

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/012036 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *C08J 3/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068336
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 19 日(19.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-157879 2011 年 7 月 19 日(19.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 上野 勝也 (UENO, Katsuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 辻 篤志 (TSUJI, Atsushi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小川 章夫 (OGAWA, Akio) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内

Tokyo (JP). 鈴木 泰弘 (SUZUKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

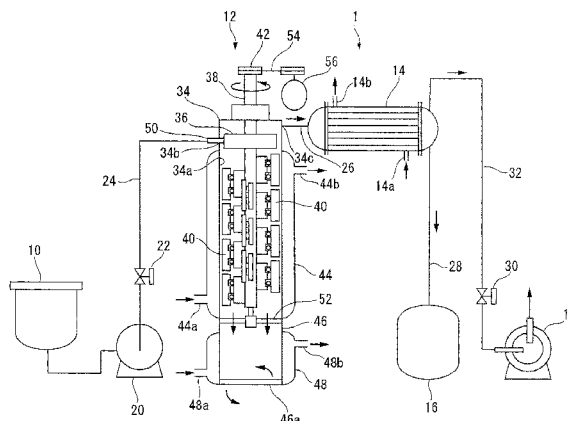
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER POWDER

(54) 発明の名称: エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for producing an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer powder with which it is possible to simply and inexpensively produce an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer powder having excellent handling performance from a slurry of an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer dispersed in a fluorine-containing organic solvent. The method for producing an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer comprises feeding, at a feed linear velocity exceeding 0.10 m/second, a slurry of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer microparticles dispersed in a specific fluorine-containing organic solvent to a centrifugal thin-film evaporator (12) having a cylindrical heat-conducting barrel (34), a first heating part (44) for heating the heat-conducting barrel (34), and a rotating mixing part (42) wherein a mixing blade (40) is disposed at rotating shaft (38) and rotates inside the heat-conducting barrel (34) to form a thin film on the inside wall surface (34a) of the heat-conducting barrel (34), and obtaining an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer powder.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/012036 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体が含フッ素有機溶媒に分散したスラリーから、優れたハンドリング性を有するエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体を簡便に低コストで製造できるエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法の提供。円筒状の伝熱胴部（34）と、伝熱胴部（34）を加熱する第1加熱部（44）と、回転軸（38）に攪拌翼（40）が設けられ、伝熱胴部（34）内で回転して伝熱胴部（34）の内壁面（34a）に薄膜を形成させる回転攪拌部（42）とを有する遠心薄膜蒸発機（12）に、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の微粒子が特定の含フッ素有機溶媒に分散したスラリーを、0.10m/秒を超える供給線速度で供給してエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体を得る、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「E T F E」ともいう。）は、自動車部品、農業用ビニールハウス、建築資材等の広い分野で使用されている。E T F Eは、通常、重合媒体である含フッ素有機溶媒中で単量体を溶液重合することで製造される。この方法では、含フッ素有機溶媒中にE T F Eの微粒子が懸濁した比較的粘度の高いスラリーが得られる。その後、スラリーから未反応の単量体、重合媒体等の揮発性成分を回収し、E T F Eの粉体（以下、「E T F E粉体」ともいう。）を得る。E T F E粉体における揮発性成分の残留量をできるだけ低減することで、E T F E粉体の成形時の発泡を抑制でき、加工性が向上する。また、スラリーから揮発性成分を高い回収率で回収して再利用することでコストを低減できる。

[0003] スラリーから揮発性成分を回収してE T F E粉体を製造する方法としては、下記方法（１）および（２）が知られている。

（１）スラリーをガラスフィルタでろ過して分離したE T F Eを加熱して、揮発性成分を揮発させて回収し、E T F E粉体を得る方法（特許文献１）。

（２）スラリーを水に加えて攪拌し、スラリーを水中に分散させた状態で加熱して揮発性成分を揮発させて回収し、次いで、水とE T F Eの固液分離操作を行った後に乾燥してE T F E粉体を得る方法（特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2011/007705号

特許文献2：国際公開第2010/074039号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、方法（1）では、E T F Eが凝集して大きな塊が形成されるので、E T F E粉体のハンドリング性が充分でなく、E T F E製品の歩留まりが低下する。一方、方法（2）では、比較的ハンドリング性が良好な平均粒子径2mm程度のE T F E粉体を得られる。しかし、揮発性成分の回収後に水とE T F Eの固液分離操作を必要とすること、廃水が発生すること、および廃水に揮発性成分が溶解することでその回収率が低下する場合があること等の問題があり、経済的に不利である。

[0006] 本発明は、E T F Eが重合媒体に分散したスラリーから、ハンドリング性および加工性に優れたE T F E粉体を簡便に低コストで製造できるE T F E粉体の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

[1] 円筒状の伝熱胴部と、回転軸に攪拌翼が設けられ、前記伝熱胴部内で前記攪拌翼の先端が前記伝熱胴部の内壁面を掠めるように回転する回転攪拌部と、前記伝熱胴部を加熱する加熱部とを有する遠心薄膜蒸発機により、E T F Eの微粒子が含フッ素有機溶媒に分散したスラリーから、E T F E粉体を得る方法であって、前記含フッ素有機溶媒が、ペルフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記伝熱胴部内に前記スラリーを0.1m/秒を超える供給線速度で供給することを特徴とするE T F E粉体の製造方法。

[2] 前記伝熱胴部内への前記スラリーの供給方向と、該供給方向の延長線と前記伝熱胴部の内壁面の交点における前記内壁面の接線方向とがなす角度 θ が30°以下である、上記[1]に記載のE T F E粉体の製造方法。

〔３〕前記スラリー中の前記微粒子の濃度が１～１５質量％である上記〔１〕または〔２〕に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔４〕前記遠心薄膜蒸発機から取り出すＥＴＦＥ粉体中の前記含フッ素有機溶媒の含有量が０．０００１～５０質量％である上記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔５〕前記スラリーが、エチレンとテトラフルオロエチレンを含む単量体を溶液重合して得られたスラリーである、上記〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔６〕前記遠心薄膜蒸発機から取り出すＥＴＦＥ粉体の平均粒子径が１０～５００μｍである、上記〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

