

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5758810号
(P5758810)

(45) 発行日 平成27年8月5日(2015.8.5)

(24) 登録日 平成27年6月12日(2015.6.12)

(51) Int.Cl.

C08F 2/24 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)

F 1

C08F 2/24
C08F 214/26

Z

請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2011-543672 (P2011-543672)
 (86) (22) 出願日 平成21年12月23日 (2009.12.23)
 (65) 公表番号 特表2012-513535 (P2012-513535A)
 (43) 公表日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/069377
 (87) 國際公開番号 WO2010/075497
 (87) 國際公開日 平成22年7月1日 (2010.7.1)
 審査請求日 平成24年12月14日 (2012.12.14)
 (31) 優先権主張番号 61/140,122
 (32) 優先日 平成20年12月23日 (2008.12.23)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】その場生成されるフッ素化イオノマーの分散した微粒子を使用する水性重合によって製造される
フッ素化イオノマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

開始剤の存在下に水性重合媒体中イオン性基を有する少なくとも1つのフッ素化モノマーを第1の重合ステップで重合し、該重合がフッ素化イオノマーの分散した微粒子をもたらす工程；

該フッ素化イオノマーの分散した微粒子および開始剤の存在下に、上記水性重合媒体中イオン性基を有する少なくとも1つのフッ素化モノマーを第2の重合ステップで重合してフッ素化イオノマーの粒子の水性分散液を形成する工程；および

前記第2の重合ステップを始める前に前記第1の重合ステップを一時中断する工程；
を含むフッ素化イオノマー粒子の水性分散液の製造方法において、

前記方法が、フルオロ界面活性剤を前記重合媒体に備える工程をさらに含み、前記フルオロ界面活性剤が式：



(式中、

R¹は、エーテル結合を含有してもよい線状または分岐の部分または完全フッ素化脂肪族基であり；

nは0または1であり；

Lは、フッ素化されていないか、部分フッ素化されているかまたは完全フッ素化されていてもよく、そしてエーテル結合を含有してもよい、線状または分岐のアルキレン基であり；

10

20

A^- は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオン、およびホスホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり；
 Y^+ は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであるが；
ただし、 $R^1 - O_n - L$ の鎖長は 6 原子以下である）
を有する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性重合媒体中でのフッ素化モノマーの分散重合法ならびにそれによって製造されるフルオロポリマー粒子および水性分散液に関する。

10

【背景技術】

【0002】

フッ素化イオノマーは、電気化学用途向けイオン交換膜の製造に商業的に使用されている。一工業用途は、水酸化ナトリウムおよび塩素を製造するための塩化ナトリウムの電解のためのクロルアリカリプロセスである。ポリマー電解質膜（PEM）燃料電池は典型的にはフッ素化イオノマー膜を用いる。フッ素化イオノマーはまた、様々な化学プロセス用の固体酸触媒としても有用である。

【0003】

フッ素化イオノマーの重合のための最も知られている方法は、特許文献 1、2 および 3 に開示されているように、テトラフルオロエチレンを、スルホニルフルオリド基を有するフッ素化ビニルエーテルモノマーと共に重合させる。特許文献 1 の方法は、重合をパーフルオロカーボン溶媒中で実施することが好ましいことを教示している。特許文献 2 は、パーフルオロオクタン酸のアンモニウム塩をフルオロ界面活性剤として使用する水性重合法を教示している。特許文献 3 は、重合プロセスの開始前に微小流動化装置を用いて $SO_2 F^-$ コモノマーのプレ乳化を行うステップを用いる方法を開示している。しかしながら、プレ乳化は時間とともに安定ではない、すなわち、少なくとも 1 時間の「ポット寿命」を有する。

20

【0004】

さらに、テトラフルオロエチレンとスルホニルフルオリド基を有するフッ素化ビニルエーテルモノマーとの共重合は、直接アイオノマーを生成せず、代わりにフッ素化イオノマー前駆体を生成する。スルホニルフルオリド前駆体は、溶融加工による膜などの物品の製造に有用であるが、フッ素化イオノマー前駆体は、ポリマースルホネート基のスルホニルフルオリド基を加水分解してアイオノマーを形成するためにその後のプロセスステップにかけなければならない。スルホン酸形態のアイオノマーが望まれるとき、アイオノマーは、それを酸形態に変換するためにさらに処理されなければならない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 3,282,875 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4,940,525 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 7,071,271 号明細書

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特に水性媒体中のフッ素化イオノマー粒子の分散系として、フッ素化イオノマーを直接製造するフッ素化イオノマーの製造方法が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、フッ素化イオノマー粒子の水性分散系の製造方法が、開始剤の存在下に水性重合媒体中でイオン基を有する少なくとも 1 つのフッ素化モノマーを第 1 重合ステップで

50

重合させる工程であって、フッ素化イオノマーの分散した微粒子を提供する重合工程と、フッ素化イオノマーの分散した微粒子および開始剤の存在下に水性重合媒体中でイオン基を有する少なくとも1つのフッ素化モノマーを第2重合ステップで重合させてフッ素化イオノマーの粒子の水性分散系を形成する工程と、第2重合ステップを始める前に第1重合ステップを一時中断する工程とによって効果的に実施されるという発見をベースとしている。

【0008】

本発明の好ましい形態では、第2重合ステップでの水性重合媒体中に存在するフッ素化イオノマーの分散した微粒子の量は、水性分散系中に生成されたフルオロポリマー固形分の約15重量%未満を占める。本発明の別の好ましい形態では、フッ素化イオノマーの分散した微粒子は、約2nm～約100nmの重量平均粒径を有する。フッ素化イオノマーは好ましくは、約3～約53のイオン交換比を有する。本発明の好ましい実施形態では、フッ素化イオノマーは高度にフッ素化されており、より好ましくは、過フッ素化している。

10

【0009】

本発明の好ましい形態では、本方法は、界面活性剤を重合媒体中に提供する工程をさらに含む。好ましくは、界面活性剤は、フルオロ界面活性剤、より好ましくは、フルオロエーテル界面活性剤を含む。

【発明を実施するための形態】

【0010】

20

フッ素化イオノマー

フッ素化イオノマーの微粒子は、本発明に従って第1重合ステッププロセスで重合される。「フッ素化イオノマー」は、約53以下のイオン交換比を提供するのに十分なイオン基を有するフルオロポリマーを意味する。本出願では、「イオン交換比」または「IXR」は、イオン基に対するポリマー主鎖中の炭素原子の数と定義される。加水分解するとイオン性になる- SO_2F などの前駆体基は、IXRを測定する目的のためにイオンとして扱われない。本発明の方法に用いられるフッ素化イオノマーは好ましくは、約3～約53のイオン交換比を有する。より好ましくは、IXRは約3～約43、さらにより好ましくは約3～約33、一層より好ましくは約8～約33、最も好ましくは8～約23である。好ましい実施形態では、フッ素化イオノマーは高度にフッ素化されている。アイオノマーに関する「高度にフッ素化」は、ポリマー中の炭素原子に結合した一価原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。最も好ましくは、アイオノマーは過フッ素化されている。

