(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/034178 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 31/22 (2006.01) *G01N 21/77* (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061725

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 22 日(22.04.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-186902 2012 年 8 月 27 日(27.08.2012) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 草野 真由美(KUSANO, Mayumi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). ▲吉▼田 正臣(YOSHIDA, Masaomi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 笠間 新弥(KASAMA, Shinya); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 穐田 栄二(AKITA, Eiji); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 北村 秀樹(KITAMURA, Hideki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/034178 A1

(54) **Title**: METHOD FOR ASSESSING POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称 : 重合体の評価方法、および重合体の製造方法

(57) **Abstract**: The present invention provides a method for detecting, easily and simply, iron and other metallic foreign particles which are contained in a polymer. This method comprises: a step for passing a polymer solution through a filter; a step for bringing a color-forming fluid which contains potassium hexacyanoferrate (II), potassium hexacyanoferrate (III) and an acid into contact with the filter; and a step for detecting foreign particles on the basis of the color developed on the filter, and measuring the number and/or sizes of the foreign particles. The pH of the color-forming fluid is 0.40 to +0.75.

(57) 要約: 重合体中に含まれる鉄および鉄以外の金属異物を簡便に検出する方法を提供するため、本発明は、重合体が溶解している溶液をフィルターによってろ過する工程と、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、フィルターに接触させる工程と、フィルター上での発色により異物を検出し、その数および大きさの少なくとも一方を計測する工程とを含み、発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５である、方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 重合体の評価方法、および重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、重合体の評価方法、および重合体の製造方法に関し、より詳細には、重合体に含まれる異物を検出することによる重合体の評価方法、および当該評価方法を包含する重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ化ビニリデン重合体は、耐熱性、耐薬品性および電気化学的安定性に優れていることから、様々な用途に用いられている。製造されたフッ化ビニリデン重合体には、金属および金属化合物等の無機成分ならびに他の重合体等の有機成分等の異物が混入する場合がある。多くの用途においては、このような異物の混入が少ない、高純度のフッ化ビニリデン重合体が求められている。なかでも、金属等の無機成分がフッ化ビニリデン重合体に混入すると、溶融成形時にフッ化ビニリデン重合体の分解反応を誘発したり、超純水用のパイプといったフッ化ビニリデン重合体の成形物を使用する際に、無機成分および重合体分解物等が溶出したりして、問題となる。そのため、できる限り異物の含有量を少なくする品質管理が求められている。

[0003] 重合体中の金属成分の分析方法としては、例えば、高周波誘導結合プラズマ（ＩＣＰ：Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ）を光源とするＩＣＰ発光分析法が知られている。ＩＣＰ発光分析法では、水および酸等の溶媒に重合体中の金属成分を抽出し、その溶液試料をＩＣＰ発光分析装置にかけて、存在する金属成分を検出する方法である。

[0004] また、液状物中に含まれる異物を検査する方法として、特許文献１には、液状物をろ過した後のフィルターに捕捉された異物の画像を撮像し、この画像から異物を検出し、異物の大きさおよび個数を算出する方法が記載されている。

[0005] また、特許文献２には、フェリシアン化カリウムおよびフェロシアン化カ

リウムを含む判定液を用いて、鉄イオンと指示薬との間で呈色反応を起こさせて、樹脂含浸組成物中の鉄イオンの混入の程度を知ることが記載されている。フェリシアン化カリウムが２価の鉄イオンと反応するとターンブル青を呈し、フェロシアン化カリウムが３価の鉄イオンと反応してベルリン青を呈することは、一般的な化学反応として知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開２００５－２２１２９１号公報（２００５年８月１８日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平５－１７２８０５号公報（１９９３年７月１３日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ＩＣＰ発光分析法による重合体中の金属成分の分析方法は、水および酸等の溶媒に重合体中の金属成分を抽出し、その溶液試料を発光分析装置にかけるため、操作が煩雑であるとともに、ＩＣＰ発光分析装置が必要となる。また、本分析方法では、異物の存在は検出できるものの、異物の数および大きさを計測できないという欠点がある。

