

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7177694号
(P7177694)

(45)発行日 令和4年11月24日(2022.11.24)

(24)登録日 令和4年11月15日(2022.11.15)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 L 27/16 (2006.01) C 0 8 L 27/16
 C 0 8 K 5/19 (2006.01) C 0 8 K 5/19
 C 0 8 J 5/00 (2006.01) C 0 8 J 5/00 C E W

請求項の数 8 (全16頁)

(21)出願番号	特願2018-245941(P2018-245941)	(73)特許権者	000001100 株式会社クレハ 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
(22)出願日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(74)代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK
(65)公開番号	特開2020-105381(P2020-105381 A)	(72)発明者	宮下 達明 東京都中央区日本橋浜町3丁目3番2号 株式会社クレハ内
(43)公開日	令和2年7月9日(2020.7.9)	(72)発明者	鈴木 和元 東京都中央区日本橋浜町3丁目3番2号 株式会社クレハ内
審査請求日	令和3年9月13日(2021.9.13)	審査官	岡部 佐知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂組成物の製造方法、成形体および成形体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物であって、
 アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩をさらに含み、
前記アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩の含有量は、フッ化ビニリデン重合体100重量部に対して0.3重量部以上10重量部以下であり、
前記フッ化ビニリデン重合体はフッ化ビニリデンの単独重合体またはフッ化ビニリデンと他のモノマーとの共重合体であり、
前記他のモノマーは、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテルおよびペルフルオロプロピルビニルエーテルから選択される少なくとも一種であり、
前記共重合体における他のモノマーに由来する構成単位の含有率は、全構成単位の合計の10モル%以下であり、
 前記フッ化ビニリデン重合体における異種結合の割合が4%以上6%未満であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

前記フッ化ビニリデン重合体は、赤外線吸収スペクトルにおける下記式で表される吸光度比(A_R)が0.09以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。

$$A_R = A_{1700-1800} / A_{3023}$$

(上記式において、 $A_{1700-1800}$ は $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ における吸光度であり、 A_{3023} は 3023 cm^{-1} における吸光度である。)

【請求項 3】

前記アルキル四級アンモニウム硫酸塩が、テトラエチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラプロピルアンモニウム硫酸水素塩およびテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩から選択される少なくとも1つである、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンの単独重合体またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の成形体であって、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から形成されており、40%以下のヘイズを有し、 YI 値が40以下であり、厚みが1mm以上であることを特徴とする成形体。

【請求項 6】

フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の製造方法であって、異種結合の割合が4%以上6%未満であるフッ化ビニリデン重合体に、アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩を添加することを含み、
前記アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩の含有量は、フッ化ビニリデン重合体100重量部に対して0.3重量部以上10重量部以下であり、
前記フッ化ビニリデン重合体はフッ化ビニリデンの単独重合体またはフッ化ビニリデンと他のモノマーとの共重合体であり、
前記他のモノマーは、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテルおよびペルフルオロプロピルビニルエーテルから選択される少なくとも一種であり、
前記フッ化ビニリデン共重合体における他のモノマーに由来する構成単位の含有率は、全構成単位の合計の10モル%以下であることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の成形体の製造方法であって、190以上で前記樹脂組成物の成形を行う成形工程を含んでおり、前記樹脂組成物として請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を用いることを特徴とする成形体の製造方法。

【請求項 8】

前記成形工程において、厚みが1mm以上である成形体を得る、請求項 7 に記載の成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、樹脂組成物の製造方法、成形体および成形体の製造方法に関し、詳細には、フッ化ビニリデン重合体を含む樹脂組成物およびその製造方法、ならびにフッ化ビニリデン重合体を含む樹脂組成物の成形体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ化ビニリデン系樹脂は、高強度、耐薬品性、耐熱性および強誘電性を示すことから、様々な分野で使用されている。また、特許文献1には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂にアルキル四級アンモニウム硫酸塩またはアルキル四級アンモニウム亜硫酸塩を含有するポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物が開示されており、これが透明性に優れることが示されている。優れた透明性により、光学部材への適用など、フッ化ビニリデン系樹脂の利用分

10

20

30

40

50

野のさらなる広がりが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平11-323052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、ポリフッ化ビニリデン系樹脂にアルキル四級アンモニウム硫酸塩を含有するフッ化ビニリデン系樹脂組成物は熱安定性が悪く、成形時の加熱温度によっては樹脂組成物が黄変してしまう場合があることが判明した。この問題を回避するためには、黄変の目立たない厚みの小さな成形体としての利用に限る必要がある。そのため、透明性を有しているにも関わらず透明材料としての用途は非常に狭い範囲に限られてしまうという問題が生じている。

10

【0005】

そこで、本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、成形体における黄変を抑えることができる樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る樹脂組成物は、上記課題を解決するために、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物であって、アルキル四級アンモニウム硫酸塩をさらに含み、前記フッ化ビニリデン重合体における異種結合の割合が4%以上である。

