

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-529205

(P2005-529205A)

(43) 公表日 平成17年9月29日(2005.9.29)

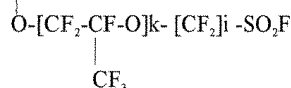
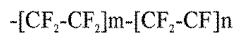
(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/44	C08F 2/44	4J011
B01J 39/20	B01J 39/20	4J015
B01J 47/12	B01J 47/12	5G301
C08F 4/34	C08F 4/34	5H026
C08F 214/00	C08F 214/00	510
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-511360 (P2004-511360)	(71) 出願人	503098414
(86) (22) 出願日	平成14年6月7日 (2002.6.7)		デイビッド・フューエル・セル・コンポー
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月4日 (2005.2.4)		ネンツ・ソシエダッド・リミターダ
(86) 国際出願番号	PCT/ES2002/000279		DAVID FUEL CELL COM
(87) 国際公開番号	W02003/104293		PONENTS, S. L.
(87) 国際公開日	平成15年12月18日 (2003.12.18)		スペイン、エー40140バルベルデ・デ
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, C H, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, P L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW	(74) 代理人	100086405
			弁理士 河宮 治
		(74) 代理人	100091465
			弁理士 石井 久夫
			最終頁に続く

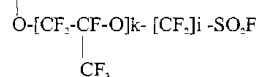
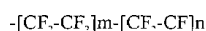
(54) 【発明の名称】 スルホニル官能基を含むパーフルオロスルホネートポリマーの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、フルオロスルホニル官能基を有し、構造式 (I) で示されるパーフルオロカーボンポリマーの製造方法に関するものであり、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルをフッ素系有機溶剤から成る媒体中、ラジカル型開始剤の存在下でテトラフルオロエチレンをさらに添加しながら共重合する製造方法であり、予め合成したディスパーションであって、有機溶剤中にテトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルを含むディスパーションを、共重合を開始する前に導入する。また、本発明は、本発明の製造方法により得られたパーフルオロカーボンポリマーと、イオン交換膜調製のためのこのポリマーの利用に関する。



(I)

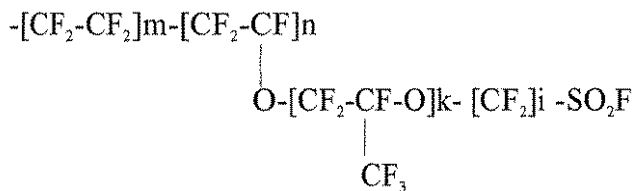


(I)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロスルホニル官能基を有し、構造式(1)で示されるパーフルオロカーボネートポリマーの製造方法であって、



10

(1)

テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルをフッ素系有機溶剤から成る媒体中、ラジカル型開始剤の存在下でテトラフルオロエチレンをさらに添加しながら共重合する製造方法であり、

予め合成したディスパージョンであって、有機溶剤中にテトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルを含むディスパージョンを、共重合を開始する前に導入する、パーフルオロカーボネートポリマーの製造方法。

【請求項 2】

上記の予め合成した、テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルからなるディスパージョンを、パーフルオロ化した有機溶剤中で、全液体試薬重量の0.03~0.06%の割合となるように調製する請求項1記載の製造方法。

20

【請求項 3】

上記の予め合成した、テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルとからなるディスパージョンの有機溶剤中の濃度が、10~20重量%である請求項1記載の製造方法。

【請求項 4】

上記のパーフルオロビニルエーテルが、パーフルオライド[4-メチル-3,6-ジオキサ-7-オクテン-1-フルオロスルホニル](FC-141)である請求項1から3のいずれか一つに記載の製造方法。

30

【請求項 5】

上記有機溶剤が、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フレオン113)である請求項1から4のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 6】

上記ラジカル型開始剤が、パーフルオレートパーオキサイドである請求項1から5のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 7】

上記のパーフルオレートパーオキサイドが、パーフルオロシクロヘキサノイルパーオキサイドである請求項6記載の製造方法。

【請求項 8】

上記の共重合を、温度30~35、圧力0.31~0.25MPaで行う請求項7記載の製造方法。

40

【請求項 9】

パーフルオロプロピオニルを、フルオロ化パーオキサイドとして用いる請求項6記載の製造方法。

【請求項 10】

上記の共重合を、温度70~80、圧力9~14MPaで行う請求項9記載の製造方法。

【請求項 11】

請求項1から10のいずれか一つに記載の方法により製造され、フルオロスルホニル基を含むパーフルオロカーボネートポリマー。

【請求項 12】

50

請求項 1 1 に記載のパーフルオロカーボネートポリマーをイオン交換膜の調製に用いるパーフルオロカーボネートポリマーの利用方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 に記載のパーフルオロカーボネートポリマーを含むイオン交換膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロスルホニル (fluorosulphonyl) 官能基を含むパーフルオレートポリマー (perfluorate polymers) の製造に関し、さらに詳しくは、テトラフルオロエチレン (TFE) と、フルオロスルホニル官能基を含むパーフルオロビニルエーテルとから形成される共重合体の製造方法に関するものであり、後者は一連の処理の後、イオン交換基に変換される特性を有する。

10

【0002】

本発明は、本発明の製造方法により得られるポリマーを、燃料電池やアルカリ電解に使用されるカチオン交換膜の製造に用いる利用方法にも関するものであり、膜等の製造に必要な液状溶液の製造に使用され、また、本発明の製造方法により製造されたポリマーを含むイオン交換膜にも関する。

20

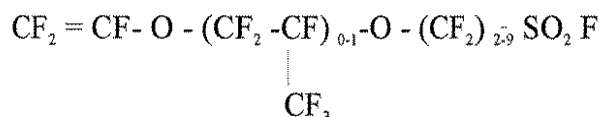
【背景技術】

【0003】

フルオロスルホン化 (fluorosulphonated) されたイオン交換膜は、一般にパーフルオレートポリマーであり、そのポリマーはテトラフルオロエチレン (TFE) と FC-141 の 2 つのモノマーの反応により得られるものであり、以下の構造式で表すことができる。