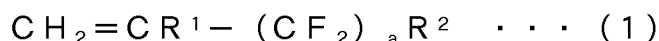
〔７〕前記遠心薄膜蒸発機から取り出すＥＴＦＥ粉体のかさ密度が０．４～１．８ｇ／ｍＬである、上記〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔８〕前記含フッ素有機溶媒が、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{H}$ （ただし、 n は４～１８の整数である。）、 $\text{CHClFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ またはそれらの混合物である、上記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔９〕前記ＥＴＦＥ中のエチレンに基づく繰返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とのモル比が、３０／７０～６０／４０である、上記〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔１０〕前記ＥＴＦＥが、エチレンおよびテトラフルオロエチレン以外の他の単量体に基づく繰返し単位を有する、上記〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。

〔１１〕前記他の単量体が下式（１）で表される単量体である、上記〔１０〕に記載のＥＴＦＥ粉体の製造方法。



（ただし、前記式（１）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子また

はフッ素原子であり、 a は1～12の整数である。)

発明の効果

[0008] 本発明のE T F E粉体の製造方法によれば、E T F Eが重合媒体に分散したスラリーから、ハンドリング性および加工性に優れたE T F E粉体を簡便に低コストで製造できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のE T F E粉体の製造方法に使用する製造装置の一例を示した概略図である。

[図2]図1の製造装置における遠心薄膜蒸発機の原料供給口部分を軸方向に垂直な方向に切断したときの断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のE T F E粉体の製造方法は、遠心薄膜蒸発機により、E T F Eの微粒子（以下、「E T F E微粒子」という。）が含フッ素有機溶媒に分散したスラリー（以下、「原料スラリー」という。）から、含フッ素有機溶媒、未反応の単量体等の揮発性成分を除去してE T F E粉体を得る方法である。以下、本発明のE T F E粉体の製造方法の一例として、図1に例示したE T F E粉体の製造装置1（以下、「製造装置1」という。）を使用したE T F E粉体の製造方法について説明する。

[0011] [製造装置]

本発明の製造方法に使用される製造装置1は、図1および図2に示すように、原料スラリーを貯留する貯留槽10と、貯留槽10から供給される原料スラリーからE T F E粉体を製造する遠心薄膜蒸発機12と、遠心薄膜蒸発機12から回収される揮発性成分を凝縮するコンデンサー14と、コンデンサー14で凝縮した揮発性成分を回収する回収タンク16と、揮発した揮発性成分を遠心薄膜蒸発機12から吸引するブロウ18と、を有する。

貯留槽10と遠心薄膜蒸発機12は、貯留槽10側から送液ポンプ20と背圧弁22が設けられた配管24により連結されている。遠心薄膜蒸発機12とコンデンサー14は配管26により接続され、コンデンサー14と回収

タンク 16 は配管 28 により接続されている。また、コンデンサー 14 とブロワ 18 は、途中に圧力調整弁 30 が設けられた配管 32 で接続されている。

[0012] 遠心薄膜蒸発機 12 は、円筒状の伝熱胴部 34 と、伝熱胴部 34 内に供給された原料スラリーを内壁面 34 a に分散させる分散ロータ 36 と、回転軸 38 に攪拌翼 40 が設けられ、伝熱胴部 34 内で攪拌翼 40 の先端が伝熱胴部 34 の内壁面 34 a を掠めるように回転する回転攪拌部 42 と、伝熱胴部 34 を加熱する第 1 加熱部 44 と、伝熱胴部 34 内から落下してくる E T F E 粉体を受ける粉体受部 46 と、粉体受部 46 を加熱する第 2 加熱部 48 と、を有している。

円筒状の伝熱胴部 34 の内径は、100～3000 mm が好ましく、200～2000 mm がより好ましい。また、伝熱胴部 34 の直胴長さは、400～18000 mm が好ましく、800～12000 mm がより好ましい。回転攪拌部 42 の攪拌回転数は、30～2500 rpm が好ましく 50～2000 rpm がより好ましい。

[0013] 伝熱胴部 34 の上部には、原料スラリーを供給するための原料供給口 34 b が形成されている。

伝熱胴部 34 の原料供給口 34 b には、配管 24 の先端に設けられたノズル 50 が設置されており、原料供給口 34 b に対応する位置に分散ロータ 36 が設置されている。ノズル 50 の先端は、伝熱胴部 34 の内壁面 34 a と分散ロータ 36 の外側面の間に位置している。つまり、原料供給口 34 b のノズル 50 から、伝熱胴部 34 の上部における内壁面 34 a と回転軸 38 の外側面の間に、原料スラリーが供給される。

[0014] ノズル 50 は、伝熱胴部 34 内への原料スラリーの供給方向と、該供給方向の延長線と伝熱胴部 34 の内壁面 34 a の交点における内壁面 34 a の接線方向とがなす角度 θ (図 2) が、 30° 以下となるように設置されることが好ましく、 25° 以下となるように設置されることがより好ましい。これにより、伝熱胴部 34 内に供給された原料スラリーが内壁面 34 a に均一に

供給され、原料スラリーが内壁面 34 a の一部を局所的に流れる片流れが生じることが抑制されやすくなる。そして、伝熱胴部 34 内において原料スラリーが加熱される時間が十分に確保され、揮発性成分が十分に除去され、ハンドリング性および加工性に優れた E T F E 粉体がより容易に得られる。

角度 θ の下限値は、理想的には 0° であるが、ノズル 50 の吐出口部分の厚み（内径と外径の差）の分だけ、 0° よりわずかに大きくなる。

[0015] 分散ロータ 36 は、円板状であり、回転攪拌部 42 の回転軸 38 の回転に連動して回転するように設置されている。ノズル 50 から伝熱胴部 34 の内部に供給された原料スラリーは、分散ロータ 36 の回転によって伝熱胴部 34 の内壁面 34 a に均一に分散され、内壁面 34 a をつたって自然落下する。

[0016] また、伝熱胴部 34 の上部には、内部で揮発した揮発性成分を回収する揮発性成分回収口 34 c が形成されている。揮発性成分回収口 34 c は、原料スラリーが配管 26 を通じてコンデンサー 14 に導入されないようにするため、原料供給口 34 b よりも上部に形成されている。揮発性成分回収口 34 c は、配管 26 を介してコンデンサー 14 と接続されており、コンデンサー 14 と接続されたブロワ 18 による吸引によって、伝熱胴部 34 内で揮発した揮発性成分が揮発性成分回収口 34 c から回収される。

