

【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26年12月25日(2014.12.25)

【公表番号】特表2013-542310(P2013-542310A)

【公表日】平成25年11月21日(2013.11.21)

【年通号数】公開・登録公報2013-063

【出願番号】特願2013-538856(P2013-538856)

【国際特許分類】

C 08 F 2/24 (2006.01)

【F I】

C 08 F 2/24 Z

【手続補正書】

【提出日】平成26年11月5日(2014.11.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合反応器において、フルオロモノマーを重合して、水性媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成するための方法であって、

前記重合反応器に：

水性媒体、

重合開始剤、

フルオロモノマー、および

炭化水素含有界面活性剤

を加える工程と、

前記炭化水素含有界面活性剤を不活性化する工程と
を含む方法。

【請求項2】

重合反応器において、水性媒体中のフルオロモノマーを重合して、前記媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成する工程を含む重合方法であって、前記重合工程が、(i)重合開始剤および(ii)前記分散体を安定させる炭化水素含有界面活性剤の存在下で行われ、前記炭化水素含有界面活性剤が不活性化されて、前記炭化水素含有界面活性剤のテロゲン性挙動が低下される重合方法。

【請求項3】

請求項1に記載の方法によって得られるフルオロポリマー分散体。

【請求項4】

請求項3に記載のフルオロポリマー分散体からの単離によって得られるフルオロポリマー樹脂。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0258

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0258】

反応器圧力を435psi(3.10MPa)にするために、HFPおよびTFEを

、 1 . 8 5 7 / 1 の H F P / T F E の重量比で反応器に充填する。時間ゼロの時点で、30 m l の上記の開始剤溶液を、80 m l / 分で反応器に充填し、次に開始剤を、実行の終了まで 1 . 5 m l / 分で連続してポンプ注入する。反応器圧力が 4 2 5 p s i g (3 . 0 3 M P a) まで降下するときに、開始剤注入の開始から 3 . 5 分後にキックオフが起こる。実行の持続時間にわたって、T F E の添加によって反応器圧力を 4 2 5 p s i g (3 . 0 3 M P a) に制御する。キックオフしてから 3 0 0 g m の T F E を供給した後、1 0 0 g m の溶液当たり 1 . 4 5 g m の不活性化ドデシル硫酸ナトリウムを含有する界面活性剤溶液を、実行の終了まで 0 . 7 5 m l / 分の速度で反応器にポンプ注入する。水性媒体への安定化界面活性剤の添加を開始する際の遅延は 3 7 . 5 分間であり、4 . 9 重量%の水性媒体中の F E P 濃度に対応する。水性媒体中への界面活性剤の計量供給速度は、0 . 0 5 4 g / 1 - 時である。安定化界面活性剤 (S D S) の不活性化処理は、実施例 9 に記載されるのと同じである。キックオフしてから 2 4 8 分後、2 0 0 0 g m の T F E および 1 5 8 m l の界面活性剤溶液を反応器に加えた。攪拌器を停止し、反応器を大気圧になるまで通気し、分散体を排出する。2 3 . 2 重量%の固形分および 1 6 5 n m の未処理の分散体の粒径を有する 8 . 7 0 k g の水性分散体を生成する。チーズクロスを通した分散体のろ過および反応器の清浄化から得られる凝塊を、真空オーブン中で乾燥させると、2 7 0 g m になる。分散体試料の凍結、それに続く解凍、ろ過、洗浄および乾燥によってポリマーを単離する。ポリマーは、F T I R によって測定した際に 1 0 . 6 重量%の H F P を含有し、2 7 3 の融点を有する。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1 . 重合反応器において、フルオロモノマーを重合して、水性媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成するための方法であって、

前記重合反応器に：

水性媒体、

重合開始剤、

フルオロモノマー、および

炭化水素含有界面活性剤

を加える工程と、

前記炭化水素含有界面活性剤を不活性化する工程と
を含む方法。

2 . 前記不活性化工程が、前記炭化水素含有界面活性剤を酸化剤と反応させることによつて行われる、前記 1 . に記載の方法。

3 . 前記酸化剤が、過酸化水素または重合開始剤である、前記 2 . に記載の方法。

4 . 前記炭化水素含有界面活性剤の前記不活性化工程が、不活性化助剤の存在下で行われる、前記 2 . または 3 に記載の方法。

5 . 前記不活性化助剤が、金属イオンの形態の金属である、前記 4 . に記載の方法。

6 . 前記金属イオンの前記金属が、複数の正原子価を有する、前記 5 . に記載の方法。

7 . 前記金属イオンの前記金属が遷移金属である、前記 5 . に記載の方法。

8 . 前記金属イオンの前記金属が、M n 、F e 、C o 、N i 、C u 、Z n 、C e 、およびA g から選択される、前記 5 . に記載の方法。

