

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6526637号
(P6526637)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月17日 (2019. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 27/16 (2006. 01)
C O 8 K 5/19 (2006. 01)
C O 8 F 14/22 (2006. 01)
C O 8 F 6/16 (2006. 01)
C O 8 F 2/26 (2006. 01)

C O 8 L 27/16
C O 8 K 5/19
C O 8 F 14/22
C O 8 F 6/16
C O 8 F 2/26

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-518771 (P2016-518771)
(86) (22) 出願日 平成26年9月30日 (2014. 9. 30)
(65) 公表番号 特表2016-531964 (P2016-531964A)
(43) 公表日 平成28年10月13日 (2016. 10. 13)
(86) 国際出願番号 PCT/US2014/058149
(87) 国際公開番号 W02015/048697
(87) 国際公開日 平成27年4月2日 (2015. 4. 2)
審査請求日 平成29年9月29日 (2017. 9. 29)
(31) 優先権主張番号 61/884, 323
(32) 優先日 平成25年9月30日 (2013. 9. 30)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500307340
アーケマ・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
州キング・オブ・プロシア、ファースト・
アベニュー900
900 First Avenue, Ki
ng of Prussia, Penns
ylvania 19406 U. S. A
.
(74) 代理人 110000523
アクシス国際特許業務法人
(72) 発明者 ジェイムズ・ジェイ・ヘンリー
アメリカ合衆国19335ペンシルベニア
州ダウニングタウン、ハーズ・レイン63
2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱安定化されたポリフッ化ビニリデンポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニリデンモノマー単位を65～100重量%含む熱的に安定なフルオロポリマー組成物を製造するための方法であって、

a) 有機フリーラジカル開始剤および6個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸界面活性剤1種または複数種の存在下に、フッ化ビニリデンモノマーを65～100重量%含む1種または複数のモノマーを重合させて、フルオロポリマーを形成させる工程；

b) 前記フルオロポリマーを洗浄して、残存している界面活性剤の含有割合を、フルオロポリマー固形分を基準にして、300ppm未満にまで低減させる工程；

c) 前記フルオロポリマーの重量を基準として、33～133ppmの塩化テトラエチルアンモニウム、150～200ppmの酢酸テトラブチルアンモニウム又は50～250ppmの塩化テトラブチルアンモニウムより成る群から選択される塩を前記フルオロポリマーと混合して、熱的に安定なフルオロポリマー組成物を形成させる工程、を含む、前記方法。

【請求項 2】

前記フリーラジカル開始剤が、ペルオキシドである、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記重合を、水性媒体中で起こさせ、前記フルオロポリマーが前記塩と混合されるときに、水溶液、懸濁液、またはエマルションの形態にある、請求項1または2に記載の方法

。

【請求項 4】

前記工程 c) において得られた熱的に安定なフルオロポリマー組成物を乾燥させてフルオロポリマー粉体を得る工程をさらに含む、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記塩を、乾燥の直前に添加する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フルオロポリマーを乾燥させる工程をさらに含み、フルオロポリマーを乾燥させた後の任意の時点において前記塩を添加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記熱的に安定なフルオロポリマー組成物を 45 rpm で攪拌しながら 205 において 10 分間溶融させた後に、前記溶融した組成物をプレスして、厚み 3.2 mm (0.125 インチ) のブラックとし、ASTM D1925 に従って YI を測定して、前記組成物が、40 以下の YI を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

フルオロポリマーをさらにペレット化する工程を含み、前記洗浄工程 b) の後であって該ペレット化工程までの任意の時点において前記塩を添加する、請求項 1 又は 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温曝露が原因の色劣化に対して安定化されたフルオロポリマー、特にポリフッ化ビニリデン (PVDF) ポリマーに関する。本発明のフルオロポリマーは、酸末端基たとえばスルホン酸を含む界面活性剤の存在下に、フリーラジカル開始剤を用いて製造される。フルオロポリマー樹脂は、そのポリマーの融点よりも高い温度で溶融加工されて、最終物品になる。フルオロポリマーは安定であるが、残存している酸界面活性剤が、加熱加工の際の変色の原因となる。フルオロポリマー組成物に対して少量のアンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンを添加することによって、安定化が達成される。それらのカチオンが、残存している各種の酸と反応して、反応性がより低い塩を形成すると考えられている。それらの塩は、溶融加工した製品の色に悪影響を与えない。有機塩または無機塩の形態にあるホスホニウムイオンまたはアンモニウムイオンは、フルオロポリマーに対して、加熱加工工程に至るまでの重合工程のいずれの時点で添加することも可能である。塩の系統で好ましいのは、ハロゲン化四級アルキルアンモニウムである。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマー樹脂は、各種の好ましい物理的性質たとえば、顕著な靱性および高い弾性を有している。それらは、過酷な環境にも耐え、耐候性を備えている。コーティングおよび溶融加工可能な用途のいずれにおいても、それらは広く使用されている。溶融加工用途においては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は、たとえば潤滑剤のような押出し加工助剤を必要とせず、標準的な装置で容易に加工することができる。それらのフルオロポリマーは、たとえば押出し成形、共押出し成形、射出成形、および吹込み成形など、各種の加工法によって溶融加工されて、ポリマー構造物が形成される。

