

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月25日 (25.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/078479 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 6/16 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03422
- (22) 国際出願日: 2003年3月20日 (20.03.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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2002-78785 2002年3月20日 (20.03.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子フロロポリマーズ株式会社 (ASAHI GLASS FLUOROPOLYMERS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星川 潤 (HOSHIKAWA, Jun) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子フロロポリマーズ株式会社内 Chiba (JP). 小林 茂樹 (KOBAYASHI, Shigeki) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子フロロポリマーズ株式会社内 Chiba (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE DISPERSION COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物およびその製造方法

(57) Abstract: A nonionic surfactant having an average molecular weight of 450 to 800 and an inorganic/organic ratio of 1.07 to 1.50 is added to an aqueous polytetrafluoroethylene emulsion having a PTFE content of 10 to 50 wt.% obtained by polymerizing tetrafluoroethylene by emulsion polymerization in the presence of an anionic perfluorocarboxylic acid salt surfactant (APFC), in an amount of 2 to 20 wt.% based on the PTFE. Water is further added thereto in an amount of 10 to 800 wt.% based on the PTFE to obtain an aqueous PTFE dispersion having a PTFE content of 1 to 40 wt.%. The PTFE is concentrated by sedimentation. An aqueous PTFE dispersion composition having a high concentration is separated from the supernatant. Thus, an aqueous high-concentration PTFE dispersion composition reduced in APFC concentration is obtained.

(57) 要約: パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤 (APFC) の存在下でテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるPTFEを10~50質量%含有するPTFE水性乳化重合液に、平均分子量が450~800であり、無機性/有機性比が1.07~1.50であるノニオン界面活性剤をPTFEの質量に対して2~20質量%添加し、かつ水をPTFEの質量に対して10~800質量%添加し、PTFEを1~40質量%含有するPTFE水性分散液を得て、さらにPTFEを沈降させて濃縮し、PTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別する。本方法によれば、APFC濃度を低減した、PTFE高濃度水性分散液組成物が得られる。

WO 03/078479 A1

## 明細書

ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）の水性分散液組成物の製造方法およびその製造方法により得られたPTFE水性分散組成物に関する。

## 背景技術

乳化重合法によるPTFEは、水、重合開始剤、パーフルオロカルボン酸塩（APFCという。）系アニオン界面活性剤、およびパラフィンワックス安定剤等の存在下で、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）モノマーを重合させることにより得られ、PTFE微粒子を含有するPTFE水性乳化重合液として得られる。

重合後のPTFE水性乳化重合液は、そのまま使用されたり、濃縮して使用されたり、または界面活性剤、フィラー若しくはその他公知の他の成分を必要に応じて配合したPTFE水性分散液組成物として使用されたりするが、PTFE水性分散液組成物中のAPFCは特別に除去することは工業的には行われていなかった。

このAPFCは高価であり、PTFEの重合時に使用されるAPFCは、できるだけ回収して再使用することが好ましい。

APFCの回収率を上げるには、製品として利用するPTFEの水性分散液組成物中に含まれるAPFC濃度を下げ、できるだけ製品外にAPFCを移行させることが必要である。

PTFE水性分散液組成物外にAPFCを移行させるために、WO 00/35971号明細書にはPTFE水性分散液組成物をイオン交換樹脂に通し、APFCを吸着させる方法が提案されているが、イオン交換樹脂がPTFE粒子により

閉塞するため吸着性能が低下する問題がある。

また、WO 01/79332号明細書にはPTFE水性分散液組成物を煮沸してAPFCを揮発させる方法が提案されているが、処理過程で凝集物を生成し歩留まりが低下しやすい問題がある。

本発明は、PTFE水性分散液組成物中に含まれるAPFC濃度を効率的に低減できる方法およびその方法により得られるPTFE水性分散液組成物を提供することを目的とする。