20

【0007】

また、本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、上記課題を解決するために、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の製造方法であって、異種結合の割合が4%以上であるフッ化ビニリデン重合体に、アルキル四級アンモニウム硫酸塩を添加することを含むものである。

【0008】

本発明に係る成形体は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の成形体であって、40以下のYI値と、40%以下のヘイズとを有し、厚みが1mm以上である。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る樹脂組成物によれば、成形体における黄変を抑えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明に係る樹脂組成物の一実施形態について、以下に説明する。

【0011】

本実施形態に係る樹脂組成物は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含み、さらにアルキル四級アンモニウム硫酸塩を含んでいる。

40

【0012】

<フッ化ビニリデン重合体>

(組成)

本実施形態におけるフッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンを主構成成分とする重合体である。「フッ化ビニリデンを主構成成分とする」とは、フッ化ビニリデン重合体がフッ化ビニリデンに由来する構成単位を50モル%以上含有することを言う。フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンに由来の構成単位を実質的に100質量%含有するフッ化ビニリデンの単独重合体であってもよいし、フッ化ビニリデンと共重合可能な他のモノマーに由来する構成単位をさらに含むフッ化ビニリデンの共重合体であってもよい。フッ化ビニリデンと共重合可能な他のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン、トリ

50

フルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテルおよびペルフルオロプロピルビニルエーテルなどが挙げられる。他のモノマーは、一種でもそれ以上でもよい。他のモノマーに由来する構成単位の含有率は、全構成単位の合計の10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましく、2モル%以下であることがさらに好ましい。フッ化ビニリデン重合体は、単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0013】

フッ化ビニリデン重合体の中でも、耐汚染性、耐オゾン性および耐溶剤性の観点からは、フッ化ビニリデンの単独重合体が好ましい。一方、柔軟性および引き裂き強度の観点からは、フッ化ビニリデン共重合体単独、またはフッ化ビニリデン共重合体とフッ化ビニリデン単独重合体とのブレンドが好ましい。フッ化ビニリデン共重合体としては、柔軟性の観点から、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体であることが望ましい。

10

【0014】

(異種結合)

本実施形態におけるフッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデン重合体に含まれる異種結合の割合が、4%以上である。ここで、異種結合とは、頭尾結合される高分子中において、頭頭結合および尾尾結合のことを指す。例えば、フッ化ビニリデンの重合体では、通常、「CF₂」と「CH₂」とが交互に結合しているが、その中で、「CF₂」同士または「CH₂」同士が結合している部分がある。この「CF₂」同士または「CH₂」同士が結合している部分が異種結合である。

20

【0015】

フッ化ビニリデン重合体における異種結合の割合は、全結合数に対して4%以上であればよいが、4.3%以上であることがより好ましく、4.5%以上であることがさらに好ましい。上限は特に限定されるものではないが、全結合数に対して6%未満であることが好ましく、5.5%未満であることがより好ましく、5%未満であることがさらに好ましい。フッ化ビニリデン重合体における異種結合の割合は、重合体の製造において、重合温度によって調整することができる。また、異種結合の割合が上述の範囲にある市販の重合体を用いてもよい。

【0016】

異種結合の割合は、フッ化ビニリデン重合体の¹⁹F-NMR測定から求めることができる。より詳細にはフッ化ビニリデン重合体40mgを重水素ジメチルホルムアミド(D₇-DMF)0.8mlに溶解し、室温下で¹⁹F-NMRを測定する。得られた¹⁹F-NMRのスペクトルは、-91.6ppm、-92.1ppm、-94.7ppm、-113.5ppm、および-115.9ppmの位置に主要な5本のピークを有する。これらのピークのうち、-113.5ppmおよび-115.9ppmのピークが、異種結合に由来するピークと同定される。従って、5本の各ピークの面積の合計をS₀、-113.5ppmのピークをS₁、-115.9ppmのピークをS₂として、異種結合の割合は、下記の式(1)により算出される。

30

$$\text{異種結合の割合(\%)} = \left[\frac{(S_1 + S_2) / 2}{S_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

40

異種結合の割合が上述の範囲内であれば、アルキル四級アンモニウム硫酸塩を含んだ本実施形態に係る樹脂組成物を用いた場合に、1mm以上の厚みのある成形体の製造、190以上での樹脂組成物の成形であっても、得られる成形体において黄変を抑制することができる。なお、本明細書において「黄変が抑制されている」とは、YI値(イエローインデックス)が40以下となることを意図している。なお、YI値については後述する。

【0017】

黄変のメカニズムを推測すると、アルキル四級アンモニウム硫酸塩は加熱されると分解し、アミンを生じさせる。生じたアミンが、フッ化ビニリデン重合体の変性末端を攻撃することで、脱HF反応が進行する。一度脱HF反応が起こり、C=C結合が主鎖中に出来上がると、C=C結合の隣にあるCH₂-CF₂において、さらに脱HF反応が起こりや