[0017] 回転攪拌部 42 は、回転軸 38 と、回転軸 38 に取り付けられた複数の攪拌翼 40 とを有しており、回転軸 38 が伝熱胴部 34 の下部に設けられた軸受け 52 で受け止められ、伝熱胴部 34 の内部で回転する。

回転軸 38 は、上部がベルト 54 を介して回転駆動部 56 と連結されており、回転駆動部 56 によって回転される。

[0018] 攪拌翼 40 は、分散ロータ 36 よりも下側に位置している。また、複数の攪拌翼 40 は、回転軸 38 の軸方向に沿って、上から順に螺旋状に位置がずれるように設けられている。具体的には、この例では、回転攪拌部 42 を上方から見た場合、各攪拌翼 40 が上から順に、回転軸 38 を中心として 90° ずつずれるように設けられている。

また、攪拌翼40は、回転軸38に固定されている固定部40aと、固定部40aと接続部40bで接続された可動翼部40cを有しており、可動翼部40cが回転軸38の回転と逆方向に向くように、接続部40bを支点として屈曲できる。これにより、攪拌翼40の先端が伝熱胴部34の内壁面34aに形成されるE T F E粉体の層と接触した際に、攪拌翼40に過剰な力が加わることが抑制され、回転攪拌部42に損傷が生じ難くなる。

[0019] 第1加熱部44は、伝熱胴部34の外側に熱媒を流通させることで伝熱胴部34を加熱する加熱ジャケットであり、下部に設けられた熱媒供給口44aから熱媒を供給し、加熱ジャケット内を循環させた後に、上部に設けられた熱媒排出口44bから熱媒を排出する。第1加熱部44に流通させる熱媒によって伝熱胴部34が加熱され、伝熱胴部34の内壁面34aで原料スラリーが加熱されることによって、原料スラリー中の揮発性成分が揮発する。

第1加熱部44の熱媒としては、加圧蒸気、シリコンオイル等が挙げられる。

[0020] 回転攪拌部42は、回転軸38の回転によって、攪拌翼40の先端が伝熱胴部34の内壁面34aを掠めるように回転する。これにより、伝熱胴部34の内壁面34aに付与された原料スラリーが、攪拌翼40の先端と伝熱胴部34の内壁面34aのクリアランスに応じた膜厚の薄膜とされる。伝熱胴部34の内壁面34aで原料スラリーが薄膜となることで、短時間で揮発性成分を揮発できる。

原料スラリーを粉体化するために、攪拌翼40の先端と伝熱胴部34の内壁面34aのクリアランスは、0.1mm以上が好ましく、0.3mm以上がより好ましい。また、より短時間で揮発性成分を揮発するために、前記クリアランスは、2mm以下が好ましく、1.5mm以下がより好ましい。

なお、前記クリアランスは、攪拌翼40における固定部40aと可動翼部40cの角度が180°（屈曲していない）の状態におけるクリアランスである。

攪拌翼40の数は特に限定されないが、4～100個が好ましい。

[0021] また、伝熱胴部 3 4 の内壁面 3 4 a に形成された E T F E 粉体の層は、攪拌翼 4 0 の先端と伝熱胴部 3 4 の内壁面 3 4 a のクリアランスよりも厚くなった時点で攪拌翼 4 0 の先端と接触して掻き取られることで落下する。

[0022] 粉体受部 4 6 は、伝熱胴部 3 4 から落下してきた E T F E 粉体を受け取る部分であり、下部に回転式の取出口 4 6 a が設けられており、外側に第 2 加熱部 4 8 が設けられている。粉体受部 4 6 では、伝熱胴部 3 4 から落下してきた E T F E 粉体が、必要に応じて加熱され、該 E T F E 粉体中の含フッ素有機溶媒の含有量が所望の含有量に調節された後に、取出口 4 6 a から取り出される。

[0023] 第 2 加熱部 4 8 は、粉体受部 4 6 の外側に熱媒を流通させることで粉体受部 4 6 を加熱する加熱ジャケットであり、下部に設けられた熱媒供給口 4 8 a から熱媒を供給し、加熱ジャケット内を循環させた後、上部に設けられた熱媒排出口 4 8 b から熱媒を排出する。

第 2 加熱部 4 8 の熱媒としては、第 1 加熱部 4 4 の熱媒として挙げたものと同じものが挙げられる。

[0024] コンデンサー 1 4 は、伝熱胴部 3 4 内で揮発し、揮発性成分回収口 3 4 c から回収された揮発性成分を冷却することで凝縮する部分である。コンデンサー 1 4 は、下流側に冷媒供給口 1 4 a、上流側に冷媒排出口 1 4 b が設けられており、冷媒供給口 1 4 a から供給された冷媒が下流側から上流側に向かって流通して冷媒排出口 1 4 b から排出されるようになっている。コンデンサー 1 4 では、冷媒と揮発性成分の熱交換によって揮発性成分が凝縮される。

コンデンサー 1 4 で凝縮された揮発性成分は、配管 2 8 を通じて回収タンク 1 6 に回収される。

[0025] [製造方法]

E T F E 微粒子を含フッ素有機溶媒に分散した原料スラリーを貯留槽 1 0 に貯留し、該原料スラリーを送液ポンプ 2 0 および背圧弁 2 2 によって送液し、原料供給口 3 4 b に設けたノズル 5 0 から、遠心薄膜蒸発機 1 2 の伝熱

胴部 3 4 内に供給する。伝熱胴部 3 4 内に供給された原料スラリーは、分散ロータ 3 6 によって内壁面 3 4 a に分散され、回転攪拌部 4 2 の回転によって内壁面 3 4 a で薄膜とされ、自然落下しながら加熱されることで揮発性成分が揮発して除去され、E T F E 粉体となる。

[0026] ノズル 5 0 から遠心薄膜蒸発機 1 2 の伝熱胴部 3 4 内に供給する原料スラリーの供給線速度は、0. 1 0 m / 秒を超える速度である。これにより、原料スラリーが伝熱胴部 3 4 の内壁面 3 4 a 全体に分散され、内壁面 3 4 a に原料スラリーの均一な薄膜を形成できる。そのため、原料スラリーが伝熱胴部 3 4 の内壁面 3 4 a の一部をつたって流れる片流れが生じることを抑制できるので、原料スラリーを伝熱胴部 3 4 内で十分に加熱でき、含フッ素有機溶媒等の揮発性成分が十分に除去した E T F E 粉体を得られる。また、原料スラリーの片流れの発生をより容易に抑制でき、揮発性成分をより効率的に除去することから、原料スラリーの供給線速度は 0. 1 1 m / 秒以上が好ましく、0. 1 2 m / 秒以上がより好ましい。