30

【0011】

フッ素化イオノマーでは、イオン基は典型的にはポリマー主鎖に沿って分布している。好ましくは、フッ素化イオノマーは、イオン基を担持した繰り返し側鎖が結合されたポリマー主鎖を含む。好ましいフッ素化イオノマーは、約10未満、より好ましくは、約7未満のpKaを有するイオン基を含む。ポリマーのイオン基は好ましくは、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、ホスフェート、およびそれらの混合物からなる群から選択される。用語「スルホネート、カルボキシレート、ホスホネートおよびホスフェート」は、それぞれの塩または塩を形成することができるそれぞれの酸のどちらかを意味することを意図される。好ましくは、塩が用いられるとき、塩はアルカリ金属またはアンモニウム塩である。好ましいイオン基はスルホネート基である。本発明の方法に使用される好ましいフッ素化イオノマーでのスルホネート基は、室温で10重量%固形分を有する水性分散系形態でのフッ素化イオノマーに関して測定されるように約1.9のpKaを有する。

40

【0012】

分散したフッ素化イオノマー微粒子をその場重合させることができるという条件で、イオン基を含有する、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン(TFE)、
, -トリフルオロスチレンなどのポリマーおよびコポリマーを含む、様々な公知のフッ

50

素化イオノマーを使用することができる。可能なポリマーには、ホモポリマーまたは2つ以上のモノマーのコポリマーが含まれる。コポリマーは、非官能性モノマーであり、かつ、ポリマー主鎖のための炭素原子を提供する1つのモノマーから典型的には形成される。第2モノマーは、ポリマー主鎖のための炭素原子を提供するおよびまたイオン基、例えば、スルホネート官能基を持っている側鎖に関与する、の両方である。例えば、第1フッ素化ビニルモノマーとスルホネート官能基を有する第2フッ素化ビニルモノマーとのコポリマーを使用することができる。可能な第1モノマーには、テトラフルオロエチレン(TFE)、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、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物が含まれる。可能な第2モノマーには、ポリマー中に所望の側鎖を提供することができるイオン基を持った様々なフッ素化ビニルエーテルが含まれる。第1モノマーもまた側鎖を有してもよい。必要ならば追加のモノマーをまたこれらのポリマーへ組み込むことができる。

【0013】

本発明での使用のための好ましいアイオノマーのクラスは、高度にフッ素化された、最も好ましくは過フッ素化された炭素主鎖を含み、そして側鎖は式



(式中、 R_f および R'_f は独立して、F、Clまたは1~10個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択され、 $a = 0 \sim 2$ 、 $b = 0 \sim 1$ 、 $c = 0 \sim 6$ であり、Xは、H、Li、Na、KまたはNH₄である)

で表される。好ましいアイオノマーには、例えば、米国特許第3,282,875号明細書に、ならびに米国特許第4,358,545号明細書および同第4,940,525号明細書に開示されているポリマーが含まれる。好ましいーアイオノマーはパーフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖は、式-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₃X(式中、Xは、上に定義された通りである)で表される。このタイプのアイオノマーは、米国特許第3,282,875号明細書に開示されている。かかるアイオノマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)と過フッ素化ビニルエーテル、CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₃X、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホネート(PDMOS)との共重合によって製造することができる。米国特許第4,358,545号明細書および同第4,940,525号明細書に開示されているタイプの好ましいーアイオノマーは、側鎖-O-CF₂CF₂SO₃X(式中、Xは、上に定義された通りである)を有する。このアイオノマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)と過フッ素化ビニルエーテルCF₂=CF-O-CF₂CF₂SO₃X、パーフルオロ(3-オキサ-4-ペンテンスルホネート(POPS)との共重合によって製造することができる。

【0014】

このタイプのアイオノマーについては、ポリマーのカチオン交換能力は多くの場合当量(EW)の観点から表される。本出願の目的のためには、当量(EW)は、1当量のNaOHを中和するために必要とされる酸形態のアイオノマーの重量であると定義される。アイオノマーがパーフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖が-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H(またはその塩)であるスルホネートアイオノマーの場合には、約8~約23のIXRに相当する当量範囲は、約750EW~約1500EWである。このアイオノマーについてのIXRは、次式: 50IXR + 344 = EWを用いて当量と関連付けることができる。一般に同じIXR範囲が米国特許第4,358,545号明細書および同第4,940,525号明細書に開示されているスルホネートアイオノマー、例えば、側鎖-O-CF₂CF₂SO₃H(またはその塩)を有するアイオノマーについて用いられるが、当量は、イオン基を含有するモノマー単位のより低い分子量のために幾分より低い。約8~約23の好ましいIXR範囲については、相当する当量範囲は約575EW~約1325EWである。このポリマーについてのIXRは、次式: 50IXR + 178 = EWを用いて当量と関連付けることができる。

10

20

30

40

50

【0015】

第1重合ステップで製造されるフッ素化イオノマー微粒子の分子量は一般に、塩化ナトリウムからの塩素および水酸化ナトリウムの電解製造のためのクロルアルカリプロセスにおよび燃料電池に使用されるイオン交換ポリマー膜に使用される樹脂と同じ範囲にあることができる。かかるフッ素化イオノマー樹脂は、室温で固体のフッ素化イオノマー微粒子を好ましくは提供する分子量を有する。フッ素化イオノマーの熱可塑性形態では、メルトフロー-レイトは好ましくは1～約500、より好ましくは約5～約50、最も好ましくは約10～約35g/10分の範囲にある。

【0016】

本発明の方法の第1重合ステップで製造される分散系のフッ素化イオノマー微粒子は好ましくは、約2nm～約100nmの重量平均粒径を有する。より好ましくは、かかる微粒子は、約2～約50nm、さらにより好ましくは約2～約30、一層より好ましくは約2～約10nmの重量平均粒径を有する。

10

【0017】

本発明に従って使用されるフッ素化イオノマー微粒子の液体分散系での重量平均粒径は、試験方法で下に記載されるような動的光散乱(DLS)技法によって測定することができる。

【0018】

本発明に従った使用のために望ましい特性を有するその場分散したフッ素化イオノマー微粒子を製造するための第1重合ステップに関する追加の詳細は、下の方法の説明で提供される。

20

【0019】

本方法で製造されるフッ素化イオノマー粒子

本発明の方法によって製造されるフッ素化イオノマー粒子のフッ素化イオノマーは、重合中にイオン形態のイオン基で、すなわち、酸または塩として用いられているフッ素化モノマーのためにフッ素化イオノマーが直接製造される状態でのフッ素化イオノマー微粒子のフッ素化イオノマーについて上に記載されたものと同じタイプのものであることができる。用いられるモノマーのタイプ、イオン基のタイプ、イオン基が酸形態にあるかそれとも塩形態にあるか、IR、メルトフロー、分散系濃度、重量平均粒径および他の特性は、所望の最終用途特性と本明細書で以下により詳細に記載されるように用いられる本発明の重合法で用いられる選択された条件に基づいて選択される。

30

【0020】

界面活性剤

フッ素化イオノマー微粒子の分散系に加えて、フルオロポリマーの粒子の水性分散系を形成するために使用される水性重合媒体は、界面活性剤をさらに含んでもよい。界面活性剤は、炭化水素界面活性剤、シロキサン界面活性剤、およびフルオロ界面活性剤を含む大グループの好適な界面活性剤から選択することができる。好適な炭化水素界面活性剤は、A r a k i らに付与された米国特許第5,925,705号明細書；ならびに津田らに付与される特開2004-358397号公報および特開2004-359870号公報に開示されている。好適なシロキサン界面活性剤は、W i l l e らに付与された米国特許第6,841,616号明細書に記載されている。好ましくは、界面活性剤はフルオロ界面活性剤であり、より好ましくはフルオロエーテル界面活性剤である。

