

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5399714号
(P5399714)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 27/16 (2006.01) CO8L 27/16
B29C 47/08 (2006.01) B29C 47/08
CO8K 5/09 (2006.01) CO8K 5/09
CO8K 5/103 (2006.01) CO8K 5/103
CO8K 5/35 (2006.01) CO8K 5/35

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-549913 (P2008-549913)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成19年1月5日 (2007. 1. 5)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2009-523186 (P2009-523186A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成21年6月18日 (2009. 6. 18)	(74) 代理人	100092277
(86) 国際出願番号	PCT/FR2007/050612		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02007/080338	(74) 代理人	100155446
(87) 国際公開日	平成19年7月19日 (2007. 7. 19)		弁理士 越場 洋
審査請求日	平成20年9月10日 (2008. 9. 10)	(72) 発明者	ボネ, アントニー
審判番号	不服2012-17143 (P2012-17143/J1)		フランス国 27170 ボーモン ル ロジュ リュ デュ モン ロティ 14
審判請求日	平成24年9月4日 (2012. 9. 4)	(72) 発明者	ラファルゲ, ヨハン
(31) 優先権主張番号	0600297		フランス国 27300 ヘルネ レジダ ンス デュ クール 11
(32) 優先日	平成18年1月13日 (2006. 1. 13)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
(31) 優先権主張番号	60/793, 987		
(32) 優先日	平成18年4月21日 (2006. 4. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 ヘテロPVDFをベースにした押出し助剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(1)と(2)：

(1) 少なくとも75重量%のビニリデンフルオライド(VDF)を含み、ビニリデンフルオライド(VDF)と少なくとも一種のビニリデンフルオライドのコモノマーとのコポリマーである、融点(MP、)が160~172である少なくとも一種のヘテロ(heterogene)ポリビニリデンフルオライド(PVDF)(A)、

(2) 少なくとも一種の界面活性剤(B)、

から成り、上記コモノマーがフッ化ビニル、トリフルオロエチレン(VF3)、1,2-ジフルオロエチレン、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)およびペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルの中から選択される押出し助剤

【請求項2】

希釈剤としてのポリオレフィン(C)をさらに含む請求項1に記載の押出し助剤。

【請求項3】

上記ヘテロポリビニリデンフルオライド(PVDF)が85~95重量%のビニリデンフルオライド(VDF)と、5~15重量%の少なくとも一種の上記コモノマーとから成る請求項1または2に記載の押出し助剤。

【請求項4】

上記ヘテロポリビニリデンフルオライド(PVDF)(A)が88~92重量%のビニ

リデンフルオライド (VDF) と、8 ~ 12 重量%のヘキサフルオロプロピレン (HFP) とから成るビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレンコポリマーである請求項 1 に記載の押出し助剤。

【請求項 5】

界面活性剤 (B) が下記の中から選択される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の押出し助剤：

- (a) シリコン、
- (b) シリコン - ポリエーテルコポリマー、
- (c) ポリブチレンアジペート、ポリ乳酸およびポリカプロラク톤の中から選択される脂肪族ポリエステル、
- (d) フタル酸ジイソブチル、
- (e) ポリエーテルポリオールおよびポリアルキレンオキシドの中から選択されポリエーテル、
- (f) アミンオキシド、
- (g) カルボン酸、
- (h) 脂肪酸エステル。

10

【請求項 6】

界面活性剤 (B) がアルキレンオキシド単位またはポリカプロラク톤を有するオリゴマーまたはポリマーの中から選択される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の押出し助剤。

20

【請求項 7】

界面活性剤 (B) が、式 $H(O C_2 H_4)_n O H$ (ここで、 n は 70 ~ 80 の整数)、または、式 $H(O C_2 H_4)_d [O C H (C H_3) C H_2]_e (O C_2 H_4)_f O H$ (ここで、 d 、 e 、 f は $d + f$ が 100 ~ 110 で、 e が 30 ~ 40 の整数) のポリエチレングリコールの中から選択される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の押出し助剤。

【請求項 8】

界面活性剤 (B) がポリエチレングリコール (PEG) である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の押出し助剤。

【請求項 9】

ポリエチレングリコール (PEG) の数平均分子量 M_n が 400 ~ 15,000 g / モルである請求項 8 に記載の押出し助剤。

30

【請求項 10】

ポリエチレングリコール (PEG) の融点が 50 ~ 80 である請求項 8 または 9 に記載の押出し助剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は加工助剤、特に、熱可塑性樹脂を押出し成形する時にできる表面欠陥を減らす(または無くす)ための添加剤に関するものである。

本発明の押出し成形用助剤(以下、押出し助剤(agent d'extrusion)という)は少なくとも一種のヘテロな P V D F (P V D F heterogene)(以下、「ヘテロ P V D F」という)(A)と、少なくとも一種の界面剤(B)とを含み、必要に応じてポリオレフィン(C)に希釈される。

40

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂、特にポリオレフィン、特にポリオレフィンのフィルムの押出し時には、ダイ出口で流れが不規則になって表面欠陥が生じることがある。また、成形品の機械的および/または光学的特性が損なわれることもある。この現象は特に臨界剪断速度を超えたときに生じる。すなわち、この臨界速度以下では押出し物は滑らかであるが、この速度を超えると表面に欠陥が生じる。