【0004】

【化 1】



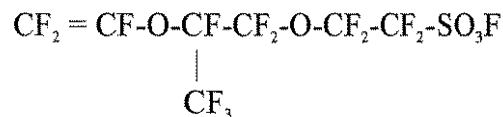
30

【0005】

ナフィオン (登録商標) ポリマーを合成する場合、デュポンは以下のモノマーを用いている。

【0006】

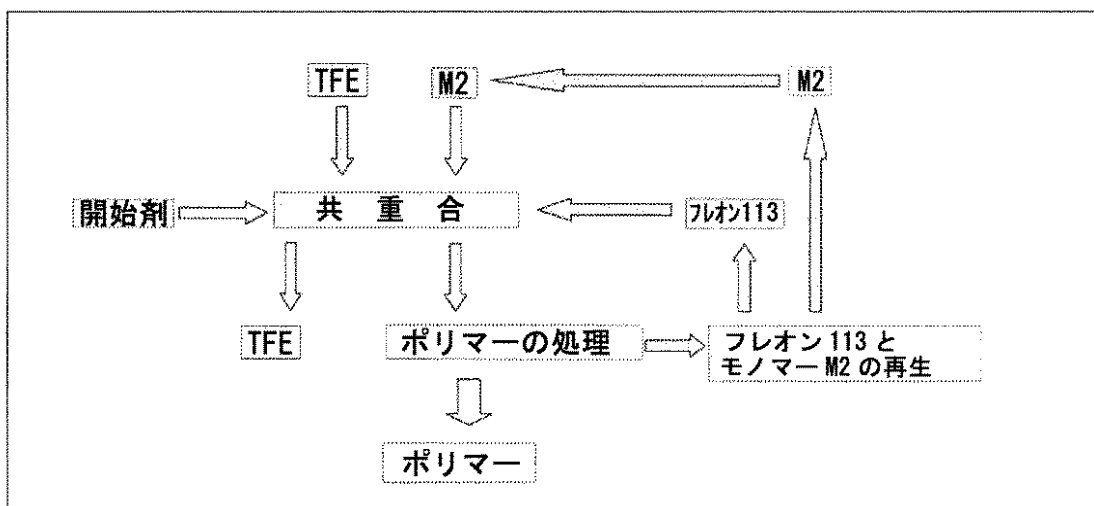
【化 2】



40

【0007】

ポリマーの合成は、複雑かつ精密な技術プロセスであり、特別の装置と設備、製造場所を必要とする。製造を以下のフローチャートに模式的に示す。



工程図

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

20

TFEとパーフルオロビニルエーテルとを共重合させて、フルオロスルホニル官能基を有するパーフルオレートポリマーを製造する方法は、公知である（米国特許第3282875号、MKI260-296、1966.11.1発行）。フッ素カーボン溶剤としてパーフルオロジメチルシクロブタンを用い、フッ素系開始剤ラジカル、好ましくは二フッ化二窒素（ N_2F_2 ）の存在下、80、特定の圧力下で、スルホニル基を有するパーフルオロビニルエーテルの含有量が0.2～5%であるポリマーが製造される。そのポリマーは、フッ素系膜や超酸触媒を製造するための、耐薬品性と耐熱性に優れたコーティング膜を得るために使用される。

【0009】

この方法の問題点は、

共重合温度が比較的高いので（80）、低分子量のポリマーが生成し、重合反応で爆発

30

が起きる危険が増加する。
低分子量のポリマーにより、高い機械的強度を有する製品（フィルム、繊維等）を製造することが不可能である。

得られるポリマーの組成が不均一である。

【0010】

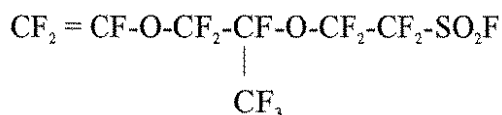
TFEと以下の構造式で表されるパーフルオロビニルエーテルとの共重合によりフルオロスルホニル官能基を有するフルオロカーボネートポリマーを製造する方法も公知である（ロシア連邦特許第2138515号、MPKC08 214/26、C08 S5/22、1999.9.27発行）。

反応は、ヒドロペルオキシド型フッ素系開始剤、例えば、パーフルオロプロピオニルパーオキシドの存在下、0～20の温度範囲で、TFEを添加して行われ、12%までのパーフルオロビニル分子が、良好な物理化学特性を有するフルオレート共重合体の耐性フィルムに変換される。

40

【0011】

【化3】



【0012】

この方法の問題点は、

50

- ・パーフルオロビニルエーテルモノマーの変換率が低く、プロセスの生産性を下げ、そしてモノマーの回収コストを増大させる、
- ・反応のスピードが遅い。これは重合温度20 で実施されるものであるからであり、開始剤であるパーフルオロピオニルパーオキサイド（ロシア特許第2138515号に記載されている唯一のもの）の分解温度は40~50 である、
- ・ポリマーの熱安定性が不十分である。開始剤の分解時に生成する末端C₂F₅COO⁻基は、融点以下の約10~20 で分解し、特性を低下させる、ことにある。

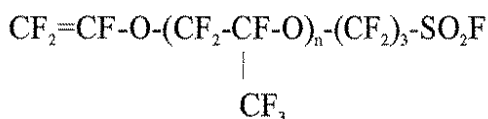
【0013】

TFEと、パーフルオロビニルエーテルの側鎖にフルオロスルホニル基を含むパーフルオレートモノマーとを水性エマルジョン中で、開始剤の存在下、共重合してパーフルオレートポリマーを得る方法は公知であり（ロシア特許第1233804 C09F 214/26 C08 S 5/22、1986年5月23日発行）、好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム又は過硫酸アンモニウムのバッファー溶液を用い、反応促進剤として硫酸銅を用い、そしてフッ素系界面活性剤化合物（パーフルオロクタネートアンモニウム(ammonium perfluorooctanate)）を用い、40 で行う。重合速度が一定となるように、TFEの圧力を調整する。パーフルオロビニルエーテルとして、以下の化合物を用いる。ここで、nは0又は1である。

10

【0014】

【化4】



20

【0015】

共重合体中における、パーフルオロビニルエーテルに対するTFEの比率は、6.0から8.9である。得られたポリマーを加水分解し、イオン交換する（末端SO₃Meが得られる。ここで、Meはアルカリ金属である）。ロシア特許第1233804号の方法により、0.72から1.08mg当量/g、これは926から1389の当量重量に相当するパーフルオレートポリマーが得られる。得られたポリマーは、電解プロセス、特にアルカリ金属塩化物の電解に使用される膜に使用される。

【0016】

- ロシア特許第1233804号の方法の問題点は、以下の通りである。
- ・得られたポリマー中に存在する、硫酸銅の合成に使用される乳化剤に由来する添加物や、不安定な末端硫酸基の存在、これらは硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、又は硫酸アンモニウムである。これらは、ポリマーの熱安定性や溶解性を害する。
 - ・組成の問題により、得られたポリマーの分子量、結晶化度、密度等の物性を調整するのが困難である。なぜなら、この特許によれば、ポリマーの特性は試薬の濃度を変化させることによってのみ調整されているからである（引用された特許の実施例1および4の説明を参照）。
 - ・高分子量であるので用途が限定される。すなわち、これらのポリマーから100μm以下の薄膜のフィルムや中空繊維の製品を製造することは不可能である。なぜなら、分子量に係する一特性であるメルト・フロー・インデックス(MFI)が、275 で0.2g/10分であるからである。さらに、溶剤（イソプロパノール、エタノール、ジメチルホルミアミド、ブタノールなど）中で、厚さ30~100μmの膜や、中空繊維（膜厚が20~100μm）、含浸紙、織物等の製造に用いられる高濃度（5重量%以上）のポリマー溶液を得ることは不可能である。

