

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-167184
(P2009-167184A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 59/135 (2006.01)	C O 7 C 59/135 C S P	4 D O 7 7
C07C 51/367 (2006.01)	C O 7 C 51/367	4 H O O 6
C07C 51/31 (2006.01)	C O 7 C 51/31	4 H O 3 9
C07C 51/363 (2006.01)	C O 7 C 51/363	4 J O 1 1
C07C 51/47 (2006.01)	C O 7 C 51/47	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-333591 (P2008-333591)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成20年12月26日(2008.12.26)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(31) 優先権主張番号	61/018, 829	(74) 代理人	100117112 弁理士 秋山 文男
(32) 優先日	平成20年1月3日(2008.1.3)	(74) 代理人	100154519 弁理士 坂本 波
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100151655 弁理士 兼本 伸昭
(31) 優先権主張番号	61/040, 497	(72) 発明者	石川 卓司 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(32) 優先日	平成20年3月28日(2008.3.28)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】フルオロエーテルカルボン酸及びその製造方法、界面活性剤、それを利用した含フッ素ポリマーの製造方法並びに水性分散体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、界面活性剤として好適に使用することができ、生体蓄積性の低い新規化合物、並びに、上記新規化合物を用いた含フッ素重合体の製造方法、界面活性剤及び含フッ素重合体水性分散体を提供する。

【解決手段】本発明は、下記一般式 (I)



(式中、R f¹ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、R f² は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、Mは1価のアルカリ金属、NH₄ 又はHを表す。) で表されることを特徴とするフルオロエーテルカルボン酸である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I)



(式中、 $R f^1$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、 $R f^2$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、 M は 1 価のアルカリ金属、 $N H_4$ 又は H を表す。) で表されることを特徴とするフルオロエーテルカルボン酸。

【請求項 2】

$R f^2$ は、 $- C H_2 C F_2 -$ である請求項 1 記載のフルオロエーテルカルボン酸。

10

【請求項 3】

$R f^1$ は、 $C F_3 (C F_2)_n -$ (式中、 n は 0 ~ 2 の整数を表す。) である請求項 1 又は 2 記載のフルオロエーテルカルボン酸。

【請求項 4】

請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロエーテルカルボン酸の製造方法であって、下記一般式 (1)



(式中、 R はアルキル基又は H を表す。) で表されるヒドロキシアルカン酸誘導体を、アルカリ化合物の存在下に、下記一般式 (2)



(式中、 $R f^1$ は上記と同じ。) で表されるフルオロビニルエーテルに付加させる工程を含むことを特徴とする製造方法。

20

【請求項 5】

アルカリ化合物は、アルコラートである請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

付加させる工程は、アルコラートと前記アルコラートに対応するアルコールの共存下に行う請求項 5 記載の製造方法。

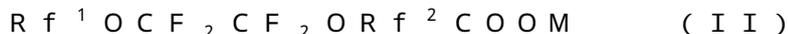
【請求項 7】

テトラフルオロオキセタンを開環させることによって、一般式 (1) で表されるヒドロキシアルカン酸を得る工程を含むものである請求項 4、5 又は 6 記載の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロエーテルカルボン酸をフッ素と接触させることにより、下記一般式 (I I)



(式中、 $R f^1$ は部分又は全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、 $R f^2$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、 M は 1 価のアルカリ金属、 $N H_4$ 又は H を表す。) で表されるフルオロエーテルカルボン酸を得る工程を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 9】

請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロエーテルカルボン酸、及び / 又は、請求項 8 記載の製造方法により得られるフルオロエーテルカルボン酸からなる界面活性剤。

40

【請求項 10】

請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロエーテルカルボン酸、及び / 又は、請求項 8 記載の製造方法により得られるフルオロエーテルカルボン酸からなる重合用界面活性剤。

【請求項 11】

請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロエーテルカルボン酸、及び / 又は、請求項 8 記載の製造方法により得られるフルオロエーテルカルボン酸を含む水性媒体中で、含フッ素モノマーの重合を行う工程を含むことを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。

50

【請求項 1 2】

フルオロエーテルカルボン酸の含有量は、水性媒体 100 質量%に対して 0.0001 ~ 10 質量%である請求項 1 1 記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項 1 3】

含フッ素ポリマーを含有する水性分散体であって、
請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロエーテルカルボン酸、及び / 又は、請求項 8 記載の製造方法により得られるフルオロエーテルカルボン酸を含有し、
前記含フッ素ポリマーの平均粒子径が、50 ~ 500 nm である
ことを特徴とする水性分散体。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 記載の水性分散体を、ノニオン界面活性剤の存在下に、陰イオン交換樹脂と接触させる工程 (A) と、工程 (A) で得られた水性分散体を、水性分散体中の固形分濃度が水性分散体 100 質量%に対して 30 ~ 70 質量%となるように濃縮する工程 (B) を含む
ことを特徴とする精製水性分散体の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 記載の水性分散体を凝析することにより製造されるファインパウダー。

【請求項 1 6】

請求項 1 3 記載の水性分散体の凝析により発生した排水、洗浄により発生した排水、及び、乾燥工程で発生するオフガスから選択される少なくとも一の成分から、下記一般式 (I)



(式中、 $R f^1$ は部分又は全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、 $R f^2$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、M は 1 価のアルカリ金属、 $N H_4$ 又は H を表す。) で表されるフルオロエーテルカルボン酸を回収する工程、及び回収したフルオロエーテルカルボン酸を精製する工程を含む

ことを特徴とする再生フルオロエーテルカルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロエーテルカルボン酸及びその製造方法、界面活性剤、それを利用した含フッ素ポリマーの製造方法並びに水性分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、パーフルオロビニルエーテルにアルコールを付加し、さらに得られた化合物を還元することにより得られるフルオロエーテルカルボン酸が記載されている。

【0003】

また、特許文献 2 には、テトラフルオロオキセタンの開環反応を利用することにより得られるフルオロエーテルカルボン酸塩が記載されている。

【0004】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2007 / 0015864 号パンフレット

【特許文献 2】国際公開第 2005 / 003075 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、界面活性剤として好適に使用することができ、生体蓄積性の低い新規化合物、並びに、上記新規化合物を用いた含フッ素重合体の製造方法、界面活性剤及び含フッ素重合体水性分散体を提供することにある。本発明の新規化合物は、従来のフルオロエーテルカルボン酸と比較して、優れた界面活性を示し、生体蓄積性が低い。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、下記一般式 (I)



(式中、 $R f^1$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、 $R f^2$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、 M は 1 価のアルカリ金属、 $N H_4$ 又は H を表す。) で表されることを特徴とするフルオロエーテルカルボン酸である。

【0007】

本発明は、上記フルオロエーテルカルボン酸の製造方法であって、下記一般式 (1)



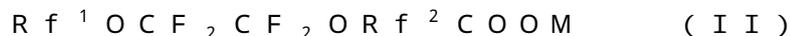
(式中、 R はアルキル基又は H を表す。) で表されるヒドロキシアルカン酸誘導体を、アルカリ化合物の存在下に、下記一般式 (2)



(式中、 $R f^1$ は上記と同じ。) で表されるフルオロビニルエーテルに付加させる工程を含むことを特徴とする製造方法である。

【0008】

本発明は、上記フルオロエーテルカルボン酸をフッ素と接触させることにより、下記一般式 (I I)



(式中、 $R f^1$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、 $R f^2$ は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、 M は 1 価のアルカリ金属、 $N H_4$ 又は H を表す。) で表されるフルオロエーテルカルボン酸を得る工程を含むことを特徴とする製造方法である。

【0009】

本発明は、上記フルオロエーテルカルボン酸からなる界面活性剤である。

【0010】

本発明は、上記フルオロエーテルカルボン酸からなる重合用界面活性剤である。

【0011】

本発明は、上記フルオロエーテルカルボン酸を含む水性媒体中で、含フッ素モノマーの重合を行う工程を含むことを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法である。

【0012】

本発明は、含フッ素ポリマーを含有する水性分散体であって、上記フルオロエーテルカルボン酸を含有し、上記含フッ素ポリマーの平均粒子径は、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする水性分散体である。

【0013】

本発明は、上記水性分散体を、ノニオン界面活性剤の存在下に、陰イオン交換樹脂と接触させる工程 (A) と、工程 (A) で得られた水性分散体を、水性分散体中の固形分濃度が水性分散体 100 質量% に対して $30 \sim 70$ 質量% となるように濃縮する工程 (B) を含むことを特徴とする精製水性分散体の製造方法である。

【0014】

本発明は、上記水性分散体を凝析することにより製造されるファインパウダーである。

【0015】

本発明は、上記水性分散体の凝析により発生した排水、洗浄により発生した排水、及び / 又は、乾燥工程で発生するオフガスから選択される少なくとも一の成分から、下記一般式 (I)



