

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95190538.4

C08F214/18

C08F220/04

C08F220/22 C08F216/14

C08F216/04 C08F210/00

C08L 27/12 C08L101/00

C08L 67/00 C08L 69/00

C08L 77/00 C08L 81/04

[45]授权公告日 2001 年 2 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1061663C

[22]申请日 1995.6.5 [24]颁证日 2000.12.15

[21]申请号 95190538.4

[30]优先权

[32]1994.6.9 [33]JP [31]153020/1994

[86]国际申请 PCT/JP95/01103 1995.6.5

[87]国际公布 WO95/33782 日 1995.12.14

[85]进入国家阶段日期 1996.2.9

[73]专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 荒木孝之 清水哲男 山外隆文

久米川昌浩 山本喜久

审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 段承恩

权利要求书 5 页 说明书 149 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 含氟聚合物

[57]摘要

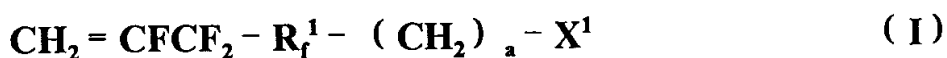
本发明提供例如以通式 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2 - \text{R}_f^6 - (\text{CH}_2)_k - \text{X}^2$ [式中, X^2 为碳原子数 1—40 的氟取代的含氟烷基或 $-\text{OR}_f^7$ (R_f^7 为碳原子数 1—40 的氟取代的含氟烷基或碳原子数 3—50 的氟取代的含氟醚基)、 k 为 0 或 1—6 的整数]所示的含氟烯烃、将其聚合得到的含有官能团的含氟聚合物与例如芳香族等耐热性热塑性树脂组成的热塑性树脂组合物、与各种耐热性热塑性树脂亲和性良好能够形成均一分散状态的含有官能团的含氟聚合物、含有为得到该聚合物的官能团的含氟烯烃与该聚合物及耐热性热塑性树脂组成的热塑性树脂组合物。

ISSN 1008-4274

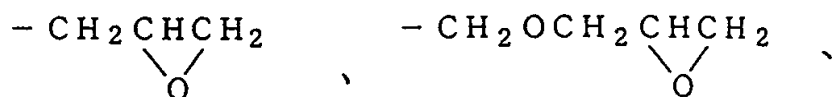
权 利 要 求 书

1. 一种含氟聚合物, 其特征在于, 是由下述的 (A) 以及 (B) 形成的共聚合物, 其中含有 (A) 为 0.01-80 摩尔%、(B) 为 20-99.99 摩尔%, 数均分子量为 2000-20,000,000,

(A) 为以通式 (I) 表示的 1 种或 2 种以上的单体,

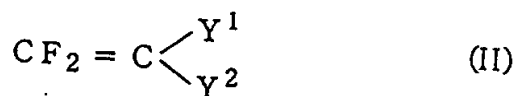


式中, X^1 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOR}^1$, 其中, R^1 为 H, 碳原子数 1-6 的烷基、Na、K、Li 或 NH_4 , X^1 还可以是

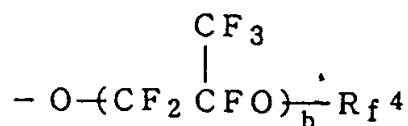


R_f^1 为碳原子数 1-40 的氟取代的烷撑基或 $-\text{OR}_f^2-$, R_f^2 为碳原子数 1-40 的氟取代的烷撑基或碳原子数 3-50 的氟取代的醚基;
 a 为 0 或 1-6 的整数;

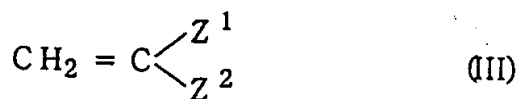
(B) 是从以通式 (II) 表示的单体或者以通式 (III) 表示的单体中选择的 1 种或 2 种以上的单体,



式中, Y^1 为 F、Cl、H 或 CF_3 , Y^2 为 F、Cl、H、 R_f^3 , R_f^3 为碳原子数 1-10 的全氟烷基, Y^2 还可以是



，其中 b 为 0 或 1-5 的整数， R_1^4 为碳原子数 1-6 的全氟烷基；



式中， Z^1 为 F、H、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-10 的全氟烷基； Z^2 为 H、Cl、碳原子数 1-6 的烷基或 $-(\text{CF}_2)_d - Z^3$ ，其中 d 为 1-10 的整数， Z^3 为 F 或 H。

2. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物，是上述 (A) 与 (B) 的共聚合物，其中含有 (A) 为 0.01-30 摩尔%、(B) 为 70-99.99 摩尔%。

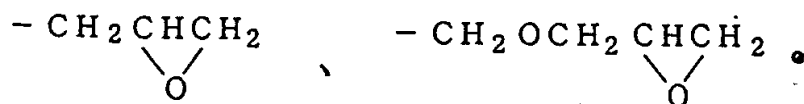
3. 一种含氟聚合物，是由权利要求 1 中所述的 (A) 与 (B)，以及与 (C) 具有共聚合可能的乙烯性不饱和化合物中的至少一种形成的共聚合物，其中 (A) 为 0.01-80 摩尔%，(B) 和 (C) 合计为 20-99.99 摩尔%，且在 (B) 和 (C) 的合计中 (C) 占 60 摩尔% 以下。

4. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物，其中，上述的 X^1 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物，其中，上述的 X^1 为 $-\text{COOH}$ 。

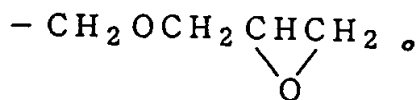
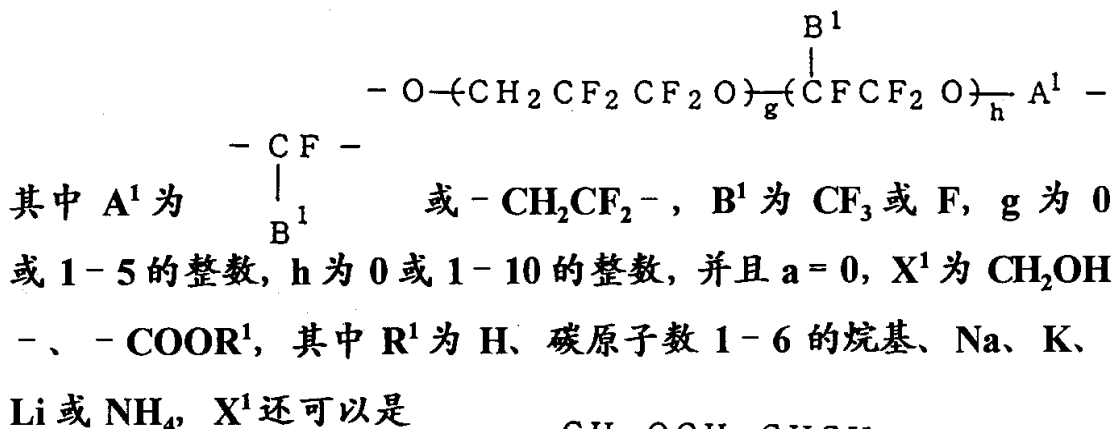
6. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物，其中，上述的 X^1 为 $-\text{COOR}^1$ ，并且 R^1 为碳原子数 1-6 的烷基。

7. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物，其中，上述的 X^1 为

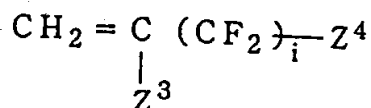


8. 如权利要求 1 中所述的含氟聚合物, 其中, 上述的 $-R_f^1-$ 为 $-\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_e-$, e 为 0 或 1-10 的整数。

9. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物, 其中, 上述的 $-R_f^1-$ 为



10. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物, 其中, 上述 (B) 仅限于四氟乙烯或氯三氟乙烯中的任意一种, 并且四氟乙烯或氯三氟乙烯中的含量是 (B) 的单体合计量的 30 摩尔%以上, 并且至少含有一种以上的其他的单体, 作为其他的单体, 是从偏氟乙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯、全氟乙烯基醚类、由下式表示的含氟烯烃、乙烯、丙烯、1-丁烯以及异丁烯等组成的组中选择的至少一种,



上式中, Z^3 为 H 或 F 、 Z^4 为 H 或 F 、 i 为 1-10 的整数。

11. 如权利要求 1 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 仅限于偏氟乙烯一种, 并且偏氟乙烯的含量是 (B) 的单体的合计量