40

【0021】

重合剤の成分であってもよいフルオロ界面活性剤の例は、パーフルオロオクタン酸アンモニウムおよびパーフルオロノナン酸アンモニウムなどの(Berry、米国特許第2,559,752号明細書を参照されたい)、多くとも1つのエーテル酸素を有するフルオロアルキルとして、好ましくは6～20個の炭素原子、好ましくは6～12個の炭素原子を有する好ましくはパーフルオロアルキルカルボン酸およびそれらの塩として、Morga n らに付与された米国特許第6,395,848号明細書に記載されている。パーフルオロアルキルスルホン酸および塩がまた使用されてもよい。本発明の好ましい実施形態で

50

は、パーグルオロアルキルエタンスルホン酸およびそれらの塩、好ましくは式 $F - (-CF_2 - CF_2 -)_n - CH_2 CH_2 - SO_3 M$ (式中、 n は 2 ~ 8 であり、 M は、Khan & Morgan、米国特許第 4,380,618 号明細書に記載されているように 1 の原子価を有するカチオンである) の化合物または化合物の混合物が用いられる。より好ましくは、かかるパーグルオロアルキルエタンスルホン酸界面活性剤は、式 $C_6F_{13} - CH_2 CH_2 - SO_3 M$ (式中、 M は、Baker & Zipef、米国特許第 5,688,884 号明細書および同第 5,789,508 号明細書に記載されているように 1 の原子価を有するカチオンである) の化合物を含む。好ましくは、上式の M は NH_4^+ である。

【0022】

かかるフルオロ界面活性剤の追加の例には、パーグルオロアルコキシのパーグルオロアルキル成分が 4 ~ 12 個の炭素原子、好ましくは 7 ~ 12 個の炭素原子を有するパーグルオロアルコキシベンゼンスルホン酸およびそれらの塩が挙げられる (Morgan、米国特許第 4,621,116 号明細書に記載されているような)。かかる界面活性剤の追加の例にはまた、内部メチレン基を有する、および式 $R_f - (CH_2)_m - R'_f - COO M$ (式中、 m は 1 ~ 3 であり、 R_f は、3 ~ 8 個の炭素原子を含有するパーグルオロアルキルまたはパーグルオロアルコキシであり、 R'_f は、1 ~ 4 個の炭素原子を含有する線状もしくは分岐のパーグルオロアルキレンであり、 M は、 NH_4 、Li、Na、K、または H である) を有する部分フッ素化界面活性剤が挙げられる (Feiringら、米国特許第 5,763,552 号明細書に記載されているような)。

【0023】

好適なフルオロエーテル界面活性剤の例は、Garrison に付与された米国特許第 3,271,341 号明細書; Hintzler に付与される米国特許出願公開第 2007/0015864 号明細書、同第 2007/0015865 号明細書、および同第 2007/0015866 号明細書; Maruya に付与される米国特許出願公開第 2005/0090613 号明細書および Morita に付与される同第 2006/0281946 号明細書; Higuchi に付与される PCT 特許公開国際公開第 2007/046345 号パンフレット、Funaki に付与される同第 2007/046377 号パンフレット、Hoshikawa に付与される同第 2007/046482 号パンフレット、および Matsuo に付与される同第 2007/049517 号パンフレットに記載されている。

【0024】

本発明の好ましい実施形態に従って、水性媒体は、水性媒体中の水の重量を基準として、約 300 ppm 未満の 8 個以上の炭素原子を有するパーグルオロアルカンカルボン酸または塩フルオロ界面活性剤を含む。8 個以上の炭素原子を有するパーグルオロアルカン酸または塩フルオロ界面活性剤には、例えば 8 ~ 14 個の炭素原子を有するかかる界面活性剤、例えば、パーグルオロオクタン酸および塩ならびにパーグルオロノナン酸および塩が含まれる。より好ましくは、水性媒体は、約 100 ppm 未満、より好ましくは 50 ppm 未満の 8 個以上の炭素原子を有するパーグルオロアルカンカルボン酸または塩フルオロ界面活性剤を含む。本発明の好ましい実施形態では、水性媒体は、8 個以上の炭素原子を有するパーグルオロアルカンカルボン酸または塩フルオロ界面活性剤を実質的に含まない。8 個以上の炭素原子を有するパーグルオロアルカンカルボン酸または塩フルオロ界面活性剤を実質的に含まないとは、水性媒体が約 10 ppm 以下のかかるフルオロ界面活性剤を含有することを意味する。

【0025】

好ましい実施形態では水性重合媒体は、式 :



(式中、

R^1 は、エーテル結合を含有してもよい、線状もしくは分岐の部分もしくは完全フッ素化脂肪族基であり；

10

20

30

40

50

n は 0 または 1 であり；

L は、非フッ化、部分フッ素化もしくは完全フッ素化であってもよく、そしてエーテル結合を含有してもよい、線状もしくは分岐のアルキレン基であり；

A^- は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオン、およびホスホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり；

Y^+ は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであるが；

ただし、 $R^1 - O_n - L$ の鎖長は 6 原子以下である)

を有する短鎖フルオロ界面活性剤を含有する。

【0026】

本出願で用いられるような「鎖長」は、本発明の方法に用いられるフルオロ界面活性剤の疎水性テール中の最長の線状鎖における原子の数を意味する。鎖長は、界面活性剤の疎水性テールの鎖における炭素に加えて酸素原子などの原子を含むが、最長線状鎖からの分岐を含まないまたはアニオン基の原子を含まない、例えば、カルボキシレート中の炭素を含まない。本出願で用いられるような「短鎖」は、6 以下の鎖長を意味する。「長鎖」は、6 超の鎖長、例えば、7 ~ 14 の原子の鎖長を有するフルオロ界面活性剤を意味する。

10

【0027】

好ましくは、 $R^1 - O_n - L$ の鎖長は 3 ~ 6 原子である。本発明の好ましい一形態に従って、 $R^1 - O_n - L$ の鎖長は 4 ~ 6 原子である。本発明の別の好ましい形態に従って、 $R^1 - O_n - L$ の鎖長は 3 ~ 5 原子である。最も好ましくは、 $R^1 - O_n - L$ の鎖長は 4 ~ 5 原子である。

20

【0028】

好ましいクラスのフルオロ界面活性剤は、短鎖、すなわち、上記の式 (I) 中で n が 1 である、フルオロエーテル酸または塩である。本発明に従って好ましいフルオロエーテル酸または塩は、式 (I) (式中、

R^1 が、エーテル結合を含有してもよい 1 ~ 3 個の炭素原子を有する線状もしくは分岐の部分もしくは完全フッ素化アルキル基であり、

L が、 $-CX(R^2)$ - (式中、 R^2 はフッ素またはパーフルオロメチルであり、 X は水素またはフッ素である)、および $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4$ - (式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は独立して、水素またはフッ素から選択される) から選択されるアルキレン基である)

30

に従ったフルオロ界面活性剤である。

【0029】

このタイプのフルオロエーテル酸および塩は公知である。 L が $-CX(R^2)$ - (式中、 R^2 はフッ素またはパーフルオロメチルであり、 X は水素またはフッ素である) から選択されるアルキレン基であるとき、この化合物は、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 製造での使用について F r i t z および S e l m a n に付与された米国特許第 3,291,843 号明細書に開示されているように、例えば、アルカン酸フルオリドをヘキサフルオロプロピレンオキシドと反応させることによって製造されるパーフルオロ - 2 - アルコキシプロピオニルフルオリド中間体の加水分解によって製造することができる。 L が $-CZ_2CZ_2$ - (式中、 Z は独立して、水素またはフッ素から選択される) であるとき、かかる化合物の製造ルートは米国特許第 2,713,593 号明細書 (B r i c e ら) に概して記載されており、この特許ではフルオロ (アルコキシプロピオン) 酸および誘導体は電気化学的フッ素化によって相当する炭化水素アルコキシプロピオン酸および誘導体から有用な収率で得られている。完全フッ素化および部分フッ素化生成物は、例えば分別蒸留によって分離することができる。合成についての有用な教示はまた、部分フッ素化プロポキシプロピオン酸フルオリドについての欧州特許第 E P 0 148 482 B 1 号明細書 (O h s a k a ら) に見いだすことができ、この酸フルオリドは、それを電解フッ素化することによってさらにフッ素化または過フッ素化されてもよく、それは次に容易に酸または塩に変換される。

