

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5075307号

(P5075307)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

|                                 |                |
|---------------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I            |
| <b>C O 8 F 2/30</b> (2006.01)   | C O 8 F 2/30 Z |
| <b>C O 8 F 214/18</b> (2006.01) | C O 8 F 214/18 |
| <b>C O 8 F 283/06</b> (2006.01) | C O 8 F 283/06 |
| <b>H O 1 B 1/06</b> (2006.01)   | H O 1 B 1/06 A |
| <b>H O 1 M 8/02</b> (2006.01)   | H O 1 M 8/02 P |

請求項の数 10 (全 11 頁)

|              |                              |           |                                    |
|--------------|------------------------------|-----------|------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2001-189803 (P2001-189803) | (73) 特許権者 | 503023047                          |
| (22) 出願日     | 平成13年6月22日 (2001.6.22)       |           | ソルヴェイ ソレクシス エス.ピー.エー.              |
| (65) 公開番号    | 特開2002-88103 (P2002-88103A)  |           | Solvay Solexis S.p.A.              |
| (43) 公開日     | 平成14年3月27日 (2002.3.27)       |           | イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20           |
| 審査請求日        | 平成20年6月19日 (2008.6.19)       |           | Viale Lombardia 20, Milano, Italy  |
| (31) 優先権主張番号 | MI2000A001417                | (74) 代理人  | 100065248                          |
| (32) 優先日     | 平成12年6月23日 (2000.6.23)       |           | 弁理士 野河 信太郎                         |
| (33) 優先権主張国  | イタリア (IT)                    | (72) 発明者  | マルコ アポストロ                          |
|              |                              |           | イタリア、ノヴァラ、28043 ベリンツァゴ、ヴィア カローラ 28 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホンモノマーの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ペルフルオロポリエーテルの水性マイクロエマルジョン(pHは4～7の範囲である)を製造し；

(b) 18ml/反応媒体Lより多い量で重合反応器へマイクロエマルジョンを供給し；

(c) 反応器を脱気し、反応器へ液体のモノマー(II)を導入し、気相モノマー(I)で反応器を加圧し；

(d) 開始剤を添加し、及び反応器の圧を一定に維持するようにモノマー(I)を重合中に供給すること

からなる、

(I) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1以上のフッ素化モノマー；及び

(II) スルホニル基-SO<sub>2</sub>Fを含む1以上のフッ素化モノマー

のマイクロエマルジョンでの重合方法。

【請求項 2】

(I) 型のフッ素化モノマーが、

- フッ化ビニリデン(VDF)；

- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>ペルフルオロオレフィン；

- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>のクロロ-及び/又はブロモ-及び/又はヨード-フルオロオレフィン；

- CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub> (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) [R<sub>f</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>の(ペル)フルオロアルキル]；

-  $\text{CF}_2=\text{CFOX}$  のペルフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル[Xは1以上のエーテル基を有する $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ペルフルオロ-オキシアルキル]  
から選択される請求項1による方法。

【請求項3】

(II)型フッ素化モノマーが、

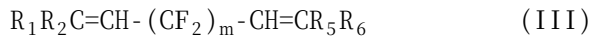
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  (ビニルスルホニルフルオリド)；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  [X=Cl、F又は $\text{CF}_3$ ； $n=1\sim 10$ ]；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$  [Arはアリール環である]

から選択される請求項1による方法。

10

【請求項4】

(I)及び(II)型のモノマーに加えて、式：



[式中、 $m=2\sim 10$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ は、互いに同じか又は異なって、Hもしくは $\text{C}_1\text{-C}_5$ アルキル基]

のビス-オレフィンを、0.01～5モル%の量でモノマーとして用いることができる請求項1による方法。

【請求項5】

モノマーとして、

- テトラフルオロエチレン；
- $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ；及び
- 式(III)のビス-オレフィン( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ はH及び $m=6$ 又は8)

