

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5750375号
(P5750375)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月22日(2015.5.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 214/18 (2006.01)

C O 8 F 214/18

C O 8 F 2/44 (2006.01)

C O 8 F 2/44

C

請求項の数 1 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2011-543633 (P2011-543633)
 (86) (22) 出願日 平成21年12月22日(2009.12.22)
 (65) 公表番号 特表2012-513530 (P2012-513530A)
 (43) 公表日 平成24年6月14日(2012.6.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/069155
 (87) 国際公開番号 W02010/075359
 (87) 国際公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)
 審査請求日 平成24年12月14日(2012.12.14)
 (31) 優先権主張番号 61/140,114
 (32) 優先日 平成20年12月23日(2008.12.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化イオノマーの分散微粒子を使用する水性重合により製造されるフルオロポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロポリマー粒子の水性分散液を作製するための方法であって、

水性重合媒体にフッ素化イオノマーの分散微粒子を備える工程であって、該工程は、該フッ素化イオノマーの濃縮水性分散液または分散可能な粉末を該水性重合媒体に混合することにより行われ、該分散フッ素化イオノマー微粒子が室温で固体である、工程と、

該水性重合媒体中該フッ素化イオノマーの分散微粒子および開始剤の存在下で、少なくとも1つのフッ素化モノマーを重合させて、フルオロポリマーの粒子の水性分散液を形成させる工程であって、該フルオロポリマーが、測定し得るイオン性基を有さないか、または53より高いイオン交換率をもたらす限られた数のイオン性基を有するフルオロポリマーであり、かつポリテトラフルオロエチレン、1質量%以下のモノマー含有量を有する変性ポリテトラフルオロエチレン、および少なくとも60～98質量%のテトラフルオロエチレン単位と2～40質量%の少なくとも1つの他のモノマーとを含む溶融加工可能なコポリマーからなる群より選択され、該溶融加工可能なコポリマーが、米国特許第4,380,618号明細書に記載されているように変更されたASTM D-1238の方法により372で測定されて、少なくとも10²Pa・sの溶融粘度を有する、工程を含む、上記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は水性重合媒体におけるフッ素化モノマーの分散重合のための方法、ならびにそれにより作製されたフルオロポリマー粒子および水性分散液に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素化モノマーの水性分散重合のための典型的な方法は、フルオロ界面活性剤および脱イオン水を含む加熱された反応器にフッ素化モノマーを供給する工程を包含する。その反応器において、パラフィン蠟が、一部の重合（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ホモポリマー）のための安定剤として用いられる。フリーラジカル開始剤溶液が用いられ、重合が進行する間に、圧力を維持するために、追加のフッ素化モノマーが加えられる。一部のポリマー（例えば、熔融加工性TFEコポリマー）の重合においては、
10 熔融粘度を制御するために、連鎖移動剤が用いられる。数時間後に供給が停止され、反応器が排気され、窒素でパージされ、容器内の未処理分散体（raw dispersion）が冷却容器に移される。

【0003】

金属、ガラスおよび布用のフルオロポリマーコーティングにおける使用のために、ポリマー分散体は、典型的に、コーティングとして使用される安定化された分散体を製造する分散体濃縮作業に移される。特定のグレードのPTFE分散体が、微粉の製造のために作製される。この使用のために、ポリマー分散体は凝固され、水性媒体が除去され、PTFEが乾燥されて、微粉が生成される。樹脂成形用の熔融加工性フルオロポリマーの分散体もまた凝固され、その凝固されたポリマーが乾燥され、次いで、その後の熔融加工作業に
20 における使用に好都合な形態（例えば、フレーク、チップまたはペレット）へと加工される。

【0004】

Punder sonによる特許文献1に記載されているように、分散重合は、2つの一般に明確に区別される段階を含む。反応の初期は核形成段階であり、所与の数の重合部位または核が作られる。その次に、作られた粒子上でのフッ素化モノマーの重合が起こるが、新たな粒子はほとんどまたは全く形成されない成長段階が起こる。高固形分のフルオロポリマー分散体を首尾よく製造するには、一般的に、フルオロ界面活性剤の存在が必要となる。

【0005】

重合において使用されるフルオロ界面活性剤は、通常、アニオン性、非テロゲン性、水溶性であり、かつ反応条件に対して安定である。最も広範に使用されているフルオロ界面活性剤は、Berryによる特許文献2に開示されているようなペルフルオロアルカンカルボン酸および塩であり、具体的には、しばしばC8と呼ばれるペルフルオロオクタン酸および塩、ならびにしばしばC9と呼ばれるペルフルオロノナン酸および塩である。ペルフルオロオクタン酸および塩に関する近年の環境への懸念のため、フルオロポリマー重合法におけるペルフルオロアルカンカルボン酸およびそれらの塩の低減または排除への関心がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第3,391,099号明細書

【特許文献2】米国特許第2,559,752号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、フルオロポリマー粒子の水性分散液を作製するための方法が、水性重合媒体にフッ素化イオノマーの分散微粒子を供給し、その水性重合媒体においてフッ素化イオノマーの分散微粒子および開始剤の存在下で少なくとも1種のフッ素化モノマーを重合させてフルオロポリマーの粒子の水性分散液を生成することにより、効果的に行われるという
50

【 0 0 0 8 】

【 0 0 0 9 】

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明に従う方法において、フッ素化イオノマーの微粒子が用いられる。「フッ素化イオノマー」とは、わずかに約 53 以下のイオン交換率を提供するのに十分なイオン性基を有するフルオロポリマーを意味する。この適用において、「イオン交換率」または「IXR」は、そのイオン性基に対するポリマー主鎖中の炭素原子数と定義される。加水分解によりイオン性となる前駆体基（例えば、 $-SO_2F$ ）は、IXR を決定する目的ではイオン性基と見なされない。本発明の方法において用いられるフッ素化イオノマーは、好ましくは、約 3 ~ 約 53 のイオン交換率を有する。より好ましくは、IXR は約 3 ~ 約 43 であり、さらにより好ましくは約 3 ~ 約 33、なおより好ましくは約 8 ~ 約 33、最も好ましくは 8 ~ 約 23 である。好ましい実施形態において、フッ素化イオノマーは、高度にフッ素化されている。イオノマーに関して「高度にフッ素化されている」とは、ポリマー中の炭素原子に結合されている一価原子の総数の少なくとも 90 % がフッ素原子であることを意味する。最も好ましくは、イオノマーは、過フッ素化されている。

【 0 0 1 1 】

フッ素化イオノマーにおいて、イオン性基は、典型的に、ポリマー主鎖に沿って分布している。好ましくは、フッ素化イオノマーは、ポリマー主鎖を、この主鎖に結合された繰返し側鎖とともに含み、この側鎖はイオン性基を有する。好ましいフッ素化イオノマーは、約 10 未満、より好ましくは約 7 未満の pK_a を有するイオン性基を含む。ポリマーのイオン性基は、好ましくは、スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、ホスファート、およびそれらの混合物からなる群から選択される。用語「スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、およびホスファート」は、それぞれの塩、または塩を形成し得るそれぞれの酸をいうことが意図される。塩が用いられる場合、好ましくは、その塩はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。好ましいイオン性基は、スルホナート基である。本発明の方法において使用される好ましいフッ素化イオノマーにおけるスルホナート基は、室温で 10 重量%の固形物を有する水性分散液形態のフッ素化イオノマーについて測定される場合、約 1.9 の pK_a を有する。

【 0 0 1 2 】

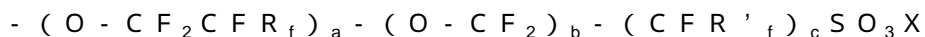
種々の公知のフッ素化イオノマー（イオン性基が導入された、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン（TFE）、
、
、
-トリフルオロスチレンなどのポリマーおよびコポリマーを包含する）が使用され得る。本発明の実施に有用な
、
、
-トリフルオロスチレンポリマーは、米国特許第5,422,411号明細書に開示されている。可能なポリマーとしては、ホモポリマーまたは2種以上のモノマーからなるコポリマーが挙げられる。コポリマーは、典型的に、非官能性モノマーでありかつポリマー主鎖に炭素原子を提供するあるモノマーから作られる。別のモノマーが、ポリマー主鎖に炭素原子を提供するとともにイオン性基またはその前駆体（例えば、後で加水分解されてスルホン

ート官能基となり得るスルホニルフルオリド基($-SO_2F$)を有する側鎖を与える。
 例えば、第1のフッ素化ビニルモノマーと、スルホニルフルオリド基($-SO_2F$)を有する第2のフッ素化ビニルモノマーとを一緒にしたコポリマーが使用され得る。可能な第1のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物が挙げられる。可能な第2のモノマーとしては、ポリマー中の所望の側鎖を提供し得るイオン性基または前駆体基を有する種々のフッ素化ビニルエーテルが挙げられる。第1のモノマーもまた、側鎖を有し得る。さらなるモノマーも、所望される場合にこれらのポリマーに組み込まれ得る。

10

【0013】

本発明における使用に好ましいイオノマーのクラスは、高度にフッ素化された、最も好ましくは過フッ素化された、炭素主鎖を含み、その側鎖は、式



により表され、式中、 R_f および R'_f は、F、Cl、または1個~10個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $a=0\sim2$ であり、 $b=0\sim1$ であり、 $c=0\sim6$ であり、そしてXは、H、Li、Na、Kまたは NH_4 である。好ましいイオノマーとしては、例えば、米国特許第3,282,875号明細書に開示されているポリマーならびに米国特許第4,358,545号明細書および同第4,940,525号明細書に開示されているポリマーが挙げられる。1つの好ましいイオノマーは、ペルフルオロカーボン主鎖を含み、その側鎖は、式 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3X$ により表され、式中Xは、上記で規定される通りである。この種類のイオノマーは、米国特許第3,282,875号明細書に開示されており、テトラフルオロエチレン(TFE)と過フッ素化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、すなわちペルフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド)($PDMOF$)との共重合後、スルホニルフルオリド基の加水分解によるスルホナート基への転化、および所望の形態に転化するのに必要とされる場合はイオン交換を行うことにより作製され得る。米国特許第4,358,545号明細書および同第4,940,525号明細書に開示されている種類の1つの好ましいイオノマーは、側鎖 $-O-CF_2CF_2SO_3X$ を有し、式中Xは、上記で規定される通りである。このイオノマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)と過フッ素化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、すなわちペルフルオロ(3-オキサ-4-ペンテンスルホニルフルオリド)($POPF$)との共重合後、加水分解、および必要とされる場合は酸交換を行うことにより作製され得る。

20

30

【0014】

この種類のイオノマーについて、ポリマーのカチオン交換容量は、多くの場合、当量重量(*equivalent weight* : EW)に換算して表される。この適用の目的のために、当量重量(EW)とは、1当量の $NaOH$ を中和するのに必要とされる酸形態のイオノマーの重量であると定義される。イオノマーがペルフルオロカーボン主鎖を含みかつその側鎖が $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (またはその塩)であるスルホナートイオノマーの場合、約8~約23の IXR に相当する当量重量範囲は、約750 EW ~ 約1500 EW である。このイオノマーについての IXR は、以下の式: $50IXR + 344 = EW$ を用いて当量重量と関係付けられ得る。米国特許第4,358,545号明細書および同第4,940,525号明細書に開示されているスルホナートイオノマー(例えば、側鎖 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ (またはその塩))を有するイオノマー)について概して同じ IXR 範囲が用いられるが、イオン性基を含むモノマー単位の分子量がより低いため、当量重量は幾分低くなる。約8~約23という好ましい IXR 範囲について、対応する当量重量範囲は約575 EW ~ 約1325 EW である。このポリマーについての IXR は、以下の式: $50IXR + 178 = EW$ を用いて当量重量と関係付けられ得る。

40

50

【0015】

フッ素化イオノマー微粒子の分子量は、塩化ナトリウムからの塩素および水酸化ナトリウムの電解製造のためのクロロアルカリ法および燃料電池において使用されるイオン交換ポリマー膜に用いられる樹脂と、概して同じ範囲内にあり得る。そうしたフッ素化イオノマー樹脂は、好ましくは、室温で固体のフッ素化イオノマー微粒子を提供する分子量を有する。フッ素化イオノマーの熱可塑性形態において、熔融流量は、好ましくは1～約500g/10分、より好ましくは約5～約500g/10分、最も好ましくは約10～約35g/10分の範囲内にある。

【0016】

本発明の方法に従って用いられる分散体のフッ素化イオノマー微粒子は、好ましくは、約2nm～約100nmの重量平均粒度を有する。そうした微粒子は、より好ましくは約2～約50nm、さらにより好ましくは約2～約30nm、なおより好ましくは約2～約10nmの重量平均粒度を有する。そのようなフッ素化イオノマー微粒子の水性分散液に好適な調製方法は、米国特許第6,552,093号明細書および同第7,166,685号明細書(Curtinら)において教示されている。Curtinらの調製方法は、「水のみ」の水性分散液を提供し得る。「水のみ」とは、水以外の他の液体を全く含まない液体媒体、または他の液体が存在する場合は、そうした液体を約1重量%以下しか含まない液体媒体を、水性分散液が含んでいることを意味する。

10

【0017】

本発明に従って用いられるフッ素化イオノマー微粒子の液体分散体中の重量平均粒度は、以下で試験方法に記載されるように、動的光散乱(DLS)技術により測定され得る。

20

【0018】

本発明によれば、分散フッ素化イオノマー微粒子は、好ましくは、フッ素化イオノマーの濃縮水性分散液または分散性粉末を水性重合媒体に加えることにより、水性重合媒体に供給される。本発明に従う使用のための好ましい濃縮水性分散液は、好ましくは、米国特許第6,552,093号明細書および同第7,166,685号明細書(Curtinら)において教示されるように作製された上記の「水のみ」の水性分散液である。そのような濃縮液中の固形分レベルは、好ましくは、約1～約35重量%、より好ましくは約5～約35重量%である。米国特許第6,552,093号明細書および同第7,166,685B2号明細書(Curtinら)に開示されているように作製された水性分散液はまた、水中または種々の極性有機溶媒中で容易に再分散されてそうした溶媒中の分散体をもたらす粉末を形成するために乾燥され得る。極性有機溶媒中のフッ素化イオノマー微粒子の分散体は本発明の実施において有用であり得るが、そうした溶媒は、通常はテロゲン性(telogenic)であり、本発明の実施においては、概して、有機溶媒を少量含むかまたは全く含まないフッ素化イオノマーの水性分散液を用いることが好ましい。したがって、米国特許第6,552,093号明細書および同第7,166,685B2号明細書(Curtinら)に従って作製された分散体の乾燥粉末は、フッ素化イオノマー微粒子の分散体を提供するために、直接水性重合媒体中に導入されるか、またはそのような導入に先立って、濃縮水性分散液を生成するように水と混合され得る。米国特許第6,552,093号明細書および同第7,166,685B2号明細書(Curtinら)に開示されているような方法から直接作製されたものであれ、乾燥粉末から作製されたものであれ、濃縮水性分散液は、35重量%までの固形物濃度で製造および保存され得、長期間にわたり安定であり、水で任意の所望の濃度に希釈され得る。

