

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4488552号
(P4488552)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 2/30 (2006.01)

C O 8 F 2/30 Z

C O 8 F 6/16 (2006.01)

C O 8 F 6/16

C O 8 F 14/26 (2006.01)

C O 8 F 14/26

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-186780
 (22) 出願日 平成11年6月30日(1999.6.30)
 (65) 公開番号 特開2000-34309(P2000-34309A)
 (43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)
 審査請求日 平成18年3月3日(2006.3.3)
 (31) 優先権主張番号 M198A001519
 (32) 優先日 平成10年7月2日(1998.7.2)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 596183608
 アウシモン エス.ピー.エー.
 AUSIMONT S.p.A.
 イタリア国 ミラノ ビアツェッタ マ
 ウリリオボッスイ 3
 Piazzetta Maurilio
 Bossi 3-MILANO, Italy
 (74) 代理人 100075557
 弁理士 西教 圭一郎
 (74) 代理人 100072235
 弁理士 杉山 毅至
 (74) 代理人 100101638
 弁理士 廣瀬 峰太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラフルオロエチレン(TFE)ホモポリマーに基づく、またはその少なくとも1個のエチレン型不飽和結合を含む0~6モル%の1またはそれ以上のモノマーとのコポリマーに基づく、粒子フラクションが少なくとも60重量%に相当する分散体の製造方法であって、

その粒子サイズが平均直径0.005~0.06 μ mであり、

粒子フラクションは分散体を5000rpm回転で1時間遠心した後、上清相を分離し、(上清相乾燥分/分散体乾燥分) \times 100を測定することにより求められ、ここで乾燥分は150、1時間での重量減により測定され、

該製造方法は、

a) ペルフル素化非反応性末端を有し、該末端は任意にはフッ素の代りに1個もしくはそれ以上の水素原子、塩素を含んでもよい水性ペルフルオロポリエーテル(PFPE)ミクロエマルジョンを調製すること、

b) 該ミクロエマルジョンを重合反応容器に入れ、その際、該ミクロエマルジョンのペルフルオロポリエーテル油状相が反応媒体1リットルに対し2mlを超える濃度で存在するような量とすること、

c) 該反応媒体を重合反応容器に入れ、反応容器を脱気し、ガス状TFEで加圧し、界面活性剤、安定剤、モノマー、トランスファー試薬を任意に添加すること、

d) 開始剤を添加し、次いで、重合反応の間に任意に追加量の界面活性剤、安定剤、

コモノマー、トランスファー試薬を添加すること、および

e) 該反応容器から重合ラテックスを排出させることとを含むことを特徴とする方法

。

【請求項 2】

上記 b) 記載のマイクロエマルジョンの導入を、上記 c) 記載の反応媒体および他の成分添加後に実施することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

追加の開始剤ならびに上記 c) および d) に記載の他の成分を、それらが反応開始時にすでに反応容器中に導入してあった場合でも、重合反応の実施中に添加することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

反応容器から排出させたラテックスを、予知される用途との関連において通常の後処理に付すことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

排出させた分散体を、 $0.005 \sim 0.06 \mu\text{m}$ の粒子サイズより大きいサイズを有する粒子の除去のために、超遠心分離に付すことを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

該分散体のコロイド状粒子を、スチレンアクリロニトリル (SAN)、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフェニルスルフィド (PPS)、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルおよびポリエーテル、プラスチックおよびエラストマー両型のフッ素化ポリマー、ペルフルオロポリエーテルポリマー、金属色素、無機化合物から選択される他の物質と混合することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 7】

使用する界面活性剤の総量を、界面活性剤とポリマーに変換されるテトラフルオロエチレンとの間の重量比が 1.17 未満であるようにすることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

使用するエチレン性不飽和含有コモノマーは、水素化およびフッ素化両型のコモノマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 9】

該水素化型のコモノマーが、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー、およびスチレンモノマーから選択され、該フッ素化コモノマーが

- $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ ペルフルオロオレフィン、
- $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 水素化フルオロオレフィン、
- $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ のクロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード - フルオロオレフィン、

- (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ (ただし、 R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ (ペル)フルオロアルキル、(ペル)フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ (ただし、 X は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ オキシアルキル、または 1 またはそれ以上のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ (ペル)フルオロオキシアルキル)、フルオロジオキソール、から選択されることを特徴とする請求項 8 記載の方法。

40

【請求項 10】

該マイクロエマルジョンが界面活性剤をも含み、トランスファー試薬、開始剤、無定型ポリマー、ペルフルオロ炭素から選択される他の成分をフッ素化油相に溶解していることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の製造方法で得られる重合ラテックスを、エマルジョン重合における重合反応シードとして使用する方法。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分散粒子の少なくとも60重量%が5～60ナノメートル範囲のサイズを有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）水性分散体を製造する方法に関する。

【0002】

より詳しくは、本発明は、予めフッ素化界面活性剤と水とをミクロエマルジョンを生じる割合で混合した不活性フッ素化相の存在下、水性エマルジョン中で実施するテトラフルオロエチレン（TFE）ラジカル重合方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

周知のように、ミクロエマルジョンによる系は、非反応性末端をもつ相が界面活性剤水溶液により可溶化されて単一相溶液となったものであり、長期間安定で、すべての成分を単に混合するだけで得られるものである。

【0004】

ミクロエマルジョンは油、水および界面活性剤から成る安定な等方性混合物であり、各成分を混ぜ合わせたときに自然に形成されるものである。他の成分、たとえば、塩または界面活性剤（アルコール、アミンまたは他の両親媒体）も該ミクロエマルジョンの一部とすることができる。油と水は界面活性剤に富む層により隔てられた個別の領域に存在する。これらの領域が小さいために、ミクロエマルジョンは見た目に透明または半透明に見える。ミクロエマルジョンは主にその組成および温度により様々な微細構造を示す。一般的特徴は膜または界面活性剤に富む中間膜の存在であり、これが水または油に富む領域間に介在する。最も一般的なものには3つの構造が存在する。その一つは、いわゆる油中水型ミクロエマルジョンであり、そこでは水が油に富む連続相により囲まれた個別の領域（小滴）内に取込まれている。第二のものは水中油型のミクロエマルジョンであり、そこでは油が水に富む連続相により囲まれた個別の領域内に取込まれている。第三のものは二重連続構造のものであり、そこでは油帯と水帯が互いに組み合わさって存在し、界面活性剤に富む層により一方が他方から分離されている。

