

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年12月10日(10.12.2015)

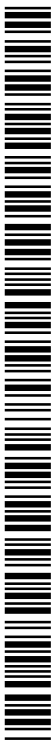


(10) 国際公開番号
WO 2015/186798 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 14/26 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066237
- (22) 国際出願日: 2015年6月4日(04.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-116293 2014年6月4日(04.06.2014) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 難波 義典(NANBA Yoshinori). 深見 大(FUKAMI Dai). 山部 拓也(YAMABE Takuya). 加藤 丈人(KATO Taketo). 小野 真誠(ONO Makoto). 平良 隆博(TAIRA Takahiro). 吉田 裕俊(YOSHIDA Hirotohi). 山中 拓(YAMANAKA Taku).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2015/186798 A1

(54) Title: POLYTETRAFLUOROETHYLENE POWDER

(54) 発明の名称: ポリテトラフルオロエチレン粉末

(57) Abstract: Provided is a polytetrafluoroethylene powder that is highly dispersible in lubricating oil. The polytetrafluoroethylene powder is characterized by comprising polytetrafluoroethylene including a tetrafluoroethylene unit or a tetrafluoroethylene unit and a modifying monomer unit based on a modifying monomer that can form a copolymer with the tetrafluoroethylene, and by having a specific surface area of at least 32m²/g.

(57) 要約: 潤滑油への分散性が高いポリテトラフルオロエチレン粉末を提供する。テトラフルオロエチレン単位、又は、テトラフルオロエチレン単位と前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含むポリテトラフルオロエチレンからなり、比表面積が32m²/g以上であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン粉末。

明 細 書

発明の名称：ポリテトラフルオロエチレン粉末

技術分野

[0001] 本発明は、ポリテトラフルオロエチレン粉末に関する。

背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレンは、化学的耐久性に優れるとともに、滑りがよいという特性があることから、潤滑性が求められるグリースに添加する添加剤等として用いられてきた。

[0003] 特許文献1には、テトラフルオロエチレン単位、又は、テトラフルオロエチレン単位と上記テトラフルオロエチレン単位と共重合可能な変性モノマー単位とを含む低分子量ポリテトラフルオロエチレンの粉末であって、上記低分子量ポリテトラフルオロエチレンは、平均一次粒子径が100nm以下であることを特徴とする低分子量ポリテトラフルオロエチレン粉末が記載されている。

[0004] この粉末は、平均一次粒子径が小さいために、マトリックス材料の添加剤として用いた場合に、分散粒径が小さくなるため、吸油量も多くなり、安定した微分散体を得られる。このため、塗膜表面の質感を向上させる等、マトリックス材料の表面を改質する効果が高く、添加量自体を低減させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-180364号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、潤滑油への分散性が高いポリテトラフルオロエチレン粉末が求められている。

[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、潤滑油への分散性が更に高いポリテトラフルオ

ロエチレン粉末を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、ポリテトラフルオロエチレン粉末の比表面積を $32\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることによって、潤滑油への分散性が改善することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち、本発明は、テトラフルオロエチレン単位、又は、テトラフルオロエチレン単位と前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含むポリテトラフルオロエチレンからなり、比表面積が $32\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン粉末である。
- [0010] 本発明のポリテトラフルオロエチレン粉末は、比表面積が $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0011] 本発明のポリテトラフルオロエチレン粉末は、体積平均粒子径が 50 nm 以下のポリテトラフルオロエチレン粒子からなることが好ましい。
- [0012] 本発明のポリテトラフルオロエチレン粉末は、体積平均粒子径が 20 nm 未満のポリテトラフルオロエチレン粒子からなることが好ましい。

発明の効果

- [0013] 本発明のポリテトラフルオロエチレン粉末は、上記構成を有することから、潤滑油への分散性が高い。従って、本発明のポリテトラフルオロエチレン粉末を用いることにより、耐荷重性等に優れたグリースを得ることができる。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明を具体的に説明する。
- [0015] 本発明のポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕粉末は、比表面積が $32\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。
- [0016] 上記比表面積は、 $33.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。上記比表面積は、 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。上記比表面積は、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。
- [0017] 上記比表面積は、自動比表面積計（BELSORP-mini、日本ベル株

式会社製)を用いて測定することができる。液体窒素温度下における窒素ガス吸着法にて、吸着等温線を測定する。BET法にて解析を行い、比表面積を求める。

[0018] 上記PTFE粉末は、PTFE粒子からなることが好ましく、上記PTFE粒子は、体積平均粒子径が0.1nm以上、50nm以下であることが好ましい。体積平均粒子径が上記範囲内にあると、マトリックス材料に対して極めて微分散が可能である。

上記体積平均粒子径は、0.5nm以上であることがより好ましく、1.0nm以上であることが更に好ましく、20nm以下であることがより好ましく、20nm未満であることが更に好ましく、15nm未満であることが更により好ましく、10nm以下であることが殊更に好ましく、5nm未満であることが特に好ましく、3nm未満であることが最も好ましい。体積平均粒子径が0.1nm未満のPTFE粉末は製造が容易でない。

[0019] 上記体積平均粒子径は、動的光散乱法により測定する。PTFE固形分濃度1.0質量%に調整したPTFE水性分散液を作成し、ELS Z-1000S(大塚電子株式会社製)を使用して25℃、積算70回にて測定する値である。溶媒(水)の屈折率は1.3328、溶媒(水)の粘度は0.8878mPa·sとする。体積平均粒子径は一次粒子に分散した状態の平均粒子径である。

[0020] 上記PTFE粉末は、取り扱い性の点で、平均粒子径が1~50μmであるものが好ましく、より好ましくは2~40μmである。平均粒子径が1μm未満のものは、見掛密度が小さいため舞い立ちやすく、取り扱い性に劣るおそれがある。平均粒子径が50μmを超えるものは、マトリックス材料に微分散し難く、マトリックス材料中にPTFEの塊状が出やすくなる。

[0021] 上記平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(日本レーザー社製)を用い、カスケードは使用せず、圧力0.1MPa、測定時間3秒で粒度分布を測定し、得られた粒度分布積算の50%に対応する粒子径に等しいとする。