50

「メルトフラクチュア」とよばれるこの欠陥はいくつかの形をとる。臨界速度よりわずかに速い剪断速度の場合、押し出しブロー成形で得られるフィルムは透明性および光沢を失う。かなりの高速押し出し（生産性を高くした押し出し）では均一性が失われ、滑らかな領域中に粗い表面ができる。この欠陥によってフィルムの光学特性および/または機械特性は大幅に低下する。同じ現象はロッドの押し出し時にもみられ、ロッドの表面は光沢を失って粗くなり、「オレンジの皮」のようになることが多い。

【0003】

熱可塑性樹脂には無機または有機の充填剤を添加することが多い。例えば、シリカは粘着防止剤として用いることができ、カーボンブラックまたは無機顔料は樹脂を染色するのに用いられる。しかし、充填剤を添加すると表面欠陥の発生が促進される傾向にある。この場合、従来提案されている加工助剤はあまり効率がよくない。すなわち、従来の加工助剤では押し出し欠陥を大幅に減らすことができないため、本発明の加工助剤よりも多量に添加する必要がある。

10

【0004】

下記文献ではポリエチレンフィルムの光学的特性を向上させるためにポリテトラフルオロエチレンを混和している。

【特許文献1】米国特許第3,334,157号明細書

【0005】

下記文献ではフルオロポリマーを界面剤と組み合わせて加工助剤として用いる。

【特許文献2】米国特許第2003/0236357号

20

【0006】

下記文献では炭化水素ポリマーの成形性を向上させるためにフルオロエラストマーとポリオキシアルキレン（ポリオキシエチレングリコール、PEG）とを組合せて用いる。

【特許文献3】米国特許第4,855,360号明細書

【特許文献4】米国特許第5,587,429号明細書

【特許文献5】国際特許第00/44829号明細書

【特許文献6】国際特許第02/066544号明細書

【0007】

下記文献ではPEGとフルオロポリマーを押し出し機またはバンパリーミキサーを用いて溶解混合した後に押し出し材料中に導入する。

30

【特許文献7】米国特許第5,015,693号明細書

【0008】

下記文献にも有機燐酸エステルまたは有機亜燐酸塩とフルオロエラストマーとを組合せて炭化水素ポリマーの成形性を向上させることが記載されている。

【特許文献8】米国特許第4,983,677号明細書

【特許文献9】米国特許第4,863,983号明細書

【0009】

上記の全ての文献にはヘテロPVDfに関する記載はない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

本発明者は、上記または市販の押し出し助剤よりも効率の良い押し出し助剤はヘテロPVDfと界面剤とのブレンド物によって得られるということを見出した。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の対象は下記(1)~(3)から成る押し出し助剤にある：

(1) 少なくとも一種のヘテロ(heterogene)PVDf(A) [すなわち、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも75重量%のVDFを含むVDFと少なくとも一種のVDFのコモノマーとのコポリマーであって、融点MP()は $> 172 - 549$ m、好ましくは $> 1.1 \times (172 - 549)$ m]である(ここで、mはコモノマー(一種または複数)の

50

全モル%を表示す)]、

(2) 少なくとも一種の界面剤 (B)、

(3) 必要に応じて用いられる希釈剤としてのポリオレフィン (C)。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

ヘテロ P V D F の M P (融点) は 1 6 0 ~ 1 7 2 であるのが好ましい。ヘテロ P V D F はさらに、8 8 ~ 9 2 重量%の V D F と、8 ~ 1 2 重量%の H F P とから成る V D F - H F P コポリマーであるのが有利である。

本発明の押し出し助剤は熱可塑性樹脂 (D) の押し出し中に生じる表面欠陥を減らす(または無くす)ために用いられる。熱可塑性樹脂 (D) はポリオレフィン、スチレン樹脂、ポリ
10 エステルまたは P V C にすることができる。熱可塑性樹脂 (D) は必要に応じてさらに充填剤(すなわち分散した有機または無機の粒子)を含むことができる。

なお、下記文献の内容は本明細書の一部を成す。

【特許文献 1 0】フランス国特許出願第 0 6 / 0 0 2 9 7 号公報

【特許文献 1 1】米国特許出願第 6 0 / 7 9 3 9 8 7 号明細書

【 0 0 1 3 】

「 P V D F 」とは少なくとも 5 0 重量%、好ましくは少なくとも 7 5 重量%のフッ化ビ
ニリデン V D F ($C H_2 = C F_2$) を含むポリマーを意味する。

「ヘテロな P V D F (P V D F heterogene) 」とは V D F と少なくとも一種の V D F の
20 コモノマー (V D F と共重合可能なコモノマー) とのコポリマーを意味する。このコポリマーの特徴は、ポリマー鎖の平均コモノマー含有率分布が多モード (多峰) である点または広がっている点にある。「多モード (多峰) 」は、下記文献に記載の、種々の分子量の断片 (フラクション) で特徴付けられるフルオロポリマーを意味するものではない。

【特許文献 1 2】米国特許第 6 , 2 7 7 , 9 1 9 号明細書

【 0 0 1 4 】

ヘテロ P V D F は 7 5 ~ 9 9 . 9 %、有利には 8 0 ~ 9 9 %、好ましくは 8 5 ~ 9 9 %、さらに好ましくは 8 5 ~ 9 5 % の V D F と、0 . 1 ~ 2 5 %、有利には 1 ~ 2 0 %、好ましくは 1 ~ 1 5 %、さらに好ましくは 5 ~ 1 5 % の少なくとも一種のコモノマーとから成るのが好ましい。

