

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6840073号
(P6840073)

(45) 発行日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月18日(2021.2.18)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 2/26	(2006.01)	CO8F	2/26 Z
CO8F 14/18	(2006.01)	CO8F	14/18
CO8F 14/26	(2006.01)	CO8F	14/26
CO8L 27/18	(2006.01)	CO8L	27/18

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-516826 (P2017-516826)	(73) 特許権者	513092877
(86) (22) 出願日	平成27年9月29日 (2015.9.29)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(65) 公表番号	特表2017-534716 (P2017-534716A)		イタリー エス. ピー. エー.
(43) 公表日	平成29年11月24日 (2017.11.24)		イタリア国 イー20021 ミラノ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/072441		ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87) 国際公開番号	W02016/050776		, 20
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)	(74) 代理人	110002077
審査請求日	平成30年8月29日 (2018.8.29)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	14187156.6	(72) 発明者	ミュージオ, ステファーナ
(32) 優先日	平成26年9月30日 (2014.9.30)		イタリア国 イー15121 アレッサン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ドリア アレッサンドリア, ヴィア プ
			ラナ 72

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー分散系の製造方法

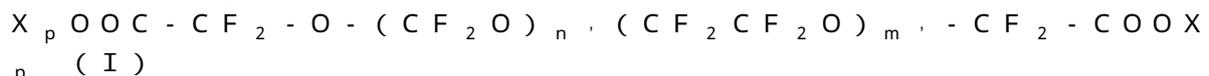
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロポリマー分散系の製造方法であって、前記方法が、1つ以上のフッ素化モノマーの水性乳化重合を含み、ここで、前記水性乳化重合が、

- 水性媒体に対して、1 ~ 5 g / l の量で、少なくとも1つのパーフルオロヘキサノエート酸または塩 [界面活性剤 (C 6)] と;

- 少なくとも1つの線状の二官能性パーフルオロポリエーテル界面活性剤 [界面活性剤 (P F P E)] であって、ここで以下の式 (I) :



[式中 :

- 互いに等しいかもしくは異なる、 X_p は、水素原子、一価の金属、または式 - N (R ' n) 4 (式中、出現ごとに等しいかもしくは異なる、R ' n は、水素原子または C 1 ~ C 6 炭化水素基である) のアンモニウム基であり ;

- n ' および m ' は独立して、界面活性剤 (P F P E) の数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 5 0 0 であるように 0 超の整数である]

に従う界面活性剤 (P F P E) において、前記水性媒体に対して、0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 g / l の量で使用される界面活性剤 (P F P E) と

を含む界面活性剤混合物 [混合物 (S)] を含む水性媒体中で実施される方法。

【請求項2】

前記混合物 (S) が有利には、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも 1 つのパーフルオロヘキサ酸塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

界面活性剤 (C 6) の量が、前記水性媒体に対して、 $1.5 \sim 5 \text{ g/l}$ である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

界面活性剤 (P F P E) の量が、前記水性媒体に対して、 $0.01 \sim 0.25 \text{ g/l}$ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記水性乳化重合が、 $10 \sim 150$ の温度でおよび / または $2 \sim 50$ バールの圧力で実施される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法であって、前記フッ素化モノマーがテトラフルオロエチレンであり、場合により、 $3 \sim 8$ 個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィンおよびパーフルオロアルキル (オキシ) ビニルエーテルからなる群から選択される 1 つ以上のパーフルオロモノマーとテトラフルオロエチレンを組み合わせる方法。

【請求項 7】

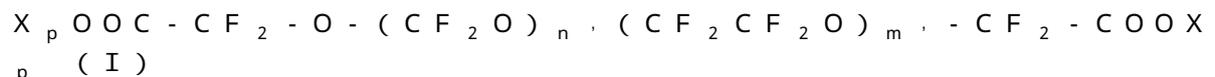
前記重合から直接生じるフルオロポリマー分散系中の固形分の量が $3 \text{ 重量} \% \sim 40 \text{ 重量} \%$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記フルオロポリマーの粒径 (体積平均径) が $40 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

