

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5598332号
(P5598332)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014.8.22)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 3/12 (2006.01) C O 8 J 3/12 C E W Z

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-544014 (P2010-544014)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成21年12月15日(2009.12.15)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/070922	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開番号	W02010/073940	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(87) 国際公開日	平成22年7月1日(2010.7.1)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
審査請求日	平成24年8月8日(2012.8.8)	(72) 発明者	斎藤 貢 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-325358 (P2008-325358)		
(32) 優先日	平成20年12月22日(2008.12.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリマー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程(i)~(ii)を有することを特徴とする、含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

(i) 含フッ素ポリマー(A)が溶媒(B)に溶解または分散した含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液を調製する工程であり、下記条件(i-1)~(i-2)を満足する。

(i-1) 前記溶媒(B)が、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%超となる良溶媒(B2)を含む。

(i-2) 前記溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が、50~1200%である。 10

(ii) 含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液と溶媒(C)とを混合して、含フッ素ポリマー(A)を凝集させ、含フッ素ポリマー(A)粒子を形成する工程であり、下記条件(ii-1)~(ii-4)を満足する。

(ii-1) 前記溶媒(C)が、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%以下となる貧溶媒(C1)を含む。

(ii-2) 前記溶媒(B)と前記溶媒(C)との混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が、0~100%である。

(ii-3) 前記溶媒(C)の質量(W_C)と、前記溶媒(B)の質量(W_B)との比(W_C/W_B)が、1~5である。 20

(i i - 4) 前記混合溶媒 (B C) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度 ($S_{B C}$) と、前記溶媒 (B) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度 (S_B) との比 ($S_{B C} / S_B$) が、0.5 以下である。

【請求項 2】

前記溶媒 (B) が、含フッ素ポリマー (A) の膨潤度が 50 % 以下となる貧溶媒 (B 1) をさらに含む、請求項 1 に記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記貧溶媒 (B 1) が、ハイドロフルオロエーテルおよびハイドロフルオロカーボンから選ばれる少なくとも 1 種以上である、請求項 2 に記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

10

【請求項 4】

前記貧溶媒 (B 1) が、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ である、請求項 2 に記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒 (B) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度が、100 ~ 800 % である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記溶媒 (B C) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度が、0 ~ 90 % である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 7】

20

前記良溶媒 (B 2) が、ハイドロフルオロカーボンである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記良溶媒 (B 2) が、 $C_6F_{13}H$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記貧溶媒 (C 1) が、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロカーボンおよびメタノールから選ばれる少なくとも 1 種以上である、1 ~ 8 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 10】

30

前記貧溶媒 (C 1) が、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 11】

前記含フッ素ポリマー (A) が、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーである、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記工程 (i i) において含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液と溶媒 (C) とを混合する直前の、含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液の温度が、35 ~ 60 の範囲内である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 13】

40

前記含フッ素ポリマー粒子は、38 μm 以下の粒子の割合が 5 質量 % 以下である、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の含フッ素ポリマー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素ポリマー粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

含フッ素ポリマーは、種々の優れた特性を有することから、広範囲の用途に用いられている。たとえば、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーは、隔膜 (

50

アルカリ電解用、電気透析用、各種有機電解合成用等。)、固体電解質膜(燃料電池用、オゾン発生電解用、水電解用等。)、高分子触媒(有機合成用、重合用等。)、他の膜材料(除湿装置用、加湿装置用等。)等に用いられている。

【0003】

過去においては、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーは、クロロフルオロカーボン(トリクロロトリフルオロエタン等。)中で溶液重合法により製造されていた。また、溶液重合法によって得られた溶液から前記ポリマーを凝集して、ポリマー粒子を得る際にも、凝集用溶媒としてクロロフルオロカーボン(トリクロロフルオロメタン等。)が用いられていた。

【0004】

しかし、近年、クロロフルオロカーボンの使用が制限されるようになったため、下記のような代替溶媒への変更が進められている。

(1)溶液重合法に用いる溶媒として特定のハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンまたはフルオロカーボンを用い、凝集用溶媒として、ハイドロフルオロエーテル化合物を用いる、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーの製造方法(特許文献1)。

(2)重合用溶媒として特定のヒドロフルオロアルキルエーテルを用い、凝集用溶媒として、水を用いる、含フッ素ポリマー粒子の製造方法(特許文献2)。

【0005】

しかし、(1)の方法にて、ハイドロフルオロエーテル化合物を用いて前記ポリマーを凝集して、ポリマー粒子を得た場合、微小な粒子が多量に生成するため、ろ過によるポリマー粒子の分離および未反応モノマーの回収が困難になる。

また、(2)の方法でも、微小な粒子が多量に生成するため、ろ過によるポリマー粒子の分離および未反応モノマーの回収が困難になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3791137号公報

【特許文献2】特許第4144463号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、微小な粒子の生成が十分に抑えられた含フッ素ポリマー粒子の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の含フッ素ポリマー粒子の製造方法は、下記工程(i)~(ii)を有することを特徴とする。

(i)含フッ素ポリマー(A)が溶媒(B)に溶解または分散した含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液を調製する工程であり、下記条件(i-1)~(i-2)を満足する。

(i-1)前記溶媒(B)が、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%超となる良溶媒(B2)を含む。

(i-2)前記溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が、50~1200%である。

(ii)含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液と溶媒(C)とを混合して、含フッ素ポリマー(A)を凝集させ、含フッ素ポリマー(A)粒子を形成する工程であり、下記条件(ii-1)~(ii-4)を満足する。

(ii-1)前記溶媒(C)が、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%以下となる貧溶媒(C1)を含む。

10

20

30

40

50

(i i - 2) 前記溶媒 (B) と前記溶媒 (C) との混合溶媒 (B C) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度が、 0 ~ 1 0 0 % である。