本発明者は、前述の課題を克服するために鋭意研究を重ねた結果、PTFE水性乳化重合液に特定のノニオン界面活性剤および水を特定量添加することにより、PTFE粒子表面に吸着しているAPFCが効率的に水相に移行することを発見し、PTFEを沈降させPTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別する濃縮工程により水相を除去することによりPTFE水性分散液組成物中のAPFC濃度を大幅に低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。これにより得られた水相からは多量のAPFCを回収することが可能となった。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、APFC系アニオン界面活性剤の存在下でPTFEを乳化重合して得られるPTFEを10～50質量%含有するPTFE水性乳化重合液に、平均分子量が450～800であり、無機性/有機性比が1.07～1.50であるノニオン界面活性剤をPTFEの質量に対して2～20質量%添加し、かつ水をPTFEの質量に対して10～800質量%添加し、PTFEを1～40質量%含有するPTFE水性分散液を得て、さらにPTFEを沈降させて濃縮し、PTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするPTFE水性分散液組成物の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記PTFE水性分散液組成物の製造方法において、ノニオン界面活性剤の添加量がPTFEの質量に対して2.5～12質量%であり、水の添加量がPTFEの質量に対して20～500質量%であるPTFE水性分散液組成物の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記 P T F E 水性分散液組成物の製造方法により得られた P T F E 高濃度水性分散液組成物に、さらに P T F E の質量に対して 0 ~ 2 0 質量 % のノニオン界面活性剤および 2 0 ~ 5 0 0 質量 % の水を添加し、さらに P T F E を沈降させて濃縮し、P T F E 高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とする P T F E 水性分散液組成物の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記 P T F E 水性分散液組成物の製造方法により得られた、A P F C 系アニオン界面活性剤の含有量が P T F E の質量に対して 5 0 0 p p m 未満である P T F E 水性分散液組成物を提供する。

また、本発明は、上記 P T F E 水性分散液組成物の製造方法により得られた、A P F C 系アニオン界面活性剤の含有量が P T F E の質量に対して 3 0 0 p p m 未満である P T F E 水性分散液組成物を提供する。

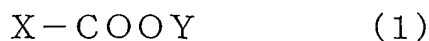
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で出発原料として使用される P T F E 水性乳化重合液は、A P F C 系アニオン界面活性剤の存在下で T F E を乳化重合して得られる P T F E を 1 0 ~ 5 0 質量 % 含有する P T F E 水性乳化重合液である。

ここで、P T F E とは、T F E の単独重合物、または実質的に熔融加工のできない程度の微量のクロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化エチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化プロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等のフルオロビニルエーテル等の、T F E と共重合しうる共重成分に基づく重合単位を含むいわゆる変性 P T F E をいう。P T F E の平均分子量は、1 0 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 , 0 0 0 の範囲のものが好ましい。

P T F E 水性乳化重合液は、純水、過酸化物系重合開始剤、A P F C 系アニオン界面活性剤およびパラフィンワックス安定剤等の存在下で、T F E モノマーを 2 ~ 5 0 気圧の加圧下で注入することにより重合させることにより得られるものが好ましい。

A P F C 系アニオン界面活性剤は、一般式 ( 1 ) で表されるものが好ましい。



(式中、Xはパーフルオロ炭化水素基であり、Yは塩基性基である。)

一般式(1)におけるXのパーフルオロ炭化水素基は、炭素数が3~12のものが好ましく、4~10がより好ましく、中でもXが $C_7F_{15}$ であることが特に好ましい。また、Yの塩基性基は、 $NH_4$ 、アミノ基、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられるが、 $NH_4$ であることが好ましい。

PTFE水性乳化重合液中のPTFEの平均粒子径は、 $0.15\sim 0.50\mu m$ が好ましく、 $0.18\sim 0.45\mu m$ がより好ましく、 $0.2\sim 0.35\mu m$ が特に好ましい。粒子径が小さすぎると濃縮工程での沈降性が悪く、粒子径が大きすぎると製品の保存安定性が低下するため好ましくない。

PTFE水性乳化重合液中のPTFE粒子の形状は、粒子の長径を短径で除したアスペクト比の平均値が1~3のものが好ましく、これは球状や紡錘状のものが該当する。アスペクト比が大きすぎるいわゆる針状粒子の場合、濃縮工程における沈降性が悪く、また比表面積が大きいためAPFCがPTFE粒子表面に残留しやすく好ましくない。