- [0022] 上記PTFE粉末は、テトラフルオロエチレン単位、又は、テトラフルオロエチレン単位と前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含むPTFEからなる。本明細書において、例えば、「TFE単位」とは、TFEに由来する部分 $[-CF_2-CF_2-]$ である。
- [0023] 上記PTFEとしては、ホモPTFEであっても、変性PTFEであってもよい。変性PTFEは、TFE単位とTFEと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含む。また、上記PTFEは、非溶融加工性及びフィブリル化性を有する高分子量PTFEであってもよいし、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しない低分子量PTFEであってもよい。本明細書において、上記変性モノマー単位とは、変性PTFEの分子構造の一部であって変性モノマーに由来する部分を意味し、全単量体単位とは、変性PTFEの分子構造における全ての単量体に由来する部分を意味する。
- [0024] 上記PTFEは、メルトフローレート(MFR)が $0\text{ g}/10$ 分以上、 $80\text{ g}/10$ 分未満である。 $30\text{ g}/10$ 分以下であることが好ましく、 $10\text{ g}/10$ 分以下であることがより好ましく、 $5\text{ g}/10$ 分以下であることが更に好ましい。
- 小さいMFRはPTFEの分子量が高いことを意味する。上記PTFE粉末は、分子量が高いと同時に、極めて小さな粒子径を有することに特徴がある。
- [0025] 上記MFRは、ASTM D1238に従って、メルトインデクサー(株)安田精機製作所製)を用いて、 380°C 、 5 kg 荷重下で内径 2 mm 、長さ 8 mm のノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量($\text{g}/10$ 分)として得られる値である。
- [0026] 上記PTFEは、融点が $324\sim 360^\circ\text{C}$ である。上記融点は、 350°C 以下であることが好ましく、 348°C 以下であることがより好ましい。
- [0027] 本明細書において、融点は、示差走査熱量計[DSC]を用いて、 300°C 以上に加熱した履歴の無い試料 3 mg を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温したときの

融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0028] 上記 P T F E は、熱分解開始温度が 4 0 0 ° C 以上である。上記熱分解開始温度は、4 2 0 ° C 以上であることが好ましく、4 3 0 ° C 以上であることがより好ましい。

本明細書において、熱分解開始温度は、示差熱・熱重量測定装置〔T G - D T A〕（商品名：T G / D T A 6 2 0 0、セイコー電子社製）を用い、試料 1 0 m g を昇温速度 1 0 ° C / 分で室温から昇温し、試料が 1 質量%減少した温度である。

[0029] 上記 P T F E は、テトラフルオロエチレン単位、又は、テトラフルオロエチレン単位と前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含む。

[0030] 上記変性モノマーとしては、T F E との共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔H F P〕等のパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン〔C T F E〕等のクロロ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〔V D F〕等の水素含有フルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン；エチレン；ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル等が挙げられる。また、用いる変性モノマーは 1 種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0031] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式（6）



（式中、R f [∘] は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

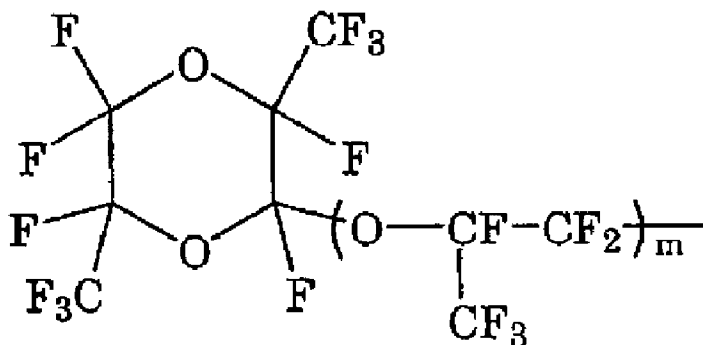
[0032] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式（6）にお

いて、 Rf^8 が炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を表すものであるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

[0033] 上記PAVEにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であるパーフルオロプロピルビニルエーテル〔PPVE〕が好ましい。

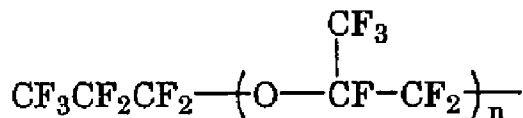
上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、上記一般式（6）において、 Rf^8 が炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、 Rf^8 が下記式：

[0034] [化1]



[0035] （式中、 m は、0又は1～4の整数を表す。）で表される基であるもの、 Rf^8 が下記式：

[0036] [化2]



[0037] （式中、 n は、1～4の整数を表す。）で表される基であるもの等が挙げられる。

パーフルオロアルキルエチレンとしては特に限定されず、例えば、パーフルオロブチルエチレン（PFBE）、パーフルオロヘキシルエチレン（PFHE）

E) 等が挙げられる。

[0038] ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテルとしては、 $CF_2=CFORf^{\circ}CN$ (式中、 Rf° は2つの炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい炭素数が2~7のアルキレン基を表す。) で表されるフッ素含有ビニルエーテルがより好ましい。ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテルとしては、パーフルオロ [3-(1-メチル-2-ビニルオキシ-エトキシ) プロピオニトリル] (CNVE) 等が挙げられる。

[0039] 上記変性PTFEにおける変性モノマーとしては、HFPE、CTFE、VDF、PPVE、PFBE、CNVE及びエチレンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。より好ましくは、HFPE、CNVE及びCTFEからなる群より選択される少なくとも1種の単量体である。

[0040] 上記変性PTFEは、全単量体単位に対して、変性モノマー単位が0.001~2モル%の範囲であることが好ましく、0.001~1モル%の範囲であることがより好ましい。

[0041] 本明細書において、PTFEを構成する各単量体の含有量は、NMR、FTIR、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0042] 上記PTFEは、後述するPTFE粉末の用途に適用することが困難であることから、フッ素化イオノマーでないことが好ましい。

[0043] 上記PTFEは、当量重量(EW)が6,000以上であることが好ましい。当量重量(EW)は、イオン交換基1当量当たりの乾燥重量であり、PTFEの当量重量(EW)が大きいことは、PTFEを構成するモノマーにイオノマーがほとんど含まれないことを意味する。上記PTFEは、イオノマーがほとんど含まれないにも関わらず、驚くべきことに大きな比表面積を有する。当量重量(EW)は、10,000以上であることがより好ましく、上限は特に限定されないが、50,000,000以下であることが好ましい。