30

40

【0017】

本発明の一の方法に最も類似した方法は、ロシア特許第721006号(MPK C08F 8/32、1980年3月5日発行)に記載された一の方法であり、それによれば、フルオロスルホニル官能基を有するパーフルオロカーボネートポリマーが、フッ化エチレン、好ましくはテトラフルオロエチレンと、フルオロスルホニル基を含む単純なパーフルオロビニルエーテルとを、

50

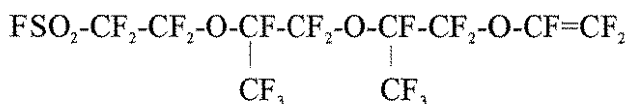
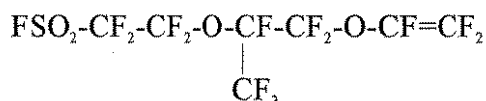
フッ素原子を含む溶剤、例えば1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フレオン113)、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロジメチルシクロブタン中で、TFEを連続的に添加して温度45℃、圧力3-7kg/cm²とした状態で共重合を行うことにより共重合されている(ロシア特許第721006号の実施例1と3の説明を参照)。フルオロスルホニル基を有するパーフルオロビニルエーテルには、以下の構造式で示されるエーテルを用いることができる。

【0018】

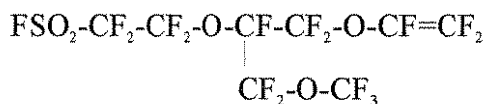
【化5】



10



20



【0019】

得られたポリマーを加水分解して、フルオロスルホニル基をカチオン交換可能な基に変換する。

【0020】

TFEの圧力に応じて、イオン交換容量(EC)が0.68、0.74、0.91mg当量/gのポリマーを得る。EMが1000~1500のポリマーを用いることが好ましい。メルト・フロー・インデックス(MFI)、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、Mw/Mn比、結晶化度又は密度についての記載はない。

30

【0021】

ロシア特許第721006号に記載の方法を、アルカリ金属塩化物の電解プロセス、アルカリ金属のハロゲン化物の水溶液の電解に使用される膜の製造に用いるポリマーを製造するのに用いることができる。なぜなら、このポリマーから得られる膜は望ましい機械的性質と低い電気抵抗を有している。

【0022】

この特許の問題点は以下の通りである。

・得られたポリマーの用途が限定される。すなわち、フィルムや中空繊維等の薄膜(80μm以下)の製品を製造するのが困難であり、また有機溶剤(イソプロパノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルピロリドンなど)に5重量%濃度溶解した溶液を得ることが不可能であるからである。

40

・我々の実験によれば、分子量や、重量平均分子量と数平均分子量の比等のポリマーの特性は、燃料電池用の膜の製造や5%以上の濃度のポリマー溶液の製造に用いるには適していないことを示している。

・EC=0.71 mg当量/gであるポリマーは、22%の結晶化度および0.997g/cm³の密度を有している。EC=0.91のものは、結晶化度12%、密度0.898、EC=0.80のものは、結晶化度19%および密度0.993を有している。

【0023】

50

我々の実験が示すように、高分子量の成分と(IFF=0.2-8g/10分)、過度に高い結晶化度(12-22%)、そして密度0.989-0.997g/cm³の成分を含むポリマーが頻繁に得られ、適切な押出温度を選択するのを困難とし、薄膜の製品を得るための必要なプロセスの生産性を低下させる。同様に、ポリマーを有機溶剤中に5%以上溶解させるのを阻害する。

・MwやMw/Mn等の得られたポリマーの特性を調整するのは困難である。なぜなら、特許を得るために用いられたプロセスにおいては、開始剤濃度、スルホノマー濃度、又はTFEを導入する圧力を変化させることによってのみ調整しているからである。

・得られたポリマーは、熱的にも化学的にも不安定なC₂F₅COO⁻末端基を有しているため、熱安定性や化学的安定性が低い。これらの基はパーフルオロプロピオニルパーオキシサイドの分解時に大量に形成され、重合開始剤として働く。

10

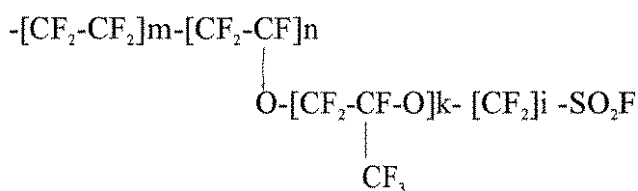
【課題を解決するための手段】

【0024】

フルオロスルホニル官能基を有するポリマーは本発明に記載された方法により得られ、その方法は、フルオロスルホニル官能基を含み構造式(I)に対応するパーフルオロカーボネートポリマーを得る方法を含んでいる。

【0025】

【化6】



20

(I)

【0026】

その方法は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルを、フッ素系有機溶剤媒体中で、ラジカル型の開始剤と、共重合の間テトラフルオロエチレンをさらに添加するもので、予め合成したディスパーションであって、有機溶剤中にテトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルを含むディスパーションを、共重合反応を開始するのに先立って導入する。

30

【0027】

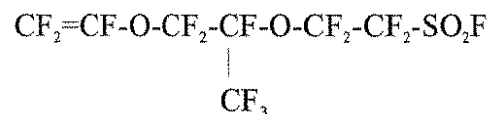
得られたポリマーの組成と特性は、用いられるモノマー同士の比率と合成条件に依存する。

【0028】

合成に用いられるパーフルオロビニルエーテルは、[4-メチル-3,6-ジオキサ-7-オクテン-1-フルオロスルホニル](FC-141)パーフルオライドが好ましく、以下の構造式で示される。

【0029】

【化7】



40

【0030】

モノマーの特性

特性	TFE	M2
外観	気体	透明で無臭の液体
含有量	>99.98体積%	>99.9体積%
分子量	100	446
沸点	-	134°C

【0031】

フッ素系ポリマーの合成は複雑なプロセスであり、TFE形成工程の一の過程と、他のフッ素 - 有機及びフルオロポリマー結合の形成においてのみ可能である。

【0032】

ポリマーの製造で最も重要な問題点はFC-141モノマーの合成である。その合成には、真空につながる精留塔を含む特殊装置を必要とする。合成時の主成分は、TFE、ヘキサフルオロエチレン、そして発煙硫酸（発煙する硫酸）である。TFEは輸送できないので、合成は、TFEの製造サイトでのみ可能である。FC-141は特製のタンクに蓄えられる。ほぼ、ポリマー1トン当たり、モノマーFC-141が1トン消費される。

【0033】

TFEは、輸送できない気体状かつ爆発性の化合物であり、特別の合成を必要とする。製造後直ぐに使用するか、特別の条件で貯蔵する必要がある。TFEの使用温度は、-40 までである。TFEは、ポリマー1トン当たり8トン以上が消費される。