(式中、 $R f^1$ 、 $R f^2$ 及び M は、上記と同じ。) で表されるフルオロエーテルカルボン酸を回収し、精製する工程を含むことを特徴とする再生フルオロエーテルカルボン酸の製造方法である。

10

20

30

40

50

以下に本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、下記一般式 (I)



(式中、 Rf^1 は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基、 Rf^2 は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基、 M は 1 価のアルカリ金属、 NH_4 又は H を表す。) で表される新規化合物である。

【0017】

発明者らは、 $Rf^1OCHF_2CF_2ORf^2COOM$ なる構造を有するフルオロエーテルカルボン酸が、構造中に水素原子を有するにも関わらずフルオロオレフィンの乳化重合に有用であり、さらに重合後にポリマーから容易に分離回収できることを見出し、この発明を完成させた。

10

【0018】

すなわち、本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、フルオロオレフィンの乳化重合用界面活性剤として用いられた場合、優れた界面活性を示し、高分子量のフッ素ポリマーを安定に得ることができ、さらに重合後、従来の洗浄方法を行った場合、容易にポリマーから分離回収することができる。

【0019】

更に、本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、生体蓄積性が低いという極めて優れた効果をも有する。一般に、フルオロアルキル基を疎水基とする界面活性剤の場合、生体内蓄積性は、炭素数が少ない場合は低く、炭素数が多い場合には高くなるという傾向を示す。また、界面活性は逆に、炭素数が少ない場合は低く、炭素数が多い場合には高くなる。

20

【0020】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、このような技術常識に反し、界面活性能が優れるにも関わらず、生体蓄積性が低い。この理由は、構造中に部分的に水素原子を含む特定の構造を有することによって生体内に取り込まれにくい、あるいは取り込まれても速やかに排出されるためであると推測される。

【0021】

上記一般式 (I) における Rf^1 は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキル基を表す。上記 Rf^1 の炭素数の好ましい下限は 1、好ましい上限は 3 である。上記アルキル基は、炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子によって置換されたアルキル基である。

30

【0022】

上記アルキル基又は、主鎖に 1 ~ 5 個の酸素原子を含むものであってもよい。上記 Rf^1 における酸素原子数の好ましい上限は 3 である。上記 Rf^1 における酸素原子数は、0 であることが好ましい。上記アルキレン基に含まれていてもよい酸素原子は、エーテル結合を形成しているものである。

【0023】

上記 Rf^1 としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2-$ 等が挙げられ、なかでも、 $CF_3(CF_2)_n-$ (式中、 n は 0 ~ 2 の整数を表す。) であることが好ましい。

40

【0024】

上記一般式 (I) における Rf^2 は部分または全部フッ素置換された、酸素原子が挿入されていてもよいアルキレン基を表す。上記 Rf^2 の炭素数の好ましい下限は 1 であり、好ましい上限は 3 である。

【0025】

上記アルキレン基は、主鎖に 1 ~ 5 個の酸素原子を含むものであってもよい。上記 Rf^2 における酸素原子数の好ましい上限は 3 である。上記 Rf^2 における酸素原子数は、0 で

50

あることが好ましい。

【0026】

上記 Rf^2 としては、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CFHCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2OCF_2-$ 等が挙げられ、なかでも、 $-CH_2CF_2-$ であることが好ましい。

【0027】

上記 Rf^1 及び Rf^2 は、界面活性能及び生体分解性に優れる点で、 Rf^1 と Rf^2 との炭素数の合計が 3 ~ 5、すなわちフルオロエーテルカルボン酸全体での炭素数が 6 ~ 8 であることが好ましい。

【0028】

上記一般式 (I) における M は、1 価のアルカリ金属、 NH_4 又は H を表す。1 価のアルカリ金属としては、Li、Na、K 等が挙げられる。上記 M としては、加熱処理により容易に除去し得る点で NH_4 が好ましい。

【0029】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、
 $CF_3OCH_2CF_2OCH_2CF_2COONH_4$ 、
 $CF_3CF_2OCH_2CF_2OCH_2CF_2COONH_4$ 、
 $CF_3CF_2CF_2OCH_2CF_2OCH_2CF_2COONH_4$
 等が挙げられる。

【0030】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、下記一般式 (1)



(式中、R はアルキル基又は H を表す。) で表されるヒドロキシアルカン酸誘導体を、アルカリ化合物の存在下に、下記一般式 (2)



(式中、 Rf^1 は上記と同じ。) で表されるフルオロビニルエーテルに付加させる工程を含む製造方法により製造することができる。

【0031】

上記製造方法は、上記ヒドロキシアルカン酸誘導体をフルオロビニルエーテルに付加させる工程のみで本発明のフルオロエーテルカルボン酸を製造することができ、複雑な製造工程を必要としない。さらに触媒量のアルカリ化合物でも反応が完結できるため有用である。

【0032】

アルカリ化合物の使用量については、特に限定的ではないが、反応速度、経済性等を考慮すると、ヒドロキシアルカン酸誘導体 1 モルに対して 0.01 ~ 2 モル程度とすることが好ましく、0.05 ~ 0.6 モル程度とすることがより好ましい。

【0033】

上記アルカリ化合物は、付加反応が円滑に進む点で、アルコラートであることが好ましい。上記アルコラートは、 R^1-OM^1 (式中、 R^1 はアルキル基、 M^1 は 1 価のアルカリ金属を表す。) で表されるものであり、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム tert-ブトキシド等が挙げられる。水酸化カリウムや炭酸ナトリウム等のアルカリ化合物では、付加反応が円滑に進行しないことがある。

【0034】

上記ヒドロキシアルカン酸誘導体をフルオロビニルエーテルに付加させる工程は、アルコラートと上記アルコラートに対応するアルコールの共存下に行うことがより好ましい。アルコラートに対応するアルコールとは、例えば、アルコラートがカリウム tert-ブトキシドである場合、tert-ブタノールである。

【0035】

共存させるアルコールまたはアルカリ化合物として用いるアルコラートとしては第二級アルコールまたはそのアルコラートを用いるのが好ましく、さらには第三級アルコールまた

10

20

30

40

50

はそのアルコラートを用いることが好ましい。特に第三級アルコール由来のアルコラートは、水酸基近傍が立体的に嵩高いため、フルオロビニルエーテルと付加体を著しく生成しにくい点で好ましく、カリウム *tert*-ブトキシドが入手の容易な点で好ましく用いられる。同様に共存させるアルコール由来のアルコラートもフルオロビニルエーテルと付加体を生成するため、共存させるアルコールは第三級アルコールを用いることが好ましい。

【0036】

第二級アルコール及び第三級アルコールとしては、入手の容易性、効果の顕著性、目的物の選択性を考慮すると、イソプロパノール、3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、*tert*-ブタノール、トリチルアルコール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールなどが好ましく、特に *tert*-ブタノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールなどが好ましい。

10

【0037】

第二級アルコール及び第三級アルコールは、1種単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0038】

第二級アルコール及び第三級アルコールの使用量については、特に限定的ではないが、反応速度、経済性を考慮すると、原料のヒドロキシアルカン酸誘導体1モルに対して0.001~2モル程度とすることが好ましく、0.01~0.8モル程度とすることがより好ましい。

20

【0039】

上記一般式(2)で表されるフルオロビニルエーテルとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等が挙げられる。

【0040】

本発明の製造方法を実施するための具体的な方法については特に限定的ではないが、製造方法の一例を示すと次の通りである。

【0041】

まず、オートクレーブ等の加圧可能な反応装置にヒドロキシアルカン酸誘導体、アルカリ化合物及びアルコールを投入し、装置内を不活性気体で置換した後、大気圧より0.01~0.09MPa程度減圧する。この時、減圧による原料のロスを防ぐために反応装置を適当な寒剤で冷却しても良い。

30

【0042】

次いで、減圧後の反応装置を昇温し、所定の温度を維持しながらガス状または液体状のフルオロビニルエーテルを導入する。反応温度は原料の反応速度に応じて変えることができるが、反応速度や反応の選択性を考慮すると、通常、0~200程度、好ましくは20~100程度とすればよい。

【0043】

フルオロビニルエーテルの導入方法としては、反応開始時に全量を装置に導入する方法の他に、導入速度を一定に保つ方法、導入圧力を一定に保つ方法などによって連続的もしくは断続的に導入する方法が挙げられる。特に、装置及び操作の簡便さや、反応時間短縮の効果を最大限に活用できる方法としては、導入圧力を一定に保つ方法が好ましい。この時の圧力は、特に限定されるものではないが、反応速度やフルオロビニルエーテルの重合を防ぐことを考慮すると0.1~3MPa程度が好ましい。