30

40

【0019】

好適なフッ素化イオノマー分散体は、例えば、米国特許第4,443,082号明細書(Grott)に開示されているような水と低級アルコールとの混合溶媒中でも得られ得る。そのような分散体のアルコール分は、例えばロータリーエバポレータを用いて、低減または実質的に除去され得る。

【0020】

フルオロポリマー

50

「フルオロポリマー」とは、少なくとも１種のフッ素化モノマーから重合されたポリマーであって、測定し得るイオン性基を全く有さないか、または約５３より高いイオン交換率をもたらす限られた数のイオン性基を有する、すなわち、非イオノマー（nonionomeric）フルオロポリマーであるポリマーを意味する。加水分解によりイオン性となる前駆体基（例えば、 $-SO_2F$ ）は、IXRを決定する目的ではイオン性基と見なされない。好ましいフルオロポリマーは、イオン性基を全く有さないか、または約１００より高いイオン交換率をもたらす限られた数のイオン性基を有する。本発明の方法において使用されるフッ素化モノマーは、好ましくは、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、ペル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）からなる群から独立して選択される。好ましいペルフルオロアルキルエチレンモノマーは、ペルフルオロブチルエチレン（PFBE）である。好ましいフルオロビニルエーテルとしては、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）モノマー（PAVE）（例えば、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、およびペルフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE））が挙げられる。非フッ素化オレフィンコモモノマー（例えば、エチレンおよびプロピレン）は、フッ素化モノマーと共重合され得る。

【００２１】

フルオロビニルエーテルはまた、官能基をフルオロポリマーに導入するのに有用なものも包含する。本発明の１つの実施形態において、フルオロビニルエーテルモノマーは、イオン性基の前駆体となる官能基を導入する重合において用いられる。これらは、 $CF_2 = CF - (O - CF_2CFR_f)_a - O - CF_2CFR'_fSO_2F$ を包含し、式中、 R_f および R'_f は、F、Clまたは１個～１０個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $a = 0, 1$ または２である。この種類のポリマーは、米国特許第３, 282, 875号明細書（ $CF_2 = CF - O - CF_2CF(CF_3) - O - CF_2CF_2SO_2F$ 、すなわちペルフルオロ（３, 6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド））、および米国特許第４, 358, 545号明細書および同第４, 940, 525号明細書（ $CF_2 = CF - O - CF_2CF_2SO_2F$ ）に開示されている。別の例には、米国特許第４, 552, 631号明細書に開示されている、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2CF_2CO_2CH_3$ 、すなわちペルフルオロ（４, 7-ジオキサ-5-メチル-8-ノネンカルボン酸）のメチルエステルがある。そのようなモノマーを組み込んだフルオロポリマー中の官能基は、重合後に公知の方法により加水分解されて、イオン性基を形成し得る。加水分解されていないポリマーは、本発明に従いかつ特許請求の範囲内にある重合のためのフルオロポリマーと見なされることが意図されるが、そのようなポリマーは、重合後に、加水分解によりそうしたイオン性基が約５３以下にすぎないIXRをもたらすのに十分な量で含まれる場合は、フッ素化イオノマーとなり得る。ニトリル、シアナート、カルバマート、およびリン酸の官能基を有する他のフルオロビニルエーテルが、米国特許第５, 637, 748号明細書；同第６, 300, 445号明細書；および同第６, 177, 196号明細書に開示されている。

【００２２】

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（変性PTFEを包含する）粒子の分散体を製造する際に特に有用である。PTFEおよび変性PTFEは、典型的には、少なくとも約 $1 \times 10^8 Pa \cdot s$ の熔融クリープ粘度（melt creep viscosity）を有しており、熔融粘度がこのように高いため、このポリマーは熔融状態において大きくは流動せず、したがって、熔融加工性ポリマーではない。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、重要なコモモノマーを何ら含まない、単独での重合テトラフルオロエチレンのことをいう。変性PTFEは、TFEと、結果として生ずるポリマーの融

点を P T F E の融点よりも実質的に低く下げないほどに低い濃度のモノマーとのコポリマーのことをいう。そのようなモノマーの濃度は、好ましくは 1 重量%未満であり、より好ましくは 0.5 重量%未満である。少なくとも約 0.05 重量%の最小量が、顕著な効果をもたらすために好ましくは使用される。変性 P T F E は、焼付け（融着）の間のフィルム形成能力を改善する少量のモノマー変性剤（例えば、ペルフルオロオレフィン、特にヘキサフルオロプロピレン（H F P）、またはアルキル基が 1 個～5 個の炭素原子を含むペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（P A V E）、好ましくは、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）およびペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E））を含有する。クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ペルフルオロブチルエチレン（P F B E）、または嵩高い側基を分子に導入する他のモノマーもまた含まれる。

10

【0023】

本発明は、熔融加工性フルオロポリマー粒子の分散体を製造する際に特に有用である。熔融加工性とは、従来の加工装置（例えば、押出機および射出成形機）を用い、ポリマーが熔融状態において加工され得る（すなわち、熔融体から、意図される目的に有用であるのに十分な強度および靱性を示す造形品（例えば、フィルム、繊維、およびチューブなど）に成形加工され得る）ことを意味する。そのような熔融加工性フルオロポリマーの例としては、ホモポリマー（例えば、ポリクロロトリフルオロエチレン）、またはテトラフルオロエチレン（T F E）と、通常はコポリマーの融点を T F E ホモポリマーであるポリテトラフルオロエチレン（P T F E）の融点よりも実質的に低く（例えば、約 315 以下の融解温度まで）下げるのに十分な量でポリマー中に含まれる、少なくとも 1 種のフッ素化共重合性モノマー（モノマー）とのコポリマーが挙げられる。

20

【0024】

熔融加工性 T F E コポリマーは、典型的に、A S T M D - 1238 に準拠してその特定のモノマーについての標準温度で測定された熔融流量（M F R）が約 1～100 g / 10 分であるコポリマーを与えるような量のモノマーをコポリマーに組み込んでいる。好ましくは、米国特許第 4,380,618 号明細書に記載されているように変更された A S T M D - 1238 の方法により 372 で測定されて、熔融粘度が、少なくとも約 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましくは、約 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ～ 約 $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあり、最も好ましくは、約 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ～ 約 $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある。その他の熔融加工性フルオロポリマーは、エチレン（E）またはプロピレン（P）と T F E または C T F E とのコポリマー、特に E T F E、E C T F E および P C T F E である。

30

【0025】

本発明の実施において形成される好ましい熔融加工性コポリマーは、少なくとも約 60～98 重量%のテトラフルオロエチレン単位および約 2～40 重量%の少なくとも 1 種の他のモノマーを含む。T F E との好ましいモノマーは、3 個～8 個の炭素原子を有するペルフルオロオレフィン（例えば、ヘキサフルオロプロピレン（H F P））、および/または直鎖もしくは分岐のアルキル基が 1 個～5 個の炭素原子を含むペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（P A V E）である。好ましい P A V E モノマーは、アルキル基が 1 個、2 個、3 個または 4 個の炭素原子を含む P A V E モノマーであり、コポリマーは、数種の P A V E モノマーを使用して作製され得る。好ましい T F E コポリマーとしては、F E P（T F E / H F P コポリマー）、P F A（T F E / P A V E コポリマー）、T F E / H F P / P A V E（ここで、P A V E は、P E V E および/または P P V E である）、M F A（T F E / P M V E / P A V E）（ここで、P A V E のアルキル基は、少なくとも 2 個の炭素原子を有する）、および T H V（T F E / H F P / V F 2）が挙げられる。

40

【0026】

さらなる有用なポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）およびフッ化ビニリデンのコポリマーならびにポリフッ化ビニル（P V F）およびフッ化ビニルのコポリマーの、フィルム形成ポリマーである。

【0027】

50

本発明はまた、フルオロカーボンエラストマー粒子の分散体を製造する際にも有用である。これらのエラストマーは、典型的に、25より低いガラス転移温度を有し、室温にてほとんどまたは全く結晶性を示さない、すなわちそれらはアモルファスである。本発明の1つの実施形態において、本方法により作製されたフルオロカーボンエラストマーコポリマーは、フッ化ビニリデン(VF2)またはテトラフルオロエチレン(TFE)またはそれらの混合物であり得る第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重量に基づき25~70重量%含む。フルオロカーボンエラストマー中の残りの単位は、第1のモノマーとは異なる、フッ素化モノマー、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1種以上の追加の共重合モノマーで構成される。本発明の方法により調製されるフルオロカーボンエラストマーはまた、必要に応じて、1種以上のキュアサイトモノマー(cure site monomer)の単位を含んでいてもよい。含まれる場合、共重合キュアサイトモノマーは、典型的には、フルオロカーボンエラストマーの総重量に基づき0.05~7重量%のレベルである。好適なキュアサイトモノマーの例としては：i) 臭素、ヨウ素もしくは塩素を含有する、フッ素化オレフィンまたはフッ素化ビニルエーテル；ii) ニトリル基を含有する、フッ素化オレフィンまたはフッ素化ビニルエーテル；iii) ペルフルオロ(2-フェノキシプロピルビニルエーテル)；およびiv) 非共役ジエンが挙げられる。

【0028】

好ましいTFEベースのフルオロカーボンエラストマーコポリマーとしては、TFE/PMVE、TFE/PMVE/E、TFE/P、およびTFE/P/VF2が挙げられる。好ましいVF2ベースのフルオロカーボンエラストマーコポリマーとしては、VF2/HFP、VF2/HFP/TFE、およびVF2/PMVE/TFEが挙げられる。これらのエラストマーコポリマーはいずれも、キュアサイトモノマーの単位をさらに含み得る。

【0029】

界面活性剤

フッ素化イオノマー微粒子の分散体に加えて、フルオロポリマーの粒子の水性分散液を生成するために使用される水性重合媒体は、界面活性剤をさらに含み得る。界面活性剤は、炭化水素界面活性剤、シロキサン界面活性剤、およびフルオロ界面活性剤を包含する好適な界面活性剤の大きな群より選択され得る。好適な炭化水素界面活性剤は、Arakiらによる米国特許第5,925,705号明細書、Tsudaらによる特開2004-358397号公報および特開2004-359870号公報に開示されている。好適なシロキサン界面活性剤は、Willieらによる米国特許第6,841,616号明細書に記載されている。好ましくは、界面活性剤は、フルオロ界面活性剤であり、より好ましくは、フルオロエーテル界面活性剤である。

【0030】

重合剤の成分となり得るフルオロ界面活性剤の例は、6個~20個の炭素原子、好ましくは6個~12個の炭素原子を有する、多くとも1つのエーテル酸素を有するフルオロアルキルカルボン酸およびその塩、好ましくは、ペルフルオロアルキルカルボン酸およびその塩(例えば、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムおよびペルフルオロノナン酸アンモニウム(Berryの米国特許第2,559,752号明細書参照))としてMorganらによる米国特許第6,395,848号明細書に記載されている。ペルフルオロアルキルスルホン酸および塩もまた使用され得る。本発明の1つの実施形態において、ペルフルオロアルキルエタンスルホン酸およびその塩、好ましくは、Khan & Morganの米国特許第4,380,618号明細書に記載されているような式 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2-SO_3M$ (式中、nは2~8であり、Mは1の原子価を有するカチオンである)の化合物または上記式の化合物の混合物が用いられる。より好ましくは、そのようなペルフルオロアルキルエタンスルホン酸界面活性剤は、Baker & Zippelの米国特許第5,688,884号明細書および同第5,789,508号明細書に記載されているような式 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-SO_3M$ (式中、Mは1の原子価を

有するカチオンである)の化合物を含む。好ましくは、上記式中のMは、 NH_4^+ である。

【0031】

そうしたフルオロ界面活性剤のさらなる例としては、ペルフルオロアルコキシベンゼンスルホン酸およびその塩であって、ペルフルオロアルコキシのペルフルオロアルキル成分が4個～12個の炭素原子、好ましくは7個～12個の炭素原子を有するもの(Morganの米国特許第4,621,116号明細書に記載されているとおり)が挙げられる。そうした界面活性剤のさらなる例としてはまた、内部メチレン基を有し、かつ式 $\text{R}_f - (\text{CH}_2)_m - \text{R}'_f - \text{COOM}$ を有する部分フッ素化界面活性剤も挙げられ、式中、mは1～3であり、 R_f は3個～8個の炭素原子を含むペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアルコキシであり、 R'_f は1個～4個の炭素原子を含む直鎖または分岐のペルフルオロアルキレンであり、そしてMは、 NH_4 、Li、Na、K、またはHである(Feiringらの米国特許第5,763,552号明細書に記載されているとおり)。

10

【0032】

好適なフルオロエーテル界面活性剤の例は、Garrisonによる米国特許第3,271,341号明細書;Hintzerらによる米国特許出願公開第2007/0015864号明細書、同第2007/0015865号明細書、および同第2007/0015866号明細書;Maruyaらによる米国特許出願公開第2005/0090613号明細書およびMoritaらによる同第2006/0281946号明細書;HiguchiらによるPCT特許国際公開第2007/046345号パンフレット、Funakiらによる同第2007/046377号パンフレット、Hoshikawaらによる同第2007/046482号パンフレット、およびMatsuokaらによる同第2007/049517号パンフレットに記載されている。