- 少なくとも 1 つのパーフルオロヘキサノエート酸または塩 [界面活性剤 (C 6)] と ;
- 少なくとも 1 つの線状の二官能性パーフルオロポリエーテル界面活性剤 [界面活性剤 (P F P E)] であって、ここで以下の式 (I) :



[式中 :

- 互いに等しいかもしくは異なる、 X_p は、水素原子、一価の金属または式 - N (R ' _n) ₄ (式中、出現ごとに等しいかもしくは異なる、R ' _n は、水素原子または C ₁ ~ C ₆ 炭化水素基である) のアンモニウム基であり ;

- n' および m' は独立して、界面活性剤 (P F P E) の数平均分子量が $500 \sim 2500$ であるように 0 超の整数である]

に従う界面活性剤 (P F P E) と

を含む界面活性剤混合物 [混合物 (S)] を含むフルオロポリマー分散系。

【請求項 10】

前記フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンホモポリマーと、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキル (オキシ) ビニルエーテルから選択される、少なくとも 1 つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むテトラフルオロエチレンコポリマーとからなる群から選択される、請求項 9 に記載の分散系。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の分散系であって、前記分散系が、フルオロポリマー固形分を基準として $1 \sim 12 \text{ 重量} \%$ の量で、少なくとも 1 つの非イオン性安定化界面活性剤をさらに含む分散系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

関連出願の相互参照

本出願は、2014年9月30日出願の欧州特許出願第14187156.6号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、フルオロポリマー分散系の製造方法に、およびそれからのフルオロポリマー分散系に関する。

【背景技術】

【0003】

フルオロポリマー、すなわち、フッ素化骨格を有するポリマーは、長い間公知であり、耐熱性、耐化学薬品性、耐候性、UV安定性などの幾つかの望ましい特性のために様々な用途で使用されてきた。

10

【0004】

頻繁に用いられるフルオロポリマーの製造方法は、フッ素化界面活性剤の使用を一般に含む1つ以上のフッ素化モノマーの水性乳化重合を含む。頻繁に使用されるフッ素化界面活性剤としては、パーフルオロオクタン酸およびその塩、特にパーフルオロオクタン酸アンモニウムが挙げられる。

【0005】

最近になって、8個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルカン酸は、環境懸念を提起している。例えば、パーフルオロアルカン酸は生物蓄積を示すことが分かった。したがって、そのような化合物を段階的に廃止するための努力が現在傾注されており、より有利な毒性プロファイルを有する代替界面活性剤を使用するフルオロポリマー製品の製造方法が開発されている。

20

【0006】

1個以上のカテナリー酸素原子で割り込まれたパーフルオロアルキル鎖（前記鎖は、イオン性カルボン酸基をその末端に有する）を含むフルオロ界面活性剤を典型的には含む、または異なる分散剤の使用をベースとする、したがって、両方ともC8パーフルオロアルカン酸よりも環境にやさしいプロファイルを有すると一般に理解される、低分子量フルオロ界面活性剤および高分子量フルオロ界面活性剤の使用によって核形成効果と安定化効果とを切り離す、幾つかのアプローチが、この目標のために最近追求されてきた。

30

【0007】

試みはそれ故に、より低い生物濃縮性を本質的に有する、とりわけより短い鎖のパーフルオロアルカン酸をベースとする解決策を開発することに焦点を合わせてきた。

【0008】

それにもかかわらず、パーフルオロヘキサノエート酸界面活性剤のような、より短い鎖のパーフルオロアルカン酸界面活性剤は、十分な核形成能力を場合により有するが、多くの場合、フルオロポリマーの、特にTFEポリマーの高収率分散重合を維持するために好適な安定化効果を有することができない。