[0044] 上記当量重量は、次の方法により測定することができる。

P T F E 粒子を含む水性分散液を、塩酸あるいは硝酸を用いて P T F E を凝析させる。凝析した P T F E は、洗浄液が中性になるまで純水にて洗浄を行った後、水分がなくなるまで 110℃以下で真空加熱乾燥させる。乾燥させた P T F E のおよそ 0.3 g を、25℃の飽和 N a C l 水溶液 30 mL に浸漬し、攪拌しながら 30 分間放置する。次いで、飽和 N a C l 水溶液中のプロトン、フェノールフタレインを指示薬として 0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定する。中和後に得られたイオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの状態となっている P T F E を、純水ですすぎ、さらに真空乾燥して秤量する。中和に要した水酸化ナトリウムの物質量を M (mmol)、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの P T F E の質量を W (mg) とし、下記式より当量重量 E W (g/eq) を求める。

$$E W = (W / M) \times 22$$

[0045] 上記 P T F E は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する反応性化合物に基づく単量体単位を実質的に含まないことが好ましく、全く含まないことがより好ましい。また、上記 P T F E は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する反応性化合物の非存在下に得られたものであることが好ましい。上記反応性化合物としては、特開 2010-183064 号公報に記載の反応性化合物が挙げられる。上記反応性化合物の使用は、P T F E が有する優れた物性を損なうおそれがある。

[0046] 上記 P T F E 粉末は、成形材料、インク、化粧品、塗料、グリース、オフィスオートメーション機器用部材、トナーを改質する添加剤、めっき液への添加剤等として好適に使用することができる。上記成形材料としては、例えば、ポリオキシベンゾイルポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。上記 P T F E 粉末は、特に、グリース用粘稠剤として好適である。

[0047] 上記 P T F E 粉末は、成形材料の添加剤として、例えば、コピーロールの非粘着性・摺動特性の向上、家具の表層シート、自動車のダッシュボード、家

電製品のカバー等のエンジニアリングプラスチック成形品の質感を向上させる用途、軽荷重軸受、歯車、カム、プッシュホンのボタン、映写機、カメラ部品、摺動材等の機械的摩擦を生じる機械部品の滑り性や耐摩耗性を向上させる用途、エンジニアリングプラスチックの加工助剤等として好適に用いることができる。

[0048] 上記 P T F E 粉末は、塗料の添加剤として、ニスやペンキの滑り性向上の目的に用いることができる。上記 P T F E 粉末は、化粧品の添加剤として、ファンデーション等の化粧品の滑り性向上等の目的に用いることができる。

[0049] 上記 P T F E 粉末は、更に、ワックス等の撥油性又は撥水性を向上させる用途や、グリースやトナーの滑り性を向上させる用途にも好適である。

[0050] 上記 P T F E 粉末は、二次電池や燃料電池の電極バインダー、電極バインダーの硬度調整剤、電極表面の撥水処理剤等としても使用できる。

[0051] 上記 P T F E 粉末及び潤滑油を使用してグリースを調製することもできる。上記グリースは、P T F E 粉末及び潤滑油を含有することを特徴とすることから、潤滑油中に P T F E 粉末が均一かつ安定に分散しており、耐荷重性、電気絶縁性、低吸湿性等の特性に優れている。

[0052] 上記潤滑油（基油）は、鉱物油であっても、合成油であってもよい。上記潤滑油（基油）としては、例えば、パラフィン系やナフテン系の鉱物油、合成炭化水素油、エステル油、フッ素オイル、シリコーンオイルのような合成油等が挙げられる。耐熱性の観点からはフッ素オイルが好ましく、上記フッ素オイルとしては、パーフルオロポリエーテルオイル、三フッ化塩化エチレンの低重合体等が挙げられる。三フッ化塩化エチレンの低重合体は、重量平均分子量が 500～1200 であってよい。

[0053] 上記グリースは、更に、増稠剤を含むものであってもよい。上記増稠剤としては、金属石けん、複合金属石けん、ベントナイト、フタロシアニン、シリカゲル、ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物、イミド化合物等が挙げられる。上記金属石けんとしては、例えばナトリウム石けん、カルシウム石けん、アルミニウム石けん、リチウム石けん等が挙げられる。

。また上記ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物及びウレタン化合物としては、例えばジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、その他のポリウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物又はこれらの混合物等が挙げられる。

[0054] 上記グリースは、上記PTFE粉末を0.1～50質量%含むことが好ましく、0.5質量%以上含むことがより好ましく、30質量%以下含むことがより好ましい。PTFE粉末の量が多すぎると、グリースが硬くなりすぎて、十分な潤滑性を発揮できないおそれがあり、PTFE粉末の量が少なすぎると、シール性が発揮できないおそれがある。

[0055] 上記グリースは、固体潤滑剤、極圧剤、酸化防止剤、油性剤、さび止め剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤等を含むこともできる。

[0056] 上記PTFE粉末は、連鎖移動剤、LogPOWが3.4以下の含フッ素界面活性剤及び重合開始剤の存在下、テトラフルオロエチレン、又は、テトラフルオロエチレンと上記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行う工程、及び、得られたPTFE粒子を含む水性分散液からPTFE粉末を得る工程を含み、上記含フッ素界面活性剤の使用量は、水性媒体の4600～500000ppmに相当する量である方法によって製造することができる。

[0057] 本発明の特徴の一つである大きな比表面積を有するPTFE粉末を得るには、水性分散液を得る重合工程が重要であり、上記重合において特定範囲のLogPOWを有する含フッ素界面活性剤を多量に使用することで、大きな比表面積を有するPTFE粉末を含む水性分散液を製造できることは、本発明者らが見出した知見である。

[0058] 上記LogPOWは、1-オクタノールと水との分配係数であり、LogP [式中、Pは、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール/水(1:1)混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度/水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す]で表されるものである。上記LogPOWは、1.5以上であることが好ましく、PTFEから除去しやすい点で、