20

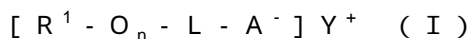
【0033】

本発明の好ましい実施形態によれば、水性媒体は、8個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のフルオロ界面活性剤を、その水性媒体中の水の重量に基づき約300ppm未満を含む。8個以上の炭素原子を有するペルフルオロアルカン酸または塩のフルオロ界面活性剤としては、例えば8個～14個の炭素原子を有するそのような界面活性剤(例えば、ペルフルオロオクタン酸および塩ならびにペルフルオロノナン酸および塩)が挙げられる。より好ましくは、水性媒体は、8個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のフルオロ界面活性剤を、約100ppm未満、より好ましくは50ppm未満含む。本発明の好ましい実施形態において、水性媒体は、8個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のフルオロ界面活性剤を実質的に含まない。8個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のフルオロ界面活性剤を実質的に含まないとは、水性媒体がそのようなフルオロ界面活性剤を約10ppm以下しか含まないことを意味する。

30

【0034】

好ましい実施形態において、水性重合媒体は、式：



を有する短鎖フルオロ界面活性剤を含有し、式中：

R^1 は、エーテル結合を含み得る、直鎖または分岐の部分的または完全にフッ素化された脂肪族基であり；

nは、0または1であり；

Lは、フッ素化されていないか、部分的にフッ素化されているか、または完全にフッ素化されていてよく、かつエーテル結合を含み得る、直鎖または分岐のアルキレン基であり；

A^- は、カルボキシラート、スルホナート、スルホンアミドアニオン、およびホスホナートからなる群から選択されるアニオン性基であり；そして

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り；

但し、 $\text{R}^1 - \text{O}_n - \text{L}$ の鎖長は6原子以下である。

40

【0035】

50

この適用において使用される場合の「鎖長」は、本発明の方法において用いられるフルオロ界面活性剤の疎水性尾部における最長の直鎖中の原子数をいう。鎖長は、界面活性剤のその疎水性尾部の鎖中の炭素に加えて酸素原子などの原子を含むが、最長の直鎖からの側鎖を含まない、またはアニオン性基の原子を含まない（例えば、カルボキシラート中の炭素を含まない）。この適用において使用される場合の「短鎖」は、6以下の鎖長をいう。「長鎖」は、6より長い鎖長（例えば、7～14原子の鎖長を有するフルオロ界面活性剤）をいう。

【0036】

好ましくは、 $R^1 - O_n - L$ - の鎖長は3～6原子である。本発明の1つの好ましい形態によれば、 $R^1 - O_n - L$ - の鎖長は4～6原子である。本発明の別の好ましい形態によれば、 $R^1 - O_n - L$ - の鎖長は3～5原子である。最も好ましくは、 $R^1 - O_n - L$ - の鎖長は4～5原子である。

【0037】

好ましいクラスのフルオロ界面活性剤は、短鎖フルオロエーテル酸または塩（すなわち、上記式（I）においてnが1である場合）である。本発明に従う好ましいフルオロエーテル酸または塩は、式（I）に従うフルオロ界面活性剤であって、式中：

R^1 が、エーテル結合を含み得る、1個～3個の炭素原子を有する直鎖または分岐の部分的または完全にフッ素化されたアルキル基であり；そして

L は、 $-CX(R^2)-$ （ここで、 R^2 は、フッ素またはペルフルオロメチルであり、 X は、水素またはフッ素である）および $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4-$ （ここで、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は、水素またはフッ素から独立して選択される）から選択されるアルキレン基である。

【0038】

この種類のフルオロエーテル酸および塩は公知である。 L が、 $-CX(R^2)-$ （ここで、 R^2 は、フッ素またはペルフルオロメチルであり、 X は、水素またはフッ素である）から選択されるアルキレン基である場合、上記化合物は、例えば、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）の製造における使用のためのFritzおよびSelmanによる米国特許第3,291,843号明細書に開示されているようなアルカン酸フッ化物とヘキサフルオロプロピレンオキシドとを反応させることにより調製されるペルフルオロ-2-アルコキシプロピオニルフルオリド中間体の加水分解により作製され得る。 L が、 $-CZ_2CZ_2-$ （ここで、 Z は、水素またはフッ素から独立して選択される）である場合、そのような化合物を作製するための経路は、米国特許第2,713,593号明細書（Briceら）に一般的に記載されており、そこではフルオロ（アルコキシプロピオン）酸および誘導体が、対応する炭化水素アルコキシプロピオン酸および誘導体から電気化学的フッ素化により有用な収率で得られる。完全にフッ素化された生成物および部分的にフッ素化された生成物は、例えば分留により分離され得る。合成についての有用な教示は、部分的にフッ素化されたプロパキシプロピオン酸フッ化物についての欧州特許第0148482B1号明細書（Ohsakara）にも見出され得、その酸フッ化物は、電解フッ素化（electrofluorination）によりさらにフッ素化または過フッ素化され得、次いで、酸または塩に容易に転化される。

【0039】

本発明の別の好ましい形態によれば、式（I）中の L は、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、および $-CF_2CHF-$ より選択されるアルキレン基である。

【0040】

本発明に従って使用されるフルオロ界面活性剤は、 R^1 または L がエーテル結合を含む場合はジエーテルであり得る。そのような化合物は、例えば国際公開第01/46116A1）号パンフレット（Hintzerら）における教示により作製される。好ましいフルオロエーテル酸または塩は、 R^1 および L がエーテル結合を含まない場合のフルオロモノエーテルである。

【 0 0 4 1 】

本発明の別の好ましい形態によれば、式 (I) 中の R¹は、2 個 ~ 3 個の炭素原子を有する直鎖の部分的または完全にフッ素化されたアルキル基である。好ましくは、R¹は、完全にフッ素化されている。

【 0 0 4 2 】

本発明の別の好ましい形態によれば、フルオロ界面活性剤は、高度にフッ素化されている。フルオロ界面活性剤に関して「高度にフッ素化されている」とは、フルオロ界面活性剤中の炭素に結合されている一価原子の総数の少なくとも約 5 0 % がフッ素原子であることを意味する。より好ましくは、フルオロ界面活性剤中の炭素原子に結合されている一価原子の総数の少なくとも約 7 5 %、最も好ましくは少なくとも約 9 0 % がフッ素原子である。過フッ素化界面活性剤もまた、本発明に従う使用に好ましい。

10

【 0 0 4 3 】

本発明の 1 つの好ましい実施形態によれば、フルオロ界面活性剤は、式：

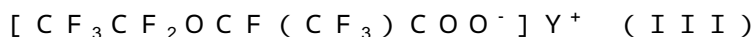


の化合物であり、式中、Y⁺は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンである。この化合物は、式中、R¹が、CF₃CF₂CF₂- であり；L が、-CF(CF₃)- であり；A⁻が、カルボキシラートであり；そして Y⁺が、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンである場合の式 (I) により表される。好ましくは、Y⁺は、水素またはアンモニウムである。この式の化合物は、米国特許第 3 , 2 9 1 , 8 4 3 号明細書に従って、またはヘキサフルオロプロピレンオキシドの二量体化により調製されたペルフルオロ - 2 - プロポキシプロピオニルフルオリド中間体から、酸の場合は、結果として生ずる酸フッ化物のその後のカルボン酸への加水分解により、そして塩の場合は、所望の塩を生成するのに適切な塩基との同時またはその後の反応により得られ得る。ヘキサフルオロプロピレンオキシドの二量体化の手順は、英国特許第 1 , 2 9 2 , 2 6 8 号明細書に開示されている。

20

【 0 0 4 4 】

本発明の別の好ましい実施形態によれば、フルオロ界面活性剤は、式：

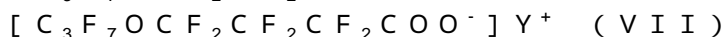
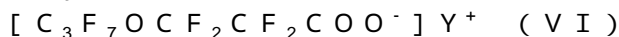
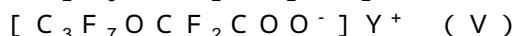


の化合物であり、式中、Y⁺は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンである。この式の化合物は、米国特許第 3 , 2 9 1 , 8 4 3 号明細書に従って調製されたペルフルオロ - 2 - エトキシプロピオニルフルオリド中間体から、酸の場合は、結果として生ずる酸フッ化物のその後のカルボン酸への加水分解により、そして塩の場合は、所望の塩を生成するのに適切な塩基との同時またはその後の反応により得られ得る。

30

【 0 0 4 5 】

本発明の他の実施形態によれば、フルオロ界面活性剤は、式：

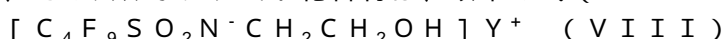


の化合物であり、式中、Y⁺は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンである。これらの化合物は、例えば、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 1 5 8 6 4 号明細書 (Hintz er r) に記載されている手順により作製され得る。

40

【 0 0 4 6 】

本発明の別の実施形態によれば、フルオロ界面活性剤は、式中、n が 0 であり；R¹および L が、一緒に 4 個 ~ 6 個の炭素を有するペルフルオロアルキル基を構成し；そして A⁻が、スルホナートおよびスルホンアミドアニオンである場合の式 (I) の化合物である。本発明のこの形態の好ましい実施形態において、A⁻は、スルホンアミドアニオンであり、そのスルホンアミド化合物は、以下の式 (VIII)：



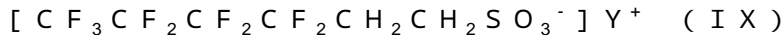
を有し、式中、Y⁺は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属カチオンである。アンモ

50

ニウム塩としてのこの式の界面活性剤は、3 Mより商標NOVEC（商標）4200のも
とで市販されている。

【0047】

本発明の別の実施形態によれば、フルオロ界面活性剤は、式：



の化合物であり、式中、 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。

【0048】

界面活性剤は、フッ素化イオノマー微粒子の分散体の添加前に、添加と同時に、および
／または添加後に、水性重合媒体に添加され得る。好ましい実施形態において、界面活性
剤は、塩形態で供給される。対応する酸として界面活性剤が供給される場合は、塩への転
化は、界面活性剤を水性重合媒体に添加するのに先立って、水酸化アンモニウムまたはアル
カリ金属水酸化物、好ましくは水酸化アンモニウムを、その酸を塩形態に実質的に完全
に転化するのに十分な量でその酸の溶液に添加することにより成され得る。あるいは、酸
形態で供給される界面活性剤は、水性重合媒体に添加され、その後に塩形態に転化され得
る。

【0049】

開始剤

本発明に従う重合は、重合条件下でラジカルを生成し得るフリーラジカル開始剤を使用
する。当該技術分野において周知であるように、本発明に従う使用のための開始剤は、得
られるべきフルオロポリマーの種類および所望される特性（例えば、末端基の種類、分子
量など）に基づき選択される。一部のフルオロポリマー（例えば、溶融加工性TFEコポリ
マー）については、ポリマー中にアニオン性末端基を生成する水溶性の無機過酸塩が使用
される。この種類の好ましい開始剤は、重合の温度で相対的に長い半減期を有し、好ま
しくは過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウム）である。過硫酸塩
開始剤の半減期を短縮するために、還元剤（例えば、重亜硫酸アンモニウムまたはメタ重
亜硫酸ナトリウム）が、金属触媒塩（例えば、鉄）を伴ってまたは伴わずに使用され得る
。好ましい過硫酸塩開始剤は、金属イオンを実質的に含まず、最も好ましくは、アンモニ
ウム塩である。

【0050】

分散体最終用途のためのPTFEまたは変性PTFE分散体の製造については、少量の
短鎖ジカルボン酸（例えば、コハク酸）またはコハク酸を生成する開始剤（例えば、ジコ
ハク酸ペルオキシド（DSP））もまた、相対的に長い半減期の開始剤（例えば、過硫酸
塩）に加えて、好ましくは添加される。そうした短鎖ジカルボン酸は、典型的には非分散
ポリマー（凝塊）を減少させるのに有益である。微粉の製造のためのPTFE分散体の製造
については、レドックス開始剤系（例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸）が、多く
の場合に使用される。

【0051】

開始剤は、重合反応を開始しかつ所望の反応速度で維持するのに十分な量で水性重合媒
体に添加される。開始剤の少なくとも一部は、好ましくは、重合の開始時に添加される。
様々な添加様式（重合の間中の連続的な添加、または重合の間の所定の時間における複数
の用量または間隔での添加を包含する）が使用され得る。特に好ましい作業様式において
は、開始剤が反応器にプレチャージされ、追加の開始剤が、重合が進行する間、反応器中
に連続的に供給される。好ましくは、重合の進行中に使用される過硫酸アンモニウムおよ
び／または過硫酸カリウムの総量は、水性媒体の重量に基づき約25 ppm～約250 p
ppmである。他の種類の開始剤（例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸開始剤）は、
当該技術分野において公知の量で、当該技術分野において公知の手順に従って使用され得
る。

【0052】

連鎖移動剤

連鎖移動剤が、一部の種類のポリマー（例えば、溶融加工性 T F E コポリマー）の重合についての本発明に従う方法において、溶融粘度を制御する目的で、分子量を減少させるために使用され得る。この目的に有用な連鎖移動剤は、フッ素化モノマーの重合における使用で周知のものである。好ましい連鎖移動剤としては、水素、1 個～20 個の炭素原子、より好ましくは1 個～8 個の炭素原子を有する、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭素、ハロゲン化炭化水素またはアルコールが挙げられる。そのような連鎖移動剤の代表的な好ましい例には、アルカン（例えば、エタン）、クロロホルム、1, 4 - ジヨードペルフルオロブタン、およびメタノールがある。

【0053】

連鎖移動剤 (chain transfer agent) の量および添加様式は、個々の連鎖移動剤の活性およびポリマー生成物の所望される分子量によって決まる。様々な添加様式（重合開始前の単回添加、重合の間中の連続的な添加、または重合の間の所定の時間における複数の用量または間隔での添加を包含する）が使用され得る。重合反応器に供給される連鎖移動剤の量は、結果として生ずるフルオロポリマーの重量に基づき、好ましくは約 0.005 ～ 約 5 重量% であり、より好ましくは約 0.01 ～ 約 2 重量% である。

【0054】

方法

本発明の好ましい実施形態の実施において、本方法は、加圧された反応器において、バッチ法として実施される。本発明の方法を実施するのに適した堅型または横型反応器は、望ましい反応速度に十分な気相モノマー（例えば、T F E）の接触、およびコモノマー（使用される場合）の均一な組み込みを提供するために、水性媒体用のスターラーを備えている。反応器は、好ましくは、制御された温度の熱交換媒体の循環により反応温度が好都合に制御され得るように、反応器を取り囲む冷却ジャケットを備えている。

