

【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20年11月6日(2008.11.6)

【公表番号】特表2004-509993(P2004-509993A)

【公表日】平成16年4月2日(2004.4.2)

【年通号数】公開・登録公報2004-013

【出願番号】特願2002-529178(P2002-529178)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/26 (2006.01)

C 0 8 F 6/22 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/26 A

C 0 8 F 6/22

【手続補正書】

【提出日】平成20年9月12日(2008.9.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 式： $F - (CF_2CF_2)_n - CH_2CH_2SO_3M$ (式中、 n が主に、3 に等しい整数であり、 M が原子価 1 を有するカチオンである) の界面活性剤を含む所定量の水溶液を反応器に充填する工程と、

(B) 前記反応器に所定量のモノマー混合物を充填して、反応媒質を形成する工程であって、前記モノマー混合物が、 i) フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第 1 モノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、25 質量% から 70 質量% の第 1 モノマー、および ii) フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィンおよびそれらの混合物からなる群から選択される追加のモノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、75 質量% と 30 質量% との間の前記第 1 モノマーと異なる 1 または複数種の追加の共重合性モノマーを含む工程と、

(C) 前記反応媒質を 1 と 7 との間の pH、0.5 MPa と 10 MPa との間の圧力、および 25 と 130 との間の温度に維持しながら、ラジカル開始剤の存在下で前記モノマーを重合して、フルオロエラストマー分散系を形成する工程と、

(D) 凝固剤を添加することによって、前記分散系からフルオロエラストマーを単離する工程であって、前記凝固剤が、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および一価カチオンからなる群から選択されるカチオンを有する塩である工程と、

を含むことを特徴とする、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法。

【請求項 2】 前記凝固剤が、フルオロエラストマー分散系中に存在する界面活性剤と水溶性塩を形成するように選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の乳化重合法。

【請求項 3】 前記凝固剤が、硫酸アルミニウムおよびミョウバンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の乳化重合法。

【請求項 4】 前記凝固剤が、硝酸カルシウムおよび硫酸マグネシウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の乳化重合法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

(実施例9)

連続乳化重合によって、120 にて、十分に攪拌された液体で満杯の4.0リットルステンレス鋼製反応容器中で、本発明のVF₂/HFPポリマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム4.4g/時(g/h)、リン酸水素二ナトリウム七水和物12.8g/h、活性成分Forabac1033Dフルオロ界面活性剤(Atofina社から市販)3.0g/h、およびイソプロパノール2.4g/hからなる水溶液を、速度10L/時で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力6.2MPaに反応器を保持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、フッ化ビニリデン(VF₂)1538g/h、およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)1150g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。2.0時間後、流出分散液を6時間回収した。pH4.0を有し、固体を20.2質量%含有する流出ポリマー分散液を、大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから分離した。フルオロエラストマー生成物を、硫酸アルミニウムカリウム溶液を用いて単離した。凝固したポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で3回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、約50~65のエアオープン内で、含水率1質量%未満に乾燥させた。ポリマー約15kgを全転化率94.1%で回収した。VF₂単位59.58質量%、HFP単位40.42質量%を含有する生成物は、示差走査熱量測定(DSC)(加熱モード、10/分、転移の変曲点)によって測定したガラス転移温度-17を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30で測定したエラストマーの内部粘度は、0.82dL/gであり、ムーニー粘度、ML(1+10)は51であった。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. (A)式： $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ (式中、nが主に、3に等しい整数であり、Mが原子価1を有するカチオンである)の界面活性剤を含む所定量の水溶液を反応器に充填する工程と、

(B)前記反応器に所定量のモノマー混合物を充填して、反応媒質を形成する工程であって、前記モノマー混合物が、i)フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1モノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、25質量%から70質量%の第1モノマー、およびii)フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィンおよびそれらの混合物からなる群から選択される追加のモノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、75質量%と30質量%との間の前記第1モノマーと異なる1または複数種の追加の共重合性モノマーを含む工程と、

(C)前記反応媒質を1と7との間のpH、0.5MPaと10MPaとの間の圧力、および25と130との間の温度に維持しながら、ラジカル開始剤の存在下で前記モノマーを重合して、フルオロエラストマー分散系を形成する工程と、

(D)凝固剤を添加することによって、前記分散系からフルオロエラストマーを単離する工程であって、前記凝固剤が、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺および一価カチオンからなる群から選択されるカチオンを有する塩である工程と、

を含むことを特徴とする、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法。

2. 前記凝固剤が、フルオロエラストマー分散系中に存在する界面活性剤と水溶性塩を形成するように選択されることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

3. 前記凝固剤が、硫酸アルミニウムおよびミョウバンからなる群から選択されることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

4. 前記凝固剤が、硝酸カルシウムおよび硫酸マグネシウムからなる群から選択されることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

5. 前記第1モノマーが、フッ化ビニリデンであることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

6. 前記第1モノマーが、テトラフルオロエチレンであることを特徴とする前記1に記

載の乳化重合法。

7. 少なくとも1種類の追加のモノマーが、フッ素含有オレフィンであることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

8. 前記フッ素含有オレフィンが、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、およびクロトリフルオロエチレンからなる群から選択されることを特徴とする前記7に記載の乳化重合法。

9. 少なくとも1種類の追加のモノマーが、フッ素含有ビニルエーテルであることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

10. 前記フッ素含有ビニルエーテルが、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルであることを特徴とする前記9に記載の乳化重合法。

11. 前記パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルが、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルであることを特徴とする前記10に記載の乳化重合法。

12. 少なくとも1種類の追加のモノマーが、プロピレンおよびエチレンからなる群から選択される炭化水素オレフィンであることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

13. 前記モノマー混合物が、モノマーの全重量に基づいて、0.05質量%から10質量%の硬化部位モノマーをさらに含むことを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

14. 前記硬化部位モノマーが、i) 臭素含有オレフィン、ii) ヨウ素含有オレフィン、iii) 臭素含有ビニルエーテル、iv) ヨウ素含有ビニルエーテル、v) ニトリル基を有するフッ素含有オレフィン、vi) ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル、vii) 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、viii) パーフルオロ(2 - フェノキシプロピルビニル)エーテル、および非共役ジエンからなる群から選択されることを特徴とする前記13に記載の乳化重合法。

15. 工程(C)の間に、前記反応媒質に、連鎖移動剤を添加することを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

16. 前記フルオロエラストマーが、i) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレン、ii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、iii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、iv) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、v) フッ化ビニリデン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル、テトラフルオロエチレンおよび4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、vi) フッ化ビニリデン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル、テトラフルオロエチレンおよび4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、vii) フッ化ビニリデン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル、テトラフルオロエチレンおよび1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、viii) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよびエチレン、ix) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル、エチレンおよび4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、x) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル、エチレンおよび4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、xi) テトラフルオロエチレン、プロピレンおよびフッ化ビニリデン、xii) テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニル)エーテル、xiii) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよびパーフルオロ(8 - シアノ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサ - 1 - オクテン)、xiv) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよび4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、xv) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよび4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、およびxvi) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよびパーフルオロ(2 - フェノキシプロピルビニル)エーテルからなる群から選択される共重合単位を含むことを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

17．前記フルオロエラストマーが、臭素含有末端基、ヨウ素含有末端基、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される末端基をさらに含むことを特徴とする前記16に記載の乳化重合法。

18．前記1に記載のプロセスによって製造される硬化性フルオロエラストマー。