(i i - 3) 前記溶媒 (C) の質量 (W_C) と、前記溶媒 (B) の質量 (W_B) との比 (W_C / W_B) が、 1 ~ 5 である。

(i i - 4) 前記混合溶媒 (B C) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度 (S_{BC}) と、前記溶媒 (B) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度 (S_B) との比 (S_{BC} / S_B) が、 0 . 5 以下である。

【 0 0 0 9 】

前記溶媒 (B) は、含フッ素ポリマー (A) の膨潤度が 5 0 % 以下となる貧溶媒 (B 1) をさらに含むことが好ましい。

10

前記貧溶媒 (B 1) は、ハイドロフルオロエーテル (以下、 H F E と記す。) およびハイドロフルオロカーボン (以下、 H F C と記す。) から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

H F E は、 $C F_3 C H_2 O C F_2 C F_2 H$ であることが好ましい。

H F C は、 $C F_3 C H_2 C F_2 C H_3$ または $C H F_2 C H_2 C F_3$ であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記溶媒 (B) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度は、 1 0 0 ~ 8 0 0 % であることが好ましい。

前記溶媒 (B C) による含フッ素ポリマー (A) の膨潤度は、 0 ~ 9 0 % であることが好ましい。

20

前記良溶媒 (B 2) は、 H F C であることが好ましい。

H F C は、 $C_6 F_{13} H$ であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

前記貧溶媒 (C 1) は、 H F E および H F C から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

H F E は、 $C F_3 C H_2 O C F_2 C F_2 H$ であることが好ましい。

H F C は、 $C F_3 C H_2 C F_2 C H_3$ または $C H F_2 C H_2 C F_3$ であることが好ましい。

前記含フッ素ポリマー (A) は、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーであることが好ましい。

30

前記工程 (i i) において含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液と溶媒 (C) とを混合する直前の、含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液の温度は、 3 5 ~ 6 0 の範囲内であることが好ましい。

前記含フッ素ポリマー粒子は、 3 8 μm 以下の粒子の割合が 5 質量 % 以下であることが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明の含フッ素ポリマー粒子の製造方法によれば、微小な粒子の生成が十分に抑えられ、ろ過による含フッ素ポリマー粒子の分離、回収および未反応モノマーの回収が容易となる。

40

また、微小な粒子の生成が十分に抑えられることから、遠心分離や、デカンテーションによる固液分離を行う際にも、容易に沈降させることができ、ポリマーの分離が、より容易になり、収納する際にも、取り扱いが容易になり、ポリマー粉末の人体吸引に対する安全性の向上にもつながる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

本明細書においては、式 (m 1) で表される化合物を化合物 (m 1) と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

また、ハイドロフルオロエーテル (H F E) とは、水素、フッ素、酸素、炭素だけから

50

なる化合物であり、ハイドロフルオロカーボン（HFC）とは、水素、フッ素、炭素だけからなる化合物である。

【0014】

<含フッ素ポリマー粒子の製造方法>

本発明の含フッ素ポリマー粒子の製造方法は、下記工程（i）～（iii）を有する。

（i）含フッ素ポリマー（A）が溶媒（B）に溶解または分散した含フッ素ポリマー（A）の溶液または分散液を調製する工程。

（ii）含フッ素ポリマー（A）の溶液または分散液と溶媒（C）とを混合して、含フッ素ポリマー（A）を凝集させ、含フッ素ポリマー（A）粒子を形成する工程。

（iii）必要に応じて、含フッ素ポリマー（A）粒子をろ過により分離、回収する工程。

10

【0015】

（工程（i））

工程（i）においては、下記条件（i-1）～（i-2）を満足する必要がある。

（i-1）溶媒（B）が、含フッ素ポリマー（A）の膨潤度が50%超となる良溶媒（B2）を含む。

（i-2）溶媒（B）による含フッ素ポリマー（A）の膨潤度が、50～1200%である。

【0016】

条件（i-1）：

溶媒（B）が良溶媒（B2）を含まない場合、前述の条件（i-2）を満足することが困難となる。

20

良溶媒（B2）としては、含フッ素ポリマー（A）がスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーである場合、 $C_4F_9C_2H_5$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $C_8F_{17}C_2H_5$ 、 $C_6F_{13}H$ 、 $HC_6F_{12}H$ 、 HC_4F_8H 、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 、 $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$ 、 $(CF_3)_2CFCFHCFHCF_3$ 等が挙げられ、入手の容易さ、コスト、沸点、分離回収の点から、 $C_6F_{13}H$ が好ましい。良溶媒（B2）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】

溶媒（B）は、前述の条件（i-2）を満足する範囲内において、含フッ素ポリマー（A）の膨潤度が50%以下となる貧溶媒（B1）を含むことが好ましい。溶媒（B）が貧溶媒（B1）を含む場合、工程（ii）にて含フッ素ポリマー（A）が凝集しやすくなり、適度な粒子径を有する含フッ素ポリマー（A）粒子を形成しやすい。

30

貧溶媒（B1）としては、含フッ素ポリマー（A）がスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーである場合、HFE、HFC、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。

【0018】

HFEとしては、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCH_3$ または $(CF_3)_2CFOCH_3$ が挙げられる。

40

HFCとしては、 $CHF_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ または $F_3C-C(F)=CH_2$ が挙げられる。

貧溶媒（B1）としては、HFEまたはHFCが好ましく、入手の容易さ、コスト、沸点、分離回収の点から、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ がより好ましい。貧溶媒（B1）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】

なお、含フッ素ポリマー（A）の溶液または分散液が、溶液重合、バルク重合、懸濁重合または乳化重合により得られた含フッ素ポリマー（A）を含む液をベースにしている場合、該液に含まれる未反応モノマーは、溶媒（B）に含めるものとする。

