

【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19年1月18日(2007.1.18)

【公表番号】特表2006-509072(P2006-509072A)

【公表日】平成18年3月16日(2006.3.16)

【年通号数】公開・登録公報2006-011

【出願番号】特願2004-557288(P2004-557288)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/18 (2006.01)

C 0 8 F 2/38 (2006.01)

C 0 8 F 14/00 (2006.01)

C 0 8 J 3/12 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 9 D 11/00 (2006.01)

C 0 8 L 27/18 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/18

C 0 8 F 2/38

C 0 8 F 14/00 5 1 0

C 0 8 J 3/12 C E W A

C 0 8 L 101/00

C 0 9 D 11/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 27:18

【手続補正書】

【提出日】平成18年11月20日(2006.11.20)

【手続補正1】

【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】

懸濁重合方法により低分子量の粒状ポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの製造方法であって、水性媒体、フリーラジカル開始剤、およびテロゲンを含む攪拌型反応容器内で加圧してテトラフルオロエチレンを重合する工程と、重合する間、前記反応容器の内容物を十分に攪拌してポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンを凝固させる工程と、約 1×10^6 Pa・S未満の溶融粘度を有する前記粒状ポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンを前記反応容器から直接分離する工程と、を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

約 1×10^6 Pa・S未満の溶融粘度、約 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積、3重量ppm以下の抽出可能なフッ化物レベル、約5以下の多分散度指数を有する低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末であって、前記低分子量粉末の粒子が、約2～約40マイクロメートルの重量平均粒径を有し、前記粉末が約1マイクロメートル未満の粒径を有する粒子を実質的に含有しないことを特徴とする低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0056
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0056】

【表 1】

表1 (続き)

実施例 の番号	H ₂ O 相中の ポリマー	ポリマーの 溶融粘度	SSA	粒度平均 D90/D10		～未満の 粒子が 存在せず	～超の 粒子が 存在せず	DSC 融点
	%	Pa·S	m ² /g	μm	-----	μm	μm	°C
1	1.10	7.1X10 ³	3.58	24.9	5.37	6	125	
2	1.09	3.8X10 ⁴	4.24	21.7	6.03	6	148	
3	0.44	1.3X10 ⁵	4.35	36.7	6.34	7	296	327/329
4	0.65	7.9X10 ³	-	25.0	6.30	6	148	327/329
5	5.47	2.0X10 ³	4.99	12.7	6.38	3	105	327/328
6	0.24	2.1X10 ³	3.35	18.9	7.97	3	176	
7	0.48	3.6X10 ³	2.95	22.3	7.44	4	176	
8*	-	2.4X10 ⁴	-	32.8	6.39	6	176	
9**	-	9.1X10 ²	4.01	17.7	6.58	3	105	
10****	0.22	NA	4.49	830	2.69	192	1535	332/330
11****	0.12	NA	4.40	649	2.93	161	1535	331/331

†C8 界面活性剤はペルフルオロオクタン酸である。

* PFBE をこの重合に添加する。プレチャージに 12.3 グラムを添加し、その後に、重合の間 93 分間、0.145 グラム/分を絶えず添加する。

** PPVE をこの重合に添加する。プレチャージに 24.5 グラムを添加し、その後に、重合の間 64 分間、0.23 グラム/分を絶えず添加する。

*** 反応時間が 2 つの値として表される。第 1 の値は、TFE の添加によって維持された、1.83MPa(250psig)における反応時間であり、第 2 の値は、TFE の添加を止めた後の時間であり、脱気するまで(反応を継続させながら)圧力を低下させる。表の隣の欄は、反応器が脱気する前の終圧を記載する。