【0055】

典型的な方法において、反応器には、先ず、重合媒体である脱イオン脱気水が投入され、この媒体中に、フッ素化イオノマー微粒子が分散される。P T F E ホモポリマーおよび変性 P T F E については、安定剤としてのパラフィン蠟が、多くの場合に添加される。P T F E ホモポリマーおよび変性 P T F E に適した手順は、まず最初に T F E で反応器を加圧することを包含する。コモノマー（例えば、H F P またはペルフルオロ（アルキルビニルエーテル））が使用される場合は、次いでそれが添加される。次いで、フリーラジカル開始剤溶液（例えば、過硫酸アンモニウム溶液）が添加される。P T F E ホモポリマーおよび変性 P T F E については、コハク酸源である別の開始剤（例えば、ジスクシニルペルオキシド）が、凝塊を減少させるために開始剤溶液に含まれ得る。あるいは、レドックス開始剤系（例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸）が使用される。温度が上げられ、重合が開始したら、圧力を維持するために追加の T F E が添加される。重合の開始はキックオフと呼ばれ、気体モノマー供給圧力の実質的な（例えば、約 5 ～ 10 p s i （約 35 ～ 70 k P a ）の）低下が認められた時点と定義される。コモノマーおよび/または連鎖移動剤もまた、重合が進行する間に添加され得る。重合によっては、追加のモノマー、界面活性剤、および/または開始剤が、重合の間に添加され得る。

【0056】

バッチ分散重合は、2 段階で進行すると説明され得る。反応の初期は核形成段階であると言え、この間に所与の数の粒子が作られる。その次に、主要な作用が作られた粒子上でのモノマーの重合であり、新たな粒子はほとんどまたは全く形成されない成長段階が起こると言える。重合の核形成段階から成長段階への移行は、典型的には T F E の重合においては約 4 と約 10 % の固形分の間で、円滑に起こる。

【0057】

本発明に従うフッ素化イオノマーの使用は、概して、重合方法に十分な核形成をもたらす、更なる核剤は必要とされない。所望される場合は効果的な核形成能力を有する界面活性剤が使用され得るが、安定化界面活性剤が使用される場合、それが更なる核形成をもた

10

20

30

40

50

らす必要はない。本発明の1つの実施形態によれば、重合媒体に導入される微粒子中の分散フッ素化イオノマー粒子の数は、好ましくは、核形成段階の間に形成される粒子の数を制御するように選択される。好ましくは、水性重合媒体中のフッ素化イオノマー微粒子は、フッ素化モノマーを重合させることによって生成されるフルオロポリマー粒子の数から約15%以内の数の分散フッ素化イオノマー粒子を提供する。より好ましくは、分散フッ素化イオノマー粒子の数は、重合工程によって生成されるフルオロポリマー粒子の数から約10%以内、より好ましくは、分散フッ素化イオノマー粒子の数は、重合工程によって生成されるフルオロポリマー粒子の数から約5%以内である。最も好ましくは、分散フッ素化イオノマー粒子の数は、重合工程によって生成されるフルオロポリマー粒子の数とほぼ等しい。本発明に従う方法において使用されるべきフルオロポリマー微粒子の量は、本方法で生成されるべきフルオロポリマー粒子の数を粒度および固形分に基づいて推定し、ほぼ同じ数の粒子を提供するフッ素化イオノマー微粒子の量を採用することにより決定され得る。重合において他の核剤をも使用する場合、より少ないフッ素化イオノマー微粒子の粒子数を採用することが望ましくあり得る。分散フッ素化イオノマー微粒子の典型的な濃度は、約 1×10^{16} 粒子/リットル～約 1×10^{20} 粒子/リットルである。

【0058】

好ましくは、水性重合媒体に供給されるフッ素化イオノマー微粒子の量は、本方法で生成されることになるフルオロポリマー固形物の約15重量%未満を構成する。より好ましい実施形態において、水性重合媒体に供給されるフッ素化イオノマー微粒子の量は、本方法で生成されることになるフルオロポリマー固形物の約10重量%未満、さらにより好ましくは約1重量%未満、なおより好ましくは約0.1重量%を構成し、最も好ましくはフルオロポリマー固形物の0.025重量%未満を構成する。

【0059】

使用される場合、採用される界面活性剤の量は、重合に所望される固形分、界面活性剤の種類、生成されるフルオロポリマーの種類、反応器の設計などによって決まる。採用される量は、フッ素化イオノマー微粒子を使用しない従来の重合において採用される量と類似し得る。典型的な量は、重合媒体中の水の重量に基づき約0.01重量%～約1重量%である。効果的な核形成能力を有する界面活性剤が使用される場合、採用される量は、典型的に、フッ素化イオノマー微粒子を使用しない従来の重合において採用される量より少なくなる。

【0060】

重合完了時の分散体の固形分は、その分散体の意図される使用に応じて変えられ得る。本発明の方法により製造されるフルオロポリマー分散体の固形分は、好ましくは、少なくとも約10重量%である。より好ましくは、このフルオロポリマー固形分は、少なくとも約20重量%である。本方法により製造されるフルオロポリマー固形分の好ましい範囲は、約20重量%～約65重量%、さらにより好ましくは約20重量%～約55重量%、最も好ましくは約35重量%～約55重量%である。

【0061】

所望のポリマー量または固形分が達成されたバッチ完了（典型的には数時間）後に供給が停止され、反応器は排気され、窒素でパージされ、容器内の未処理分散体が、冷却容器に移される。

【0062】

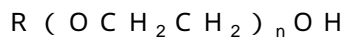
本発明の好ましい方法において、重合工程は、生成されるフルオロポリマーの総重量に基づき、約13重量%未満、より好ましくは約10重量%未満、なおより好ましくは3重量%未満、さらにより好ましくは1重量%未満、最も好ましくは約0.5重量%未満の非分散フルオロポリマー（凝塊）を生成する。

【0063】

本発明の1つの実施形態において、フルオロポリマー粒子の水性分散液は、約10～約400nm、好ましくは100～350nmの未処理分散体粒度（raw dispersion particle size：RDPS）を有する。

【0064】

重合したままの分散体は、特定の使用のために、アニオン性、カチオン性、または非イオン性界面活性剤で安定化され得る。しかしながら、典型的に、重合したままの分散体は、非イオン性界面活性剤で公知の方法により安定化された濃縮分散体を製造する分散体濃縮作業に移される。Marksらの米国特許第3,037,953号明細書およびHolmesの米国特許第3,704,272号明細書に教示されるような芳香族アルコールエトキシラートが安定剤として使用され得る。脂肪族アルコールエトキシラート（例えば、Marksらの米国特許第3,037,953号明細書およびMuraらの米国特許第6,153,688号明細書に開示されているもの）は、非イオン性界面活性剤で安定化される濃縮分散体において好ましく使用される。特に好ましい非イオン性界面活性剤は、Cavanaughの欧州特許出願公開第1472307A1号明細書に開示されているような、式：



の化合物、または上記式の化合物の混合物であり、式中、Rは、8個～18個の炭素原子を有する、分岐アルキル、分岐アルケニル、シクロアルキル、またはシクロアルケニル炭化水素基であり、nは、5～18の平均値である。安定化された分散体は、分散体中のフルオロポリマー固形物の重量に基づき、好ましくは、2～11重量%の非イオン性界面活性剤を含有する。濃縮分散体の固形分は、典型的に、約35～約70重量%である。

【0065】

特定のグレードのPTFE分散体が、微粉の製造のために作製される。この使用のために、重合したままの分散体は、安定化も濃縮もされず、その代わりに凝固され、水性媒体が除去され、PTFEが乾燥されて、微粉が生成される。

【0066】

溶融加工性コポリマーの分散重合は、かなりの量のモノマーが最初にバッチに加えられ、かつ/または重合の間に導入されること以外は、PTFEおよび変性PTFE重合と同様である。連鎖移動剤は、分子量を低下させる、すなわち、溶融流量を増大するために、典型的にかなりの量で使用される。同じ分散体濃縮作業が、安定化された濃縮分散体を製造するために使用され得る。あるいは、成形用樹脂として使用される溶融加工性フルオロポリマーについては、分散体は凝固され、水性媒体は除去される。フルオロポリマーは乾燥され、次いで、その後の溶融加工作業における使用に好都合な形態（例えば、フレーク、チップまたはペレット）へと加工される。

【0067】

本発明の方法はまた、加圧反応器において、連続法として実施され得る。連続法は、フルオロカーボンエラストマーの製造に特に有用である。

【0068】

そのような連続重合法の反応速度および収率を改善するために、使用されるフッ素化イオノマー微粒子は、必要に応じて、先にバッチ法または半バッチ法において変性されていてもよく、そこで、少量のフルオロモノマー（すなわち、好ましくは、その後の連続重合において重合されることになる前記モノマーの総量の10%未満、より好ましくは1%未満、最も好ましくは0.1%未満）がイオノマー微粒子上に重合される。次いで、この変性された微粒子は、改善された速度および収率でフルオロポリマーを製造するために連続重合法に導入される。

【0069】

重合物

本発明は、フルオロポリマーの本体とフッ素化イオノマーの核とを含む粒子を提供する。本願において使用される場合、用語「核」は、粒子の内側部分を意味し、粒子が形成される際に、その周りでフルオロポリマーの成長が起こる。そのような粒子は、好ましくは、粒子が約10nm～約400nmの数平均粒度を有する水性分散液として提供される。粒子は約15重量%未満のフッ素化イオノマーを含むことが好ましい。より好ましい実施形態において、粒子は、約10重量%未満、さらにより好ましくは約1重量%未満、なお

より好ましくは約 0.1 重量%、最も好ましくは 0.025 重量%未満のフッ素化イオノマーを含む。

【0070】

本発明の好ましい形態において、粒子のフルオロポリマーは、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、ペル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少なくとも 1 種のフッ素化モノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。1つの実施形態において、フルオロポリマーは、約 1 重量%以下のコモノマー含有量しか有さない、ポリテトラフルオロエチレンまたは変性ポリテトラフルオロエチレンを含む。別の実施形態において、フルオロポリマーは、少なくとも約 60 ~ 98 重量%のテトラフルオロエチレン単位と約 2 ~ 40 重量%の少なくとも 1 種の他のモノマーとを含む熔融加工性コポリマーを含む。さらに別の実施形態において、フルオロポリマーは、フルオロカーボンエラストマーを含む。好ましいフルオロカーボンエラストマーは、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重量に基づき 25 ~ 70 重量%含むコポリマーを含む。

【0071】

フルオロポリマーの本体とフッ素化イオノマーの核とを含む本発明に従う粒子およびその分散体は、概して、従来のフルオロポリマー粒子および分散体と同様に使用され得る。

【0072】

本発明の 1 つの形態によれば、物品は、本発明の粒子から作られる。フルオロポリマーは、微粉の形態にある場合、一般に、潤滑押出 (ペースト押出) 法により有用な物品に転化される。ペースト押出において、樹脂は潤滑剤とブレンドされ、押出法により造形される。押出後、潤滑剤は除去され、結果として生ずる緑色形物は、PTFE の融点より高い温度で融着 (焼結) される。微粉樹脂から作られる物品としては、ペースト押出のチューブ、線材およびケーブルのコーティングならびにシートまたはテープが挙げられる。別の物品は、ペースト押出形材から作製される発泡 PTFE フィルムであり、ペースト押出形材が未焼結状態で迅速に延伸されて、衣服、天幕 (tenting)、分離膜などのための材料において有用な、水蒸気に対しては透過性を有するが凝縮水に対しては透過性を有さないフィルムを形成する。

【0073】

本発明の別の形態によれば、物品は、熔融加工性フルオロポリマー (例えば、PFA および FEP) から作られる。そのような物品は、一般に、熔融押出により加工されて、線材およびケーブルの外被、チューブならびにパイプを作る。フィルムは、押出された熔融フィルムを冷却ローラー上に流延することにより形成され得る。薄フィルムは、インフレーション技術によって形成され得る。インフレーションフィルムを作製する際、熔融ポリマーが、サーキュラーダイから上方に連続的に押出されて、フィルムチューブを形成する。フィルムチューブは、フィルムがまだ熔融している間に内圧により迅速に膨脹され、次いで、ダイより上の、ポリマーが冷却し凝固した高さでニッピングされ (nipped)、またはスリットされ、巻き取られる。小さい部品は、射出成形により加工され得る。こうした部品は、機械加工によるさらなる造形を必要としない、かなり複雑な形物を包含し得る。より大きな形物は、トランスファー成形技術により加工され得、熔融ポリマーのレザバまたは「ポット」からの樹脂のアリコートが、予熱された金型にプランジャーにより注入される。

【0074】

本発明の別の形態によれば、粉末として適用されるにせよ、水または有機溶媒またはそ

これらの混合物中に分散されるにせよ、本発明の粒子から、コーティングが作られる。

【0075】

本発明のさらに別の形態において、本発明の粒子の水性分散液から作られたコーティングを有する物品が提供される。コーティングされた物品としては、調理道具およびフライパン、オープンライナー、ガラス布などが挙げられる。他のコーティングされた物品としては、弁、線材、金属箔、靴型、除雪用シャベルおよびプラウ、船底、シュート、コンベヤー、ダイ、道具、工業用容器、金型、ライニングされた反応器容器 (lined reactor vessel)、自動車パネル、熱交換器、チューブなどが挙げられる。コーティングされた物品はまた、Oリング、ガスケット、シール、ビード、ワイパー、ならびに自動車のウィンドーシールおよびドアシール、コピー機およびレーザープリンタ用のゴムロール (定着ロールおよび圧力ロールを包含する)、コピー機用ゴムベルトなども包含する。コーティングされた物品は、シャワードア、オープンおよび電子レンジ用ガラス、レンズ、前照灯、ミラー、自動車のフロントガラス、陰極線管 (例えば、テレビ受像機およびコンピュータモニターにおいて使用されるもの)、実験用ガラス器具、ならびに薬用バイアルをさらに包含する。加えて、コーティングされた物品として、フラットパネルディスプレイ (例えば、液晶ディスプレイおよび発光ダイオード)、コピー機およびレーザープリンタ用の光伝導体ロール (photoconductor roll)、コーティングが中間層誘電体である電子デバイス、フォトマスクなどが挙げられる。さらに、コーティングされた物品として、像、建築用パネルおよび構築物などが挙げられる。

【0076】

試験方法

フッ素化イオノマーの溶融流量 (MFR) は、熱可塑性形態 (例えば、スルホナートイオノマーについてはスルホニルフルオリドまたはスルホン酸の形態) のポリマーについて、ASTM D1238 - 04cの方法に準拠して270 で2110g荷重を用いて測定される。