PTFE水性乳化重合液中のPTFE濃度は10~50質量%が好ましく、15~40質量%がより好ましく、20~35質量%が特に好ましい。PTFE濃度が低い状態で重合工程を終えた場合、PTFE粒子径が小さすぎる、または針状粒子を含有しやすいため好ましくない。

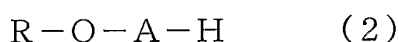
本発明で使用されるノニオン界面活性剤は、平均分子量が450~800であるものが好ましく、500~750であるものがより好ましく、550~700であるものが特に好ましい。平均分子量がこの範囲外ではAPFCをPTFEから離脱させる効果が低下し、またこの範囲より大きい場合には流動温度が高いため取扱いにくく、またこの範囲より小さい場合にはPTFE水性分散液組成物としたときの液表面張力が高くコーティング用途に適さないため好ましくない。

また、ノニオン界面活性剤は、無機性/有機性比が1.07~1.50であるものが好ましく、1.10~1.40であるものが特に好ましい。無機性/有機性比がこの範囲であると、PTFE粒子表面に吸着したAPFCに対して特異的に水相への離脱を促す作用があり、この範囲より小さくても大きくても効果が低

下する。

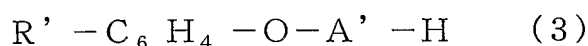
ここで、無機性／有機性比とは、藤田穆の提唱した有機概念図に基づくパラメーターの比であり、藤本武彦著の新・界面活性剤入門（1981年、三洋化成工業株式会社発行）P198の表等を用い、界面活性剤の分子構造から無機性の数値および有機性の数値を算出し、無機性の数値を有機性の数値で除した値をさす。なお、市販のノニオン界面活性剤は分子量分布を有する混合物であり平均分子式が標記されているが、無機性／有機性比は、平均分子式から算出できる。

ノニオン界面活性剤としては、一般式（2）で示されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン界面活性剤または一般式（3）で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン界面活性剤が好適である。



（式中、Rは $C_x H_{2x+1}$ で表される直鎖または分岐を有し、xは8～18である1級または2級アルキル基であり、Aはオキシエチレン鎖単独、またはオキシエチレンとオキシプロピレンとの共重合鎖から構成されるポリオキシアルキレン鎖である。）

一般式（2）においては、Rのアルキル基は炭素数が11～18が好ましく、12～16が特に好ましい。



（式中、R'は $C_{x'} H_{2x'+1}$ で表される直鎖または分岐を有し、x'は4～12であるアルキル基であり、A'はポリオキシエチレン鎖である。）

好適な具体例としては、 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ （分子量＝641、無機性／有機性比＝1.29）、 $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ （分子量＝627、無機性／有機性比＝1.33）、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-(OC_2H_4)_9-OH$ （分子量＝597、無機性／有機性比＝1.29）、 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_9-OCH(CH_3)CH_2-OH$ （分子量＝655、無機性／有機性比＝1.19）、 $C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ （分子量＝683、無機性／有機性比＝1.18）、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-(OC_2H_4)_9-OH$ （分子量＝597、無機性／有機性比

=1.29)、 $C(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2C_6H_4-(OC_2H_4)_{10}-OH$  (分子量=647、無機性/有機性比=1.35)などの平均分子式を有するノニオン界面活性剤を使用することができる。

本発明における、PTFE水性乳化重合液へのノニオン界面活性剤の添加量はPTFEの質量に対して2~20質量%がよく、さらに好ましくは2.5~12質量%である。その添加量が少ない場合にはPTFE粒子からのAPFCの離脱が少なく、多すぎると不経済であるばかりでなく、得られるPTFE高濃度水性分散液組成物中のノニオン界面活性剤濃度が高くなりすぎ好ましくない。

本発明において、PTFE水性乳化重合液に添加される水としては、蒸留水またはイオン交換水であることが粘度安定化のために好ましい。また、水の全量または一部を用いてあらかじめノニオン界面活性剤を希釈しておくこと、特に分子量が高いノニオン界面活性剤を使用する場合にはPTFE水性乳化重合液と混合しやすいため好ましい。

水の添加量が多いほうが、APFCがより水相に移行するため好ましいが、多すぎるとPTFE粒子の沈降、濃縮に時間を要し生産性が低下するため、PTFEの質量に対して10~800質量%が好ましく、20~600質量%がより好ましく、30~500質量%がさらに好ましい。