50

すくなり、連鎖的に脱HF反応が主鎖骨格に伝搬していく。その結果、長鎖のポリエン構造が生成され、黄変が起これると考えられる。フッ化ビニリデン重合体に異種結合が存在することにより、連鎖的な脱HF反応のストッパーとして働き、長鎖のポリエンが生成しにくくなるため、黄変を抑制することができると考えられる。しかしながら、本実施形態に係る樹脂組成物においては、異種結合の割合が所定以上であって、それにより、得られる成形体において黄変が抑制されていけばよく、そのメカニズムによって発明の範囲が限定されるものではない。

【0018】

(吸光度比)

上述の黄変メカニズムの推測によれば、フッ化ビニリデン重合体の末端においては、変性末端が少ないことが好ましい。このような観点から、本実施形態におけるフッ化ビニリデン重合体は、赤外線吸収スペクトルにおける下記の式(2)で表される吸光度比(A_R)が0.09以下であることが好ましい。

$$A_R = A_{1700-1800} / A_{3023} \quad (2)$$

式(2)において、 $A_{1700-1800}$ は $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に検出されるカルボニル基の伸縮振動に由来する吸光度であり、 A_{3023} は 3023 cm^{-1} 付近に検出されるC-Hの伸縮振動に由来する吸光度である。よって、 A_R の値は、フッ化ビニリデン重合体中のカルボニル基の存在量を示す尺度となる。フッ化ビニリデン重合体を構成するモノマーにカルボニル基を含まない場合には、エステル末端およびカーボネート末端の存在量を示す尺度となる。なお、フッ化ビニリデン重合体を構成するモノマーとして、アクリル酸等のカルボニル基を含むモノマーを用いている場合には、吸光度比 A_R はモノマー中のカルボニル基の伸縮振動も反映した値となる。しかしながら、得られた吸光度比 A_R が0.09以下であれば、エステル末端、カーボネート末端におけるカルボニル基の伸縮振動のみを反映した吸光度比 A_R は、必然的に0.09より小さな値となる。

【0019】

吸光度比(A_R)の値は、上述の通り、黄変抑制の観点で、0.09以下であることが好ましく、0.08以下であることがより好ましく、0.06以下であることがさらに好ましい。

【0020】

吸光度比(A_R)の値が上述の範囲内であれば、黄変の度合をより小さくすることができるとともに、190より高い温度、例えば250以上の温度で樹脂組成物の成形を行っても、得られる成形体において黄変を抑制することができる。

【0021】

吸光度比は、赤外分光光度計を用いて、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる。より詳細には、まず、フッ化ビニリデン重合体を230で熱プレスし、厚み50 μm 以上100 μm 以下のプレスシートを作製する。次いで、赤外分光光度計(例えば、FT/IR-4100(日本分光社製))を用いて、当該プレスシートの赤外吸収スペクトルを $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定する。そして、 1660 cm^{-1} の吸光度と 1900 cm^{-1} の吸光度とを結んだ線をベースラインとしたときの $1700 \text{ cm}^{-1} \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ における吸光度の最大値を、 $A_{1700-1800}$ とする。一方、 2900 cm^{-1} の吸光度と 3300 cm^{-1} の吸光度とを結んだ線をベースラインとしたときの $3023 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における吸光度の最大値を、 A_{3023} とする。

【0022】

(その他の物性)

本実施形態におけるフッ化ビニリデン重合体の粘度は、成形加工性の観点から、インヘレント粘度が0.8~2.0dL/gであることが好ましく、0.8~1.3dL/gであることがより好ましく、0.9~1.2dL/gであることがさらに好ましい。インヘレント粘度は、フッ化ビニリデン重合体4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30における対数粘度である。

【0023】

10

20

30

40

50

また、本実施形態におけるフッ化ビニリデン重合体の融点は、成形体に十分な機械強度、ガスバリア性および耐溶剤性を付与する観点から、130～190 であることが好ましく、150～180 であることがより好ましく、160～180 であることがさらに好ましい。融点は、示差走査熱量計を用いて測定することができる。

(フッ化ビニリデン重合体の製造方法)

フッ化ビニリデン重合体の製造方法としては、例えば乳化重合、ソープフリー乳化重合、シード乳化重合、懸濁重合、ミニエマルジョン重合、および溶液重合等が挙げられる。そのなかでも、吸光度比を小さくできる観点から、乳化重合、ソープフリー乳化重合およびシード乳化重合が好ましい。

【0024】

乳化重合とは、ラジカル重合の一種であり、水等の媒体と、媒体に難溶性単量体と乳化剤（以下、界面活性剤とも記す）とを混合し、そこに媒体に溶解可能な重合開始剤を加えて行う重合方法である。乳化重合において、フッ化ビニリデンおよびその他の単量体の他に、分散媒、界面活性剤および重合開始剤が用いられる。