50

【0020】

条件(i-2)：

溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%未満では、工程(i)にて含フッ素ポリマー(A)が微細分散状に凝集してしまい、工程(ii)にて適度な粒子径を有する含フッ素ポリマー(A)粒子を形成しにくくなる。溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が1200%を超えると、工程(ii)にて含フッ素ポリマー(A)を凝集させるための溶媒(C)が多量に必要となり、場合によっては工程(ii)にて含フッ素ポリマー(A)の凝集が困難となる。

溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度は100~800%が好ましく、300~800%がより好ましい。

10

【0021】

含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液の調製方法：

含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液の調製方法としては、たとえば、下記の方法が挙げられる。

良溶媒(B2)を用いた溶液重合法により含フッ素ポリマー(A)を含む液を得た後、該液を貧溶媒(B1)および/または良溶媒(B2)を用いて、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50~1200%となるように希釈する方法。

該方法においては、溶媒(B)は、溶液重合法に用いた良溶媒(B2)と、希釈に用いた貧溶媒(B1)および/または良溶媒(B2)と未反応モノマーとの混合物となる。

【0022】

(工程(ii))

工程(ii)においては、下記条件(ii-1)~(ii-4)を満足する必要がある。

(ii-1) 溶媒(C)が、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%以下となる貧溶媒(C1)を含む。

(ii-2) 溶媒(B)と溶媒(C)との混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が、0~100%である。

(ii-3) 溶媒(C)の質量(W_C)と、溶媒(B)の質量(W_B)との比(W_C/W_B)が、1~5である。

(ii-4) 混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_{BC})と、溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_B)との比(S_{BC}/S_B)が、0.5以下である。

20

30

【0023】

条件(ii-1)：

溶媒(C)が貧溶媒(C1)を含まない場合、前述の条件(ii-2)を満足することが困難となる。

貧溶媒(C1)としては、含フッ素ポリマー(A)がスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーである場合、HFE、HFC、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。

40

【0024】

HFEとしては、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCH_3$ または $(CF_3)_2CFOCH_3$ が挙げられる。

HFCとしては、 $CHF_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ または $F_3C-C(F)=CH_2$ が挙げられる。

貧溶媒(C1)としては、HFE、HFCまたはメタノールが好ましく、入手の容易さ、コスト、沸点、分離回収の点から、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ またはメタノールがより好ましく、本発明の効果が十分に発揮される点から、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ が特に好ましい。貧溶媒(C1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

50

て用いてもよい。

【0025】

溶媒(C)は、前述の条件(ii-2)を満足する範囲内において、含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が50%超となる良溶媒(C2)を含んでいてもよい。

良溶媒(C2)としては、含フッ素ポリマー(A)がスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマーである場合、 $C_4F_9C_2H_5$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $C_8F_{17}C_2H_5$ 、 $C_6F_{13}H$ 、 $HC_6F_{12}H$ 、 HC_4F_8H 、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 、 $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$ 、 $(CF_3)_2CFCFHCFHCF_3$ 等が挙げられ、入手の容易さの点から、 $C_6F_{13}H$ が好ましい。良溶媒(C2)は、1種を単独

10

【0026】

条件(ii-2)：

混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度が100%を超えると、工程(ii)にて含フッ素ポリマー(A)の凝集が困難となる。含フッ素ポリマー(A)と親和性がない場合が0%で、0%であれば粒子はより形成されやすくなる。

混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度は、1~90%が好ましく、1~80%がより好ましい。

【0027】

条件(ii-3)：

溶媒(C)の質量(W_C)と、溶媒(B)の質量(W_B)との比(W_C/W_B)が1未満では、凝集用溶媒の量が少なすぎて、工程(ii)にて含フッ素ポリマー(A)が凝集しにくくなる。 W_C/W_B が5を超えると、含フッ素ポリマー(A)が短時間で急速に凝集するため、微小な粒子が生成しやすくなる。また、5を超えると、使用する溶媒(C)が多量となり、含フッ素ポリマー(A)に対する使用溶媒量としては、非効率的となり、工業的に難しくなる。

20

W_C/W_B は、1~3が好ましく、1~2がより好ましい。

【0028】

条件(ii-4)：

混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_{BC})と、溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_B)との比(S_{BC}/S_B)が0.5を超えると、溶媒(C)を加える前後での含フッ素ポリマー(A)の膨潤度の差が小さくなり、含フッ素ポリマー(A)が凝集しにくくなる。

30

S_{BC}/S_B は、0.4以下が好ましく、0~0.3がより好ましい。

【0029】

工程(ii)における温度の効果：

工程(ii)において、含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液と溶媒(C)とを混合する直前の含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液の温度を35~60の範囲内とすることが好ましい。温度を高くすることで、溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_B)を大きくすることができる。膨潤度(S_B)の温度による変化は、混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_{BC})の温度による変化より顕著なので、混合溶媒(BC)と溶媒(B)との膨潤度差を大きくすることができる。すなわち、混合溶媒(BC)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_{BC})と溶媒(B)による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度(S_B)との比(S_{BC}/S_B)を小さくすることで粒子形成がしやすくなり、 W_C/W_B を小さくすることができることから、溶媒(C)の使用量を少なくすることができる。また、温度を35以上とすることにより、含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液の粘度を低くすることができるため、反応器からの取り出しがより容易にすることができる。60以下とすることで、溶媒の蒸発口スを抑えることができる。含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液を均一化する過程で、密閉容器内等で60以上にすることもできる。短時間に均一化するには、温度はより高いほうが好ましい。溶媒(C)と混合する直前には上記のように、含フッ素ポリマー

