

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-512246

(P2025-512246A)

(43)公表日 令和7年4月17日(2025.4.17)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F	214/26 (2006.01)	C 0 8 F 214/26	4 J 0 0 2
C 0 8 F	8/12 (2006.01)	C 0 8 F 8/12	4 J 0 1 1
C 0 8 F	8/22 (2006.01)	C 0 8 F 8/22	4 J 0 3 8
C 0 9 D	5/02 (2006.01)	C 0 9 D 5/02	4 J 1 0 0
C 0 9 D	127/12 (2006.01)	C 0 9 D 127/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全26頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2024-551899(P2024-551899)	(71)出願人	513092877
(86)(22)出願日	令和5年2月27日(2023.2.27)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(85)翻訳文提出日	令和6年10月24日(2024.10.24)		イタリー エス・ピー・エー
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/054775		イタリア国 イ - 2 0 0 2 1 ミラノ ボ
(87)国際公開番号	WO2023/165912		ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87)国際公開日	令和5年9月7日(2023.9.7)		, 2 0
(31)優先権主張番号	22159375.9	(74)代理人	110002077
(32)優先日	令和4年3月1日(2022.3.1)		園田・小林弁理士法人
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	オルダーニ, クラウディオ
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(72)発明者	イタリア国 2 0 0 2 1 ボッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア 2 0
	最終頁に続く	F ターム(参考)	4J002 BD151 BD152 FD202 G
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン交換基を含有するフルオロポリマーの製造方法

(57)【要約】

本発明は、 $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ (式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である)からなる群から選択される複数のイオン基を含む特定のポリマー誘導体を使用するイオン交換基を含むフルオロポリマーの製造方法に関する。本発明は、更に、イオン交換基を有するフッ素化ポリマーと、イオン基を含むポリマー誘導体とを含むフルオロポリマー分散液に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の加水分解性基を含むフルオロポリマー〔ポリマー（P）〕の製造方法であって、前記方法が、水性媒体中で：

- テトラフルオロエチレンと、
- 少なくとも1つの加水分解性基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーと

を、

少なくとも1種のラジカル開始剤及び少なくとも1種の多官能性分散剤〔分散剤（D）〕

〔前記分散剤（D）は、

- 少なくとも15000及び最大でも800000の、GPCにより測定されるような、重量平均分子量（ M_w ）を有し；
- 1種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位を含む骨格鎖を含み；
- $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ （式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である）からなる群から選択される複数のイオン基を含む〕の存在下で乳化重合させることを含む、方法。

10

【請求項 2】

分散剤（D）は、それがGPCにより測定されるような3000未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まないような分子量及び分子量分布を有する、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 3】

分散剤（D）は、150000～600000、好ましくは180000～500000の、GPCにより測定されるような、重量平均分子量（ M_w ）を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

分散剤（D）中のイオン基の量は、分散剤（D）の重量に対して、少なくとも1.00 meq/gである及び/又は最大でも2.50 meq/gのものである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

分散剤（D）の量は、前記水性媒体の総重量を基準として、0.01重量%から5.00重量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6】

分散剤（D）は、少なくとも1つの基 $-SO_2X$ （ X は $-OX_a$ であり、ここで、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である）を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーであり；少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位は、 $-SO_2X$ 基を含まない、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

$-SO_2X$ 基を含まない前記少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーは、テトラフルオロエチレンである、請求項6に記載の方法。

40

【請求項 8】

ポリマー（P）は、 $-SO_2X$ 及び $-COOZ$ （式中、 X はハロゲン原子であり、 Z はC1～C4アルコキシ基である）からなる群から選択される少なくとも1つの加水分解性基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ポリマー（P）は、少なくとも1つの SO_2X 基（ X はハロゲンである）を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

50

ポリマー (P) 及び分散剤 (D) は、

- 式 : $CF_2 = CF(CF_2)_pSO_2X$ [式中、分散剤 (D) において X は、 OX_a (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) であり、ポリマー (P) において X は、ハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F であり、p は、0 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6 の整数であり、より好ましくは、p は、1、2 又は 3 である] のスルホニルハライドフルオロオレフィン ;

- 式 : $CF_2 = CF - O - (CF_2)_mSO_2X$ [式中、分散剤 (D) において X は OX_a (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) であり、ポリマー (P) において X は、ハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F であり、m は、1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6、より好ましくは 2 ~ 4 の整数であり、更にいっそう好ましくは m は 2 に等しい] のスルホニルハライドフルオロビニルエーテル ;

- 式 : $CF_2 = CF - (OCF_2CF(R_{F1}))_w - O - CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$

[式中、分散剤 (D) において X は OX_a (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) であり、ポリマー (P) において X は、ハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F であり、w は、0 ~ 2 の整数であり、互いに等しいか若しくは異なる、 R_{F1} 及び R_{F2} は、独立して、F、Cl 又は任意選択的に 1 つ以上のエーテル酸素で置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、y は、0 ~ 6 の整数であり ; 好ましくは、w は 1 であり、 R_{F1} は $-CF_3$ であり、y は 1 であり、 R_{F2} は F である] のスルホニルハライドフルオロアルコキシビニルエーテル ;

- 式 $CF_2 = CF - Ar - SO_2X$ [式中、分散剤 (D) において X は OX_a (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) であり、ポリマー (P) において X は、ハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F であり、Ar は、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族又はヘテロ芳香族基である] のスルホニルハライド芳香族フルオロオレフィン

からなる群から選択される少なくとも 1 つの $-SO_2X$ 基を含有する少なくとも 1 種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

ポリマー (P) 及び分散剤 (D) は、

- ポリマー (P) 又は分散剤 (D) の全モルに対して、50 ~ 99 mol % の、テトラフルオロエチレンに由来する繰り返し単位と ;

- ポリマー (P) 又は分散剤 (D) の全モルに対して、1 ~ 50 mol % の、

(j) 式 : $CF_2 = CF - O - (CF_2)_mSO_2X$ [式中、分散剤 (D) において X は OX_a (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) であり、ポリマー (P) において X は、ハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F であり、m は、1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6、より好ましくは、2 ~ 4 の整数であり、更にいっそう好ましくは m は 2 に等しい] のスルホニルハライドフルオロビニルエーテル ;

(j j) X が OX_a である、式 : $CF_2 = CF - (OCF_2CF(R_{F1}))_w - O - CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$

[式中、分散剤 (D) において X は、 OX_a (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) であり、ポリマー (P) において X は、ハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F であり、w は、0 ~ 2 の整数であり、互いに等しいか若しくは異なる、 R_{F1} 及び R_{F2} は、独立して、F、Cl 又は任意選択的に 1 つ以上のエーテル酸素原子で置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、y は、0 ~ 6 の整数であり ; 好ましくは、w は 1 であり、 R_{F1} は $-CF_3$ であり、y は 1 であり、 R_{F2} は F である] のスルホニルハライドフルオロアルコキシビニルエーテル ; 及び

(j j j) それらの混合物

からなる群から選択される少なくとも 1 種のモノマーに由来する繰り返し単位と ;

- ポリマー (P) 又は分散剤 (D) の全モルに対して、0 ~ 40 mol % の、少なくとも 1 種の含水素モノマー及び / 又はテトラフルオロエチレンとは異なるフッ素化モノマー

10

20

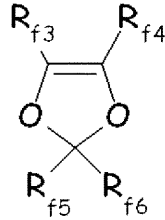
30

40

50

、好ましくは、ヘキサフルオロプロピレン、式 $CF_2 = CFOR'_{f1}$ (式中、 R'_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキルである) のパーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選択される過フッ素化モノマー；式 $CF_2 = CFOCF_2OR'_{f2}$ (式中、 R'_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル、又は1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ パーフルオロオキシアルキルである) のパーフルオロアルキル-メトキシ-ビニルエーテルなどの、式 $CF_2 = CFOR'_{o1}$ (式中、 R'_{o1} は、1つ以上のエーテル基を有する $C_2 \sim C_{12}$ パーフルオロ-オキシアルキルである) のパーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル；式：

【化1】



10

(式中、互いに等しいか若しくは異なる、 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} のそれぞれは、独立して、フッ素原子、1個以上の酸素原子を任意選択的に含む、 $C_1 \sim C_6$ フルオロ(ハロ)フルオロアルキルである)

20

のフルオロジオキソールに由来する繰り返し単位とを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

水性媒体中で：テトラフルオロエチレンと、 $-SO_2X$ 及び $-COOZ$ (式中、 X はハロゲン原子であり、 Z は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基である) から選択される少なくとも1つの加水分解性基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーとを、少なくとも1種のラジカル開始剤及び分散剤(D_x)の存在下で乳化重合させて複数の加水分解性基を含むポリマーを得；前記加水分解性基を加水分解して対応するイオン基 $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ (式中、 X_a は、 H 、アンモニウム基又は一価の金属である) を得ることによって分散剤(D)を調製するステップを含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項13】