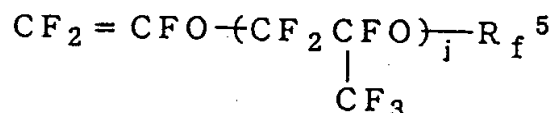
的 40 摩尔 % 以上, 并且至少含有一种以上的其他的单体, 作为其他单体, 是由四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯以及全氟乙烯基醚类组成的组中选择的至少一种。

12. 如权利要求 10 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 仅限于四氟乙烯。

13. 如权利要求 11 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 仅限于偏氟乙烯。

14. 如权利要求 10 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 是以四氟乙烯或氯三氟乙烯中的任意一种及乙烯作为必要成分的混合物, 与 (B) 的单体的合计量相对, 含有四氟乙烯或氯三氟乙烯为 30-70 摩尔 %、乙烯为 30-70 摩尔 %、其他的单体为 0-15 摩尔 %。

15. 如权利要求 10 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 为由四氟乙烯 40-70 摩尔 % 以及丙烯 30-60 摩尔 % 组成的单体混合物、或者是由四氟乙烯 40-85 摩尔 % 与由下式表示的全氟乙烯基醚 15-60 摩尔 % 组成的单体混合物,



式中, j 为 0 或 1-5 的整数, R_f^5 为碳原子数 1-6 的全氟烷基。

16. 如权利要求 11 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 为偏氟乙烯 70-99 摩尔 % 以及四氟乙烯 1-30 摩尔 % 的混合物; 偏氟乙烯 50-99 摩尔 %、四氟乙烯 0-30 摩尔 % 以及氯三氟乙烯 1-20 摩尔 % 的混合物; 或偏氟乙烯 60-99 摩尔 %、四氟乙烯 0

- 33 摩尔% 以及六氟丙烯 1-10 摩尔% 的混合物。

17. 如权利要求 11 所述的含氟聚合物, 其中, 所述 (B) 为偏氟乙烯 40-90 摩尔%、四氟乙烯 0-30 摩尔% 以及六氟丙烯 10-50 摩尔% 的混合物。

含氟聚合物

本发明涉及与各种耐热性的热塑性树脂亲和性良好的,可以形成均匀分散状态的,含有新型官能团的含氟聚合物。

另外,本发明涉及可以提供含官能团的含氟聚合物的官能团的,含有新型官能团的含氟烯烃。

另外,本发明还涉及由上述含有官能团的含氟聚合物与结晶熔点高于 150°C 或者具有玻璃转变温度的热塑性树脂形成的、机械特性与化学特性得到改善的热塑性树脂组合物。

聚缩醛、聚酰胺、芳香族聚酯、多芳基亚硫酸酯、聚酮类以及聚醚酮类、聚酰胺酰亚胺、聚醚腈等结晶性热塑性树脂(这些都具有 150°C 以上的结晶熔点),由于机械特性优良、并且成型性良好,常用于汽车、产业机械、OA仪器、电器、电子仪器等领域的功能性部件,但在耐化学性、滑动性等方面还有较高的市场要求,并且由于这些树脂一般具有脆性,希望能提高它的耐冲击性。另外聚碳酸酯、聚苯醚、聚亚芳基酯、聚砜以及聚醚砜、聚醚酰亚胺等非结晶性的热塑性树脂(这些都具有 150°C 以上的玻璃化转变温度)具有透明性、尺寸稳定性、耐冲击性等优点,使用的范围很广泛,但一般也存在耐化学性、耐溶剂性、成型性等方面的问题。

一方面, 聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯/全氟烷乙烯醚共聚合物(PFA)、四氟乙烯/六氟丙烯共聚合物(FEP)、聚亚乙烯基氟化物(PVDF)、乙烯/四氟乙烯共聚合物(ETFE)等氟树脂的耐热性、耐化学性、耐溶剂性、耐气候性、滑动性、柔软性、电学性质等非常优良, 在汽车、产业机械、OA仪器、电器、电子仪器等领域广泛应用。但是, 由于与结晶性的耐热性热塑性树脂相比, 由机械特性及荷重弯曲温度所表示的物理耐热性大多比较差, 与非结晶性的耐热性热塑性树脂相比, 尺寸的稳定性较差, 所以使用的范围受到限制。