【0003】

一般的には、PVDF およびポリフッ化ビニル (PVF) は、長い熱履歴の加工の際でも、熱安定剤の助けを借りなくとも、良好な物理的性質を保持するが、時として、加熱加工の結果として、望ましくない変色が生じる可能性がある。

【0004】

物品の成形やコーティングの際のフルオロポリマーの変色を低減させるための、多くの方法が提案されてきた。それらの多くのものには、以下のものの選択を介した、合成における変化が含まれている：重合開始剤 (米国特許第 3781265 号明細書) および (特

10

20

30

40

50

開昭 58 - 065711 号公報) ; 特殊な連鎖移動剤 (米国特許第 4, 569, 978 号明細書) (米国特許第 6, 649, 720 号明細書) および (欧州特許第 655468 号明細書) ; コモノマーの後からのフィード (米国特許第 6187885 号明細書) ; ならびに特殊な界面活性剤 (欧州特許第 816397 号明細書) など。

【0005】

たとえば以下のような添加剤を重合後に添加することによって、フルオロポリマーの性質が改良されることも報告されている: オクチルスズ化合物 (特開昭 62 - 018457 号公報) ; 酸化亜鉛添加剤 (特公昭 47 - 038058 号公報) ; ホスフェートおよび / またはホスホナイト加工安定剤とフェノール抗酸化剤および成核剤との組合せ (英国特許第 2261667 号明細書) ; ポリエステル可塑剤、ホスファイトおよび場合によってはフェノール化合物 (米国特許第 6843948 号明細書) ; ホスファイト化合物および場合によってはフェノール性の化合物 (国際公開第 9905211 号パンフレット)、ならびにホスホアリアル化合物 (国際公開第 0897684 号パンフレット)。

10

【0006】

過硫酸塩で開始される重合では、塩化ナトリウム / 塩化カリウム、または塩素酸ナトリウム / 塩素酸カリウムが使用されてきた (米国特許第 3, 728, 303 号明細書)。

【0007】

米国特許出願公開第 2004 / 0225095 号明細書および米国特許出願公開第 2004 / 0225096 号明細書には、(過硫酸カリウム重合開始剤からの) 残存している過硫酸塩ラジカル開始剤の断片が理由の、P V D F における変色を防止するための酢酸ナトリウムの使用が記載されている。

20

【0008】

米国特許第 3, 154, 519 号明細書には、スルホン酸末端を有する界面活性剤の塩を用いて安定化させた場合の、高温に曝露された P V D F の変色についての記載がある。その問題は、バリウムおよびストロンチウムの塩を添加することによって解決された。それらの塩は、本発明の塩よりは、高コストであり、毒性も高い。

【0009】

環境問題に逆行するという理由から、E P A は最近になって、現在のところ多くのフルオロポリマーの製造で使用されている、ペルフルオロオクタン酸塩系界面活性剤の使用を排除することを模索し始めた。ペルフルオロアルキル酸、たとえば、6 個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸が、代表的代替え物である。そのスルホン酸は、酸の形あるいは塩の形で使用してよい。酸の形では、水中への溶解性がより高く、それによって界面活性剤としての効果が高くなり (塩の形よりも使用レベルを低くすることが可能となる)、さらには、重合後の洗浄工程で洗い出すことがより容易となるという利点を有している。しかしながら、残存する酸の界面活性剤は、加熱加工の際にそのフルオロポリマーに変色をもたらす。

30

【0010】

米国特許第 4, 025, 709 号明細書には、フルオロポリマー合成のための界面活性剤として、スルホン酸の塩を使用することが開示されている。界面活性剤を塩の形で使用すると、熱安定性がより良好とはなるものの、酸の形に比較して、より高い使用レベルが必要となり、また、残存する界面活性剤の塩をフルオロポリマーから洗い出すことがより困難となり、フルオロポリマーの純度に関しては、マイナスの効果を有している。その引用文献ではさらに、過硫酸塩系の重合開始剤の使用だけを例示している。過硫酸塩系の重合開始剤の残渣もまた、加熱加工の際のフルオロポリマーの変色をもたらす。国際公開第 97 / 08214 号パンフレットには、フルオロポリマーの重合における界面活性剤として、ペルフルオロアルキル酸、たとえば 6 個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸を使用することが記載されている。

40

【0011】

中国特許第 101513190 号明細書、および Polymer (2006), 47 (13), 4564 ~ 4570 には、機械的性質の改良を目的として、モンモリロナイト長