3. 0以下であることが好ましく、2. 8以下であることがより好ましい。

[0059] 上記Log POWは、カラム；TOSOH ODS-120Tカラム（φ4. 6mm×250mm、東ソー（株）製）、溶離液；アセトニトリル／0. 6質量% HClO₄水=1／1（vol／vol%）、流速；1. 0ml／分、サンプル量；300μL、カラム温度；40℃、検出光；UV210nmの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質（ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸）についてHPLCを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるHPLCの溶出時間から算出する。

[0060] Log POWが3. 4以下の含フッ素界面活性剤としては、含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましく、米国特許出願公開第2007／0015864号明細書、米国特許出願公開第2007／0015865号明細書、米国特許出願公開第2007／0015866号明細書、米国特許出願公開第2007／0276103号明細書、米国特許出願公開第2007／0117914号明細書、米国特許出願公開第2007／142541号明細書、米国特許出願公開第2008／0015319号明細書、米国特許第3250808号明細書、米国特許第3271341号明細書、特開2003-119204号公報、国際公開第2005／042593号、国際公開第2008／060461号、国際公開第2007／046377号、国際公開第2007／119526号、国際公開第2007／046482号、国際公開第2007／046345号に記載されたもの等を使用できる。

[0061] Log POWが3. 4以下の含フッ素界面活性剤としては、アニオン界面活性剤であることが好ましい。

[0062] 上記アニオン界面活性剤としては、例えば、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が好ましく、これらの界面活性剤としては、下記一般式（I）で表されるパーフルオロカルボン酸（I）、下記一般式（II）で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸（II）、下記一般式（III）で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸（III）、下記一般式（I

V) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V)、下記一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、下記一般式 (V I) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (V I)、及び/又は、下記一般式 (V I I) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I) からなるものが挙げられる。

[0063] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)

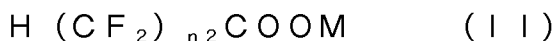


(式中、 n_1 は、3~6の整数であり、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属元素である。) で表されるものである。

[0064] 上記一般式 (I) において、重合反応の安定性の点で、上記 n_1 の好ましい下限は4である。また、上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくいという点で、 NH_4 であることが好ましい。

[0065] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) としては、例えば、 $F(CF_2)_6COOM$ 、 $F(CF_2)_5COOM$ 、 $F(CF_2)_4COOM$ (各式中、Mは、上記定義したものである。) 等が好ましい。

[0066] 上記 ω -Hパーフルオロカルボン酸 (I I) は、下記一般式 (I I)

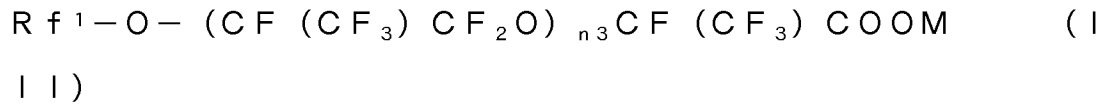


(式中、 n_2 は、4~8の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0067] 上記一般式 (I I) において、重合反応の安定性の点で、上記 n_2 の好ましい上限は6である。また、上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくいという点で、 NH_4 であることが好ましい。

[0068] 上記 ω -Hパーフルオロカルボン酸 (I I) としては、例えば、 $H(CF_2)_8COOM$ 、 $H(CF_2)_7COOM$ 、 $H(CF_2)_6COOM$ 、 $H(CF_2)_5COOM$ 、 $H(CF_2)_4COOM$ (各式中、Mは、上記定義したものである。) 等が好ましい。

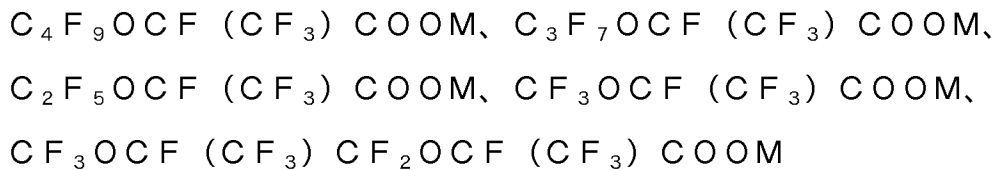
[0069] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸 (I I I) は、下記一般式 (I I I)



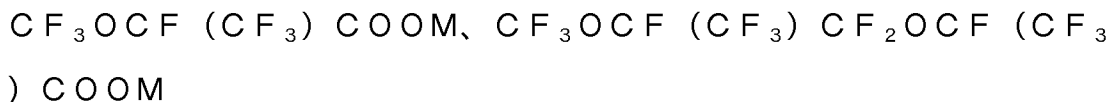
(式中、Rf¹は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、n₃は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0070] 上記一般式(I)において、上記Rf¹は、重合時の安定性の点で、炭素数4以下のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、n₃は、0又は1であることが好ましく、上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくいという点で、NH₄であることが好ましい。

[0071] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸(I)としては、例えば、

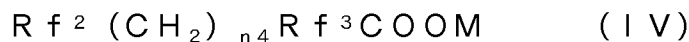


(各式中、Mは上記定義したものである。)等が好ましく、重合時の安定性と除去効率とが共によい点で、



(各式中、Mは上記定義したものである。)等がより好ましい。

[0072] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)は、下記一般式(IV)

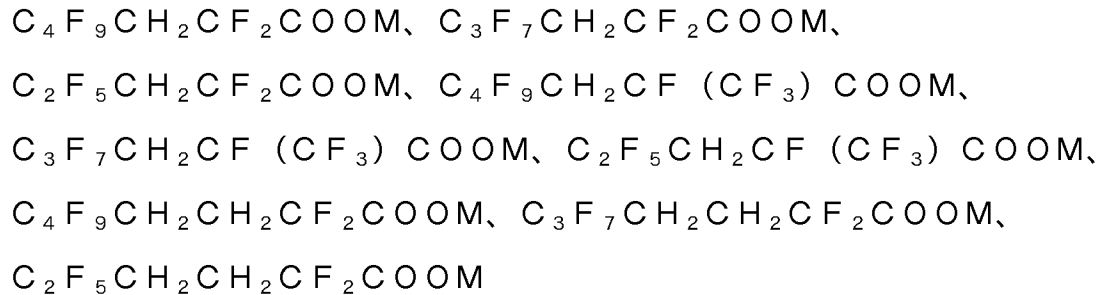


(式中、Rf²は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、Rf³は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基、n₄は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0073] 上記一般式(IV)において、上記Rf²は、炭素数2以上のパーフルオロアルキル基、又は、炭素数4以下のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。上記Rf³は、炭素数1又は2のパーフルオロアルキレン基であること