【0009】

界面活性剤の混合物がそれ故に、この目標のために提案されてきた。

40

【0010】

こうして、米国特許第6395848号明細書（E. I. DUPONT DE NEMOURS & CIE）2002年5月28日は、その1つがパーフルオロポリエーテルカルボン酸もしくはスルホン酸またはそれらの塩であり、他の1つがとりわけフルオロアルキルカルボン酸またはそれらの塩、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、パーフルオロアルキルカルボン酸および塩である、フルオロ界面活性剤の組み合わせの存在下でのフルオロモノマーの水性分散重合法を開示している。表現「パーフルオロポリエーテルカルボン酸またはその塩」は、分子の骨格中の酸素原子が、1～3個の炭素原子を有する飽和のフルオロカーボン基によって分離されている、そしてカルボン酸末端を有する任意のパーフルオロポリエーテル鎖構造を包含するた

50

めに前記文献では用いられている。これらの化合物の中に、カルボン酸末端を持ったパーフルオロポリエーテル（すなわち、二官能性化合物）が開示されている。

【0011】

この骨組内で、国際公開第2013/027850号パンフレット（ダイキン工業）2013年2月28日は、水性ポリテトラフルオロエチレン分散系の製造方法であって、前記方法が、パーフルオロヘキサン酸またはその塩の存在下で、水性媒体中でテトラフルオロエチレンを重合させる工程を含む方法を開示している。

そこに開示されている方法は、800～3500の、好ましくは1000～2500の分子量を有する、一端もしくは両端酸基（前記酸基は場合により、カルボン酸基、リン酸基またはスルホン酸基である）を場合により有する、フルオロポリエーテル酸または塩の同時使用を場合により含む。

10

より具体的には、その実施例3および実施例5は、テトラフルオロエチレンが、ヘキサフルオロヘキサン酸アンモニウムと、商品名KRTYOX（登録商標）157 FSLの式 - (CF(CF₃)CF₂O) - の分岐鎖を持った一官能性パーフルオロポリエーテルとの混合物の存在下で重合させられる重合法の例示的な実施形態である。

【0012】

ここで、本出願人は、ヘキサフルオロヘキサン酸アンモニウムと、国際公開第2013/027850号パンフレットに開示されているような、前記パーフルオロポリエーテルとの組み合わせが、より高い転化率をターゲットとする場合に、テトラフルオロエチレンのある一定の転化率を達成するのに効果的であり、この系が許容できる反応速度を確保するのに効果がなく、そして、ヘキサフルオロヘキサン酸アンモニウムをより低い濃度で使用する場合にとりわけ、高いポリマー堆積および反応器の汚染、ならびに凝塊の顕著な形成が観察されることを見いだした。

20

【0013】

それ故に、パーフルオロヘキサノエート界面活性剤の使用をベースとするが、反応器汚染または凝塊がまったくなしにより有利な転化率を達成すること、それ故に重合条件で、また、前記パーフルオロヘキサノエート界面活性剤の低下した濃度で、改善されたラテックス安定性を提供することを可能にするフルオロモノマーの改善された水性重合法の必要性が感じられた。

【発明の概要】

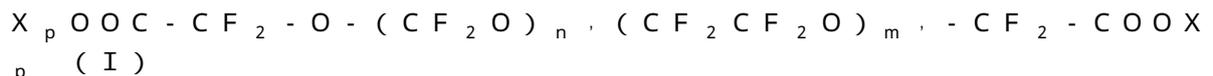
30

【0014】

したがって、一態様では、本発明は、フルオロポリマー分散系の製造方法であって、前記方法が、

- 前記水性媒体に対して、1～5g/lの量で、少なくとも1つのパーフルオロヘキサノエート酸または塩〔界面活性剤(C6)〕と；

- 少なくとも1つ1つの線状の二官能性パーフルオロポリエーテル界面活性剤〔界面活性剤(PFPE)〕であって、本明細書で以下の式(I)：



[式中：

40

- 互いに等しいかもしくは異なる、X_pは、水素原子、一価の金属、好ましくはアルカリ金属、または式 - N(R'_n)₄（式中、出現ごとに等しいかもしくは異なる、R'_nは、水素原子またはC₁～C₆炭化水素基、好ましくはアルキル基である）のアンモニウム基であり；