分散剤(D_x)は、前記水性媒体の総重量を基準として、0.01重量%～5.00重量%の量で存在する、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

分散剤(D_x)は分散剤(D)である、請求項11又は12に記載の方法。

【請求項15】

複数の加水分解性基を含むフルオロポリマー[ポリマー(P)]の粒子の水性分散液であって、前記分散液が、少なくとも1種の分散剤(D)を含み、前記分散剤が、

- 1種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、
- 少なくとも15000及び最大でも800000の重量平均分子量(M_w)を有し、
- $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ (式中、 X_a は、 H 、アンモニウム基又は一価の金属である) からなる群から選択される複数のイオン基を含む、

水性分散液。

40

【請求項16】

そのイオン型のポリマー(P)を粉末状材料[材料(PP)]として取得するための方法であって、前記方法が、

(1)：請求項15に記載の水性分散液を提供するステップと；

(2)：イオン型のポリマー(P)の粒子の水性分散液を得るために、いかなる有意の凝固も引き起こすことなく、前記水性分散液を塩基性加水分解剤と接触させてポリマー(P

50

)の加水分解性基を対応するイオン基へ少なくとも部分的に変換するステップと；
任意選択的に(3)：塩基性加水分解剤及び/又は他の汚染物質の残留物を少なくとも部分的に除去するために、ステップ(2)の終わりに得られた前記分散液を少なくとも1種のイオン交換樹脂と接触させるステップと；

(4)：前記材料(PP)を得るためにステップ(2)及び前記任意選択のステップ(3)の終わりに得られた前記分散液を噴霧乾燥させるステップとを含む、方法。

【請求項17】

前記加水分解性基は、基-SO₂X及び-COOZ(式中、Xはハロゲン原子であり、ZはC1~C4アルコキシ基である)である、請求項16に記載の方法。

10

【請求項18】

ステップ(2)と(4)との間で、特に、任意選択のステップ(3)が存在する場合、ステップ(3)と(4)との間で行われる更なる精製ステップを含む、請求項16又は17に記載の方法。

【請求項19】

前記精製ステップは、透析、電気透析及び限外濾過から選択されるものを用いて行われる、請求項18に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

関連出願の参照

本出願は、2022年3月1日出願の欧州特許出願第22159375.9号からの優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、特定の多官能性ポリマー誘導体を使用するフルオロポリマー分散液の製造方法に、及びそれから得られるフルオロポリマーに関する。

【背景技術】

【0003】

フルオロポリマー、すなわち、フッ素化骨格を有するポリマーは、昔から知られており、耐熱性、耐化学薬品性、耐候性、UV安定性等などの幾つかの望ましい特性のために様々な用途で使用されてきた。イオン交換基を含むフッ素化ポリマーは、プロトン交換膜の製造のために、例えば燃料電池用途での使用のために使用されてきた。

30

【0004】

頻繁に用いられるフルオロポリマーの製造方法は、フッ素化界面活性剤の使用を通常含む1種以上のフッ素化モノマーの水性乳化重合を含む。頻繁に使用されるフッ素化界面活性剤としては、パーフルオロオクタン酸及びその塩、特にパーフルオロオクタン酸アンモニウムが挙げられる。

【0005】

最近になって、8個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカン酸は、環境への懸念を提起している。例えば、パーフルオロアルカン酸は生物蓄積を示すことが分かっている。したがって、そのような化合物を段階的に廃止するための努力が現在注がれており、より有利な毒性プロファイルを有する代替りの界面活性剤を使用するフルオロポリマー製品の製造方法が開発されている。

40

【0006】

欧州特許出願公開第0341716A号明細書(旭硝子株式会社)1989年11月15日は、水性分散液の調製方法であって、フルオロオレフィンに由来する単位と、(i)式-COOMのカルボン酸基又はカルボキシレート基、(ii)式-SO₃Mのスルホン酸基又はスルホネート基及び(iii)式-PO₃M(式中、Mは、水素、アルカリ金属、第四級アンモニウム基、又は第四級ホスホニウム基である)のホスホン酸基又はホスホ

50

ネート基、並びに (i v) アミド基であってもよい基を有する親水性側鎖を有する、及び 1000 ~ 500000、特に3000 ~ 400000のレベルでの数平均分子量を有する、フッ素含有コポリマーの存在下に水性媒体中での乳化重合にモノマーを供することを含み、調製方法を指向している。重合させられるモノマーは、それらの重合が、優れた耐候性を有するコーティング層を提供できる水性分散液を生じさせるので、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、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若しくはフッ化ビニリデンなどの2 ~ 4個の炭素原子を有するフルオロオレフィンであり、ビニル化合物、アリル化合物、フッ素化ビニル化合物又はフッ素化アリル化合物が好ましい。

【0007】

国際公開第2012/082707A1号パンフレット(3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY)は、水と、少なくとも1種のエチレン性不飽和フルオロモノマーと、少なくとも1種のオリゴマーのフルオロスルフィン酸化合物及び/又は少なくとも1種のエチレン性不飽和の、重合性モノマーのフルオロスルフィン酸化合物とを混合することによって得られるマイクロエマルジョン、並びに少なくとも1種のエチレン性不飽和フルオロモノマーの重合のためのそれらの使用を開示している。オリゴマーの及び重合性モノマーのフルオロスルフィン酸化合物は、低い分子量を有し、スルフィン酸/スルフィネート官能基 - SO₂M (式中、Mはカチオンである)の存在で特徴付けられる。

【0008】

国際公開第2018/167190A1号パンフレット(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY SpA)2018年9月28日は、1種若しくは2種以上のフッ素化モノマーを、水性媒体中で、少なくとも1種のラジカル開始剤並びに

- 1種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、
- 前記分散剤が3000未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まないような分子量及びその分布を有し、
- 分散剤の重量に対して、少なくとも1.75 meq/gの量で、-SO₃X_a、-PO₃X_a及び-COOX_a(式中、X_aは、H、アンモニウム基又は一価の金属である)からなる群から選択される複数のイオン基を含む

少なくとも1種の多官能性分散剤であって、前記分散剤が、水性媒体の総重量を基準として、0.01重量%及び5.00重量%の量で使用される分散剤の存在下で乳化重合させることを含むフルオロポリマーの製造方法を開示している。国際公開第2018/167190A1号パンフレットは、特に、-SO₃X_aイオン基を含む分散剤(D)の存在下でのPTFEの調製を開示している。

【0009】

国際公開第2018/167190A1号パンフレットに開示された特定の多官能性分散剤の使用は、加水分解性基を含むモノマーの水性乳重合プロセスに有利に使用して界面活性剤を含まない加水分解性基を含むポリマーの分散液を提供できることが見いだされた。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の第1の目的は、複数の加水分解性基を含むフルオロポリマー[ポリマー(P)]の製造方法であって、前記方法が、水性媒体中で:

- テトラフルオロエチレンと、
 - 少なくとも1つの加水分解性基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーと
- を、

少なくとも1種のラジカル開始剤及び少なくとも1種の多官能性分散剤[分散剤(D)][前記分散剤(D)は、

10

20

30

40

50

- 少なくとも15000及び最大でも800000の重量平均分子量 (M_w) を有し、
 - 1種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、
 - - $SO_3 X_a$ 及び - $COO X_a$ (式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) からなる群から選択される複数のイオン基を含む] の存在下で乳化重合させることを含む、方法である。

【0011】

本出願人は、意外にも、分散剤 (D) が、その高い分子量にもかかわらず、フッ素化鎖中のペンダント基としてのイオン基の存在のおかげで、水性重合環境中でのフルオロポリマーの効率的な安定化を確保するための十分な界面活性効果及び分散能力を有することを見いだした。

10

【0012】

有利には、分散剤 (D) は、それが3000未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まないような分子量及び分子量分布を有する。

【0013】

分散剤 (D) 中のイオン基は、分散剤 (D) の重量に対して、少なくとも1.00 meq / g の量にある。

【0014】

ポリマー (P) 中の加水分解性基は、好ましくは、- $SO_2 X$ 及び - $COO Z$ (式中、 X はハロゲン原子であり、 Z はC1~C4アルコキシ基である) から選択される。

【0015】

分散剤 (D) は、水性媒体の総重量を基準として、0.01重量% ~ 5.00重量%の量で使用される。

20

【0016】

本発明の有利な実施形態において、分散剤 (D) 中のイオン基は、乳化重合プロセスの生成物である、ポリマー (P) の加水分解性基から得られる。この実施形態において、重合プロセスの終わりに、ポリマー (P) は、分散剤 (D) の残留物を除去するためのいかなる精製ステップも必要としない。実際に、分散剤 (D) の存在は、類似の化学的性質のおかげでポリマー (P) の特性にいかなる有害な影響も及ぼさないであろう。