【0025】

ソープフリー乳化重合とは、乳化重合を行う際に用いるような通常の乳化剤を用いることなく行われる乳化重合である。

【0026】

シード乳化重合とは、上記の乳化重合またはソープフリー乳化重合で得られた微粒子を他の単量体からなる重合体で被覆する重合である。微粒子の分散液に、さらにフッ化ビニリデンおよびその他の単量体、分散媒、界面活性剤ならびに重合開始剤等が用いられる

懸濁重合とは、懸濁剤などを含む水中で油性の重合開始剤を非水性のモノマーに溶かし、これを機械的攪拌により懸濁および分散させて行われる重合方法である。懸濁重合では、モノマー液滴中で重合が進行することで、フッ化ビニリデン重合体粒子が得られる。

【0027】

ミニエマルジョン重合とは、超音波発振器などを用いて強いせん断力をかけることでモノマー液滴をサブミクロンサイズまで微細化して行われる重合方法である。ミニエマルジョン重合では、微細化されたモノマー液滴を安定化させるために、ハイドロホープという難水性物質を添加する。理想的なミニエマルジョン重合では、モノマー液滴が重合することで、それぞれフッ化ビニリデン重合体の微粒子となる。

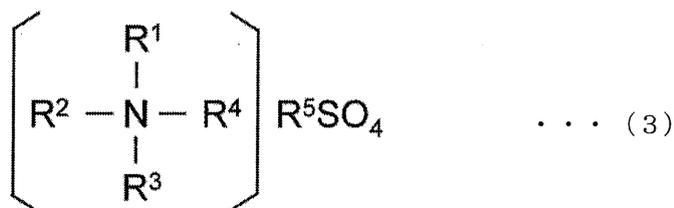
【0028】

<アルキル四級アンモニウム硫酸塩>

本実施形態におけるアルキル四級アンモニウム硫酸塩は、式(3)；

【0029】

【化1】



【0030】

で表される化合物である。

【0031】

式(3)においてR¹～R⁴は、互いに同一または相異なる炭素数1～10のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基およびオクチル基などの短鎖アルキル基を例示することができる。R¹～R⁴におけるアルキル基の炭素数の合計は、成形体の十分な透明性の確保の観点から、好ましくは6～30、より好ましくは6～24、特に好ましくは8～20である。

10

20

30

40

50

【0032】

式(3)において R^5 は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である。 R^5 におけるアルキル基は、メチル基およびエチル基など、炭素数1~10の短鎖アルキル基である。 R^5 におけるフルオロアルキル基は、 CF_3 、 C_2F_5 など、炭素数1~10の短鎖フルオロアルキル基である。 R^5 は中でも水素であることが好ましい。

【0033】

これらの具体例として、例えば、 $(C_2H_5)_4N^+$ 、 $(C_3H_7)_4N^+$ 、 $(C_4H_9)_4N^+$ 、および $(C_5H_{11})_4N^+$ 等のアルキル四級アンモニウムカチオンと、 $CF_3SO_4^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- などのアニオンとからなる塩を挙げることができる。これらの化合物は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、成形体の十分な透明性の確保の観点から、アルキル四級アンモニウムの硫酸水素塩が好ましく、テトラエチルアンモニウム硫酸水素塩 $[(C_2H_5)_4NH]SO_4$ 、テトラプロピルアンモニウム硫酸水素塩 $[(C_3H_7)_4NH]SO_4$ 、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 $[(C_4H_9)_4NH]SO_4$ 、テトラペンチルアンモニウム硫酸水素塩 $[(C_5H_{11})_4NH]SO_4$ 、およびテトラヘキシルアンモニウム硫酸水素塩 $[(C_6H_{13})_4NH]SO_4$ がさらに好ましく、テトラエチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラプロピルアンモニウム硫酸水素塩およびテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩から選択される少なくとも1つであることが特に好ましく、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩が最も好ましい。

【0034】

アルキル四級アンモニウム硫酸塩の含有量は、黄変を抑える観点から、フッ化ビニリデン重合体100重量部に対して、10重量部以下であることが好ましく、5重量部以下であることがより好ましく、1.3重量部以下であることがさらに好ましい。また、透明性維持の観点から、フッ化ビニリデン重合体100重量部に対して、0.3重量部以上であることが好ましく、0.7重量部以上であることがより好ましく、0.8重量部以上であることがさらに好ましい。

【0035】

(他の成分)

本実施形態に係る樹脂組成物は、本実施の形態の効果が得られる範囲において、他の成分をさらに含有していてもよい。当該他の成分は、一種でもそれ以上でもよい。樹脂組成物における添加剤の含有量は、本実施の形態の効果と添加剤による効果との両方が得られる範囲において適宜に決めることが可能である。上記の他の成分の例には、添加剤および上述以外の重合体が含まれる。添加剤の例には、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、ブルーイング剤、および着色防止剤が含まれる。