が用いられる請求項4による方法。

20

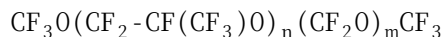
【請求項6】

臭素化及び/又はヨウ素化された硬化部位モノマー及び/又はヨウ素化及び/又は臭素化された連鎖移動剤が使用される請求項1～5のいずれか1項による方法。

【請求項7】

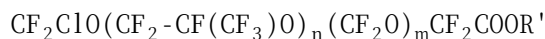
水性マイクロエマルジョンが、

- 平均分子量が400～600の範囲である、式：



[ $n/m=20$ ]の(ペル)フルオロポリエーテルの油相、及び

- 平均分子量が500～700の範囲である、式：



[ $\text{R}'=\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $n/m=10$ ]のフッ素化界面活性剤

からなる請求項1～6のいずれか1項による方法。

30

【請求項8】

工程(a)において、ペルフルオロポリエーテルの末端基がフッ素の代わりにH及びClから選択される原子を1以上含む請求項1による方法。

【請求項9】

工程(b)において、重合反応器へ供給されるマイクロエマルジョンの量が25～50ml/反応媒体Lの範囲である請求項1による方法。

40

【請求項10】

ペルフルオロオレフィンがテトラフルオロエチレン(TFE)である請求項2による方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、生産性の高いスルホンフッ素化イオノマーを得るための重合方法に関する。詳細には、この発明は、高い生産性及び重合中の凝塊形成と反応器の腐食を最小限にするような条件での操作によって特徴付けられる、スルホンフッ素化イオノマーを得るためのマイクロエマルジョン中での重合方法に関する。

50

## 【0002】

## 【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

マイクロエマルジョン中でのフッ素化モノマーの重合は、従来技術で知られている。それは、エマルジョン中での従来の重合に対して一連の利点を示す。一般には、重合率がより高くなる。

USP 4,864,006には、反応媒体に導入される際にマイクロエマルジョンを希釈でき、ポリマー粒子の核形成を制御でき、その数を測定できることが記載されている。この特許では、スルホンフッ素化モノマーは、マイクロエマルジョン中で重合されるモノマーのなかに挙げられていない。出願人によって行われた試験(実施例参照)は、この特許に示す条件で操作することによる、スルホンフッ素化モノマーの重合の場合には、重合法の生産性の増加がエマルジョン重合の場合に生じないことを示している。さらに、反応器の腐食及び得られたラテックスの安定性及び重合中の凝塊形成についての問題がある。工業用反応器の場合には、凝塊形成により、清掃のため反応器の頻繁な停止が必要となる。したがって、連続的又はやや連続的な方法では、生産性はさらに減少する。この凝塊形成による欠点は、USP 4,864,006に記載される操作条件下で生じるほかに、スルホンフッ素化モノマーのエマルジョン重合の場合にも生じる。

10

## 【0003】

したがって、重合中の凝塊形成がない高度な生産性及び反応器の腐食の最小限化によって特徴付けられる、スルホンフッ素化イオノマーを得るための重合方法を利用可能にする必要があった。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

この発明の目的は、

- (a) フッ素の代わりに非反応性の末端基又は1以上のH、Cl原子を任意に含む末端基を有するペルフルオロポリエーテル(PFPE)の水性マイクロエマルジョン(pHは4~7の範囲である)を製造し；
- (b) 18ml/反応媒体Lより多く、好ましくは25~50ml/反応媒体Lの量で重合反応器へマイクロエマルジョンを供給し；
- (c) 反応器を脱気し、反応器へ液体型モノマー(II)を導入し、気相モノマー(I)で反応器を加圧し、界面活性剤、安定剤、連鎖移動剤を任意に添加し；
- (d) 開始剤を添加し、及び反応器の圧を一定に維持するようにモノマー(I)を重合中に供給し、モノマー(II)及び連鎖移動剤を任意にさらに添加すること