40

50

(A)の溶液または分散液の温度を、35～60の範囲とすることが好ましい。

また、溶媒(B)中の貧溶媒(B1)と良溶媒(B2)との割合、未反応モノマーの割合を調整することにより、 $S_{B,C}/S_B$ を変えることができ、温度を調整する効果と同じ効果が期待できる。

【0030】

(工程(iii))

含フッ素ポリマー(A)粒子を含む液をろ過し、含フッ素ポリマー(A)粒子を分離、回収する。また、必要に応じて、ろ液から未反応モノマーを回収する。

ろ過方法としては、公知のろ過方法を用いればよい。

回収された含フッ素ポリマー(A)粒子は、必要に応じて、貧溶媒(C1)を用いて洗浄される。

10

回収された含フッ素ポリマー(A)粒子は、必要に応じて、公知の乾燥方法にて乾燥される。

【0031】

(膨潤度)

各溶媒による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度は、各溶媒と含フッ素ポリマー(A)とのなじみやすさの目安となる。良溶媒中では、含フッ素ポリマー(A)は良溶媒によって膨潤または溶解した状態で安定して存在する。該状態に貧溶媒が加わると、含フッ素ポリマー(A)となじんでいた良溶媒が減少し、膨潤状態にあった含フッ素ポリマー(A)は収縮しつつ寄り集まって凝集し、または、溶解状態にあった含フッ素ポリマー(A)は析出しつつ寄り集まって凝集する。

20

本発明においては、含フッ素ポリマー(A)の凝集前後の膨潤度をコントロールすることによって、微小な粒子が少ないろ過などの固液分離に適した含フッ素ポリマー(A)粒子を形成可能としている。

【0032】

各溶媒による含フッ素ポリマー(A)の膨潤度は、下記手順(I)～(IV)によって求める。

(I)工程(i)～(ii)における含フッ素ポリマー(A)と同一の含フッ素ポリマーを膜状にし、乾燥質量(W_{A1})を測定する。

(II)工程(i)～(ii)における貧溶媒(B1)、良溶媒(B2)、貧溶媒(C1)、良溶媒(C2)、溶媒(B)または混合溶媒(BC)と同一の溶媒または混合溶媒(以下、これらを模擬溶媒と記す。)に、膜状の含フッ素ポリマーを、工程(ii)において含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液と溶媒(C)とを混合する直前の、含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液の温度で16時間浸漬させる。

30

(III)膜状の含フッ素ポリマーを模擬溶媒から取り出し、すばやく模擬溶媒を拭き取った後、膜状の含フッ素ポリマーの質量(W_{A2})を測定する。

(IV)下式(1)から膨潤度を求める。

$$\text{膨潤度}(\%) = (W_{A2} - W_{A1}) / W_{A1} \times 100 \cdots (1)$$

【0033】

含フッ素ポリマー(A)と同一の含フッ素ポリマーとは、モノマーに由来する構成単位の種類、その組成比および分子量が同じであることを意味する。該含フッ素ポリマーは、たとえば、溶液重合法により得られた含フッ素ポリマー(A)の溶液の一部をサンプリングし、該溶液から含フッ素ポリマー(A)を回収することにより得られる。

40

貧溶媒(B1)、良溶媒(B2)、貧溶媒(C1)、溶媒(B)または混合溶媒(BC)と同一の模擬溶媒とは、溶媒の種類、その組成比が同じであることを意味する。

膜状の含フッ素ポリマーを浸漬させる溶媒または混合溶媒の量は、膜状の含フッ素ポリマーの量に対して過剰になるようにする。

【0034】

(含フッ素ポリマー(A))

含フッ素ポリマー(A)としては、フルオロオレフィン、フルオロビニルエーテル、重

50

合性二重結合基を有する含フッ素モノマーおよび脂肪族環構造を有する含フッ素モノマーからなる群から選ばれる1種以上に基づく重合単位を有する含フッ素重合体；含フッ素イオン交換樹脂等が挙げられ、本発明の効果が十分に発揮される点から、含フッ素イオン交換樹脂が好ましい。

含フッ素イオン交換樹脂としては、スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボンポリマー（エーテル性酸素原子を含んでもよい。）が好ましい。スルホン酸型官能基は、スルホン酸基、その塩、または、加水分解されてスルホン酸基となる基である。加水分解されてスルホン酸基となる基としては、 $-SO_2F$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-SO_2Br$ 等が挙げられる。

該パーフルオロカーボンポリマーとしては、下記ポリマー（F）が好ましい。

10

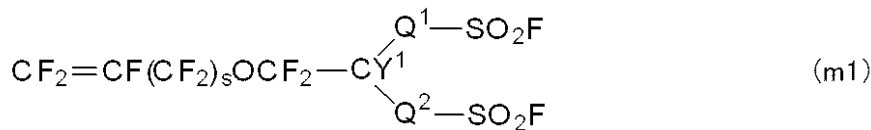
【0035】

（ポリマー（F））

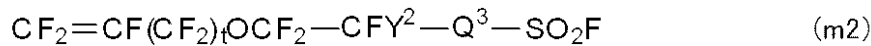
ポリマー（F）は、化合物（m1）および/または化合物（m2）、および必要に応じて他のモノマーを重合して得られる、 $-SO_2F$ 基を有するポリマーである。

【0036】

【化1】



20



【0037】

ただし、 Q^1 は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキレン基であり、 Q^2 は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキレン基であり、 Y^1 は、フッ素原子または1価のパーフルオロ有機基であり、 s は、0または1であり、

Q^3 は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキレン基であり、 Y^2 は、フッ素原子または1価のパーフルオロ有機基であり、 t は、0または1である。