【0005】

ミクロエマルジョン存在下での重合反応は既知であり、簡便なエマルジョン重合反応に比べて一連の利点を示す。エマルジョンは不透明であるが、ミクロエマルジョンは通常透明ないし半透明であり、光化学反応型の開始にはより適している。さらに、水1リットル当たりの粒子数がより多いという可能性があり、それが重合速度を上げ、反応収率を劇的に損なうことなく、あまり反応性の高くないモノマーをもポリマー鎖に取込ませることを可能にする。

【0006】

米国特許第4,864,006号では、該ミクロエマルジョンが、それを反応媒体に導入する際にポリマー粒子核生成を左右し、その粒子数を決める上記の特性を維持しながら希釈し得ることを予見している。この特許では、PTFEホモポリマー重合反応の例は示されていない。出願人が実施した試験は（実施例参照）、当該特許に示された条件で操作しても、PTFE重合反応の場合には、上記定義のようなナノメートル単位の分散体は得られないことを示している。

【0007】

米国特許第5,523,346号では、重合可能な不飽和液状モノマー・ミクロエマルジョンを得るために使用する油相の選択はむしろ制限されており、米国特許第4,864,006号に示されたような反応媒体中でのミクロエマルジョン希釈法は用いていない。米国特許第5,616,648号では、本発明のもののようにナノメートルサイズのフルオロポリマー粒子を得るために、ミクロエマルジョンの使用が必要であり、その油相はTFE重合可能な液状モノマーであることを開示している。これらの条件下で操作することは、TFEが爆発性であるために非常に危険なことがよく知られている。この特許によると

10

20

30

40

50

、本発明に規定したようなナノメートル径のポリマー粒子を得るためには、界面活性剤とモノマーの重量比が1.17より大きくなければならない。

【0008】

フッ素化ポリマーにより基体を被覆することは周知である。フッ素化溶媒を用いて非常に薄い均一膜（たとえば、1 μm 以下）を生成させるためには、周辺への影響を否定し得ない高価な工程を経て操作する必要がある。さらに、0.1～1.0ミクロンサイズの粒子により形成される簡便なフルオロポリマー分散体では、微孔性を示す基体上に均一な被膜を得ることが困難である。その上、サイズの大きい粒子はサブミクロの多孔構造を妨害し、適用対象によっては望ましくない。他の適用においては、一般にフルオロポリマーにより得られる化学的安定性および熱安定性が、また、特に中程度高分子量のTFEホモポリマーにより得られる安定性が重要である。

10

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上に定義したような、粒子サイズの非常に小さいPTFE分散体（以後、ナノエマルジョンともいう）であって、好ましくは高い熱安定性と、適切な分子量とによって特徴づけられるPTFE分散体（以後、ナノエマルジョンともいう）を与えることのできる有用な重合化技術の必要性を感じた。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、テトラフルオロエチレン（TFE）ホモポリマーに基づく、またはその少なくとも1個のエチレン型不飽和結合を含む0～6モル%の1またはそれ以上のモノマーとのコポリマーに基づく、粒子フラクションが少なくとも60重量%に相当する分散体の製造方法であって、

20

その粒子サイズが平均直径0.005～0.06 μm であり、

粒子フラクションが分散体を5000rpm回転で1時間遠心した後、上清相を分離し、（上清乾燥分/ラテックス乾燥分）×100を測定することにより求められ、ここで乾燥分は150、1時間での重量減により測定され、

該製造方法は、

a) ペルフルッ素化非反応性末端を有し、該末端は任意にはフッ素の代りに1個もしくはそれ以上の水素原子、塩素を含んでもよい水性ペルフルオロポリエーテル（PFPE） ミクロエマルジョンを調製すること、

30

b) 該ミクロエマルジョンを重合反応容器に入れ、その際、該ミクロエマルジョンのペルフルオロポリエーテル油状相が反応媒体1リットルに対し2mlを超える濃度で存在するような量とすること、

c) 該反応媒体を重合反応容器に入れ、反応容器を脱気し、ガス状TFEで加圧し、界面活性剤、安定剤、コモノマー、トランスファー試薬を任意に添加すること、

d) 開始剤を添加し、次いで、重合反応の間に任意に追加量の界面活性剤、安定剤、コモノマー、トランスファー試薬を添加すること、および

e) 該反応容器から重合ラテックスを排出させることとを含むことを特徴とする方法である。

40

【0011】

また本発明は、上記b)記載のミクロエマルジョンの導入を、上記c)記載の反応媒体および他の成分添加後に実施することを特徴とする。

【0012】

また本発明は、追加の開始剤ならびに上記c)およびd)に記載の他の成分を、それらが反応開始時にすでに反応容器中に導入してあった場合でも、重合反応の実施中に添加することを特徴とする。

【0013】

また本発明は、反応容器から排出させたラテックスを、予知される用途との関連において通常の後処理に付すことを特徴とする。

50

【 0 0 1 4 】

また本発明は、排出させた分散体を、上記のサイズより大きいサイズを有する粒子の除去のために、超遠心分離に付すことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

また本発明は、該分散体のコロイド状粒子を他の物質、たとえば、スチレンアクリロニトリル (S A N)、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル (P V C)、ポリフェニルスルフィド (P P S)、ポリアミド、好ましくはナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルおよびポリエーテル、プラスチックおよびエラストマー両型のフッ素化ポリマー、ペルフルオロポリエーテルポリマー、金属色素、無機化合物などと混合することを特徴とする。