30

からなる、

(I) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1以上のフッ素化モノマー；及び

(II) スルホニル基  $-SO_2F$  を含む1以上のフッ素化モノマー

のマイクロエマルジョンでの重合方法である。

## 【発明の実施の形態】

## 【0005】

所望の場合には、反応器から排出されるラテックスを、用途を考慮した通常の後処理、特に凝固及び乾燥工程に付すことができる。

40

(I)型のフッ素化モノマーは、

- フッ化ビニリデン(VDF)；
- $C_2-C_8$  ペル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)；
- $C_2-C_8$  のクロロ-及び/又はブromo-及び/又はヨード-フルオロオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)及びブromotriフルオロエチレン；
- $CF_2=CFOR_f$  (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) [ $R_f$  は、 $C_1-C_6$  の(ペル)フルオロアルキル]、例えばトリフルオロメチル、ブromojフルオロメチル、ペンタフルオロプロピル；
- $CF_2=CFOX$  のペルフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル[Xは1以上のエーテル基を有する $C_1-C_{12}$ ペルフルオロ-オキシアルキル]、例えばペルフルオロ-2-ブromokシ-プロピル

50

から選択される。

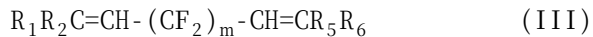
#### 【0006】

(II)型のフッ素化モノマーは、

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$  (ビニルスルホニルフルオライド)；
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$  [ $X=Cl$ ,  $F$ 又は $CF_3$ ； $n=1\sim 10$ ]；
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ ；
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$  [ $Ar$ はアリアル環である]

から選択される。

(I)及び(II)型のモノマーに加えて、この発明の重合方法では、任意に次式のビス-オレフィン



[式中、 $m=2\sim 10$ 、好ましくは $4\sim 8$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、互いに同じか又は異なって、 $H$ もしくはアルキル基 $C_1-C_5$ ]

を、 $0.01\sim 5$ モル%の量でコモノマーとして用いることができる。

#### 【0007】

任意に、この発明の重合方法では、臭素化及び/又はヨウ素化された硬化部位(cure-site)のコモノマー、例えば $2\sim 10$ 個の炭素原子を有するブロモ及び/又はヨードオレフィン(例えばUSP4,035,565及びUSP 4,694,045に記載)、又はヨード及び/又はブロモフルオロアルキルビニルエーテル(USP4,745,165、USP4,564,662及びEP-199,138に記載)を、最終製品における硬化部位コモノマーの含量が、一般に他の基本のモノマーユニット $100mol$ あたりに

$0.05\sim 2mol$ の範囲になるような量で供給することができる。  
あるいは、又は硬化部位コモノマーと組合わせて、ヨウ素化及び/又は臭素化された連鎖移動剤の混合物、例えば式 $R_f(I)_x(Br)_y$ の化合物[ $R_f$ は炭素原子が $1\sim 8$ 個の(ペル)フルオロアルキル又は(ペル)フルオロクロロアルキル、 $X$ 及び $Y$ が範囲 $0\sim 2$ の整数で、 $1\leq X+Y\leq 2$ ]を反応に添加することによって、末端基にヨウ素及び/又は臭素原子を導入することができる(例えばUSP4,243,770及びUSP4,943,622参照)。USP 5,173,553によれば、連鎖移動剤としてアルカリ又はアルカリ土類金属のヨウ化物及び/又は臭化物を用いることもできる。他の使用可能な連鎖移動剤は、炭化水素、アルコール、特に酢酸エチル及びエタンのような水素化合物である。

#### 【0008】

この発明の方法に使用される重合開始剤は、ラジカル無機開始剤であることが好ましく、例えばアンモニウム及び/又はカリウム及び/又はナトリウムの過硫酸塩と任意の鉄、銅又は銀の塩との組合わせである。開始剤の供給方法は、連続的な方法又は重合開始時に1回加えるものであってもよい。