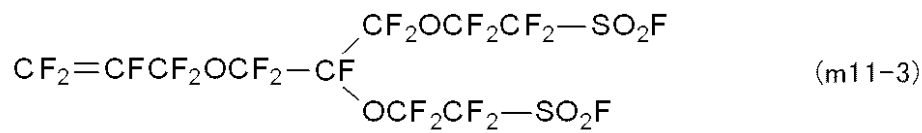
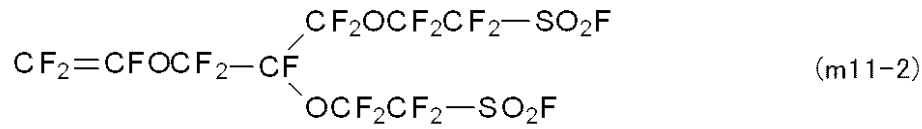
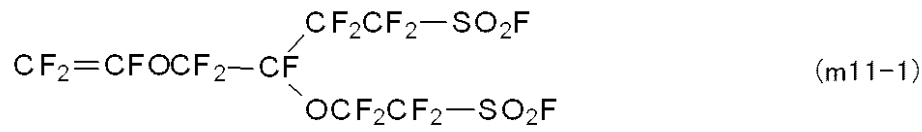
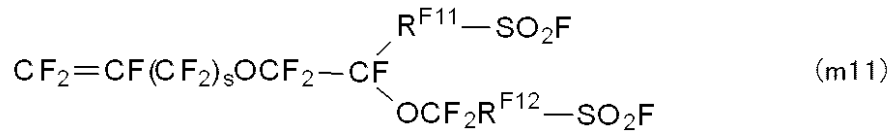
30

【0038】

化合物（m1）としては、化合物（m11）が好ましく、化合物（m11-1）、化合物（m11-2）または化合物（m11-3）がより好ましい。

【0039】

【化2】



10

20

【0040】

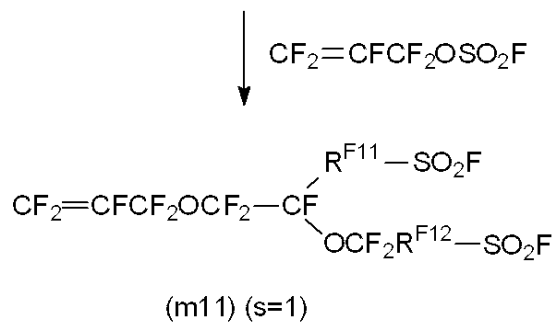
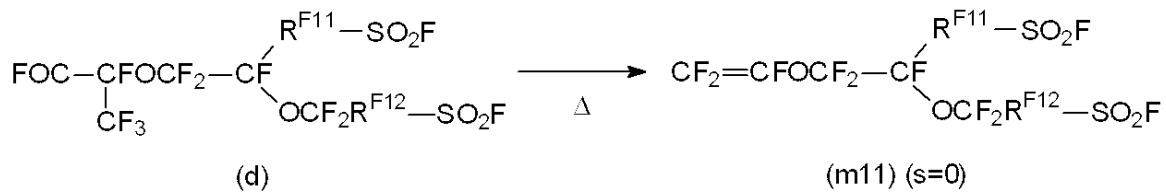
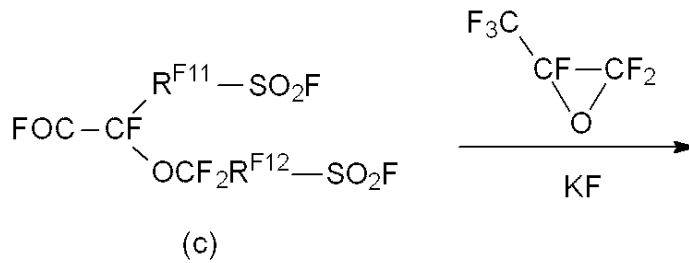
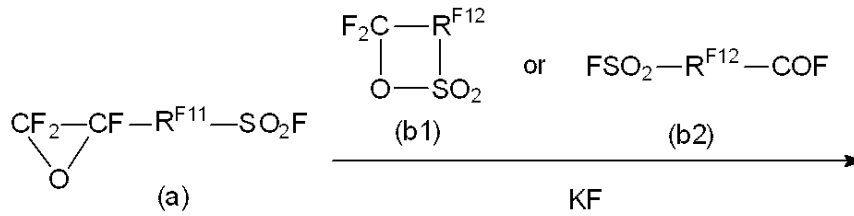
ただし、 $\text{R}^{\text{F}11}$ は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキレン基であり、 $\text{R}^{\text{F}12}$ は、炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキレン基である。

【0041】

化合物(m11)は、たとえば、下記合成ルートにより製造できる。

【0042】

【化3】

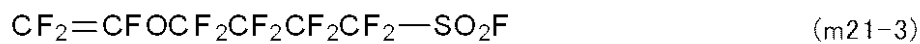
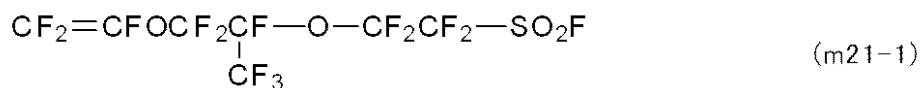
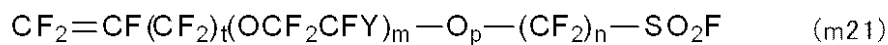


【0043】

化合物(m2)としては、化合物(m21)が好ましく、化合物(m21-1)、化合物(m21-2)、化合物(m21-3)または化合物(m21-4)がより好ましい。

【0044】

【化4】



10

20

30

40

50

【0045】

ただし、Yは、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、mは、0～3の整数であり、nは、1～12の整数であり、pは、0または1であり、かつ、 $m + p > 0$ である。