40

【0030】

50

本発明の別の好ましい形態に従って、式(I)中のLは、-CF(CF₃)-、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CHFCF₂-、および-CF₂CHF-から選択されるアルキレン基である。

【0031】

本発明に従って使用されるフルオロ界面活性剤は、R¹またはLがエーテル結合を含有する場合にはジエーテルであってもよい。かかる化合物は、例えば、国際公開第01/46116 A1号パンフレット(Hintzlerら)での教示によって製造される。好ましいフルオロエーテル酸または塩は、R¹およびLがエーテル結合を含有しないフルオロモノエーテルである。

【0032】

本発明の別の好ましい形態に従って、式(I)中のR¹は、2~3個の炭素原子を有する線状の部分もしくは完全フッ素化アルキル基である。好ましくは、R¹は完全フッ素化されている。

【0033】

本発明の別の好ましい形態に従って、フルオロ界面活性剤は高度にフッ素化されている。フルオロ界面活性剤に関連して「高度にフッ素化」は、フルオロ界面活性剤中の炭素原子に結合した一価原子の総数の少なくとも約50%がフッ素原子であることを意味する。より好ましくは、フルオロ界面活性剤中の炭素原子に結合した一価原子の総数の少なくとも約75%、最も好ましくは少なくとも約90%がフッ素原子である。過フッ素化界面活性剤もまた本発明に従った使用のために好ましい。

【0034】

本発明の好ましい一実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式:

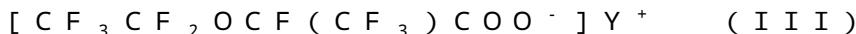


(式中、Y⁺は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

の化合物である。この化合物は、R¹がCF₃CF₂CF₂-であり；Lが-CF(CF₃)-であり；A⁻がカルボキシレートであり；Y⁺が、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンである式(I)で表される。好ましくは、Y⁺は、水素またはアンモニウムである。この式の化合物は、米国特許第3,291,843号明細書に従って製造されたパーフルオロ-2-プロポキシプロピオニルフルオリド中間体から、またはヘキサフルオロプロピレンオキシドの二量化および、酸の場合には生じた酸フルオリドのカルボン酸への引き続く加水分解によってそして、塩の場合には、所望の塩を生成するための適切な塩基との同時またはその後の反応によって得ることができる。ヘキサフルオロプロピレンオキシドの二量化手順は、英国特許第1,292,268号明細書に開示されている。

【0035】

本発明の別の好ましい実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式:

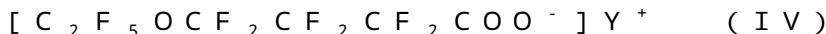


(式中、Y⁺は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

の化合物である。この式の化合物は、米国特許第3,291,843号明細書に従って製造されたパーフルオロ-2-エトキシプロピオニルフルオリド中間体および酸の場合には生じた酸フルオリドのカルボン酸へのその後の加水分解からそして、塩の場合には、所望の塩を生成するための適切な塩基との同時またはその後の反応によって得ることができる。

【0036】

本発明の他の実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式:



(式中、Y⁺は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

の化合物である。これらの化合物は、例えば、米国特許出願公開第2007/00158

10

20

30

40

50

64号明細書(Hintzeral)に記載されている手順によって製造することができる。

【0037】

本発明の別の実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は、nが0であり；R¹およびLが合計して4～6個の炭素を有するパーフルオロアルキル基を含み；A⁻がスルホネートおよびスルホンアミドアニオンである式(I)の化合物である。本発明のこの形態の好ましい実施形態では、A⁻はスルホンアミドアニオン、下の式(VIII)：



(式中、Y⁺は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

のスルホンアミド化合物である。アンモニウム塩としてのこの式の界面活性剤は、商標NOVECTM4200で3Mから商業的に入手可能である。 10

【0038】

本発明の別の実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式：



(式中、Y⁺は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

の化合物である。

【0039】

界面活性剤は、フッ素化イオノマー微粒子の分散系の添加前に、添加と同時におよび/または添加後に水性重合媒体に加えることができる。好ましい実施形態では、界面活性剤は塩形態で供給される。界面活性剤が相当する酸として供給される場合、塩への転換は、界面活性剤を水性重合媒体に加える前に、酸を塩形態に実質的に完全に変換するのに十分な量で水酸化アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸化アンモニウムを酸の溶液に加えることによって成し遂げることができる。あるいはまた、酸形態で供給される界面活性剤を水性重合媒体に加え、その後塩形態に変換することができる。 20

【0040】

開始剤

本発明に従った重合は、重合の条件下にラジカルを発生させることができるフリーラジカル開始剤を用いる。当該技術分野でよく知られているように、本発明に従って使用するための開始剤は、フルオロポリマーのタイプおよび得られるべき所望の特性、例えば、末端基タイプ、分子量などに基づいて選択される。ポリマーにアニオン性末端基を生成する無機過酸の水溶性塩が好適に用いられる。このタイプの好ましい開始剤、好ましくは過硫酸塩、例えば、過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウムは、重合の温度で比較的長い半減期を有する。過硫酸塩開始剤の半減期を短くするために、鉄などの金属触媒塩ありまたはなしで、亜硫酸水素アンモニウムまたはメタ亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を使用することができる。好ましい過硫酸塩開始剤は、実質的に金属イオンを含まず、最も好ましくはアンモニウム塩である。 30

【0041】

開始剤は、所望の反応速度で重合反応を開始させ、維持するのに十分な量で水性重合媒体に加えられる。開始剤の少なくとも一部は好ましくは重合の開始時に加えられる。重合の全体にわたって連続的に添加、または重合中の所定時に数回に分けてもしくは間隔をあけての添加を含む添加の様々なモードが用いられてもよい。操作の特に好ましいモードは、開始剤が反応器に予め装入され、重合が進行するにつれて追加の開始剤が反応器へ連続的に供給されることである。好ましくは、重合の経過中に用いられる過硫酸アンモニウムおよび/または過硫酸カリウムの総量は、水性媒体の重量を基準として約25ppm～約250ppmである。他のタイプの開始剤、例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸開始剤を、当該技術分野で知られているような量および手順に従って用いることができる。 40

【0042】

連鎖移動剤

連鎖移動剤が、溶融粘度を制御する目的で分子量を低下させるために本発明に従った方

10

20

30

40

50

法に使用されてもよい。使用される場合、連鎖移動剤は、本方法の第2重合ステップに主として使用される。この目的のために有用な連鎖移動剤は、フッ素化モノマーの重合での使用についてよく知られている。好ましい連鎖移動剤には、水素、1~20個の炭素原子、より好ましくは1~8個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、ハロカーボン、ハイドロハロカーボンまたはアルコールが含まれる。かかる連鎖移動剤の代表的な好ましい例は、エタンなどのアルカン、クロロホルム、1,4-ジヨードパーカルオロブタンおよびメタノールである。

