

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-516029

(P2015-516029A)

(43) 公表日 平成27年6月4日(2015.6.4)

(51) Int.Cl.  
C08F 8/06 (2006.01)F I  
C08F 8/06テーマコード (参考)  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 92 頁)

(21) 出願番号 特願2015-511551 (P2015-511551)  
 (86) (22) 出願日 平成25年5月3日 (2013.5.3)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年1月8日 (2015.1.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/039402  
 (87) 国際公開番号 W02013/169581  
 (87) 国際公開日 平成25年11月14日 (2013.11.14)  
 (31) 優先権主張番号 61/644, 719  
 (32) 優先日 平成24年5月9日 (2012.5.9)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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、デラウェア州、ウイلم  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 ポール ダグラス ブラザーズ  
 アメリカ合衆国 19317 ペンシルベ  
 ニア州 チャッズ フォード ミルブルッ  
 ク ドライブ 112

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変色を低減するための酸化剤を利用するフッ素化ポリマー樹脂処理

## (57) 【要約】

水性分散媒体中のフルオロモノマーを重合して水性フッ素化ポリマー分散体を形成するステップ、水性媒体から湿潤形態のフッ素化ポリマー樹脂を分離することにより水性媒体からフッ素化ポリマーを単離するステップ、および、乾燥させて乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂を生成するステップにより生成されたフッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色を低減させる方法が提供されている。この方法は、

湿潤もしくは乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップを含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色を低減させる方法であって、前記フッ素化ポリマー樹脂は、水性分散媒体中のフルオロモノマーを重合して水性フッ素化ポリマー分散体を形成するステップ、前記水性媒体から湿潤形態のフッ素化ポリマー樹脂を分離することにより前記水性媒体から前記フッ素化ポリマーを単離するステップ、および、乾燥させて乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂を生成するステップにより生成され、

前記方法は、湿潤もしくは乾燥形態の前記フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップ

を含む方法。

10

## 【請求項 2】

前記方法が、C I E L A B カラースケールにおける  $L^*$  の変化 % による計測で、熱誘起変色を少なくとも約 10 % 低減させる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記水性フッ素化ポリマー分散体が、前記熱誘起変色を引き起こす炭化水素系界面活性剤を含有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記水性フッ素化ポリマー分散体が炭化水素系界面活性剤の存在下で重合される、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

20

前記酸化剤が酸素源である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記酸素源が、空気、酸素リッチガス、およびオゾン含有ガスからなる群から選択される、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記酸化剤がフッ素である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記フッ素化ポリマー樹脂が、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された同等の商業的品質のフッ素化ポリマー樹脂の前記  $L$  値よりも約 4  $L$  ユニット低い初期熱誘起変色値 ( $L_i$ ) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

湿潤もしくは乾燥形態の前記水性フッ素化ポリマー分散体および / または前記フッ素化ポリマー樹脂を前処理するステップをさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記前処理ステップが、湿潤もしくは乾燥形態の前記水性フッ素化ポリマー分散体および / または前記フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップを含む、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

40

前記前処理ステップと、前記フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップとの組み合わせによってもたらされる前記 C I E L A B カラースケールにおける  $L^*$  の変化 % により計測される前記熱誘起変色の低減が、前記フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に同一条件下で曝露させることのみによってもたらされる前記 C I E L A B カラースケールにおける  $L^*$  の変化 % よりも少なくとも約 10 % 大きい、請求項 9 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色を低減させる方法に関する。

## 【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

フッ素化ポリマーを生成するためのフッ素化モノマーの水性分散重合に係る典型的な方法は、水性媒体を含む加熱した反応器にフッ素化モノマーを供給するステップ、および、ラジカル開始剤を添加して重合を生起させるステップを含む。典型的には、フッ素系界面活性剤が、形成されるフッ素化ポリマー粒子を安定化するために利用される。数時間後、供給が停止され、反応器がベントされ、窒素でパージされ、容器中の粗分散体が冷却容器に移される。

## 【 0 0 0 3 】

形成されたフッ素化ポリマーは、フッ素化ポリマー樹脂を得るために分散体から単離可能である。例えば、PTFE微粉末と称されるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂は、PTFE分散体を凝析して水性媒体からPTFE樹脂を分離させることにより分散体からPTFEを単離し、次いで、乾燥させることにより生成される。成形樹脂として有用である、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（FEP）、ならびに、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のコポリマー（PFA）などの溶融加工性フッ素化ポリマーの分散体も同様に凝析させることが可能であり、凝析させたポリマーが乾燥され、次いで、溶融加工作業において直接用いられるか、または、その後の溶融加工作業における使用のためにチップもしくはペレットなどの簡便な形態に溶融加工される。

## 【 0 0 0 4 】

フッ素系界面活性剤に関連する環境問題のために、フッ素系界面活性剤の一部またはすべての代わりとしての水性重合媒体における炭化水素系界面活性剤の使用に関心が集まっている。しかしながら、炭化水素系界面活性剤を含有するフッ素化ポリマー分散体が形成され、その後、フッ素化ポリマー樹脂を得るために単離される際、フッ素化ポリマー樹脂に熱誘起変色が生じてしまいやすい。熱誘起変色とは、加熱に際したフッ素化ポリマー樹脂における望ましくない色の発色または強まりを意味する。通常、フッ素化ポリマー樹脂は色が透明または白色であることが望ましく、熱誘起変色が生じやすい樹脂においては、加熱に際して、時にはかなり濃い灰色または茶色が生じてしまう。例えば、炭化水素系界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を含有する分散体から生成されたPTFEの微細なパワー（fine power）がペースト・押出しによる形状またはフィルムに転換され、その後に焼結された場合、典型的には、望ましくない灰色または茶色の発色が生じてしまうこととなる。炭化水素系界面活性剤であるSDSを含有する分散体から生成されたPTFEの焼結に際する発色が、Pundersonに対する米国特許第3,391,099号明細書の実施例VIに記載されている。同様に、FEPまたはPFAなどの溶融加工性フッ素化ポリマーがSDSなどの炭化水素系界面活性剤を含有する分散体から生成される場合、典型的には、例えば、チップまたはペレットなどのその後の使用に簡便な形態に溶融加工される際といったフッ素化ポリマーが最初に溶融加工される際に望ましくない発色が生じてしまう。

## 【 発明の概要 】

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、水性分散媒体中のフルオロモノマーを重合して水性フッ素化ポリマー分散体を形成するステップ、水性媒体から湿潤形態のフッ素化ポリマー樹脂を分離することにより水性媒体からフッ素化ポリマーを単離するステップ、および、乾燥させて乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂を生成するステップにより生成されたフッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色を低減させる方法を提供する。フッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色は、

湿潤もしくは乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップにより低減可能であることが発見された。

## 【 0 0 0 6 】

この方法は、CIELABカラスケールにおける $L^*$ の変化%による計測で、熱誘起変色を少なくとも約10%低減させることが好ましい。

## 【 0 0 0 7 】

本発明の方法は、中度から重度にわたる熱誘起変色を示すフッ素化ポリマー樹脂に有用である。本発明の方法は、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された同等の商業的品質のフッ素化ポリマー樹脂よりも処理に先立って示す熱誘起変色がきわめて重度であるフッ素化ポリマー樹脂に対して利用され得る。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の方法は、フッ素化ポリマー樹脂が、C I E L A B カラースケールで、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された同等の商業的品質のフッ素化ポリマー樹脂の  $L^*$  値よりも少なくとも約 4 L ユニット低い初期熱誘起変色値 ( $L^*_i$ ) を有する場合に有利に利用される。

10

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、熱誘起変色を生じさせる炭化水素系界面活性剤を含有するフルオロモノマーを重合させることにより形成される水性フッ素化ポリマー分散体であって、好ましくは、炭化水素系界面活性剤の存在下に重合される水性フッ素化ポリマー分散体から得られるフッ素化ポリマー樹脂に特に有用である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 0 】

フルオロモノマー / フッ素化ポリマー

フッ素化ポリマー樹脂は、フルオロモノマーを水性媒体中で重合して水性フッ素化ポリマー分散体を形成することにより生成される。フッ素化ポリマーは、少なくとも 1 種のフッ素化モノマー (フルオロモノマー) (すなわち、モノマーの少なくとも 1 種がフッ素を含有し、少なくとも 1 個のフッ素またはフルオロアルキル基が二重結合炭素に結合しているオレフィンモノマーであることが好ましい) から形成される。フッ素化モノマーおよびこれらから得られるフッ素化ポリマーは各々、少なくとも 35 重量%の F、好ましくは少なくとも 50 重量%の F を含有していることが好ましく、フッ素化モノマーは、好ましくは、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロアルキルエチレン、フルオロビニルエーテル、フッ化ビニル (VF)、フッ化ビニリデン (VF<sub>2</sub>)、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 - ジオキソラン (PMD)、パーフルオロ (アリルビニルエーテル) およびパーフルオロ (ブテニルビニルエーテル)、ならびに、これらの混合物からなる群から独立して選択される。好ましいパーフルオロアルキルエチレンモノマーはパーフルオロブチルエチレン (PFBE) である。好ましいフルオロビニルエーテルとしては、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE) およびパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) などのパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) モノマー (PAVE) が挙げられる。エチレンおよびプロピレンなどの非フッ素化オレフィンモノマーをフッ素化モノマーと共重合させることが可能である。

20

30

## 【 0 0 1 1 】

フルオロビニルエーテルはまた、フッ素化ポリマーへの官能基の導入に有用なものを含む。これらとしては、 $CF_2 = CF - (O - CF_2CFR_f)_a - O - CF_2CFR'_fSO_2F$  が挙げられ、式中、 $R_f$  および  $R'_f$  は、F、Cl または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $a = 0, 1$  または 2 である。この種のポリマーは、米国特許第 3, 282, 875 号明細書 ( $CF_2 = CF - O - CF_2CF(CF_3) - O - CF_2CF_2SO_2F$ 、パーフルオロ (3, 6 - ジオキサ - 4 - メチル - 7 - オクテンフッ化スルホニル))、および、米国特許第 4, 358, 545 号明細書および同 4, 940, 525 号明細書 ( $CF_2 = CF - O - CF_2CF_2SO_2F$ ) に開示されている。他の例は、米国特許第 4, 552, 631 号明細書に開示されている、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2CF_2CO_2CH_3$ 、パーフルオロ (4, 7 - ジオキサ - 5 - メチル - 8 - ノネンカルボン酸) のメチルエステルである。ニトリル、シアネート

40

50

、カルバメートおよびホスホン酸の官能基を有する同様のフルオロビニルエーテルが、米国特許第5,637,748号明細書；同6,300,445号明細書；および、同6,177,196号明細書に開示されている。

#### 【0012】

熱誘起変色の低減に有用な好ましいクラスのフッ素化ポリマーは、モノマー、末端基または側基構造が可能性のある例外であるが、ポリマーの鎖または主鎖を形成する炭素原子上の一価置換基のすべてがフッ素原子である過フッ素化ポリマーである。好ましくは、モノマー、末端基または側基構造は、過フッ素化ポリマーの総重量と比して、最大で2重量% C-H部分、より好ましくは最大で1重量% C-H部分を構成することとなる。好ましくは、存在する場合、過フッ素化ポリマーの水素含有量は、過フッ素化ポリマーの総重量に基づいて0.2重量%以下である。

10

#### 【0013】

本発明は、変性PTFEを含むポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のフッ素化ポリマーの熱誘起変色の低減に有用である。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、(a)顕著なモノマーが有意な量で伴うことなく単独で重合されたテトラフルオロエチレン、すなわちホモポリマー、および、(b)得られるポリマーの融点がPTFEの融点よりも実質的に低くなることのないほどに低濃度でモノマーを含むTFEのコポリマーである変性PTFEを指す。変性PTFEは、結晶性を低減させて焼成(融解)中におけるフィルム形成能を向上させる少量のモノマー変性剤を含有する。このようなモノマーの例としては、パーフルオロオレフィン、特に、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)(ここで、アルキル基は1~5個の炭素原子を含有する)が挙げられ、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)およびパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)が好ましく、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、パーフルオロブチルエチレン(PFBE)、または、ポリマー分子にかさ高い側基を導入する他のモノマーが好ましい。このようなモノマーの濃度は、PTFE中に存在するTFEおよびモノマーの総重量に基づいて、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満である。顕著な効果を実現するためには、最低で少なくとも約0.05重量%の量を用いることが好ましい。PTFE(および変性PTFE)は、典型的には、少なくとも約 $1 \times 10^6$  Pa·s、好ましくは少なくとも $1 \times 10^8$  Pa·sの溶融クリープ粘度を有し、このような高い溶融粘度では、ポリマーは溶融状態でも流動性を有さず、従って、溶融加工性ポリマーではない。溶融クリープ粘度の測定は、米国特許第7,763,680号明細書の第4欄に開示されている。PTFEの高い溶融粘度は、例えば少なくとも $10^6$ といったきわめて高い分子量(Mn)に起因する。PTFEはまた、最初の加熱時における少なくとも330 というその高い溶融温度によって特徴付けられることが可能である。そのきわめて高い溶融粘度に起因するPTFEの非溶融流動性のため、ASTM D1238に従い372で5kgの重りを用いてメルトフローレート(MFR)を計測した場合には不溶融流動性状態となり、すなわち、MFRは0である。PTFEの高分子量は、その標準比重(SSG)を計測することにより特徴付けられる。SSG計測法(ASTM D4894、米国特許第4,036,802号明細書にも記載されている)は、自立(格納されていない)するSSGサンプルを、SSGサンプルにおける寸法変化を伴わないその溶融温度より高い温度で焼結するステップを含む。SSGサンプルは焼結ステップ中に流動することはない。

20

30

40

#### 【0014】

本発明の方法はまた、通例PTFEミクロ粉末として公知であり、上記のPTFEとは区別される低分子量PTFEの熱誘起変色の低減に有用である。PTFEミクロ粉末の分子量はPTFEと比較して低く、すなわち、分子量(Mn)は一般に $10^4 \sim 10^5$ の範囲内である。PTFEミクロ粉末は分子量が低いことにより、結果として、非溶融流動性ではないPTFEとは対照的に、溶融状態において流動度を有する。PTFEミクロ粉末は溶融流動性を有し、これは、溶融ポリマーに対する、372で5kgの重りを用いるASTM D1238に従う計測による、少なくとも0.01g/10分、好ましくは少な

50

くとも 0.1 g / 10 分、より好ましくは少なくとも 5 g / 10 分、および、さらにより好ましくは少なくとも 10 g / 10 分のメルトフローレート (MFR) によって特徴付けられることが可能である。

#### 【0015】

本発明は、溶融二次加工可能でもある溶融加工性フッ素化ポリマーの熱誘起変色の低減に特に有用である。溶融加工性とは、フッ素化ポリマーが、溶融状態で加工可能であること、すなわち、押出し機および射出成形機などの従来の加工器具を用いて、溶融物からフィルム、繊維およびチューブなどの付形物品に二次加工されることが可能であることを意味する。溶融二次加工可能とは、得られる二次加工物品が、その意図される用途について有用である十分な強度および靱性を示すことを意味する。この十分な強度は、米国特許第 5,703,185 号明細書に開示されている計測で少なくとも 1000 サイクル、好ましくは少なくとも 2000 サイクルの MIT Flex Life を単独で示すフッ素化ポリマーによって特徴付けられ得る。これにより、フッ素化ポリマーの強度は脆性ではないことが示されている。

10

#### 【0016】

このような溶融加工性フッ素化ポリマーの例としては、ポリクロロトリフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニリデン (PVDF) などのホモポリマー、または、テトラフルオロエチレン (TFE) と、通常は、コポリマーの融点を実質的に PTFE よりも下げる (例えば、315 以下の溶融温度) のに十分な量でポリマー中に存在する少なくとも 1 種のフッ素化共重合性モノマー (コモノマー) とのコポリマーが挙げられる。

20

#### 【0017】

溶融加工性 TFE コポリマーにおいては、典型的には、溶融ポリマーに対する ASTM D-1238 に従う 5 kg の重りを用いる計測で 0.1 ~ 200 g / 10 分のメルトフローレート (MFR)、および、特定のコポリマーについて標準的である溶融温度を有するコポリマーがもたらされるよう、一定量のコモノマーがコポリマーに組み込まれている。MFR は、好ましくは 1 ~ 100 g / 10 分、最も好ましくは約 1 ~ 約 50 g / 10 分の範囲であろう。追加の溶融加工性フッ素化ポリマーは、エチレン (E) またはプロピレン (P) と、TFE または CTFE とのコポリマー、特に ETFE および ECTFE である。

#### 【0018】

本発明の実施における使用に好ましい溶融加工性コポリマーは、少なくとも 40 ~ 99 mol % のテトラフルオロエチレンユニットおよび 1 ~ 60 mol % の少なくとも 1 種の他のモノマーを含む。追加の溶融加工性コポリマーは、60 ~ 99 mol % の PTFE ユニットおよび 1 ~ 40 mol % の少なくとも 1 種の他のモノマーを含むものである。過フッ素化ポリマーを形成するために TFE を伴う好ましいコモノマーは、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) などの好ましくは 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 / または、直鎖または分岐鎖アルキル基が 1 ~ 5 個の炭素原子を含有するパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) といった過フッ素化モノマーである。好ましい PAVE モノマーはアルキル基が 1、2、3 または 4 個の炭素原子を含有するものであり、コポリマーは、数種の PAVE モノマーを用いて形成可能である。好ましい TFE コポリマーとしては、FEP (TFE / HFP コポリマー)、PFA (TFE / PAVE コポリマー)、TFE / HFP / PAVE が挙げられ、ここで、PAVE は、PEVE および / または PPVE、MFA (PAVE のアルキル基が少なくとも 2 個の炭素原子を有する TFE / PMVE / PAVE) および THV (TFE / HFP / VF<sub>2</sub>) である。

30

40

#### 【0019】

これらの溶融加工性フッ素化ポリマーはすべて、溶融加工性 TFE コポリマーについて上記に言及されている MFR によって特徴付けられることが可能であり、すなわち、PFA および FEP の MFR 測定用の可塑性計中の溶融ポリマーに対する 5 kg の重しを含む特定のポリマーに係る標準状態を用いる ASTM 1238 法によって特徴付けられること

50

が可能である。

【0020】

さらに有用なポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のフィルム形成性ポリマー、および、フッ化ビニリデンのコポリマー、ならびに、ポリフッ化ビニル（PVF）およびフッ化ビニルのコポリマーである。

【0021】

本発明はまた、フルオロカーボンエラストマー（フルオロエラストマー）の熱誘起変色を低減する場合に有用である。これらのエラストマーは、典型的には、25未満のガラス転移温度を有し、室温で結晶性をほとんどまたはまったく示さず、また、熔融温度をほとんどまたはまったく示さない。本発明の方法により形成されるフルオロエラストマーは、典型的には、フルオロエラストマーの総重量に基づいて、フッ化ビニリデン（VF<sub>2</sub>）またはテトラフルオロエチレン（TFE）であり得る第1のフッ素化モノマーの共重合された単位を25～75重量%含有するコポリマーである。フルオロエラストマー中の残りのユニットは、フッ素化モノマー、炭化水素系オレフィンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、第1のモノマーとは異なる1種以上の追加の共重合されたモノマーを含む。フルオロエラストマーはまた、任意選択により、1種以上の硬化部位モノマーのユニットを含み得る。存在する場合、共重合された硬化部位モノマーは、典型的には、フルオロカーボンエラストマーの総重量に基づいて、0.05～7重量%のレベルで存在する。好適な硬化部位モノマーの例としては：i）臭素-、ヨウ素-または塩素-含有フッ素化オレフィンまたはフッ素化ビニルエーテル；ii）ニトリル基-含有フッ素化オレフィンまたはフッ素化ビニルエーテル；iii）パーフルオロ（2-フェノキシプロピルビニルエーテル）；および、iv）非共役ジエンが挙げられる。

【0022】

好ましいTFE系フルオロエラストマーコポリマーとしては、TFE/PMVE、TFE/PMVE/E、TFE/PおよびTFE/P/VF<sub>2</sub>が挙げられる。好ましいVF<sub>2</sub>系フルオロカーボンエラストマーコポリマーとしては、VF<sub>2</sub>/HFP、VF<sub>2</sub>/HFP/TFEおよびVF<sub>2</sub>/PMVE/TFEが挙げられる。これらのエラストマーコポリマーはいずれも、硬化部位モノマーのユニットをさらに含んでもよい。

【0023】

炭化水素系界面活性剤

本発明の一実施形態において、フッ素化ポリマー樹脂の形成に用いられる水性フッ素化ポリマー分散媒体は、フッ素化ポリマー樹脂が単離および加熱される際に樹脂において熱誘起変色を引き起こす炭化水素系界面活性剤を含有する。炭化水素系界面活性剤は、疎水性フッ素化ポリマー粒子を水性媒体中に分散および安定化させる疎水性部分および親水性部分を有する化合物である。炭化水素系界面活性剤は、アニオン性界面活性剤であることが好ましい。アニオン性界面活性剤は、カルボキシレート、スルホネートまたは硫酸塩などの負荷電親水性部分と、疎水性部分としてアルキルなどの長鎖炭化水素部分とを有する。炭化水素系界面活性剤は、度々、界面活性剤の疎水性部分が粒子に向かい、界面活性剤の親水性部分が水相中にあるよう配向されるよう粒子をコーティングすることにより、ポリマー粒子を安定化させる役割を果たす。アニオン性界面活性剤によれば、荷電されており、ポリマー粒子間に電荷の反発力がもたらすことによって、この安定化が増強される。界面活性剤は、典型的には、界面活性剤を含有する水性媒体の表面張力を顕著に低減させる。

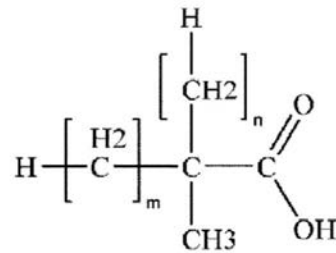
【0024】

アニオン性炭化水素系界面活性剤の一例は、Resolution Performance ProductsによってVersatic（登録商標）10として提供されている高分岐C10第3級カルボン酸である。

【0025】

## 【化 1】

Versatic® 10

ネオデカン酸( $n+m=7$ )

## 【0026】

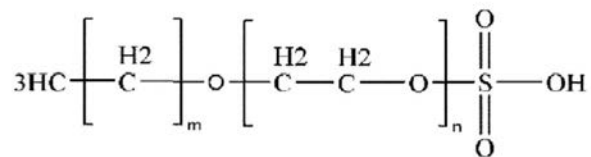
10

他の有用なアニオン性炭化水素系界面活性剤は、Avanel（登録商標）SシリーズとしてBASFにより提供されている直鎖アルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウムである。エチレンオキシド鎖が界面活性剤にノニオン性特徴をもたらし、スルホネート基が一定のアニオン性特徴をもたらす。

## 【0027】

## 【化 2】

Avanel®

S-70 ( $n=7, m=11-14$ )S-74 ( $n=3, m=8$ )

20

## 【0028】

炭化水素系界面活性剤の他の群は、式  $\text{R} - \text{L} - \text{M}$ （式中、Rは6～17個の炭素原子を含有する直鎖アルキル基であることが好ましく、Lは、 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_4^-$ および $-\text{COO}^-$ からなる群から選択され、ならびに、Mは、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ および $\text{NH}_4^+$ であることが好ましい一価カチオンである）により表されるアニオン性界面活性剤である。 $-\text{ArSO}_3^-$ は、アリアルスルホネートである。これらの界面活性剤のうち、式  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{L} - \text{M}$ （式中、nは6～17の整数であり、および、Lは、 $-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_4\text{M}$ または $-\text{COOM}$ から選択され、LおよびMは上記のとおり同一の意味を有する）により表されるものが好ましい。R-L-M界面活性剤（式中、R基は12～16個の炭素原子を有するアルキル基であり、および、式中、Lは硫酸塩である）およびこれらの混合物が特に好ましい。特に好ましいR-L-M界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム（SDS）である。商業用途のためには、SDS（時にラウリル硫酸ナトリウムまたはSLSとも称される）は、典型的には、ココナツ油またはパーム核油供給材料から得られ、主にドデシル硫酸ナトリウムを含有するが、R基が異なる他のR-L-M界面活性剤を微量で含有していてもよい。本明細書において用いられるところ、「SDS」とは、主にドセシル硫酸ナトリウム（sodium docetyl sulphate）であって、R基が異なる他のR-L-M界面活性剤を微量で含有するドデシル硫酸ナトリウムまたは界面活性剤混合物を意味する。

30

40

## 【0029】

本発明において有用なアニオン性炭化水素系界面活性剤の他の例は、Akzo Nobel Surface Chemistry LLCから入手可能であるスルホコハク酸塩界面活性剤Lankropol（登録商標）K8300である。この界面活性剤は以下であると報告されている：

ブタン二酸、スルホ-、4-（1-メチル-2-（（1-オキソ-9-オクタデセニル）アミノ）エチル）エステル、ジナトリウム塩；CAS No.：67815-88-7。

## 【0030】

本発明において有用である追加のスルホコハク酸塩炭化水素系界面活性剤は、ClariantからEmulsogen（登録商標）SB10として入手可能であるジイソデシ

50



ルスルホコハク酸塩、Na塩、および、Cesapinia ChemicalsからPolirrol（登録商標）TR/LNAとして入手可能であるジイソトリデシルスルホコハク酸塩、Na塩である。

#### 【0031】

他の好ましいクラスの炭化水素系界面活性剤はノニオン性界面活性剤である。ノニオン性界面活性剤は荷電基を含有しないが、典型的には長鎖炭化水素である疎水性部分を有する。ノニオン性界面活性剤の親水性部分は、典型的には、エチレンオキシドとの重合により誘導されるエチレンエーテル鎖などの水溶性官能基を含有する。安定化という文脈において、界面活性剤は、界面活性剤の疎水性部分が粒子に向かい、界面活性剤の親水性部分が水相中にあるよう配向されるよう粒子をコーティングすることにより、ポリマー粒子を安定化させる。

10

#### 【0032】

ノニオン性炭化水素系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、グリセロールエステル、これらの誘導体等が挙げられる。より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等であり；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの例は、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等であり；ポリオキシエチレンアルキルエステルの例は、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリエチレングリコールモノステアレート等であり；ソルビタンアルキルエステルの例は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等であり；ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルの例は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等であり；および、グリセロールエステルの例は、グリセロールモノミリステート、モノステアリン酸グリセロール、グリセロールモノオレート等である。また、これらの誘導体の例は、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニル・ホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等である。ポリオキシエチレンアルキルエーテルおよびポリオキシエチレンアルキルエステルが特に好ましい。このようなエーテルおよびエステルの例は、10～18のHLB値を有するものである。より具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO：5～20。EOはエチレンオキシドユニットを指す。）、ポリエチレングリコールモノステアレート（EO：10～55）およびポリエチレングリコールモノオレート（EO：6～10）が好ましい。

20

30

#### 【0033】

好適なノニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Dow Chemical Companyにより供給されるTriton（登録商標）Xシリーズなどのオクチルフェノールエトキシレートが挙げられる。

40

#### 【0034】

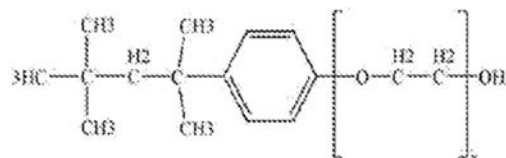
##### 【化3】

Triton®

X15 (n~1.5)

X45 (n~4.5)

X100 (n~10)



50

## 【 0 0 3 5 】

好ましいノニオン性炭化水素系界面活性剤は、Dow Chemical Companyにより供給されるTergitol（登録商標）15-Sシリーズなどの分岐アルコールエトキシレート、および、同じくDow Chemical Companyにより供給されるTergitol（登録商標）TMNシリーズなどの分岐第2級アルコールエトキシレートである。

## 【 0 0 3 6 】

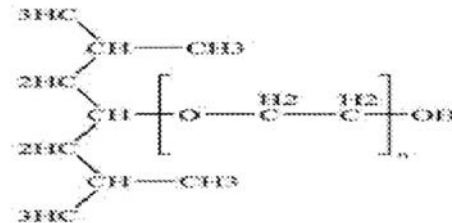
## 【 化 4 】

Tergitol®

TMN-6 (n~8)

TMN-10 (n~11)

TMN-100 (n~10)



10

## 【 0 0 3 7 】

Dow Chemical Companyにより供給されるTergitol（登録商標）Lシリーズ界面活性剤などのエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーもまた本発明におけるノニオン性界面活性剤として有用である。

20

## 【 0 0 3 8 】

好適なノニオン性炭化水素系界面活性剤のさらに他の有用な群は、

## 【 0 0 3 9 】

## 【 化 5 】

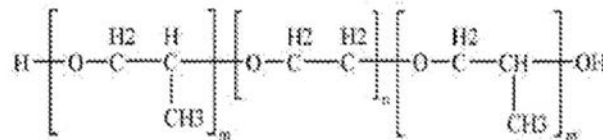
Pluronic® R

31R1 (m~26, n~8)

17R2 (m~14, n~9)

10R5 (m~8, n~22)

25R4 (m~22, n~23)



30

## 【 0 0 4 0 】

などのBASFからPluronic（登録商標）Rシリーズとして供給される二官能性ブロックコポリマーである。

## 【 0 0 4 1 】

好適なノニオン性炭化水素系界面活性剤の他の群は、BASF CorporationからIconol（登録商標）TDAシリーズとして供給されるトリデシルアルコールアルコキシレートである。

40

## 【 0 0 4 2 】

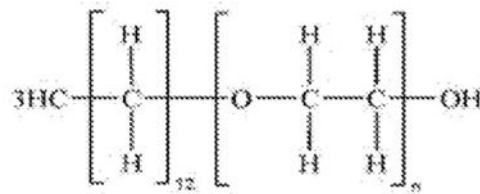
## 【化 6】

Iconol®

TDA-6 (n=6)

TDA-9 (n=9)

TDA-10 (n=10)



## 【 0 0 4 3 】

好ましい実施形態において、炭化水素系界面活性剤の炭素原子上のすべての一価置換基は水素である。炭化水素系界面活性剤は、フッ素または塩素などのハロゲン置換基を基本的に含んでいないことが好ましい。従って、周期律表からの元素として、界面活性剤の炭素原子上の一価置換基は、少なくとも75%、好ましくは少なくとも85%、および、より好ましくは少なくとも95%が水素である。最も好ましくは、周期律表の元素として、炭素原子上の一価置換基の100%が水素である。しかしながら、一実施形態においては、多数の炭素原子がハロゲン原子を微量で含有していることが可能である。

10

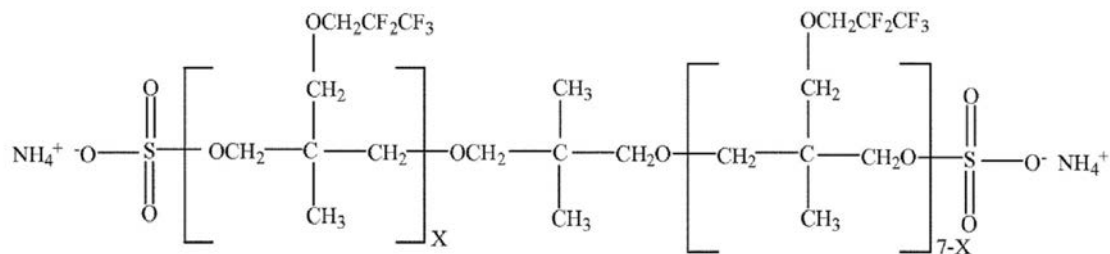
## 【 0 0 4 4 】

炭素原子上の一価置換基のうちごく少数のみが水素ではなくフッ素である、本発明において有用な炭化水素含有界面活性剤の例は、以下に記載の、Omnova Solutions, Inc. から入手可能である PolyFox (登録商標) 界面活性剤である。

20

## 【 0 0 4 5 】

## 【化 7】



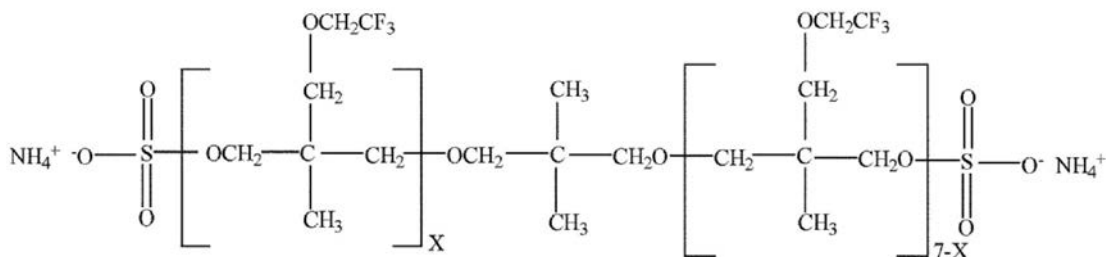
PolyFox™ PF-156A

30

MW約1900, X=1~7

## 【 0 0 4 6 】

## 【化 8】



PolyFox™ PF-136A

40

MW約1600, X=1~7

50

## 【0047】

## 重合方法

本発明の実施に関して、フッ素化ポリマー樹脂は、フルオロモノマーを重合することにより生成される。重合は、水性フッ素化ポリマー分散体を生成する加圧重合反応器中において好適に実施され得る。バッチまたは連続の方法が用いられ得るが、商業的生産にはバッチ方法がより一般的である。反応器は、水性媒体用攪拌機と、制御された温度熱交換媒体が循環されることにより反応温度が簡便に制御され得るよう、反応器を囲うジャケットとを備えていることが好ましい。水性媒体は脱イオンおよび脱気水であることが好ましい。反応器の温度、それ故水性媒体の温度は約25～約120であることが好ましいであろう。

10

## 【0048】

重合を実施するために、反応器は、典型的には、フルオロモノマーで加圧されて、反応器の内部圧力が、一般に、約30～約1000psig(0.3～7.0MPa)の範囲内である操作圧力に高められる。次いで、ラジカル重合開始剤の水溶液が、重合反応のキックオフをもたらす、すなわち重合反応を生起させるのに十分な量で反応器中に圧送されることが可能である。利用される重合開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤であることが好ましい。TFEのPTFEへの重合に関しては、好ましい開始剤は、微量の過硫酸アンモニウムなどの無機過硫酸塩などの高度に活性な開始剤を伴って、例えば少なくとも約200ppmとキックオフをもたらすために多くの量が必要とされるジコハク酸パーオキシド(DSP)などの有機過酸である。FEPおよびPFAなどのTFEコポリマーについては、過硫酸アンモニウムなどの無機過硫酸塩が一般に用いられる。キックオフを生じさせるために添加される開始剤は、重合反応の進行に伴って反応器に追加の開始剤溶液を圧送することによって補助されることが可能である。

20

## 【0049】

変性PTFEおよびTFEコポリマーの生成に関して、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などの比較的不活性のフルオロモノマーは、より活性なTFEフルオロモノマーによって加圧される前に、反応器中に既に存在していることが可能である。キックオフの後、典型的には、TFEは、反応器の内部圧力を操作圧力で維持するために反応器に供給される。所望の場合には、HFPまたはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)などの追加のコモノマーが、反応器に圧送されることが可能である。水性媒体は、典型的には、所望の重合反応速度が達成され、また、存在する場合には、コモノマーの均一な組込みが達成されるよう攪拌される。分子量の制御が所望される場合には、連鎖移動剤が反応器に導入可能である。

