



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114364710 B

(45) 授权公告日 2024.02.09

(21) 申请号 202080062621.6

C08L 29/10 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.03

C08J 3/24 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114364710 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.04.15

CN 101484476 A, 2009.07.15

(30) 优先权数据

TW 201527329 A, 2015.07.16

2019-162393 2019.09.05 JP

US 2016208033 A1, 2016.07.21

2019-209161 2019.11.19 JP

CN 111836835 A, 2020.10.27

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.03.04

CN 114269840 A, 2022.04.01

CN 113039213 A, 2021.06.25

CN 113039241 A, 2021.06.25

US 2004019153 A1, 2004.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/033484 2020.09.03

JP 2010235667 A, 2010.10.21

JP 2005320501 A, 2005.11.17

CN 107636066 A, 2018.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/045165 JA 2021.03.11

US 2006270804 A1, 2006.11.30

冯新德主编.《高分子词典=POLYMER

(73) 专利权人 大金工业株式会社  
地址 日本大阪府大阪市

DICTIONARY (第1版)》.中国石化出版社,1998,  
第605页.

(72) 发明人 土屋壮司 加藤丈人 入江正树

A. L. Barney et al.Vulcanizate

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

Properties from a New Perfluoroelastomer

.《Rubber Chemistry and Technology》.1971,

专利代理师 王博 张志楠

第660-667页.

张勤来.含有不同硫化点单体的全氟弹性

体.《有机氟工业》.2002,第55-59页.

(51) Int.Cl.

审查员 刘翠

C08F 216/14 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

权利要求书2页 说明书53页

(54) 发明名称

全氟弹性体的制造方法和组合物

(57) 摘要

提供一种全氟弹性体的制造方法,其中,在包含基于下述通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行全氟单体的聚合,由此得到全氟弹性体。 $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$  (1) (式中,X相同或不同,为-H或-F, Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者具有醚键的碳原子数为2~100

的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(M为-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R<sup>7</sup>为-H或有机基团。)。其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。)

1. 一种全氟弹性体的制造方法,在包含基于下述通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行全氟单体的聚合,由此得到全氟弹性体,其中,

聚合物(1)中的聚合单元(1)的含量相对于全部聚合单元为90摩尔%以上,聚合物(1)的数均分子量为 $3.0 \times 10^4$ 以上 $75.0 \times 10^4$ 以下,

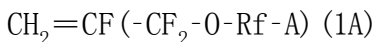
聚合物(1)的添加量相对于所述水性介质100质量%为0.01质量%~20质量%的量,

全氟弹性体是指全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量为90摩尔%以上的含氟聚合物,其是具有20℃以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰 $\Delta H$ 大小的含氟聚合物,进而是含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上的聚合物, $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$  (1)

式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基;Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者具有醚键的碳原子数为2~100的含氟亚烷基;A为-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM,M为-H、金属原子、-NR<sub>4</sub><sup>7</sup>、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R<sup>7</sup>为-H或有机基团;其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,X中的至少1个为-H。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,聚合单元(1)为基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A),



式中,Rf和A与上述相同。

4. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,A为-COOM。

5. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,在聚合引发剂的存在下进行所述全氟单体的聚合,所述聚合引发剂的添加量相对于所述全氟单体100质量%为0.0001质量%~10质量%。

6. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,在实质上不存在含氟表面活性剂的条件下进行所述全氟单体的聚合,但所述含氟表面活性剂不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物。

7. 一种交联性组合物的制造方法,其中,通过权利要求1~6中任一项所述的制造方法得到全氟弹性体后,将所述全氟弹性体以及选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种混合,由此得到交联性组合物。

8. 一种交联物的制造方法,其中,通过权利要求7所述的制造方法得到交联性组合物后,将所述交联性组合物交联,由此得到交联物。

9. 一种组合物,其含有全氟弹性体和包含基于下述通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1),其中,

聚合物(1)中的聚合单元(1)的含量相对于全部聚合单元为90摩尔%以上,聚合物(1)的数均分子量为 $3.0 \times 10^4$ 以上 $75.0 \times 10^4$ 以下,

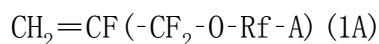
聚合物(1)的含量相对于所述全氟弹性体为0.0001质量%~20质量%,

全氟弹性体是指全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量为90摩尔%以上的含氟聚合物,其是具有20℃以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰 $\Delta H$ 大小的含氟聚合物,进而是含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上的聚合物, $CX_2=CY(-CZ_2-O-$

Rf-A) (1)

式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基;Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基;A为-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM,M为-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R<sup>7</sup>为-H或有机基团;其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。

10.如权利要求9所述的组合物,其中,聚合单元(1)为基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A),



式中,Rf和A与上述相同。

11.如权利要求9或10所述的组合物,其为水性分散液。

12.如权利要求11所述的组合物,其中,所述水性分散液的固体成分浓度相对于所述水性分散液为5质量%~50质量%。

13.如权利要求9或10所述的组合物,其实质上不包含含氟表面活性剂。

14.一种交联性组合物,其含有权利要求9~13中任一项所述的组合物、以及选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种。

15.一种交联物,其通过将权利要求14所述的交联性组合物交联而得到。

## 全氟弹性体的制造方法和组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及全氟弹性体的制造方法和含有全氟弹性体的组合物。

### 背景技术

[0002] 作为全氟弹性体的制造方法,例如,专利文献1中提出了一种全氟弹性体水性分散液的制造方法,其特征在于,包括下述工序:在相对于水性介质100质量份为2质量份以上的下述通式(1)所示的含氟表面活性剂的存在下,在水性介质中将全氟单体乳液聚合,得到包含全氟弹性体颗粒的水性分散液。

[0003]  $X-(CF_2)_{m1}-Y$  (1)

[0004] (式中,X表示H或F,m1表示3~6的整数,Y表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ (M表示H、 $NH_4$ 或碱金属,R表示碳原子数为1~12的烷基)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2015/125726号

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供一种新型的全氟弹性体的制造方法。

[0010] 另外,本发明的目的在于提供一种含有新型全氟弹性体的组合物。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 根据本发明,提供一种全氟弹性体的制造方法,其中,在包含基于下述通式(1)所示的单体(1)的聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行全氟单体的聚合,由此得到全氟弹性体。

[0013]  $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$  (1)

[0014] (式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者具有醚键的碳原子数为2~100的含氟亚烷基。A为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 或 $-C(CF_3)_2OM$ (M为H、金属原子、 $-NR_4^7$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, $R^7$ 为-H或有机基团)。)其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。)

[0015] 通式(1)中,X中的至少1个优选为-H。

[0016] 本发明的制造方法中,聚合物(1)的聚合单元(1)优选为基于下述通式(1A)所示的单体(1A)的聚合单元(1A)。

[0017]  $CH_2=CF(-CF_2-O-Rf-A)$  (1A)

[0018] (式中,Rf和A与上述相同。)

[0019] 通式(1)和通式(1A)中,A优选为 $-COOM$ 。

[0020] 聚合物(1)中的聚合单元(1)的含量相对于全部聚合单元优选为90摩尔%以上。

[0021] 聚合物(1)的数均分子量优选为 $3.0 \times 10^4$ 以上。

[0022] 本发明的制造方法中,聚合物(1)的添加量相对于上述水性介质100质量%优选为0.01质量%~20质量%的量。

[0023] 本发明的制造方法中,优选在聚合引发剂的存在下进行上述全氟单体的聚合,上述聚合引发剂的添加量相对于上述全氟单体100质量%为0.0001质量%~10质量%。

[0024] 本发明的制造方法中,优选在实质上不存在含氟表面活性剂(但不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物)的条件下进行上述全氟单体的聚合。

[0025] 另外,根据本发明,提供一种交联性组合物的制造方法,其中,通过上述制造方法得到全氟弹性体后,将上述全氟弹性体以及选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种混合,由此得到交联性组合物。

[0026] 另外,根据本发明,提供一种交联物的制造方法,其中,通过上述制造方法得到交联性组合物后,将上述交联性组合物交联,由此得到交联物。

[0027] 另外,根据本发明,提供一种组合物,其含有全氟弹性体和包含基于下述通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)。

[0028]  $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$  (1)

[0029] (式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(M为H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R<sup>7</sup>为-H或有机基团。)。其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。)

[0030] 本发明的组合物中,聚合物(1)的聚合单元(1)优选为基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。

[0031]  $CH_2=CF(-CF_2-O-Rf-A)$  (1A)

[0032] (式中,Rf和A与上述相同。)

[0033] 本发明的组合物中,聚合物(1)的含量相对于上述全氟弹性体优选为0.0001质量%~20质量%。

[0034] 本发明的组合物优选为水性分散液。

[0035] 本发明的组合物中,上述水性分散液的固体成分浓度相对于上述水性分散液优选为5质量%~50质量%。

[0036] 本发明的组合物优选实质上不包含含氟表面活性剂。

[0037] 另外,根据本发明,提供一种交联性组合物,其含有上述的组合物、以及选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种。

[0038] 另外,根据本发明,提供一种交联物,其通过将上述的交联性组合物交联而得到。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,可以提供一种新型的全氟弹性体的制造方法。

[0041] 另外,根据本发明,可以提供一种含有新型全氟弹性体的组合物。

## 具体实施方式

[0042] 下面,对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

[0043] 在具体说明本发明之前,对本发明中使用的一些术语进行定义或说明。

[0044] 本发明中,含氟弹性体是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度10°C/分钟)或者差热分析[DTA](升温速度10°C/分钟)中出现的熔解峰( $\Delta H$ )的大小为4.5J/g以下的情况。含氟弹性体通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性:聚合物能够拉伸,在聚合物拉伸所需要的力已经不应用时,能够保持其原来的长度。

[0045] 本发明中,部分氟化弹性体是指包含氟单体单元、且全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量小于90摩尔%的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰( $\Delta H$ )大小的含氟聚合物。

[0046] 本发明中,全氟弹性体是指全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量为90摩尔%以上的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰( $\Delta H$ )大小的含氟聚合物,进而是含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上的聚合物。本发明中,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度通过由构成含氟聚合物的各单体的种类和含量计算含氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)而求出。

[0047] 本发明中,全氟单体是指分子中不包含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体也可以是除了碳原子和氟原子以外与碳原子键合的氟原子有若干个被氯原子取代的单体,还可以是除了碳原子以外还具有氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子的单体。作为上述全氟单体,优选全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体中不包含提供交联部位的单体。

[0048] 提供交联部位的单体是指具有交联性基团的单体(硫化点单体),该交联性基团向含氟聚合物提供用于通过固化剂形成交联的交联部位。

[0049] 本发明中,构成全氟弹性体的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析、其他公知的方法适当组合而算出。

[0050] 本发明中,“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团、或者从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团。

[0051] 该“有机基团”的例示包括:

[0052] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0053] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0054] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0055] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0056] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0057] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0058] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0059] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0060] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、

[0061] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、

[0062] 氰基、

[0063] 甲酰基、

[0064] Ra0-、

- [0065] RaCO-、
- [0066] RaSO<sub>2</sub>-、
- [0067] RaCOO-、
- [0068] RaNRaCO-、
- [0069] RaCONRa-、
- [0070] RaOCO-、
- [0071] RaOSO<sub>2</sub>-和
- [0072] RaNRbSO<sub>2</sub>-
- [0073] (这些式中,Ra独立地为
- [0074] 可以具有1个以上的取代基的烷基、
- [0075] 可以具有1个以上的取代基的烯基、
- [0076] 可以具有1个以上的取代基的炔基、
- [0077] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0078] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0079] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
- [0080] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0081] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0082] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
- [0083] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- [0084] Rb独立地为H或者可以具有1个以上的取代基的烷基)。
- [0085] 作为上述有机基团,优选可以具有1个以上的取代基的烷基。
- [0086] 另外,本发明中,“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的例示包括:脂肪族基团、芳香族基团、杂环基、酰基、酰氧基、酰氨基、脂肪族氧基、芳香族氧基、杂环氧基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、杂环氧基羰基、氨基甲酰基、脂肪族磺酰基、芳香族磺酰基、杂环磺酰基、脂肪族磺酰氧基、芳香族磺酰氧基、杂环磺酰氧基、氨磺酰基、脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基、氨基、脂肪族氨基、芳香族氨基、杂环氨基、脂肪族氧基羰基氨基、芳香族氧基羰基氨基、杂环氧基羰基氨基、脂肪族亚磺酰基、芳香族亚磺酰基、脂肪族硫基、芳香族硫基、羟基、氰基、磺基、羧基、脂肪族氧基氨基、芳香族氧基氨基、氨基甲酰基氨基、氨磺酰基氨基、卤原子、氨磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨磺酰基、二脂肪族氧基氧磷基以及二芳香族氧基氧磷基。
- [0087] 上述脂肪族基团可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族基团,可以举出总碳原子数为1~8、优选为1~4的烷基,例如甲基、乙基、乙烯基、环己基、氨基甲酰基甲基等。
- [0088] 上述芳香族基团可以具有例如硝基、卤原子、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述芳香族基团,可以举出碳原子数为6~12、优选总碳原子数为6~10的芳基、例如苯基、4-硝基苯基、4-乙酰基氨基苯基、4-甲磺酰基苯基等。
- [0089] 上述杂环基可以具有卤原子、羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂

肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述杂环基,可以举出总碳原子数为2~12、优选为2~10的5~6元杂环、例如2-四氢呋喃基、2-嘧啶基等。

[0090] 上述酰基可以具有脂肪族羰基、芳基羰基、杂环羰基、羟基、卤原子、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述酰基,可以举出总碳原子数为2~8、优选为2~4的酰基、例如乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、3-吡啶羰基等。

[0091] 上述酰氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等,例如可以具有乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。作为上述酰氨基,可以举出总碳原子数为2~12、优选为2~8的酰氨基、总碳原子数为2~8的烷基羰基氨基、例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。

[0092] 上述脂肪族氧基羰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族氧基羰基,可以举出总碳原子数为2~8、优选为2~4的烷氧羰基、例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

[0093] 上述氨基甲酰基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。作为上述氨基甲酰基,可以举出无取代的氨基甲酰基、总碳原子数为2~9的烷基氨基甲酰基,优选无取代的氨基甲酰基、总碳原子数为2~5的烷基氨基甲酰基、例如N-甲基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基等。

[0094] 上述脂肪族磺酰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族磺酰基,可以举出总碳原子数为1~6、优选总碳原子数为1~4的烷基磺酰基、例如甲烷磺酰基等。

[0095] 上述芳香族磺酰基可以具有羟基、脂肪族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述芳香族磺酰基,可以举出总碳原子数为6~10的芳基磺酰基、例如苯磺酰基等。

[0096] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0097] 上述酰氨基可以具有例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。作为上述酰氨基,可以举出总碳原子数为2~12、优选总碳原子数为2~8的酰氨基,更优选总碳原子数为2~8的烷基羰基氨基、例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。

[0098] 上述脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基可以为例如甲基磺酰胺基、苯磺酰胺基、2-吡啶磺酰胺基等。

[0099] 上述氨磺酰基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。作为上述氨磺酰基,可以举出氨磺酰基、总碳原子数为1~9的烷基氨磺酰基、总碳原子数为2~10的二烷基氨磺酰基、总碳原子数为7~13的芳基氨磺酰基、总碳原子数为2~12的杂环氨磺酰基,更优选氨磺酰基、总碳原子数为1~7的烷基氨磺酰基、总碳原子数为3~6的二烷基氨磺酰基、总碳原子数为6~11的芳基氨磺酰基、总碳原子数为2~10的杂环氨磺酰基、例如氨磺酰基、甲基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、苯基氨磺酰基、4-吡啶氨磺酰基等。

[0100] 上述脂肪族氧基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有甲氧基、乙氧

基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。作为上述脂肪族氧基,可以举出总碳原子数为1~8、优选为1~6的烷氧基、例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。

[0101] 上述芳香族氨基、杂环氨基可以具有脂肪族基团、脂肪族氧基、卤原子、氨基甲酰基、与该芳基稠合的杂环基、脂肪族氧基羰基,优选可以具有总碳原子数为1~4的脂肪族基团、总碳原子数为1~4的脂肪族氧基、卤原子、总碳原子数为1~4的氨基甲酰基、硝基、总碳原子数为2~4的脂肪族氧基羰基。

[0102] 上述脂肪族硫基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以举出总碳原子数为1~8、更优选总碳原子数为1~6的烷硫基、例如甲硫基、乙硫基、氨基甲酰基甲硫基、叔丁硫基等。

[0103] 上述氨基甲酰基氨基可以具有脂肪族基团、芳基、杂环基等。作为上述氨基甲酰基氨基,可以举出氨基甲酰基氨基、总碳原子数为2~9的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~10的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为7~13的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~12的杂环氨基甲酰基氨基,优选氨基甲酰基氨基、总碳原子数为2~7的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~6的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为7~11的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~10的杂环氨基甲酰基氨基、例如氨基甲酰基氨基、甲基氨基甲酰基氨基、N,N-二甲基氨基甲酰基氨基、苯基氨基甲酰基氨基、4-吡啶氨基甲酰基氨基等。

[0104] 本发明中,由端点表示的范围中包括该范围中包含的全部数值(例如,1~10中包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0105] 本发明中,“至少1”的记载中包括1以上的全部数值(例如至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0106] 接着,对本发明的全氟弹性体的制造方法进行具体说明。

[0107] 本发明涉及一种全氟弹性体的制造方法,其中,在包含基于通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行全氟单体的聚合,由此得到全氟弹性体。

[0108]  $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$  (1)

[0109] (式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者具有醚键的碳原子数为2~100的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(M为H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R<sup>7</sup>为-H或有机基团。)。其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。)

[0110] 本发明的制造方法通过使用上述聚合物(1),能够稳定且高效地制造全氟弹性体。另外,根据本发明的制造方法,能够以充分的聚合速度制造全氟弹性体,能够得到颗粒数足够的全氟弹性体颗粒。

[0111] 聚合物(1)可以仅包含基于通式(1)所示的1种单体的聚合单元(1),也可以包含基于通式(1)所示的2种以上的单体的聚合单元(1)。

[0112] 通式(1)中,X为-H或-F。X可以两者为-F,也可以至少一者为-H。例如,可以一者为-F、另一者为-H,也可以两者为-H。

[0113] 通式(1)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0114] 上述烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选

为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0115] 上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0116] 作为上述Y,优选-H、-F或-CF<sub>3</sub>,更优选-F。

[0117] 通式(1)中,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。

[0118] 上述烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0119] 上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0120] 作为上述Z,优选-H、-F或-CF<sub>3</sub>,更优选-F。

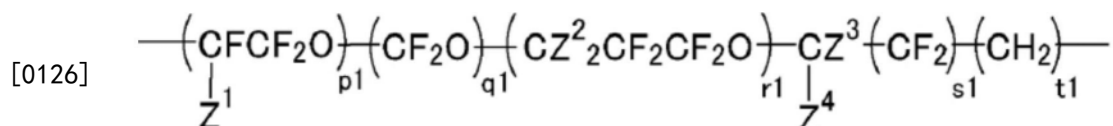
[0121] 通式(1)中,上述X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

[0122] 通式(1)中,上述Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。需要说明的是,上述碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0123] 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,上述含氟亚烷基的碳原子数优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。作为上述含氟亚烷基,可以举出-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0124] 上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外,上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下。上述具有醚键的含氟亚烷基例如也优选为下式:

[0125] 【化1】



[0127] (式中,Z<sup>1</sup>为F或CF<sub>3</sub>;Z<sup>2</sup>和Z<sup>3</sup>分别为H或F;Z<sup>4</sup>为H、F或CF<sub>3</sub>;p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>为1~10的整数;s<sub>1</sub>为0或1;t<sub>1</sub>为0~5的整数)所示的2价基团。

[0128] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O-CF(CF<sub>3</sub>)-、-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)- (式中,n为1~10的整数)、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- (式中,n为1~10的整数)、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等。

[0129] 上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0130] 通式(1)中,A为-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(M为H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R<sup>7</sup>为-H或有机基团)。

[0131] 作为R<sup>7</sup>,优选-H或C<sub>1-10</sub>的有机基团,更优选-H或C<sub>1-4</sub>的有机基团,进一步优选-H或C<sub>1-4</sub>的烷基。

[0132] 作为上述金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选-Na、-K或-Li。

[0133] 作为上述M,优选H、金属原子或NR<sup>7</sup><sub>4</sub>,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或

$\text{NR}_4^7$ , 进一步优选H、Na、K、Li或 $\text{NH}_4$ , 进而更优选Na、K或 $\text{NH}_4$ , 特别优选Na或 $\text{NH}_4$ , 最优选 $\text{NH}_4$ 。

[0134] 作为上述A, 优选-COOM或-SO<sub>3</sub>M, 更优选-COOM。

[0135] 作为通式(1)所示的单体, 例如可示例出式(1a):

[0136]  $\text{CX}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{n5}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{A}$  (1a)

[0137] (式中, 各X相同, 表示-H或-F。n5表示0或1~10的整数, A与上述定义相同) 所示的氟代烯丙基醚化合物。

[0138] 式(1a)中, 从能够得到一次粒径小的含氟弹性体颗粒的方面出发, 上述n5优选为0或1~5的整数, 更优选为0、1或2, 进一步优选为0或1。从聚合反应更顺利地进行的方面出发, 上述A优选为-COOM; 从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发, 上述M优选为H或 $\text{NH}_4$ 。

[0139] 上述聚合物(1)可以为通式(1a)所示的氟代烯丙基醚化合物的均聚物, 也可以为与其他单体的共聚物。

[0140] 上述聚合单元(1)优选为基于通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。

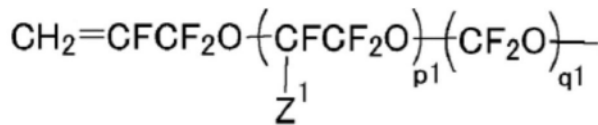
[0141]  $\text{CH}_2=\text{CF}(-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$  (1A)