上述的非氟系耐热性热塑性树脂的缺点, 可以通过与含氟聚合物(含有树脂状和弹性体状物质的)的复合而改性, 相反, 将以含树脂状为主的含氟聚合物与非氟系耐热性热塑性树脂复合改性, 可得到新型的材料, 目前正在广泛进行这方面的试验。

首先, 以通过混练机进行单纯熔融混合为例, 例如特开昭 57-202344 号公报中记载的在不损害聚亚芳基硫化物的耐热性、耐化学性的前提下, 通过添加市售的含氟弹性体, 来达到改善其耐冲击性、耐破裂性、热冲击强度的目的。另外, 特开平 1-165647 号公报、特开平 2-110156 号公报中, 所示了在不损害PVDF等含氟聚合物的耐气候性、耐化学性、耐污染性的前提下, 通过添加形成各向异性熔融相的聚合物即液晶性聚合物(芳香族聚酯等), 从而达到降低线膨胀系数, 并且改善其机械特性、成型加工性的目的。液晶性聚合物与PTFE的混合的例子在特公平 4-5693 号公报以及特开昭 63

-230756 号公报中均有记载。在特开昭 50-7850 号公报中，记载了PVDF的混合物对改善聚酰胺的吸水性、吸湿性有效果。

另外，在特开昭 60-23448 号公报中记载了，在配合了玻璃纤维、硅灰石等纤维状强化剂以及滑石、空心玻璃珠等无机填充物而使成型收缩率降低的芳香族聚砜的组合物中，通过配合使用氟聚合物，可使从铸模的脱模性得到改良。

另外，对于各种合成树脂，通过配合使用PTFE粉末而使滑动特性得到改善的试验正在比较广泛地进行。

但是，由于含氟聚合物的表面能比较小，一般存在与其他的材料间缺乏亲和性的问题。所以，含氟聚合物在与其他材料熔融混合时，容易产生相的分离，其界面的结合力实质上不均匀，界面容易被剥起，同时混合物中的含氟聚合物在其他材料中不易分散，易产生凝集，难以充分发挥添加的效果。

由于存在这些缺点，为了提高异种聚合物间相互的亲和性，经常添加第三种成分即所谓的相溶化剂。特开昭 62-218446 号公报中记载，不损害聚亚芳基硫化物的流动性而改良其耐冲击性，可以通过与热塑性含氟弹性体混合形成组合物，在该公报中记述了通过添加含氟脂肪族聚合物来改良亲和性产生效果。另外，在特开平 3-62853 号公报中记载了在聚亚芳基硫化物与含有PVDF的热塑性树脂混合时，添加含有环氧基的乙烯基聚合物与甲基异丁烯酸酯聚合物或由丙烯腈/苯乙烯共聚合物形成的接枝共聚物作为相溶化剂的方法。

另外，在上述特开平1-165647号公报的权利要求2中、特开平1-197551号公报中以及特开平1-263144号公报等中，都记载了在PVDF与形成各向异性熔融相的聚合物的混合物中，分别添加丙烯基聚合物、聚乙酸乙酯以及聚乙烯基甲基酮时，比单纯的混合物的效果显著。

在特开昭64-11109号公报中记载了，将N-乙烯基吡咯烷酮或间甲基丙烯酸酯中的任一个与、乙烯系不饱和单体或缩聚单体或内酰胺中的任意一种形成的嵌段聚合物作为聚酰胺与PVDF混合时的相溶化剂使用。

另外，特开平1-98650号公报以及特开平1-110550号公报中，记载了在多苯基醚与PVDF等含氟聚合物混合时，利用聚苯基醚与聚苯乙烯、PVDF与丙烯基系聚合物间的各自良好的相溶解性，使用聚苯乙烯与丙烯酸系聚合物组成的共聚合物作为相溶化剂。

但是，在特开昭62-218446号公报中记载的相溶化剂中的氟代脂肪族基在碳原子数为20以下的低聚合度时，对亲和性的改良效果不充分。另外，在其他的公报中实质上记载了，在使用利用PVDF与丙烯酸系聚合物等含有羰基的聚合物间的亲和性优良的、特性合成的非氟系相溶化剂的例子中，含氟聚合物仅限于PVDF。另外在使用这种相溶化剂改善亲和性的方法中，由于相溶化剂自身的耐化学性及耐热性比作为主要成分的聚合物差，所以存在成形品的物性降低的问题。