【0034】

再利用しない場合にそれを燃やす炉のみならず、合成後に過剰のTFEを分離する特別の浄化装置が必要である。

【0035】

本発明の対象を構成する技術プロセスは、パーフルオロスルホカチオニックポリマー (perfluorosulphocationic polymers) が、フルオロスルホニル官能基から得られる。そのポリマーは、一連の特性（分子量、結晶化度、密度等）を備え、高い熱安定性を有し、別の生成物に変換可能で、以下の特性を有する。

外観	白あるいはライトグレーの顆粒又は粉末	
メルト・フロー・インデックス(MFI)g/10分	2 ~ 50	30
揮発分(重量%)	0.1%以下	
交換容量(mg当量/g)	0.65 ~ 1.1	

【0036】

ポリマーは、シールドされた小屋(cabin)内に配置された特別の反応器の中で合成される。反応器は、攪拌装置と特殊鋼ジャケットを有しており、100kg/cm²までの圧力下で使用可能であり、調節装置と制御装置を有している。

【0037】

ポリマーは以下のステップで処理される。

- ・ 蒸留によるFC-141およびフレオン113モノマーの抽出
- ・ 特製のドライヤーによるポリマーの乾燥
- ・ そして必要により分散

フレオン113の取り込みは、ポリマー1トン当たり3トン以上である。

FC-141およびフレオン113の回収装置は、真空精留塔を備えている。

【0038】

フルオロスルホニル基を有するパーフルオロスルホカチオニックポリマーの製造は、テトラフルオロエチレンポリマーとパーフルオロビニルエーテルとの共重合により行われ、そのモノマーはフルオロスルホニル官能基を含み、フッ素系有機溶剤媒体中で、ラジカル型の開始剤と、共重合の間テトラフルオロエチレンをさらに添加するもので、共重合反応を開始するのに先立って、予め合成したディスパージョンであって、有機溶剤中にテトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルを含むディスパージョンを導入

10

20

30

40

50

する。

【0039】

有機溶剤は、好ましくはパーフルオレート系有機溶剤、さらに好ましくは1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フレオン113)である。

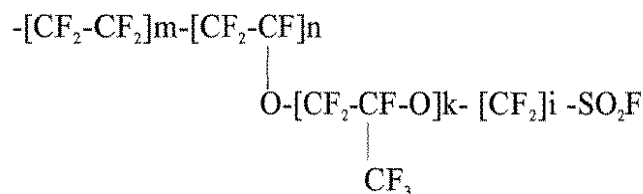
ラジカル型の開始剤は、好ましくはフッ素系パーオキサイド、さらに好ましくはパーフルオロシクロヘキサノイルパーオキサイド又はパーフルオロプロピオニルパーオキサイドである。

【0040】

得られたポリマーの構造式は以下の通りであり、nは4~16.5%mol、mは83.5~96%molである。実際には、フッ素系ポリマーには、iが2、kが1のものが用いられる。

10

【化8】



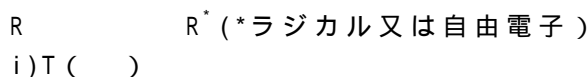
【0041】

反応機構

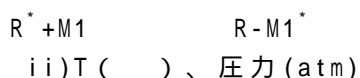
ポリマーは、ラジカル型の開始剤の存在下、TFE(M1)モノマーをパーフルオロビニルモノマー(M2)に徐々に添加することにより得られる。これは、以下の工程で示されるラジカル機構で進行する。

20

1. 開始剤の分解

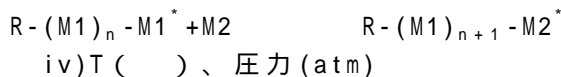
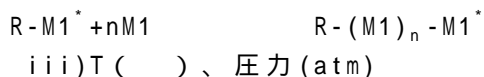


2. 開始



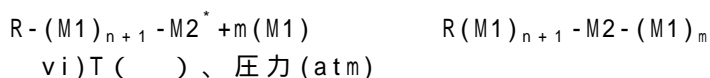
30

3. 鎖の生長



40

4. 鎖の停止



【0042】

モノマーの組み合わせ、開始剤の種類、プロセス温度、圧力、そして他のパラメータを変化させることにより、nとmの異なる比率のポリマーを得ることができる。

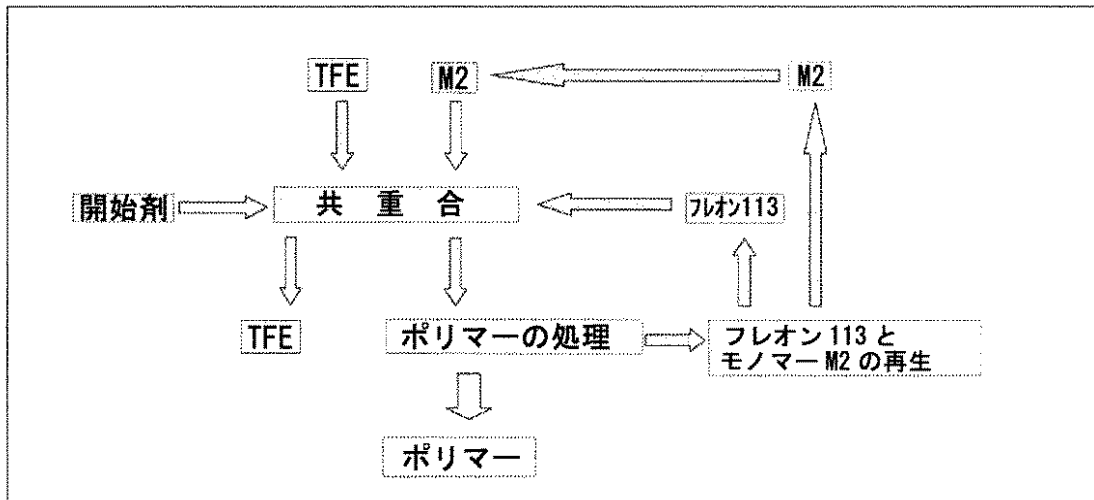
パーフルオロスルホポリマー(perfluorosulphopolymer)は、攪拌装置、冷却装置、加熱装置を備えた重合用反応器中で連続的に製造することができる。

【0043】

50

ポリマーを製造するプロセスは、フッ素系溶剤中におけるM1とM2のサスペンションの共重合に基づくものであり、以下の工程からなる。

- ・ 出発化合物の調製
- ・ 化合物の添加
- ・ 共重合
- ・ ポリマーの分離
- ・ ポリマーの洗浄
- ・ ポリマーの乾燥



工程図

【0044】

有機溶剤中、ラジカル型の開始剤（例えば、パーフルオレートパーオキシド）の存在下、予め設定された共重合圧力を維持しながら、反応の間TFEを徐々に反応器に添加する。共重合を開始する前に、TFE共重合体とパーフルオロビニルエーテルのディスパージョンを、好ましくは15%から20%の濃度になるようにフッ素系有機溶剤に添加する。全試薬に対するこのディスパージョンの比率は、0.03～0.06%であることが好ましい。