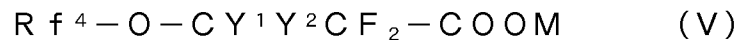
が好ましく、 $-(CF_2)-$ 又は $-CF(CF_3)-$ であることがより好ましい。上記n4は、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくいという点で、 NH_4 であることが好ましい。

[0074] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV) としては、例えば、



(各式中、Mは上記定義したものである。)等が好ましい。

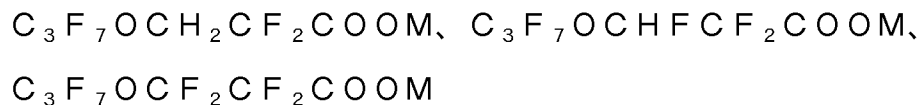
[0075] 上記パーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



(式中、 Rf^4 は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0076] 上記一般式 (V) において、上記 Rf^4 は、重合安定性の点で、炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数3のパーフルオロアルキル基がより好ましい。上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくいという点で、 NH_4 であることが好ましい。

[0077] 上記パーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V) としては、



(各式中、Mは上記定義したものである。)等が好ましい。

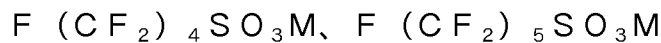
[0078] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (VI) は、下記一般式 (VI)



(式中、 n_5 は、3～6の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

上記一般式(VI)において、上記 n_5 は、重合安定性の点で、4又は5の整数であることが好ましく、上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくいという点で、 NH_4 であることが好ましい。

上記パーフルオロアルキルスルホン酸(VI)としては、例えば、



(各式中、Mは上記定義したものである。)等が好ましい。

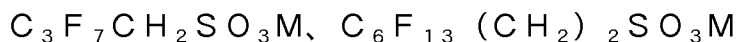
[0079] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VII)は、下記一般式(VII)



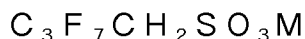
(式中、 Rf^5 は、1～6のパーフルオロアルキル基であり、 n_6 は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0080] 上記一般式(VII)において、 Rf^5 は、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数3のパーフルオロアルキル基であることがより好ましい。上記 n_6 は、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。上記Mは、得られるPTFE水性分散液の加工時に残存しにくい点で、 NH_4 であることが好ましい。

[0081] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VII)としては、例えば、

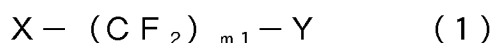


(式中、Mは上記定義したものである。)等が好ましく、重合時の安定性と除去効率とが共によい点で、



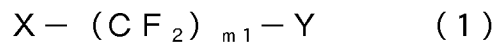
(式中、Mは上記定義したものである)等がより好ましい。

[0082] Log POWが3.4以下の含フッ素界面活性剤としては、下記一般式(1)



(式中、XはH又はFを表し、 m_1 は3～5の整数を表し、Yは $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ (MはH、 NH_4 又はアルカリ金属を表し、Rは炭素数1～12のアルキル基を表す。)を表す。)で表される含フッ素化合物、一般式(II)で表される ω -Hパーフルオロカルボン酸(III)、一般式(III)で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)、一般式(IV)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、一般式(V)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)、及び、一般式(VII)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VII)からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

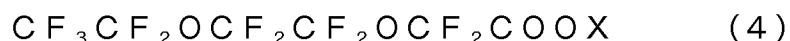
[0083] また、Log POWが3.4以下の含フッ素界面活性剤としては、下記一般式(1)



(式中、XはH又はFを表し、 m_1 は3～5の整数を表し、Yは $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ (MはH、 NH_4 又はアルカリ金属を表し、Rは炭素数1～12のアルキル基を表す。)を表す。)で表される含フッ素化合物、下記一般式(3)



(式中、Xは水素原子、 NH_4 又はアルカリ金属原子を表す。)で表される含フッ素化合物、及び、下記一般式(4)



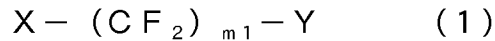
(式中、Xは水素原子、 NH_4 又はアルカリ金属原子を表す。)で表される含フッ素化合物、及び、下記一般式(5)



(式中、Xは水素原子、 NH_4 又はアルカリ金属原子を表す。)で表される含フッ素化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0084] また、Log POWが3.4以下の含フッ素界面活性剤としては、下記一般

式 (1)



(式中、XはH又はFを表し、m1は3～5の整数を表し、Yは $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ (MはH、NH₄又はアルカリ金属を表し、Rは炭素数1～12のアルキル基を表す。)を表す。)で表される含フッ素化合物が更に好ましい。

[0085] 上記方法における含フッ素界面活性剤の使用量は、水性媒体の4,600～500,000ppmに相当する量である。含フッ素界面活性剤の使用量が少なすぎると、体積平均粒子径が小さいPTFE粒子を含む水性分散液を得ることができず、使用量が多すぎると、使用量に見合った効果が得られず経済的に不利である。含フッ素界面活性剤の使用量は、6,000ppm以上であることが好ましく、8,000ppm以上であることがより好ましく、18,000ppm以上であることが更に好ましく、20,000ppm以上であることが更に好ましく、40,000ppm超であることが殊更に好ましく、400,000ppm以下であることが好ましく、300,000ppm以下であることがより好ましい。

[0086] 上記方法で使用する重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0087] 上記重合開始剤としては、過硫酸塩及び有機過酸化物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。重合開始剤としては、PTFE粒子の水性分散液中での分散安定性が良好となることから、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、ジサクシニックアシッドパーオキシサイド、ジグルタニックアシッドパーオキシサイドなどの水溶性有機過酸化物が挙げられる。取り扱いの簡便性、コストを鑑みれば、過硫酸アンモニウムが好ましい。

