

【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 2012-513535 (P2012-513535A)

【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 2011-543672 (P2011-543672)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/16 (2006.01)

C 0 8 F 214/26 (2006.01)

C 0 8 F 216/14 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/16

C 0 8 F 214/26

C 0 8 F 216/14

【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】0 0 7 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 8】

第 2 重合ステップ - フッ素化イオノマー重合

攪拌を 1 1 0 r p m で再開し、1 0 0 m l 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 . 2 5 m l / 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。T F E 供給速度を 1 . 1 3 g / 分に調節する。6 0 分 (追加の 6 7 . 8 グラムの T F E 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、反応器を窒素でパ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 3 5 以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 (R D P S) は 9 5 n m である。

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 1 5 0 対流エアオープ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、5 1 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 (I X R = 1 2 . 5 、 E W = 9 7 0) を含有し、2 1 1 0 グラム重量を使って 2 7 0 で A S T M D - 1 2 3 8 - 0 4 c によって測定される 1 9 . 4 グラム / 1 0 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】0 0 7 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 9】

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し工程 ;

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。

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．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 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_b-(CFR'_f)_cSO_3X$ （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、 $a=0\sim2$ 、 $b=0\sim1$ 、 $c=0\sim6$ であり、Xは、H、Li、Na、Kまたは NH_4 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 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-SO_3X$ （式中、Xは、H、Li、Na、Kまたは NH_4 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。

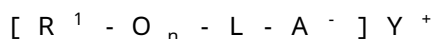
13．熱可塑性形態の前記微粒子の前記フッ素化イオノマーが5kg重さを使用して270で約1～約500のメルトフローを有する上記1に記載の方法。

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、

R^1 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15に記載の方法。

18． n が1である上記17に記載の方法。

19． 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ロ界面活性剤を含有する上記1に記載の方法。

21．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13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。

22．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。

23．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。

【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。