好ましくは、この発明の重合方法で、

- TFE；又は
- $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ ；又は
- 式(III)のビス-オレフィン( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は $H$ 、 $m = 6$ 又は $8$ )

がコモノマーとして使用される。

#### 【0009】

この発明の方法で使用されるマイクロエマルジョンは、ここに引用して導入されるUSP 4,864,006及びUSP 4,990,283に記載されており、ここで、非反応性の末端基を有する上記のペルフルオロポリエーテルの代わりに、1つの $H$ 原子を含む1つもしくは両方の末端基を有するか、又は鎖の末端基のフッ素の代わりに1以上の塩素原子を有するヒドロフルオロポリエーテルを用いることもできる。マイクロエマルジョンの製造及び重合中の双方で使用できる界面活性剤は、上記特許に記載される剤、又は1以上のフッ素原子が塩素及び/又は水素で置換されている末端基を有する剤である。使用できるペルフルオロポリエーテル(PFPE)の分子量は、数平均分子量として $500$ より低くてもよく、例えば $300$ より低くてもよい。

この発明で使用されるマイクロエマルジョンは、界面活性剤を中和するために塩基を適当

10

20

30

40

50

に混ぜることによって得られる4～7の範囲のpHを有する。実際に、pHが4～7の範囲のマイクロエマルジョンを用いることによって、反応器の腐食現象が最小限になることが認められている(実施例参照)。

#### 【0010】

出願人は、驚くべきことに、生産性及び凝塊形成がない点でのこの発明の利点をもたらすのに必要なマイクロエマルジョンの量は、実施例に示すように、反応媒体L当たり18mlより多くなければならないことを見出した。そのような量は、従来技術(USP 4,864,006及びUSP 4,990,283)に示される上限より明らかに多い。従来技術に示される量でマイクロエマルジョンを用いても、生産性及びエマルジョン重合に関する凝塊形成がない点での利点は得られない。

10

この発明の重合方法で、分子量が高く、薬品及び熱安定性が良好なスルホンフッ素化イオノマーを得ることができる。しかし、上記のように適当な連鎖移動剤を用いることによって、常に分子量をより低くすることができる。

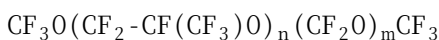
#### 【0011】

この発明の重合方法で、高低両方の当量を有する、特に範囲380～1,300のスルホンフッ素化イオノマーをさらに得ることができる。

重合反応は、一般に、圧力下、例えば3MPaまでで、25～120℃の範囲の温度で行われる。

好ましくは、この発明の重合方法は、

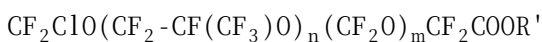
- 平均分子量が400～600の範囲である、式：



20

[n/m=20]の(ペル)フルオロポリエーテルの油相

- 平均分子量が500～700の範囲である、式：



[R'=Na、K、NH<sub>4</sub>、n/m=10]のフッ素化界面活性剤

からなるマイクロエマルジョンを用いて行われる。

#### 【0012】

必須成分として油相の(ペル)フルオロポリエーテルを含むマイクロエマルジョンでは、フッ素化界面活性剤、水、及び任意のアルコールのような助-界面活性剤(co-surfactant)、少量の他の化合物、例えば連鎖移動剤、開始剤、機能化モノマー、例えばペルフルオロジオキソールのホモポリマーもしくはTFEとのペルフルオロジオキソールのコポリマー、ペルフルオロカーボン等のような非晶質ポリマーをフッ素化油相に溶解させることができる。

30

この発明のマイクロエマルジョンを得るのに適したフッ素化界面活性剤のうち、アニオン性フッ素化界面活性剤、例えばペルフルオロ-ポリエーテル又はペルフルオロカーボン構造を有する、又は部分的にフッ素化されているフッ素化カルボン酸又はスルホン酸の塩、カチオン性の界面活性剤、例えば第四級アンモニウムフッ素化塩、又はさらにフッ素化されている非イオン性界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤も、混合して使用することができる。