コモノマーはフッ化ビニル、トリフルオロエチレン (V F 3)、クロロトリフルオロエ
30 チレン (C T F E)、1 , 2 - ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) およびペルフルオロ (アルキルビニル) エーテルにすることができる。ヘテロ P V D F は、上記コモノマーの他に、非フルオロモノマー、例えばオレフィン、例えばエチレンまたはプロピレンをさらに含むことができる。コモノマーは H F P または C T F E であるのが有利である。P V D F は V D F と H F P、または、V D F と C T F E のみをモノマーとして含むのが好ましく、また、T F E は含まないのが好ましい。

【 0 0 1 5 】

ヘテロ P V D F はコモノマーを多く含むポリマー鎖と、コモノマーをほとんど含まない
40 か、少ししか含まない鎖とを含む。コモノマーのこの特定の分布によってヘテロ P V D F は、ホモ P V D F として知られるポリマー鎖の平均含有率分布が狭い P V D F とは区別される。上記のホモ V D F - C T F E コポリマーは例えば下記文献に記載の方法で得られる。

【特許文献 1 3】米国特許第 2 , 7 5 2 , 3 3 1 号明細書

【 0 0 1 6 】

上記のコモノマーの特殊な分布によって、結晶性および P V D F の融点 M P に影響を
与える。ヘテロ P V D F の融点 M P はホモ P V D F の融点より高く、一般に 1 6 0 ~ 1 7 2

である。換言すれば：M P (ホモ P V D F) < M P (ヘテロ P V D F) < 1 7 2 (P V D F ホモポリマー) である。ヘテロ P V D F の M P はホモ P V D F の M P とは少なくとも 1 0 % 異なるのが好ましい。すなわち、M P (ホモ P V D F) × 1 . 1 < M P (ヘテロ
50

P V D F) < 1 7 2 (P V D F ホモポリマー) である。

【 0 0 1 7 】

ホモ P V D F の M P はモノマー (一種または複数) の全モル % m に対して下記の簡単な式で定義できる :

$$M P (\text{ホモ P V D F}) () = 1 7 2 - 5 4 9 m$$

【 0 0 1 8 】

P V D F のヘテロ度が高くなると、ヘテロ P V D F の M P はホモ P V D F の M P からさらに離れる。従って、ヘテロ P V D F の M P は下記であるのが好ましい : (1 7 2 - 3 4 0 m) と 1 7 2 との間、好ましくは (1 7 2 - 2 6 9 m) と 1 7 2 との間、さらに好ましくは (1 7 2 - 2 0 3 m) と 1 7 2 との間、さらに好ましくは (1 7 2 - 1 3 8 m) と 1 7 2 との間 (m はモノマー (一種または複数) の全モル %) 。 [図 1] ではヘテロ P V D F は直線 2 より上、好ましくは直線 3 より上、さらに好ましくは直線 4 より上、さらに好ましくは直線 5 より上にある。

10

【 0 0 1 9 】

ホモ P V D F は 9 0 重量 % の V D F と 1 0 重量 % の H F P (4 . 5 3 モル %) とから成り、M P は 1 4 7 である。同じ全含有率の H F P を含むヘテロコポリマーの M P は (D S C 、 A S T M D 3 4 1 8 で測定) 1 5 6 . 6 ~ 1 7 2 、好ましくは 1 5 9 . 8 ~ 1 7 2 、さらに好ましくは 1 6 2 . 8 ~ 1 7 2 、さらに好ましくは 1 6 5 . 7 ~ 1 7 2 である。同じ全含有率の H F P を含むホモコポリマーの M P は約 1 4 8 である。

一つの好ましいヘテロ P V D F は 8 8 ~ 9 2 重量 % の V D F と、8 ~ 1 2 重量 % の H F P とから成る V D F - H F P コポリマーで、M P は 1 6 0 ~ 1 7 2 である (例は実施例の P V D F - 1 である) 。

20

【 0 0 2 0 】

ヘテロ P V D F は水性分散媒体 (エマルジョンまたは懸濁液) 中での重合で製造できる。水性乳化重合は通常の界面活性剤の中から選択される少なくとも一種の界面活性剤 (乳化剤) の存在下で行う。界面活性剤は例えば $C_6F_{13}C_2H_4SO_3K$ または下記文献に記載の界面活性剤にすることができる。

【特許文献 1 4 】 米国特許第 2 , 5 5 9 , 7 5 2 号明細書

【特許文献 1 5 】 米国特許第 3 , 3 1 1 , 5 6 6 号明細書

【 0 0 2 1 】

水性懸濁重合は通常の分散剤の中から選択される分散剤、例えばポリビニルアルコールまたは水溶性セルロースエーテル (例えばメチルセルロース、またはメチルヒドロキシプロピルセルロース) の存在下で行う。

30

重合は少なくとも一種の水溶性または有機ラジカル開始剤によって開始する。これは例えば過酸化物 (例えばジ (tert - ブチル) ペルオキシド) 、ジアルキルペルオキシジカーボネート (例えば n - プロピルペルオキシジカーボネートまたはイソプロピルペルオキシジカーボネート) または過硫酸塩にすることができる。開始剤は始めに全て用いるか、重合の各段階で少しずつまたは連続的に導入することができる。一般に、開始剤の量は導入されるモノマーに対して 0 . 0 2 ~ 3 重量 % である。