【0045】

パーフルオロシクロヘキサノイル(PFCHP)をパーフルオレートパーオキシドとして用いる場合、温度は30～32℃、圧力は2.0～3.5MPaとすることが好ましく、パーフルオロプロピオニルパーオキシド(PFPP)の場合、温度は70～80℃、圧力は9～14MPaが好ましい。他のパーフルオレートパーオキシドを用いることもできる。

【0046】

本発明の最も重要な特徴の1つは、有機溶剤中でパーフルオロビニルエーテルとTFEの共重合を開始する前に、共重合体のディスパージョンを添加することにある。このディスパージョンは分子量の調整剤として働く。TFE - パーフルオロビニルエーテルのディスパージョンの添加は、約0.03%以上の比率となるように行うのが好ましい。なぜなら、それ以下だと、得られたポリマーの特性はあまり変化しないからである。0.06%以上となるように添加することは好ましくない。なぜなら、ポリマーの性質が向上せず、ディスパージョンの消費が増加するからである。

【0047】

導入するディスパージョンの量を変化させることにより、同じ合成条件で分子量の異なるポリマーを得ることができる。そのため、本発明の方法によれば、合成されたポリマーは、膜又は他の形状に変換するとか、有機溶剤中又は極性溶剤と非極性溶剤との混合溶剤を用いるポリマー溶液を得る等の用途に応じて最適の分子量、数平均分子量そして重量平均分子量を有する。目的に応じ、EMが950～1500であって、以下に示すような最適な物理的及び物理化学的特性を有するポリマーを得ることができる。

- ・ $M_w=10$ 、 $M_w/M_n=1.1 \sim 1.4$
- ・ IFF=7 ~ 30g/10分
- ・ 結晶化度 (7 ~ 20%)
- ・ 50 ~ 220 μm の厚さの膜の破断抵抗が約8 ~ 25MPa
- ・ 得られた膜のポリマーの組成は均一である。

【0048】

前述のように、PFCHP、PFPPと他のパーフルオレートパーオキシドを用いることができる。これらのパーオキシドの使用は、例えば、ヘキサフルオロプロピレンを有するポリマー-TFEあるいはパーフルオロプロピルビニルエーテルを有するポリマー-TFEが得られた時、示すことができる。共重合の温度は用いるモノマーのタイプにより決定され、30 ~ 80 10
 である。共重合の温度は、TFEの添加により決まり維持されるものであり、用いる開始剤のタイプや目的のポリマーの組成に関係する (TFEの圧力が大きくなると、ポリマー中のTFEの割合が増加する)。反応を開始する前に、パーフルオロビニルエーテル、モノマー-TFE、そしてパーフルオロパーオキシドを溶かすフッ素系有機溶剤を、予め設定された量のディスパージョンを添加した後で用意した反応器に添加する。

【0049】

反応時の作用圧力は、TFEを連続的に注入することにより維持し、各注入工程後、0.2 ~ 0.5atm以上圧力が低下しないようにする。反応終了時、共重合体、ディスパージョンとしてのTFE - パーフルオロビニルエーテル調製物、そして未反応のパーフルオロビニルエーテルは反応器から排出される。パーフルオロビニルエーテルの共重合体に対する転化率は 20
 40%である。

【0050】

パーフルオレートポリマーを得るための処理プラントは以下の装置を有する。
 ・ ステンレス鋼の攪拌装置、冷却装置、加熱装置を備え、100atmまでの圧力下で運転可能な重合反応器
 ・ 溶剤と残留モノマーM2を除去する装置
 ・ 溶剤回収装置
 ・ 残留モノマーM2を回収する精留装置
 ・ 残留モノマーM1を取り込む装置
 ・ ドライヤー 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

本発明の好ましいポリマー製造方法の詳細な説明

1. 化合物の添加と重合

運転時に攪拌機により溶剤を添加し(フロン113)、そしてパーフルオライドモノマー(perfluoride monomer)M2[4-メチル-3,6-ジオキサ-7-オクテン-1-フルオロスルホニル]を冷却し、20-30mmHgの真空とする。次に、M1(TFE)の第1添加量を添加する。添加した後、30 ~ 80 に加熱し、圧力が3 ~ 4atmになるまでモノマーM1をさらに添加する。溶剤に開始剤溶液を滴下する。添加した後、滴下装置を溶剤で2回洗浄し、その溶剤を反応器に添加する。開始剤を添加後、目的のポリマーの分子量に応じて圧力が3 ~ 12atmになるまでモノ 40
 マーM1を添加する。TFEは、圧力降下が0.05 ~ 0.55atmの範囲内となるように分けて添加する。反応終了時には、徐々に低下し、2.5 ~ 11.7atmとなる。

【0052】

パーフルオレートされた有機溶剤中で予め合成され、M1とM2の共重合体からなる濃度が15 ~ 20%のディスパージョンを、液体反応物に対し0.03 ~ 0.06%の比率で、共重合反応の前に、溶剤とモノマーM2と一緒に導入する。

重合時間は、15 ~ 35時間である。

【0053】

2. ポリマーの分離

予め設定した量のモノマー(M1)を添加した後、反応器を10 ~ 15 に冷却する。未反応の 50

TFEは、常に攪拌しながらガス分析器に送る。溶剤を分離した後、40～80 に加熱する。反応器を真空ポンプにつなぎ、圧力を40mmHgにし、未反応のM2を分離する。分離した物質を抜き取り用に移送し、後で使用するため回収槽に保存する。残留したポリマーはモノマーを溶剤で完全に除去するため数回洗浄する（共重合体の残留モノマー量は、0.002重量%以下である）。

【0054】

3. ポリマーの乾燥

ポリマーを精製後、反応器を取り外してトレー上に置き、乾燥させる。ポリマーは40～90 で乾燥機中で乾燥する。薄層の間に配置されたポリマーを16～40時間乾燥させる。

【0055】

作業時の保護用安全対策。

パーフルオレートポリマーの製造は、爆発の危険があるので、一連の予防措置を取る必要がある。

- ・ 防爆装置の使用
- ・ 反応 - 重合器を補強した小部屋 (cubicle) に配置する。
- ・ 安全バルブ
- ・ 反応パラメータのマイクロプロセス制御
- ・ 小部屋の雰囲気の詳細な制御
- ・ 自動緊急排気
- ・ 火災安全装置
- ・ 個人用安全装置

【実施例】

【0056】

実施例 1 .