#### 【0013】

この発明の方法で得られるスルホンフッ素化イオノマーは、燃料電池用膜、電気化学的な用途、例えば塩化ナトリウム電池(chlorosoda cell)、リチウムバッテリー及び電気透析のための膜の製造、及びイオノマー膜が超酸触媒の機能を有する反応器で適切に使用される。

40

以下の実施例を例示のために示すが、これはこの発明の範囲を限定する目的ではない。

#### 【0014】

##### 実施例

##### 実施例1：

2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した：

- 平均分子量527の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  [n/m=10]の塩化カリウム酸として1つの末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン11.6g；平均分子量450

50

の式  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  [ $n/m=20$ ] のペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 5.8g; 水11.6gを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン29g;

- 脱イオン水700ml;
- 式:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー45ml。

#### 【0015】

700rpmで攪拌したオートクレーブを50℃まで加熱した。次いで、過硫酸カリウム(KPS)20g/l濃度の水性溶液400mlを、オートクレーブに供給する。TFEを導入することによって、圧を3絶対atmまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を3絶対atmで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー7.5mlを、TFEを6.5g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、122gに等しい。開始してから320分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、28重量%の固体含量を有する。

NMRで測定したコポリマー組成は、496g/eqの当量に応じて、TFE 68.4モル%及びスルホンモノマー31.6モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー76gに等しい。

#### 【0016】

実施例2:

2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した:

- 平均分子量527の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  [ $n/m=10$ ] の塩化アンモニウム酸として1つの末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン11.8g; ペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 6.8g; 水19.4gを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン38g;
- 脱イオン水1,000ml;
- 式:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー45ml。

#### 【0017】

700rpmで攪拌したオートクレーブを50℃まで加熱した。次いで、過硫酸カリウム(KPS)20g/l濃度の水性溶液400mlを、オートクレーブに供給する。TFEを導入することによって、圧を3絶対atmまで上げる。反応を10分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を3絶対atmで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー7.5mlを、TFEを6.5g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、122gに等しい。開始してから285分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

NMRで測定したコポリマー組成は、494g/eqの当量に応じて、TFE 68.2モル%及びスルホンモノマー31.8モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー84gに等しい。

#### 【0018】

実施例3(比較):

2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した:

- ペルフルオロオクタノエート塩化カリウム5重量%及び水95重量%の溶液180g;
- 脱イオン水600ml;
- 式:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー45ml。

#### 【0019】

700rpmで攪拌したオートクレーブを50℃まで加熱した。次いで、過硫酸カリウム(KPS)20g/l濃度の水性溶液400mlを、オートクレーブに供給する。TFEを導入することによって、圧を3絶対atmまで上げる。反応を20分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を3絶対atmで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー7.5mlを、TFEを6.5g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、122gに等しい。開始してから320分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、18重量%の固体含量を有する。

NMRで測定したコポリマー組成は、515g/eqの当量に応じて、TFE 70.1モル%及びスルホンモノマー29.9モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー62gに等しい。

【0020】

【表1】

|            | 生産性<br>(g/時間) | 乾燥生成物<br>(%) |
|------------|---------------|--------------|
| 実施例 1      | 76            | 28           |
| 実施例 2      | 84            | 30           |
| 実施例 3 (比較) | 62            | 18           |

10

【0021】

実施例 1 及び 2 の場合に反応器から排出されたラテックスは、全く凝塊を示さない。実施例 3 の場合には、ラテックスは、凝塊の存在を示す。したがって、実施例 3 でのように操作する工業用反応器は、反応器を清掃するために反応器を頻繁に止める必要がある。したがって、連続的又は半連続的な方法では、生産性は、さらに低下する。

【0022】

実施例 4:

20

2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した:

- 平均分子量600の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$  [ $n/m=10$ ] の1つの酸性末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン11.2ml; ペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 6.7ml; 30容量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液6.7ml; 水26.9mlを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン51.5ml(水1L当たり40mlに等しい)
- 脱イオン水1,300ml;
- 式:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 45g。

【0023】

700rpmで攪拌したオートクレーブを75℃まで加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム0.13gを、オートクレーブに供給する。TFEを導入して、圧を11相対バールまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を11相対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー8gを、TFEを21g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、400gに等しい。開始してから160分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

30

NMRで測定したコポリマー組成は、755g/eqの当量に相当する、TFE 82.7モル%及びスルホンモノマー17.3モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー187gに等しい。

【0024】

40

実施例 5:

2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した:

- 平均分子量600の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$  [ $n/m=10$ ] の1つの酸性末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン7ml; ペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 4.2ml; 30容量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液4.2ml; 水16.8mlを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン32.2ml(水1L当たり25mlに等しい)
- 脱イオン水1,300ml;
- 式:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 45g。

【0025】

50

700rpmで攪拌したオートクレーブを75℃まで加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム0.13gを、オートクレーブに供給する。TFEを導入して、圧を11相対バールまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を11相対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー8gを、TFEを21g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、400gに等しい。開始してから155分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

NMRで測定したコポリマー組成は、768g/eqの当量に相当する、TFE 83.0モル%及びスルホンモノマー17.0モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー193gに等しい。

10

## 【0026】

実施例6(比較)：

2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した：

- 平均分子量600の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$  [n/m=10]の1つの酸性末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン4.2ml；ペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 2.5ml；30容量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液2.5ml；水10.1mlを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン19.3ml(水1L当たり15mlに等しい)

- 脱イオン水1,300ml；

- 式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 45g。

20

## 【0027】

700rpmで攪拌したオートクレーブを75℃まで加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム0.13gを、オートクレーブに供給する。TFEを導入して、圧を11相対バールまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を11相対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー8gを、TFEを21g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、400gに等しい。開始してから210分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

NMRで測定したコポリマー組成は、764g/eqの当量に相当する、TFE 82.9モル%及びスルホンモノマー17.1モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー143gに等しい。

30

## 【0028】

## 【表2】

|         | マイクロエマルジョン量<br>(ml/l) | 生産性<br>(g/時間) |
|---------|-----------------------|---------------|
| 実施例4    | 40                    | 187           |
| 実施例5    | 25                    | 193           |
| 実施例(比較) | 15                    | 143           |

40

## 【0029】

実施例4及び5の場合に反応器から排出されたラテックスは、全く凝塊を示さない。実施例6の場合には、ラテックスは、凝塊の存在を示す。したがって、実施例6のように操作する工業用反応器は、反応器を清掃するために反応器を頻繁に止める必要がある。したがって、連続的又はやや連続的な方法では、生産性は、さらに低下する。

## 【0030】

実施例7：

5Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した：

- 平均分子量600の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$  [n/m=10]の1つの酸性末

50



端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン26.2ml；ペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 15.7ml；30容量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液15.7ml；水62.4mlを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン120ml(水1L当たり40mlに等しい)(こうして得られるマイクロエマルジョンは $\text{pH}=4.5$ である)

- 脱イオン水3,000ml；
- 式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 112g。

#### 【0031】

630rpmで攪拌したオートクレーブを75℃まで加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム0.6gを、オートクレーブに供給する。TFEを導入して、圧を11相対バールまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給して、圧を11相対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー20gを、TFEを52.5g供給することに加える。反応器に供給したTFEの全量は、1,000gに等しい。開始してから79分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

10

#### 【0032】

NMRで測定したコポリマー組成は、755g/eqの当量に相当する、TFE 82.7モル%及びスルホンモノマー17.3モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー911gに等しい。