【 0 0 2 2 】

必要に応じて分子量を少なくとも一種の移動剤で制御できる。これは例えばケトン (例えばアセトン) 、アルデヒド、アルコール (例えば tert - ブタノールまたはイソプロピルアルコール) またはオレフィンにすることができる。一般に、移動剤の量は導入されるモノマーに対して 0 . 1 ~ 5 重量 % である。任意成分としての移動剤は始めに全て用いるか、重合の各段階 (例えば以下で説明する 2 つの調製方法の段階) で各段階で少しずつまたは連続的に導入できる。

40

一般に、重合は 5 0 ~ 1 3 0 、 3 0 ~ 2 0 0 b a r の圧力下で行う。

【 0 0 2 3 】

ヘテロ P V D F は種々の方法で製造できる。

第 1 方法では、

50

- (1) 第1段階で、VDFとモノマーとを重合し、次いで、
 (2) 第2段階で、10～60%変換後に、VDFのみを導入し、重合する。

第1段階で最初に全てのVDFを導入することもできるが、最初に導入量の一部分のみを導入し、反応器内の圧力を一定に維持しながら残りを共重合中に少しずつ添加するのが好ましい。モノマーは、VDFとの反応性に応じて、一度に全部導入するか、少しずつ導入する。第2段階では重合はVDFのみを用いて続ける。この例は下記文献に記載されている。

【特許文献16】欧州特許出願第0,280,591 A1号公報
 【0024】

第1方法を示す具体例1

VDF/C₂F₃Clヘテロコポリマー(12重量%のC₂F₃Cl)

40リットルの脱イオン水、40gの式C₆F₁₃C₂H₄SO₃Kの乳化剤、4gのピロ燐酸ナトリウム、4gの過硫酸カリウムおよび54～56で溶ける500gのパラフィン蠟を60リットルのオートクレーブに導入する。温度は80に調節し、反応器を減圧下にパージし、50gのアセトンと600gのC₂F₃Clとを導入し、VDFを圧力90barで入れる。圧力が3barに低下したら、VDFを徐々に導入して圧力を90barに維持する。次いで、圧力を90barに維持するために導入されるVDF1グラム当たり50.3gの比率でC₂F₃Clを導入する。5.46kgのVDFおよび1.64kgのC₂F₃Clを導入した後にC₂F₃Clの供給を中断し、400gのアセトンと1gの過硫酸カリウムとを添加し、その後、圧力を90barに維持することができる速度で6.82kgのVDFを添加する。VDFの導入速度はC₂F₃Clの添加中および添加後で約3kg/時である。反応器を脱気した後に回収した固形分が33%のラテックスは顕微鏡でヘテロな組成であり、C₂F₃Clの全含有率は12重量%である、

【0025】

第2方法では、

- (1) 第1段階で、VDFの第1導入量を反応器に導入して重合し、次いで、
 (2) 第2段階で、ポリマーへの変換率が50～90%、さらに好ましくは70～80%になった後に、モノマーとVDFとを導入する。モノマーは一度に全部または徐々に導入することができる。

モノマーの導入速度は導入の時期に依存する。例えば、モノマー、特にHFPを変換率が80%以上になった後に導入する場合には、モノマーを素早く、すなわち一度に全部導入しなければならない。逆に、モノマー、特にHFPを変換率が50～80%で導入するときには、モノマーを素早くまたは徐々に導入することができる。この例は下記文献に記載されている。

【特許文献17】欧州特許出願第0,456,019 A1号公報

【0026】

第2方法を示す具体例1

VDF/HFPヘテロコポリマー(10重量%のHFP)

206kgの脱イオン水、100gのアンモニウムペルフルオロデカノエートおよび12gのパラフィン蠟を400リットルの反応器に導入する。温度を90に上げ、9kgのVDFと3kgのトリクロロフルオロメタン(TCFM)とを導入する。温度が安定したときに、0.45kgのイソプロピルペルオキシジカーボネートを0.15%のアンモニウムペルフルオロデカノエートを含む水中に1重量%のIPPを含むエマルジョンの形で注入する。次いで、開始剤を徐々に注入して約27kg/時の速度でVDFの重合を維持する。約61kgのVDF、すなわち全VDFの約75%を導入し、重合し終わったときに、9kgのHFPを45kg/時の速度で連続的に導入し、VDFをさらに連続導入する。さらにIPPを注入して共重合を促進する。82kgのVDFを導入するまで反応を続ける。ヘテロPVDFは粘度が1.4kP(230、100s⁻¹)で融点が163～168である。

【0027】

10

20

30

40

50

第2方法を示す具体例2VDF/HFPヘテロコポリマー(10重量%のHFP)

上記具体例1の条件を繰り返すが、1.4kgのTCFMの存在下で行い、且つ、初期VDF導入量に対するIPPの初期含有率を0.05重量%にした。ヘテロPVDFは粘度が15.4kP(230、100s⁻¹)で融点が163~168である。

【0028】

第2方法を示す具体例3VDF/HFPヘテロコポリマー(10重量%のHFP)

具体例1の条件を繰り返すが、TCFM含有率を調節して粘度が2350Pa·s(230、100s⁻¹)で融点が166のヘテロPVDFを得るようにする。

第2方法は全HFP含有率が5~15重量%のVDF/HFPヘテロコポリマーの場合に有利に利用できる。

第3方法では、VDFとモノマーとを含む導入量を反応器に一度に導入して重合し、次いで、共重合を完了するまで続ける。すなわち、全てのモノマーを重合の初めに一度に導入する。この例は下記文献に記載されている。

