

【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 25 年 2 月 7 日 (2013.2.7)

【公表番号】特表 2012-513532 (P2012-513532A)

【公表日】平成 24 年 6 月 14 日 (2012.6.14)

【年通号数】公開・登録公報 2012-023

【出願番号】特願 2011-543668 (P2011-543668)

【国際特許分類】

C 08 F 259/08 (2006.01)

C 08 F 2/44 (2006.01)

【FI】

C 08 F 259/08

C 08 F 2/44 C

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 12 月 14 日 (2012.12.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

フッ素化イオノマー微粒子を、以下の手順により変性させる。1850 g の水と、32.2 g の界面活性剤 12 (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-PO(OH)O<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) と、45 mL の上記フッ素化イオノマー微粒子の 21.4 重量% 水性分散液との溶液を、3.79 リットル反応器に投入する。この溶液を 75 まで加熱する。微量酸素の除去後、この反応器を、55/45 の重量比の、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)とテトラフルオロエチレン(TFE)との混合物で 2.07 MPa まで加圧する。この反応器に、105.7 mL の 1 重量% 過硫酸アンモニウム開始剤溶液を投入し、次いで、1.01 mL / 分のこの開始剤溶液を、合計 50 g の TFE および PMVE が消費されるまで反応器に供給する。この反応の間、反応器圧力を 2.07 MPa で維持するために、反応器に 55/45 の重量比のペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)とテトラフルオロエチレン(TFE)との混合物を投入する。結果として生じた変性フッ素化イオノマー微粒子の分散体は、5.08 重量% の固形物を含有する。変性微粒子の重量平均直径は、34.2 nm (それに対し、元の微粒子の直径は 5.23 nm) である。この微粒子粒度の増大は、共重合 TFE / PMVE コーティングに加えて、いくつかの凝集があることを示唆している。

テトラフルオロエチレン(TFE)、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)、およびペルフルオロ-8(シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)(8CNVE)の共重合モノマーを含有するペルフルオロエラストマーを以下の通りに調製する: 1 リットルの機械攪拌式の水ジャケット付きのステンレス鋼オートクレーブに、3 つの水性流れをそれぞれ連続的に供給する。第 1 の流れは、1 時間当たり 95 ミリリットル (mL / 時間) の速度で供給され、脱イオン水 1 リットル当たり 1.93 g の過硫酸アンモニウムおよび 6.93 g のリン酸水素二ナトリウム七水和物からなる。第 2 の流れは、81 mL / 時間の速度で供給され、脱イオン水 1 リットル当たり 30 g の界面活性剤 12 (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-PO(OH)O<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) からなる。第 3 の流れは、67 mL / 時間の速度で供給され、上記で調製された変性フッ素化イオノマー微粒子の 5.08 重量% 水性分散液からなる。ダイヤフラム圧縮機を使用して、TFE (56.3 g / 時間) と PMVE (68.6 g / 時間) との混合物を一定速度で供給

する。液体モノマーである 8CNVE は、別個に 3.4 g / 時間の速度で供給する。反応を通して、温度を 85℃、圧力を 4.1 MPa (600 psi)、そして pH を 3.5 で維持する。ポリマーエマルションを降下弁によって連続的に取り出し、未反応のモノマーを排出する。最初にこのエマルションを、脱イオン水を用いてエマルション 1 リットル当たり 8 リットルの脱イオン水の割合で希釈し、続いて 60℃ の温度でエマルション 1 L 当たり 530 cc の硫酸マグネシウム溶液 (脱イオン水 1 リットル当たり 100 g の硫酸マグネシウム七水和物) を加えることにより、エマルションからポリマーを単離する。結果として生じたスラリーを濾過し、1 リットルのエマルションから得られたポリマー固形物を 60℃ で 8 リットルの脱イオン水中に再分散させた。濾過後、この湿潤クラムを、強制エアオープンにおいて 48 時間にわたり 70℃ で乾燥させる。ポリマー収量は、反応器の運転 1 時間当たりおよそ 133 g である。この分散体粒子中のフッ素化イオノマー (FI 核) の重量% は、0.0026 重量% と計算される。そのポリマー組成は、49.6 重量% の PMVE、2.34 重量% の 8CNVE、残りはテトラフルオロエチレンである。100 g の Flutec PP-11 (Fluorchemicals Ltd., Preston, UK) 中 0.1 g ポリマーの溶液において 30℃ で測定されたこのポリマーの内部粘度は、0.75 である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. フルオロポリマーのバルクとフッ素化イオノマーの核とを含む粒子。
2. 粒子が、約 10 nm ~ 約 400 nm の数平均粒子径を有する、上記 1 に記載の粒子の水性分散液。
3. 約 15 質量% 未満のフッ素化イオノマーを含む、上記 1 に記載の粒子。
4. フルオロポリマーが、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、ペル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)、ペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール (PDD)、ペルフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン (PMD)、ペルフルオロ (アリルビニルエーテル) およびペルフルオロ (ブテニルビニルエーテル) からなる群から選択される少なくとも 1 つのフッ素化モノマーのホモポリマーまたはコポリマーである、上記 1 に記載の粒子。
5. フルオロポリマーが、約 1 質量% 以下のコモノマー含量を有するポリテトラフルオロエチレンまたは変性ポリテトラフルオロエチレンを含む、上記 1 に記載の粒子。
6. フルオロポリマーが、少なくとも約 60 ~ 98 質量% のテトラフルオロエチレン単位と約 2 ~ 40 質量% の少なくとも 1 つの他のモノマーとを含む溶融加工可能なコポリマーを含む、上記 1 に記載の粒子。
7. フルオロポリマーが、フルオロカーボンエラストマーを含む、上記 1 に記載の粒子。
8. フルオロカーボンエラストマーが、フッ化ビニリデン (VF2)、テトラフルオロエチレン (TFE)、およびそれらの混合物からなる群から選択される第 1 のフッ素化モノマーの共重合単位をフルオロカーボンエラストマーの総質量に基づき 25 ~ 70 質量% 含むコポリマーを含む、上記 7 に記載の粒子。
9. 上記 1 に記載の粒子から作られる物品。
10. 上記 1 に記載の粒子から作られるコーティングを有する物品。
11. 上記 2 に記載の水性分散液から作られるコーティングを有する物品。

【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】

フルオロポリマーのバルクとフッ素化イオノマーの核とを含む粒子。

【請求項 2】

粒子が、約 1 0 n m ~ 約 4 0 0 n m の数平均粒子径を有する、請求項 1 に記載の粒子の水性分散液。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の粒子から作られる物品。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の粒子から作られるコーティングを有する物品。

【請求項 5】

請求項 2 に記載の水性分散液から作られるコーティングを有する物品。