【0017】

本発明の更により有利な実施形態において、分散剤 (D) は、プロセスの終わりに得られるポリマー (P) と同じモノマー組成を有し、唯一の相違は、上で定義されたような、加水分解性基 - $SO_2 X$ 及び - $COO Z$ の代わりにイオン基 - $SO_3 X_a$ 及び - $COO X_a$ が存在することである。

30

【0018】

定義

「フッ素化モノマー」という表現は、少なくとも1個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書で意図される。

【0019】

「から本質的になる」という表現は、分散剤 (D) を含む、ポリマー組成物に関して用いられる場合、前記ポリマーが、末端基の繰り返し単位の全モルに対して、1 mol % 以下の、不純物、欠陥及び列挙された繰り返し単位に加えて他の擬似の繰り返し単位を含有することを示すことを意図される。

40

【0020】

ポリマー (P)

本発明の方法は、水性媒体中でテトラフルオロエチレンと、少なくとも1つの加水分解性基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーとを乳化重合させることを含む。加水分解性基は、- $SO_2 X$ 及び - $COO Z$ (式中、 X はハロゲン原子であり、 Z はC1~C4アルコキシ基である) からなる群から選択される。

【0021】

ポリマー (P) は、好ましくは、少なくとも1つの加水分解性基 - $SO_2 X$ (式中、 X

50

はハロゲンである)を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマー(本明細書では以下[モノマー(A)]と言われる)に由来する繰り返し単位を含む。

【0022】

好適なモノマー(A)の非限定的な例は、

- Xがハロゲン、好ましくはF又はCl、より好ましくはFである、式： $CF_2 = CF(CF_2)_pSO_2X$ (式中、pは、0~10、好ましくは1~6の整数であり、より好ましくは、pは、1、2又は3に等しい)のスルホニルハライドフルオロオレフィン；
- Xがハロゲン、好ましくはF又はCl、より好ましくはFである、式： $CF_2 = CF(O)(CF_2)_mSO_2X$ (式中、mは、1~10、好ましくは1~6、より好ましくは2~4の整数であり、更にいっそう好ましくは、mは2に等しい)のスルホニルハライドフルオロビニルエーテル；
- Xがハロゲン、好ましくはF又はCl、より好ましくはFである式： $CF_2 = CF(O)(OCF_2CF(R_{F1}))_w - O - CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (式中、wは0~2の整数であり、互いに等しいか若しくは異なる、 R_{F1} 及び R_{F2} は、独立して、F、Cl、又は任意選択的に1個以上のエーテル酸素原子で置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、yは0~6の整数であり；好ましくはwは1であり、 R_{F1} は $-CF_3$ であり、yは1であり、 R_{F2} はFである)のスルホニルハライドフルオロアルコキシビニルエーテル；
- Xがハロゲン、好ましくはF又はCl、より好ましくはFである式 $CF_2 = CF - Ar - SO_2X$ (式中、 Ar は、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族又はヘテロ芳香族基である)のスルホニルハライド芳香族フルオロオレフィンからなる群から選択される。

【0023】

好ましくは、モノマー(A)は、式 $CF_2 = CF - O - (CF_2)_m - SO_2F$ (式中、mは、1~6、好ましくは2~4の整数である)のスルホニルフルオリドフルオロビニルエーテルの群から選択される。

【0024】

より好ましくは、モノマー(A)は、 $CF_2 = CF O C F_2 C F_2 - S O_2 F$ (パーフルオロ-5-スルホニルフルオリド-3-オキサ-1-ペンテン)である。

【0025】

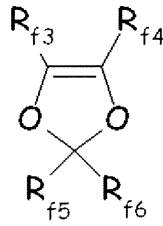
追加のフッ素化モノマーは、重合プロセス中に存在し、ポリマー(P)に組み込まれ得る。

【0026】

好適なエチレン性不飽和のフッ素化モノマーの非限定的な例は、

- ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロイソブチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
- トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン、及びヘキサフルオロイソブチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ 水素含有フルオロオレフィン；
- クロロトリフルオロエチレン及びプロモトリフルオロエチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ クロロ-及び/又はプロモ-及び/又はヨード-含有フルオロオレフィン；
- 式 $CF_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である)のフルオロアルキルビニルエーテル；
- とりわけ、式 $CF_2 = CF O C F_2 O R_{f2}$ (R_{f2} は、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2 - O - CF_3$ 及び $-CF_3$ などの、 $C_1 \sim C_3$ フルオロ(オキシ)アルキル基である)のフルオロメトキシアルキルビニルエーテルなどの、式 $CF_2 = CF O X_0$ (式中、 X_0 は、1個若しくは2個以上のエーテル酸素原子を含む $C_1 \sim C_{12}$ フルオロオキシアルキル基である)のフルオロオキシアルキルビニルエーテル；
- 式：

【化 1】



(式中、互いに等しいか若しくは異なる、R_{f3}、R_{f4}、R_{f5}、R_{f6}のそれぞれは、独立して、フッ素原子、任意選択的に1個以上の酸素原子を含む、C₁~C₆フルオロ(ハロ)フルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-OCF₃、-OCF₂CF₂OCF₃である)のフルオロジオキソールである。

【0027】

本発明の方法に使用するための好ましいフッ素モノマーとしては、テトラフルオロエチレンに加えて、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンが挙げられる。

【0028】

ポリマー(P)は、好ましくは、

- ポリマー(P)の全モルに対して、50~99mol%、好ましくは50~98mol%、5~95mol%さへの、テトラフルオロエチレン(TFE)に由来する繰り返し単位と；

- ポリマー(P)の全モルに対して、1~50mol%、好ましくは2~50mol%、5~50mol%さへの、

(j) Xがハロゲン、好ましくはF又はCl、より好ましくはFである、式：CF₂=CF-O-(CF₂)_mSO₂X(式中、mは、1~10、好ましくは1~6、より好ましくは2~4の整数であり、更にいっそう好ましくは、mは2に等しい)のスルホンハライドフルオロビニルエーテル；

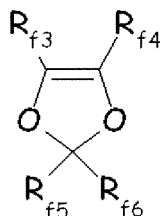
(jj) Xがハロゲン、好ましくはF又はCl、より好ましくはFである式：CF₂=CF-(OCF₂CF(R_{F1}))_w-O-CF₂(CF(R_{F2}))_ySO₂X(式中、wは0~2の整数であり、互いに等しいか若しくは異なる、R_{F1}及びR_{F2}は、独立して、F、Cl、又は任意選択的に1個以上のエーテル酸素原子で置換された、C₁~C₁₀フルオロアルキル基であり、yは0~6の整数であり；好ましくはwは1であり、R_{F1}は-CF₃であり、yは1であり、R_{F2}はFである)のスルホンハライドフルオロアルコキシビニルエーテル；及び

(jjj) それらの混合物

からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーに由来する繰り返し単位と；

- ポリマー(P)の全モルに対して、0~45mol%、好ましくは0~40mol%、0~25mol%さへの、少なくとも1種の含水素モノマー及び/又はTFEとは異なるフッ素化モノマー、好ましくは、ヘキサフルオロプロピレン、式CF₂=CFOR'_{f1}(式中、R'_{f1}は、C₁~C₆パーフルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇である)のパーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から通常選択される過フッ素化モノマー；例えば、式CF₂=CFOCF₂OR'_{f2}(式中、R'_{f2}は、C₁~C₆パーフルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、又は-C₂F₅-O-CF₃のような、1つ以上のエーテル基を有するC₁~C₆パーフルオロオキシアルキルである)のパーフルオロアルキル-メトキシ-ビニルエーテルなどの、式CF₂=CFOR'_{o1}(式中、R'_{o1}は、1つ以上のエーテル基を有するC₂~C₁₂パーフルオロ-オキシアルキルである)のパーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル；式：

【化2】



(式中、互いに等しいか若しくは異なる、 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} のそれぞれは、独立して、フッ素原子、任意選択的に1個以上の酸素原子を含む、 $C_1 \sim C_6$ フルオロ(八口)フルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ である)

のフルオロジオキソールに由来する繰り返し単位とを含む又はそれらから本質的になるポリマーから選択される。

【0029】

特定の実施形態によれば、ポリマー(P)は、

- (1) 50 ~ 95 mol%、好ましくは55 ~ 93 mol%の、TFEに由来する繰り返し単位；
- (2) 5 ~ 50 mol%、好ましくは7 ~ 45 mol%の、上で詳述されたような、 $-SO_2X$ 基含有モノマー(A)に由来する繰り返し単位；
- (3) 0 ~ 25 mol%、好ましくは0 ~ 20 mol%の、上で詳述されたような、TFEとは異なるフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、それらから本質的になる、それらからなる。

【0030】

ポリマー(P)は、通常、少なくとも50000の、好ましくは少なくとも85000の、より好ましくは少なくとも100000の、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用して、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定されるような、重量平均分子量(M_w)を有する。