【0036】

<樹脂組成物の製造方法>

本実施形態における樹脂組成物の製造方法には、特に制限がなく、例えば、フッ化ビニリデン重合体の粉末またはペレットと、アルキル四級アンモニウム硫酸塩とを混合することによって、樹脂組成物を得ることができる。

【0037】

樹脂組成物の材料を混合する装置としては、例えば、ヘンシェルブレンダー、円筒型混合機、スクリー型混合機、スクリー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機およびレディゲミキサーなどが挙げられる。

【0038】

また、フッ化ビニリデン重合体とアルキル四級アンモニウム硫酸塩との混合物を乾燥し、得られた乾燥物を熔融押出することによって、ペレット状の樹脂組成物を得ることができる。押出機としては、例えば、一軸押出機、同方向二軸押出機および異方向二軸押出機等が挙げられる。

【0039】

10

20

30

40

50

フッ化ビニリデン重合体およびアルキル四級アンモニウム硫酸塩は、それぞれ上述のフッ化ビニリデン重合体およびアルキル四級アンモニウム硫酸塩を用いればよい。また、アルキル四級アンモニウム硫酸塩の添加量は、樹脂組成物における含有量が上述の範囲となるように調整すればよい。

【0040】

＜成形体＞

本実施形態に係る成形体は、本実施形態の樹脂組成物から成形される、厚みが1mm以上の成形体である。成形体の形状は、後述の成形工程を実現可能な範囲において、適宜に決めることが可能である。厚み1mm以上の成形体とは、最も薄い部分における厚みが1mm以上である成形体を指す。また、厚みは、任意の複数回（例えば、5回）の厚み測定

10

【0041】

また、上述の通り、本実施形態における成形体は、その厚みが1mm以上であっても、分光測色系を用いて測定したYI値が40以下であり得、30以下でもあり得、20以下でもあり得る。なお、本明細書におけるYI値とは、測色色差計（例えば、color meter ZE6000（日本電色工業株式会社製））を用いて、成形体に白板を載せて反射測定法によって測定し、ASTM D1925に従い算出した値であって、成形体の任意の箇所4点を測定した平均値である。

20

【0042】

本実施形態における成形体のヘイズは、40%以下である。成形体のヘイズは、市販のヘイズメータを用いた公知の方法により測定することができる。また、任意の箇所4点を測定した平均値を、成形体のヘイズとする。

【0043】

（成形体の製造方法）

本実施形態の成形体は、従来のフッ化ビニリデン重合体の成形品の製造と同様に、射出成形またはプレス成形、カレンダー成形、押出成形、熔融紡糸等の公知の方法によって製造することができる。また、所望の成形体の形状に合わせてその製造方法を選択することができる。

30

【0044】

成形体の製造に供される樹脂組成物の形態は、成形方法に適用可能であればよい。このような形態は、例えば粉末であるが、ペレットであってもよいし、フレークであってもよいし、粉末の圧縮成形品であってもよいし、型内に収容される成形品であってもよい。成形体の製造では、樹脂組成物が十分に熔融する温度に樹脂組成物を加熱して熔融させ、成形する。

【0045】

（射出成形）

射出成形は、例えば、樹脂組成物を射出成形機に供給し、加熱によって熔融させ、金型に流し込み、射出して冷却することで成形体を得る方法である。

40

【0046】

（プレス成形）

プレス成形は、一般に、樹脂組成物を型内に収容し、圧縮成形機を用いて高温プレス（例えば、230 で3分間、5MPaの圧力）した後、冷プレス（例えば、30 で3分間）することで成形体を得る方法である。

【0047】

プレス成形において用いられる型は、加熱加圧に使用可能であり、かつ熔融した樹脂組

50

成物を成形すべき形状に保持可能な部材であればよい。このような型の例には、金属製の型、および、アルミニウム箔等の金属製のシート、が含まれる。

【0048】

本実施の形態における成形体の形状がシート状である場合には、成形体の均一な厚さと平滑な表面とを実現する観点から、溶融している樹脂組成物を加圧することが好ましい。すなわち、プレス成形では、プレス部材を加熱することにより樹脂組成物を溶融させつつプレス部材によってプレスしてシート状に成形することが好ましい。プレス部材は、前述の加熱加圧を実現可能な公知の部材であればよい。

【0049】

冷プレスする圧力は、高温プレスの際と同様であっても異なっても構わない。冷プレスの温度および時間は、適宜決定すればよい。例えば、温度は5 以上40 以下であり、時間は2分以上10分以下である。

10

【0050】

(その他の工程)

成形体の製造方法は、本実施の形態の効果が得られる範囲において、他の工程をさらに含んでいてもよい。このような他の工程の例には、成形に先立って型を予熱する予熱工程、樹脂組成物の成形品を型内に作製する成形品作製工程、加熱加圧成形後の成形品を徐冷する徐冷工程、および、得られた成形体をアニール処理するアニール工程、が含まれる。