50

鎖アルキル四級アンモニウム塩（たとえば、ドデシル、トリ - メチルアンモニウムブロミド）を含む添加剤の使用が記載されている。

【 0 0 1 2 】

高純度のフルオロポリマー樹脂、特に P V D F が、半導体産業で使用されている。P V D F 樹脂を洗浄することによって、残存している酸末端基を有する界面活性剤のほとんどを除去できるものの、それでも残る界面活性剤は依然として、加熱加工の際の色安定性の問題を引き起こすには十分な高さを有している。熱安定性を与えるために金属カチオンを使用することは、半導体用途では問題が大きい、その理由は、極めて低レベルの抽出可能金属、低 T O C、および低アニオンが要求されるからである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

黄変をもたらす過硫酸塩系の重合開始剤を使用することなく熱的に安定なフルオロポリマーを形成させ、界面活性剤のレベルを低下させるために酸含有界面活性剤を酸の形態で使用し、塩の形態の界面活性剤の場合に比較して、フルオロポリマー製品の純度を向上させ、そして、低い T O C、極めて低いレベルの金属カチオンレベルおよび極めて低いレベルのアニオンを有する製品を製造するためのプロセスが必要とされている。

【 0 0 1 4 】

フリーラジカル開始剤を使用し、酸界面活性剤（たとえばスルホン酸界面活性剤）の存在下にフルオロポリマーを重合させ、次いでアンモニウム塩、特に四級アンモニウム塩を用いて処理して、残存している界面活性剤の酸を中和し、それにより、加熱加工の際の黄変および変色を抑制または防止させることが可能であることを本出願人は見いだした。これらの塩は、バリウム、ストロンチウムまたは水酸化物の塩ではない。好ましいフルオロポリマーには、主としてフッ化ビニリデンのモノマー単位が含まれている。好ましい塩は、四級アンモニウムのハロゲン化物または酢酸塩であり、その理由は、それには添加金属が含まれないからであり、そのため、電子産業および高純度用途では特に有用なものとなっている。半導体および電子用途において有用であることに加えて、低 T O C で低金属カチオン含有の P V D F は、多くの食品および水用途における樹脂としても有用であり、多くの規制の要件にも適合することができる。

【 0 0 1 5 】

いかなる特定の理論にも拘束される訳ではないが、アンモニウム塩のカチオンが、残存している界面活性剤からの酸基と反応して、界面活性剤の塩が生成するのであると考えられる。そのようにして生成した酸 - 界面活性剤の塩は、酸よりは反応性が低く、熔融加工した製品の色に悪影響を与えない。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明は、好ましくは P V D F のポリマーまたはコポリマーであるフルオロポリマー； 0 . 0 0 1 ~ 6 0 0 p p m、好ましくは 1 0 0 ~ 4 0 0 p p m の残存している酸末端基、ならびに 1 ~ 3 0 , 0 0 0 p p m の 1 種または複数の、水酸化物またはストロンチウムカチオンもしくはバリウムカチオンを含むもの以外の、アンモニウム塩もしくはホスホニウム塩を含む熱安定化されたフルオロポリマー組成物に関する。

【 0 0 1 7 】

本発明はさらに、熱的に安定なフルオロポリマーを製造するためのプロセスにも関するが、それに含まれるのは以下の工程である：

a) 有機フリーラジカル開始剤および酸末端基を有する 1 種または複数の界面活性剤の存在下に、少なくとも 5 0 モルパーセントの 1 種または複数のフルオロモノマーを含む 1 種または複数のモノマーを重合させて、フルオロポリマーを形成させる工程；

b) 1 ~ 3 0 , 0 0 0 p p m の 1 種または複数のアンモニウム塩もしくはホスホニウム塩を前記フルオロポリマーと混合して、フルオロポリマー組成物を形成させる工程であって、前記塩は、前記重合の開始とフルオロポリマー組成物の加熱加工との間の一つまたは複

10

20

30

40

50

数のポイントで添加されるが、前記塩が水酸化物ではなく、そして、バリウムカチオンもストロンチウムカチオンも含まない工程。

【0018】

本発明はさらに、そのプロセスで形成された熱的に安定なフルオロポリマー製品、およびその熱的に安定なフルオロポリマーの、特に電子用途の領域における使用にも関する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、アンモニウムカチオンもしくはホスホニウムカチオンによる、P V D Fおよびその他のフルオロポリマーの安定化に関する。フルオロポリマーは、酸末端基を含む界面活性剤、たとえばスルホン酸界面活性剤の存在下に重合させ、そして好ましくは、有機フリーラジカル重合開始剤を使用して重合させる。本発明はさらに、そのフルオロポリマー、およびアンモニウム塩によって中和された残存している酸末端基界面活性剤を含む、安定化されたフルオロポリマー組成物にも関する。

【0020】

本発明のフルオロポリマーは、主としてフルオロモノマーから形成されたものである。「フルオロモノマー (fluoromonomer)」という用語または「フッ素化モノマー (fluorinated monomer)」という表現は、アルケンの重合に関わる二重結合に結合された、少なくとも1個のフッ素原子、フルオロアルキル基、またはフルオロアルコキシ基を含む、重合可能なアルケンを意味している。「フルオロポリマー」という用語は、少なくとも1種のフルオロモノマーを重合させることによって形成されるポリマーを意味していて、それに含まれるのは、本質的に熱可塑性である、すなわち、金型成形法プロセスおよび押出し法プロセスで実施されるように、熱を加えて流動させることによって有用な部品に成形することが可能な、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、およびより高次のポリマーである。フルオロポリマーには、少なくとも50モルパーセントの1種または複数のフルオロモノマーが含まれているのが好ましい。