[0142] (式中, Rf和A与上述相同。)

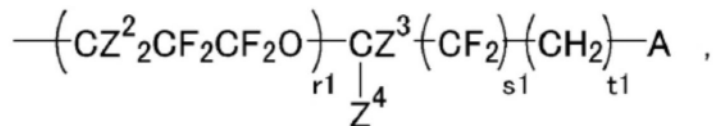
[0143] 聚合物(1)可以为通式(1A)所示的单体的均聚物, 也可以为与其他单体的共聚物。

[0144] 作为式(1A)所示的单体, 具体而言, 可以举出下式

[0145] 【化2】

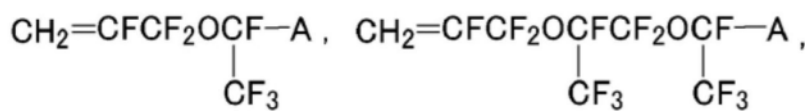


[0146]

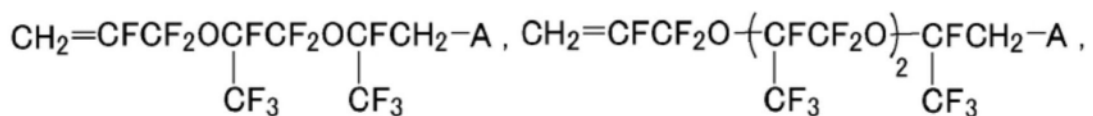
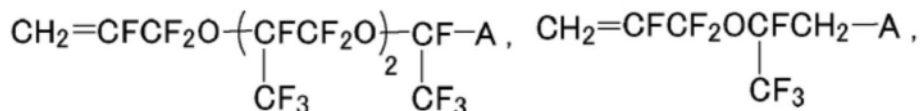


[0147] (式中,  $\text{Z}^1$ 为F或 $\text{CF}_3$ ;  $\text{Z}^2$ 和 $\text{Z}^3$ 分别为H或F;  $\text{Z}^4$ 为H、F或 $\text{CF}_3$ ;  $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}$ 为0~10的整数;  $\text{s1}$ 为0或1;  $\text{t1}$ 为0~5的整数, 其中, 在 $\text{Z}^3$ 和 $\text{Z}^4$ 均为H的情况下,  $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}+\text{s1}$ 不为0; A与上述定义相同) 所示的单体。更具体而言, 优选可以举出

[0148] 【化3】



[0149]



[0150]  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2-\text{A}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{A}$ ,

[0151]  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{A}$ ,



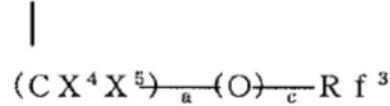
[0174] 其中,从共聚性良好的方面出发,优选选自由四氟乙烯(CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)、三氟氯乙烯(CF<sub>2</sub>=CFC1)和偏二氯乙烯(CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)组成的组中的至少一种,更优选四氟乙烯。

[0175] 另外,作为上述其他单体,可以举出下述式(n1-2):

[0176] 【化6】



[0177]



[0178] (式中,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>相同或不同,为H或F;X<sup>3</sup>为H、F、Cl、CH<sub>3</sub>或CF<sub>3</sub>;X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>相同或不同,为H或F;a和c相同或不同,为0或1。Rf<sup>3</sup>是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的单体。

[0179] 具体而言,优选可以举出CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>-O-Rf<sup>3</sup>、CF<sub>2</sub>=CF-O-Rf<sup>3</sup>、CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>-O-Rf<sup>3</sup>、CF<sub>2</sub>=CF-Rf<sup>3</sup>、CH<sub>2</sub>=CH-Rf<sup>3</sup>、CH<sub>2</sub>=CH-O-Rf<sup>3</sup>(式中,Rf<sup>3</sup>与上述式(n1-2)相同)等。

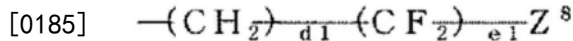
[0180] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-1):

[0181] 【化7】



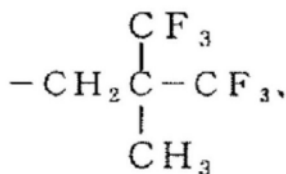
[0183] (式中,X<sup>9</sup>为H、F或CH<sub>3</sub>;Rf<sup>4</sup>是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟丙烯酸酯单体。上述Rf<sup>4</sup>基可以举出

[0184] 【化8】

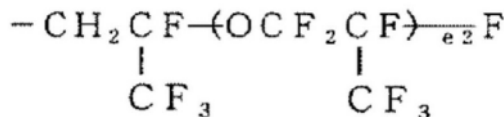


[0186] (式中,Z<sup>8</sup>为H、F或Cl;d1为1~4的整数;e1为1~10的整数)、

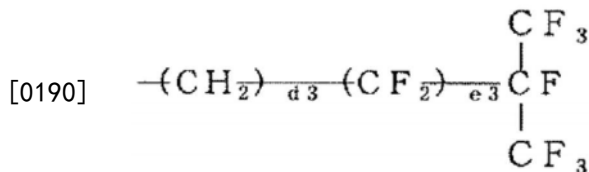
[0187] -CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、



[0188]

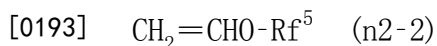


[0189] (式中,e2为1~5的整数)、



[0191] (式中,d3为1~4的整数;e3为1~10的整数)等。

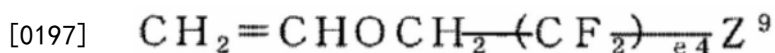
[0192] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-2):



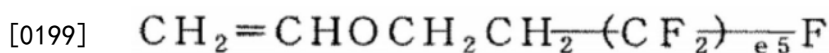
[0194] (式中,  $\text{Rf}^5$  是碳原子数为 1 ~ 40 的含氟烷基或碳原子数为 2 ~ 100 的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟乙烯基醚。

[0195] 作为式 (n2-2) 的单体, 具体而言, 优选可以举出

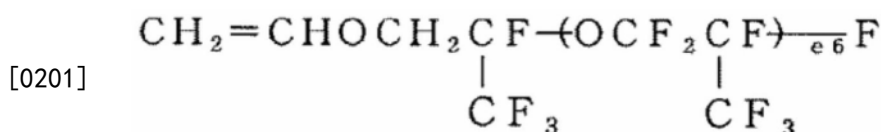
[0196] **【化9】**



[0198] (式中,  $\text{Z}^9$  为 H 或 F;  $e4$  为 1 ~ 10 的整数)、



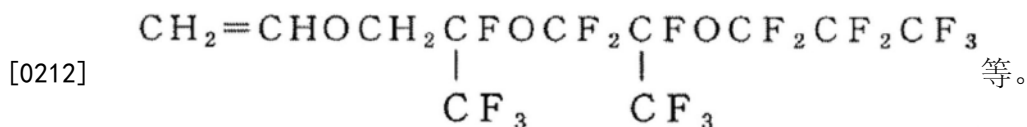
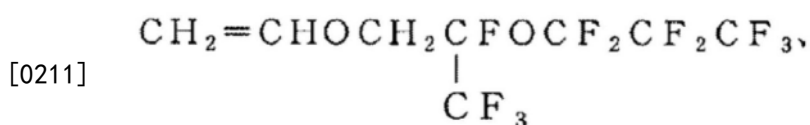
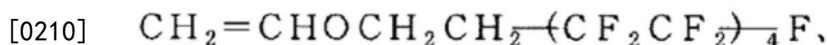
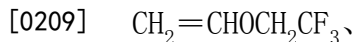
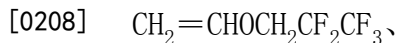
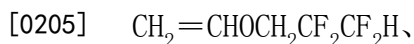
[0200] (式中,  $e5$  为 1 ~ 10 的整数)、



[0202] (式中,  $e6$  为 1 ~ 10 的整数) 等。

[0203] 更具体而言, 可以举出

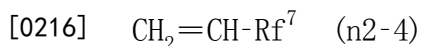
[0204] **【化10】**



[0213] 除此以外, 也可以举出式 (n2-3) :



[0215] (式中,  $\text{Rf}^6$  是碳原子数为 1 ~ 40 的含氟烷基或碳原子数为 2 ~ 100 的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟烯丙基醚、式 (n2-4) :



[0217] (式中,  $\text{Rf}^7$  是碳原子数为 1 ~ 40 的含氟烷基或碳原子数为 2 ~ 100 的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟乙烯基单体等。

[0218] 作为上述式 (n2-3)、(n2-4) 所示的单体, 具体而言, 可以举出

[0219] **【化11】**



物(1)的重均分子量,优选为 $150.0 \times 10^4$ 以下、更优选为 $100.0 \times 10^4$ 以下、进一步优选为 $60.0 \times 10^4$ 以下、特别优选为 $40.0 \times 10^4$ 以下。

[0236] 聚合物(1)优选具有53以下的离子交换率(IXR)。上述IXR定义为相对于离子性基团的聚合物主链中的碳原子数。通过水解成为离子性的前体基团(例如 $-SO_2F$ )不被视为用于确定IXR的离子性基团。聚合物(1)的IXR优选为0.5以上、更优选为1以上、进一步优选为3以上、进而更优选为4以上、尤其优选为5以上、特别优选为8以上。另外,聚合物(1)的IXR更优选为43以下、进一步优选为33以下、特别优选为23以下。

[0237] 作为聚合物(1)的离子交换容量,按照优选的顺序为0.80meg/g以上、1.50meg/g以上、1.75meg/g以上、2.00meg/g以上、2.50meg/g以上、2.60meg/g以上、3.00meg/g以上、3.50meg/g以上。离子交换容量为聚合物(1)的离子性基团(阴离子性基团)的含量,通过计算由聚合物(1)的组成求出。

[0238] 在聚合物(1)中,离子性基团(阴离子性基团)典型地沿着聚合物主链分布。上述聚合物(1)优选包含聚合物主链以及与该主链键合的重复侧链,该侧链优选具有离子性基团。

[0239] 聚合物(1)优选包含具有小于10、更优选小于7的pKa的离子性基团。聚合物(1)的离子性基团优选选自自由磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐组成的组中。

[0240] 术语“磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐”是指各自的盐或能够形成盐的各自的酸。在使用盐的情况下,优选该盐为碱金属盐或铵盐。优选的离子性基团为磺酸盐基。

[0241] 聚合物(1)优选具有水溶性。水溶性是指容易溶解或分散到水性介质中的性质。具有水溶性的聚合物(1)例如无法通过动态光散射法(DLS)测定粒径。另一方面,具有非水溶性的聚合物(1)例如能够通过动态光散射法(DLS)测定粒径。

[0242] 除了使用上述单体以外,聚合物(1)可以通过现有公知的方法进行制造。

[0243] 作为聚合物(1)的添加量,相对于水性介质100质量%,优选为0.01质量%~20质量%。通过使上述聚合中的聚合物(1)的添加量(存在量)为上述范围内,全氟单体的聚合反应顺利地进行,能够高效地制造全氟弹性体。若聚合物(1)的添加量过少,则无法得到充分的聚合速度,或者无法得到充分的收率。

[0244] 作为聚合物(1)的添加量,由于全氟单体的聚合反应更顺利地进行,因而相对于水性介质100质量%更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上、进而更优选为1.0质量%以上、特别优选为1.5质量%以上、最优选为2.0质量%以上。

[0245] 另外,作为聚合物(1)的添加量,若添加量过多,则得不到与添加量相称的效果,经济上不利,因而相对于水性介质100质量%更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下、特别优选为5质量%以下。

[0246] 上述聚合中的聚合物(1)的添加时机没有特别限定,可以在聚合开始前添加,也可以在聚合开始后添加。另外,上述聚合中,聚合物(1)可以在任意的时刻一次性地添加,也可以连续地添加。连续地添加聚合物(1)是指,例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加聚合物(1)。在连续地添加聚合物(1)的情况下,优选按照所添加的聚合物(1)的总量为上述范围的添加量的方式进行添加。在添加聚合物(1)的情况下,可以制备包含聚合物(1)和水的水溶液,并添加该水溶液。

[0247] 除了使用上述单体以外,聚合物(1)可以通过现有公知的方法进行制造。

[0248] 另外,作为聚合物(1),也可以使用通式(1)所示的单体(以下有时称为单体(1))的

二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下的聚合物(1)。

[0249] 即,本发明的制造方法也优选具备下述工序:

[0250] 在水性介质中将通式(1)所示的单体(1)聚合,由此得到含有单体(1)的聚合物的粗组合物的工序;

[0251] 将上述粗组合物中包含的单体(1)的二聚物和三聚物从上述粗组合物中除去,由此得到单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下的聚合物(1)的工序;

[0252] 在聚合物(1)的存在下在水性介质中进行全氟单体的聚合,由此得到全氟弹性体的工序。

[0253] 上述制造方法中使用的聚合物(1)实质上不含有单体(1)的二聚物和三聚物。单体(1)的二聚物和三聚物通常在将单体(1)聚合而得到聚合物(1)时产生。作为聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量,相对于聚合物(1)为1.0质量%以下、优选为0.1质量%以下、更优选为0.01质量%以下、进一步优选为0.001质量%以下、特别优选为0.0001质量%以下。

[0254] 关于聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量,进行聚合物(1)的凝胶渗透色谱(GPC)分析,计算出二聚物和三聚物的峰面积的合计相对于通过GPC分析得到的色谱图的各峰的总面积的比例(面积百分数),由此可以特定。

[0255] 另外,在聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)小于0.5质量%的情况下,可以通过利用液相色谱-质谱法(LC/MS/MS)的测定来特定。

[0256] 具体而言,制作单体(1)的5个水准以上的含量的水溶液,对各含量进行LC/MS/MS分析,对含量与相对于该含量的区域面积(峰的积分值)的关系作图,制作单体(1)的校正曲线。进而,由单体(1)的校正曲线制作单体(1)的二聚物和三聚物的校正曲线。

[0257] 在聚合物(1)中加入甲醇而制备混合物,通过离心分离从混合物中回收提取液(上清液),对所得到的提取液进行LC/MS/MS分析。

[0258] 然后,利用校正曲线,可以将单体(1)的二聚物和三聚物的色谱图的区域面积(峰的积分值)换算成二聚物和三聚物的含量。

[0259] 通过在水性介质中的全氟单体的聚合时使用实质上不含有二聚物和三聚物的聚合物(1),能够制造实质上不含有单体(1)的二聚物和三聚物的全氟弹性体。

[0260] 聚合物(1)是包含基于单体(1)的聚合单元(1)的聚合物。本发明中使用的聚合物(1)是从包含2个以上聚合单元(1)的聚合物(1)中实质上除去了二聚物(包含2个聚合单元(1)的聚合物)和三聚物(包含3个聚合单元(1)的聚合物)后的聚合物。

[0261] 单体(1)的分子量优选为400以下。即,聚合物(1)优选实质上不含有分子量为1200以下的二聚物和三聚物。

[0262] 聚合物(1)的二聚物和三聚物可以是由1种单体(1)作为通式(1)所示的单体(1)所形成的聚合物,也可以是由结构不同的2种以上的单体(1)形成的共聚物。

[0263] 单体(1)的聚合可以通过公知的方法进行。通过利用这种方法制造粗组合物,能够得到聚合物(1)分散或溶解于水性介质中的粗组合物。

[0264] 单体(1)的聚合优选在实质上不存在含氟表面活性剂(其中通式(1)所示的单体(1)除外)的条件下在水性介质中进行。

[0265] 本发明中,“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指,相对于水性介质的含

氟表面活性剂的量为10质量ppm以下。作为相对于水性介质的含氟表面活性剂的量,优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下。

[0266] 关于含氟表面活性剂,在下述对全氟单体的聚合进行的说明中描述。

[0267] 在如此得到的粗组合中,作为单体(1)的聚合物,通常相对于单体(1)的聚合物的质量包含合计超过1.0质量%的二聚物和三聚物。作为单体(1)的聚合物中的二聚物和三聚物的含量,例如,相对于单体(1)的聚合物,可以为2.0质量%以上、可以为3.0质量%以上、可以为30.0质量%以下、也可以为20.0质量%以下。关于粗组合中的二聚物和三聚物的含量,进行粗组合物的凝胶渗透色谱(GPC)分析,计算出二聚物和三聚物的峰面积的合计相对于通过GPC分析得到的色谱图的各峰的总面积的比例(面积百分数),由此可以特定。

[0268] 接着,将通过单体(1)的聚合得到的粗组合中包含的单体(1)的二聚物和三聚物从粗组合中除去。除去二聚物和三聚物的手段没有特别限定,优选选自由超滤、微滤和透析膜处理组成的组中的至少一种手段,更优选选自由微滤和透析膜处理组成的组中的至少一种手段,进一步优选超滤。

[0269] 通过单体(1)的聚合生成单体(1)的二聚物和三聚物,结果在聚合物(1)中包含单体(1)的二聚物和三聚物,这是以往未知的。生成单体(1)的二聚物和三聚物的机理未必明确,但推测是:特别是在存在于聚合体系中的单体中,通过单体(1)占大部分的聚合体系中的聚合反应,以无法忽视的频率发生了单体(1)的二聚和三聚。本发明中首次明确了聚合物(1)中的单体(1)的二聚物和三聚物的存在,首次发现通过选自由超滤、微滤和透析膜处理组成的组中的至少一种手段能够从聚合物(1)(粗组合)中高效地除去聚合物(1)中的单体(1)的二聚物和三聚物。

[0270] 在除去二聚物和三聚物时,通常,未反应的单体(1)也同时从粗组合中被除去。即便在未反应的单体(1)通过聚合被引入全氟弹性体中的情况下,也不一定对全氟弹性体的功能产生不良影响,因此未反应的单体(1)不必一定除去。但是,通过预先将未反应的单体(1)与二聚物和三聚物同时除去,可以不考虑未反应的单体(1)的存在而计算供聚合的单体的量,具有能够容易地制造具有所期望的单体组成的全氟弹性体的优点。需要说明的是,即使在单体(1)残留于聚合物(1)中的情况下、或者将单体(1)作为共聚单体而新添加的情况下,在存在于聚合体系中的单体中,通过含氟单体(其中单体(1)除外)占聚合体系的大部分聚合体系中的聚合反应也基本上不使单体(1)的二聚和三聚进行,单体(1)的二聚物和三聚物几乎不残留于所得到的全氟弹性体中。

[0271] 通过单体(1)的聚合得到的粗组合可以是聚合中得到的聚合后的组合,也可以是将聚合中得到的聚合后的组合稀释或浓缩而成的物质,还可以是进行了分散稳定化处理等的物质。为了顺利地进行超滤、微滤或透析膜处理,也优选通过这些处理调整粗组合物的粘度。

[0272] 作为粗组合中的单体(1)的聚合物的含量,没有特别限定,例如可以为0.1质量%~20质量%。作为粗组合中的单体(1)的聚合物的含量,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,优选为18.0质量%以下、更优选为15.0质量%以下、进一步优选为12.0质量%以下、特别优选为10.0质量%以下,优选为0.5质量%以上、更优选为1.0质量%以上、进一步优选为1.2质量%以上、特别优选为1.5质量%以上。粗组合中的单体(1)的聚合物

的含量例如可以通过在通过单体(1)的聚合得到的粗组合中添加水的方法、对通过单体(1)的聚合得到的粗组合进行浓缩的方法等进行调整。

[0273] 作为粗组合物的pH,优选为0~11、更优选为0.5~8.0、进一步优选为1.0~7.0。粗组合物的pH可以通过在通过单体(1)的聚合得到的粗组合中添加pH调节剂来调整。作为pH调节剂,可以为酸或碱,可以举出例如磷酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等。

[0274] 由于超滤、微滤或透析膜处理顺利地,因而粗组合物的粘度优选为25mPa·s以下。粗组合物的粘度例如可以通过调整单体(1)的聚合物的数均分子量的方法、调整粗组合物中的单体(1)的聚合物的浓度的方法、调整粗组合物的温度的方法来调整。

[0275] 上述超滤或微滤可以为错流方式,也可以为死端方式,没有限定,从降低膜的堵塞的方面出发,优选错流方式。

[0276] 上述超滤可以使用超滤膜进行。超滤例如可以使用具有超滤膜的超滤装置来进行,可以采用离心式超滤法、间歇式超滤法、循环式超滤法等。

[0277] 上述超滤膜的截留分子量通常为 $0.1 \times 10^4 \text{Da} \sim 30 \times 10^4 \text{Da}$ 左右。上述超滤膜由于能够抑制膜的堵塞,有效地减少二聚物和三聚物,因此截留分子量优选为 $1.5 \times 10^4 \text{Da}$ 以上。上述截留分子量更优选为 $2.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上、特别优选为 $3.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上、最优选为 $5.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上。上述截留分子量也可以为 $8.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上。另外,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述截留分子量优选为 $20 \times 10^4 \text{Da}$ 以下、更优选为 $10 \times 10^4 \text{Da}$ 以下。

[0278] 关于上述超滤膜的截留分子量,例如,可以使重均分子量已知的聚苯乙烯通过膜,将能够阻止90%的分子量作为截留分子量。聚苯乙烯的定量可以使用凝胶渗透色谱进行。

[0279] 作为上述超滤膜的形状,可以举出现有公知的形状,没有限定,可以举出例如中空纤维型、平膜型、螺旋型、管型等。从抑止堵塞的方面出发,优选中空纤维型。

[0280] 中空纤维型超滤膜的内径没有限定,例如可以为0.1mm~2mm。优选为0.8mm~1.4mm。

[0281] 中空纤维型超滤膜的长度没有限定,例如可以为0.05m~3m。优选为0.05m~2m。

[0282] 作为超滤膜的材质,没有特别限定,可以举出纤维素、纤维素酯、聚砜、磺化聚砜、聚醚砜、磺化聚醚砜、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等有机材料、不锈钢等金属、或者陶瓷等无机材料。