- n'およびm'は独立して、界面活性剤(PFPE)の数平均分子量が500～2500であるように0超の整数である]

に従う界面活性剤(PFPE)において、前記水性媒体に対して、0.005～0.5g/lの量で使用される界面活性剤(PFPE)と

を含む界面活性剤混合物〔混合物(S)〕を含む水性媒体中で実施される方法に関する。

【0015】

50

本出願人は、界面活性剤（C6）を、線状構造を有し、そして両端にカルボン酸基を有する界面活性剤（PFPE）と組み合わせる場合に、重合中に実質的に堆積なしにおよび限定された凝塊形成で、ラテックスの良好な安定性を維持しながら、増加した重合速度が達成できることを見いだした。

【0016】

混合物（S）は有利には、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1つのパーフルオロヘキサン酸塩を含む。好ましくは、パーフルオロヘキサン酸界面活性剤塩は、アンモニウム塩である。

【0017】

界面活性剤（C6）の量は、水性媒体に対して、一般に少なくとも1.5 g/l、好ましくは少なくとも2 g/l、より好ましくは少なくとも2.5 g/lおよび/または最大でも5 g/l、好ましくは最大でも4.8 g/l、より好ましくは少なくとも4.5 g/lである。

10

【0018】

界面活性剤（PFPE）は好ましくは、本明細書で以下の式（II）：

$$X_a OOC - CF_2 - O - (CF_2O)_a - (CF_2CF_2O)_a - CF_2 - COOX$$
 （II）

（式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、 X_a は、水素原子または NH_4 基であり；
- a' および a'' は、比 a''/a' が0.3~1.0に含まれるような、そして数平均分子量が500~2000の、好ましくは600~1800であるような整数である）

に従う。

20

【0019】

界面活性剤（PFPE）の量は、水性媒体に対して、一般に少なくとも0.01 g/l、好ましくは少なくとも0.02 g/lおよび/または最大でも0.25 g/l、好ましくは最大でも0.1 g/lである。

【0020】

最良の結果は、水性媒体に対して、上に詳述されたような、3 g/l~4.5 g/lの界面活性剤（C6）と、0.02~0.06 g/lの界面活性剤（PFPE）とからなる混合物（S）を使用する場合に得られた。

30

【0021】

本発明の方法では、1つ以上のフッ素化モノマー、特にガス状フッ素化モノマーが前記水性媒体中で乳化重合させられる。

【0022】

ガス状フッ素化モノマーとは、重合条件下にガスとして存在するモノマーを意味する。

【0023】

それにもかかわらず、ある種のモノマーを水性エマルジョンの形態で重合に添加することが望ましいかもしれない。例えば、重合条件下に液体であるフッ素化モノマー、特に過フッ素化モノマーは有利には、水性エマルジョンの形態で加えられてもよい。そのようなモノマーのそのようなエマルジョンは好ましくは、混合物（S）を乳化剤として使用して調製される。

40

【0024】

ある特定の実施形態では、フッ素化モノマーの重合は、上に詳述されたような、混合物（S）の存在下で開始させられる。追加量のフッ素化モノマーは一般に、重合中に加えられる。