【0043】

連鎖移動剤の量および添加のモードは、特定の連鎖移動剤の活性およびポリマー生成物の所望の分子量に依存する。重合の開始前の単一添加、重合の全体にわたる連続的な添加、または重合中の予定時に数回に分けてもしくは間隔をあけての添加を含む添加の様々なモードが用いられてもよい。重合反応器に供給される連鎖移動剤の量は、生じるフッ素化イオノマーの重量を基準として好ましくは約0.005~約5重量%、より好ましくは約0.01~約2重量%である。

10

【0044】

方法

重合法の第1ステップ、フッ素化イオノマー微粒子のその場形成は、フルオロポリマーの分散重合での使用のために知られているタイプの加圧反応器でのバッチプロセスとして実施することができる。本発明の方法の第1ステップを実施するための好適な垂直または水平反応器は、水性媒体が望ましい反応速度とイオン基を持ったコモノマーの一様な組み込みとのためにT F Eなどの気相モノマーの十分な接触を提供するための攪拌機を備えている。反応器は好ましくは、制御された温度の熱交換媒体の循環によって反応温度が便利に制御され得るように反応器を取り囲む冷却ジャケットを含む。

20

【0045】

典型的な方法では、反応器は先ず、重合媒体の脱イオンおよび脱気水を装入され、使用される場合、用いられるべき界面活性剤の幾らかまたは全てが加えられてもよい。界面活性剤は第1重合ステップのために加えられてもよいが、フッ素化イオノマー微粒子のイオン特性は、それが分散系に形成されるにつれて微粒子を安定化させるので、界面活性剤は典型的には必要とされない。イオン基を有するコモノマー、例えば、P D M O Sは、予め装入するおよび/または重合が進行するにつれて反応器に供給することができる。反応器はT F Eで加圧され、過硫酸アンモニウム溶液などのフリーラジカル開始剤溶液が次に加えられる。温度が上げられ、いったん重合が始まると、追加のT F Eが圧力を維持するために加えられる。第1重合ステップでの重合の開始は第1キックオフと言われ、ガス状モノマー供給圧力が実質的に、例えば、約10 p s i (約70 k P a) 降下することが観察されるポイントと定義される。コモノマーもまた、重合が進行するにつれて加えることができる。幾つかの重合については、追加のモノマー、および開始剤が重合中に加えられてもよい。連鎖移動剤は、必要ならば使用することができるが、フッ素化イオノマー微粒子のその場形成のためには典型的には必要とされない。重合の第1ステップは、生成するフッ素化イオノマー微粒子の水性分散系での所望の小さい粒度を提供するために継続時間が一般に短い。

30

【0046】

溶媒が第1重合ステップでの水性媒体中に存在する場合、それらが重合の第1または第2ステップのどちらかを妨害しないように、それらは非テロゲン性であるか、またはテロゲン性である場合、少量で使用されるべきである。好ましくは、生成するフッ素化イオノマー微粒子の水性分散系は、水性分散系が水以外の他の溶媒を全く含有しないかまたは、溶媒が存在する場合、約1重量%以下のかかる溶媒を含有するかのどちらかである液体媒体を水性分散系が含有することを意味する「水のみ」の分散系である。界面活性剤は、使用される場合、水性分散媒体が「水のみ」であるかどうかを判定する目的で溶媒とは見なされない。好ましくは、界面活性剤は用いられず、水中に存在せず、フッ素化イオノマー微粒子の分散系のみが存在する。

40

50

【 0 0 4 7 】

本発明の方法の幾つかの実施形態では、ある一定の数または濃度のフッ素化イオノマー粒子が第1重合ステップにおける分散したフッ素化イオノマー微粒子中に形成されることが望ましい。所与の反応下で、形成されるフッ素化イオノマー微粒子中の粒子の数または濃度を制御するための量の、予め装入される、イオン基を有するコモノマー、例えば、P D M O S を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

本方法は、第2重合ステップの開始前に第1重合ステップを一時中断する工程を含む。本方法を一時中断する工程は、第2ステップで形成されるフルオロポリマーが第1ステップからのかなりの量の残存モノマーを組み込まないように、本方法の第1および第2ステップを効果的に分離する。例えば、第1重合ステップで製造されるフッ素化イオノマー微粒子が第2重合ステップで製造されるものとは異なるフッ素化イオノマー、例えば、異なるイオン基、酸形態の代わりに塩形態、異なる I X R などを有してもよい異なるモノマーから製造されることが望ましい。第1および第2ステップが同じ反応容器で実施されるとき、本方法を一時中断する工程は、T F E および開始剤供給の停止、攪拌の停止、および反応器のガス抜きによって実施することができる。

10

【 0 0 4 9 】

第1および第2ステップを開始する前に本方法を一時中断する工程はまた、分散したアイオノマー微粒子が粒度、濃度、または第2重合ステップの制御もしくはそれの操作のために必要とされるもしくは有用であるかもしれない他の特性について分析されるのを可能にする。例えば、第2重合ステップで形成される粒子の数を制御する目的で、濃度を調節するおよび / または分散したアイオノマー微粒子の幾らかを除去することが望ましいかもしれない。

20

【 0 0 5 0 】

本発明の一実施形態では、本方法の一時中断には、第1重合ステップで製造されたフッ素化イオノマーの分散した微粒子を別個の容器に貯蔵することが含まれる。本発明のこの実施形態では、第1重合ステップが第2重合ステップを複数回実施するのに十分な分散したフッ素化イオノマー微粒子を製造すること、すなわち、複数のフルオロポリマー重合のために使用することができるほど十分に大きいバッチの分散したフッ素化イオノマーが製造されることが多くの場合好ましい。本発明のこの実施形態では、第1および第2ステップで製造されることになる分散系の容量にマッチする、異なるバッチサイズおよび / または異なる加圧反応器を使用することができる。

30

【 0 0 5 1 】

それ故、本発明に関して、フッ素化イオノマーの重合と関連して用語その場は、第1重合ステップで形成されるフッ素化イオノマーの分散した微粒子が本方法の第2重合ステップに用いられることを意味する。典型的には、第1重合ステップからの分散した微粒子からの同じ水性媒体が第2重合ステップに用いられる水性媒体の少なくとも一部を形成するであろう。しかしながら、用語その場の使用は、第1および第2重合ステップが同じ反応器で必ず実施されることを意味するように意図されない、または第1および第2重合ステップ間の一時中断に任意の時間制限を設けることを意図されないことは理解されるであろう。

40

【 0 0 5 2 】

本方法の第2重合ステップは、本方法の第1ステップについて議論されたものと同じタイプの反応器で実施することができる。本方法が同じ反応器で実施される場合、水性重合媒体は、フッ素化イオノマー微粒子の水性分散系によって部分的にもしくは完全に提供されてもよい。すでに存在しない場合および本方法での使用が望まれる場合には、界面活性剤が加えられてもよい。追加の脱イオンおよび脱気水が全て加えられてもよい。あるいはまた、反応器は、重合媒体中のフッ素化イオノマー微粒子の所望の濃度を提供するために以前に製造されたバッチのフッ素化イオノマー微粒子の水性分散系からのフッ素化イオノマー微粒子の分散系と、脱イオンおよび脱気水と（使用される場合）加えられる界面活性