実験室におけるポリマーの合成

以下の試薬を、1.3 lのステンレス鋼反応器に加える。

- ・ フレオン113 650g
- ・ パーフルオロビニルエーテル 338g
- ・ フレオン113に溶かした10%パーフルオロシクロヘキサノイルパーオキシド 0.52g
- ・ TFE 108g

【0057】

反応器は、すべてのパーフルオロビニルエーテルと開始剤溶液と一緒に、フレオン113を含んでいる。反応器を-30 に冷却し、残留圧力が1mmHgとなるように真空にする。攪拌を続けながら、テトラフルオロエチレンを添加する（TFE）。

【0058】

次に反応器を32 に加熱し、64gのTFEを徐々に添加する。

【0059】

重合圧力を2.9atmに維持し、徐々に2.5atmまで下げる。

【0060】

反応終了後、反応器を15 に冷却し、未反応のTFEを除去する。混合物を反応器から取り出し、未反応のエーテルとフレオン113を蒸留により取り出す。

【0061】

得られたポリマーをフレオン113で洗浄し、真空下80 で乾燥する。

【0062】

当量重量 (EM) が1130のポリマー174gを得る。

【0063】

得られたポリマーをアルカリと酸で処理し、所望の特性を得る。

【0064】

ポリマーのアルカリ処理

処理方法は以下の工程を含む。

10

20

30

40

50

- ・ポリマーのアルカリ処理
- ・ポリマーの水による洗浄
- ・ポリマーの乾燥と包装

【0065】

ポリマーのアルカリ処理

5~20%の水酸化ナトリウム溶液を用意する(水酸化カリウム又は水酸化リチウムも用いることができる)。これを反応器に導入し、攪拌装置と冷却装置を作動させる。ポリマーを添加する。

【0066】

この処理により、ポリマーのフルオロスルホニル基をイオン交換基(MeSO_3^- 、ここでMeはNa,K,Li等である)に変換する。反応は、一定温度で行う。

【0067】

水によるポリマーの洗浄

ポリマーをアルカリ処理した後、冷却し、その中身をブフナーロートに移し、ポリマー粉末からアルカリ溶液を除く。ブフナーロート中で、粉末を蒸留水で洗浄し、排液する。その後、ステンレス鋼製タンクに保存する。

【0068】

ポリマーの乾燥と包装

ポリマーを乾燥後、ポリマー粉末をカパロン(CAPARONE)バッグ(カプロラクタムバッグ)中で乾燥保存し、所定の時間、適当な温度に保持する。乾燥後、後の処理に備え、粉末をポリテン(polythene)中に保存する。

【0069】

ポリマーの酸処理

ポリマーの酸処理には以下の操作が含まれる。

- ・酸によるポリマーの処理
- ・水によるポリマーの洗浄
- ・乾燥
- ・ポリマーの包装

【0070】

ポリマーの酸処理

酸溶液を調製する(5~20%の塩酸又は硝酸)。これを反応基に導入し、攪拌装置と冷却装置を作動させる。ポリマーを導入する。この処理により、 MeSO_3 基(MeはNa,K,Li等である)を、 HSO_3 基に変換する。反応は一定温度で行う。

【0071】

水によるポリマーの洗浄

酸による処理後、反応基を冷却し、その中身をブフナーロートに移し、ポリマー粉末から酸溶液を除く。ブフナーロート中で、粉末を蒸留水で洗浄し、排液する。その後、ステンレス鋼製タンクに保存する。

【0072】

ポリマーの乾燥と包装

ポリマーを乾燥後、ポリマー粉末をカパロン(CAPARONE)バッグ(カプロラクタムバッグ)中で乾燥させ、所定の時間、適当な温度に保持する。乾燥後、後の処理に備え、粉末をポリテン(polythene)中に保存する。

【手続補正書】

【提出日】平成16年8月31日(2004.8.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

10

20

30

40

【補正対象項目名】全文

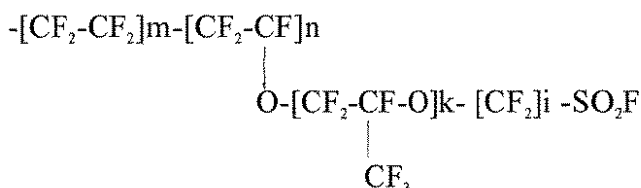
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロスルホニル官能基を有し、構造式(1)で示されるパーフルオロカーボネートポリマーの製造方法であって、



(1)

テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルをフッ素系有機溶媒から成る媒体中、ラジカル型開始剤の存在下でテトラフルオロエチレンをさらに添加しながら共重合する製造方法であり、

予め合成したディスパージョンであって、有機溶剤中にテトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルを含むディスパージョンを、共重合を開始する前に導入する、パーフルオロカーボネートポリマーの製造方法。

【請求項 2】

上記の予め合成した、テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルからなるディスパージョンを、パーフルオロ化した有機溶媒中で、全液体試薬重量の0.03~0.06%の割合となるように調製する請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

上記の予め合成した、テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロビニルエーテルとからなるディスパージョンの有機溶媒中の濃度が、10~20重量%である請求項1記載の製造方法。

【請求項 4】

上記のパーフルオロビニルエーテルが、パーフルオライド[4-メチル-3,6-ジオキサ-7-オクテン-1-フルオロスルホニル](FC-141)である請求項1から3のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 5】

上記有機溶媒が、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フロン113)である請求項1から4のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 6】

上記ラジカル型開始剤が、パーフルオレートパーオキサイドである請求項1から5のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 7】

上記のパーフルオレートパーオキサイドが、パーフルオロシクロヘキサノイルパーオキサイドである請求項6記載の製造方法。

【請求項 8】

上記の共重合を、温度30~35、圧力0.31~0.25MPaで行う請求項7記載の製造方法。

【請求項 9】

パーフルオロプロピオニルを、フルオロ化パーオキサイドとして用いる請求項6記載の製造方法。

【請求項 10】

上記の共重合を、温度70~80、圧力9~14MPaで行う請求項9記載の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 02/00279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08F 214/18, 214/26, 216/14, 2/06, C08L 27/18, C25B 13/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08F, C08J, C08L, C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPODOC, DWPI, CAPLUS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4151053 A (N. SEKO et al.) 24.04.1979, Column 4, line 6-column 6, line 6, example 1	1-13
A	JP 6234816 A (ASAHI GLASS Co. Ltd.) 23.08.1994 (abstract) World Patents Index [on line] Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recovered on 2003-02-06]. Recovered from : EPODOC, EPO. DW 199438, N° de acceso 1994-301652	1-13
A	JP 9188795 A (ASAHI GLASS Co. Ltd.) 22.07.1997 (abstract) World Patents Index [on line] Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recovered on 2003-02-06]. Recovered from : EPODOC, EPO. DW 199739, N° de acceso 1997-420646	1-13
A	US 4329434 A (K. KIMOTO et al.) 11.05.1982, column 16, line 6-column 18, line 12, examples 19 and 28	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
11 February 2003 (11. 02. 03)	19 February 2003 (19. 02. 03)	
Name and mailing address of the ISA/ S. P. T. O.	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 02/00279