また、過大な供給能力を持つ送液ポンプ 2 0 を使用しなくてもよく、またノズル 5 0 および原料供給口 3 4 b のサイズが過大になることを抑制することから、原料スラリーの供給線速度は、2 m / 秒以下が好ましく、0. 5 m / 秒以下が好ましく、0. 2 m / 秒以下がより好ましい。

[0027] なお、本発明の製造方法における原料スラリーの供給線速度は、下式（1）で定義される。

$$V = Q / A \quad \cdots (1)$$

ただし、前記式（1）中、V は供給線速度（単位：m / 秒）、Q はノズル 5 0 に供給される原料スラリーの流量（m³ / 秒）、A はノズル 5 0 の噴出口の断面積（m²）である。

[0028] 遠心薄膜蒸発機 1 2 の内部温度は、3 0 ~ 1 8 0 °C が好ましく、4 0 ~ 1 5 0 °C がより好ましく、9 0 ~ 1 5 0 °C がさらに好ましい。前記内部温度が下限値以上であれば、遠心薄膜蒸発機 1 2 が過大になることを抑制しやすく、設備コストをより低減できる。また、前記内部温度が上限値以下であれば

、E T F Eの変質を抑制しやすい。

なお、遠心薄膜蒸発機12における伝熱胴部34の内部温度とは、伝熱胴部34の上下方向の中間点における内壁面34aの運転中の最高温度である。

[0029] 遠心薄膜蒸発機12の内部圧力は、1～500kPa（abs）が好ましく、5～300kPa（abs）がより好ましく、5～200kPa（abs）がさらに好ましい。前記内部圧力が下限値以上であれば、内部の減圧、および含フッ素有機溶媒の回収に使用する設備が過大になることを抑制しやすく、経済的に有利である。また、前記内部圧力が上限値以下であれば、遠心薄膜蒸発機12の耐圧性を高めるために設備コストが過大になることを抑制しやすく、経済的に有利である。

[0030] [原料スラリー]

本発明のE T F E粉体の製造方法に使用する原料スラリーは、E T F E微粒子が含フッ素有機溶媒に分散したスラリーである。

原料スラリーとしては、含フッ素有機溶媒を使用した溶液重合法により得られたスラリーを使用することが好ましい。

含フッ素有機溶媒としては、ペルフルオロカーボン（PFC）、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）およびハイドロフルオロエーテル（HFE）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。含フッ素有機溶媒の構造は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。また、PFC、HFCおよびHCFCは、分子中にエーテル性酸素原子を含んでもよい。

[0031] PFCとしては、ペルフルオロシクロブタン、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロ（ジプロピルエーテル）、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）等が挙げられる。

HFCとしては、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等の $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{H}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等の $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等の $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$ 等が

挙げられ、分子中のフッ素原子数が水素原子数よりも多い化合物が好ましい。

H C F Cとしては、 $\text{CHC} \mid \text{FCF}_2\text{CF}_2\text{C} \mid$ 等の水素原子数が3個以下の化合物が好ましい。

H F Eとしては、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 等が挙げられる。

含フッ素有機溶媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 含フッ素有機溶媒は、重合反応に影響を与えないことから、飽和化合物であることが好ましい。また、含フッ素有機溶媒は、重合温度で液体であり、E T F Eとの分離が容易であることから、炭素数3～10のP F C、炭素数3～10のH F C、および炭素数3～10のH C F Cからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{H}$ （ただし、 n は4～18の整数である。）、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ またはそれらの混合物がより好ましく、 $\text{CHC} \mid \text{FCF}_2\text{CF}_2\text{C} \mid$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ またはそれらの混合物が特に好ましい。

[0033] 本発明におけるE T F E微粒子としては、E T F Eからなる平均一次粒子径が10 nm～5 μm の粒子が好ましい。E T F E微粒子の平均一次粒子径は、50 nm～1 μm がより好ましい。E T F E微粒子の平均一次粒子径がこの範囲にあれば、本発明のE T F E粉体の製造方法への適用性に優れる。なお、E T F E微粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡、レーザー回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置等により測定される値である。

[0034] E T F Eは、エチレン（以下、「E」という。）に基づく繰り返し単位と、テトラフルオロエチレン（以下、「T F E」という。）に基づく繰り返し単位を有する共重合体である。

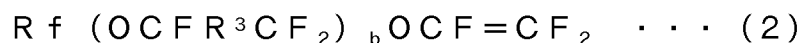
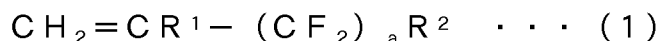
E T F E中のEに基づく繰り返し単位とT F Eに基づく繰り返し単位とのモル比（E／T F E）は、30／70～60／40が好ましく、40／60

～55/45がより好ましく、43/57～50/50がさらに好ましい。
前記モル比（E/TFE）が下限値未満であると、ETFEの透明性が低下する。前記モル比（E/TFE）が上限値を超えると、耐熱性が著しく低下する。

前記モル比（E/TFE）は、FTIRにより測定される。

[0035] また、ETFEは、Eに基づく繰り返し単位およびTFEに基づく繰り返し単位に加えて、EおよびTFE以外の他の単量体に基づく繰り返し単位を有してもよい。

前記他の単量体としては、フッ化ビニリデン、トリフルオロクロロエチレン等の含フッ素エチレン（ただし、TFEを除く。）； $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 等の含フッ素プロピレン；下式（1）で表される単量体（以下、「単量体（1）」という。）；下式（2）で表される単量体等のペルフルオロビニルエーテル； $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等の、容易にカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するペルフルオロビニルエーテル；プロピレン、ブテン等の炭素数3～4の α -オレフィン；4-メチル-1-ペンテン；シクロヘキセン；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル等が挙げられる。



（ただし、前記式（1）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子であり、 a は1～12の整数である。また、前記式（2）中、 Rf は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基、 R^3 はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 b は0～5の整数である。）