水およびノニオン界面活性剤を添加した後のPTFE水性分散液は、PTFE濃度が1~40質量%であることが好ましく、3~30質量%がより好ましく、4~24質量%がさらに好ましく、5~19質量%が特に好ましい。

また、PTFE水性分散液組成物への水とノニオン界面活性剤の添加に加えて、微量の、APFE以外のアニオン界面活性剤、コハク酸やクエン酸等の有機酸、有機酸塩、無機酸、アンモニア等の無機塩基および無機酸塩等の添加により、濃縮速度を改善させ、場合によりAPFCの水相への移行を促すことも可能である。

本発明におけるPTFE粒子の濃縮は、色材(48(1975)p510、里川孝臣)に記載されるように、PTFEの真比重が約2.2と水に対して大きいことを利用した、ED法(Electro-decantation法)、また

は相分離法（熱濃縮法）などの種々の方法が利用できる。

ノニオン界面活性剤および水を加えたPTFE水性分散液はPTFE粒子の沈降後、上部に多量のAPFCが含有される上澄みを生成し、この上澄みを分液することによりAPFC含有量の少ないPTFE高濃度水性分散液組成物を分別することができる。

なお、PTFE粒子の濃縮工程において、PTFE水性分散液を濃縮装置の深さ方向の中央部から連続的または間欠的に供給し、上部に生成する上澄みをオーバーフローさせて分液し、低部に生成するPTFE高濃度水性分散液組成物を連続的に採取して分別することも可能である。

得られるPTFE高濃度水性分散液組成物は、PTFE濃度が30～70質量%であることが好ましく、50～70質量%であることがより好ましく、60～70質量%であることが特に好ましい。高濃度であるほうがより多くのAPFCをPTFE高濃度水性分散液組成物から除去できるが、高濃度すぎるとPTFE粒子が工程中で凝集しやすいため好ましくない。

また、本発明においては、上記方法で得られたPTFE高濃度水性分散液組成物に対し、さらにPTFEの質量に対して0～20質量%のノニオン界面活性剤および20～500質量%の水を添加したのち再度濃縮工程を経ることにより、得られたPTFE高濃度水性分散液組成物中のAPFC濃度をさらに低減することが可能である。さらに、この再濃縮工程を2回以上の複数回実施してもよい。

得られたPTFE高濃度水性分散液組成物は、PTFE質量に対するAPFCの濃度が低減されている。

なお、本発明で作製したAPFC濃度の低減されたPTFE高濃度水性分散液組成物はそのまま、または水で希釈して使用することができるほか、安定性向上のためあるいは粘性やぬれ性の向上のためにノニオン界面活性剤を後添加してもよい。また、腐敗防止や粘度安定化のためにアンモニア等を添加してpHを8～11、好ましくは9～10に調整しても良い。その他、アニオン系界面活性剤、ポリエチレンオキシド系やポリウレタン系の粘性調整剤、各種レベリング剤、防腐剤、着色剤、フィラー、有機溶剤、その他公知の他の成分を必要に応じて添加

し、実際の使用に適したPTFE水性分散液組成物として使用することができる。なお、本発明においては、PTFE水性分散液組成物とはPTFE高濃度水性分散液組成物を含めたものを意味する。

PTFE水性分散液組成物のPTFE濃度は、PTFE濃度が30～70質量%であることが好ましく、50～70質量%であることがより好ましく、60～70質量%であることが特に好ましい。

また、PTFE水性分散液組成物中のノニオン界面活性剤濃度は、使用目的によるが、PTFEの質量に対して2～20質量%が好ましく、2.5～12質量%がより好ましい。

得られたPTFE水性分散液組成物におけるAPFCの濃度は、PTFE質量に対して500ppm未満であることが好ましく、300ppm未満であることが特に好ましい。

なお、本発明で分取した上澄み液には多量のAPFCが含有され、イオン交換回収法や、溶媒抽出法や、蒸発乾固法や、蒸留法等の公知のプロセスで回収できる。上澄み液中にはPTFE粒子がほとんど含まれないため、イオン交換樹脂の閉塞や前処理フィルターの目詰まりも少なく、工業的に安定した回収プロセスの実現が容易である。