【0021】

本発明を実施するのに有用なフルオロモノマーとしては、たとえば、フッ化ビニリデン (V D F)、テトラフルオロエチレン (T F E)、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、ヘキサフルオロプロペン (H F P)、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブチレン、ペルフルオロブチルエチレン (P F B E)、ペンタフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロペン、2 - トリフルオロメチル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化アリルエーテル、非フッ素化アリルエーテル、フッ素化ジオキソール、およびそれらの組合せなどが挙げられる。

【0022】

特に好ましいポリマーは、V D Fのホモポリマーであり、そして本発明のプロセスによって作製されるコポリマーは、V D Fと、H F P、T F EまたはC T F Eとのコポリマーであって、約50～約99重量パーセントのV D F、より好ましくは約70～約99重量パーセントのV D Fを含むものである。

【0023】

特に好ましいターポリマーは、V D FとH F PとT F Eとのターポリマー、V D FとトリフルオロエチレンとT F Eとのターポリマーである。特に好ましいターポリマーは、少なくとも10重量パーセントのV D Fを含み、他のコモノマーは、いろいろな割合で含まれていてよいが、ただし、それらを合わせて、ターポリマーの最高90重量パーセントまでを構成している。

【0024】

アクリル変性P V D F、すなわち、フルオロポリマー（好ましくはP V D F）シードポリマーの存在下に1種または複数のアクリル系モノマーを重合させることによって形成されるハイブリッドポリマーもまた、本発明に含まれる。

【0025】

本発明のフルオロポリマーは、当業界公知の手段、たとえば、エマルジョンプロセス、

10

20

30

40

50

懸濁プロセス、溶液プロセス、または超臨界CO₂重合プロセスによって作成することができる。エマルジョンプロセス、または懸濁プロセスによってフルオロポリマーを形成させるのが好ましい。

【0026】

フルオロポリマーは、フリーラジカル開始剤を用いて重合される。特に有用な重合開始剤は、有機ペルオキシド系重合開始剤である。重合のために使用することが可能な有機ペルオキシドとしては、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、およびペルオキシジカーボネートのタイプが挙げられる。ジアルキルペルオキシドの例は、ジ-*t*-ブチルペルオキシドであり、ペルオキシエステルの例は、*t*-ブチルペルオキシビバレートおよび*t*-アミルペルオキシビバレートであり、ペルオキシジカーボネートの例は、ジ(*n*-プロピル)ペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ(*sec*-ブチル)ペルオキシジカーボネート、およびジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートである。重合のために必要とされる重合開始剤の量は、その活性と重合に使用される温度とに關係する。使用される重合開始剤の全量は、一般的には、使用されるモノマーの全重量を規準にして、100~2000重量ppmの間である。典型的には、最初は、反応を開始させるために十分な重合開始剤を添加し、次いで場合によっては、重合反応を維持させる目的で、都合のよい速度で追加の重合開始剤を添加してもよい。その他のフリーラジカル重合開始剤を使用することもまた可能ではあるが、ただし、いくつかの重合開始剤たとえば過硫酸塩系の重合開始剤は、残存する過硫酸塩のために、加熱加工の際に変色する傾向がある。

【0027】

本発明のフルオロポリマーは、酸末端基を有する界面活性剤の存在下に重合させる。重合の際には、その界面活性剤の末端基が酸の形であって、中和されていないのが好ましい。高熱に曝露されたフルオロポリマー組成物に変色をもたらすのは、界面活性剤の中に残存している酸末端基であると考えられる。界面活性剤の酸末端基の例としては、スルホン酸、カルボン酸、およびホスホン酸が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。一つの実施態様においては、その界面活性剤がC₄~C₁₀の鎖長を有するフルオロ界面活性剤であって、それらはアルキル、エーテルまたはアリール基であってよい。この界面活性剤は、酸の官能性を有しているならば、完全フッ素化(ペルフルオロ)、部分フッ素化、または非フッ素化のいずれであっててもよい。界面活性剤を組み合わせることもまた考えられるが、ただしそれらの界面活性剤の1種または複数の上に酸末端基が備わっていなければならない。

【0028】

アンモニウムの有機または無機の塩を使用して、それらの界面活性剤の酸末端基を中和する。それらの塩が水溶性であり、水酸化物ではないのが好ましい。水溶性の塩が好ましいのは、フルオロポリマーに水溶液としてそれらを添加することができるからである。そのことにより、操作がより簡単となり、より良好な分散性が得られ、反応の機会が増え、塩の使用量を最小とすることが可能となる。本明細書で使用する時、「水溶性」という用語は、25℃で100ミリリットルの水の中に、少なくとも3グラム、好ましくは少なくとも10グラム、最も好ましくは少なくとも20グラムの塩が溶解するという意味している。