[0008] また、上記特許文献１に記載の方法では、異物の数および大きさを確認できるものの、異物が金属であるのか、金属以外の鉱物であるのか、あるいは炭化物であるのか等、異物の種類を区別することは困難である。

[0009] さらに、特許文献２に記載の方法では、鉄以外の金属異物を検出することは考慮されておらず、異物として鉄以外の金属が想定される場合には、異物の検出方法としては不十分である。例えば、フッ化ビニリデン重合体を含む一般的な重合体の製造設備は、ＳＵＳ３０４もしくはＳＵＳ３１６またはこれらに準じたオーステナイト系ステンレス鋼を使用して作られている。そのため、重合体中にステンレス鋼が異物として混入する可能性が高い。除鉄器

を用いて、除鉄器に付着するフッ化ビニリデン重合体中の異物の確認を行った結果によれば、フッ化ビニリデン重合体中には、異物としてステンレス鋼と鉄とが混在している。

[0010] そこで、本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、重合体中に含まれる鉄および鉄以外の金属異物を簡便に検出する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係る重合体の評価方法は、上記課題を解決するために、重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過するろ過工程と、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、ろ過した後の上記フィルターに接触させる接触工程と、上記発色液により生じる上記フィルター上での発色により、上記フィルターに捕捉された上記重合体溶液中の異物を検出し、該異物の数および大きさの少なくとも一方を計測する計測工程とを含み、上記発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５の範囲内である構成を有している。

[0012] 上記構成によれば、溶解した重合体中に異物が混入していると、フォルターを用いた重合体溶液のろ過によって、重合体中に混入していた異物がフィルターに捕捉される。捕捉された異物中に鉄を含有する異物が存在すると、発色液との反応により異物が青色を呈する。この発色に基づき異物を検出し、その数および大きさの少なくとも一方を計測することで、重合体中に混入している異物の観点からの重合体の製造品質を評価することができる。ここで、発色液のｐＨは０．７５よりも低いため、異物が、例えば耐食性の高いステンレス鋼であっても、発色反応が進み、青色を呈することになる。そのため、異物が鉄以外の金属であっても発色に基づき検出することができる。また、発色液のｐＨは－０．４０よりも高いため、異物が鉄であった場合に、その溶失を防ぐことができ、異物としての大きさを維持したままで異物を検出することができる。

[0013] また、本発明に係る重合体の製造方法は、上記課題を解決するために、重

合反応により重合体を製造し、乾燥により該重合体の粉末を得る製造工程と、得られた上記重合体の粉末の一部を、重合体の溶解能を有しかつ異物の溶解能を有しない溶剤に溶解する溶解工程と、上記重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過するろ過工程と、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、ろ過した後の上記フィルターに接触させる接触工程と、上記発色液により生じる上記フィルター上での発色により、上記フィルターに捕捉された上記重合体溶液中の異物を検出し、該異物の数および大きさの少なくとも一方を計測する計測工程と、上記計測工程の結果に基づき、製造された上記重合体の品質を決定する決定工程とを含み、上記発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５の範囲内である構成を有している。

[0014] 上記構成によれば、重合反応により重合体を製造した後、乾燥し、重合体の粉末を得る。その粉末の一部を、重合体の溶解能を有しかつ異物の溶解能を有しない溶剤に溶解し、重合体溶液を調製する。重合体の粉末中に異物が混入していると、フォルターを用いた重合体溶液のろ過によって、重合体の粉末中に混入していた異物がフィルターに捕捉される。捕捉された異物中に鉄を含有する異物が存在すると、発色液との反応により異物が青色を呈する。この発色に基づき異物を検出し、その数および大きさの少なくとも一方を計測する。そしてその計測結果に基づき、重合体中に混入している異物の観点からの重合体の製造品質を決定する。ここで、発色液のｐＨは０．７５よりも低いため、異物が、例えば耐食性の高いステンレス鋼であっても、発色反応が進み、青色を呈することになる。そのため、異物が鉄以外の金属であっても発色に基づき検出することができる。また、発色液のｐＨは－０．４０よりも高いため、異物が鉄であった場合に、その溶失を防ぐことができ、異物としての大きさを維持したままで異物を検出することができる。したがって、製造された重合体を製造品質によって振り分けることができ、所望の製造品質を有する重合体を提供することが可能となる。