30

## 【0050】

本発明の一実施形態において、水性フッ素化ポリマー分散体は、炭化水素系界面活性剤の存在下に重合される。炭化水素系界面活性剤は、水性フッ素化ポリマー分散体は炭化水素系界面活性剤の存在下で重合されるため、すなわち、炭化水素系界面活性剤は重合中に安定化界面活性剤として用いられるため、フッ素化ポリマー分散体中に存在していることが好ましい。所望の場合には、フルオロアルカンカルボン酸もしくは塩、または、フルオロエーテルカルボン酸もしくは塩などのフッ素系界面活性剤が、安定化界面活性剤として炭化水素系界面活性剤と一緒に利用され得、従って、生成される水性フッ素化ポリマー分散体中に存在していてもよい。本発明の実施に関して好ましくは、フッ素化ポリマー分散体は、フッ素系界面活性剤などのハロゲン含有界面活性剤を含有していないことが好ましく、すなわち、約300ppm未満、より好ましくは約100ppm未満、および、最も好ましくは50ppm未満のハロゲン含有界面活性剤を含有していることが好ましい。

40

## 【0051】

炭化水素系界面活性剤を安定化界面活性剤として利用する重合方法において、安定化界面活性剤の添加は、キックオフが生じた後まで遅らされることが好ましい。遅らされる程度は、用いられる界面活性剤および重合されるフルオロモノマーに応じることとなる。加えて、炭化水素系界面活性剤は、重合が進行するに伴って反応器に供給、すなわち、計量

50

されることが好ましい。生成される水性フッ素化ポリマー分散体中に存在する炭化水素系界面活性剤の量は、フッ素化ポリマー固形分に基づいて、好ましくは10ppm～約50,000ppm、より好ましくは約50ppm～約10,000ppm、最も好ましくは約100ppm～約5000ppmである。

【0052】

所望の場合には、炭化水素系界面活性剤は、重合反応器への添加の前後もしくはその最中に不活化されることが可能である。不活化とは、炭化水素含有界面活性剤のテロゲン性挙動を低減させることを意味する。不活化は、前記炭化水素含有界面活性剤と過酸化水素または重合開始剤といった酸化剤とを反応させることによって実施され得る。好ましくは、炭化水素含有界面活性剤の不活化は、不活化補助剤、好ましくは金属イオンの形態の金属、最も好ましくは、第一鉄イオンまたは第一銅イオンの存在下で実施される。

10

【0053】

所望の量の分散フッ素化ポリマーまたは固形分含有量が達成された重合の完了後（典型的には、バッチ方法で数時間）、供給が停止され、反応器がベントされ、反応器中のフッ素化ポリマー粒子の粗分散体が冷却または保持容器に移される。

【0054】

重合生成された水性フッ素化ポリマー分散体の固形分含有量は、約10重量%～約65重量%以下であるが、典型的には、約20重量%～45重量%の範囲であることが可能である。水性フッ素化ポリマー分散体中のフッ素化ポリマー粒子の粒径( $D_v(50)$ )は、10nm～400nm範囲であることが可能であり、好ましくは $D_v(50)$ は約100～約400nmである。

20

【0055】

フッ素化ポリマーの単離は、水性フッ素化ポリマー分散体からの湿潤フッ素化ポリマー樹脂の分離を含む。水性フッ素化ポリマー分散体からの湿潤フッ素化ポリマー樹脂の分離は、特にこれらに限定されないがゲル化、凝析、凍結および解凍、ならびに、溶剤補助ペレット化(SAP)を含む多様な技術によって達成可能である。湿潤フッ素化ポリマー樹脂の分離が凝析によって実施される場合、重合されたままの分散体が、先ず、重合された濃度から希釈され得る。次いで、撹拌を利用することにより十分なせん断ひずみが好適に分散体を与えられて凝析が引き起こされ、これにより、不分散フッ素化ポリマーが生成される。所望の場合には、炭酸アンモニウムなどの塩が、凝析を補助するために分散体に加えられることが可能である。ろ過を用いて水性媒体の少なくとも一部を湿潤フッ素化ポリマー樹脂から除去することが可能である。分離は、フッ素化ポリマーの顆粒化粒子をもたらす米国特許第4,675,380号明細書に記載の溶剤補助ペレット化によって行われることが可能である。

30

【0056】

フッ素化ポリマーの単離ステップは、典型的には、フッ素化ポリマー樹脂中に保持されている水性媒体を除去するための乾燥ステップを含む。湿潤フッ素化ポリマー樹脂が分散体から分離された後、湿潤形態のフッ素化ポリマー樹脂は、水性媒体を、例えば60重量%以下といった顕著な量で含んでいることが可能である。乾燥ステップにより、基本的にすべての水性媒体が除去されて乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂がもたらされる。所望の場合には、湿潤フッ素化ポリマー樹脂はすすがれ、また、プレスにかけられて、水性媒体含有量を低減させ、乾燥ステップにおいて必要とされるエネルギーおよび時間が削減されてもよい。

40

【0057】

溶融加工性フッ素化ポリマーに関し、湿潤フッ素化ポリマー樹脂は乾燥され、溶融加工作業において直接用いられるか、または、その後の溶融加工作業における使用のためにチップもしくはペレットなどの簡便な形態に加工される。一定のグレードのPTFE分散体が微粉末の生成のために形成される。この用途のために、分散体が凝析され、水性媒体が除去され、PTFEが乾燥されて微粉末が生成される。微粉末に関しては、最終的な使用における加工のためのPTFEの特性に悪影響を及ぼさない条件が、単離中において好適

50

に利用される。攪拌中の分散体におけるせん断ひずみは適切に制御され、P T F E の焼結温度よりもかなり低い200 未満の温度が、乾燥ステップに利用される。

#### 【0058】

熱誘起変色の低減

本発明に従って熱誘起変色を低減させるために、湿潤もしくは乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂が酸化剤に曝露される。好ましくは、本発明の方法は、C I E L A B カラースケールにおける $L^*$ の変化%による計測で、熱誘起変色を少なくとも約10%低減させる。以下の試験法において詳述されているとおり、フッ素化ポリマー樹脂サンプルの $L^*$ の変化%は、International Commission on Illumination (C I E) によって規定されているC I E L A B カラースケールを用いて判定される。より好ましくは、本方法は、 $L^*$ の変化%による計測で、少なくとも約20%、さらにより好ましくは少なくとも約30%、および、最も好ましくは少なくとも約50%熱誘起変色を低減させる。

10

#### 【0059】

本発明のある好ましい形態において、酸化剤は酸素源である。本明細書において用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素の化学的供給源のいずれかを意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。本発明に従って利用される酸素源は、空気、酸素リッチガス、およびオゾン含有ガスからなる群から選択されることが好ましい。「富酸素ガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約21%超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約22%の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約10ppmのオゾンである。

20

#### 【0060】

他の好ましい酸化剤はフッ素である。

#### 【0061】

フッ素化ポリマー樹脂の酸化剤に対する曝露は、多様な技術によって達成可能である。好ましい一実施形態は、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させるステップを含む。フッ素に対する曝露は多様なフッ素ラジカル生成化合物を伴って実施され得るが、フッ素化ポリマー樹脂の曝露は、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素ガスと接触させることにより実施されることが好ましい。フッ素との反応はきわめて発熱性であるため、フッ素を窒素などの不活性ガスで希釈することが好ましい。フッ素/不活性ガス混合物中のフッ素のレベルは1~100体積%であり得るが、純粋なフッ素を伴う作業は危険性が高いために約5~約25体積%であることが好ましい。熱誘起変色が激しいフッ素化ポリマー樹脂については、フッ素化ポリマーの過熱、および、これに付随する火災の危険性を予防するために、フッ素/不活性ガス混合物は十分に希釈されるべきである。

30

#### 【0062】

フッ素に対する曝露の最中にフッ素化ポリマー樹脂を加熱することにより反応速度が高められる。熱誘起変色を低減させるフッ素の反応はきわめて発熱性であるため、所望される加熱のいくらかまたはすべてがフッ素を伴う反応により提供されてもよい。この前処理は、フッ素化ポリマー樹脂の融点を超える温度に加熱されるか、または、フッ素化ポリマー樹脂の融点より低い温度で加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施可能である。

40

#### 【0063】

融点より低い温度で実施される方法に関して、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させるステップは、約20~約250の温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施されることが好ましい。一実施形態において、利用される温度は約150~約250である。他の一実施形態において、温度は約20~約100である。溶融加工性ではないP T F E フッ素化ポリマー樹脂(変性P T F E 樹脂を含む)、すなわち、P T F E 微粉末に関して、樹脂の焼結および融解を予防するために、P T F E 樹脂の融点より低い温

50

度で方法を実施することが好ましい。好ましくは、P T F E 微粉末樹脂は、P T F E 樹脂の最終的な使用特徴に対する悪影響を予防するために約 2 0 0 未満の温度で加熱される。好ましい一実施形態において、温度は約 2 0 ~ 約 1 0 0 である。

#### 【 0 0 6 4 】

溶融加工性であるフッ素化ポリマーに関して、方法は、フッ素化ポリマー樹脂の融点より低い温度またはそれより高い温度に加熱されたフッ素化ポリマーで実施可能である。好ましくは、溶融加工性樹脂に係る方法は、その融点より高い温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施される。好ましくは、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させるステップは、その溶融温度を超える温度 ~ 約 4 0 0 以下に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施される。

#### 【 0 0 6 5 】

融点より低い温度に加熱したフッ素化ポリマー樹脂を伴う加工に関して、フッ素化ポリマー樹脂は、粉末、フレーク、ペレットまたはビーズなどの望ましい反応速度がもたらされる粒状形態に加工されることが好ましい。融点より低い温度での加工に好適な装置は、フッ素化ポリマー樹脂を含有して、樹脂をフッ素に均一に曝露するためにフッ素化ポリマー樹脂を攪拌、混転または流動化させながらフッ素もしくはフッ素 / 不活性ガス混合物に曝露させるタンクまたは容器である。例えば、ダブルコンプレッダーがこの目的に用いられることが可能である。例えば、M o r g a n ら、米国特許第 4 , 6 2 6 , 5 8 7 号明細書および I m b a l z a n o ら、米国特許第 4 , 7 4 3 , 6 5 8 号明細書に開示されているものといった溶融加工性フッ素化ポリマーにおける不安定な末端基の除去に有用な器具および方法を用いて、その融点より低い温度でフッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させることが可能である。普通、不安定な末端基を除去するために典型的に必要なとされるよりも多くのフッ素が熱誘起変色を所望されるレベルに低減させるために必要とされ、例えば、不安定な末端基を除去するために必要とされる量の少なくとも 2 倍といった量が必要とされる可能性がある。必要とされるフッ素の量は変色レベルに応じることとなるが、通常は化学量論的過剰量のフッ素を利用することが望ましい。

#### 【 0 0 6 6 】

融点より高い温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂を加工するために、フッ素への曝露は多様な方法によって達成可能であるが、この前処理の実施に対しては反応性押出し成形が好ましい方法である。反応性押出し成形において、フッ素に対する曝露は、溶融ポリマーが溶融押出し機において加工される間に行われる。溶融押出し成形によってフッ素化ポリマーフレークがチップまたはペレットに加工される時が、この前処理のプロセスを実施する製造方法における簡便な時点である。単軸スクリーまたは多軸スクリー押出し機のような種々のタイプの押出し機が使用可能である。押出し機の組み合わせもまた好適に用いられる。好ましくは、押出し機は、ガスと溶融フッ素化ポリマー樹脂との間の物質移動を向上させる混合部材を備える。この前処理の実施について、押出し機には、フッ素化ポリマーと接触させるためにフッ素またはフッ素 / 不活性ガス混合物を供給するポートが好適に設けられている。揮発物を除去するための吸引ポートも設けられていることが好ましい。例えば、C h a p m a n ら、米国特許第 6 , 8 3 8 , 5 4 5 号明細書、実施例 2 に開示されているものといった、溶融加工性フッ素化ポリマーの安定化に有用な器具および方法を用いて、その融点を超える温度でフッ素化ポリマーをフッ素に曝露させることが可能である。融点より低い温度で実施される方法と同様に、不安定な末端基を除去するために典型的に必要なとされるよりも多くのフッ素が熱誘起変色を所望されるレベルに低減させるために一般的に必要なとされ、例えば、不安定な末端基を除去するために必要とされる量の少なくとも 2 倍といった量が必要とされる可能性がある。必要とされるフッ素の量は変色レベルに応じることとなるが、通常は化学量論的過剰量のフッ素を利用することが望ましい。フッ素に対する曝露のために 1 つの押出し機で得られるものよりも長い滞留時間が所望される場合には、H i r a g a ら、米国特許第 6 , 6 6 4 , 3 3 7 号明細書に開示されている表面更新型混練機などの混練機を用いて、本実施形態の方法を実施することが可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 7 】

他の好ましい実施形態は、フッ素化ポリマーを約 1 6 0 ～ 約 4 0 0 の温度に加熱するステップ、および、加熱されたフッ素化ポリマー樹脂を酸素源に曝露するステップを含む。本実施形態において、フッ素化ポリマーを加熱するステップは、オープンなどにおいて対流加熱により実施される。好ましくは、オープンにおいて利用される伝熱ガスは、以下に考察されるとおり、酸素源であるか、または、酸素源を含む。所望の場合には、伝熱ガスは、伝熱を向上するために循環されてもよく、また、伝熱ガスは湿度を高めるために水蒸気を含んでいてもよい。

## 【 0 0 6 8 】

この実施形態は、溶融加工性であるフッ素化ポリマー樹脂に有利に利用される。この方法は、フッ素化ポリマー樹脂の融点より低いまたは高い温度に加熱された溶融加工性フッ素化ポリマー樹脂で実施されることが可能である。好ましくは、溶融加工性樹脂に係る方法は、その融点より高い温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施される。

## 【 0 0 6 9 】

この実施形態はまた、溶融加工性ではない P T F E フッ素化ポリマー樹脂（変性 P T F E 樹脂を含む）に有利に利用される。P T F E 樹脂は、その融点より低い温度で処理することが好ましい。最も好ましくは、P T F E 樹脂は 2 0 0 未満の温度に加熱される。

## 【 0 0 7 0 】

フッ素化ポリマーは、本実施形態に係る処理のために種々の物理的形態であることが可能である。フッ素化ポリマー樹脂の融点より低い温度での処理に関して、フッ素化ポリマーの物理的形態は、所望される熱誘起変色の低減を達成するために必要な時間に大きい影響を有することとなる。融点より低い温度での処理に関して好ましくは、フッ素化ポリマー樹脂は、チップまたはペレットへの溶融加工前にフッ素化ポリマーの単離で回収されるフレークとも呼ばれる粉末を利用することなどにより、微細形態で処理されて酸素源への曝露が促進される。融点を超える温度での処理に関して、加熱に際してフッ素化ポリマー樹脂は溶融して融解することとなるため、フッ素化ポリマー樹脂の物理的形態は、通常はあまり重要ではない。融点を超える温度での処理にチップまたはペレットを用いることも可能であるが、チップまたはペレットへの溶融加工前にフッ素化ポリマーの単離で回収される粉末が好適に用いられる。フッ素化ポリマー樹脂は湿潤状態もしくは乾燥形態であることが可能である。湿潤フッ素化ポリマー樹脂が用いられる場合、加熱されるに伴って湿潤フッ素化ポリマー樹脂が結果的に乾燥される。

## 【 0 0 7 1 】

本実施形態について、フッ素化ポリマー樹脂は、商品名 M o n e l （登録商標）で販売されているものなどのアルミニウム、ステンレス鋼または高ニッケル合金などの好適な材料製の開放容器中に含まれることが可能である。好ましくは、酸素源からの酸素のフッ素化ポリマー樹脂への曝露および物質移動が促進される深さが浅いパンまたはトレイが利用される。

## 【 0 0 7 2 】

実施形態は、フッ素化ポリマー樹脂が静的条件下または動的条件下であるよう実施されることが可能である。この方法は、フッ素化ポリマーが融点より高い温度で処理される場合には静的条件下のフッ素化ポリマー樹脂で実施されることが好ましく、また、融点より低い温度で処理される場合には動的条件下のフッ素化ポリマー樹脂で実施されることが好ましい。「静的条件」とは、上記のとおり対流加熱に係る伝熱ガスは循環されていてもよいが、フッ素化ポリマーは攪拌または振盪などによりかき混ぜられていないことを意味する。静的条件下では、樹脂のいくらかの沈降が生じ得、または、融点より高い温度で実施される場合には、容器内における溶融した樹脂のいくらかの流れが生じ得る。「動的条件」とは、攪拌もしくは振盪などによりフッ素化ポリマー樹脂を動かしながら、または、フッ素化ポリマー樹脂に追加的な動きが生じ得るよう、伝熱ガスを積極的にフッ素化ポリマー樹脂に通気させながら、方法が実施されることを意味する。伝熱および物質移動は、例えば、流動床反応器により、または、そうでなければポリマー床中にガスを流すことにより



達成可能である動的条件を用いることにより促進可能である。

【 0 0 7 3 】

本実施形態について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素の化学的供給源のいずれかを意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。酸素源は、伝熱ガスであるか、または、伝熱ガスの成分であることが好ましい。好ましくは、酸素源は、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスである。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 2 1 % 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 2 2 % の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 1 0 p p m のオゾンである。例えば、酸素源が空気である場合、空気炉を用いて方法を実施することが可能である。酸素またはオゾンを、空気炉に供給することで、それぞれ、酸素リッチガス、すなわち酸素富化空気、または、オゾン含有ガス、すなわちオゾン富化空気を提供することが可能である。

10

【 0 0 7 4 】

本実施形態を実施するために必要な時間は、利用される温度、利用される酸素源、伝熱ガスの循環速度、および、フッ素化ポリマー樹脂の物理的形態を含む要因によって様々であろう。普通、フッ素化ポリマーの融点より低い温度で実施される方法に係る処理時間は、融点より高い温度で実施される方法に係る時間よりも顕著に長い。例えば、酸素源として空気を用いて融点より低い温度で処理されるフッ素化ポリマー樹脂は、所望される色の低減を達成するために約 1 ~ 2 5 日間の処理を必要とし得る。酸素源として空気を用いて融点より高い温度で実施される方法に係る時間は、一般に、約 1 5 分間 ~ 約 1 0 時間で様々であり得る。

20

【 0 0 7 5 】

樹脂を融点より高い温度で処理した場合、典型的には、その後の加工のために溶融押出し機に供給するために好適な大きさの欠片に細断され得るフッ素化ポリマー樹脂の固体のスラブが形成される。

【 0 0 7 6 】

他の好ましい実施形態は、フッ素化ポリマー樹脂を溶融押出しして溶融フッ素化ポリマー樹脂を生成するステップ、および、溶融押出し中に溶融フッ素化ポリマー樹脂を酸素源に曝露するステップを含む。本実施形態について用いられるところ、「溶融押出しステップ」とは、フッ素化ポリマー樹脂を溶融し、溶融フッ素化ポリマー樹脂をフッ素化ポリマー樹脂の混合に供することを意味する。好ましくは、溶融押出しステップは、溶融フッ素化ポリマー樹脂に対する効果的な酸素源の曝露をもたらすのに十分なせん断ひずみをもたらす。本実施形態に係る溶融押出し成形を実施するために、種々の器具を用いることが可能である。好ましくは、溶融フッ素化ポリマー樹脂は溶融押出し機で加工される。度々、単離後のフッ素化ポリマーフレークが溶融押出し成形によってチップまたはペレットに加工され、これが、本実施形態の方法を実施する製造方法における簡便な時点である。単軸スクリーまたは多軸スクリー押出し機のような種々のタイプの押出し機が使用可能である。押出し機の組み合わせもまた好適に用いられる。好ましくは、溶融押出し機には、溶融フッ素化ポリマー樹脂に高せん断を付与する混練ブロックセクションまたは混合部材を含むことなどによる高せん断セクションが設けられている。1つの押出し機で得ることが可能であるものよりも長い滞留時間が所望される場合には、H i r a g a ら、米国特許第 6 , 6 6 4 , 3 3 7 号明細書に開示されている表面更新型混練機などの混練機を用いて、本実施形態を実施することが可能である。

30

40

【 0 0 7 7 】

本実施形態の方法の実施に関して、押出し機または混練機には、フッ素化ポリマーとの曝露のために酸素源を射出するポートが好適に設けられている。揮発物を除去するための吸引ポートも設けられていることが好ましい。例えば、C h a p m a n ら、米国特許第 6

50

、 8 3 8 , 5 4 5 号明細書に開示されているものといった、溶融加工性フッ素化ポリマーの安定化に有用な器具および方法を、この実施形態の方法を実施するために用いることが可能である。

#### 【 0 0 7 8 】

本実施形態について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素の化学的供給源のいずれかを意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。好ましくは、酸素源は、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスである。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 2 1 % 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 2 2 % の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 1 0 p p m のオゾンである。

10

#### 【 0 0 7 9 】

本実施形態の実施において、酸素源は、溶融押出し器具における適切なポートに射出可能であり、これにより、溶融フッ素化ポリマー樹脂が酸素源に曝露される。溶融ポリマーが酸素源に曝露される箇所は、反応ゾーンと称され得る。本実施形態の実施のための、混練ブロックまたは混合部材が設けられた少なくとも 1 つの高せん断セクションを有する好ましい溶融押出し機においては、溶融フッ素化ポリマー樹脂が高せん断セクションにおいて酸素源に曝露され、すなわち、反応ゾーンは高せん断セクションにある。好ましくは、本実施形態の方法は複数のステージで実施され、すなわち、押出し機は、溶融フッ素化ポリマーを酸素源に曝露させるための 2 つ以上の反応ゾーンを有する。必要とされる酸素源の量は、フッ素化ポリマー樹脂によって示される熱誘起変色の程度により様々であろう。通常は、化学量論的過剰量の酸素源を利用することが望ましい。

20

#### 【 0 0 8 0 】

他の好ましい実施形態は、乾燥ステップの最中に湿潤フッ素化ポリマー樹脂を酸素源に曝露させるステップを含む。本実施形態において用いられる湿潤フッ素化ポリマー樹脂は、分散体から分離されたままの不分散フッ素化ポリマーであることが好ましい。フッ素化ポリマー樹脂の乾燥ステップにおいて用いられる公知の種々の器具のいずれも、本実施形態に用いられることが可能である。このような器具においては、加熱された乾燥ガス（典型的には空気）が、フッ素化ポリマー樹脂を加熱し、ならびに、乾燥ステップの最中にフッ素化ポリマー樹脂から除去された水蒸気および化学物質を搬出する伝熱媒体として用いられる。好ましくは、本実施形態によれば、利用される乾燥ガスは、以下に考察されたとおり、酸素源であるか、または、酸素源を含む。

30

#### 【 0 0 8 1 】

本実施形態の方法は、フッ素化ポリマー樹脂が静的条件下または動的条件下で乾燥されるよう実施されることが可能である。「静的条件」とは、オープンにおけるトレイ乾燥などの器具中での乾燥ステップで対流による乾燥ガスが循環することはあるが、乾燥ステップの最中に、フッ素化ポリマーが攪拌または振盪などによりかき混ぜられていないことを意味する。「動的条件」とは、攪拌もしくは振盪などによりフッ素化ポリマー樹脂を動かしながら、または、フッ素化ポリマー樹脂に追加的な動きが生じ得るよう、乾燥ガスを積極的にフッ素化ポリマー樹脂に通気させながら、方法が実施されることを意味する。伝熱および物質移動は、例えば、ポリマー床中に乾燥ガスを流すといった動的条件を用いることにより促進可能である。好ましくは、本実施形態の方法は、動的条件下で実施される。動的条件下での乾燥ステップについて好ましい器具および方法条件は、湿潤フッ素化ポリマー樹脂が布上のシャローベッドとして堆積され、ベッドに好ましくは上方から下方に向かって加熱された空気を通すことにより乾燥される、E g r e s , J r . ら、米国特許第 5 , 3 9 1 , 7 0 9 号明細書によって開示されている。

40

#### 【 0 0 8 2 】

本実施形態について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素の化学的供給

50

源のいずれかを意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。好ましくは、酸素源は、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスである。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約21%超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約22%の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約10ppmのオゾンである。

#### 【0083】

本実施形態の実施に係る好ましい酸素源の1つは、オゾン含有ガス、好ましくはオゾン富化空気である。乾燥ガスとしてのオゾン富化空気は、用いられる乾燥装置に乾燥空気が供給されるに伴って乾燥空気にオゾンを供給するオゾン発生器を利用することにより提供されることが可能である。他の好ましい酸素源は酸素リッチガス、好ましくは酸素富化空気である。乾燥ガスとしての酸素富化空気は、用いられる乾燥装置に乾燥空気が供給されるに伴って乾燥空気に酸素を供給することにより提供されることが可能である。酸素富化空気はまた、半透性高分子膜分離システムにより提供されることが可能である。

10

#### 【0084】

乾燥ステップ中における乾燥ガスの温度は、約100～約300の範囲内であることが可能である。乾燥ガスの温度を高くすることで、乾燥時間が短縮され、熱誘起変色の低減が促進される。しかしながら、乾燥ガスの温度によって、フッ素化ポリマー樹脂の温度が、フッ素化ポリマーの融解をもたらすこととなるその融点に達するか、または、それ以上となるべきではない。溶融加工性フッ素化ポリマーについて、好ましい乾燥ガス温度は、フッ素化ポリマーの融点よりも160～約10低い。PTFE樹脂の最終的な使用特性は、その融点よりかなり低い温度によっても悪影響を受ける可能性がある。好ましくは、PTFE樹脂は、約100～約200、より好ましくは、約150～約180の温度の乾燥ガスを用いて乾燥される。

20

#### 【0085】

本実施形態の方法を実施するために必要な時間は、乾燥される湿潤フッ素化ポリマー樹脂の厚さ、利用される温度、利用される酸素源、および、乾燥ガスの循環流量を含む要因によって様々であろう。酸素源としてオゾン含有ガスが用いられる場合、熱誘起変色の低減は、好ましくは約15分間～10時間の範囲内の通常の乾燥時間中に達成可能である。所望の場合には、実施形態は、熱誘起変色を低減する目的のために、フッ素化ポリマー樹脂が乾燥した後も継続することが可能である。

30

#### 【0086】

本発明の実施においては、所望の場合には一つ以上の実施形態が利用されて、所望の場合にはフッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色が低減されることが可能であり、このような実施形態は、湿潤もしくは乾燥フッ素化ポリマー樹脂またはその両方で実施される。

#### 【0087】

本発明によれば、湿潤もしくは乾燥形態の水性フッ素化ポリマー分散体および/またはフッ素化ポリマー樹脂は、好ましくは、湿潤もしくは乾燥形態の水性フッ素化ポリマー分散体および/またはフッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させることにより前処理される。本明細書において用いられるところ、「および/または」という用語は、2つ以上の事項の列挙において用いられる場合、列挙されている事項のいずれかの1つが単独で採用可能であるか、または、列挙されている事項の2つ以上のいずれかの組み合わせが採用可能であることを意味する。それ故、本発明に関して、水性フッ素化ポリマー分散体、フッ素化ポリマー樹脂の一方または水性フッ素化ポリマー分散体およびフッ素化ポリマー樹脂の両方が前処理可能である。

40

#### 【0088】

前処理を利用する本発明の実施において、前処理は、その後のフッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップを伴わずに単独で利用される場合には、 $L^*$ の変化%による

50

計測で熱誘起変色の低減がもたらされるものであってもなくてもよい。しかも、その後のフッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップが伴わない前処理単独では、フッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色が増大し得る、すなわち、変色が悪化することが可能である。しかしながら、前処理と本発明に係るフッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップとの組み合わせの相加的効果は、フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップのみによってもたらされた熱誘起変色の低減に対して向上をもたらすことが可能である。前処理ステップと、フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップとの組み合わせによってもたらされるCIELABカラースケールにおける $L^*$ の変化%により計測される熱誘起変色の低減は、フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に同一条件下で曝露させることのみによってもたらされるCIELABカラースケールにおける $L^*$ の変化%よりも好ましくは少なくとも約10%大きく、より好ましくは少なくとも約20%大きく、さらにより好ましくは少なくとも約30%大きく、最も好ましくは少なくとも約50%大きい。

10

#### 【0089】

水性フッ素化ポリマー分散体の前処理は多様な技術によって達成可能である。好ましい前処理の1種は、酸素源の存在下で水性フッ素化ポリマー分散体を紫外光に露光させるステップを含む。用いられる器具に応じ、希釈分散体に対しては、紫外光の露光による変色の低減がより効果的であることが可能であるために、この前処理を実施するために、水性フッ素化ポリマー分散体は、先ず、重合された水性フッ素化ポリマー分散体の濃度未満の濃度に水で希釈されることが好ましい。好ましい濃度は、約2重量パーセント～約30重量パーセント、より好ましくは約2重量パーセント～約20重量パーセントである。

20

#### 【0090】

紫外光は、波長範囲または約10nm～約400nmを有し、また、UVA(315nm～400nm)、UVB(280nm～315nm)およびUVC(100nm～280nm)を含むバンドを有すると記載されている。好ましくは、利用される紫外光は、UVCバンド中の波長を有する。

#### 【0091】

種々のタイプの紫外ランプのいずれも、紫外光源として使用可能である。例えば、池における藻類および細菌の増殖を防除する目的のために販売されている水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットが市販されており、この前処理の実施のために使用され得る。これらのユニットとしては、水循環用の筐体中の低圧水銀UVCランプが挙げられる。このランプは、紫外光を露光するために筐体中を水が循環可能であるよう石英管によって保護されている。この種の水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットは、例えば、Pondmasterのブランド名でIslandia NYのDanner Manufacturing, Inc.によって販売されている。連続処理の方法のために、分散体をこの種のユニット中で循環させて、紫外光を分散体に露光させることが可能である。単一パスまたはマルチパス処理を利用することが可能である。

30

#### 【0092】

分散体はまた、酸素源の存在下での紫外光に対する露光に好適な容器中においてバッチ操作で処理可能である。この前処理においては、好適に保護された紫外ランプが分散体中に浸漬されることが望ましい。例えば、フッ素化ポリマー樹脂を生成するための水性フッ素化ポリマー分散体の凝析に通常用いられる容器を、紫外ランプをこの容器中に保持された分散体の中に浸漬することにより、この前処理のプロセスの実施に用いることが可能である。所望の場合には、分散体は、紫外光に対する露光を促進するために循環または攪拌されることが可能である。酸素源が以下に考察されているガスである場合、循環は、酸素源を分散体中に射出することにより達成または増進され得る。水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットにおいて利用されるタイプの保護用石英管を備える紫外ランプは、筐体から取り出された後に分散体中に浸漬するために利用可能である。中圧水銀ランプなどの他の紫外ランプもまた、石英製フォトウェル(photo well)中にランプを封入することなどにより、ランプを分散体中への浸漬用に好適に保護して用いられることが可能である。ハウケイ酸ガラス製フォトウェルを用いることも可能であるが、これは、UVCお

40

50

よびUVBバンドにおける紫外光のフィルタとなって効果を低減させてしまう場合がある。好適な中圧水銀ランプは、Fairfield, New JerseyのHanoviaにより販売されている。

#### 【0093】

この前処理について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素のいずれかの化学的供給源を意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。この前処理に係る利用される酸素源は、空気、酸素リッチガス、オゾン含有ガスおよび過酸化水素からなる群から選択されることが好ましい。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約21%超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約22%の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンの意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約10ppmのオゾンである。

10

#### 【0094】

この前処理の実施に関して、好ましい酸素源の1つはオゾン含有ガスである。この前処理の実施に係る他の好ましい酸素源は過酸化水素である。紫外光に対する露光の最中に分散体中に酸素源を存在させるために、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスを、分散体中に連続または間欠的に（好ましくは化学量論的過剰量で）射出することで、紫外光に対する露光の最中に酸素源を提供することが可能である。過酸化水素溶液を添加することにより、過酸化水素を、同様に好ましくは化学量論的過剰量で、分散体に添加することが可能である。過酸化水素の濃度は、分散体中のフッ素化ポリマー固形分に基づいて、約0.1重量%～約10重量%であることが好ましい。

20

#### 【0095】

酸素源を伴う紫外光は周囲温度または温和な温度で効果的であり、それ故、典型的には、この前処理の実施に高温は必要とされない。この前処理の好ましい形態において、酸素源の存在下で水性フッ素化ポリマー分散体を紫外光に露光させるステップは、約5～約70、好ましくは約15～約70の温度で実施される。

#### 【0096】

この前処理を実施する時間は、用いられる紫外光の出力、酸素源の種類、処理条件等を含む要因によって様々であろう。この前処理に係る好ましい時間は約15分間～約10時間である。

30

#### 【0097】

他の好ましい前処理は、酸素源および光触媒の存在下で、水性フッ素化ポリマー分散体を10nm～760nmの波長を有する光に露光させるステップを含む。用いられる器具に応じ、変色の低減に関して、光の露光は希釈された分散体に対してより効果的であることが可能であるために、この前処理の実施に関して、水性フッ素化ポリマー分散体は、先ず、重合された水性フッ素化ポリマー分散体の濃度より低い濃度に水で希釈されることが好ましい。好ましい濃度は、約2重量パーセント～約30重量%、より好ましくは約2重量パーセント～約20重量パーセントである。

#### 【0098】

この前処理に従って利用される光は、波長範囲または約10nm～約760nmを有する。この波長範囲は、約10nm～約400nmの波長範囲を有する紫外光を含む。紫外光は、波長範囲または約10nm～約400nmを有し、また、UVA(315nm～400nm)、UVB(280nm～315nm)およびUVC(100nm～280nm)を含むバンドを有すると記載されている。この前処理に従って利用される光はまた、約400nm～約760nmの波長範囲を有する可視光を含む。

40

#### 【0099】

種々のタイプのランプのいずれも光源として用いられることが可能である。例えば、池における藻類および細菌の増殖を防除する目的のために販売されている水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットが市販されており、この前処理の実施のために使用され得る。こ

50

これらのユニットとしては、水循環用の筐体中の低圧水銀UVCLAMPが挙げられる。このランプは、紫外光を露光するために筐体中を水が循環可能であるよう石英管によって保護されている。この種の水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットは、例えば、Pondmasterのブランド名でIslandia NYのDanner Manufacturing, Inc.によって販売されている。連続処理の方法のために、分散体をこの種のユニット中で循環させて、光を分散体に露光させることが可能である。単一パスまたはマルチパス処理を利用することが可能である。

#### 【0100】

分散体はまた、酸素源および光触媒の存在下での光に対する露光に好適な容器においてバッチ操作で処理可能である。この前処理においては、好適に保護されたランプが分散体中に浸漬されることが望ましい。例えば、フッ素化ポリマー樹脂を生成するための水性フッ素化ポリマー分散体の凝析に通常用いられる容器を、ランプをこの容器中に保持された分散体の中に浸漬することにより、この前処理のプロセスの実施に用いることが可能である。所望の場合には、分散体は、光に対する露光を促進するために循環または攪拌されることが可能である。酸素源が以下に考察されているガスである場合、循環は、酸素源を分散体中に射出することにより達成または増進され得る。水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットにおいて利用されるタイプの保護用石英管を備える紫外ランプは、筐体から取り出された後に分散体中に浸漬するために利用可能である。中圧水銀ランプなどの他の紫外ランプもまた、石英製フォトウェル中にランプを封入することなどにより、ランプを分散体中への浸漬用に好適に保護して用いられることが可能である。ハウケイ酸ガラス製フォトウェルを用いることも可能であるが、これは、UVおよびUVBバンドにおける紫外光のフィルタとなって効果を低減させてしまう場合がある。好適な中圧水銀ランプは、Fairfield, New JerseyのHanoviaにより販売されている。