【0025】

水性乳化重合は、10~150、好ましくは20~130の温度で実施され得るし、圧力は典型的には、2~50バール、特に5~35バールである。

【0026】

反応温度は、例えば分子量分布に影響を与えるために、すなわち、幅広い分子量分布を

50

得るために、または二峰性もしくは多峰性分子量分布を得るために、重合中に変えられてもよい。

【0027】

重合媒体のpHは、pH2~11、好ましくは3~10、最も好ましくは4~10の範囲にあってもよい。

【0028】

水性乳化重合は典型的には、フッ素化モノマーのフリーラジカル重合を開始させることで知られる開始剤のいずれかなどの開始剤によって開始させられる。好適な開始剤としては、過酸化物およびアゾ化合物ならびに酸化還元ベースの開始剤が挙げられる。過酸化物開始剤の具体的な例としては、過酸化水素、過酸化ナトリウムもしくはバリウム、ジアセチルペルオキシド、ジスクシニルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジブチリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチル-ペルオキシド、ベンゾイルアセチルペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシドおよびジラウリルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド、ならびにさらに過酸および、例えばアンモニウム、ナトリウムもしくはカリウム塩などのそれらの塩が挙げられる。過酸の例としては、過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも同様にうまく使用することができ、その例としては、tert-ブチルペルオキシアセテートおよびtert-ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。無機開始剤の例としては、例えば過硫酸、過マンガン酸もしくはマンガン酸のアンモニウム-アルカリ-もしくはアルカリ土類塩またはマンガン酸が挙げられる。過硫酸塩開始剤、例えば過硫酸アンモニウム(APS)は、それだけで使用することができるか、または還元剤と組み合わせて使用されてもよい。好適な還元剤としては、例えば重亜硫酸アンモニウムもしくはメタ重亜硫酸ナトリウムなどの重亜硫酸塩、例えばチオ硫酸アンモニウム、カリウムもしくはナトリウムなどのチオ硫酸塩、ヒドラジン、アゾジカルボキシル-トおよびアゾジカルボキシルジアミド(ADA)が挙げられる。使用されてもよいさらなる還元剤としては、例えば、米国特許第5,285,002号明細書に開示されているようなホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム(Rongalit)またはフルオロアルキルスルフィネートが挙げられる。還元剤は典型的には、過硫酸塩開始剤の半減期を減らす。さらに、例えば銅、鉄または銀塩などの金属塩触媒が添加されてもよい。開始剤の量は、(製造されるフルオロポリマー固形分を基準として)0.01重量%~1重量%であってもよい。一実施形態では、開始剤の量は、0.05~0.5重量%である。別の実施形態では、開始剤の量は、0.05~0.3重量%であってもよい。

【0029】

水性乳化重合は、とりわけ緩衝剤および、必要ならば、錯体形成剤または連鎖移動剤などの、他の材料の存在下で実施することができる。

【0030】

使用することができる連鎖移動剤の例としては、ジメチルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、エタン、プロパンおよびn-ペンタンなどの1~5個の炭素原子を有するアルカン、 CCl_4 、 $CHCl_3$ および CH_2Cl_2 などのハロゲン化炭化水素、ならびに CH_2F-CF_3 (R134a)などのハイドロフルオロカーボン化合物が挙げられる。さらに、酢酸エチル、マロン酸エステルのようなエステルも、本発明の方法における連鎖移動剤として効果的であり得る。

【0031】

本発明の方法で重合させられ得るフッ素化モノマーの例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(VDF)などのフッ素化オレフィン、部分もしくは完全フッ素化アリルエーテルおよび部分もしくは完全フッ素化アルキルもしくはアルコキシ-ビニルエーテルなどの部分もしくは完全フッ素化ガス状モノマーが挙げられる。

【0032】

重合は、エチレンおよびプロピレンなどの非フッ素化モノマーをさらに含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0033】

本発明による水性乳化重合に使用されてもよいフッ素化モノマーのさらなる例としては、式： $CF_2 = CF - O - R_f$ （式中、 R_f は、1個以上の酸素原子を含有してもよい過フッ素化脂肪族基を表す）に相当するものが挙げられる。

【0034】

なおさらに、重合は、例えば過酸化物硬化反応に関与することができる基などの官能基を有するコモノマーを含んでもよい。そのような官能基としては、BrまたはIなどのハロゲンならびにニトリル基が挙げられる。

【0035】

水性乳化重合は、完全フッ素化主鎖を有する、パーフルオロポリマー、ならびに部分フッ素化フルオロポリマーなどの様々なフルオロポリマーを製造するために用いられ得る。また、水性乳化重合は、熔融加工できるフルオロポリマーならびに例えばポリテトラフルオロエチレンおよびいわゆる変性ポリテトラフルオロエチレンなどの熔融加工できないものをもたらし得る。本重合法は、フルオロサーモプラストだけでなくフルオロエラストマーを製造するために硬化させることができるフルオロポリマーをさらに生成することができる。フルオロサーモプラストは一般に、典型的には60 ~ 320、または100 ~ 320の範囲で、明確な、十分目に見える融点を有するフルオロポリマーである。したがって、それらは、実質的な結晶相を有する。フルオロエラストマーを製造するために使用されるフルオロポリマーは典型的には、非晶質であるおよび/または融点がこれらのフルオロポリマーについて、まったくもしくはほとんど識別できないような無視できる量の結晶性を有する。

