重合の間じゅう圧力を一定に保った。その他の反応パラメーターおよび得られたポリマーのＡＳＴＭ ３２７５−８９標準に従ったメルトフローインデックス（ＭＦＩ）を下記の表に示す。得られたポリマーは二次融解温度２３４°Ｃ（示差走査熱量計、ＤＳＣにより測定）を有する。

実施例２（比較例）

メタノールの代わりに脱イオン水１．７リットルを加えた以外は実施例１を繰り返した。

実施例３（比較例）

メタノールの代わりに脱イオン水１．７リットルおよび次の界面活性剤６ｇを加えた以外は実施例１を繰り返した：

R_{f3}−ＣＯ−ＮＨ−ＣＨ（CH_3）CH_2（ＯＣＨ（CH_3）CH_2）$_{a1}$−（ＯＣH_2ＣH_2）$_{40.5}$−（ＯＣH_2ＣＨ（CH_3））$_{b1}$ＮＨ−ＣＯ−R_{f3}

［ここでａ１＋ｂ１は２．５であり、R_{f3}はR_{f2}Ｏ（ＣF_2−ＣＦ（ＣF_3）Ｏ）$_{n''}$（ＣＦ（ＣF_3）Ｏ）$_{p'}$ＣF_2Ｏ）$_{m'}$ＣF_2であり、R_{f3}は約６５０の分子量を有し、R_{f2}は１〜３の炭素原子を有するペルフルオロアルキルである］。

【００２４】

上記の界面活性剤の、ＡＳＴＭ Ｄ１３３１−８９標準による２５°Ｃにおける水中での表面張力値（ｄｉｎｅ／ｃｍ）は、３５．５（濃度０．０１ｇ／ｌにおける）および２５（濃度１ｇ／ｌにおける）を示した。

結果を下記の表に示した。

実施例４（比較例）

メタノールの代わりに脱イオン水１．７リットルおよび次の界面活性剤６ｇを加えた以外は実施例１を繰り返した：

CH_3−（CH_2）$_7$（ＯＣH_2ＣH_2）$_4$ＯＨ

結果を下記の表に示した。

実施例５

メタノールの代わりに脱イオン水１．７リットルおよび次の界面活性剤６ｇを加えた以外

は実施例１を繰り返した：
CF_3－（CF_2）$_5$$CH_2CH_2$（$OCH_2CH_2$）$_{8-12}$OH
結果を下記の表に示した。

実施例６

メタノールの代わりに脱イオン水１．７リットルおよび次の界面活性剤６ｇを加えた以外は実施例１を繰り返した：
R_{f3}－CO－NH－CH（CH_3）CH_2（OCH（R_3）CH_2）$_{22}$－OCH_3
〔R_3はH、CH_3であり、H／CH_3の割合は１９／３であり；
R_{f3}はR_{f2}O（CF_2－CF（CF_3）O）$_n$（CF（CF_3）O）$_m$$CF_2$O）$_p$$CF_2$であり、$R_{f3}$は約６５０の分子量を有する。
R_{f2}はC_1～C_3のペルフルオロアルキルである〕。

【００２５】
上記の界面活性剤の、ＡＳＴＭ　Ｄ１３３１－８９標準による２５°Ｃにおける水中での表面張力値（ｄｉｎｅ／ｃｍ）は、３５（濃度０．０１ｇ／ｌにおける）および２５（濃度１ｇ／ｌにおける）を示した。
結果を下記の表に示した。

【００２６】
【表１】

	実施例1（比較例）	実施例2（比較例）*	実施例3（比較例）	実施例4（比較例）	実施例5	実施例6
反応時間、分	435		405	320	315	285
Rp(gポリマー/分)	5.6		6.0	7.4	7.7	8.4
全TCAP溶液、ml	202		174.5	132	137.5	89
TCAP溶液タイター(TCAP g/ml)	0.104		0.118	0.126	0.096	0.126
TCAP(全量)、g	21.0		20.6	16.7	13.2	11.2
重合収率:Rp/TCAP (gポリマー/分 TCAP g)	0.27		0.29	0.44	0.58	0.75
累積%	2.2	26	2.4	5.7	4.1	2.9
供給した粒径						
>0.42 mm ASTM #40, %	89.3	74.4	98.6	95.8	96.9	97.2
0.21÷0.42 mm ASTM # 70, %	5.1	5.0	1.1	2.4	0.6	0.8
微細粒子< 0.21 mm ASTM # 70), %	5.6	20.6	0.3	1.8	2.5	2.0
MFI (g/10')	12.3		6.9	11.5	11.2	8
300℃での熱安定性						
1° 変化 , s	300			0	600	600
2° 変化 , s	600		0	300	1200	1200

【００２７】

１°変化：初期の分解および／または初期の変色

２°変化：全体の分解

（＊）無制御（ｒｕｎａｗａｙ）の重合

【００２８】

【発明の効果】

本発明によれば、特定の系列の非イオン性界面活性剤の使用により、水素含有フッ素化ポリマーの重合において、反応器中の微細物と付着の量を最低限まで減少させることができ

、高温での押出物の変色及び／又は分解開始を抑制できる。

フロントページの続き

審査官　渡辺　仁

(56)参考文献　特開平０８－０５９７１７（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　　米国特許第０３６４４４９２（ＵＳ，Ａ）
　　　　　　　特開平０５－２７９４７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　　　　　　C08F 14/18
　　　　　　　C08F　2/20