

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5703233号  
(P5703233)

(45) 発行日 平成27年4月15日 (2015. 4. 15)

(24) 登録日 平成27年2月27日 (2015. 2. 27)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 L 27/12 (2006. 01)</b>	C O 8 L 27/12
<b>C O 8 L 27/22 (2006. 01)</b>	C O 8 L 27/22
<b>C O 8 F 2/44 (2006. 01)</b>	C O 8 F 2/44 C

請求項の数 1 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-543670 (P2011-543670)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成21年12月23日 (2009. 12. 23)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2012-513534 (P2012-513534A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成24年6月14日 (2012. 6. 14)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/069370		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02010/075496		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成22年7月1日 (2010. 7. 1)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成24年12月14日 (2012. 12. 14)		7
(31) 優先権主張番号	61/140, 118	(74) 代理人	100127926
(32) 優先日	平成20年12月23日 (2008. 12. 23)		弁理士 結田 純次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 その場生成されるフッ素化イオノマーの分散した微粒子を使用する水性重合によって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】

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、該重合が固体のフッ素化イオノマーの分散した微粒子をもたらす工程であって、前記フッ素化イオノマーが5/3以下のイオン交換比を有する工程；

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ルオロポリマーの粒子の水性分散液を形成する工程；

を含むフルオロポリマー粒子の水性分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水性重合媒体中でのフッ素化モノマーの分散重合法ならびにそれによって製造されるフルオロポリマー粒子および水性分散系に関する。

## 【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有する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含む。パラフィンワックスが、幾つかの重合、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反応器に用いられる。フリーラジカル開始剤溶液が用いられ、重合が進行するにつれて、追加のフッ素化モノマーが圧力を維持するために加えられる。連鎖移動剤が、溶融粘度を制御するために、幾つかのポリマー、例えば、溶融加工可能なTFEコポリマーの重合に用いられる。数時間後に、供給が停止され、反応器はガス抜きされ、窒素でパージされ、容器中の生の分散系は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での使用のために、ポリマー分散系は典型的には、コーティングとして使用される安定化された分散系を生成する分散系濃縮操作に移される。ある種の銘柄のPTFE分散系が微細粉末の生成のために製造される。この使用のために、ポリマー分散系は凝固させられ、水性媒体は除去され、PTFEは微細粉末を生成するために乾燥される。成形樹脂用の溶融加工可能なフルオロポリマーの分散系はまた凝固させられ、凝固したポリマーは乾燥され、次に、その後の溶融加工操作での使用のためのフレーク、チップまたはペレットなどの便利な形態へ加工される。

【0004】

Punder sonに付与された特許文献1に記載されているように、分散重合は2つの一般に区別できる段階を含む。反応の初期は、所与の数の重合部位または核が確立される核生成段階である。その後、新たな粒子の形成がほとんどまたは全くなしに、確立された粒子上でのフッ素化モノマーの重合が起こる成長段階が起こる。高固形分フルオロポリマー分散系の成功裡の生成は一般に、フルオロ界面活性剤の存在を必要とする。

【0005】

重合に使用されるフルオロ界面活性剤は通常、陰イオン性、非テロゲン性、水溶性であり、反応条件に安定である。最も広く使用されるフルオロ界面活性剤は、Berryに付与された特許文献2に開示されているようなパーフルオロアルカンカルボン酸および塩、特に、しばしばC8と言われる、パーフルオロオクタン酸および塩、ならびに、しばしばC9と言われる、パーフルオロノナン酸および塩である。パーフルオロオクタン酸および塩に関する最近の環境懸念のために、フルオロポリマー重合法でのパーフルオロアルカンカルボン酸およびそれらの塩を低減するまたは排除することに関心が集まっている。

【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系の製造方法が開始剤の存在下に水性重合媒体中でイオン基を有する少なくとも1つのフッ素化モノマーを第1重合ステップで重合させる工程であって、フッ素化イオノマーの分散した微粒子を提供する重合工程と、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水性重合媒体中で少なくとも1つのフッ素化モノマーを第2重合ステップで重合させてフルオロポリマー粒子の水性分散系を形成する工程とによって効果的に実施されるという発見をベースとしている。

【0008】

本発明の好ましい形態では、第2重合ステップでの水性重合媒体中に存在するフッ素化イオノマーの分散した微粒子の量は、水性分散系中に生成されたフルオロポリマー固形分の約15重量%未満を占める。本発明の別の好ましい形態では、フッ素化イオノマーの分散した微粒子は、約2nm～約100nmの重量平均粒径を有する。フッ素化イオノマーは好ましくは、約3～約53のイオン交換比を有する。本発明の好ましい実施形態では、フッ素化イオノマーは高度にフッ素化されており、より好ましくは、過フッ素化されている。

【0009】

本発明の好ましい形態では、本方法は、界面活性剤を重合媒体中に提供する工程をさらに含む。好ましくは、界面活性剤は、フルオロ界面活性剤、より好ましくは、フルオロエーテル界面活性剤を含む。

【発明を実施するための形態】

【0010】

フッ素化イオノマー

フッ素化イオノマーの微粒子は、本発明に従って第1重合ステッププロセスで重合される。「フッ素化イオノマー」は、約53以下のイオン交換比を提供するのに十分なイオン基を有するフルオロポリマーを意味する。本出願では、「イオン交換比」または「IXR」は、イオン基に対するポリマー主鎖中の炭素原子の数と定義される。加水分解するとイオン性になる-SO<sub>2</sub>Fなどの前駆体基は、IXRを測定する目的のためにイオンとして扱われない。本発明の方法に用いられるフッ素化イオノマーは好ましくは、約3～約53のイオン交換比を有する。より好ましくは、IXRは約3～約43、さらにより好ましくは約3～約33、一層より好ましくは約8～約33、最も好ましくは8～約23である。好ましい実施形態では、フッ素化イオノマーは高度にフッ素化されている。アイオノマーに関連して「高度にフッ素化」は、ポリマー中の炭素原子に結合した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、アイオノマーは過フッ素化されている。

【0011】

フッ素化イオノマーでは、イオン基は典型的には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、イオン基を担持した繰り返し側鎖が結合されたポリマー主鎖を含む。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pKaを有するイオン基を含む。ポリマーのイオン基は好ましくは、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。用語「スルホネート、カルボキシレート、ホスホネートおよびホスフェート」は、それぞれの塩または塩を形成することができるそれぞれの酸のどちらかを意味することを意図される。好ましくは、塩が用いられるとき、塩はアルカリ金属またはアンモニウム塩である。好ましいイオン基はスルホネート基である。本発明の方法に使用される好ましいフッ素化イオノマーでのスルホネート基は、室温で10重量%固形分を有する水性分散系形態でのフッ素化イオノマーに関して測定されるように約1.9のpKaを有する。

【0012】

分散したフッ素化イオノマー微粒子をその場重合させることができるという条件で、イオン基を含有する、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含む、様々な公知のフッ素化イオノマーを使用することができる。可能なポリマーには、ホモポリマーまたは2つ以上のモノマーのコポリマーが含まれる。コポリマーは、非官能性モノマーであり、かつ、ポリマー主鎖のための炭素原子を提供する1つのモノマーから典型的には形成される。第2モノマーは、ポリマー主鎖のための炭素原子を提供するおよびまたイオン基、例えば、スルホネート官能基を持っている側鎖に関与する、の両方である。例えば、第1フッ素化ビニルモノマーとスルホネート官能基を有する第2フッ素化ビニルモノマーとのコポリマーを使用することができる。可能な第1モノマーには、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、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物が含まれる。可能な第2モノマーには、ポリマー中に所望の側鎖を提供することができるイオン基を持った様々なフッ素化ビニルエーテルが含まれる。第1モノマーもまた側鎖を有してもよい。必要ならば追加のモノマーをまたこれらのポリマーへ組み込むことができる。

【0013】

本発明での使用のための好ましいアイオノマーのクラスは、高度にフッ素化された、最

10

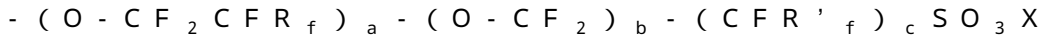
20

30

40

50

も好ましくは過フッ素化された炭素主鎖を含み、そして側鎖は式



(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過フッ素化アルキル基から選択され、 $a = 0 \sim 2$ 、 $b = 0 \sim 1$ 、 $c = 0 \sim 6$  であり、X は、H、Li、Na、K または  $NH_4$  である)