#### 【0101】

この前処理において用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素の化学的供給源のいずれかを意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。本前処理に係る利用される酸素源は、空気、酸素リッチガス、オゾン含有ガスおよび過酸化水素からなる群から選択されることが好ましい。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約21%超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約22%の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンの意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約10ppmのオゾンである。

#### 【0102】

この前処理の実施に関して、好ましい酸素源の1つはオゾン含有ガスである。この前処理の実施に係る他の好ましい酸素源は過酸化水素である。紫外光に対する露光の最中に分散体中に酸素源を存在させるために、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスを、分散体中に連続または間欠的に（好ましくは化学量論的過剰量で）射出することで、光に対する露光の最中に酸素源を提供することが可能である。過酸化水素溶液を添加することにより、過酸化水素を、同様に好ましくは化学量論的過剰量で、分散体に添加することが可能である。過酸化水素の濃度は、分散体中のフッ素化ポリマー固形分に基づいて、約0.1重量%～約10重量%であることが好ましい。

#### 【0103】

多様な光触媒のいずれもこの前処理の実施において用いられ得る。好ましくは、光触媒は不均一系光触媒である。最も好ましくは、不均一系光触媒は、二酸化チタンおよび酸化亜鉛からなる群から選択される。例えば、21nmの一次粒径を有し、70%アナターゼおよび30%ルチル二酸化チタンの混合物である商品名Degussa P25で販売される二酸化チタンが、効果的な不均一系光触媒であることが見出された。不均一系光触媒は、光への露光に先立って、分散体中に分散させることにより用いられることが可能である。不均一系光触媒の好ましいレベルは、分散体中のフッ素化ポリマー固形分に基づいて

約 1 p p m ~ 約 1 0 0 p p m である。

【 0 1 0 4 】

酸素源および光触媒を伴う光は周囲温度または温和な温度で効果的であり、それ故、典型的には、この前処理の実施に高温は必要とされない。この前処理に係る好ましい方法において、酸素源の存在下で水性フッ素化ポリマー分散体を紫外光に露光させるステップは、約 5 ~ 約 7 0 、好ましくは約 1 5 ~ 約 7 0 の温度で実施される。

【 0 1 0 5 】

この前処理を実施する時間は、用いられる紫外光の出力、酸素源の種類、処理条件等を含む要因によって様々であろう。この前処理に係る好ましい時間は約 1 5 分間 ~ 約 1 0 時間である。

10

【 0 1 0 6 】

他の好ましい前処理は、水性フッ素化ポリマー分散体を過酸化水素に曝露させるステップを含む。この前処理の実施に関して、水性フッ素化ポリマー分散体は、先ず、重合された水性フッ素化ポリマー分散体の濃度より低い濃度に水で希釈されることが好ましい。好ましい濃度は、約 2 重量パーセント ~ 約 3 0 重量パーセント、より好ましくは約 2 重量パーセント ~ 約 2 0 重量パーセントである。

【 0 1 0 7 】

水性フッ素化ポリマー分散体を過酸化水素に曝露させるステップは、過酸化水素を前記水性フッ素化ポリマー分散体に、好ましくはフッ素化ポリマー固形分の重量に基づいて約 0 . 1 重量% ~ 約 1 0 重量パーセントの量で添加することにより実施されることが好ましい。好ましくは、水性フッ素化ポリマー分散体を過酸化水素に曝露させるステップは、約 1 0 ~ 約 7 0 、好ましくは約 2 5 ~ 約 6 0 の温度で実施される。水性フッ素化ポリマー分散体の曝露に利用される時間は約 1 時間 ~ 約 4 8 時間であることが好ましい。

20

【 0 1 0 8 】

水性フッ素化ポリマー分散体を過酸化水素に曝露させるステップの最中に、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスを前記フッ素化ポリマー分散体中に射出することもこの前処理の実施について好ましい。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 2 1 % 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 2 2 % の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを含む。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 1 0 p p m のオゾンである。このようなガスの導入は、ガスを水性フッ素化ポリマー分散体中に射出することによって達成可能である。

30

【 0 1 0 9 】

好ましくは、水性フッ素化ポリマー分散体を過酸化水素に曝露させるステップは、 $F e^{+2}$ 、 $C u^{+1}$  または  $M n^{+2}$  イオンの存在下で実施される。好ましくは、 $F e^{+2}$ 、 $C u^{+1}$  または  $M n^{+2}$  イオンの量は、分散体中のフッ素化ポリマー固形分に基づいて約 0 . 1 p p m ~ 約 1 0 0 p p m である。

【 0 1 1 0 】

この方法は連続の方法でも実施可能であるが、バッチ方法においては、水性フッ素化ポリマー分散体と過酸化水素との曝露に係る時間を制御して、所望される熱誘起変色の低減を達成することが容易であるため、バッチ方法が好ましい。バッチ方法は、適切な構成材料よりなり、所望の場合には、処理中に分散体を加熱するために加熱が可能である任意の好適なタンクまたは容器で実施可能である。例えば、バッチ方法は、処理中に分散体を撹拌するために用いられることが可能であるインペラを典型的に備える、水性フッ素化ポリマー分散体の凝析に通常用いられる容器で実施可能である。空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスの注入を利用して分散体を撹拌することも可能である。

40

【 0 1 1 1 】

他の好ましい前処理は、次亜塩素酸塩および亜硝酸塩からなる群から選択される酸化剤に水性フッ素化ポリマー分散体を曝露させるステップを含む。この前処理の実施に関して

50

、水性フッ素化ポリマー分散体は、先ず、重合された水性フッ素化ポリマー分散体の濃度より低い濃度に水で希釈されることが好ましい。好ましい濃度は、約 2 重量パーセント～約 30 重量パーセント、より好ましくは約 2 重量パーセント～約 20 重量パーセントである。

#### 【0112】

次亜塩素酸塩および亜硝酸塩からなる群から選択される酸化剤に水性フッ素化ポリマー分散体を曝露するステップは、酸化剤を、フッ素化ポリマー固形分の重量に基づいて、好ましくは約 0.05 重量%～約 5 重量パーセントの量で水性フッ素化ポリマー分散体に添加することにより実施されることが好ましい。分散体への添加に好ましい次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸ナトリウムまたは次亜塩素酸カリウムである。次亜塩素酸ナトリウムまたは次亜塩素酸カリウムは、フッ素化ポリマー固形分の重量に基づいて約 0.05 重量%～約 5 重量パーセントの量で用いられることが好ましい。ただし、水酸化ナトリウムを含有することなどにより分散体の水性媒体が十分にアルカリ性である場合、次亜塩素酸塩はまた、塩素ガスを分散体に注入することによりインサイチュで生成可能である。分散体への添加に好ましい亜硝酸塩は、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸アンモニウムである。亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸アンモニウムは、フッ素化ポリマー固形分の重量に基づいて約 0.5 重量%～約 5 重量パーセントの量で用いられることが好ましい。

10

#### 【0113】

好ましくは、水性フッ素化ポリマー分散体を酸化剤に曝露させるステップは、約 10～約 70 の温度で実施される。水性フッ素化ポリマー分散体との曝露時間は約 5 分間～約 3 時間であることが好ましい。

20

#### 【0114】

水性フッ素化ポリマー分散体を酸化剤に曝露させるステップの最中に、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスを前記フッ素化ポリマー分散体中に導入することもこの前処理の実施について好ましい。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 21% 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 22% の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 10 ppm のオゾンである。このようなガスの導入は、このようなガスを水性フッ素化ポリマー分散体中に射出することによって達成可能である。

30

#### 【0115】

この前処理は連続の方法でも実施可能であるが、バッチ方法においては、次亜塩素酸塩または亜硝酸塩と水性フッ素化ポリマー分散体との曝露に係る時間を制御して、所望される熱誘起変色の低減を達成することが容易であるため、バッチ方法が好ましい。バッチ方法は、適切な構成材料よりなり、所望の場合には、処理中に分散体を加熱するために加熱が可能である任意の好適なタンクまたは容器で実施可能である。例えば、バッチ方法は、処理中に分散体を攪拌するために用いられることが可能であるインペラを典型的に備える、水性フッ素化ポリマー分散体の凝析に通常用いられる容器で実施可能である。空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスの注入を利用して分散体を攪拌することも可能である。

40

#### 【0116】

他の好ましい前処理は、水性フッ素化ポリマー分散体の水性媒体の pH を約 8.5 超に調節するステップ、および、水性フッ素化ポリマー分散体を酸素源に曝露するステップを含む。この前処理の実施に関して、水性フッ素化ポリマー分散体は、先ず、重合された水性フッ素化ポリマー分散体の濃度より低い濃度に水で希釈されることが好ましい。好ましい濃度は、約 2 重量パーセント～約 30 重量パーセント、より好ましくは約 2 重量パーセント～約 20 重量パーセントである。

#### 【0117】

50



水性フッ素化ポリマー分散体のpHは約8.5～約11に調節されることが好ましい。より好ましくは、水性フッ素化ポリマー分散体の水性媒体のpHは約9.5～約10に調節される。

【0118】

この前処理の実施に関して、pHは、水性フッ素化ポリマー分散体のpHを所望のレベルに調節するのに十分強塩基性であると共に、分散体の処理および生成されるフッ素化ポリマー樹脂の最終的な使用特性に他の点で適合する塩基を添加することにより調節可能である。好ましい塩基は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物である。水酸化アンモニウムもまた使用可能である。

【0119】

この前処理について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素のいずれかの化学的供給源を意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。この前処理に係る利用される酸素源は、空気、酸素リッチガス、オゾン含有ガスおよび過酸化水素からなる群から選択されることが好ましい。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約21%超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約22%の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約10ppmのオゾンである。

【0120】

この前処理の実施に関して、好ましい酸素源の1つはオゾン含有ガスである。この前処理の実施に係る他の好ましい酸素源は、過酸化水素である。分散体を酸素源に曝露させるために、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスを、分散体中に連続または間欠的に（好ましくは化学量論的過剰量で）射出することが可能である。過酸化水素溶液を添加することにより、過酸化水素を、同様に好ましくは化学量論的過剰量で、分散体に添加することが可能である。過酸化水素の濃度は、分散体中のフッ素化ポリマー固形分に基づいて、約0.1重量%～約10重量%であることが好ましい。

【0121】

好ましくは、水性フッ素化ポリマー分散体を酸素源に曝露させるステップは、約10～約95、より好ましくは約20～約80、最も好ましくは約25～約70の温度で実施される。水性フッ素化ポリマー分散体の酸素源への曝露に利用される時間は、約5分間～約24時間であることが好ましい。

【0122】

この方法は連続の方法でも実施可能であるが、バッチ方法においては、水性フッ素化ポリマー分散体と過酸化水素との曝露に係る時間を制御して、所望される熱誘起変色の低減を達成することが容易であるため、バッチ方法が好ましい。バッチ方法は、適切な構成材料よりなり、所望の場合には、処理中に分散体を加熱するために加熱が可能である任意の好適なタンクまたは容器で実施可能である。例えば、バッチ方法は、処理中に分散体を攪拌するために用いられることが可能であるインペラを典型的に備える、水性フッ素化ポリマー分散体の凝析に通常用いられる容器で実施可能である。空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスの注入を利用して分散体を攪拌することも可能である。

【0123】

他の好ましい前処理は、フッ素化ポリマー樹脂に対するフッ素の曝露を含む。フッ素に対する曝露は多様なフッ素ラジカル生成化合物を伴って実施され得るが、フッ素化ポリマー樹脂の曝露は、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素ガスと接触させることにより実施されることが好ましい。フッ素との反応はきわめて発熱性であるため、フッ素を窒素などの不活性ガスで希釈することが好ましい。フッ素/不活性ガス混合物中のフッ素のレベルは1～100体積%であり得るが、純粋なフッ素を伴う作業は危険性が高いために約5～約25体積%であることが好ましい。熱誘起変色が激しいフッ素化ポリマー樹脂については、フッ素化ポリマーの過熱、および、これに付随する火災の危険性を予防するために、フッ素

10

20

30

40

50

／不活性ガス混合物は十分に希釈されるべきである。

【0124】

フッ素に対する曝露の最中にフッ素化ポリマー樹脂を加熱することにより反応速度が高められる。熱誘起変色を低減させるフッ素の反応はきわめて発熱性であるため、所望される加熱のいくらかまたはすべてがフッ素を伴う反応により提供されてもよい。この前処理は、フッ素化ポリマー樹脂の融点を超える温度に加熱されるか、または、フッ素化ポリマー樹脂の融点より低い温度で加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施可能である。

【0125】

融点より低い温度で実施される方法に関して、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させるステップは、約20～約250の温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施されることが好ましい。一実施形態において、利用される温度は約150～約250である。他の一実施形態において、温度は約20～約100である。溶融加工性ではないPTFEフッ素化ポリマー樹脂（変性PTFE樹脂を含む）、すなわち、PTFE微粉末に関して、樹脂の焼結および融解を予防するために、PTFE樹脂の融点より低い温度で方法を実施することが好ましい。好ましくは、PTFE微粉末樹脂は、PTFE樹脂の最終的な使用特徴に対する悪影響を予防するために約200未満の温度で加熱される。好ましい一実施形態において、温度は約20～約100である。

【0126】

溶融加工性であるフッ素化ポリマーに関して、方法は、フッ素化ポリマー樹脂の融点より低い温度またはそれより高い温度に加熱されたフッ素化ポリマーで実施可能である。好ましくは、溶融加工性樹脂に係る方法は、その融点より高い温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施される。好ましくは、フッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させるステップは、その溶融温度を超える温度～約400以下に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施される。

【0127】

融点より低い温度に加熱したフッ素化ポリマー樹脂を伴う加工に関して、フッ素化ポリマー樹脂は、粉末、フレーク、ペレットまたはビーズなどの望ましい反応速度がもたらされる粒状形態に加工されることが好ましい。融点より低い温度での加工に好適な装置は、フッ素化ポリマー樹脂を含有して、樹脂をフッ素に均一に曝露するためにフッ素化ポリマー樹脂を攪拌、混転または流動化させながらフッ素もしくはフッ素／不活性ガス混合物に曝露させるタンクまたは容器である。例えば、ダブルコンプレンダーがこの目的に用いられることが可能である。例えば、Morgranら、米国特許第4,626,587号明細書およびImbalzanoら、米国特許第4,743,658号明細書に開示されているものといった溶融加工性フッ素化ポリマーにおける不安定な末端基の除去に有用な器具および方法を用いて、その融点より低い温度でフッ素化ポリマー樹脂をフッ素に曝露させることが可能である。普通、不安定な末端基を除去するために典型的に必要とされるよりも多くのフッ素が熱誘起変色を所望されるレベルに低減させるために必要とされ、例えば、不安定な末端基を除去するために必要とされる量の少なくとも2倍といった量が必要とされる可能性がある。必要とされるフッ素の量は変色レベルに応じることとなるが、通常は化学量論的過剰量のフッ素を利用することが望ましい。

【0128】

融点より高い温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂を加工するために、フッ素への曝露は多様な方法によって達成可能であるが、この前処理の実施に対しては反応性押出し成形が好ましい方法である。反応性押出し成形において、フッ素に対する曝露は、溶融ポリマーが溶融押出し機において加工される間に行われる。溶融押出し成形によってフッ素化ポリマーフレークがチップまたはペレットに加工される時が、この前処理のプロセスを実施する製造方法における簡便な時点である。単軸スクリーまたは多軸スクリー押出し機のような種々のタイプの押出し機が使用可能である。押出し機の組み合わせもまた好適に用いられる。好ましくは、押出し機は、ガスと溶融フッ素化ポリマー樹脂との間の物質移動を向上させる混合部材を備える。この前処理の実施のために、押出し機には、フッ素

化ポリマーと接触させるためにフッ素またはフッ素 / 不活性ガス混合物を供給するポートが好適に設けられている。揮発物を除去するための吸引ポートも設けられていることが好ましい。例えば、Chapmanら、米国特許第6,838,545号明細書、実施例2に開示されているものといった、溶融加工性フッ素化ポリマーの安定化に有用な器具および方法を用いて、その融点を超える温度でフッ素化ポリマーをフッ素に曝露させることが可能である。融点より低い温度で実施される方法と同様に、不安定な末端基を除去するために典型的に必要とされるよりも多くのフッ素が熱誘起変色を所望されるレベルに低減させるために一般的に必要とされ、例えば、不安定な末端基を除去するために必要とされる量の少なくとも2倍といった量が必要とされる可能性がある。必要とされるフッ素の量は変色レベルに応じることとなるが、通常は化学量論的過剰量のフッ素を利用することが望ましい。フッ素に対する曝露のために1つの押出し機で得られるものよりも長い滞留時間が所望される場合には、Hiragaら、米国特許第6,664,337号明細書に開示されている表面更新型混練機などの混練機を用いて、この前処理のプロセスを実施することが可能である。

#### 【0129】

他の好ましい前処理は、フッ素化ポリマーを約160 ~ 約400 の温度に加熱するステップ、および、加熱されたフッ素化ポリマー樹脂を酸素源に曝露するステップを含む。この前処理の一実施形態において、フッ素化ポリマーを加熱するステップは、オープンなどにおいて対流加熱により実施される。好ましくは、オープンにおいて利用される伝熱ガスは、以下に考察されるとおり、酸素源であるか、または、酸素源を含む。所望の場合には、伝熱ガスは、伝熱を向上するために循環されてもよく、また、伝熱ガスは湿度を高めるために水蒸気を含んでいてもよい。

#### 【0130】

この前処理は、溶融加工性であるフッ素化ポリマー樹脂に有利に利用される。この方法は、フッ素化ポリマー樹脂の融点より低いまたは高い温度に加熱された溶融加工性フッ素化ポリマー樹脂で実施されることが可能である。好ましくは、溶融加工性樹脂に係る方法は、その融点より高い温度に加熱されたフッ素化ポリマー樹脂で実施される。

#### 【0131】

この前処理はまた、溶融加工性ではないPTFEフッ素化ポリマー樹脂（変性PTFE樹脂を含む）に有利に利用される。PTFE樹脂は、その融点より低い温度で処理することが好ましい。最も好ましくは、PTFE樹脂は200 未満の温度に加熱される。

#### 【0132】

フッ素化ポリマーは、この前処理に係る処理のために種々の物理的形態であることが可能である。フッ素化ポリマー樹脂の融点より低い温度での処理に関して、フッ素化ポリマーの物理的形態は、所望される熱誘起変色の低減を達成するために必要な時間に大きい影響を有することとなる。融点より低い温度での処理に関して好ましくは、フッ素化ポリマー樹脂は、チップまたはペレットへの溶融加工前にフッ素化ポリマーの単離で回収されるフレークとも呼ばれる粉末を利用することなどにより、微細形態で処理されて酸素源への曝露が促進される。融点を超える温度での処理に関して、加熱に際してフッ素化ポリマー樹脂は溶融して融解することとなるため、フッ素化ポリマー樹脂の物理的形態は、通常はあまり重要ではない。融点を超える温度での処理にチップまたはペレットを用いることも可能であるが、チップまたはペレットへの溶融加工前にフッ素化ポリマーの単離で回収される粉末が好適に用いられる。フッ素化ポリマー樹脂は湿潤状態もしくは乾燥形態であることが可能である。湿潤フッ素化ポリマー樹脂が用いられる場合、加熱されるに伴って湿潤フッ素化ポリマー樹脂が結果的に乾燥される。

#### 【0133】

この前処理に関して、フッ素化ポリマー樹脂は、商品名Monel（登録商標）で販売されているものなどの、アルミニウム、ステンレス鋼または高ニッケル合金などの好適な材料製の開放容器中に入れられることが可能である。好ましくは、酸素源からの酸素のフッ素化ポリマー樹脂への曝露および物質移動が促進される深さが浅いパンまたはトレイが

利用される。

【 0 1 3 4 】

前処理は、フッ素化ポリマー樹脂が静的条件下または動的条件下にあるよう実施されることが可能である。この方法は、フッ素化ポリマーが融点より高い温度で処理される場合には静的条件下のフッ素化ポリマー樹脂で実施されることが好ましく、また、融点より低い温度で処理される場合には動的条件下のフッ素化ポリマー樹脂で実施されることが好ましい。「静的条件」とは、上記のとおり対流加熱に係る伝熱ガスは循環されていてもよいが、フッ素化ポリマーは攪拌または振盪などによりかき混ぜられていないことを意味する。静的条件下では、樹脂のいくらかの沈降が生じ得、または、融点より高い温度で実施される場合には、容器内における溶融した樹脂のいくらかの流れが生じ得る。「動的条件」とは、攪拌もしくは振盪などによりフッ素化ポリマー樹脂を動かしながら、または、フッ素化ポリマー樹脂に追加的な動きが生じ得るよう、伝熱ガスを積極的にフッ素化ポリマー樹脂に通気させながら、方法が実施されることを意味する。伝熱および物質移動は、例えば、流動床反応器により、または、そうでなければポリマー床中にガスを流すことにより達成可能である動的条件を用いることにより促進可能である。

10

【 0 1 3 5 】

この前処理について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素のいずれかの化学的供給源を意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。酸素源は、伝熱ガスであるか、または、伝熱ガスの成分であることが好ましい。好ましくは、酸素源は、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスである。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 21 % 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 22 % の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 10 ppm のオゾンである。例えば、酸素源が空気である場合、空気炉を用いて方法を実施することが可能である。酸素またはオゾンを、空気炉に供給することで、それぞれ、酸素リッチガス、すなわち酸素富化空気、または、オゾン含有ガス、すなわちオゾン富化空気を提供することが可能である。

20

【 0 1 3 6 】

この前処理を実施するために必要な時間は、利用される温度、利用される酸素源、伝熱ガスの循環速度、および、フッ素化ポリマー樹脂の物理的形態を含む要因によって様々であろう。普通、フッ素化ポリマーの融点より低い温度で実施される方法に係る処理時間は、融点より高い温度で実施される方法に係る時間よりも顕著に長い。例えば、酸素源として空気を用いて融点より低い温度で処理されるフッ素化ポリマー樹脂は、所望される色の低減を達成するために約 1 ~ 25 日間の処理を必要とし得る。酸素源として空気を用いて融点より高い温度で実施される方法に係る時間は、一般に、約 15 分間 ~ 約 10 時間で様々であり得る。

30

【 0 1 3 7 】

樹脂を融点より高い温度で処理した場合、典型的には、その後の加工のために溶融押出し機に供給するために好適な大きさの欠片に細断され得るフッ素化ポリマー樹脂の固体のスラブが形成される。

40

【 0 1 3 8 】

他の好ましい前処理は、フッ素化ポリマー樹脂を溶融押出しして溶融フッ素化ポリマー樹脂を生成するステップ、および、溶融押出し中に溶融フッ素化ポリマー樹脂を酸素源に曝露するステップを含む。この前処理について用いられる「溶融押出しステップ」とは、フッ素化ポリマー樹脂を溶融し、溶融フッ素化ポリマー樹脂をフッ素化ポリマー樹脂の混合に供することを意味する。好ましくは、溶融押出しステップは、溶融フッ素化ポリマー樹脂に対する効果的な酸素源の曝露をもたらすのに十分なせん断ひずみをもたらす。この前処理に係る溶融押出し成形を実施するために、種々の器具を用いることが可能である。

50

好ましくは、溶融フッ素化ポリマー樹脂は溶融押出し機で加工される。度々、単離後のフッ素化ポリマーフレークが溶融押出し成形によってチップまたはペレットに加工され、これが、この前処理の方法を実施する製造方法における簡便な時点である。単軸スクリーまたは多軸スクリー押出し機のような種々のタイプの押出し機が使用可能である。押出し機の組み合わせもまた好適に用いられる。好ましくは、溶融押出し機には、溶融フッ素化ポリマー樹脂に高せん断を付与する混練ブロックセクションまたは混合部材を含むことなどによる高せん断セクションが設けられている。1つの押出し機で得ることが可能であるものよりも長い滞留時間が所望される場合には、H i r a g a ら、米国特許第 6, 6 6 4, 3 3 7 号明細書に開示されている表面更新型混練機などの混練機を用いて、この前処理を実施することが可能である。

10

#### 【0139】

この前処理のプロセスの実施に関して、押出し機または混練機には、フッ素化ポリマーとの曝露のために酸素源を射出するポートが好適に設けられている。揮発物を除去するための吸引ポートも設けられていることが好ましい。例えば、C h a p m a n ら、米国特許第 6, 8 3 8, 5 4 5 号明細書に開示されているものといった、溶融加工性フッ素化ポリマーの安定化に有用な器具および方法を、この前処理のプロセスを実施するために用いることが可能である。

#### 【0140】

この前処理について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素のいずれかの化学的供給源を意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。好ましくは、酸素源は、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスである。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 2 1 % 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 2 2 % の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾンを含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 1 0 p p m のオゾンである。

20

#### 【0141】

この前処理の実施において、酸素源は、溶融押出し器具における適切なポートに射出可能であり、これにより、溶融フッ素化ポリマー樹脂が酸素源に曝露される。溶融ポリマーが酸素源に曝露される箇所は、反応ゾーンと称され得る。この前処理の実施のための、混練ブロックまたは混合部材が設けられた少なくとも1つの高せん断セクションを有する好ましい溶融押出し機においては、溶融フッ素化ポリマー樹脂が高せん断セクションにおいて酸素源に曝露され、すなわち、反応ゾーンは高せん断セクションにある。好ましくは、この前処理のプロセスは複数のステージで実施され、すなわち、押出し機は、溶融フッ素化ポリマーを酸素源に曝露させるための2つ以上の反応ゾーンを有する。必要とされる酸素源の量は、フッ素化ポリマー樹脂によって示される熱誘起変色の程度により様々であろう。通常は、化学量論的過剰量の酸素源を利用することが望ましい。

30

#### 【0142】

他の好ましい前処理は、乾燥ステップの最中に湿潤フッ素化ポリマー樹脂を酸素源に曝露させるステップを含む。この前処理において用いられる湿潤フッ素化ポリマー樹脂は、分散体から分離されたままの不分散フッ素化ポリマーであることが好ましい。フッ素化ポリマー樹脂の乾燥ステップにおいて用いられる公知の種々の器具のいずれも、この前処理に用いられることが可能である。このような器具においては、加熱された乾燥ガス（典型的には空気）が、フッ素化ポリマー樹脂を加熱し、ならびに、乾燥ステップの最中にフッ素化ポリマー樹脂から除去された水蒸気および化学物質を搬出する伝熱媒体として用いられる。好ましくは、この前処理によれば、利用される乾燥ガスは、以下に考察されるとおり、酸素源であるか、または、酸素源を含む。

40

#### 【0143】

この前処理のプロセスは、フッ素化ポリマー樹脂が静的条件下または動的条件下で乾燥

50

されるよう実施されることが可能である。「静的条件」とは、オープンにおけるトレイ乾燥などの器具中での乾燥ステップで対流による乾燥ガスが循環することはあるが、乾燥ステップの最中に、フッ素化ポリマーが攪拌または振盪などによりかき混ぜられていないことを意味する。「動的条件」とは、攪拌もしくは振盪などによりフッ素化ポリマー樹脂を動かしながら、または、フッ素化ポリマー樹脂に追加的な動きが生じ得るよう、乾燥ガスを積極的にフッ素化ポリマー樹脂に通気させながら、方法が実施されることを意味する。伝熱および物質移動は、例えば、ポリマー床中に乾燥ガスを流すといった動的条件を用いることにより促進可能である。好ましくは、この前処理のプロセスは、動的条件下で実施される。動的条件下での乾燥ステップについて好ましい器具および方法条件は、湿潤フッ素化ポリマー樹脂が布上のシャローベッドとして堆積され、ベッドに好ましくは上方から下方に向かって加熱された空気を通すことにより乾燥される、E g r e s , J r . ら、米国特許第 5 , 3 9 1 , 7 0 9 号明細書によって開示されている。

10

#### 【 0 1 4 4 】

この前処理について用いられるところ、「酸素源」とは、利用可能な酸素のいずれかの化学的供給源を意味する。「利用可能な酸素」とは、酸化剤として反応可能な酸素を意味する。好ましくは、酸素源は、空気、酸素リッチガスまたはオゾン含有ガスである。「酸素リッチガス」とは、酸素富化空気であることが好ましい、体積基準で約 2 1 % 超の酸素を含有するガス混合物および純粋な酸素を意味する。好ましくは、酸素リッチガスは体積基準で少なくとも約 2 2 % の酸素を含有する。「オゾン含有ガス」とは、オゾン富化空気であることが好ましい、オゾン含有するガス混合物および純粋なオゾンを意味する。好ましくは、ガス混合物中のオゾンの含有量は、体積基準で少なくとも約 1 0 p p m のオゾンである。

20

#### 【 0 1 4 5 】

この前処理の実施に係る好ましい酸素源の 1 つは、オゾン含有ガス、好ましくはオゾン富化空気である。乾燥ガスとしてのオゾン富化空気は、用いられる乾燥装置に乾燥空気が供給されるに伴って乾燥空気にオゾンを供給するオゾン発生器を利用することにより提供されることが可能である。他の好ましい酸素源は酸素リッチガス、好ましくは酸素富化空気である。乾燥ガスとしての酸素富化空気は、用いられる乾燥装置に乾燥空気が供給されるに伴って乾燥空気に酸素を供給することにより提供されることが可能である。酸素富化空気はまた、半透性高分子膜分離システムにより提供されることが可能である。

30

#### 【 0 1 4 6 】

乾燥ステップ中における乾燥ガスの温度は、約 1 0 0 ~ 約 3 0 0 の範囲内であることが可能である。乾燥ガスの温度を高くすることで、乾燥時間が短縮され、熱誘起変色の低減が促進される。しかしながら、乾燥ガスの温度によって、フッ素化ポリマー樹脂の温度が、フッ素化ポリマーの融解をもたらすこととなるその融点に達するか、または、それ以上となるべきではない。溶融加工性フッ素化ポリマーについて、好ましい乾燥ガス温度は、フッ素化ポリマーの融点よりも 1 6 0 ~ 約 1 0 低い。P T F E 樹脂の最終的な使用特性は、その融点よりかなり低い温度によっても悪影響を受ける可能性がある。好ましくは、P T F E 樹脂は、約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 、より好ましくは、約 1 5 0 ~ 約 1 8 0 の温度の乾燥ガスを用いて乾燥される。

40

#### 【 0 1 4 7 】

この前処理のプロセスを実施するために必要な時間は、乾燥される湿潤フッ素化ポリマー樹脂の厚さ、利用される温度、利用される酸素源、および、乾燥ガスの循環流量を含む要因によって様々であろう。酸素源としてオゾン含有ガスが用いられる場合、熱誘起変色の低減は、好ましくは約 1 5 分間 ~ 1 0 時間の範囲内の通常の乾燥時間中に達成可能である。所望の場合には、前処理は、熱誘起変色を低減する目的のために、フッ素化ポリマー樹脂が乾燥した後も継続することが可能である。

#### 【 0 1 4 8 】

所望の場合には 2 つ以上の前処理を利用することが可能であり、このような前処理は、水性フッ素化ポリマー分散体、フッ素化ポリマー樹脂、または、この両方に対して行うこ

50

とが可能である。

【0149】

所望の場合には2つ以上の前処理を利用することが可能であり、このような前処理は、水性フッ素化ポリマー分散体、フッ素化ポリマー樹脂、または、この両方に対して行うことが可能である。

【0150】

本発明の方法は、中度～重度の範囲であり得る熱誘起変色を示すフッ素化ポリマー樹脂に有用である。この方法は、熱誘起変色を引き起こす炭化水素系界面活性剤を含有する水性フッ素化ポリマー分散体に特に有用であり、好ましくは、炭化水素系界面活性剤の存在下で重合される水性フッ素化ポリマー分散体に特に有用である。

10

【0151】

本発明の方法は、処理前のフッ素化ポリマー樹脂が同等の市販されているフッ素化ポリマーと比して顕著な熱誘起変色を示す場合において特に有用である。本発明は、フッ素化ポリマー樹脂が、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された同等の商業的品質のフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも少なくとも約4ユニット低い初期熱誘起変色値( $L^*_i$ )を有する場合に有利に利用される。本発明は、 $L^*_i$ 値がこのような同等のフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも少なくとも約5ユニット低い場合により有利に利用され、 $L^*_i$ 値がこのような同等のフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも少なくとも8ユニット低い場合にさらに有利に利用され、 $L^*_i$ 値がこのような同等のフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも少なくとも12ユニット低い場合にさらに有利に利用され、および、 $L^*_i$ 値がこのような同等のフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも少なくとも20ユニット低い場合に最も有利に利用される。

20

【0152】

本発明の方法に従ってフッ素化ポリマー樹脂を処理した後、得られるフッ素化ポリマー樹脂は、特定のタイプのフッ素化ポリマー樹脂に適切な最終使用用途に好適である。本発明の利用により生成されるフッ素化ポリマー樹脂では、最終的な使用特性に対する悪影響を伴うことなく熱誘起変色の低減が示される。

【0153】

試験法

ポリマー粒子の粗分散体粒径(RDPS)は、Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, United Kingdomにより製造されたZetasizer Nano-Sシリーズ動的光散乱システムを用いて計測される。分析用サンプルは、サブミクロンフィルタに通すことにより粒子が実質的に除去された脱イオン水を用いて、 $10 \times 10 \times 45$  mmのポリスチレン製の使い捨てキューベット中において、製造業者により推奨されるレベルに希釈される。サンプルをZetasizerに置いて、 $D_v(50)$ が測定される。 $D_v(50)$ は、粒径体積分布に基づく中央粒径であり、すなわち、その値以下に集団の体積の50%が存在する粒径である。

30

【0154】

熔融加工性フッ素化ポリマーの融点( $T_m$ )は、ASTM D4591-07の手法に従って示差走査熱量計(DSC)により計測され、熔融温度は、2回目の熔融に係る吸熱のピーク温度として報告される。PTFEホモポリマーについて、融点は同様にDSCによって測定される。未熔融のPTFEホモポリマーが先ず10の加熱速度で室温から380に加熱され、報告される熔融温度は1回目の熔融に係る吸熱のピーク温度である。

40

【0155】

コモノマー含有量は、以下の変更を伴う米国特許第4,743,658号明細書、第5欄、第9～23行に開示されている方法に従って、フーリエ変換赤外(FTIR)分光計を用いて計測される。フィルムは周囲条件に維持された油圧プレス中で急冷される。コモノマー含有量は、実際のコモノマー含有量を確立するためにフッ素19NMRにより分析された樹脂製の他のフィルムを最低で3種類用いて校正した $2428 \text{ cm}^{-1}$ での適切なピーク対フッ素化ポリマーの厚さバンドの比から算出される。例えば、%HFPO含有量は、

50

982 cm<sup>-1</sup>でのHFPバンドの吸光度から測定され、および、PEVE含有量は、1090 cm<sup>-1</sup>でのPEVEピークの吸光度により測定される。

#### 【0156】

溶融加工性フッ素化ポリマーのメルトフローレート(MFR)は、以下のとおり改変したASTM D1238-10に従って計測される。シリンダ、オリフィスおよびピストンの先端は、耐食性合金であるHaynes Stellite Co.製のHaynes Stellite 19製である。5.0gのサンプルが、FEPに関してASTM D2116-07に、また、PFAに関してASTM D3307-10に開示されているものなど、372 ± 1 に維持される内径9.53mm(0.375インチ)のシリンダに仕込まれる。サンプルがシリンダに仕込まれた5分間の後に、直径2.10mm(0.0825インチ)、長さ8.00mm(0.315インチ)の角エッジ型オリフィスから5000グラムの荷重(ピストン+重り)下でサンプルが押出される。他のフッ素化ポリマーは、特定のポリマーについて標準とされる条件下でASTM D1238-10に従って計測される。

