

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4943321号
(P4943321)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.

C08F 6/00 (2006.01)
C08F 14/18 (2006.01)

F 1

C08F 6/00
C08F 14/18

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-510991 (P2007-510991)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月29日 (2005.4.29)
 (65) 公表番号 特表2007-535610 (P2007-535610A)
 (43) 公表日 平成19年12月6日 (2007.12.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/014683
 (87) 國際公開番号 WO2005/108437
 (87) 國際公開日 平成17年11月17日 (2005.11.17)
 審査請求日 平成20年4月16日 (2008.4.16)
 (31) 優先権主張番号 10/836,434
 (32) 優先日 平成16年4月30日 (2004.4.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低発煙フルオロポリマーの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融加工可能なフルオロポリマーのオリゴマー含量を低下させるための方法であって、
 (a) 前記フルオロポリマーを溶融して、溶融フルオロポリマーの表面を形成する工程と、
 (b) 前記溶融フルオロポリマーの内部部分を前記フルオロポリマーの表面にもたらすことによつて、前記表面を再生する工程と、
 (c) 前記溶融フルオロポリマーの前記再生表面を不活性ガスと接触させる工程と、
 (d) 得られた溶融フルオロポリマーの揮発分を除去してその結果として、より少ないオリゴマーを有する前記フルオロポリマーを得る工程と、
 (e) 挥発分の除去されたフルオロポリマーを冷却する工程とを含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融加工可能なフルオロポリマーの発煙を低減するための方法に関するものであり、高温における粒状物質の排出の低減を特徴としている。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーは特定の数平均または重量平均分子量を有するものとして説明できる

が、それは様々な分子量のポリマー鎖で構成されることが公知である。より小さなポリマー鎖は、ポリマーの、より低分子量の分画を構成し、オリゴマーとして説明できる。（非特許文献1）に開示されているように、溶融加工においてこれらのオリゴマーは若干の揮発性を有し、溶融ポリマーの塊から分離することができ、ポリマー煙霧熱を生じさせることがある粒状物質を形成する。

【0003】

高温における粒状物質の排出を低減するフルオロポリマーを有することが望ましい。

【0004】

【特許文献1】米国特許第4,626,587号明細書

10

【特許文献2】米国特許第5,318,358号明細書

【特許文献3】米国特許第5,932,159号明細書

【非特許文献1】セイデル(Seidel)ら著「*Chemical, Physical, and Toxicological Characterization of Fumes Produced by heating Tetrafluoroethylene Homopolymer and its Copolymer with Hexafluoropropylene and Perfluoro(propyl vinyl ether)*」、*Chem. Res. Toxicol.* 1991年、第4巻、229～236ページ

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、フルオロポリマーによる粒状物質の排出を低減するために、重合しただけの(*as polymerized*)フルオロポリマー中のオリゴマーの量と比べて溶融加工可能なフルオロポリマー中のオリゴマーの量を低下させるための方法を提供することによってこの要望に応えるものである。従って、本発明は、溶融加工可能なフルオロポリマーのオリゴマー含量を低下させるための方法であって、

- (a) 前記フルオロポリマーを溶融する工程と、
- (b) 前記溶融フルオロポリマーの表面を形成する工程と、
- (c) 前記表面を再生する工程と、
- (d) 前記溶融フルオロポリマーの前記再生表面を不活性ガスと接触させる工程と、
- (e) 得られた溶融フルオロポリマーの揮発分を除去してその結果として、より少ないオリゴマーを有する前記フルオロポリマーを得る工程と、
- (f) 挥発分の除去されたフルオロポリマーを冷却する工程とを含む方法である。

30

【0006】

フルオロポリマーから除去されうるオリゴマーの量によって定量するとき、（非特許文献1）において報告されているようにフルオロポリマー中に存在する微量のオリゴマーは、百万（重量）分率(ppm)単位で測定可能である。本発明の方法は、重合しただけのフルオロポリマーのオリゴマー含量よりも少なくとも約25ppm少ないオリゴマーを有する溶融加工可能なフルオロポリマーを製造することができる。フルオロポリマー中のオリゴマーの量は、重合プロセスの間のポリマー鎖の早期停止の結果である。これは、フルオロポリマーの重合しただけのオリゴマー含量である。

40

【0007】

オリゴマーとして本明細書中で言及される、フルオロポリマーから排出される揮発性物質は粒状物質であるので、オリゴマー含量の低減は、粒状物質の排出の低減によって特徴づけることができ、イオン化煙感知器からの電圧変化によって検出することができる。上述の方法から得られたフルオロポリマーは、煙感知器試験を実施した際に、前記フルオロポリマーのための上限連続使用温度において、重合しただけのフルオロポリマーによって

50

示される電圧変化の少なくとも約20%の電圧変化の低減を示すことを特徴とする。フルオロポリマーの上限連続使用温度は、フルオロポリマーの製造元によって設定および公開される。煙感知器試験は事実上(非特許文献1)において言及された測定装置および手順であり、以下により詳細に説明される。

【0008】

FEPとして公知の溶融加工可能なテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン(TFE/HFP)コポリマーについては、前記FEPが煙感知器試験を実施した際に200において約0.025ボルト以下または350において約2ボルト以下のいずれかの電圧変化を示すほどに上述の方法から得られたFEPの粒状物質の排出が低減されていることを特徴とする。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

溶融加工可能なフルオロポリマーのオリゴマー含量は、オリゴマー含量を低減する可能性が最も高い工業において使用される条件下でのオリゴマー含量の低減を特徴としうる。特に、フルオロポリマーの溶融押出は、押出物が押出機を出る直前に押出機内に揮発分除去(devolatilization)領域を備える場合がある。押出機内のフルオロポリマー溶融体の高温は、オリゴマーが揮発するための最良の条件を提供し、後続の揮発分除去領域は、オリゴマーを溶融ポリマーから除去するための最良の条件を提供する。押出し後かつフルオロポリマーの融解温度より十分に低い高温においてフルオロポリマーベレット床をスパージして固形分中に閉じ込められた残留ガスを除去することが知られているが、スパージング(sparking)は、より高沸点のオリゴマーを除去することができず、スパージングの温度は、スパージされているフルオロポリマーベレットが互いに粘着する、すなわち「プロッキングする」のを避けるために十分に低く保持されなければならない。