発明の効果

[0015] 本発明に係る重合体の評価方法によれば、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液と、フィルターによって捕捉された異物との反応による発色でもって異物の検出を行い、発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５の範囲内である。そのため、重合体中に含まれる鉄および鉄以外の金属異物を簡便に検出することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明に係る重合体の評価方法の一実施形態について、以下に説明する。なお、本発明に係る重合体の評価方法は、重合体の製造方法の一環に好適に組み込まれ、フッ化ビニリデン重合体の製造方法の一環に、より好適に組み込まれる。そのため、以下では、本発明に係る重合体の評価方法が組み込まれたフッ化ビニリデン重合体の製造方法の一実施形態について説明する。しかしながら本発明に係る重合体の評価方法は、重合体の製造方法の一環に組み込まれるものに限定されず、また、重合体はフッ化ビニリデン重合体に限定されるものではない。

[0017] 本実施形態におけるフッ化ビニリデン重合体の製造方法は、重合反応によりフッ化ビニリデン重合体を製造し、乾燥によりフッ化ビニリデン重合体の粉末を得る製造工程と、製造されたフッ化ビニリデン重合体を溶剤に溶解する溶解工程と、フッ化ビニリデン重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過するろ過工程と、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、ろ過した後のフィルターに接触させる接触工程と、発色液により生じるフィルター上での発色により、フィルターに捕捉された重合体溶液中の異物を検出し、異物の数および大きさの少なくとも一方を計測する計測工程と、計測工程の結果に基づき、製造されたフッ化ビニリデン重合体の品質を決定する決定工程とを含んで構成される。

[0018] （製造工程）

製造工程では、フッ化ビニリデンを単独または共重合可能なモノマーとともに水性媒体中で重合反応を行い、フッ化ビニリデン重合体を製造し、乾燥

によりその粉末を得る。したがって、本明細書において「フッ化ビニリデン重合体」は、フッ化ビニリデンの単独重合体のみならず、フッ化ビニリデンと他のモノマーとの共重合体も包含するものである。フッ化ビニリデン重合体の重合方法は特に限定されず、溶液重合、乳化重合および懸濁重合を用いることができる。重合反応によって得られたフッ化ビニリデン重合体のスラリーは、脱水処理および水洗処理を施した後、例えばオーブン中で５０℃以上１５０℃未満の温度で乾燥する。これにより、フッ化ビニリデン重合体の粉末が得られる。

[0019] （溶解工程）

溶解工程では、製造されたフッ化ビニリデン重合体の粉末の一部を溶剤に溶解し、フッ化ビニリデン重合体が溶解した重合体溶液を調製する。

[0020] 溶剤は、重合体の溶解能を有しかつ異物の溶解能を有しない溶剤、すなわちフッ化ビニリデン重合体を溶解でき、フッ化ビニリデン重合体中に異物として混入している鉄およびステンレス鋼を溶解しないものであれば、特に制限はなく、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドおよびＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等を用いることができる。なかでも、フッ化ビニリデン系樹脂の溶解能に優れ、汎用品で比較的毒性が低く、沸点および蒸気圧がハンドリングに適しているという観点から、ＮＭＰを用いることが好ましい。

[0021] 調製される重合体溶液におけるフッ化ビニリデン重合体の濃度に制限はないが、多くの量のフッ化ビニリデン重合体について異物の有無を調べることにより評価の精度を高めることができるため、１質量％以上であることが好ましく、３質量％以上であることがより好ましい。また、溶解およびろ過に要する時間を短くする観点から、調製される重合体溶液におけるフッ化ビニリデン重合体の濃度は、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。

[0022] フッ化ビニリデン重合体の溶剤への投入は、一括投入および分割投入のいずれであってもよい。また、フッ化ビニリデン重合体が溶解しやすいようフ

ッ化ビニリデン重合体を溶剤中で分散させるために、溶剤を攪拌しながら、フッ化ビニリデン重合体の投入および溶解を行うことが好ましい。

[0023] フッ化ビニリデン重合体を溶剤に溶解する際の温度に制限はないが、６０℃～８０℃において溶解することが好ましい。６０℃以上で溶解することにより、溶解時間を短くすることができる。したがって、重合反応によりフッ化ビニリデン重合体が得られてから、混入する異物の検出を行うまでに要する時間を短くすることができる。