【特許文献18】欧州特許出願第0,552,931B1号公報

【0029】

上記特許のPVDFはVDFのヘテロコポリマーのエラストマーノジュール(節)と、PVDFの少なくとも10重量%を占めるVDFの準ポリマー(quasi-polymer)の連続結晶相中に分散したPVDFの55重量%以上を占める一種または複数のモノマーとで構成される。「エラストマーノジュール」とは厚さ0.1μmのマイクローム切片をメチルエチルケトンに周囲温度で16時間浸して抽出したPVDF断片を意味する。この断片はエラストマー相を構成し、PVDFのほぼ全てのモノマーを含む。ノジュールのサイズは0.05~1.5μmである。「VDFの準ポリマー(quasi-polymer)」とはマイクローム切片を浸すことによって抽出されないPVDFの断片を意味する。この断片はPVDFの連続結晶相を構成し、主としてVDF準ポリマー、すなわち、ポリマー鎖が主としてVDFから成るVDFポリマーで構成される。

【0030】

ヘテロPVDFの調製方法の例として説明した上記3つの方法は、VDFとモノマーとを反応器に一度に注入する一段階のみの方法とは区別される。これらはVDFとモノマーとをVDF/モノマー重量比を維持しながら徐々に注入する単一段階方法とも区別される。

【0031】

ヘテロPVDFの別の調製方法は、PVDFホモポリマー粉末とホモPVDFコポリマー粉末とを均質混合する方法である。さらに、PVDFホモポリマーの水性懸濁液または分散液と、ホモPVDFコポリマーの水性懸濁液または分散液とを混合することもできる。

ヘテロPVDFは細管レオメーターを用いて100s⁻¹の剪断速度で230で測定した粘度が100Pa·s~10,000Pa·s、好ましくは300Pa·s~3000Pa·sの範囲にあるのが有利である。

【0032】

界面活性剤(以下、界面剤(agent d'interface)という)(B)とはマスターバッチを作るために上記条件下で(A)と混合されて、押し出し助剤としてのマスターバッチの効果を向上させる任意の化合物を意味する。

界面剤(B)の例としては下記が挙げられる：

- (a) シリコン、
- (b) シリコン-ポリエーテルコポリマー、
- (c) 脂肪族ポリエステル、例えばポリブチレンアジペート、ポリ乳酸およびポリプロラクトン、
- (d) 芳香族ポリエステル、例えばフタル酸のジイソブチルエステル、

10

20

30

40

50

(e) ポリエーテル、例えばポリエーテルポリオールおよびポリアルキレンオキシド、例えば下記特許文献19で定義のもの

【特許文献19】米国特許第4,855,360号

【0033】

(f) アミノオキシド、例えばオクチルジメチルアミノオキシド、

(g) カルボン酸、例えばヒドロキシブタンジオン酸および

(h) 脂肪酸エステル、例えばモノラウリン酸ソルビタン。

特定の解釈に縛られるものではないが、界面剤(B)の役目はフルオロポリマー(A)を安定化することである。界面剤はフルオロポリマー(A)と物理的および/または化学的に相互作用する。

10

界面剤(B)はポリエーテル、好ましくはアルキレンオキシド単位(例えばエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド)を有するオリゴマーまたはポリマーの中から選択するのが有利である。例としては一般にポリエチレングリコール(PEG)とよばれるポリオキシエチレングリコール、好ましくは数平均分子量Mnが400~15,000g/モル(これは例えば粘度の測定を用いて測定できる)で、融点が50~80であるポリオキシエチレングリコールが挙げられる。PEGの例としてはBASF社のPLURIOLE(登録商標)およびClariant社のPOLYGLYCOL(登録商標)が挙げられる。2種以上のポリエーテルのブレンド物を用いても本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0034】

20

これらのPEGおよびその他のPEGの例は上記特許文献4(米国特許第5,587,429号明細書)および特許文献7(米国特許第5,015,693号明細書)に記載されている。特に、下記のもものが挙げられる:

1) 式 $H(OC_2H_4)_nOH$ のポリエチレングリコール(ここで、nは70~80、約76の整数)、

2) $H(OC_2H_4)_d[OCH(CH_3)CH_2]_e(OC_2H_4)_fOH$ (ここで、d、eおよびfはd+fが100~110、約108で、eは30~40、約35である)、

3) 数平均分子量が約3500g/モルであるCARBOWAX(登録商標)3350

、
4) 数平均分子量が約8000g/モルであるCARBOWAX(登録商標)8000

30

、
5) Clariant社の数平均分子量が約7000~9000g/モルであるPOLYGLYCOL(登録商標)8000。

【0035】

ポリカプロラク톤は数平均分子量が1000~32,000、好ましくは2000~10,000、さらに好ましくは2000~4000g/モルであるのが好ましい。

【0036】

熱可塑性樹脂(D)は、ポリオレフィン、スチレン樹脂、ポリエステルまたはPVCにすることができる。

ポリオレフィンは例えば下記にすることができる:

40

(1) ポリエチレン、特に低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)または超高密度ポリエチレン(UHDPE)。ポリオレフィンはメタロセン型の触媒(より一般的には「単一サイト」を有する触媒)、フィリップス型の触媒またはチーグラナーッタ型の触媒を用いて得られるポリエチレンにすることができる。

