

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成25年2月7日(2013.2.7)

【公表番号】特表2012-513530(P2012-513530A)

【公表日】平成24年6月14日(2012.6.14)

【年通号数】公開・登録公報2012-023

【出願番号】特願2011-543633(P2011-543633)

【国際特許分類】

C 08 F 214/18 (2006.01)

C 08 F 2/44 (2006.01)

【F I】

C 08 F 214/18

C 08 F 2/44

C

【手続補正書】

【提出日】平成24年12月14日(2012.12.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。1850gの水と、32.2gの界面活性剤12( $C_3F_7OCF(CF_3)-CH_2-O-PO(OH)O^-NH_4^+$ )と、45mL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2.07MPaまで加圧する。この反応器に、105.7mL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、1.01mL/分のこの開始剤溶液を、合計50g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2.07MPa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、34.2nm(それに対し、元の微粒子の直径は5.23nm)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、いくら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1.93gの過硫酸アンモニウムおよび6.93g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、81mL/時間の速度で供給され、脱イオン水1リットル当たり30gの界面活性剤12( $C_3F_7OCF(CF_3)-CH_2-O-PO(OH)O^-NH_4^+$ )からなる。第3の流れは、67mL/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(56.3g/時間)とPMVE(68.6g/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 85 °C 、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 60 °C の温度でエマルション 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 60 °C 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、強制エアオーブンにおいて 48 時間にわたり 70 °C 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 8 C N V E 、残りはテトラフルオロエチレンである。100 g の Flutec PP-11 ( F2 Chemicals Ltd. , Preston , UK ) 中 0 . 1 g ポリマーの溶液において 30 °C で測定されたこのポリマーの内部粘度は、0 . 75 である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

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 pKa 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。

11 . 前記繰り返し側鎖が、式 - ( O - C F<sub>2</sub> C F R<sub>f</sub> )<sub>a</sub> - ( O - C F<sub>2</sub> )<sub>b</sub> - ( C F R' )<sub>c</sub> S O<sub>3</sub> X により表され、式中、 R<sub>f</sub> および R' <sub>f</sub> は、 F 、 C 1 、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 ~ 2 であり、 b = 0 ~ 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 度  $5 kg$  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。

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 :



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。

18.  $n$  が 1 である、上記 17 に記載の方法。

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。

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 (VFD)、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 % 以下のコ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。

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。

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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

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。