【0046】

化合物(m21)は、たとえば、D. J. Vaughan著, "Du Pont Innovation", 第43巻、第3号、1973年、p. 10に記載の方法、米国特許第4358412号明細書の実施例に記載の方法等、公知の合成方法により製造できる。

【0047】

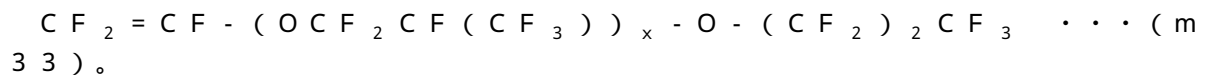
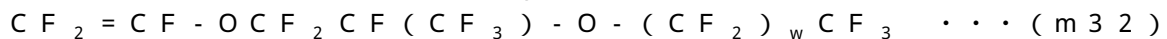
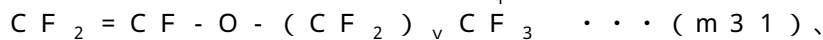
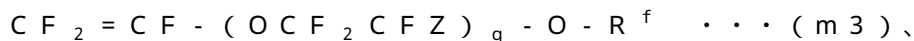
他のモノマーとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、パーフルオロ-オレフィン類(ヘキサフルオロプロピレン等。)、(パーフルオロアルキル)エチレン類((パーフルオロブチル)エチレン等。)、(パーフルオロアルキル)プロペン類(3-パーフルオロオクチル-1-プロペン等。)、パーフルオロビニルエーテル類(パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキルビニルエーテル等。))等が挙げられ、パーフルオロモノマーが好ましく、テトラフルオロエチレン(以下、TFEと記す。)がより好ましい。

10

【0048】

パーフルオロビニルエーテル類としては、化合物(m3)が好ましく、化合物(m31)、化合物(m32)または化合物(m33)がより好ましい。

20



ただし、Zは、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、 R^f は、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のパーフルオロアルキル基であり、qは、0～3の整数であり、vは、1～9の整数であり、wは、1～9の整数であり、xは、2または3である。

【0049】

重合法としては、溶液重合法、バルク重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法が挙げられ、溶液重合法が好ましい。

30

重合は、ラジカルが生起する条件で行われる。ラジカルを生起させる方法としては、紫外線、線、電子線等の放射線を照射する方法、ラジカル開始剤を添加する方法等が挙げられる。

【0050】

重合温度は、通常、10～150である。

ラジカル開始剤としては、ビス(フルオロアシル)パーオキシド類、ビス(クロロフルオロアシル)パーオキシド類、ジアルキルパーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、アゾ化合物類、過硫酸塩類等が挙げられる。不安定末端基が少ないポリマーFが得られる点から、ビス(フルオロアシル)パーオキシド類等のパーフルオロ化合物を用いてもよい。

40

【0051】

溶液重合法にて用いる溶媒としては、上述の良溶媒(B2)が好ましい。

溶液重合法においては、溶媒中にモノマー、ラジカル開始剤等を添加し、溶媒中にてラジカルを生起させてモノマーの重合を行う。モノマーの添加は、一括添加であってもよく、逐次添加であってもよく、連続添加であってもよい。

【0052】

工程(iii)の後、必要に応じて、回収されたポリマー(F)とフッ素ガスとを接触させ、ポリマー(F)の不安定末端基をフッ素化してもよい。

50

また、ポリマー（F）の $-SO_2F$ 基を、公知の方法によってスルホン酸基、スルホンイミド基、またはスルホンメチド基等に変換してもよい。

本発明において、含フッ素ポリマー（A）がスルホン酸基を有するパーフルオロカーボンポリマーである場合、該ポリマーのイオン交換容量は、 $0.5 \sim 3.0$ ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましく、 $0.8 \sim 2.7$ ミリ当量/g乾燥樹脂であることがより好ましい。

【0053】

以上説明した本発明の含フッ素ポリマー粒子の製造方法にあつては、含フッ素ポリマー（A）の凝集前の膨潤度を、条件（i-1）～（i-2）を満足するようにコントロールし、かつ含フッ素ポリマー（A）の凝集後の膨潤度を、条件（ii-1）～（ii-4）を満足するようにコントロールしているため、微小な粒子の生成が十分に抑えられる。その結果、ろ過等による含フッ素ポリマー粒子の分離、回収および未反応モノマーの回収が容易となる。

10

本発明の含フッ素ポリマー粒子の製造方法は、微小な粒子の生成を抑えることに効果がある。本発明で得られる含フッ素ポリマー粒子は、 $38 \mu m$ 以下の粒子の割合が5質量%以下であることが好ましい。

【実施例】

【0054】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。

20

例1～4は比較例であり、例5～20は実施例である。

【0055】

（TQ）

TQ（単位： ）は、ポリマー（F）の分子量および軟化温度の指標であり、長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、 $2.94 MPa$ の押し出し圧力の条件でポリマー（F）の溶融押し出しを行った際の押し出し量が $100 mm^3 / 秒$ となる温度である。

フローテスタCFT-500D（島津製作所社製）を用い、温度を変えてポリマー（F）の押し出し量を測定し、押し出し量が $100 mm^3 / 秒$ となるTQを求めた。

【0056】

（イオン交換容量）

30

ポリマー（F）の $-SO_2F$ 基を加水分解し、ついで酸型化してスルホン酸基に変換し、スルホン酸基を有するポリマー（H）を得た。

$0.35 N$ の水酸化ナトリウム溶液を用いて、 $60^\circ C$ で40時間かけてポリマー（H）を中和し、 $0.1 N$ の塩酸で未反応の水酸化ナトリウムを滴定することで、イオン交換容量を求めた。