以下に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは何ら本発明を限定するものではない。

なお、実施例は例1～5、11～12であり、比較例は例6～10である。

各項目の評価方法は以下に示す。

(A) PTFEの平均分子量：諏訪(J. Appl. Polym. Sci, 17, 3253 (1973) 記載)の方法に従い、示差熱分析での潜熱から求めた。

(B) PTFEの平均粒子径：PTFE水性分散液を乾燥後、走査型電子顕微鏡を用いて10000倍で写真撮影し、平均値を求めた。

(C) PTFE濃度および界面活性剤濃度：分散液サンプル約10gを質量既知のアルミ皿に入れ、120℃1時間後の水分乾燥後の質量、および380℃35分加熱後の界面活性剤分解後の質量を求め、PTFE濃度およびPTFE質量に

対する界面活性剤濃度を算出した。なお、本発明でいう界面活性剤濃度はAPFCを含む数値である。

(D) APFC濃度：試験管にメチレンブルー溶液（水約500mLに硫酸12gを徐々に加え、冷却後これにメチレンブルー0.03g、無水硫酸ナトリウム50gを溶解し、水を加えて1Lとする）5mL、クロロホルム5mLを入れ、さらに試料の10倍希釈液を1g加えて激しく振り混ぜ静置後、下層のクロロホルム相を採取し孔径0.2 $\mu$ mのフィルターで濾過し、分光光度計で650nmの吸光度を測定した。アニオン界面活性剤であるAPFCの量に応じてクロロホルム相が青色を呈する。あらかじめ濃度既知のAPFC水溶液1gを使用して同様の方法で吸光度を測定し、作成した検量線を用いてサンプル中のAPFC濃度を求めた。なお、PTFE水性分散液組成物中のAPFC濃度の判定基準は、PTFEの質量に対して500ppm未満は良好、500ppm以上は不良とした。

(E) pH：ガラス電極法によった。

なお、各例で使用した界面活性剤(a)～(h)は、表1、表2のそれぞれに対応する符号の界面活性剤に相当する。用いた界面活性剤の化学構造を表3に示す。

[例1～5]

APFCとしてパーフロオクタン酸アンモニウムをPTFEの質量に対して3000ppmをTFEの重合前に添加し、乳化重合法によりPTFE粒子の形状が球状であり、平均粒径が0.25 $\mu$ mであり、平均分子量が約300万であり、PTFE濃度が30質量%であるPTFE水性乳化重合液を得た。

この重合後のPTFE水性乳化重合液を攪拌凝集してPTFEを取り出しAPFC濃度を分析するとPTFEの質量に対して2800ppmであり、ほとんどのAPFCはPTFE微粒子に吸着していた。

このPTFE水性乳化重合液に対して、あらかじめPTFEの質量に対して6質量%の割合の(a)～(e)の各ノニオン界面活性剤をPTFEの質量に対して300質量%の蒸留水に溶解したものを加え、ED法により濃縮を行ない、P

PTFE濃度が約66質量%のPTFE高濃度水性分散液組成物を得た。

このPTFE高濃度水性分散液組成物に、界面活性剤(a)を追加し、水およびアンモニアを加え、表1中に配合(1)～(5)として示すPTFE水性分散液組成物を得た。

これらのPTFE水性分散液組成物中のAPFC濃度は、PTFEの質量に対して294～425ppmであり、重合前の添加量に比べて大幅に低減されており良好であった。

[例6～8(比較例)]

PTFE水性乳化重合液に添加するノニオン界面活性剤として(f)～(h)を使用するほかは例1と同様の工程を用い、PTFE水性分散液組成物を得たが、APFC濃度はPTFEの質量に対して750ppm以上あり好ましくなかった。

[例9(比較例)]

濃縮工程前に水を添加しないこと以外は、例1と同様の工程を用いてPTFE水性分散液組成物を得たが、APFC濃度はPTFEの質量に対して830ppmであり好ましくなかった。

[例10(比較例)]

ノニオン界面活性剤(c)の添加量をPTFEの質量に対して1.5質量%としたこと以外は例3と同様の工程を用いてPTFE高濃度水性分散液組成物を得たが、APFC濃度はPTFEの質量に対して1320ppmであり好ましくなかった。