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2154231 A (DAVID SYSTEMS TECHN.) 16.03.2001, page 4, lines 34-58, claims 1,2,5	1-11
A	EP 345964 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 13.12.1989, page 5, lines 16-21, page 6, lines 28-37, claims	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 02/00279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4151053 A	24.04.1979	SE 7607832 A NL 7607628 A NL 161789 B NL 161789 C DE 2630584 A,B FR 2317323 A,B JP 52024177 A JP 56037248 B JP 1091167 C JP 52024176 A JP 56018605 B JP 1159048 C JP 52119486 A JP 57007165 B JP 1115503 C BR 7604438 A GB 1523047 A SE 7907834 A NL 7904424 A NL 177220 B NL 177220 C SU 721006 A SU 828977 A SU 904527 A SU 925253 A IT 1061477 B CA 1152452 A SE 436048 B,C SE 446199 B,C CA 1213856 A CA1219399 A	10.01.1977 11.01.1977 15.10.1979 18.04.1983 13.01.1977 04.02.1977 23.02.1977 29.08.1981 31.03.1982 23.02.1977 30.04.1981 25.07.1983 06.10.1977 09.02.1982 29.09.1982 31.01.1978 31.08.1978 21.09.1979 28.09.1979 18.03.1985 16.08.1985 05.03.1980 07.05.1981 07.02.1982 30.04.1982 28.02.1983 23.08.1983 05.11.1984 18.08.1986 11.11.1986 17.03.1987
JP 6234816 A	23.08.1994	JP 2780590 B	30.07.1998
JP 9188795 A	22.07.1997	NINGUNO	
US 4329434 A	11.05.1982	NO 810162 A NO 810161 A NO 810160 A NO 154921 B NO 154921 C NO 810159 A NO 159174 B NO 159174 C NO 801636 A NO 801637 A NO 153398 B NO 153398 C PT 72131 A,B PT 72130 A,B FI 801734 A FI 68847 B FI 68847 C FI 801733 A FI 72530 B FI 72530 C SE 8003901 A NL 8003170 A NL 187488 B NL 187488 C SE 8003902 A NL 8003174 A NL 184740 C JP 55160008 A	01.12.1980 01.12.1980 01.12.1980 06.10.1986 14.01.1987 01.12.1980 29.08.1988 07.12.1988 01.12.1980 01.12.1980 02.12.1985 12.03.1986 01.12.1980 01.12.1980 01.12.1980 11.11.1985 01.12.1980 27.02.1987 08.06.1987 01.12.1980 02.12.1980 16.05.1991 16.10.1991 02.12.1980 02.12.1980 16.10.1989 12.12.1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 02/00279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4329434 A (cont.)	11.05.1982	JP 61034726 B JP 1367351 C JP 55160007 A JP 61034725 B JP 1367344 C FR 2457880 A,B BR 8003403 A BR 8003432 A GB 2051831 A,B GB 2053902 A,B JP 56016460 A FR 2463123 A,B FR 2465718 A,B DE 3020017 A,C DE 3020057 A,C FR 2473533 A,B JP 56090054 A JP 59011581 B JP 1235865 C JP 56092263 A JP 59011582 B JP 1235866 C DE 3047439 A DE 3047438 A,C FR 2483431A,B US 4329435 A DE 3050439 A,C DE 3050634 A,C FR 2508039 A,B DE 3046501 A,C FR 2514010A,B CA 1148566 A GB 2118541 A,B GB 2123812 A,B SU 1080742 A CA 1168263 A IN 154418 A CA 1185398 A US 4510328 A US 4511518 A SU 1169530 A US 4536352 A US 4555369 A SU 1230464 A SU 1233804 A US 4597913 A US 4613467 A SU 1296007 A SE 449999 B,C SE 450000 B,C DE 3050782 C IT 1193943 B IT 1193942 B DE 3050643 C SU 1729295 A DE 3050931 C	09.08.1986 26.02.1987 17.12.1980 09.08.1986 26.02.1987 26.12.1980 30.12.1980 05.01.1981 21.01.1981 11.02.1981 17.02.1981 20.02.1981 27.03.1981 16.04.1981 27.05.1981 17.07.1981 21.07.1981 16.03.1984 17.10.1984 25.07.1981 16.03.1984 17.10.1984 01.10.1981 12.11.1981 04.12.1981 11.05.1982 22.07.1982 16.09.1982 24.12.1982 17.02.1983 08.04.1983 21.06.1983 02.11.1983 08.02.1984 15.03.1984 29.05.1984 27.10.1984 09.04.1985 09.04.1985 16.04.1985 23.07.1985 20.08.1985 26.11.1985 07.05.1986 23.05.1986 01.07.1986 23.09.1986 07.03.1987 01.06.1987 01.06.1987 26.05.1988 31.08.1988 31.08.1988 03.08.1989 23.04.1992 09.06.1994
ES 2154231 A,B	16.03.2001	WO 0107517 A AU 5747399 A EP1209197 A BR 9917416 A CN 1367806 T	01.02.2001 13.02.2001 29.05.2002 02.07.2002 04.09.2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 02/00279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 345964 A	13.12.1989	FI 892824 A	09.12.1989
		NO 892337 A	11.12.1989
		AU 3617889 A	14.12.1989
		CN 1038662 A	10.01.1990
		BR 8902685 A	23.01.1990
		ZW 7089 A	14.02.1990
		JP 2056252 A	26.02.1990
		ZA 8904028 A	28.02.1990
		DD 283952 A	31.10.1990
		AU 613202 B	25.07.1991

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud internacional nº PCT/ES 02/00279
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD CIP ⁷ C08F 214/18, 214/26, 216/14, 2/06, C08L 27/18, C25B 13/08 De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.		
B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación) CIP ⁷ C08F, C08J, C08L, C25B Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EPODOC, DWPI, CAPLUS		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 415 1053 A (N. SEKO et al.) 24.04.1979, columna 4, línea 61- columna 6, línea 6, ejemplo 1	1-13
A	JP 6234816 A (ASAHI GLASS Co. Ltd.) 23.08.1994 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 2003-02-06]. Recuperado de : EPODOC, EPO. DW 199438, Nº de acceso 1994-307652	1-13
A	JP 9188795 A (ASAHI GLASS Co. Ltd.) 22.07.1997 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 2003-02-06]. Recuperado de : EPODOC, EPO. DW 199739, Nº de acceso 1997-420646	1-13
A	US 4329434 A (K. KIMOTO et al.) 11.05.1982, columna 16, línea 6- columna 18, línea 12, ejemplos 19 y 28	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos <input type="checkbox"/> Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo		
* Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada. "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.		
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 11 febrero 2003 (11.02.2003)		Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 19 FEB 2003 19.02.03
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. nº de fax +34 91 3495304		Funcionario autorizado E. DÁVILA MURO nº de teléfono +34 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 02/00279.....