[0283] 超滤膜的材质优选为有机材料,更优选为氯化聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚砜或聚醚砜,进一步优选聚丙烯腈或聚偏二氟乙烯。

[0284] 作为上述超滤膜,具体而言,可以举出DESAL公司的G-5型、G-10型、G-20型、G-50型、PW型、HWS UF型;KOCH公司的HFM-180、HFM-183、HFM-251、HFM-300、HFM-116、HFM-183、HFM-300、HFK-131、HFK-328、MPT-U20、MPS-U20P、MPS-U20S;Synder公司的SPE1、SPE3、SPE5、SPE10、SPE30、SPV5、SPV50、SOW30;旭化成公司制造的Microza(注册商标)UF系列;日东电工公司制造的NTR7410等。

[0285] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述超滤优选在0.01MPa以上的压力下进行。更优选为0.03MPa以上、进一步优选为0.05MPa以上。另外,从耐压的方面出发,上述压力优选为0.5MPa以下、更优选为0.25MPa以下、进一步优选为0.2MPa以下。

[0286] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述超滤优选以10mL/分钟以上的流速进行,更优选以50mL/分钟以上的流速进行,另外,优选以5000mL/分钟以下的流速进行,

更优选以1000mL/分钟以下的流速进行。

[0287] 上述微滤可以使用微滤膜进行。微滤膜通常具有 $0.05\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 的平均细孔径。

[0288] 由于能够有效地除去二聚物和三聚物,上述微滤膜的平均细孔径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。更优选为 $0.075\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。另外,平均细孔径优选为 $1.00\mu\text{m}$ 以下。平均细孔径更优选为 $0.50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.25\mu\text{m}$ 以下。

[0289] 上述微滤膜的平均细孔径可以依照ASTM F316 03(泡点法)进行测定。

[0290] 作为上述微滤膜的形状,可以举出现有公知的形状,没有限定,可以举出例如中空纤维型、平膜型、螺旋型、管型等。从抑止堵塞的方面出发,优选中空纤维型。

[0291] 中空纤维型超滤膜的内径没有限定,例如可以为 $0.1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 。优选为 $0.8\text{mm} \sim 1.4\text{mm}$ 。

[0292] 中空纤维型超滤膜的长度没有限定,例如可以为 $0.05\text{m} \sim 3\text{m}$ 。优选为 $0.05\text{m} \sim 2\text{m}$ 。

[0293] 作为上述微滤膜的材质,可以举出例如纤维素系、芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚四氟乙烯、陶瓷、金属等。其中,优选芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯或聚四氟乙烯,特别优选聚丙烯腈或聚偏二氟乙烯。

[0294] 作为微滤膜,具体而言,可以举出日本碍子公司制造的Cefilt;旭化成公司制造的Microza U系列、Microza P系列;住友电工公司制造的Poreflon SPMW、Poreflon OPMW、Poreflon PM;东丽公司制造的Trefil;MICRODYN-NADIR公司制造的NADIR MP005、NADIR MV020;Norit公司制造的X-flow等。

[0295] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述微滤优选以 $0.01\text{MPa}$ 以上的压力进行。更优选为 $0.03\text{MPa}$ 以上、进一步优选为 $0.05\text{MPa}$ 以上。另外,从耐压的方面出发,上述压力优选为 $0.5\text{MPa}$ 以下、更优选为 $0.25\text{MPa}$ 以下、进一步优选为 $0.2\text{MPa}$ 以下。

[0296] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述微滤优选以 $10\text{mL/分钟}$ 以上的流速进行,更优选以 $50\text{mL/分钟}$ 以上的流速进行,另外,优选以 $5000\text{mL/分钟}$ 以下的流速进行,更优选以 $1000\text{mL/分钟}$ 以下的流速进行。

[0297] 上述透析膜处理使用透析膜进行。透析膜通常具有 $0.05 \times 10^4\text{Da} \sim 100 \times 10^4\text{Da}$ 的截留分子量。

[0298] 上述透析膜由于能够抑制膜的堵塞,有效地除去二聚物和三聚物,因此截留分子量优选为 $0.3 \times 10^4\text{Da}$ 以上。上述截留分子量更优选为 $0.5 \times 10^4\text{Da}$ 以上、进一步优选为 $1.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上、进而更优选为 $1.5 \times 10^4\text{Da}$ 以上、尤其优选为 $2.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上、特别优选为 $3.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上、最优选为 $5.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上。上述截留分子量也可以为 $8.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上。

[0299] 另外,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述截留分子量优选为 $20 \times 10^4\text{Da}$ 以下、更优选为 $10 \times 10^4\text{Da}$ 以下。

[0300] 上述透析膜的截留分子量例如可以使用与超滤膜相同的方法测定。

[0301] 作为上述透析膜的材质,没有特别限定,可以举出纤维素、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯乙二醇共聚物、聚砜、聚酰胺、聚酯系聚合物合金等。

[0302] 作为透析膜,具体而言,可示例出Spectrum Laboratories公司制造的Spectra/Por(注册商标)Float-A-Lyzer、Tube-A-Lyzer、Dialysis tubing、6Dialysis tubing、7Dialysis tubing等。

[0303] 上述超滤、微滤或透析膜处理优选以10℃以上的温度进行。更优选为15℃以上、进一步优选为20℃以上、特别优选为30℃以上。通过使温度为上述范围,能够更有效地降低二聚物和三聚物。上述温度优选为90℃以下、更优选为80℃以下、进一步优选为70℃以下、特别优选为60℃以下。

[0304] 关于超滤、微滤或透析膜处理,可以一边向粗组合中添加水或调整粗组合物的pH一边进行。水可以间歇地添加到粗组合中,也可以连续地添加到粗组合中。

[0305] 超滤、微滤或透析膜处理的终点适当确定即可,没有限定。另外,在上述超滤、微滤或透析膜处理中,为了提高过滤膜的耐久性,可以以1小时~24小时的过滤时间为基准,用水进行一次左右的反洗。

[0306] 通过从含有单体(1)的聚合物的粗组合中除去单体(1)的二聚物和三聚物,通常,得到包含实质上不含有二聚物和三聚物的聚合物(1)的水溶液。上述制造方法中使用的聚合物(1)可以是所得到的水溶液中包含的聚合物(1),也可以是从水溶液中分离得到的聚合物(1)。从水溶液中分离聚合物(1)的方法没有特别限定。例如,可以通过水溶液中的聚合物(1)的沉析、清洗、干燥等方法来分离聚合物(1)。

[0307] 作为聚合物(1),能够使用含有聚合物(1)的水溶液。相对于水溶液中的聚合物(1)的单体(1)的二聚物和三聚物的优选含量与聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相同。

[0308] 本发明的制造方法若使用至少一种聚合物(1),则能够高效地制造全氟弹性体。另外,本发明的制造方法中,可以同时使用2种以上的聚合物(1),只要是具有挥发性的物质或可以残存在含有全氟弹性体的交联物等中的物质,也可以同时使用其他具有表面活性能力的化合物。

[0309] 本发明的制造方法中,可以在非离子型表面活性剂的存在下进行上述聚合。作为上述非离子型表面活性剂,优选为选自下述物质组成的组中的至少一种,所述物质为:

[0310] 通式(240):  $\text{Rf}^{241} - (\text{X}^{241})_n - \text{Y}^{241}$

[0311] (式中, $\text{Rf}^{241}$ 为具有1~12个碳原子的部分氟代烷基或完全氟代烷基, $n$ 为0或1, $\text{X}^{241}$ 为-O-、-COO-或-OCO-, $\text{Y}^{241}$ 为 $-(\text{CH}_2)_p\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 或 $(\text{OR}^{241})_q(\text{OR}^{242})_r\text{OH}$ , $p$ 为1~12的整数, $q$ 为1~12的整数, $r$ 为0~12的整数, $\text{R}^{241}$ 和 $\text{R}^{242}$ 为具有2~4个碳原子的亚烷基。其中 $\text{R}^{241}$ 和 $\text{R}^{242}$ 相互不同)所示的化合物,

[0312] 通式(250):  $\text{H}(\text{OR}^{251})_u(\text{OR}^{252})_v\text{OH}$

[0313] (式中, $\text{R}^{251}$ 和 $\text{R}^{252}$ 为具有1~4个碳原子的亚烷基, $u$ 和 $v$ 为1~5的整数。其中 $\text{R}^{251}$ 和 $\text{R}^{252}$ 相互不同)所示的嵌段聚合物,

[0314] 在分子内具有由碳原子数为8~20个的烃基构成的疏水基团和由聚环氧烷构成的亲水基团的非离子性聚合物,以及

[0315] 通式(260):  $\text{R}^{261}_m - \text{Si} - (\text{OR}^{262})_{4-m}$

[0316] (式中, $\text{R}^{261}$ 为具有1~12个碳原子的烷基, $\text{R}^{262}$ 为具有1~4个碳原子的烷基, $m$ 为1~3的整数)所示的硅化合物。

[0317] 作为通式(250)所示的嵌段聚合物,若举出具体例,则可示例出由选自聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯的组中的至少2种链段构成的嵌段聚合物。其中,可示例出聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧乙烯-聚氧丁烯嵌段聚合物,不仅可优选示例出A-B型的嵌段聚合物,还优选示例出A-B-A型的嵌段聚合物。进一步优选可通过使用聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段

聚合物、聚氧丙烯-聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物而以高浓度制备出稳定的全氟弹性体的分散液。此外,聚氧乙烯链段的含量为10%~50%时,被认为由再凝聚所致的凝聚物的产生少,因而优选;进而在该含量为20%~40%时,能够制备出低粘度的全氟弹性体的分散液,因而优选。对分子量没有特别限制,只要为1000g/mol~7000g/mol即可;进而特别是在分子量为2500g/mol~6500g/mol时,能够制备出粘度低、分散性优异的分散液。

[0318] 本发明的制造方法中,可以与聚合物(1)一起使用具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物。作为上述能够在自由基聚合中反应的官能团,可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有不饱和键的基团。

[0319] 作为上述亲水基团,可以举出例如-NH<sub>2</sub>、-PO<sub>3</sub>M、-OPO<sub>3</sub>M、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M、-COOM(各式中,M表示H、NH<sub>4</sub>或碱金属)。作为上述亲水基团,其中,优选-SO<sub>3</sub>M或-COOM。作为上述碱金属,可以举出Na、K等。

[0320] 作为上述具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物,可以举出例如

[0321] 通式(270a):  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_{n271a}-\text{Y}^{271}$

[0322] (式中,n271a表示1~10的整数,Y<sup>271</sup>表示-SO<sub>3</sub>M<sup>271</sup>或-COOM<sup>271</sup>,M<sup>271</sup>表示H、NH<sub>4</sub>或碱金属)所示的化合物、

[0323] 通式(270b):  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F})_{n271b}-\text{Y}^{271}$

[0324] (式中,n271b表示1~5的整数,Y<sup>271</sup>与上述定义相同)所示的化合物、

[0325] 通式(270c):  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CFX}^{271})_{n271c}-\text{Y}^{271}$

[0326] (式中,X<sup>271</sup>表示F或CF<sub>3</sub>,n271c表示1~10的整数,Y<sup>271</sup>与上述定义相同)所示的化合物、

[0327] 通式(270d):  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFX}^{271}\text{O})_{n271d}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Y}^{271}$

[0328] (式中,n271d表示1~10的整数,Y<sup>271</sup>和X<sup>271</sup>与上述定义相同)所示的化合物、

[0329] 通式:(270e):  $\text{CX}^{272}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{n271e}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{Y}^{271}$

[0330] (式中,各X<sup>272</sup>相同,表示F或H,n271e表示0或1~10的整数,Y<sup>271</sup>与上述定义相同)所示的化合物等。

[0331] 本发明的制造方法优选在实质上不存在含氟表面活性剂(但不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物)的条件下将全氟单体聚合。

[0332] 以往,在全氟单体的聚合中使用了含氟表面活性剂,但本发明的制造方法通过使用聚合物(1),即便不使用含氟表面活性剂也能将全氟单体聚合,得到全氟弹性体。

[0333] 本发明中,“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指,含氟表面活性剂(但不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物)的含有比例相对于水性介质为10质量ppm以下,作为含氟表面活性剂的含有比例,优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、特别优选为1质量ppb以下。

[0334] 作为上述含氟表面活性剂,可以举出阴离子性含氟表面活性剂等。

[0335] 上述阴离子性含氟表面活性剂例如可以是除阴离子性基团外的部分的总碳原子数为20以下的包含氟原子的表面活性剂。

[0336] 另外,作为上述含氟表面活性剂,也可以是阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂。

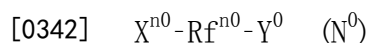
[0337] 需要说明的是,上述“阴离子性部分”是指上述含氟表面活性剂的除阳离子外的部分。例如,在后述式(1)所示的 $F(CF_2)_{n1}COOM$ 的情况下,为“ $F(CF_2)_{n1}COO$ ”的部分。

[0338] 另外,作为上述含氟表面活性剂,可以举出LogPOW为3.5以下的含氟表面活性剂。上述LogPOW是1-辛醇与水的分配系数,由 $\text{LogP}$ [式中, $P$ 表示含有含氟表面活性剂的辛醇/水(1:1)混合液发生相分离时的辛醇中的含氟表面活性剂浓度/水中的含氟表面活性剂浓度比]来表示。

[0339] 上述LogPOW如下算出:在柱:TOSOH ODS-120T柱( $\phi 4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$ 、东曹公司制造)、洗脱液:乙腈/0.6质量% $\text{HClO}_4$ 水=1/1(vol/vol%)、流速:1.0ml/分钟、样品量:300 $\mu\text{L}$ 、柱温:40 $^\circ\text{C}$ 、检测光:UV210nm的条件下,对具有已知的辛醇/水分配系数的标准物质(庚酸、辛酸、壬酸和癸酸)进行HPLC,制作出各洗脱时间和已知的辛醇/水分配系数的校正曲线,基于该校正曲线,由试样溶液中的HPLC的洗脱时间算出。

[0340] 作为上述含氟表面活性剂,具体而言,可以举出美国专利申请公开第2007/0015864号说明书、美国专利申请公开第2007/0015865号说明书、美国专利申请公开第2007/0015866号说明书、美国专利申请公开第2007/0276103号说明书、美国专利申请公开第2007/0117914号说明书、美国专利申请公开第2007/0142541号说明书、美国专利申请公开第2008/0015319号说明书、美国专利第3250808号说明书、美国专利第3271341号说明书、日本特开2003-119204号公报、国际公开第2005/042593号、国际公开第2008/060461号、国际公开第2007/046377号、国际公开第2007/119526号、国际公开第2007/046482号、国际公开第2007/046345号、美国专利申请公开第2014/0228531号、国际公开第2013/189824号、国际公开第2013/189826号中记载的含氟表面活性剂等。

[0341] 作为上述阴离子性含氟表面活性剂,可以举出下述通式( $N^0$ ):



[0343] (式中, $X^{n0}$ 为H、Cl或F。 $Rf^{n0}$ 是碳原子数为3~20的链状、支链状或环状的部分或全部H被F取代的亚烷基,该亚烷基可以包含1个以上的醚键,一部分H可以被Cl取代。 $Y^0$ 为阴离子性基团)所示的化合物。

[0344]  $Y^0$ 的阴离子性基团可以为 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 或 $-SO_3M$ ,也可以为 $-COOM$ 或 $-SO_3M$ 。

[0345]  $M$ 为H、金属原子、 $NR_4^7$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, $R^7$ 为-H或有机基团。

[0346] 作为上述金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,例如为Na、K或Li。

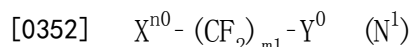
[0347] 作为 $R^7$ ,可以为-H或 $C_{1-10}$ 的有机基团,也可以为-H或 $C_{1-4}$ 的有机基团,还可以为-H或 $C_{1-4}$ 的烷基。

[0348]  $M$ 可以为H、金属原子或 $NR_4^7$ ,也可以为H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 $NR_4^7$ ,还可以为H、Na、K、Li或 $NH_4$ 。

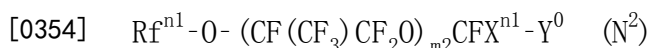
[0349] 上述 $Rf^{n0}$ 中,H的50%以上可以被氟取代。

[0350] 作为上述通式( $N^0$ )所示的化合物,可以举出:

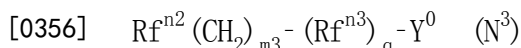
[0351] 下述通式( $N^1$ ):



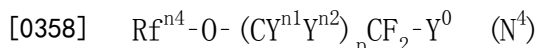
[0353] (式中, $X^{n0}$ 为H、Cl和F, $m1$ 为3~15的整数, $Y^0$ 为上述定义的物质)所示的化合物;下述通式( $N^2$ ):



[0355] (式中,  $\text{Rf}^{n1}$  是碳原子数为1~5的全氟烷基,  $m2$  为0~3的整数,  $\text{X}^{n1}$  为F或 $\text{CF}_3$ ,  $\text{Y}^0$  为上述定义的物质) 所示的化合物; 下述通式 ( $\text{N}^3$ ):

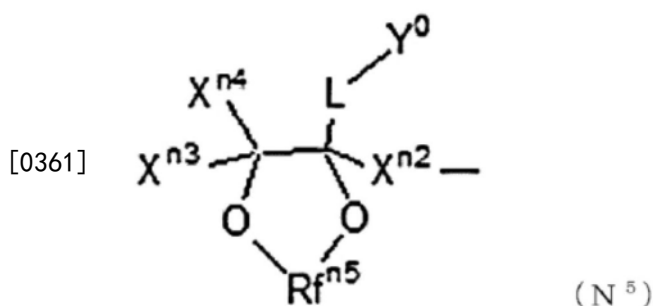


[0357] (式中,  $\text{Rf}^{n2}$  是碳原子数为1~13的可包含醚键的部分或完全氟化的烷基,  $m3$  为1~3的整数,  $\text{Rf}^{n3}$  是直链状或支链状的碳原子数为1~3的全氟亚烷基,  $q$  为0或1,  $\text{Y}^0$  为上述定义的物质) 所示的化合物; 下述通式 ( $\text{N}^4$ ):



[0359] (式中,  $\text{Rf}^{n4}$  是碳原子数为1~12的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,  $\text{Y}^{n1}$  和  $\text{Y}^{n2}$  相同或不同, 为H或F,  $p$  为0或1,  $\text{Y}^0$  为上述定义的物质) 所示的化合物; 和下述通式 ( $\text{N}^5$ ):

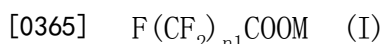
[0360] 【化12】



[0362] (式中,  $\text{X}^{n2}$ 、 $\text{X}^{n3}$  和  $\text{X}^{n4}$  可以相同或不同, 为H、F、或者碳原子数为1~6的可以包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基。  $\text{Rf}^{n5}$  是碳原子数为1~3的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的亚烷基,  $L$  为连接基团,  $\text{Y}^0$  为上述定义的物质。其中,  $\text{X}^{n2}$ 、 $\text{X}^{n3}$ 、 $\text{X}^{n4}$  和  $\text{Rf}^{n5}$  的合计碳原子数为18以下) 所示的化合物。

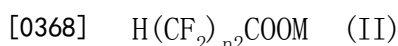
[0363] 作为上述通式 ( $\text{N}^0$ ) 所示的化合物, 更具体而言, 可以举出下述通式 (I) 所示的全氟羧酸 (I)、下述通式 (II) 所示的  $\omega$ -H全氟羧酸 (II)、下述通式 (III) 所示的全氟聚醚羧酸 (III)、下述通式 (IV) 所示的全氟烷基亚烷基羧酸 (IV)、下述通式 (V) 所示的全氟烷氧基氟代羧酸 (V)、下述通式 (VI) 所示的全氟烷基磺酸 (VI)、下述通式 (VII) 所示的  $\omega$ -H全氟磺酸 (VII)、下述通式 (VIII) 所示的全氟烷基亚烷基磺酸 (VIII)、下述通式 (IX) 所示的烷基亚烷基羧酸 (IX)、下述通式 (X) 所示的氟代羧酸 (X)、下述通式 (XI) 所示的烷氧基氟代磺酸 (XI)、下述通式 (XII) 所示的化合物 (XII)、下述通式 (XIII) 所示的化合物 (XIII) 等。

[0364] 上述全氟羧酸 (I) 由下述通式 (I)



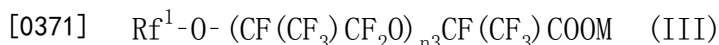
[0366] (式中,  $n1$  为3~14的整数,  $M$  为H、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,  $\text{R}^7$  为-H或有机基团) 所表示。

[0367] 上述  $\omega$ -H全氟羧酸 (II) 由下述通式 (II)



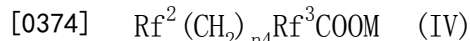
[0369] (式中,  $n2$  为4~15的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0370] 上述全氟聚醚羧酸 (III) 由下述通式 (III)



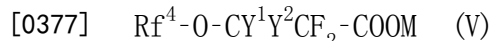
[0372] (式中,  $Rf^1$  是碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基,  $n_3$  为 0 ~ 3 的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0373] 上述全氟烷基亚烷基羧酸 (IV) 由下述通式 (IV)



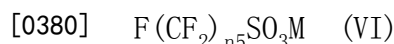
[0375] (式中,  $Rf^2$  是碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基,  $Rf^3$  是直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 3 的全氟亚烷基,  $n_4$  为 1 ~ 3 的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0376] 上述烷氧基氟代羧酸 (V) 由下述通式 (V)



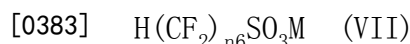
[0378] (式中,  $Rf^4$  是碳原子数为 1 ~ 12 的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,  $Y^1$  和  $Y^2$  相同或不同, 为 H 或 F,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0379] 上述全氟烷基磺酸 (VI) 由下述通式 (VI)