[例11]

例1でのPTFE水性乳化重合液に対して、ノニオン界面活性剤(a)をPTFEの質量に対して12質量%添加し、さらにPTFEの質量に対して50質量%の蒸留水および500ppmのアンモニアを加え90℃で1晩放置し、相分離法によりPTFE濃度が約64質量%で、界面活性剤濃度がPTFEの質量に対して3.5質量%のPTFE濃縮液を得た。APFC濃度はPTFEの質量に対して220ppmと低かった。

## [例 1 2]

例 1 で作製した P T F E 高濃度水性分散液組成物に対してさらに、P T F E の質量に対して 6 質量%のノニオン界面活性剤 ( a ) および 3 0 0 質量%の水を加え、E D 法により濃縮を行ない P T F E が約 6 5 質量%の P T F E 濃縮液を得た。この濃縮液から調製した P T F E 水性分散液組成物の A P F C 濃度は、P T F E の質量に対して 1 3 0 p p m であり非常に低く、良好であった。

表 1

項目		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
PTFE水性 乳化重合液	PTFE濃度 (質量%)	30	30	30	30	30
	APFC濃度 (ppm/PTFE)	3000	3000	3000	3000	3000
PTFE水性 乳化重合液へ の添加	ノニオン界面活性剤 添加量(質量%/PTFE)	(a) 6	(b) 6	(c) 3	(d) 6	(e) 6
	水添加量(質量%/PTFE)	300	300	500	300	300
濃縮工程		ED法	ED法	ED法	ED法	ED法
PTFE高濃 度水性分散液 組成物	PTFE濃度(質量%)	66.5	66.8	66.3	67.1	66.1
	界面活性剤濃度 (質量%/PTFE)	2.4	2.3	1.8	2.5	2.5
	APFC濃度 (ppm/PTFE)	294	362	390	425	324
	APFC残存率 (質量%)	9.8	12.0	13.0	14.2	10.8
PTFE高濃 度水性分散液 組成物への添 加	水添加量(質量%/PTFE)	12.1	12.0	176.7	18.2	14.8
	ノニオン界面活性剤 添加量(質量%/PTFE)	(a) 2.6	(a) 3.2	(a) 3.4	(a) 4.1	(a) 7.0
	25%アンモニア水 添加量(質量%/PTFE)	0.1	0.1	0.15	0.15	0.15
調製後の PTFEの水 性分散液組成 物の特性	PTFE濃度(質量%)	60.5	60.6	30.2	55.4	55.3
	界面活性剤濃度 (質量%/PTFE)	5.0	5.5	5.2	6.6	9.5
	APFC濃度 (ppm/PTFE)	294	362	390	425	324
	pH	9.1	9.2	9.5	9.5	9.3
APFC濃度の判定		良好	良好	良好	良好	良好

表 2

項目		例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
PTFE水性 乳化重合液	PTFE濃度 (質量%)	30	30	30	30	30
	APFC濃度 (ppm/PTFE)	3000	3000	3000	3000	3000
PTFE水性 乳化重合液へ の添加	ノニオン界面活性剤添加 量(質量%/PTFE)	(f) 6	(g) 6	(h) 6	(a) 6	(c) 1.5
	水添加量(質量%/PTFE)	300	300	300	0	300
濃縮工程		ED法	ED法	ED法	ED法	ED法
PTFE高濃 度水性分散液 組成物	PTFE濃度(質量%)	63.2	64.1	63.4	67.8	66.2
	界面活性剤濃度 (質量%/PTFE)	2.4	2.3	1.8	2.5	2.5
	APFC濃度 (ppm/PTFE)	1130	750	920	830	1320
	APFC残存率 (質量%)	37.6	25.0	30.7	27.7	44.0
PTFE高濃 度水性分散液 組成物への添 加	水添加量(質量%/PTFE)	3.5	4.6	2.9	10.2	15.8
	ノニオン界面活性剤添加 量(質量%/PTFE)	(a) 2.7	(a) 3.0	(a) 3.3	(a) 2.6	(a) 6.0
	25%アンモニア水 添加量(質量%/PTFE)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
調製後の PTFEの水 性分散液組成 物の特性	PTFE濃度(質量%)	60.0	60.1	60.3	60.5	55.3
	界面活性剤濃度 (質量%/PTFE)	5.1	5.3	5.1	5.1	8.5
	APFC濃度 (ppm/PTFE)	1130	750	920	830	1320
	pH	9.5	9.3	9.5	9.4	9.2
APFC濃度の判定		不良	不良	不良	不良	不良