【0051】

(成形体の形状)

上述の製造方法によって得られる成形体の形状は様々であり、特に限定されない。得られる成形体の形状としては、例えば、射出成形体、パイプ状、丸棒状、角棒状、シート状、フィルム状、および繊維状等を挙げることができる。

20

【0052】

[まとめ]

以上の通り、本発明に係る樹脂組成物は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物であって、アルキル四級アンモニウム硫酸塩をさらに含み、前記フッ化ビニリデン重合体における異種結合の割合が4%以上である。

【0053】

また、本発明に係る樹脂組成物の一態様では、前記フッ化ビニリデン重合体は、赤外線吸収スペクトルにおける下記式で表される吸光度比(A_R)が0.09以下である：

30

$$A_R = A_{1700-1800} / A_{3023}$$

上記式において、 $A_{1700-1800}$ は $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ における吸光度であり、 A_{3023} は 3023 cm^{-1} における吸光度である。

【0054】

また、本発明に係る樹脂組成物の一態様では、前記アルキル四級アンモニウム硫酸塩の含有量は、前記フッ化ビニリデン重合体100重量部に対し、0.3重量部～10.0重量部である。

【0055】

また、本発明に係る樹脂組成物の一態様では、前記アルキル四級アンモニウム硫酸塩が、アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩である。

40

【0056】

また、本発明に係る樹脂組成物の一態様では、前記アルキル四級アンモニウム硫酸塩が、テトラエチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラプロピルアンモニウム硫酸水素塩およびテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩から選択される少なくとも1つである。

【0057】

また、本発明に係る樹脂組成物の一態様では、前記フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンの単独重合体またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である。

【0058】

50

また、本発明に係る成形体は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の成形体であって、上述の樹脂組成物から形成されており、40%以下のヘイズを有し、YI値が40以下であり、厚みが1mm以上である。

【0059】

また、本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の製造方法であって、異種結合の割合が4%以上であるフッ化ビニリデン重合体に、アルキル四級アンモニウム硫酸塩を添加することを含む構成である。

【0060】

また、本発明に係る成形体の製造方法は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の成形体の製造方法であって、190以上で前記樹脂組成物の成形を行う成形工程を含んでおり、前記樹脂組成物として上述の樹脂組成物を用いる構成である。

10

【0061】

また、本発明に係る成形体の製造方法の一態様では、前記成形工程において、厚みが1mm以上である成形体を得る。

【0062】

また、本発明に係る成形体の別の態様は、フッ化ビニリデン重合体を主成分として含む樹脂組成物の成形体であって、40%以下のヘイズを有し、YI値が40以下であり、厚みが1mm以上である。

【0063】

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

20

【実施例】

【0064】

[樹脂組成物の製造]

(樹脂組成物1)

フッ化ビニリデン重合体100重量部に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩(広栄化学工業社製、以下、「TBHS」と略記)を1.0重量部になるように添加した。フッ化ビニリデン重合体としては、アルケマ社製Kynar(登録商標)740(フッ化ビニリデン単独重合体)を使用した。次いで、同方向2軸押出機(東芝機械社製TEM-26)により、シリンダー温度190で押し出し、ペレット状の樹脂組成物1を得た。

30

【0065】

(樹脂組成物2)

フッ化ビニリデン重合体をアルケマ社製Kynar(登録商標)1000HD(フッ化ビニリデン単独重合体)に変更した以外は、樹脂組成物1の製造と同様にして、樹脂組成物2を得た。

【0066】

(樹脂組成物3)

フッ化ビニリデン重合体をスリーエフ社製FR907(フッ化ビニリデン単独重合体)に変更した以外は、樹脂組成物1の製造と同様にして、樹脂組成物3を得た。

40

【0067】

(樹脂組成物4)

フッ化ビニリデン重合体をアルケマ社製Kynar(登録商標)2800-00(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)に変更した以外は、樹脂組成物1の製造と同様にして、樹脂組成物4を得た。

【0068】

(樹脂組成物5)

50

フッ化ビニリデン重合体をソルベイ社製 S o l e f 6 0 1 0 / 0 0 0 1 (フッ化ビニリデン単独重合体)に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 5 を得た。

【 0 0 6 9 】

(樹脂組成物 6)

フッ化ビニリデン重合体を次のように製造したフッ化ビニリデン単独重合体 (P o l y m e r A) に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 6 を得た。樹脂組成物 6 におけるフッ化ビニリデン重合体は、特許文献：国際公開 W O 2 0 0 6 / 0 6 1 9 8 8 における実施例 4 に記載の重合体の製造条件と同一の条件により製造した。

【 0 0 7 0 】

(樹脂組成物 7)

T B A H S の量を 0 . 7 重量部に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 7 を得た。