【0029】

有用なアンモニウム塩としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：酢酸アンモニウム、塩化アンモニウムアルミニウム、臭化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム、ホウ酸アンモニウム、スズ酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、塩化アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、フルオロ硫酸アンモニウム、フルオロケイ酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、乳酸アンモニウム、ラウリン酸アンモニウム、炭酸アンモニウムマグネシウム、塩

化アンモニウムマグネシウム、セレン酸アンモニウムマグネシウム、硫酸アンモニウムマグネシウム、リンゴ酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、オレイン酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、パルミチン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、ピクリン酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、リン酸アンモニウムナトリウム、ステアリン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫化アンモニウム、酒石酸アンモニウム、吉草酸アンモニウム、硫酸アンモニウム亜鉛、スルファミン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、塩化アンモニウムニッケル、亜硫酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、ホスホタングステン酸アンモニウム。

【0030】

好ましいアンモニウム塩は、四級アンモニウム塩である。本発明において有用な四級アンモニウム塩としては、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムおよび酢酸テトラアルキルアンモニウムが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。それらのアルキル基は、同一であっても異なってもよく、 C_{1-18} アルキル基、好ましくは C_{1-8} アルキル基、最も好ましくは C_{1-4} アルキル基から選択するのが好ましいが、アルキルアリアルおよびアリアル四級アンモニウム化合物もまた有用である。有用な四級アンモニウムハライドとしては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、および塩化テトラブチルアンモニウム；臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム；酢酸テトラブチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム；フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、およびフッ化テトラブチルアンモニウム；ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、およびヨウ化テトラブチルアンモニウム。

【0031】

また別な実施態様においては、ホスホニウム塩が使用される。有用なホスホニウム塩としては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：酢酸ホスホニウム、塩化ホスホニウムアルミニウム、臭化ホスホニウム、硫酸ホスホニウム、硫酸ホスホニウムアルミニウム、ホウ酸ホスホニウム、スズ酸ホスホニウム、カルバミン酸ホスホニウム、炭酸ホスホニウム、塩素酸ホスホニウム、塩化ホスホニウム、スルファミン酸ホスホニウム、クエン酸ホスホニウム、フッ化ホスホニウム、フルオロスルホン酸ホスホニウム、フルオロケイ酸ホスホニウム、ギ酸ホスホニウム、水酸化ホスホニウム、乳酸ホスホニウム、ラウリン酸ホスホニウム、炭酸ホスホニウムマグネシウム、塩化ホスホニウムマグネシウム、セレン酸ホスホニウムマグネシウム、硫酸ホスホニウムマグネシウム、リンゴ酸ホスホニウム、モリブデン酸ホスホニウム、硝酸ホスホニウム、オレイン酸ホスホニウム、亜硝酸ホスホニウム、シュウ酸ホスホニウム、パルミチン酸ホスホニウム、リン酸ホスホニウム、ピクリン酸ホスホニウム、サリチル酸ホスホニウム、リン酸ホスホニウムナトリウム、ステアリン酸ホスホニウム、コハク酸ホスホニウム、硫酸ホスホニウム、硫化ホスホニウム、酒石酸ホスホニウム、吉草酸ホスホニウム、硫酸ホスホニウム亜鉛、スルファミン酸ホスホニウム、安息香酸ホスホニウム、塩化ホスホニウムニッケル、亜硫酸ホスホニウム、プロピオン酸ホスホニウム、ホスホタングステン酸アンモニウム。

【0032】

ハロゲン化ホスホニウムまたはハロゲン化アンモニウムおよび酢酸ホスホニウムまたは酢酸アンモニウムが好ましく、中でも塩化物および臭化物が最も好ましい。バリウムおよびストロンチウムの塩は、本発明には含まれない。

【0033】

酢酸塩が酸基と反応すると、その酢酸塩が揮発性の化学種を形成し、それはペレット化の際に除去することが可能であるので、（全有機化合物すなわちTOCとして測定して）汚染レベルが低下する。

【 0 0 3 4 】

特に、極めて低レベルの残存している金属が問題にならないような用途においては、本発明のアンモニウム塩は、金属カチオン塩と組み合わせて使用してもよい。その他の金属塩としては、たとえば、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩、亜鉛塩、およびリチウム塩が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。界面活性剤からの微量の金属でも望ましくないような用途においては、四級アンモニウム塩、特にハロゲン化物または酢酸塩が有用である。四級アンモニウム塩以外のアンモニウム塩も有用ではあるが、効果が低いことが見いだされている。

【 0 0 3 5 】

2 種以上のタイプの塩のブレンド物も、本発明では、考慮される。一つの実施態様においては、四級アンモニウムの酢酸塩またはハロゲン化物を、少量の金属塩、たとえば酢酸ナトリウムまたは酸化亜鉛と組み合わせると、熱安定性の改良および着色の抑制の面での相乗効果が観察される。