表 3

番号	使用した界面活性剤の平均分子式	平均分子量	無機性の数値	有機性の数値	無機性/有機性の比
(a)	$C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{8.5}-OCH(C_6H_5)CH_2-OH$	633	760	758	1.17
(b)	$C(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2(C_6H_4)-(OC_2H_4)_{11}-OH$	691	940	680	1.38
(c)	$HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-(OC_2H_4)_9-OH$	597	775	600	1.29
(d)	$C_{18}H_{37}-(OC_2H_4)_{10}-OH$	711	850	760	1.12
(e)	$C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_{10}-OH$	683	850	720	1.18
(f)	$C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_5-OH$	421	475	460	1.03
(g)	$C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{20}-OH$	1067	1600	1040	1.54
(h)	$C(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2(C_6H_4)-(OC_2H_4)_{30}-OH$	1528	2365	1440	1.64

本発明は、PTFE水性分散液組成物製品中のAPFC濃度を低減し、より好ましいPTFE水性分散液組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

1. パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤の存在下でテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるポリテトラフルオロエチレンを10～50質量%含有するポリテトラフルオロエチレン水性乳化重合液に、平均分子量が450～800であり、無機性/有機性比が1.07～1.50であるノニオン界面活性剤をポリテトラフルオロエチレンの質量に対して2～20質量%添加し、かつ水をポリテトラフルオロエチレンの質量に対して10～800質量%添加し、ポリテトラフルオロエチレンを1～40質量%含有するポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得て、さらにポリテトラフルオロエチレンを沈降させて濃縮し、ポリテトラフルオロエチレン高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の製造方法。
2. ノニオン界面活性剤の添加量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して2.5～12質量%であり、水の添加量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して20～500質量%である、請求の範囲1に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の製造方法。
3. 請求の範囲1または2に記載の方法により得られたポリテトラフルオロエチレン高濃度水性分散液組成物に、さらにポリテトラフルオロエチレンの質量に対して0～20質量%のノニオン界面活性剤および20～500質量%の水を添加し、さらにポリテトラフルオロエチレンを沈降させ、ポリテトラフルオロエチレン高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の製造方法。
4. 請求の範囲1～3のいずれかに記載の方法により製造された、パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤の含有量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して500 ppm未満であるポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。
5. 請求の範囲1～3のいずれかに記載の方法により製造された、パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤の含有量がポリテトラフルオロエチレンの質


量に対して300 ppm未満であるポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/03422

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl<sup>7</sup> C08F6/16</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl<sup>7</sup> C08F6/00-6/28</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  WPI (L)</p>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E, X</td> <td>JP 2002-308914 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0097] (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>JP 2002-308913 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0088] (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	E, X	JP 2002-308914 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0097] (Family: none)	1-5	E, X	JP 2002-308913 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0088] (Family: none)	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
E, X	JP 2002-308914 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0097] (Family: none)	1-5									
E, X	JP 2002-308913 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0088] (Family: none)	1-5									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>							
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search                  19 June, 2003 (19.06.03)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  08 July, 2003 (08.07.03)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl <sup>7</sup> C08F6/16	
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 <sup>7</sup> C08F6/00-6/28	
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	
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)	
WPI (L)	
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
EX	JP 2002-308914 A (ダイキン工業株式会社) 2002. 10. 23、特許請求の範囲、【0097】 (ファミリーなし)
EX	JP 2002-308913 A (ダイキン工業株式会社) 2002. 10. 23、特許請求の範囲、【0088】 (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1-5
	1-5
<input 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	
の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	国際調査報告の発送日
19. 06. 03	08.07.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 佐藤 邦彦  電話番号 03-3581-1101 内線 6825
	4J 8215