ラテックスを冷時凝固させ、遠心分離し、オートクレーブの腐食に起因する金属イオン含量を測定するために、母液をイオンクロマトグラフィーで分析した。

20

結果を表3に示す。

#### 【0033】

実施例8：

5Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した：

- 平均分子量600の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$  [ $n/m=10$ ] の1つの酸性末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン26.2ml；ペルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 15.7ml；30容量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液16.2ml；水60.7mlを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン120ml(水1L当たり40mlに等しい)(こうして得られるマイクロエマルジョンは $\text{pH}=6.2$ である)

- 脱イオン水3,000ml；
- 式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 112g。

30

#### 【0034】

630rpmで攪拌したオートクレーブを75℃まで加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム6gを、オートクレーブに供給する。TFEを導入して、圧を11相対バールまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給して、圧を11相対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー20gを、TFEを52.5g供給することに加える。反応器に供給したTFEの全量は、1,000gに等しい。開始してから78分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

#### 【0035】

40

NMRで測定したコポリマー組成は、748g/eqの当量に相当する、TFE 82.6モル%及びスルホンモノマー17.4モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー 923gに等しい。

ラテックスを冷時凝固させ、遠心分離し、オートクレーブの腐食による金属イオン含量を測定するために、母液をイオンクロマトグラフィーで分析した。結果を表3に示す。

#### 【0036】

実施例9(比較)：

5Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した：

- 平均分子量600の式  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$  [ $n/m=10$ ] の1つの酸性末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレン26ml；ペルフルオロポリエーテルオイル

50

Galden(登録商標)D02 15.6ml ; 30容量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ の水溶液26ml ; 水52.4mlを混合してあらかじめ得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン120ml(水1L当たり40mlに等しい)(こうして得られるマイクロエマルジョンは $\text{pH}=9$ である)

- 脱イオン水3,000ml ;
- 式:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 112g。

#### 【0037】

630rpmで攪拌したオートクレーブを75℃まで加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム0.6gを、オートクレーブに供給する。TFEを導入して、圧を11相対バールまで上げる。反応を1分後に開始する。TFEを供給して、圧を11相対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー20gを、TFEを52.5g供給するごとに加える。反応器に供給したTFEの全量は、1,000gに等しい。開始してから79分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、30重量%の固体含量を有する。

10

#### 【0038】

NMRで測定したコポリマー組成は、750g/eqの当量に相当する、TFE 82.5モル%及びスルホンモノマー17.5モル%であった。生産性は、重合時間当たり得られたポリマー 911gに等しい。

ラテックスを冷時凝固させ、遠心分離し、オートクレーブの腐食による金属イオン含量を測定するために、母液をイオンクロマトグラフィーで分析した。結果を表3に示す。

20

#### 【0039】

#### 【表3】

|            | pH マイクロ<br>エマルジョン | Fe イオン<br>(mg/l) | Cr イオン<br>(mg/l) | Ni イオン<br>(mg/l) |
|------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 実施例 7      | 4.5               | 5                | 1                | <0.5             |
| 実施例 8      | 6.2               | 6                | 1                | <0.5             |
| 実施例 9 (比較) | 9                 | 16               | 3                | 0.5              |

#### 【0040】

30

#### 【発明の効果】

本発明によれば、重合中に凝塊を形成せず、高度な生産性を有し、反応器の腐食を最小限にするエマルジョン中でのスルホンフッ素化イオノマーの重合方法が提供される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ヴィンセンツォ アルセーラ  
イタリア、ミラノ、20014 ネルヴィアーノ、ヴィア ジョバンニ エックスエックスアイア  
イアイ 21

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平11-035624 (JP, A)  
特開昭58-096630 (JP, A)  
特開平07-252322 (JP, A)  
特表平10-512304 (JP, A)  
特開昭63-008406 (JP, A)  
特開平07-090008 (JP, A)  
特開平08-012726 (JP, A)  
特開2000-239321 (JP, A)  
特開2000-034309 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 2/00- 2/60  
C08F 14/00-14/28  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)