【0031】

ポリマー(P)の、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用して、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定されるような、重量平均分子量(M_w)は、通常、最大でも700000、好ましくは最大でも600000、より好ましくは最大でも500000のものである。ポリマー(P)のほとんどの用途向けの好適な範囲は、例えば150000 ~ 600000、好ましくは180000 ~ 500000である。

【0032】

好ましくはポリマー(P)は、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用して、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定されるような、少なくとも50000の、好ましくは少なくとも90000の及び/又は有利には最大でも500000の、好ましくは最大でも450000の数平均分子量を有する。GPC法は、実験のセクションで詳述される。

【0033】

分散剤(D)

多官能性分散剤(D)は、1種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位と、 $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ (式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である)からなる群から選択される複数のイオン基とを含む骨格鎖を含む。分散剤(D)は、不飽和炭素-炭素結合を含有しない。

【0034】

分散剤(D)は、水性媒体の総重量を基準として、0.01重量%から5.00重量%の量で使用される。

【 0 0 3 5 】

乳化重合プロセスにおける分散剤（D）の量は、水性媒体の総重量に対して、少なくとも0.05重量%の、好ましくは少なくとも0.10重量%のものであり、有利には最大でも4.00重量%、好ましくは最大でも3.50重量%、更にいっそう好ましくは最大でも3.00重量%である。実用的な範囲は、水性媒体の総重量に対して0.10重量%～2.75重量%、好ましくは0.25重量%～2.00重量%、0.50重量%～1.75重量%さえである。特定の実施形態において、分散剤（D）は、水性媒体の総重量に対して0.25重量%～1.50重量%の量で存在する。

【 0 0 3 6 】

重合は、通常、分散剤（D）の存在下で開始され、重合中に更なる分散剤（D）を添加することは排除されないが、そのようなことは通常必要ないであろう。 10

【 0 0 3 7 】

分散剤（D）は、通常、少なくとも15000の、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用して、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定されるような、重量平均分子量（ M_w ）を有する。GPC法は、実験のセクションで詳述される。

【 0 0 3 8 】

分散剤（D）の、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用し、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定されるような、重量平均分子量（ M_w ）についての上限は、分散剤（D）が十分な分散性を有することを可能にする分散剤の重量当たりのイオン基の量を分散剤が有するという条件で、特に重要ではない。 20

【 0 0 3 9 】

それにもかかわらず、分散剤（D）の重量平均分子量に関する実用的な範囲は、通常最大でも800000、最大でも600000、好ましくは最大でも500000、より好ましくは最大でも400000であることが理解される。

【 0 0 4 0 】

好ましくは分散剤（D）は、少なくとも20000の、好ましくは少なくとも25000の、有利には少なくとも50000、少なくとも100000又は少なくとも150000さへの重量平均分子量を有する。

【 0 0 4 1 】

特に良好な結果は、50000～400000、150000～400000さへの重量平均分子量を有する分散剤で得られている。 30

【 0 0 4 2 】

分散剤（D）は、有利には、7000～500000、好ましくは25000～400000、50000～250000さへの数平均分子量（ M_n ）を有し得る。

【 0 0 4 3 】

有利には、分散剤（D）は、3000未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まないような分子量及び分子量分布を有するポリマーである。

【 0 0 4 4 】

3000未満の分子量を有するフラクションの実質的な不在の決定は、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用して、ポリスチレン標準に対して、GPC技術を使用することができる。GPC法は、実験のセクションで詳述される。 40

【 0 0 4 5 】

分散剤（D）及び3000未満の分子量を有するフラクションに関連して「実質的に含まない」という表現は、前記フラクションが、最大でも0.03重量%、好ましくは最大でも0.01重量%の量で存在する、より好ましくはそれらが、上で詳述されたような、GPC技術によって検出できないことを意味することを意図される。

【 0 0 4 6 】

分散剤（D）は、 $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ （式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である）からなる群から選択される複数のイオン基を含む。一価の金属は、典型的には、アルカリ金属の群から選択され、好ましくはそれは、ナトリウム又はカリ 50

ウムである。

【0047】

好ましくは分散剤(D)は、 $-SO_3X_a$ (式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である)からなる群から選択される複数のイオン基を含む。

【0048】

分散剤(D)中の前記イオン基の量は、通常、分散剤(D)の重量に対して、少なくとも1.00 meq/g、少なくとも1.10 meq/g、好ましくは少なくとも1.20 meq/g、より好ましくは少なくとも1.30 meq/gのものである。1.00 meq/g未満の量のイオン基を有する分散剤(D)は、水相に可溶化し及び安定化/界面活性剤のような効果を生み出すのに十分な極性を欠いていると考えられる。分散剤(D)中の前記イオン基の最大量に関する実質的な制限はない。一般に、前記イオン基は、最大でも2.50 meq/g、好ましくは最大でも2.20 meq/g、より好ましくは最大でも2.00 meq/gの量で通常存在することが理解される。

10

【0049】

分散剤(D)は、エチレン性不飽和の官能性モノマー[モノマー(X)]に由来する繰り返し単位に共有結合したペンダント基として前記イオン基を含む。

【0050】

分散剤(D)は、1種若しくは2種以上のモノマー(X)に由来する繰り返し単位から本質的に構成されていてもよいし、又はそれは、1種若しくは2種以上のモノマー(X)に由来する繰り返し単位と、モノマー(X)とは異なる1種若しくは2種以上の追加のモノマーに由来する繰り返し単位とを含むコポリマーであることができる。

20

【0051】

通常、モノマー(X)は、フッ素化モノマーであり、モノマー(X)とは異なる1種若しくは2種以上の追加のモノマーは、フッ素化モノマーであってもよい。

【0052】

本発明の特定の実施形態によれば、分散剤(D)は、複数の $-SO_3X_a$ 基を含むポリマーである。

【0053】

分散剤(D)は、 $-SO_3X_a$ 基を含む1種若しくは2種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位から本質的に構成され得る。或いはまた、分散剤(D)は、 $-SO_3X_a$ 基を含む1種若しくは2種以上のモノマーに由来する繰り返し単位と、 $-SO_3X_a$ 基を含有しない1種若しくは2種以上のモノマーに由来する繰り返し単位とを含み得る。

30

【0054】

$-SO_3X_a$ 基を含むモノマーに関連して「に由来する繰り返し単位」という表現は、i)前記モノマーを重合させることから誘導される/直接得られるような繰り返し単位、及びii) $-SO_3X_a$ 基への官能基前駆体を含むモノマーの重合、引き続く、例えば加水分解による、ポリマーの修飾及び/又は後処理から誘導される/得られる繰り返し単位を両方とも包含することを意図される。言い換えれば、 $-SO_3X_a$ 基を含む1種若しくは2種以上のモノマーに由来する繰り返し単位を含む分散剤は、 $-SO_2X$ 基を含むモノマーの重合、引き続くその加水分解によって得られ得る。誤解を避けるために、分散剤(D)は、イオン性 $-SO_3X_a$ 基を含有する。

40

【0055】

複数の $-SO_3X_a$ 基を含む好適な分散剤(D)は、
 - 少なくとも1つの $-SO_2X$ 基[Xは、ハロゲン(例えばF)又は $-OX_a$ (X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である)である]を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマー;及び
 - $-SO_2X$ 基を含まない少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマー、本明細書では以下[モノマー(B)]に由来する繰り返し単位に由来する繰り返し単位を含むポリマーである。

50

【0056】

分散剤(D)の調製に好適な少なくとも1つの-SO₂X基を含有するエチレン性不飽和のフッ素化モノマーは、上で詳述されたモノマー(A)であって、Xが、ハロゲン(例えばF)又は-OX_a(X_a=H、アンモニウム基又は一価の金属である)であるモノマー(A)からなるリストから選択することができる。

【0057】

「少なくとも1種のモノマー」という語句は、各タイプの1種又は2種以上のモノマーが分散剤(D)中に存在できることを示すためにタイプ(A)及び(B)の両方のモノマーに関して本明細書では用いられる。本明細書では以下、用語モノマーは、与えられたタイプの1種及び2種以上のモノマーの両方を指すために用いられるであろう。

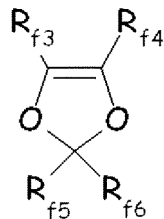
10

【0058】

- タイプ(B)の好適なエチレン性不飽和のフッ素化モノマーの非限定的な例は、
- テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロイソブチレンなどの、C₂~C₈パーフルオロオレフィン；
- トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン、及びヘキサフルオロイソブチレンなどの、C₂~C₈水素含有フルオロオレフィン；
- クロロトリフルオロエチレン及びブromotriフルオロエチレンなどの、C₂~C₈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；
- 式CF₂=CFOR_{f1}(式中、R_{f1}は、C₁~C₆フルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇である)のフルオロアルキルビニルエーテル；
- とりわけ、式CF₂=CFOCF₂OR_{f2}(R_{f2}は、CF₂CF₃、-CF₂CF₂-O-CF₃及び-CF₃などの、C₁~C₃フルオロ(オキシ)アルキル基である)のフルオロメトキシアルキルビニルエーテルなどの、式CF₂=CFOX₀(式中、X₀は、1個又は2個以上のエーテル性酸素原子を含むC₁~C₁₂フルオロオキシアルキル基である)のフルオロオキシアルキルビニルエーテル；
- 式：