20

【0010】

本発明の方法によって、最初にフルオロポリマーに溶融を実施し、その後に、液体の沸騰に似た、溶融フルオロポリマーのために無限表面を生成し、ここで分子は液体からその任意のおよび全ての部分から離脱することができる。これは、溶融フルオロポリマーの表面の再生である。この方法の重要な態様は、溶融ポリマーの再生表面が不活性ガスと接触されるということである。ガスは揮発性オリゴマーをポリマー溶融体の再生表面から取り除く。これは、溶融ポリマーに揮発分除去を実施する次の工程から明らかであり、それは、揮発されたオリゴマーを溶融ポリマーから分離する。次に、分離されたオリゴマーを真空装置内で集めることができ、その重量を、溶融加工されているフルオロポリマーの重量と比較してフルオロポリマーから除去されたオリゴマーの比率(ppm)を定量することができる。ガスが取り除かれるとき、上述のように、オリゴマーの除去は、ガスが使用される時に除去された量の1/10未満に低下する。ガスが使用される時に除去されるオリゴマーの比較的多量が、ガスが使用されない時にフルオロポリマー中に残存する。この量は、フルオロポリマー中に存在するオリゴマーの重合しただけの量に含まれると考えうる。

30

【0011】

いま記載した方法は、フルオロポリマーの溶融加工において通常ではないが、それは一般に、フルオロポリマーを分解させる時間の間フルオロポリマーを高い溶融温度に暴露するのを最小限に抑え、かつフルオロポリマーに非常に高い剪断を加えてそれによりフルオロポリマーを分解させるのを回避するために行なわれる。この予備的措置の例外は、ポリマー鎖HFPダイアッドおよびトライアッドを除くために米国特許公報(特許文献1)に開示されたFEPの強力押出機の剪断作用であり、この文献では、分解されたポリマーは分解の視覚的效果を除くために、押し出し後にフッ素処理を実施される。分解は、押し出されたフルオロポリマーの変色によって視認可能である場合がある。そうでなければ分解は、屈曲寿命、引張強さ、または破断点伸びなどの1つまたは複数の物理的性質の低下から明らかになる。

40

50

【0012】

フルオロポリマーのオリゴマー含量を低下させるための上述の方法は、溶融フルオロポリマーに、過度の剪断を用いず、かつ分解を避けるための時間 / 温度条件内で表面再生を実施する領域を備える押出機で行なうことができ、ガスをこの領域に注入して溶融フルオロポリマーの絶えず再生させる表面と接触させ、揮発オリゴマーを取り除く。表面再生は無限表面を生成し、液体の沸騰をシミュレートし、ここで表面の量は測定可能ではないが、その無限の性質は、ガスがオリゴマーを溶融体から取り除く能力によって示され、溶融樹脂の内部部分が溶融フルオロポリマーの表面にもたらされる程度を示す。表面更新の程度は測定されないが、その存在は、フルオロポリマーからのオリゴマーの除去によって示される。

10

【0013】

本発明の方法を実施するために押出機を使用することによって、前記方法を連続的に実施することができる。従って、溶融工程は、押出機の供給 / 圧縮領域からちょうど下流の押出機の領域において行なわれる。押出機の表面再生 / ガス接触領域が溶融領域の後に続き、溶融フルオロポリマーが溶融領域から表面再生 / ガス接触領域に連続的に進む。好ましくは、溶融領域は、溶融プラグによって表面再生 / ガス接触領域から単離され、すなわち溶融フルオロポリマーは、押出機の有効体積（押出機スクリューによって占められていない体積）を完全に充填する。これにより、後者の領域に注入されたガスを制御し、溶融フルオロポリマーの再生表面との接触に限定することができる。

【0014】

20

表面再生 / ガス接触領域において、押出機の有効体積はまた、ポリマーを完全に充填されない。本明細書において自由体積と称される十分な体積が残り、不活性ガスがオープンスペース、すなわち溶融フルオロポリマーと溶融フルオロポリマーの表面再生を遂行するスクリュー要素とによって占められていないスペースを有することができ、溶融フルオロポリマーの再生表面に達することができる。この領域の自由体積の存在によって、溶融フルオロポリマーが表面、すなわち自由表面を形成することができ、ここで溶融フルオロポリマーは、いかなる固体表面とも接触していない。この領域の自由体積は、溶融フルオロポリマーの表面を提供する。溶融フルオロポリマーの表面の再生は、不活性ガスとの接触のための溶融フルオロポリマーの新しい表面を絶えず提供し、それによって不活性ガスが揮発オリゴマーをフルオロポリマー溶融体から取り除くことを可能にする。溶融フルオロポリマーを繰り返して細分することによってこの表面再生を達成することができる。不活性ガスが表面再生 / ガス接触領域内で循環するのを可能にする、表面再生と自由体積との組合せによって、ガスがオリゴマーの除去を助けることができる。

30

【0015】

溶融ポリマーの表面再生は同時的および反復的である。従って、溶融フルオロポリマーは、一度に多数の別個のストリームに細分され、この細分は、表面再生 / ガス接触領域内で複数回、反復されて溶融フルオロポリマーの新しい表面を不活性ガスに暴露する。混練ブロックは、二突出部 (b i l o b a l) の幾何学的形状のために多くても 3 つの部分にまたは三突出部 (t r i l o b a l) の幾何学的形状のために 5 つの部分に溶融ポリマーを細分する。本発明において用いられる細分は好ましくは、溶融ポリマーを少なくとも 6 つの部分、好ましくは少なくとも 8 つの部分に分け、この細分は表面再生 / ガス接触領域内で少なくとも 2 回反復される。このような細分は、表面再生 / ガス接触領域内に押出スクリューに沿って配置されたギアまたはターピンタイプ混合要素を用いることによって二軸スクリュー押出機で達成することができる。このような混合要素の例は、コペリオン・コーポレーション (Coperion Corporation) から市販されている S M E、T M E、および Z M E スクリュー要素であり、ここでスクリューのねじ山は、それらの外面の周りにノッチの形状の割り込みを含有し、各外面の一回転に少なくとも 6 つの割り込みを含有する。Z M E 要素は、米国特許公報（特許文献 2）に記載されており、図 4 に多数の要素として示される。図 1 に示されるように、Z M E 要素は、押出スクリューによって押出機を通して送られているフルオロポリマーに対して逆ポンプ輸送している。

