

【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22年12月24日(2010.12.24)

【公表番号】特表2010-509442(P2010-509442A)  
 【公表日】平成22年3月25日(2010.3.25)  
 【年通号数】公開・登録公報2010-012  
 【出願番号】特願2009-536314(P2009-536314)  
 【国際特許分類】

C 0 8 F 2/20 (2006.01)

C 0 8 F 14/18 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/20

C 0 8 F 14/18

【手続補正書】

【提出日】平成22年11月5日(2010.11.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

比較例14

この実施例のための重合界面活性剤溶液は、17グラムの $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$  (FORAFAC(商標)42)を900gmの脱イオン、脱気水に添加することにより調製される。これが、磁気攪拌プレートを介して、固体が完全に溶解するまで攪拌される。得られる混合物は無色透明であり、 $pH = 9.5$ である。

6200gの脱気水を用いること以外は実施例16の重合法に従う。結果が、表6Aおよび6Bにまとめられている。重合における重合剤として $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ がPFPEA2と組み合わせられている実施例19と比してわずかに約1%未分散ポリマーをもたらし、 $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ は、単独では、重合界面活性剤として、30%未分散ポリマーを含有するポリマー分散体をもたらす。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

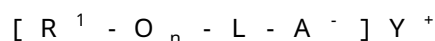
【0150】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. 少なくとも1種のフッ素化モノマーを開始剤および重合剤を含有する水性媒体中に重合して、フルオロポリマーの粒子の水性分散体を形成する工程を含む方法であって、前記重合剤が：

少なくとも約800g/molの数平均分子量を有するフルオロポリエーテル酸またはその塩；および

式：



(式中、

$R^1$ は、エーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

$n$  は 0 または 1 であり；

$L$  は、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、およびエーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

$A^-$  は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオンおよびホスホネートからなる群から選択されるアニオン基であり；および

$Y^+$  は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであり；

ただし、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 6 個以下の原子である) で表されるフッ素系界面活性剤を含む方法。

2.  $R^1 - O_n - L -$  の鎖長が 3 ~ 6 個の原子である、上記 1 に記載の方法。

3.  $R^1 - O_n - L -$  の鎖長が 4 ~ 6 個の原子である、上記 1 に記載の方法。

4.  $R^1 - O_n - L -$  の鎖長が 3 ~ 5 個の原子である、上記 1 に記載の方法。

5.  $R^1 - O_n - L -$  の鎖長が 4 ~ 5 個の原子である、上記 1 に記載の方法。

6. 5 : 1 のフッ素系界面活性剤対フルオロポリエーテル重量比を含む重合剤が、23 で 6000 ppm の濃度で水におけるフッ素系界面活性剤単独の表面張力の少なくとも約 30% 未満の表面張力を、6000 ppm の濃度で 23 で水中に有する、上記 1 に記載の方法。

7.  $n$  が 1 である、上記 1 に記載の方法。

8.  $R^1$  が、エーテル結合を含有し得る 1 ~ 3 個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化アルキル基であり；および

$L$  が  $-CX(R^2)-$  から選択されるアルキレン基であり、式中、 $R^2$  はフッ素またはパーフルオロメチルであり、 $X$  は水素またはフッ素、および  $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4-$  であり、ここで  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  および  $Z^4$  は水素またはフッ素からなる群から独立して選択される、上記 7 に記載の方法。

9.  $L$  が、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、および  $-CF_2CHF-$  からなる群から選択されるアルキレン基である、上記 8 に記載の方法。

10.  $R^1$  が、2 ~ 3 個の炭素原子を有する直鎖部分または完全フッ素化アルキル基である、上記 7 に記載の方法。

11.  $R^1$  が完全フッ素化されている、上記 1 に記載の方法。

12.  $R^1$  が  $CF_3CF_2CF_2-$  であり；

$L$  が  $-CF(CF_3)-$  であり；および

$A^-$  がカルボキシレートであり；および

$Y^+$  が水素またはアンモニウムである、上記 7 に記載の方法。

13.  $n$  が 0 であり、 $R^1$  および  $L$  が併せて 4 ~ 6 個の炭素を有するパーフルオロアルキル基を含み；および

$A^-$  がスルホネートまたはスルホンアミドアニオンである、上記 1 に記載の方法。

14. 水性媒体が、水性媒体中の水の重量に基づいて約 300 ppm 未満の 8 個またはそれ以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカンカルボン酸または塩フッ素系界面活性剤を含有する、上記 1 に記載の方法。