20

【化3】



30

(式中、互いに等しいか若しくは異なる、R_{f3}、R_{f4}、R_{f5}、R_{f6}のそれぞれは、独立して、フッ素原子、任意選択的に1個以上の酸素原子を含む、C₁~C₆フルオロ(ハロ)フルオロアルキル、例えば-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-OCF₃、-OCF₂CF₂OCF₃である)のフルオロジオキソールである。

40

【0059】

- 好ましくは、モノマー(B)は、
 - テトラフルオロエチレン及び/又はヘキサフルオロプロピレンから選択されるC₂~C₈パーフルオロオレフィン；
 - トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、及びフッ化ビニルから選択される、C₂~C₈水素含有フルオロオレフィン；並びに
 - それらの混合物
- の中で選択される。

【0060】

50

より好ましくはモノマー (B) はテトラフルオロエチレンである。

【 0 0 6 1 】

好ましい実施形態において、分散剤 (D) は、複数の $-SO_3X_a$ 官能基を含み、少なくとも1つの $-SO_3X_a$ 基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーに及び少なくとも1種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマー (B) に由来する繰り返し単位から本質的になる、それらからなるフッ素化ポリマーである。

【 0 0 6 2 】

特定の実施形態によれば、分散剤 (D) の少なくとも1種のモノマー (B) は T F E である。

【 0 0 6 3 】

好ましい分散剤 (D) は、

- 分散剤 (D) の全モルに対して、50 ~ 99 mol %、好ましくは50 ~ 98 mol %、50 ~ 95 mol % さえの、テトラフルオロエチレン (T F E) に由来する繰り返し単位と；

- 分散剤 (D) の全モルに対して、1 ~ 50 mol %、好ましくは2 ~ 50 mol %、5 ~ 50 mol % さえの、

(j) X が OX_a であり、上で詳述されたような X_a 又は X がハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F である、式： $CF_2 = CF - O - (CF_2)_m SO_2 X$ (式中、m は、1 ~ 10、好ましくは1 ~ 6、より好ましくは2 ~ 4の整数であり、更にいっそう好ましくは、m は2に等しい) のスルホニルハライドフルオロビニルエーテル；

(j j) X が OX_a であり、上で詳述されたような X_a 又は X がハロゲン、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F である、式： $CF_2 = CF - (OCF_2CF(R_{F1}))_w - O - CF_2(CF(R_{F2}))_y SO_2 X$

(式中、w は、0 ~ 2の整数であり、互いに等しいか若しくは異なる、 R_{F1} 及び R_{F2} は、独立して、F、Cl、又は任意選択的に1個以上のエーテル酸素原子で置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、y は、0 ~ 6の整数であり；好ましくはw は1であり、 R_{F1} は $-CF_3$ であり、y は1であり、 R_{F2} は F である) のスルホニルハライドフルオロアルコキシビニルエーテル；及び

(j j j) それらの混合物

からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーに由来する繰り返し単位と；

- 分散剤 (D) の全モルに対して、0 ~ 45 mol %、好ましくは0 ~ 40 mol %、0 ~ 25 mol % さえの、少なくとも1種の含水素モノマー及び/又は T F E とは異なるフッ素化モノマー、好ましくは、ヘキサフルオロプロピレン、式 $CF_2 = CFOR'_{f1}$

(式中、 R'_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である) のパーフルオロアルキルビニルエーテル、例えば、式 $CF_2 = CFOCF_2OR'_{f2}$ (式中、 R'_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、又は $-C_2F_5 - O - CF_3$ のような、1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ パーフルオロオキシアルキルである) のパーフルオロアルキル - メトキシ - ビニルエーテルなどの、式 $CF_2 = CFOR'_{o1}$ (式中、 R'_{o1} は、1つ以上のエーテル基を有する $C_2 \sim C_{12}$ パーフルオロ - オキシアルキルである) のパーフルオロ - オキシアルキルビニルエーテルからなる群から通常選択される、過フッ素化モノマーに由来するの繰り返し単位と

を含む、それらから本質的になるポリマーからなる群から選択される。

【 0 0 6 4 】

特定の実施形態によれば、好ましい分散剤 (D) は、

- 50 ~ 95 mol %、好ましくは55 ~ 93 mol % の、T F E に由来する繰り返し単位；

- 5 ~ 50 mol %、好ましくは7 ~ 45 mol % の、 $-SO_2X$ 基含有モノマー、モノマー (A) に由来する繰り返し単位；

- 0 ~ 25 mol %、好ましくは0 ~ 20 mol % の、T F E とは異なるフッ素化モノ

10

20

30

40

50

マー、モノマー (B) に由来する繰り返し単位を含む、それらから本質的になる。

【 0 0 6 5 】

本発明の有利な実施形態において、ポリマー (P) 及び分散剤 (D) は両方とも、

- 5 0 ~ 9 5 m o l %、好ましくは 5 5 ~ 9 3 m o l % の、 T F E に由来する繰り返し単位；
- 5 ~ 5 0 m o l %、好ましくは 7 ~ 4 5 m o l % の、 - S O ₂ X 基含有モノマー、モノマー (A) に由来する繰り返し単位；
- 0 ~ 2 5 m o l %、好ましくは 0 ~ 2 0 m o l % の、 T F E とは異なるフッ素化モノマー、モノマー (B) に由来する繰り返し単位

を含む。

10

【 0 0 6 6 】

本発明の特定の実施形態において、分散剤 (D) は、ポリマー (P) と同じモル組成を有する。

【 0 0 6 7 】

本発明の非常に有利な実施形態において、ポリマー (P) は、加水分解性基の加水分解後に、更なる重合プロセスにおいて分散剤として使用される。

【 0 0 6 8 】

これ故に、本発明の方法は、ポリマー (P) を回収するステップと、分散剤 (D) を得るために加水分解性 - S O ₂ X 基を加水分解して - S O ₃ X_a 基を得るステップとを含む

20

【 0 0 6 9 】

本発明の方法は、したがって、水性媒体中で：

- テトラフルオロエチレンと、
- - S O ₂ X 及び - C O O Z (式中、 X はハロゲン原子であり、 Z は C 1 ~ C 4 アルコキシ基である) から選択される少なくとも 1 つの加水分解性基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーと

を、少なくとも 1 種のラジカル開始剤及び分散剤 [分散剤 (D_x)] の存在下で乳化重合させて複数の加水分解性基を含むポリマーを得ること；加水分解性基を加水分解して対応するイオン基 - S O ₃ X_a 及び - C O O X_a (式中、 X_a は、 H、アンモニウム基又は一価の金属である) を得ることによって分散剤 (D) を調製するステップを含む。

30

【 0 0 7 0 】

分散剤 (D_x) は、水性媒体の総重量を基準として、 0 . 0 1 重量 % ~ 5 . 0 0 重量 % の量で存在する。

【 0 0 7 1 】

分散剤 (D) は、フルオロポリマーを調製するための技術分野で公知の任意の分散剤であってもよい。有利には、分散剤 (D_x) は分散剤 (D) である。

【 0 0 7 2 】

これ故に、有利な実施形態において、本発明の方法は、水性媒体中で：

- テトラフルオロエチレンと、
- - S O ₂ X 及び - C O O Z (式中、 X は、ハロゲン原子であり、 Z は C 1 ~ C 4 アルコキシ基である) から選択される少なくとも 1 つの加水分解性基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和のフッ素化モノマーと

を、

少なくとも 1 種のラジカル開始剤、及び 1 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 0 の重量平均分子量を有し、 1 種以上のエチレン性不飽和モノマーに由来する繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、且つ - S O ₃ X_a 及び - C O O X_a (式中、 X_a は、 H、アンモニウム基又は一価の金属である) からなる群から選択される複数のイオン基を含む分散剤 (D_x) の存在下で乳化重合させて

40

複数の加水分解性基を含むポリマーを得ること；加水分解性基を加水分解して対応するイ

50

オン基 - SO_3X_a 及び - COOX_a (式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は一価の金属である) を得ることによって分散剤 (D) を調製するステップを含む。

【0073】

分散剤 (Dx) は、それが、溶離液としてジメチルアセトアミドを使用し、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定されるような、3000未満の分子量を有するフラクションを実質的に含まないような分子量及び分子量分布を有する。GPC法は、実験のセクションで詳述される。