40

50

従って、Z M E 要素は、前記要素の外面のノッチ（スロット）によって溶融ポリマーの小さなストリームがスロットを通って前進することができ、従って溶融ポリマーを小さな部分に、本発明において用いることができる図 4 に示された各 Z M E 要素については少なくとも 10 に細分しながら、溶融ポリマーを押出機の供給端に向かって後方に（向流に）ポンプ輸送する。S M E 要素は Z M E 要素に似ているが、その外面のスロットが溶融ポリマーの小さなストリームを向流のポンプ輸送作用で形成させながら、溶融ポリマーを前方にポンプ輸送する。T M E 要素はポンプ輸送作用に対してニュートラルであり、すなわちそれらはギアに似ており、それによって、この要素のニュートラルなねじ山は、外周スロットが溶融ポリマーの小さなストリームを T M E 要素に通過させる間、溶融ポリマーの流れを妨げる傾向がある。これらの要素を表面再生 / ガス接触領域内で連続して使用して溶融表面と不活性ガスとの接触のために必要な表面再生を遂行し、オリゴマーを溶融フルオロポリマーから除去することができる。

【 0 0 1 6 】

例えは米国特許公報（特許文献 3）の図 2 A および 2 D に示されるように、溶融ポリマーの流れを中断する、押出機スクリューから延在するピンまたはスタッドを含有する混合要素など、他のタイプの混合要素をこれらの Z M E 、 S M E 、または T M E 要素と組合させて、もしくはそれらの代わりに使用し、それによって、気相との接触のためにポリマーの新しい表面を露出することができる。コペリオン・コーポレーション（ C o p e r i o n Corporation ）によって製造されたバス・ニーダー（ B u s s Kneader ）（登録商標）の場合など、スクリューに相応するレリーフが作製される場合はピンまたはスタッドをバレル内に置くことも可能である。使用できる別の選択肢は、米国特許公報（特許文献 3）の図 2 F に示されるようにスクリュー溝および押出バレルのいずれかまたは両方に切り込まれたキャビティまたはレリーフである。この領域の溶融フルオロポリマーの割り込みおよび破裂は、溶融フルオロポリマーの再結合を含めてフルオロポリマーの細分を意味し、これは、表面再生領域 / ガスの接触中に複数回生じ、各々の回が、溶融フルオロポリマーの新しい表面を露出してそれらを不活性ガスに到達可能にする。

【 0 0 1 7 】

表面再生の生起は、分散混合よりも分配混合に類似している。分配混合において、同様な溶融粘度を有する 2 つ以上の溶融ポリマーは、比較的低い剪断を用いて混合を行なう装置を用いて一緒に混合される。対照的に、分散混合のために使用される装置は、溶融ポリマーを高剪断にかけてゲル粒子などのポリマー凝集塊を破壊する。分散混合に対応する高剪断は、非常に多くの分散混合が使用される場合、溶融フルオロポリマーを過度に分解し、不安定な末端基および変色を生じるという欠点がある。米国特許公報（特許文献 3）には、様々な分配混合装置および分散混合装置が開示および記載されており、混練ブロックを使用して分散混合を行なうことが記載されている（第 3 欄、 47 ~ 48 行目）。本発明の方法で実施された表面再生は分配混合に似ているが、その細分は異なった結果をもたらし、すなわち、異なったポリマーを単に一緒に混合するのではなく、新しい溶融フルオロポリマー表面を絶えず再生して不活性ガスによる接触が溶融フルオロポリマーからのオリゴマーの除去を可能にする。

【 0 0 1 8 】

表面再生 / ガス接触領域の溶融フルオロポリマーの広範な細分および向流の間隔などの溶融フルオロポリマーを反復的に部分に分割しうることを考慮に入れても、この領域は、全領域内またはその部分の内部に自由体積を有する。二軸スクリュー押出機などの押出機において、この領域は溶融領域と連続しており、すなわち押出機バレルは、両方の領域に同じ断面積を有するが、表面再生 / ガス接触領域は、上述のように溶融プラグによって溶融領域から分離され、自由体積を含有する。前記領域を分離する溶融プラグを多数の技術によって達成することができ、例えは逆ピッチ要素の利用、ポリマー流を制限する要素の利用、断面自由面積の低減、および / または溶融領域の端において減少されたピッチ要素を使用するなどが挙げられるがそれらに限定されない。溶融プラグから下流にかつ表面再生 / ガス接触領域内に自由体積を形成することは通常、表面再生 / ガス接触領域の溶融体

10

20

30

40

50

の体積よりも大きい体積に自由体積を増加させることによって達成される。これはいくつかの技術によって達成可能であり、最も一般的であるのは要素の前方ピッチを増加させることであるが、それはまた、スクリューの断面幾何学形状を変化させて自由体積を増加させることによって達成可能である。いずれかの技術またはそれらの組合せを本発明の実施において使用することができる。

【0019】

フルオロポリマーの溶融は、表面再生／ガス接触のために用いられる同じ押出機においてかまたは別個の装置において行なわれてもよい。溶融と表面再生／ガス接触との両方のために同じ押出機を使用することは通常、より経済的である。溶融が表面再生／ガス接触と同じ押出機で行なわれる場合、溶融は通常、フルオロポリマーの融解温度よりも通常少なくとも40 高い十分な熱の適用、およびフルオロポリマーを溶融状態にさせる十分な時間の機械的エネルギー入力によって、通常の手段によって行なわれる。溶融フルオロポリマーは一般に高い粘度を有するので、溶融体の温度はフルオロポリマーの融点よりも少なくとも30 高いのが好ましい。フルオロポリマーの融点は、ASTM 3159 の手順に準拠して熱分析器を用いて得られた吸熱のピークである。方法が押出機で実施されるとき、押出機が二軸スクリュー押出機である場合、スクリューの構成は、フルオロポリマーを押出機の供給端から表面再生／ガス接触領域に向かって搬送するのが通常とされるが、フルオロポリマーの溶融は入力加熱から行なわれ、押出スクリューからの機械的エネルギーがフルオロポリマーを溶融領域中に送る。溶融フルオロポリマーを溶融領域に通して搬送して、表面再生／ガス接触領域中へと続け、その結果、後者の領域に存在するスクリュー要素は、上述の細分を実施する間、溶融フルオロポリマーをこのような領域に通しておよび押出機の出口に向かって搬送し続ける。