40

【0044】

上記製造方法は、テトラフルオロオキセタンを開環させることによって、上記一般式(1)で表されるヒドロキシアルカン酸誘導体を製造する工程を含むものであることがより好ましい。上記製造方法がオキセタンの開環反応を利用する工程を含むものであると、-OCHF₂CF₂O-構造を有し、かつ、Rf²が-CH₂CF₂-である本発明のフルオロエーテルカルボン酸を極めて容易に得ることができる。

50

【0045】

テトラフルオロオキシタンの開環は、アルカリ化合物を含有するアルコール中で、テトラフルオロオキシタンを加熱することによって行うことができる。開環反応において使用するアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【0046】

開環反応において使用するアルコールは、 $R-OH$ （式中、 R は上記と同じ。）で表されるものであり、上記一般式（1）で表されるヒドロキシアルカン酸誘導体における末端のアルキル基 R は、当該アルコールのアルキル基に由来することとなる。上記 R としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

10

【0047】

上記テトラフルオロオキシタンの開環反応は、通常、温度 $0 \sim 200$ 、圧力 $0 \sim 3 MPa$ の条件のもとで行うことができる。

【0048】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、また、下記一般式（3）



（式中、 M は上記と同じ。）で表されるヒドロキシカルボン酸を、アルカリ化合物の存在下に、上記一般式（2）で表されるフルオロビニルエーテルに付加させる工程を含む製造方法により製造することもできる。

20

【0049】

一般式（3）で表されるヒドロキシカルボン酸を付加させると、 $-OCHF CF_2O-$ 構造を有し、かつ、 Rf^2 が $-C(CF_3)_2-$ であるフルオロエーテルカルボン酸を容易に得ることができる。

【0050】

上記一般式（3）で表されるヒドロキシカルボン酸は、 $(CF_3)_2C=CF OCH_3$ をルテニウム化合物又はオスミウム化合物を用いて酸化することにより $(CF_3)_2C(OH)CO OCH_3$ を製造し、更に、このエステルを公知の方法を用いて加水分解することにより製造することができる。

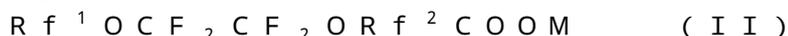
【0051】

上述した各製造方法においては、付加反応により得られた化合物を、更にアルカリ加水分解して酸で中和し、所望により更にアンモニア水で中和してもよい。

30

【0052】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸をフッ素と接触させることにより、下記一般式（II）



（式中、 Rf^1 、 Rf^2 及び M は上記と同じ。）で表されるフルオロエーテルカルボン酸を製造することを特徴とする製造方法も本発明の1つである。

【0053】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、界面活性剤として好適に用いることができる。上記フルオロエーテルカルボン酸からなる界面活性剤もまた、本発明の1つである。本発明の界面活性剤は、上記一般式（I）又は（II）で表されるフルオロエーテルカルボン酸を少なくとも1種含有するものであれば、界面活性剤として用いることができるが、フルオロエーテルカルボン酸を2種以上含有するものであってもよい。

40

【0054】

本発明の界面活性剤は、上記フルオロエーテルカルボン酸からなるものであるので、各種用途において、適度な界面活性能を発揮することができる。本発明の界面活性剤は、含フッ素ポリマーの製造等の用途に使用することができる。

【0055】

本発明の界面活性剤は、水溶性の面から、1価のアルカリ金属塩、アンモニウム塩の形で用いられることが好ましく、更に、樹脂中に残存しにくいという点で、アンモニウム塩が

50

より好ましい。

【0056】

また、本発明の界面活性剤は、カルボン酸の形で用いることも好ましい。この場合、水中での界面活性が塩に比べ向上し、例えば同モル濃度での表面張力がカルボン酸の方が低くなり、その結果、重合に用いた場合、より安定で小さなポリマー粒子が得られる、得られたポリマーコロイドの安定性が高い、重合中の凝集物の発生が少なく、高濃度まで重合を行える等の利点がある。

【0057】

本発明はまた、上記記載のフルオロエーテルカルボン酸を含む水性媒体中で、含フッ素モノマーの重合を行う工程を含むことを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法でもある。

10

【0058】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、界面活性剤として、上記フルオロエーテルカルボン酸を少なくとも1種用いれば、含フッ素ポリマーを効率よく製造することが可能である。また、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、界面活性剤として、上記フルオロエーテルカルボン酸を2種以上同時に用いてもよいし、揮発性を有するもの又は含フッ素ポリマーからなる成形体等に残存してもよいものであれば、上記フルオロエーテルカルボン酸以外のその他の界面活性性能を有する化合物を同時に使用してもよい。上記その他の界面活性性能を有する化合物としては、上述したものをを用いることができる。

【0059】

また、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、上記フルオロエーテルカルボン酸と、所望により用いるその他の界面活性性能を有する化合物に加え、各化合物を安定化するため添加剤を使用することができる。上記添加剤としては上述したものをを用いることができる。

20

【0060】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、重合は、重合反応器に、水性媒体、上記フルオロエーテルカルボン酸、モノマー及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行う。重合反応開始後に、目的に応じて、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び上記フルオロエーテルカルボン酸等を追加添加してもよい。上記重合において、通常、重合温度は、5～120であり、重合圧力は、0.05～10MPaGである。重合温度、重合圧力は、使用するモノマーの種類、目的とする含フッ素ポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

30

【0061】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、重合開始時のpHを調整することが好ましく、例えば、pHを6以下、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、更に好ましくは3以下に調整することで、より安定なポリマーコロイドが得られる。

【0062】

上記フルオロエーテルカルボン酸は、合計添加量で、水性媒体100質量%に対して0.0001～10質量%の量を添加することが好ましい。より好ましい下限は0.001質量%であり、より好ましい上限は1質量%である。0.0001質量%未満であると、分散力が不十分となるおそれがあり、10質量%を超えると、添加量に見合った効果が得られず、却って重合速度の低下や反応停止が起こるおそれがある。上記化合物の添加量は、使用するモノマーの種類、目的とする含フッ素ポリマーの分子量等によって適宜決定される。

40

【0063】

上記重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油性及び/又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的とする含フッ素ポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

50

【 0 0 6 4 】

上記水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び/又は、沸点が40以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。例えば、懸濁重合を行うとき、C318等のフッ素含有有機溶媒を用いることができる。

上記重合において、更に、目的に応じて、公知の連鎖移動剤、ラジカル捕捉剤を添加し、重合速度、分子量の調整を行うこともできる。

【 0 0 6 5 】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、また、上記フルオロエーテルカルボン酸の存在下に水性媒体中においてモノマーを乳化重合して水性乳濁液（シードディスパージョン）を得る工程、及び、上記水性乳濁液（シードディスパージョン）の存在下にモノマーを乳化重合（シード重合）する工程を含むものであってもよい。

10

【 0 0 6 6 】

上記含フッ素ポリマーは、フッ素含有モノマーを重合することにより得られるものであり、目的に応じて、フッ素非含有モノマーを共重合させるものであってもよい。

【 0 0 6 7 】

上記含フッ素モノマーとしては、フルオロオレフィン、好ましくは炭素原子2～10個を有するフルオロオレフィン；環式のフッ素化された単量体；式 $CY_2 = CYOR$ 又は $CY_2 = CYOR^2OR^3$ （Yは、H又はFであり、R及び R^3 は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されている炭素数1～8のアルキル基であり、 R^2 は水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されている炭素数1～8のアルキレン基である。）で表されるフッ素化アルキルビニルエーテル等が挙げられる。

20

【 0 0 6 8 】

上記フルオロオレフィンは、好ましくは、炭素原子2～6個を有するものである。上記炭素原子2～6個を有するフルオロオレフィンとしては、例えば、テトラフルオロエチレン[TFE]、ヘキサフルオロプロピレン[HFPP]、クロロトリフルオロエチレン[CTFE]、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン[VDF]、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン及びパーフルオロブチルエチレン等が挙げられる。上記環式のフッ素化されたモノマーとしては、好ましくは、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-ジオキサラン[PMD]等が挙げられる。

30

【 0 0 6 9 】

上記フッ素化アルキルビニルエーテルにおいて、上記R及び R^3 は、好ましくは、炭素原子1～4個を有するものであり、より好ましくは水素原子の全てがフッ素によって置換されているものであり、上記 R^2 は、好ましくは、炭素原子2～4個を有するものであり、より好ましくは、水素原子の全てがフッ素原子によって置換されているものである。