【0074】

分散剤 (Dx) 中のイオン基は、分散剤 (Dx) の総重量に対して、少なくとも1.00 meq/gの量にある。

【0075】

分散剤 (Dx) は、水性媒体の総重量を基準として、0.01重量% ~ 5.00重量%の量で乳化重合媒体中に存在する。

【0076】

分散剤 (Dx) は、プロセスの終わりに得られる分散剤 (D) と同じモノマー組成、平均分子量及び分子量分布を有する。

【0077】

分散剤 (D) 並びにポリマー (P) は、当技術分野において公知の任意の重合プロセスによって調製され得る。そのようなポリマーの好適な製造方法は、例えば、米国特許第4,940,525号明細書 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1990年7月10日、欧州特許出願公開第1323751A号明細書 (SOLVAY SOLEXIS SPA) 2003年7月2日、欧州特許出願公開第1172382A号明細書 (SOLVAY SOLEXIS SPA) 2002年11月16日に記載されているものである。

【0078】

水性乳化重合は、10 ~ 150、好ましくは20 ~ 130の温度で実施され得、圧力は典型的には2 ~ 60 bar、特に5 ~ 45 barである。

【0079】

反応温度は、例えば分子量分布に影響を与えるために、すなわち、幅広い分子量分布を得るために又は二峰性若しくは多峰性の分子量分布を得るために、重合中に変えられてもよい。

【0080】

重合媒体のpHは、pH 1 ~ 10、好ましくは2 ~ 10の範囲にあってもよい。

【0081】

前述したように、本発明の方法は、少なくとも1種のラジカル開始剤、すなわちエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合の開始に関して公知の開始剤のいずれかの存在下に水性媒体中で実施される。好適なラジカル開始剤としては、とりわけ、過酸化物及びアゾ化合物並びにレドックス系開始剤が挙げられる。過酸化物開始剤の具体的な例としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム若しくはバリウム、ジアセチルペルオキシド、ジスクシニルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジブチリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチル-ペルオキシド、ベンゾイルアセチルペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド及びジラウリルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド、並びに更に過酸及び、例えばアンモニウム、ナトリウム若しくはカリウム塩などのそれらの塩が挙げられる。過酸の例としては、過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも同様に使用することができ、その例としては、tert-ブチルペルオキシアセテート及びtert-ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。無機開始剤の例としては、例えば、過硫酸、過マンガン酸又はマンガン酸のアンモニウム塩、アルカリ塩又はアルカリ土類塩が挙げられる。過硫酸塩開始剤、例えば過硫酸アンモニウム (APS) は、それだけで使用することができる又は還元剤と組み合わせて使用され得る。好適な還元剤としては、例えば重亜硫酸アンモニウム又はメタ重亜硫酸ナトリウムなどの重亜硫酸塩、例えばチオ

10

20

30

40

50

硫酸アンモニウム、カリウム又はナトリウムなどのチオ硫酸塩、ヒドラジン、アゾジカルボキシレ-ト及びアゾジカルボキシルジアミド (ADA) が挙げられる。使用され得る更なる還元剤としては、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム (Rongalite) 又は米国特許第 5, 285, 002 号明細書に開示されているものなどのフルオロアルキルスルフィネートが挙げられる。還元剤は、典型的には、過硫酸塩開始剤の半減期を短縮する。更に、例えば、銅、鉄又は銀塩などの金属塩触媒が添加され得る。

【0082】

開始剤の量は、0.01重量% (製造されるフルオロポリマーを基準として) ~ 1.00重量%であってもよい。更に、開始剤の量は、製造されるフルオロポリマーを基準として、好ましくは0.05~0.50重量%、より好ましくは0.05~0.30重量%である。

10

【0083】

水性乳化重合は、とりわけパラフィンワックス、緩衝剤及び、必要ならば、錯体形成剤又は連鎖移動剤などの、他の材料の存在下で実施することができる。

【0084】

使用することができる連鎖移動剤の例としては、ジメチルエーテル、メチル t - ブチルエーテル、エタン、プロパン及び n - ペンタンなどの1~5個の炭素原子を有するアルカン、 CCl_4 、 $CHCl_3$ 及び CH_2Cl_2 などのハロゲン化炭化水素、並びに $CH_2F - CF_3$ (R134a) などのハイドロフルオロカーボン化合物が挙げられる。更に、酢酸エチル、マロン酸エステルのようなエステルが、本発明の方法における連鎖移動剤として有効であることができる。

20

【0085】

更に、本発明の方法の水性乳化重合は、イオン基がない特定のフッ素化流体の存在下で実施することができる。典型的には、ナノサイズの液滴 (50 nm未満の、好ましくは30 nm未満の平均サイズ) の形成を可能にし、有利には、分散剤 (D) の存在により水性分散液中で安定化される。

【0086】

本発明の方法が、上で詳述されたような、フッ素化流体の存在下で実施される場合、最初に分散剤 (D) と前記流体とを水性媒体中で均一に混合し、次いでそのようにして得られた分散剤 (D) と前記流体との水性混合物を重合媒体に供給することが好ましい場合がある。この技法は、このプレミックスが、分散剤 (D) を含む水相中での前記流体のエマルジョンの製造を有利に可能にすることができるので特に有利であり、ここで、このエマルジョンは、好ましくは50 nm未満の、より好ましくは40 nm未満の、更にいっそう好ましくは30 nm未満の平均サイズを有する前記流体の分散させられた液滴を含む。

30

【0087】

この実施形態に従って使用することができる流体は、好ましくは、繰返し単位 (R1) を含む (パー) フルオロポリエーテルであり、前記繰返し単位は、主鎖中の少なくとも1つのエーテル結合と、少なくとも1個のフッ素原子とを含む (フルオロポリオキシアルケン鎖)。好ましくは、(パー) フルオロポリエーテルの繰返し単位 R1 は、
 (I) - $CFX - O -$ (式中、Xは、-F又は- CF_3 である) ; 及び
 (II) - $CF_2 - CFX - O -$ (式中、Xは、-F又は- CF_3 である) ; 及び
 (III) - $CF_2 - CF_2 - CF_2 - O -$; 及び
 (IV) - $CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - O -$; 及び
 (V) - $(CF_2)_j - CFZ - O -$ (式中、jは、0及び1から選択される整数であり、Zは、本明細書で上のクラス (I) ~ (IV) の中で選択される1~10の繰返し単位を含むフルオロポリオキシアルケン鎖である)
 からなる群から選択される。

40

【0088】

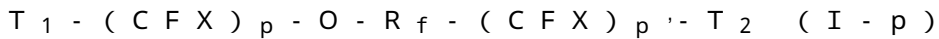
(パー) フルオロポリエーテルが、異なるタイプの繰返し単位 R1 を含む場合、有利には、前記繰返し単位は、フルオロポリオキシアルケン鎖に沿ってランダムに分布して

50

いる。

【0089】

好ましくは(パー)フルオロポリエーテルは、本明細書で以下の式(I-p)：



[式中：

- Xのそれぞれは、独立して、F又はCF₃であり；
- 互いに等しいか若しくは異なる、p及びp'は、0～3の整数であり；
- R_fは、繰り返し単位R°を含むフルオロポリオキシアルケン鎖であり、前記繰り返し単位は、

(i) - CFXO - (式中、Xは、F又はCF₃である)、

(ii) - CF₂CFXO - (式中、Xは、F又はCF₃である)、

(iii) - CF₂CF₂CF₂O -、

(iv) - CF₂CF₂CF₂CF₂O -、

(v) - (CF₂)_j - CFZ - O - [式中、jは、0及び1から選択される整数であり、Zは、一般式 - OR_{f'}T₃ (式中、R_{f'}は、0～10の数の繰り返し単位を含むフルオロポリオキシアルケン鎖である)の基であり、前記繰り返し単位は、Xのそれぞれのそれぞれが独立してF又はCF₃である、-CFXO-、-CF₂CFXO-、-CF₂CF₂CF₂O-、-CF₂CF₂CF₂CF₂O-の中で選択され；T₃は、C₁～C₃パーフルオロアルキル基である]、及び

10

それらの混合物

20

からなる群の中で選択され；

- 互いに同じものが若しくは異なる、T₁及びT₂は、H、ハロゲン原子、任意選択的に1個以上のH又はフッ素とは異なるハロゲン原子を含む、C₁～C₃フルオロアルキル基である]

に従う化合物である。

【0090】

一般的に言えば、本発明の方法は、1000未満の分子量を有するフッ素化乳化剤の実質的な不在下で実施される。

【0091】

フッ素化乳化剤に関連して用いられる場合の「実質的な不在」という表現は、界面活性剤が重合に意図的に添加されないことを意味する。1000未満の分子量を有するフッ素化界面活性剤と見なされる可能性のある不純物は、許容され得るが、それらの量は、通常、標準的な分析技術の検出限界未満(水性媒体に対して、1ppm未満)である。