10

#### 【0157】

熱誘起変色の計測

##### 1) 色の測定

フッ素化ポリマー樹脂サンプルのL\*値はCIELABカラースケールを用いて測定され、その詳細は、CIE Publication 15.2(1986)において発行されている。CIE L\*a\*b\*(CIELAB)は、International Commission on Illumination(French Commission internationale de l'éclairage)によって規定される色空間である。ヒトの眼によって視認可能であるすべての色が記載されている。CIELABの3つの座標は、色の明度(L\*)、赤/マゼンタと緑との間の位置(a\*)、および、黄色と青との間の位置(b\*)を表す。

20

#### 【0158】

##### 2) PTFEサンプル調製および計測

以下の手法を用いて、変性PTFEポリマーを含むPTFEポリマーの熱誘起変色が特徴付けされる。PTFE圧縮粉末の4.0グラムのチップが、共にWabash, IndianaのCarver, Inc.により製造されたCarverステンレス鋼ペレットモールド(部品番号2090-0)およびCarver手動油圧プレス(モデル4350)を用いて形成される。モールドアセンブリの底に、0.1mm厚のMylarフィルムの直径29mmのディスクが置かれる。4グラムの乾燥されたPTFE粉末がモールド開口に均一に広げられてモールド中に注入され、均一に広げられる。第2の29mmのディスクがPTFEの上に置かれ、トッププランジャーがアセンブリ中に配置される。モールドアセンブリはプレス中に置かれ、8.27MPa(1200psi)に達するまで徐々に圧力が加えられる。圧力は30秒間保持され、次いで、解除される。チップモールドがプレスから取り出され、チップがモールドから外される。その後の焼結の前に、Mylarフィルムはチップから剥がされる。典型的には、各ポリマーサンプルについて、2つのチップが成形される。

30

40

#### 【0159】

電気炉が385 に加熱される。焼結されるチップは、深さが2インチ(5.1cm)である4インチ×5インチ(10.2cm×12.7cm)の矩形アルミニウムトレイに置かれる。トレイは炉に10分間置かれ、その後、周囲温度への冷却のために取り出される。

#### 【0160】

上記のとおり加工された4gmのチップの色が、Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia製のHunter Lab Color Quest XEを用いて評価される。Color Quest XEセンサは、以下の設定で標準化される、Mode: RSIN、Area View: La

50



range、および、Port Size: 2.54 cm。この機器を用いて、CIE L A B カラースケールを用いるフッ素化ポリマー樹脂サンプルの  $L^*$  値が測定される。

#### 【0161】

テストのために、機器は、D65光源および10°観測者を伴うCIE L A Bスケールを用いて構成される。この色彩計によって報告される  $L^*$  値が発現された色を表すのに用いられ、100の  $L^*$  が完全拡散反射面（白色）を示し、0の  $L^*$  が黒色を表す。

#### 【0162】

パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された同等の商業的品質のフッ素化ポリマー樹脂が、色計測に係る標準として用いられる。PTFEフッ素化ポリマーに係る本発明を例示するこの用途における実施例に関して、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を分散重合界面活性剤として用いて形成される同等の商業品質のPTFE生成物はTEFLON（登録商標）601Aである。上記の計測方法を用いると、TEFLON（登録商標）601Aに係る得られる色計測値は、 $L^*_s$

$t_d\text{-PTFE} = 87.3$

である。

#### 【0163】

##### 3) 溶融加工性フッ素化ポリマーサンプル調製および計測

以下の手法が用いられて、加熱によるFEPおよびPFAなどの溶融加工性フッ素化ポリマーの変色が特徴付けられる。10.16 cm (4.00インチ) × 10.16 cm (4.00インチ) の開口が20.32 cm (8.00インチ) × 20.32 cm (8.00インチ) × 0.254 mm (0.010インチ) 厚の金属シートの中央に開けられてチェースが形成される。このチェースが20.32 cm (8.00インチ) × 20.32 cm (8.00インチ) × 1.59 mm (1/16インチ) 厚の成形プレート上に置かれ、チェースよりもわずかに大きいKapton（登録商標）フィルムで覆われる。厚さが1 mm未満となるよう必要に応じて小さくされ、乾燥させることによりポリマーサンプルが調製される。6.00グラムのポリマーサンプルがモールド開口中に均一に広げられる。チェースよりもわずかに大きい2枚目のKapton（登録商標）フィルムがサンプルの上に置かれ、最初のものと同じの寸法を有する第2の成形プレートがKapton（登録商標）フィルムの上に置かれてモールドアセンブリが形成される。モールドアセンブリが、350 に設定されたPasadena Hydraulics Incorporated, El Monte, Californiaにより製造されたP-H-I20トンホットプレスモデル番号SP-210C-X4A-21に置かれる。ホットプレスが閉じられてプレートが丁度モールドアセンブリと接触させられ、5分間保持される。次いで、ホットプレスの圧力が34.5 MPa (5,000 psi) に高められ、さらに1分間保持される。次いで、ホットプレスの圧力が10秒間の間に34.5 MPa (5,000 psi) から137.9 MPa (20,000 psi) に高められ、137.9 MPa (20,000 psi) に達した後さらに50秒間保持される。モールドアセンブリはホットプレスから取り出され、周囲温度に維持されたPasadena Hydraulics Incorporatedにより製造されたP-H-I20トンホットプレスモデル番号P-210Hのブロックの間に置かれ、圧力が137.9 MPa (20,000 psi) に高められ、モールドアセンブリはそのまま5分間放置されて冷却される。次いで、モールドアセンブリは周囲温度プレスから取り出され、サンプルフィルムがモールドアセンブリから除去される。サンプルフィルムの気泡を含まない領域を選択し、New JerseyのC.S. Osborne and Companyにより製造された1-1/8インチアーチパンチを用いて2.86 cm (1-1/8インチ) の円が抜き出される。各々が0.254 mm (0.010インチ) の公称厚および0.37グラムの公称重量を有する6つのフィルムの円を相互に上下に組み合わせて、2.2 + / - 0.1グラムの総重量を有するスタックが形成される。

#### 【0164】

フィルムスタックがHunter Associates Laboratory, I

10

20

30

40

50

nc., Reston, Virginia製のHunter Lab Color Flex 分光測光計に置かれ、 $L^*$ が、2.54 cm (1.00 インチ) アパーチャ、および、D 65 光源および10°観測者を伴うCIE LABスケールを用いて計測される。

#### 【0165】

パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された同等の商業的品質のフッ素化ポリマー樹脂が、色計測に係る標準として用いられる。FEPフッ素化ポリマー樹脂に係る本発明を例示するこの用途における実施例に関して、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を分散重合界面活性剤として用いて形成される同等の商業的品質のFEP樹脂は、DuPont Teflon (登録商標) 6100 FEPである。上記の計測方法を用いると、DuPont Teflon (登録商標) 6100 FEPに係る得られる色計測値は、 $L^*_{Std-FEP} = 79.7$  である。

10

#### 【0166】

4) 以下の式により定義されているとおり、標準に対する $L^*$ の変化%を用いて、処理後のフッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色の変化が特徴付けられる。

$$L^* \text{ の変化 \% } = (L^*_{i} - L^*_{j}) / (L^*_{Std} - L^*_{j}) \times 100$$

$L^*_{j}$  = 初期熱誘起変色値であって、このタイプのフッ素化ポリマーのための開示の試験法を用いて計測される熱誘起変色を低減する処理前のフッ素化ポリマー樹脂に係るCIE LABスケールにおける $L$ の計測値。

$L^*_{i}$  = 処理済熱誘起変色値であって、このタイプのフッ素化ポリマーのための開示の試験法を用いて計測される熱誘起変色を低減する処理後のフッ素化ポリマー樹脂に係るCIE LABスケールにおける $L$ の計測値。

20

PTFEに対する標準：計測した $L^*_{Std-PTFE} = 87.3$

FEPに対する標準：計測した $L^*_{Std-FEP} = 79.7$

#### 【実施例】

#### 【0167】

PTFEポリマーの乾燥装置

商業的な乾燥PTFE微粉末をシミュレートするための実験用乾燥機を以下のとおり構成する：長さ4インチ(10.16 cm)のステンレス鋼パイプの一端でねじ切りして、標準ステンレス鋼パイプキャップを取り付ける。パイプキャップの中心に1.75インチ(4.45 cm)の孔をあけ、これを通して熱源および空気源を導入する。標準4インチ(10.16 cm)のパイプカップリングを放射軸に沿って半分に切り、1片の切断部をパイプキャップと反対側のパイプの端部に突合せ溶接する。このアセンブリの全長はおよそ30インチ(76.2 cm)であり、アセンブリをパイプキャップを上に向けた垂直位置で装着する。制御熱電対を追加するために、4インチパイプアセンブリに穴をあけ、アセンブリの底から1.75インチ(4.45 cm)上方の位置で1/4インチ(6.35 mm)パイプフィッティング用のねじ穴とする。1/8インチ(3.175 mm) Swagelok フィッティングの1/4インチ(6.35 mm)パイプ雄ねじをアセンブリにねじ込み、穿孔することにより、J型熱電対の先端1/8インチ(3.175 mm)をフィッティングを貫通して延在させてパイプの径方向中心に保持可能とする。他のガスを添加するために、4インチ(10.16 cm)パイプアセンブリを穿孔して、熱電対ポートから180°であってアセンブリの底から3.75インチ(9.5 cm)上方に高い位置に1/4インチ(6.35 mm)パイプフィッティング用のねじ穴とする。1/4インチ(6.35 mm) Swagelok フィッティングの1/4インチ(6.35 mm)パイプ雄ねじをアセンブリにねじ込み、穿孔することにより、1/4インチ(6.35 mm)ステンレス鋼チューブの開放端部をフィッティングを貫通して延在させてパイプの径方向中心に保持可能とする。パイプアセンブリ全体を、連続使用で200 に容易に耐えることが可能である耐熱性の断熱材で包む。

30

40

#### 【0168】

ポリマーを支持するための乾燥機床アセンブリを以下のとおり構成する：4インチ(1

50

0.16 cm) ステンレス鋼パイプニッブルを放射軸に沿って半分に切り、1 片の切断部を、1.3 mmワイヤ径および2.1 mm角の開口を有するステンレス鋼スクリーンにタック溶接する。ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) またはナイロン6,6 布のフィルタ媒体を4 インチ (10.16 cm) のディスクに切り、スクリーンベース上に置く。ステンレス鋼スクリーンの4 インチ (10.16 cm) ディスクをフィルタ布の上に置いて所定の位置に保持する。用いられる布としては、米国特許第5,391,709号明細書に記載の特徴を有するナイロン6,6 布およびPEEK 布が挙げられる。操作においては、およそ1/4 インチ (6.35 mm) のポリマーをフィルタ床全体に均一に置き、乾燥機床アセンブリをパイプアセンブリの底にねじ込む。

#### 【0169】

この乾燥装置のための熱源および空気源は、Master Appliance Corp., Racine, WIにより製造されたモデルHG-751BのMaster ヒートガンである。このヒートガンの端部は、パイプアセンブリの上部のキャップの孔にぴったりと導入され、これにより支持されることが可能である。空気流の制御は、ヒートガンの空気取入れ口におけるダンパーを調節することにより管理する。温度の制御は、Electronic Control Systems, Inc, Fairmont, WVにより製造されたECSモデル800-377コントローラにより維持される。ヒートガンに対するコントローラの適応は、以下のとおり行う：ヒートガンの二極電源スイッチを取り外す。ヒートガンへの電源をすべてECSコントローラを経由させる。ブLOW電源はECSコントローラオン/オフスイッチから直接供給する。ヒータ回路をECSコントローラ出力に直接接続する。ポリマー床の上方に位置されているパイプアセンブリの熱電対は、コントローラ計測デバイスとして機能する。

#### 【0170】

上記の装置を、典型的には、PTFE微粉末を170 で1時間乾燥させるために用い、温度は、容易に $\pm 1$  の範囲で維持することが可能である。

#### 【0171】

FEPポリマーの乾燥ステップ用装置

乾燥機床アセンブリが直径8 インチ (20.32 cm) であるよう大型化し、また、ステンレス鋼スクリーンがUSA標準テストふるい番号20メッシュであることを除き、PTFEポリマーの乾燥装置に記載のものと設計が同様の器具を用いる。別段の定めがある場合を除き、この装置を180 の空気で2時間かけてFEPを乾燥させるために用い、温度は、容易に $\pm 1$  の範囲で維持することが可能である。典型的なポリマーの仕込み量は、18グラムのポリマーの乾燥重量である。

#### 【0172】

第2の乾燥機床アセンブリを、ポリマー床より3.0 cm上方の中心線に均等な間隔で設けられた3本のノズルを追加することにより作成する。これらのノズルを用いて追加のガスを乾燥空気に導入することが可能である。多くの可能性のある構成の1つは、Louisville, KentuckyのA2Z Ozoneにより製造されたAQUA-6可搬式オゾン発生器をノズルの各々に接続したものである。

#### 【0173】

10ワットUVC光源

10ワットUVC光源を用いる実験のために、254 nmランプは、Danner Manufacturing, Inc., Islandia, NYにより製造された10ワットPondmaster水中UVクラリファイア/滅菌器ユニットから入手する。水産養殖産業において通例用いられるこれらのユニットは、4つの主なコンポーネントから構成される：(1)適切な電源供給を提供する安定器。(2)起動時にUVC放射線を放射する低圧水銀ランプ。(3)短波長UV光を透過させながら、ランプおよび電子部品を水による損害から保護する石英管。(4)安定器にねじ込まれて石英管の周囲にシールを提供し、これにより、ランプおよび電子部品を浸水から保護するよう一端にねじが切られたプラスチック製の外側暗筐体。この筐体はまた、筐体からの有害なUV光の漏れを防止す

10

20

30

40

50

る一方で、保護されたランプの一端から他端に向けて水を流れさせるよう設計されている。この実験の目的のために、プラスチック筐体を取り外し、ねじが切られた端部をのこぎりで切り取る。次いで、トレデッドアダプター (treaded adapter) を安定器にねじ込み戻し、これにより、石英管を安定器に対してシールさせながら、黒色のプラスチック製UVシールドを取り除く。このように、光源をバッチ (すなわち、流過無し) 実験に有用とする。

#### 【0174】

3つのセンサ (245 nmのUVC、310 nmのUVBおよび365 nmのUVA) を石英保護管から4インチ離して配置することにより、20.0ミリワット/cm<sup>2</sup> (mW/cm<sup>2</sup>) 以下の読取能を有するメータで光強度を計測する。計測値：UVCは1.06 mW/cm<sup>2</sup>であり、UVBは33.7マイクロワット/cm<sup>2</sup>であり、および、UVAは19.2マイクロワット/cm<sup>2</sup>である。

10

#### 【0175】

##### 450ワットHanoviaランプ光源

450ワットHanoviaランプを用いる実験のために、450ワットの中圧水銀ランプである、Fairfield, New JerseyのHanovia, Inc.により製造されたモデルPC451.050を以下の設定で用いる：2000mlのジャケットを備えるフィルタ反応器本体であるAce Glass Incorporated, Model 6386-20に、直径48mmのジャケットを備える浸漬フォトウエル (photowell) を支持するために凹部を切削したAce Glass, Inc. Model 5846-60底PTFEプラグを取り付ける。フォトウエルを、フォトウエルから出るクーラントの温度を40℃未満に維持する十分な能力を有する循環冷却浴に接続する。ランプを、Ace Glassモデル番号7830-58などの適切に適合させた電源供給で操作する。石英製フォトウエル (Ace Glass部品番号7874-23) またはホウケイ酸ガラス製フォトウエル (Ace Glass部品番号7875-30) が用いられ得るが、ホウケイ酸ガラスは、UVCおよびUVBバンド中の紫外光のいくらかが透過されることにより、効果を低減させてしまう場合がある。

20

#### 【0176】

3つのセンサ (245 nmのUVC (UVP Model UVX-25)、310 nmのUVB (UVP Model UVX-31) および365 nmのUVA (UVP Model UVX36)) をホウケイ酸ガラス製ウエルから3.5インチ離して配置することにより、20.0ミリワット/cm<sup>2</sup> (mW/cm<sup>2</sup>) 以下の読取能を有するメータ (UVP Model UVX放射計) で光強度を計測する。450ワットHanoviaランプを完全に加熱させた場合、UVCの読取値は10.11 mW/cm<sup>2</sup>であり、UVBの読取値は9.37 mW/cm<sup>2</sup>であり、および、UVAの読取値は17.0 mW/cm<sup>2</sup>である。

30

#### 【0177】

石英製フォトウエルで同様の計測を行う場合、450ワットHanoviaランプが完全に加熱される前であっても、光強度は、用いる光メータの最大計測能に達してしまうほどに強力である。

40

#### 【0178】

セクションA実施例：フッ素化ポリマー樹脂変色を低減させるために紫外光および酸素源を利用するフッ素化ポリマー分散体処理

フッ素化ポリマー調製

PTFE-1炭化水素安定化PTFE分散体の調製

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200 gmの脱イオン脱気水を添加する。このオートクレーブに、0.12 gmのPluronic (登録商標) 31R1を含有する脱イオン脱気水を追加で500 gm添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30 psig (308 kPa) に高め、大気圧にベントする。オートクレー

50

ブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機を速度を65RPMに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり1.0gmの過硫酸アンモニウム (APS) を含有する20mlの開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

#### 【0179】

オートクレーブを90 に加熱し、TFEをオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を400psig (2.86MPa) とする。11.67gmの70%活性ジコハク酸パーオキシド (DSP)、0.167gmのAPSおよび488.3gmの脱イオン水から組成される150mlの開始剤溶液を、80ml / 分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10psig (69kPa) 低下した後に、オートクレーブ圧力をTFEで400psig (2.86MPa) に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから100gmのTFEが供給された後、5733ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および216ppmの硫酸鉄七水和物を含有する水性界面活性剤溶液を、185mlの界面活性剤溶液が添加されるまで、4ml / 分の流量でオートクレーブに圧送する。キックオフからおよそ70分間後、1500gmのTFEをオートクレーブに添加する。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、および、分散体を冷却し放出する。分散体の固形分含有量は18~19重量%である。Dv (50) 粗分散体粒径 (RDPS) は208nmである。

10

#### 【0180】

PTFE-2: 炭化水素安定化PTFE分散体の調製

20

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200gmの脱イオン脱気水および250gmのワックスを添加する。このオートクレーブに、0.085gmのPluronic (登録商標) 31R1および0.2gmの亜硫酸ナトリウムを含有する脱イオン脱気水を追加で500gm添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30psig (308kPa) に高め、大気圧にベントする。オートクレーブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機を速度を65RPMに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり0.5gmの過硫酸アンモニウム (APS) を含有する70mlの開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

#### 【0181】

30

オートクレーブを90 に加熱し、TFEをオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を400psig (2.86MPa) とする。16.67gmの70%活性ジコハク酸パーオキシド (DSP)、0.167gmのAPSおよび488.3gmの脱イオン水から組成される150mlの開始剤溶液を、80ml / 分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10psig (69kPa) 低下した後に、オートクレーブ圧力をTFEで400psig (2.86MPa) に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから300gmのTFEが供給された後、0.8重量%のSDS炭化水素安定化界面活性剤を含有する水性界面活性剤溶液をキックオフから合計で2200gmのTFEが供給されるまで、オートクレーブに2ml / 分の流量で圧送する。キックオフからおよそ150分間後、2200gmのTFEおよび270mlの安定化界面活性剤溶液をオートクレーブに添加した。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、分散体を取り出す。このようにして得た分散体は26~27重量%のPTFEポリマーを含有する。Dv (50) 粗分散体粒径 (RDPS) は210nmである。

40

#### 【0182】

PTFE分散体の単離

深さ17cmおよび直径13cmの内寸法を有する清浄なガラス樹脂製ケトルに、600gmの5重量%分散体を仕込む。分散体を、様々な速度で、6.9cmの直径、45°の下方圧送ピッチを有する縁取りされた3枚のブレードインペラを備えるIKA Works, Inc. 製RW20デジタルオーバーヘッド攪拌機でかき混ぜる。以下のシーケン

50

スを、透明な水性相からの白色の P T F E ポリマーの分離によって示されるとおり分散体が完全に凝析されるまで実施する：時間ゼロでは、攪拌速度を 2 6 5 回転 / 分 ( R P M ) に設定し、2 0 m l の炭酸アンモニウムの 2 0 重量 % 水溶液を樹脂製ケトルにゆっくりと加える。1 分 ~ 時間ゼロで、攪拌機の速度を 5 6 5 R P M に高め、分散体が完全に凝析されるまで維持する。一旦凝析したら、吸入により透明な水性相を除去し、6 0 0 m l の冷たい ( およそ 6 ) 脱イオン水を添加する。スラリーを、攪拌が終了するまで 2 4 0 R P M で 5 分間攪拌し、洗浄水を樹脂製ケトルから除去する。この洗浄法をさらに 2 回繰り返し、最後の洗浄水はポリマーから以下に示す減圧ろ過により分離する。

#### 【 0 1 8 3 】

セラミックろ過漏斗 ( 内径 1 0 c m ) をゴムシーリング面と共に減圧フラスコに配置する。3 0 c m x 3 0 c m のリントを含まないナイロンフィルタ織布をろ過漏斗内に置き、洗浄したポリマーおよび水を漏斗中に入れる。減圧フラスコで減圧を引き、一旦洗浄水を除去したら、1 2 0 0 m l の追加の脱イオン水をポリマー上に注ぎ、ポリマーを通して減圧フラスコ中に引く。このように凝析し、洗浄し、および、単離したポリマーをさらなる加工のためにフィルタ織布から取り外す。

#### 【 0 1 8 4 】

F E P : 炭化水素安定化 T F E / H F P / P E V E 分散体の調製

約 1 . 5 の全長対直径比および 1 0 ガロン ( 3 7 . 9 L ) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、6 0 ポンド ( 2 7 . 2 k g ) の脱イオン水を仕込む。次いで、4 6 r p m で攪拌しながら反応器の温度を 1 0 3 に高める。攪拌機の速度を 2 0 r p m に落とし、反応器を 6 0 秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で 1 5 p s i g ( 2 0 5 k P a ) に高める。8 0 に冷却しながら、攪拌機の速度を 4 6 r p m に上げる。攪拌機の速度を 2 0 r p m に落とし、1 2 . 7 p s i ( 8 7 . 6 k P a ) に減圧する。5 0 0 m l の脱気脱イオン水、0 . 5 グラムの P l u r o n i c ( 登録商標 ) 3 1 R 1 溶液および 0 . 3 g の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。2 0 r p m でパドル攪拌される反応器において、反応器を 8 0 に加熱し、3 回排気および T F E でパージする。攪拌機の速度を 4 6 r p m に上げ、次いで、反応器の温度を 1 0 3 に高める。温度が 1 0 3 で安定したら、圧力が 4 3 0 p s i g ( 3 . 0 7 M P a ) になるまで H F P を反応器にゆっくりと添加する。1 1 2 m l の液体 P E V E を反応器に射出する。次いで、T F E を反応器に添加して 6 3 0 p s i g ( 4 . 4 5 M P a ) の最終圧力を達成する。次いで、2 . 2 0 重量 % の過硫酸アンモニウム ( A P S ) を含有する 8 0 m l の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における 1 0 p s i ( 6 9 k P a ) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、2 0 : 1 の T F E 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の T F E を、キックオフ時に開始して、0 . 0 6 l b / 分 ( 0 . 0 3 k g / 分 ) の流量で、反応器における 6 5 0 p s i g ( 4 . 5 8 M P a ) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で 1 2 . 0 l b ( 5 . 4 4 k g ) の T F E がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体 P E V E を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて 0 . 3 m l / 分の流量で反応器に添加する。

#### 【 0 1 8 5 】

キックオフから 4 . 0 l b ( 1 . 8 k g ) の T F E を供給した後、4 5 , 1 7 6 p p m の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 6 0 , 8 3 4 p p m の 3 0 % 水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレープに 0 . 2 m l / 分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから 6 . 0 l b ( 2 . 7 k g ) の T F E を供給した後に 0 . 3 m l / 分に増加し、次いで、キックオフから 8 . 0 l b ( 3 . 6 k g ) の T F E を供給した後に 0 . 4 m l / 分に増加し、キックオフから 1 0 . 0 l b ( 4 . 5 k g ) の T F E を供給した後に 0 . 6 m l / 分に増加し、最終的に、キックオフから 1 1 . 0 l b ( 5 . 0 k g ) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 4 7 m l の界面活性剤溶液を添加した後に 0 . 8 m l / 分に増加する。重合開始後の合計反応時

10

20

30

40

50

間は201分間であり、その間に、12.01b(5.44kg)のTFEおよび60mlのPEVEを添加する。反応時間の終了時に、TFEの供給、PEVEの供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で25mlの界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が90に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を70未満で反応器から排出する。

#### 【0186】

分散体の固形分含有量は20.07重量%であり、Dv(50)粗分散体粒径(RDPS)は143.2nmである。オートクレープの清掃で703グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVEターポリマー(FEP)は、29.6gm/10分のメルトフローレート(MFR)、9.83重量%のHFP含有量、1.18重量%のPEVE含有量、および、256.1の融点を有する。

10

#### 【0187】

##### FEP分散体の単離

分散体を-30で16時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150ミクロンメッシュフィルタバッグであるThe Strainrite Companies, Auburn, Maineにより製造されたモデルNMO150P1SHSを通してろ過することにより、固形分から水を分離する。

20

#### 【0188】

##### 熱誘起変色

乾燥したポリマーを、以下の実施例において用いられるポリマー種に適用可能である、上記の試験法-熱誘起変色の計測において記載されているとおり特徴付けする。

#### 【0189】

##### 比較例1：炭化水素安定化界面活性剤を伴うPTFE-無処理

上記の一定量のPTFE-1分散体を脱イオン水で5重量%固形分に希釈する。分散体を凝析し、上記の方法(PTFE分散体の単離)を介して単離する。次いで、このようにして得たポリマーを、上記のPTFE乾燥機(PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置)を用いて170で1時間乾燥させる。PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付けする。得られる $L^*_i$ の値は43.9であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極端な変色を示している。計測した色を表1に示す。

30

#### 【0190】

##### 比較例2 PTFE-UV-C単独で3時間

ガラスビーカーに、19.61%固形分を有する上記の153gmのPTFE-1分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1800グラムの分散体を、2000mlのジャケットを備える樹脂製ケトルに添加する。分散体を、穏やかに攪拌しながら40に加熱する。2つの10ワット254nmUVライトを分散体中に沈める。UVライトに3時間通電する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、最後に熱誘起変色について評価する。このポリマーについて得られる $L^*$ は36.7であり、これにより、-16.6%のマイナスの $L^*$ の変化%がもたらされる。計測した色を表1に示す。

40

#### 【0191】

##### 実施例1-PTFE UV-C、オゾン注入、3時間-

ガラスビーカーに、19.6%固形分を有する上記の153gmのPTFE-1分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1800グラムの分散体を、2000mlのジャケットを備える樹脂製ケトルに添加する。焼結ガラス製の微細な気泡を形成する2本の注入チューブを介してオゾン富化空気を連続注入することにより攪拌を補助しながら

50

、分散体を40℃に加熱する。このように射出するオゾンは、100cc/分の空気供給流量の最大出力で操作される、Clearwater Technologies, Inc. Model CD-10 オゾン発生器により提供する。10ワットUVC光源に記載の2つの10ワット254nmUVライトを分散体中に沈める。ライトに3時間通電する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、最後に熱誘起変色について評価する。このポリマーについて得られるL\*は62.4であり、L\*の変化%は42.6%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0192】

実施例2 - PTFE UVC、O<sub>2</sub>注入、3時間

10

UVC光への露光の最中に分散体に純粋な酸素を射出する以外は実施例1を繰り返す。得られるL\*は60.1であり、L\*の変化%は37.3%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0193】

実施例3 - PTFE UVC、空気注入、3時間

UVC光への露光の最中に分散体に空気を射出する以外は実施例1を繰り返す。得られるL\*は54.7であり、L\*の変化%は24.9%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0194】

実施例4 - PTFE、UVC、ポリマーに対して1重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>注入、3時間、60

20

ガラスビーカーに、19.4%固形分を有する上記の155gmのPTFE-1および1.0gmの30重量%過酸化水素を添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1800グラムの分散体を、2000mlのジャケットを備える樹脂製ケトルに添加する。焼結ガラス製の微細な気泡を形成する2本の注入チューブを介して100cc/分で酸素を連続注入することにより攪拌を補助しながら、分散体を60℃に加熱する。10ワットUVC光源に記載の2つの10ワット254nmUVライトを分散体中に沈める。ライトに3時間通電する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、最後に熱誘起変色について評価する。このポリマーについて得られるL\*は75.9であり、L\*の変化%は73.7%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

30

#### 【0195】

実施例5 - PTFE、UVC、ポリマーに対して1重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>注入、3時間、40

分散体を40℃に加熱することを除き、実施例4を繰り返す。得られるL\*は78.1であり、L\*の変化%は78.8%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0196】

実施例6 - PTFE、UVC、ポリマーに対して1重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、無注入、3時間、40

40

UVC光への露光の最中に分散体にガスを射出しない以外は実施例5を繰り返す。得られるL\*は75.6であり、L\*の変化%は73.0%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0197】

実施例7 - PTFE、Hanovia 450ワット、ポリに対して1重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、空気注入、30分間、ホウケイ酸ガラス製フォトウェル

ガラスビーカーに、19.6%固形分を有する153gmのPTFE-1分散体を添加する。1.0gmの30重量%過酸化水素を分散体に添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製し

50



た合計で1200グラムの分散体を、上記において450ワットHanoviaランプ光源の記載中に記載されているハウケイ酸ガラス製フォトウェルが取り付けられた2000ml反応器に添加する。

【0198】

分散体を、焼結ガラス製の微細な気泡を形成する2本の注入チューブを介した空気の連続注入により攪拌する。450ワットHanoviaランプをフォトウェル中に配置し、30分間通電させる。処理の後、得られる分散体の温度を周囲温度から33に昇温させた。分散体を、上記のとおり凝析させて単離させ、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、熱誘起変色について最後に評価する。このポリマーについて得られる $L^*$ は51.8であり、これにより、 $L^*$ の変化%は18.2%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

10

【0199】

実施例8 - PTFE、Hanovia450ワット、ポリに対して1重量% $H_2O_2$ 、空気注入、30分間、石英製フォトウェル

ハウケイ酸ガラス製フォトウェルではなく上記の石英製フォトウェルを用いることを除き、実施例7を繰り返す。得られる $L^*$ は79.5であり、 $L^*$ の変化%は82.0%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

【0200】

実施例9 - PTFE、Hanovia450ワット、ポリに対して1重量% $H_2O_2$ 、空気注入、30分間、石英製フォトウェル、PTFE

20

ガラスピーカに、26.5%固形分を有する113.2gmのPTFE-2分散体を添加する。1.0gmの30重量%過酸化水素を分散体に添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1200グラムの分散体を、上記において450ワットHanoviaランプ光源の記載中に記載されている上記の石英製フォトウェルが取り付けられた2000ml反応器に添加する。分散体を、焼結ガラス製の微細な気泡を形成する2本の注入チューブを介した空気の連続注入により攪拌する。450ワットHanoviaランプをフォトウェル中に配置し、30分間通電させる。処理の後、得られる分散体の温度を周囲温度から37に昇温させた。分散体を、上記のとおり凝析させて単離させ、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、変色について最後に評価する。このポリマーについて得られる $L^*$ は60.4であり、 $L^*$ の変化%は38.0%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

30

【0201】

【表 1】

表 1 - PTFE

実施例	L*	L*の変化%
比較例 1 (無処理)	43.9	
比較例 2	36.7	-16.6%
実施例 1	62.4	42.6%
実施例 2	60.1	37.3%
実施例 3	54.7	24.9%
実施例 4	75.9	73.7%
実施例 5	78.1	78.8%
実施例 6	75.6	73.0%
実施例 7	51.8	18.2%
実施例 8	79.5	82.0%
実施例 9	60.4	38.0%

10

20

## 【0202】

比較例 3 - 炭化水素安定化界面活性剤を伴う FEP - 無処理

上記のとおり重合した水性 FEP 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を -30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル NMO150P1SHS を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。固形分を、「FEP ポリマーの乾燥ステップ用装置」に記載されている器具で、180 の空気により 2 時間かけて乾燥させる。溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*$  の値は 44.8 であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの変色を示している。計測した色を表 2 に示す。

30

## 【0203】

実施例 10 FEP - UVC + オゾン注入を伴う処理

上記のとおり重合した水性 FEP 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈し、水浴中で 40 に予熱する。新しい  $\text{FeSO}_4$  溶液を、脱気脱イオン水を用いて 0.0150 g の  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を 100 ml に希釈することにより調製する。1200 ml の FEP 分散体、4 ml の  $\text{FeSO}_4$  溶液、および、2 ml の 30 重量%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を、10.4 cm の内径を有し 40 の水が反応器ジャケット中を循環している 2000 ml のジャケット付ガラス反応器に添加し、内容物を混合する。Lab Glass により部品番号 8680-130 として製造された各々が直径 12 mm x 全長 24 mm を有し、微細な気泡を形成し、フリット部を有するガラスシリンダを有する 2 本の注入チューブを反応器に配置し、各々を、Louisville, Kentucky の A2Z Ozone により製造された AQUA-6 可搬式オゾン発生器に接続する。オゾン発生器を始動させると共に、1.18 標準 L / 分 (2.5 標準  $\text{ft}^3 / \text{hr}$ ) でオゾン富化空気を分散体中に通気させるために用いる。分散体を 5 分間均衡化させる。10 ワット UVC 光源に記載されている 10 ワット UVC ライトを反応器中に配置する。UVC ランプを点灯し、オゾン

40

50

富化空気を射出し、および、温度を40℃に制御しながら分散体を照らす。3時間後、ランプを消し、注入ガスを停止する。比較例3に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形する。このポリマーについて得られる $L^*$ は58.4であり、 $L^*$ の変化率は39.0%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

#### 【0204】

実施例11 - UVC + 酸素注入を伴う処理

Acce Glassにより部品番号7196-20として製造された直径25mmを有し、微細な気泡を形成し、フリット部を有するガラスディスク注入チューブを備える注入チューブを介して、オゾンの代わりに1.0標準L/分で酸素を通気させることを除き、実施例9と同一の条件を利用して処理を実施する。このポリマーについて得られる $L^*$ は55.2であり、 $L^*$ の変化率は29.8%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

#### 【0205】

#### 【表2】

表2 - FEP

実施例	$L^*$	$L^*$ の変化%
比較例3(無処理)	44.8	
実施例10	58.4	39.0%
実施例11	55.2	29.8%

#### 【0206】

セクションB実施例：光触媒の存在下で光および酸素源を利用する、フッ素化ポリマー樹脂変色を低減するフッ素化ポリマー分散体処理

フッ素化ポリマー調製

PTFE-1炭化水素安定化PTFE分散体の調製

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200gmの脱イオン脱気水を添加する。このオートクレーブに、0.12gmのPluronic(登録商標)31R1を含有する脱イオン脱気水を追加で500gm添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30psig(308kPa)に高め、大気圧にベントする。オートクレーブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機は65RPMに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり1.0gmの過硫酸アンモニウム(APS)を含有する20mlの開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