【 0 0 7 0 】

上記フッ素非含有モノマーとしては、上記フッ素含有モノマーと反応性を有する炭化水素系モノマー等が挙げられる。上記炭化水素系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ-t-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニ

40

50

ル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類等が挙げられる。

【0071】

上記フッ素非含有モノマーとしては、また、官能基含有炭化水素系モノマーであってもよい。上記官能基含有炭化水素系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸等のカルボキシル基を有するフッ素非含有モノマー；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー等が挙げられる。

10

【0072】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法により好適に製造される含フッ素ポリマーとして、ポリマーにおけるモノマーのモル分率が最も多いモノマー（以下、「最多単量体」）がTFEであるTFE重合体、最多単量体がVDFであるVDF重合体、及び、最多単量体がCTFEであるCTFE重合体等が挙げられる。

20

【0073】

TFE重合体としては、好適には、TFE単独重合体であってもよいし、（１）TFE、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のTFE以外のフッ素含有モノマー、特にHFP若しくはCTFE、及び、（３）その他のモノマーからなる共重合体であってもよい。上記（３）その他のモノマーとしては、例えば、炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つフルオロ（アルキルビニルエーテル）；フルオロジオキソール；パーフルオロアルキルエチレン；ヒドロパーフルオロオレフィン等が挙げられる。

30

TFE重合体としては、また、TFEと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類が挙げられる。TFE重合体としては、また、TFEと、炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のフッ素含有モノマーと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよい。

【0074】

VDF重合体としては、好適には、VDF単独重合体[PVDF]であってもよいし、（１）VDF、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のVDF以外のフルオロオレフィン、特にTFE、HFP若しくはCTFE、及び、（３）炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体等であってもよい。

40

【0075】

CTFE重合体としては、好適には、CTFE単独重合体であってもよいし、（１）CTFE、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のCTFE以外のフルオロオレフィン、特にTFE若しくはHFP、及び、（３）炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体であってもよい。

CTFE重合体としては、また、CTFEと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよく、上記フッ素非含有モノマーとしては、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類等が挙げられる。

50

【0076】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法により製造される含フッ素ポリマーは、ガラス状、可塑性又はエラストマー性であり得る。これらのものは非晶性又は部分的に結晶性であり、圧縮焼成加工、溶融加工又は非溶融加工に供することができる。

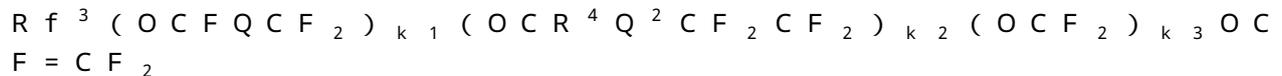
【0077】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法では、例えば、(I)非溶融加工性樹脂として、テトラフルオロエチレン重合体[TFE重合体]が、(II)溶融加工性樹脂として、エチレン/TFE共重合体[ETFE]、TFE/HFP共重合体[FEF]及びTFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体[PFA、MFA等]が、(III)エラストマー性共重合体として、TFE/プロピレン共重合体、TFE/プロピレン共重合体/第3モノマー共重合体(上記第3モノマーは、VDF、HFP、CTFE、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類等)、TFEとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類とからなる共重合体；HFP/エチレン共重合体、HFP/エチレン/TFE共重合体；PVDF；VDF/HFP共重合体、HFP/エチレン共重合体、VDF/TFE/HFP共重合体等の熱可塑性エラストマー；及び、特公昭61-49327号公報に記載の含フッ素セグメント化ポリマー等が好適に製造されうる。

10

【0078】

上記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)は、式：



20

(式中、 Rf^3 は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基を表す。 k_1 、 k_2 及び k_3 は、同一又は異なっているもよい0~5の整数である。 Q 、 Q^2 及び R^4 は、同一又は異なっている、F若しくは CF_3 である。)で表されるものである。

【0079】

上記含フッ素ポリマーは、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有する含フッ素ポリマーとしては、例えば、粒子中に高分子量のPTFEのコアと、より低分子量のPTFEまたは変性のPTFEシェルとを含む変性PTFEが挙げられる。このような変性PTFEとしては、例えば、特表2005-527652号公報に記載されるPTFEが挙げられる。

30

【0080】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法により好適に製造される上述の(I)非溶融加工性樹脂、(II)溶融加工性樹脂及び(III)エラストマー性重合体は、以下の態様で製造することが好ましい。

【0081】

(I)非溶融加工性樹脂

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、TFEの重合は、通常、重合温度10~100、重合圧力0.05~5MPaGにて行われる。

上記重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に純水及び上記フルオロエーテルカルボン酸を仕込み、脱酸素後、TFEを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のTFEを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のTFEを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のTFEをパージし、温度を室温に戻して反応を終了する。

40

【0082】

上記TFE重合体の製造において、知られている各種変性モノマーを併用することもできる。本明細書において、テトラフルオロエチレン重合体[TFE重合体]は、TFE単独重合体のみならず、TFEと変性モノマーとの共重合体であって、非溶融加工性であるもの(以下、「変性PTFE」という。)をも含む概念である。

【0083】

上記変性モノマーとしては、例えば、HFP、CTFE等のパーフルオロオレフィン；炭素原子1~5個、特に炭素原子1~3個を有するアルキル基を持つフルオロ(アルキルビニル

50

エーテル) ; フルオロジオキソール等の環式のフッ素化された単量体 ; パーハロアルキルエチレン ; ヒドロパーハロオレフィン等が挙げられる。変性モノマーの供給は、目的や、TFEの供給に応じて、初期一括添加、又は、連続的若しくは間欠的に分割添加を行うことができる。

変性PTFE中の変性モノマー含有率は、通常、0.001~2モル%の範囲である。

【0084】

上記TFE重合体の製造において、上述のフルオロエーテルカルボン酸は、上述した本発明の含フッ素ポリマーの製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体の0.0001~2質量%の量を添加する。上記フルオロエーテルカルボン酸の濃度は、上記範囲であれば特に限定されないが、通常、重合開始時に臨界ミセル濃度(CMC)以下で添加される。添加量が多いとアスペクト比の大きい針状粒子が生成し、水性分散体がゲル状となり安定性が損なわれる。

10

【0085】

上記TFE重合体の製造において、重合開始剤としては、過硫酸塩(例えば、過硫酸アンモニウム)や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキシドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整することもできる。

20

【0086】

上記TFE重合体の製造において、連鎖移動剤としては、公知のものが使用できるが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、クロロメタン、ジクロロメタン、ジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、水素等が挙げられるが、常温常圧で気体状態のものが好ましい。

上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるTFE全量に対して、1~1000ppmであり、好ましくは1~500ppmである。

【0087】

上記TFE重合体の製造において、更に、反応系の分散安定剤として、実質的に反応に不活性であって、上記反応条件で液状となる炭素数が12以上の飽和炭化水素を、水性媒体100質量部に対して2~10質量部で使用することもできる。また、反応中のpHを調整するための緩衝剤として、炭酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等を添加してもよい。

30

【0088】

上記TFE重合体の重合が終了した時点で、固形分濃度が30~70質量%、平均粒子径が50~500nm、の水性分散体を得ることができる。このような、上記フルオロエーテルカルボン酸、及び、含フッ素ポリマーを含有し、含フッ素ポリマーの平均粒子径は50~500nmである水性分散体も、本発明の1つである。また、上記フルオロエーテルカルボン酸を使用することによって0.3μm以下の微小粒子径のTFE重合体からなる粒子を有する水性分散体を得ることができる。上記重合終了時のTFE重合体は、数平均分子量1,000~10,000,000のものである。

40

【0089】

上記TFE重合体の水性分散体は、凝析、洗浄、乾燥を経てファインパウダーとして各種用途に使用することができる。このような、上記水性分散体を、凝析することにより製造されるファインパウダーも本発明の1つである。上記TFE重合体の水性分散液に対して凝析を行う場合、通常、ポリマーラテックス等の乳化重合により得た水性分散体を、水を用いて10~20質量%のポリマー濃度になるように希釈し、場合によっては、pHを中性又はアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器中で反応中の攪拌よりも激しく攪拌して行う。上記凝析は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら攪拌を行ってもよい。上記凝析は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行っ

50

てもよい。

【0090】

上記凝析前や凝析中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加することにより、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りのTFE重合体ファインパウダーを得ることができる。

【0091】

上記TFE重合体の水性分散体を凝析して得られた湿潤粉末の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温での摩擦は、一般にファインパウダー型のTFE重合体に好ましくない影響を与える。これは、この種のTFE重合体からなる粒子が小さな剪断力によっても簡単にフィブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。