で表される。好ましいアイオノマーには、例えば、米国特許第 3,282,875 号明細書に、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含まれる。好ましいアイオノマーはパーフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖は、式  $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3X$  (式中、X は、上に定義された通りである) で表される。このタイプのアイオノマーは、  
 10  
 米国特許第 3,282,875 号明細書に開示されている。かかるアイオノマーは、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、 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3X$ 、パーフルオロ (3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホネート (PDMS)) との共重合によって製造することができる。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タイプの好ましいアイオノマーは、側鎖  $-O-CF_2CF_2SO_3X$  (式中、X は、上に定義された通りである) を有する。このアイオノマーは、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  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_3X$ 、パーフルオロ (3-オキサ-4-ペンテンスルホネート) (POPS) との共重合によって製造することができる。  
 20

#### 【0014】

このタイプのアイオノマーについては、ポリマーのカチオン交換能力は多くの場合当量 (EW) の観点から表される。本出願の目的のためには、当量 (EW) は、1 当量の NaOH を中和するために必要とされる酸形態のアイオノマーの重量であると定義される。アイオノマーがパーフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖が  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$  (またはその塩) であるスルホネートアイオノマーの場合には、約 8 ~ 約 23 の IXR に相当する当量範囲は、約 750 EW ~ 約 1500 EW である。このアイオノマーについての IXR は、次式： $50XR + 344 = EW$  を用いて当量と関連付けることができる。一般に同じ IXR 範囲が米国特許第 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ネートアイオノマー、例えば、側鎖  $-O-CF_2CF_2SO_3H$  (またはその塩) を有するアイオノマーについて用いられるが、当量は、イオン基を含有するモノマー単位のより低い分子量のために幾分より低い。約 8 ~ 約 23 の好ましい IXR 範囲については、相当する当量範囲は約 575 EW ~ 約 1325 EW である。このポリマーについての IXR は、次式： $50IXR + 178 = EW$  を用いて当量と関連付けることができる。  
 30

#### 【0015】

第 1 重合ステップで製造されるフッ素化イオノマー微粒子の分子量は一般に、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ルアルカリプロセスにおよび燃料電池に使用されるイオン交換ポリマー膜に使用される樹脂と同じ範囲にあることができる。かかるフッ素化イオノマー樹脂は、室温で固体のフッ素化イオノマー微粒子を好ましくは提供する分子量を有する。フッ素化イオン交換ポリマーの熱可塑性形態では、  
 40  
 メルトフローレートは好ましくは 1 ~ 約 500、より好ましくは約 5 ~ 約 50、最も好ましくは約 10 ~ 約 35 g / 10 分の範囲にある。

#### 【0016】

本発明の方法の第 1 重合ステップで製造される分散系のフッ素化イオノマー微粒子は好ましくは、約 2 nm ~ 約 100 nm の重量平均粒径を有する。より好ましくは、かかる微粒子は、約 2 ~ 約 50 nm、さらにより好ましくは約 2 ~ 約 30、一層より好ましくは約 2 ~ 約 10 nm の重量平均粒径を有する。

#### 【0017】

本発明に従って使用されるフッ素化イオノマー微粒子の液体分散系での重量平均粒径は

10

20

30

40

50

、試験方法で下に記載されるような動的光散乱（DLS）技法によって測定することができる。

#### 【0018】

本発明に従った使用のために望ましい特性を有するその場分散したフッ素化イオノマー微粒子を製造するための第1重合ステップに関する追加の詳細は、下の方法の説明で提供される。

#### 【0019】

##### フルオロポリマー

「フルオロポリマー」は、少なくとも1つのフッ素化モノマーから重合されたポリマーであって、無視できるイオン基、または約53より大きいイオン交換比を提供する限定された数のイオン基を有する、すなわち、非イオン性フルオロポリマーであるポリマーを意味する。加水分解するとイオン性になる $-SO_2F$ などの前駆体基は、I X Rを測定するという目的のためにはイオン基と扱われない。好ましいフルオロポリマーは、イオン基を全く持たないか、または約100より大きいイオン交換比を与える限定された数のイオン基を有する。本発明の方法で使用されるフッ素化モノマーは、好ましくは独立して、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、パー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（VF<sub>2</sub>）、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール（PDD）、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン（PMD）、パーフルオロ（アリルビニルエーテル）およびパーフルオロ（ブチルビニルエーテル）からなる群から選択される。好ましいパーフルオロアルキルエチレンモノマーは、パー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には、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、およびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）などのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）モノマー（PAVE）が含まれる。エチレンおよびプロピレンなどの非フッ素化オレフィン系モノマーを、フッ素化モノマーと共重合させることができる。

#### 【0020】

フルオロビニルエーテルにはまた、官能性をフルオロポリマーへ導入するために有用なものが含まれる。本発明の一実施形態では、フルオロビニルエーテルモノマーは、イオン基の前駆体である官能基を導入する重合に用いられる。これらには、 $CF_2 = CF - (O - CF_2 - CF - R_f)_a - O - CF_2 - CF - R'_f - SO_2F$ （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過フッ素化アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または2である）が含まれる。このタイプのポリマーは、米国特許第3,282,875号明細書（ $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF - (CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - SO_2F$ ）、パーフルオロ（3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド）に、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（ $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - SO_2F$ ）に開示されている。別の例は、米国特許第4,552,631号明細書に開示されている、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - CO_2CH_3$ 、パーフルオロ（4,7-ジオキサ-5-メチル-8-ノネンカルボン酸）のメチルエステルである。かかる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って加水分解されてイオン基を形成することができる。非加水分解ポリマーは本発明に従った重合の目的のためにはおよびクレームの範囲内ではフルオロポリマーと考えられることが意図されるが、重合後にかかるポリマーは、加水分解時にかかるイオン基が約53以下のI X Rを提供するのに十分な量で存在する場合にはフッ素化イオノマーになるかもしれない。ニトリル、シアネート、カルバメート、およびリン酸の官能性を持った他のフルオロビニルエーテルは、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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

本発明は、変性 P T F E を含むポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) 粒子の分散系を製造するときに特に有用である。P T F E および変性 P T F E は典型的には、少なくとも約  $1 \times 10^8$  Pa · s の熔融クリープ粘度を有し、かかる高い熔融粘度では、ポリマーは融解状態で有意に流れず、それ故熔融加工可能なポリマーではない。ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) は、いかなる有意のコモノマーも存在せずにそれ自体重合したテトラフルオロエチレンを意味する。変性 P T F E は、T F E と、得られたポリマーの融点が P T F E のそれより下に実質的に低下しないような低濃度のコモノマーとのコポリマーを意味する。かかるコモノマーの濃度は好ましくは 1 重量%未満、より好ましくは 0 . 5 重量%未満である。少なくとも約 0 . 0 5 重量%の最小量が好ましくは使用されて顕著な効果を有する。変性 P T F E は、パーフルオロオレフィン、とりわけヘキサフルオロプロピレン ( H F P ) または、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) ( P E V E ) およびパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) ( P P V E ) が好ましい、アルキル基が 1 ~ 5 個の炭素原子を含有する、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) ( P A V E ) などの、ベーキング (融解) 中にフィルム形成能力を向上させる少量のコモノマー変性剤を含有する。クロロトリフルオロエチレン ( C T F E )、パーフルオロブチルエチレン ( P F B E )、または分子中に嵩高い側基を導入する他のモノマーがまた含まれる。

10

## 【 0 0 2 2 】

本発明は、熔融加工可能なフルオロポリマー粒子の分散系を製造するときに特に有用である。熔融加工可能なとは、ポリマーが押出機および射出成形機などの従来型加工装置を用いて融解状態で加工できる (すなわち、それらの意図される目的のために有用であるのに十分な強度および靱性を示すフィルム、繊維、およびチューブなどの造形品へ溶融体から二次加工できる) ことを意味する。かかる熔融加工可能なフルオロポリマーの例には、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのホモポリマーまたはテトラフルオロエチレン ( T F E ) と、コポリマーの融点を T F E ホモポリマー、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) のそれより実質的に下に、例えば、約 3 1 5 以下の熔融温度に下げるのに十分な量で通常ポリマー中に存在する少なくとも 1 つのフッ素化共重合性モノマー (コモノマー) とのコポリマーが挙げられる。

20

## 【 0 0 2 3 】

熔融加工可能な T F E コポリマーは典型的には、具体的なコポリマーにとって標準である温度で A S T M D - 1 2 3 8 に従って測定されるように約 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分のメルトフローレイト ( M F R ) を有するコポリマーを提供するために、コポリマー中へある量のコモノマーを組み込んでいる。好ましくは、熔融粘度は、米国特許第 4 , 3 8 0 , 6 1 8 号明細書に記載されているように修正された A S T M D - 1 2 3 8 の方法によって 3 7 2 で測定される、少なくとも約  $10^2$  Pa · s、より好ましくは、約  $10^2$  Pa · s ~ 約  $10^6$  Pa · s、最も好ましくは約  $10^3$  ~ 約  $10^5$  Pa · s の範囲であろう。追加の熔融加工可能な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、とりわけ E T F E、E C T F E および P C T F E である。