15. 少なくとも約 800 g/mol の数平均分子量を有するフルオロポリエーテル酸またはその塩が、カルボン酸、スルホン酸、スルホンアミド、ホスホン酸から選択される酸基を含む、上記 1 に記載の方法。

16. フルオロポリエーテル酸またはその塩が約 800 ~ 約 3500 g/mol の数平均分子量を有する、上記 1 に記載の方法。

17. フルオロポリエーテル酸またはその塩が約 1000 ~ 約 2500 g/mol の数平均分子量を有する、上記 1 に記載の方法。

18. 重合剤が、水性媒体中の水の重量に基づいて約 5 ppm ~ 約 10000 ppm の量で前記水性媒体中に存在する、上記 1 に記載の方法。

19. 重合剤が、水性媒体中の水の重量に基づいて約 5 ppm ~ 約 3000 ppm の量で

前記水性媒体中に存在する、上記 1 に記載の方法。

20．方法により形成されたフルオロポリマーの粒子の水性分散体が、少なくとも約 10 質量%のフルオロポリマー固形分を有する、上記 1 に記載の方法。

21．方法により形成されたフルオロポリマーの粒子の水性分散体が、約 20 質量%～約 65 質量%のフルオロポリマー固形分を有する、上記 1 に記載の方法。

22．少なくとも 1 種のフッ素化モノマーが、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロアルキルエチレン、フルオロビニルエーテル、フッ化ビニル (VF)、フッ化ビニリデン (VF2)、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール (PDD)、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン (PMD)、パーフルオロ (アリルビニルエーテル) およびパーフルオロ (ブテニルビニルエーテル) からなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。

23．生成されたフルオロポリマーの粒子が、約 1 質量%以下のモノマー含有量を有する PTFE または変性 PTFE を含む、上記 1 に記載の方法。

24．PTFE または変性 PTFE が、少なくとも約  $10^8$  Pa・s の溶融クリープ粘度を有する、上記 23 に記載の方法。

25．重合剤が、少量のフルオロポリエーテル酸またはその塩および多量のフッ素系界面活性剤を含む、上記 1 に記載の方法。

26．フッ素系界面活性剤が少なくとも約 55 質量%の重合剤を含む、上記 1 に記載の方法。

27．フッ素系界面活性剤が、少なくとも約 65 質量%の重合剤を含む、上記 1 に記載の方法。

28．生成されたフルオロポリマーの粒子が、少なくとも約 60～98 質量%テトラフルオロエチレン単位および約 2～40 質量%の少なくとも 1 種の他のモノマーを含む溶融加工性コポリマーを含む、上記 1 に記載の方法。

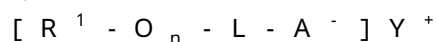
29．水性媒体が、パーフルオロポリエーテル油を実質的に含まない、上記 1 に記載の方法。

30．重合媒体が、重合開始時にフルオロポリマーシードを実質的に含まない、上記 1 に記載の方法。

31．重合する工程が、製造されるフルオロポリマー総重量に基づいて約 10 質量%未満の未分散フルオロポリマーを生成する、上記 1 に記載の方法。

32．重合する工程が、製造されるフルオロポリマー総重量に基づいて約 3 質量%未満の未分散フルオロポリマーを生成する、上記 1 に記載の方法。

33．少なくとも約 800 g/mol の数平均分子量を有するフルオロポリエーテル酸をフッ素系界面活性剤と混合して、酸混合物を形成する工程であって、前記フッ素系界面活性剤が式：



(式中、

$R^1$  は、エーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

$n$  は 0 または 1 であり；

$L$  は、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、およびエーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

$A^-$  が、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドおよびホスホネートからなる群から選択されるアニオン基であり；および

$Y^+$  が水素であり；

ただし、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 6 個以下の原子である) で表される工程と；

前記酸混合物を水性重合媒体中に分散して、分散されたフルオロポリエーテル酸または塩および界面活性剤または前記界面活性剤の塩をもたらす工程と；

前記水性重合媒体中に、少なくとも1種のフッ素化モノマーを、開始剤および前記分散されたフルオロポリエーテル酸または塩ならびにフッ素系界面活性剤または前記界面活性剤の塩の存在下に重合してフルオロポリマーの粒子の水性分散体を形成する工程とを含むフルオロポリマーを重合する方法。