(2) ポリプロピレン、特にアイソタクチックまたはシンジオタクチックポリプロピレン

、
(3) 二軸延伸ポリプロピレン、

(4) ポリブテン(1-ブテンから得られる)、

(5) ポリ(3-メチルブテン)およびポリ(4-メチルペンテン)。

50

【 0 0 3 7 】

2種以上のポリオレフィンの充填剤含有ブレンド物、例えばLLDPEとLDPEとの充填剤含有ブレンド物を押出し成形しても本発明の範囲を逸脱するものではない。

本発明のマスターバッチは高分子量および/または分子量分布が狭い(一般に多分散性指数が3以下、好ましくは2.5以下、さらに好ましくは2.2以下)ポリエチレンに特に有利である。

フィルムの形をしたポリオレフィン、特にポリエチレンの押出しに特に有用である。

【 0 0 3 8 】

「スチレン樹脂」とはホモポリスチレンまたは少なくとも50重量%のスチレンを含むスチレンのコポリマーを意味する。これは結晶ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)コポリマーまたはブロックコポリマー、例えばスチレンとジエンとを含むコポリマーにすることができる。

ポリエステルは例えばポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリブチレンテレフタレート(PBT)にすることができる。

【 0 0 3 9 】

熱可塑性樹脂は充填剤を含むことができる、すなわち、分散した有機または無機の粒子を含むことができる。無機充填剤は例えばシリカ、アルミナ、ゼオライト、酸化チタン、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム)、ハイドロタルサイト、タルク、酸化亜鉛、酸化マグネシウムまたは酸化カルシウム、珪藻土、カーボンブラックなどに行うことができる。無機充填剤は無機顔料にすることもできる。有機粒子は例えば有機顔料または酸化防止剤の有機粒子にすることができる。

【 0 0 4 0 】

第1実施例では押出し助剤は少なくとも一種のヘテロPVDF(A)と少なくとも一種の界面剤(B)を含み、必要に応じてポリオレフィン(C)に希釈される。(A)と(B)の重量比率は(A)/(B)が10/90~90/10、好ましくは30/70~70/30、さらに好ましくは40/60~60/40にすることができる。第2実施例では押出し助剤を単独で用いるヘテロPVDFで構成することができる。

【 0 0 4 1 】

マスターバッチを作るために(A)および(B)をポリオレフィン(C)に希釈するときの(A)および(B)の重量比率は70~99%、好ましくは90~99%、さらに好ましくは90~98.5%、さらに好ましくは90~98%の(C)に対して1~30%、好ましくは1~10%、さらに好ましくは1.5~10%、さらに好ましくは2~10%である。

【 0 0 4 2 】

押出し助剤は少なくとも一種のヘテロPVDF(A)と少なくとも一種の界面剤(B)とを混練することによって調製される。このブレンド物をそのまま用いるか、マスターバッチの形でポリオレフィン(C)に希釈することができる。(A)と(B)とのブレンド物またはマスターバッチは粉末または顆粒の形で供給される。従って、押出し助剤を得る方法は(A)と(B)とを混練する段階、その後の粉末または顆粒の形にする段階、必要に応じてさらにブレンド物をポリオレフィンに希釈する段階、その後の粉末または顆粒の形にする段階を含む。

【 0 0 4 3 】

(A)と(B)の混練段階は熱可塑性樹脂に適した任意の混合手段を用いて行うことができる。例えば、押出機または混練機を使用できる。さらに、圧縮技術も有利に使用できる。(A)と(B)をいずれも粉末の形で造粒機に導入し、ブレンド物をダイに通す。造粒機の動作原理は[図3]に図式的に示してある。この造粒機は(A)と(B)とのブレンド物を回転ローラで圧縮/混練し、ブレンド物を有孔ダイの圧縮チャンネルに押し込んで円筒形顆粒を形成し、この円筒形顆粒をダイの下側に位置したカッタを用いて切断する。造粒機中での粉末の混練中に生じる摩擦によって界面剤(B)の融点以上になる。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

驚くべきことに、ヘテロPVD F (A) が固体状態で、界面剤 (B) の全体またはその表面が熔融状態となるように混練を実施すると良い効率が得られる。(A) と (B) との混練を実施する温度は (B) の粘度が低くなり過ぎないように選択する。この温度は下記のような温度を選択するのが好ましい：

- (1) 界面剤 (B) の全体またはその表面が熔融状態となり、
- (2) フルオロポリマー (A) が固体状態にある。

【 0 0 4 5 】

界面剤は完全に液体であるときに全体が熔融状態であるといわれる。界面剤の粒子が熔融状態の表面層で被覆され且つそのコアが固定であるときに表面が熔融状態であるといわれる。本発明には圧縮 (compactage) 技術が良く適しているが、慎重に選択され且つ制御されたゾーン温度で動作する押出機を使用することもできる。

10

【 0 0 4 6 】

(A) と (B) の混練は 1 0 ~ 1 2 0 、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 、さらに好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 、さらに好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 の温度で行うのが好ましい。こうすることで (A) と (B) の両方が熔融状態となるような温度で動作するよりも効率が良いことがわかった。1 2 0 以下の温度を使用することでブレンド物中の界面剤 (B) の効率に影響を与えたり、黄変を引き起こすことがある界面剤 (B) の熱劣化を防ぐことができる。また、フルオロポリマー (A) を粉末状 (すなわち分散物) にすることが均質に混合する上で好ましい。