30

## 【 0 0 2 4 】

本発明の実施で形成される好ましい熔融加工可能なコポリマーは、少なくとも約 6 0 ~ 9 8 重量%のトリフルオロエチレン単位および約 2 ~ 4 0 重量%の少なくとも 1 つの他のモノマーを含む。T F E との好ましいコモノマーは、ヘキサフルオロプロピレン ( H F P ) などの、3 ~ 8 個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、および / または線状もしくは分岐アルキル基が 1 ~ 5 個の炭素原子を含有するパーフルオロ (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、2、3 または 4 個の炭素原子を含有するものであり、コポリマーは幾つかの P A V E モノマーを使用して製造することができる。好ましい T F E コポリマーには、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)、P A V E が P E V E および / または P P V E である T F E / H F P / P A V E、M F A ( P A V E のアルキル基が少なく

40

50

とも2個の炭素原子を有するTFE/PMVE/PAVE)ならびにTHV(TFE/HFP/VF2)が含まれる。

#### 【0025】

さらなる有用なポリマーは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)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(PVF)およびフッ化ビニルのコポリマーのフィルム形成性ポリマーである。

#### 【0026】

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系を製造するときにもまた有用である。これらのエラストマーは典型的には、25より下のガラス転移温度を有し、結晶性をほとんどまたは全く示さない、すなわち、それらは室温で非晶性である。本発明の一実施形態では、本方法によって製造されるフルオロカーボンエラストマーコポリマーは、フルオロカーボンエラストマーの総重量を基準として、25~70重量%の、フッ化ビニリデン(VF2)もしく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ってもよい第1フッ素化モノマーの共重合単位を含有する。フルオロカーボンエラストマー中の残りの単位は、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、第1モノマーとは異なる、1つ以上の追加の共重合モノマーからなる。本発明の方法によって製造されたフルオロカーボンエラストマーはまた、任意選択的に、1つ以上の硬化部位モノマーを含んでもよい。存在するとき、共重合した硬化部位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を基準として、0.05~7重量%のレベルである。好適な硬化部位モノマーの例には、i)臭素-、ヨウ素-、または塩素-含有フッ素化オレフィンまたはフッ素化ビニルエーテル；ii)ニトリル基含有フッ素化オレフィンまたはフッ素化ビニルエーテル；iii)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ix)非共役ジエンが挙げられる。

#### 【0027】

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には、TFE/PMVE、TFE/PMVE/E、TFE/PおよびTFE/P/VF2が含まれる。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には、VF2/HFP、VF2/HFP/TFE、およびVF2/PMVE/TFEが含まれる。これらのエラストマーコポリマーのいずれかも、硬化部位モノマーの単位をさらに含んでもよい。

#### 【0028】

界面活性剤

フッ素化イオノマー微粒子の分散系に加えて、フルオロポリマーの粒子の水性分散系を形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んでもよい。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含む大グループの好適な界面活性剤から選択することができる。好適な炭化水素界面活性剤は、Arakiらに付与された米国特許第5,925,705号明細書；ならびに津田らに付与される特開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らに付与された米国特許第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。

#### 【0029】

重合剤の成分であってもよいフルオロ界面活性剤の例は、パーフルオロオクタン酸アンモニウムおよびパーフルオロノナン酸アンモニウムなどの(Berry、米国特許第2,559,752号明細書を参照されたい)、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として、好ましくは6~20個の炭素原子、好ましくは6~12個の炭素原子を有する好ましくはパーフルオロアルキルカルボン酸およびそれらの塩として、Morganらに付与された米国特許第6,395,848号明細書に記載されている。パーフルオロアルキルスルホン酸および塩がまた使用されてもよい。本発明の好ましい実施形態では、パーフルオロアルキルエタンスルホン酸およびそれらの塩、好ましくは式F-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>M(式中、nは2~8であり、Mは、Kha

n & Morgan、米国特許第4,380,618号明細書に記載されているように1の原子価を有するカチオンである)の化合物または化合物の混合物が用いられる。より好ましくは、かかるパーフルオロアルキルエタンスルホン酸界面活性剤は、式 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-SO_3M$ (式中、Mは、Baker & Zipfel、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に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、上式のMは $NH_4^+$ である。

#### 【0030】

かかるフルオロ界面活性剤の追加の例には、パーフルオロアルコキシのパーフルオロアルキル成分が4~12個の炭素原子、好ましくは7~12個の炭素原子を有するパーフルオロアルコキシベンゼンスルホン酸およびそれらの塩が挙げられる(Morgan、米国特許第4,621,116号明細書に記載されているような)。かかる界面活性剤の追加の例にはまた、内部メチレン基を有する、および式 $R_f-(CH_2)_m-R'_f-COOM$ (式中、mは1~3であり、 $R_f$ は、3~8個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 $R'_f$ は、1~4個の炭素原子を含有する線状もしくは分岐のパーフルオロアルキレンであり、Mは、 $NH_4$ 、Li、Na、K、またはHである)を有する部分フッ素化界面活性剤が挙げられる(Feiringら、米国特許第5,763,552号明細書に記載されているような)。

#### 【0031】

好適なフルオロエーテル界面活性剤の例は、Garrisonに付与された米国特許第3,271,341号明細書;Hintzerらに付与され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;Maruyaraに付与される米国特許出願公開第2005/0090613号明細書およびMoritaらに付与される同第2006/0281946号明細書;Higuchiらに付与されるPCT特許公開国際公開第2007/046345号パンフレット、Funakiらに付与される同第2007/046377号パンフレット、Hoshikawaraに付与される同第2007/046482号パンフレット、およびMatsuoakaらに付与される同第2007/049517号パンフレットに記載されている。

#### 【0032】

本発明の好ましい実施形態に従って、水性媒体は、水性媒体中の水の重量を基準として、約300ppm未満の8個以上の炭素原子を有するパー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む。8個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカン酸または塩フルオロ界面活性剤には、例えば8~14個の炭素原子を有するかかる界面活性剤、例えば、パーフルオロオクタン酸および塩ならびにパーフルオロノナン酸および塩が含まれる。より好ましくは、水性媒体は、約100ppm未満、より好ましくは50ppm未満の8個以上の炭素原子を有するパー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む。本発明の好ましい実施形態では、水性媒体は、8個以上の炭素原子を有するパー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実質的に含まない。8個以上の炭素原子を有するパー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実質的に含まないとは、水性媒体が約10ppm以下のかかるフルオロ界面活性剤を含有することを意味する。

#### 【0033】

好ましい実施形態では水性重合媒体は、式:



(式中、

$R^1$ は、エーテル結合を含有してもよい、線状もしくは分岐の部分もしく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、非フッ化、部分フッ素化もしくは完全フッ素化であってもよく、そしてエーテ

10

20

30

40

50



ル結合を含有してもよい、線状もしく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）

を有する短鎖フルオロ界面活性剤を含有する。

#### 【0034】

本出願で用いられるような「鎖長」は、本発明の方法に用いられるフルオロ界面活性剤の疎水性テール中の最長の線状鎖における原子の数を意味する。鎖長は、界面活性剤の疎水性テールの鎖における炭素に加えて酸素原子などの原子を含むが、最長線状鎖からの分岐を含まないまたはアニオン基の原子を含まない、例えば、カルボキシレート中の炭素を含まない。本出願で用いられるような「短鎖」は、6 以下の鎖長を意味する。「長鎖」は、6 超の鎖長、例えば、7 ~ 14 の原子の鎖長を有するフルオロ界面活性剤を意味する。

#### 【0035】

好ましくは、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 3 ~ 6 原子である。本発明の好ましい一形態に従って、 $R^1 - O_n - L -$  の鎖長は 4 ~ 6 原子である。本発明の別の好ましい形態に従って、 $R^1 - O_n - L -$  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。

#### 【0036】

好ましいクラスのフルオロ界面活性剤は、短鎖、すなわち、上記の式 (I) 中で  $n$  が 1 である、フルオロエーテル酸または塩である。本発明に従って好ましいフルオロエーテル酸または塩は、式 (I) (式中、

$R^1$  が、エーテル結合を含有してもよい 1 ~ 3 個の炭素原子を有する線状もしくは分岐の部分もしくは完全フッ素化アルキル基であり、

$L$  が、 $-CX(R^2)-$  (式中、 $R^2$  はフッ素またはパー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  $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4-$  (式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、および  $Z^4$  は独立して、水素またはフッ素から選択される) から選択されるアルキレン基である)