[0088] 上記重合開始剤の使用量は、目的とする P T F E の M F R にあわせて添加量を適宜決定することができる。上記重合開始剤の使用量は、通常、水性媒体の全量に対して 2 ~ 5 0 0 p p m である。より好ましい上限は 3 0 0 p p m であり、更に好ましい上限は 1 0 0 p p m である。P T F E 粒子の水性分散液中での分散安定性が良好となることから、水性媒体の 2 p p m に相当する量以上であることが好ましい。

[0089] 上記方法で使用する水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が 4 0 ° C 以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0090] 上記方法で使用する連鎖移動剤としては、公知のものが使用できるが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、クロロメタン、ジクロロメタン、ジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、水素等が挙げられるが、常温常圧で気体状態のものが好ましく、エタン又はプロパンがより好ましい。

[0091] 上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるフルオロモノマー全量に対して、1 ~ 5 0 , 0 0 0 p p m であり、好ましくは 1 ~ 2 0 , 0 0 0 p p m である。より好ましい上限は 1 0 , 0 0 0 p p m であり、更に好ましい上限は 7 , 0 0 0 p p m であり、更に好ましい上限は 2 , 0 0 0 p p m であり、より好ましい下限は 5 0 p p m であり、更に好ましい下限は 1 0 0 p p m である。

多量の含フッ素界面活性剤と少量の連鎖移動剤とを使用することも、上記方法の好ましい条件の一つである。このような条件を採用すれば、高分子量かつ小粒径の P T F E 粒子を容易に製造することが可能となる。

特に好ましい条件は、含フッ素界面活性剤を 6 , 0 0 0 p p m 以上使用し、連鎖移動剤を 2 0 , 0 0 0 p p m 以下使用することである。この好適な条件において、含フッ素界面活性剤は、8 , 0 0 0 p p m 以上であることがより

好ましく、18,000ppm以上であることが更に好ましく、20,000ppm以上であることが特に好ましく、400,000ppm以下であることが好ましく、300,000ppm以下であることがより好ましく、連鎖移動剤は、10,000ppm以下であることがより好ましく、7,000ppm以下であることが更に好ましく、2,000ppm以下であることが更に好ましく、50ppm以上であることが好ましく、100ppm以上であることがより好ましい。

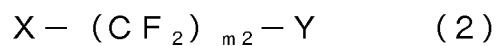
[0092] 上記連鎖移動剤は、重合開始前に一括して反応容器中に添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

[0093] 上記乳化重合は、10～95℃で行うことが好ましく、30℃以上で行うことがより好ましく、90℃以下で行うことがより好ましい。

[0094] 上記乳化重合は、0.05～3.9MPaGで行うことが好ましく、0.1MPaG以上で行うことがより好ましく、3.0MPaG以下で行うことがより好ましい。

[0095] 上記乳化重合は、重合反応器に、フルオロモノマーを仕込み、反応器の内容物を攪拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行う。重合反応開始前に、必要に応じて、水性媒体、添加剤等を反応器に仕込んでよい。重合反応開始後に、目的に応じて、フルオロモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤等を追加添加してもよい。

[0096] 上記方法における乳化重合は、下記一般式(2)



(式中、XはH又はFを表し、 m_2 は6以上の整数を表し、Yは $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ (MはH、 NH_4 又はアルカリ金属を表し、Rは炭素数1～12のアルキル基を表す。)を表す。)で表される含フッ素化合物の非存在下に行うことが好ましい。上記方法によれば、このような従来の長鎖含フッ素界面活性剤を使

用しなくても、体積平均粒子径の充分小さい P T F E 粒子を含む水性分散液を製造することができる。

[0097] 上記方法における乳化重合は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する反応性化合物の非存在下に行うことが好ましい。上記方法によれば、このような従来の反応性化合物を使用しなくても、体積平均粒子径の充分小さい P T F E 粒子を含む水性分散液を製造することができる。

[0098] 上記方法は、上記重合工程により得られた P T F E 水性分散液から P T F E 粉末を得る工程を更に含む。上記 P T F E 水性分散液は体積平均粒子径の小さい P T F E 粒子を含むことから、比表面積が大きい P T F E 粉末を得ることができる。

P T F E 水性分散液から P T F E 粉末を得るには、P T F E 水性分散液に分散している P T F E 粒子を凝析すればよい。上記 P T F E 粒子を凝析する方法としては、P T F E 水性分散液を凍結する方法、機械的剪断力により P T F E 粒子を凝集させる方法が挙げられるが、凝析後の水相に残存するポリマーを低減させる上で、凝析剤として硝酸、硫酸、硝酸アンモニウム等の電解質を凝析前の水性分散液に加えることが好ましく、電解質に酸を用いた場合、凝析後に水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリで凝析後の水相及び凝析粒子を中和することが好ましい。

[0099] その後、含フッ素界面活性剤の除去の為、通常さらに新たに純水で凝析粒子を洗浄する。除去効率を上げるために、洗浄は複数回繰り返すことが好ましい。

[0100] 凝析粒子を洗浄した後、乾燥させることにより、P T F E 粉末を得ることができる。

実施例

[0101] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0102] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0103] (体積平均粒子径)

動的光散乱法 (DLS) により測定される。動的光散乱 (DLS) 測定は、ELS Z-1000S (大塚電子株式会社製) を使用して 25°C で行った。試料は PTFE 固形分濃度 1.0 質量% に調整した PTFE 水性分散液を用いた。その時、溶媒 (水) の屈折率は 1.3328、溶媒 (水) の粘度は 0.8878 mPa·s とした。光源は 660 nm レーザーを用いて、試料からの散乱光は後方散乱に近い 165° で測定を行った。1 測定には 70 回の積算を行い、およそ 3 分間かけてデータを取り込んだ。試料の散乱強度の強弱に応じて、最適な散乱強度 (10000~50000 cps) になるよう、試料に照射するレーザー光強度や観測位置を装置が自動的に調整を行った。

得られた自己相関関数をもとに、自己相関関数に適合された Cumulant 法による平均粒子径 (d) と多分散指数 (PI) が ELS Z-1000 ソフトウェアから得られたが、粒度分布についての情報は不十分である。