[0024] （ろ過工程）

ろ過工程では、フッ化ビニリデン重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過することにより、フッ化ビニリデンに混入していた異物をフィルターで捕捉する。

[0025] ろ過は、一般的なろ過装置を用いて行えばよく、ろ過速度を向上させる観点から吸引ろ過であることが好ましい。

[0026] フィルターは、金属を含まず、溶剤に対して耐性を有するものであればよく、例えば、フッ素樹脂およびセルロースアセテート等によって形成された公知のメンブレンフィルターを用いることができる。

[0027] フィルターの孔径は、検出対象とする異物の大きさに応じて適宜決定すればよく、例えば孔径が１～２０μｍであるフィルターを用いることができ、好適には孔径が５～１５μｍであるフィルターが用いられる。

[0028] ろ過工程における重合体溶液の温度は、３０℃～１００℃であることが好ましく、５０℃～８０℃であることがより好ましい。

[0029] ろ過工程において溶液温度が３０℃以上であると、溶液粘度が低下し、それによりろ過に要する時間が短くなり作業効率が向上する。また、溶液温度が１００℃以下であると、作業者が溶剤に触れた際の火傷の危険性が低くなるとともに、溶剤が引火する危険性も低くなる。

[0030] ろ過後、溶剤およびアセトンを用いてフィルターを洗浄した後、フィルターを乾燥させる。具体的には、フィルター上に残存するフッ化ビニリデン重合体を除去するために、ろ過後、溶剤をさらに通過させ、次いで、フィルタ

ー上に残存する溶剤を除去するために、アセトンを通過させる。なお、フィルターの洗浄に用いる溶剤は、フッ化ビニリデン重合体を溶解できるものであればよく、例えば、重合体溶液の調製に用いた溶剤と同種の溶剤を用いることができる。また、フィルター上に残存する溶剤を除去するためにアセトンを用いているが、溶剤を除去できるものであればアセトンに限定されず、例えば、メタノールおよびエタノール等を用いることができる。

[0031] （接触工程）

接触工程では、ろ過および乾燥後のフィルターに発色液を接触させる。このとき、フィルター上に異物が捕捉されていると、異物と発色液との反応により、異物およびその周囲が青色に発色する。

[0032] 本実施形態における発色液は、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む水溶液であり、本発明の効果を阻害しない限り、他の成分を含んでいてもよい。

[0033] 発色液に用いられる酸に特に制限はないが、例えば、塩酸、硫酸およびリン酸等の無機酸が好ましく、より好ましくは塩酸である。

[0034] 本実施形態における発色液は、例えば、酸性水溶液１００重量部に対して、ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムの混合物０．１～５重量部を溶解することにより調製することができる。ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムの混合物における混合比は、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム：ヘキサシアノ鉄（III）カリウム＝１：５～５：１の範囲内であることが好ましい。

[0035] 本実施形態において検出対象としている主たる異物は、鉄およびステンレス鋼である。ステンレス鋼は耐食性が強いことが知られている。そのため、酸の濃度が低い場合には、発色液がステンレス鋼に接触しても、ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムが十分な鉄イオンと反応できず、検出が可能となる程度には発色が生じない。したがって、発色を指標としてステンレス鋼を検出することができない。また、酸の濃度が高すぎると、異物としての鉄が溶失してしまう。そのため、異物の有無ある

