

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成25年2月7日(2013.2.7)

【公表番号】特表2012-513534(P2012-513534A)

【公表日】平成24年6月14日(2012.6.14)

【年通号数】公開・登録公報2012-023

【出願番号】特願2011-543670(P2011-543670)

【国際特許分類】

C 08 L 27/12 (2006.01)

C 08 L 27/22 (2006.01)

C 08 F 2/44 (2006.01)

【F I】

C 08 L 27/12

C 08 L 27/22

C 08 F 2/44 C

【手続補正書】

【提出日】平成24年12月14日(2012.12.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

第2重合ステップ - コア - シェルフルオロポリマー重合

TFE圧力を急速に300psig(2.17MPa)に上げ、その後TFE消費速度を6分間6グラム/分に調節する(追加の36グラムのTFEが消費される)。次に、TFEおよび開始剤供給を停止し、反応器をゆっくりガス抜きする。攪拌を停止した後、反応器蒸気空間を排気する。攪拌を110rpmで再開し、反応器の内容物を25℃に冷却する。攪拌機を再び停止し、次に反応器の圧力をエタンで8インチHg(27kPa)に上げる。エタンの添加後に、攪拌機を110rpmで再開し、反応器の内容物を75℃に温める。次に24mlのPEVEを注入し、引き続き反応器圧力をTFEで250psig(1.75MPa)に上げる。次に、0.2%APSの水性開始剤溶液をバッチの残りの間0.5ml/分で再開する。加えて、PEVEをバッチの残りの間0.3ml/分で注入する。TFE供給速度を7.56g/分に調節する。114分(追加の861gのTFEが消費された)後に、反応を終了させる。反応期間の終わりに、TFE、PEVEおよび開始剤溶液供給を停止し、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、反応器を窒素でペ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60℃より下で反応器から排出させる。生の分散系の固形分は32.94重量%であり、生の分散系粒度(RDPS)は225nmである。分散系粒子中のフッ素化イオノマー(FI核)の重量%は0.0095重量%であると計算される。

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。単離したポリマーは、4重量%PEVEを含有し、4g/10分のメルトフローレイトを有する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

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ルオロポリマーの粒子の水性分散液を形成する工程；

を含むフルオロポリマー粒子の水性分散液の製造方法。

2. 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さらに含む上記1に記載の方法。

3. 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で貯蔵される上記1に記載の方法。

4. 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。

5. 前記第2の重合ステップで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ルオロポリマー固形分の約15質量%未満を構成する上記1に記載の方法。

6. 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。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。

7. 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。

8. 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。

9. 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。

10. 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。

11. 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。

12. 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。

13. 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12に記載の方法。

14. 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13に記載の方法。

15. 熱可塑性形態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。

16. 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. 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。

18. 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。

19. 前記フルオロ界面活性剤が式：

[R¹ - O_n - L - A⁻] Y⁺

(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、 R^1-O_n-L の鎖長は 6 原子以下である)

を有する上記 17 に記載の方法。

20. n が 1 である上記 19 に記載の方法。

21. R^1 が $CF_3CF_2CF_2^-$ であり；

L が $-CF(CF_3)-$ 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 20 に記載の方法。

22. 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 300 ppm 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ロ界面活性剤を含有する上記 1 に記載の方法。

23. 前記重合工程が、生成されるフルオロポリマーの総質量に基づいて約 13 質量 % 未満の未分散フルオロポリマーを生成する上記 1 に記載の方法。

24. 前記少なくとも 1 つのフッ素化モノマーが、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロアルキルエチレン、フルオロビニルエーテル、フッ化ビニル (VF)、フッ化ビニリデン (VF2)、ペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール (PDD)、ペルフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン (PMD)、ペルフルオロ (アリルビニルエーテル) およびペルフルオロ (ブテニルビニルエーテル) からなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

25. 前記少なくとも 1 つのフッ素化モノマーの前記重合工程が、ポリテトラフルオロエチレンまたは約 1 質量 % 以下のコモノマー含量を有する変性ポリテトラフルオロエチレンを生成する上記 1 に記載の方法。

26. 前記少なくとも 1 つのフッ素化モノマーの前記重合工程が、少なくとも約 60 ~ 98 質量 % のテトラフルオロエチレン単位および約 2 ~ 40 質量 % の少なくとも 1 つの他のモノマーを含む溶融加工可能なコポリマーを生成する上記 1 に記載の方法。

27. 前記少なくとも 1 つのフッ素化モノマーの前記重合工程が、イオン性基の前駆体である官能基を含有する溶融加工可能なコポリマーを生成する上記 1 に記載の方法。

28. 前記少なくとも 1 つのフッ素化モノマーの前記重合工程がフルオロカーボンエラストマーを生成する上記 1 に記載の方法。

29. 前記フルオロカーボンエラストマーコポリマーが、フッ化ビニリデン (VF2)、テトラフルオロエチレン (TFE)、およびそれらの混合物からなる群から選択される第 1 のフッ素化モノマーの共重合単位を、フルオロカーボンエラストマーの総質量に基づいて、25 ~ 70 質量 % 含む、上記 28 に記載の方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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ルオロポリマーの粒子の水性分散液を形成する工程；

を含むフルオロポリマー粒子の水性分散液の製造方法。