このため、粒度分布を得るために有限個数の Γ_j で分布を代表させて近似を行うヒストグラム法を用いた。ここで近似に使用する非線形最小二乗法には修正 Marquardt 法を用いた。得られた粒度分布は散乱強度に依存した分布であるため、Rayleigh-Gans-Debye 関数を用いて重量分布に換算した。重量分布における平均値を重量平均粒子径とした。また、試料中の粒子の比重は粒度の大きさに関わりなく同一であるので、重量平均粒子径は体積平均粒子径と等価であるとした。

[0104] (比表面積)

自動比表面積計 (BELSORP-mini、日本ベル株式会社製) を用いて測定を行った。液体窒素温度下における窒素ガス吸着法にて、吸着等温線を測定した。BET 法にて解析を行い、比表面積を求めた。

尚、試料の前処理として、Belprep vac-11 (日本ベル株式会社製) を用いて 100°C にて 10 時間真空脱気を行った。

[0105] (平均粒子径)

レーザー回折式粒度分布測定装置 (日本レーザー社製) を用い、カスケード

は使用せず、圧力0.1 MPa、測定時間3秒で粒度分布を測定した。得られた粒度分布から、粒度分布積算の50%に対応する粒子径を平均粒子径とした。

[0106] (メルトフローレート (MFR))

ASTM D1238に従って、メルトインデクサー ((株)安田精機製作所製)を用いて、380℃、5kg荷重下で内径2mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量(g/10分)を測定した。

なお、流出したポリマー量のごく微量であることから、流出したポリマーの質量を測定することが困難である場合は0.2g以下/10分とした。

[0107] (融点)

示差走査熱量計〔DSC〕を用いて、300℃以上に加熱した履歴の無い試料3mgを10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度として求めた。

[0108] (熱分解開始温度)

示差熱・熱重量測定装置〔TG-DTA〕(商品名: TG/DTA6200、セイコー電子社製)を用い、試料10mgを昇温速度10℃/分で室温から昇温し、試料が1質量%減少した温度を測定した。

[0109] (固形分濃度)

重合により得られた濃縮前の水性分散液の固形分濃度は、水性分散液1gを、送風乾燥機中で300℃、60分の条件で乾燥し、水性分散液の質量(1g)に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用した。

また、濃縮後のPTFE水性分散液の固形分濃度は、水性分散液1gを、送風乾燥機中で300℃、60分の条件で乾燥し、水性分散液の質量(1g)に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用した。

[0110] (分散安定性の評価)

100℃に保持したグリース90gをガラス製のメスシリンダーに入れて48時間保持した。離油が観察された場合は、メスシリンダーの目盛りを読み

取ることで離油の容積を求めて、グリース全容積に対する離油容積を百分率で表示した。割合が低いほど分散安定性に優れることを示す。

[0111] (実施例1)

内容量1Lの攪拌機付きガラス製反応器に、530gの脱イオン水、30gのパラフィンワックス及び49.5gのパーフルオロヘキサン酸アンモニウム分散剤(APFH)を入れた。次いで反応器の内容物を85℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFE単量体でパージして反応器内の酸素を除いた。その後、0.03gのエタンガスを反応器に加え、内容物を540rpmで攪拌した。反応器中にTFE単量体を0.73MPaGの圧力となるまで加えた。20gの脱イオン水に溶解した0.006gの過硫酸アンモニウム(APS)開始剤を反応器に注入し、反応器を0.83MPaGの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。TFE単量体を反応器に加えて圧力を保ち、約140gのTFE単量体が反応し終わるまで重合を続けた。その後、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。上澄みのパラフィンワックスをPTFE水性分散液から取り除いた。

得られたPTFE水性分散液の固形分濃度は19.3質量%であり、体積平均粒子径は3.2nmであった。

[0112] 得られたPTFE水性分散液に硝酸を加え、凝固するまで激しく攪拌して凝析させた。得られた凝集物を脱イオン水で水洗いした後150℃で乾燥させることにより、PTFE粉末を得た。このときのPTFE粉末の平均粒子径は、27 μ m、比表面積は37.1m²/g、MFRは0g/10分、融点は330.9℃、1質量%の熱分解開始温度は494.2℃であった。

[0113] 得られたPTFE粉末20gにフッ素系オイル(デムナム S-20、ダイキン工業社製)80gを加え、擂潰機中で2時間攪拌してグリースを得た。

[0114] (実施例2)

実施例1における49.5gのパーフルオロヘキサン酸アンモニウム分散剤(APFH)を33.0gとした以外は実施例1と同様に重合を行った。

[0115] (実施例3)

実施例1における0.006gの過硫酸アンモニウム (APS) 開始剤を0.110gとし、反応器の内容物を85℃まで加熱することを70℃まで加熱することとした以外は実施例1と同様に重合を行った。

[0116] (実施例4)

実施例1における49.5gのパーフルオロヘキサン酸アンモニウム分散剤 (APFH) を10.5gの2,3,3,3-テトラフルオロ-2-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)プロポキシ]-プロパン酸アンモニウム塩分散剤 ($\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$) [PMPA] とした以外は実施例1と同様に重合を行った。

[0117] (実施例5)

内容量1Lの攪拌機付きガラス製反応器に、530gの脱イオン水、30gのパラフィンワックス及び22.0gの2,3,3,3-テトラフルオロ-2-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)プロポキシ]-プロパン酸アンモニウム塩分散剤 ($\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$) [PMPA] を入れた。次いで反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFE単量体でパージして反応器内の酸素を除いた。その後、0.03gのエタンガスと1.12gのパーフルオロ[3-(1-メチル-2-ビニルオキシ-エトキシ)プロピオニトリル] [CNVE] を反応器に加え、内容物を540rpmで攪拌した。反応器中にTFE単量体を0.73MPaGの圧力となるまで加えた。20gの脱イオン水に溶解した0.110gの過硫酸アンモニウム (APS) 開始剤を反応器に注入し、反応器を0.83MPaGの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。TFE単量体を反応器に加えて圧力を保ち、約140gのTFE単量体が反応し終わるまで重合を続けた。その後、反応器内の圧力が常圧になるまで排气し、内容物を反応器から取り出して冷却した。上澄みのパラフィンワックスをPT