10

【 0 0 1 6 】

また本発明は、使用する界面活性剤の総量を、界面活性剤とポリマーに変換されるテトラフルオロエチレンとの間の重量比が常に 1 . 1 7 未満であるように、好ましくは 1 未満、より好ましくは 0 . 2 5 未満であることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

また本発明は、使用するエチレン性不飽和含有モノマーは、水素化およびフッ素化両型のモノマーであることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

また本発明は、該水素化型のモノマーが、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー、およびスチレンモノマーから選択され、該フッ素化モノマーが

20

- ヘキサフルオロプロペン (H F P) などの $C_3 \sim C_8$ ペルフルオロオレフィン、
- $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン、たとえば、弗化ビニル (V F)、弗化ビニリデン (V D F)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、ペルフルオロアルキルエチレン $C H_2 = C H - R_f$ (ただし、 R_f は $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル)、
- $C_2 \sim C_8$ のクロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード - フルオロオレフィン、たとえば、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、
- (ペル) フルオロアルキルビニルエーテル (P A V E) $C F_2 = C F O R_f$ (ただし、 R_f は $C_1 \sim C_6$ (ペル) フルオロアルキル、たとえば、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $C_3 F_7$)、および
- (ペル) フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル $C F_2 = C F O X$ (ただし、 X は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル、または 1 またはそれ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ (ペル) フルオロオキシアルキル、たとえば、ペルフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル)、フルオロジオキソール、好ましくはペルフルオロジオキソール、

から選択されることを特徴とする。

30

【 0 0 1 9 】

また本発明は、該マイクロエマルジョンを反応開始直前に反応容器に入れることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

また本発明は、該マイクロエマルジョンが界面活性剤をも含み、少量の他の成分、たとえば、トランスファー試薬、開始剤、機能化モノマー、たとえば、ペルフルオロジオキソール・ホモポリマーまたは T F E とのペルフルオロジオキソール・コポリマーなどの無定型ポリマー、ペルフルオロ炭素などをフッ素化油相に溶解していることを特徴とする。

40

【 0 0 2 1 】

また本発明の重合ラテックスの用途は、重合反応シードとしての用途である。

【 0 0 2 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明は、テトラフルオロエチレン (T F E) ホモポリマーに基づく、またはその少なくとも 1 個のエチレン型不飽和結合を含む 1 またはそれ以上のモノマーとのコポリマーに基づく分散体の製造方法であって、その含有量が 0 ~ 6 モル %、好ましくは 0 ~ 3 モル %、より好ましくは 0 ~ 1 モル % であり、その粒子フラクションが少なくとも 6 0 重量 %、好

50

ましくは70重量%に相当し、そのサイズが平均直径0.005~0.06 μm (5~60nm)、好ましくは0.01~0.05 μm であり、該製造方法が

a) 非反応性末端、好ましくは(ペル)フッ素化末端、任意にはフッ素の代りに1個もしくはそれ以上のH原子、Cl原子を含んでもよい末端を有する水性ペルフルオロポリエーテル(PFPE)マイクロエマルジョンを調製すること、

b) 該マイクロエマルジョンを重合反応容器に入れ、その際、該マイクロエマルジョンのペルフルオロポリエーテル油状相が反応媒体1リットルに対し2mlを超える濃度、好ましくは1リットル当たり2.2ml~約50ml、さらにより好ましくは1リットル当たり3ml~30mlの濃度で存在するような量とすること、

c) 該反応媒体を重合反応容器に入れ、反応容器を脱気し、ガス状TFEで加圧し、界面活性剤、安定剤、モノマー、連鎖トランスファー試薬を任意に添加すること、

d) 開始剤を添加し、次いで、重合反応の間に任意に追加量の界面活性剤、安定剤、モノマー、連鎖トランスファー試薬を添加すること、および

e) 該反応容器から重合ラテックスを排出させること、
を特徴とする。

【0023】

上記b)で述べたマイクロエマルジョンの導入は、上記c)にて述べた反応媒体および他の成分添加後に実施してもよい。

【0024】

上記c)およびd)にて述べた成分に加えて、TFE重合反応に共通に用いる他の成分も添加することができる。これらの内、重合開始剤、緩衝剤などが例示し得る。

【0025】

追加の開始剤並びにc)およびd)に記載の他の成分を、それらが反応開始時にすでに反応容器中に導入してあった場合でも、重合反応の実施中に添加してもよい。

【0026】

コポリマーの導入を特に遅くする場合があるが、これはPTFE粒子の表面の性質を変化させ、制御するためである。たとえば、VDF(弗化ビニリデン)、CTFEなどの極性モノマー、または C_2H_4 もしくは C_3H_6 などの非極性モノマーは重合反応の最終段階で加え、ポリマー粒子表面の表面張力を高めることができる。

【0027】

粒子表面エネルギーをこのように改変することは、たとえば、ポリアクリレート、ポリスチレンまたは工学樹脂などの物質との混和性を改善したい場合に有用である。この技術の他の応用は、水素化モノマーの重合反応(例、シード重合反応)における1成分としてPTFEを使用することである。

【0028】

反応容器から排出させたラテックスは、要すれば、特定の用途との組合わせにおいて通常の後処理に付すことができる。たとえば、排出させた分散体を凝集させ、比表面積の非常に高い微粉末を得ることができる。ラテックス濃度は、たとえば、限外濾過により実施することも考慮することができる。実施し得る他の後処理としては、上記のものよりもサイズの大きい粒子を、たとえば、超遠心分離により除去することである。

【0029】

本出願人は平均粒子径の分布だけではなく、全体の分布にも関連させるのが必須であることを見出した。特に、重要なのは、殆どの粒子が極微細粒子フラクション、たとえば、平均直径が60nm未満の粒子フラクションに属することである。

【0030】

本発明方法により得られる分散体は、そのまま、あるいは後処理の後に、基体表面の被覆、たとえば、有機および/または無機ポリマーの表面、金属表面、またはセラミック表面などの被覆にも使用することができる。さらに、本発明分散体のコロイド状粒子は他の物質、たとえば、スチレンアクリロニトリル(SAN)、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニルスルフィド(PPS)、ポリエステルおよびポリエーテルな