【0020】

プロセス工程(d)に対して、溶融フルオロポリマーと不活性ガスとの接触は好ましくは、ガスを表面再生／ガス接触領域に供給することによって、溶融フルオロポリマーをこの領域に供給するのとは独立に行なわれる。これは、表面再生／ガス接触領域を溶融領域から単離すると共に、不活性ガスの量を制御し、加工装置の供給端から単離することを可能にし、不活性ガスの回収につながり、次いで、押出機からのその排出がその下流部分に限定される。

【0021】

不活性ガスの供給は單一または多数の入口から表面再生／ガス接触領域に入ることができ、ガスは好ましくは流体の形であり、それは溶融フルオロポリマーの温度において、ガスの臨界温度か、それを超えるかまたは未満であってもよく、ガスであるかまたは前記領域に存在する温度においてガスに揮発する液体であってもよい。

【0022】

任意の不活性ガスを使用することができる。「不活性」とは、表面再生／ガス接触領域に存在する条件下でガスがフルオロポリマーと反応しないことを意味する。ガスの機能は、オリゴマーを溶融フルオロポリマーの絶えず再生させる表面から取り除くことである。HFなどの反応性ガスは、溶融領域または表面再生／ガス接触領域のいずれかにおいて溶融ポリマーに高い温度を作用させることによって発生されてもよいが、このようなガスの存在は、オリゴマーを溶融フルオロポリマーから除去することに対する重要なほど少量である。表面再生／ガス接触領域においてのガス接触は、反応性ガスを前記領域に押出機の外側から注入せずに、すなわち外的に付加された反応性ガスを用いずに実施されてもよい。不活性ガスの例には、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、ネオン、キセノン、二酸化炭素、およびヒドロクロロフルオロカーボンなどがあるがそれらに限定されず、窒素が比較的低コストであるので好ましい。前記領域に供給された不活性ガスの量は、フルオロポリマーから少なくとも25 ppmのオリゴマーの除去をもたらすのに有効である量である。典型的に、ポリマーに対して1,000~100,000重量ppmの不活性ガスが前記領域に供給される。正確な量は、オリゴマーのレベルおよびガスの性質に依存する。

10

20

30

40

50

【0023】

ガス接触の存在下で行なわれる溶融ポリマーの表面更新は、溶融フルオロポリマーの無限表面を生成し、オリゴマーをフルオロポリマーから除去することを可能にする。この除去は、表面再生 / ガス接触領域においてフルオロポリマーの短い滞留時間、通常、約 120 秒以下、好ましくは約 60 秒以下で行なわれる。本発明による表面再生 / ガス接触領域においての滞留時間は、以下のように測定される。ポリマーを完全に充填されると考えられる要素においての滞留時間、 $t = V / q$ であり、式中、 V が要素の有効体積であり、 q が容積処理量である。完全に充填されない要素については、 $t = 2L / ZN$ であり、式中、 L が、ブッシュを含有する反応域の長さであり、 Z がピッチ（スクリューの一回転のために必要とされる軸方向距離）であり、 N がスクリュー速度である。反応域においての全滞留時間を得るためにすべての要素のための滞留時間が合計される。（要素間の）1 mm スペーサーは、本明細書に開示された実施例において表面再生 / ガス接触領域の長さの 1 % 未満を占めるので、無視される。10

【0024】

次に、溶融フルオロポリマーを揮発分除去領域に連続的に送り、ここでオリゴマーを溶融フルオロポリマーから除去する。表面更新領域と揮発分除去領域とは、溶融領域と表面再生 / ガス接触領域との間のプラグについて上述したような手段によって、溶融フルオロポリマーのプラグによって分離される。これにより、ガスが揮発分除去領域において早期に除去されずに後者の領域において溶融フルオロポリマーと十分に接触すること可能になる。表面再生 / ガス接触領域を揮発分除去領域から分離する溶融フルオロポリマーのプラグの存在にもかかわらず、表面再生 / ガス接触領域において揮発し、フルオロポリマーから取り除かれているオリゴマーは揮発分除去領域において除去される。揮発分を除去した後、フルオロポリマーは冷却される。20

【0025】

上述のように押出機内に表面再生 / ガス接触領域を設けることによって、揮発分除去もまた押出機内で実施されることを条件として、オリゴマーをフルオロポリマーから除去するのに最も好ましい押出機条件をつくる。ガスを表面更新領域に導入せずに溶融フルオロポリマーに揮発分除去を実施するとき、揮発分除去から集められたオリゴマーの量は、2 ppm に相当する。などの不活性ガスを表面再生 / ガス接触領域に導入することを除いて、同じフルオロポリマーが同様に処理されるとき、集められたオリゴマーの量は、ガスが使用されない時に集められた量の 10 倍を超える。少なくとも 25 ppm のオリゴマーが除去される。この情報およびこの改良を得るために用いられた押出装置についての詳細を有する実施例は、本明細書中に後で示される。表面再生を達成する要素は、フルオロポリマーに悪影響を及ぼすことなく必要とされる無限表面を得るためにフルオロポリマーの要求条件に従って選択される。実施例は、溶融加工される特定のフルオロポリマーのための要素の選択および配置を提供する。この選択および配置は、概して溶融加工可能なフルオロポリマーからオリゴマーを除去するために有用である。しかしながら、当業者は、他のフルオロポリマーの溶融加工特性および最適なオリゴマーの除去をもたらすために無限表面を得る必要性を知っているので、異なった要素を選択してそれらを異なって配置し、実施例において示されて使用されている要素の選択および配置から得られた結果とは異なった結果を得ることができる。3040