50

剤とを装入されてもよい。

【0053】

典型的な方法では、反応器は先ず、重合媒体の脱イオンおよび脱気水を装入され、フッ素化イオノマー微粒子がこの媒体中に分散される。使用される場合、界面活性剤は適切には予め装入されるおよび／または反応が進行するにつれて反応器に供給される。T F E と 10 パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホネート(P D M O S)モノマー(酸形態または塩形態のどちらか)とのコポリマーについての好適な手順は、反応器をT F Eで先ず加圧する工程を含む。コモノマーP D M O Sが次に加えられる。過硫酸アンモニウム溶液などのフリーラジカル開始剤溶液が次に加えられる。温度が上げられ、いったん重合が始まると、追加のT F Eが圧力を維持するために加えられる。第2重合ステップでの重合の開始は第2キックオフと言われ、ガス状モノマー供給圧力が実質的に、例えば、約5～10 p s i(約35～70 k P a)降下することが観察されるポイントと定義される。コモノマーおよび／または連鎖移動剤をまた、重合が進行するにつれて加えることができる。幾つかの重合については、追加のモノマー、界面活性剤および／または開始剤は重合中に加えられてもよい。

【0054】

バッチ分散重合は2段階で進行すると記載することができる。反応の初期は所与の数の粒子が確立される核生成段階であると言うことができる。その後、新たな粒子の形成がほとんどまたは全くなしに、支配的な動作が確立された粒子上のモノマーの重合である成長段階が起こると言うことができる。核生成から重合の成長段階への転移は、T F Eの重合では典型的には約4～約10パーセント固形分でスムーズに起こる。 20

【0055】

本発明に従って第1重合ステップで生成したフッ素化イオノマーの使用は一般に、重合プロセスのための十分な核生成を提供し、追加の核形成剤は必要とされない。効果的な核生成の能力がある界面活性剤が必要ならば使用されてもよいが、使用される場合に、安定化界面活性剤が追加の核生成を提供することは必要ではない。本発明の一実施形態に従って、重合媒体中へ導入される微粒子中の分散したフッ素化イオノマー粒子の数は好ましくは、本方法の第2ステップ中に形成される粒子の数を制御するために選択される。好ましくは、水性重合媒体中のフッ素化イオノマー微粒子は、フッ素化モノマーを重合させることによって生成するフルオロポリマー粒子の数の約15%内の分散したフッ素化イオノマー粒子の数を提供する。より好ましくは、分散したフッ素化イオノマー粒子の数は、重合させることによって生成するフルオロポリマー粒子の数の約10%以内であり、より好ましくは、分散したフッ素化イオノマー粒子の数は、重合させることによって生成するフルオロポリマー粒子の数の約5%以内である。最も好ましくは、分散したフッ素化イオノマー粒子の数は、重合させることによって生成するフルオロポリマー粒子の数にほぼ等しい。本発明に従った方法に用いられるべきフルオロポリマー微粒子の量は、本方法で製造されるべきフルオロポリマー粒子の数を粒度および固形分に基づいて推定することによって、および同じ数の粒子をおおよそ提供する量のフッ素化イオノマー微粒子を用いることによって決定されてもよい。他の核形成剤がまた重合に用いられる場合、フッ素化イオノマー微粒子のより少数の粒子を用いることが望ましいかもしれない。分散したフッ素化イオノマー微粒子の典型的な濃度は、1リットル当たり約 1×10^{-6} 粒子～1リットル当たり 1×10^{-2} 粒子である。 30 40

【0056】

好ましくは、水性重合媒体中に提供されるフッ素化イオノマー微粒子の量は、本方法で製造されるべきフルオロポリマー固形分の約15重量%未満を占める。より好ましい実施形態では、水性重合媒体中に提供されるフッ素化イオノマー微粒子の量は、本方法で製造されるべきフルオロポリマー固形分の約10重量%未満、さらにより好ましくは約1重量%未満、一層より好ましくは約0.1重量%、最も好ましくはフルオロポリマー固形分の0.025重量%未満を占める。

【0057】

10

20

30

40

50

使用される場合、用いられる界面活性剤の量は、重合にとって所望の固形分、界面活性剤のタイプ、製造中のフルオロポリマーのタイプ、反応器デザインなどに依存する。用いられる量は、フッ素化イオノマー微粒子を用いない従来の重合で用いられる量と類似のものであることができる。典型的な量は、重合媒体中の水の重量を基準として約0.01重量%～約1重量%である。効果的な核生成の能力がある界面活性剤が使用されるとき、用いられる量は典型的には、フッ素化イオノマー微粒子の使用なしの従来の重合で用いられる量より少ないのであろう。

【0058】

重合完了時の分散系の固形分は、分散系の意図される使用に依存して変化することができる。本発明の方法によって製造されるフルオロポリマー分散系の固形分は、好ましくは少なくとも約10重量%である。より好ましくは、フルオロポリマー固形分は少なくとも約20重量%である。本方法によって製造されるフルオロポリマー固形分についての好ましい範囲は、約20重量%～約65重量%、さらにより好ましくは約20重量%～約55重量%、最も好ましくは、約35重量%～約55重量%である。

10

【0059】

所望量のポリマーまたは固形分が達成されたバッチ完了（典型的には数時間）後に、供給は停止され、反応器はガス抜きされ、窒素でバージされ、容器中の生の分散系は冷却容器に移される。

【0060】

本発明の好ましい方法では、重合工程は、製造されるフルオロポリマーの総重量を基準として約13重量%未満、より好ましくは約10重量%未満、一層より好ましくは3重量%未満、さらにより好ましくは1重量%未満、最も好ましくは約0.5重量%未満の非分散のフルオロポリマー（凝塊）を生成する。

20

【0061】

本発明の一実施形態では、フルオロポリマー粒子の水性分散系は、約10～約400nm、好ましくは100～350nmの生の分散粒度（R P D S）を有する。

【0062】

本発明に従って生成したフッ素化イオノマー粒子の水性分散系は、典型的には生成したままで安定であるが、ある種の用途向けには、陰イオン、陽イオン、または非イオン界面活性剤でさらに安定化させることができる。フッ素化イオノマーはまた、凝固および水性媒体の除去によって分散系から単離することができる。酸形態でのスルホネートポリマーは、幾つかの用途向けに溶融加工することができる。この使用のために、フッ素化イオノマーは乾燥され、次に、その後の溶融加工操作での使用のためのフレーク、チップまたはペレットなどの便利な形態へ加工される。

30

【0063】

本発明の方法はまた、加圧反応器で連続プロセスとして実施されてもよい。

【0064】

重合生成物

本発明の方法はフッ素化イオノマーを直接生成し、先行技術方法におけるような加水分解ステップは必要とされない。フッ素化イオノマーは、最終使用用途向けに望まれるかもしれないよう酸または塩形態で製造されてもよい。好ましくは、微粒子のフッ素化イオノマーは、約3～約53のイオン交換比を有する。好ましくは、フッ素化イオノマーは高度にフッ素化されており、最も好ましくは過フッ素化されている。

40

【0065】

本発明の好ましい実施形態では、フッ素化イオノマーは、イオン基を担持した繰り返し側鎖が結合されたポリマー主鎖を含む。イオン基は好ましくは、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、ホスフェート、およびそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、微粒子のフッ素化イオノマーは、約10未満のpKaを有するイオン基を含む。スルホネート基が最も好ましい。

【0066】

50

本発明の好ましい実施形態では、フッ素化イオノマーは、式 - (O - C F₂ C F R_f)_a - (O - C F₂)_b - (C F R'_f)_c S O₃ X (式中、R_f および R'_f は独立して、F、C 1 または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択され、a = 0 ~ 2、b = 0 ~ 1、c = 0 ~ 6 であり、X は、H、Li、Na、K または NH₄ である) で表される繰り返し側鎖を有する。より好ましくは、繰り返し側鎖は、式 - O - C F₂ C F (C F₃) - O - C F₂ C F₂ - S O₃ X (式中、X は、H、Li、Na、K または NH₄ である) で表される。好ましくは、本方法によって製造されるフッ素化イオノマーは、5 kg 重量を使用して 270 での熱可塑性形態で約 1 ~ 約 500 のメルト - フローを有する。