10

20

30

40

50

どのポリマー、ナイロンなどのポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、プラスチックおよびエラストマー両型のフッ素化ポリマー、ペルフルオロポリエーテルポリマー、金属色素、無機化合物などと混合して、合金および複合体、ステイン抵抗性物品、電子機器類の伝導物質などとすることができる。本発明分散体のコロイド状粒子はさらに、既知方法によるフッ素化および水素化モノマーのエマルジョン重合反応用シードとして用いることができる。

【0031】

本発明方法に使用されるミクロエマルジョンは、本明細書に参照により組込まれる米国特許第4,864,006号および第4,990,283号に記載されており、そこで開示された非反応性末端ペルフルオロポリエーテルの代りに、H原子一個を含む一端または両端を有するヒドロフルオロポリエーテル、または側鎖末端にフッ素の代りに1個もしくはそれ以上の塩素原子を有するヒドロフルオロポリエーテルもまた使用することができる。ミクロエマルジョンの製造および重合反応の双方に使用することのできる界面活性剤は、上記の特許に記載されたもの、またはその末端の1個またはそれ以上のフッ素原子が塩素および/または水素により置換されているものである。使用可能なペルフルオロポリエーテル(PFPE)の分子量は500未満であり、たとえば、平均分子量が300であつてもよい。分子量範囲が350~600、好ましくは350~500の低分子量PFPEを使用して得られるナノエマルジョンは、その定量的除去が要求される場合の適用においてより有利に使用することができる。

【0032】

使用する界面活性剤の総量は、界面活性剤とポリマーに変換されるテトラフルオロエチレンとの間の重量比が常に1.17未満であるように、好ましくは1未満、より好ましくは0.25未満であるようにする。本出願人は驚くべきことに、極少量の界面活性剤を使用することによりナノメーター粒子サイズのホモポリマーまたはTFEコポリマーを製造することが可能であることを見出した。

【0033】

本発明方法により得られるPTFE分子量は、任意には既述のコモノマー量を含み、良好なポリマーの化学的安定性および熱安定性を保証するものである。一般に、得られる分子量は50,000を超え、通常、500,000~5,000,000の範囲にあり、その初期融解温度は325を超える。所望により、分子量50,000未満のものも本発明方法により得ることができる。

【0034】

使用し得るエチレン性不飽和コモノマーは水素化およびフッ素化両型のものである。水素化型のものとしては、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー、たとえば、メタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチルヘキシルなど、スチレンモノマー、たとえば、スチレンなどが例示し得る。フッ素化コモノマーとしては以下のものが例示し得る。

【0035】

- ヘキサフルオロプロペン(HFP)などの $C_3 \sim C_8$ ペルフルオロオレフィン、
- $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン、たとえば、弗化ビニル(VF)、弗化ビニリデン(VDF)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、ペルフルオロアルキルエチレン $CH_2=CH-R_f$ (ただし、 R_f は $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル)、
- $C_2 \sim C_8$ クロロ-および/またはブromo-および/またはヨード-フルオロオレフィン、たとえば、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、
- (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) $CF_2=CFOR_f$ (ただし、 R_f は $C_1 \sim C_6$ (ペル)フルオロアルキル、たとえば、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7)、
- (ペル)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル $CF_2=CFOX$ (ただし、Xは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル、または1またはそれ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ (ペル)フルオロオキシアルキル、たとえば、ペルフルオロ-2-プロボキシ-プロピル)、フルオロジオキソール、好ましくはペルフルオロジオキシソ

ール。

【 0 0 3 6 】

P T F E 熱安定性を実質的に低下させないモノマーが好ましい。

一旦希釈されると、マイクロエマルションは最早安定ではなく、初期構造の運動力学的に制御された分解過程が、たとえば、油滴の崩壊と増大により始まることが見出された。この目的のための定量的指標がマイクロエマルション存在の場の研究から、また、希釈系で実施する光子相関分光学 (P C S) 測定により得られる。この理由から、希釈の結果として、たとえば、水中油滴数の減少を考慮することが非常に重要である。希釈により急速な分解速度を示すマイクロエマルションを用いる場合、該マイクロエマルションの反応容器への導入に続いて相を選択するには、ポリマー粒子の核生成が完全となるまで、最大の注意を払う必要のあることが見出された。たとえば、反応を開始する直前にマイクロエマルションを導入するのが有利である。

10

【 0 0 3 7 】

重合反応に際しては、T F E 重合反応工程に典型的な温度と圧力を用いる。

必須の要素として (ペル) フルオロポリエーテル油相、フッ素化界面活性剤、水およびアルコールなどの任意の界面活性助剤を含むマイクロエマルションにおいては、少量の他の化合物をフッ素化油相に溶解することができるが、そのような化合物を使用することは当業者周知であり、たとえば、トランスファー試薬、開始剤、機能化モノマー、たとえば、ペルフルオロジオキソール・ホモポリマーまたはT F E とのペルフルオロジオキソール・コポリマーなどの無定型ポリマー、ペルフルオロ炭素などである。これにより最小量の化合物の使用が可能となるが、この化合物はその最大作用効果を維持するとしても、コストが非常に高い。

20

【 0 0 3 8 】

本発明の目的であるマイクロエマルションを得るのに好適なフッ素化界面活性剤としては、アニオン性フッ素化界面活性剤、たとえば、ペルフルオロ - ポリエーテルもしくはペルフルオロ炭素構造を有するフッ素化カルボン酸もしくはスルホン酸塩、または部分フッ素化カチオン界面活性剤、たとえば、四級アンモニウムフッ素化塩、あるいはフッ素化非イオン性界面活性剤などが例示される。上記の界面活性剤は適切な混合物としても使用することができる。