いは異物の大きさを正しく計測することができなくなる。このことから、発色液における酸の濃度は、発色液の接触により、ステンレス鋼との反応で発色が生じ、かつ鉄が溶失しない範囲内である。このような条件を満たす酸の濃度は、酸の種類によって異なる。例えば塩酸を用いる場合には、発色液における塩酸の濃度は０．５～４．０質量％であり、好ましくは１．０～４．０質量％であり、より好ましくは２．０～３．０質量％である。発色液における塩酸の濃度が０．５質量％以上であれば、異物としてのステンレス鋼と発色液との反応により発色が生じるため、異物として含まれるステンレス鋼を検出することができる。また、塩酸の濃度が４．０質量％以下であれば、鉄の溶失を防ぐことができるため、異物として含まれる鉄を、異物としての大きさを維持したまま検出することができる。なお、発色液（ヘキサシアノ鉄（II）カリウム：０．５質量％、ヘキサシアノ鉄（III）カリウム：０．５質量％、塩酸：０．５質量％または４．０質量％、溶媒：水）のｐＨを、ｐＨメーター（東亜電波工業株式会社製、型式：ＨＭ－３０Ｖ）を用いて測定したところ、塩酸を０．５質量％の濃度で含む発色液のｐＨは０．７５であり、４．０質量％の濃度で含む発色液のｐＨは－０．４０であった。そのため、上述の条件を満たす発色液は、ｐＨが－０．４０～＋０．７５の範囲内にある発色液と規定することできる。同様に、塩酸を２．０質量％の濃度で含む発色液のｐＨは０．０５であり、３．０質量％の濃度で含む発色液のｐＨは－０．１９であった。そのため、ｐＨが－０．１９～＋０．０５の範囲内にある発色液がより好適に使用される。

[0036] 発色液をフィルターに接触させる方法は、フィルターに捕捉された異物と発色液とが反応できるものであれば特に制限はないが、フィルター表面に発色液を噴霧することが好ましい。噴霧による接触によれば、捕捉された異物がフィルターから流れ去ることを防ぐことができる。

[0037] （計測工程）

上述の通り、フィルター上に異物が捕捉されていると、発色液と異物との反応により、異物およびその周囲が発色する。計測工程では、発色液と異物

との反応により生じた発色に基づき、フィルターに捕捉された重合体溶液中の異物を検出し、検出された異物の数および異物の大きさの少なくとも一方を計測する。

[0038] 本実施形態においては、顕微鏡を用いて発色部分を観察し、発色部分における異物を観察し、フィルター上全体でのその数を計測するとともに、それぞれの大きさを計測しているが、観察方法はこれに限定されるものではない。例えば、発色部分における異物を観察し、フィルター上全体でのその数を計測するだけであってもよい。あるいは、発色部分における異物の大きさを計測し、特定の大きさを超える異物の有無を確認するものであってもよい。計測工程における計測対象は、製造されたフッ化ビニリデン重合体の用途、あるいは製造されたフッ化ビニリデン重合体を使用するユーザーの要求に応じて、本発明に係る製造方法の使用者が適宜決定すればよい。

[0039] （決定工程）

決定工程では、上述の計測工程における計測結果に基づき、混入している異物の観点からの、フッ化ビニリデン重合体の製造品質を決定する。すなわち、製造されたフッ化ビニリデン重合体に含まれる異物の数もしくはその大きさまたはその両方の指標に基づいて、製造されたフッ化ビニリデン重合体の品質の良し悪しを決定する。例えば、検出される異物の数あるいは大きさに閾値を設定し、この閾値を越える異物が存在する場合には、そのロットを不良品のロットと決定することができる。あるいは、さらに細かな基準を設定し、その基準に基づき品質を決定することができる。

[0040] 上記閾値あるいは品質を決定する基準は、製造されたフッ化ビニリデン重合体の用途、あるいは製造されたフッ化ビニリデン重合体を使用するユーザーの要求に応じて、本発明に係る製造方法の使用者が適宜決定すればよい。例えば、製造されたフッ化ビニリデン重合体１ｇ当たりから検出される異物の数が１０個を超える場合に、そのロットを不良品とし、異物の数が４～１０個の場合に、そのロットを通常品とし、異物の数が２または３個である場合に、そのロットを高純度品とし、異物の数が１個以下の場合に、そのロッ

トを超高純度品とする基準を、一例として例示できる。

[0041] また、別の閾値あるいは基準の例としては、例えば、計測工程において異物の大きさを計測し、５０μｍよりも大きな異物が見つかった場合に、そのロットを不良品とし、５０μｍを超える異物が見つからなかった場合に、そのロットを通常品とする基準を例示できる。