【 0 0 4 7 】

20

特別な理論に縛られるものではないが、その他の溶液と比較して本発明の押出し助剤の効率が良いのは (A) と (B) とが混練中に物理的および / または化学的に相互作用することに関係すると思われる。この方法は例えば熱可塑性樹脂と接触させる前の (A) と (B) との接触があまり良好でない (A) のマスターバッチと (B) のマスターバッチとを熱可塑性樹脂に添加するよりも効率が良い。このやり方は、(A) と (B) とを別々に導入する方法よりもさらに効率が良い。

【 0 0 4 8 】

ポリオレフィン (C) への希釈は当業者に周知のプラスチック材料の任意の混練機械を用いて行うことができ、押出機または混練機にすることができる。押出機が好ましい。

熱可塑性樹脂がポリオレフィンの場合には、同じ種類のポリオレフィン (C) を選択するのが有利であり、すなわち、例えば、好ましくは同様の粘度を有する 2 つのポリエチレンまたは 2 つのポリプロピレンが対象となる。

30

押出し助剤に紫外線吸収剤または酸化防止剤型の添加剤を添加しても本発明の範囲を逸脱するものではない。

【 0 0 4 9 】

最良の態様

本発明の一つの効率的な押出し助剤は、ヘテロPVD F (8 8 ~ 9 2 重量 % の V D F と、 8 ~ 1 2 重量 % の H F P とから成り、 M P が 1 6 0 ~ 1 7 2 の V D F - H F P コポリマー、例えば実施例の P V D F - 1) と P E G またはポリカプロラクトンとを含む押出し助剤である。

40

【 0 0 5 0 】

使用

本発明の押出し助剤は熱可塑性樹脂の押出中に生じる表面欠陥を減らすまたは無くすために用いられる。本発明によって、押出が通常は著しく不安定な押出パラメータの範囲内でも、安定した欠陥のない押出し加工し得るようになるまでの時間を大幅に短縮することができる。本発明の押出し助剤は市販の他の押出し助剤よりも効率が良いので、熱可塑性樹脂に添加する量を減らすことができる。これによって下記の利点を得られる：

- (1) 押出加工のコストが減り、
- (2) 界面剤の劣化に関連する着色および / または臭いの問題が減り、
- (3) 界面剤および / またはフルオロポリマー、他の熱可塑性樹脂の添加物、特に酸化防

50

止剤との化学的相互作用の危険が減る。

【0051】

押出し助剤と熱可塑性樹脂を固体状態で接触させてから押出し加工する。これは固体状態で予備混合するか、単純に押出機のホッパに導入することができる。さらに、例えばサイド押出機を用いて熱可塑性樹脂を押し出すのに用いる押出機の任意の場所へ熔融状態で押出し助剤を導入することもできる。

【0052】

本発明の押出し助剤はフィルムまたはパイプ、プロフィル、中空体等の形をした熱可塑性樹脂の押出成形に特に有用である。既に述べた利点に加えて、本発明の押出し助剤は良好な光学的特性を得るためのフィルムの場合に特に重要である滑らかな欠陥のない表面を容易に製造できる。本発明の押出し助剤はさらに、ダイのニップでの圧力およびゲルのレベルを減らすことができる。さらに、本発明の押出し助剤はダイ出口での付着をある程度は減らすことができる。

10

【0053】

本発明の押出し助剤は顆粒の形または粉末の形で用いられる。

熱可塑性樹脂中に導入するマスターバッチの比率は(A)+(B)の量が熱可塑性樹脂に対して約100~100,000ppm、好ましくは1000~80,000ppm、さらに好ましくは1000~10,000ppmであるのが有利である。

以下の実施例の説明から本発明はより良く理解できよう。しかし、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

20

【実施例】

【0054】

実施例で使用した化合物は下記の通り：

イノヴェックス(INNOVEX) (登録商標) LL0209AA：

MFI：0.9g/10分(190、2.16kg)の直鎖低密度ポリエチレン(以前はビーピーケミカル(BP Chemical)社から市販)。

LACQTENE (登録商標) 1003FE23：

トタルペトロケミカル(Total Petrochemicals)社から市販(以前はアトフィナ(ATOFINA)社から市販)のMFI：0.3g/10分(190、2.16kg)の低密度ポリエチレン。

30

PVDF-1：

第2方法を示す具体例3に従って調製したヘテロPVDF。VDF-HFPヘテロPVDF(10重量%のHFP)。融点：166、粘度：2350Pa.s(230、100s⁻¹)。

PVDF-2：

VDF-HFPホモPVDF(11重量%のHFP)。MVI：1.5cm³/10分(230、5kg)、融点：140~145、粘度：1600Pa.s(230、100s⁻¹)。

PLURIOLE 9000P：

バスフ(BASF)社から市販、分子量：9000g/モル。

40

【0055】

マスターバッチMB-1：

一軸スクリュウ押出機でLL0209AA中に5%のPVDF-2を混和したもの。得られたマスターバッチをMB-1と名付けた(従って、全体で95重量%のLL0209AAと5重量%のPVDF-2とを含む)。

マスターバッチMB-2：

一軸スクリュウ押出機でLL0209AA中5%のPVDF-1を混和したもの。得られたマスターバッチをMB-2と名付けた(従って、全体で95重量%のLL0209AAと5重量%のPVDF-1とを含む)。

マスターバッチMB-3：

50

60重量%のPVDF-2と40重量%のPLURIOLE 9000Pとを含むドライブレンドをし、次に、一軸スクリュウ押出機でこのブレンドを5重量%の比率でLL0209AA中に混和した。得られたマスターバッチをMB-3と名付けか(従って、全体は95重量%のLL0209AA、3重量%のPVDF-2、2重量%のPEGとなる)