[0036] 単量体（1）としては、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$

$\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等が挙げられる。

単量体(2)としては、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等が挙げられる。

[0037] その他の単量体としては、E T F Eの機械的強度を向上させることができることから、単量体(1)が好ましく、前記式(1)中の R^1 が水素原子で、 R^2 がフッ素原子である単量体がより好ましく、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が特に好ましい。

[0038] E T F Eが、EおよびT F E以外の他の単量体に基づく繰返し単位を有する共重合体である場合、他の単量体に基づく繰返し単位の割合は、E T F Eにおける全繰返し単位(100モル%)に対して、0.1~50モル%が好ましく、0.1~30モル%がより好ましく、0.1~20モル%がさらに好ましく、0.1~10モル%が特に好ましい。前記他の単量体に基づく繰返し単位の割合がこの範囲にあれば、耐ストレスクラック性、加工性等の特性が向上する。

[0039] E T F Eの分子量は、特には限定されず、40℃で液状の低分子量物から溶融成形可能な高分子量物まで幅広く使用できる。

例えば、モル比(E/T F E)が30/70~60/40で、全繰返し単位に対して $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ に基づく繰返し単位を0.1~10モル%有するE T F Eの場合、分子量の目安となるメルトフローレート(MFR)は、0.01~50000g/10分が好ましく、0.1~2000g/10分がより好ましく、0.3~100g/10分がさらに好ましい。前記MFRが下限値以上であれば、E T F Eの熱溶融による成型加工が設備的に可能となる。前記MFRが上限値以下であれば、成型加工品が実用途に使用可能な強度を有する。

なお、前記MFRは、高化式フローテスターにおいて、297℃、5kg/cm²荷重下で、直径2mm、長さ8mmのノズルから10分間に流出するE T F Eの質量(g/10分)で定義される。

[0040] 原料スラリー（１００質量％）中のＥＴＦＥ微粒子の濃度は、１～１５質量％が好ましく、２～１５質量％がより好ましく、３～１５質量％がさらに好ましい。前記ＥＴＦＥ微粒子の濃度が下限値以上であれば、含フッ素有機溶媒の留去に必要な熱エネルギーを低減でき、運転コストが低下する。また、前記ＥＴＦＥ微粒子の濃度が上限値以下であれば、原料スラリー中のＥＴＦＥ微粒子の分散安定性が向上し、原料スラリーのハンドリング性がより良好になる。

[0041] （重合方法）

ＥＴＦＥは、ＥおよびＴＦＥを必須成分として含み、必要に応じて他の単量体を含む単量体を重合することで得られる。該単量体の重合方法としては、特に限定されず、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法等のいずれの方法でも採用できる。なかでも、ＥおよびＴＦＥのガス吸収性を向上させられることから、ＥおよびＴＦＥを含む単量体を重合媒体中で重合する溶液重合法が好ましい。前記重合媒体としては、連鎖移動定数が小さいことから、含フッ素有機溶媒が好ましい。

[0042] 重合における重合媒体の使用量は、重合槽の容積（１００体積％）に対して、１０～９０体積％が好ましい。前記重合媒体の使用量が下限値以上であれば、重合媒体に溶解または分散される単量体、得られるＥＴＦＥの量をより多くすることができる。そのため、ＥＴＦＥの収率がより高くなり、工業的に有利である。

[0043] 重合には、ラジカル重合開始剤を使用する。ラジカル重合開始剤としては、パーフルオロアルキル過酸化物、パーフルオロアルキルアゾ化合物等のパーフルオロラジカル開始剤、炭化水素過酸化物、炭化水素アゾ化合物等が挙げられる。

[0044] パーフルオロアルキル過酸化物としては、クロロカーボンまたはフルオロカーボンを出発物質にして得られる過酸化アシル等が挙げられる。具体例としては、過酸化トリクロロアセチル、過酸化ビス（パーフルオロ－２－プロポキシプロピオニル）、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}]_2$ 、過酸

化パーフルオロプロピオニル、 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 、 $(CF_3CF_2COO)_2$ 、 $\{CF_3CF_2CF_2[CF(CF_3)CF_2O]_cCF(CF_3)COO\}_2$ （ただし、 c は0～8の整数である。）、 $[C(CF_2)(CF_2)_dCOO]_2$ （ただし、 d は0～8の整数である。）、パーフルオロシクロヘキサノールカルボニルパーオキサイド、パーフルオロベンゼンカルボニルパーオキサイド等が挙げられる。

パーフルオロアルキルアゾ化合物としては、パーフルオロアゾイソプロパノール、 $(CF_3)_2CFN=NCF(CF_3)_2$ 等の $R^4N=NR^5$ （ただし、 R^4 および R^5 は、炭素数1～8の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。）等が挙げられる。

炭化水素過酸化物としては、2、5-ジメチル-2、5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド；イソブチルパーオキサイド、3、5、5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクアシッドパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエリツパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、1、1、3、3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2、5-ジメチル-2、5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモ

ノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル等が挙げられる。

炭化水素アゾ化合物としては、シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2-2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、過酸化物が好ましく、*t*-ブチルパーオキシピバレートが特に好ましい。

[0045] ラジカル重合開始剤の使用量は、単量体の総質量を100質量部として、 10^{-6} ~10質量部が好ましく、 10^{-5} ~5質量部がより好ましく、0.005~1質量部がさらに好ましい。

[0046] 重合には、分子量や物理的または化学的性質を制御するために、連鎖移動

剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、メタノール等のアルコール類；エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン等のメルカプタン；ヨウ化アルキル、ヨウ化パーフルオロアルキル、臭化アルキル、臭化パーフルオロアルキル等のハロゲン化アルキル；四塩化炭素、クロロホルム、塩化スルフリル等のハロゲン含有化合物；エタン、メチルシクロヘキサン等のアルカン、 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 等のハイドロクロロフルオロカーボン類等が挙げられる。

連鎖移動剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] 重合温度は、ラジカル重合開始剤の種類等によっても異なるが、 $0\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $30\sim 90^\circ\text{C}$ がより好ましい。

重合圧力は、重合温度によっても異なるが、 $0.1\text{ MPa}\sim 10\text{ MPa}$ が好ましく、 $0.5\text{ MPa}\sim 3\text{ MPa}$ がより好ましく、 $0.8\text{ MPa}\sim 2\text{ MPa}$ がさらに好ましい。