9 . 前記金属イオンが、第一鉄イオンまたは第一銅イオンである、前記 5 . に記載の方法。

1 0 . 不活性化助剤の前記量が、前記重合反応器に加えられる前記炭化水素含有界面活性剤の総重量を基準にして、2 重量%または 2 重量%未満である、前記 4 . ~ 9 . のいずれかに記載の方法。

1 1 . 前記炭化水素含有界面活性剤が、前記重合反応器への添加前に不活性化される、前記 1 . ~ 1 0 . のいずれかに記載の方法。

1 2 . 前記炭化水素含有界面活性剤が、前記重合反応器への添加中または添加後に不活性化される、前記 1 . ~ 1 0 . のいずれかに記載の方法。

1 3 . 前記炭化水素含有界面活性剤が、前記炭化水素含有界面活性剤を重合開始剤と反応

させることによって不活性化される、前記 1 2 . に記載の方法。

1 4 . 前記炭化水素含有界面活性剤が、前記重合の開始後に前記重合反応器に加えられる、前記 1 . ~ 1 3 . のいずれかに記載の方法。

1 5 . 前記重合の開始後に不活性化助剤を前記重合反応器に加える工程をさらに含む、前記 1 4 . に記載の重合方法。

1 6 . 前記安定化界面活性剤が加えられるとき、前記不活性化助剤が前記重合反応器中に存在する、前記 1 5 . に記載の重合方法。

1 7 . 前記炭化水素含有界面活性剤がアニオン性である、前記 1 . ~ 1 6 . のいずれかに記載の方法。

1 8 . 前記炭化水素含有界面活性剤が、炭化水素界面活性剤である、前記 1 . ~ 1 7 . のいずれかに記載の方法。

1 9 . 前記炭化水素含有界面活性剤が、式 R - L - M (式中、R が、6 ~ 1 7 個の炭素原子を含有するアルキル基であり、L が、- Ar SO₃⁻ 、- SO₃⁻ 、- SO₄⁻ 、- PO₃⁻ および - COO⁻ からなる群から選択され、ここで、Ar が、アリール基であり、M が、H⁺ 、Na⁺ 、K⁺ および NH₄⁺ から選択される一価カチオンである) の化合物である、前記 1 . ~ 1 8 . のいずれかに記載の方法。

2 0 . 前記フルオロポリマー粒子が、ポリテトラフルオロエチレン粒子であり、ポリテトラフルオロエチレン粒子の前記分散体が、前記水性媒体の 4 5 重量 % または 4 5 重量 % 超を占めるように前記重合工程が行われる、前記 1 . ~ 1 9 . のいずれかに記載の方法。

2 1 . 3 0 0 0 ppm または 3 0 0 0 ppm 超の前記炭化水素含有界面活性剤が、前記反応器に加えられる、前記 2 0 . に記載の方法。

2 2 . 前記炭化水素含有界面活性剤の前記不活性化が、そのテロゲン効果を低下させ、前記炭化水素含有界面活性剤が不活性化されない重合方法と比較して少なくとも 1 0 % の前記重合の空時収量の増加によって特徴付けられる、前記 1 . ~ 2 1 . のいずれかに記載の重合方法。

2 3 . 重合反応器において、水性媒体中のフルオロモノマーを重合して、前記媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成する工程を含む重合方法であって、前記重合工程が、(i) 重合開始剤および (i i) 前記分散体を安定させる炭化水素含有界面活性剤の存在下で行われ、前記炭化水素含有界面活性剤が不活性化されて、前記炭化水素含有界面活性剤のテロゲン性挙動が低下される重合方法。

2 4 . 前記炭化水素含有界面活性剤の前記不活性化が、不活性化助剤の存在下で行われる、前記 2 3 . に記載の重合方法。

2 5 . 前記 1 . に記載の方法によって得られるフルオロポリマー分散体。

2 6 . 前記 2 5 . に記載のフルオロポリマー分散体からの単離によって得られるフルオロポリマー樹脂。