

【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 23 年 1 月 20 日 (2011.1.20)

【公表番号】特表 2010-511096 (P2010-511096A)

【公表日】平成 22 年 4 月 8 日 (2010.4.8)

【年通号数】公開・登録公報 2010-014

【出願番号】特願 2009-539303 (P2009-539303)

【国際特許分類】

C 0 8 F 214/18 (2006.01)

C 0 8 F 2/26 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 214/18

C 0 8 F 2/26

【手続補正書】

【提出日】平成 22 年 11 月 26 日 (2010.11.26)

【手続補正 1】

【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】

(A) 界面活性剤を実質的に含まないある量の水溶液を反応器に装入する工程と、

(B) 前記反応器に、i) モノマー混合物の総重量を基準として、25～75 重量%の第 1 モノマーであって、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、ならびに ii) 前記モノマー混合物の総重量を基準として、75～25 重量%の、前記第 1 モノマーとは異なる、1 つまたは複数の追加の共重合性モノマーであって、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を含むある量のモノマー混合物を装入する工程と、

(C) 前記反応媒体を 1～7 の pH に、0.5～10 MPa の圧力に、および 25～130 の温度に維持しながら、フルオロエラストマー分散系を形成するための重合を開始させる工程と、

(D) 重合が始まった後に、前記反応器に、ある量の式 R-L-M (式中、R は、6～17 個の炭素原子を有するアルキル基であり、L は、-ArSO₃⁻、-SO₃⁻、-SO₄⁻、-PO₃⁻ および -COO⁻ からなる群から選択され、そして M は 1 価の陽イオンである) の炭化水素陰イオン性界面活性剤を装入する工程と、
を含む、少なくとも 58 重量% フッ素を有するフルオロエラストマーの製造のための半回分式乳化重合法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

実施例 2

40 リットル反応器に、25 リットルの脱イオンした脱酸素水、および 37 g の二塩基性リン酸ナトリウム七水和物を装入した。反応器を 80 に加熱し、次に 10.0 重量%

フッ化ビニリデン (VF_2) と、80重量%ヘキサフルオロプロピレン (HFP) と、10.0重量%テトラフルオロエチレン (TFE) との混合物で2.07 MPaに加圧した。5重量%二塩基性リン酸ナトリウム七水和物および1重量%過硫酸アンモニウム開始剤を含有する溶液の100 ml アリコートに次に加えた。34.0重量% VF_2 と、38.0重量% HFP と、28.0重量% TFE との混合物を反応器に供給して重合の全体にわたって2.07 MPaの圧力を維持した。90 gのモノマー混合物を反応させた後、40重量% SOS 溶液を、フィードされるモノマー混合物の1グラム当たり0.019 mlの40重量% SOS をベースとする速度で反応器にフィードし、74.4 mlの40重量% SOS をフィードしてしまったときにフィーディングを止めた。30分毎に、毎時750グラム・モノマー混合物の反応速度を維持するために、開始剤溶液の0~15 mlのアリコートを加えた。合計8333 gのモノマー混合物を反応器に供給した後、モノマー添加を中止し、反応器から残存モノマーを除いた。8333 gのポリマーを製造するために11.8時間の合計反応時間を要した。合計3.2 gの過硫酸アンモニウムを重合中にフィードした。生じたラテックスは、24.7重量%の固形分含有率および4.09のpHを有した。フルオロエラストマーを硫酸アルミニウム溶液で凝固させた。小片を濾過し、脱イオン水で洗浄し、乾燥させた。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. (A) 界面活性剤を実質的に含まないある量の水溶液を反応器に装入する工程と、
(B) 前記反応器に、i) モノマー混合物の総重量を基準として、25~75重量%の第1モノマーであって、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、ならびにii) 前記モノマー混合物の総重量を基準として、75~25重量%の、前記第1モノマーとは異なる、1つまたは複数の追加の共重合性モノマーであって、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を含むある量のモノマー混合物を装入する工程と、

(C) 前記反応媒体を1~7のpHに、0.5~10 MPaの圧力に、および25~130の温度に維持しながら、フルオロエラストマー分散系を形成するための重合を開始させる工程と、

(D) 重合が始まった後に、前記反応器に、ある量の式 $\text{R} - \text{L} - \text{M}$ (式中、Rは、6~17個の炭素原子を有するアルキル基であり、Lは、 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ および $-\text{COO}^-$ からなる群から選択され、そしてMは1価の陽イオンである) の炭化水素陰イオン性界面活性剤を装入する工程と、
を含む、少なくとも58重量%フッ素を有するフルオロエラストマーの製造のための半回分式乳化重合法。

2. (E) 凝固剤の添加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をさらに含む前記1に記載の半回分式乳化重合法。

3. 前記界面活性剤が、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}=\text{CHCH}_2 - \text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_4\text{M}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{PO}_3\text{M}$ 、および $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOM}$ (式中、nは6~17の整数である) からなる群から選択される前記1に記載の半回分式乳化重合法。

4. 前記界面活性剤が、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_3\text{M}$ (式中、nは7~14の整数である) である前記3に記載の半回分式乳化重合法。

5. 前記反応器に連鎖移動剤を装入する工程をさらに含む前記1に記載の半回分式乳化重合法。

6. 前記モノマー混合物が、モノマー混合物の総重量を基準として、0.05~10重量パーセントの硬化部位モノマーをさらに含む前記1に記載の半回分式乳化重合法。

7. 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 - ブロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブテン - 1 ;

i v) 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 - ブロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブテン - 1 ;

v i) 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 ;

v i i) 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 ;

v i i i) 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 ;

i 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 - ブロモ - 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 ;

x i) 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 ;

x i i) 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 ;

x i i i) 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) ;

x i v) 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 - ブロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブテン - 1 ;

x v) 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 ; ならびに

x v i) 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モノマー単位を含む前記 1 に記載の半回分式乳化重合法。