重合時間は、経済性の観点から、 $0.1\sim 30$ 時間が好ましく、 $0.5\sim 20$ 時間がより好ましく、 $1\sim 15$ 時間がさらに好ましい。

[0048] 溶液重合法における重合溶媒として含フッ素有機溶媒を使用すれば、ETFE微粒子が含フッ素有機溶媒に分散したスラリーが得られる。溶液重合法により得られたスラリーは、未反応の単量体を含有する場合がある。

溶液重合法で得られるスラリー中のETFE微粒子の濃度は、重合温度、重合圧力、重合時間等の条件、単量体の仕込み量等によっても異なるが、通常は $0.1\sim 45$ 質量％程度であり、 $1\sim 30$ 質量％が好ましい。

[0049] 本発明における原料スラリーとしては、含フッ素有機溶媒を使用した溶液重合法により得られたスラリーを使用することが好ましい。また、各種重合方法によって得たETFEを、必要に応じて微粒子化した後に含フッ素有機溶媒に分散させて調製したスラリーを原料スラリーとして使用してもよい。

ETFEを微粒子化する方法としては、冷凍粉碎、遠心粉碎、自動乳鉢による粉碎等が挙げられる。

[0050] [ETFE粉体]

本発明の製造方法により製造される E T F E 粉末の平均粒子径は、10～500 μm が好ましく、20～400 μm がより好ましく、20～300 μm がさらに好ましい。E T F E 粉体の平均粒子径が下限値以上であれば、ハンドリング性が向上する。また、E T F E 粉体の平均粒子径が上限値以下であれば、E T F E 粉体の流動性が向上するためハンドリング性に優れる。

E T F E 粉体の平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置により測定される値を意味する。

[0051] また、E T F E 粉体のかさ密度は、0.4～1.8 g/mL が好ましく、0.6～1.8 g/mL がより好ましい。E T F E 粉体のかさ密度が下限値以上であれば、ハンドリング性に優れる。また、E T F E 粉体の真密度は約 1.8 g/mL であるため、かさ密度の上限は 1.8 g/mL である。

E T F E 粉体のかさ密度は、E T F E 粉体を所定の容量の容器に E T F E 粉体を入れ、容器内に収容された E T F E 粉体の質量を測定することで算出される。

[0052] また、E T F E 粉体中の含フッ素有機溶媒の含有量は、0.0001～50 質量% が好ましく、0.001～30 質量% がより好ましく、0.001～10 質量% がさらに好ましい。前記含フッ素有機溶媒の含有量が下限値以上であれば、E T F E 粉末の平均粒子径が小さくなりすぎることを抑制しやすく、ハンドリング性に優れる。前記含フッ素有機溶媒の含有量が上限値以下であれば、含フッ素有機溶媒の回収効率が向上し、経済的に有利になる。

E T F E 粉体中の含フッ素有機溶媒の含有量は、ガスクロマトグラフィー法により測定される。

[0053] 一般に、遠心薄膜蒸発機の装置メーカーは、供給する原料の供給線速度が遅い方が、原料が伝熱胴部内に滞留する時間が長く、良く乾燥できるとして、原料の供給線速度を遅くすることを推奨する。しかし、本発明では、原料スラリーの供給線速度を 0.1 m/秒を超える速度とする、すなわち装置メーカーの推奨とは逆に速度を速くする方が良いことを見出した。その理由は、原料スラリーの粘度と、含フッ素有機溶媒の潜熱の 2 つが要因であると推

察される。つまり、E T F E 微粒子を含フッ素有機溶媒に分散した原料スラリーは、粘度が高く、伝熱胴部の内壁面全体に濡れ広がり難い。そのため、装置メーカーが推奨するような遅い供給線速度では伝熱胴部内で原料スラリーが片流れし、伝熱胴部内での原料スラリーの滞留時間が短くなる。一方、供給線速度を0.10 m/秒を超える速度とすることで、原料スラリーが伝熱胴部の内壁面に均一に濡れ広がって伝熱胴部に十分な時間滞留すると考えられる。また、含フッ素有機溶媒は、潜熱が小さいため、伝熱胴部内における原料スラリーの滞留時間が短くても十分に揮発されやすいと考えられる。

以上のように、本発明のE T F E 粉体の製造方法によれば、遠心薄膜蒸発機に原料スラリーを0.10 m/秒を超える供給線速度で供給することで、揮発性成分が十分に除去され、かつ平均粒子径が小さい、ハンドリング性および加工性に優れたE T F E 粉体を得られる。また、本発明のE T F E 粉体の製造方法は、背景技術に記載した方法(2)における固液分離操作が必要でなく、廃水も生じないため作業が簡便であり、水を使用しないため揮発性成分の回収率も向上する。

なお、本発明のE T F E 粉体の製造方法は、前記製造装置1を使用するものには限定されない。

実施例

[0054] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。例1は合成例、例2、3は実施例、例4、5は比較例である。

[測定方法]

1. E T F E の共重合組成

E T F E の共重合組成は、F T - I R により測定した。

2. E T F E 粉体中の揮発性成分の含有量

実施例および比較例で得られたE T F E 粉体中の揮発性成分の含有量は、得られたE T F E 粉体をトルエンと質量比1 : 1で混合し、遠心分離によっ

てE T F E粉体に残存する揮発性成分をトルエン相に抽出した後、該トルエン相をガスクロマトグラフィー（ガスクロマトグラフィーGC-6890、Agilent社製）により測定することで求めた。

3. E T F E微粒子およびE T F E粉体の平均粒子径

原料スラリー中のE T F E微粒子と、得られたE T F E粉体の平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定した。

4. E T F E粉体のかさ密度

E T F E粉体のかさ密度は、E T F E粉体を所定の容量の容器にE T F E粉体を入れ、容器内に収容されたE T F E粉体の質量を測定することで算出した。

5. E T F EのM F Rは、高化式フローテスターを使用し、297℃、5 kg / cm²荷重の条件で、直径2 mm、長さ8 mmのノズルから10分間に流出するE T F Eの質量（g / 10分）を測定した。

[0055] [例1]

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ と $\text{CHClFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ を質量比62.8 / 37.2で混合した含フッ素有機溶媒に、EとT F Eと $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を加え、溶液重合法により重合を行い、三元共重合体（以下、「E T F E 1」という。）が含フッ素有機溶媒に分散した原料スラリーを得た。