【0067】

10

本発明の方法を用いて製造されるフッ素化イオノマー粒子は、加水分解が重合されたままのポリマーをアイオノマーに変換するために必要とされないことを除いて従来法で製造されたフッ素化イオノマーと同じ方法で一般に用いることができる。フッ素化イオノマー粒子の水性分散系は、様々な基材上でコーティングを製造するために使用することができ、そして例えば、クロルアルカリプロセスおよび燃料電池で膜として、電気化学プロセスおよびデバイスで有用なイオン交換膜として有用なフィルムを製造するためにキャストすることができる。分散系から凝固させられた溶融加工可能なフッ素化イオノマーは、クロルアルカリプロセスでのおよび燃料電池での類似の使用のためのフィルムへ溶融押出することができる。フッ素化イオノマー粒子の水性分散系、ならびに製造されたコーティングおよび物品はまた、酸触媒用途向けにも有用である。

【0068】

20

試験方法

フッ素化イオノマーのメルトフローレイト (MFR) は、2110 グラム重量を使って 270 で ASTM D-1238-04c の方法に従って、熱可塑性形態、例えば、スルホネートアイオノマーについてはスルホニルフルオリドまたはスルホン酸形態でのポリマーに関して測定される。

【0069】

フッ素化イオノマー微粒子サイズ、重量平均は、動的光散乱 (DLS) によって測定される。アイオノマーの分散系は、0.1 重量% (固体分基準) の Zonyl (登録商標) 1033D (C₆F₁₃CH₂CH₂SO₃H) 界面活性剤および 0.23 重量% エチルジイソプロピルアミンの添加剤入りジメチルスルホキシドの分散剤へ 10 x ~ 100 x (容積 : 容積)、しかし典型的には 30 x 希釈され、エチルジイソプロピルアミンは、Zonyl (登録商標) およびアイオノマー末端基をトリアルキルアンモニウム形態へと中和した。この分散剤混合物は「DMSOZE」と呼ばれた。希釈された分散系は、1.0 μm 等級密度ガラスマイクロファイバーシリンジフィルター (Whatman PURAD ISC (登録商標) # 6783-2510) を通して使い捨てポリスチレンキュベット中へ濾過された。動的光散乱 (DLS) は、(後方散乱に近い) 173° の散乱角にて 633 nm で HeNe レーザーからの散乱光を測定する、Malvern Instruments Nano S を用いて 25° で測定された。自動化機器は、どれくらいの 10 秒ランが各測定を構成するかを選択し (一般に 12 ~ 16)、各サンプルについて 10 回の測定が行われ、全体プロセスは通常約 30 分を要する。濃いまたは高散乱性のサンプルについては、機器は、レーザーの焦点をキュベットの正面近くに移動させてもよく、サンプルを通っての路長を最小にし、こうして粒子 - 粒子散乱偽信号を減らす。しかしながら、ここで分析されるフッ素化イオノマー分散系サンプルのほとんど全てについて、機器は、セル中のパスを最大にし、そして弱い散乱の検出を高める 4.65 nm の焦点位置を用いることを選択した。加えて、機器は、計数率を最適範囲に維持するために減衰器を調節する。減衰器設定は、それぞれ、×1.00 (減衰なし)、×0.291、または ×0.115 の光減衰係数に相当する、11、10、または 9 であった。様々な数値およびグラフ出力は、Malvern ソフトウェアから入手可能である。最も簡単で、最も着実なものは、自己相関関数に適合したキュムラントにより作られる z - 平均拡散係数から計算され

30

40

50

る、「 z -平均」粒径である。名称 z -平均は、DLS z -平均粒度が粒子質量の二乗 M_i^2 で加重した拡散係数の分布に由来するから、 z -平均分子量 M_z になぞらえて用いられてきた。散乱光強度の半分はD(I)50より大きい直径の粒子によって生み出される。粒子の入力屈折率、分散剤インデックス、波長、および散乱角を用いて、このソフトウェアは、 M_{ie} 計算を用いて強度分布を重量分布に変換する。重量平均径は、サンプル中の粒子の質量の半分がより大きい直径を有し、半分がより小さい直径を有する当該直径である。

【0070】

乾燥凝塊量は、重合の経過中に凝固する湿潤ポリマーを物理的に集め、次にこの凝塊を80および30mmHg(4kPa)の減圧で一夜乾燥させることによって測定される。乾燥した凝塊は秤量され、非分散のポリマーの重量百分率(Coag.重量%)が分散系中のフルオロポリマーの総重量を基準として求められる。

10

【0071】

示差走査熱量測定法(DSC)によるフルオロポリマーの転移温度は、ASTM D3418-03に従って測定される。

【0072】

コモノマー含有率は、米国特許第4,743,658号明細書、列5、行9-23に開示されている方法に従ってFTIRによって測定される。

【0073】

本方法で製造されたフッ素化イオノマーのフッ素化イオノマー粒度、すなわち、生の分散系粒度(RDPS)は、Microtrac Ultrafine Particle Analyzer(UPA)を用いて物質の粒度分布(PSD)を測定するレーザー回折技法によって測定される。UPAは、0.003ミクロン~6.54ミクロンのサイズ範囲のPSDを測定するための動的光散乱原理を用いる。サンプルは、水でバックグラウンドを集めた後に分析された。測定は3回繰り返され、平均された。

20

【0074】

パーフルオロアルカンカルボン酸または塩フルオロ界面活性剤含有率は、フルオロ界面活性剤が酸性メタノールでエステル化されるGC技法によって測定される。パーフルオロヘプタン酸が内部標準として使用される。電解質およびヘキサンを添加するとエステルは上方のヘキサン層へ抽出される。ヘキサン層が、120に保持された、70/80メッシュChromosorb W.AW.DMCS上の10%OV-210で充填された20フィート×2mm I.D.のガラスGCカラム上への注入によって分析される。検出器はECDであり、95%アルゴン/5%メタンのキャリヤーガスは20~30ml/分の流量を有する。

30

【実施例】

【0075】

界面活性剤

下の実施例1での使用のために、界面活性剤： $C_3F_7OCF(CF_3)COONH_4$ (HFPOダイマー酸塩、DAS)、20重量%を、500gの $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ への128gの濃水酸化アンモニウム溶液の滴加、引き続く20重量%への脱イオン水での希釈によって調製する。

40

【0076】

実施例1

その場形成のフッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤を使ったTFE/PDMOS重合

本実施例は、その場生成する分散したフッ素化イオノマー微粒子(スルホネート塩形態)および短鎖界面活性剤(DAS)の存在下でのフッ素化イオノマー(スルホン酸形態)の重合を実証する。