。
マスターバッチMB-4:

60重量%のPVDF-1と40重量%のPLURIOLE 9000Pとを含むドライブレンドを調製し、次に、一軸スクリュウ押出機でこのブレンドを5重量%の比率でLL0209AA中に混和した。得られたマスターバッチをMB-4と名付けた(従って、全体は95重量%のLL0209AA、3重量%のPVDF-1、2重量%のPEGになる)。

【0056】

以下の全ての実施例では、フィルム押出テストは8kg/時で行った。下記実施例の試験で基準として用いたポリマーは70重量%のイノヴェックスLL0209AAポリエチレンと30%のLACQTENE 1003FE23ポリエチレンとのブレンド物である。このブレンド物を「(Pol)ブレンド」と名付けた。

【0057】

実施例1

スクリュウ直径が30mmで、L/Dが25のCollinフィルムバブル押出ブロー成形機ラインで、ダイの直径を50.5mm、間隙を0.8mmにして上記(Pol)ブレンドを190で押出した。この押出し実験では直ちにメルトフラクチュア欠陥が生じた。押出しから120分経っても製造されたフィルム全体に欠陥が残ったので、実験を中止した。

【0058】

実施例2~5

同じテスト条件をマスターバッチMB-1~MB-4を用いて繰り返した([図3]グラフ参照)。

【表1】

実施例		欠陥0%になる時間(分)
添加剤なし		押出しから120分経ても欠陥が残る
MB-1 (比較例)	ホモ PVDF	90
MB-2 (本発明)	ヘテロ PVDF	55
MB-3 (比較例)	ホモ PVDF + PEG	70
MB-4 (本発明)	ヘテロ PVDF + PEG	45

【0059】

上記の結果から、各マスターバッチは効率低下の順番で以下のように分類できることがわかる:

MB-1 < MB-2 < MB-3 < MB-4

ヘテロPVDF(PVDF-1)はホモPVDFよりも効率がよい。さらに、ヘテロPVDFとPEGの両方を含むマスターバッチが全部の中で最も効率がよい。

【図面の簡単な説明】

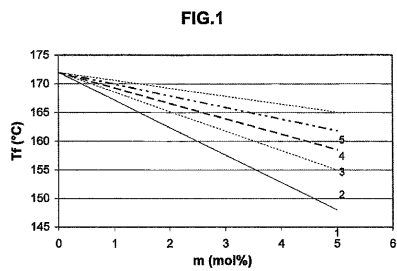
【0060】

【図1】モノマー含有率m(モル%)の関数として描いたPVDfの融点()のグラフ。直線1はホモPVDfに対応し、直線2、3、4、5はそれぞれ式172-340m、172-269m、172-203mおよび172-138mに対応する(これらに関する説明はヘテロPVDfの定義の所を参照されたい)。

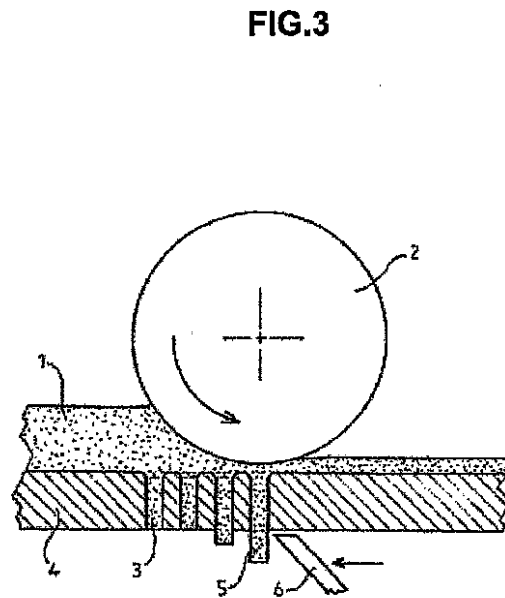
【図2】各種押し出し助剤(MB-1~MB-4)で得られた、押出時間の関数で表したダイ出口の圧力の結果を示す図。

【図3】ペレタイザーの機構を示す図で、被造粒物またはブレンド物は層1を形成し、この層1が回転ローラ2によって粉碎され(すなわち、予備圧縮され、有孔ダイ4の圧縮チャンネル3中に圧入され)、円筒形の顆粒5がダイ4の下から出る。ダイ4の下側に配置されたカッタ6で所望長さの顆粒になる。

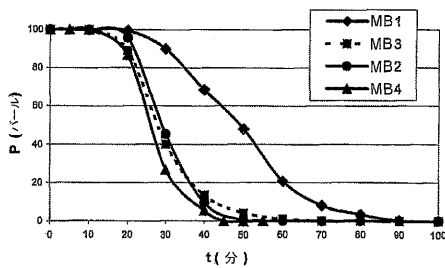
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ボーメ, フランソワ
フランス国 27300 ベルネ リュ デ ファンテーヌ 16

合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 加賀 直人

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 国際公開第2005/047386(WO, A1)
特開2004-35885(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 27/16

B29C 47/08

C08K 5/09

C08K 5/103

C08K 5/35

C08L 23/00

C08L 25/04

C08L 27/06

C08L 67/00

C08L 67/02

C08L 71/02

C08L 83/04

C08L 83/12

C08L101/00