E T F E 1の組成は、Eに基づく繰り返し単位 / T F Eに基づく繰り返し単位 / $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ に基づく繰り返し単位 = 44.7 / 53.9 / 1.47であった。E T F E 1のM F Rは1.41 g / 10分であった。原料スラリー中のE T F E 1の微粒子の含有量を加熱質量減少により測定したところ、7質量%であった。

[0056] [例2]

図1に例示した製造装置1を使用して、例1で得たE T F E 1の原料スラリーからE T F E粉体1を製造した。遠心薄膜蒸発機12における伝熱胴部34は、内径150 mm、直胴長さ300 mmであった。また、攪拌翼40の先端と伝熱胴部34の内壁面34aとのクリアランスは0.7 mmであっ

た。ノズル50は、伝熱胴部34内への原料スラリーの供給方向と、該供給方向の延長線と伝熱胴部34の内壁面34aの交点における内壁面34aの接線方向とがなす角度 θ （図2）が、 25° となるように設置した。

例1で得た原料スラリーを貯留槽10に貯留し、遠心薄膜蒸発機12の内部温度を 130°C 、内部圧力を 53 kPa とした後、貯留槽10の原料スラリーを配管24を通じて流量 $93\text{ kg}/\text{時}$ で送液してノズル50から伝熱胴部34内に供給し、揮発性成分が揮発して形成されたETFE粉体1を粉体受部46から回収した。ノズル50から伝熱胴部34内に供給した原料スラリーの供給線速度は $0.13\text{ m}/\text{秒}$ であった。また、回転攪拌部42は、攪拌回転数 1200 rpm にて運転した。

得られたETFE粉体1は、揮発性成分の含有量が $3.2\text{ 質量}\%$ 、平均粒子径が $55\text{ }\mu\text{m}$ 、かさ密度が $0.8\text{ g}/\text{mL}$ であり、ハンドリング性および加工性が良好であった。

[0057] [例3]

図1に例示した製造装置1を使用して、例1で得た原料スラリーを貯留槽10に貯留し、遠心薄膜蒸発機12の内部温度を 130°C 、内部圧力を 100 kPa （大気圧）とした後、貯留槽10の原料スラリーを配管24を通じて流量 $100\text{ kg}/\text{時}$ で送液してノズル50から伝熱胴部34内に供給し、揮発性成分が揮発して形成されたETFE粉体2を粉体受部46から回収した。ノズル50から伝熱胴部34内に供給した原料スラリーの供給線速度は $0.14\text{ m}/\text{秒}$ であった。また、回転攪拌部42は、攪拌回転数 1200 rpm にて運転した。

得られたETFE粉体2は、揮発性成分の含有量が $1.1\text{ 質量}\%$ 、平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 、かさ密度が $0.67\text{ g}/\text{mL}$ であり、ハンドリング性および加工性が良好であった。

[0058] [例4]

貯留槽10の原料スラリーを流量 $75\text{ kg}/\text{時}$ で送液し、ノズル50から供給する原料スラリーの供給線速度を $0.10\text{ m}/\text{秒}$ とした以外は、例3と

同様にして E T F E 粉体 3 を回収した。

得られた E T F E 粉体 3 は、揮発性成分の含有量が 62.7 質量%、平均粒子径は 600 μ m 程度のブロードな粒径分布を持つ凝集体であり、例 3 で得られた E T F E 粉体 2 に比べてハンドリング性および加工性が劣っていた。

[0059] [例 5]

貯留槽 10 の原料スラリーを流量 50 kg/時で送液し、ノズル 50 から供給する原料スラリーの供給線速度を 0.07 m/秒とした以外は、例 2 と同様にして E T F E 粉体 4 を回収した。

得られた E T F E 粉体 4 は、揮発性成分の含有量が 65.1 質量%、平均粒子径は 600 μ m 程度のブロードな粒径分布を持つ凝集体であり、例 2 で得られた E T F E 粉体 1 に比べてハンドリング性および加工性が劣っていた。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明の E T F E 粉体の製造方法によれば、ハンドリング性および加工性に優れ、成形加工、樹脂混合等の用途に好適に使用できる。

なお、2011 年 7 月 19 日に出願された日本特許出願 2011-157879 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0061] 1 E T F E 粉体の製造装置

10 貯留槽

12 遠心薄膜蒸発機

14 コンデンサー

16 回収タンク

18 ブロワ

20 送液ポンプ

22 背圧弁

24、26、28、32 配管

30 圧力調整弁

34 伝熱胴部

34 a 内壁面

34 b 原料供給口

34 c 揮発性成分回収口

36 分散口一タ

38 回転軸

40 攪拌翼

42 回転攪拌部

44 第1加熱部

46 粉体受部

48 第2加熱部

50 ノズル

請求の範囲

- [請求項1] 円筒状の伝熱胴部と、回転軸に攪拌翼が設けられ、前記伝熱胴部内で前記攪拌翼の先端が前記伝熱胴部の内壁面を掠めるように回転する回転攪拌部と、前記伝熱胴部を加熱する加熱部とを有する遠心薄膜蒸発機により、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の微粒子が含フッ素有機溶媒に分散したスラリーから、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体を得る方法であって、
- 前記含フッ素有機溶媒が、ペルフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、
- 前記伝熱胴部内に前記スラリーを0.1 m/秒を超える供給線速度で供給することを特徴とするエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。
- [請求項2] 前記伝熱胴部内への前記スラリーの供給方向と、該供給方向の延長線と前記伝熱胴部の内壁面の交点における前記内壁面の接線方向となす角度 θ が30°以下である、請求項1に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。
- [請求項3] 前記スラリー中の前記微粒子の濃度が1～15質量%である請求項1または2に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。
- [請求項4] 前記遠心薄膜蒸発機から取り出すエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体中の前記含フッ素有機溶媒の含有量が0.0001～50質量%である請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。
- [請求項5] 前記スラリーが、エチレンとテトラフルオロエチレンを含む単量体を溶液重合して得られたスラリーである、請求項1～4のいずれか一項に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

[請求項6] 前記遠心薄膜蒸発機から取り出すエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の平均粒子径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である、請求項1～5のいずれか一項に記載のエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