【0077】

フッ素化イオノマー微粒子粒度 (重量平均) は、動的光散乱法 (DLS) により測定される。イオノマーの分散体を、0.1重量% (固形分ベース) のZonyl (登録商標) 1033D ($C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3H$) 界面活性剤および0.23重量%のエチルジイソプロピルアミンの添加剤を含むジメチルスルホキシドの分散剤に入れて、10倍~100倍 (容積:容積)、典型的には30倍に希釈した。エチルジイソプロピルアミンが、Zonyl (登録商標) およびイオノマー末端基をトリアルキルアンモニウムイオンの形態に中和した。この分散剤混合物を、「DMSOZE」と名付けた。希釈した分散体を、1.0 μm グレードの密度のガラスマイクロファイバーシリンジフィルター (Whatman PURADISC (登録商標) #6783-2510) を通して濾過し、使い捨てポリスチレンキュベット中に入れた。動的光散乱 (DLS) を、25 にてMalvern Instruments Nano Sを使用して測定した。これは、173°の (後方散乱に近い) 散乱角度での633nmのHeNeレーザーからの散乱光を測定する。自動計測器が何単位の10秒単位の運転が各測定を構成するかを選択し (概して12~16単位)、各試料について10回の測定を行った。通常、全工程に約30分を必要とする。濃厚または高散乱試料については、この計測器は、レーザーの焦点をキュベットの表面近くに移動させ得、試料を通り抜けるパス長を最小限に抑え、したがって粒子-粒子散乱アーティファクトを減少させ得る。しかしながら、ここで分析されたほぼ全てのフッ素化イオノマー分散体試料については、この計測器は4.65mmの焦点位置を使用することを選択し、これによりセル中のパスを最大にし、弱い散乱の検出を向上させた。さらに計測器は、最適な範囲に計数率を維持するように、減衰器を調整する。減衰器の設定は、11、10、または9であった。これは、それぞれ、 $\times 1.00$ (減衰無し)、 $\times 0.291$ 、または $\times 0.115$ の光減衰率に対応する。様々な数値および図表出力が、Malvernソフトウェアから得られ得る。最も単純で最も頑強なものは、自己相関関数に適合させたキュムラントによりもたらされるz平均拡散係数から算出される「z平均」粒径である。

z 平均という名称は、D L S z 平均粒度が粒子質量の平方 M_i^2 により重み付けされた拡散係数の分布から導かれるという点で、z 平均分子量 M_z に準えて使用されてきた。散乱光強度の半分が、D (I) 5 0 より大きい直径を有する粒子により生成される。このソフトウェアは、入力された粒子の屈折率、分散剤の指標、波長および散乱角を用い、M i e 計算を使用して強度分布を重量分布に変換する。重量平均直径は、試料中の粒子の質量の半分がより大きい直径を有し、半分がより小さい直径を有するところでの直径である。

【 0 0 7 8 】

乾燥凝塊量は、重合の進行中に凝固する湿潤ポリマーを物理的に回収し、次いでこの凝塊を 8 0 にて 3 0 m m H g (4 k P a) の真空中で一晩中乾燥させることにより測定される。乾燥した凝塊が計量され、非分散ポリマーの重量百分率 (凝塊重量 %) が、分散体中のフルオロポリマーの総重量に基づき決定される。

10

【 0 0 7 9 】

示差走査熱分析 (D S C) によるフルオロポリマーの転移温度は、A S T M D 3 4 1 8 - 0 3 に準拠して測定される。

【 0 0 8 0 】

本方法で製造されたフルオロポリマーの溶融流量 (M F R) は、A S T M D - 1 2 3 8 - 9 4 a に準拠し、米国特許第 4 , 9 5 2 , 6 3 0 号明細書に開示されている詳細な条件に従い、3 7 2 で測定される。

【 0 0 8 1 】

コモノマー含有量 (P P V E) は、米国特許第 4 , 7 4 3 , 6 5 8 号明細書の第 5 欄第 9 ~ 2 3 行に開示されている方法に従い、F T I R により測定される。

20

【 0 0 8 2 】

フルオロポリマー分散体粒子中のフッ素化イオノマー (F I 核) の重量 % は、反応器に投入された分散フッ素化イオノマー微粒子の重量を、分散体中のフルオロポリマーの総重量で除することにより算出される。

【 0 0 8 3 】

フルオロポリマー粒度、すなわち未処理分散体粒度 (R D P S) は、M i c r o t r a c 超微粒子分析器 (U l t r a f i n e P a r t i c l e A n a l y z e r : U P A) を用いて材料の粒度分布 (p a r t i c l e s i z e d i s t r i b u t i o n : P S D) を測定するレーザー回折技術により決定される。U P A は、動的光散乱原理を用いて、0 . 0 0 3 ミクロン ~ 6 . 5 4 ミクロンの粒度範囲の P S D を測定する。水でバックグラウンドを収集後、試料を分析した。測定を 3 回繰り返し、平均した。

30

【 0 0 8 4 】

ペルフルオロアルカンカルボン酸または塩のフルオロ界面活性剤含有量は、フルオロ界面活性剤が酸性メタノールでエステル化される G C 技術により測定される。ペルフルオロヘプタン酸が、内部標準として使用される。電解質およびヘキサンを加えると、エステルが上層のヘキサン層中に抽出される。このヘキサン層は、1 2 0 で維持された 7 0 / 8 0 メッシュ C h r o m o s o r b W . A W . D M C S . 上の 1 0 % O V - 2 1 0 が充填された 2 0 フィート x 2 m m I . D . のガラス G C カラム上への注入により分析される。検出器は E C D であり、9 5 % アルゴン / 5 % メタンのキャリアーガスは、2 0 ~ 3 0 m L / 分の流量を有する。

40

【実施例】

【 0 0 8 5 】

フッ素化イオノマー微粒子

フッ素化イオノマー微粒子 (F I) の水性分散液を、米国特許第 7 , 1 6 6 , 6 8 5 号明細書 (酸形態のフッ素化イオノマー) に実施例 4 として記載されている手順に従い、1 2 . 1 の I X R (9 5 0 の E W) およびそのスルホニルフルオリド形態において 2 4 のメルトフローを有する T F E / P D M O F フッ素化イオノマー樹脂を使用して調製する。フッ素化イオノマー微粒子の水性分散液は 2 1 . 4 重量 % の固形分を有し、そのフッ素化イオノマー微粒子は 5 . 2 3 n m の重量平均直径を有する。そのイオン性基は、1 0 重量 %

50

の固形物を有する水性分散液形態のフッ素化イオノマーについて室温で測定した場合、約 1.9 の pK_a を有する。

【0086】

界面活性剤

指示されている場合を除き、界面活性剤は水溶液の形態で用いられ、この水溶液は、以下に指示された百分率の塩をその溶液中に与えるように脱イオン水を使用して作製される：

界面活性剤 1 (S1) : $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ (ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、APFO)、20 重量%

界面活性剤 2 (S2) : $C_3F_7OCF(CF_3)COONH_4$ (HFPOダイマー酸塩、DAS)、86.4 重量% (500 g の $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ への 128 g の濃水酸化アンモニウム溶液の滴下により調製し、その後の希釈はしていない。) 10

界面活性剤 3 (S3) : $C_3F_7O(CF_2)_2COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 4 (S4) : $C_3F_7O(CF_2)_3COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 5 (S5) : $C_2F_5O(CF_2)_3COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 6 (S6) : $C_2F_5O(CF_2)_2OCF_2COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 7 (S7) : $C_3F_7(CH_2)_4COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 8 (S8) : $CF_3(CF_2)_4COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 9 (S9) : $CF_3(CF_2)_3COONH_4$ 、20 重量%

界面活性剤 10 (S10) : $C_3F_7OCF_2COONH_4$ 、20 重量% 20

界面活性剤 11 (S11) : オクチルスルホン酸ナトリウム (SOS)、44 重量%

界面活性剤 12 (S12) : $C_3F_7OCF(CF_3)-CH_2-O-PO(OH)O^-NH_4^+$ (HFPOダイマーのリン酸エステル、国際公開第 2009/094344A1 号パンフレットに開示されている方法に従い作製)、20 重量%。

【0087】

比較実施例 1

従来の方法を、界面活性剤として界面活性剤 1 - APFO を使用する、1.8 リットル反応器における、テトラフルオロエチレン (TFE) とペルフルオロ (アルキルビニルエーテル)、すなわち、ペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) とのコポリマーの重合において例示する。 30

【0088】

界面活性剤溶液 (S1) : 脱イオン水中 20 重量% の APFO

開始剤溶液 : 1000 g の脱イオン水中 1.00 g の過硫酸アンモニウム (Sigma-Aldrich Corporation St. Louis, MO, USA からのも) (0.1% 過硫酸アンモニウム溶液)。

【0089】

脱気水をこの重合で使用する。脱気水の調製は、脱イオン水を 1 ガロンのプラスチック容器に分注し、この水に窒素ガスを激しく通気して酸素を除去することにより行う。この脱気水を、重合における使用のために、必要に応じてこのプラスチック容器から取り出す。 40

【0090】

反応器は、Hastelloy (登録商標) で作られた 1.8 リットル (全容積) の堅型オートクレーブである。45°ピッチの下向きプロペラ型攪拌機および単独翼バッフルを、攪拌のために使用する。反応器の底部は 1/4 インチのポートを有しており、これを通して反応の進行中に液体試料を採取し得る。連鎖移動剤を使用しない。

【0091】

反応器に、800 g の脱気水と 6.43 g の APFO 界面活性剤溶液との溶液を、それらプレチャージ材料を反応器の頂部上の開口ポートを通して注ぎ込むことにより投入する。この界面活性剤溶液は、界面活性剤を反応器中にパイプで送る際に生じ得るあらゆる交差汚染を回避するために、脱気水中で直接反応器に加えられる。この脱気水および APF 50

O溶液が、反応器プレチャージを構成する。

【0092】

この溶液を反応器にプレチャージした後、この反応器の運転を制御するコンピュータープログラムを起動し、この容器を100RPMで撹拌する。重合の開始時に、撹拌を870rpmに上昇させ、この反応器を、窒素ガスでの250PSIG(1723kPa)への加圧、続く1PSIG(7kPa)への排気により3回パージし、酸素含有量を減少させる。この反応器を870rpmで撹拌し続けながら、気体テトラフルオロエチレン(TFE)での40PSIG(274kPa)への加圧、続く1PSIG(7kPa)への排気によりこの系をさらに3回パージし、オートクレーブの内容物が酸素を含まないことを一層確実にする。次いで、この反応器を75℃まで加熱する。ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)(13.6mL)を、Teledyne Iscoにより販売されている100mL容量のシリンジポンプによって、13.6mL/分の一定速度で1分間、液体として反応器にポンプ注入する。

10

【0093】

反応器内の温度は、重合の間中75℃に維持する。PPVEのプレチャージが供給されて反応器温度が75℃で安定すると、圧力調整器を介して反応器中にTFEを加えることにより、反応器圧力を350PSIG(2.4MPa)まで上げる。反応器が350PSIGに到達すると、反応器へのTFEの供給を弁により停止する(valved off)。同時に80mL/分の速度で24秒間の反応器への開始剤溶液(APS)のポンプ注入を開始し、続いて0.4mL/分の速度でのポンプ注入をバッチの終了まで行う。

20

【0094】

キックオフ時(10PSIG(69kPa)の圧力低下が認められた時点)に重合が開始したと見なされ、これはまた、重合の残りの間に0.128mL/分の速度でPPVEを供給する開始点でもある。重合全体を通して必要に応じてTFEを供給することにより、反応器圧力を350PSIG(2.4MPa)にて一定に維持する。この反応器上のサンプリング機構により、反応の進行中に各約10mLの4つの液体試料を採取することが可能である。

【0095】

バッチの終了は、144gのTFEが質量流量調整器を通過して反応器に供給された時点と定義する。144gのTFEが消費された後、この反応器への全ての供給を遮断し、その内容物を約15分かけて30℃まで冷却する。撹拌を100rpmに下げ、次いで、反応器を大気圧まで排気し、N₂で150PSIGまで3回パージする。

30

【0096】

生成されたフルオロポリマー分散体は、15.34重量%の固形分を有する。

【0097】

この分散体から、凍結、解凍および濾過により、ポリマーを単離する。このポリマーを脱イオン水で洗浄して濾過することを数回行った後、真空オープンにおいて、80℃にて30mmHg(4kPa)の真空で一晩中乾燥させる。反応条件およびポリマー特性を、表1aおよび1bに報告する。

【0098】

40

実施例1

分散フッ素化イオノマー微粒子を使用するTFE/PPVE重合

この実施例は、1.8リットル反応器における、フッ素化イオノマーの分散微粒子の存在下での、TFE/PPVEコポリマーの重合を実証する。

【0099】

APFOの溶液を用いないこと以外は比較実施例1の一般的手順に従う。代わりに、800gの脱気水および2.00gの上記フッ素化イオノマー微粒子の21.4重量%水性分散液から作製した溶液を、プレチャージとして反応器に加える。PPVE、TFEおよびAPSを、140gのTFEが消費されるまで、比較実施例1の場合と同様に加えた。反応条件およびポリマー特性を、表1aおよび1bに報告する。

50

【 0 1 0 0 】

【 表 1 】

表 1a

分散フッ素化イオノマー微粒子を使用する TFE/PPVE 重合

実施例	界面活性剤 または FI	界面活性剤 または FI 溶液量	TFE 量	キック オフ	運転 時間
		g	g	分	分
比較 実施例 1	APFO(S1)	6.42	144	8	90
実施例 1	フッ素化イオノマー	2.00	140	7.5	200

10

【 0 1 0 1 】

【 表 2 】

表 1b

分散フッ素化イオノマー微粒子を使用する TFE/PPVE 重合

実施例 番号	界面活性剤 または FI	RDPS	固形分	FI 核	乾燥 凝塊	凝塊	DSC	PPVE
		nm	%	重量%	g	重量%	(℃)	重量%
比較 実施例 1	APFO(S1)	105	15.3	0.00	7.2	8.0	322.74	6
実施例 1	フッ素化 イオノマー	98	17.9	0.32	0.3	0.2	321.26	14.8

20

30

【 0 1 0 2 】

比較実施例 2

従来の方法を、界面活性剤として界面活性剤 1 - A P F O を使用する、1 ガロンの横型オートクレーブにおける、テトラフルオロエチレン (T F E) とペルフルオロ (アルキルビニルエーテル)、すなわち、ペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E) とのコポリマーの重合において例示する。