上記乾燥は、10～250、好ましくは100～200の乾燥温度で行う。

【0092】

得られるTFE重合体ファインパウダーは、成形用として好ましく、好適な用途としては、航空機及び自動車等の油圧系、燃料系のチューブ等が挙げられ、薬液、蒸気等のフレキシブルホース、電線被覆用途等が挙げられる。

【0093】

上記重合により得られたTFE重合体の水性分散体は、また、ノニオン性界面活性剤を加えることにより、安定化して更に濃縮し、目的に応じ、有機又は無機の充填剤を加えた組成物として各種用途に使用することも好ましい。上記組成物は、金属又はセラミクスからなる基材上に被覆することにより、非粘着性と低摩擦係数を有し、光沢や平滑性、耐摩耗性、耐候性及び耐熱性に優れた塗膜表面とすることができ、ロールや調理器具等の塗装、ガラスクロスを含浸加工等に適している。

【0094】

上記TFE重合体の水性分散体又は上記TFE重合体ファインパウダーは、加工助剤として使用することも好ましい。加工助剤として使用する場合、上記水性分散体又は上記ファインパウダーをホストポリマー等に混合することにより、ホストポリマー溶融加工時の溶融強度向上や、得られたポリマーの機械的強度、電気特性、難燃性、滴下防止性、摺動性を向上することができる。

上記TFE重合体の水性分散体又は上記TFE重合体ファインパウダーは、電池用結着剤として使用することも好ましい。

【0095】

上記TFE重合体の水性分散体又は上記TFE重合体ファインパウダーは、また、TFE重合体以外の樹脂と複合させてから加工助剤として使用することも好ましい。上記水性分散体又は上記ファインパウダーは、例えば、特開平11-49912号公報、特開2003-24693号公報、米国特許第5804654号明細書、特開平11-29679号公報、特開2003-2980号公報に記載されたPTFEの原料として好適である。上記水性分散体又は上記ファインパウダーを使用した加工助剤は、上記各刊行物に記載された加工助剤に比べてもなんら劣るものではない。

【0096】

上記TFE重合体の水性分散体は、熱溶融加工性フッ素樹脂の水性分散液と混合して凝析させることにより、共凝析粉末とすることも好ましい。上記共凝析粉末は、加工助剤として好適である。

【0097】

上記熱溶融加工性フッ素樹脂としては、例えば、FEP、PFA、ETFE、EFEP等が挙げられるが、中でもFEPが好ましい。

【0098】

上記共凝析粉末を添加するフッ素非含有樹脂は、パウダー状であってもよいし、ペレット状であってもよいし、エマルジョンであってもよい。上記添加は、各樹脂を十分に混合す

10

20

30

40

50

る点で、押出混練、ロール混練等の公知の方法により剪断力を与えながら行うことが好ましい。

【0099】

上記TFE重合体の水性分散体は、塵埃抑制処理剤として使用することも好ましい。上記塵埃抑制処理剤は、発塵性物質と混合し、該混合物に20～200の温度で圧縮-せん断作用を施すことによりTFE重合体をフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、例えば特許第2827152号、特許第2538783号等の方法において、用いることができる。上記TFE重合体の水性分散体は、例えば、国際公開第2007/004250号パンフレットに記載の塵埃抑制処理剤組成物に好適に用いることができ、国際公開第2007/000812号パンフレットに記載の塵埃抑制処理方法にも好適に用いる

10

【0100】

上記塵埃抑制処理剤は、建材分野、土壌安定材分野、固化材分野、肥料分野、焼却灰及び有害物質の埋立処分分野、防爆分野、化粧品分野等の塵埃抑制処理に好適に用いられる。

【0101】

上記TFE重合体の水性分散体は、分散紡糸法(Dispersion Spinning method)によりTFE重合体繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記分散紡糸法とは、上記TFE重合体の水性分散体とマトリックス高分子の水性分散体とを混合し、当該混合物を押出加工して中間体繊維構造物を形成し、該中間体繊維構造物を焼成することによって上記マトリックス高分子を分解及びTFE重合体粒子の焼結を行ってTFE重合体繊維を得る方法である。

20

【0102】

上述のフルオロエーテルカルボン酸を用いて高分子量PTFEを製造することもできる。乳化重合により得られる高分子量PTFE粉末は、PTFE多孔体(膜)の原料としても有用である。例えば高分子量PTFE粉末をペースト押し延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して(好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して)、PTFE多孔体(膜)を得ることができる。延伸することによりPTFEは容易にフィブリル化し、結節と繊維からなるPTFE多孔体(膜)となる。

【0103】

この多孔体(膜)は、各種フィルターとして有用であり、薬液フィルターとして、特にエアフィルター濾材として好ましく使用できる。

30

【0104】

上述のフルオロエーテルカルボン酸を用いて、低分子量PTFEを製造することもできる。低分子量PTFEは、重合により製造しても良いし、重合で得られた高分子量PTFEを公知の方法(熱分解、放射線照射分解等)で低分子量化して製造することもできる。

【0105】

分子量60万以下の低分子量PTFE(PTFEマイクロパウダーとも呼ばれる)は、化学的安定性に優れ、表面エネルギーが極めて低いことに加え、フィブリル化が生じにくいので、滑り性や塗膜表面の質感を向上させることなどを目的とした添加剤として、プラスチック、インク、化粧品、塗料、グリース、オフィスオートメーション機器部材、トナー等の製造に好適である(例えば、特開平10-147617号公報参照。)

40

【0106】

また、更に連鎖移動剤の存在下、水性媒体中に重合開始剤及び乳化剤として上述のフルオロエーテルカルボン酸を分散させ、TFE、又は、TFEと共重合し得るモノマーとTFEを重合させることによって、低分子量PTFEを得てもよい。

【0107】

乳化重合により得られる低分子量PTFEを粉末として用いる場合、上記水性分散液を凝析させることで粉末粒子とすることができる。

【0108】

上述のフルオロエーテルカルボン酸を用いて得られたPTFEファインパウダーから、未

50

焼成テープ（生テープ）を得ることもできる。

【0109】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸の製造方法は、上記凝析、または、洗浄により発生した排水、及び/又は、乾燥工程で発生するオフガスから、下記一般式（I）



（式中、 Rf^1 、 Rf^2 及びMは、上記と同じ。）で表されるフルオロエーテルカルボン酸を回収し、精製する工程を含むものであってもよい。このような再生フルオロエーテルカルボン酸の製造方法も本発明の1つである。上記回収、及び、精製を行う方法としては特に限定されるものではないが、公知の方法により行うことができる。

【0110】

（II）熔融加工性樹脂

（1）本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、FEPの重合は、重合温度60～100、重合圧力0.7～4.5MPaGにて行うことが好ましい。

FEPの好ましい単量体組成（質量%）は、TFE：HFPE = (60～95)：(5～40)、より好ましくは(85～90)：(10～15)である。上記FEPとしては、また、更に第3成分としてパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類を用い、全単量体の0.5～2質量%である範囲内で変性させたものであってもよい。

上記FEPの重合において、上記フルオロエーテルカルボン酸は、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体100質量%に対して0.0001～2質量%の量を添加する。

【0111】

上記FEPの重合において、連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましく、pH緩衝剤としては、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

【0112】

（2）本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、PFA、MFA等のTFE/パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の重合は、通常、重合温度60～100、重合圧力0.7～2.5MPaGで行うことが好ましい。

TFE/パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の好ましい単量体組成（モル%）は、TFE：パーフルオロ（アルキルビニルエーテル） = (95～99.7)：(0.3～5)、より好ましくは(97～99)：(1～3)である。上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、式： $CF_2 = CFORf^4$ （式中、 Rf^4 は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基）で表されるものを使用することが好ましい。

上記TFE/パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の重合において、上述のフルオロエーテルカルボン酸は、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体100質量%に対して0.0001～10質量%の量で添加することが好ましい。

【0113】

上記TFE/パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の重合において、連鎖移動剤としてシクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、メタン、エタン等を使用することが好ましく、pH緩衝剤として、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

【0114】

（3）本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、ETFEの重合は、重合温度20～100、重合圧力0.5～0.8MPaGで行うことが好ましい。

ETFEの好ましい単量体組成（モル%）は、TFE：エチレン = (50～99)：(50～1)である。上記ETFEとしては、また、更に第3モノマーを用い、全単量体の0～20質量%である範囲内で変性させたものであってもよい。好ましくは、TFE：エチレン：第3モノマー = (63～94)：(27～2)：(4～10)である。上記第3モノ

10

20

30

40

50

ノマーとしては、パーフルオロブチルエチレン、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 1 - ペンテン ($\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、2 - トリフルオロメチル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$) が好ましい。

【0115】

上記 E T F E の重合において、上述のフルオロエーテルカルボン酸は、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体 100 質量% に対して 0.0001 ~ 2 質量% の量で添加する。