【 0 0 7 1 】

(樹脂組成物 8)

T B A H S の量を 3 . 0 重量部に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 8 を得た。

【 0 0 7 2 】

(樹脂組成物 9)

T B A H S の量を 5 . 0 重量部に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 9 を得た。

【 0 0 7 3 】

(樹脂組成物 1 0)

T B A H S の代わりに、テトラエチルアンモニウム硫酸水素塩 (東京化成工業社製、以下、「T E A H S」と略記)を用いた以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 1 0 を得た。

【 0 0 7 4 】

(樹脂組成物 1 1)

T B A H S の代わりに、テトラプロピルアンモニウム硫酸水素塩 (A r d r i c h 社製、以下、「T P A H S」と略記)を用いた以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 1 1 を得た。

【 0 0 7 5 】

(樹脂組成物 1 2)

フッ化ビニリデン重合体をソルベイ社製 S o l e f 1 1 0 1 0 / 0 0 0 1 (フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体)に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 1 2 を得た。

【 0 0 7 6 】

(樹脂組成物 1 3)

フッ化ビニリデン重合体をクレハ社製 K F # 1 0 0 0 (フッ化ビニリデン単独重合体)に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 1 3 を得た。

【 0 0 7 7 】

(樹脂組成物 1 4)

フッ化ビニリデン重合体をクレハ社製 K F # 2 3 0 0 (フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体)に変更した以外は、樹脂組成物 1 の製造と同様にして、樹脂組成物 1 4 を得た。

【 0 0 7 8 】

[フッ化ビニリデン重合体の評価]

各フッ化ビニリデン重合体における異種結合の割合、吸光度比、インヘレント粘度および融点は、以下のようにして求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

(異種結合の割合)

フッ化ビニリデン重合体 40 mg を重水素ジメチルホルムアミド (D7-DMF) 0.8 ml に溶解し、室温下で ^{19}F -NMR を測定した。得られた ^{19}F -NMR のスペクトルにおける -91.6 ppm、-92.1 ppm、-94.7 ppm、-113.5 ppm、および -115.9 ppm の位置の主要な 5 本のピークの面積の合計を S_0 、-113.5 ppm のピーク的面積を S_1 、-115.9 ppm のピーク的面積を S_2 として、次式により算出した。

$$\text{異種結合の割合 (\%)} = \left[\frac{(S_1 + S_2) / 2}{S_0} \right] \times 100$$

(吸光度比)

フッ化ビニリデン重合体を、230 で熱プレスして、厚み 50 μm 以上 100 μm 以下のプレスシートを作製した。作製したプレスシートの IR スペクトルを、赤外分光光度計 FT/IR-4100 (日本分光社製) を用いて、1500 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} 範囲で測定し。下記式によって吸光度比 A_R を求めた。

【0080】

$$A_R = A_{1700-1800} / A_{3023}$$

上記式において、 $A_{1700-1800}$ は 1700 ~ 1800 cm^{-1} の範囲で検出されるカルボニル基の伸縮振動に由来の吸光度であり、 A_{3023} は 3023 cm^{-1} 付近に検出される CH の伸縮振動に由来の吸光度である。具体的には、1660 cm^{-1} の吸光度と 1900 cm^{-1} の吸光度とを結んだ線をベースラインとしたときの 1700 cm^{-1} ~ 1800 cm^{-1} における吸光度の最大値を $A_{1700-1800}$ とした。一方、2900 cm^{-1} の吸光度と 3300 cm^{-1} の吸光度とを結んだ線をベースラインとしたときの 3023 \pm 10 cm^{-1} における吸光度の最大値を A_{3023} とした。

【0081】

(融点)

成形体から微小片を切り出し、測定用のサンプルを作製した。このサンプルについて、示差走査熱量測定装置「DSC-1」(メトラー・トレド株式会社製) を用いて、30 から 230 まで 10 / 分で昇温させて測定を行った。成形体の融点は、昇温過程にて観察される結晶融解ピークにおけるピークトップの温度として求めた。

【0082】

(インヘレント粘度)

フッ化ビニリデン重合体 80 mg を 20 ml の N,N-ジメチルホルムアミドに溶解して、30 の恒温槽内でウベローデ粘度計を用い次式によりインヘレント粘度 i を求めた。