10

20

【0036】

本発明の方法は、熔融加工できないフルオロポリマーの製造に、より具体的にはポリテトラフルオロエチレンおよびいわゆる変性ポリテトラフルオロエチレンの製造に特に適している。

【0037】

この実施形態によれば、本発明の方法は、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パーフルオロアルキル（オキシ）ビニルエーテルからなる群から選択される1つ以上のパーフルオロモノマーと場合により組み合わせて、テトラフルオロエチレンの水性乳化重合を含む。

30

【0038】

本発明の水性乳化重合法は、界面活性剤混合物（S）を含む水中のフルオロポリマーの分散系をもたらす。一般に、重合から直接生じる分散系中のフルオロポリマーの固形分量は、重合条件に依存して3重量% ~ 約40重量%で変わるであろう。典型的な範囲は、5 ~ 30重量%、例えば10 ~ 25重量%である。

【0039】

フルオロポリマーの粒径（体積平均径）は典型的には40 nm ~ 400 nmであり、60 nm ~ 約350 nmの典型的な粒径が好ましい。

【0040】

フルオロポリマーは、固体形態のポリマーが望ましい場合には凝固によって分散系から単離されてもよい。また、フルオロポリマーが使用されることになる用途の要件に依存して、フルオロポリマーは、いかなる熱的に不安定な末端基をも安定した CF_3 -末端基へ転化するためにポストフッ素化されてもよい。

40

【0041】

コーティング用途向けには、フルオロポリマーの水性分散系が望ましく、それ故にフルオロポリマーは、分散系から分離されるかまたは凝固させられる必要がないであろう。例えば布の含浸でのまたは例えば調理器具を製造するための金属基材のコーティングでのなどのコーティング用途における使用に好適なフルオロポリマー分散系を得るためには、さらなる安定化界面活性剤を添加することおよび/またはフルオロポリマー固形分をさらに増加させることが一般に望ましいであろう。例えば、非イオン安定化界面活性剤がフルオ

50

ロポリマー分散系に添加されてもよい。典型的にはこれらは、フルオロポリマー固形分を基準として1～12重量%の量でそれに添加されるであろう。添加されてもよい非イオン界面活性剤の例としては、 $R^1 - O - [CH_2CH_2O]_n - [R^2O]_m - R^3$ (NS) (式中、 R^1 は、6～18個の炭素原子を有する芳香族または脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、3個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、 R^3 は、水素または C_{1-3} アルキル基を表し、 n は、0～40の値を有し、 m は、0～40の値を有し、 $n+m$ の合計は、少なくとも2である)が挙げられる。上式(NS)において、 n および m でインデックスを付けられる単位はブロックとして現れてもよいし、またはそれらは交互もしくはランダム配置で存在してもよいことが理解されるであろう。上式(VI)に従った非イオン界面活性剤の例としては、例えば、エトキシ単位の数約10であるTRITON™ X 100またはエトキシ単位の数約7～8であるTRITON™ X 114などのブランド名TRITON™で商業的に入手可能なエトキシ化p-イソオクチルフェノールなどのアルキルフェノールオキシエチレートが挙げられる。なおさらなる例としては、上式(NS)中の R^1 が4～20個の炭素原子のアルキル基を表し、 m が0であり、そして R^3 が水素であるものが挙げられる。その例としては、約8個のエトキシ基でエトキシ化されたイソトリデカノールが挙げられ、それは、Clariant GmbHからGENAPOL(登録商標)X080として商業的に入手可能である。親水性部分が、エトキシ基とプロポキシ基とのブロックコポリマーを含む式(NS)に従った非イオン界面活性剤は、同様にうまく使用され得る。そのような非イオン界面活性剤は、商品名GENAPOL(登録商標)PF 40およびGENAPOL(登録商標)PF 80でClariant GmbHから商業的に入手可能である。