【 0 1 0 3 】

界面活性剤溶液 (S 1) : 脱イオン水中 2 0 重量 % の A P F O

開始剤溶液 : 1 4 9 8 . 5 g の脱イオン水中の 1 . 5 g の過硫酸アンモニウム (S i g m a - A l d r i c h C o r p o r a t i o n S t . L o u i s , M O , U S A からのも) (0 . 1 % 過硫酸アンモニウム溶液) 。

40

【 0 1 0 4 】

脱気水をこの重合で使用する。脱気水の調製は、脱イオン水を大きいプラスチック容器にポンプ注入し、この水に窒素ガスを激しく通気して全ての酸素を除去することにより行う。この脱気水を、重合における使用のために、必要に応じてこのプラスチック容器から取り出す。

【 0 1 0 5 】

反応器は、中央にクレーブ長にわたる中心シャフトを有する拡張アンカー型 (e x t e n d e d a n c h o r - t y p e) 攪拌機を備える、H a s t e l l o y (登録商標)

50

で作られた 1 ガロンの横型オートクレーブである。駆動装置から最も離れた端は閉じられており、外翼はクレーブ本体内側の、内壁から 1 インチまたは 2 インチ以内のところを通過する。連鎖移動剤を使用しない。

【0106】

この反応器に、シリンジポンプによって、1850 g の脱気水を投入する。開口ポートを通して、25.7 g の 20% APFO 界面活性剤溶液を反応器中にピペットで移す。この界面活性剤は、界面活性剤を反応器中にパイプで送る際に生じ得るあらゆる交差汚染を回避するために、ピペットから直接反応器に加えられる。この脱気水および APFO 溶液が、反応器プレチャージを構成する。

【0107】

この容器を 100 RPM で 3 ~ 5 分間攪拌し、次いで攪拌機を停止する。次いで、反応器を、窒素ガスでの 80 PSIG (650 kPa) への加圧、続く 1 PSIG (108 kPa) への排気により 3 回パージし (攪拌機はオフ)、酸素含有量を減少させる。これを、気体テトラフルオロエチレン (TFE) での 25 PSIG (274 kPa) への加圧、続く 1 PSIG (108 kPa) への排気によりさらに 3 回パージし (攪拌機はオフ)、オートクレーブの内容物が酸素を含まないことを一層確実にする。次いで、攪拌機を速度を 100 RPM に上昇させ、反応器を 75 °C まで加熱し、次いで、ペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) (31.5 mL) を、31.5 mL / 分の一定速度で 1 分間、液体として反応器にポンプ注入する。

【0108】

容器温度が 75 °C にて平衡に達すると、圧力調整器を介して反応器に TFE を加えることにより、反応器圧力を公称の 250 PSIG (1.83 MPa) まで上げる。次いで、開始剤溶液を、105.7 mL / 分の速度で 1 分間、続いて 1.01 mL / 分の速度でバッチの終了 (333 g の TFE が質量流量調整器を通して反応器に供給された時点と定義される) まで、反応器にポンプ注入する。

【0109】

キックオフ時 (10 PSIG (70 kPa) の圧力低下が認められた時点) に重合が開始したと見なされ、これはまた、重合の残りの間に 0.30 g / 分の速度で PPVE を供給する開始点でもある。重合全体を通して必要に応じて TFE を供給することにより、反応器圧力を 250 PSIG (1.83 MPa) にて一定に維持する。

【0110】

333 g の TFE が消費された後、この反応器への全ての供給を遮断し、その内容物を約 90 分かけて 30 °C まで冷却する。次いで、反応器を大気圧まで排気する。

【0111】

このようにして生成されたフルオロポリマー分散体は、21.78 重量%の固形分を有する。

【0112】

この分散体から、凍結、解凍および濾過により、ポリマーを単離する。このポリマーを脱イオン水で洗浄して濾過することを数回行った後、真空オーブンにおいて、80 °C にて 30 mmHg (4 kPa) の真空で一晩中乾燥させる。反応条件およびポリマー特性を、表 2a および 2b に報告する。

【0113】

実施例 2

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤を使用する TFE / PPVE 重合

この実施例は、1 ガロンの横型オートクレーブにおける、種々の異なるフルオロ界面活性剤と組み合わせた分散フッ素化イオノマー微粒子の存在下での、TFE / PPVE コポリマーの重合を実証する。

【0114】

APFO の溶液を用いないこと以外は比較実施例 2 の一般的手順に従う。代わりに、上記フッ素化イオノマー微粒子の 21.4 重量%水性分散液および界面活性剤の水溶液を、

10

20

30

40

50

上記で指示された濃度および表 2 a において指示される量で反応器にプレチャージする。
反応条件およびポリマー特性を、表 2 a および 2 b に報告する。

【 0 1 1 5 】

【 表 3 】

表 2a

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤を使用する TFE/PPVE 重合

実施例 番号	FI/ 界面 活性剤	FI/界面 活性剤 溶液量	TFE 量	FI 粒子の 推定濃度	界面 活性剤量	キック オフ	運転 時間
		g	g	#/リットル	mmol/kg [*]	分	分
比較 実施例 2	S1 (APFO)	0 / 79.6	335	0	17.5	8	83
実施例 2a	FI / S2	2.4 / 11.8	336	3.2E17	14	3	65
実施例 2b	FI / S3	2.4 / 73.2	336	3.2E17	14	3	67
実施例 2c	FI / S4	2.4 / 84.0	337	3.2E17	14	2	62
実施例 2d	FI / S5	2.4 / 46.8	335	3.2E17	9	2	65
実施例 2e	FI / S6	2.4/ 76.8	338	3.2E17	14	3	59
実施例 2f	FI / S7	2.4/37.2	272	3.2E17	7	6	147
実施例 2g	FI / S8	2.4/34.3	343	3.2E17	7	2	61
実施例 2h	FI / S9	7.2/27.6	326	9.6E17	7	8	77
実施例 2i	FI/ S10	7.2/30.8	329	9.6E17	7	3	68

* 生成されるフルオロポリマー分散体の重量に基づく

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

【表 4】

表 2b

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤を使用する TFE/PPVE 重合

実施例 番号	FI/界面 活性剤	RDPS	固形分	FI 核	乾燥 凝塊	凝塊	DSC	PPVE	ポリマー粒子 の推定濃度
		nm	%	重量 %	G	%	(℃)	重量 %	#/リットル
比較 実施例 2	S1 (APFO)	93	21.78	0.000	88.7	15.2%	326.2	12.5	3.1E17
2a	FI / S2	76	21.54	0.090	21.8	3.8%	323.1	7.1	5.6E17
2b	FI / S3	93	20.62	0.094	21.9	4.0%	323.7	8.7	2.9E17
2c	FI / S4	90	20.12	0.088	72.5	12.6%	324.2	8.7	3.2E17
2d	FI / S5	97	21.69	0.088	10	1.7%	322.8	6.6	2.7E17
2e	FI / S6	95	21.78	0.092	23.8	4.3%	323.3	6.8	2.9E17
2f	FI / S7	106	25.87	0.073	6.4	0.9%	324.8	10.9	2.5E17
2g	FI / S8	78	24.02	0.094	1.1	0.2%	322.6	8.3	5.8E17
2h	FI / S9	24	22.43	0.263	4.1	0.7%	322	7.3	1.9E19
2i	FI /S10	106	23.58	0.289	1.6	0.3%	322.8	6.3	2.3E17

【0117】

実施例 3

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤を使用する TFE/PPVE 重合

この実施例は、1 ガロンの横型オートクレープにおける、各々短鎖フルオロエーテル界面活性剤（界面活性剤 2 - D A S）と組み合わせた、異なる分子量および当量重量を有しかつ異なる溶解条件を使用して作製された様々な分散フッ素化イオノマー微粒子の存在下での、TFE/PPVE コポリマーの重合を実証する。

【0118】

A P F O の溶液を用いないこと以外は比較実施例 2 の一般的手順に従う。代わりに、表 3 a に記載されたフッ素化イオノマー微粒子の様々な分散体を、フッ素化イオノマー粒子の推定濃度を与えるような量で反応器にプレチャージし、界面活性剤 2（D A S）の 8 6 . 4 % 水溶液を、生成されるフルオロポリマー分散体に対して重量に基づき約 7 m m o l / k g の濃度を与えるように反応器にプレチャージする。分散フッ素化イオノマー微粒子特性、反応条件およびポリマー特性を、表 3 a、3 b および 3 c に報告する。

【0119】

【表 5】

表 3a
様々な分散フッ素化イオノマー微粒子および
界面活性剤 2(DAS)を使用する TFE/PPVE 重合

実施例 番号	FI の当量 重量/IXR	FI のメルト フロー	FI の 溶解温度	FI の 溶解時間	重量平均 FI 粒径	FI 粒子の 推定濃度
			C	分	nm	#/リットル
実施例 3a	950 / 12.1	n/m*	270	<5	5.23	3.2E17
実施例 3b	1000 / 13.1	n/m*	270	<5	5.53	3.2E17
実施例 3c	939 / 11.9	18.6	270	30	5.67	3.2E17
実施例 3d	987 / 12.9	24	300	5	5.41	3.2E17
実施例 3e	1005 / 13.2	16	270	5	5.84	3.2E17
実施例 3f	987 / 12.9	24	270	5	5.31	3.2E17
実施例 3g	1446 / 22.0	n/m*	300	5	8.40	3.2E17
実施例 3h	993 / 13.0	34	270	5	5.45	3.2E17
実施例 3i	987 / 12.9	24	270	480	5.20	3.2E17
実施例 3j	1201 / 17.1	10	300	5	6.22	3.2E17
実施例 3k	987 / 12.9	24	210	5	5.91	3.2E17
実施例 3l	987 / 12.9	24	270	5	5.41	3.2E17
実施例 3m	987 / 12.9	24	240	5	2.55	3.2E17

* n/m＝測定されていない

【 0 1 2 0 】

【表 6】

表 3b

分散フッ素化イオノマー微粒子および
界面活性剤 2(DAS)を使用する TFE/PPVE 重合

実施例番号	TFE 量	キックオフ	運転時間
	g	分	分
実施例 3a	326	3	80
実施例 3b	335	3	75
実施例 3c	366	4	66
実施例 3d	314	1	57
実施例 3e	325	3	67
実施例 3f	334	2	72
実施例 3g	333	3	91
実施例 3h	323	1	63
実施例 3i	325	2	56
実施例 3j	327	1	74
実施例 3k	335	2	83
実施例 3l	330	2	69
実施例 3m	337	1	69

10

20

30

【 0 1 2 1 】

【表 7】

表 3c
分散フッ素化イオノマー微粒子および
界面活性剤 2(DAS)を使用する TFE/PPVE 重合

実施例 番号	RDPS	固形分	FI 核	乾燥 凝塊	凝塊	DSC	PPVE	ポリマー 粒子の 推定濃度
	nm	%	重量%	g	%	(℃)	重量%	#/リットル
実施例 3a	92	24.1	0.081	5.0	0.8	323.7	9.5	3.6E17
実施例 3b	88	23.8	0.096	11.8	1.9	322.8	7.5	4.0E17
実施例 3c	88	25.0	0.115	8.4	1.5	321.4	3.2	4.2E17
実施例 3d	92	21.7	0.102	4.2	0.8	322.3	5.8	3.2E17
実施例 3e	82	22.2	0.122	8.0	1.4	322.3	6.2	4.6E17
実施例 3f	87	22.3	0.083	3.2	0.5	322.8	6.0	3.9E17
実施例 3g	61	25.2	0.311	3.2	0.5	322.2	6.4	1.3E18
実施例 3h	85	22.9	0.098	2.9	0.5	322.2	4.9	4.3E17
実施例 3i	81	22.6	0.087	2.3	0.4	323.3	5.9	4.9E17
実施例 3j	79	23.6	0.140	1.9	0.3	322.8	7.2	5.5E17
実施例 3k	75	24.1	0.122	2.1	0.3	323.2	7.9	6.6E17
実施例 3l	85	22.0	0.106	2.1	0.4	323.2	6.4	4.1E17
実施例 3m	107	22.8	0.010	8.9	1.5	324.0	5.9	2.1E17

【 0 1 2 2 】

実施例 4

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤 2 (D A S) を使用する T F E / P P V E 重合

この実施例は、1 ガロンの横型反応器における、分散フッ素化イオノマー微粒子および短鎖フルオロエーテル界面活性剤 (界面活性剤 2 - D A S) の存在下での、T F E / P P V E コポリマーの重合を実証する。

【 0 1 2 3 】

約 3 . 0 の長さ と 直径 の 比 および 1 ガロン (3 . 7 9 リットル) の水容量を有する円筒形横型の水ジャケット付きのパドル攪拌ステンレス鋼反応器に、2 0 0 0 m L の脱イオン水、1 g の上記フッ素化イオノマー微粒子の 2 1 . 4 重量 % 水性分散液、および 3 . 5 4 g の界面活性剤 2 (D A S) (8 6 . 4 % 重量 % 溶液の H F P O ダイマー酸塩) を投入する。この反応器を 1 2 5 r p m でパドル攪拌する中で、反応器を排気し、2 5 にてテトラフルオロエチレン (T F E) で 3 回 パージする。圧力が 8 H g (3 . 9 3 p s i g 、 0 . 0 2 7 1 M P a) になるまで反応器にエタンを加え、次いで、反応器の温度を 7 5 ま

で上げる。温度が75℃で安定した状態になった後、20ミリリットルのペルフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE）を加え、次いで、TFEで反応器中の圧力を300psig（2.07MPa）まで上げる。反応器に、0.20重量%の過硫酸アンモニウムを含有する40ミリリットルの新たに調製した開始剤水溶液を投入する。この同じ開始剤溶液を、バッチの残りの間、反応器に0.5mL/分でポンプ注入する。反応器圧力の10psig（0.07MPa）の低下により示される重合開始の後、合計2.01b（907.2g）のTFEがキックオフ後に加えられるまで、追加のTFEを0.01671b/分（7.56g/分）の速度で反応器に加える。このバッチの継続期間の間、すなわち120分間、PPVEを0.2mL/分で加える。その反応期間の終わりに、TFE、PPVE、および開始剤の供給を停止し、反応容器を排気する。得られた未処理分散体の量は3006gである。この分散体の固形分は31.4重量%であり、未処理分散体粒度（RDPS）は150nmである。非分散ポリマーの重量%は2.3%である。分散体粒子中のフッ素化イオノマー（FI核）の重量%は、0.023重量%と計算される。