に従ったフルオロ界面活性剤である。

#### 【0037】

このタイプのフルオロエーテル酸および塩は公知である。 $L$  が  $-CX(R^2)-$  (式中、 $R^2$  はフッ素またはパー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とき、この化合物は、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 製造での使用について Fritz および Selman に付与された米国特許第 3,291,843 号明細書に開示されているように、例えば、アルカン酸フルオリドをヘキサフルオロプロピレンオキシドと反応させることによって製造されるパーフルオロ-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って製造することができる。 $L$  が  $-CZ_2CZ_2-$  (式中、 $Z$  は独立して、水素またはフッ素から選択される) であるとき、かかる化合物の製造ルートは米国特許第 2,713,593 号明細書 (Brice ら) に概して記載されており、この特許ではフルオロ (アルコキシプロピオン) 酸および誘導体は電気化学的フッ素化によって相当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有用な収率で得られている。完全フッ素化および部分フッ素化生成物は、例えば分別蒸留によって分離することができる。合成についての有用な教示はまた、部分フッ素化プロキシプロピオン酸フルオリドについての欧州特許第 EP 0 148 482 B1 号明細書 (Ohsaka ら) に見いだすことができ、この酸フルオリドは、それを電解フッ素化することによってさらにフッ素化または過フッ素化されてもよく、それは次に容易に酸または塩に変換される。

#### 【0038】

本発明の別の好ましい形態に従って、式 (I) 中の  $L$  は、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、および  $-CF_2CHF-$  から選択されるア

10

20

30

40

50

ルキレン基である。

【 0 0 3 9 】

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有する場合にはジエーテルであってもよい。かかる化合物は、例えば、国際公開第 0 1 / 4 6 1 1 6 A 1 号パンフレット ( H i n t z e r ら ) での教示によって製造される。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有しないフルオロモノエーテルである。

【 0 0 4 0 】

本発明の別の好ましい形態に従って、式 ( I ) 中の  $R^1$  は、2 ~ 3 個の炭素原子を有する線状の部分もしくは完全フッ素化アルキル基である。好ましくは、 $R^1$  は完全フッ素化

10

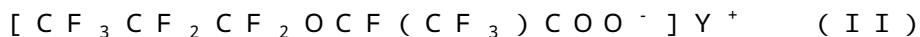
【 0 0 4 1 】

本発明の別の好ましい形態に従って、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連して「高度にフッ素化」は、フルオロ界面活性剤中の炭素原子に結合した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した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った使用のために好ましい。

【 0 0 4 2 】

本発明の好ましい一実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式：

20



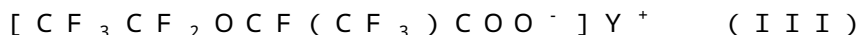
(式中、 $Y^+$  は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

の化合物である。この化合物は、 $R^1$  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； $Y^+$  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式 ( I ) で表される。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 号明細書に従って製造されたパーフルオロ - 2 - プロボキシプロピオニルフルオリド中間体から、またはヘキサフルオロプロピレンオキシドの二量化および、酸の場合には生じた酸フルオリドのカルボン酸への引き続き加水分解によってそして、塩の場合には、所望の塩を生成するための適切な塩基との同時またはその後の反応によって得ることができる。ヘキサフルオロプロピレンオキシドの二量化手順は、英国特許第 1 , 2 9 2 , 2 6 8 号明細書に開示されている。

30

【 0 0 4 3 】

本発明の別の好ましい実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式：



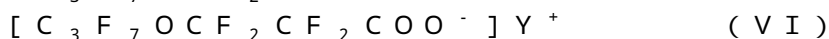
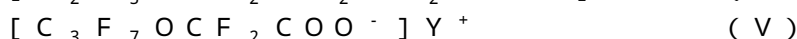
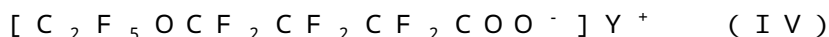
(式中、 $Y^+$  は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである)

の化合物である。この式の化合物は、米国特許第 3 , 2 9 1 , 8 4 3 号明細書に従って製造されたパーフルオロ - 2 - エトキシプロピオニルフルオリド中間体および酸の場合には生じた酸フルオリドのカルボン酸へのその後の加水分解からそして、塩の場合には、所望の塩を生成するための適切な塩基との同時またはその後の反応によって得ることができる。

40

【 0 0 4 4 】

本発明の他の実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は式：



(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)

の化合物である。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 ( H i n t z e r ら ) に記載されている手順によって製造することができる。

50

## 【0045】

本発明の別の実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は、 $n$ が0であり； $R^1$ および $L$ が合計して4～6個の炭素を有するパーフルオロアルキル基を含み； $A^-$ がスルホネートおよびスルホンアミドアニオンである式（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では、 $A^-$ はスルホンアミドアニオン、下の式（VII）：

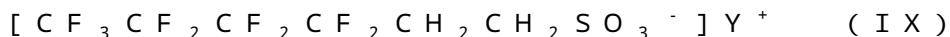


（式中、 $Y^+$ は、水素、アンモニウム、またはアルカリ金属カチオンである）

のスルホンアミド化合物である。アンモニウム塩としてのこの式の界面活性剤は、商標NOVEC™ 4200で3Mから商業的に入手可能である。

## 【0046】

本発明の別の実施形態に従って、フルオロ界面活性剤は、式：



（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）

の化合物である。

## 【0047】

本明細書で以下の方法の説明でより詳細に議論されるように、界面活性剤は、フッ素化イオノマーの分散した微粒子を提供する重合の第1ステップには典型的には必要とされない。しかしながら、界面活性剤が第1重合ステップに関連して使用される場合、それは、重合の第1ステップの前に、その間におよび/またはその後に水性重合媒体に加えることができる。本発明の好ましい実施形態では、界面活性剤は第2重合ステップ中に存在する。1つの好ましい実施形態では、界面活性剤は塩形態で供給される。界面活性剤が相当する酸として供給される場合、塩への転換は、界面活性剤を水性重合媒体に加える前に、酸を塩形態に実質的に完全に変換するのに十分な量で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酸の溶液に加えることによって成し遂げることができる。あるいはまた、酸形態で供給される界面活性剤を水性重合媒体に加え、その後塩形態に変換することができる。

## 【0048】

開始剤

本発明に従った重合は、重合の条件下にラジカルを発生させることができるフリーラジカル開始剤を用いる。当該技術分野でよく知られているように、本発明に従って使用するための開始剤は、フルオロポリマーのタイプおよび得られるべき所望の特性、例えば、末端基タイプ、分子量などに基づいて選択される。熔融加工可能なTFEコポリマーなどの特定のフルオロポリマーには、ポリマーにアニオン性末端基を生成する無機過酸の水溶性塩が用いられる。このタイプの好ましい開始剤、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は、重合の温度で比較的長い半減期を有する。過硫酸塩開始剤の半減期を短くするために、鉄などの金属触媒塩ありまたはなしで、亜硫酸水素アンモニウムまたはメタ亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を使用することができる。好ましい過硫酸塩開始剤は、実質的に金属イオンを含まず、最も好ましくはアンモニウム塩である。

## 【0049】

分散系最終用途向けのPTFEまたは変性PTFE分散系の製造のために、コハク酸などの少量の短鎖ジカルボン酸またはジコハク酸ペルオキシド(DSP)などのコハク酸を生成する開始剤が好ましくはまた、過硫酸塩などの比較的長い半減期の開始剤に加えて添加される。かかる短鎖ジカルボン酸は、非分散のポリマー（凝塊）を低減するのに典型的には有益である。微細粉末の製造用のPTFE分散系の製造のためには、過マンガン酸カリウム/シュウ酸などの酸化還元開始剤系が多くの場合使用される。

## 【0050】

本発明の方法の第1および第2重合工程の両方において、開始剤は、所望の反応速度で重合反応を開始させ、維持するのに十分な量で水性重合媒体に加えられる。開始剤の少なくとも一部は好ましくは各重合工程の開始時に加えられる。重合の全体にわたって連続的

10

20

30

40

50

に添加、または重合中の所定時に数回に分けてもしくは間隔をあけての添加を含む添加の様々なモードが用いられてもよい。操作の特に好ましいモードは、開始剤が反応器に予め装入され、重合が進行するにつれて追加の開始剤が反応器へ連続的に供給されることである。好ましくは、重合の経過中に用いら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、水性媒体の重量を基準として約25ppm～約250ppmである。他のタイプの開始剤、例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸開始剤を、当該技術分野で知られているような量でおよび手順に従って用いることができる。