[0042] 上記のようにして不良品と決定されたロットを最終的な製造品から除外すれば、所望の品質を有するフッ化ビニリデン重合体を、最終的な製造品として提供することが可能となる。

[0043] 以上のように、本発明に係る重合体の評価方法は、重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過するろ過工程と、ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、ろ過した後の上記フィルターに接触させる接触工程と、上記発色液により生じる上記フィルター上での発色により、上記フィルターに捕捉された上記重合体溶液中の異物を検出し、該異物の数および大きさの少なくとも一方を計測する計測工程とを含み、上記発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５の範囲内である構成を有している。

[0044] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記酸は塩酸であり、上記発色液は塩酸を０．５～４．０質量％の濃度で含むことが好ましい。

[0045] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記接触工程では、上記発色液を噴霧することにより上記発色液を上記フィルターに接触させることが好ましい。

[0046] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記異物は、鉄およびステンレス鋼の少なくとも一方であることが好ましい。

[0047] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記重合体は、フッ化ビニリデン重合体であることが好ましい。

[0048] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記溶剤は、重合体の溶解能を有しかつ異物の溶解能を有しない溶剤であり、上記重合体の粉末を上記溶剤に溶解して上記重合体溶液を調製する溶解工程をさらに含み、上記溶解工程

では、６０～８０℃で上記粉末を溶解することが好ましい。

[0049] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記溶剤は、Ｎ－メチル－２－ピロリドンであることが好ましい。

[0050] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記発色液は、上記酸を含む水溶液１００重量部に対して、上記ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよび上記ヘキサシアノ鉄（III）カリウムの混合物０．１～５重量部が溶解して形成されていることが好ましい。

[0051] 本発明に係る重合体の評価方法において、上記混合物におけるヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムの含有比は、１：５～５：１の範囲内であることが好ましい。

[0052] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0053] 〔実施例１：発色および溶失の確認〕

酸として塩酸を含み、その塩酸濃度が異なる複数の発色液を用いて、各発色液間でのステンレス鋼における発色の比較および鉄の溶失の比較を行った。各発色液における塩酸の濃度は、０．０２、０．２５、２．５または４．５質量％である。また、各発色液は、ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムを、それぞれ０．５質量％の濃度で含んでいる。発色液の溶媒は水である。

[0054] まず、塩酸濃度が異なる複数の発色液それぞれを粉体状のＳＵＳ３１６（以下、ＳＵＳ粉）に噴霧して、ＳＵＳ粉が青色を呈するかについて顕微鏡を用いて確認した。

[0055] その結果、塩酸の濃度が０．０２または０．２５質量％である発色液を噴霧した場合には、ＳＵＳ粉は青色を呈さなかった。一方、塩酸の濃度が２．５または４．５質量％である発色液を噴霧した場合には、ＳＵＳ粉が青色を呈することが観察された。

[0056] 次に、塩酸濃度が異なる複数の発色液それぞれを鉄粉に噴霧して、鉄粉の状態について顕微鏡を用いて確認した。

[0057] その結果、塩酸濃度が４．５質量％である発色液を噴霧した場合には、気泡が生じることが確認された。すなわち、塩酸濃度が４．５質量％である発色液を用いた場合には、鉄粉と発色液とがガス発生を伴って反応することが観察された。すなわち、塩酸濃度が４．５質量％である発色液を用いた場合には、発色液と鉄粉とが過度に反応し、鉄粉が溶失してしまっている。なお、発色は、塩酸濃度が０．０２質量％である発色液においても生じており、塩酸の濃度が高くなるにつれ、青色を呈する部分の面積が増加した。

[0058] 次に、塩酸の濃度が２．５質量％である発色液を用いて、発色液の接触によるＳＵＳ粉および鉄粉の大きさの変化を観察した。特定の粉体について発色液噴霧前後の大きさを観察するため、ＳＵＳ粉および鉄粉をテープ上に固定して、発色液を噴霧した。