【 0 0 3 6 】

本発明において有用な塩のレベルは、そのフルオロポリマーの中に残存している酸含有界面活性剤の量に依存する。製造プロセスの途中または後で、洗浄もしくは別の処理をされ、脱水されたフルオロポリマーは、それらに残存している酸基のレベルが低いので、塩の必要量は低くなるであろう。必要とされる塩のレベルは、フルオロポリマー固形分を規準にして、一般的には 1 ~ 3 0 , 0 0 0 p p m、好ましくは 1 ~ 5 , 0 0 0 p p m、好ましくは 3 ~ 1 0 0 0 p p m、最も好ましくは、洗浄または処理して、残存している界面活性剤が低レベルであるサンプルに対しては、3 ~ 1 0 0 p p m が使用される。一つの実施態様においては、1 0 0 ~ 4 2 0 p p m の酢酸ナトリウム三水和物（無水物として 6 0 ~ 2 5 0 p p m）が効果的であることが見いだされた。また別な実施態様においては、1 ~ 1 0 0 p p m の臭化テトラアルキルアンモニウムが、洗浄または処理して、残存している界面活性剤が低レベルであるフルオロポリマーに使用される。他の塩の場合でも、同様の化学量論的当量が有用である（すなわち、酢酸カルシウムならば、2 0 ~ 9 7 0 p p m のレベルが有用となるであろう）。

【 0 0 3 7 】

それらの塩をフルオロポリマーと組み合わせるのは、重合の途中または後で、高温加工する前の、いずれの時点でもよい。このことには、以下の方法が含まれるが、それらに限定される訳ではない：重合の途中または重合が完了したときに、塩を反応器に添加する方法；（当業界公知の手段、たとえば噴霧乾燥、またはコアグレーションおよび乾燥による）乾燥の直前に、ポリマーの溶液 / 懸濁液 / エマルションの中に塩を添加する方法；乾燥からペレット化までの間、およびペレット化の途中のいずれかの時点で、乾燥させたフルオロポリマーに（好ましくは水溶液のスプレーとして）塩を添加する方法；など、またはそれらの方法の各種組合せ。塩は、塩の水溶液として添加するのが好ましい。一つの好ましい方法は、乾燥の直前にフルオロポリマーの溶液 / エマルション / 分散体の中に塩を添加するか、またはフルオロポリマーを乾燥機に入れるときに、別なラインとして、同時に添加する。フルオロポリマーを洗浄するのなら、塩の添加は、洗浄の後かつ溶融加工の前に、実施するべきである。

【 0 0 3 8 】

フルオロポリマーを洗浄して、幾分かの残存している重合開始剤、界面活性剤、およびその他の不純物を除去して、より純度の高い最終製品を得るのが有利となりうる。一つの実施態様においては、フルオロポリマーの分散体 / 溶液 / ラテックスを、場合によってはそれをコアグレート化させてから、洗浄して、残存物および不純物を除去して、より純度の高い製品を得る。次いで、その洗浄工程の後に、塩を添加する。フルオロポリマーの洗浄は、残存している界面活性剤のレベルを、ポリマー固形分のレベルを規準にして、5 0 0 p p m 未満、好ましくは 3 0 0 p p m 未満、より好ましくは 2 0 0 p p m 未満になるようにするべきである。

【 0 0 3 9 】

フルオロポリマーをスプレードライして、さらなる残存している重合開始剤、界面活性剤およびその他の不純物を除去してから、塩を追加すると、さらに有利となる可能性がある。次いで、ペレット化の際に、塩の溶液をそのフルオロポリマー粉体の上に直接スプレーするか、または塩の溶液をペレット化エクストルーダーの中に直接添加するかのいずれかで、塩を添加する。

【0040】

本発明のフルオロポリマー組成物は、典型的な添加剤をさらに含んでいてもよく、そのようなものとしては以下のものが挙げられるが、それらに限定される訳ではない：染料；着色剤；耐衝撃性改良剤；抗酸化剤；難燃剤；紫外線安定剤；流動助剤；導電性添加剤たとえば、金属、カーボンブラック、およびカーボンナノチューブ；消泡剤；架橋剤；ワックス；溶媒；可塑剤；および静電気防止剤。フルオロポリマー組成物には、その他の、白化（whitening）を与える添加剤を添加することも可能であり、そのようなものとしては、金属酸化物充填剤、たとえば酸化亜鉛；およびリン酸塩安定剤などが挙げられるが、それらに限定される訳ではない。

10

【0041】

本発明のフルオロポリマー組成物を溶融加工し、多くの各種プロセス、たとえば押出し成形、射出成形、繊維紡糸、押出し吹込み成形、およびインフレーションフィルム成形などによって、ポリマー構造物を形成させることができる。そのフルオロポリマー組成物は、それらのプロセスにおける高温プロファイルにおいても変色抵抗性がある。