【0026】

また、フルオロポリマーは、本質的に（非特許文献 1）において言及され、以下により詳細に説明される測定装置および手順である煙感知器試験を実施して、重合しただけのフルオロポリマーと比較した時のその低減されたオリゴマー含量の指標として、本発明の方法によって処理されたフルオロポリマーの低減された粒状物質を測定することができる。

【0027】

本発明の方法は、概してフルオロポリマーに適用可能であり、温度、許容剪断、および滞留時間の条件は、特定のフルオロポリマーに依存する。これは、表面再生 / ガス接触領域において無限表面の条件を得るために押出機成分（要素）と一緒に、フルオロポリマー50

を分解することなくオリゴマーを除去するように選択される。

【0028】

本発明の方法によって溶融加工されてオリゴマー含量を低下させることができる溶融加工可能なフルオロポリマーの例は、テトラフルオロエチレン(TFE)と、コポリマーを溶融加工可能にするために十分な量のコモノマーの1つまたは複数とのコポリマーである。コモノマーは過フッ素化されてもよく、または炭素原子鎖に結合したエーテル結合上に側基が置換されうるよう、フッ素のほかに水素および塩素などの他の一価の原子が炭素原子鎖上に置換されうるが、それにもかかわらず、フルオロポリマーは、少なくとも約35重量%のフッ素を含有する。「溶融加工可能な(melt-processible)」とは、加熱した時にフルオロポリマーが流れることを意味し、非常に高い溶融粘度を有するので加熱した時に流れないポリテトラフルオロエチレンとは区別される。また、フルオロポリマーの溶融加工性(melt-processibility)は、フィルム、ファイバー、管、ワイヤーコーティング等の最終物品に押出および射出成形などの加工によってそれを溶融製造できることを意味する。オリゴマーの除去は、所望の最終物品を得るために溶融製造方法の一部であってもよく、または後で所望の最終物品の溶融製造において使用されるペレットを最初に形成するために、溶融製造とは別個であってもよい。

【0029】

溶融加工性は一般に、溶融粘度が約 10^6 Pa·s以下であることを必要とする。好ましくはそれは、約 10^2 ~ 10^6 Pa·s、最も好ましくは約 10^4 ~ 10^6 Pa·sの範囲である。溶融加工可能なペルフルオロポリマーの溶融粘度は、次のように改良されたASTM D 1238-52Tによって測定される。シリンダー、オリフィスおよびピストン先端は、ヘインズ・ステライト・カンパニー(Haynes Stellite Co.)によって製造された耐腐蝕性合金、ヘインズ・ステライト(Haynes Stelite) 19から作製される。5.0gの試料を、過フッ素化ポリマーについてASTM D 2116およびASTM D 3307に開示されているような、372 ± 1に保持されている内径9.53mm(0.375インチ)のシリンダーに入れる。試料をシリンダーに入れた5分後、それを直径2.10mm(0.0825インチ)、長さ8.00mm(0.315インチ)の四角形エッジのオリフィスを通して、5000グラムの負荷(ピストン+重り)下で押出す。これは、44.8kPaの剪断応力(1平方インチ当たり6.5ポンド)に相当する。Pa·s単位の溶融粘度は、53170を10分当たりのグラム単位の観察された押出量で割った値として計算される。ポリマー鎖に炭化水素基を含有するフルオロポリマーの溶融粘度をASTM D 3159およびASTM D 5575など、これらの特定のポリマーのためのASTM手順に準拠して測定することができる。

【0030】

フルオロポリマーの1つの例は、FEPとして公知の、TFEとヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのコポリマーである。ペルフルオロ(エチルまたはプロピルビニルエーテル)などの付加的な共重合モノマーが、FEP中に存在してもよい。エチレンもまた、TFEおよびHFPと共に重合されてEFEを形成することができる。フルオロポリマーの別の例は、TFEとペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)、およびペルフルオロジメチルジオキソール(PDD)とのコポリマーである。TFE/PAVEコポリマーはPFAとして公知であり、MFAを含有することができる。PAVEには、アルキル基が1~8個の炭素原子、好ましくは1~3個の炭素原子を含有する、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)があり、例えばペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、およびペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)またはそれらの混合物などがある。TFE/PMVEおよびPPVEのコポリマーはMFAとして公知である。PFAは、半導体製造において使用するための加工装置を作製するために押出および射出成形において一般に使用され、ここで加工装置の極度の清浄さおよび化学的不活性が必須である。PFAの化学的不活性を増強するためおよびPFA - 製造装置の平滑な表面を提供するために多くの技術

10

20

30

40

50

が開発されている。半導体製造の間、微量でも粒状物質の排出は半導体を汚染することがあり、それを廃棄とする原因となる。T F E / P A V E コポリマー中のオリゴマー含量の低減は、半導体加工において使用するための改良されたフルオロポリマーをもたらす。

【 0 0 3 1 】

フルオロポリマーのさらに別の例は、ポリマー鎖に炭化水素基を含有するフルオロポリマーであり、例えばそれぞれ E T F E および E C T F E として公知の、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンとエチレンとのコポリマー、および T H V として公知の、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / フッ化ビニリデンのコポリマーである。

【 0 0 3 2 】

前記フルオロポリマーは結晶質または非晶質であってもよい。結晶質とは、ポリマーが特定の結晶度を有し、A S T M D 3 4 1 8 によって測定された検出可能な融点、および少なくとも約 3 J / g の融解吸熱を特徴とすることを意味する。先述の定義によって結晶質でない溶融加工可能なポリマーが非晶質である。非晶質ポリマーはエラストマーを包含し、それは、A S T M D 3 4 1 8 によって測定した時に約 2 0 未満のガラス転移温度を有することによって識別される。

【 0 0 3 3 】

冷却した後、低減されたオリゴマーのフルオロポリマーに 1 5 0 の空気オーブン内で加熱するなどによってスパージングを実施し、本発明の方法の揮発分除去および冷却工程の後に溶融製造から生じるフルオロポリマー中に存在する場合がある一切の付加的な溶解ガスを除去することができる。