【0124】

凍結およびその後の解凍によりこの分散体を凝固させる。凝固後、ポリマーを濾過により単離し、次いで、150℃の対流エアオープンにおいて乾燥させる。このPPVE/TFEコポリマーは、6.9g/10分の溶融流量（MFR）、2.78重量%のPPVE含有量、311℃の融点、および4880サイクルのMIT屈曲寿命を有していた。

【0125】

実施例5

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤2（DAS）を使用するTFE/HFP/PEVE重合

この実施例は、1ガロンの横型反応器における、分散フッ素化イオノマー微粒子および短鎖フルオロエーテル界面活性剤（界面活性剤2-DAS）の存在下での、TFE/HFP/PEVEコポリマーの重合を実証する。

【0126】

約3.0の長さとの直径の比および1ガロン（3.79L）の水容量を有する円筒形横型の水ジャケット付きのパドル攪拌ステンレス鋼反応器に、2000mLの脱塩水、0.6gの上記フッ素化イオノマー微粒子の21.4重量%水性分散液、および6.2gの界面活性剤2（DAS）（86.4%重量%溶液のHFPオダイマー酸塩）を投入する。この反応器を125rpmでパドル攪拌する中で、反応器を65℃まで加熱し、排気し、テトラフルオロエチレン（TFE）で3回パージする。次いで、反応器温度を103℃まで上昇させる。温度が103℃で安定した状態になった後、この反応器に、圧力が430psig（2.96MPa）になるまでゆっくりとヘキサフルオロプロピレン（HFP）を加える。温度が再び103℃に平衡した後、9.2ミリリットルの液体PEVEを反応器に注入する。この反応器に、630psig（4.34MPa）の最終圧力を達成するようにTFEを加える。次いで、4.4重量%の過硫酸アンモニウム（APS）を含有する4.0mLの新たに調製した開始剤水溶液を注入する。この同じ開始剤溶液を、重合の残りの間、反応器に0.4mL/分でポンプ注入する。反応器圧力の10psig（0.07MPa）の低下により示される重合開始の後、合計2.131b（966g）のTFEがキックオフ後に反応器に加えられるまで、追加のTFEを0.0171b/分（7.71g/分）の速度で反応器に加える。さらに、この反応の継続期間の間、液体PEVEを0.1mL/分の速度で加える。重合開始後の総反応時間は125分である。この反応期間の終わりに、TFEの供給、PEVEの供給、および開始剤の供給を停止し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が90℃に達すると、反応器をゆっくりと排気する。ほぼ大気圧まで排気した後、この反応器を窒素でパージして残留するモノマーを除去する。さらなる冷却後、分散体を70℃未満で反応器から排出する。得られた未処理分散体の量は2892gである。この分散体の固形分は36.8重量%であり、未処理分散体粒度（RDPS）は177nmである。非分散ポリマーの重量%は7.0%である。この分散体粒子中のフッ素化イオノマー（FI核）の重量%は、0.012重量%と

計算される。

【 0 1 2 7 】

凍結およびその後の解凍によりこの分散体を凝固させる。凝固後、ポリマーを濾過により単離し、次いで、150 の対流エアオープンにおいて乾燥させる。このポリマーを、13mol%の水分を含有する湿り空気の中で260 にて1.5時間にわたり加熱することにより安定させる。このTFE/HFP/PEVEターポリマーは、14.8g/10分の溶融流量(MFR)、10.15重量%のHFP含有量、0.77重量%のPEVE含有量、および250.7 の融点を有していた。この実施例は、分散フッ素化イオノマー微粒子および短鎖界面活性剤の存在下での、TFE/HFP/PEVEの重合を実証する。

10

【 0 1 2 8 】

実施例 6

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤 2 (DAS) を使用する PTFE 重合

この実施例は、分散フッ素化イオノマー微粒子および短鎖フルオロエーテル界面活性剤 (界面活性剤 2 - DAS) の存在下での、PTFE の重合を実証する。

【 0 1 2 9 】

約 3.0 の長さ と直径の比および 1 ガロン (3.79 リットル) の水容量を有する円筒形横型の水ジャケット付きのパドル攪拌ステンレス鋼反応器に、1800 mL の脱塩水、0.13 g の上記フッ素化イオノマー微粒子の 21.4 重量%水性分散液、および 9.3 g の界面活性剤 2 (DAS) (86.4%重量%溶液のHFP Oダイマー酸塩) を投入する。さらに、90 グラムのパラフィン蠟、および水 100 mL 当たり 1.42 g の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 0.1 mL の HCl を含有する 0.65 mL の溶液を加える。反応器を 125 rpm でパドル攪拌する中で、この反応器を 65 まで加熱し、次いで排気し、テトラフルオロエチレン (TFE) で 3 回パージする。次に、6.3 mL の水中メタノールの 1 重量%溶液、および 0.75 mL の Triton (登録商標) X-100 の 1 重量%水溶液を加える。反応器温度を 90 まで上昇させる。温度が 90 に平衡した後、TFE を用いてオートクレーブ中の圧力を 370 psi (2.55 MPa) まで上げ、次いで、6.2 重量%のジスクシニルペルオキシド (DSP) および 0.046 重量%の過硫酸アンモニウム (APS) からなる 40 mL の溶液を、6 mL / 分の速度で加える。反応器圧力の 10 psi (0.07 MPa) の低下により示される重合開始の後、攪拌機の速度を変更することにより TFE 消費量をわずか 0.061 lb / 分 (27.2 g / 分) 以下に制限しながら、追加の TFE を反応器に加えて 370 psi (2.55 MPa) という所望の圧力を維持する。0.31 lb (136.1 g) の TFE が反応した後、追加の界面活性剤 2 (DAS)、100 mL の HFP Oダイマー酸塩の 6.22 重量%水溶液を、5 mL / 分の速度で加える。2.81 lb (1270 g) の TFE が消費された後、TFE を止めることにより反応を終わらせる。この反応の継続期間は 55 分である。内容物をポリケトル (poly kettle) から排出し、上澄みの蠟を除去する。得られた未処理分散体の量は 3142 g である。この未処理分散体の固形分は 39.3 重量%であり、未処理分散体粒度 (RDP S) は 221 nm である。非分散ポリマーの重量%は 4.4 % である。この分散体粒子中のフッ素化イオノマー (FI 核) の重量%は、0.00225 重量%と計算される。

20

30

40

【 0 1 3 0 】

凍結およびその後の解凍によりこの分散体を凝固させる。凝固後、ポリマーを濾過により単離し、次いで、150 の対流エアオープンにおいて乾燥させる。PTFE 樹脂は、2.237 の標準比重 (SSG) を有していた。

【 0 1 3 1 】

実施例 7

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤 2 (DAS) を使用するペルフルオロエラストマー重合

この実施例は、分散フッ素化イオノマー微粒子および短鎖フルオロエーテル界面活性剤

50

(界面活性剤 2 - D A S) の存在下での、ペルフルオロエラストマーの重合を実証する。

【 0 1 3 2 】

テトラフルオロエチレン (T F E)、ペルフルオロ (メチルビニル) エーテル (P M V E)、およびペルフルオロ - 8 (シアノ - 5 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテン) (8 C N V E) の共重合モノマーを含有するペルフルオロエラストマーを以下の通りに調製する： 1 リットルの機械攪拌式の水ジャケット付きのステンレス鋼オートクレーブに、3 つの水性流れをそれぞれ 8 1 c c / 時間の速度で連続的に供給する。第 1 の流れは、脱イオン水 1 リットル当たり 2 . 7 g の過硫酸アンモニウムおよび 3 5 . 3 g のリン酸水素二ナトリウム七水和物からなっていた。第 2 の流れは、脱イオン水 1 リットル当たり 1 1 . 2 5 g の H F P O ダイマー酸からなっていた。第 3 の流れは、脱イオン水 1 リットル当たり 1 3 . 2 g の上記フッ素化イオノマー微粒子の 2 1 . 4 重量 % 水性分散液からなっていた。ダイヤフラム圧縮機を使用して、T F E (5 6 . 3 g / 時間) と P M V E (6 8 . 6 g / 時間) との混合物を一定速度で供給する。液体モノマーである 8 C N V E は、別個に 3 . 4 g / 時間の速度で供給する。反応を通して、温度を 8 5 、圧力を 4 . 1 M P a (6 0 0 p s i)、そして p H を 6 . 3 で維持する。ポリマーエマルションを降下弁によって連続的に取り出し、未反応のモノマーを排出する。最初にこのエマルションを、脱イオン水を用いてエマルション 1 リットル当たり 8 リットルの脱イオン水の割合で希釈し、続いて 6 0 の温度でエマルション 1 リットル当たり 3 2 0 c c の硫酸マグネシウム溶液 (脱イオン水 1 リットル当たり 1 0 0 g の硫酸マグネシウム七水和物) を加えることにより、エマルションからポリマーを単離する。結果として生じたスラリーを濾過し、1 リットルのエマルションから得られたポリマー固形物を 6 0 で 8 リットルの脱イオン水中に再分散させる。濾過後、この湿潤クラム (c r u m b) を、強制エアオープンにおいて 4 8 時間にわたり 7 0 で乾燥させる。ポリマー収量は、反応器の運転 1 時間当たりおよそ 1 0 3 g である。この分散体粒子中のフッ素化イオノマー (F I 核) の重量 % は、0 . 2 2 重量 % と計算される。そのポリマー組成は、4 5 . 1 重量 % の P M V E、1 . 4 8 重量 % の 8 C N V E、残りはテトラフルオロエチレンである。1 0 0 g 「 F l u t e c 」 P P - 1 1 (F 2 C h e m i c a l s L t d . , P r e s t o n , U K) 中 0 . 1 g ポリマーの溶液において 3 0 で測定されたこのポリマーの内部粘度は、0 . 8 8 である。

【 0 1 3 3 】

実施例 8

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤 1 1 (S O S) を使用するペルフルオロエラストマー重合

この実施例は、分散フッ素化イオノマー微粒子および炭化水素界面活性剤 (界面活性剤 1 1 - S O S) の存在下での、ペルフルオロエラストマーの重合を実証する。

【 0 1 3 4 】

テトラフルオロエチレン (T F E)、ペルフルオロ (メチルビニル) エーテル (P M V E)、およびペルフルオロ - 8 (シアノ - 5 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテン) (8 C N V E) の共重合モノマーを含有するペルフルオロエラストマーを以下の通りに調製する： 1 リットルの機械攪拌式の水ジャケット付きのステンレス鋼オートクレーブに、3 つの水性流れをそれぞれ 8 1 c c / 時間の速度で連続的に供給する。第 1 の流れは、脱イオン水 1 リットル当たり 3 . 7 g の過硫酸アンモニウムおよび 4 7 . 1 g のリン酸水素二ナトリウム七水和物からなっていた。第 2 の流れは、脱イオン水 1 リットル当たり 6 . 8 2 g のオクチルスルホン酸ナトリウム (S O S) 溶液 (W i t c o n a t e N A S - 8、オクチルスルホン酸ナトリウムの 4 4 重量 % 水溶液、A k z o N o b e l S u r f a c t a n t s、C h i c a g o、I L) からなっていた。第 3 の流れは、脱イオン水 1 リットル当たり 1 3 . 2 g の上記フッ素化イオノマー微粒子の 2 1 . 4 重量 % 水性分散液からなっていた。ダイヤフラム圧縮機を使用して、T F E (5 6 . 3 g / 時間) と P M V E (6 8 . 6 g / 時間) との混合物を一定速度で供給する。液体モノマーである 8 C N V E は、別個に 3 . 4 g / 時間の速度で供給する。反応を通して、温度を 8 5 、圧力を 4 . 1 M P a (6 0 0 p s i)、そして p H を 6 . 7 で維持する。ポリマーエマルショ

ンを降下弁によって連続的に取り出し、未反応のモノマーを排出する。最初にこのエマルジョンを、脱イオン水を用いてエマルジョン１リットル当たり８リットルの脱イオン水の割合で希釈し、続いて６０℃の温度でエマルジョン１リットル当たり３２０ｃｃの硫酸マグネシウム溶液（脱イオン水１リットル当たり１００ｇの硫酸マグネシウム七水和物）を加えることにより、エマルジョンからポリマーを単離する。結果として生じたスラリーを濾過し、１リットルのエマルジョンから得られたポリマー固形物を６０℃で８リットルの脱イオン水中に再分散させる。濾過後、この湿潤クラムを強制エアオープンにおいて４８時間にわたり７０℃で乾燥させる。ポリマー収量は、反応器の運転１時間当たりおよそ８５ｇである。この分散体粒子中のフッ素化イオノマー（ＦＩ核）の重量％は、０．２９重量％と計算される。そのポリマー組成は、３９．５重量％のＰＭＶＥ、１．５０重量％の８ＣＮＶＥ、残りはテトラフルオロエチレンである。１００ｇ「Ｆｌｕｔｅｃ」ＰＰ－１１（Ｆ２ Chemicals Ltd., Preston, UK）中０．１ｇポリマーの溶液において３０℃で測定されたこのポリマーの内部粘度は、０．９３であった。

【０１３５】

実施例 9

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤２（ＤＡＳ）を使用するフルオロエラストマー重合

この実施例は、分散フッ素化イオノマー微粒子および短鎖フルオロエーテル界面活性剤（界面活性剤２－ＤＡＳ）の存在下での、フルオロエラストマーの重合を実証する。フッ化ビニリデン（ＶＦ２）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）およびテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）の共重合モノマーを含有するフルオロエラストマーを、この実施例において調製する。