#### 【0207】

オートクレーブを90℃に加熱し、TFEをオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を400psig(2.86MPa)とする。11.67gmの70%活性ジコハク酸パーオキシド(DSP)、0.167gmのAPSおよび488.3gmの脱イオン水から組成される150mlの開始剤溶液を、80ml/分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10psig(69kPa)低下した後に、オートクレーブ圧力をTFEで400psig(2.86MPa)に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから100gmのTFEが供給された後、5733ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および216ppmの硫酸鉄七水和物を含有する水性界面活性剤溶液を、185mlの界面活性剤溶液が添加されるまで、4ml/分の流量でオートクレーブに圧送する。キックオフからおよそ70分間後、1500gmのTFEをオートクレーブに添加する。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、および、分散体を冷却し放出する。分散体の固形分

含有量は 18 ~ 19 重量%である。Dv (50) 粗分散体粒径 (RDP S) は 208 nm である。

#### 【0208】

P T F E - 2 : 炭化水素安定化 P T F E 分散体の調製

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200 gmの脱イオン脱気水および250 gmのワックスを添加する。このオートクレーブに、0.085 gmのPluronic (登録商標) 31R1 および0.2 gmの亜硫酸ナトリウムを含有する脱イオン脱気水を追加で500 gm添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30 p s i g (308 k P a) に高め、大気圧にベントする。オートクレーブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機は65 R P Mに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり0.5 gmの過硫酸アンモニウム (A P S) を含有する70 m l の開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

10

#### 【0209】

オートクレーブを90 に加熱し、T F Eをオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を400 p s i g (2.86 M P a) とする。16.67 gmの70%活性ジコハク酸パーオキシド (D S P)、0.167 gmのA P S および488.3 gmの脱イオン水から組成される150 m l の開始剤溶液を、80 m l / 分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10 p s i (69 k P a) 低下した後に、オートクレーブ圧力をT F Eで400 p s i g (2.86 M P a) に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから300 gmのT F Eが供給された後、0.8重量%のS D S炭化水素安定化界面活性剤を含有する水性界面活性剤溶液を、キックオフから合計で2200 gmのT F Eが供給されるまでオートクレーブに2 m l / 分の流量で圧送する。キックオフからおよそ150分間後、2200 gmのT F Eおよび270 m l の安定化界面活性剤溶液をオートクレーブに添加した。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、分散体を取り出す。このようにして得た分散体は26 ~ 27重量%のP T F Eポリマーを含有する。Dv (50) 粗分散体粒径 (R D P S) は210 nmである。

20

#### 【0210】

P T F E 分散体の単離

深さ17 c mおよび直径13 c mの内寸法を有する清浄なガラス樹脂製ケトルに、600 gmの5重量%分散体を仕込む。分散体を、様々な速度で、6.9 c mの直径、45°の下方圧送ピッチを有する縁取りされた3枚のブレードインペラを備えるI K A W o r k s , I n c . 製R W 20デジタルオーバーヘッド攪拌機でかき混ぜる。以下のシーケンスを、透明な水性相からの白色のP T F Eポリマーの分離によって示されるとおり分散体が完全に凝析されるまで実施する：時間ゼロでは、攪拌速度を265回転/分 (R P M) に設定し、20 m l の炭酸アンモニウムの20重量%水溶液を樹脂製ケトルにゆっくりと加える。1分~時間ゼロで、攪拌機を速度を565 R P Mに高め、分散体が完全に凝析されるまで維持する。一旦凝析したら、吸入により透明な水性相を除去し、600 m l の冷たい (およそ6 ) 脱イオン水を添加する。スラリーを、攪拌が終了するまで240 R P Mで5分間攪拌し、洗浄水を樹脂製ケトルから除去する。この洗浄法をさらに2回繰り返し、最後の洗浄水はポリマーから以下に示す減圧ろ過により分離する。

30

40

#### 【0211】

セラミックろ過漏斗 (内径10 c m) をゴムシーリング面と共に減圧フラスコに配置する。30 c m x 30 c mのリントを含まないナイロンフィルタ織布をろ過漏斗内に置き、洗浄したポリマーおよび水を漏斗中に入れる。減圧フラスコで減圧を引き、一旦洗浄水を除去したら、1200 m l の追加の脱イオン水をポリマー上に注ぎ、ポリマーを通して減圧フラスコ中に引く。このように凝析し、洗浄し、および、単離したポリマーをさらなる加工のためにフィルタ織布から取り外す。

#### 【0212】

50

F E P : 炭化水素安定化 T F E / H F P / P E V E 分散体の調製

約 1.5 の全長対直径比および 10 ガロン ( 37.9 L ) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60 ポンド ( 27.2 k g ) の脱イオン水を仕込む。次いで、46 r p m で攪拌しながら反応器の温度を 103 に高める。攪拌機を速度を 20 r p m に落とし、反応器を 60 秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で 15 p s i g ( 205 k P a ) に高める。80 に冷却しながら、攪拌機を速度を 46 r p m に上げる。攪拌機を速度を 20 r p m に落とし、12.7 p s i ( 87.6 k P a ) に減圧する。500 m l の脱気脱イオン水、0.5 グラムの P l u r o n i c ( 登録商標 ) 31 R 1 溶液および 0.3 g の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20 r p m でパドル攪拌される反応器において、反応器を 80 に加熱し、3 回排気および T F E でパージする。攪拌機を速度を 46 r p m に上げ、次いで、反応器の温度を 103 に高める。温度が 103 で安定したら、圧力が 430 p s i g ( 3.07 M P a ) になるまで H F P を反応器にゆっくりと添加する。112 m l の液体 P E V E を反応器に射出する。次いで、T F E を反応器に添加して 630 p s i g ( 4.45 M P a ) の最終圧力を達成する。次いで、2.20 重量%の過硫酸アンモニウム ( A P S ) を含有する 80 m l の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における 10 p s i ( 69 k P a ) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、20 : 1 の T F E 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の T F E を、キックオフ時に開始して、0.06 l b / 分 ( 0.03 k g / 分 ) の流量で、反応器における 650 p s i g ( 4.58 M P a ) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で 12.0 l b ( 5.44 k g ) の T F E がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体 P E V E を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて 0.3 m l / 分の流量で反応器に添加する。

#### 【 0 2 1 3 】

キックオフから 4.0 l b ( 1.8 k g ) の T F E を供給した後、45, 176 p p m の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 60, 834 p p m の 30 % 水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに 0.2 m l / 分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから 6.0 l b ( 2.7 k g ) の T F E を供給した後に 0.3 m l / 分に増加し、次いで、キックオフから 8.0 l b ( 3.6 k g ) の T F E を供給した後に 0.4 m l / 分に増加し、キックオフから 10.0 l b ( 4.5 k g ) の T F E を供給した後に 0.6 m l / 分に増加し、最終的に、キックオフから 11.0 l b ( 5.0 k g ) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 47 m l の界面活性剤溶液を添加した後に 0.8 m l / 分に増加する。重合開始後の合計反応時間は 201 分間であり、その間に、12.0 l b ( 5.44 k g ) の T F E および 60 m l の P E V E を添加する。反応時間の終了時に、T F E の供給、P E V E の供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で 25 m l の界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が 90 に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を 70 未満で反応器から排出する。

#### 【 0 2 1 4 】

分散体の固形分含有量は 20.07 重量%であり、D v ( 50 ) 粗分散体粒径 ( R D P S ) は 143.2 n m である。オートクレーブの清掃で 703 グラムの湿潤凝析物が回収される。T F E / H F P / P E V E ターポリマー ( F E P ) は、29.6 g m / 10 分のメルトフローレート ( M F R )、9.83 重量%の H F P 含有量、1.18 重量%の P E V E 含有量、および、256.1 の融点を有する。

#### 【 0 2 1 5 】

F E P 分散体の単離

分散体を - 30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、

150ミクロンメッシュフィルタバッグであるThe Strainrite Companies, Auburn, Maineにより製造されたモデルNMO150P1SHSを通してろ過することにより、固形分から水を分離する。

#### 【0216】

##### 熱誘起変色

乾燥したポリマーを、以下の実施例において用いられるポリマー種に適用可能である、上記の試験法 - 熱誘起変色の計測において記載されているとおり特徴付けする。

#### 【0217】

##### 比較例1：炭化水素安定化界面活性剤を伴うPTFE - 無処理

上記の一定量のPTFE - 1分散体を脱イオン水で5重量%固形分に希釈する。分散体を凝析し、上記の方法（処理済PTFE分散体の単離）を介して単離する。次いで、このようにして得たポリマーを、上記のPTFE乾燥機（PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置）を用い、170で1時間乾燥させる。PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。得られる $L^*$ の値は43.9であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極端な変色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0218】

##### 実施例1：PTFE、UVC、 $H_2O_2$ 、 $TiO_2$ 、 $O_2$ 注入、1時間、60

ガラスピーカに、19.6%固形分を有する153gmのPTFE - 1を添加する。1.0gmの30重量%過酸化水素[ポリマーに対して1重量% $H_2O_2$ ]およびDegussa P25  $TiO_2$ 、Kontrolnummer 1263の3.0gmの0.05重量%水性分散体をピーカに添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1800グラムの分散体を、2000mlのジャケットを備える樹脂製ケトルに添加する。焼結ガラス製の微細な気泡を形成する2本の注入チューブを介して100cc/分で酸素を連続注入することにより攪拌を補助しながら、分散体を30に加熱する。2つの10ワット254nmUVライトを分散体中に沈める。ライトを1時間通電する。得られる処理済分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、最後に熱誘起変色について評価する。このポリマーについて得られる $L^*$ は55.2であり、 $L^*$ の変化%は26.0%であり、これは、処理後における向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0219】

##### 実施例2：PTFE、Hanovia 450ワット、 $H_2O_2$ 、 $ZnO$ 、空気注入、30分間、ホウケイ酸ガラス製フォトウェル

ガラスピーカに、26.5%固形分を有する113.2gmのPTFE - 2を添加する。1.0gmの30重量%過酸化水素[ポリマーに対して1重量% $H_2O_2$ ]を分散体に添加する。Inframat Advanced Materialsから入手可能である、酸化亜鉛ナノ粉末（約30nm）、製品番号30N-0801の3.0gmの0.05重量%水性分散体も、分散体に添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1200グラムの分散体を、上記の石英製フォトウェル（450ワットHanoviaランプ実験の設定の記載）を取り付けた2000ml反応器に添加する。分散体を、焼結ガラス製の微細な気泡を形成する2本の注入チューブを介した空気の連続注入により攪拌する。450ワットHanovia石英製ハロゲンランプをフォトウェルに配置し、30分間通電させる。処理の後、得られる分散体の温度を周囲温度から37に昇温させた。分散体を、上記のとおり凝析させて単離させ、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、変色について最後に評価する。得られるポリマーは66.9の $L^*$ を示し、 $L^*$ の変化%は53.0%であり、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0220】

【表 3】

表 1 - PTFE

実施例	L*	L*の変化%
比較例 1 (無処理)	43.9	
実施例 1	55.2	26.0%
実施例 2	66.9	53.0%

10

## 【0221】

比較例 2 : F E P - 無処理

上記のとおり重合した水性 F E P 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を - 30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル NMO150P1SHS を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。固形分を、F E P ポリマーの乾燥ステップ用装置に記載されている器具で、180 の空気により 2 時間かけて乾燥させる。溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*_i$  の値は 44.8 であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの変色を示している。計測した色を表 2 に示す。

20

## 【0222】

実施例 3 : F E P、U V C、T i O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 注入、3 時間、40

上記のとおり重合した水性 F E P 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈し、水浴中で 40 に予熱する。T i O<sub>2</sub> 溶液を 0.0030 g の Degussa P-25 T i O<sub>2</sub>、ロット P1S1-18C1 を超音波処理することにより生成し、脱イオン水で 6 ml に希釈する。1200 ml の F E P 分散体、すべての 6 ml の T i O<sub>2</sub> 溶液および 2 ml の 30 重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [ポリマーに対して 0.97 重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] を、内径 10.4 cm を有し、40 の水が反応器ジャケット中を循環している 2000 ml のジャケット付ガラス反応器に添加し、内容物を混合する。Ace Glass により部品番号 7196-20 として製造された直径 25 mm を有し、微細な気泡を形成し、フリット部を有するガラスディスク注入チューブを備える注入チューブを反応器に配置し、分散体に 1.0 標準 L / 分で酸素を通気させる。分散体を 5 分間均衡化させる。10 ワット U V C 光源に記載されている 10 ワット U V C ライトを反応器中に配置する。U V C ランプを点灯して、酸素を注入し、温度を 40 で制御しながら、分散体を照らす。3 時間後、ランプを消し、注入ガスを停止する。比較例 2 に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形する。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 50.6 であり、 $L^*$  の変化率は 16.6 であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測された色を表 2 に示す。

30

40

## 【0223】

実施例 4 : F E P、U V C、T i O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 注入、6 時間、25

循環させる水浴温度を 25 に低下させ、照射時間を 6 時間に延ばすことを除き、実施例 3 と同一の条件を利用して処理を実施する。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 62.5 であり、 $L^*$  の変化率は 50.7 であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測された色を表 2 に示す。

## 【0224】

実施例 5 : F E P、U V C、T i O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 注入、3 時間、25

照射時間を 3 時間に短縮し、Degussa P-25 T i O<sub>2</sub>、K o n t r o l l n u m m e r 1263 を用いることを除き、実施例 4 と同一の条件を用いて処理を実施

50

する。このポリマーについて得られる $L^*$ は63.3であり、 $L^*$ の変化%は53.0であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

【0225】

【表4】

表2 - FEP

実施例	$L^*$	$L^*$ の変化%
比較例2	44.8	
実施例3	50.6	16.6%
実施例4	62.5	50.7%
実施例5	63.3	53.0%

10

【0226】

セクションC実施例：フッ素化ポリマー樹脂変色を低減するための過酸化水素を利用するフッ素化ポリマー分散体処理

フッ素化ポリマー調製

FEP：炭化水素安定化TFE/HFP/PEVE分散体の調製

約1.5の全長対直径比および10ガロン(37.9L)の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60ポンド(27.2kg)の脱イオン水を仕込む。次いで、46rpmで攪拌しながら反応器の温度を103に高める。攪拌機を速度を20rpmに落とし、反応器を60秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で15psig(205kPa)に高める。80に冷却しながら、攪拌機を速度を46rpmに上げる。攪拌機を速度を20rpmに落とし、12.7psi(87.6kPa)に減圧する。500mlの脱気脱イオン水、0.5グラムのPluronic(登録商標)31R1溶液および0.3gの亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20rpmでパドル攪拌される反応器において、反応器を80に加熱し、3回排気およびTFEでパージする。攪拌機を速度を46rpmに上げ、次いで、反応器の温度を103に高める。温度が103で安定したら、圧力が430psig(3.07MPa)になるまでHFPを反応器にゆっくりと添加する。112mlの液体PEVEを反応器に射出する。次いで、TFEを反応器に添加して630psig(4.45MPa)の最終圧力を達成する。次いで、2.20重量%の過硫酸アンモニウム(APS)を含有する80mlの新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における10psi(69kPa)の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、20:1のTFE対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加のTFEを、キックオフ時に開始して、0.061b/分(0.03kg/分)の流量で、反応器における650psig(4.58MPa)の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で12.01b(5.44kg)のTFEがキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体PEVEを、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて0.3ml/分の流量で反応器に添加する。

20

30

40

【0227】

キックオフから4.01b(1.8kg)のTFEを供給した後、45,176ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および60,834ppmの30%水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレープに0.2ml/分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから6.01b(2.7kg)のTFEを供給した後に0.3ml/分に増加し、次いで、キックオフから8.01b(3.6kg)のTFEを供給した後に0.4ml/分に増加し、キックオフから10.01b(4.5kg)のTFEを供給した後に0.6ml/分に増加し、最終的に、キックオフから

50



11.01b (5.0 kg) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 47 ml の界面活性剤溶液を添加した後に 0.8 ml / 分に増加する。重合開始後の合計反応時間は 201 分間であり、その間に、12.01b (5.44 kg) の T F E および 60 ml の P E V E を添加する。反応時間の終了時に、T F E の供給、P E V E の供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で 25 ml の界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が 90 に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を 70 未満で反応器から排出する。

#### 【0228】

分散体の固形分含有量は 20.07 重量%であり、Dv (50) 粗分散体粒径 (R D P S) は 143.2 nm である。オートクレーブの清掃で 703 グラムの湿潤凝析物が回収される。T F E / H F P / P E V E ターポリマー (F E P) は、29.6 gm / 10 分のメルトフローレート (M F R)、9.83 重量%の H F P 含有量、1.18 重量%の P E V E 含有量、および、256.1 の融点を有する。

#### 【0229】

##### F E P 分散体の分離

分散体を -30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル N M O 150 P 1 S H S を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。

#### 【0230】

##### 熱誘起変色

乾燥したポリマーを、以下の実施例において用いられるポリマー種に適用可能である、上記の試験法 - 熱誘起変色の計測において記載されているとおり特徴付けする。

#### 【0231】

##### 比較例 1 - 炭化水素安定化界面活性剤を伴う F E P - 無処理

上記のとおり重合した水性 F E P 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を -30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル N M O 150 P 1 S H S を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。固形分を 150 に設定した循環空気炉中で 16 時間乾燥して乾燥粉末を生成する。溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*$  の値は 25.9 であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの変色を示している。計測した色を表 1 に示す。

#### 【0232】

##### 実施例 1

1 に上記されているとおり重合した水性 F E P 分散体を、脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。1200 ml の F E P 分散体および 2 ml の 30 重量%  $H_2O_2$  を、内径が 13.3 cm (5 - 1 / 4 インチ) であり、50 の水が循環する反応器ジャケットを有する 2000 ml のジャケット付ガラス反応器に添加する。45 ° の角度に設定された長さ 3.18 cm (1.25 インチ) の平坦なブレードを 4 枚備えるインペラ、および、Lab Glass により部品番号 8680 - 130 として製造される、各々が、直径 12 mm x 全長 24 mm を有し、微細な気泡を形成する、フリット部を有するガラスシリンダである 2 本の注入チューブを反応器に設置する。Drierite ガス精製カラムである W. A. Hammond Drierite Company, Xenia, Ohio 製のモデル 27068 を通る空気供給部に注入チューブを接続し、空気供給部を 1.42 標準 L / 分 (3.0 標準  $ft^3 / hr$ ) の送量となるよう調節する。攪拌機は 60 rpm に設定する。5 分間混合した後、分散体の温度は 48.5 であり、反応タイマーを開

10

20

30

40

50

始する。7時間反応させた後、42mlの脱イオン水および2mlの30重量%  $H_2O_2$  を添加して、ポリマーに対して合計で1.95重量%  $H_2O_2$  で蒸発による損失を補う。攪拌機を停止することにより16時間後に反応を停止し、空気流を止め、温水の循環を止め、次いで、反応器から分散体を取り出す。比較例1に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形する。このポリマーについて得られる $L^*$ は37.4であり、 $L^*$ の変化率は21.4%であり、これは、処理後における向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

【0233】

#### 実施例2

0.0150gの $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を脱気脱イオン水を用いて100mlに希釈することにより調製した4mlの新たな $FeSO_4$ 溶液を処理に先立って添加し、86mlの脱イオン水を処理の最中に添加すること以外、実施例1と同一の条件を利用して処理を実施する。このポリマーについて得られる $L^*$ は46.9であり、 $L^*$ の変化率は39.0%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

【0234】

【表5】

表1

実施例	$L^*$	$L^*$ の変化%
比較例-無処理	25.9	
実施例1	37.4	21.4%
実施例2	46.9	39.0%

【0235】

セクションD実施例：フッ素化ポリマー樹脂変色を低減するための次亜塩素酸塩および亜硝酸塩を利用するフッ素化ポリマー分散体処理

#### フッ素化ポリマー調製

P T F E - 1：炭化水素安定化P T F E分散体の調製および単離

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200gmの脱イオン脱気水を添加する。このオートクレーブに、0.12gmのPluronic（登録商標）31R1を含有する脱イオン脱気水を追加で500gm添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30psig（308kPa）に高め、大気圧にベントする。オートクレーブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機は65RPMに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり1.0gmの過硫酸アンモニウム（APS）を含有する20mlの開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

【0236】

オートクレーブを90℃に加熱し、TFEをオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を400psig（2.86MPa）とする。11.67gmの70%活性ジコハク酸パーオキシド（DSP）、0.167gmのAPSおよび488.3gmの脱イオン水から組成される150mlの開始剤溶液を、80ml/分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10psig（69kPa）低下した後に、オートクレーブ圧力をTFEで400psig（2.86MPa）に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから100gm

の T F E が供給された後、5733 ppm の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 216 ppm の硫酸鉄七水和物を含有する水性界面活性剤溶液を、185 ml の界面活性剤溶液が添加されるまで、4 ml / 分の流量でオートクレーブに圧送する。キックオフからおよそ 70 分間後、1500 gm の T F E をオートクレーブに添加する。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、および、分散体を冷却し放出する。分散体の固形分含有量は 18 ~ 19 重量% である。D v ( 50 ) 粗分散体粒径 ( R D P S ) は 208 nm である。

#### 【0237】

深さ 17 cm および直径 13 cm の内寸法を有する清浄なガラス樹脂製ケトルに、600 gm の 5 重量% 分散体を仕込む。分散体を、様々な速度で、6.9 cm の直径、45° の下方圧送ピッチを有する縁取りされた 3 枚のブレードインペラを備える I K A W o r k s , I n c . 製 R W 20 デジタルオーバーヘッド攪拌機でかき混ぜる。以下のシーケンスを、透明な水性相からの白色の P T F E ポリマーの分離によって示されるとおり分散体が完全に凝析されるまで実施する：時間ゼロでは、攪拌速度を 265 回転 / 分 ( R P M ) に設定し、20 ml の炭酸アンモニウムの 20 重量% 水溶液を樹脂製ケトルにゆっくりと加える。1 分 ~ 時間ゼロで、攪拌機の速度を 565 R P M に高め、分散体が完全に凝析されるまで維持する。一旦凝析したら、吸入により透明な水性相を除去し、600 ml の冷たい ( およそ 6 ) 脱イオン水を添加する。スラリーを、攪拌が終了するまで 240 R P M で 5 分間攪拌し、洗浄水を樹脂製ケトルから除去する。この洗浄法をさらに 2 回繰り返し、最後の洗浄水はポリマーから以下に示す減圧ろ過により分離する。

10

20

#### 【0238】

セラミックろ過漏斗 ( 内径 10 cm ) をゴムシーリング面と共に減圧フラスコに配置する。30 cm x 30 cm のリントを含まないナイロンフィルタ織布をろ過漏斗内に置き、洗浄したポリマーおよび水を漏斗中に入れる。減圧フラスコで減圧を引き、一旦洗浄水を除去したら、1200 ml の追加の脱イオン水をポリマー上に注ぎ、ポリマーを通して減圧フラスコ中に引く。このように凝析し、洗浄し、および、単離したポリマーをさらなる加工のためにフィルタ織布から取り外す。

#### 【0239】

P T F E - 2 : 炭化水素安定化 P T F E 分散体の調製および単離

約 1.5 の全長対直径比および 10 ガロン ( 37.9 L ) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、42 ポンド ( 19.1 kg ) の脱イオン水および 850 gm のパラフィンワックスを仕込む。50 rpm で攪拌しながら、P l u r o n i c ( 登録商標 ) 31 R 1 ブロックコポリマー界面活性剤 ( B A S F ) の 100 ml の 0.1 % 脱イオン脱気水溶液を添加する。反応器の内容物を 103 に加熱し、攪拌機の速度を 20 rpm に設定し、ベントバルブを 1 分間全開とする。ベントバルブを閉じた後、反応器を窒素で 15 ~ 20 p s i g ( 205 ~ 339 k P a ) に加圧する。攪拌機の速度を 50 rpm に設定し、反応器内容物を 85 に冷却する。攪拌機の速度を 20 rpm に設定し、3 回、反応器を T F E でバージし、およそ 5 p s i g ( 136 k P a ) にベントする。攪拌機の速度を 50 rpm に戻し、次いで、脱酸素脱塩水で調製した 100 ml の 0.1 % A P S 溶液を 80 ml / 分で射出する。圧力が 380 p s i g ( 2.72 M P a ) となるまで T F E を添加する。次いで、脱酸素脱塩水で 1000 ml に希釈した 20.0 gm の D S P を含む 150 ml の水性開始剤溶液を 80 ml / 分で添加する。圧力が一旦 10 p s i ( 69 k P a ) 低下したら、T F E を、370 p s i g ( 2.65 M P a ) を維持するのに十分な割合で添加する。脱酸素脱塩水で 1000 ml に希釈した最初の加圧に続けて、1.0 lb ( 0.45 kg ) の T F E を添加したら、24.0 gm の S D S 、0.1 gm の硫酸鉄 ( I I ) 七水和物および 0.02 gm の 18 M 硫酸を含む 600 ml の水溶液を 30 ml / 分の流量で添加する。最初の加圧に続けて 4.0 lbs ( 1.8 kg ) の T F E を添加した後、脱酸素脱塩水で 1000 ml に希釈した 20.0 gm の D S P を含む 100 ml の水性開始剤溶液を 3 ml / 分で添加する。最初の加圧に続けて、合計で 22 lbs ( 10.0 kg ) の T F E を添加した後

30

40

50

、PTFEの添加を停止し、反応器をベントする。反応器の内容物を取り出し、上澄みワックスを取り除く。分散体の固形分含有量は37.99重量%であり、Dv(50)粗分散体粒径(RDPS)は215.0nmである。分散体を14%固形分に希釈し、激しい攪拌下で凝析する。凝析した分散体(微粉末)を液体から分離し、150℃で3日間乾燥させる。米国特許第4,036,802号明細書に記載の方法に従う計測で、得られるPTFEホモポリマーの標準比重(SSG)は2.1796であると測定される。

#### 【0240】

##### 熱誘起変色

別段の定めがある場合を除き、乾燥したポリマーを、以下の実施例において用いられるポリマー種に適用可能である、上記の試験法 - 熱誘起変色の計測において記載されているとおり特徴付けする。

10

#### 【0241】

比較例1：炭化水素安定化界面活性剤を伴うPTFE - 無処理

上記のとおり調製した一定量のPTFE - 1分散体を脱イオン水で5重量%固形分に希釈する。分散体を凝析し、上記の方法(処理済PTFE分散体の単離)を介して単離する。次いで、このようにして得たポリマーを、上記のPTFE乾燥機(PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置)を用いて170℃で1時間乾燥させる。PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。得られる $L^*$ の値は43.9であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極端な変色を示している。計測した色を表1に示す。

20

#### 【0242】

実施例1：PTFE、ポリに対して0.33~0.5重量%NaOCl、1時間、周囲温度

ガラス樹脂製ケトルに、19.4%固形分を有する、上記のとおり調製した155gmのPTFE - 1分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。分散体に、1.0gmの10~15重量%次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する[ポリマーに対して0.33~0.5重量%NaOCl]。6.9cmの直径、45°の下方圧送ピッチを有する縁取りされた3枚のブレードインペラを備えるIKA Works, Inc.製RW20デジタルオーバーヘッド攪拌機で、分散体を240rpmで1時間、様々な速度で攪拌する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、変色について最後に評価する。このポリマーについて得られる $L^*$ は57.2であり、 $L^*$ の変化%は30.6%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

30

#### 【0243】

実施例2 - PTFE、ポリに対して0.33~0.5重量%NaOCl、1時間、50

分散体を室温ではなく50℃で処理することを除き、実施例1の手法を実質的に繰り返す。2000mlのジャケットを備える樹脂製ケトルに、19.6%の固形分含有量を有する305gmのPTFE分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で1188gmに増やす。240rpmで攪拌しながら分散体を50℃に加熱する。温度に達したら、2.0gmの10~15重量%NaOCl水溶液を樹脂製ケトルに添加する[ポリマーに対して0.33~0.5重量%NaOCl]。分散体の温度を一定に保持し、攪拌を1時間継続する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、変色について最後に評価する。このポリマーについて得られる $L^*$ は53.9であり、 $L^*$ の変化%は23.0%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

40

#### 【0244】

実施例3 - PTFE、ポリに対して0.16~0.25重量%NaOCl、1時間、50

1.0gmの10~15重量%NaOCl[ポリマーに対して0.16~0.25重量

50

% NaOCl]を分散体に添加することを除き、実施例2の手法を繰り返す。このポリマーについて得られる $L^*$ が53.1であり、 $L^*$ の変化%は21.2%であり、これは処理後における向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

【0245】

実施例4 - PTFE、ポリに対して0.33~0.5重量% NaOCl、5分間、周囲温度

分散体を、単に、凝析および単離手法を開始する前に5分間混合することを除き、実施例1の手法を繰り返す。このポリマーについて得られる $L^*$ は56.4であり、 $L^*$ の変化%は28.8%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

【0246】

実施例5 - PTFE、ポリに対して0.11~0.17重量% NaOCl、1時間、周囲温度

添加したNaOCl溶液量を1.0gm~0.33gmに減らす[ポリマーに対して0.11~0.17重量% NaOCl]ことを除き、実施例1の手法を繰り返す。このポリマーについて得られる $L^*$ は53.2であり、 $L^*$ の変化%は21.4%であり、処理後における向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

【0247】

【表6】

表1 - PTFE - NaOCl

実施例	$L^*$	$L^*$ の変化%
比較例1(無処理)	43.9	
実施例1	57.2	30.6%
実施例2	53.9	23.0%
実施例3	53.1	21.2%
実施例4	56.4	28.8%
実施例5	53.2	21.4%

【0248】

比較例2：炭化水素安定化界面活性剤を伴うPTFE - 無処理

4枚の金属阻流板を備える2Lガラス反応器に、604.0mlの脱塩水および396.0mlのPTFE - 2分散体(密度=1.270、37.99%固形分)を仕込む。混合物を、4枚のブレードを有する攪拌機を備える機械式攪拌機で、550rpmで攪拌する。分散体は7:45でゲル化し、8:51で破碎し、これを合計で10:51(破碎後の2分間を含む)の間攪拌する。得られる湿潤粉末をチーズクロスでろ過し、1000mlの脱塩水で2回洗浄する。乾燥機床アセンブリが直径8インチ(20.32cm)であるよう大型化し、また、ステンレス鋼スクリーンがUSA標準テストふるい番号20メッシュであることを除き、上記のものと同様の設計の器具で乾燥ステップを実施する。0.25インチの深さでPEEKフィルタを取り付けた20メッシュスチールスクリーンに140gmの湿潤粉末を広げる。スクリーンを乾燥装置に置き、50~75ft/分の空気流で、175で23分間乾燥させる。

【0249】

直径1.0インチのアーチャーを有するHunter Lab ColorFlexを用いてチップの色を評価することを除き、PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。得られる $L^*$ ;

の値は51.4であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極端な変色を示している。計測した色を表2に示す。

#### 【0250】

実施例6：PTFE、PTFEの重量に基づいて3.32%、5.0g NaNO<sub>2</sub>による凝析

4枚の金属阻流板を備える2Lガラス反応器に、604.0mlの脱塩水および5.0gの亜硝酸ナトリウム（PTFEの重量に基づいて3.32%）を仕込む。5分間穏やかに攪拌した後、396.0mlのPTFE-2分散体（密度=1.270、37.99%固形分）を添加する。混合物を、4枚のブレードを有する攪拌機を備える機械式攪拌機で、550rpmで攪拌する。分散体は0:05でゲル化し、1:00で破碎し、これを合計で3:00（破碎後の2分間を含む）の間攪拌する。得られる湿潤粉末をチーズクロスでろ過し、1000mlの脱塩水で2回洗浄する。乾燥ステップを比較例2に記載のとおり実施する。直径1.0インチのアパーチャを有するHunter Lab Color Flexを用いてチップの色を評価することを除き、PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られるL\*は84.9であり、L\*の変化%は93.3%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

#### 【0251】

実施例7：PTFE、PTFEの重量に基づいて1.67%、2.5g NaNO<sub>2</sub>による凝析

2.5gのNaNO<sub>2</sub>（PTFEの重量に基づいて1.67%）のみを添加することを除き、実施例6の手法を繰り返す。このポリマーについて得られるL\*は83.5であり、L\*の変化%は89.4%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

#### 【0252】

#### 【表7】

表2 - PTFE - NaNO<sub>2</sub>

実施例	L*	L*の変化%
比較例1 (無処理)	51.4	
実施例6	84.9	93.3%
実施例7	83.5	89.4%

#### 【0253】

セクションE実施例：フッ素化ポリマー樹脂変色を低減するための高pHおよび酸素源を利用するフッ素化ポリマー分散体処理

フッ素化ポリマー調製

PTFE-1炭化水素安定化PTFE分散体の調製

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200gの脱イオン脱気水を添加する。このオートクレーブに、0.12gのPluronic（登録商標）31R1を含有する脱イオン脱気水を追加で500g添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30psig（308kPa）に高め、大気圧にベントする。オートクレーブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機は65RPMに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり1.0gの過硫酸アンモニウム（APS）を含有する20mlの開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

#### 【0254】

オートクレーブを90℃に加熱し、TFEをオートクレーブに仕込んで、オートクレー

ブの圧力を400 psig (2.86 MPa)とする。11.67 gmの70%活性ジコハク酸パーオキシド(DSP)、0.167 gmのAPSおよび488.3 gmの脱イオン水から組成される150 mlの開始剤溶液を、80 ml/分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10 psig (69 kPa)低下した後に、オートクレーブ圧力をTFEで400 psig (2.86 MPa)に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから100 gmのTFEが供給された後、5733 ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および216 ppmの硫酸鉄七水和物を含む水性界面活性剤溶液を、185 mlの界面活性剤溶液が添加されるまで、4 ml/分の流量でオートクレーブに圧送する。キックオフからおよそ70分間後、1500 gmのTFEをオートクレーブに添加する。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、および、分散体を冷却し放出する。分散体の固形分含有量は18~19重量%である。Dv(50)粗分散体粒径(RDPS)は208 nmである。

10

20

30

40

50

#### 【0255】

##### P T F E 分散体の単離

深さ17 cmおよび直径13 cmの内寸法を有する清浄なガラス樹脂製ケトルに、600 gmの5重量%分散体を仕込む。分散体を、様々な速度で、6.9 cmの直径、45°の下方圧送ピッチを有する縁取りされた3枚のブレードインペラを備えるI K A W o r k s , I n c . 製R W 2 0 デジタルオーバーヘッド攪拌機でかき混ぜる。以下のシーケンスを、透明な水性相からの白色のP T F E ポリマーの分離によって示されるとおり分散体が完全に凝析されるまで実施する：時間ゼロでは、攪拌速度を265回転/分(RPM)に設定し、20 mlの炭酸アンモニウムの20重量%水溶液を樹脂製ケトルにゆっくりと加える。1分~時間ゼロで、攪拌機を速度を565 RPMに高め、分散体が完全に凝析されるまで維持する。一旦凝析したら、吸入により透明な水性相を除去し、600 mlの冷たい(およそ6 )脱イオン水を添加する。スラリーを、攪拌が終了するまで240 RPMで5分間攪拌し、洗浄水を樹脂製ケトルから除去する。この洗浄法をさらに2回繰り返し、最後の洗浄水はポリマーから以下に示す減圧ろ過により分離する。