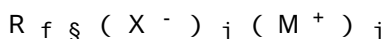
30

【0092】

より一般的には、本発明の方法は、3000未満の分子量を有するフッ素化乳化剤の実質的な不在下で実施される。

【0093】

より具体的には、本発明の方法は、式：



[式中、R_{f§}は、C₃～C₃₀(パー)フルオロアルキル鎖、(パー)フルオロ(ポリ)オキシアルキレン鎖であり、X⁻は、-COO⁻、-PO₃⁻又は-SO₃⁻であり、M⁺は、H⁺、NH₄⁺、アルカリ金属イオンから選択され、jは1であることができ、又は2を使用することができる]

40

のフッ素化乳化剤[界面活性剤(FS)]を実質的に含まない水性媒体中で重合させることを含む。

【0094】

界面活性剤(FS)の非限定的な例として、(パー)フルオロ(オキシ)カルボン酸アンモニウム及び/若しくはナトリウム、並びに/又は1つ以上のカルボン酸末端基を有する(パー)フルオロポリオキシアルキレンが挙げられ得る。

【0095】

50

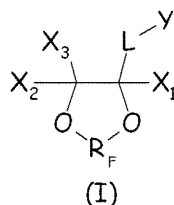
フッ素化界面活性剤、特に（パー）フルオロオキシアルキレン界面活性剤の例は、とりわけ、米国特許出願公開第2007015864号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES）2007年1月8日、米国特許出願公開第2007015865号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO）2007年1月18日、米国特許出願公開第2007015866号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO）2007年1月18日、米国特許出願公開第2007025902号明細書（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO）2007年2月1日に記載されている。

【0096】

例えば、本発明の方法から実質的に排除されるフッ素化乳化剤〔界面活性剤（FS）〕は、とりわけ、

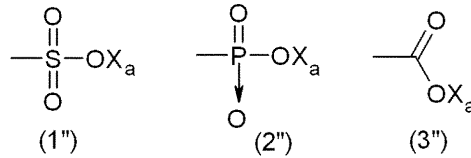
- $CF_3(CF_2)_{n_1}COOM'$ （式中、 n_1 は、4～10、好ましくは5～7の範囲の整数であり、より好ましくは6に等しく； M' は、H、 NH_4 、Na、Li又はK、好ましくは NH_4 を表す）；
- $T(C_3F_6O)_{n_0}(CFXO)_{m_0}CF_2COOM''$ （式中、Tは、Cl、又は式 $C_kF_{2k+1}O$ のパーフルオロアルコキシド基（kは1～3の整数であり、1個のF原子は、任意選択的にCl原子で置換されており； n_0 は1～6の範囲の整数であり； m_0 は0～6の範囲の整数であり； M'' は、H、 NH_4 、Na、Li又はKを表し；Xは、F又は CF_3 を表す）；
- $F-(CF_2CF_2)_{n_2}-CH_2-CH_2-RO_3M'''$ （式中、Rは、P又はS、好ましくはSであり、 M''' は、H、 NH_4 、Na、Li又はK、好ましくはHを表し； n_2 は2～5の範囲の整数であり、好ましくは $n_2=3$ である）；
- A-R_f-B二官能性フッ素化界面活性剤（式中、互いに等しいか若しくは異なる、A及びBは $-(O)_pCFX-COOM^*$ であり； M^* は、H、 NH_4 、Na、Li又はKを表し、好ましくは M^* は NH_4 を表し；X=F又は CF_3 であり；pは0又は1に等しい整数であり；R_fは、A-R_f-Bの数平均分子量が範囲300～1,000にあるような線状若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖、又は（パー）フルオロポリエーテル鎖である）；
- $R'_f-O-(CF_2)_r-O-L-COOM'$ （式中、R'_fは、任意選択的にカテナリ-酸素原子を含む、線状若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖であり、M'は、H、 NH_4 、Na、Li又はKであり、好ましくはM'は NH_4 を表し；rは1～3であり；Lは、二価のフッ素化架橋基、好ましくは $-CF_2CF_2-$ 又は $-CFX-$ であり、X=F又は CF_3 である）；
- $R'_f-(OCF_2)_u-O-(CF_2)_v-COOM''$ （式中、R'_fは、任意選択的にカテナリ-酸素原子を含む、線状若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖であり、M''は、H、 NH_4 、Na、Li又はKであり、好ましくはM''は NH_4 を表し；u及びvは、1～3の整数である）；
- $R'_f-(O)_t-CHQ-L-COOM'''$ （式中、R'_fは、任意選択的にカテナリ-酸素原子を含む、線状若しくは分岐のパーフルオロアルキル鎖であり、Q=F又は CF_3 であり、tは0又は1であり、M'''は、H、 NH_4 、Na、Li又はKであり、好ましくはM'''は NH_4 であり；Lは、二価のフッ素化架橋基、好ましくは $-CF_2CF_2-$ 又は $-CFX-$ であり、X=F又は CF_3 である）；
- 以下の式（I）：

【化4】



[式中、互いに等しいか若しくは異なる、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、独立して、H、F、及び任意選択的に1個以上のカテナリー又は非カテナリー酸素原子を含む、 $C_1 \sim 6$ (パー)フルオロアルキル基の中で選択され；Lは、結合又は二価基を表し； R_F は、二価のフッ素化 $C_1 \sim 3$ 架橋基であり；Yは、式：

【化5】



10

(式中、 X_a は、H、一価の金属 (好ましくはアルカリ金属) 又は式 $-N(R'_n)_4$ (ここで、出現ごとに等しいか若しくは異なる、 R'_n は、水素原子又は $C_1 \sim 6$ 炭化水素基を表す) のアンモニウム基である) の群から選択される親水性官能基である] の環状フルオロ化合物である。

【0097】

本発明の方法は、典型的には、上で詳述されたような、分散剤 (D) を更に含むフルオロポリマーの水性分散液をもたらす。

20

【0098】

フルオロポリマーの粒径 (体積平均径) は、典型的には $40 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ であり、 $60 \text{ nm} \sim 約 350 \text{ nm}$ の典型的な粒径が好ましい。

【0099】

フルオロポリマーは、固体形態のポリマーが望ましい場合には凝固又は任意の他の好適な技法によって分散液から単離され得る。

【0100】

有利には、本発明は、更に、 $-SO_3X_a$ 及び $-COOX_a$ (式中、 X_a は、H、アンモニウム基又は金属、好ましくは一価の金属である) からなる群から選択される複数のイオン基を含む少なくとも1種のポリマーの複数の粒子からなる粉末状材料 [材料 (PP)] としてそのイオン型のポリマー (P) を取得するためのステップであって、前記方法が

30

(1) $-SO_2X_x$ 及び $-COOX_y$ (式中、 X_x は、ハロゲン、特にF又はClであり、 X_y は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基である) からなる群から選択される複数の加水分解性基を含むポリマー (P) の粒子を含む水性分散液を提供するステップと；

(2) イオン型のポリマー (P) の粒子の水性分散液を得るために、前記水性分散液を塩基性加水分解剤と接触させて、いかなる有意の凝固も引き起こすことなく、前記基 $-SO_2X_x$ 及び $-COOX_y$ を、対応する基 $-SO_3X_b$ 及び $-COOX_b$ (式中、 X_b は、アンモニウム基又は一価の金属である) へと少なくとも部分的に変換するステップと；任意選択的に、

40

(3) 塩基性加水分解剤及び / 又は他の汚染物質の残留物を少なくとも部分的に除去するために、ステップ (2) の終わりに得られた分散液を少なくとも1種のイオン交換樹脂と接触させるステップと；

(4) 材料 (PP) を得るためにステップ (2) 及び任意選択的にステップ (3) の終わりに得られた分散液を噴霧乾燥させるステップとを含む方法を含む。

【0101】

ステップ (3) における少なくとも1種のイオン交換樹脂は、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂又は両方であってもよい。

【0102】

50

X_a が H である場合、本プロセスは、カチオン X_b がカチオン H^+ と交換させられるステップを含む。イオン交換は、ステップ (3) においてカチオン交換樹脂を使用して、又は双極膜上での電子透析などの、任意の他の公知の手段によって行われ得る。

【0103】

乳化重合ラテックスから粉末としてポリマー (P) を回収するためのプロセスは、国際公開第 2020/094563 A 1 号パンフレットに記載されており、その内容は、参照により本明細書に援用される。

【0104】

材料 (PP) を取得するプロセスは、分散液に関する精製のための更なるステップを含み得る。好適な技法の例は、透析、電気透析及び限外濾過を含む。前記更なる精製ステップは、任意の段階で、典型的にはステップ (2) と (4) との間で行われ得る。任意選択のステップ (3) が存在する場合、更なる精製ステップは、ステップ (2) と (3) との間で、又は、好ましくは、ステップ (3) と (4) との間で行われる。