【 0 0 3 9 】

以下の実施例は説明のためのものであって、本発明の範囲を限定する目的のものではない。

30

【 0 0 4 0 】

【 実施例 】

例 1 ~ 9 において、以降に記載する分析法および特性化法により性質および関連するパラメーターを決定する。

【 0 0 4 1 】

初期融解温度および結晶化熱定量を、パーキンエルマー D S C V I I 型熱量計を用い、示差熱量測定法により実施する。約 1 0 m g の乾燥ポリマーを室温から 3 6 0 まで、1 0 / 分の割合で加熱する。融解吸熱ピークに相当する温度をポリマーの初期融解温度として示す。ポリマーを 3 7 0 に維持し、その 1 5 分後に 1 0 / 分の割合で室温まで冷却する。結晶化発熱から対する面積を積分し、c a l / g で表されるその値を結晶化熱として示す。

40

【 0 0 4 2 】

粒子平均径をレーザー光拡散装置、特に、ブルックヘブン 2 0 3 0 A T モデル相関機器およびスペクトル - フィジック (S p e c t r a - P h i s i c s) による波長 5 1 4 . 5 n m のアルゴン・レーザー光源を備えた光子相関分光学に基づく装置により測定する。測定に付すべきラテックス試料を二度蒸留した水で適宜希釈し、0 . 2 μ m のミリポアフィルターで濾過する。散乱測定は室温および 9 0 ° 角で実施する。ラテックス粒子径を集積法により得る。

50

【 0 0 4 3 】

当業者には周知のことであるが、P C Sは流体力学上の平均直径推定値を与える。ここで我々は「平均粒子直径」という用語を流体力学上の直径測定と関連づけられる最も広い意味で解釈する。それ故、我々は水相に分散したポリマー粒子が示し得る形または形態学に如何なる制限も付けない（丸型石状、桿状、回転楕円形など）。

【 0 0 4 4 】

反応容器から排出されたラテックスおよび超遠心により得られる上清液のポリマー含量は、150、1時間での重量減により推定される。詳しくは、約20グラムのラテックスをガラスビーカーに秤量し、加熱器に載せ、150で1時間乾燥する。ラテックスの乾燥含量を次式より得る。

10

乾燥% = (乾燥後重量 / ラテックス当初重量) × 100

【 0 0 4 5 】

さらに超遠心により分離した固形分のパーセントフラクションを測定するために、遠心前のラテックス乾燥含量に対する遠心後の上清乾燥含量を次式により標準化する。

分離固形分% = (1 - 上清乾燥分% / ラテックス乾燥分%) × 100

【 0 0 4 6 】

ポリマー熱安定性をパーキンエルマー7シリーズ装置により測定する。約10mgの乾燥ポリマーを室温から425まで、20 / 分の割合で加熱する。425に達したとき、温度を計器により自動的に安定化し、標品を2時間その温度に保持する。総パーセント減量を次いで記録し、ポリマー熱安定性の指標として用いる。この測定は窒素気流中で実施する。

20

【 0 0 4 7 】

一次粒子の粒度分析により分布を見積もるために、該ラテックスをコントロール・セントリコンH401超遠心機により5000rpmで1時間遠心分離する。分離した上清を、上記同様に、減量によるポリマー含量の定量と一次粒子の平均直径測定に付す。例4～7においては、さらに上清を10,000rpm、1時間の超遠心分離に付し、減量によるポリマー含量と一次粒子の平均直径を再度測定する。

【 0 0 4 8 】

例1～9で使用する界面活性剤は以下のものである。

$C_1C_3F_6O(C_3F_6O)_nCF_2COOH$ (I)

30

(ただし、式中nは0～6の範囲である)

非反応性末端でのフッ素化相の例は、

$R_fO(C_3F_6O)_n(CFXO)_mR'_f$ (II)

(ただし、式中n'およびm'は各例に示した平均分子量を与えるような整数であり、X = F、CF₃であり、R_fおよびR'_fは互いに同一もしくは異なって、炭素原子1～3のペルフルオロアルキルである)

【 0 0 4 9 】

例1(実施例)

ガラスビーカーに、酸滴定による分子量が530に等しい(I)の構造を有する酸のアンモニウム塩5部、分子量約700で(II)型の構造を有するペルフルオロポリエーテル3部、および水8部を入れる。得られる分散体は2～46の温度範囲で完全に澄清である。

40

【 0 0 5 0 】

ペルフルオロポリエーテル3.3ml / リットルに相当する前記分散体100グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある5リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水3リットルに加える。オートクレーブを攪拌下に維持し、テトラフルオロエチレン(TFE)を80の温度で20パール圧まで圧入する。この時点で、(NH₄)₂S₂O₈(APS)240mgに相当するAPS溶液100ccをオートクレーブに入れる。

【 0 0 5 1 】

反応容器内の圧力が0.5パール下がったときに、容器内を20パールの一定圧力に維持

50

するために、コンプレッサーによりT F Eを導入する。この間、反応容器内の温度は80に安定的に維持する。77分後、T F Eの導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂280 g / k gを含む水性分散体を得られるが、これはモノマーに対し界面活性剤の比が0.025に等しい値で達成したことである。

【0052】

レーザー光分散(L L S)により測定したポリマーの一次粒子径は52 nmに等しい結果となる。5,000 r p m、1時間の超遠心の後、総固形物の6.7重量%に相当する固形物量(粗製粒子)が分離され、上清相についてのL L S測定値は49 nmとなる。

【0053】

D S C分析は、331.3に等しい初期融点と、12.9 c a l / gに等価の結晶化熱を示す。本例が示すのは、ナノメーターサイズのP T F E粒子を得るために、界面活性剤とモノマーの最小比1.17を重視する必要のないことである。これは先行技術(米国特許第5,616,648号)の報告に相反することである。

【0054】

例2(実施例)

ペルフルオロポリエーテル6.6 m l / リットルに相当する例1のマイクロエマルジョン200グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある5リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水3リットルに加える。オートクレーブを攪拌下に維持し、T F Eを80の温度で20バール圧まで圧入する。この時点で、(N H₄)₂S₂O₈(A P S)240 m gに相当するA P S溶液100 c cをオートクレーブに入れる。