#### 【0256】

セラミックろ過漏斗(内径10 cm)をゴムシーリング面と共に減圧フラスコに配置する。30 cm x 30 cmのリントを含まないナイロンフィルタ織布をろ過漏斗内に置き、洗浄したポリマーおよび水を漏斗中に入れる。減圧フラスコで減圧を引き、一旦洗浄水を除去したら、1200 mlの追加の脱イオン水をポリマー上に注ぎ、ポリマーを通して減圧フラスコ中に引く。このように凝析し、洗浄し、および、単離したポリマーをさらなる加工のためにフィルタ織布から取り外す。

#### 【0257】

##### F E P : T F E / H F P / P E V E 炭化水素安定化分散体の調製

約1.5の全長対直径比および10ガロン(37.9 L)の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60ポンド(27.2 kg)の脱イオン水を仕込む。次いで、46 rpmで攪拌しながら反応器の温度を103 に高める。攪拌機を速度を20 rpmに落とし、反応器を60秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で15 psig (103 kPa)に高める。80 に冷却しながら、攪拌機を速度を46 rpmに上げる。攪拌機を速度を20 rpmに落とし、2 psig (14 kPa)に減圧する。500 mlの脱気脱イオン水、0.5グラムのP l u r o n i c (登録商標) 31 R 1 溶液および0.3 gmの亜硫酸ナトリウムを含む溶液を反応器に引き入れる。20 rpmでパドル攪拌される反応器において、反応器を80 に加熱し、3回排気およびTFEでパージする。攪拌機を速度を46 rpmに上げ、次いで、反応器の温度を103 に高める。温度が103 で安定したら、圧力が430 psig (2.96 MPa)になるまでHF Pを反応器にゆっくりと添加する。112 mlの液体P E V Eを反応器に射出する。次いで、TFEを反応器に添加して630 psig (4.34 MPa)の最終圧力を達成する。次いで、2.20重量%の過硫酸アンモニウム(A P

S)を含有する80mlの新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における10psi(70kPa)の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、20:1のTFE対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加のTFEを、キックオフ時に開始して、0.061b/分(0.03kg/分)の流量で、反応器における650psig(4.48MPa)の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で12.01b(5.44kg)のTFEがキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体PEVEを、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて0.3ml/分の流量で反応器に添加する。

#### 【0258】

キックオフから4.01b(1.8kg)のTFEを供給した後、45,176ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および60,834ppmの30%水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに0.2ml/分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから6.01b(2.7kg)のTFEを供給した後に0.3ml/分に増加し、次いで、キックオフから8.01b(3.6kg)のTFEを供給した後に0.4ml/分に増加し、キックオフから10.01b(4.5kg)のTFEを供給した後に0.6ml/分に増加し、最終的に、キックオフから11.01b(5.0kg)のTFEを供給し、結果として、反応の最中に合計で47mlの界面活性剤溶液を添加した後に0.8ml/分に増加する。重合開始後の合計反応時間は201分間であり、その間に、12.01b(5.44kg)のTFEおよび60mlのPEVEを添加する。反応時間の終了時に、TFEの供給、PEVEの供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で25mlの界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が90に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を70未満で反応器から排出する。

#### 【0259】

分散体の固形分含有量は20.07重量%であり、Dv(50)粗分散体粒径(RDP S)は143.2nmである。オートクレーブの清掃で703グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVEターポリマー(FEP)は、29.6gm/10分のメルトフローレート(MFR)、9.83重量%のHFP含有量、1.18重量%のPEVE含有量、および、256.1の融点を有する。

#### 【0260】

##### FEP分散体の単離

分散体を-30で16時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150ミクロンメッシュフィルタバッグであるThe Strainrite Companies, Auburn, Maineにより製造されたモデルNMO150P1SHSを通してろ過することにより、固形分から水を分離する。

#### 【0261】

##### 熱誘起変色

乾燥したポリマーを、以下の実施例において用いられるポリマー種に適用可能である、上記の試験法-熱誘起変色の計測において記載されているとおり特徴付けする。

#### 【0262】

##### 比較例1：炭化水素安定化界面活性剤を伴うPTFE-無処理

上記で調製した一定量のPTFE分散体を、脱イオン水で5重量%固形分に希釈する。分散体を凝析し、上記の方法(処理済PTFE分散体の単離)を介して単離する。次いで、このようにして得たポリマーを、上記のPTFE乾燥機(PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置)を用いて170で1時間乾燥させる。PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。得られるL<sub>1</sub>の値は43.9であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極

10

20

30

40

50



端な変色を示している。計測した色を表 1 に示す。

【0263】

実施例 1 - PTFE、NaOH pH = 10、オゾン、2.17 時間@ 75

2000 ml のジャケットを備える樹脂製ケトルに、18.6 重量%の固形分含有量を有する 483.6 gm の上記の PTFE 分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で 1800 gm に増やす。300 rpm で攪拌しながら、分散体を、ジャケット循環浴において適切な温度を設定することにより 75 に加熱する。温度に達したら、およそ 8 滴の 50 重量%水酸化ナトリウム溶液を樹脂製ケトルに添加することにより、分散体の pH を 10 に調節する。分散体を、直径 25 mm の焼結ガラスである、微細な気泡を形成する注入チューブを通してオゾン富化空気と共に射出する。このように射出するオゾンを、100 cc / 分の空気供給流量の最大出力で操作する Clearwater Technologies, Inc. Model CD-10 オゾン発生器により供給する。分散体の温度を一定に保持し、攪拌を 2.17 時間継続する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFE ポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、変色について最後に評価する。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 61.7 であり、 $L^*$  の変化%は 41.0 % であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

10

【0264】

実施例 2 - PTFE、NaOH pH = 10、オゾン、3.0 時間@ 50

分散体を 75 ではなく 50 で加熱し、および、処理を 2.17 時間ではなく 3 時間実施することを除き、実施例 1 の手法を繰り返した。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 59.3 であり、 $L^*$  の変化%は 35.5 % であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

20

【0265】

実施例 3 - PTFE、NaOH pH = 10、酸素、3.0 時間@ 50

2000 ml のジャケットを備える樹脂製ケトルに、19.4 重量%の固形分含有量を有する 465 gm の上記の PTFE 分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で 1800 gm に増やす。300 rpm で攪拌しながら、分散体を、ジャケット循環浴において適切な温度を設定することにより 50 に加熱する。温度に達したら、およそ 8 滴の 50 重量%水酸化ナトリウム溶液を樹脂製ケトルに添加することにより、分散体の pH を 9.9 に調節する。分散体を、直径 25 mm の焼結ガラスである、微細な気泡を形成する注入チューブを通して酸素と共に射出する。分散体の温度を一定に保持し、攪拌を 3.0 時間継続する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、PTFE ポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、変色について最後に評価する。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 54.2 であり、 $L^*$  の変化%は 23.7 % であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

30

【0266】

実施例 4 : PTFE、NaOH pH = 9、酸素、3.0 時間@ 50

分散体の pH を、およそ 4 滴の 50 重量%水酸化ナトリウム溶液を用いて 9 に上昇させたことを除き、実施例 3 の手法を繰り返した。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 51.0 であり、 $L^*$  の変化%は 16.4 % であり、これは、処理後における向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

40

【0267】

実施例 5 - PTFE、KOH pH = 10、酸素、3.0 時間@ 50

分散体の pH を、水酸化ナトリウムではなくおよそ 65 滴の 10 重量%水酸化カリウムを用いて 10 に上昇させたことを除き、実施例 3 の手法を繰り返した。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 53.0 であり、 $L^*$  の変化%は 21.0 % であり、これは、処理後における向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

【0268】

【表 8】

表 1 - PTFE

実施例	L*	L*の変化%
比較例 1 (無処理)	43.9	
実施例 1	61.7	41.0%
実施例 2	59.3	35.5%
実施例 3	54.2	23.7%
実施例 4	51.0	16.4%
実施例 5	53.0	21.0%

10

## 【0269】

## 比較例 2 - 無処理

FEP 重合実施例 1 に記載のとおり重合した水性 FEP 分散体を、脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を -30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル NMO150P1SHS を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。固形分を 150 に設定した循環空気炉中で 16 時間乾燥して乾燥粉末を生成する。熔融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*_i$  の値は 25.9 であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの変色を示している。計測した色を表 2 に示す。

20

## 【0270】

実施例 6 - FEP、pH 10、NaOH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、オゾン、3 時間 @ 50 C

上記のとおり重合した水性 FEP 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈し、水浴中で 50 に予熱する。1200 ml の FEP 分散体を 9 滴の 50% NaOH で滴定して pH を 10 に上昇させる。2 ml の 30 重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加する。[0.97 重量% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 対ポリマー]。分散体を、内径が 13.3 cm (5 - 1/4 インチ) であり、50 の水が循環する反応器ジャケットを有する 2000 ml のジャケット付ガラス反応器に移す。45° の角度に設定された長さ 3.18 cm (1.25 インチ) の平坦なブレードを 4 枚備えるインペラ、および、Lab Glass により部品番号 8680-130 として製造される、各々が、直径 12 mm × 全長 24 mm を有し、微細な気泡を形成する、フリット部を有するガラスシリンダである 2 本の注入チューブを反応器に設置する。攪拌機は 60 rpm に設定する。各注入チューブを、Louisville, Kentucky の A2Z Ozone により製造された AQUA-6 可搬式オゾン発生器に接続する。オゾン発生器を始動させると共に、1.18 標準 L / 分 (2.5 標準 ft<sup>3</sup> / hr) でオゾンを分散体中に通気させるために用いる。5 分間混合した後、分散体の温度は 49.2 であり、反応タイマーを開始する。攪拌機を止め、オゾン流を停止させ、温水の循環を遮断することにより 3 時間後に反応を終了させ、次いで、分散体を反応器から取り出す。比較例 2 に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形する。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 31.9 であり、 $L^*$  の変化% は 11.2 % であり、これは、処理後における向上した色を示している。計測した色を表 2 に示す。

30

40

## 【0271】

【表 9】

表 2 - FEP

実施例	L*	L の変化%
比較例 2 (無処理)	25.9	
実施例 6	31.9	11.2%

## 【0272】

セクション F 実施例：変色を低減させるためのフッ素化ポリマー樹脂のフッ素化  
フッ素化ポリマーの調製

F E P：炭化水素安定化 T F E / H F P / P E V E 分散体の調製

約 1.5 の全長対直径比および 10 ガロン (37.9 L) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60 ポンド (27.2 kg) の脱イオン水を仕込む。次いで、46 rpm で攪拌しながら反応器の温度を 103 に高める。攪拌機の速度を 20 rpm に落とし、反応器を 60 秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で 15 psig (205 kPa) に高める。80 に冷却しながら、攪拌機の速度を 46 rpm に上げる。攪拌機の速度を 20 rpm に落とし、12.7 psi (87.6 kPa) に減圧する。500 ml の脱気脱イオン水、0.5 グラムの Pluronic (登録商標) 31R1 溶液および 0.3 g の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20 rpm でパドル攪拌される反応器において、反応器を 80 に加熱し、3 回排気および T F E でパージする。攪拌機の速度を 46 rpm に上げ、次いで、反応器の温度を 103 に高める。温度が 103 で安定したら、H F P を、圧力が 470 psig (3.34 MPa) となるまで反応器にゆっくりと添加する。112 ml の液体 P E V E を反応器に射出する。次いで、T F E を反応器に添加して 630 psig (4.45 MPa) の最終圧力を達成する。次いで、2.20 重量%の過硫酸アンモニウム (A P S) を含有する 80 ml の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における 10 psi (69 kPa) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、23:1 の T F E 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の T F E を、キックオフ時に開始して、0.06 lb / 分 (0.03 kg / 分) の目標流量で、反応器における 650 psig (4.58 MPa) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で 12.0 lb (5.44 kg) の T F E がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体 P E V E を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて 0.2 ml / 分の流量で反応器に添加する。

## 【0273】

キックオフから 4.0 lb (1.8 kg) の T F E を供給した後、45,182 ppm の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 60,755 ppm の 30% 水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレープに 0.2 ml / 分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから 8.0 lb (3.6 kg) の T F E を供給した後に 0.3 ml / 分に増加し、最終的に、キックオフから 11.0 lb (5.0 kg) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 28 ml の界面活性剤溶液を添加した後に 0.4 ml / 分に増加する。反応の最中、反応器中の圧力は 650 psig (4.58 MPa) の所望される上限に達し、圧力を制御するために T F E 供給流量を目標流量から低減する。重合開始後の合計反応時間は 266 分間であり、その間に、12.0 lb (5.44 kg) の T F E および 52 ml の P E V E を添加する。反応時間の終了時に、T F E の供給、P E V E の供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で 100 ml の界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が 90 に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去す

10

20

30

40

50

る。さらに冷却してから、分散体を70 未満で反応器から排出する。

【0274】

分散体の固形分含有量は20.30重量%であり、 $D_v(50)$ 粗分散体粒径(RDP S)は146.8nmである。オートクレーブの清掃で542グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVEターポリマー(FEP)は、16.4gm/10分のメルトフローレート(MFR)、11.11重量%のHFP含有量、1.27重量%のPEVE含有量、および、247.5 の融点を有する。

【0275】

実施例1：フッ素化ポリマー樹脂のフッ素に対する曝露

上記のとおり重合した水性FEP分散体を加熱したガラス反応器中に凝析する。1250mlの分散体を水浴中で85 に加熱し、次いで、ジャケット中に85 の水を循環させることにより温度が維持されるLab Glass, Vineland, NJ製の4枚の内部阻流板を有する2,000mlのジャケット付ガラス反応器に移す。2つの高せん断ひずみインペラを2,470rpmで3600秒間回転させて、分散体をポリマー相と水相とに分離させる。150ミクロンメッシュフィルタバッグであるThe Strainrite Companies, Auburn, Maineにより製造されたモデルNMO150P1SHSを通してろ過することにより、固形分から水を分離する。ポリマー相を、150 に設定した循環空気炉中で40時間乾燥させて乾燥粉末を得る。

【0276】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり乾燥粉末のサンプルを成形してカラーフィルム得て、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された商業的品質のFEPフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも49Lユニットを超えて低い値である未処理の色に対する $L^*$ ( $L^*_i = 30.5$ )の基本値を確立し、ここで、この実施例について用いられる標準は79.7である。

【0277】

ダイを備える3.81cm(1.5インチ)一軸押出し機に供給する28mm二軸押出し機を通して押出すことにより乾燥粉末をペレット化する。二軸押出し機は樹脂溶融装置として機能し、FEPの場合には、主鎖安定化が実施される。一軸押出し機は、樹脂を任意選択のスクリーンパックおよびダイに通過させるのに必要な圧力を生成する溶融ポンプとして機能する。上記の押出し成形器具は、Coperion Corporation製の「Kombi Plast」押出し機である。ポリマー溶融物と接触される部品については耐食性材料が用いられる。二軸押出し機は、並列に配置された2本の同時に回転するスクリーを有する。スクリー構成は、かみ合いプロファイルおよび緊密なクリアランスで設計され、自己清掃型とされる。スクリー構成は、混練ブロックおよび搬送スクリーブッシュを含む。二軸押出し機は、ろ過およびペレット形成のために低せん断速度で圧力を生成するように設計されている単軸スクリー溶融ポンプに向かって空になる。溶融ポリマーは、0.95cm(3/8インチ)ダイホールを通過する。次いで、溶融ストランドを水浴中で急冷して固体ストランドを生成し、これを細断してペレットを生成する。

【0278】

押出し機を、350 に設定したバレル温度、ならびに、二軸押出し機については200rpmおよび一軸押出し機については20rpmのスクリー速度で操作する。ポリマー粉末を9.07kg/hr(20lb/hr)で供給する。

【0279】

フッ素に曝露させることにより、フッ素化反応器を用いてペレットをさらに処理する。フッ素化反応器は、米国特許第4,626,587号明細書に記載のガスインレット、ベント接続部および電気加熱マントルを備える改変ダブルコーンブレンダーである。反応器は定常モードで操作する。フッ素化は、190 で、4/96体積パーセントのフッ素/窒素比で30分間の操作で、7/93体積パーセントのフッ素/窒素比で30分間の操作で、次いで、10/90体積パーセントのフッ素/窒素比で360分間の操作で行う。サ

イクルの終了時に、フッ素流を止め、電気マントルの電源を落とし、および、反応器を排気する。残存するフッ素を窒素で反応器からパージする。このサイクルを繰り返す。

【 0 2 8 0 】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、押出しペレットおよびフッ素化ペレットを成形してカラーフィルムを得る。計測結果を表 1 に示す。フッ素に対する曝露後に得られる  $L^*$  ( $L^*_f$ ) は 72.2 であり、 $L^*$  の変化率は 84.8 % であり、開始粉末よりもかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。押出し機における条件はフィルムテストチップを得る成形操作における条件よりも厳しく、温度が高く、せん断速度が高く、および、滞留時間が長いことにも注目すべきである。押出し機における条件をさらに厳しくすることにより、ポリマー樹脂をフッ素に対して曝露する前の成形された粉末サンプルと比較して、初期の  $L^*$  が低い押出しペレットのテストチップが得られる。

10

【 0 2 8 1 】

【表 1 0】

表 1

状態	$L^*$	$L^*$ の変化%
開始粉末	30.5	-
押出しペレット	19.2	-23.0%
フッ素化ペレット	72.2	84.8%

20

【 0 2 8 2 】

セクション G 実施例：変色を低減させるためのフッ素化ポリマー樹脂の前処理およびフッ素化の利用

30

フッ素化ポリマーの調製

F E P - 1 : 炭化水素安定化 T F E / H F P / P E V E 分散体の調製

約 1.5 の全長対直径比および 10 ガロン ( 37.9 L ) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60 ポンド ( 27.2 k g ) の脱イオン水を仕込む。次いで、46 r p m で攪拌しながら反応器の温度を 103 ° に高める。攪拌機を速度を 20 r p m に落とし、反応器を 60 秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で 15 p s i g ( 205 k P a ) に高める。80 ° に冷却しながら、攪拌機を速度を 46 r p m に上げる。攪拌機を速度を 20 r p m に落とし、12.7 p s i ( 87.6 k P a ) に減圧する。500 m l の脱気脱イオン水、0.5 グラムの P l u r o n i c ( 登録商標 ) 31 R 1 溶液および 0.3 g m の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20 r p m でパドル攪拌される反応器において、反応器を 80 ° に加熱し、3 回排気および T F E でパージする。攪拌機を速度を 46 r p m に上げ、次いで、反応器の温度を 103 ° に高める。温度が 103 ° で安定したら、圧力が 470 p s i g ( 3.34 M P a ) になるまで H F P を反応器にゆっくりと添加する。112 m l の液体 P E V E を反応器に射出する。次いで、T F E を反応器に添加して 630 p s i g ( 4.45 M P a ) の最終圧力を達成する。次いで、2.20 重量%の過硫酸アンモニウム ( A P S ) を含有する 80 m l の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における 10 p s i ( 69 k P a ) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、23 : 1 の T F E 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の T F E を、キックオフ時に開

40

50

始して、 $0.061\text{ b/分}$  ( $0.03\text{ kg/分}$ ) の目標流量で、反応器における  $650\text{ psig}$  ( $4.58\text{ MPa}$ ) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で  $12.01\text{ b}$  ( $5.44\text{ kg}$ ) の TFE がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体 PEVE を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて  $0.2\text{ ml/分}$  の流量で反応器に添加する。

#### 【0283】

キックオフから  $4.01\text{ b}$  ( $1.8\text{ kg}$ ) の TFE を供給した後、 $45,182\text{ ppm}$  の SDS 炭化水素安定化界面活性剤および  $60,755\text{ ppm}$  の  $30\%$  水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに  $0.2\text{ ml/分}$  の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから  $8.01\text{ b}$  ( $3.6\text{ kg}$ ) の TFE を供給した後に  $0.3\text{ ml/分}$  に増加し、最終的に、キックオフから  $11.01\text{ b}$  ( $5.0\text{ kg}$ ) の TFE を供給し、結果として、反応の最中に合計で  $28\text{ ml}$  の界面活性剤溶液を添加した後に  $0.4\text{ ml/分}$  に増加する。反応の最中、反応器中の圧力は  $650\text{ psig}$  ( $4.58\text{ MPa}$ ) の所望される上限に達し、圧力を制御するために TFE 供給流量を目標流量から低減する。重合開始後の合計反応時間は  $266$  分間であり、その間に、 $12.01\text{ b}$  ( $5.44\text{ kg}$ ) の TFE および  $52\text{ ml}$  の PEVE を添加する。反応時間の終了時に、TFE の供給、PEVE の供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で  $100\text{ ml}$  の界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が  $90$  に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントし後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を  $70$  未満で反応器から排出する。

#### 【0284】

分散体の固形分含有量は  $20.30$  重量%であり、 $D_v(50)$  粗分散体粒径 (RDP S) は  $146.8\text{ nm}$  である。オートクレーブの清掃で  $542$  グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVE ターポリマー (FEP) は、 $16.4\text{ gm/10分}$  のメルトフローレート (MFR)、 $11.11$  重量%の HFP 含有量、 $1.27$  重量%の PEVE 含有量、および、 $247.5$  の融点を有する。

#### 【0285】

FEP-2：炭化水素安定化 TFE/HFP/PEVE 分散体の調製

約  $1.5$  の全長対直径比および  $10$  ガロン ( $37.9\text{ L}$ ) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、 $60$  ボンド ( $27.2\text{ kg}$ ) の脱イオン水を仕込む。次いで、 $46\text{ rpm}$  で攪拌しながら反応器の温度を  $103$  に高める。攪拌機を速度を  $20\text{ rpm}$  に落とし、反応器を  $60$  秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で  $15\text{ psig}$  ( $205\text{ kPa}$ ) に高める。 $80$  に冷却しながら、攪拌機を速度を  $46\text{ rpm}$  に上げる。攪拌機を速度を  $20\text{ rpm}$  に落とし、 $12.7\text{ psi}$  ( $87.6\text{ kPa}$ ) に減圧する。 $500\text{ ml}$  の脱気脱イオン水、 $0.5$  グラムの Pluronic (登録商標)  $31\text{ R1}$  溶液および  $0.3\text{ gm}$  の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。 $20\text{ rpm}$  でパドル攪拌される反応器において、反応器を  $80$  に加熱し、 $3$  回排気および TFE でパージする。攪拌機を速度を  $46\text{ rpm}$  に上げ、次いで、反応器の温度を  $103$  に高める。温度が  $103$  で安定したら、圧力が  $430\text{ psig}$  ( $3.07\text{ MPa}$ ) になるまで HFP を反応器にゆっくりと添加する。 $112\text{ ml}$  の液体 PEVE を反応器に射出する。次いで、TFE を反応器に添加して  $630\text{ psig}$  ( $4.45\text{ MPa}$ ) の最終圧力を達成する。次いで、 $2.20$  重量%の過硫酸アンモニウム (APS) を含有する  $80\text{ ml}$  の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における  $10\text{ psi}$  ( $69\text{ kPa}$ ) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、 $20:1$  の TFE 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の TFE を、キックオフ時に開始して、 $0.061\text{ b/分}$  ( $0.03\text{ kg/分}$ ) の流量で、反応器における  $650\text{ psig}$  ( $4.58\text{ MPa}$ ) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で  $12.01\text{ b}$  ( $5.44\text{ kg}$ ) の TFE がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添

加する。さらに、液体 P E V E を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて 0 . 3 m l / 分の流量で反応器に添加する。

【 0 2 8 6 】

キックオフから 4 . 0 l b ( 1 . 8 k g ) の T F E を供給した後、4 5 , 1 7 6 p p m の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 6 0 , 8 3 4 p p m の 3 0 % 水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに 0 . 2 m l / 分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから 6 . 0 l b ( 2 . 7 k g ) の T F E を供給した後に 0 . 3 m l / 分に増加し、次いで、キックオフから 8 . 0 l b ( 3 . 6 k g ) の T F E を供給した後に 0 . 4 m l / 分に増加し、キックオフから 1 0 . 0 l b ( 4 . 5 k g ) の T F E を供給した後に 0 . 6 m l / 分に増加し、最終的に、キックオフから 1 1 . 0 l b ( 5 . 0 k g ) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 4 7 m l の界面活性剤溶液を添加した後に 0 . 8 m l / 分に増加する。重合開始後の合計反応時間は 2 0 1 分間であり、その間に、1 2 . 0 l b ( 5 . 4 4 k g ) の T F E および 6 0 m l の P E V E を添加する。反応時間の終了時に、T F E の供給、P E V E の供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で 2 5 m l の界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が 9 0 に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でバージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を 7 0 未満で反応器から排出する。

10

20

【 0 2 8 7 】

分散体の固形分含有量は 2 0 . 0 7 重量%であり、D v ( 5 0 ) 粗分散体粒径 ( R D P S ) は 1 4 3 . 2 n m である。オートクレーブの清掃で 7 0 3 グラムの湿潤凝析物が回収される。T F E / H F P / P E V E ターポリマー ( F E P ) は、2 9 . 6 g m / 1 0 分のメルトフローレート ( M F R ) 、9 . 8 3 重量%の H F P 含有量、1 . 1 8 重量%の P E V E 含有量、および、2 5 6 . 1 の融点を有する。

30

【 0 2 8 8 】

熱誘起変色

乾燥したポリマーは、以下の実施例において用いられるポリマーのタイプに適用可能である熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり特徴付けられる。

40

【 0 2 8 9 】

実施例 1 : 酸素に対する曝露、これに続くフッ素に対する曝露によるフッ素化ポリマー樹脂の前処理

上記のとおり重合される水性 F E P - 1 分散体を加熱したガラス反応器中で凝析する。1 2 5 0 m l の分散体を水浴中で 8 5 に加熱し、次いで、ジャケット中に 8 5 の水を循環させることにより温度が維持される L a b G l a s s , V i n e l a n d , N J 製の 4 枚の内部阻流板を有する 2 , 0 0 0 m l のジャケット付ガラス反応器に移す。2 つの高せん断ひずみインペラを 2 , 4 7 0 r p m で 3 6 0 0 秒間回転させて、分散体をポリマー相と水相とに分離させる。1 5 0 ミクロンメッシュフィルタバッグである T h e S t r a i n r i t e C o m p a n i e s , A u b u r n , M a i n e により製造されたモデル N M O 1 5 0 P 1 S H S を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。ポリマー相を、1 5 0 に設定した循環空気炉中で 4 0 時間乾燥させて乾燥粉末を得る。

50

【 0 2 9 0 】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり乾燥粉末のサンプルを成形してカラーフィルム得て、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された商業的品質の F E P フッ素化ポリマー樹脂の  $L^*$  値よりも 4 9 L ユニットを超えて低い値である未処理の色に対する  $L^*$  (  $L^*_i = 3 0 . 5$  ) の基本値を確立し、ここで、この実施例について用いられる標準は 7 9 . 7 である。計測された色は、「開始粉末」として表 1 に示されている。

50

【 0 2 9 1 】

すべての実験は、反応ゾーンにおいて押出し機バレルの表面と同一面に縦孔開口を有するロッドである注入プローブと、フッ素/フッ化水素酸スクラビングシステムに接続された吸引ポートとを備える25mm二軸押出し機で実施する。二軸押出し機は、ダイを備える3.81cm(1.5インチ)一軸押出し機に供給する。二軸押出し機は、樹脂溶融装置、ならびに、所望される末端基の安定化、および、FEPの場合には主鎖の安定化が実施される末端基反応器として機能する。一軸押出し機は、樹脂を任意選択のスクリーンパックおよびダイに通過させるのに必要な圧力を生成する溶融ポンプとして機能する。

#### 【0292】

上記の押出し成形器具は、Coperion Corporation製の「Kombi plast」押出し機である。ポリマー溶融物およびフッ素化試薬と接触される部品については耐食性材料が用いられる。二軸押出し機は、並列に配置された2本の共回転するスクリーを有する。スクリー構成は、かみ合いプロファイルおよび緊密なクリアランスで設計され、自己清掃型とされる。スクリー構成は、混練ブロック、混合部材および搬送スクリーブッシュを備える。押出し機の最初の19.4長さ/直径(L/D、Dはブッシュの直径である)は溶融ゾーンである。これは、供給セクション、固形分搬送セクション、および、混練ブロックセクションを含む。混練ブロックセクションでは、高せん断がもたらされ、ポリマーの適切な溶融が確保される。溶融セクションは、溶融シールを形成し、および、最終混練ブロックの完全な充填を確保する左回りのブッシュ(後方への圧送)で終了する。試薬をこのセクションの直後に射出する。次の20.7L/Dには、複数の混合部材を備え、押出し機の反応ゾーンを構成する注入セクション、混合セクションおよび反応セクションが含まれる。用いる混合部材およびこれらの装置は、TME部材を伴う4つのワークセクションと、これに続く、単一のZME部材を伴うワークセクションから構成される。次の5.4L/Dは、実施される反応に応じてF<sub>2</sub>、HFおよび他の反応生成物を無効化するように設計されたスクラビングシステムに接続された吸引採集セクション(揮発物除去ゾーン)を含む。吸引採集セクションは、空隙をもたらし、これにより、溶融ポリマーが亜大気圧に曝露されて、反応性で腐食性のガスの大気中への漏出を防止する溶融物先送り部材を含む従来の設計に従うものである。吸引は、55~90kPa(絶対圧)(8および13psia)で操作する。アンダーカットブッシュ(SK)は、押出し機の吸引採集セクションにおいて先送り部材を提供する効果的な方法である。最後の3.3L/Dは、減圧シールを提供し、溶融ポリマーを一軸押出し機に圧送するために用いる。化学反応は、混合セクションを含む注入ノズルと吸引ポートとの間のセクションにおいて主に生じる。FEPの場合における主鎖安定化は、混練ブロックセクションおよび混合セクションの両方において生じる。二軸押出し機は、ろ過およびペレット形成のために低せん断速度で圧力を生成するように設計されている単軸スクリー溶融ポンプに向かって空になる。溶融ポリマーは、0.95cm(3/8インチ)ダイホールを通過する。次いで、溶融ストランドを水浴中で急冷して固体ストランドを生成する。次いで、ストランドを切断してペレットを生成する。

#### 【0293】

二軸押出し機は、350 のバレル温度および200rpmのスクリー速度で操作する。一軸押出し機は、350 のバレル温度および20rpmのスクリー速度で操作する。ポリマーを18kg/hrで押出し機に供給する。乾燥圧縮空気を、ノズルを通して注入ゾーンに0.10重量%の酸素対ポリマー比で射出する。ペレットを、150 に設定した循環空気炉中で40時間乾燥させて残存する水分をすべて除去する。

#### 【0294】

空気注入による酸素と反応させることにより生成したペレットを、空気を10体積パーセントフッ素および90体積パーセント窒素のガスで置き換える以外は同一条件下で押出し機に再度通して加工する。ガスを、0.08重量%のフッ素対ポリマー比で射出する。

#### 【0295】

溶融加工性フッ素化ポリマーにかかる熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり空気注入で形成されたペレットおよび空気注入とこれに続

10

20

30

40

50



くフッ素注入で形成されたペレットを成形してカラーフィルムを得、これらを、表 1 に示す。空気注入を伴う前処理後に得られる  $L^*$  ( $L^*_i$ ) は 71.2 であって、82.7% の  $L^*$  の変化%を伴っており、開始粉末に対して向上した色を示す。その後のフッ素に対する曝露後に得られる  $L^*$  ( $L^*_f$ ) は 79.5 であって、99.6% の  $L^*$  の変化%を伴っており、前処理とフッ素化とを組み合わせた場合におけるさらに優れた向上を示す。

【0296】

【表 1 1】

表 1

条件	$L^*$	$L^*$ の変化%
開始粉末	30.5	
空気注入で形成されたペレット	71.2	82.7%
空気注入とこれに続くフッ素注入で形成されたペレット	79.5	99.6%

10

20

【0297】

実施例 2：フッ素化ポリマー分散体の前処理 + フッ素化ポリマー樹脂の前処理、その後のフッ素化ポリマー樹脂のフッ素への曝露

上記のとおり重合した水性 FEP - 2 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を - 30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル NMO150P1SHS を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。固形分を 150 に設定した循環空気炉中で 16 時間乾燥して乾燥粉末を生成する。

30

【0298】

熔融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり乾燥粉末のサンプルを成形してカラーフィルム得て、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された商業的品質の FEP フッ素化ポリマー樹脂の  $L^*$  値よりも 53  $L^*$  ユニットを超えて低い値である未処理の色に対する  $L^*$  ( $L^*_i = 25.9$ ) の基本値を確立し、ここで、この実施例について用いられる標準は 79.7 である。計測された色は、「開始粉末」として表 2 に示されている。

【0299】

分散体前処理：上記の 1200 ml の 5 重量パーセント固形分 FEP 分散体を水浴中で 50 に予熱する。分散体および 2 ml の 30 重量%  $H_2O_2$  を、内径が 13.3 cm (5 - 1/4 インチ) であり、50 の水が循環する反応器ジャケットを有する 2000 ml のジャケット付ガラス反応器に添加する。45°の角度に設定された長さ 3.18 cm (1.25 インチ) の平坦なブレードを 4 枚備えるインペラ、および、Lab Glass により部品番号 8680 - 130 として製造される、各々が、直径 12 mm x 全長 24 mm を有し、微細な気泡を形成する、フリット部を有するガラスシリンダである 2 本の注入チューブを反応器に設置する。Drierite ガス精製カラムである W. A. Hammond Drierite Company, Xenia, Ohio 製のモデル 27068 を通る空気供給部に注入チューブを接続し、空気供給部を 1.42 標準 L / 分 (3.0 標準  $ft^3 / hr$ ) の送量となるよう調節する。攪拌機は 60 rpm に設定する。5 分間混合した後、分散体の温度は 48.5 であり、反応タイマーを開始する。7 時間反応させ

40

50

た後、42 ml の脱イオン水および2 ml の30重量%  $H_2O_2$  を添加して、蒸発による損失を補う。攪拌機を停止することにより16時間後に反応を停止し、空気流を止め、温水の循環を止め、次いで、反応器から分散体を取り出す。上記に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形する。計測された色を表2において「 $H_2O_2$  処理後の粉末」として示す。

#### 【0300】

樹脂前処理：固形分を、Louisville, Kentucky の A2Z Ozone により製造された AQUA - 6 可搬式オゾン発生器を3台用いてポリマー床上に均等な間隔で設けられた3本のノズルを介してオゾンを放出させることにより、「FEP ポリマーの乾燥ステップ用装置」に記載の器具で180 のオゾン富化空気です2時間乾燥させる。オゾンによるフルオロポリマー樹脂の乾燥ステップは、フッ素化ポリマーをフッ素に対して曝露させる前の樹脂のさらに他の前処理である。乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得、溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法において記載されているとおり計測する。計測された色を表2において「オゾン乾燥後の粉末」として示す。乾燥ステップを繰り返して10 kg の乾燥粉末を得る。

10

#### 【0301】

ダイを備える3.81 cm (1.5 インチ) 一軸押出し機に供給する28 mm 二軸押出し機を通して押出すことにより乾燥粉末をペレット化する。二軸押出し機は樹脂溶融装置として機能し、FEP の場合には、主鎖安定化が実施される。一軸押出し機は、樹脂を任意のスクリーンパックおよびダイに通過させるのに必要な圧力を生成する溶融ポンプとして機能する。上記の押出し成形器具は、Coperion Corporation 製の「Kombi plast」押出し機である。ポリマー溶融物と接触される部品については耐食性材料が用いられる。二軸押出し機は、並列に配置された2本の共回転するスクリーを有する。スクリー構成は、かみ合いプロファイルおよび緊密なクリアランスで設計され、自己清掃型とされる。スクリー構成は、混練ブロックおよび搬送スクリーブッシュを含む。二軸押出し機は、ろ過およびペレット形成のために低せん断速度で圧力を生成するように設計されている単軸スクリー溶融ポンプに向かって空になる。溶融ポリマーは、0.95 cm (3/8 インチ) ダイホールを通過する。次いで、溶融ストランドを水浴中で急冷して固体ストランドを生成する。次いで、ストランドを切断してペレットを生成する。