#### 【0051】

##### 連鎖移動剤

連鎖移動剤が、熔融粘度を制御する目的で分子量を低下させるために、あるタイプのポリマーの重合のために、たとえば熔融加工可能なTFEコポリマーのために、本発明に従った方法に使用されてもよい。使用される場合、連鎖移動剤は、本方法の第2重合ステップに主として使用される。この目的のために有用な連鎖移動剤は、フッ素化モノマーの重合での使用についてよく知られている。好ましい連鎖移動剤には、水素、1～20個の炭素原子、より好ましくは1～8個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、ハロカーボン、ハイドロハロカーボンまたはアルコールが含まれる。かかる連鎖移動剤の代表的な好ましい例は、エタンなどのアルカン、クロロホルム、1,4-ジヨードパーフルオロブタンおよびメタノールである。

#### 【0052】

連鎖移動剤の量および添加のモードは、特定の連鎖移動剤の活性におよびポリマー生成物の所望の分子量に依存する。重合の開始前の単一添加、重合の全体にわたる連続的な添加、または重合中の予定時に数回に分けてもしくは間隔をあけての添加を含む添加の様々なモードが用いられてもよい。重合反応器に供給される連鎖移動剤の量は、生じるフルオロポリマーの重量を基準として好ましくは約0.005～約5重量%、より好ましくは約0.01～約2重量%である。

#### 【0053】

##### 方法

重合法の第1ステップ、フッ素化イオノマー微粒子のその場形成は、フルオロポリマーの分散重合での使用のために知られているタイプの加圧反応器でのバッチプロセスとして実施することができる。本発明の方法の第1ステップを実施するための好適な垂直または水平反応器は、水性媒体が望ましい反応速度とイオン基を持ったコモノマーの様な組み込みとのためにTFEなどの気相モノマーの十分な接触を提供するための攪拌機を備えている。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って反応温度が便利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含む。

#### 【0054】

典型的な方法では、反応器はまず、重合媒体の脱イオンおよび脱気水を装入され、使用される場合、用いられるべき界面活性剤の幾らかまたは全てが加えられてもよい。界面活性剤は第1重合ステップのために加えられてもよいが、フッ素化イオノマー微粒子のイオン特性は、それが分散系に形成されるにつれて微粒子を安定化させるので、界面活性剤は典型的には必要とされない。イオン基を有するコモノマー、例えば、PDMSは、予め装入するおよび/または重合が進行するにつれて反応器に供給することができる。反応器はTFEで加圧され、過硫酸アンモニウム溶液などのフリーラジカル開始剤溶液が次に加えられる。温度が上げられ、いったん重合が始まると、追加のTFEが圧力を維持するために加えられる。第1重合ステップでの重合の開始は第1キックオフと言われ、ガス状モノマー供給圧力が実質的に、例えば、約5～10psi(約35～70kPa)降下することが観察されるポイントと定義される。コモノマーもまた、重合が進行するにつれて加えることができる。幾つかの重合については、追加のモノマー、および開始剤が重合中に加えられてもよい。連鎖移動剤は、必要ならば使用することができるが、フッ素化イオノマー微粒子のその場形成のためには典型的には必要とされない。重合の第1ステップは、生成するフッ素化イオノマー微粒子の水性分散系での所望の小さい粒度を提供するために

継続時間が一般に短い。

【 0 0 5 5 】

溶媒が第 1 重合ステップでの水性媒体中に存在する場合、それらが重合の第 1 または第 2 ステップのどちらかを妨害しないように、それらは非テロゲン性であるか、またはテロゲン性である場合、少量で使用されるべきである。好ましくは、生成するフッ素化イオノマー微粒子の水性分散系は、水性分散系が水以外の他の溶媒を全く含有しないかまたは、溶媒が存在する場合、約 1 重量 % 以下のかかる溶媒を含有するかのどちらかである液体媒体を水性分散系が含有することを意味する「水のみ」の分散系である。界面活性剤は、使用される場合、水性分散媒体が「水のみ」であるかどうかを判定する目的で溶媒とは見なされない。好ましくは、界面活性剤は用いられず、水中に存在せず、フッ素化イオノマー微粒子の分散系のみが存在する。

10

【 0 0 5 6 】

本発明の方法の幾つかの実施形態では、ある一定の数または濃度のフッ素化イオノマー粒子が第 1 重合ステップにおける分散したフッ素化イオノマー微粒子中に形成されることが望ましい。所与の反応下で、形成されるフッ素化イオノマー微粒子中の粒子の数または濃度を制御するための量の、予め装入される、イオン基を有するコモノマー、例えば、PDMOS を用いることができる。

【 0 0 5 7 】

本発明の 1 つの形態において、本方法は、第 2 重合ステップの開始前に第 1 重合ステップを一時中断する工程を含む。本方法を一時中断する工程は、第 2 ステップで形成されるフルオロポリマーが第 1 ステップからのかなりの量の残存モノマーを組み込まないように、本方法の第 1 および第 2 ステップを効果的に分離することができる。第 1 および第 2 ステップが同じ反応容器で実施されるとき、本方法を一時中断する工程は、TFE および開始剤供給の停止、攪拌の停止、および反応器のガス抜きによって実施することができる。あるいはまた、第 1 重合ステップのモノマーの幾らかが第 2 重合ステップの開始時に形成されるフルオロポリマー中へ組み込まれること、すなわち、フッ素化イオノマーからの製造されるべきフルオロポリマーへの段階的变化を提供することが望ましいかまたは許容される場合には、第 1 および第 2 重合ステップは、ステップ間で本方法を一時中断することなしに実施することができる。

20

【 0 0 5 8 】

第 1 および第 2 ステップを開始する前に本方法を一時中断する工程はまた、分散したアイオノマー微粒子が粒度、濃度、または第 2 重合ステップの制御もしくはその操作のために必要とされるもしくは有用であるかもしれない他の特性について分析されるのを可能にする。例えば、第 2 重合ステップで形成される粒子の数を制御する目的で、濃度を調節するおよび / または分散したアイオノマー微粒子の幾らかを除去することが望ましいかもしれない。

30

【 0 0 5 9 】

本発明の一実施形態では、本方法の一時中断には、第 1 重合ステップで製造されたフッ素化イオノマーの分散した微粒子を別個の容器に貯蔵することが含まれる。本発明のこの実施形態では、第 1 重合ステップが第 2 重合ステップを複数回実施するのに十分な分散したフッ素化イオノマー微粒子を製造すること、すなわち、複数のフルオロポリマー重合のために使用することができるほど十分に大きいバッチの分散したフッ素化イオノマーが製造されることが多くの場合好ましい。本発明のこの実施形態では、第 1 および第 2 ステップで製造されることになる分散系の容量にマッチする、異なるバッチサイズおよび / または異なる加圧反応器を使用することができる。

40

【 0 0 6 0 】

本方法の第 2 重合ステップは、本方法の第 1 ステップについて議論されたものと同じタイプ反応器で実施することができる。本方法が同じ反応器で実施される場合、水性重合媒体は、フッ素化イオノマー微粒子の水性分散系によって部分的にまたは完全に提供されてもよい。既に存在しない場合および本方法での使用が望ましい場合、界面活性剤が加えら

50

れてもよい。追加の脱イオンおよび脱気水が加えられてもよい。あるいはまた、反応器は、重合媒体中のフッ素化イオノマー微粒子の所望の濃度を提供するために、フッ素化イオノマー微粒子の水性分散系の以前に製造されたバッチからのフッ素化イオノマー微粒子の分散系と脱イオンおよび脱気水と（使用される場合）加えられる界面活性剤とを装入されてもよい。

#### 【0061】

それ故、本発明に関して、フッ素化イオノマーの重合と関連して用語その場合は、第1重合ステップで形成されるフッ素化イオノマーの分散した微粒子が本方法の第2重合ステップに用いられることを意味する。典型的には、第1重合ステップからの分散した微粒子からの同じ水性媒体が第2重合ステップに用いられる水性媒体の少なくとも一部を形成するであろう。しかしながら、用語その場の使用は、第1および第2重合ステップが同じ反応器で必ず実施されることを意味するようには意図されず、かつ第1および第2重合ステップ間に方法が一時中断される場合には、そうした一時中断に任意の時間制限を設けることを意図されないことは理解されるであろう。