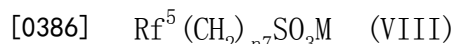
[0381] (式中,  $n_5$  为 3 ~ 14 的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0382] 上述  $\omega$ -H 全氟磺酸 (VII) 由下述通式 (VII)



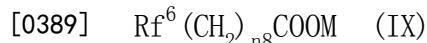
[0384] (式中,  $n_6$  为 4 ~ 14 的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0385] 上述全氟烷基亚烷基磺酸 (VIII) 由下述通式 (VIII)



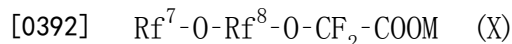
[0387] (式中,  $Rf^5$  是碳原子数为 1 ~ 13 的全氟烷基,  $n_7$  为 1 ~ 3 的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0388] 上述烷基亚烷基羧酸 (IX) 由下述通式 (IX)



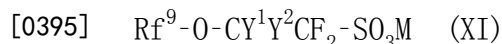
[0390] (式中,  $Rf^6$  是碳原子数为 1 ~ 13 的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,  $n_8$  为 1 ~ 3 的整数,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0391] 上述氟代羧酸 (X) 由下述通式 (X)



[0393] (式中,  $Rf^7$  是碳原子数为 1 ~ 6 的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,  $Rf^8$  是碳原子数为 1 ~ 6 的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

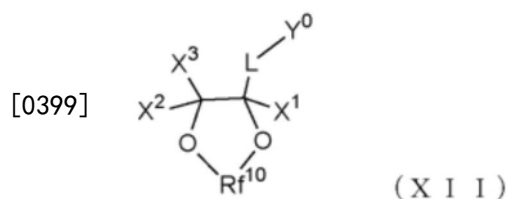
[0394] 上述烷氧基氟磺酸 (XI) 由下述通式 (XI)



[0396] (式中,  $Rf^9$  是碳原子数为 1 ~ 12 的可包含醚键的直链状或支链状的、可包含氯的部分或完全氟化的烷基,  $Y^1$  和  $Y^2$  相同或不同, 为 H 或 F,  $M$  为上述定义的物质) 所表示。

[0397] 上述化合物 (XII) 由下述通式 (XII) :

[0398] 【化13】



[0400] (式中,  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 可以相同或不同,是H、F和碳原子数为1~6的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,  $Rf^{10}$ 是碳原子数为1~3的全氟亚烷基, L为连接基团,  $Y^0$ 为阴离子性基团)所表示。

[0401]  $Y^0$ 可以为 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 或 $-SO_3M$ ,也可以为 $-SO_3M$ 或 $COOM$ (式中, M为上述定义的物质)。

[0402] 作为L,可以举出例如单键、碳原子数为1~10的可包含醚键的部分或完全氟化的亚烷基。

[0403] 上述化合物(XIII)由下述通式(XIII):

[0404]  $Rf^{11}-O-(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$  (XIII)

[0405] (式中,  $Rf^{11}$ 是包含氯的碳原子数为1~5的氟代烷基,  $n9$ 为0~3的整数,  $n10$ 为0~3的整数, M为上述定义的物质)所表示。作为化合物(XIII),可以举出 $CF_2C10(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$ (平均分子量750的混合物,式中,  $n9$ 和 $n10$ 为上述定义的数)。

[0406] 本发明的制造方法中,除了聚合物(1)以外,也可以使用添加剂以稳定各化合物。作为上述添加剂,可以举出缓冲剂、pH调节剂、稳定化助剂、分散稳定剂等。

[0407] 本发明的制造方法中,聚合例如如下进行:在聚合反应器中投入水性介质、上述聚合物(1)、全氟单体和根据需要的其他添加剂,对反应器的内容物进行搅拌,并将反应器保持在规定的聚合温度,接着加入规定量的聚合引发剂引发聚合反应,由此进行聚合。在聚合反应开始后可以根据目的追加添加单体、聚合引发剂、链转移剂和聚合物(1)等。聚合物(1)可以在聚合反应开始后添加。

[0408] 上述聚合中,通常,聚合温度为 $5^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ ,聚合压力为 $0.05 \sim 10MPaG$ 。聚合温度、聚合压力根据所使用的单体的种类、目标全氟弹性体的分子量、反应速度来适当地确定。

[0409] 本发明的制造方法中,可以在聚合引发剂的存在下进行聚合。

[0410] 作为聚合引发剂,只要在上述聚合温度范围可产生自由基就没有特别限定,可以使用公知的油溶性和/或水溶性的聚合引发剂。进而,还可以与还原剂等组合而以氧化还原形式引发聚合。上述聚合引发剂的浓度根据单体的种类、目标全氟弹性体的分子量、反应速度来适当地确定。

[0411] 作为上述聚合引发剂,可以使用油溶性自由基聚合引发剂或水溶性自由基聚合引发剂。

[0412] 作为油溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的油溶性的过氧化物,可以举出例如下述过氧化物作为代表性物质:过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧碳酸二烷基酯类;过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧酯类;二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等;以及二( $\omega$ -氢-十二氟己酰基)过氧化物、二( $\omega$ -氢-十四氟庚酰基)过氧化物、二( $\omega$ -氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二( $\omega$ -氯-六氟丁酰基)过氧化物、二( $\omega$ -氯-十氟己酰基)过氧化物、二( $\omega$ -氯-十四氟辛酰基)过氧化物、 $\omega$ -氢-十二氟庚酰基- $\omega$ -氢十六氟壬酰基-过氧化物、 $\omega$ -氯-六氟丁酰基- $\omega$ -氯-十氟己酰基-过氧化物、 $\omega$ -氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十二氟二十二酰

基)过氧化物等二[全氟(或氟氯)酰基]过氧化物类;等等。

[0413] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,可以举出例如过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐、二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等有机过氧化物、过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢。也可以同时包含亚硫酸酯类、亚硫酸盐类这样的还原剂,其用量相对于过氧化物可以为0.1倍~20倍。

[0414] 例如,在30℃以下的低温实施聚合的情况下等,作为聚合引发剂,优选使用氧化剂与还原剂组合而成的氧化还原引发剂。作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵等。作为还原剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[0415] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁、三乙酸锰/草酸、硝酸铈铵/草酸、溴酸盐/亚硫酸氢盐等,优选高锰酸钾/草酸。在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先将氧化剂或还原剂中的任一者投入到聚合釜中,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用高锰酸钾/草酸的情况下,优选向聚合釜中投入草酸并向其中连续地添加高锰酸钾。

[0416] 作为聚合引发剂的添加量,相对于全氟单体100质量%,优选为0.0001质量%~10质量%、更优选为0.01质量%~5质量%。通过使上述聚合中的聚合引发剂的添加量(存在量)为上述范围内,全氟单体的聚合反应顺利地顺利进行,能够高效地制造全氟弹性体。若聚合引发剂的添加量过少,则无法得到充分的聚合速度,或者无法得到充分的收率。

[0417] 上述聚合中的聚合引发剂的添加时机没有特别限定,可以在聚合开始前添加,也可以在聚合开始后添加。另外,上述聚合中,聚合引发剂可以在任意的时刻一次性地添加,也可以连续地添加。连续地添加聚合引发剂是指,例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加聚合引发剂。在连续地添加聚合引发剂的情况下,优选按照所添加的聚合引发剂的总量为上述范围的添加量的方式进行添加。在添加聚合引发剂的情况下,可以制备包含聚合引发剂和水的水溶液,并添加该水溶液。

[0418] 上述水性介质是指使聚合进行的反应介质,是包含水的液体。上述水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[0419] 上述聚合中,进而可以根据目的添加公知的链转移剂,进行聚合速度、分子量的调整。

[0420] 上述聚合中,从所得到的聚合物的分子量分布窄、分子量的控制容易的方面、能够向末端导入碘原子或溴原子的方面出发,也可以使用碘化合物或溴化合物作为链转移剂。作为使用碘化合物或溴化合物进行的聚合方法,可以举出例如在实质上无氧的状态下、在碘化合物或溴化合物的存在下一边加压一边在水介质中进行聚合的方法(碘转移聚合法)。作为所使用的碘化合物或溴化合物的代表例,可以举出例如通式:



[0422] (式中,x和y分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$ , $R^{21}$ 是碳原子数为1~16的饱和或不饱和的氟烷基或氯氟烷基、或者碳原子数为1~3的烷基,该 $R^{21}$ 含有或不含有氧原子)所示

的化合物。通过使用碘化合物或溴化合物,碘原子或溴原子被导入聚合物中,起到作为交联点的功能。

[0423] 作为碘化合物和溴化合物,可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CFC1Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFC1Br}$ 、 $\text{CFBrC1CFC1Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代体、二碘单溴取代体、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代体等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0424] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0425] 另外,作为链转移剂,例如,除了丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯类以外,可以举出异戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、甲醇、异丙醇、丙酮、各种硫醇、四氯化碳等各种卤代烃、环己烷等。

[0426] 链转移剂的添加量相对于所供给的全氟单体总量通常为1质量ppm~50,000质量ppm、优选为1质量ppm~20,000质量ppm。

[0427] 链转移剂可以在聚合开始前一次性添加到反应容器中,可以在聚合开始后一次性添加,可以在聚合中分成数次添加,另外也可以在聚合中连续添加。

[0428] 本发明的全氟弹性体的制造方法中,通过在水性介质中进行全氟单体的聚合,得到全氟弹性体。通过本发明的制造方法得到的含氟聚合物不是部分氟化弹性体,而是全氟弹性体。

[0429] 作为全氟单体,优选为选自由

[0430] 四氟乙烯[TFE]、

[0431] 六氟丙烯[HFP]、

[0432] 通式(13): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{13}$

[0433] (式中, $\text{Rf}^{13}$ 表示碳原子数为1~8的全氟烷基)所示的含氟单体、

[0434] 通式(14): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{14}$

[0435] (式中, $\text{Rf}^{14}$ 是碳原子数为1~6的直链状或支链状全氟烷基、碳原子数为5~6的环式全氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数为2~6的直链状或支链状全氟氧烷基)所示的含氟单体和

[0436] 通式(15): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{15})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0437] (式中, $\text{Y}^{15}$ 表示氟原子或三氟甲基。 $m$ 为1~4的整数。 $n$ 为1~4的整数)所示的含氟单体组成的组中的至少一种。

[0438] 另外,在全氟单体的聚合中,可以与全氟单体一起聚合提供交联部位的单体。

[0439] 作为提供交联部位的单体,可以举出

[0440] 通式(16): $\text{CX}^4_2=\text{CX}^5\text{Rf}^{15}\text{X}^6$

[0441] (式中, $\text{X}^4$ 、 $\text{X}^5$ 各自独立地为H、F或碳原子数为1~5的烷基, $\text{Rf}^{15}$ 为可以具有1个以上的醚键性氧原子、可以具有芳香环、且部分或全部氢原子可以被氟原子所取代的直链状或

支链状的亚烷基或氧化亚烷基,  $X^6$  为碘原子、溴原子、氰基、羧基、烷氧羰基、羟基、乙烯基、叠氮基、磺酰基叠氮基、羰基叠氮基或炔基) 所示的单体。炔基可以为乙炔基。

[0442] 作为提供交联部位的单体, 其中, 优选为选自由

[0443] 通式 (17):  $CX^{16}_2 = CX^{16} - Rf^{16}CHR^{16}X^{17}$

[0444] (式中,  $X^{16}$  各自独立地为氢原子、氟原子或  $CH_3$ ,  $Rf^{16}$  为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟(聚)氧化亚烷基或全氟(聚)氧化亚烷基,  $R^{16}$  为氢原子或  $CH_3$ ,  $X^{17}$  为碘原子或溴原子) 所示的含氟单体、

[0445] 通式 (18):  $CX^{16}_2 = CX^{16} - Rf^{17}X^{17}$

[0446] (式中,  $X^{16}$  各自独立地为氢原子、氟原子或  $CH_3$ ,  $Rf^{17}$  为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟(聚)氧化亚烷基或全氟(聚)氧化亚烷基,  $X^{17}$  为碘原子或溴原子) 所示的含氟单体、

[0447] 通式 (19):  $CF_2 = CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n - X^{18}$

[0448] (式中,  $m$  为 0 ~ 5 的整数,  $n$  为 1 ~ 3 的整数,  $X^{18}$  为氰基、叠氮基、磺酰基叠氮基、羰基叠氮基、羧基、烷氧羰基、炔基、碘原子、溴原子或  $CH_2I$ ) 所示的含氟单体、通式 (20):  $CH_2 = CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n - X^{19}$

[0449] (式中,  $m$  为 0 ~ 5 的整数,  $n$  为 1 ~ 3 的整数,  $X^{19}$  为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子、或  $CH_2OH$ ) 所示的含氟单体和

[0450] 通式 (21):  $CR^{20}_2 = CR^{20} - Z^{20} - CR^{20} = CR^{20}_2$

[0451] (式中,  $R^{20}$  各自独立地为氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的烷基。  $Z^{20}$  为直链或支链状的具有或不具有氧原子的、碳原子数为 1 ~ 18 的亚烷基、碳原子数为 3 ~ 18 的环亚烷基、至少部分氟化的碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基或者氧化亚烷基、或者

[0452]  $-(Q)_p - CF_2O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_2 - (Q)_p -$

[0453] (式中,  $Q$  为亚烷基或氧化亚烷基。  $p$  为 0 或 1。  $m/n$  为 0.2 ~ 5) 所示的分子量为 500 ~ 10000 的(全)氟代多氧化亚烷基) 所示的单体。

[0454]  $X^{16}$  优选为氟原子。  $Rf^{16}$  和  $Rf^{17}$  优选为碳原子数为 1 ~ 5 的全氟亚烷基。  $R^{16}$  优选为氢原子。  $X^{18}$  优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者  $-CH_2I$ 。  $X^{19}$  优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者  $-CH_2OH$ 。

[0455] 作为提供交联部位的单体, 优选为选自由  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2 = CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_2CH = CH_2$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_6CH = CH_2$  和  $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$  组成的组中的至少一种, 更优选为选自由  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$  和  $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2I$  组成的组中的至少一种。

[0456] 通过进行全氟单体、或者全氟单体和提供交联部位的单体的聚合, 能够得到全氟弹性体。

[0457] 作为全氟弹性体, 优选为包含 TFE 单元的全氟弹性体, 例如优选为选自由 TFE/通式 (13)、(14) 或 (15) 所示的含氟单体共聚物和 TFE/通式 (13)、(14) 或 (15) 所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0458] 关于其组成, 在 TFE/全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE) 共聚物的情况下, 优选为 45 ~ 90/10 ~ 55 (摩尔%)、更优选为 55 ~ 80/20 ~ 45、进一步优选为 55 ~ 70/30 ~ 45。

[0459] 在TFE/PMVE/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为45~89.9/10~54.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5、进一步优选为55~69.8/30~44.8/0.2~3。

[0460] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(13)、(14)或(15)所示的含氟单体共聚物的情况下,优选为50~90/10~50(摩尔%)、更优选为60~88/12~40、进一步优选为65~85/15~35。

[0461] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(13)、(14)或(15)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5、进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3。

[0462] 若处于该组成范围之外,则丧失作为橡胶弹性体的性质,具有呈现出接近树脂的性质的倾向。

[0463] 作为全氟弹性体,优选为选自自由TFE/通式(15)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物、TFE/通式(15)所示的含氟单体共聚物、TFE/通式(13)所示的含氟单体共聚物和TFE/通式(13)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0464] 作为全氟弹性体,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本日本特公平4-81608号公报、日本日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟弹性体。

[0465] 从高温下的耐压缩永久变形性优异的方面出发,全氟弹性体的玻璃化转变温度优选为-70℃以上、更优选为-60℃以上、进一步优选为-50℃以上。另外,从耐寒性良好的方面出发,优选为5℃以下、更优选为0℃以下、进一步优选为-3℃以下。

[0466] 上述玻璃化转变温度可以如下求出:使用差示扫描量热计(Mettler Toredon公司制造,DSC822e),将试样10mg以10℃/min升温而得到DSC曲线,求出表示DSC曲线的二级相变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的2个交点的中点的温度,将其作为上述玻璃化转变温度。

[0467] 对于全氟弹性体来说,从耐热性良好的方面出发,170℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为150以下、更优选为120以下、进一步优选为110以下。

[0468] 对于全氟弹性体来说,从耐热性良好的方面出发,140℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为180以下、更优选为150以下、进一步优选为110以下。

[0469] 对于全氟弹性体来说,从耐热性良好的方面出发,100℃的门尼粘度ML(1+10)优选为10以上、更优选为20以上、进一步优选为30以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为120以下、更优选为100以下、进一步优选为80以下。

[0470] 上述门尼粘度可以使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型,在170℃或140℃、100℃根据JIS K6300进行测定。

[0471] 由本发明的制造方法得到的全氟弹性体只要由上述聚合得到即可以为任何形态,可以为完成聚合的水性分散液,也可以利用现有公知的方法对完成聚合的水性分散液进行沉析、清洗、干燥等从而以所得到的胶块(gum)或团块(crumb)的形式使用。聚合中使用的聚合物(1)还有助于水性分散液的稳定性的提高。因此,本发明的制造方法即便在聚合途中使

用了有机过氧化物之类的引发剂的情况下,即便在作为链转移剂添加碘化合物或溴化合物等水溶性差的物质的情况下,也能稳定地进行聚合反应。

[0472] 胶块(gum)是由全氟弹性体构成的粒状的小块。团块(crumb)是全氟弹性体在室温下无法保持作为胶块的小粒状形态而相互熔接从而形成无定形的块状的形态。

[0473] 由通过上述沉析或清洗而产生的排水和/或通过干燥产生的废气中回收聚合物(1)、由聚合物(1)副产的聚合物(1)的分解物及副产物、残留单体等并进行精制,由此可对聚合物(1)、由聚合物(1)副产的聚合物(1)的分解物及副产物、残留单体等进行再利用。作为进行上述回收和精制的方法没有特别限定,可以通过公知的方法进行。例如,可以通过日本特表2011-520020号公报中记载的方法实施。

[0474] 作为由通过上述沉析产生的排水、通过清洗产生的排水和通过干燥产生的废气回收聚合物(1)、由聚合物(1)副产的聚合物(1)的分解物及副产物、残留单体等并进行精制的方法,没有特别限定,可以采用现有公知方法,可以举出例如美国专利申请公开第2007/0015937号说明书、美国专利申请公开第2007/0025902号说明书、美国专利申请公开第2007/0027251号说明书中记载的方法,具体可以举出下述方法。

[0475] 作为由上述排水中回收聚合物(1)、由聚合物(1)副产的聚合物(1)的分解物及副产物、残留单体等的方法,可以举出下述方法:使排水与离子交换树脂、活性炭、硅胶、粘土、沸石等吸附颗粒接触,吸附聚合物(1)等,之后分离排水与吸附颗粒。若将吸附有聚合物(1)等的吸附颗粒进行焚烧,则能够防止聚合物(1)等释放到环境中。

[0476] 另外,也可以利用公知的方法使聚合物(1)等从吸附有聚合物(1)等的离子交换树脂颗粒中脱离·溶出并进行回收。例如,在离子交换树脂颗粒为阴离子交换树脂颗粒的情况下,可以通过使无机酸与阴离子交换树脂接触而使聚合物(1)等溶出。随后向所得到的溶出液中添加水溶性有机溶剂时,通常会分离成2相,因此,可以通过回收包含聚合物(1)等的下相并进行中和来回收聚合物(1)等。作为上述水溶性有机溶剂,可以举出醇、酮、醚等极性溶剂。

[0477] 作为从离子交换树脂颗粒中回收聚合物(1)等的其他方法,可以举出使用铵盐和水溶性有机溶剂的方法、使用醇和根据希望的酸的方法。在后者的方法中,由于生成聚合物(1)等的酯衍生物,因而能够通过蒸馏容易地与醇分离。

[0478] 在上述排水中包含全氟弹性体颗粒或其他固体成分的情况下,优选在排水与吸附颗粒接触之前将它们预先除去。作为除去全氟弹性体颗粒、其他固体成分的方法,可以举出通过添加铝盐等使它们沉淀后分离排水与沉淀物的方法、电凝固法等。另外,也可以通过机械方法除去,可以举出例如交叉流过滤法、深层过滤法、预涂层过滤法。

[0479] 从生产率的方面出发,优选上述排水中的未凝聚的上述全氟弹性体浓度低,该浓度更优选小于0.4质量%、特别优选小于0.3质量%。

[0480] 作为从上述废气中回收聚合物(1)等的方法,可以举出使用涤气器,与去离子水、碱水溶液、二醇醚溶剂等有机溶剂等接触,得到包含聚合物(1)等的涤气溶液的方法。使用高浓度碱水溶液作为碱水溶液时,能够以聚合物(1)等处于相分离的状态回收涤气溶液,因而容易进行上述聚合物(1)等的回收和再利用。作为碱化合物,可以举出碱金属氢氧化物、季铵盐等。

[0481] 可以使用反渗透膜等将包含聚合物(1)等的涤气溶液进行浓缩。经浓缩的涤气溶

液通常包含氟离子,但通过在浓缩后进一步添加氧化铝而除去该氟离子,也能够容易地进行聚合物(1)等的再利用。另外,也可以使吸附颗粒与涤气溶液接触并吸附聚合物(1)等,通过上述方法回收聚合物(1)等。

[0482] 通过上述任一方法回收的聚合物(1)等均可再用于全氟弹性体的制造。

[0483] 接着,具体说明本发明的交联性组合物的制造方法。

[0484] 本发明的交联性组合物的制造方法中,在通过上述制造方法得到全氟弹性体后,将全氟弹性体以及选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少一种混合,由此得到交联性组合物。由通过本发明的制造方法得到的交联性组合物可以容易地得到交联物。另外,通过本发明的制造方法得到的交联性组合物实质上不含表面活性剂,容易交联,从这方面出发是优选的。