20

【0042】

本発明の一部として、フルオロポリマー組成物を形成するための塩の添加を、フルオロポリマーコーティング、特に高温硬化を必要とするものに適用して、変色防止性を与えるということもまた予想される。

【0043】

本発明のフルオロポリマー組成物はさらに、たとえば、フルオロポリマーを酸および酸化性の環境に曝露させるような、変色の原因となるその他の環境条件における変色を防止または抑制するために使用することも可能である。

【0044】

本発明の熱に対して安定なフルオロポリマー組成物は、高純度、低全有機化合物（TOC）、低アニオン、低金属含量、および白色が要求される用途においては特に有用である。そのような要求性能を有している用途としては、半導体および電子産業、さらには食品、飲料水および医薬品用途が挙げられる。

30

【0045】

実施例で示しているように、本発明の塩をPVDFのポリマーに添加することによって、熱処理後の40未満、30未満、さらには20未満の白色度（YIで測定した）から分かるように、極めて良好な耐熱性を有する組成物が製造される。

【実施例】

【0046】

例1（比較例）

ZONYL 1033D（6個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont製）の存在下に重合させたKYNAR 740 PVDFホモポリマー樹脂の60グラムを、表1に列記した添加剤の1%溶液と、Brabender Plastometer中、以下の条件下でブレンドした。

40

時間：10分

サンプルサイズ：60グラムの粉体

添加剤：添加剤の1%水溶液

混合方法：サンプルを秤量し、PEバッグの中のKYNAR 740粉体に直接添加剤を添加する。完全に混合する。

温度：205

回転速度：45rpm

50

サンプルの調製：混合後に Brabender のボウルから熔融したポリマーを抜き出し、400 F、10,000 psi で1分間プレスし、RT プレスで、10,000 psi で10分間冷プレスする。

YI 値：ASTM D1925 により、Minolta CR-300 Chromaメーターを使用して測定した。

【0047】

この実験からの結果は、表1に見いだすことができる。

【0048】

【表1】

表1

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量 (ppm)	観察	YI 測定値
60 g PVDF lot 2008040	なし	Na	ダークイエロー	32
60 g PVDF lot 2008040	NaAc	100	ホワイ	< 10
60 g PVDF lot 2008040	NaAc	50	オフホワイ	15 - 17
60 g PVDF lot 2008040	CaAc	100	ホワイ	< 10
60 g PVDF lot 2008040	NaCl	100	ホワイ	< 10
60 g PVDF lot 2008040	NH4Ac	100	イエロー	25 - 27
60 g PVDF lot 2008040	KAc	100	ホワイ	< 10
60 g PVDF lot 2008040	ZnAc	100	ホワイ	< 10

【0049】

この実験から、ナトリウム、亜鉛、カリウムおよびカルシウムはいずれも有効であることが示されたが、このことは、多くの金属カチオンが有用となりうるであろうことを示唆している。有機の NaAc（酢酸ナトリウム）および NaCl（塩化ナトリウム）のいずれもが有効であることが示されたが、このことは、有機添加剤および無機添加剤のいずれもが有用であることを示唆している。アンモニウムイオン NH₄ が、色の改良に有用であるだろうが、金属カチオンを含む添加剤で観察されるのと同等のレベルではないことも示された。

【0050】

例2（比較例）

ZONYL 1033D（6個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont 製）の存在下に重合させた KYNAR 740 PVDF ホモポリマー樹脂の60グラムを、Brabender Plastometer の中で、例1に記載した条件下で、各種のレベルの1%酢酸カルシウム溶液とブレンドした。この実験からの結果は、表2に見いだすことができる。

【0051】

【表 2】

表2

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量 (ppm)	観察	YI 測定値
60 g PVDF ホモポリマー	なし	0	ダークイエロー	38
60 g PVDF ホモポリマー	CaAc	50	オフホワイト	24
60 g PVDF ホモポリマー	CaAc	100	ホワイト	8
60 g PVDF ホモポリマー	CaAc	200	ホワイト	14
60 g PVDF ホモポリマー	CaAc	300	オフホワイト	22
60 g PVDF ホモポリマー	CaAc	400	オフホワイト	28

10

【 0 0 5 2 】

例 3 (比較例)

ZONYL 1033D (6 個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont 製) の存在下に重合させた KYNAR コポリマー樹脂の 60 グラムを、Brabender Plastometer の中で、例 1 に記載した条件下で、各種のレベルの 1 % 酢酸ナトリウム溶液とブレンドした。この実験からの結果は、表 3 に見いだすことができる。

20

【 0 0 5 3 】

【表 3】

表3

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量(ppm)	YI 測定値
60 g PVDF コポリマー	なし	0	-1
60 g PVDF コポリマー	NaAc	30	-17
60 g PVDF コポリマー	NaAc	50	-12
60 g PVDF コポリマー	NaAc	75	-12
60 g PVDF コポリマー	NaAc	100	-10
60 g PVDF コポリマー	NaAc	150	0