#### 【0062】

P T F E ホモポリマーおよび変性 P T F E の製造のためには、安定剤としてのパラフィンワックスが多くの場合反応器に加えられる。P T F E ホモポリマーおよび変性 P T F E のための好適な手順は、T F E で反応器を先ず加圧する工程を含む。使用される場合、H F F P またはパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）などのコモノマーが次に加えられる。過硫酸アンモニウム溶液などのフリーラジカル開始剤溶液が次に加えられる。P T F E ホモポリマーおよび変性 P T F E のためには、ジスクシニルペルオキシドなどのコハク酸源である第2開始剤が凝塊を低減するために開始剤溶液中に存在してもよい。あるいはまた、過マンガン酸カリウム/シュウ酸などの酸化還元開始剤系が使用される。温度が上げられ、いったん重合が始まると、追加の T F E が圧力を維持するために加えられる。本方法が第2重合ステップの前に一時中断されるとき、第2重合ステップでの重合の開始は第2キックオフと言われてもよく、ガス状モノマー供給圧力が実質的に、例えば、約 5 ~ 10 p s i （約 35 ~ 70 k P a ） 降下することが観察されるポイントと定義される。本方法が第1および第2重合ステップの間で一時中断されない場合、本方法は第2キックオフを持たないであろう。コモノマーおよび/または連鎖移動剤はまた、重合が第2重合ステップで進行するにつれて加えることができる。幾つかの重合のためには、追加のモノマー、界面活性剤および/または開始剤が重合中に加えられてもよい。

#### 【0063】

バッチ分散重合は2段階で進行すると記載することができる。反応の初期は所与の数の粒子が確立される核生成段階であると言うことができる。その後、新たな粒子の形成がほとんどまたは全くなしに、支配的な動作が確立された粒子上でのモノマーの重合である成長段階が起こると言うことができる。核生成から重合の成長段階への転移は、T F E の重合では典型的には約 4 ~ 約 10 パーセント固形分でスムーズに起こる。

#### 【0064】

本発明に従うフッ素化イオノマーの使用は一般に、重合プロセスのための十分な核生成を提供し、追加の核形成剤は必要とされない。効果的な核生成の能力がある界面活性剤が必要ならば使用されてもよいが、使用される場合に、安定化界面活性剤が追加の核生成を提供することは必要ではない。本発明の一実施形態に従って、重合媒体中へ導入される微粒子中の分散したフッ素化イオノマー粒子の数は好ましくは、本方法の第2ステップ中に形成される粒子の数を制御するために選択される。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するフルオロポリマー粒子の数の約 15 % 内の分散したフッ素化イオノマー粒子の数を提供する。より好ましくは、分散したフッ素化イオノマー粒子の数は、重合させることによって生成するフルオロポリマー粒子の数の約 10 % 以内であり、より好ましくは、分散したフッ素化イオノマー粒子の数は、重合させることによって生成するフルオロポリマー粒子の数の約 5 % 以内である。最も好ましくは、分散したフッ素化イオノマー粒子の数は、重合させること

によって生成するフルオロポリマー粒子の数にほぼ等しい。本発明に従った方法に用いられるべきフルオロポリマー微粒子の量は、本方法で製造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することによって、および同じ数の粒子をおおよそ提供する量のフッ素化イオノマー微粒子を用いることによって決定されてもよい。他の核形成剤がまた重合に用いられる場合、フッ素化イオノマー微粒子のより少数の粒子を用いることが望ましいかもしれない。分散したフッ素化イオノマー微粒子の典型的な濃度は、１リットル当たり約  $1 \times 10^{16}$  粒子～１リットル当たり  $1 \times 10^{20}$  粒子である。

【００６５】

好ましくは、水性重合媒体中に提供されるフッ素化イオノマー微粒子の量は、本方法で製造されるべきフルオロポリマー固形分の約１５重量％未満を占める。より好ましい実施形態では、水性重合媒体中に提供されるフッ素化イオノマー微粒子の量は、本方法で製造されるべきフルオロポリマー固形分の約１０重量％未満、さらにより好ましくは約１重量％未満、一層より好ましくは約０．１重量％、最も好ましくはフルオロポリマー固形分の０．０２５重量％未満を占める。

【００６６】

使用される場合、用いられる界面活性剤の量は、重合にとって所望の固形分、界面活性剤のタイプ、製造中のフルオロポリマーのタイプ、反応器デザインなどに依存する。用いられる量は、フッ素化イオノマー微粒子を用いない従来の重合で用いられる量と類似のものであることができる。典型的な量は、重合媒体中の水の重量を基準として約０．０１重量％～約１重量％である。効果的な核生成の能力がある界面活性剤が使用されるとき、用いられる量は典型的には、フッ素化イオノマー微粒子の使用なしの従来の重合で用いられる量より少ないであろう。

【００６７】

重合完了時の分散系の固形分は、分散系の意図される使用に依存して変化することができる。本発明の方法によって製造されるフルオロポリマー分散系の固形分は、好ましくは少なくとも約１０重量％である。より好ましくは、フルオロポリマー固形分は少なくとも約２０重量％である。本方法によって製造されるフルオロポリマー固形分についての好ましい範囲は、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。

【００６８】

所望量のポリマー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、供給は停止され、反応器はガス抜きされ、窒素でパージされ、容器中の生の分散系は冷却容器に移される。

【００６９】

本発明の好ましい方法では、重合工程は、製造されるフルオロポリマーの総重量を基準として約１３重量％未満、より好ましくは約１０重量％未満、一層より好ましくは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％未満の非分散のフルオロポリマー（凝塊）を生成する。

【００７０】

本発明の一実施形態では、フルオロポリマー粒子の水性分散系は、約１０～約４００ nm、好ましくは１００～３５０ nmの生の分散粒度（RPDS）を有する。

【００７１】

重合されたままの分散系は、ある種の用途向けに陰イオン、陽イオン、または非イオン界面活性剤で安定化させることができる。典型的には、しかしながら、重合されたままの分散系は、公知の方法によって非イオン界面活性剤で安定化された濃い分散系を生成する分散系濃縮操作に移される。Marksら、米国特許第３，０３７，９５３号明細書に、およびHolmes、米国特許第３，７０４，２７２号明細書に教示されているような芳香族アルコールエトキシレートを安定剤として使用することができる。Marksら、米国特許第３，０３７，９５３号明細書およびMiuraら、米国特許第６，１５３，６８８号明細書に開示されているものなどの脂肪族アルコールエトキシレートが、非イオン界

10

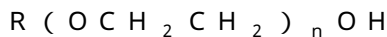
20

30

40

50

面活性剤で安定化された濃い分散系で好ましくは使用される。特に好ましい非イオン界面活性剤は、式：



(式中、Rは、8～18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、Cavannah 欧州特許出願公開第1472307 A1号明細書に開示されているように5～18の平均値である)

の化合物または化合物の混合物である。安定化分散系は、分散系中のフルオロポリマー固形分の重量を基準として2～11重量%の非イオン界面活性剤を好ましくは含有する。濃い分散系の固形分は典型的には約35～約70重量%である。

10

#### 【0072】

ある種の銘柄のPTFE分散系が微細粉末の生成のために製造される。この使用のためには、重合されたままの分散系は、安定化されずまたは濃縮されず、代わりに凝固させられ、水性媒体は除去され、PTFEは乾燥されて微細粉末を生成する。

#### 【0073】

溶融加工可能な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おおよび/または重合中に導入されることを除いて、PTFEおよび変性PTFE重合に似ている。連鎖移動剤が典型的には、分子量を下げるために、すなわち、メルトフロレーイトを上げるためにかなりの量で使用される。同じ分散系濃縮操作を、安定化された濃い分散系を生成するために用いることができる。あるいはまた、成形樹脂として使用される溶融加工可能なフルオロポリマーのためには、分散系は凝固させられ、水性媒体は除去される。フルオロポリマーは乾燥され、次に、その後の溶融加工操作での使用のためのフレーク、チップまたはペレットなどの便利な形態へ加工される。

20

#### 【0074】

本発明の方法はまた、加圧反応器で連続プロセスとして実施されてもよい。連続プロセスは、フルオロカーボンエラストマーの製造のために特に有用である。

#### 【0075】

かかる連続重合プロセスの反応速度および収率を向上させるために、その場重合されたフッ素化イオノマー微粒子は、少量(すなわち、その後の連続重合で重合されるべき前記モノマーの総量の好ましくは10重量%未満、より好ましくは1%未満、最も好ましくは0.1%未満)のフルオロモノマーがアイオノマー微粒子上へ重合するバッチまたはセミバッチプロセスでのその重合の後で任意選択的に変性されてもよい。この変性した微粒子は次に、向上した速度および収率でのフルオロポリマーの製造のために連続重合プロセスへ導入される。