[0485] 作为无机氮化物没有特别限定,可以举出氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、氮化锂、氮化钛、氮化铝、氮化硼、氮化钒、氮化锆等。这些之中,由于能够供给纳米尺寸的微粒而优选为氮化硅。

[0486] 作为有机锡化合物,可以举出四苯基锡、三苯基锡等。

[0487] 作为产生氨的化合物,优选在 $40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 产生氨的化合物。

[0488] 作为产氨化合物,优选脲或其衍生物、铵盐,更优选脲或铵盐,进一步优选脲。作为铵盐,可以为有机铵盐,也可以为无机铵盐。另外,作为产氨化合物,可以为与微量的水反应而产生氨的物质。

[0489] 作为脲的衍生物,可以举出二脲、硫脲、脲盐酸盐、缩二脲等。

[0490] 作为有机铵盐,可以举出日本特开平9-111081号公报、国际公开第00/09603号、国际公开第98/23675号中记载的化合物、例如全氟己酸铵、全氟辛酸铵等多氟羧酸的铵盐;全氟己烷磺酸铵、全氟辛烷磺酸铵等多氟代磺酸的铵盐;全氟己烷磷酸铵、全氟辛烷磷酸铵等含多氟烷基的磷酸或膦酸的铵盐;苯甲酸铵、己二酸铵、邻苯二甲酸铵等非氟系的羧酸或磺酸的铵盐。

[0491] 作为无机铵盐,可以举出日本特开平9-111081号公报中记载的化合物、例如硫酸铵、碳酸铵、硝酸铵、磷酸铵等。

[0492] 另外,作为产氨化合物,也可以举出乙醛氨、六亚甲基四胺、甲脒、甲脒盐酸盐、甲脒醋酸盐、氨基甲酸叔丁酯、氨基甲酸苄酯、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ 、邻苯二甲酰胺等。

[0493] 作为交联剂,可以举出在过氧化物交联、多元醇交联、多元胺交联、三嗪交联、噁唑交联、咪唑交联和噻唑交联中使用的交联剂。

[0494] 在过氧化物交联中使用的交联剂只要是在热或氧化还原体系的存在下可容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可,具体而言,可以举出例如1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物(Perbutyl D)、叔丁基枯基过氧化物(Perbutyl C)、二枯基过氧化物(Percumyl D、Percumyl D-40、Percumyl D-40MB(T))、 $\alpha,\alpha$ -双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(Perhexa 25B、Perhexa 25B-40)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔(Perhexyne 25B、Perhexyne 25B-40)、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷(Perhexa 25Z)、过氧化马来酸叔丁酯(t-butyl MA)、过氧化异丙基碳酸叔丁酯(Perbutyl I-75)、过氧化甲基乙基酮(Permek D(DR)、Permek H(HR、HY)、Permek N(NR、NY)、Permek S(SR)、Permek F(FR)、Permek G(GR、GY))、过氧化环己酮

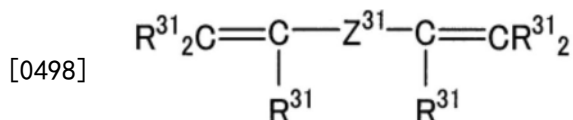
(Perhexa H)、过氧化乙酰丙酮(Percure AH,AL)、1,1-二(叔己基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷(Perhexa TMH)、1,1-二(叔己基过氧基)环己烷(Perhexa HC)、1,1-二(叔丁基过氧基)-2-甲基环己烷(Perhexa MC)、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷(Perhexa C-80(S)、Perhexa C-75(EB)、Perhexa C(C)、Perhexa C-40、Perhexa C-40MB(S))、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷(Perhexa 22)、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸丁酯(Perhexa V、Perhexa V-40(F))、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧基)环己基)丙烷(Pertetra A)、萘烷氢过氧化物(Permenta H)、过氧化氢二异丙苯(Percumyl P)、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物(Perocta H)、过氧化氢异丙苯(Percumyl H-80)、叔丁基过氧化氢(Perbutyl H-69)、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯(Perbutyl P、Perbutyl P-40、Peroximon F-40、Perbutyl P-40MB(K))、二叔己基过氧化物(Perhexyl D)、二异丁酰过氧化物(Peroyl IB)、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物(Peroyl 355(S))、过氧化二月桂酰(Peroyl L)、过氧化丁二酰(Peroyl SA)、二(3-甲基苯甲酰基)过氧化物、苯甲酰基(3-甲基苯甲酰基)过氧化物以及过氧化二苯甲酰的混合物(NYPER BMT-K40、NYPER BMT-M)、过氧化二苯甲酰(NYPER BW、NYPER B0、NYPER FF、NYPER BS、NYPER E、NYPER NS)、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物(NYPER PMB)、过氧化二碳酸二正丙酯(Peroyl NPP-50M)、过氧化二碳酸二异丙酯(Peroyl IPP-50、Peroyl IPP-27)、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(Peroyl TCP)、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(Peroyl OPP)、过氧化二碳酸二仲丁酯(Peroyl SBP)、过氧化新癸酸枯基酯(Percumyl ND、Percumyl ND-50E)、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯(Perocta ND、Perocta ND-50E)、过氧化新癸酸叔己酯(Perhexyl ND、Perhexyl ND-50E)、过氧化新癸酸叔丁酯(Perbutyl ND、Perbutyl ND-50E)、过氧化新庚酸叔丁酯(Perbutyl NHP)、过氧化新戊酸叔己酯(Perhexyl PV、Perhexyl PV-50E)、过氧化新戊酸叔丁酯(Perbutyl PV、Perbutyl PV-40E)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯(Perocta O)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷(Perhexa 250)、过氧化(2-乙基)己酸叔己酯(Perhexyl O、Percure H0(N))、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯(Perbutyl O、Percure O)、过氧化异丙基单碳酸叔己酯(Perhexyl I)、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯(Perbutyl355)、过氧化月桂酸叔丁酯(Perbutyl L)、过氧化-2-乙基己基单碳酸叔丁酯(Perbutyl E)、过氧化苯甲酸叔己酯(Perhexyl Z)、过氧化乙酸叔丁酯(Perbutyl A)、过氧化-3-甲基苯甲酸叔丁酯和过氧化苯甲酸叔丁酯的混合物(Perbutyl ZT)、过氧化苯甲酸叔丁酯(Perbutyl Z)、过氧化烯丙基单碳酸叔丁酯(Peromer AC)、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮(BTTB-25)、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(NOFMER BC-90)等。其中,优选二烷基型的物质。此外,特别优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。通常考虑活性-0-0-的量、分解温度等来选择有机过氧化物的种类以及用量。

[0495] 另外,作为此时能够使用的交联助剂,只要是对过氧化自由基和聚合物自由基具有反应活性的化合物即可,可以举出具有例如 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 等官能团的多官能性化合物(各式中的“ $\text{C}_6\text{H}_5$ ”表示苯基)。具体而言,可以举出例如氰尿酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、N,N'-n-亚苯基双马来酰亚胺、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马

来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰脲酸酯(1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙烯基十二氟己烷等。

[0496] 另外,作为与过氧化物交联剂一起使用的交联助剂,也可以举出通式(31):

[0497] 【化14】

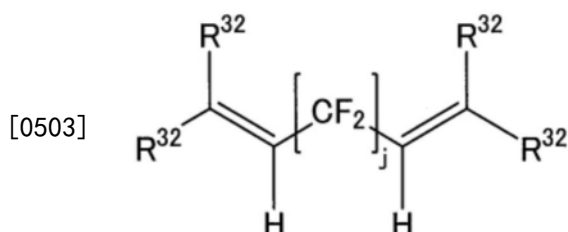


[0499] (式中,6个 $\text{R}^{31}$ 各自独立地为H、卤原子、或可以插入有醚键的任选被卤化的具有1~5个碳原子的基团, $\text{Z}^{31}$ 是任选含有杂原子的线状或支链状的碳原子数为1~18的任选被卤化的亚烷基、亚环烷基、或(全)氟代多氧化亚烷基)所示的化合物。

[0500] 作为通式(31)所示的化合物,可以举出通式(32)所示的化合物、通式(33)所示的化合物、通式(34)所示的化合物等。

[0501] 通式(32):

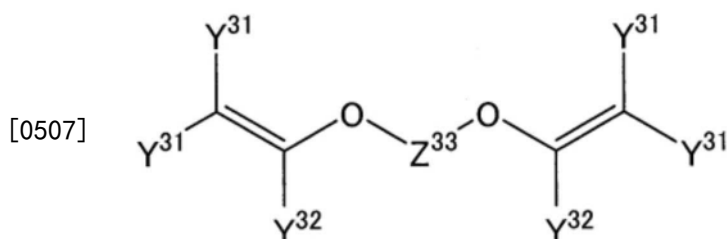
[0502] 【化15】



[0504] (式中,j为2~10的整数、优选为4~8的整数,4个 $\text{R}^{32}$ 各自独立地为H、F或碳原子数为1~5的烷基或(全)氟烷基。)

[0505] 通式(33):

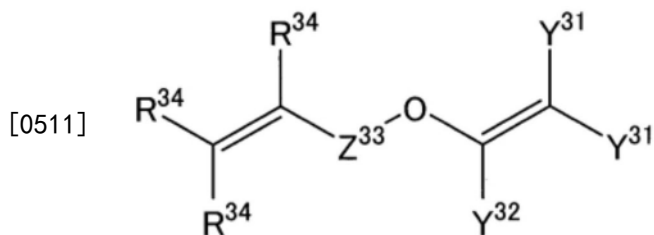
[0506] 【化16】



[0508] (式中, $\text{Y}^{31}$ 各自独立地为F、Cl或H, $\text{Y}^{32}$ 各自独立地为F、Cl、H或 $\text{OR}^{33}$ (此处, $\text{R}^{33}$ 是部分可以实质上或完全被氟化或氯化的支链或直链的烷基), $\text{Z}^{33}$ 是可以插入有醚键的任选被氟化的具有2~10个碳原子的二价基团,优选 $\text{Z}^{33}$ 是m为3~5的整数的 $-(\text{CF}_2)_m-$ 基,通式(33)所示的化合物优选为 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 。)

[0509] 通式(34):

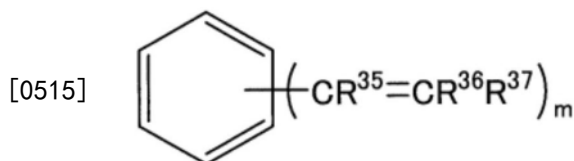
[0510] 【化17】



[0512] (式中,  $Y^{31}$ 、 $Y^{32}$ 和 $Z^{33}$ 如上所述,  $R^{34}$ 各自独立地为H、F或碳原子数为1~5的烷基或(全)氟烷基。)

[0513] 作为与交联剂或过氧化物交联剂一起使用的交联助剂,也可以举出具有至少1个通式(35):

[0514] 【化18】

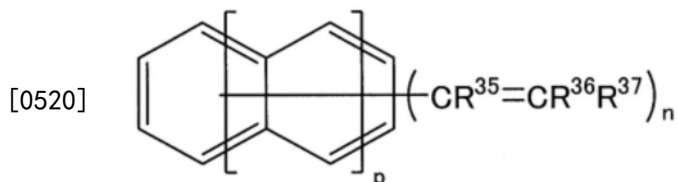


[0516] (式中,  $R^{35} \sim R^{37}$ 各自独立地为氢原子、氟原子、烷基、氟代烷基、或者取代或非取代的芳基,  $R^{35} \sim R^{37}$ 中的至少一者为氟原子或包含氟原子的基团。 $m$ 为1~5的整数。 $m$ 为2以上的情况下,  $m$ 个 $R^{35} \sim R^{37}$ 分别可以相同、也可以不同。苯环的氢原子具有或不具有取代基)所示的结构的化合物。 $m$ 为1的情况下, 优选具有2个以上该结构。

[0517] 作为具有通式(35)所示的结构的化合物, 可以举出通式(36)所示的化合物、通式(37)所示的化合物等。

[0518] 通式(36):

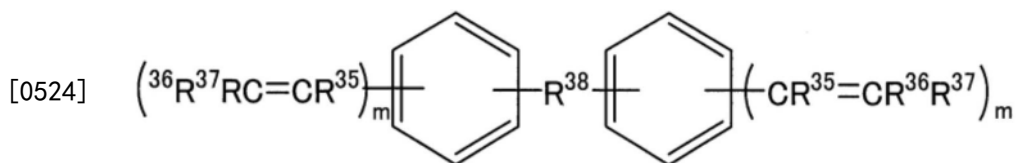
[0519] 【化19】



[0521] (式中,  $R^{35} \sim R^{37}$ 如上所述。 $p$ 为0~2的整数,  $n$ 为2~6的整数。)

[0522] 通式(37):

[0523] 【化20】



[0525] (式中,  $R^{35} \sim R^{37}$ 如上所述。 $R^{38}$ 为单键、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、含杂原子的基团、取代或非取代的亚烷基、取代或非取代的亚环烷基或者取代或非取代的亚芳基。 $m$ 为1~5的整数。这些基团可以部分或全部被氟化。)

[0526] 作为含杂原子的基团, 只要是含有杂原子的2价基团就没有特别限定。作为杂原子, 可示例出氧原子、氮原子、硫原子、硼原子、磷原子。

[0527] 作为多元醇交联中所用的交联剂, 可以举出双酚A、双酚AF等多元醇化合物。

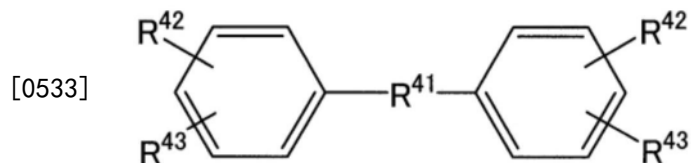
[0528] 作为多元胺交联中所用的交联剂,可以举出1,6-己二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等多元胺化合物。

[0529] 作为三嗪交联中所用的交联剂,可以举出四苯基锡、三苯基锡等有机锡化合物。

[0530] 作为噁唑交联、咪唑交联、噻唑交联中所用的交联剂,可以举出例如通式(41)所示的双二氨基苯基系交联剂、二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂、通式(42)所示的双氨基脒系交联剂、通式(43)所示的氨基脒系交联剂、或通式(44)所示的双酰胺脒系交联剂、通式(45)所示的化合物等。

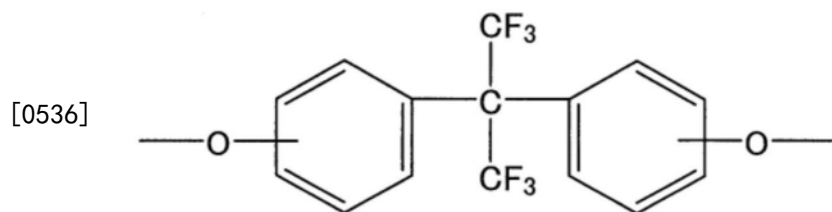
[0531] 通式(41):

[0532] 【化21】



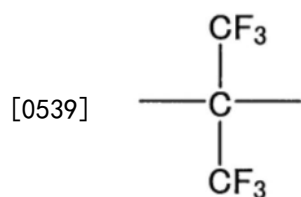
[0534] (式中, $R^{41}$ 是 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为1~6的亚烷基、碳原子数为1~10的全氟亚烷基或单键、或者

[0535] 【化22】



[0537] 所示的基团, $R^{42}$ 和 $R^{43}$ 的一者为 $-NH_2$ 且另一者为 $-NHR^{44}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$ , $R^{44}$ 为氢原子、氟原子或一价有机基团,优选 $R^{42}$ 为 $-NH_2$ 、 $R^{43}$ 为 $-NHR^{44}$ 。作为碳原子数为1~6的亚烷基的优选具体例,可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等,作为碳原子数为1~10的全氟亚烷基,可以举出

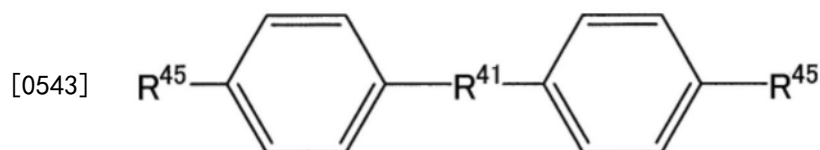
[0538] 【化23】



[0540] 等。需要说明的是,这些化合物在日本特公平2-59177号公报、日本特开平8-120146号公报等中作为双二氨基苯基化合物的例示而为人所知。)

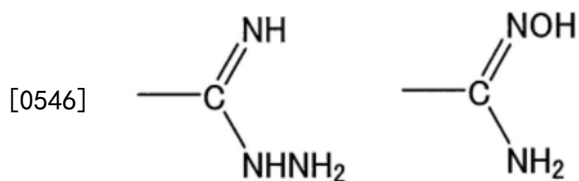
[0541] 通式(42):

[0542] 【化24】



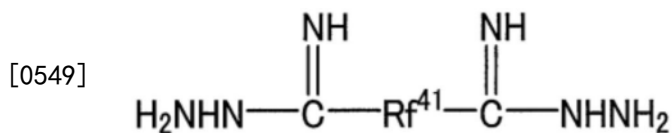
[0544] ( $R^{41}$ 如上所述, $R^{45}$ 各自独立地为下述基团中的任一种。)

[0545] 【化25】



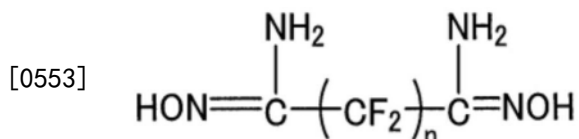
[0547] 通式(43):

[0548] 【化26】

[0550] (式中, Rf<sup>41</sup>是碳原子数为1~10的全氟亚烷基。)

[0551] 通式(44):

[0552] 【化27】

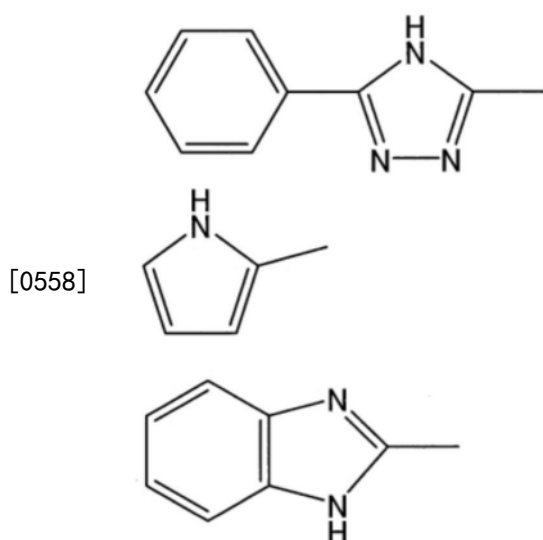


[0554] (式中, n为1~10的整数。)

[0555] 通式(45):  $\text{HN}=\text{CR}^{45}\text{R}^{46}$ 

[0556] (式中, R<sup>45</sup>选自由H、NH<sub>2</sub>和NHR<sup>47</sup>组成的组中, R<sup>46</sup>选自由Ph、SO<sub>2</sub>H、NR<sup>48</sup>R<sup>49</sup>、2-吡啶和CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>组成的组中, R<sup>47</sup>选自由Ph、NH<sub>2</sub>和CN组成的组中, R<sup>48</sup>选自由H、NHPH、CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>、碳原子数为1~8的直链烷基和碳原子数为1~8的支链烷基组成的组中, 并且R<sup>49</sup>选自由Ph、COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、NH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>COOH、CSNH<sub>2</sub>、CNHNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>、对苯基CN、

[0557] 【化28】



[0559] 和COPh组成的组中。)

[0560] 这些二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂或双二氨基苯基系交联剂等以往被用于以氰基为交联点的交联体系, 但与羧基和烷氧羰基均反应, 形成噁唑环、噻唑环、咪唑环, 提供交联物。

[0561] 另外,作为交联剂,也可以举出通式(46): $X^{41}-(CH_2)_n-R^{50}-(CH_2)_m-X^{41}$ (式中, $X^{41}$ 各自独立地为炔基、腈基或 $Y^{41}_pN_3$ ( $Y^{41}$ 为SO、SO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>或CO,p为0或1),n、m独立地为1~4的整数, $R^{50}$ 选自由

[0562] i) 碳原子数为3~10的氟代亚烷基、

[0563] ii) 碳原子数为3~10的氟代亚烷氧基、

[0564] iii) 取代亚芳基、

[0565] iv) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)的共聚单元的低聚物、

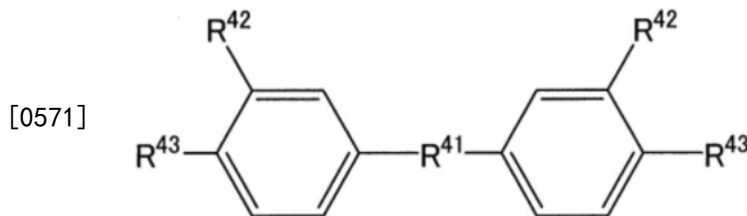
[0566] v) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚单元的低聚物、

[0567] vi) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)的共聚单元的低聚物和

[0568] vii) 包含四氟乙烯和炔烯烃的共聚单元的低聚物组成的组中)所示的交联剂。该交联剂优选与具有腈基、叠氮基、磺酰基叠氮基、羰基叠氮基或炔基的全氟弹性体一起使用。例如,全氟弹性体的腈基与交联剂的叠氮基发生反应,形成四唑环,提供交联物。

[0569] 作为特别优选的交联剂,可以举出具有2个以上的3-氨基-4-羟基苯基或3-氨基-4-巯基苯基的化合物、或通式(47):

[0570] 【化29】



[0572] (式中, $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 和 $R^{43}$ 如上所述)所示的化合物,具体而言,例如为2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(通用名:双(氨基苯酚)AF)、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、四氨基苯、双-3,4-二氨基苯基甲烷、双-3,4-二氨基苯基醚、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷等。