【0057】

（ $38 \mu m$ 以下の粒子の割合）

工程（iii）における、ろ過直後のポリマー（F）粒子を、乾燥しない状態のまま一部サンプリングして、 $38 \mu m$ のふるいに入れ、ふるいを通過した粒子、ふるいに残った粒子を $80^\circ C$ で6時間乾燥して、通過した粒子の割合を測定した。

40

【0058】

（膨潤度）

（I）工程（iii）の後に乾燥して得られたポリマー（F）粒子を熱プレスして厚さ約 $100 \mu m$ のフィルムを得た。該フィルムから、 $20 mm \times 20 mm$ のサンプルを切り出し、乾燥質量（ W_{A1} ）を測定した。

（II）貧溶媒（B1）（下記化合物（s1-1））、良溶媒（B2）（下記化合物（s2-1））、貧溶媒（C1）（下記化合物（s1-1）または下記化合物（s1-2））、溶媒（B）（溶液重合法に用いた良溶媒（B2）と希釈に用いた良溶媒（B2）と未反応モノマーとの混合物、または、溶液重合法に用いた良溶媒（B2）と希釈に用いた良溶媒（B2）と希釈に用いた貧溶媒（B1）と未反応モノマーとの混合物）または混合溶

50

媒 (BC) と同一の模擬溶媒の約 50 g に、前記サンプルを、工程 (ii) において含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液と溶媒 (C) とを混合する直前の、含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液の温度で 16 時間浸漬させた。

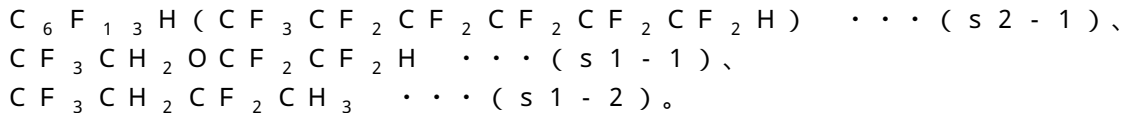
(III) サンプルを模擬溶媒から取り出し、すばやく模擬溶媒を拭き取った後、サンプルの質量 (W_{A2}) を測定した。

(IV) 下式 (1) から膨潤度を求めた。

$$\text{膨潤度 (\%)} = (W_{A2} - W_{A1}) / W_{A1} \times 100 \quad \dots (1)$$

【0059】

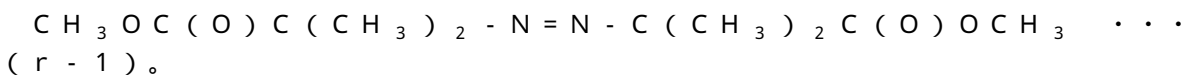
(溶媒)



10

【0060】

(ラジカル開始剤)



【0061】

[合成例 1]

内容積 230 mL のステンレス製オートクレーブに、化合物 (m21-1) の 49.3 g、化合物 (m11-2) の 84.03 g、良溶媒 (B2) として化合物 (s2-1) の 23.00 g、ラジカル開始剤として化合物 (r-1) の 15.4 mg、を仕込み、液体窒素による冷却下、充分脱気した。その後、66 に昇温して、TFE を系内に導入し、圧力を 1.03 MPaG に保持した。圧力を 1.03 MPaG の一定に維持して、6 時間経過後に、オートクレーブを冷却して、系内のガスをパージして反応を終了させ、ポリマー (F-1) を含む液を得た。得られたポリマーの組成および収量の実測値から、固形分濃度および反応終了後のポリマー (F-1) を含む液相の組成を算出した。結果を表 1 に示す。

20

【0062】

[合成例 2 ~ 3]

仕込み量、条件を表 1 に示すように変更した以外は、合成例 1 と同様にしてポリマー (F-2) を含む液およびポリマー (F-3) を含む液を得た。得られたポリマーの組成および収量の実測値から、固形分濃度および反応終了後のポリマー (F-2) および (F-3) を含む液相の組成を算出した。結果を表 1 に示す。

30

【0063】

[例 1]

工程 (i) :

合成例 1 で得られたポリマー (F-1) を含む液を良溶媒 (B2) である化合物 (s2-1) の 225 g で希釈して、ポリマー (F-1) の分散液を得た。分散液の調製は、温度調節温水槽にて、温度が 25 になるように加温しながら実施した。該分散液の分散媒である溶媒 (B) の組成および固形分濃度を表 2 に示す。

40

【0064】

工程 (ii) :

ポリマー (F-1) の分散液を貧溶媒 (C1) である化合物 (s1-1) の 371 g に加え、ポリマー (F-1) を凝集させ、ポリマー (F-1) 粒子を形成した。粒子を形成する際には、25 になるようにジャケット付攪拌槽にて凝集を行った。 W_C / W_B 、および含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液と溶媒 (C) とを混合する直前の、含フッ素ポリマー (A) の溶液または分散液の温度を表 3 に示す。

【0065】

工程 (iii) :

ポリマー (F-1) 粒子を含む液をろ過し、ろ過が終了する直前に一部サンプリングし

50

て、38 μm以下の粒子の割合を測定した。結果を表3に示す。

分離、回収されたポリマー(F-1)粒子を、貧溶媒(C1)である化合物(s1-1)に加え、攪拌した後、ろ過した。回収されたポリマー(F-1)粒子を80 で一晚減圧乾燥した。ポリマー収量は、サンプリングした分も合算して、19.5gであった。

ポリマー(F-1)粒子について、TQ、イオン交換容量、各模擬溶媒による膨潤率を測定した。結果を表1、表3に示す。

【0066】

〔例2~20〕

ポリマー(F)の種類、溶媒(B)の組成、溶媒(C)の種類ならびに量、および工程(ii)において含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液と溶媒(C)とを混合する直前の、含フッ素ポリマー(A)の溶液または分散液の温度を表2、表3に示すように変更した以外は、例1と同様にしてポリマー(F-1)~(F-3)粒子を得た。結果を表1~表3に示す。