30

#### 【0076】

重合生成物

本発明は、大半のフルオロポリマーおよびフッ素化イオノマーの核を含む粒子を提供する。本出願で用いられるところでは、用語「核」は、粒子が形成されるにつれてその周りにフルオロポリマー成長が起こる粒子の内部部分を意味する。かかる粒子は好ましくは、粒子が約10nm～約400nmの数平均粒径を有する水性分散系として提供される。粒子が約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では、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、一層より好ましくは約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。

40

#### 【0077】

本発明の好ましい形態では、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、パー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(VF<sub>2</sub>)、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(PDD)、パーフルオロ-2-

50



メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン ( P M D ) 、 パーフルオロ ( アリルビニルエーテル ) およびパーフルオロ ( 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つ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。一実施形態では、フルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレンまたは約1重量%以下のモノマー含有率を有する変性ポリテトラフルオロエチレンを含む。別の実施形態では、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および約2~40重量%の少なくとも1つ他のモノマーを含む溶融加工可能なコポリマーを含む。さらに別の実施形態では、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、フルオロカーボンエラストマーの総重量を基準として、25~70重量%の、フッ化ビニリデン ( V F 2 ) 、 テトラフルオロエチレン ( T F E ) 、 およびそれらの混合物からなる群から選択される第1フッ素化モノマーの共重合単位を含むコポリマーを含む。

10

**【0078】**

大半のフルオロポリマーおよびフッ素化イオノマーの核を含む本発明に従った粒子およびその分散系は、従来のフルオロポリマー粒子および分散系と同じ方法で一般に用いることができる。

**【0079】**

本発明の一形態に従って、物品は本発明の粒子から形成される。微細粉末の形態にあるとき、フルオロポリマーは一般に、潤滑押出 ( ペースト押出 ) 法によって有用な物品に変換される。ペースト押出では、樹脂は滑剤とブレンドされ、押出法によって造形される。押出後に、滑剤は除去され、得られた生の形状は、P T F E の融点より上の温度で融解される ( 焼結される ) 。微細粉末樹脂から形成される物品には、ペースト押出管材料、ワイヤーおよびケーブルコーティングならびにシートまたはテープが含まれる。別の物品は、ペースト押出形状から製造される膨張 P F T E フィルムであり、それらは、水蒸気に対しては透過性であるが、凝縮水にはそうではない、そして衣類、テンティング、分離膜など用の材料に有用であるフィルムを形成するために未焼結状態で迅速に延伸されるペースト押出形体から製造される。

20

**【0080】**

本発明の別の形態に従って、物品は、P F A および F E P などの溶融加工可能なフルオロポリマーから形成される。かかる物品は一般に溶融押出によって二次加工されてワイヤーおよびケーブル用の被膜、管材料およびパイプを生み出す。フィルムは、押し出された融解フィルムを冷ローラー上へキャストすることによって形成することができる。薄いフィルムは、フィルムブローイング技法によって形成することができる。ブローンフィルムを製造する際に、融解ポリマーは円形ダイから上方へ連続的に押し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、フィルムが依然として融解している間に内圧によって急速膨張させられ、次に、ポリマーが冷えて固化するダイ上方の高さで、締めつけられるかまたは細長く切られ、巻き取られる。小さい部品は、射出成形に製造することができる；これらの部品は、機械加工によるさらなる造形を必要としないかなりの複雑度の形状を含むことができる。より大きい形状は、融解ポリマーの溜めまたは「ポット」からの樹脂のアリコートが予熱された金型ヘブランジャーによって射出される、トランスファー成形技法によって製造することができる。

30

40

**【0081】**

本発明の別の形態に従って、コーティングは、粉末として適用されて、それとも水もしくは有機溶剤またはそれらの混合物中に分散されて本発明の粒子から形成される。

**【0082】**

本発明のさらに別の形態では、本発明の粒子の水性分散系からコーティングを形成された物品が提供される。コーテッド物品には、調理器具およびフライパン、オープンライナー、ガラス布などが含まれる。他のコーテッド物品には、バルブ、ワイヤー、金属箔、靴型、除雪用ショベルおよび除雪機、船底、滑り台、コンベヤ、ダイ、工具、工業用コンテナ、金型、内張反応器、自動車パネル、熱交換器、管材料などが含まれる。コートされた

50

物品にはまた、o - リング、ガスケット、シール、ビーズ材料、フロントガラスワイパー、ならびに自動車の窓およびドアシール、フューザーおよび圧力ロールを含む写真式複写機およびレーザープリンター用のゴムロール、写真式複写機用のゴムベルトなどが含まれる。コーテッド物品にはさらに、シャワードア、オープンおよびマイクロ波ガラス、レンズ、ヘッドランプ、鏡、自動車フロントガラス、テレビセットおよびコンピューターモニターで使用されるなどの陰極線管、実験室ガラス製品、ならびに医薬品用のバイアルが含まれる。さらに、コーテッド物品には、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイおよび発光ダイオード、写真式複写機用およびレーザープリンター用の光伝導体ロール、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含まれる。さらに、コーテッド物品には、彫像、建築用パネルおよび建物などが含まれる。

10

#### 【 0 0 8 3 】

##### 試験方法

フッ素化イオノマーのメルトフローレイト ( M F R ) は、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 の方法に従って、熱可塑性形態、例えば、スルホネ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形態でのポリマーに関して測定される。

#### 【 0 0 8 4 】

フッ素化イオノマー微粒子サイズ、重量平均は、動的光散乱 ( D L S ) によって測定される。アイオノマーの分散系は、0 . 1 重量 % ( 固形分基準 ) の Z o n y l ( 登録商標 ) 1 0 3 3 D (  $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3H$  ) 界面活性剤および 0 . 2 3 重量 % エチルジイソプロピルアミンの添加剤入りジメチルスルホキシドの分散剤へ  $10 \times \sim 100 \times$  ( 容積 : 容積 ) 、しかし典型的には  $30 \times$  希釈され、エチルジイソプロピルアミンは、Z o n y l ( 登録商標 ) およびアイオノマー末端基をトリアルキルアンモニウム形態へと中和した。この分散剤混合物は「 D M S O Z E 」と呼ばれた。希釈された分散系は、 $1.0 \mu m$  等級密度ガラスマイクロファイバーシリンジフィルター ( W h a t m a n P U R A D I S C ( 登録商標 ) # 6 7 8 3 - 2 5 1 0 ) を通して使い捨てポリスチレンキュベット中へ濾過された。動的光散乱 ( D L S ) は、( 後方散乱に近い )  $173^\circ$  の散乱角にて  $633 nm$  で H e N e レーザーからの散乱光を測定する、M a l v e r n I n s t r u m e n t s N a n o S を用いて  $25^\circ$  で測定された。自動化機器は、どれくらいの 10 秒ランが各測定を構成するかを選択し ( 一般に  $12 \sim 16$  ) 、各サンプルについて 10 回の測定が行われ、全体プロセスは通常約 30 分を要する。濃いまたは高散乱性のサンプルについては、機器は、レーザーの焦点をキュベットの正面近くに移動させてもよく、サンプルを通過の路長を最小にし、こうして粒子 - 粒子散乱偽信号を減らす。しかしながら、ここで分析されるフッ素化イオノマー分散系サンプルのほとんど全てについて、機器は、セル中のパスを最大にし、そして弱い散乱の検出を高める  $4.65 nm$  の焦点位置を用いることを選択した。加えて、機器は、計数率を最適範囲に維持するために減衰器を調節する。減衰器設定は、それぞれ、 $\times 1.00$  ( 減衰なし ) 、 $\times 0.291$ 、または  $\times 0.115$  の光減衰係数に相当する、11、10、または 9 であった。様々な数値およびグラフ出力は、M a l v e r n ソフトウェアから入手可能である。最も簡単で、最も着実なものは、自己相関関数に適合したキュムラントにより作られる  $z$  - 平均拡散係数から計算される、「 $z$  - 平均」粒径である。名称  $z$  - 平均は、D L S  $z$  - 平均粒度が粒子質量の二乗  $M_i^2$  で加重した拡散係数の分布に由来するから、 $z$  - 平均分子量  $M_z$  になぞらえて用いられてきた。散乱光強度の半分は  $D(I)50$  より大きい直径の粒子によって生み出される。粒子の入力屈折率、分散剤インデックス、波長、および散乱角を用いて、このソフトウェアは、M i e 計算を用いて強度分布を重量分布に変換する。重量平均径は、サンプル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当該直径である。

20

30

40

#### 【 0 0 8 5 】

乾燥凝塊量は、重合の経過中に凝固する湿潤ポリマーを物理的に集め、次にこの凝塊を 80 および 30 mm H g ( 4 k P a ) の減圧で一夜乾燥させることによって測定される