另外还有通过所谓的动态加硫的方法改善含氟聚合物与热塑性树脂形成的组合物的分散性

的试验。在特开平 3-185042 号公报中，记载了有交联可能的含氟弹性体与结晶熔点在 150°C 以上的或具有玻璃化转变温度的热塑性聚合物混合时，通过在熔融混合物中进行含氟弹性体的加硫，来提高含氟弹性体的分散性，从而得到热塑性弹性体的方法。在特开平 3-172352 号公报中记载了，利用动态的加硫法通过聚亚芳基硫化物的含氟弹性体来改良耐冲击性，从而完成氟弹性体的微分散。

但是，在这些动态加硫法中，含氟弹性体的加硫需在与其它材料的熔融混合物中进行，在通常的加硫法中所使用的加硫剂及其他的添加剂的方法中，组合物中残留有不纯物，存在成型品的耐化学性等性质降低的问题。

特别是，热塑性树脂与含氟弹性体组成的动态加硫组合物中，由于热塑性树脂为基质，组合物的耐化学性等容易受热塑性树脂的特性所支配，添加含氟弹性体产生的效果不充分。

一方面，也有有关利用含有反应性官能团的含氟聚合物的组合物的报告。在特开昭 63-105062、特开昭 63-254155 号、特开昭 63-264672 号各公报中，记载了末端导入官能团的氟聚醚、含有官能团及碳原子数 2-20 的聚氟烷基的聚合物、含有官能团的含氟弹性体等与基质聚合物混合的例子。但是，这些例子都是含有 2 种官能团的聚合物在基质聚合物中一边分散一边反应，形成网状结构，该网状结构与基质聚合物呈物理结合，不是直接利用与基质聚合物的化学亲和性或反应性。

所以，相互反应的 2 种以上的官能团的组合是非常必要的，这是形成网状构造的必要条件。

另外，氟聚醚通常是油状物质，比较昂贵，并且，添加的效果仅限于改良基质聚合物的润滑性。另外，含有聚氟烷基的聚合物，是很难称之为聚合物的低分子量的物质，只不过是举例说明。

另外，关于导入了乙烯基、丙烯基、丙烯酸酯、烷氧基硅烷、酰胺、磺酸盐、吡啶、羧酸盐等取代基的改性氟代烃类聚合物等，在特开平5-112612号公报中有所记载，在这些取代基中，特别是酰胺基可以进一步衍生为胺基，羧酸酯可以衍生为羧基，转变为芳香族聚酰胺或芳香族聚酯。另外这些接枝聚合物与市售的工程型聚合物混合使用时，可以改善其表面特性、耐气候性、耐摩擦性及吸水性。

其中，这些改性聚合物的取代基是通过进行亚乙烯基系聚合物的脱HF反应后，利用亚乙烯系聚合物中形成的双键将反应性高的亲核性原子Y（胺基、烷氧基、硫基）与上述的改性取代基Z通过结合片段R结合形成Y-R-Z高分子的反应得到的。

即，由于高分子反应，均匀地导入官能团比较困难，所以，官能团浓度发生不均匀分布，在与热塑性树脂混合时，难以得到分散性及亲和性充分的效果。

另外，导入改性取代基时或酰胺及羧酸酯加水分解时，由于反应试剂的残存，使耐热性及耐化学性降低。另外，由于改性试剂的结合片段为烃类，所以使得到的聚合物自身的耐热性降低，高温下与耐热性热塑性树脂混合时分解，使所得到的混合物的物性降低。再有，亚乙烯系聚合物的脱HF的反应物被显著着色，使成型品的外

观受损。另外，在这种方法中，含氟聚合物仅限于偏氟乙烯系聚合物，另外，导入羟基、环氧丙基等比较困难，与芳香族聚酯类或聚碳酸酯、聚亚苯基硫化物混合时，不能充分提高其分散性。另外，此处没有有关与耐热性热塑性树脂混合得到的组合物的具体例以及混合时的物性的详细描述。

在特开昭 63-81159 号公报中记载，热塑性弹性体组合物中，在聚醚酯酰胺与氟弹性体混合时，通过将氟弹性体以羧基、羟基、环氧基中的任意一种变性，可以改良其机械性质。