34. フルオロポリエーテル酸およびフッ素系界面活性剤を混合する工程の最中に、酸混合物が約50質量%未満の水を含むよう水の量が制限される、上記33に記載の方法。

35. 酸混合物を水酸化アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物と接触させて、フルオロポリエーテル酸およびフッ素系界面活性剤の塩を形成する工程をさらに含む、上記33に記載の方法。

36. 酸混合物を水酸化アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物と接触させる工程が、前記水酸化アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物を前記重合媒体中に用意し、および前記酸混合物を前記重合媒体中に混合して前記フルオロポリエーテル酸およびフッ素系界面活性剤の前記塩を前記重合媒体中に分散させることにより実施される、上記35に記載の方法。

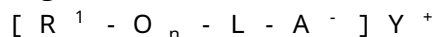
37. 酸混合物を水酸化アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物と接触させる工程が、水性水酸化アンモニウムまたは水性アルカリ金属水酸化物を用いて前記フルオロポリエーテル酸およびフッ素系界面活性剤の分散された塩を含む水性濃縮物を形成して実施され、ならびに、前記フルオロポリエーテル酸およびフッ素系界面活性剤の前記塩を前記重合媒体中に分散させる前記工程が、前記水性濃縮物を前記水性重合媒体に添加することにより実施される、上記35に記載の方法。

38. 酸混合物が水性水酸化アンモニウムと接触される、上記35に記載の方法。

39. 水性濃縮物が約1~約95質量%の水を含む、上記33に記載の方法。

40. 方法により形成されたフルオロポリマーの粒子の水性分散体が、少なくとも約10質量%のフルオロポリマー固形分を有する、上記33に記載の方法。

41. フルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を水性媒体中に分散して、分散されたフルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を含む水性重合剤濃縮物を形成する工程であって、前記フルオロポリエーテル酸または塩が少なくとも約800 g/molの数平均分子量を有し、前記フッ素系界面活性剤が式：



(式中、

R<sup>1</sup>は、エーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

nは0または1であり；

Lは、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、およびエーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

A<sup>-</sup>は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオンおよびホスホネートからなる群から選択されるアニオン基であり；および

Y<sup>+</sup>は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであり；

ただし、R<sup>1</sup> - O<sub>n</sub> - L - の鎖長は6個以下の原子である)で表される工程と；

前記水性重合剤濃縮物を水性重合媒体に添加して、前記媒体中に分散されたフルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を提供する工程と；

少なくとも1種のフッ素化モノマーを、前記水性重合媒体中に、開始剤および前記分散されたフルオロポリエーテル酸または塩ならびに前記フッ素系界面活性剤の存在下に重合してフルオロポリマーの粒子の水性分散体を形成する工程とを含むフルオロポリマーを重合する方法。

42. 水性重合剤濃縮物が約0.5~約50質量%の分散されたフルオロポリエーテル酸または塩を含む、上記41に記載の方法。

43. 重合剤水性濃縮物が約1~約95質量%の水を含む、上記41に記載の方法。

44. 1500 ppm ± 100 ppmの分散フルオロポリエーテル酸または塩を含有するよう調節された水性重合剤濃縮物が約10%未満のヘイズ値を有する、上記41に記載の

方法。

45．水性重合剤濃縮物が室温で安定である、上記41に記載の方法。

46．フルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を分散させて水性重合剤濃縮物を形成する工程が、水性媒体への分散工程の前に前記フルオロポリエーテル酸または塩を分散助剤と接触させる工程と、前記フルオロポリエーテル酸または塩が分散された後に前記界面活性剤を前記水性媒体に添加する工程とを含む、上記41に記載の方法。

47．分散されたフルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤が、アンモニウムまたはアルカリ金属塩の形態であり、前記塩を分散させて前記水性濃縮物を形成する工程が、フルオロポリエーテル酸を分散助剤の存在下に水性アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物と反応させ、その後、前記界面活性剤をアンモニウムまたはアルカリ金属塩として添加する工程を含む、上記41に記載の方法。