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ES 2154231 A (DAVID SYSTEMS TECHN.) 16.03.2001, página 4, líneas 34-58, reivindicaciones 1,2,5	1-11
A	EP 345964 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 13.12.1989, página 5, líneas 16-21, página 6, líneas 28-37, reivindicaciones	1-13

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL Información relativa a miembros de familias de patentes		Solicitud internacional nº PCT/ES 02/00279	
Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4151053 A	24.04.1979	SE 7607832 A	10.01.1977
		NL 7607628 A	11.01.1977
		NL 161789 B	15.10.1979
		NL 161789 C	18.04.1983
		DE 2630584 A,B	13.01.1977
		FR 2317323 A,B	04.02.1977
		JP 52024177 A	23.02.1977
		JP 56037248 B	29.08.1981
		JP 1091167 C	31.03.1982
		JP 52024176 A	23.02.1977
		JP 56018605 B	30.04.1981
		JP 1159048 C	25.07.1983
		JP 52119486 A	06.10.1977
		JP 57007165 B	09.02.1982
		JP 1115503 C	29.09.1982
		BR 7604438 A	31.01.1978
		GB 1523047 A	31.08.1978
		SE 7907834 A	21.09.1979
		NL 7904424 A	28.09.1979
		NL 177220 B	18.03.1985
		NL 177220 C	16.08.1985
		SU 721006 A	05.03.1980
		SU 828977 A	07.05.1981
		SU 904527 A	07.02.1982
		SU 925253 A	30.04.1982
		IT 1061477 B	28.02.1983
		CA 1152452 A	23.08.1983
		SE 436048 B,C	05.11.1984
		SE 446199 B,C	18.08.1986
		CA 1213856 A	11.11.1986
CA1219399 A	17.03.1987		
JP 6234816 A	23.08.1994	JP 2780590 B	30.07.1998
JP 9188795 A	22.07.1997	NINGUNO	
US 4329434 A	11.05.1982	NO 810162 A	01.12.1980
		NO 810161 A	01.12.1980
		NO 810160 A	01.12.1980
		NO 154921 B	06.10.1986
		NO 154921 C	14.01.1987
		NO 810159 A	01.12.1980
		NO 159174 B	29.08.1988
		NO 159174C	07.12.1988
		NO 801636 A	01.12.1980
		NO 801637A	01.12.1980
		NO 153398 B	02.12.1985
		NO 153398 C	12.03.1986
		PT 72131 A,B	01.12.1980
		PT 72130 A,B	01.12.1980
		FI 801734 A	01.12.1980
		FI 68847 B	31.07.1985
		FI 68847 C	11.11.1985
		FI 801733 A	01.12.1980
		FI 72530 B	27.02.1987
		FI 72530C	08.06.1987
		SE 8003901 A	01.12.1980
		NL 8003170 A	02.12.1980
		NL 187488 B	16.05.1991
		NL 187488 C	16.10.1991
		SE 8003902 A	02.12.1980
		NL 8003174 A	02.12.1980
		NL 184740 C	16.10.1989
JP 55160008 A	12.12.1980		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL Información relativa a miembros de familias de patentes		Solicitud internacional nº PCT/ES 02/00279	
Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4329434 A (cont.)	11.05.1982	JP 61034726 B	09.08.1986
		JP 1367351 C	26.02.1987
		JP 55160007 A	12.12.1980
		JP 61034725 B	09.08.1986
		JP 1367344 C	26.02.1987
		FR 2457880 A,B	26.12.1980
		BR 8003403 A	30.12.1980
		BR 8003432 A	05.01.1981
		GB 2051831 A,B	21.01.1981
		GB 2053902 A,B	11.02.1981
		JP 56016460 A	17.02.1981
		FR 2463123 A,B	20.02.1981
		FR 2465718 A,B	27.03.1981
		DE 3020017 A,C	16.04.1981
		DE 3020057 A,C	27.05.1981
		FR 2473533 A,B	17.07.1981
		JP 56090054 A	21.07.1981
		JP 59011581 B	16.03.1984
		JP 1235865 C	17.10.1984
		JP 56092263 A	25.07.1981
		JP 59011582 B	16.03.1984
		JP 1235866 C	17.10.1984
		DE 3047439 A	01.10.1981
		DE 3047438 A,C	12.11.1981
		FR 2483431 A,B	04.12.1981
		US 4329435 A	11.05.1982
		DE 3050439 A,C	22.07.1982
		DE 3050634 A,C	16.09.1982
		FR 2508039 A,B	24.12.1982
		DE 3046501 A,C	17.02.1983
		FR 2514010 A,B	08.04.1983
		CA 1148566 A	21.06.1983
		GB 2118541 A,B	02.11.1983
		GB 2123812 A,B	08.02.1984
		SU 1080742 A	15.03.1984
		CA 1168263 A	29.05.1984
		IN 154418 A	27.10.1984
		CA 1185398 A	09.04.1985
		US 4510328 A	09.04.1985
		US 4511518 A	16.04.1985
		SU 1169530 A	23.07.1985
		US 4536352 A	20.08.1985
		US 4555369 A	26.11.1985
SU 1230464 A	07.05.1986		
SU 1233804 A	23.05.1986		
US 4597913 A	01.07.1986		
US 4613467 A	23.09.1986		
SU 1296007 A	07.03.1987		
SE 449999 B,C	01.06.1987		
SE 450000 B,C	01.06.1987		
DE 3050782 C	26.05.1988		
IT 1193943 B	31.08.1988		
IT 1193942 B	31.08.1988		
DE 3050643 C	03.08.1989		
SU 1729295 A	23.04.1992		
DE 3050931 C	09.06.1994		
ES 2154231 A,B	16.03.2001	WO 0107517 A	01.02.2001
		AU 5747399 A	13.02.2001
		EPI209197 A	29.05.2002
		BR 9917416 A	02.07.2002
		CN 1367806 T	04.09.2002

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud internacional n° PCT/ES 02/00279	
Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 345964 A	13.12.1989	FI 892824 A	09.12.1989
		NO 892337 A	11.12.1989
		AU 3617889 A	14.12.1989
		CN 1038662 A	10.01.1990
		BR 8902685 A	23.01.1990
		ZW 7089 A	14.02.1990
		JP 2056252 A	26.02.1990
		ZA 8904028 A	28.02.1990
		DD 283952 A	31.10.1990
		AU 613202 B	25.07.1991

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/06	H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 B 13/00	H 0 1 B 13/00	Z
// H 0 1 M 8/02	H 0 1 M 8/02	P
H 0 1 M 8/10	H 0 1 M 8/10	

(72)発明者 リカルド・ブラチ・ピソソ

スペイン、エ - 4 0 1 4 0 バルベルデ・デル・マハノ (セゴージャ)、ポリゴノ・インドゥストリアル・ニコメデス・ガルシア、ナベス・ベ・イ・セ

(72)発明者 アンヘル・ハウレギ・アブリスケタ

スペイン、エ - 4 0 1 4 0 バルベルデ・デル・マハノ (セゴージャ)、ポリゴノ・インドゥストリアル・ニコメデス・ガルシア、ナベス・ベ・イ・セ

Fターム(参考) 4J011 AA05 AB02 AB04 DA04 HA03 HB22 NA01 PA66 PC02 PC13

4J015 BA07

5G301 CD01 CE01

5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 EE19 HH05 HH08 HH09