30

【 0 0 5 4 】

例 4

ZONYL 1033D (6 個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont 製) の存在下に重合させた KYNAR 740 PVDF ホモポリマー樹脂の 60 グラムを、Brabender Plastometer の中で、例 1 に記載した条件下で、各種のレベルの 1 % 塩化テトラブチルアンモニウム (TBAC) 溶液とブレンドした。この実験からの結果は、表 4 に見いだすことができる。

40

【 0 0 5 5 】

【表 4】

表4

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量(ppm)	YI 測定値
60 g PVDF ホモポリマー	なし	0	44
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	50	40
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	100	29
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	175	14
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	200	12
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	225	7
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	250	18
60 g PVDF ホモポリマー	TBAC	300	45

10

【 0 0 5 6 】

例 5

ZONYL 1033D (6個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont製)の存在下に重合させたKYNARコポリマー樹脂の60グラムを、Brabender Plastometerの中で、例1に記載した条件下で、各種のレベルの1%塩化テトラブチルアンモニウム(TBAC)溶液とブレンドした。この実験からの結果は、表5に見いだすことができる。

20

【 0 0 5 7 】

【表 5】

表5

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量(ppm)	YI 測定値
60 g PVDF コポリマー	なし	0	2.69
60 g PVDF コポリマー	TBAC	50	-2.99
60 g PVDF コポリマー	TBAC	75	-8.49
60 g PVDF コポリマー	TBAC	100	-11.5
60 g PVDF コポリマー	TBAC	125	-15.53
60 g PVDF コポリマー	TBAC	150	1.15

30

【 0 0 5 8 】

例 6

ZONYL 1033D (6個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont製)の存在下に重合させたKYNAR 740 PVDFホモポリマー樹脂の60グラムを、Brabender Plastometerの中で、例1に記載した条件下で、各種のレベルの1%塩化テトラエチルアンモニウム(TEAC)溶液とブレンドした。この実験からの結果は、表6に見いだすことができる。

40

【 0 0 5 9 】

【表 6】

表6

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量(ppm)	YI 測定値
60 g PVDF ホモポリマー	なし	0	37
60 g PVDF ホモポリマー	TEAC	33	32
60 g PVDF ホモポリマー	TEAC	67	20
60 g PVDF ホモポリマー	TEAC	100	11
60 g PVDF ホモポリマー	TEAC	117	15
60 g PVDF ホモポリマー	TEAC	133	21
60 g PVDF ホモポリマー	TEAC	167	51

10

【 0 0 6 0 】

例 7

ZONYL 1033D (6個の完全にフッ素化されたアルキル基を有するペルフルオロアルキルスルホン酸、DuPont製)の存在下に重合させたKYNAR 740 PVDFホモポリマー樹脂の60グラムを、Brabender Plastometerの中で、例1に記載した条件下で、各種のレベルの、1%フッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)または1%酢酸テトラブチルアンモニウム(TBAAc)のいずれかとブレンドした。この実験からの結果は、表7に見いだすことができる。

20

【 0 0 6 1 】

【表 7】

表7

KYNAR 樹脂	添加剤	添加剤量 (ppm)	観察	YI 測定 値
60 g PVDF ホモポリマー	なし	0	イエロー	41
60 g PVDF ホモポリマー	TBAF	50	オレンジ	>41
60 g PVDF ホモポリマー	TBAF	100	オレンジ	>41
60 g PVDF ホモポリマー	TBAF	150	オレンジ	>41
60 g PVDF ホモポリマー	TBAF	200	オレンジ	>41
60 g PVDF ホモポリマー	TBAAc	150	オフホワイト	30
60 g PVDF ホモポリマー	TBAAc	200	オフホワイト	30
60 g PVDF ホモポリマー	TBAAc	250	ブラウン	130

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 J 3/20 (2006.01) C 0 8 J 3/20 Z

審査官 松浦 裕介

(56)参考文献 米国特許第08124699(US, B1)
 米国特許第04623487(US, A)
 国際公開第1997/008214(WO, A1)
 国際公開第2012/162341(WO, A1)
 米国特許出願公開第2009/0203864(US, A1)
 国際公開第2008/097684(WO, A1)
 米国特許第04025709(US, A)
 米国特許第00429958(US, A)
 米国特許出願公開第2006/0135700(US, A1)
 米国特許第04882390(US, A)
 中国特許出願公開第101243108(CN, A)
 中国特許出願公開第101084242(CN, A)
 特開平07-196735(JP, A)
 特開2005-314699(JP, A)
 米国特許出願公開第2008/0281031(US, A1)
 特表2005-524729(JP, A)
 特開平05-155943(JP, A)
 米国特許出願公開第2012/0329923(US, A1)
 米国特許第7045584(US, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C	C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
	C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
	C 0 8 C	1 9 / 0 0	-	1 9 / 4 4
	C 0 8 F	6 / 0 0	-	2 4 6 / 0 0
	C 0 8 F	3 0 1 / 0 0		
	C 0 8 F	2 / 0 0	-	2 / 6 0