20

30

#### 【0302】

押出し機を、350 に設定したバレル温度、ならびに、二軸押出し機については200 rpm および一軸押出し機については20 rpm のスクリー速度で操作する。ポリマー粉末を9.07 kg/hr (20 lb/hr) で供給する。

#### 【0303】

フッ素への曝露：フッ素化反応器を用いてペレットをさらに処理する。フッ素化反応器は、米国特許第4,626,587号明細書に記載のガスインレット、ベント接続部および電気加熱マントルを備える改変ダブルコーンブレンダーである。反応器は定常モードで操作する。フッ素化は、190 で、4/96 体積パーセントのフッ素/窒素比で30分間の操作で、7/93 体積パーセントのフッ素/窒素比で30分間の操作で、次いで、10/90 体積パーセントのフッ素/窒素比で360分間の操作で行う。サイクルの終了時に、フッ素流を止め、電気マントルを電源を落とし、および、反応器を排気する。残存するフッ素を窒素で反応器からパージする。

40

#### 【0304】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり、前処理前の粉末、 $H_2O_2$  (分散体前処理) 後の粉末、オゾン乾燥 (樹脂前処理) 後の粉末、押出しペレットおよびフッ素化ペレットを成形して、カラーフィルムを生成する。計測した色を表2に示す。分散体の前処理およびフッ素化ポリマー樹脂の単離後に得られる  $L^*$  は37.4 であって、21.4 % の  $L^*$  の変化 % を伴っており、 $H_2O_2$  による分散体前処理後にかなり向上した色を示す。オゾンによるその後の乾

50

燥ステップ後に得られる $L^*$ は67.6であって、77.5%の $L^*$ の変化%を伴っており、この第2の前処理を用いた場合におけるかなり顕著に向上した色を示す。その後のフッ素に対する曝露後に得られる $L^*$ は75.9であって、92.9%の $L^*$ の変化%を伴っており、前処理とフッ素化とを組み合わせた場合におけるさらに優れた向上を示す。押出し機における条件はフィルムテストチップを得る成形操作における条件よりも厳しく、温度が高く、せん断速度が高く、および、滞留時間が長いことにも注目すべきである。押出し機における条件をさらに厳しくすることにより、ポリマー樹脂をフッ素に対して曝露する前の成形された粉末サンプルと比較して、初期の $L^*$ が低い押出しペレットのテストチップが得られる。

【0305】

【表12】

10

表2

条件	$L^*$	出発材料に対する $L^*$ の変化%
開始粉末	25.9	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 処理後の粉末 (分散体前処理)	37.4	21.4%
オゾン乾燥後の粉末 (樹脂前処理)	67.6	77.5%
押出しペレット	61.9	66.9%
フッ素化ペレット	75.9	92.9%

20

30

【0306】

セクションH実施例：変色を低減させるための加熱および酸素源を利用するフッ素化ポリマー樹脂処理

P T F E ポリマーの動的乾燥ステップ用装置

商業的な乾燥P T F E 微粉末をシミュレートするための実験用乾燥機を以下のとおり構成する：長さ4インチ（10.16cm）のステンレス鋼パイプの一端でねじ切りして、標準ステンレス鋼パイプキャップを取り付ける。パイプキャップの中心に1.75インチ（4.45cm）の孔をあけ、これを通して熱源および空気源を導入する。標準4インチ（10.16cm）のパイプカップリングを放射軸に沿って半分に切り、1片の切断部をパイプキャップと反対側のパイプの端部に突合せ溶接する。このアセンブリの全長はおよそ30インチ（76.2cm）であり、アセンブリをパイプキャップを上に向けた垂直位置で装着する。制御熱電対を追加するために、4インチのパイプアセンブリに穴をあけ、アセンブリの底から1.75インチ（4.45cm）上方の位置で1/4インチ（6.35mm）パイプフィッティング用のねじ穴とする。1/8インチ（3.175mm）Swagelokフィッティングの1/4インチ（6.35mm）パイプ雄ねじをアセンブリにねじ込み、穿孔することにより、J型熱電対の先端1/8インチ（3.175mm）を

40

50

フィッティングを貫通して延在させてパイプの径方向中心に保持可能とする。他のガスを添加するために、4インチ(10.16cm)パイプアセンブリを穿孔して、熱電対ポートから180°であってアセンブリの底から3.75インチ(9.5cm)上方に高い位置に1/4インチ(6.35mm)パイプフィッティング用のねじ穴とする。1/4インチ(6.35mm)Swagelokフィッティングの1/4インチ(6.35mm)パイプ雄ねじをアセンブリにねじ込み、穿孔することにより、1/4インチ(6.35mm)ステンレス鋼チューブの開放端部をフィッティングを貫通して延在させてパイプの径方向中心に保持可能とする。パイプアセンブリ全体を、連続使用で200に容易に耐えることが可能である耐熱性の断熱材で包む。

#### 【0307】

ポリマーを支持するための乾燥機アセンブリを以下のとおり構成する：4インチ(10.16cm)ステンレス鋼パイプニップルを放射軸に沿って半分に切り、1片の切断部を、1.0mmワイヤ径および31mm角の開口を有するステンレス鋼スクリーンにタック溶接する。ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)またはナイロン6,6布のフィルタ媒体を4インチ(10.16cm)のディスクに切り、スクリーンベース上に置く。ステンレス鋼スクリーンの4インチ(10.16cm)ディスクをフィルタ布の上に置いて所定の位置に保持する。用いられる布としては、米国特許第5,391,709号明細書に記載の特徴を有するナイロン6,6布およびPEEK布が挙げられる。操作においては、およそ1/4インチ(6.35mm)のポリマーをフィルタ床全体に均一に置き、乾燥機アセンブリをパイプアセンブリの底にねじ込む。

#### 【0308】

この乾燥装置のための熱源および空気源は、Master Appliance Corp., Racine, WIにより製造されたモデルHG-751BのMasterヒートガンである。このヒートガンの端部は、パイプアセンブリの上部のキャップの孔にぴったりと導入され、これにより支持されることが可能である。空気流の制御は、ヒートガンの空気取入れ口におけるダンパーを調節することにより管理する。温度の制御は、Electronic Control Systems, Inc, Fairmont, WVにより製造されたECSモデル800-377コントローラにより維持される。ヒートガンに対するコントローラの適応は、以下のとおり行う：ヒートガンの二極電源スイッチを取り外す。ヒートガンへの電源をすべてECSコントローラを経由させる。ブLOW電源はECSコントローラオン/オフスイッチから直接供給する。ヒータ回路をECSコントローラ出力に直接接続する。ポリマー床の上方に位置されているパイプアセンブリの熱電対は、コントローラ計測デバイスとして機能する。

#### 【0309】

上記の装置を、典型的には、PTFE微粉末を170で1時間乾燥させるために用い、温度は、容易に±1の範囲で維持することが可能である。

#### 【0310】

FEPポリマーの動的乾燥ステップ用装置

乾燥機アセンブリが直径8インチ(20.32cm)であるよう大型化し、また、ステンレス鋼スクリーンがUSA標準テストふるい番号20メッシュであることを除き、PTFEポリマーの動的乾燥ステップ用装置に記載のものと設計が同様の器具を用いる。別段の定めがある場合を除き、この装置を180の空気中で2時間かけてFEPを乾燥させるために用い、温度は、容易に±1の範囲で維持することが可能である。典型的なポリマーの仕込み量は、18グラムのポリマーの乾燥重量である。

#### 【0311】

第2の乾燥機アセンブリを、ポリマー床より3.0cm上方の中心線に均等な間隔で設けられた3本のノズルを追加することにより作成する。これらのノズルを用いて追加のガスを乾燥空気に導入することが可能である。多くの可能性のある構成の1つは、Louisville, KentuckyのA2Z Ozoneにより製造されたAQUA-6可搬式オゾン発生器をノズルの各々に接続したものである。

## 【0312】

## フッ素化ポリマーの調製

## FEP1：炭化水素安定化TFE/HFP/PEVE分散体の調製

約1.5の全長対直径比および10ガロン(37.9L)の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60ポンド(27.2kg)の脱イオン水を仕込む。次いで、46rpmで攪拌しながら反応器の温度を103に高める。攪拌機を速度を20rpmに落とし、反応器を60秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で15psig(205kPa)に高める。80に冷却しながら、攪拌機を速度を46rpmに上げる。攪拌機を速度を20rpmに落とし、12.7psia(88kPa)に減圧する。500mlの脱気脱イオン水、0.5グラムのPluronic(登録商標)31R1溶液および0.3gの亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20rpmでパドル攪拌される反応器において、反応器を80に加熱し、3回排気およびTFEでパージする。攪拌機を速度を46rpmに上げ、次いで、反応器の温度を103に高める。温度が103で安定したら、圧力が470psig(3.34MPa)になるまでHFPを反応器にゆっくりと添加する。112mlの液体PEVEを反応器に射出する。次いで、TFEを反応器に添加して630psig(4.45MPa)の最終圧力を達成する。次いで、2.20重量%の過硫酸アンモニウム(APS)を含有する80mlの新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における10psi(69kPa)の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、23:1のTFE対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加のTFEを、キックオフ時に開始して、0.06lb/分(0.03kg/分)の目標流量で、反応器における650psig(4.58MPa)の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で12.01lb(5.44kg)のTFEがキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体PEVEを、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて0.2ml/分の流量で反応器に添加する。

10

20

## 【0313】

キックオフから4.01lb(1.8kg)のTFEを供給した後、45,182ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および60,755ppmの30%水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに0.2ml/分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから8.01lb(3.6kg)のTFEを供給した後に0.3ml/分に増加し、最終的に、キックオフから11.01lb(5.0kg)のTFEを供給し、結果として、反応の最中に合計で28mlの界面活性剤溶液を添加した後に0.4ml/分に増加する。反応の最中、反応器中の圧力は650psig(4.58MPa)の所望される上限に達し、圧力を制御するためにTFE供給流量を目標流量から低減する。重合開始後の合計反応時間は266分間であり、その間に、12.01lb(5.44kg)のTFEおよび52mlのPEVEを添加する。反応時間の終了時に、TFEの供給、PEVEの供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で100mlの界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が90に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を70未満で反応器から排出する。分散体の固形分含有量は20.30重量%であり、Dv(50)粗分散体粒径(RDPS)は146.8nmである。オートクレーブの清掃で542グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVEターポリマー(FEP)は、16.4gm/10分のメルトフローレート(MFR)、11.11重量%のHFP含有量、1.27重量%のPEVE含有量、および、247.5の融点を有する。

30

40

## 【0314】

## FEP2：炭化水素安定化TFE/HFP/PEVE分散体の調製

反応中の合計TFE供給量、PEVE圧送流量、圧送する開始剤の流量、および、水性

50

界面活性剤溶液の添加を除いて、F E P 1 の調製と同一の条件を利用して重合を実施する。キックオフ時に開始して、0.3 ml / 分の流量で反応器に液体 P E V E を添加し、64 ml の P E V E を添加した後に停止する。キックオフ時に開始して、18 : 1 の T F E 対開始剤溶液質量比で、反応の最中にかけて、開始剤溶液を反応器に圧送する。水性界面活性剤溶液は、45, 175 ppm の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 60, 917 ppm の 30 % 水酸化アンモニウム溶液を含む。キックオフから 4.01 b ( 1.8 kg ) の T F E を供給した後、を含有する水性界面活性剤溶液を 0.2 ml / 分の流量でオートクレーブに圧送するよう水性界面活性剤溶液圧送スケジュールを変更し、次いで、水性界面活性剤溶液の圧送流量を、キックオフから 8.01 b ( 3.6 kg ) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 50 ml の界面活性剤溶液を添加した後に 0.3 ml / 分に増加する。反応の最中、反応器中の圧力は 650 p s i g ( 4.58 M P a ) の所望される上限に達し、圧力を制限するために T F E 供給流量を目標流量から低減する。重合開始後の合計反応時間は 311 分間であり、その間に、10.21 b ( 4.63 kg ) の T F E および 64 ml の P E V E を添加する。反応時間の終了時に、追加の 100 ml の界面活性剤溶液を反応器に添加する。

10

20

30

40

50

#### 【0315】

分散体の固形分含有量は 17.64 重量%であり、D v ( 50 ) 粗分散体粒径 ( R D P S ) は 174.1 nm であり、オートクレーブの清掃で 298 グラムの湿潤凝析物が回収される。T F E / H F P / P E V E ターポリマー ( F E P ) は、20.1 g m / 10 分のメルトフローレート ( M F R ) 、10.27 重量%の H F P 含有量、1.27 重量%の P E V E 含有量、および、251.2 の融点を有する。

#### 【0316】

F E P 3 : 炭化水素安定化 T F E / H F P / P E V E 分散体の調製

約 1.5 の全長対直径比および 10 ガロン ( 37.9 L ) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60 ポンド ( 27.2 kg ) の脱イオン水を仕込む。次いで、46 r p m で攪拌しながら反応器の温度を 103 に高める。攪拌機を速度を 20 r p m に落とし、反応器を 60 秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で 15 p s i g ( 205 k P a ) に高める。80 に冷却しながら、攪拌機を速度を 46 r p m に上げる。攪拌機を速度を 20 r p m に落とし、12.7 p s i a ( 88 k P a ) に減圧する。500 ml の脱気脱イオン水、0.5 グラムの P l u r o n i c ( 登録商標 ) 31 R 1 溶液および 0.3 g の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20 r p m でパドル攪拌される反応器において、反応器を 80 に加熱し、3 回排気および T F E でパージする。攪拌機を速度を 46 r p m に上げ、次いで、反応器の温度を 103 に高める。温度が 103 で安定したら、圧力が 430 p s i g ( 3.07 M P a ) になるまで H F P を反応器にゆっくりと添加する。112 ml の液体 P E V E を反応器に射出する。次いで、T F E を反応器に添加して 630 p s i g ( 4.45 M P a ) の最終圧力を達成する。次いで、2.20 重量%の過硫酸アンモニウム ( A P S ) を含有する 80 ml の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における 10 p s i ( 69 k P a ) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、20 : 1 の T F E 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の T F E を、キックオフ時に開始して、0.061 b / 分 ( 0.03 kg / 分 ) の流量で、反応器における 650 p s i g ( 4.58 M P a ) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で 12.01 b ( 5.44 kg ) の T F E がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体 P E V E を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて 0.3 ml / 分の流量で反応器に添加する。

#### 【0317】

キックオフから 4.01 b ( 1.8 kg ) の T F E を供給した後、45, 176 ppm の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 60, 834 ppm の 30 % 水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに 0.2 ml / 分の流量で圧送す

る。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから 6.0 l b ( 2.7 k g ) の T F E を供給した後に 0.3 m l / 分に増加し、次いで、キックオフから 8.0 l b ( 3.6 k g ) の T F E を供給した後に 0.4 m l / 分に増加し、キックオフから 10.0 l b ( 4.5 k g ) の T F E を供給した後に 0.6 m l / 分に増加し、最終的に、キックオフから 11.0 l b ( 5.0 k g ) の T F E を供給し、結果として、反応の最中に合計で 47 m l の界面活性剤溶液を添加した後に 0.8 m l / 分に増加する。重合開始後の合計反応時間は 201 分間であり、その間に、12.0 l b ( 5.44 k g ) の T F E および 60 m l の P E V E を添加する。反応時間の終了時に、T F E の供給、P E V E の供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で 25 m l の界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が 90 に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を 70 未満で反応器から排出する。

10

#### 【0318】

分散体の固形分含有量は 20.07 重量%であり、D v ( 50 ) 粗分散体粒径 ( R D P S ) は 143.2 nm である。オートクレーブの清掃で 703 グラムの湿潤凝析物が回収される。T F E / H F P / P E V E ターポリマー ( F E P ) は、29.6 g m / 10 分のメルトフローレート ( M F R )、9.83 重量%の H F P 含有量、1.18 重量%の P E V E 含有量、および、256.1 の融点を有する。

20

#### 【0319】

P T F E 炭化水素安定化 P T F E 分散体の調製

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する 12 リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200 g m の脱イオン脱気水を添加する。このオートクレーブに、0.12 g m の P l u r o n i c ( 登録商標 ) 31R1 を含有する脱イオン脱気水を追加で 500 g m 添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で 30 p s i g ( 308 k P a ) に高め、大気圧にベントする。オートクレーブを、さらに 2 回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機は 65 R P M に設定する。1 リットルの脱イオン脱気水当たり 1.0 g m の過硫酸アンモニウム ( A P S ) を含有する 20 m l の開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

30

#### 【0320】

オートクレーブを 90 に加熱し、T F E をオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を 400 p s i g ( 2.86 M P a ) とする。11.67 g m の 70 % 活性ジコハク酸パーオキシド ( D S P )、0.167 g m の A P S および 488.3 g m の脱イオン水から組成される 150 m l の開始剤溶液を、80 m l / 分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から 10 p s i ( 69 k P a ) 低下した後に、オートクレーブ圧力を T F E で 400 p s i g ( 2.86 M P a ) に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから 100 g m の T F E が供給された後、5733 p p m の S D S 炭化水素安定化界面活性剤および 216 p p m の硫酸鉄七水和物を含有する水性界面活性剤溶液を、185 m l の界面活性剤溶液が添加されるまで、4 m l / 分の流量でオートクレーブに圧送する。キックオフからおよそ 70 分間後、1500 g m の T F E をオートクレーブに添加する。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、および、分散体を冷却し放出する。分散体の固形分含有量は 18 ~ 19 重量%であり、D v ( 50 ) 粗分散体粒径 ( R D P S ) は 208 nm である。

40

#### 【0321】

P T F E 分散体の単離

深さ 17 c m および直径 13 c m の内寸法を有する清浄なガラス樹脂製ケトルに、600 g m の 5 重量% 分散体を仕込む。分散体を、様々な速度で、6.9 c m の直径、45 ° の下方圧送ピッチを有する縁取りされた 3 枚のブレードインペラを備える I K A W o r k s , I n c . 製 R W 20 デジタルオーバーヘッド攪拌機でかき混ぜる。以下のシーケン

50

スを、透明な水性相からの白色の P T F E ポリマーの分離によって示されるとおり分散体が完全に凝析されるまで実施する：時間ゼロでは、攪拌速度を 2 6 5 回転 / 分 ( R P M ) に設定し、2 0 m l の炭酸アンモニウムの 2 0 重量 % 水溶液を樹脂製ケトルにゆっくりと加える。1 分 ~ 時間ゼロで、攪拌機の速度を 5 6 5 R P M に高め、分散体が完全に凝析されるまで維持する。一旦凝析したら、吸入により透明な水性相を除去し、6 0 0 m l の冷たい ( およそ 6 ) 脱イオン水を添加する。スラリーを、攪拌が終了するまで 2 4 0 R P M で 5 分間攪拌し、洗浄水を樹脂製ケトルから除去する。この洗浄法をさらに 2 回繰り返し、最後の洗浄水はポリマーから以下に示す減圧ろ過により分離する。

#### 【 0 3 2 2 】

セラミックろ過漏斗 ( 内径 1 0 c m ) をゴムシーリング面と共に減圧フラスコに配置する。3 0 c m x 3 0 c m のリントを含まないナイロンフィルタ織布をろ過漏斗内に置き、洗浄したポリマーおよび水を漏斗中に入れる。減圧フラスコで減圧を引き、一旦洗浄水を除去したら、1 2 0 0 m l の追加の脱イオン水をポリマー上に注ぎ、ポリマーを通して減圧フラスコ中に引く。このように凝析し、洗浄し、および、単離したポリマーをさらなる加工のためにフィルタ織布から取り外す。

#### 【 0 3 2 3 】

実施例 1 : 融点より低い温度での F E P の加熱

上記のとおり重合した水性 F E P 1 分散体を加熱したガラス反応器中に凝析する。1 2 5 0 m l の分散体を水浴中で 8 5 に加熱し、次いで、ジャケット中に加熱された水を循環させることにより温度が 8 5 に維持される V i n e l a n d , N J の L a b G l a s s 製の 4 枚の内部阻流板を有する 2 , 0 0 0 m l のジャケット付ガラス反応器に移す。2 つの高せん断インペラを 2 , 4 7 0 r p m で 3 6 0 0 秒間回転させて、分散体をポリマー相と水相とに分離させる。内容物を、1 5 0 ミクロンメッシュフィルタバッグである、T h e S t r a i n r i t e C o m p a n i e s , A u b u r n , M a i n e により製造されたモデル N M O 1 5 0 P 1 S H S を通してろ過する。ポリマーを、1 5 0 に設定した循環空気炉中で 4 0 時間乾燥させて乾燥粉末を得る。

#### 【 0 3 2 4 】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり乾燥粉末のサンプルを成形してカラーフィルム得て、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された商業的品質の F E P フッ素化ポリマー樹脂の  $L^*$  値よりも 4 9 L ユニットを超えて低い値である未処理の色に対する  $L^*$  (  $L^*_i = 3 0 . 5$  ) の基本値を確立し、ここで、この実施例について用いられる標準は 7 9 . 7 である。

#### 【 0 3 2 5 】

各々が 7 . 0 グラムの乾燥粉末を含有する 4 つのサンプルを直径 7 . 6 2 c m ( 3 . 0 0 インチ ) の使い捨てアルミニウムパンに入れる。これらのパンを、F i s h e r S c i e n t i f i c M o d e l 1 2 6 実験用空気炉に入れる。空気ファンを始動させて、1 5 4 標準リットル / 時間 ( 5 . 4 5 標準  $f t^3$  / 時間 ) の空気 ( 補給空気 ) を導入させる。オープン中においてパンの直上に配置した熱電対が 2 3 5 の読取値となるよう、温度設定点を調節する。パンを 5、9、1 4 および 2 1 日後に取り出す。未処理で空気中で焼成した粉末を、A S T M D 2 1 1 6 - 0 7、段落 1 1 に記載されているとおり、標準状態を用いてメルトインデクサに通して、溶融加工ステップの最中に経験する条件をシミュレートする。押出しストランドの色を観察し、記録する。インデクサに通すことにより生成したサンプルの各々、ならびに、インデクサに通していない粉末を、溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、成形してカラーフィルムを得る。F E P 標準に対する  $L^*$  および  $L^*$  の変化 % を、上記の試験法セクションに説明されているとおり測定する。観察および計測が表 I に示されている。2 1 日後、未処理のフッ素化ポリマーに対する 8 1 . 1 % の向上が、フッ素化ポリマーの融点より低い温度で酸素源 ( 空気 ) に曝露されたフッ素化ポリマーに対して見られる。フィルムテストチップを生成する成形操作におけるものよりも高い温度がインデクサ中に存在している



ことにも注目すべきである。インデクサ中におけるより高い温度によって、融点より低い温度での乾燥粉末の酸素源に対する曝露前の成形粉末サンプルと比して、初期の  $L^*$  において低下を示す押出しストランドのテストチップがもたらされる。

【 0 3 2 6 】

【表 1 3】

表 1

空気中での 焼成時間(日間)	インデクサ押出し物 外観	$L^*$	$L^*$ の変化%
インデクサを通過させず		30.5	-
0	茶色	7.4	-47.0%
5	明るい茶色	45.0	29.5%
9	明るい褐色	55.4	50.6%
14	わずかな変色	63.1	66.3%
21	透明	70.4	81.1%

10

20

【 0 3 2 7 】

実施例 2：融点より高い温度での FEP の加熱ステップ

上記のとおり重合した水性 FEP - 2 分散体を、Hedwin Corporation, Baltimore, Maryland 製の 20 リットル Cubitainer (登録商標) 中において分散体を凍結させることにより凝析する。Cubitainer (登録商標) を、-30 に維持される Environmental Equipment, Cincinnati, Ohio により製造された So-Low モデル CH25-13 冷凍庫中に置き、40 時間凍結させる。次いで、Cubitainer (登録商標) を取り出し、40 時間かけて解凍させる。内容物を、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである、The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル NMO150P1SHS を通してろ過する。固形分を 150 に設定した循環空気炉中で 40 時間乾燥させて乾燥粉末を生成する。

30

40

【 0 3 2 8 】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり乾燥粉末のサンプルを成形してカラーフィルム得て、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された商業的品質の FEP フッ素化ポリマー樹脂の  $L^*$  値よりも 44  $L^*$  ユニットを超えて低い値である未処理の色に対する  $L^*$  ( $L^*_i = 35.6$ ) の基本値を確立し、ここで、この実施例について用いられる標準は 79.7 である。

【 0 3 2 9 】

40.1 グラムの乾燥粉末を、側部がテーパ状である 17.15 cm (6.75 インチ) × 7.62 cm (3.00 インチ) × 深さ 5.72 cm (2.25 インチ) の 637 番使い捨てアルミニウムパン中に均等に広げる。パンを、Fisher Scientific

50

f i c M o d e l 1 2 6 実験用オープン中に入れる。空気ファンを始動させて、1 5 4 標準リットル/時間 ( 5 . 4 5 標準  $f t^3$  / 時間 ) の空気 ( 補給空気 ) を導入させる。オープン中においてパンの直上に配置した熱電対が 3 6 5 の読取値となるよう、温度設定点を設定する。パンを 2 時間後に取り出し、冷却させる。得られるポリマーは薄く、気泡を含む白色のスラブである。ポリマーを取り出し、熔融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、成形してカラーフィルムを得る。F E P 標準に対する  $L^*$  および  $L^*$  の変化 % を、上記の試験法セクションに説明されているとおり測定する。計測結果を表 2 に示す。未処理のフッ素化ポリマーに対する 9 3 . 9 % の向上が、フッ素化ポリマーの融点を超える温度で酸素源 ( 空気 ) に曝露されたフッ素化ポリマーに対して見られる。

10

【 0 3 3 0 】

【表 1 4 】

表 2

状態	$L^*$	$L^*$ の変化 %
開始粉末	35.6	
焼成後	77.0	93.9%

20

【 0 3 3 1 】

実施例 3 : 動的乾燥ステップを用いて乾燥させた F E P

上記のとおり重合した水性 F E P - 3 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を - 3 0 で 1 6 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、1 5 0 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル N M O 1 5 0 P 1 S H S を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。

【 0 3 3 2 】

30

固形分の一分量を、1 5 0 に設定した循環空気炉中で 4 0 時間乾燥させて乾燥粉末を得る。熔融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*$  の値は 2 5 . 9 であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの変色を示している。計測結果を表 3 に示す。

【 0 3 3 3 】

U S A 標準テストふるい番号 2 0 メッシュのステンレス鋼スクリーンによって支持される、米国特許第 5 , 3 9 1 , 7 0 9 号明細書に記載の特徴を有する直径 8 インチ ( 2 0 . 3 2 c m ) の P E E K 布上に 1 8 グラムのポリマーの乾燥重量を均一に広げ、また、熔融加工性フッ素化ポリマーに関して上記した乾燥装置中において、ポリマー床に 2 時間、1 8 0 の空気を通過させることによって、固形分の他の分量を乾燥させる。熔融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*$  の値は 4 4 . 8 であり、 $L^*$  の変化 % は 3 5 . 1 % であり、これは、乾燥時間は顕著に短いものの、1 8 0 の空気によるポリマーの動的乾燥ステップによる向上を示している。計測結果を表 3 に示す。

40

【 0 3 3 4 】

U S A 標準テストふるい番号 2 0 メッシュのステンレス鋼スクリーンによって支持される、米国特許第 5 , 3 9 1 , 7 0 9 号明細書に記載の特徴を有する直径 8 インチ ( 2 0 . 3 2 c m ) の P E E K 布上に 1 8 グラムのポリマーの乾燥重量を均一に広げ、また、L o u i s v i l l e , K e n t u c k y の A 2 Z O z o n e によって製造された 3 つの A

50

Q U A - 6 可搬式オゾン発生器によって供給されるオゾンで富化され、ポリマー床に 2 時間通される 1 8 0 の空気によって、固形分の他の分量を乾燥させる。溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得る。得られる  $L^*_i$  の値は 5 5 . 8 であり、 $L^*$  の変化 % は 5 5 . 6 % であり、これは、乾燥時間は顕著に短いものの、1 8 0 の空気によるポリマーの動的オゾン乾燥ステップによる向上を示している。

【 0 3 3 5 】

【 表 1 5 】

表 3

状態	$L^*$	$L^*$ の変化 %
静的空気乾燥 150℃	25.9	
動的空気乾燥 180℃	44.8	35.1%
動的オゾン乾燥 180℃	55.8	55.6%

10

20

【 0 3 3 6 】

実施例 4 : 動的乾燥ステップを用いて乾燥させた P T F E

上記のとおり重合した水性 P T F E 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を凝析し、上記の方法 ( P T F E 分散体の単離 ) を介して単離する。

【 0 3 3 7 】

固形分の一分量を、1 7 0 に設定した循環空気炉中で 2 時間静的に乾燥させて乾燥粉末を得る。P T F E に係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付けする。得られる  $L^*_i$  の値は 3 7 . 7 であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極端な変色を示している。計測した色を表 4 に示す。

30

【 0 3 3 8 】

次いで、固形分の他の分量を、上記の P T F E 乾燥機 ( P T F E ポリマーの乾燥ステップ用装置 ) を用いて 1 7 0 で 1 時間かけて乾燥させる。P T F E に係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付けする。得られる  $L^*_i$  の値は 4 3 . 9 であり、 $L^*$  の変化 % は 7 . 9 % であり、これは、乾燥時間は短いものの、1 7 0 の空気によるポリマーの動的乾燥ステップによる向上を示している。計測結果を表 4 に示す。

【 0 3 3 9 】

次いで、固形分の他の分量を、オゾン富化空気を添加しながら上記の P T F E 乾燥機 ( P T F E ポリマーの乾燥ステップ用装置 ) を用いて 1 7 0 で 3 0 分間かけて乾燥させる。乾燥時間の最中に、1 0 0 c c / 分のオゾン富化空気を乾燥機に導入する。最大出力設定で操作される C l e a r w a t e r T e c h n o l o g i e s , I n c . M o d e l C D - 1 0 オゾン発生器に、1 0 0 c c / 分で空気を通すことによりオゾンを発生させる。得られる  $L^*_i$  の値は 6 5 . 9 であり、 $L^*$  の変化 % は 5 0 . 7 % であり、これは、1 7 0 でのポリマーのオゾン動的乾燥ステップによる向上を示している。計測結果を表 4 に示す。

40

【 0 3 4 0 】

【表 16】

表 4

状態	L*	L*の変化%
静的空気乾燥 150℃	37.7	
動的空気乾燥 180℃	43.9	7.9%
動的オゾン乾燥 180℃	65.9	50.7%

10

## 【0341】

セクション I 実施例：変色を低減させるための溶融押出し成形を利用するフッ素化ポリマー樹脂処理および酸素源に対する曝露

フッ素化ポリマーの調製

FEP1：炭化水素安定化TFE/HFP/PEVE分散体の調製

約 1.5 の全長対直径比および 10 ガロン (37.9 L) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60 ポンド (27.2 kg) の脱イオン水を仕込む。次いで、46 rpm で攪拌しながら反応器の温度を 103 に高める。攪拌機を速度を 20 rpm に落とし、反応器を 60 秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で 15 psig (205 kPa) に高める。80 に冷却しながら、攪拌機を速度を 46 rpm に上げる。攪拌機を速度を 20 rpm に落とし、12.7 psia (88 kPa) に減圧する。500 mL の脱気脱イオン水、0.5 グラムの Pluronic (登録商標) 31R1 溶液および 0.3 g の亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に入れる。20 rpm でパドル攪拌される反応器において、反応器を 80 に加熱し、3 回排気および TFE でパージする。攪拌機を速度を 46 rpm に上げ、次いで、反応器の温度を 103 に高める。温度が 103 で安定したら、圧力が 470 psig (3.34 MPa) になるまで HFP を反応器にゆっくりと添加する。112 mL の液体 PEVE を反応器に射出する。次いで、TFE を反応器に添加して 630 psig (4.45 MPa) の最終圧力を達成する。次いで、2.20 重量%の過硫酸アンモニウム (APS) を含有する 80 mL の新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における 10 psi (69 kPa) の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、23:1 の TFE 対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加の TFE を、キックオフ時に開始して、0.06 lb / 分 (0.03 kg / 分) の目標流量で、反応器における 650 psig (4.58 MPa) の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で 12.0 lb (5.44 kg) の TFE がキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体 PEVE を、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて 0.2 mL / 分の流量で反応器に添加する。

20

30

40

## 【0342】

キックオフから 4.0 lb (1.8 kg) の TFE を供給した後、45,182 ppm の SDS 炭化水素安定化界面活性剤および 60,755 ppm の 30% 水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレープに 0.2 mL / 分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから 8.0 lb (3.6 kg) の TFE を供給した後に 0.3 mL / 分に増加し、最終的に、キックオフから 11.0 lb (5.0 kg) の TFE を供給し、結果として、反応の最中に合計で 28 mL の界面活性剤溶液を添加した後に 0.4 mL / 分に増加する。反応の最中、反応器中の圧力は 650 psig (4.58 MPa) の所望される上限に達し、圧力を制御するために TFE 供給流量を

50

目標流量から低減する。重合開始後の合計反応時間は266分間であり、その間に、12.01b(5.44kg)のTFEおよび52mlのPEVEを添加する。反応時間の終了時に、TFEの供給、PEVEの供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で100mlの界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が90に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を70未満で反応器から排出する。分散体の固形分含有量は20.30重量%であり、 $D_v(50)$ 粗分散体粒径(RDPS)は146.8nmである。オートクレーブの清掃で542グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVEターポリマー(FEP)は、16.4gm/10分のメルトフローレート(MFR)、11.11重量%のHFP含有量、1.27重量%のPEVE含有量、および、247.5の融点を有する。

#### 【0343】

##### 実施例1：FEPの酸化反応性押出し成形

上記のとおり重合した水性FEP分散体を加熱したガラス反応器中に凝析する。1250mlの分散体を水浴中で85に加熱し、次いで、ジャケット中に85の水を循環させることにより温度が維持されるLab Glass, Vineland, NJ製の4枚の内部阻流板を有する2,000mlのジャケット付ガラス反応器に移す。2つの高せん断ひずみインペラを2,470rpmで3600秒間回転させて、分散体をポリマー相と水相とに分離させる。150ミクロンメッシュフィルタバッグであるThe Straub Company, Inc., Auburn, Maineにより製造されたモデルNMO150P1SHSを通してろ過することにより、固形分から水を分離する。ポリマー相を、150に設定した循環空気炉中で40時間乾燥させて乾燥粉末を得る。

#### 【0344】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る熱誘起変色の計測として上記の試験法セクションにおいて記載されているとおり乾燥粉末のサンプルを成形してカラーフィルムを得て、パーフルオロオクタン酸アンモニウムフッ素系界面活性剤を用いて製造された商業的品質のFEPフッ素化ポリマー樹脂の $L^*$ 値よりも49Lユニットを超えて低い値である未処理の色に対する $L^*$ ( $L^*_i = 30.5$ )の基本値を確立し、ここで、この実施例について用いられる標準は79.7である。