[0573] 这些之中,作为交联剂,从耐热性、耐蒸气性、耐胺性、良好的交联性的方面出发,优选2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷。

[0574] 相对于全氟弹性体100质量份,上述交联剂的含量优选为0.05质量份~10质量份、更优选为0.5质量份~5质量份。

[0575] 交联性组合物可以含有填充剂。

[0576] 作为填充剂,可以举出有机物填料,从耐热性、耐等离子体性(等离子体照射时的低颗粒性、低重量减少率)的方面出发,优选有机颜料;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等具有酰亚胺结构的酰亚胺系填料;聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)等酮系工程塑料,特别优选有机颜料。

[0577] 作为有机颜料,可以举出缩合偶氮系颜料、异吲哚啉酮系颜料、喹吡啶酮系颜料、二酮基吡咯并吡咯系颜料、葱醌系颜料等,这些之中,从耐热性、耐化学药品性优异、对交联物特性产生的影响少的方面出发,优选喹吡啶酮系颜料、二酮基吡咯并吡咯系颜料、葱醌系

颜料,更优选喹吡啶酮系颜料。

[0578] 此外,也可以含有一般的填充剂。作为一般的填充剂,可以举出:聚芳酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氧苯甲酸酯、聚四氟乙烯粉末等工程塑料制的有机物填料;氧化铝、氧化硅、氧化钇、氧化钛等金属氧化物填料;碳化硅、碳化铝等金属碳化物、氮化硅、氮化铝等金属氮化物填料;氟化铝、氟化碳、硫酸钡、炭黑、二氧化硅、粘土、滑石等无机物填料。

[0579] 这些之中,从各种等离子体的遮蔽效果的方面出发,优选炭黑、氧化铝、氧化硅、氧化钇、氮化硅、聚酰亚胺、氟化碳。

[0580] 另外,无机物填料、有机物填料可以单独混配,或者将2种以上组合混配。

[0581] 作为交联性组合物中的填充剂的含量,相对于全氟弹性体100质量份,优选为0.5质量份~100质量份、更优选为5质量份~50质量份。

[0582] 在不特别要求高纯度且非污染性的领域中,可以混配根据需要在全氟弹性体中所混配的通常的添加物、例如加工助剂、增塑剂、着色剂等,可以混配1种或2种以上的与上述不同的常用的交联剂或交联助剂。

[0583] 交联性组合物也可以含有有机碱性化合物。作为有机碱性化合物,可以举出式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-NH}_2$ 的十八烷基胺;

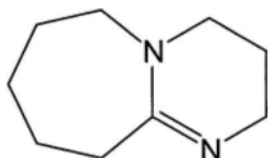
[0584] 式: $\text{H}_2\text{N-C(O)-(CH}_2)_{11}\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ 的芥酸酰胺;

[0585] 式: $\text{H}_2\text{N-C(O)-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ 的油酰胺;

[0586] 式: $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$ 的1,6-己二胺

[0587] 式:

[0588] 【化30】



[0589] 的1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯(DBU)等。

[0590] 交联性组合物可以通过使用通常的聚合物用加工机械、例如开炼机、班伯里混炼机、捏合机等将上述各成分混合来制备。除此以外,也可以通过使用密闭式混合机的方法来制备。

[0591] 另外,本发明还涉及一种组合物,其含有全氟弹性体和包含基于下述通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)。

[0592]  $\text{CX}_2=\text{CY}(-\text{CZ}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$  (1)

[0593] (式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ (M为-H、金属原子、 $-\text{NR}_4^7$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, $\text{R}^7$ 为-H或有机基团。)。其中,X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。)

[0594] 全氟弹性体的优选构成与通过本发明的制造方法得到的全氟弹性体的构成相同。

[0595] 聚合物(1)的优选构成与本发明的制造方法中使用的聚合物(1)的构成相同。

[0596] 本发明的组合物的形态没有特别限定,例如可以为水性分散液、胶块、团块、粉末、粒料等。水性分散液是指以水性介质作为分散介质、以全氟弹性体作为分散质的分散体系。

上述水性介质只要为含水的液体就没有特别限定,除了水以外,还可以包含例如醇、醚、酮、石蜡等有机溶剂。

[0597] 上述组合物中的聚合物(1)的含量的下限值相对于全氟弹性体优选为0.0001质量%、更优选为0.001质量%、进一步优选为0.01质量%、特别优选为0.1质量%。上述组合物中的聚合物(1)的含量的上限值优选为20质量%、更优选为10质量%、进一步优选为6质量%、进而更优选为4质量%、最优选为2质量%以下。

[0598] 上述组合物中的聚合物(1)的含量例如可以通过固体<sup>19</sup>F-MAS NMR测定求出。作为聚合物(1)的含量的测定方法,记载有国际公开第2014/099453号、国际公开第2010/075497、国际公开第2010/075496号、国际公开第2011/008381、国际公开第2009/055521号、国际公开第1987/007619号、日本特开昭61-293476号公报、国际公开第2010/075494号、国际公开第2010/075359号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2006/119224号、国际公开第2013/085864号、国际公开第2012/082707号、国际公开第2012/082703号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2012/082451号、国际公开第2006/135825号、国际公开第2004/067588号、国际公开第2009/068528号、日本特开2004-075978号公报、日本特开2001-226436号公报、国际公开第1992/017635号、国际公开第2014/069165号、日本特开平11-181009号公报等中记载的各聚合物的测定方法。作为具体的装置,可以使用Bruker公司制造的AVANCE III HD400、Bruker公司制造的AVANCE300等。转速根据装置的共振频率进行设定,设定成旋转边带不与全氟弹性体或聚合物(1)的含量计算中使用的峰重叠。

[0599] 另外,可以通过下述方法测定上述组合物中的聚合物(1)的含量。可以通过下述方法进行测定:将上述组合物与溶解全氟弹性体的溶剂混合,为了由所得到的混合液提取聚合物(1),向所得到的混合液中加入去离子水,回收包含聚合物(1)的上相(水相),使回收的上相加热干燥,测定由此得到的残留成分(聚合物(1))的质量,计算出聚合物(1)的含量。

[0600] 作为溶解全氟弹性体的溶剂,优选全部氢原子被卤原子取代的全卤系溶剂,特别优选全部氢原子被氟原子取代的全氟系溶剂。作为全氟系溶剂的具体例,可以举出全氟三正丁胺、全氟三乙胺等全氟叔胺;全氟取代四氢呋喃;全氟苯;Fluorinert FC-77(3M公司制造)、Demnum溶剂(大金工业公司制造、主成分:C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)、R-318(大金工业公司制造、主成分:C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>)、Fluorinert FC-43(3M公司制造、主成分:(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N)等,这些之中,从处理性的方面出发,优选全氟三正丁胺、Fluorinert FC-77。

[0601] 另外,作为溶解全氟弹性体的溶剂,除了上述例示的溶剂以外,优选使用各种氟系溶剂,作为具体例,可以举出全氟烷烃、HFC(氢氟碳)、HFE(氢氟醚)、HCFC(氢氯氟碳)等,具体而言,可以举出HFE-7100(3M公司制造、主成分:C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>)、HFE-7200(3M公司制造、主成分:C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、Vertrel XF(Chemours公司制造、主成分:C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>10</sub>)等。

[0602] 组合物中的通式(1)所示的单体的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)优选为1.0质量%以下、更优选为0.1质量%以下、进一步优选为0.01质量%以下、特别优选为0.001质量%以下、最优选为0.0001质量%以下。

[0603] 组合物中的通式(1)所示的单体的二聚物和三聚物的含量可以通过与聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相同的方法进行测定。

[0604] 本发明的组合物可以为含有全氟弹性体、聚合物(1)和水性介质的水性分散液。相对于水性分散液,水性分散液的固体成分浓度的上限值优选为50质量%、更优选为40质

量%、进一步优选为35质量%、特别优选为30质量%。水性分散液的固体成分浓度的下限值优选为5质量%、更优选为10质量%、进一步优选为15质量%、特别优选为20质量%。

[0605] 水性分散液的固体成分浓度是指水性分散液中包含的固体成分的浓度。作为固体成分,可以举出全氟弹性体、聚合物(1)等。另外,水性分散液的固体成分浓度可以为水性分散液中的全氟弹性体和聚合物(1)的总含量。关于水性分散液的固体成分浓度,将水性分散液1g在150℃、60分钟的条件下进行干燥,测定加热残余物的质量,计算出加热残余物的质量相对于水性分散液的质量的比例,由此可以特定。

[0606] 本发明的组合物一个实施方式中,含有含氟表面活性剂。另外,本发明的组合物的另一实施方式中,实质上不含含氟表面活性剂。

[0607] 本发明中,“实质上不包含含氟表面活性剂”是指,相对于全氟弹性体,含氟表面活性剂的含有比例为10质量ppm以下。含氟表面活性剂的含有比例优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进而更优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下,特别优选在基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定中所测定的含氟表面活性剂的含有比例小于检测限。

[0608] 含氟表面活性剂的含有比例可以利用公知的方法进行定量,例如可以利用LC/MS/MS分析进行定量。

[0609] 首先,向所得到的水性分散液、粉末、粒料、成型体、交联物或将粒料、成型体或者交联物微细化而得到的粉碎物中加入甲醇等有机溶剂,提取含氟表面活性剂,对提取液进行LC/MS/MS分析。由所得到的LC/MS/MS谱选出分子量信息,确认与作为候补的表面活性剂的结构式一致。提取方法可以为索氏提取法。

[0610] 之后,对于所确认的表面活性剂制作5个水准以上的浓度的水溶液,进行各浓度的LC/MS/MS分析,制作出与区域面积的校正曲线。

[0611] 即,含氟表面活性剂的含量例如可以通过向组合物中加入甲醇,进行提取,对所得到的提取液进行LC/MS/MS分析而测定。

[0612] 为了进一步提高提取效率,可以利用索氏提取、超声波处理等进行处理。

[0613] 由所得到的LC/MS/MS谱选出分子量信息,确认与作为候补的含氟表面活性剂的结构式的一致。

[0614] 之后,对于所确认的含氟表面活性剂制作5个水准以上的含量的水溶液,进行各含量的水溶液的LC/MS/MS分析,对含量与相对于该含量的区域面积的关系作图,绘制出校正曲线。

[0615] 然后,利用校正曲线,可以将提取液中的含氟表面活性剂的LC/MS/MS色谱图的区域面积换算成含氟表面活性剂的含量。

[0616] 作为含氟表面活性剂,与在上述本发明的制造方法中例示出的物质相同。例如,可以是除阴离子性基团外的部分的总碳原子数为20以下的包含氟原子的表面活性剂,可以是阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂,也可以是LogPOW为3.5以下的含氟表面活性剂。

[0617] 作为上述阴离子性含氟表面活性剂,可以举出通式(N<sup>0</sup>)所示的化合物,具体而言,可以举出通式(N<sup>1</sup>)所示的化合物、通式(N<sup>2</sup>)所示的化合物、通式(N<sup>3</sup>)所示的化合物、通式(N<sup>4</sup>)所示的化合物和通式(N<sup>5</sup>)所示的化合物。更具体而言,可以举出通式(I)所示的全氟羧

酸(I)、通式(II)所示的 $\omega$ -H全氟羧酸(II)、通式(III)所示的全氟聚醚羧酸(III)、通式(IV)所示的全氟烷基亚烷基羧酸(IV)、通式(V)所示的全氟烷氧基氟代羧酸(V)、通式(VI)所示的全氟烷基磺酸(VI)、通式(VII)所示的 $\omega$ -H全氟磺酸(VII)、通式(VIII)所示的全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)、通式(IX)所示的烷基亚烷基羧酸(IX)、通式(X)所示的氟代羧酸(X)、通式(XI)所示的烷氧基氟代磺酸(XI)、通式(XII)所示的化合物(XII)、通式(XIII)所示的化合物(XIII)等。

[0618] 本发明的组合物可以适当地通过本发明的制造方法进行制造。

[0619] 另外,本发明还涉及一种含有上述组合物和交联剂的交联性组合物。交联剂的优选构成与通过本发明的制造方法得到的交联性组合物的构成相同。交联性组合物可以含有上述填充剂、根据需要混配到全氟弹性体中的通常的添加物、例如加工助剂、增塑剂、着色剂等。

[0620] 通过将上述交联性组合物交联,可以得到交联物。

[0621] 上述交联可以按照一次交联、二次交联的顺序进行。一次交联优选在150°C~200°C下进行5分钟~120分钟,更优选在170°C~190°C下进行5分钟~60分钟。作为交联方法,使用公知的交联方法即可,可以举出例如模压交联等。

[0622] 二次交联优选在250°C~320°C下进行2小时~24小时,更优选在280°C~310°C下进行5小时~20小时。作为交联方法,使用公知的交联方法即可,可以举出例如加热交联等。

[0623] 可以将交联性组合物成型而得到预成型体后进行交联,由此得到交联物(成型品)。将交联性组合物成型而得到预成型体的方法可以为通常的方法,可以通过利用模具进行加热压缩的方法、压入加热的模具中的方法、利用挤出机进行挤出的方法等公知的方法来进行。在软管或电线等挤出产品的情况下,通过在挤出后利用蒸气等进行加热交联,由此可以得到交联物。

[0624] 本发明的交联物能够适合用作特别要求耐热性的半导体制造装置、特别是进行高密度等离子体照射的半导体制造装置的密封材料。作为上述密封材料,可以举出O型圈、方型圈、垫片、密封垫、油封、轴承密封件、唇型密封件等。

[0625] 除此以外,还可以用作在半导体制造装置中使用的各种聚合物制品、例如隔膜、管、软管、各种橡胶辊、带等。另外,还可以用作涂布用材料、衬层用材料。

[0626] 需要说明的是,本发明中所说的半导体制造装置不特别限于用于制造半导体的装置,广泛地包括用于制造液晶面板或等离子体面板的装置等要求高清洁度的半导体领域中所用的所有制造装置,例如可以举出下述装置。

[0627] (1) 蚀刻装置

[0628] 干蚀刻装置

[0629] 等离子体蚀刻装置

[0630] 反应性离子蚀刻装置

[0631] 反应性离子束蚀刻装置

[0632] 溅射蚀刻装置

[0633] 离子束蚀刻装置

[0634] 湿蚀刻装置

[0635] 灰化装置

- [0636] (2) 清洗装置
- [0637] 干式蚀刻清洗装置
- [0638] UV/O<sub>3</sub>清洗装置
- [0639] 离子束清洗装置
- [0640] 激光束清洗装置
- [0641] 等离子体清洗装置
- [0642] 气体蚀刻清洗装置
- [0643] 提取清洗装置
- [0644] 索氏提取清洗装置
- [0645] 高温高压提取清洗装置
- [0646] 微波提取清洗装置
- [0647] 超临界提取清洗装置
- [0648] (3) 曝光装置
- [0649] 光刻机
- [0650] 涂布机·显影机
- [0651] (4) 研磨装置
- [0652] CMP装置
- [0653] (5) 成膜装置
- [0654] CVD装置
- [0655] 溅射装置
- [0656] (6) 扩散·离子注入装置
- [0657] 氧化扩散装置
- [0658] 离子注入装置
- [0659] 本发明的交联物作为例如CVD装置、等离子体蚀刻装置、反应性离子蚀刻装置、灰化装置或准分子激光曝光机的密封材料可发挥出优异的性能。
- [0660] 另外,本发明的交联物具有优异的耐热性、耐油性、耐胺性、耐化学药品性和耐寒性,通常用于与其他材料接触而进行滑动、对其他材料、物质进行封装并密封、以防振、防音为目的的部位,可作为汽车产业、航空器产业、半导体产业等各领域中的各种部件使用。
- [0661] 作为所使用的领域,可以举出例如半导体相关领域、汽车领域、航空器领域、航天·火箭领域、船舶领域、化学工厂等化学品领域、医药品等药品领域、显影机等照相领域、印刷机械等印刷领域、涂装设备等涂装领域、分析仪器、计量表等分析·物理化学机械领域、包括食品工厂设备和家庭用品的食品设备领域、饮料食品制造装置领域、医药品制造装置领域、医疗部件领域、化学药品传输用设备领域、原子能发电站设备领域、铁板加工设备等钢铁领域、一般工业领域、电气领域、燃料电池领域、电子部件领域、光学设备部件领域、太空用设备部件领域、石油化学工厂设备领域、石油、天然气等能源探测开采设备部件领域、石油炼制领域、石油输送设备部件领域等。
- [0662] 作为本发明的交联物的使用形态,可以举出例如环、密封垫、垫片、隔膜、油封装置、轴承密封件、唇形密封件、柱塞密封件、门密封件、唇形和端面密封件、气体输送板密封件、晶片支撑密封件、机筒密封件等各种密封材料或密封垫等。作为密封材料,可以用于要

求耐热性、耐溶剂性、耐化学药品性、非粘合性的用途。

[0663] 另外,也可以用作管、软管、辊、各种橡胶辊、挠性接头、橡胶板、涂层、带、减震器、阀、阀座、阀的阀体、耐化学药品用涂层材料、层积用材料、衬层用材料等。

[0664] 需要说明的是,上述环、密封垫、密封件的截面形状可以为各种形状,具体而言,可以为例如四方形、O形、套圈等形状,也可以为D字形、L字形、T字形、V字形、X字形、Y字形等异形。

[0665] 在上述半导体相关领域中,可以用于例如半导体制造装置、液晶面板制造装置、等离子体面板制造装置、等离子体显示面板制造装置、等离子体寻址液晶面板制造装置、有机EL面板制造装置、场发射显示面板制造装置、太阳能电池基板制造装置、半导体传送装置等。作为这样的装置,可以举出例如CVD装置、半导体用气体控制装置等气体控制装置、干蚀刻装置、湿蚀刻装置、等离子体蚀刻装置、反应性离子蚀刻装置、反应性离子束蚀刻装置、溅射蚀刻装置、离子束蚀刻装置、氧化扩散装置、溅射装置、灰化装置、等离子体灰化装置、清洗装置、离子注入装置、等离子体CVD装置、排气装置、曝光装置、研磨装置、成膜装置、干式蚀刻清洗装置、UV/O<sub>3</sub>清洗装置、离子束清洗装置、激光束清洗装置、等离子体清洗装置、气体蚀刻清洗装置、提取清洗装置、索氏提取清洗装置、高温高压提取清洗装置、微波提取清洗装置、超临界提取清洗装置、利用氢氟酸、盐酸、硫酸、臭氧水等的清洗装置、光刻机、涂布显影设备、CMP装置、准分子激光曝光机、试剂配管、气体配管、进行NF<sub>3</sub>等离子体处理、O<sub>2</sub>等离子体处理、氟等离子体处理等的等离子体处理的装置、热处理成膜装置、晶片传送设备、晶片清洗装置、硅晶片清洗装置、硅晶片处理装置、LP-CVD工艺中使用的装置、灯退火工艺中使用的装置、回焊工艺中使用的装置等。

[0666] 作为半导体相关领域中的具体使用形态,可以举出例如闸阀、石英窗、腔室、腔室盖、栅极、钟形罩、连接器、泵的O型圈或垫片等各种密封材料;抗蚀剂显影液或剥离液用的O型圈等各种密封材料、软管或管;抗蚀剂显影液槽、剥离液槽、晶片清洗液槽、湿蚀刻槽的衬层或涂层;泵的隔膜;晶片传送用的辊;晶片清洗液用的软管;洁净室等洁净设备用密封剂之类的洁净设备用密封材料;保存半导体制造装置或晶片等器件的保存库用的密封材料;在制造半导体的工艺中使用的试剂输送用隔膜等。

[0667] 在上述汽车领域中,可以用于发动机主体、主运动系统、阀动系统、润滑·冷却系统、燃料系统、吸气·排气系统、驱动系统的传动装置系统、底盘的操纵系统、制动装置系统、或基本电装部件、控制系统电装部件、装备电装部件等电装部件等中。需要说明的是,上述汽车领域还包括自动两轮车。

[0668] 在上述发动机主体或其周边装置中,可以将本发明的交联物用于要求耐热性、耐油性、耐燃料油性、耐发动机冷却用防冻液性、耐蒸气性的各种密封材料中,作为这样的密封材料,可以举出例如垫片、轴封装置、阀杆密封件等密封件、或自紧密封、活塞环、开口环形密封垫、机械密封、油封装置等非接触型或接触型的密封垫类、波纹管、隔膜、软管、管、以及电线、缓冲材料、防震件、带AT装置中使用的各种密封材料等。

[0669] 作为上述燃料系统中的具体使用形态,可以举出燃料喷射器、冷态启动喷射器、燃料管线的快速连接器、发送器法兰快速连接器、燃料泵、燃料箱快速连接器、汽油混合泵、汽油泵、燃料管的管主体、燃料管的连接器、喷射器等中使用的O型圈;呼气系统歧管、燃料过滤器、压力调整阀、滤毒罐、燃料箱的盖、燃料泵、燃料箱、燃料箱的发送单元、燃料喷射装

置、燃料高压泵、燃料管线连接系统、泵正时控制阀、吸入控制阀、电磁阀子组件、燃料切断阀等中使用的密封件；滤毒罐电磁阀密封件、车载加油油气回收系统 (ORVR) 阀密封件、燃料泵用的油封装置、燃料传送密封件、燃料箱侧翻阀密封件、填料密封件、喷射器密封件、加油口盖密封件、加油口盖阀的密封件；燃料软管、燃料供给软管、燃油回流软管、蒸气软管、排气口 (通风) 软管、加油软管、加油口软管、燃料箱内的软管 (箱内软管)、汽化器的控制软管、燃料入口软管、燃料通气软管等软管；燃料过滤器、燃料管线连接系统等中使用的垫圈、或汽化器等中使用的法兰垫圈；蒸气回收管线、燃料原料输送管、油气ORVR管线等的管线材；滤毒罐、ORVR、燃料泵、燃料箱压力传感器、汽油泵、汽化器的传感器、复合空气控制装置 (CAC)、脉动阻尼器、滤毒罐用、自动阀等中使用的隔膜、或燃料喷射装置的压力调节器隔膜；燃料泵用的阀、化油器针形阀、侧翻止回阀、止回阀类；排气口 (通风孔)、燃料箱内使用的管；燃料箱等的罐密封垫、汽化器的加速泵活塞的密封垫；燃料箱用的燃料传送防震部件；用于控制燃料压力的O型圈、隔膜；加速泵皮碗；内置式燃料泵固定架；燃料喷射装置的喷射器垫圈；喷射器密封圈；汽化器的针形阀芯阀；汽化器的加速泵活塞；复合空气控制装置 (CAC) 的阀座；燃料罐主体；电磁阀用密封部件等。