10

20

【0042】

分散系中のフルオロポリマー固形分の量は、30～70重量%の量まで必要に応じてまたは要望通りに濃縮されてもよい。限外濾過および熱濃縮などの、公知の濃縮法のいずれが用いられてもよい。

【0043】

依然として本発明の目的は、上に記載されたような、界面活性剤混合物(S)を含むフルオロポリマー分散系である。

【0044】

前記フルオロポリマー分散系は典型的には、本発明の方法によって得られる。

30

【0045】

好ましい分散系は、フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンホモポリマーと、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキル(オキシ)ビニルエーテル、例えばパーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、またはパーフルオロエチルビニルエーテルから典型的には選択される、少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むテトラフルオロエチレンコポリマーとからなる群から選択されるものである。

【0046】

本発明のフルオロポリマー分散系中の混合物(S)の界面活性剤の濃度は、必要ならば、次の伝統的な技術に従って下げることができる。米国特許第4369266号明細書(HOECHST AG)1983年1月18日に記載されているように、浸透リサイクルと組み合わせられた限外濾過、(欧州特許出願公開第1155055 A号明細書(DYNEON GMBH)2001年11月21日に記載されているように)非イオン界面活性剤の、(欧州特許出願公開第1676868 A号明細書(SOLVAY SOLEXIS SPA)2006年7月5日に例示されているように)アニオン界面活性剤の、または(欧州特許出願公開第1676867 A号明細書(SOLVAY SOLEXIS SPA)2006年7月5日に教示されているように)高分子電解質の存在下でイオン交換樹脂での処理を挙げることができる。

40

【0047】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願、および刊行物のいずれかの開示が用

50

語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0048】

本発明はこれから、以下の実施例に関連してより詳細に記載されるが、その目的は単に例証的なものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【実施例】

【0049】

原材料

- Shanghai ShengleiからBAOFLON 6Aとして商業的に入手可能な、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム塩（本明細書では以下、C6界面活性剤）は、受け取ったまま使用した。DuPontTMから商業的に入手可能なKrytox（登録商標）157 FSLは、1つのカルボン酸末端基と組み合わせられたヘキサフルオロプロピレンオキシドに由来する繰り返し単位を含む鎖をベースとする一官能性の分岐PFPE（本明細書では以下、Krytox（登録商標））である。1600の平均分子量を有する、式 $\text{HOOC}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2-\text{COOH}$ の二官能性の線状PFPE（本明細書では以下、Z-DIAC）を使用した。

10

【0050】

実施例1C：C6界面活性剤単独

羽根車かき混ぜ機を備えた90リットルの総容量の重合反応器に、52リットルの脱イオン水を装入した。酸素を含まない反応器を69℃まで加熱し、かき混ぜ系を48rpmに設定した。反応器に、1kgのパラフィンワックス、235gのC6界面活性剤を含有する水溶液を、そして20barの圧力までTFEを装入した。重合を、水溶液中の130mgのペルオキシニ硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）および2600mgのジコハク酸ペルオキシド（DSAP）によって開始させた。反応が開始したときに、20barの反応圧力を気相へのTFEの供給によって維持した。反応温度を0.25℃/分の速度で85℃まで上げた。12kgのTFEの供給後に、モノマー入口バルブを閉め、攪拌を停止した。反応器を圧抜きし、ガス抜きし、冷却した。そのようにして得られたポリマー分散系は不安定であり、合計で転化したTFEの約49%になる、大量の凝塊が検出された。ラテックス中の測定されるポリマーは、ラテックス中の理論ポリマーが18%w/wであるはずであるのに対して9.4%w/wであることが分かった。ラテックス粒子径は、レーザー光散乱（LLS）によれば280nmであり、DSC分析を用いて第2融解熱は27.3J/gであった。