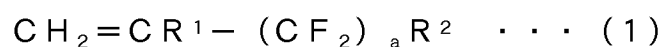
[請求項7] 前記遠心薄膜蒸発機から取り出すエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体のかさ密度が $0.4 \sim 1.8 \text{ g/mL}$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載のエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

[請求項8] 前記含フッ素有機溶媒が、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{H}$ （ただし、 n は $4 \sim 18$ の整数である。）、 $\text{CHClFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ またはそれらの混合物である、請求項1～7のいずれか一項に記載のエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

[請求項9] 前記エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体中のエチレンに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とのモル比が、 $30/70 \sim 60/40$ である、請求項1～8のいずれか一項に記載のエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

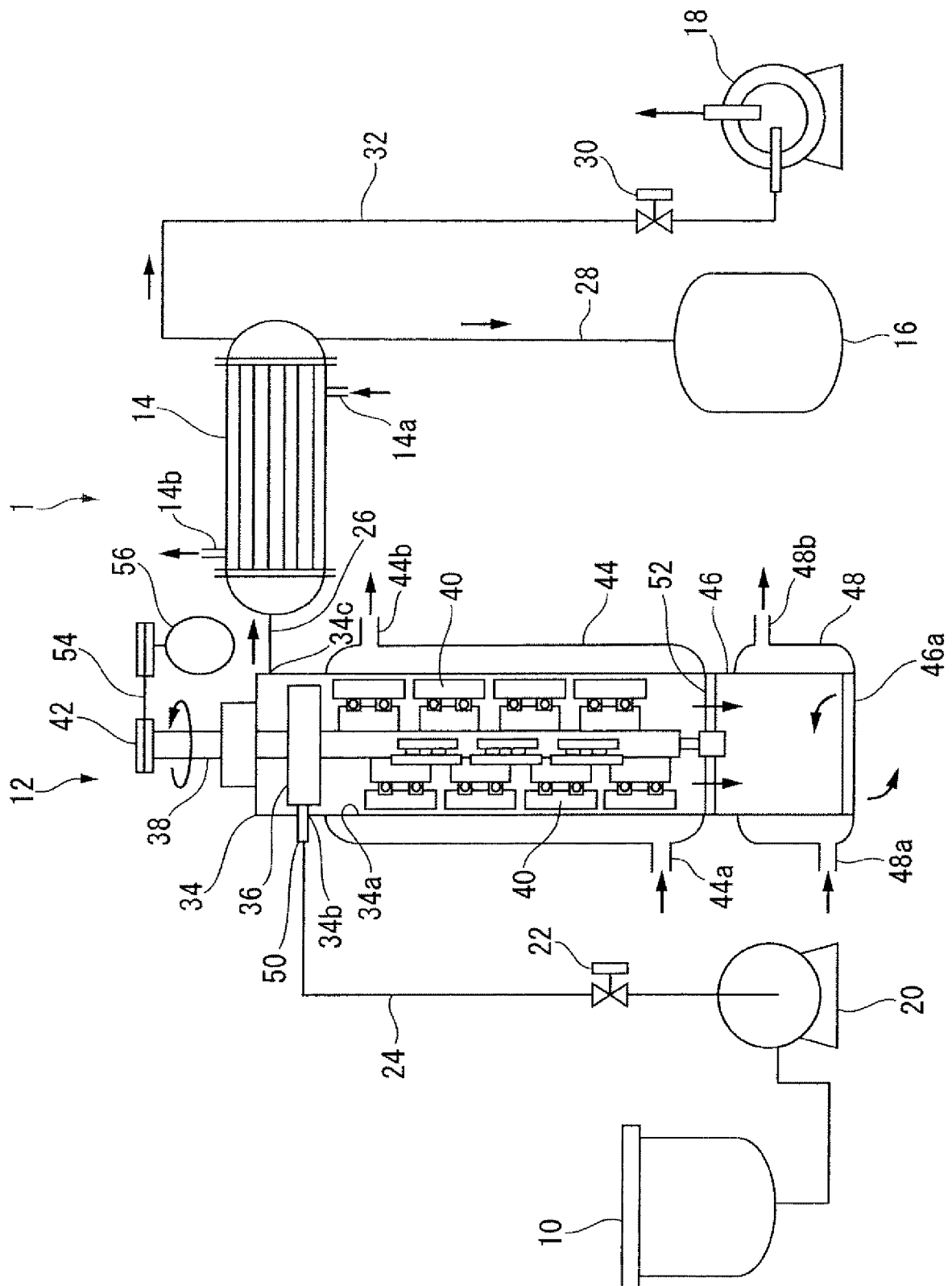
[請求項10] 前記エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体が、エチレンおよびテトラフルオロエチレン以外の他の単量体に基づく繰り返し単位を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載のエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。

[請求項11] 前記他の単量体が下式（1）で表される単量体である、請求項10に記載のエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体の粉体の製造方法。



（ただし、前記式（1）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子であり、 a は $1 \sim 12$ の整数である。）

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01) i, C08J3/16(2006.01) i

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)

C08J3/12, C08J3/16, B29B9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2011-225677 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 61-14910 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 23 January 1986 (23.01.1986), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 8-118357 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 May 1996 (14.05.1996), claims; examples (Family: none)	1-11



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 application or patent 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
25 September, 2012 (25.09.12)Date of mailing of the international search report
02 October, 2012 (02.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068336

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-306179 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 November 1994 (01.11.1994), claims; examples (Family: none)	1-11
A	WO 2010/074039 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; examples & EP 2371880 A1 & CN 102264806 A	1-11
A	JP 11-236454 A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 31 August 1999 (31.08.1999), claims; examples & EP 937738 A2	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08J3/12, C08J3/16, B29B9/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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）

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 請求項の番号
E, A	JP 2011-225677 A（旭硝子株式会社）2011. 11. 10, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 61-14910 A（三井石油化学工業株式会社）1986. 01. 23, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 8-118357 A（旭硝子株式会社）1996. 05. 14, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-11

☒ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

2 5 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

中尾 奈穂子

4 S

3 9 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 請求項の番号
A	JP 6-306179 A (旭硝子株式会社) 1994. 11. 01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2010/074039 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 07. 01, 請求の範囲, 実施例 & EP 2371880 A1 & CN 102264806 A	1-11
A	JP 11-236454 A (三井・デュポンフロロケミカル株式会社) 1999. 08. 31, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 937738 A2	1-11