48．分散助剤が、C3～C8脂肪族アルコールからなる群から選択される、上記47に記載の方法。

49．分散助剤がt-ブタノールである、上記47に記載の方法。

50．水性アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物が水酸化アンモニウムである、上記47に記載の方法。

51．水性重合媒体が、約300ppm未満の8個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカンカルボン酸または塩フッ素系界面活性剤を含む、上記41に記載の方法。

52．フルオロポリエーテル塩が、約800～約3500g/molの数平均分子量を有する、上記41に記載の方法。

53．フルオロポリエーテル酸または塩が、約1000～約2500g/molの数平均分子量を有する、上記41に記載の方法。

54．水性重合媒体中の分散されたフルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤の総量が、前記水性媒体中の水の重量に基づいて約5ppm～約10000ppmである、上記41に記載の方法。

55．方法により形成されたフルオロポリマーの粒子の水性分散体が、少なくとも約10質量%のフルオロポリマー固形分を有する、上記41に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

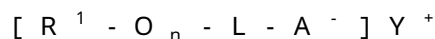
【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種のフッ素化モノマーを開始剤および重合剤を含有する水性媒体中に重合して、フルオロポリマーの粒子の水性分散体を形成する工程を含む方法であって、前記重合剤が：

少なくとも約800g/molの数平均分子量を有するフルオロポリエーテル酸またはその塩；および

式：



(式中、

R<sup>1</sup>は、エーテル結合を含有してもよい直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

nは0または1であり；

Lは、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、およびエーテル結合を含有してもよい直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

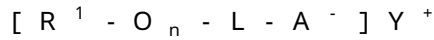
A<sup>-</sup>は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオンおよびホスホネートからなる群から選択されるアニオン基であり；および

Y<sup>+</sup>は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであり；

ただし、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 6 個以下の原子である ) で表されるフッ素系界面活性剤を含む方法。

【請求項 2】

少なくとも約  $800 \text{ g/mol}$  の数平均分子量を有するフルオロポリエーテル酸をフッ素系界面活性剤と混合して、酸混合物を形成する工程であって、前記フッ素系界面活性剤が式：



(式中、

$R^1$  は、エーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

$n$  は 0 または 1 であり；

$L$  は、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、およびエーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

$A^-$  が、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドおよびホスホネートからなる群から選択されるアニオン基であり；および

$Y^+$  が水素であり；

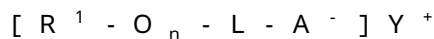
ただし、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 6 個以下の原子である ) で表される工程と；

前記酸混合物を水性重合媒体中に分散して、分散されたフルオロポリエーテル酸または塩および界面活性剤または前記界面活性剤の塩をもたらず工程と；

前記水性重合媒体中に、少なくとも 1 種のフッ素化モノマーを、開始剤および前記分散されたフルオロポリエーテル酸または塩ならびにフッ素系界面活性剤または前記界面活性剤の塩の存在下に重合してフルオロポリマーの粒子の水性分散体を形成する工程とを含むフルオロポリマーを重合する方法。

【請求項 3】

フルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を水性媒体中に分散して、分散されたフルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を含む水性重合剤濃縮物を形成する工程であって、前記フルオロポリエーテル酸または塩が少なくとも約  $800 \text{ g/mol}$  の数平均分子量を有し、前記フッ素系界面活性剤が式：



(式中、

$R^1$  は、エーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖、部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

$n$  は 0 または 1 であり；

$L$  は、非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化されていてもよく、およびエーテル結合を含有していてもよい直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

$A^-$  は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオンおよびホスホネートからなる群から選択されるアニオン基であり；および

$Y^+$  は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであり；

ただし、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 6 個以下の原子である ) で表される工程と；

前記水性重合剤濃縮物を水性重合媒体に添加して、前記媒体中に分散されたフルオロポリエーテル酸または塩およびフッ素系界面活性剤を提供する工程と；

少なくとも 1 種のフッ素化モノマーを、前記水性重合媒体中に、開始剤および前記分散されたフルオロポリエーテル酸または塩ならびに前記フッ素系界面活性剤の存在下に重合してフルオロポリマーの粒子の水性分散体を形成する工程とを含むフルオロポリマーを重合する方法。