F E 水性分散液から取り除いた。

得られた P T F E 水性分散液の固形分濃度は 20.7 質量%であり、体積平均粒子径は 0.9 nm であった。

[0118] 得られた P T F E 水性分散液に硝酸を加え、凝固するまで激しく攪拌して凝集させた。得られた凝集物を脱イオン水で水洗いした後 150°C で乾燥させることにより、P T F E 粉末を得た。このときの P T F E 粉末の平均粒子径は、15 μm、比表面積は 44.1 m²/g、MFR は 0 g/10 分、CNV E 変性量は 0.62 モル%、融点は 329.2°C、1 質量%の熱分解開始温度は 450.4°C であった。

[0119] (比較例 1)

実施例 1 における 49.5 g のパーフルオロヘキサン酸アンモニウム分散剤 (A P F H) を 8.8 g の 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-[1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)プロポキシ]-プロパン酸アンモニウム塩分散剤 (C F₃O C F (C F₃) C F₂O C F (C F₃) C O O N H₄) [P M P A] とし、約 40 g の T F E 単量体が反応し終わるまで重合を続けた以外は実施例 1 と同様に重合を行った。

[0120] 各実施例における重合条件及び得られた P T F E 水性分散液の評価結果をそれぞれ表 1 及び表 2 に示す。

[0121]

[表1]

	温度	压力	開始剤		乳化剤		変性剤		連鎖移動剤	
			種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
	°C	MPaG	—	ppm	—	ppm	—	ppm	—	ppm
実施例1	85	0.83	APS	11	APFH	90,000	—	—	エタン	228
実施例2	85	0.83	APS	11	APFH	60,000	—	—	エタン	221
実施例3	70	0.83	APS	200	APFH	90,000	—	—	エタン	212
実施例4	85	0.83	APS	11	PMPA	19,091	—	—	エタン	748
実施例5	70	0.83	APS	200	PMPA	40,000	CNVE	2036	エタン	209
比較例1	85	0.83	APS	11	PMPA	16,000	—	—	エタン	736

[0122] [表2]

	体積平均粒子径 nm	MFR g/10分	変性剂		融点 °C	熱分解開始温度 °C	固形分濃度 質量%	比表面積 m ² /g	平均粒子径 μm	分散安定性 (離油量) vol%
			種類	量						
実施例1	3.2	0.2g以下	—	—	330.9	494.2	19.3	37.1	27	0.0
実施例2	11.4	0.2g以下	—	—	328.9	494.9	19.8	34.2	16	0.0
実施例3	2.2	6.3	—	—	328.5	477.5	20.5	41.2	15	0.0
実施例4	15.3	0.2g以下	—	—	328.9	491.8	6.8	32.2	17	0.0
実施例5	0.9	0	CNVE	0.62	329.2	450.4	20.7	44.1	15	0.0
比較例1	109.7	0.2g以下	—	—	328.0	492.6	6.9	14.6	21	3.5

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレン単位、又は、テトラフルオロエチレン単位と前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含むポリテトラフルオロエチレンからなり、比表面積が $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン粉末。
- [請求項2] 比表面積が $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1記載のポリテトラフルオロエチレン粉末。
- [請求項3] 体積平均粒子径が 50 nm 以下のポリテトラフルオロエチレン粒子からなる請求項1又は2記載のポリテトラフルオロエチレン粉末。
- [請求項4] 体積平均粒子径が 20 nm 未満のポリテトラフルオロエチレン粒子からなる請求項1、2又は3記載のポリテトラフルオロエチレン粉末。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/066237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F14/26(2006.01)i, C08F2/26(2006.01)i

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)
C08F14/26, C08F2/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-180364 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; paragraphs [0022], [0033], [0048], [0073] to [0086]; examples; comparative examples (Family: none)	1-4
X	JP 2012-513530 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0010] to [0019], [0029] to [0048]; examples; comparative examples; particularly, example 3 & US 2010/0160490 A1 & WO 2010/075359 A1 & EP 2367858 A1 & CN 102264777 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"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 25 August 2015 (25.08.15)	Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-513532 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0009] to [0018], [0028] to [0047]; examples; comparative examples; particularly, example 3 & US 2010/0160531 A1 & WO 2010/075494 A1 & EP 2370480 A1 & CN 102264779 A	1-4
X	JP 2001-040043 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims; examples; comparative examples; entire text (Family: none)	1,2
P,X	WO 2014/084399 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; examples; comparative examples; entire text & CN 104812780 A	1-4
P,X	WO 2014/084397 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; examples; comparative examples; entire text (Family: none)	1-4
P,X	JP 2014-240475 A (Daikin Industries, Ltd.), 25 December 2014 (25.12.2014), claims; examples; comparative examples; entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F14/26(2006.01)i, C08F2/26(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F14/26, C08F2/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-180364 A（ダイキン工業株式会社）2010.08.19, 特許請求の範囲、[0022]、[0033]、[0048]、[0073]－[0086]、 実施例及び比較例（ファミリーなし）	1-4
X	JP 2012-513530 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー）2012.06.14, 特許請求の範囲、[0010]－[0019]、 [0029]－[0048]、実施例及び比較例、特に実施例3 & US 2010/0160490 A1 & WO 2010/075359 A1 & EP 2367858 A1 & CN 102264777 A	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.08.2015	国際調査報告の発送日 08.09.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大▲わき▼ 弘子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3346

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-513532 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2012.06.14, 特許請求の範囲、[0009]－[0018]、 [0028]－[0047]、実施例及び比較例、特に実施例3 & US 2010/0160531 A1 & WO 2010/075494 A1 & EP 2370480 A1 & CN 102264779 A	1-4
X	JP 2001-040043 A (ダイキン工業株式会社) 2001.02.13, 特許請求の範囲、実施例、比較例及び全文 (ファミリーなし)	1, 2
P, X	WO 2014/084399 A1 (ダイキン工業株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲、実施例、比較例及び全文 & CN 104812780 A	1-4
P, X	WO 2014/084397 A1 (ダイキン工業株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲、実施例、比較例及び全文 (ファミリーなし)	1-4
P, X	JP 2014-240475 A (ダイキン工業株式会社) 2014.12.25, 特許請求の範囲、実施例、比較例及び全文 (ファミリーなし)	1-4