【0077】

第1重合ステップ-分散したフッ素化イオノマー微粒子のその場形成

50

約1.5の長さ対直径比および1ガロン(3.8リットル)の水容量を有する円筒形の、水平の、水ジャケット付き、パドル攪拌ステンレススチール反応器に、1750グラムの脱塩水、0.6グラムのパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテン)スルホン酸(PDMOS)アンモニウムの30重量%水性溶液、および20グラムのDASの20重量%水溶液を装入する。反応器を110rpmでパドル攪拌する状態で、反応器を25に加熱し、次に排気し、テトラフルオロエチレン(TEFE)で3回バージする。反応器温度を65に上げ、TEFEで30psig(0.31MPa)に加圧する。次に、0.2%の過硫酸アンモニウム(APS)を含有する40mlの新たに調製した水性開始剤溶液を注入する。次に、この同じ開始剤溶液を0.1ml/分で反応器へポンプ送液する。反応器圧力の5psi(35KPa)降下によって示唆されるように重合が開始した(キックオフ)後に、追加のTEFEを0.1グラム/分の速度で反応器へ供給する。2グラムのTEFEがキックオフ後に消費された後に、本方法を、TEFEおよび開始剤供給を停止し、反応器を緩やかにガス抜きすることによって一時中断する。攪拌を停止した後、反応器蒸気空間を排気する。反応媒体のサンプルを採取する。サンプルは、0.01%の固形分のフッ素化イオノマー微粒子(スルホネット塩形態)の無色透明な分散系である。フッ素化イオノマー微粒子の重量平均粒径は、直径がおよそ11nmである。IXRは、およそ15(EW 1100)である。10

【0078】

第2重合ステップ - フッ素化イオノマー重合

攪拌を110rpmで再開し、100mlのパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテン)スルホン酸、引き続き0.25ml/分のパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテン)スルホン酸をバッチの残りの間注入する。TEFE供給速度を1.13g/分に調節する。60分(追加の67.8グラムのTEFEが消費された)後、反応を終了させる。反応期間の終わりに、供給を停止し、反応器をゆっくりガス抜きする。ほぼ大気圧までガス抜きした後、反応器を窒素でバージして残存モノマーを除去する。さらに冷却して、分散系を35より下で反応器から排出させる。生の分散系の固形分は7.3重量%であり、生の分散系粒度(RDPS)は95nmである。20

分散系を凍結および解凍によって凝固させる。凝固後に、ポリマーを、濾過し、次に150対流エアオーブン中で乾燥させることによって単離する。単離したポリマー(スルホン酸形態)は、51重量%パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテン)スルホン酸(IXR = 12.5、EW = 970)を含有し、2110グラム重量を使って270でASTM D-1238-04cによって測定される19.4グラム/10分のメルトフローレイトを有する。30

【0079】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. 開始剤の存在下に水性重合媒体中イオン性基を有する少なくとも1つのフッ素化モノマーを第1の重合ステップで重合し、該重合がフッ素化イオノマーの分散した微粒子をもたらす工程；

該フッ素化イオノマーの分散した微粒子および開始剤の存在下に、上記水性重合媒体中イオン性基を有する少なくとも1つのフッ素化モノマーを第2の重合ステップで重合してフッ素化イオノマーの粒子の水性分散液を形成する工程；および40

前記第2の重合ステップを始める前に前記第1の重合ステップを浮遊処理する工程；を含むフッ素化イオノマー粒子の水性分散液の製造方法。

2. 前記第2のステップでの前記水性重合媒体に存在するフッ素化イオノマーの前記分散した微粒子の量が、前記水性分散液に生成される前記フッ素化イオノマー固形分の約15重量%未満を構成する上記1に記載の方法。

3. フッ素化イオノマーの前記微粒子が約2nm～約100nmの質量平均粒子径を有する上記1に記載の方法。

4. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが約3～約53のイオン交換比を有する上記1に記載の方法。50

5. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが高度にフッ素化されている上記1に記載の方法。

6. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーがペルフルオロ化されている上記1に記載の方法。

7. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが、イオン性基を担持した繰り返し側鎖がポリマー主鎖に結合した、そのポリマー主鎖を含む、上記1に記載の方法。

8. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが約10未満のpKaを有するイオン性基を含む上記1に記載の方法。

9. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、ホスフェートおよびそれらの混合物からなる群から選択されるイオン性基を含む上記1に記載の方法。 10

10. 前記微粒子の前記フッ素化イオノマーがスルホネート基を含む上記1に記載の方法。

11. 前記繰り返し側鎖が式 - (O - CF₂CFR_f)_a - (O - CF₂)_b - (CFR'_f)_cSO₃X (式中、R_fおよびR'_fは独立して、F、Clまたは1~10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基から選択され、a = 0~2、b = 0~1、c = 0~6であり、Xは、H、Li、Na、KまたはNH₄である)で表される上記10に記載の方法。

12. 前記フッ素化イオノマーがテトラフルオロエチレンとCF₂ = CF - O - CF₂CF(CF₃) - O - CF₂CF₂ - SO₃X (式中、Xは、H、Li、Na、KまたはNH₄である)とから製造されるコポリマーである上記15に記載の方法。 20

13. 熱可塑性形態の前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが5kg重さを使用して270で約1~約500のメルトフローを有する上記1に記載の方法。

14. 界面活性剤を前記重合媒体に備える工程をさらに含む上記1に記載の方法。

15. フルオロ界面活性剤を前記重合媒体に備える工程をさらに含む上記1に記載の方法。

16. フルオロエーテル界面活性剤を前記重合媒体に備える工程をさらに含む上記1に記載の方法。

17. 前記フルオロ界面活性剤が式 :



(式中、

R¹は、エーテル結合を含有してもよい線状または分岐の部分または完全フッ素化脂肪族基であり;

nは0または1であり;

Lは、フッ素化されていないか、部分フッ素化されているかまたは完全フッ素化されていてもよく、そしてエーテル結合を含有してもよい、線状または分岐のアルキレン基であり;

A⁻は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドアニオン、およびホスホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり;

Y⁺は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンであるが;

ただし、R¹ - O_n - L - の鎖長は6原子以下である)

を有する上記15に記載の方法。

18. nが1である上記17に記載の方法。

19. R¹がCF₃CF₂CF₂-であり;

Lが-CF(CF₃)-であり;

A⁻がカルボキシレートであり; そして

Y⁺が水素またはアンモニウムである

上記18に記載の方法。

20. 前記水性媒体が、前記水性重合媒体中の水の質量に基づいて約300ppm未満の8個またはそれ以上の炭素原子を有するペルフルオロアルカンカルボン酸または塩フルオ

10

20

30

40

50

□界面活性剤を含有する上記 1 に記載の方法。

2 1 . 前記重合工程が、生成されるフッ素化イオノマーの総質量に基づいて約 1 3 質量 % 未満の未分散フッ素化アイオノマーを生成する上記 1 に記載の方法。

2 2 . 前記浮遊処理工程中にフッ素化イオノマーの前記分散した微粒子が別個の容器に貯蔵される上記 1 に記載の方法。

2 3 . 前記第 1 の重合ステップが、前記第 2 の重合ステップを複数回行なうのに十分な分散したフッ素化イオノマー微粒子を生成する上記 1 に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ・マンソン・アーテン
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19317. チャップズフォード. リッジウェイドライヴ 4
(72)発明者 ケネス・ウェイン・レフュー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19348. ケネットスクエア. ヒッコリードライブ 295
(72)発明者 ラルフ・バーチャード・ロイド
アメリカ合衆国ノースカロライナ州 28311. ファイエットビル. ロクビュードライブ 6124
(72)発明者 チャールズ・ジョウゼフ・ノエルケ
アメリカ合衆国ノースカロライナ州 28374. パインハースト. エルクトンドライヴ 14. マイ
ヤーファームドライヴ 200

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2001-226425 (JP, A)
特開2001-226436 (JP, A)
特開平11-329062 (JP, A)
国際公開第2008/001894 (WO, A1)
特表2006-513303 (JP, A)
国際公開第2008/60461 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F