【 実施例 】

【 0 0 3 4 】

実施例の溶融加工のすべてが、表面更新領域の押出機バレルの内面と同じ高さの縦孔開口を有するロッドである、射出プローブと、揮発分除去領域の真空孔とを備えた 5 7 m m 二軸スクリュー押出機で実施される。二軸スクリュー押出機が、ダイを備えている 1 2 0 m m 一軸スクリュー押出機に溶融フルオロポリマーを供給する。二軸スクリュー押出機は、樹脂溶解装置およびオリゴマーリムーバーとして役立ち、一軸スクリュー押出機は、樹脂をスクリーンパックおよびダイ中に移動させるために必要な圧力を生じさせる溶融ポンプとして役立つ。ダイを出るポリマーは切断および冷却される。

【 0 0 3 5 】

上述の二軸スクリュー押出装置は、コペリオン・コーポレーション製のコムビプラス (K o m b i p l a s t) (登録商標) 押出機である。耐腐蝕性材料は、ポリマー溶融体と接触するそれらの部品のために用いられる。二軸スクリュー押出機は、並んで配置された 2 つの同時回転スクリューを有する。スクリュー構成は、かみ合い形材および接近したクリアランスを有するように設計され、それらを自動拭い取り性にさせる。スクリュー構成は、混練ブロック、混合要素、および搬送ブッシュを備える。押出機の最初の 1 5 の長さ / 直径ユニット (L / D, L は押出機バレルの内部長であり、D はブッシュの直径である) は溶融領域である。これは、供給部、固体搬送部、および混練ブロック部を備える。混練ブロック部は高剪断を提供し、ポリマーの適切な溶融を確実にする。溶融部は、メルトシールを形成する左回りブッシュ (後方ポンプ輸送) で終わり、最終混練ブロックの完全な充填を確実にする。メルトシールは、表面更新領域への入口を形成する。

【 0 0 3 6 】

次の 1 9 L / D は、溶融フルオロポリマーの無限表面を生成し、かつ溶融フルオロポリマーを揮発分除去領域に向かって搬送する押出機スクリュー要素を備え、すなわちこれらの要素は、表面再生 / ガス接触領域を形成する。押出機要素には、溶融フルオロポリマーが表面更新領域を通過する時に低剪断において表面更新を遂行する混合要素が含まれる。表面更新領域を構成する要素は、1 つの 8 0 m m のアンダーカット搬送ブッシュ (S K ブッシュとしても公知であり、ここで 8 0 m m は、要素の長さであると共に要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチである) と、アンダーカットから基準まで移行する 1 つの 4

10

20

30

40

50

0 mmの搬送ブッシュ（SK-Nブッシュとしても公知であり、ここで40mmが要素の長さであり、要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチは80mmである）と、2つの40mmの搬送ブッシュ（40mmは、要素の長さであると共に要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチである）と、2つの30mmのZME要素（ここで30mmは要素の長さであり、要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチは15mmである）と、1つの40mmの搬送ブッシュと、3つのSME要素（40mmは、要素の長さであると共に要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチである）と、2つの40mmの搬送ブッシュと、4つのTME要素（20mmが要素の長さであり、ピッチはない）と、2つの40mmの搬送ブッシュと、3つのTME要素と、2つの40mmの搬送ブッシュと、2つのZME要素と、2つの40mmの搬送ブッシュと、1つの30mmの搬送ブッシュ（30mmは要素の長さであると共に要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチである）と、20mmの左回りブッシュ（ここで20mmが要素の長さであり、要素の一回転においての螺旋ねじ山のピッチが40mmである）とを含有し、揮発分除去領域に対してメルトシールを提供する。各々のZME、TME、およびSME要素は、その各ねじ山の外面に少なくとも10ノッチを有する。1つの突出部（1つのねじ山）だけを有するZMEおよび円筒状ノッチ付きディスクであるTME要素を除いて、すべてのこれらの要素は二突出部（blobal）（1要素当たり2つのねじ山）である。厚さ1mmのスペーサーリングが搬送ブッシュとZME要素との間に存在する。表面更新領域を構成する要素は、溶融フルオロポリマーをこの領域に充填させず、すなわち蒸気スペースが利用可能であり、多数のZME、TMEおよびSME要素によって生成および再生成されている溶融フルオロポリマーの小さなストリームと接触している。表面更新領域は、実施例の特定の溶融加工において用いられる場合、前記領域にガスを供給するために前記領域の開始付近に配置されたガス注入孔を備える。表面更新領域の溶融フルオロポリマーの滞留時間は35秒である。
10
20

【0037】

次の5L/Dは、減圧排気区域（揮発分除去領域）を含有する。溶融ポリマーが部分真空中に暴露され、反応性および腐蝕性ガスが大気中に逃散しないように、揮発分除去領域は自由体積を提供する溶融促進要素を備える。実施例において揮発分除去領域に用いられた真空は13.7psi(95kPa)である。

【0038】

アンダーカットブッシュ（SK）は、実施例において揮発分除去領域の促進要素を提供するための有効な方法である。最終の2L/Dを用いて、真空シールを提供し、溶融ポリマーを一軸スクリュー押出機にポンプ輸送する。揮発分除去領域に加えられた真空は真空源と揮発分除去領域との間の円筒状チャンバと連通し、このチャンバにわたって配置された秤量した（tared）50メッシュスクリーンを通して真空が加えられる。揮発されたオリゴマーは、このスクリーン上に凝縮する。スクリーンの除去およびスクリーン上有る間の凝縮されたオリゴマーの秤量は、除去されたオリゴマーの量を示す。オリゴマーのこの重量とスクリーン上有りオリゴマーを集める間に押出機内で加工されたフルオロポリマー溶融体の重量とを比較することにより、オリゴマーを除去する前にフルオロポリマー中に以前に存在したオリゴマーの重量比率を示す。スクリーンまたは他の収集装置がなければ、溶融加工運転の一部としてオリゴマーの影響を検出することはできない。
30
40