50

。乾燥した凝塊は秤量され、非分散のポリマーの重量百分率（C o a g . 重量％）が分散系中のフルオロポリマーの総重量を基準として求められる。

【0086】

示差走査熱量測定法（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 に従って測定される。

【0087】

本発明で製造されたフルオロポリマーのメルトフローレイト（M F R）は、3 7 2 で米国特許第 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 A S T M D - 1 2 3 8 - 9 4 a に従って測定される。

【0088】

コモノマー含有率（P P V E）は、米国特許第 4 , 7 4 3 , 6 5 8 号明細書、列 5、行 9 - 2 3 に開示されている方法に従って F T I R によって測定される。

【0089】

重量％フルオロポリマー分散系粒子中のフッ素化イオノマー（F I 核）は、第 1 重合ステップで生成した、そして第 2 重合ステップのために反応器中に存在する分散したフッ素化イオノマー微粒子の重量を、第 2 重合ステップで生成した分散系中のフルオロポリマーの総重量によって割ることによって計算される。

【0090】

フルオロポリマー粒度、すなわち、生の分散系粒度（R D P S）は、M i c r o t r a c 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）を用いて物質の粒度分布（P S D）を測定するレーザー回折技法によって測定される。U P A は、0 . 0 0 3 ミクロン～6 . 5 4 ミクロンのサイズ範囲の P S D を測定するための動的光散乱原理を用いる。サンプルは、水でバックグラウンドを集めた後に分析された。測定は 3 回繰り返され、平均された。

【0091】

パー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含有率は、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 技法によって測定される。パー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添加するとエステルは上方のヘキサン層へ抽出される。ヘキサン層が、1 2 0 に保持された、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 で充填された 2 0 フィート×2 m m I . D . のガラス G C カラム上への注入によって分析される。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。

【実施例】

【0092】

界面活性剤

下の実施例 1 での使用のために、界面活性剤： $C_3F_7OCF(CF_3)COONH_4$ （H F P O ダイマー酸塩、D A S）、2 0 重量％を、5 0 0 g の  $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$  への 1 2 8 g の濃水酸化アンモニウム溶液の滴加、引き続く 2 0 重量％への脱イオン水での希釈によって調製する。

【0093】

実施例 1

その場形成のフッ素化イオノマー微粒子および界面活性剤を使ったコアシェル重合

本実施例は、コアが非熔融流動性 P T F E を含み、シェルが熔融加工可能なパーフルオロポリマーを含む、その場生成する分散したフッ素化イオノマー微粒子および短鎖界面活性剤（D A S）の存在下でのコア/シェルフルオロポリマーの重合を実証する。

【0094】

第 1 重合ステップ - 分散したフッ素化イオノマー微粒子のその場形成

約 1 . 5 の長さ対直径比および 1 ガロン（3 . 8 リットル）の水容量を有する円筒形の、水平の、水ジャケット付き、パドル攪拌ステンレススチール反応器に、1 8 0 0 グラム

10

20

30

40

50

の脱塩水、0.3グラムのパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホン酸(PDMOS)アンモニウムの30%水性溶液、および20グラムのDASの20重量%水溶液を装入する。反応器を110rpmでパドル攪拌する状態で、反応器を25に加熱し、次に排気し、テトラフルオロエチレン(TFE)で3回パージする。反応器温度を75に上げ、TFEで100psig(1.0MPa)に加圧する。次に、0.2%の過硫酸アンモニウム(APS)を含有する40mlの新たに調製した水性開始剤溶液を注入する。次に、この同じ開始剤溶液を0.1ml/分で反応器へポンプ送液する。反応器圧力の5psi(35KPa)降下によって示唆されるように重合が開始した(キックオフ)後に、追加のTFEを1グラム/分の速度で反応器へ供給する。10グラムのTFEがキックオフ後に消費された後に、反応媒体のサンプルを、攪拌を続行しながら採取する。サンプルは、0.02%の固形分のフッ素化イオノマー微粒子の無色透明な分散系である。フッ素化イオノマー微粒子の重量平均粒径は、直径がおおよそ17nmである。IXRは、おおよそ17(EW 1200)である。

10

#### 【0095】

#### 第2重合ステップ-コア-シェルフルオロポリマー重合

TFE圧力を急速に300psig(2.17MPa)に上げ、その後TFE消費速度を6分間6グラム/分に調節する(追加の36グラムのTFEが消費される)。次に、TFEおよび開始剤供給を停止し、反応器をゆっくりガス抜きする。攪拌を停止した後、反応器蒸気空間を排気する。攪拌を110rpmで再開し、反応器の内容物を25に冷却する。攪拌機を再び停止し、次に反応器の圧力をエタンで8インチHg(27KPa)に上げる。エタンの添加後に、攪拌機を110rpmで再開し、反応器の内容物を75に温める。次に24mlのPEVEを注入し、引き続き反応器圧力をTFEで250psig(1.75MPa)に上げる。次に、0.2%APSの水性開始剤溶液をバッチの残りの間0.5ml/分で再開する。加えて、PEVEをバッチの残りの間0.3ml/分で注入する。TFE供給速度を7.56g/分に調節する。114分(追加の861gのTFEが消費された)後に、反応を終了させる。反応期間の終わりに、TFE、PEVEおよび開始剤溶液供給を停止し、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60より下で反応器から排出させる。生の分散系の固形分は32.94重量%であり、生の分散系粒度(RDPS)は225nmである。分散系粒子中のフッ素化イオノマー(FI核)の重量%は0.0095重量%であると計算される。

20

30

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150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。単離したポリマーは、4重量%PEVEを含有し、4g/10分のメルトフローレイトを有する。

#### 【0096】

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ルオロポリマーの粒子の水性分散液を形成する工程；

40

を含むフルオロポリマー粒子の水性分散液の製造方法。

2. 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さらに含む上記1に記載の方法。

3. 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で貯蔵される上記1に記載の方法。

4. 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。

5. 前記第2の重合ステップで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

50

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ルオロポリマー固形分の約 15 質量%未満を構成する上記 1 に記載の方法。

6. フッ素化イオノマーの前記微粒子が約 2 nm ~ 約 100 nm の質量平均粒子径を有する上記 1 に記載の方法。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。

7. 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。

8. 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。

9. 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。

10. 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。

10

11. 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。

12. 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。

13. 前記繰り返し側鎖が式 - (O - CF<sub>2</sub>CFR<sub>f</sub>)<sub>a</sub> - (O - CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub> - (CFR'<sub>f</sub>)<sub>c</sub>SO<sub>3</sub>X (式中、R<sub>f</sub> および R'<sub>f</sub> 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 ~ 2、b = 0 ~ 1、c = 0 ~ 6 であり、X は、H、Li、Na、K または NH<sub>4</sub> である) で表される上記 12 に記載の方法。

20

14. 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<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>X (式中、X は、H、Li、Na、K または NH<sub>4</sub> である) とから製造されるコポリマーである上記 13 に記載の方法。

15. 熱可塑性形態の前記フッ素化イオノマーが 5 kg 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。

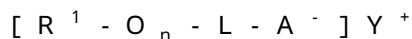
16. 界面活性剤を前記重合媒体に備える工程をさらに含む上記 1 に記載の方法。

17. 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。

18. 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。

30

19. 前記フルオロ界面活性剤が式：



(式中、

R<sup>1</sup> 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<sup>-</sup> 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；

40

Y<sup>+</sup> 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<sup>1</sup> - O<sub>n</sub> - L - の鎖長は 6 原子以下である)

を有する上記 17 に記載の方法。

20. n が 1 である上記 19 に記載の方法。

21. R<sup>1</sup> が CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- であり；

L が -CF(CF<sub>3</sub>)- であり；

A<sup>-</sup> がカルボキシレートであり；そして

Y<sup>+</sup> が水素またはアンモニウムである

上記 20 に記載の方法。

50

22．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。

23．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いて約13質量%未満の未分散フルオロポリマーを生成する上記1に記載の方法。

24．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、パー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。

10

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、ポリテトラフルオロエチレンまたは約1質量%以下のモノマー含量を有する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。

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、少なくとも約60~98質量%のテトラフルオロエチレン単位および約2~40質量%の少なくとも1つの他のモノマー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。

27．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。

20

28．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。

29．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、フルオロカーボンエラストマーの総質量に基づいて、25~70質量%含む、上記28に記載の方法。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ラルフ・マンソン・アーテン  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 1 7 . チャッズフォード . リッジウェイドライブ 4
- (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 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 3 2 0 5 0 1 ( J P , A )  
特表 2 0 0 7 - 5 1 0 0 3 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 7 5 9 7 8 ( J P , A )  
特表 2 0 0 8 - 5 4 5 8 7 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 2 7 / 0 0 - 2 7 / 2 4  
C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0