[0059] その結果、発色液における塩酸の濃度が２．５質量％である場合には、発色液を噴霧する前および後において、発色液が吹き付けられた粉体の大きさに変化はほとんど見られなかった。

[0060] 〔実施例２：フッ化ビニリデン重合体の製造〕

（フッ化ビニリデン重合体粉末の調製）

内容量２Ｌのオートクレーブに、イオン交換水１，０２４ｇ、メチルセルロース０．２０ｇ、酢酸エチル１１．２ｇ、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート２．０ｇ、およびフッ化ビニリデン４００ｇを仕込み、２６℃まで１時間で昇温し、昇温開始から２５．５時間、懸濁重合を行った。重合終了後、得られた重合体スラリーを脱水しつつ５Ｌのイオン交換水によって重合体を洗浄した。その後、８０℃のオーブンで１０時間加熱し、乾燥したフ

ッ化ビニリデン重合体の粉末を得た。

[0061] （重合体溶液の調製）

１０００ｍｌの共栓付三角フラスコにＮＭＰ４７５ｇを入れ、この中に、フッ化ビニリデン重合体粉末２５ｇを攪拌しながら少量ずつ投入した。投入後３分間攪拌を続けることにより、フッ化ビニリデン重合体をＮＭＰ中に分散させた。引き続き、攪拌を続けながら、７０℃で４時間加熱することによりフッ化ビニリデン重合体を溶解した。その結果、フッ化ビニリデン重合体がＮＭＰに溶解した透明な重合体溶液が得られた。

[0062] （発色液の調製）

ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムをそれぞれ１質量％の濃度で含む水溶液２ｇ、ならびに５％　ＨＣｌ　２ｇを噴霧器に入れて混合し、計４ｇの発色液を得た。東亜電波工業株式会社製のｐＨメーター（型式：ＨＭ－３０Ｖ）で発色液のｐＨを測定した結果、ｐＨは、－０．１６であった。

[0063] （異物の計測）

調製した重合体溶液をろ過装置のファンネルに入れ、メンブレンフィルター（孔径１０μｍ）を使用して吸引ろ過した。吸引ろ過の後、ＮＭＰおよびアセトンをこの順にメンブレンフィルターに通し、メンブレンフィルターを洗浄した。洗浄後、メンブレンフィルターを乾燥させた。メンブレンフィルターをシャーレに移した後、メンブレンフィルターに発色液を噴霧し、呈色反応を起こさせた。顕微鏡を用いて、メンブレンフィルター上で発色している異物の数および大きさを計測した。

[0064] （ロットの評価）

計測の結果、フッ化ビニリデン重合体１ｇ当たりから検出される異物の数が１０個を超える場合には、そのロットを不良品として製品から除外した。一方、フッ化ビニリデン重合体１ｇ当たりから検出される異物の数が４～１０個の場合には、そのロットを通常品とし、フッ化ビニリデン重合体１ｇ当たりから検出される異物の数が２または３個である場合には、そのロットを

高純度品とし、フッ化ビニリデン重合体１ｇ当たりから検出される異物の数が１個以下の場合には、そのロットを超高純度品として、最終製品としてのフッ化ビニリデン重合体を得た。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明は、フッ化ビニリデン重合体の製造、およびその品質評価に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過するろ過工程と、

ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、ろ過した後の上記フィルターに接触させる接触工程と、

上記発色液により生じる上記フィルター上での発色により、上記フィルターに捕捉された上記重合体溶液中の異物を検出し、該異物の数および大きさの少なくとも一方を計測する計測工程とを含み、

上記発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５の範囲内であることを特徴とする重合体の評価方法。

[請求項2] 上記酸は塩酸であり、

上記発色液は塩酸を０．５～４．０質量％の濃度で含むことを特徴とする請求項１に記載の重合体の評価方法。

[請求項3] 上記接触工程では、上記発色液を噴霧することにより上記発色液を上記フィルターに接触させることを特徴とする請求項１または２に記載の重合体の評価方法。

[請求項4] 上記異物は、鉄およびステンレス鋼の少なくとも一方であることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載の重合体の評価方法。