【０１３６】

２５リットルの水と、３０ｇの $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ と、５ｇの水酸化アンモニウムと、３０ｇのリン酸水素二ナトリウム七水和物と、１１．０ｇの上記フッ素化イオノマー微粒子の２１．４重量％水性分散液との溶液を、４０リットル反応器に投入する。この溶液を８０℃まで加熱する。微量酸素の除去後、この反応器を、３．９重量％のフッ化ビニリデン（ＶＦ２）と、８６．１重量％のヘキサフルオロプロペン（ＨＦＰ）と、１０．０重量％のテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）との混合物で２．１ＭＰａまで加圧する。この反応器に１％過硫酸アンモニウムと５％リン酸水素二ナトリウム七水和物との５０．０ｍＬの開始剤溶液を投入して、重合を開始する。反応器圧力が低下するに従い、３５．０重量％のフッ化ビニリデンと、３７．１重量％のヘキサフルオロプロペンと、２７．９重量％のテトラフルオロエチレンとの混合物を反応器に供給して、２．０ＭＰａの圧力を維持する。４５ｇのこのモノマー混合物を供給した後、３７．２９ｍｏｌ％の１，４－ジヨードペルフルオロブタンと、４６．３８ｍｏｌ％の１，６－ジヨードペルフルオロヘキサンと、１１．９８ｍｏｌ％の１，８－ジヨードペルフルオロオクタンと、３．７６ｍｏｌ％の１，１０－ジヨードペルフルオロデカンとの２６．０ｇの混合物を反応器に投入する。追加の開始剤溶液を添加して、重合速度を維持する。３７００ｇのモノマー混合物を添加した後、４－ヨード－３，３，４，４－テトラフルオロブテン－１（ＩＴＦＢ）を、モノマー１０００ｇ当たり５．０ｇのＩＴＦＢの供給割合で反応器に導入する。合計１９８ｍＬの開始剤溶液、２０．４ｇのＩＴＦＢおよび１３時間に相当する、合計８３３３ｇの追加の主要モノマーを供給した後、モノマーおよび開始剤の供給を停止する。反応器を冷却し、反応器内の圧力を大気圧まで下げる。結果として生じたフルオロエラストマーラテックスは、２３．７重量％の固形物の固形分、３．４のｐＨを有する。このラテックスを硫酸アルミニウム溶液で凝固させ、脱イオン水で洗浄し、乾燥させる。このフルオロエラストマーは、０．５２ｄｌ／ｇの内部粘度、７３のムーニー粘度（１２１におけるＭＬ（１＋１０））を有し、３５．６重量％のＶＦ２、３４．９重量％のＨＦＰ、２９．２重量％のＴＦＥ、および０．２１重量％のＩを含有する。分散体粒子中のフッ素化イオノマー（ＦＩ核）の重量％は、０．０２８重量％と計算される。

【０１３７】

実施例 10

分散フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤 11 (SOS) を使用するフルオロエラストマー重合

この実施例は、分散フッ素化イオノマー微粒子および炭化水素界面活性剤 (界面活性剤 11 - SOS) の存在下での、フルオロエラストマーの重合を実証する。エチレン (E)、テトラフルオロエチレン (TFE) およびペルフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) の共重合モノマーを含有するフルオロエラストマーを、この実施例において調製する。

【0138】

25.5 g のリン酸水素二ナトリウム七水和物と、12.0 g の上記フッ素化イオノマー微粒子の 21.4 重量% 水性分散液と、27 リットルの脱イオン脱酸素水との溶液を調製し、25 リットルのこの溶液を、40 リットル反応器に投入する。この溶液を 80 まで加熱する。微量酸素の除去後、この反応器を、30 重量% のテトラフルオロエチレン (TFE) と 70 重量% のペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) との混合物で 2.1 MPa まで加圧する。この反応器に 1% 過硫酸アンモニウムと 0.35 重量% 水酸化ナトリウムとの 55.0 mL の開始剤溶液を投入して、重合を開始する。反応器圧力が低下するに従い、7.7 重量% のエチレン (E) と、44.3 重量% の TFE と、47.9 重量% の PMVE との混合物を反応器に供給して、2.1 MPa の圧力を維持する。90 g のこのモノマー混合物を供給した後、37.29 mol% の 1,4-ジヨードペルフルオロブタンと、46.38 mol% の 1,6-ジヨードペルフルオロヘキサンと、11.98 mol% の 1,8-ジヨードペルフルオロオクタンと、3.76 mol% の 1,10-ジヨードペルフルオロデカンとの 28.0 g の混合物を反応器に投入する。追加の開始剤溶液を添加して、重合速度を維持する。800 g のモノマー混合物を供給した後、オクチルスルホン酸ナトリウム (SOS) の水溶液 (10 重量% SOS) を、モノマー 3000 g 当たり 60 mL の供給割合で反応器に供給する。7000 g のモノマー混合物を加えた後、SOS の供給を停止する。合計 745 mL の開始剤溶液および 26 時間に相当する、合計 8696 g の追加の主要モノマーを供給した後、モノマーおよび開始剤の供給を停止する。反応器を冷却し、反応器内の圧力を大気圧まで下げる。結果として生じたフルオロエラストマーラテックスは、18 重量% の固形物の固形分および 3.4 の pH を有する。このラテックスを硫酸アルミニウム溶液で凝固させ、脱イオン水で洗浄し、乾燥させる。このフルオロエラストマーは、74 のムーニー粘度 (121 における ML (1+10)) を有し、46.2 重量% の TFE、42.2 の PMVE、11.4 重量% の E、および 0.18 重量% の I を含有する。分散体粒子中のフッ素化イオノマー (FI 核) の重量% は、0.03 重量% と計算される。

【0139】

実施例 11

分散変性フッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤 12 (HFPO ダイマーのリン酸エステル) を使用するペルフルオロエラストマー重合

この実施例は、連続攪拌反応器における、分散変性フッ素化イオノマー微粒子およびフルオロ界面活性剤 (界面活性剤 12 - HFPO ダイマーのリン酸エステル) の存在下での、ペルフルオロエラストマーの重合を実証する。

【0140】

フッ素化イオノマー微粒子を、以下の手順により変性させる。1850 g の水と、32.2 g の界面活性剤 12 ($C_3F_7OCF(CF_3)-CH_2-O-PO(OH)O^-NH_4^+$) と、45 mL の上記フッ素化イオノマー微粒子の 21.4 重量% 水性分散液との溶液を、3.79 リットル反応器に投入する。この溶液を 75 まで加熱する。微量酸素の除去後、この反応器を、55/45 の重量比の、ペルフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) とテトラフルオロエチレン (TFE) との混合物で 2.07 MPa まで加圧する。この反応器に、105.7 mL の 1 重量% 過硫酸アンモニウム開始剤溶液を投入し、次いで、1.01 mL / 分のこの開始剤溶液を、合計 50 g の TFE および PMVE が消費

されるまで反応器に供給する。この反応の間、反応器圧力を2.07 MPaで維持するために、反応器に55/45の重量比のペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)とテトラフルオロエチレン(TFE)との混合物を投入する。結果として生じた変性フッ素化イオノマー微粒子の分散体は、5.08重量%の固形物を含有する。変性微粒子の重量平均直径は、34.2 nm(それに対し、元の微粒子の直径は5.23 nm)である。この微粒子粒度の増大は、共重合TFE/PMVEコーティングに加えて、いくつかの凝集があることを示唆している。

テトラフルオロエチレン(TFE)、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)、およびペルフルオロ-8(シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)(8CNVE)の共重合モノマーを含有するペルフルオロエラストマーを以下の通りに調製する: 1リットルの機械攪拌式の水ジャケット付きのステンレス鋼オートクレーブに、3つの水性流れをそれぞれ連続的に供給する。第1の流れは、1時間当たり95ミリリットル(mL/時間)の速度で供給され、脱イオン水1リットル当たり1.93 gの過硫酸アンモニウムおよび6.93 gのリン酸水素二ナトリウム七水和物からなる。第2の流れは、81 mL/時間の速度で供給され、脱イオン水1リットル当たり30 gの界面活性剤12(C₃F₇OCF(CF₃)-CH₂-O-PO(OH)O⁻NH₄⁺)からなる。第3の流れは、67 mL/時間の速度で供給され、上記で調製された変性フッ素化イオノマー微粒子の5.08重量%水性分散液からなる。ダイヤフラム圧縮機を使用して、TFE(56.3 g/時間)とPMVE(68.6 g/時間)との混合物を一定速度で供給する。液体モノマーである8CNVEは、別個に3.4 g/時間の速度で供給する。反応を通して、温度を85℃、圧力を4.1 MPa(600 psi)、そしてpHを3.5で維持する。ポリマーエマルジョンを降下弁によって連続的に取り出し、未反応のモノマーを排出する。最初にこのエマルジョンを、脱イオン水を用いてエマルジョン1リットル当たり8リットルの脱イオン水の割合で希釈し、続いて60℃の温度でエマルジョン1 L当たり530 ccの硫酸マグネシウム溶液(脱イオン水1リットル当たり100 gの硫酸マグネシウム七水和物)を加えることにより、エマルジョンからポリマーを単離する。結果として生じたスラリーを濾過し、1リットルのエマルジョンから得られたポリマー固形物を60℃で8リットルの脱イオン水中に再分散させた。濾過後、この湿潤クラムを、強制エアオープンにおいて48時間にわたり70℃で乾燥させる。ポリマー収量は、反応器の運転1時間当たりおよそ133 gである。この分散体粒子中のフッ素化イオノマー(FI核)の重量%は、0.0026重量%と計算される。そのポリマー組成は、49.6重量%のPMVE、2.34重量%の8CNVE、残りはテトラフルオロエチレンである。100 gのFlutec PP-11(Fluorchemicals Ltd., Preston, UK)中0.1 gポリマーの溶液において30℃で測定されたこのポリマーの内部粘度は、0.75である。

【0141】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. フルオロポリマー粒子の水性分散液を作製するための方法であって、
水性重合媒体にフッ素化イオノマーの分散微粒子を備える工程と、
該水性重合媒体中該フッ素化イオノマーの分散微粒子および開始剤の存在下で、少なくとも1つのフッ素化モノマーを重合させて、フルオロポリマーの粒子の水性分散液を形成させる工程と
を含む、上記方法。
2. 前記水性重合媒体に備える前記フッ素化イオノマーの分散微粒子の量は、前記水性分散液において生成される前記フルオロポリマー固形物の約15質量%未満を構成する、上記1に記載の方法。
3. 前記フッ素化イオノマーの分散微粒子が、約2 nm~約100 nmの質量平均粒径を有する、上記1に記載の方法。
4. 前記フッ素化イオノマーが、約3~約53のイオン交換率を有する、上記1に記載の方法。

10

20

30

40

50

- 5．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．前記フッ素化イオノマーが、ポリマー主鎖にイオン性基を有する繰り返し側鎖が結合した、その側鎖を有するポリマー主鎖を含む、上記 1 に記載の方法。
- 8．前記フッ素化イオノマーが、約 10 未満の pK_a を有するイオン性基を含む、上記 1 に記載の方法。
- 9．前記フッ素化イオノマーが、スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、ホスファート、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．前記フッ素化イオノマーが、スルホナート基を含む、上記 1 に記載の方法。 10
- 11．前記繰り返し側鎖が、式 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_b-(CFR'_f)_cSO_3X$ により表され、式中、 R_f および R'_f は、F、Cl、または 1 個 ~ 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独立して選択され、 $a = 0 \sim 2$ であり、 $b = 0 \sim 1$ であり、 $c = 0 \sim 6$ であり、X は、H、Li、Na、K または NH_4 である、上記 7 に記載の方法。
- 12．前記繰り返し側鎖が、式 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-SO_3X$ により表され、式中、X は、H、Li、Na、K または NH_4 である、上記 11 に記載の方法。
- 13．熱可塑性形態の前記フッ素化イオノマーが、270 で 5 kg の重さを用いて、約 1 ~ 約 500 のメルトフローを有する、上記 1 に記載の方法。 20
- 14．前記重合媒体に界面活性剤を備える工程をさらに包含する、上記 1 に記載の方法。
- 15．前記重合媒体にフルオロ界面活性剤を備える工程をさらに包含する、上記 1 に記載の方法。
- 16．前記重合媒体にフルオロエーテル界面活性剤を備える工程をさらに包含する、上記 1 に記載の方法。
- 17．前記フルオロ界面活性剤が、式：
 $[R^1-O_n-L-A^-]Y^+$
 を有し、式中：
 R^1 は、エーテル結合を含み得る、直鎖または分岐の部分的または完全にフッ素化された脂肪族基であり；
 n は、0 または 1 であり；
 L は、フッ素化されていないか、部分的にフッ素化されているか、または完全にフッ素化されていてよく、エーテル結合を含み得る、直鎖または分岐のアルキレン基であり；
 A^- は、カルボキシラート、スルホナート、スルホンアミドアニオン、およびホスホナートからなる群から選択されるアニオン性基であり；そして
 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り；
 但し、 R^1-O_n-L の鎖長は 6 原子以下である、
 上記 16 に記載の方法。 30
- 18． n が 1 である、上記 17 に記載の方法。 40
- 19． R^1 が、 $CF_3CF_2CF_2-$ であり；
 L が、 $-CF(CF_3)-$ であり；そして
 A^- が、カルボキシラートであり；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、8 個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のフルオロ界面活性剤を、前記水性重合媒体中の水の重量に基づき約 300 ppm 未満含有する、上記 1 に記載の方法。
- 21．前記重合工程が、生成されるフルオロポリマーの総質量に基づき約 13 質量% 未満の非分散フルオロポリマーを生成する、上記 1 に記載の方法。 50

22．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、ペル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。

23．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、約1質量%以下のモノマー含有量を有するポリテトラフルオロエチレンまたは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。

10

24．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と約2～40質量%の少なくとも1つの他のモノマーと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。

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、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。

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、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。

27．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前記フルオロカーボンエラストマーの総質量に基づき25～70質量%含む、上記26に記載の方法。

20

28．前記水性重合媒体に前記分散フッ素化イオノマー微粒子を備える工程が、前記フッ素化イオノマーの濃縮水性分散液または分散可能な粉末を前記水性重合媒体に加えることにより行われる、上記1に記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 ケネス・ウェイン・レフュー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 4 8 . ケネットスクエア・ヒッコリードライブ 2 9 5
- (72)発明者 ラルフ・バーチャード・ロイド
アメリカ合衆国ノースカロライナ州 2 8 3 1 1 . ファイエットビル・ロクビュードライブ 6 1 2 4
- (72)発明者 チャールズ・ジョウゼフ・ノエルケ
アメリカ合衆国ノースカロライナ州 2 8 3 7 4 . パインハースト・エルクトンドライブ 1 4 . マイ
ヤーファームドライブ 2 0 0

審査官 山村 周平

- (56)参考文献 特表 2 0 0 8 - 5 4 5 8 7 3 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 1 3 3 0 3 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 3 2 9 4 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 9 7 3 5 (WO , A 1)
特表 2 0 1 2 - 5 1 3 5 3 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 2 1 4 / 0 0 - 2 1 4 / 2 8
C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0