$$i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$

ここで、 η は重合体溶液の粘度、 η_0 は溶媒の N,N-ジメチルホルムアミド単独の粘度、C は 0.4 (g/dl) である。

【0083】

10

20

30

40

50

【表 1】

樹脂組成物	重合体							アゾニウム塩	
	重合体	重合方法	インハイト粘度 (dL/g)	融点 (°C)	HFP量 (wt%)	吸光度比 (A _R)	異種結合 (%)	アゾニウム塩	含量 (重量部)
1	Kynar740	乳化	1.0	167	0	0.048	4.8	TBAHS	1.0
2	Kynar1000HD	乳化	1.1	166	0	0.073	4.8	TBAHS	1.0
3	FR907	乳化	1.0	168	0	0.074	4.4	TBAHS	1.0
4	Kynar2800-00	乳化	1.05	139	11	0.068	4.3	TBAHS	1.0
5	Solef6010/0001	懸濁	1.05	170	0	0.104	4.4	TBAHS	1.0
6	PolymerA	懸濁	1.1	171	0	0.100	4.1	TBAHS	1.0
7	Kynar740	乳化	1.0	167	0	0.048	4.8	TBAHS	0.7
8	Kynar740	乳化	1.0	167	0	0.048	4.8	TBAHS	3.0
9	Kynar740	乳化	1.0	167	0	0.048	4.8	TBAHS	5.0
10	Kynar740	乳化	1.0	167	0	0.048	4.8	TEAHS	1.0
11	Kynar740	乳化	1.0	167	0	0.048	4.8	TPAHS	1.0
12	Solef11010/0001	懸濁	1.0	160	9	0.134	3.8	TBAHS	1.0
13	KF#1000	懸濁	1.0	173	0	0.104	3.8	TBAHS	1.0
14	KF#2300	懸濁	0.95	152	10	0.132	3.6	TBAHS	1.0

10

20

30

40

【 0 0 8 4 】

[成形体の製造および評価 1]

(成形体の製造)

得られた樹脂組成物をアルミ箔にはさみ、さらにステンレス鋼 (S U S) 板に挟んで圧縮成形機 (神藤金属工業所社製、型式 A Y S R - 5) を用いて 2 0 0 で 5 分間、 5 M P a の圧力でプレスした。次いで、プレス品を S U S 板に挟んだまま直ちに 3 0 の冷プレスで 3 分間保持して冷却 (急冷) した。これにより、シート状の成形体を作製した。成形体の厚みを、厚さ計「 D G - 9 2 5 」 (小野測器社製) を使い、 1 サンプルにつき 5 回ずつ測定して平均値を求めた。この平均値を成形体の厚みとした。

50

【 0 0 8 5 】

(成形体の評価)

成形体の Y I 値は、測色色差計 color meter ZE6000 (日本電色工業株式会社製) を用いて成形体に白板を載せて反射法で測定し、 A S T M D 1 9 2 5 に従い算出した。また、成形体の任意の箇所 4 点を測定し、その平均値を成形体の Y I 値とした。

【 0 0 8 6 】

成形体のヘイズは、ヘイズメータ「 N D H 4 0 0 0 」 (日本電色工業株式会社製) を用いて、 J I S K 7 1 3 6 に基づいて測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

樹脂 組成物	成形体		
	ヘイズ %	YI 値	厚み mm
1	33.1	16.3	2
2	29.6	17.2	2
3	16.2	23.6	2
4	28.3	22.0	2
5	19.9	24.5	2
6	16.3	17.9	2
7	38.3	16.7	2
8	22.4	16.3	2
9	21.2	16.2	2
10	27.6	16.2	2
11	23.6	15.6	2
12	61.6	71.6	2
13	25.5	45.8	2
14	29.5	42.1	2

10

20

30

【 0 0 8 8 】

表 1 および 2 に示されるように、異種結合の割合が 4 % 以上であるフッ化ビニリデン重合体を含む樹脂組成物 1 ~ 1 1 を用いて得られた成形体は、厚みが 2 m m であっても低い Y I 値を有していた。

【 0 0 8 9 】

[成形体の製造および評価 2]

熱プレスの条件を、 (A) 2 3 0 、 2 分間、 5 M P a 、または (B) 2 6 0 、 2 分間、 5 M P a に変更した以外は、 [成形体の製造および評価 1] と同様にして、成形体を製造し、その評価を行った。なお、樹脂組成物としては、樹脂組成物 1 および 6 を使用した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 9 0 】

50

【表 3】

樹脂組成物	プレス条件*	ヘイズ %	YI 値	厚み mm
1	A	25.9	17.9	2
1	B	28.3	30.7	2
6	A	15.2	21.5	2
6	B	15.3	45.9	2

*プレス条件：A 230℃、2分間、5MPa

B 260℃、2分間、5MPa

10

【0091】

表1および3に示されるように、吸光度比 A_R が0.09以下であるフッ化ビニリデン重合体を含む樹脂組成物1を用いて得られた成形体は、プレス温度がより高温(260)であっても、低いYI値(40以下)を有していた。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明は、光学部材等の透明性に富む部材へ利用することができる。

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2015-063621(JP,A)
特開2018-062111(JP,A)
特開平11-323052(JP,A)
特表2016-531964(JP,A)
特開2017-029934(JP,A)
国際公開第2017/043467(WO,A1)
国際公開第2013/039119(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 27/16
C08K 5/19
C08J 5/00
Caplus/REGISTRY(STN)