**** マイクロテック(Microtrac)モデル SRA200 アナライザで乾燥粉末として分析された粒度

なお、本発明の好ましい態様には以下のものが含まれる。

1. 懸濁重合方法により低分子量の粒状ポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの製造方法であって、水性媒体、フリーラジカル開始剤、およびテロゲンを含む攪拌型反応容器内で加圧してテトラフルオロエチレンを重合する工程と、重合する間、前記反応容器の内容物を十分に攪拌してポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンを凝固させる工程と、約 1×10^6 Pa・S 未満の熔融粘度を有する前記粒状ポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンを前記反応容器から直接分離する工程と、を含むことを特徴とする方法。
2. 前記反応容器の前記内容物の攪拌が、前記低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの 90 重量% より多くを凝固させるために十分であることを特徴とする 1 に記載の方法。
3. 前記反応容器の前記内容物の攪拌が、前記低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの 95 重量% より多くを凝固させるために十分であることを特徴とする 1 に記載の方法。
4. 前記反応容器の前記内容物の攪拌が、前記低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの 98 重量% より多くを凝固させるために十分であることを特徴とする 1 に記載の方法。
5. 前記反応容器の前記内容物が界面活性剤を本質的に含有しないことを特徴とする 1 に記載の方法。
6. 単離する前に前記反応容器の前記内容物が、15% より多いポリマー固形分レベルを有することを特徴とする 1 に記載の方法。
7. 単離する前に前記反応容器の前記内容物が、20% より多いポリマー固形分レベルを有することを特徴とする 1 に記載の方法。
8. 前記低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンが、照射を用いずに製造されることを特徴とする 1 に記載の方法。
9. 前記テロゲンが、フッ素を含有しない有機化合物を含むことを特徴とする 1 に記載の方法。
10. 前記テロゲンが、1～6 個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素および 1～6 個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロクロカーボンからなる群から選択されることを特徴とする 1 に記載の方法。
11. 前記テロゲンが、1～6 個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素であることを特徴とする 10 に記載の方法。
12. 前記重合工程が、テトラフルオロエチレンおよびテロゲンを含むプレチャージを前記反応容器内に提供する工程と、前記重合工程が進むにつれて追加のテトラフルオロエチレンを前記反応容器に導入する工程とによって行われ、前記テロゲンが、前記プレチャージ中に存在するテトラフルオロエチレンおよびテロゲンの合計量に基づいて約 0.5 モル%～約 20 モル%の濃度で存在することを特徴とする 1 に記載の方法。
13. 前記重合工程が、テトラフルオロエチレンおよびテロゲンを含むプレチャージを前記反応容器内に提供する工程と、前記重合工程が進むにつれて追加のテトラフルオロエチレンを前記反応容器に導入する工程とによって行われ、前記テロゲンが、前記プレチャージ中に存在するテトラフルオロエチレンおよびテロゲンの合計量に基づいて約 0.5 モル%～約 10 モル%の濃度で存在することを特徴とする、1 に記載の方法。
14. 前記重合工程が、テトラフルオロエチレンおよびテロゲンを含むプレチャージを前記反応容器内に提供する工程と、前記重合工程が進むにつれて追加のテトラフルオロエチレンを前記反応容器に導入する工程とによって行われ、前記テロゲンが、前記プレチャージ中に存在するテトラフルオロエチレンおよびテロゲンの合計量に基づいて約 0.5 モル%～約 5 モル%の濃度で存在することを特徴とする 1 に記載の方法。
15. 前記ポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンが約 1×10^2 Pa・S～約 1×10^6 Pa・S の範囲の熔融粘度を有することを特徴とする 1 に記載の方法。
16. 前記粒状ポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンを粉

碎する工程をさらに含むことを特徴とする 1 に記載の方法。

17. 1 に記載された方法によって製造されたポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの低分子量粉末。

18. 16 に記載された方法によって製造されたポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの低分子量粉末。

19. 約 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

20. 約 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

21. 約 $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

22. 約 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ～約 $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

23. 前記低分子量粉末の粒子が、約 2 ～約 40 マイクロメートルの重量平均粒径を有し、前記粉末が約 1 マイクロメートル未満の粒径を有する粒子を実質的に含有しないことを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

24. 前記粒子が約 2 ～約 10 の D90 / D10 粒径分布比を有することを特徴とする 23 に記載の低分子量粉末。

25. 3 重量 ppm 以下の抽出可能なフッ化物レベルを有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

26. 1 重量 ppm 以下の抽出可能なフッ化物レベルを有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

27. 約 5 以下の多分散度指数を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

28. 約 4.5 以下の多分散度指数を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

29. 約 4 以下の多分散度指数を有することを特徴とする 17 に記載の低分子量粉末。

30. 1 に記載の方法によって製造されたポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの低分子量粉末を含むことを特徴とするインク組成物への添加剤。

31. 1 に記載の方法によって製造されたポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの低分子量粉末を含むことを特徴とするプラスチック組成物への添加剤。

32. 約 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 未満の溶融粘度、約 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積、3 重量 ppm 以下の抽出可能なフッ化物レベル、約 5 以下の多分散度指数を有する低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末であって、前記低分子量粉末の粒子が、約 2 ～約 40 マイクロメートルの重量平均粒径を有し、前記粉末が約 1 マイクロメートル未満の粒径を有する粒子を実質的に含有しないことを特徴とする低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

33. 前記粒子が約 2 ～約 10 の D90 / D10 粒径分布比を有することを特徴とする 34 に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

34. 前記溶融粘度が約 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ ～約 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ の範囲であることを特徴とする 34 に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

35. 前記抽出可能なフッ化物レベルが 1 重量 ppm 以下であることを特徴とする 34 に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

36. 前記比表面積が約 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることを特徴とする 34 に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

37. 前記多分散度指数が約 5.0 以下であることを特徴とする 34 に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

38. 前記多分散度指数が約4.5以下であることを特徴とする34に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

39. 前記多分散度指数が約4.0以下であることを特徴とする34に記載の低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレン粉末。

40. 34に記載のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの低分子量粉末を含むことを特徴とするインク組成物への添加剤。

41. 34に記載のポリテトラフルオロエチレンまたは改質ポリテトラフルオロエチレンの低分子量粉末を含むことを特徴とするプラスチック組成物への添加剤。