[請求項5] 上記重合体は、フッ化ビニリデン重合体であることを特徴とする請求項１～４の何れか１項に記載の重合体の評価方法。

[請求項6] 上記溶剤は、重合体の溶解能を有しかつ異物の溶解能を有しない溶剤であり、

上記重合体の粉末を上記溶剤に溶解して上記重合体溶液を調製する溶解工程をさらに含み、

上記溶解工程では、６０～８０℃で上記粉末を溶解することを特徴とする請求項１～５の何れか１項に記載の重合体の評価方法。

[請求項7] 上記溶剤は、Ｎ－メチル－２－ピロリドンであることを特徴とする

請求項１～６の何れか１項に記載の重合体の評価方法。

[請求項8] 上記発色液は、上記酸を含む水溶液１００重量部に対して、上記ヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよび上記ヘキサシアノ鉄（III）カリウムの混合物０．１～５重量部が溶解して形成されていることを特徴とする請求項１～７の何れか１項に記載の重合体の評価方法。

[請求項9] 上記混合物におけるヘキサシアノ鉄（II）カリウムおよびヘキサシアノ鉄（III）カリウムの含有比は、１：５～５：１の範囲内であることを特徴とする請求項８に記載の重合体の評価方法。

[請求項10] 重合反応により重合体を製造し、乾燥により該重合体の粉末を得る製造工程と、

得られた上記重合体の粉末の一部を重合体の溶解能を有しかつ異物の溶解能を有しない溶剤に溶解する溶解工程と、

上記重合体が溶剤に溶解している重合体溶液を、フィルターによってろ過するろ過工程と、

ヘキサシアノ鉄（II）カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）カリウムおよび酸を含む発色液を、ろ過した後の上記フィルターに接触させる接触工程と、

上記発色液により生じる上記フィルター上での発色により、上記フィルターに捕捉された上記重合体溶液中の異物を検出し、該異物の数および大きさの少なくとも一方を計測する計測工程と、

上記計測工程の結果に基づき、製造された上記重合体の品質を決定する決定工程とを含み、

上記発色液のｐＨは、－０．４０～＋０．７５の範囲内であることを特徴とする重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/061725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N31/22(2006.01)i, *C08J3/00*(2006.01)i, *G01N21/77*(2006.01)i

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)
G01N31/22, C08J3/00, G01N21/77

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-23132 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 26 January 2006 (26.01.2006), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 64-1950 A (Metallgesellschaft AG.), 06 January 1989 (06.01.1989), entire text & US 4897128 A & DE 3711931 A	1-10
A	JP 2000-74800 A (Toshiba Corp.), 14 March 2000 (14.03.2000), entire text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 June, 2013 (17.06.13)	Date of mailing of the international search report 02 July, 2013 (02.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/061725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/066003 A1 (Nomura Micro Science Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), entire text & US 2010/0087007 A1 & CN 101558298 A & KR 10-2009-0094269 A & TW 200844433 A	1-10
A	JP 2005-221291 A (Toray Industries, Inc.), 18 August 2005 (18.08.2005), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 5-172805 A (Three Bond Co., Ltd.), 13 July 1993 (13.07.1993), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６１７２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N31/22(2006.01)i, C08J3/00(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N31/22, C08J3/00, G01N21/77

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2006-23132 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.01.26, 全文 (ファミリーなし)	１－１０
A	JP 64-1950 A (メタルゲゼルシヤフト　アクチエンゲゼルシヤフト) 1989.01.06, 全文 & US 4897128 A & DE 3711931 A	１－１０
A	JP 2000-74800 A (株式会社東芝) 2000.03.14, 全文 (ファミリーなし)	１－１０

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１７．０６．２０１３	０２．０７．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｊ　３３１２
三木　隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	WO 2008/066003 A1（野村マイクロ・サイエンス株式会社）2008.06.05，全文 & US 2010/0087007 A1 & CN 101558298 A & KR 10-2009-0094269 A & TW 200844433 A	１－１０
Ａ	JP 2005-221291 A（東レ株式会社）2005.08.18，全文（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 5-172805 A（株式会社スリーボンド）1993.07.13，全文（ファミリーなし）	１－１０