#### 【0345】

すべての実験は、反応ゾーンにおいて押出し機バレルの表面と同一面に縦孔開口を有するロッドである注入プローブと、フッ素/フッ化水素酸スクラビングシステムに接続された吸引ポートとを備える25mm二軸押出し機で実施する。二軸押出し機は、ダイを備える3.81cm(1.5インチ)一軸押出し機に供給する。二軸押出し機は、所望される末端基および主鎖の安定化が実施される、樹脂溶融装置および末端基反応器として機能する。一軸押出し機は、樹脂を任意のスクリーンバックおよびダイに通過させるのに必要な圧力を生成する溶融ポンプとして機能する。

#### 【0346】

上記の押出し成形器具は、Coperion Corporation製の「Kombi plast」押出し機である。ポリマー溶融物およびフッ素化試薬と接触される部品については耐食性材料が用いられる。二軸押出し機は、並列に配置された2本の同時に回転するスクリーを有する。スクリー構成は、かみ合いプロファイルおよび緊密なクリアランスで設計され、自己清掃型とされる。スクリー構成は、混練ブロック、混合部材および搬送スクリーブッシュを備える。押出し機の最初の19.4長さ/直径(L/D、Dはブッシュの直径である)は溶融ゾーンである。これは、供給セクション、固形分搬送セクション、および、混練ブロックセクションを含む。混練ブロックセクションでは、高せん断がもたらされ、ポリマーの適切な溶融が確保される。溶融セクションは、溶融シールを形成し、および、最終混練ブロックの完全な充填を確保する左回りのブッシュ(後方への圧送)で終了する。試薬をこのセクションの直後に射出する。次の20.7L/Dに

10

20

30

40

50

は、複数の混合部材を備え、押出し機の反応ゾーンを構成する注入セクション、混合セクションおよび反応セクションが含まれる。用いる混合部材およびこれらの装置は、TME部材を伴う4つのワークセクションと、これに続く、単一のZME部材を伴うワークセクションから構成される。次の5.4L/Dは、実施される反応に応じてF<sub>2</sub>、HFおよび他の反応生成物を無効化するように設計されたスクラビングシステムに接続された吸引採集セクション（揮発物除去ゾーン）を含む。吸引採集セクションは、空隙をもたらし、これにより、溶融ポリマーが亜大気圧に曝露されて、反応性で腐食性のガスの大気中への漏出を防止する溶融物先送り部材を含む従来の設計に従うものである。吸引は、55～90 kPa（絶対圧）（8および13 psia）で操作する。アンダーカットブッシュ（SK）は、押出し機の吸引採集セクションにおいて先送り部材を提供する効果的な方法である。最後の3.3L/Dは、減圧シールを提供し、溶融ポリマーを一軸押出し機に圧送するために用いる。化学反応は、混合セクションを含む注入ノズルと吸引ポートとの間のセクションにおいて主に生じる。FEPの場合における主鎖安定化は、混練ブロックセクションおよび混合セクションの両方において生じる。二軸押出し機は、ろ過およびペレット形成のために低せん断速度で圧力を生成するように設計されている単軸スクリー溶融ポンプに向かって空になる。溶融ポリマーは、0.95 cm（3/8インチ）ダイホールを通過する。次いで、溶融ストランドを水浴中で急冷して固体ストランドを生成する。次いで、ストランドを切断してペレットを生成する。

#### 【0347】

二軸押出し機は、350 のバレル温度および200 rpmのスクリー速度で操作する。一軸押出し機は、350 のバレル温度および20 rpmのスクリー速度で操作する。ポリマーを18 kg/hrで押出し機に供給する。乾燥圧縮空気を、ノズルを通して注入ゾーンに0.10重量%の酸素対ポリマー比で射出する。

#### 【0348】

溶融加工性フッ素化ポリマーに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載のとおり、空気で生成したペレットを成形してカラーフィルムを得る。L\*は71.2であって、82.7%のL\*の変化%が溶融押出しステップの最中に空気注入に曝露したフッ素化ポリマーについて見られる。計測した色を表1に示す。

#### 【0349】

#### 【表17】

表1

状態	L*	L*の変化%
開始粉末	30.5	-
空気注入で形成されたペレット	71.2	82.7%

#### 【0350】

セクションJ実施例：変色を低減させるための湿潤フッ素化ポリマー樹脂の乾燥ステップおよび酸素源に対する曝露

フッ素化ポリマー調製

P T F E - 炭化水素安定化 P T F E 分散体の調製

水平型のジャケットを備え、2つのブレード攪拌機を有する12リットルのステンレス鋼オートクレーブに、5200 gmの脱イオン脱気水を添加する。このオートクレーブに、0.12 gmのPluronic（登録商標）31R1を含有する脱イオン脱気水を追加で500 gm添加する。オートクレーブをシールし、減圧下に置く。オートクレーブの圧力を窒素で30 psig（308 kPa）に高め、大気圧にベントする。オートクレー

ブを、さらに2回、窒素で加圧し、ベントする。オートクレーブ攪拌機の速度を65 RPMに設定する。1リットルの脱イオン脱気水当たり1.0 gmの過硫酸アンモニウム (APS) を含有する20 mlの開始剤溶液をオートクレーブに添加する。

#### 【0351】

オートクレーブを90 に加熱し、TFEをオートクレーブに仕込んで、オートクレーブの圧力を400 psig (2.86 MPa) とする。11.67 gmの70% 活性ジコハク酸パーオキシド (DSP)、0.167 gmのAPSおよび488.3 gmの脱イオン水から組成される150 mlの開始剤溶液を、80 ml / 分でオートクレーブに仕込む。オートクレーブ圧力が、開始剤溶液の注入の最中に観察された最大圧力から10 psig (69 kPa) 低下した後に、オートクレーブ圧力をTFEで400 psig (2.86 MPa) に戻し、重合の最中にわたってこの圧力で維持する。キックオフから100 gmのTFEが供給された後、5733 ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および216 ppmの硫酸鉄七水和物を含有する水性界面活性剤溶液を、185 mlの界面活性剤溶液が添加されるまで、4 ml / 分の流量でオートクレーブに圧送する。キックオフからおよそ70分間後、1500 gmのTFEをオートクレーブに添加する。攪拌機を停止し、オートクレーブを大気圧にベントし、および、分散体を冷却し放出する。分散体の固形分含有量は18~19重量%である。Dv (50) 粗分散体粒径 (RDPS) は208 nmである。

10

#### 【0352】

##### P T F E 分散体の単離

20

深さ17 cmおよび直径13 cmの内寸法を有する清浄なガラス樹脂製ケトルに、600 gmの5重量%分散体を仕込む。分散体を、様々な速度で、6.9 cmの直径、45°の下方圧送ピッチを有する縁取りされた3枚のブレードインペラを備えるIKA Works, Inc. 製RW20デジタルオーバーヘッド攪拌機でかき混ぜる。以下のシーケンスを、透明な水性相からの白色のP T F Eポリマーの分離によって示されるとおり分散体が完全に凝析されるまで実施する：時間ゼロでは、攪拌速度を265回転/分 (RPM) に設定し、20 mlの炭酸アンモニウムの20重量%水溶液を樹脂製ケトルにゆっくりと加える。1分~時間ゼロで、攪拌機の速度を565 RPMに高め、分散体が完全に凝析されるまで維持する。一旦凝析したら、吸入により透明な水性相を除去し、600 mlの冷たい (およそ6 ) 脱イオン水を添加する。スラリーを、攪拌が終了するまで240 RPMで5分間攪拌し、洗浄水を樹脂製ケトルから除去する。この洗浄法をさらに2回繰り返し、最後の洗浄水はポリマーから以下に示す減圧ろ過により分離する。

30

#### 【0353】

セラミックろ過漏斗 (内径10 cm) をゴムシーリング面と共に減圧フラスコに配置する。30 cm x 30 cmのリントを含まないナイロンフィルタ織布をろ過漏斗内に置き、洗浄したポリマーおよび水を漏斗中に入れる。減圧フラスコで減圧を引き、一旦洗浄水を除去したら、1200 mlの追加の脱イオン水をポリマー上に注ぎ、ポリマーを通して減圧フラスコ中に引く。このように凝析し、洗浄し、および、単離したポリマーをさらなる加工のためにフィルタ織布から取り外す。

#### 【0354】

40

##### F E P : 炭化水素安定化 T F E / H F P / P E V E 分散体の調製

約1.5の全長対直径比および10ガロン (37.9 L) の水容量を有する、円筒形で、水平型の水ジャケットを備える、パドル攪拌式ステンレス鋼反応器に、60ポンド (27.2 kg) の脱イオン水を仕込む。次いで、46 rpmで攪拌しながら反応器の温度を103 に高める。攪拌機の速度を20 rpmに落とし、反応器を60秒間ベントする。反応器の圧力を窒素で15 psig (205 kPa) に高める。80 に冷却しながら、攪拌機の速度を46 rpmに上げる。攪拌機の速度を20 rpmに落とし、12.7 psia (88 kPa) に減圧する。500 mlの脱気脱イオン水、0.5グラムのPluronic (登録商標) 31R1溶液および0.3 gの亜硫酸ナトリウムを含有する溶液を反応器に引き入れる。20 rpmでパドル攪拌される反応器において、反応器を80 に

50

加熱し、3回排気およびTFEでパージする。攪拌機の速度を46rpmに上げ、次いで、反応器の温度を103℃に高める。温度が103℃で安定したら、圧力が430psig(3.07MPa)になるまでHFPを反応器にゆっくりと添加する。112mlの液体PEVEを反応器に射出する。次いで、TFEを反応器に添加して630psig(4.45MPa)の最終圧力を達成する。次いで、2.20重量%の過硫酸アンモニウム(APS)を含有する80mlの新たに調製した水性開始剤溶液を反応器に仕込む。次いで、反応器圧力における10psi(69kPa)の低下によって示される重合の開始後、すなわちキックオフ後の残りの重合のために、20:1のTFE対開始剤溶液質量比でこの同一の開始剤溶液を反応器に圧送する。また、追加のTFEを、キックオフ時に開始して、0.06lb/分(0.03kg/分)の流量で、反応器における650psig(4.58MPa)の所望される上限の超過を防止する制限を条件として、合計で12.0lb(5.44kg)のTFEがキックオフ後に反応器に添加されるまで反応器に添加する。さらに、液体PEVEを、キックオフ時に開始し、反応の最中にかけて0.3ml/分の流量で反応器に添加する。

10

20

30

#### 【0355】

キックオフから4.0lb(1.8kg)のTFEを供給した後、45,176ppmのSDS炭化水素安定化界面活性剤および60,834ppmの30%水酸化アンモニウム溶液を含有する水性界面活性剤溶液をオートクレーブに0.2ml/分の流量で圧送する。水性界面活性剤溶液の圧送流量をキックオフから6.0lb(2.7kg)のTFEを供給した後に0.3ml/分に増加し、次いで、キックオフから8.0lb(3.6kg)のTFEを供給した後に0.4ml/分に増加し、キックオフから10.0lb(4.5kg)のTFEを供給した後に0.6ml/分に増加し、最終的に、キックオフから11.0lb(5.0kg)のTFEを供給し、結果として、反応の最中に合計で47mlの界面活性剤溶液を添加した後に0.8ml/分に増加する。重合開始後の合計反応時間は201分間であり、その間に、12.0lb(5.44kg)のTFEおよび60mlのPEVEを添加する。反応時間の終了時に、TFEの供給、PEVEの供給、開始剤の供給、および、界面活性剤溶液の供給を停止し；追加で25mlの界面活性剤溶液を反応器に添加し、攪拌を維持しながら反応器を冷却する。反応器内容物の温度が90℃に達したら、反応器をゆっくりとベントする。大気圧近くまでベントした後、反応器を窒素でパージして残存するモノマーを除去する。さらに冷却してから、分散体を70℃未満で反応器から排出する。

#### 【0356】

分散体の固形分含有量は20.07重量%であり、Dv(50)粗分散体粒径(RDPS)は143.2nmである。オートクレーブの清掃で703グラムの湿潤凝析物が回収される。TFE/HFP/PEVEターポリマー(FEP)は、29.6gm/10分のメルトフローレート(MFR)、9.83重量%のHFP含有量、1.18重量%のPEVE含有量、および、256.1℃の融点を有する。

#### 【0357】

##### FEP分散体の単離

分散体を-30℃で16時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150ミクロンメッシュフィルタバッグであるThe Strainrite Companies, Auburn, Maineにより製造されたモデルNMO150P1SHSを通してろ過することにより、固形分から水を分離する。

40

#### 【0358】

##### 熱誘起変色

乾燥したポリマーを、以下の実施例において用いられるポリマー種に適用可能である、上記の試験法 - 熱誘起変色の計測において記載されているとおり特徴付けする。

#### 【0359】

##### 比較例1：炭化水素安定化界面活性剤を伴うPTFE - 無処理

一定量の上記のPTFE分散体を、脱イオン水で5重量%固形分に希釈する。分散体を

50



凝析し、上記の方法（PTFE分散体の単離）を介して単離する。次いで、このようにして得たポリマーを、PTFEポリマーの乾燥装置において上記に記載されているPTFE乾燥機を用いて、170 で1時間乾燥させる。PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付けする。得られる $L^*$ の値は43.9であり、これは未処理ポリマーの熱加工の際のポリマーの極端な変色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0360】

実施例1a：PTFE PTFE、半分の出力でのオゾンによる乾燥

一定量の上記のPTFE分散体を、脱イオン水で5重量%固形分に希釈する。分散体を凝析させ、上記の方法（PTFE分散体の凝析および単離）を介して単離する。次いで、このようにして得たポリマーを、上記のPTFE乾燥機（PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置）を用い、170 で1時間乾燥させる。乾燥時間の最中に、100cc/分のオゾン富化空気を乾燥機に導入する。半分の出力設定で操作されるClearwater Technologies, Inc. Model CD-10オゾン発生器に、100cc/分で空気を通すことによりオゾンを発生させる。乾燥したポリマーを、PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、特徴付ける。このポリマーについて得られる $L^*$ は63.7であり、 $L^*$ の変化%は45.6%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0361】

実施例1b：最大出力でオゾンにより乾燥したPTFE

オゾン発生器を最大出力で操作することを除き、実施例1を繰り返す。このポリマーについて得られる $L^*$ は65.9であり、 $L^*$ の変化%は50.7%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0362】

比較実施例2 - PTFE、UVC、ポリマーに対して1重量%  $H_2O_2$ 、 $O_2$ 注入、3時間、60

ガラスビーカーに、19.4%固形分および1.0gmの30重量%過酸化水素を有する上記において調製した155gmのPTFE分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で600gmに増やし、これにより、%固形分を5重量%に低減する。このようにして調製した合計で1800gmの分散体を、2000mlのジャケットを備える樹脂製ケトルに添加する。2本の焼結ガラス製の微細な気泡を形成するスパージチューブを介した100cc/分の酸素の連続注入により攪拌を補助しながら、分散体を60 に加熱する。2つの10ワット254nmUVライトを分散体中に沈める。UVライトに3時間通電する。1200gmの処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離する。得られる湿潤ポリマーの半分を、PTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置中において、170 で1時間、乾燥ガスとして空気のみを用いて乾燥させる。乾燥したポリマーを、PTFEに係る試験法、熱誘起変色の計測に記載されているとおり、特徴付ける。このポリマーについて得られる $L^*$ は75.9であり、 $L^*$ の変化%は73.7%とされる。計測した色を表1に示す。

#### 【0363】

実施例2 - PTFE、UVC、ポリマーに対して1重量%  $H_2O_2$ 、 $O_2$ 注入、3時間、60

比較例2で凝析および単離後に得た湿潤ポリマーの残りの半分を、オゾン富化空気を添加しながら、上記のPTFEポリマーの乾燥ステップ用の装置において乾燥させる。170 で乾燥させる時間の間、100cc/分のオゾン富化空気を乾燥機に導入する。最大出力設定で操作されるClearwater Technologies, Inc. Model CD-10オゾン発生器に、100cc/分で空気を通すことによりオゾンを発生させる。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる $L^*$ は84.9であり、 $L^*$ の変化%は94.5%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表1に示す。

#### 【0364】

比較例 3 - P T F E、ポリに対して 0 . 3 3 ~ 0 . 5 重量 % N a O C l、1 時間、周囲温度

ガラス樹脂製ケトルに、1 9 . 4 % 固形分を有する 1 5 5 g m の上記の P T F E 分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で 6 0 0 g m に増やし、これにより、% 固形分を 5 重量 % に低減する。分散体に、1 . 0 g m の 1 0 ~ 1 5 重量 % 次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する。6 . 9 c m の直径、4 5 ° の下方圧送ピッチを有する縁取りされた 3 枚のブレードインペラを備える I K A W o r k s , I n c . 製 R W 2 0 デジタルオーバーヘッド攪拌機で、分散体を 2 4 0 r p m で 1 時間、様々な速度で攪拌する。得られる処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離し、乾燥ガスとして周囲空気のみを用いて P T F E ポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させ、最後に熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 5 7 . 2 であり、 $L^*$  の変化 % は 3 0 . 6 % とされる。計測した色を表 1 に示す。

【 0 3 6 5 】

実施例 3 - P T F E、ポリに対して 0 . 3 3 ~ 0 . 5 重量 % N a O C l、1 時間、周囲温度

比較例 3 の手法を繰り返し、凝析および単離の後、湿潤ポリマーを、オゾン富化空気を添加しながら P T F E ポリマーの乾燥ステップ用の装置で乾燥させる。1 7 0 で乾燥させる時間の間、1 0 0 c c / 分のオゾン富化空気を乾燥機に導入する。最大出力設定で操作される C l e a r w a t e r T e c h n o l o g i e s , I n c . M o d e l C D - 1 0 オゾン発生器に、1 0 0 c c / 分で空気を通すことによりオゾンを発生させる。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 8 4 . 9 であり、 $L^*$  の変化 % は 9 4 . 5 % であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

【 0 3 6 6 】

比較例 4 - P T F E、N a O H p H = 9 . 9、酸素、3 . 0 時間 @ 5 0

2 0 0 0 m l のジャケットを備える樹脂製ケトルに、1 9 . 4 重量 % の固形分含有量を有する 4 6 5 g m の上記の P T F E 分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で 1 8 0 0 g m に増やす。3 0 0 r p m で攪拌しながら、分散体を、ジャケット循環浴において適切な温度を設定することにより 5 0 に加熱する。温度に達したら、およそ 8 滴の 5 0 重量 % 水酸化ナトリウム溶液を樹脂製ケトルに添加することにより、分散体の p H を 9 . 9 に調節する。分散体を、直径 2 5 m m、焼結ガラス製の微細な気泡を形成するスパージチューブを介して酸素をスパージする。分散体の温度を一定に保持し、攪拌を 3 . 0 時間継続する。1 2 0 0 g m の処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離する。得られる湿潤ポリマーの半分を、乾燥ガスとして空気のみを用いて、P T F E ポリマーの乾燥ステップ用の装置で、1 7 0 で 1 時間乾燥させる。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 5 4 . 2 であり、 $L^*$  の変化 % は 2 3 . 7 % とされる。計測した色を表 1 に示す。

【 0 3 6 7 】

実施例 4 - P T F E、N a O H p H = 9 . 9、酸素、3 . 0 時間 @ 5 0

比較例 4 で凝析および単離後に得た湿潤ポリマーの残りの半分を、オゾン富化空気を添加しながら、P T F E ポリマーの乾燥ステップ用の装置で、1 7 0 で 1 時間乾燥させる。乾燥時間の最中に、1 0 0 c c / 分のオゾン富化空気を乾燥機に導入する。最大出力設定で操作される C l e a r w a t e r T e c h n o l o g i e s , I n c . M o d e l C D - 1 0 オゾン発生器に、1 0 0 c c / 分で空気を通すことによりオゾンを発生させる。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 8 1 . 3 であり、 $L^*$  の変化 % は 8 6 . 2 % であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

【 0 3 6 8 】

比較例 5 ( P T F E、N a O H p H = 9 . 9、酸素、1 . 0 時間 @ 5 0

2 0 0 0 m l のジャケットを備える樹脂製ケトルに、1 9 . 4 重量 % の固形分含有量を

有する 310 g m の上記の P T F E 分散体を添加する。正味重量を脱イオン水で 1200 g m に増やす。300 r p m で攪拌しながら、分散体を、ジャケット循環浴において適切な温度を設定することにより 50 に加熱する。温度に達したら、およそ 5 滴の 50 重量 % 水酸化ナトリウム溶液を樹脂製ケトルに添加することにより、分散体の p H を 9 . 9 に調節する。分散体を、直径 25 mm、焼結ガラス製の微細な気泡を形成するスパージチューブを介して酸素をスパージする。分散体の温度を一定に保持し、攪拌を 1 . 0 時間継続する。処理済み分散体を凝析し、上記のとおり単離する。得られる湿潤ポリマーの半分を、P T F E ポリマーの乾燥ステップ用の装置中において、170 で 1 時間、乾燥ガスとして空気のみを用いて乾燥させる。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 49 . 3 であり、 $L^*$  の変化 % は 12 . 4 % とされる。計測した色を表 1 に示す。

10

**【0369】**

実施例 5 - P T F E、NaOH p H = 9 . 9、酸素、1 . 0 時間 @ 50

比較例 5 で凝析および単離後に得た湿潤ポリマーの残りの半分を、オゾン富化空気を添加しながら、P T F E ポリマーの乾燥ステップ用の装置で、170 で 1 時間乾燥させる。乾燥時間の最中に、100 c c / 分のオゾン富化空気を乾燥機に導入する。最大出力設定で操作される Clearwater Technologies, Inc. Model CD-10 オゾン発生器に、100 c c / 分で空気を通すことによりオゾンを発生させる。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。このポリマーについて得られる  $L^*$  は 75 . 5 であり、 $L^*$  の変化 % は 72 . 8 % であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表 1 に示す。

20

**【0370】**

【表 18】

表 1

実施例	L* 空気による乾燥	L*の変化%	L* オゾン富化空気による乾燥	オゾン富化空気によるLの変化%
比較例 1 (無処理)	43.9			
実施例 1a	-	-	63.7	45.6%
実施例 1b	-	-	65.9	50.7%
比較例 2	75.9	73.7%	-	-
実施例 2	-	-	84.9	94.5%
比較例 3	57.2	30.6%	-	-
実施例 3	-	-	84.9	94.5%
比較例 4	54.2	23.7%	-	-
実施例 4	-	-	81.3	86.2%
比較例 5	49.3	12.4%	-	-
実施例 5	-	-	75.5	72.8%

## 【0371】

比較例 6 - F E P - 無処理

上記のとおり重合した水性 F E P 分散体を脱イオン水で 5 重量パーセント固形分に希釈する。分散体を - 30 で 16 時間凍結することにより分散体を凝析する。分散体を融解し、150 ミクロンメッシュフィルタバッグである The Strainrite Companies, Auburn, Maine により製造されたモデル NMO150P1SHS を通してろ過することにより、固形分から水を分離する。固形分を分割して、サンプルを 1 つ以上の技術により乾燥させる。

## 【0372】

ポリマーの第 1 の分量を、乾燥ガスとして空気のみを用いて、F E P ポリマー固形分の乾燥ステップ用装置に記載の器具で、180 の空気中で 2 時間かけて乾燥させる。上記の試験法セクションにおいて F E P に係る熱誘起変色の計測として記載されているとおり、乾燥粉末を成形してカラーフィルムを得、熱誘起変色について特徴付けする。このポリマーについて得られる L\* は 44.8 である。計測した色を表 2 に示す。

## 【0373】

## 実施例7 - FEP - オゾン乾燥ステップ

比較例6において調製したポリマーの他の分量を、均等な間隔で設けられた3本のノズルを備える乾燥機床アセンブリを有するFEPポリマーの乾燥ステップ用装置に記載の器具で、オゾンで富化した180の空気で2時間かけて乾燥させる。各ノズルをLouisville, KentuckyのA2Z Ozoneにより製造されたAQUA-6可搬式オゾン発生器に接続し、これを、乾燥方法中に操作する。このポリマーについて得られる $L^*$ は55.8であり、 $L^*$ の変化%は31.5%であり、これは、処理後におけるかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

## 【0374】

## 実施例8 - FEP - UVC + オゾン注入による前処理

比較例6に記載のとおり重合した水性FEP分散体を脱イオン水で5重量パーセント固形分に希釈し、水浴中で40に予熱する。新しい $FeSO_4$ 溶液を、脱気脱イオン水を用いて0.0150gの $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を100mlに希釈することにより調製する。1200mlのFEP分散体、4mlの $FeSO_4$ 溶液、および、2mlの30重量%  $H_2O_2$ を、10.4cmの内径を有し40の水が反応器ジャケット中を循環している2000mlのジャケット付ガラス反応器に添加し、内容物を混合する。部品番号8680-130としてLabGlassによって製造された、各々が直径12mm×全長24mmを有し、微細な気泡を形成し、フリット部を有するガラスシリンダを有する2本のスパージチューブを反応器の中に配置し、各々を、上記のAQUA-6可搬式オゾン発生器に接続する。オゾン発生器を始動させると共に、1.18標準L/分(2.5標準ft<sup>3</sup>/hr)でオゾン富化空気を分散体中に通気させるために用いる。分散体を5分間均衡化させる。10ワットUVC光源に記載されている10ワットUVCライトを反応器中に配置する。UVCランプを点灯して、オゾン富化空気を注入し、温度を40で制御しながら、分散体を照らす。3時間後、ランプを消し、オゾン富化空気を停止する。比較例6に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形して、空気のみでの乾燥とオゾン富化空気での乾燥とにおける差異を比較する。空気のみで乾燥させたポリマーについて得られる $L^*$ は58.4であり、 $L^*$ の変化%は39.0%とされる。オゾン富化空気乾燥させたポリマーについて得られる $L^*$ は76.2であり、 $L^*$ の変化%は90.0%であり、これは、処理後においてかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

## 【0375】

## 実施例9 - FEP - UVC + 酸素注入による前処理

オゾンの代わりに、部品番号7196-20としてAce Glassにより製造された直径25mmの細いフリットガラスディスクスパージチューブを備えるスパージチューブを介して1.0標準L/分で酸素を通気させたことを除き、実施例8と同一の条件を利用して処理を実施する。乾燥したポリマーを熱誘起変色について特徴付ける。

## 【0376】

空気のみで乾燥させたポリマーについて得られる $L^*$ は55.2であり、 $L^*$ の変化%は29.8%とされる。オゾン富化空気乾燥させたポリマーについて得られる $L^*$ は60.4であり、 $L^*$ の変化%は44.7%であり、これは、処理後においてかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

## 【0377】

実施例10 - FEP -  $H_2O_2$ 処理による前処理

比較例6に記載のとおり重合した水性FEP分散体を脱イオン水で5重量パーセント固形分に希釈する。1200mlのFEP分散体を水浴中で50に予熱する。予熱した分散体および2mlの30重量%  $H_2O_2$ を、13.3cm(5-1/4インチ)の内径を有すると共に50の水が循環する反応器ジャケットを有する2000mlのジャケット付ガラス反応器に添加する。45°の角度に設定された長さ3.18cm(1.25インチ)の平坦なブレードを4枚備えるインペラと、部品番号8680-130としてLabG

lassにより製造された、各々が直径12mm×全長24mmを有し、微細な気泡を形成するフリット部を有するガラスシリンダを備える2本のスパージチューブとを反応器中に配置する。Drieriteガス精製カラムであるW. A. Hammond Drierite Company, Xenia, Ohio製のモデル27068を通る空気供給部にスパージチューブを接続し、空気供給部を1.42標準L/分(3.0標準ft<sup>3</sup>/hr)の送量となるよう調節する。攪拌機は60rpmに設定する。5分間混合した後、分散体の温度は49.5であり、反応タイマーを開始する。45分間の反応の後、50mlの脱イオン水および2mlの30重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を、蒸発による損失を相殺するために添加する。攪拌機を停止することにより16時間後に反応を停止し、空気流を止め、温水の循環を止め、次いで、反応器から分散体を取り出す。比較例6に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形して、空気のみでの乾燥とオゾン富化空気での乾燥とにおける差異を比較する。空気のみで乾燥させたポリマーについて得られるL\*は35.2であり、L\*の変化%は-27.5%である。オゾン富化空気乾燥させたポリマーについて得られるL\*は63.7であり、L\*の変化%は54.2%であり、これは、処理後においてかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。この実施例中の前処理によって、未処理のポリマーと比してL\*値の大きな低減を示す乾燥ポリマーが空気単独中にもたらされることに注目すべきである。しかしながら、前処理したポリマーのオゾン富化空気中での乾燥ステップでは、前処理を行っていないオゾン富化空気中乾燥したポリマーよりも大きいL\*の変化%がもたらされる(L\*の変化%=31.5%を示す比較例6を参照のこと)。これは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>での分散体の前処理によって、ポリマーをオゾン富化空気乾燥させる場合における熱誘起変色の向上に追加的な有益な効果がもたらされることを示す。

10

20

30

40

#### 【0378】

##### 実施例11 - FEP - UVC + 触媒 + 酸素注入による前処理

比較例6に記載のとおり重合した水性FEP分散体を脱イオン水で5重量パーセント固形分に希釈し、水浴中で40に予熱する。TiO<sub>2</sub>溶液を、0.0030gのDegussa P-25 TiO<sub>2</sub>ロットKontrollnummer 1263を脱イオン水で6mlに希釈したものを超音波処理することにより生成する。1200mlのFEP分散体、6mlのTiO<sub>2</sub>溶液すべて、および、2mlの30重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を、10.4cmの内径を有し、40の水が反応器ジャケット中を循環している2000mlのジャケット付ガラス反応器に添加し、内容物を混合する。部品番号7196-20としてAce Glassにより製造された、25mmの直径を有し、微細な気泡を形成し、フリット部を有するガラスディスクスパージチューブを備えるスパージチューブを反応器中に配置し、1.0標準L/分の酸素を分散体に通気させる。分散体を5分間均衡化させる。10ワットUVC光源に記載されている10ワットUVCライトを反応器中に配置する。UVCランプを点灯して、酸素を注入し、温度を40で制御しながら、分散体を照らす。3時間後、ランプを消し、スパージガスを停止する。比較例6に記載のとおり、分散体を凝析し、ろ過し、乾燥し、および、成形して、空気のみでの乾燥とオゾン富化空気での乾燥とにおける差異を比較する。空気のみで乾燥させたポリマーについて得られるL\*は63.3であり、L\*の変化%は53.0%とされる。オゾン富化空気乾燥させたポリマーについて得られるL\*は79.0であり、L\*の変化%は98.0%であり、これは、処理後においてかなり向上した色を示している。計測した色を表2に示す。

#### 【0379】

【表 19】

表 2

実施例	L* 空気 による乾燥	L の変化%	L* オゾン 富化空気による 乾燥	オゾン 富化空気による L の変化%
比較例 6 (無処理)	44.8	-	-	-
実施例 7	-	-	55.8	31.5%
実施例 8	58.4	39.0%	76.2	90.0%
実施例 9	55.2	29.8%	60.4	44.7%
実施例 10	35.2	-27.5%	63.7	54.2%
実施例 11	63.3	53.0%	79.0	98.0%

10

20

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/039402

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08F8/06 C08F14/18 C08F8/22 C08F2/16 C08F6/16 C08L27/12 ADD. C08F114/26 C08F214/26 C08F214/28 C08F216/14 C08F2/26 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08L C08J C08K B01J B29C B29K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 700 627 A (MILLER HENRY C) 24 October 1972 (1972-10-24) abstract; claim 1; examples column 1, lines 30-59 column 2, lines 22-45 column 4, lines 13-34 -----	1-6,8,9, 11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 30 January 2009 (2009-01-30), SAGISAKA, SHIGEHITO ET AL: "Method for producing purified fluorine-containing polymer", XP002712775, retrieved from STN Database accession no. 2009:115731 abstract -/--	1,2,5-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
20 September 2013		09/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hollender, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/039402

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	-& WO 2009/014138 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 29 January 2009 (2009-01-29) abstract page 15; examples 1-7 -----	
X	US 6 838 545 B2 (CHAPMAN GREGORY ALLEN [US] ET AL) 4 January 2005 (2005-01-04) cited in the application claims 1,10,12,13; examples 2,8 column 7, lines 2-6, column 8, lines 21-23,43-45,50-61 -----	1-8
X	EP 1 043 353 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 11 October 2000 (2000-10-11) claims; examples 1-4 paragraphs [0001] - [0002], [0005], [0013] - [0016], [0021] - [0028], [0040] -----	1-6,8
X	EP 1 380 605 A1 (ATOFINA [FR]) 14 January 2004 (2004-01-14) claims 1,16,17 paragraphs [0002], [0017], [0019] - [0022], [0024] - [0025] paragraphs [0037] - [0044], [0050] - [0052]; table 1 -----	1-6,8
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 12 May 1984 (1984-05-12), GOMETANI, JO ET AL: "Modified poly(chlorotrifluoroethylene) and chlorotrifluoroethylene copolymer", XP002713264, retrieved from STN Database accession no. 1971:510806 abstract -& JP S45 38906 B1 (DAIKIN KOGYO CO., LTD.) 8 December 1970 (1970-12-08) -----	1-6,8
X	FR 1 140 964 A (PECHINEY) 22 August 1957 (1957-08-22) abstract; examples 1-3,6-8 page 1, left-hand column, paragraph 1 - page 2, left-hand column, paragraph 3 ----- -/--	1,2,5,6, 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/039402

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA, [Online]</p> <p>5 May 2005 (2005-05-05),  TSUDA NOBUHIKO ET AL: "Method for  producing fluorine-containing polymer  compositions with good coloring resistance  during processing",  XP002702454,  retrieved from CA; STN  Database accession no. 142-374687  abstract  -&amp; WO 2005/033150 A1 (DAIKIN IND LTD [JP];  TSUDA NOBUHIKO [JP]; SAWAUCHI CHIE [JP];  SAWADA Y) 14 April 2005 (2005-04-14)  abstract; claims</p> <p>-----</p>	1,2,5,6, 8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/039402

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3700627	A	24-10-1972	DE 2125894 A1 FR 2090257 A1 GB 1332541 A NL 7107093 A US 3700627 A	09-12-1971 14-01-1972 03-10-1973 29-11-1971 24-10-1972
WO 2009014138	A1	29-01-2009	JP 2010229163 A WO 2009014138 A1	14-10-2010 29-01-2009
US 6838545	B2	04-01-2005	JP 4801353 B2 JP 2006505680 A US 2004092669 A1 US 2004127651 A1	26-10-2011 16-02-2006 13-05-2004 01-07-2004
EP 1043353	A1	11-10-2000	EP 1043353 A1 JP H11181098 A WO 9933904 A1	11-10-2000 06-07-1999 08-07-1999
EP 1380605	A1	14-01-2004	EP 1380605 A1 FR 2842203 A1	14-01-2004 16-01-2004
JP S4538906	B1	08-12-1970	NONE	
FR 1140964	A	22-08-1957	NONE	
WO 2005033150	A1	14-04-2005	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 ハイディ エリザベス バーチ

アメリカ合衆国 19701 デラウェア州 ベア オブザバトリー ドライブ 723

(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 ウェストバージニア州 ワシントン プレナーハセット ハイッ  
ロード 443

(72)発明者 スバシュ ヴィシュヌ ガンガル

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン サウス コルツ ネット ウェイ 1  
34

(72)発明者 アダム ポール スミス

アメリカ合衆国 26105 ウェストバージニア州 ビエナ グリーンモント ヒルズ ドライ  
ブ 1206

Fターム(参考) 4J100 AA02Q AA03Q AC24P AC25P AC26P AC27P AC31P AE39P CA01 CA03

DA61 FA20 HA01 HB03 HB07 HB08 HB27 HB34 HE17