[0670] 作为上述制动装置系统中的具体使用形态,可以举出真空助力器、油压制动软管空气制动装置、空气制动装置的制动装置腔室等中使用的隔膜；制动装置软管、制动装置油用软管、真空制动装置软管等中使用的软管；油封装置、O型圈、密封垫、制动装置活塞密封件等各种密封材料；真空助力器用的大气阀或真空阀、制动装置阀用的止回阀；主气缸用的活塞皮碗 (橡胶密封皮碗)、制动装置密封皮碗；油压制动装置的主气缸或真空助力器、油压制动装置的轮缸用的防护罩、防抱死制动系统 (ABS) 用的O型圈或索环等。

[0671] 作为上述基本电装部件中的具体使用形态,可以举出电线 (电气配线) 的绝缘体或护皮、电气配线外装部件的管、连接器 (connector) 用的索环等。

[0672] 作为控制系统电装部件中的具体使用形态,可以举出各种传感器线的被覆材料等。

[0673] 作为上述装备电装部件中的具体使用形态,可以举出汽车空调机的O型圈、密封垫、冷却器软管、高压空调软管、空调软管、电子节流阀单元用垫圈、直接点火用塞防护罩、配电器用隔膜等。另外,也可以用于电装部件的粘接中。

[0674] 作为上述吸气·排气系统中的具体使用形态,可以举出吸气歧管、排气歧管等中使用的密封垫、节流阀的节流体密封垫；EGR (排气再循环)、挤压控制 (BPT)、排气阀门、涡轮排气阀门、致动器、可变几何涡轮 (VTG) 的涡轮致动器、排气净化阀等中使用的隔膜；EGR (排气再循环) 的控制软管、排放控制软管、涡轮增压器的涡轮机油用软管 (供给)、涡轮机油用软管 (返回)、涡轮空气软管、内部冷却器软管、涡轮增压器软管、具备内部冷却器的涡轮增压发动机与压缩器连接的软管、尾气软管、进气软管、涡轮软管、DPF (柴油机微粒捕集过滤器) 传感器软管等软管；风管或涡轮风管；进气歧管垫圈；EGR的密封材料、AB阀的防止后燃阀座、(涡轮增压器等的) 涡轮轴封装置、汽车的发动机中使用的摇杆盖或空气吸入歧管等槽部件中使用的密封部件等。

[0675] 此外,在排出气体控制部件中,可以用作蒸气回收罐、催化剂式转化装置、排出气体传感器、氧传感器等中使用的密封件、或蒸气回收和蒸气罐的电磁阀电枢的密封件；吸气系统歧管垫圈等。

[0676] 另外,在柴油发动机相关的部件中,可以用作直喷喷射器用的O型圈密封件、旋转泵密封件、控制隔膜、燃料软管、EGR、起动机、增压补偿器的隔膜。另外还可用作尿素SCR系统中使用的O型圈、密封材料、软管、管、隔膜、或尿素SCR系统的尿素水槽主体以及尿素水槽的密封材料等。

[0677] 作为上述传动装置系统中的具体使用形态,可以举出传动装置关联的轴承密封件、油封装置、O型圈、密封垫、变矩器软管等。

[0678] 还可以举出变速箱油封装置、AT的变速箱油用软管、ATF软管、O型圈、密封垫类等。

[0679] 需要说明的是,在变速器中有:AT(自动变速器)、MT(手动变速器)、CVT(连续可变变速器)、DCT(双离合变速器)等。

[0680] 另外,还可以举出手动或自动变速器用的油封装置、垫圈、O型圈、密封垫、或无级变速器(带式或环式)用的油封装置、垫圈、O型圈、密封垫、以及ATF线性电磁阀用密封垫、手动变速器用油用软管、自动变速器用ATF软管、无级变速器(带式或环式)用CVTF软管等。

[0681] 作为操纵系统中的具体使用形态,可以举出动力转向器油用软管、高压动力转向器软管等。

[0682] 作为在汽车发动机的发动机主体中使用的形态,可以举出例如汽缸盖垫圈、汽缸盖罩垫圈、油盘密封垫、一般垫圈等垫圈、O型圈、密封垫、正时齿带盖(timing belt cover)垫圈等密封件、控制软管等软管、发动机支架的防震橡胶、控制阀隔膜、凸轮轴油封装置等。

[0683] 在汽车发动机的主运动系统中,可以用于曲轴密封件、凸轮轴油封等轴封装置等。

[0684] 在汽车发动机的阀动系统中,可以用于发动机阀的阀杆油封装置、蝶形阀的阀座等。

[0685] 在汽车发动机的润滑·冷却系统中,可以用于机油冷却器的机油冷却器软管、回油软管、密封垫圈、散热器周边的水龙带、散热器的密封件、散热器的垫圈、散热器的O型圈、真空泵的真空泵油用软管等、以及散热器软管、散热器水箱、油压用隔膜、风扇连接密封件等。

[0686] 这样,作为在汽车领域中使用的具体例的一例,可以举出机座垫圈、油盘垫圈、歧管密封垫、氧传感器用密封件、氧传感器衬套、氧化氮(NO<sub>x</sub>)传感器用密封件、氧化氮(NO<sub>x</sub>)传感器衬套、氧化硫传感器用密封件、温度传感器用密封件、温度传感器衬套、柴油机颗粒过滤器传感器用密封件、柴油机颗粒过滤器传感器衬套、喷射器O型圈、喷射器密封垫、燃料泵的O型圈或隔膜、齿轮箱密封件、动力活塞密封垫、汽缸衬层的密封件、阀杆的密封件、静态阀杆密封件、动态阀杆密封件、自动变速器的前泵密封件、后轴小齿轮密封件、万向接头的垫圈、计速器的小齿轮密封件、脚制动器的活塞皮碗、扭矩传递装置的O型圈或油封装置、尾气再燃烧装置的密封件或轴承密封件、再燃烧装置用软管、汽化器的传感器用隔膜、防震橡胶(发动机支架、排气部、消音器吊胶、悬挂衬套、中心轴承、支撑橡胶保险杠等)、悬挂用防震橡胶(支撑杆装配、衬套等)、驱动系统防震橡胶(阻尼器等)、燃料软管、EGR的管或软管、双腔并动式化油器管、汽化器的针形阀的芯阀、汽化器的法兰垫圈、油用软管、油冷却器软管、ATF软管、汽缸盖垫圈、水泵密封件、齿轮箱密封件、针形阀片、摩托车用簧片阀的簧片、汽车发动机的油封装置、汽油软管枪的密封件、汽车空调机用密封件、发动机的内部冷却器用橡胶软管、送油经路连接器装置(fuel line connector systems)的密封件、CAC阀、针形片、发动机周围电线、加油软管、汽车空调机O型圈、进气垫圈、燃料箱材料、配电器用隔

膜、水龙带、离合器软管、PS软管、AT软管、真空助力器软管、加热器软管、空调软管、通风软管、加油口盖、PS齿条密封件、齿条及副齿轮防护罩、CVJ防护罩、球接头防尘罩、支柱防尘罩、挡风雨条、玻璃滑槽、中心单元密封垫、车身侧围密封条、保险杆橡胶、门锁、仪表板绝缘体、高张力线、平带、多V带、同步齿形带、齿形带、V多楔带、轮胎、雨刮片、LPG汽车调节器用隔膜或柱塞、CNG汽车调节器用隔膜或阀、DME对应橡胶部件、自动张紧的隔膜或防护罩、怠速控制的隔膜或阀、自动速度控制的致动器、负压泵的隔膜、止回阀或柱塞、O.P.S.的隔膜或O型圈、汽油泄压阀、发动机气缸套的O型圈或垫圈、湿式气缸套的O型圈或垫圈、差速器齿轮的密封件或垫圈(齿轮油的密封件或垫圈)、动力转向器装置的密封件或垫圈(PSF的密封件或垫圈)、减震器的密封件或垫圈(SAF的密封件或垫圈)、等速万向节的密封件或垫圈、轮轴承的密封件或垫圈、金属垫圈的涂层剂、卡钳(キャリパー)密封件、防护罩类、轮轴承密封件、轮胎的硫化成型中使用的胶囊等。

[0687] 在上述航空器领域、航天·火箭领域、船舶领域中,特别可以用于燃料系统、润滑油系统。

[0688] 在上述航空器领域中,可以用作例如航空器用各种密封部件、航空器用机油用途的航空器用各种部件、喷气发动机阀杆密封件、垫圈或O型圈、旋转轴密封件、油压设备的垫圈、防火墙密封件、燃料供给用软管、垫圈或O型圈、航空器用电缆、油封装置或轴封装置等。

[0689] 在上述航天·火箭领域中,可以用作例如宇宙飞船、喷气发动机、导弹等的唇型密封件、隔膜、O型圈、或耐气体涡轮发动机用油的O型圈、导弹地面控制用防震台垫等。

[0690] 另外,在船舶领域中,可以用作例如螺旋桨的传动轴船尾密封件、柴油发动机的吸排气用阀杆密封件、蝶形阀的阀密封件、蝶形阀的阀座和轴封、蝶形阀的轴封、船尾管密封件、燃料软管、垫圈、发动机用的O型圈、船舶用电缆、船舶用油封装置、船舶用轴封装置等。

[0691] 在上述化学工厂等化学品领域、医药品等药品领域中,可以用于要求高度的耐化学药品性的工艺、例如医药品、农药、涂料、树脂等化学品的制造工艺中。

[0692] 作为上述化学品领域和药品领域中的具体使用形态,可以举出化学装置、化学药品用泵或流量计、化学药品用配管、热交换器、农药喷洒机、农药输送泵、气体配管、燃料电池、分析仪器或理化仪器(例如,分析仪器、计量表类的柱、配件等)、排烟脱硫装置的收缩接头、硝酸工厂、发电厂涡轮等中使用的密封件、医疗用灭菌工艺中使用的密封件、电镀液用密封件、造纸用皮带轮的密封、风洞的接合密封件;反应机、搅拌机等化学装置、分析仪器或计量表类、化学泵、泵外壳、阀、旋转计等中使用的O型圈、机械密封用O型圈、压缩机密封用的O型圈;高温真空干燥机、气相色谱或pH计的管结合部等中使用的密封垫、硫酸制造装置的玻璃冷却器密封垫;隔膜泵、分析仪器或理化仪器等中使用的隔膜;分析仪器、计量表类中使用的垫圈;分析仪器或计量表类中使用的衬套(金属箍);阀座;U型密封皮碗;化学装置、汽油箱、风洞等中使用的衬层、耐酸铝加工槽的耐蚀衬层;镀覆用掩蔽夹具的涂层;分析仪器或理化仪器的阀部件;排烟脱硫工厂的伸缩接缝;针对浓硫酸等的耐酸软管、氯气输送软管、耐油软管、苯或甲苯贮槽的雨水排水软管;分析仪器或理化仪器等中使用的耐化学药品性管或医疗用管;纤维染色用的耐三氯乙烯用辊或染色用辊;医药品的药栓;医疗用的橡胶栓;试剂瓶、试剂罐、袋、药品容器;耐强酸、耐溶剂的手套或长靴等保护具等。

[0693] 在上述显影机等照相领域、印刷机械等印刷领域、涂装设备等涂装领域中,可以用作干式复印机的辊、带、密封件、阀部件等。

[0694] 作为上述照相领域、印刷领域和涂装领域中的具体使用形态,可以举出复印机的转印辊的表面层、复印机的清洁刮板、复印机的带;复印机、打印机、传真机等OA设备用的辊(可以举出例如定影辊、压接辊、加压辊等)、带;PPC复印机的辊、辊刮板、带;膜显影机、X射线膜显影机的辊;印刷机械的印刷辊、刮刀、管、阀部件、带;打印机的油墨管、辊、带;涂布、涂装设备的涂装辊、刮刀、管、阀部件;显影辊、凹版辊、导辊、磁带制造涂布生产线的导辊、磁带制造涂布生产线的凹版辊、涂布辊等。

[0695] 上述包括食品工厂设备和家庭用品的食品设备领域中,可以用于食品制造工艺、食品传输器用或食品储藏器用途中。

[0696] 作为上述食品设备领域中的具体使用形态,可以举出板式热交换器的密封件、自动售货机的电磁阀密封件、罐壶的密封垫、污水管密封垫、压力锅的密封垫、热水器密封件、热交换器用垫圈、食品加工处理装置用的隔膜或密封垫、食品加工处理机用橡胶材料(例如热交换器垫圈、隔膜、O型圈等各种密封件、配管、软管、卫生密封垫、阀密封垫、填充时作为瓶等的口与填充剂之间的接缝使用的填充用密封垫)等。另外,还可以举出酒类、冷饮水等制品、填充装置、食品杀菌装置、酿造装置、热水器、各种自动食品售货机等中使用的密封垫、垫圈、管、隔膜、软管、接头套管等。

[0697] 在上述原子能发电站设备领域中,可以用于原子炉周边的止回阀、减压阀、六氟化铀的浓缩装置的密封件等。

[0698] 作为上述一般工业领域中的具体使用形态,可以举出工作机械、建设机械、油压机械等油压设备用密封材料;油压、润滑机械的密封件或轴承密封件;心轴等中使用的密封材料;干洗设备的窗等中使用的密封件;粒子回旋加速装置的密封件或(真空)阀密封件、质子加速器的密封件、自动包装机的密封件、空气中的二氧化硫或氯气分析装置(公害测定器)用泵的隔膜、蛇泵衬层、印刷机的辊或带、传送用的带(传送带)、铁板等的酸洗用挤压辊、机器人的电缆、铝压延管线等溶剂挤压辊、耦合器的O型圈、耐酸缓冲材、切削加工机械的滑动部分的防尘密封件或唇型橡胶、含水分垃圾焚烧处理机的垫圈、摩擦材料、金属或橡胶的表面改性剂、被覆材料等。另外,还可以用作造纸工艺中使用的装置的垫圈或密封材料、洁净室用过滤器单元的密封剂、建筑用密封剂、混凝土或水泥等的保护涂层剂、玻璃布渗入材料、聚烯烃的加工助剂、聚乙烯的成型性改良添加剂、小型发电机或剪草机等燃料容器、通过对金属板实施底层涂料处理而得到的预涂金属等。此外,还可以渗入到织布并进行烧结而作为片和带使用。

[0699] 作为上述钢铁领域中的具体使用形态,可以举出铁板加工设备的铁板加工辊等。

[0700] 作为上述电气领域中的具体使用形态,可以举出新干线的绝缘油盖、液封型变压器的通风密封件、变压器的密封件、油井电缆的夹套、电炉等烘箱的密封件、微波炉的窗框密封件、在将CRT的楔和凹槽粘接时所使用的密封材料、卤素灯的密封材料、电气部件的固定剂、护套加热器的末端处理用密封材料、电气设备引线端子的绝缘防湿处理中使用的密封材料等。另外,还可以用于耐油·耐热电线、高耐热性电线、耐化学药品性电线、高绝缘性电线、高压送电线、电缆、地热发电装置中使用的电线、汽车发动机周边中使用的电线等的被覆材料。还可以用于车辆用电线的油封装置或轴封装置。进而还可以用于电气绝缘材料(例如各种电气设备的绝缘用隔离物、电缆的接头或末端部等中使用的绝缘胶带、热收缩性的管等中使用的材料)、在高温气氛下使用的电气和电子设备材料(例如电动机用引出线材

料、高热炉周围的电线材料)。另外还可以用于太阳能电池的密封层或保护膜(背板)。

[0701] 在上述燃料电池领域中,可以用作固体高分子型燃料电池、磷酸盐型燃料电池等中的电极间、电极-隔板间的密封材料、氢、氧、生成水等的配管的密封件或密封垫、隔板等。

[0702] 在上述电子部件领域中,可以用于散热材料原料、电磁波屏蔽材料原料、计算机的硬盘驱动器(磁记录装置)用的垫圈等。另外,还可以用作硬盘驱动器的缓冲橡胶(碰撞制动器)、镍氢二次电池的电极活性物质的粘结剂、锂离子电池的活性物质的粘结剂、锂二次电池的聚合物电解质、碱蓄电池的正极的接合剂、EL元件(电致发光元件)的粘结剂、冷凝器的电极活性物质的粘结剂、封装剂、密封剂、光纤的石英的被覆材料、光纤被覆材料等膜或片类、电子部件、电路基板的灌封、涂布或粘接密封件、电子部件的固定剂、环氧树脂等封装剂的改性剂、印刷基板的涂层剂、环氧树脂等印刷电路板预浸料树脂的改性材料、电灯泡等的防飞散材料、计算机用垫圈、大型计算机冷却软管、二次电池、特别是锂二次电池用的垫圈或O型圈等密封垫、对有机EL结构体的外表面的单面或双面进行覆盖的密封层、连接器、阻尼器等。

[0703] 在上述化学药品输送用设备领域中,可以用于卡车、拖车、油罐车、船舶等的安全阀或装运阀等。

[0704] 在上述石油、气体等能源探测开采设备部件领域中,用作石油、天然气等的开采时所使用的各种密封材料、油井中所使用的电气连接器的防护罩等。

[0705] 作为上述能源探测开采设备部件领域中的具体使用形态,可以举出钻头密封件、压力调节隔膜、水平挖掘电动机(定子)的密封件、定子轴承(轴)密封件、防喷装置(BOP)中使用的密封材料、旋转防喷装置(钻杆刮泥器)中使用的密封材料、MWD(实时挖掘信息探知系统)中使用的密封材料或气液连接器、测井装置(测井装备)中使用的测井工具密封件(例如O型圈、密封件、密封垫、气液连接器、防护罩等)、膨胀型封隔器或完井封隔器以及它们中使用的封隔器密封件、水泥灌浆装置中使用的密封件或密封垫、穿孔器(穿孔装置)中使用的密封件、泥浆泵中使用的密封件、密封垫或电动机衬层、地下听检器罩、U型密封皮碗、复合安装密封皮碗、旋转密封件、层压弹性轴承、流量控制的密封件、砂量控制的密封件、安全阀的密封件、水力压裂装置(压裂装备)的密封件、线性封隔器或线性吊架的密封件或密封垫、井口的密封件或密封垫、阻气门或阀的密封件或密封垫、LWD(随钻测井)用密封材料、石油勘探/石油钻井用途中使用的隔膜(例如石油钻井液池等的润滑油供给用隔膜)、闸阀、电子防护罩、穿孔枪的密封元件等。

[0706] 此外,还可以用于厨房、浴室、洗手间等的接缝密封剂;室外帐篷的胶布;印章材料用的密封件;气体热泵用橡胶软管、耐氟利昂性橡胶软管;农业用的膜、衬层、耐候性罩;建筑或家电领域等中使用的层压钢板等的罐类等。

[0707] 此外,还可以用作与铝等金属结合的物品。作为这样的使用形态,可以举出例如门密封件、闸阀、摆阀、电磁阀尖端、以及与金属结合的活塞密封件或隔膜、金属垫圈等与金属结合的金属橡胶部件等。

[0708] 另外,还可以用于自行车中的橡胶部件、制动片、制动块等。

[0709] 另外,作为本发明的成型品的形态之一,可以举出带。

[0710] 作为上述带,可示例出以下的带。作为动力传递带(包括平带、V带、V多楔带、齿形带等)、传送用带(传送带),可以举出:用于农业用机械、工作机械、工业用机械等的发动机

周围等各种高温部位的平带;用于在高温环境下传送煤炭、碎石、砂土、矿石、木材片等松散物或粒状物的传送带;高炉等的炼钢厂等所使用的传送带;在精密设备组装工厂、食品工厂等中暴露于高温环境下的用途中的传送带;农业用机械、一般设备(例如OA设备、印刷机械、业务用干燥机等)、汽车用等的V带或V多楔带;传送机器人的传动带;食品机械、工作机械的传动带等齿形带;汽车用、OA设备、医疗用、印刷机械等中所使用的齿形带等。

[0711] 特别是,作为汽车用齿形带,以同步齿形带为代表。

[0712] 上述带可以为单层结构,也可以为多层结构。

[0713] 在为多层结构的情况下,上述带可以由将本发明的交联性组合物进行交联而得到的层和由其他材料形成的层构成。

[0714] 在多层结构的带中,作为由其他材料形成的层,可以举出由其他橡胶形成的层或由热塑性树脂形成的层、各种纤维增强层、帆布、金属箔层等。

[0715] 本发明的交联物还可以用于产业用防震垫、防震垫、铁路用扁钢坯垫(slab mat)、垫类、汽车用防震橡胶等。作为汽车用防震橡胶,可以举出发动机支架用、电动机装配用、构件装配用、支撑杆装配用、衬套用、阻尼器用、消音器吊胶用、中心轴承用等的防震橡胶。

[0716] 另外,作为其他使用形态,可以举出挠性接头、伸缩接缝等的连接部件、防护罩、索环等。若为船舶领域,例如可以举出船用泵等。

[0717] 连接部件是指配管和配管设备中使用的接头,可用于下述用途中:防止由配管系统产生的振动、噪音;吸收因温度变化、压力变化所致的伸缩或位移;吸收尺寸变动;缓和、防止因地震、地基下沉所致的影响;等等。