上記 E T F E の重合において、連鎖移動剤として、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましい。

【0116】

(4) 本発明の含フッ素ポリマーの製造方法を使用して、電解質ポリマー前駆体を製造することもできる。本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、電解質ポリマー前駆体の重合は、重合温度 20 ~ 100、重合圧力 0.3 ~ 2.0 MPa G で行うことが好ましい。電解質ポリマー前駆体とは、下記に示すようなビニルエーテルモノマーからなり、加水分解処理を経てイオン交換性ポリマーに変換しうるものである。

【0117】

電解質ポリマー前駆体に用いられるビニルエーテルモノマーとしては、



(式中、 Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 n は、0 ~ 3 の整数を表す。 n 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。 m は、1 ~ 5 の整数を表す。 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。 A は、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 及び / 又は $-\text{COZ}^1$ を表す。 X^1 は、ハロゲン原子を表す。 Z^1 は、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基を表す。) で表される含フッ素モノマーを挙げることができる。電解質ポリマー前駆体の好ましい単量体組成 (モル%) は、T F E : ビニルエーテル = (50 ~ 93) : (50 ~ 7) である。

【0118】

上記電解質ポリマー前駆体は、全単量体の 0 ~ 20 質量% である範囲内で第 3 モノマーで変性させたものであってもよい。第 3 モノマーとしては、C T F E、フッ化ビニリデン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等を挙げることができる。

【0119】

このようにして得られた電解質ポリマー前駆体は、例えば膜状に成形した後、アルカリ溶液による加水分解及び、鉱酸による処理を経て、高分子電解質膜として燃料電池等に使用することができる。

【0120】

上述した方法により得た熔融加工性樹脂は、紡糸延伸方法により熔融加工性樹脂繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記紡糸延伸方法とは、熔融加工性樹脂を熔融紡糸してから冷却固化して未延伸糸を得た後、該未延伸糸を加熱筒状体中を走行させて延伸することにより熔融加工性樹脂繊維を得る方法である。

上記熔融加工性樹脂の水性分散体又は上記熔融加工性樹脂は、電池用結着剤として使用することも好ましい。

【0121】

(III) エラストマー性重合体

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、エラストマー性重合体の重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に純水及び上記フルオロエーテルカルボン酸を仕込み、脱酸素後、モノマーを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して、反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のモノマーを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のモノマーを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のモノマーをパージし、温度を室温に戻して反応を終了する。乳化重合する場合、ポ

10

20

30

40

50

リマーラテックスを連続的に反応容器より取り出すことが好ましい。

特に、熱可塑性エラストマーを製造する場合、国際公開第00/01741号パンフレットに開示されているように、一旦含フッ素ポリマー微粒子を高い濃度で合成してから希釈して更に重合を行うことで、通常のコモニメーションに比べて、最終的な重合速度を速くできる方法を使用することも可能である。

【0122】

上記エラストマー性重合体の重合は、目的とするポリマーの物性、重合速度制御の観点から適宜条件を選択するが、重合温度は通常 - 20 ~ 200 、好ましくは 5 ~ 150 、重合圧力は通常 0.5 ~ 10 MPa G、好ましくは 1 ~ 7 MPa G にて行われる。また、重合媒体中の pH は、公知の方法等により、後述する pH 調整剤等を用いて、通常 2.5 ~ 9 に維持することが好ましい。

10

【0123】

上記エラストマー性重合体の重合に用いるモノマーとしては、フッ化ビニリデンの他に、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を有しフッ化ビニリデンと共重合し得る含フッ素エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。上記含フッ素エチレン性不飽和モノマーとしては、トリフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロペン、オクタフルオロプロペンが挙げられる。なかでも、ヘキサフルオロプロペンは、それが重合体の結晶成長を遮断した場合に得られるエラストマーの特性のために特に好適である。上記含フッ素エチレン性不飽和モノマーとしては、また、トリフルオロエチレン、TFE 及び CTFE 等が挙げられるし、1種若しくは2種以上の塩素及び/又は臭素置換基をもった含フッ素モノマーを用いることもできる。パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、例えばパーフルオロ(メチルビニルエーテル)も用いることができる。TFE 及び HFPE は、エラストマー性重合体を製造するのに好ましい。

20

【0124】

エラストマー性重合体の好ましい単量体組成(質量%)は、フッ化ビニリデン:HFPE:TFE = (20 ~ 70) : (30 ~ 48) : (0 ~ 32) である。この組成のエラストマー性重合体は、良好なエラストマー特性、耐薬品性、及び、熱的安定性を示す。

【0125】

上記エラストマー性重合体の重合において、上述のフルオロエーテルカルボン酸は、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体 100 質量% に対して 0.0001 ~ 2 質量% の量で添加する。

30

【0126】

上記エラストマー性重合体の重合において、重合開始剤としては、公知の無機ラジカル重合開始剤を使用することができる。上記無機ラジカル重合開始剤としては、従来公知の水溶性無機過酸化物、例えば、ナトリウム、カリウム及びアンモニウムの過硫酸塩、過リン酸塩、過硼酸塩、過炭素塩又は過マンガン酸塩が特に有用である。上記ラジカル重合開始剤は、更に、還元剤、例えば、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムの亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩、ハイポ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜リン酸塩若しくはハイポ亜リン酸塩により、又は、容易に酸化される金属化合物、例えば第一鉄塩、第一銅塩若しくは銀塩により、更に活性化することができる。好適な無機ラジカル重合開始剤は、過硫酸アンモニウムであり、過硫酸アンモニウムと重亜硫酸ナトリウムと共にレドックス系において使用することが、より好ましい。

40

上記重合開始剤の添加濃度は、目的とする含フッ素ポリマーの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、モノマー全量 100 質量% に対して 0.0001 ~ 10 質量%、好ましくは 0.01 ~ 5 質量% の量に設定する。

【0127】

上記エラストマー性重合体の重合において、連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができるが、PVDF の重合では、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、ケトン、塩素化合物、カーボネート等を用いることができ、熱可塑性エラストマーでは、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、塩素化合物、ヨウ素化合物等を用いることが

50

できる。なかでも、P V D Fの重合では、アセトン、イソプロピルアルコールが好ましく、熱可塑性エラストマーの重合では、イソペンタン、マロン酸ジエチル及び酢酸エチルは、反応速度が低下しにくいという観点から好ましく、 $I(CF_2)_4I$ 、 $I(CF_2)_6I$ 、 ICH_2I 等のジヨウ素化合物は、ポリマー末端のヨウ素化が可能で、反応性ポリマーとして使用できる観点から好ましい。

上記連鎖移動剤の使用量は、供給されるモノマー全量に対して、通常 $0.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル%、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モル%であることが好ましい。

【0128】

上記エラストマー性重合体の重合において、P V D Fの重合では、乳化安定剤としてパラフィンワックス等を好ましく用いることができ、熱可塑性エラストマーの重合では、pH調整剤として、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を好ましく用いることができる。

10

【0129】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法によって得られるエラストマー性重合体は、重合が終了した時点で、固形分濃度が10～40質量%、平均粒子径が $0.03 \sim 1 \mu m$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu m$ 、数平均分子量が1,000～2,000,000のものである。

【0130】

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法によって得られるエラストマー性重合体は、必要に応じて、炭化水素系界面活性剤等の分散安定剤の添加、濃縮等を行うことにより、ゴム成形加工に適したディスパージョンにすることができる。上記ディスパージョンは、pH調節、凝固、加熱等を行い処理される。各処理は次のように行われる。

20

【0131】

上記pH調節は、硝酸、硫酸、塩酸若しくはリン酸等の鉱酸、及び/又は、炭素数5以下で $pK = 4.2$ 以下のカルボン酸等を加え、pHを2以下とすることからなる。

上記凝固は、アルカリ土類金属塩を添加することにより行われる。上記アルカリ土類金属塩としては、カルシウム又はマグネシウムの硝酸塩、塩素酸塩及び酢酸塩が挙げられる。上記pH調節及び上記凝固は、いずれを先に行ってもよいが、先にpH調節を行うことが好ましい。

30

各操作の後、エラストマーと同容量の水で洗浄を行い、エラストマー内に存在する少量の緩衝液や塩等の不純物を除去し、乾燥を行う。乾燥は、通常、乾燥炉内で、高温下、空気を循環させながら、約70～200で行われる。

【0132】

上記含フッ素ポリマーは、通常、上記重合を行うことにより得られる水性分散体の10～50質量%の濃度である。上記水性分散体中において、含フッ素ポリマーの濃度の好ましい下限は10質量%、より好ましい下限は15質量%、好ましい上限は40質量%、より好ましい上限は35質量%、更に好ましい上限は30質量%である。