10

【0105】

乳化重合ラテックスから粉末としてポリマー (P) を回収するための追加のプロセスは、例えば、国際公開第 22224105 A 1 号パンフレットに開示されており、その内容は、参照により本明細書に援用される。

【0106】

フルオロポリマーが使用されることになる用途の要件に応じて、粉末形態のフルオロポリマーは、いかなる化学的に不安定な末端基をも安定した -CF₃ 末端基へと変換するためにポスト-フッ素化されてもよい。

20

【0107】

コーティング用途向けには、フルオロポリマーの水性分散液が望ましく、これ故にフルオロポリマーは、分散液から分離される又は凝固させられる必要がないであろう。例えば布又は他の多孔質支持材の含浸においてなどのコーティング用途での使用に好適なフルオロポリマー分散液を得るために、更なる安定化界面活性剤を添加すること及び/又はフルオロポリマー固形分を更に増加させることが通常望ましいであろう。例えば、非イオン性安定化界面活性剤がフルオロポリマー分散液に添加されてもよい。

【0108】

分散液中のフルオロポリマー固形分の量は、30 ~ 70 重量%の量まで必要に応じて又は望まれる通りに増やされてもよい。限外濾過及び熱濃縮などの、任意の公知の濃縮技法を用いることができる。

30

【0109】

本発明の好ましい実施形態において、ポリマー (P) は、ポリマー電解質膜燃料電池での使用のための膜の調製に使用される。

【0110】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0111】

本発明は、これから、以下の実施例に関連してより詳細に説明されるが、その目的は、例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

40

【0112】

調製例 1 - テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ - 5 - スルホニルフルオリド - 3 - オキサ - 1 - ペンテン (SFVE) との重合及び後続の加水分解による分散剤 (D-1) の調製

ステップ 1 - 重合

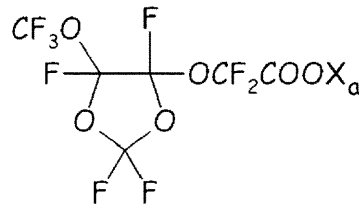
5 L のオートクレーブ中に以下の試薬:

- 1.8 L の脱塩水;
- 533 g の式: $CF_2 = CF - O - CF_2CF_2 - SO_2F$ のモノマー (SFVE)

50

- 89 g の、式：

【化 6】



(X a は N H 4 である)

のフルオロ化合物のアンモニウム塩の 46 重量% 水溶液を装入した。

【 0 1 1 3 】

650 rpm で攪拌される、オートクレーブを 58 で加熱した。16 g / L の過硫酸アンモニウムの水性溶液を 90 mL の量で添加した。圧力を、8.2 バールのテトラフルオロエチレン (T F E) の供給によって 8.5 バール (絶対) の値に維持した。83 g の初期添加後に、S F V E を、変換させられる 5 % の T F E のそれぞれに少しずつ添加した (23 g)。攪拌を止め、オートクレーブを冷却し、T F E をガス抜きすることにより圧力を低下させることによって 200 分後に反応を停止し；合計 340 g の T F E をオートクレーブへ供給した。全体で、変換した T F E の各グラムに対して 0.12 グラムの界面

活性剤を使用した。

【 0 1 1 4 】

このようにして得られたラテックスを、空気の流れて 48 h 脱気してモノマーの残りを除去し、次いで凍結解凍によって凝固させた。粉末を 30 分間脱イオン水 (4 x 1 L) で洗浄し、120 で一晩オープン中で乾燥させた。

【 0 1 1 5 】

コポリマーが得られ、前記コポリマーは、720 g / mol の当量 (E W) を有し、F T - I R 測定によって測定されるように以下の組成：T F E : 81.5 mol % ; S F V E : 18.5 mol % を有した。

【 0 1 1 6 】

ポリマーは、93000 の数平均分子量 (M n) 及び 241000 の重量平均分子量 (M w) を有した。3000 未満の分子量を有するフラクションは、G P C により実質的に検出されなかった。

【 0 1 1 7 】

G P C 測定は、R I 検出器を使用して、溶離液としてのジメチルアセトアミド中でポリスチレン標準に対して実施した。試験溶液中のコポリマーの濃度は 0.5 % 重部 / 体積であった。

【 0 1 1 8 】

ステップ 2 - 安定化、加水分解及び水への溶解

ステップ 1 において得られた 250 g の粉末を、10 L / h のフッ素と 4 L / h の窒素との混合物で 3 h、70 で処理し、骨格を - C F 3 官能基でエンドキャップし、望ましくないカルボン酸基を除去した。粉末を、攪拌下に、N a O H / H 2 O (20 重量%) の 1.5 L 溶液で処理し、80 で加熱した。イオン性 - S O 3 - 基への元々含まれた - S O 2 F の完全な変換は、固体状態 N M R によって確認した。ポリマー中のイオン基の量は 1.39 meq / g であった。10 h 後に、粉末を、30 分間脱イオン水 (4 x 1 L) で攪拌下に洗浄し、250 で加熱された加圧容器中で脱イオン水に溶解させた。

【 0 1 1 9 】

重合例 2 : 分散剤 (D - 1) の存在下でのテトラフルオロエチレン (T F E) とパーフルオロ - 5 - スルホニルフルオリド - 3 - オキサ - 1 - ペンテン (S F V E) との重合

5 L のオートクレーブ中に以下の試薬：

10

20

30

40

50

- 1.8 L の脱塩水；
- 調製例 1 から得られた、20 g の、したがって、初期水相を基準として約 1.05 重量%濃度に相当する、分散剤 (D-1) の 25 重量%水性分散液 (すなわち、5 g の分散剤 (D-1) に相当する) を装入した。

【0120】

650 rpm で攪拌される、オートクレーブを 50 で加熱した。16 g/L の過硫酸ナトリウムの水性溶液を 90 mL の量で添加した。圧力を、テトラフルオロエチレン (TFE) を供給することによって 7.6 バール (絶対) の値に維持した。

【0121】

82 g の SFVE を反応器に供給し、オートクレーブの圧力を、TFE を供給すること及び 5% の TFE 変換のそれぞれに SFVE (23 g) を供給することによって 7.8 バールの一定値に維持した。340 グラムの量の TFE 及び 443 g の SFVE を供給した、230 分後に、TFE 供給を止めた。650 rpm の一定の攪拌を保つことによってオートクレーブを周囲温度まで冷却し、重合から残留モノマーを除去するために 48 h 空気バブリング下に保った後にラテックスを取り出し、次いでプラスチック製タンク中に保管した。ラテックスの凝固/析出の兆候は観察されなかった。

【0122】

そのようにして製造されたラテックスを、平均粒径を測定するためのレーザー光散乱によってキャラクタリゼーションし、平均粒径は 107 nm のものであることが分かった。このようにして得られたポリマーは、758 g/mol の当量 (EW) 及び TFE : 82.7 mol% 及び SFVE : 17.3 mol% の、FT-IR によって測定される、組成を有した。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08F8/12 C08F8/22	C08F14/26 C08F214/26 C09D127/18
	C08F259/08	
ADD.	C08F2/26	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F C08L C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/119224 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 9 November 2006 (2006-11-09) example 1 page 8, lines 14-16	1-19
Y	WO 2018/167190 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 September 2018 (2018-09-20) cited in the application examples 1,2	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 May 2023	30/05/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rodríguez, Luis	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/054775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006119224 A1	09-11-2006	CN 101171271 A	30-04-2008
		EP 1877454 A1	16-01-2008
		JP 5166248 B2	21-03-2013
		JP 5973319 B2	23-08-2016
		JP 2008540738 A	20-11-2008
		JP 2013232393 A	14-11-2013
		JP 2016104854 A	09-06-2016
		KR 20080003857 A	08-01-2008
		US 2006252888 A1	09-11-2006
		US 2007185220 A1	09-08-2007
		WO 2006119224 A1	09-11-2006
WO 2018167190 A1	20-09-2018	CN 110573541 A	13-12-2019
		CN 115433300 A	06-12-2022
		EP 3596144 A1	22-01-2020
		JP 2020510737 A	09-04-2020
		KR 20190126389 A	11-11-2019
		US 2020017621 A1	16-01-2020
		WO 2018167190 A1	20-09-2018

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 27/18 (2006.01)
C 0 8 F 2/26 (2006.01)

F I

C 0 8 L 27/18
 C 0 8 F 2/26

テーマコード (参考)

Z

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
 ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
 O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
 R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX
 ,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,
 SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考)

H00 GQ00

4J011 KA04 KB29

4J038 CD091 GA06 GA13 MA10

4J100 AC26P AE38Q BA57Q CA03 CA04 DA01 DA04 EA05 EA07 EA09

FA02 FA03 FA20 FA28 FA29 GB05 GC16 GC25 HA08 HA21 HB03

HB39 JA01 JA43