【0055】

反応容器内の圧力が0.5バール下がったときに、容器内を20バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーによりT F Eを導入する。この間、反応容器内の温度は80に安定的に維持する。48分後、T F Eの導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂280 g / k gを含む水性分散体を得られる。この場合には、界面活性剤/モノマーの比が0.05に等しい。

【0056】

レーザー光分散(L L S)により測定したポリマーの一次粒子径は53 nmに等しい結果となる。5,000 r p m、1時間の超遠心の後、総固形物の5.9重量%に相当する固形物量(粗製粒子)が分離され、上清相についてのL L S測定値は40 nmとなる。

【0057】

D S C分析によると、332.4に等しい初期融点と、12.4 c a l / gに等価の結晶化熱を示す。当該樹脂は425、2時間の間隔で0.25%に相当する重量減を示すが、これは非常に好適な熱安定性の指標である。

【0058】

例3(実施例)

ペルフルオロポリエーテル13.2 m l / リットルに相当する例1のマイクロエマルジョン400グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある5リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水3リットルに加える。オートクレーブを攪拌下に維持し、T F Eを80の温度で20バール圧まで圧入する。メトキシジオキソレン(M D O)3グラムおよびC₂H₆150 m m / H gをも反応容器中に導入する。この時点で、(N H₄)₂S₂O₈(A P S)240 m gに相当するA P S溶液100 c cをオートクレーブに入れる。

【0059】

反応容器内の圧力が0.5バール下がったときに、容器内を20バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーによりT F Eを導入する。この間、反応容器内の温度は80に安定的に維持する。42分後、T F Eの導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂155 g / k gを含む水性分散体を得られ、その界面活性剤/モノマー比は0.2に等しい。

【0060】

レーザー光分散(L L S)により測定したポリマーの一次粒子径は120 nmに等しい結

10

20

30

40

50

果となる。5,000rpm、1時間の超遠心の後、総固形物の0.9重量%に相当する固形物量（粗製粒子）が分離され、上清相についてのLLS測定値は34nmとなる。

【0061】

DSC分析は、328に等しい初期融点と、13.5cal/gに等価の結晶化熱を示す。当該樹脂は425、2時間の間隔で0.72%に相当する重量減を示すが、この値は例2のホモポリマーの値より低いとしても、非常に好適な熱安定性の指標である。

【0062】

例4（実施例）

ペルフルオロポリエーテル6.8ml/リットルに相当する例1のマイクロエマルジョン2130グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある50リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水30リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が52～54の範囲のパラフィン140グラムを予め導入しておく。 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SdM) 500mgに相当するSdM溶液500ccをオートクレーブに入れる。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFEを75の温度で20パール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 1500mgに相当するAPS溶液500ccをオートクレーブに入れる。

【0063】

反応容器内の圧力が0.5パール下がったときに、容器内を20パールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーによりTFEを導入する。この間、反応容器内の温度は0.2/分に相当する割合で85まで上昇させる。18分後、TFEの導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂225g/kgを含む水性分散体を得られる。その界面活性剤/モノマー比は0.07に等しい。

【0064】

レーザー光分散（LLS）により測定したポリマーの一次粒子径は108nmに等しい結果となる。5,000rpm、1時間の超遠心の後、総固形物の23.2重量%に相当する固形物量（粗製粒子）が分離され、上清相についてのLLS測定値は35nmとなる。該上清をさらに10,000rpmで1時間の遠心に付す。初期固形物の24重量%に相当する固形物量が分離され、上清相についてのLLS測定値は17nmとなる。

【0065】

例5（実施例）

ペルフルオロポリエーテル6.8ml/リットルに相当する例1のマイクロエマルジョン2130グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある50リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水30リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が52～54の範囲のパラフィン140グラムを予め導入しておく。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFEを80の温度で20パール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 2500mgに相当するAPS溶液500ccをオートクレーブに入れる。

【0066】

反応容器内の圧力が0.5パール下がったときに、容器内を20パールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーによりTFEを導入する。この間、反応容器内の温度は1.0/分に相当する割合で100まで上昇させる。25分後、TFEの導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂375g/kgを含む水性分散体を得られる。

【0067】

レーザー光分散（LLS）により測定したポリマーの一次粒子径は77nmに等しい結果となる。5,000rpm、1時間の超遠心の後、総固形物の24.7重量%に相当する固形物量（粗製粒子）が分離され、上清相についてのLLS測定値は50nmとなる。該上清をさらに10,000rpmで1時間の遠心に付す。初期固形物の19.2重量%に相当する固形物量が分離され、上清相についてのLLS測定値は46nmとなる。

【0068】

DSC分析は、331.0に等しい初期融解温度と、11.8cal/gに等価の結晶

10

20

30

40

50

化熱を示す。当該樹脂は 425 、2 時間の間隔で 0.115 % に相当する重量減を示すが、この値は非常に好適な熱安定性の指標である。

【0069】

例 6 (実施例)

ガラスビーカーに、酸滴定による分子量が 530 に等しい (I) の構造を有する酸のアンモニウム塩 5 部、分子量約 440 で (II) 型の構造を有するペルフルオロポリエーテル 3 部、および水 8 部を入れる。得られる分散体は 2 ~ 42 の温度範囲で完全に澄明である。

【0070】

適切に脱気した水 30 リットルを 50 リットル容量の反応容器に導入する。該反応容器には、さらに 52 ~ 54 の範囲に軟化点をもつパラフィン 140 グラムを予め導入しておく。オートクレーブを攪拌下に 10 分間維持し、次いで、20 バールに加圧して、80 まで加熱する。この時点で、ペルフルオロポリエーテル 6.8 ml / リットルに相当する前記マイクロエマルジョン 2130 グラムを反応容器に入れる。次いで、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 1500 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに入れる。

【0071】

反応容器内の圧力が 0.5 バール下がったときに、容器内を 20 バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 1.0 / 分に相当する割合で 100 まで上昇させる。15 分後、TFE の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 245 g / kg を含む水性分散体を得られる。