【0133】

上記重合を行うことにより得られる水性分散体は、濃縮するか又は分散安定化処理してディスパージョンとしてもよいし、凝析又は凝集に供して回収し乾燥して得られる粉末その他の固形物としてもよい。

40

【0134】

上記フルオロエーテルカルボン酸は、重合により得られた含フッ素ポリマーを水性媒体に分散させるための分散剤としても、好適に用いることができる。

【0135】

本発明の水性分散体は、含フッ素ポリマーからなる粒子と、上記フルオロエーテルカルボン酸と、水性媒体を含有するものである。上記水性分散体は、上記フルオロエーテルカルボン酸の存在下、含フッ素ポリマーからなる粒子が水性媒体中に分散しているものである。

50

【0136】

上記フルオロエーテルカルボン酸は、本発明の水性分散体の0.0001～15質量%であることが好ましい。0.0001質量%未満であると、分散安定性に劣る場合があり、15質量%を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記フルオロエーテルカルボン酸のより好ましい下限は0.001質量%であり、より好ましい上限は10質量%であり、更に好ましい上限は2質量%である。

【0137】

本発明の水性分散体は、上述した重合を行うことにより得られる水性分散体、この水性分散体を濃縮するか又は分散安定化処理して得られるディスパージョン、及び、含フッ素ポリマーからなる粉末を、上記フルオロエーテルカルボン酸の存在下に水性媒体に分散させたものの何れであってもよい。

10

【0138】

本発明の水性分散体を製造する方法としてはまた、上記重合により得られた水性分散体を、ノニオン界面活性剤の存在下に、陰イオン交換樹脂と接触させる工程(A)と、工程(A)で得られた水性分散体を、固形分濃度が水性分散体100質量%に対して30～70質量%となるように濃縮する工程(B)により精製水性分散体を製造することができる。このような精製水性分散体の製造方法も本発明の1つである。ノニオン界面活性剤は、特に限定されるものではないが、上記のものを挙げるができる。上記陰イオンは、特に限定されるものではないが、公知のものをを用いることができる。また、上記陰イオン交換樹脂と接触させる方法は、公知の方法を用いることができる。

20

【0139】

上記濃縮の方法としては公知の方法が採用され、例えば相分離、電気濃縮、限外ろ過等が挙げられる。上記濃縮は、用途に応じて、含フッ素ポリマー濃度を30～70質量%に濃縮することができる。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるが、その場合は更に分散安定剤を添加してもよい。上記分散安定剤としては、上記フルオロエーテルカルボン酸や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。上記各種の分散安定剤としては、例えば、ポリオキシアルキルエーテル等の非イオン性界面活性剤、特に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(例えばローム&ハース社製のトライトンX-100(商品名))、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル(例えば第一工業製薬社製のノイгентDS80C(商品名))、ライオン社製のレオコールTD90D(商品名)、クラリアント社製のゲナポールX080(商品名))、ポリオキシエチレンエーテル類が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

30

【0140】

上記分散安定剤の総量は、上記ディスパージョンの固形分に対し0.5～20質量%の濃度である。0.5質量%未満であると、分散安定性に劣る場合があり、20質量%を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記分散安定剤のより好ましい下限は2質量%であり、より好ましい上限は12質量%である。

【0141】

上記の濃縮操作によって、上記フルオロエーテルカルボン酸を除去してもよい。上記フルオロエーテルカルボン酸は水溶性が高いので、従来の含フッ素界面活性剤と比べて除去効率が低い。

40

【0142】

上記重合を行うことにより得られた水性分散液は、また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い水性分散体に調製することもできる。使用する分散安定剤としては上記と同じものを挙げるができる。

【0143】

本発明の水性分散体の用途としては特に限定されず、水性分散体のまま適用するものとして、基材上に塗布し乾燥した後必要に応じて焼成することよりなる塗装；不織布、樹脂成形品等の多孔性支持体を含浸させ乾燥した後、好ましくは焼成することよりなる含浸；ガラス等の基材上に塗布し乾燥した後、必要に応じて水中に浸漬し、基材を剥離して薄膜を

50

得ることよりなるキャスト製膜等が挙げられ、これら適用例としては、水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撥水剤等が挙げられる。

【0144】

本発明の水性分散体は、公知の顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成膜助剤等の配合剤を配合することにより、又は、更に他の高分子化合物を複合して、コーティング用水性塗料として用いることができる。

【0145】

本発明はまた、上記記載の凝析により発生した排水、洗浄により発生した排水、及び/又は、乾燥工程で発生するオフガスから選択される少なくとも一の成分から、下記一般式(I)



(式中、 Rf^1 、 Rf^2 及びMは、上記と同じ。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸を回収し、精製する工程を含むことを特徴とする再生フルオロエーテルカルボン酸の製造方法でもある。上記回収、及び、精製を行う方法としては特に限定されるものではないが、公知の方法により行うことができる。

【0146】

上記凝析により発生した排水、洗浄により発生した排水、及び、乾燥工程で発生するオフガスから、上記フルオロエーテルカルボン酸を回収し、精製する方法としては特に限定されるものではないが、従来公知の方法を採用することができ、例えば、米国特許出願公開第2007/15937号明細書、米国特許出願公開第2007/25902号明細書、米国特許出願公開第2007/27251号明細書に記載の方法が挙げられ、具体的には以下の方法が挙げられる。

【0147】

上記排水からフルオロエーテルカルボン酸を回収する方法としては、排水にイオン交換樹脂、活性炭、シリカゲル、クレイ、ゼオライト等の吸着粒子を接触させて上記フルオロエーテルカルボン酸を吸着させた後、排水と吸着粒子とを分離する方法が挙げられる。上記フルオロエーテルカルボン酸を吸着した吸着粒子を焼却すれば、上記フルオロエーテルカルボン酸の環境への放出を防ぐことができる。

【0148】

また、上記フルオロエーテルカルボン酸を吸着したイオン交換樹脂粒子から公知の方法によりフルオロエーテルカルボン酸を脱離・溶出させて回収することもできる。例えば、イオン交換樹脂粒子が陰イオン交換樹脂粒子である場合、鉱酸を陰イオン交換樹脂に接触させるによりフルオロエーテルカルボン酸又はその塩を溶出させることができる。続いて得られる溶出液に水溶性有機溶媒を添加すると通常2相に分離するので、フルオロエーテルカルボン酸を含む下相を回収して中和することにより、フルオロエーテルカルボン酸を回収できる。上記水溶性有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エーテル等の極性溶媒が挙げられる。

【0149】

フルオロエーテルカルボン酸をイオン交換樹脂粒子から回収する別の方法としては、アンモニウム塩と水溶性有機溶媒を使用する方法、アルコールと所望により酸とを使用する方法が挙げられる。後者の方法ではフルオロエーテルカルボン酸のエステル誘導体が生成するので、蒸留することによりアルコールと容易に分離できる。

【0150】

上記排水に含フッ素ポリマー粒子や他の固形分が含まれる場合、排水と吸着粒子とを接触させる前にこれらを除去しておくことが好ましい。含フッ素ポリマー粒子や他の固形分を除去する方法としては、アルミニウム塩等を添加することによりこれらを沈殿させた後、排水と沈殿物とを分離させる方法、電気凝固法等が挙げられる。また、機械的な方法により除去してもよく、例えば、交差流ろ過法、深層ろ過法、プレコートろ過法が挙げられる。

【0151】

10

20

30

40

50

上記オフガスから上記フルオロエーテルカルボン酸を回収する方法としては、スクラバーを使用して、脱イオン水、アルカリ水溶液、グリコールエーテル溶媒などの有機溶媒等と接触させて、フルオロエーテルカルボン酸を含むスクラバー溶液を得る方法が挙げられる。アルカリ水溶液として高濃度アルカリ水溶液を使用すると、上記フルオロエーテルカルボン酸が相分離した状態でスクラバー溶液が回収できるので、上記フルオロエーテルカルボン酸の回収と再利用が容易である。アルカリ化合物としてはアルカリ金属水酸化物、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0152】

上記フルオロエーテルカルボン酸を含むスクラバー溶液を逆浸透膜等を使用して濃縮してもよい。濃縮したスクラバー溶液は通常フッ素イオンを含むが、濃縮後さらにアルミナを添加して該フッ素イオンを除去することにより、上記フルオロエーテルカルボン酸の再利用を容易にすることもできる。また、スクラバー溶液に吸着粒子を接触させて上記フルオロエーテルカルボン酸を吸着させて、上述した方法によりフルオロエーテルカルボン酸を回収してもよい。