20

30

【0051】

実施例2Cおよび3C

供給および転化TFEの量、ならびに反応時間を変えることを除いては、実施例1について上に詳述されたのと同じ重合手順を繰り返した。詳細を表1にまとめる。

【0052】

実施例4～6：C6界面活性剤+ZDiAc

実施例1と類似の重合手順を、しかし、表1に記載されるような濃度で、C6界面活性剤およびZDiAcを両方とも含む水溶液を、C6界面活性剤単独を含有する水溶液の代わりに使用して、ならびにTFEの量および反応時間で繰り返した。

40

【0053】

実施例7C～9C：C6界面活性剤+Krytox（登録商標）

実施例1と類似の重合手順を、しかし、表1に記載されるような濃度で、C6界面活性剤およびKrytox（登録商標）を両方とも含む水溶液を、C6界面活性剤単独を含有する水溶液の代わりに使用して、ならびにTFEの量および反応時間で繰り返した。

【0054】

表 1

ラン	C6		Z-DIAC		Krytox		TFE	反応時間
	(g)	(g/l)	(g)	(g/l)	(g)	(g/l)	(kg)	(分)
1C		4.50	-	-	-	-	12	90
2C		4.50	-	-	-	-	11	120
3C		4.50	-	-	-	-	15	90
4	231.4	4.45	2.6	0.05	-	-	22.7	70
5	179.4	3.45	2.6	0.05	-	-	19	85
6	226.2	4.35	1.3	0.025	-	-	20	79
7C	231.4	4.45	-	-	2.6	0.05	22.5	85
8C	179.4	3.45	-	-	2.6	0.05	19	100
9C	226.2	4.35	-	-	1.3	0.025	20	105

10

20

【 0 0 5 5 】

表 2

ラン	P*	ラテックス中のポリマー含有量(重量%)		凝塊(重量%)	APS(nm)	ΔH 第2融解(J/g)
		測定値	理論値			
1C	0.13	9	18	49	280	27.3
2C	0.09	9	17	48	n.d.	n.d.
3C	0.17	10	22	56	296	26.3
4	0.32	30	30	0	187	33.9
5	0.22	20	27	25	183	29.9
6	0.25	22	28	22	213	29.0
7C	0.26	30	30	0	192	33.2
8C	0.19	4	27	86	330	34.4
9C	0.19	16	28	41	199	30.0

30

40

P*: 転化 TFE と全反応時間との間の比として表される平均重合速度.

【 0 0 5 6 】

上記の表に提供されるデータは、パーフルオロヘキサノエート界面活性剤単独が、重合

50

中にフルオロポリマーを効果的に安定させることができず、それ故にかなりの量の凝塊およびラテックス中の非常に不十分な固形分をもたらすことを十分に実証している。

【 0 0 5 7 】

線状の二官能性 P F P E 化合物の添加は、界面活性剤 (C 6) のより高い濃度で凝固および / または反応器壁上の堆積を回避しながら、重合速度を最大にすることを非常に可能にする。界面活性剤 (C 6) の量を下げた場合に、線状の二官能性 P F P E との組み合わせは、凝塊形成を最小にし、そして安定した分散系を達成するのにより効果的である。

フロントページの続き

- (72)発明者 マルヴァジ, マルコ
イタリア国 イ - 1 5 0 6 7 アレッサンドリア ノビ リグレ, ヴィア モンテ パズービオ
9
- (72)発明者 カペリュシコ, ヴァレーリー
イタリア国 イ - 1 5 1 2 1 アレッサンドリア アレッサンドリア, コルソ ジュゼッペ ロ
ミタ 6 3

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0200310(US, A1)
中国特許出願公開第103764684(CN, A)
特開2003-286379(JP, A)
特表2013-514407(JP, A)
特開2009-052034(JP, A)
特表2013-514415(JP, A)
特開平11-240993(JP, A)
国際公開第2013/027850(WO, A1)
特表2003-500495(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08C
C08F