【0039】

スクリーンから回収された蠟質固体をガスクロマトグラフ（GC）で250に加熱し、得られたガストリームを分析する。GCピークは、C₁₁F₂₄とC₂₀F₄₂との間の過フッ素化炭素化合物の広い分布を示す。若干の残留材料が残り、さらにより高沸点の成分が存在することを示す。この分析は、蠟質固体がフルオロカーボンオリゴマーの混合物であることを示す。

【0040】

二軸スクリュー押出機が空になり、濾過およびペレットの形成のために低い剪断速度において圧力を生じるように設計されている、一軸スクリュー溶融ポンプに移る。押出された溶融体は、250の2.5mmダイ孔を有するダイを通して溶融切断される。ペレット
50

は水のストリームによって冷却される。

【0041】

二軸スクリュー押出機と一軸スクリュー押出機との両方が、350に設定されるダイを除いて、300のバレル設定温度で運転される。

【0042】

(比較例1)

過硫酸アンモニウム(APS)開始剤で重合された、FEPとして公知の、テトラフルオロエチレン(TFE)と12.0~12.3重量パーセントのヘキサフルオロプロピレン(HFP)、すなわち3.8のHFP-I、1.1~1.3重量パーセントのペルフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)とのコポリマーの圧縮フレークが供給材料として使用される。ポリマーは、31.9~32.5g/10分の初期溶融流量(MFR)を有する。真空装置は、表面更新領域に一切のガスを注入せずに60分間、運転後に開けられ、蠅質材料の少数の小さな粒子が真空装置のスクリーン上に観察される。蠅質材料の、押出機によって加工されたポリマーに対する重量比は2ppmである。これは、実験前のスクリーンの重量を実験後のスクリーンとオリゴマーとの重量から減算して、集められたオリゴマーの重量を定量し、このオリゴマーの重量を溶融加工実験の時間の間に加工されたフルオロポリマー溶融体の重量と比較することによって定量される。10

【0043】

(実施例2)

一切のガスを注入せずに10分間、プロセスが運転されることを除いて、実施例1に似た溶融加工および実施例1の場合と同じフルオロポリマーが使用される。窒素の、フルオロポリマーに対する重量比9,500ppmにおいて窒素を40分間注入した。スクリーンを除去する。実施例1において分析された蠅質固体に似た蠅質固体で、しかしまつ多い量でスクリーンを覆う。蠅質材料(オリゴマー)の、窒素注入によって40分間の実験の間、押出機によって加工されたフルオロポリマーに対する重量比(一切の窒素注入を行なわずに10分の運転の間に集められたオリゴマーの量を差し引いた後の正味量)は50ppmである。20

【0044】

実施例2において60分の実験時間に達する前に実験を停止してスクリーン上に集まるオリゴマーによる真空装置の閉塞(プラッギング)を避ける。30

【0045】

実施例2において除去されたオリゴマーの量は、出発フルオロポリマー、すなわち重合しただけのフルオロポリマーからオリゴマー含量を差し引いた数量を示す。これらの実施例から、25ppmのオリゴマーの最小除去が容易に達成されることが理解される。実施例1の場合のようにガスが使用されない時に除去されたオリゴマーの少量は、揮発領域が押出機に含まれる時に通常の押出によって除去されるよりも多い量を示す。

【0046】

以下の実施例において、フルオロポリマー自体が、煙感知器試験を実施する時に粒状物質の低減によってオリゴマー含量について試験される。試験は、高温において試験されているフルオロポリマーから排出された粒状物質がイオン化チャンバを通って流れる時に電圧信号を煙感知器のイオン化チャンバから捉え、それをモニタすることによって機能する。オリゴマー粒子がイオン化チャンバを通過するとき、電圧信号が変化し、変化の大きさは、チャンバを通過する粒状物質の量に比例している。これらの電圧変化をモニタすることによって、樹脂中のオリゴマー含量の間の差を確認することができる。40

【0047】

より詳細には、煙感知器試験は以下のように行なわれる。フルオロポリマーの試料を特定の温度において空気供給された炉内で加熱する。試料によって排出された粒状物質が、加熱された試料の上でフードとして作用する漏斗によって(凝縮せずに)濃縮され、煙感知器を備える20L容器中に空気と一緒に流れる。20L容器の目的は、煙感知器のイオン化チャンバが、それを通過する材料を検出するために十分な時間を有するようにホール50

ドアップ(hold - up) 体積を提供することである。煙感知器の出力電圧の変化は、単純な帯形記録計を用いて記録される。ガスは、20 L の容器から出てウォータートラップを通過し、後続の粒度分析のために、排出された一切の粒状物質を集め。粒度分析は、電圧変化との強い相関関係を示し、煙感知器が良好な粒状物質検出器であることを実証する。次に、ガストリームが流量計を通過し、次いで屋内真空(house vacuum)に達する。煙感知器の電圧出力はイオン化チャンバを通過する粒状物質の濃度に比例するので、装置内のガス流の制御が望ましい。

【 0 0 4 8 】

炉については、サーモリン(Thermolyne) タイプ 6000 灰化炉が使用される。空気を 37 slpm において炉に供給する。3 / 8 インチ(0.95 cm) ID ステンレス鋼管材料に溶接された直径 5 インチ(12.7 cm) のステンレス鋼漏斗を用いてガスをオープンから 20 L 容器、ガスケット付き蓋および注ぎ口を有するコークパク(Cork pack)(登録商標) バケットに移した。ステンレス鋼管材料は、容器の上部の注ぎ口のナンバー 4 ストップバーを通してバケットを貫通する。出口ガスおよび煙感知器の電圧リードが、バケットからバケットの底付近の 2 インチ(5.1 cm) 孔切れ目に押し込まれた 2 孔ナンバー 12 ストップバーを通る。この位置は、煙感知器のイオン化チャンバを通って効率的な空気流を確実にするように選択される。