10

【0153】

上記のいずれかの方法により回収したフルオロエーテルカルボン酸は、含フッ素ポリマーの製造に再利用することができる。

【発明の効果】

【0154】

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、上述の構成よりなるので、生体蓄積性が低く、かつ、界面活性にも優れることから、含フッ素重合体の製造における界面活性剤として、また、含フッ素重合体水性分散液組成物の分散剤として、更にその他の各種用途において好適に使用することができる。本発明の含フッ素重合体の製造方法は、上記フルオロエーテルカルボン酸を界面活性剤として使用するものなので、含フッ素重合体を効率良く製造することができる。

20

更に、本発明の水性分散体は、本発明のフルオロエーテルカルボン酸、又は、本発明の界面活性剤の存在下で含フッ素重合体からなる粒子が分散しているものなので、安定性、加工性等に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0155】

次に本発明を、合成例、実施例及び比較例に基づいて説明するが、本発明はかかる合成例及び実施例のみに限定されるものではない。

30

各実施例で行った測定の方法を、以下に示す。

【0156】

固形分濃度：得られた水性分散液を150 で1時間乾燥した時の質量減少より求めた。

【0157】

標準比重(SSG)：ASTM D1457-69に従い測定した。

【0158】

平均一次粒子径(PTFE)：固形分濃度を約0.02質量%に希釈し、単位長さに対する550nmの投射光の透過率と電子顕微鏡写真によって決定された平均粒子径との検量線を基にして、上記透過率から間接的に求めた。

40

上記透過率の測定は、動的光散乱測定装置マイクロトラック9340UPA(Honeywell社製)を用いて測定した。

【0159】

¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMRは、VARIAN社製核磁気共鳴装置NMRシステム400で測定した。内部標準物質としてテトラメチルシラン、CCl₃Fを添加し、¹H-NMR(400Hz)では、テトラメチルシランを0ppm、¹⁹F-NMR(376Hz)では、CCl₃Fを0ppm、¹³C-NMR(100Hz)は、テトラメチルシランを0ppmとして測定した。

【0160】

50

合成例 1

$\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ の合成方法

酢酸ナトリウム (61.8 g) のエタノール (150 ml) ケン濁液に、内温 45 ~ 70 でテトラフルオロオキシタン (45 g) を 1 時間かけて滴下した。滴下後、さらに 1 時間加熱還流した。反応液を冷却し、生成した塩をセライトろ過、ろ物をエタノールで充分洗浄し、濃硫酸 (4 ml) を加え、8 時間加熱還流した。溶媒を減圧で留去し、エーテルを加え、水、 NaHCO_3 、飽和食塩水で洗浄した。乾燥、濃縮後、減圧蒸留することにより $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ を 43.1 g (収率 81.8%) で得た。

【0161】

圧力ゲージ、バルブ、安全弁を取り付けた 100 ml オートクレーブに $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ 30 g、 $t\text{-BuOK}$ (1.5 g)、 $t\text{-BuOH}$ (10 g)、スターラーバーを入れ、オートクレーブを密栓した。オートクレーブ内を数回窒素で置換した後、減圧した。ここに室温で、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (PMVE) を内圧が 0.3 MPa になるまで仕込んだ後、室温下マグネティックスターラーで攪拌した。反応の進行とともに圧力が低下したので、さらに内圧が 0.3 MPa になるまで PMVE を仕込んだ。これを繰り返すことで、合計 36 g の PMVE を導入し 18 時間で反応させた。その後、オートクレーブを開け、内容物を 10 wt% HCl 水、飽和食塩水で数回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過後、減圧蒸留することにより $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ と $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の混合物を 45.1 g 得た。これらの化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により同定した。

10

20

【0162】

この混合物を 6 N 水酸化ナトリウム水溶液で加水分解後、凍結乾燥し、その後 12 N 塩酸で中和することで $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ を得、これをアンモニア水で中和し凍結乾燥することで、 $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ を 45.7 g 得た。

【0163】

得られた $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ のスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (、ppm) : 5.90 (dt、1H) 4.37 (m、4H) 1.34 (t、3H)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (、ppm) : -60.45 (d、3F) -90.40 (d、1F) -91.02 (d、1F) -114.28 (t、2F) -145.63 (d、1F)

$^{13}\text{C-NMR}$ (、ppm) : 163.70 (t) 122.66 (q) 118.97 (td) 113.54 (t) 100.53 (dt) 65.134 (s) 64.36 (tt) 14.18 (s)

【0164】

得られた $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ のスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (、ppm) : 11.96 (s、1H) 5.80 (dt、1H) 4.43 (t、2H)

40

$^{19}\text{F-NMR}$ (、ppm) : -60.52 (d、3F) -90.51 (d、1F) -91.04 (d、1F) -114.70 (t、2F) -145.42 (d、1F)

$^{13}\text{C-NMR}$ (、ppm) : 167.48 (t) 122.93 (q) 119.15 (td) 113.68 (t) 100.66 (dt) 64.16 (tt)

【0165】

合成例 2

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ の合成方法

滴下ポート、コールドフィンガー、温度計を取り付けた 300 ml 4 つ口フラスコに合成

50

例1記載の方法で得た $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ (30g)、 $t\text{-BuOK}$ (1.5g)、 $t\text{-BuOH}$ (10g)、スターラーを入れた。フラスコ内を数回窒素で置換した後、マグネティックスターラーで攪拌しながら、20~25℃で、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (51.8g)を5時間かけて滴下した。その後、1晩攪拌した後、内容物を10wt% HCl水、飽和食塩水で数回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過後、減圧蒸留することにより $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ と $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の混合物を62.1g得た。これらの化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により同定した。この混合物を6N水酸化ナトリウム水溶液で加水分解後、凍結乾燥し、その後12N塩酸で中和することで $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ を得、これをアンモニア水で中和し凍結乾燥することで、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ を47.3g得た。

10

【0166】

得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOEt}$ のスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (、ppm) : 6.05 (dt、1H) 4.35 (m、4H) 1.33 (t、3H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (、ppm) : -81.76 (t、3F) -85.14 (d、1F) -87.07 (d、1F) -90.51 (d、1F) -91.56 (d、1F) -114.41 (t、2F) -129.95 (s、2F) -144.03 (d、1F)

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (、ppm) : 163.42 (t) 119.07 (qt) 119.06 (td) 117.65 (tt) 113.47 (t) 108.59 (tqt) 99.58 (dt) 64.86 (s) 64.36 (tt) 14.19 (s)

【0167】

得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ のスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (、ppm) : 11.79 (s、1H) 5.97 (dt、1H) 4.40 (t、2H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (、ppm) : -81.68 (t、3F) -85.05 (d、1F) -87.22 (d、1F) -90.53 (d、1F) -91.40 (d、1F) -114.78 (t、2F) -129.86 (s、2F) -144.86 (d、1F)

30

$^{13}\text{C-NMR}$ (、ppm) : 168.49 (t) 119.26 (qt) 119.23 (td) 117.87 (tt) 113.61 (t) 108.81 (tqt) 99.67 (dt) 64.23 (tt)

【0168】

実施例1

PTFEラテックスの調製

内容量3Lの攪拌翼付きステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水1.5L、パラフィンワックス60g (融点60℃)、及び、 $\text{CF}_3\text{OCHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 1.5gを仕込み、系内をテトラフルオロエチレン〔TFE〕で置換した。内温を70℃にし、内圧が0.78MPaになるようにTFEを圧入し、1質量%の過硫酸アンモニウム〔APS〕水溶液3.75gを仕込み、反応を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するので、連続的にTFEを追加して、内圧を0.78MPaに保ち、反応を継続した。重合開始6.5時間後にTFEをパーージして重合を停止した。

40

【0169】

この水性分散液の固形分濃度は、29.2質量%、標準比重は2.200、フルオロポリマーの平均一次粒子径は、282nmであった。

【産業上の利用可能性】

【0170】

50

本発明のフルオロエーテルカルボン酸は、含フッ素重合体の製造における界面活性剤として、また、含フッ素重合体水性分散液組成物の分散剤として利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 F 17/44 (2006.01)	B 0 1 F 17/44	
C 0 8 F 2/24 (2006.01)	C 0 8 F 2/24	Z
C 0 8 F 14/18 (2006.01)	C 0 8 F 14/18	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 津田 暢彦

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 山本 禎洋

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

F ターム(参考) 4D077 AA01 AA09 AB11 AB17 AC05 BA07 DC19X DC26X DC72X
 4H006 AA01 AA02 AA03 AB68 AC21 AD17 BA02 BA32 BB14 BM10
 BM71 BP10 BS10 BS70
 4H039 CA61 CF10 CH70
 4J011 AA01 KA02
 4J100 AC24P AC26P AC27Q EA07 FA20