【0067】

【表1】

			(F-1)	(F-2)	(F-3)
重合	仕込み	(m11-2) [g]	84.03	—	84.04
		(m21-1) [g]	49.37	69.00	49.36
		(s2-1) [g]	23.00	98.30	15.67
		(r-1) [mg]	15.4	33.5	22.5
	条件	温度 [°C]	66	70	66
		圧力 [MPaG]	1.03	0.79	1.13
		時間 [h]	6	6.2	4.5
	供給量	TFE [g]	10.51	21.12	11.05
	条件	時間 [h]	6	6.2	4.5
	重合後	固相	ポリマー収量 [g]	19.50	27.89
固形分濃度 [質量%]			11.79	15.26	13.05
液相		(m11-2) [g]	77.40	—	77.00
		(m21-1) [g]	47.01	62.23	46.75
		(s2-1) [g]	23.00	98.30	15.67
ポリマー物性	TQ [°C]		230	235	247
	イオン交換容量 [ミリ当量/g乾燥樹脂]		1.53	0.99	1.50
	膨潤度 (25°C)	(m11-2) [%]	450	100	300
		(m21-1) [%]	670	120	450
		(s2-1) [%]	1150	110	500
		(s1-1) [%]	36	12	30
		(s1-2) [%]	—	—	18

【0068】

【表 2】

工程 (i)	ポリマー(F)の分散液							
	ポリマー 種類	溶媒(B)					膨潤度 S _B [%]	固形分 濃度 [質量%]
		重合用 (B2)	希釈用 (B2)	希釈用 (B1)	未反応モノマー			
	(s2-1) [g]	(s2-1) [g]	(s1-1) [g]	(m11-2) [g]	(m21-1) [g]			
例1	(F-1)	23.00	225	—	77.40	47.01	1300	5
例2	(F-2)	98.30	186	190	—	62.23	40	5
例3	(F-3)	15.67	147	108	77.00	46.75	340	5
例4	(F-2)	98.30	375	—	—	62.23	115	5
例5	(F-3)	15.67	137	—	77.00	46.75	1100	7
例6	(F-2)	98.30	375	—	—	62.23	115	5
例7	(F-3)	15.67	174	81	77.00	46.75	380	5
例8	(F-3)	15.67	201	54	77.00	46.75	490	5
例9	(F-3)	15.67	201	54	77.00	46.75	490	5
例10	(F-3)	15.67	201	54	77.00	46.75	490	5
例11	(F-3)	15.67	137	—	77.00	46.75	1100	7
例12	(F-3)	15.67	242	14	77.00	46.75	900	5
例13	(F-2)	98.30	304	71	—	62.23	90	5
例14	(F-3)	15.67	228	27	77.00	46.75	725	5
例15	(F-3)	15.67	147	108	77.00	46.75	340	5
例16	(F-2)	98.30	95	—	—	62.23	120	10
例17	(F-2)	98.30	70	—	—	62.23	180	11
例18	(F-2)	98.30	95	—	—	62.23	300	10
例19	(F-3)	15.67	147	108	77.00	46.75	590	5
例20	(F-3)	15.67	201	54	77.00	46.75	770	5

10

20

30

【 0 0 6 9 】

【表 3】

工程 (ii)	ポリマー 種類	溶媒 (C)		混合溶媒 (BC)			混合する 直前のポ リマー分 散液また は溶液の 温度[°C]	38μm 以下の 粒子の 割合 [質量%]
		凝集用(C1)		膨潤度 S _{BC} [%]	W _C /W _B	S _{BC} /S _B		
	(s1-1) [g]	(s1-2) [g]						
例1	(F-1)	371	—	135	1	0.10	25	20
例2	(F-2)	530	—	20	1	0.50	25	54
例3	(F-3)	393	—	110	1	0.32	25	6
例4	(F-2)	477	—	35	0.9	0.30	25	18
例5	(F-3)	1374	—	65	5	0.06	25	3
例6	(F-2)	1325	—	25	2.5	0.22	25	1
例7	(F-3)	590	—	90	1.5	0.24	25	0.3
例8	(F-3)	549	—	60	2	0.12	25	0.2
例9	(F-3)	472	—	80	1.2	0.17	25	1
例10	(F-3)	795	—	50	2.9	0.10	25	0.1
例11	(F-3)	—	412	85	1.5	0.08	25	5
例12	(F-3)	787	—	90	2	0.10	25	3
例13	(F-2)	1060	—	25	2	0.28	25	5
例14	(F-3)	589	—	75	1.5	0.10	25	0.3
例15	(F-3)	511	—	80	1.3	0.24	25	1
例16	(F-2)	500	—	25	2	0.21	25	1
例17	(F-2)	337	—	25	1.5	0.14	40	0.2
例18	(F-2)	300	—	25	1.2	0.08	50	0.4
例19	(F-3)	433	—	100	1.1	0.17	40	0.1
例20	(F-3)	511	—	80	1.3	0.10	40	0.2

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の製造方法で得られた含フッ素ポリマー粒子は、含フッ素ポリマーの公知の用途に有用であり、特に、ポリマー(F)粒子は、隔膜(アルカリ電解用、電気透析用、各種有機電解合成用等。)、固体電解質膜(燃料電池用、オゾン発生電解用、水電解用等。)、高分子触媒(有機合成用、重合用等。)、他の膜材料(除湿装置用、加湿装置用等。)等の材料として有用である。

なお、2008年12月22日に出願された日本特許出願2008-325358号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 下平 哲司
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 三枝木 孝志
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 田柳 順一
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開平11-035626(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J3/00~3/28
C08F6/12