【 0 0 4 9 】

使用された煙感知器は、キッデ(Kiddie)(登録商標) ブランドのイオン化煙警報器、モデルナンバー 0916 である。煙感知器は、0.9 マイクロキュリーのアメリカン 241 源(432 年の半衰期) およびモトローラ(Motorola) MC145017P イオン化煙感知器集積回路チップを備える。使用された検出器は、製造後 2 年未満である。電圧リードは、チップ上の位置 14 、 15 、および 16 にはんだ付けされ、電力が標準 9 V バッテリーによって供給される。空気に暴露されて、この回路の電圧出力は 4.9 ~ 5.0 V である。煙感知器は、非導電性充填剤入り PTFE ガスケットの覆われたトライポッド上の 20 L 容器の真中に位置する。

【 0 0 5 0 】

この実験のために使用された帯形記録計は、チャート送り速度 1 cm / 分のコール・パマー(Cole - Palmer) 100 mm 0 - 5 V モデルである。この設備の水真空トラップは、J.T. ベーカー(J.T. Baker) から入手できる、 100 ± 0.5 g HPLC 等級の水を充填された 250 mL 目盛シリンドラーであり、20 L 容器とラテックス管材料を有する流量計との両方に接続される。流量計は、200 ~ 14,000 mL / 分の範囲のギルモント(Gil mont) サイズ 13 流量計である。この流量計によって測定した時の装置を通る空気流は 6 L / 分であり、屋内真空に直接接続することによって調節される。

【 0 0 5 1 】

この試験において試験されたフルオロポリマー試料は、ホットプレスされる(350 において 5 分、次いでコールドプレス下で 5 分) 25 ミル(0.64 mm) フィルムである。 1.00 ± 0.05 g の重さのこれらのフィルムの四角片は、煙感知器の電圧出力の変化が帯形記録紙上に記録される間、60 分間、200 および 350 の範囲のオープン温度に保持される。これらの温度は高い使用温度をシミュレートし、それぞれ 200 が FEP についての最大使用温度、および溶融加工温度である。清浄水を各実験のために真空トラップ内に置き、ガスを 60 分間、それに通気し、試料をオープンから取り出し、ガスをさらに 5 分間通気し、合計 65 分のガス収集時間とする。次に真空トラップを除去し、装置をさらに 5 分間バージさせておいて一切の残留した材料を除去する - 従って、装置の全バージ時間は 10 分である。10 分間予め 385 に加熱されている小さな、直径 5 インチ(12.7 cm) のアルミニウムパイ皿内でフィルム試料の加熱を実施して残留した製造油を除去する。

【 0 0 5 2 】

試験された各試料について、最大電圧変化は、ベースライン(空) 値と全実験中に帯形

10

20

30

40

50

記録紙上に記録された最低電圧との間の差として記録される。これは、ベースライン電圧と電圧変化曲線との間の領域の積分とよく相關する。

【0053】

(実施例3)

実施例1および2の溶融加工から得られたフルオロポリマーのフィルム試料に、このフルオロポリマーの上限連続使用温度である200において煙感知器試験を実施し、以下の結果を得た。

【0054】

【表1】

10

フルオロポリマー処理	電圧変化 - ボルト
ガスなし	0.6
窒素	0.45

【0055】

窒素が使用される時の電圧変化はガスが使用されない時の電圧変化の75%であり、溶融加工の間、ガスが使用されない時にフルオロポリマーについて得られた電圧変化から20%超の低減を示す。

20

【0056】

(実施例4)

実施例1および2の溶融加工から得られたフルオロポリマーのフィルム試料に、350において煙感知器試験を実施し、以下の結果を得た。

【0057】

【表2】

30

フルオロポリマー処理	電圧変化 - ボルト
ガスなし	2.4
窒素	1.9

【0058】

200に比較して350において試験が実施される時の電圧変化が大きくなっていることは、フルオロポリマー中に残っている比較的多量のオリゴマーを示し、すなわち200を超える場合にだけ相当な蒸気圧を有する。

40

【0059】

NP-101として記載された別の製造元から商業的に得られたFEPの試料は、2.5ボルトの電圧変化を生じる。

以下、本明細書に記載の発明につき列記する。

1. 溶融加工可能なフルオロポリマーのオリゴマー含量を低下させるための方法であつて、

(a) 前記フルオロポリマーを溶融する工程と、

(b) 前記溶融フルオロポリマーの表面を形成する工程と、

(c) 前記表面を再生する工程と、

(d) 前記溶融フルオロポリマーの前記再生表面を不活性ガスと接触させる工程と、

(e) 得られた溶融フルオロポリマーの揮発分を除去してその結果として、より少ない

50

オリゴマーを有する前記フルオロポリマーを得る工程と、
(e) 振発分の除去されたフルオロポリマーを冷却する工程と
を含むことを特徴とする方法。

2. 前記オリゴマー含量を少なくとも約25 ppm低下させることを特徴とする前記1.に記載の方法。

3. 前記冷却の前または後に、さらに前記フルオロポリマーを溶融製造することを特徴とする前記1.に記載の方法。

4. 前記フルオロポリマーのオリゴマー含量を低下させる前記1.記載の方法であつて、前記低下されたオリゴマー含量を有する前記フルオロポリマーについて、前記フルオロポリマーのための上限連続使用温度において煙感知器試験を実施した際に、前記フルオロポリマーが、重合しただけの(as polymerized)前記フルオロポリマーの電圧変化の少なくとも約20%、電圧変化の低減を示すことを特徴とする前記1.に記載の方法。

5. 前記フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーであり、前記コポリマーに煙感知器試験を実施した際に200において約0.025ボルト以下または350において約2ボルト以下のいずれかの電圧変化を示すほどに、前記コポリマーのオリゴマー含量が低下していることを特徴とする前記1.に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 グレゴリー アレン チャップマン

アメリカ合衆国 26181 ウエストバージニア州 ワシントン ルート 2 ボックス 22
4

(72)発明者 デイビッド イー. ビドストラップ

アメリカ合衆国 26101 ウエストバージニア州 パーカーズバーグ ブライアウッド プレ
イス 102

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 国際公開第02/050135 (WO, A1)

特公昭48-034399 (JP, B1)

特開平10-080917 (JP, A)

特開昭60-171110 (JP, A)

特表2007-535609 (JP, A)

国際公開第2004/058833 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/

C08F 14/