【0072】

レーザー光分散 (LLS) により測定したポリマーの一次粒子径は 71 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総固形物の 10.7 重量% に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての LLS 測定値は 51 nm となる。該上清をさらに 10,000 rpm で 1 時間の遠心に付す。初期固形物の 38.5 重量% に相当する固形物量が分離され、上清相についての LLS 測定値は 37 nm となる。

【0073】

当該樹脂は 425 、2 時間の間隔で 0.096 % に相当する重量減を示すが、この値は非常に好適な熱安定性の指標である。本例は分子量 500 未満のペルフルオロポリエーテルが如何に不安定であることを示している。

【0074】

例 7 (比較例)

ペルフルオロポリエーテル 0.44 ml / リットルに相当する例 1 のマイクロエマルジョン 140 グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある 50 リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水 30 リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が 52 ~ 54 の範囲のパラフィン 140 グラムを予め導入しておく。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFE を 80 の温度で 20 バール圧まで圧入する。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 2500 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに送入する。

【0075】

反応容器内の圧力が 0.5 バール下がったときに、容器内を 20 バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 1.0 / 分に相当する割合で 100 まで上昇させる。25 分後、TFE の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 250 g / kg を含む水性分散体を得られる。

【0076】

レーザー光分散 (LLS) により測定したポリマーの一次粒子径は 90 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総固形物の 31 重量% に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての LLS 測定値は 69 nm となる。該上清

10

20

30

40

50

をさらに 10,000 rpm で 1 時間の遠心に付す。初期固形物の 68.8 重量%に相当する固形物量が分離され、上清相（この時点で固形ポリマー約 0.2 %を含む）についての LLS 測定値は 84 nm となる。

【0077】

DSC 分析によると、331.1 に等しい初期融解温度と、12 cal/g に等価の結晶化熱を示す。本例が示すのは、米国特許第 4,864,006 号に示されたペルフルオロポリエーテル濃度では、本発明の粒度分布は得られないということである。

【0078】

例 8（比較例）

ガラスビーカーに、酸滴定による分子量が 545 に等しい（I）の構造を有する酸のアンモニウム塩 3 部、分子量 800 で（II）型の構造を有するペルフルオロポリエーテル 2 部、および水 5 部を入れる。得られる分散体は 30 ~ 60 の温度範囲で完全に澄明である。

【0079】

ペルフルオロポリエーテル 1.55 ml / リットルに相当する前記のマイクロエマルジョン 433 グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある 50 リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水 30 リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が 52 ~ 54 の範囲のパラフィン 140 グラムを予め導入しておく。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 220 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに入れる。

オートクレーブを攪拌下に維持し、TFE を 55 の温度で 20 パール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SdM) 380 mg に相当する SdM 溶液 500 cc をオートクレーブに送入する。

【0080】

反応容器内の圧力が 0.5 パール下がったときに、容器内を 20 パールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 0.75 / 分に相当する割合で 100 まで上昇させる。45 分後、TFE の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 250 g / kg を含む水性分散体が得られる。

【0081】

レーザー光分散（LLS）により測定したポリマーの一次粒子径は 115 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総量の 44.5 重量%に相当する固形物量（粗製粒子）が分離され、上清相についての LLS 測定値は 88 nm となる。

【0082】

DSC 分析によると、334.1 に等しい初期融解温度と、10.1 cal/g に等価の結晶化熱を示す。本例が示すのは、米国特許第 4,864,006 号に示されたペルフルオロポリエーテル濃度では、本発明の粒度分布は得られないということである。

【0083】

例 9（比較例）

ペルフルオロポリエーテル 0.65 ml / リットルに相当する例 1 のマイクロエマルジョン 200 グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある 50 リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水 30 リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が 52 ~ 54 の範囲のパラフィン 140 グラムを予め導入しておく。

【0084】

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 1600 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに送入する。ペルフルオロメチルビニルエーテル 54 g をオートクレーブに導入する。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFE を 30 の温度で 20 パール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SdM) 480 mg に相当する SdM 溶液 500 cc をオートクレーブに送入する。

【0085】

反応容器内の圧力が 0.5 パール下がったときに、容器内を 20 パールの一定圧力に維持

10

20

30

40

50

するために、コンプレッサーにより T F E を導入する。この間、反応容器内の温度は 0 . 7 5 / 分に相当する割合で 6 0 まで上昇させる。3 6 分後、T F E の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 1 9 0 g / k g を含む水性分散体を得られる。

【 0 0 8 6 】

レーザー光分散 (L L S) により測定したポリマーの一次粒子径は 8 3 n m に等しい結果となる。5 , 0 0 0 r p m、1 時間の超遠心の後、総量の 3 0 . 3 重量 % に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての L L S 測定値は 7 9 n m となる。

【 0 0 8 7 】

本例が示すのもまた、米国特許第 4 , 8 6 4 , 0 0 6 号に示されたペルフルオロポリエー

10

テル濃度では、本発明の粒度分布は得られないということである。

【 0 0 8 8 】

【 表 1 】

	PFPE量 (ml/l)	分子量 PFPE	界面活性剤/ モノマー	平均粒子径 LLS (nm)	5,000 rpm		10,000 rpm	
					溶液 %	Φ_p nm	溶液 %	Φ_p nm
例1 (実施例)	3.3	700	0.025	52	6.7	49	—	—
例2 (実施例)	6.6	700	0.05	53	5.9	40	—	—
例3 (実施例)	13.2	700	0.2	120	0.9	34	—	—
例4 (実施例)	6.8	700	0.07	108	23.2	35	24	17
例5 (実施例)	6.8	700	0.04	77	24.7	50	19.2	46
例6 (実施例)	6.8	440	0.07	71	10.7	51	38.5	37
例7 (比較例)	0.44	700	0.005	90	31	69	68.8	84
例8 (比較例)	1.55	800	0.014	115	44.5	88	—	—
例9 (比較例)	0.65	700	0.008	83	30.3	79	—	—