[0718] 挠性接头、伸缩接缝可优选用作例如造船配管用、泵或压缩器等的机械配管用、化学设备配管用、电气配管用、土木/水道配管用、汽车用等复杂形状成型体。

[0719] 防护罩可优选用作例如等速万向节防护罩、防尘罩、齿条和小齿轮操纵防护罩、栓防护罩、活塞防护罩等汽车用防护罩、农业机械用防护罩、产业车辆用防护罩、建筑机械用防护罩、油压机械用防护罩、空压机械用防护罩、集中润滑机用防护罩、液体输送用防护罩、消防用防护罩、各种液化气体输送用防护罩等各种产业用防护罩等复杂形状成型体。

[0720] 本发明的交联物还可用于压滤机用隔膜、鼓风机用隔膜、给水用隔膜、液体储藏罐用隔膜、压力开关用隔膜、蓄能器用隔膜、吊架等的空气弹簧用隔膜等。

[0721] 通过将本发明的交联物添加在橡胶或树脂中,可得到防滑剂,该防滑剂可得到在被雨、雪、冰或汗等水润湿的环境下不容易滑动的成型品或涂布覆膜。

[0722] 另外,本发明的交联物还可用作例如利用三聚氰胺树脂、酚树脂、环氧树脂等制造装饰胶合板、印刷基板、电气绝缘板、硬质聚氯乙烯层积板等时的热压成型用缓冲材料。

[0723] 本发明的交联物还有助于兵器关联的密封垫圈、对于与侵袭性化学试剂的接触进行保护的防护服之类的各种支撑体的防渗化。

[0724] 另外,可以用于为了密封、封装在汽车、船舶等运输设备等中使用的包含胺系添加剂(特别是作为抗氧化剂、清洁分散剂而使用的胺系添加剂)的润滑油(机油、变速箱油、齿轮油等)、燃料油、润滑脂(特别是脲系润滑脂)而使用的O(方)形环、V-形环、X-形环、密封垫、垫圈、隔膜、油封装置、轴承密封件、唇型密封件、柱塞密封件、门密封件、唇型和端面密封件、气体传送板密封件、晶片支承密封件、滚筒密封件等各种密封材料等,还可以用作管、软管、各种橡胶辊、涂层、带、阀的阀体等。另外,还可以用作层积用材料、衬层用材料。

[0725] 还可用于与汽车等的内燃机的变速器油和/或发动机油接触而检测其油温和/或油压的传感器的引线等中使用的耐热耐油性电线的被覆材料、自动变速器或发动机的油盘内等高温油气氛中。

[0726] 此外,有时在本发明的交联物上形成硫化覆膜来进行使用。具体而言,可以举出复印机用非粘合耐油辊、耐候防结冰用挡风雨条、输液用橡胶栓、小药瓶橡胶栓、防粘剂、非粘合轻传送带、汽车发动机支架的平垫圈的防粘合覆膜、合成纤维的被覆加工、具有密封垫被覆薄层的螺栓部件或接头等用途。

[0727] 需要说明的是,关于本发明的交联物的汽车关联部件用途,还包括同样结构的机动二轮车的部件用途。

[0728] 另外,作为上述汽车关联中的燃料,可以举出轻油、汽油、柴油发动机用燃料(包括生物柴油燃料)等。

[0729] 另外,本发明的交联性组合物除了进行交联而作为成型品使用以外,还可以作为各种工业领域中的各种部件使用。因此,下面对本发明的交联性组合物的用途进行说明。

[0730] 本发明的交联性组合物可以用于金属、橡胶、塑料、玻璃等的表面改性材料;金属垫片、油封装置等要求耐热性、耐化学药品性、耐油性、非粘合性的密封材料和被覆材料;OA设备用辊、OA设备用带等非粘合被覆材料、或者渗出屏障;利用渗入、烧结进行的在机织物制片和带上的涂布等。

[0731] 本发明的交联性组合物通过为高粘度、高浓度,可以利用通常的用法而作为复杂形状的密封材料、衬层、密封剂使用;通过为低粘度,可用于形成数微米的薄膜;另外,通过为中粘度,可用于预涂金属、O型圈、隔膜、簧片阀的涂布。

[0732] 此外,还可以用于机织物或纸张的传送辊或带、印刷用带、耐化学药品性管、药栓、燃油软管等的涂布。

[0733] 作为利用本发明的交联性组合物被覆的物品基材,可以使用铁、不锈钢、铜、铝、黄铜等金属类;玻璃板、玻璃纤维的机织物和无纺织物等玻璃产品;聚丙烯、聚甲醛、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮等通用和耐热性树脂的成型品和被覆物;SBR、丁基橡胶、NBR、EPDM等通用橡胶以及硅酮橡胶、氟橡胶等耐热性橡胶的成型品和被覆物;天然纤维和合成纤维的机织物和无纺织物;等等。

[0734] 由本发明的交联性组合物形成的被覆物可以在要求耐热性、耐溶剂性、润滑性、非粘合性的领域中使用,作为具体用途,可以举出复印机、打印机、传真机等OA设备用的辊(例如定影辊、压接辊)和传送带;片和带;O型圈、隔膜、耐化学药品性管、燃料软管、阀封、化学设备用垫片、发动机垫片等。

[0735] 本发明的交联性组合物还可以溶解于溶剂中,作为涂料、接合剂来使用。另外,也可以制成乳化分散液(乳液),以涂料的形式使用。

[0736] 上述组合物被用作各种装置、配管等的密封材料或衬层、金属、陶瓷、玻璃、石、混凝土、塑料、橡胶、木材、纸、纤维等无机和有机基材形成的结构物的表面处理剂等。

[0737] 上述组合物可以通过点胶机(dispenser)方式涂装、丝网印刷涂装而涂布至基材等上。

[0738] 本发明的交联性组合物也可以用作流延出膜、或者用于浸渍织物、塑料、金属或弹性体之类的基材的涂料组合物。

[0739] 特别是,本发明的交联性组合物可以以乳液的形态用于制造被覆织物、保护手套、渗入纤维、O型圈被覆物、燃料系统快速连结O型圈用被覆物、燃料系统密封件用被覆物、燃料箱翻转阀隔膜用被覆物、燃料箱压力传感器隔膜用被覆物、油过滤器和燃料过滤器密封件用被覆物、燃料箱发送器密封件和发送器头装配密封件用被覆物、复印机定影机构辊用被覆物、以及聚合物涂料组合物。

[0740] 它们在硅酮橡胶、腈橡胶以及其他弹性体的被覆中是有用的。为了与其热稳定性同样地提高基材弹性体的耐透过性和耐化学药品性这两者,它们在由这样的弹性体制造的部件的被覆中也是有用的。其他用途包括热交换器、伸缩缝、瓮、罐、鼓风机、烟道和其它管路、以及收纳结构体、例如混凝土收纳结构体用的被覆物。上述组合物可以例如在软管结构和隔膜的制造方法中被涂布在多层部件结构的露出的截面上。连接部和结合部中的密封部件往往由硬质材料形成,并且,本发明的交联性组合物可提供伴随沿着改良的摩擦性界面、密封面所降低的微量漏出而提高的尺寸过盈配合。其乳液可提高各种汽车系统用途中的密封件耐久性。

[0741] 它们还可以用于动力转向系统、燃料系统、空调系统以及软管和管与其他部件连接的任何结合部的制造中。上述组合物进一步的有用性在于3层燃料软管之类的多层橡胶结构中的制造缺陷(和使用引起的损伤)的补修。上述组合物在涂布涂料之前或之后形成,或者对于可进行压纹加工的薄钢板的涂布也有用。例如,也可以将进行了被覆的钢的多个层进行组装,在2个刚性金属部件之间形成垫片。密封效果可通过在其层之间涂布本发明的交联性组合物而得到。在该工艺中,为了降低所组装的部件的螺栓力和应变,并且为了通过低龟裂、挠曲以及孔应变提供良好的燃料节约和低排放,可用于制造机座垫片和排气歧管垫片。

[0742] 本发明的交联性组合物还可以用作涂布剂;在包含金属、陶瓷等无机材料的基材上进行点胶机成型而成的基材一体型垫片、密封垫类;在包含金属、陶瓷等无机材料的基材上进行涂布而成的多层物等。

[0743] 以上说明了实施方式,但可以理解,可在不脱离权利要求书的宗旨和范围的情况下进行方式和详情的多种变更。

[0744] 实施例

[0745] 接着,举出实施例对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不仅限于该实施例。

[0746] 实施例的各数值通过下述方法测定。

[0747] <固体成分浓度>

[0748] 将包含全氟弹性体的水性分散液1g在鼓风干燥机中在150°C、60分钟的条件下进行干燥,采用以百分数表示加热残余物的质量相对于水性分散液的质量(1g)的比例的值。

[0749] <全氟弹性体的组成>

[0750] 通过<sup>19</sup>F-NMR(固体NMR)和傅利叶变换红外分光光度计(FT-IR)进行测定。

[0751] <全氟弹性体的玻璃化转变温度>

[0752] 关于玻璃化转变温度,使用差示扫描量热计(Mettler Toredco公司制造、DSC822e),将试样10mg以10°C/min升温而得到DSC曲线,将JIS K6240中规定的微分曲线的峰顶温度作为玻璃化转变温度。

[0753] <聚合速度>

[0754] 通过下式算出。

[0755] 聚合速度 = {水性分散液重量 × 固体成分浓度 / 100} / {(聚合中使用的纯水量 + 聚合中使用的聚合物(1)的水溶液中包含的水的量) × 聚合时间}

[0756] 式中的各量的单位如下所述。

[0757] 水性分散液重量:g

[0758] 固体成分浓度:质量%

[0759] 聚合中使用的纯水量:kg

[0760] 聚合中使用的聚合物(1)的水溶液中包含的水的量:kg

[0761] 聚合时间:时间

[0762] 聚合速度:g/(小时 × kg)

[0763] <全氟弹性体颗粒的体积平均粒径>

[0764] 通过动态光散射法进行测定。将由聚合得到的水性分散液用纯水稀释10倍,制成粒径测定用的水性分散液,使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)在25℃、累计70次的条件下进行测定。溶剂水的折射率为1.3328,溶剂的粘度为0.8878。将体积分布的平均值作为粒径。

[0765] <水性分散液中的全氟弹性体颗粒数>

[0766] 通过下式进行计算。

[0767] 【数1】

$$[0768] \quad \text{聚合物颗粒的个数} = \left\{ \frac{\text{水性分散液的固体成分浓度(质量\%)}}{100 - (\text{水性分散液的固体成分浓度(质量\%)})} \right\} / \left\{ \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left( \frac{\text{平均粒径(nm)}}{2} \times 10^{-9} \right)^3 \times \text{比重} \times 10^6 \right\}$$

[0769] 式中,聚合物颗粒的个数(全氟弹性体颗粒的个数)为每1cc水,比重使用所合成的全氟弹性体的比重的实测值。

[0770] <全氟弹性体的比重>

[0771] 利用自动比重计DMA-220H(新光电子公司制造)进行测定。

[0772] <聚合物(聚合物D等)中的单体(单体D等)的二聚物和三聚物的含量的测定方法>

[0773] (1) 从水溶液中提取

[0774] 测定聚合物的水溶液的固体成分,称量与聚合物的固体成分0.2g相当的量的水溶液。之后与水溶液中包含的水合在一起,按照水与甲醇的体积比为50/50(体积%)的方式加入水和甲醇,得到含有聚合物以及水和甲醇的混合液。之后,使用所得到的混合液以4000rpm进行1小时离心分离,回收包含聚合物的上清液作为提取液。

[0775] 利用液相色谱质谱仪(Waters, LC-MS ACQUITYUPLC/TQD)进行提取液的分析,得到提取液的色谱图。

[0776] 关于提取液中包含的单体的二聚物和三聚物的含量,利用校正曲线将在提取液的色谱图中出现的来自单体的二聚物和三聚物的峰的积分值换算成单体的二聚物和三聚物的含量,由此求出。

[0777] (2) 单体的校正曲线

[0778] 制备5个水准的1ng/mL ~ 100ng/mL的含量已知的单体的甲醇标准溶液,利用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITYUPLC/TQD)进行测定。对各单体的含量和相对于该含量的峰的积分值的关系作图,制成各单体的校正曲线(一次近似)。接着,使用各单体的校正曲线(一次近似),制成各单体的二聚物和三聚物的校正曲线。

[0779] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[0780] 【表1】

[0781] 表1

LC 部	
装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC
柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
流动相	A CH <sub>3</sub> CN B 20mM CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O
	0→1.5 分钟 A: B=10: 90
	1.5→8.5 分钟 A: B=10: 90 → A: B=90: 10 线性梯度
	8.5→10 分钟 A: B=90: 10
[0782] 流量	0.4mL/分钟
柱温	40°C
试样注入量	5μL
MS 部	
装置	TQ 检测器
测定模式	MRM(多反应监测)
离子化法	电喷雾电离 扫描

[0783] 该测定设备构成中的定量限界为1ng/mL。

[0784] 实施例1中使用了式:CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)所示的单体的均聚物(数均分子量9.0×10<sup>4</sup>、重均分子量19.0×10<sup>4</sup>) (以下称为聚合物A)。

[0785] <聚合物(聚合物A、D等)的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)的测定方法>

[0786] 关于聚合物的数均分子量和重均分子量,通过凝胶渗透色谱(GPC),利用东曹公司制造的GPC HLC-8020,使用Shodex公司制造的柱(将1根GPC KF-801、1根GPC KF-802、2根GPC KF-806M串联连接),以1ml/分钟的流速流通作为溶剂的四氢呋喃(THF)而进行测定,将单分散聚苯乙烯作为标准计算出分子量。

[0787] 实施例1

[0788] 向不具有点火源的内容积0.5升的不锈钢制高压釜(附带泛能式搅拌桨和1片挡板)中加入194.9g的去离子水和1.95g的聚合物A后,利用氮气对体系内进行充分置换,之后进行脱气,一边以1000rpm搅拌一边升温至54°C,按照内压达到0.83MPa·G的方式投入四氟乙烯(TFE)与全氟甲基乙烯基醚(PMVE)的混合气体(TFE/PMVE=24/76摩尔%比)。接着,用0.259g氮气压入CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CN(CNVE)后,将过硫酸铵(APS)1.03g溶解于水2.5g中,用氮气压入,开始反应。

[0789] 槽内压力随着聚合的进行而降低,因此在压力达到0.735MPa·G时,向高压釜中导入TFE 2g和PMVE 2.2g,进行升压。随着反应的进行,同样地以60/40摩尔%的比例压入TFE和PMVE,在0.735MPa·G ~ 约0.89MPa·G之间反复升压、降压,至聚合终止为止压入TFE 10g和PMVE 11g。聚合中,在TFE的总投料量达到6、10g的时刻,分2次、每次0.259g用氮气压入CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CN。

[0790] 之后,冷却高压釜,放出未反应单体,得到固体成分浓度为7.8质量%的水性分散液217g。聚合时间为9.9小时。水性分散液中完全没有凝聚聚合物,在取出水性分散液后的高压釜的搅拌桨、槽内壁、挡板等槽内完全没有附着聚合物。

[0791] 向所得到的水性分散液100g中加入纯水100g,进行混合稀释。将该混合稀释液滴加到3.5%盐酸水溶液750g中。一边搅拌盐酸水溶液,一边进行滴加。

[0792] 由于全氟弹性体在盐酸水溶液中沉析,因此滤除沉析的全氟弹性体,移至纯水100g中,一边搅拌5分钟一边进行清洗。5分钟后,再次滤除全氟弹性体,移至纯水100g中,一边搅拌5分钟一边进行清洗。重复3次用该纯水100g进行的清洗操作,之后滤除全氟弹性体。将滤除的全氟弹性体在70℃下真空干燥48小时。干燥后,得到含有全氟弹性体和聚合物A的组合物(团块)。所得到的组合物的质量为7.0g。

[0793] 对所得到的全氟弹性体进行了分析,得到以下结果。

[0794] 全氟弹性体的组成:TFE/PMVE/CNVE=51.7/47.9/0.42(摩尔%)

[0795] 全氟弹性体的玻璃化转变温度:-3.4℃

[0796] 利用上式计算出聚合速度,结果为8.8g/(小时×kg)。

[0797] 水性分散液中的全氟弹性体颗粒的体积平均粒径为166.5nm。利用上式计算出水性分散液中的全氟弹性体颗粒数,结果为 $1.7 \times 10^{13}$ 个/cc。全氟弹性体的比重为2.023。另外,将所得到的组合物溶解于含氟溶剂R-318(大金工业公司制造、主成分: $C_4F_8Cl_2$ )中,向所得到的溶液中加入去离子水,回收包含聚合物A的上层(水层),进行加热干燥,测定由此得到的残余成分(聚合物A)的质量,计算出聚合物A的含量。组合物中的聚合物A的含量为1.70质量%。

[0798] 实施例2

[0799] 将最初投入的去离子水的量变更为191.0g,将聚合物A的量变更为3.90g,除此以外与实施例1同样地进行聚合,得到固体成分浓度为8.4质量%的水性分散液203g。

[0800] 聚合时间为6.6小时。水性分散液中完全没有凝聚聚合物,在取出水性分散液后的高压釜的搅拌桨、槽内壁、挡板等槽内完全没有附着聚合物。

[0801] 关于所得到的水性分散液,将滴加稀释液的3.5%盐酸水溶液变更为1500g,除此以外与实施例1同样地进行后处理,得到7.8g的含有全氟弹性体和聚合物A的组合物(团块)。

[0802] 与实施例1同样地对所得到的全氟弹性体进行了分析,得到以下结果。

[0803] 全氟弹性体的组成:TFE/PMVE/CNVE=51.2/48.4/0.41摩尔%

[0804] 全氟弹性体的玻璃化转变温度:-3.5℃

[0805] 聚合速度为13.6g/(小时×kg),水性分散液中的全氟弹性体颗粒的体积平均粒径为214.1nm,水性分散液中的全氟弹性体颗粒数为 $8.8 \times 10^{12}$ 个/cc。全氟弹性体的比重为2.023。另外,将所得到的组合物溶解于含氟溶剂R-318(大金工业公司制造、主成分: $C_4F_8Cl_2$ )中,向所得到的溶液中加入去离子水,回收包含聚合物A的上层(水层),进行加热干燥,测定由此得到的残余成分(聚合物A)的质量,计算出聚合物A的含量。组合物中的聚合物A的含量为2.5质量%。

[0806] 制备例1

[0807] 将 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOH$ 所示的单体D220g、水513g、APS(相对于单体D为

0.5mol%)加入到反应器中,在氮气气氛下于60℃加热搅拌24小时,得到包含作为 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 的均聚物的聚合物D的聚合物D水溶液D-1。对所得到的聚合物D水溶液D-1进行了GPC分析,结果聚合物D的 $M_w$ 为18万、 $M_n$ 为8.6万,二聚物和三聚物的含量相对于聚合物D为2.0质量%。

[0808] 向所得到的聚合物D水溶液D-1中加入水,将聚合物D的浓度调整为5.0质量%后,在30℃下以0.1MPa的水压接触超滤膜(截留分子量50000Da、聚乙烯制),实施超滤。一边适当地进行注水一边继续超滤,直至最终洗脱出相对于水溶液为7倍量的水的过滤液,得到聚合物D水溶液D-2。对所得到的聚合物D水溶液D-2进行了GPC分析,结果聚合物D的 $M_w$ 为18万、 $M_n$ 为14万,二聚物和三聚物的含量相对于聚合物D小于1质量ppm。所得到的聚合物D水溶液D-2的浓度为5.0质量%。

[0809] 实施例3

[0810] 代替194.9g的去离子水和1.95g的聚合物A而将5g的去离子水和195g的聚合物D水溶液D-2最初加入到高压釜中,除此以外与实施例1同样地进行聚合,得到固体成分浓度为8.1质量%的水性分散液214g。

[0811] 聚合时间为5.4小时。水性分散液中完全没有凝聚聚合物,在取出水性分散液后的高压釜的搅拌桨、槽内壁、挡板等槽内完全没有附着聚合物。

[0812] 向所得到的水性分散液100g中加入纯水100g,进行混合稀释。将该混合稀释液滴加到3.5%盐酸水溶液750g中。一边搅拌盐酸水溶液,一边进行滴加。

[0813] 由于全氟弹性体在盐酸水溶液中沉析,因此滤除沉析的全氟弹性体,移至纯水100g中,一边搅拌5分钟一边进行清洗。5分钟后,再次滤除全氟弹性体,移至纯水100g中,一边搅拌5分钟一边进行清洗。重复3次用该纯水100g进行的清洗操作,之后滤除全氟弹性体。将滤除的全氟弹性体在70℃下真空干燥48小时。干燥后,得到含有全氟弹性体和聚合物D的组合物(团块)。所得到的组合物的质量为6.2g。

[0814] 对所得到的全氟弹性体进行了分析,得到以下结果。

[0815] 全氟弹性体的组成:TFE/PMVE/CNVE=50.0/49.75/0.25(摩尔%)

[0816] 全氟弹性体的玻璃化转变温度:-3.7℃

[0817] 利用上式计算出聚合速度,结果为17.1g/(小时×kg)。

[0818] 水性分散液中的全氟弹性体颗粒的体积平均粒径为631nm。利用上式计算出水性分散液中的全氟弹性体颗粒数,结果为 $3.3 \times 10^{11}$ 个/cc。全氟弹性体的比重为2.030。另外,将所得到的组合物溶解于含氟溶剂R-318(大金工业公司制造、主成分: $\text{C}_4\text{F}_8\text{Cl}_2$ )中,向所得到的溶液中加入去离子水,回收包含聚合物D的上层(水层),进行加热干燥,测定由此得到的残余成分(聚合物D)的质量,计算出聚合物D的含量。组合物中的聚合物D的含量为3.74质量%。