【0089】

ペルフルオロポリエーテル10.1ml/リットルに相当する例1のマイクロエマルジョン3175グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある50リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水30リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が52～54の範囲のパラフィン140グラムを予め導入しておく。また、反応容器には900mbarの C_2H_6 を導入する。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFEを88で20バール圧まで圧入する。この時点で、 $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS)5000mgに相当するAP

10

20

30

40

50

S 溶液 500 cc をオートクレーブに入れる。

【0090】

反応容器内の圧力が 0.5 バール下がったときに、容器内を 20 バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 0.67 / 分に相当する割合で 100 まで上昇させ、1 リットル当たり APS を 2 グラム含有する脱塩水 100 cc を 8 ml / 分で注入する。14 分後、TFE の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 203 g / kg を含む水性分散体を得られる。界面活性剤 / モノマー比は 0.13 に等しい。

【0091】

レーザー光分散 (LLS) により測定したポリマーの一次粒子径は 23 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総量の 1 重量% に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての LLS 測定値は 12.6 nm となる。

10

【0092】

DSC 分析によると、325 に等しい初期融解温度と、17.3 cal / g に等価の結晶化熱を示す。

【0093】

例 11 (実施例)

ペルフルオロポリエーテル 5.7 ml / リットルに相当する例 1 のマイクロエマルジョン 1800 グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある 50 リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水 30 リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が 52 ~ 54 の範囲のパラフィン 140 グラムを予め導入しておく。また、反応容器にはペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 100 グラムを導入する。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFE を 82 で 20 バール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 2000 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに入れる。

20

【0094】

反応容器内の圧力が 0.5 バール下がったときに、容器内を 20 バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 0.4 / 分に相当する割合で 100 まで上昇させる。20 分後、TFE の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 272 g / kg を含む水性分散体を得られる。界面活性剤 / モノマー比は 0.047 に等しい。

30

【0095】

レーザー光分散 (LLS) により測定したポリマーの一次粒子径は 35 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総量の 1.9 重量% に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての LLS 測定値は 30 nm となる。

【0096】

DSC 分析によると、327.4 に等しい初期融解温度と、8.2 cal / g に等価の結晶化熱を示す。

【0097】

例 12 (実施例)

ペルフルオロポリエーテル 8.1 ml / リットルに相当する例 1 のマイクロエマルジョン 2540 グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある 50 リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水 30 リットルに加える。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFE を 82 で 20 バール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 2500 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに入れる。

40

【0098】

反応容器内の圧力が 0.5 バール下がったときに、容器内を 20 バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 0.4 / 分に相当する割合で 90 まで上昇させる。35 分後、TFE の導入を止める。圧力が 7.5 バールに低下するまで反応を継続し、その後、 C_2H_4 250 グラムをオートクレーブに入れ、圧力を 15 バールまで上昇させる。圧力が 12.5 バールに低下するまで

50

反応を継続し、その後、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 252 g / kg を含む水性分散体を得られる。界面活性剤 / モノマー比は 0.072 に等しい。

【0099】

レーザー光分散 (LLS) により測定したポリマーの一次粒子径は 52 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総固形物の 4.4 重量 % に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての LLS 測定値は 32 nm となる。

【0100】

例 13 (実施例)

ガラスビーカーに、酸滴定による分子量が 530 に等しい (I) の構造を有する酸のアンモニウム塩 27.5 部、分子量約 700 で (II) 型の構造を有するペルフルオロポリエーテル中ペルフルオロジオキソールと TFE との無定型コポリマーの 0.5 wt % 溶液 7.5 部、および水 65 部を入れる。得られる分散体は 17 ~ 33 の温度範囲で完全に澄明である。

10

【0101】

ペルフルオロポリエーテル 3.6 ml / リットルに相当する前記マイクロエマルジョン 2540 グラムを、攪拌装置を備え、予め減圧下にある 50 リットル容量オートクレーブ中の適宜脱気した水 30 リットルに加える。反応容器にはさらに軟化点が 52 ~ 54 の範囲のパラフィン 140 グラムを予め導入しておく。また、反応容器にはペルフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) 125 グラムを導入する。オートクレーブを攪拌下に維持し、TFE を 82 で 20 バール圧まで圧入する。この時点で、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 2000 mg に相当する APS 溶液 500 cc をオートクレーブに入れる。

20

【0102】

反応容器内の圧力が 0.5 バール下がったときに、容器内を 20 バールの一定圧力に維持するために、コンプレッサーにより TFE を導入する。この間、反応容器内の温度は 0.4 / 分に相当する割合で 90 まで上昇させる。30 分後、TFE の導入を止め、反応容器を排出して、冷却する。ポリマー樹脂 286 g / kg を含む水性分散体を得られる。界面活性剤 / モノマー比は 0.058 に等しい。

【0103】

レーザー光分散 (LLS) により測定したポリマーの一次粒子径は 40 nm に等しい結果となる。5,000 rpm、1 時間の超遠心の後、総固形物の 3.5 重量 % に相当する固形物量 (粗製粒子) が分離され、上清相についての LLS 測定値は 25 nm となる。

30

【0104】

DSC 分析は、326.5 に等しい初期融解温度と、6.5 cal / g に等価の結晶化熱を示す。

フロントページの続き

(74)代理人 100100479

弁理士 竹内 三喜夫

(72)発明者 マルケーゼ, エンリーコ

イタリア国 アスティ クアルト インフェリオレ ストラータ ソットリパ 297/ア

(72)発明者 カベリョウコ, ヴァレリー

イタリア国 アレッサンドリア ラルゴ カターニア 8

(72)発明者 コライアナ, パスクア

イタリア国 ミラノ ヴィア ルイジ ヴァラニーニ 29/チ

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭63-008406(JP, A)

特表平10-503549(JP, A)

特表平10-512303(JP, A)

特表平10-512304(JP, A)

特開平06-329706(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)