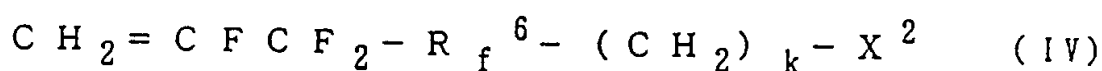
但是，这里所示的含有官能团的含氟弹性体，为氟单体与含官能团的丙烯基系的单体共聚合产生的物质，通过导入官能团使耐热性及耐化学性降低，并使与耐热性热塑性树脂混合的成型物的物性降低。含有官能团的丙烯基单体，与以四氟乙烯、偏氟乙烯为代表的氟单体的共聚合性差，在每一聚合物分子中难以得到均匀的官能团浓度，产生不均匀分布，在与热塑性树脂混合时，难以得到分散性、亲和性的充分效果。另外，一般的聚醚酯酰胺与聚酰胺树脂相比，耐化学性较低。

如以上所述，在含氟聚合物与热塑性树脂混合时，由于含氟聚合物一般缺乏亲和性，难以得到特性稳定的混合物，由此使所得的成型物的物性降低。另外，正进行为改良亲和性而添加各种添加剂或进行氟树脂的改性或变性的试验，但还没有得到能使组合物的耐热性及耐化学性等不降低的含氟聚合物以及含氟聚合物与热塑性树脂组成的组合物。

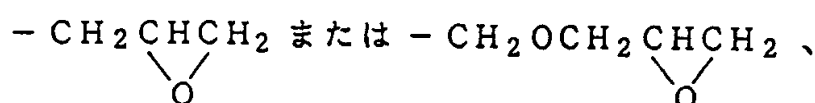
本发明的目的在于，提供与各种耐热性的热塑性树脂亲和性良好的，可以形成均一分散状态的，含有新型官能团的含氟聚合物，以及为得到该含氟聚合物而提供的含新型官能团的含氟烯烃。

另外，本发明可提供通过将含该官能团的含氟聚合物与各种的耐热性热塑性树脂混合，使表面的亲和性得到改善，并能将优良的机械特性、成型性、耐热性、耐化学性付与成型品的热塑性树脂组合物。

本发明的含有官能团的含氟烯烃，是以通式(IV)：

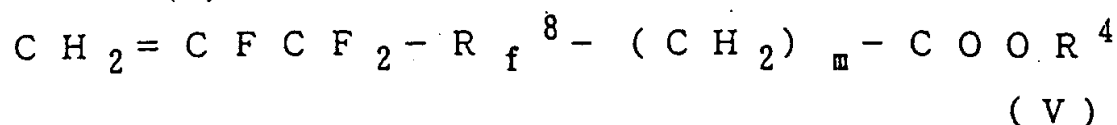


[式中， X^2 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、



、 R_f^6 为碳原子数1-40的氟取代的烷撑基或 $-\text{OR}_f^7$ (R_f^7 为碳原子数1-40的氟取代的含氟烷撑基或碳原子数3-50的氟取代的含氟醚基)、 k 为0或1-6的整数]、

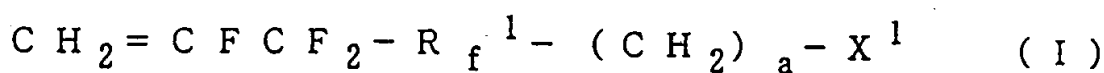
或通式(V)：



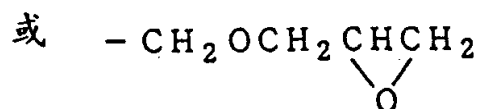
[式中， R^4 为H、碳原子数为1-6的烷基、Na、K、Li或 NH_4 、 R_f^8 为碳原子数3-40的氟取代的烷撑基或 $-\text{OR}_f^9$ (R_f^9 为碳原子数2-40的氟取代的烷撑烃基或碳原子数3-50的氟取代的醚基)、 m 为0或1-6的整数]所示的物质。

本发明的含有官能团的含氟聚合物，其特征在于为下述的(A)以及(B)的共聚合物，含有(A)为0.01-80摩尔%、(B)为20-99.99摩尔%，数均分子量为2000-20,000,000。

(A)为以通式(I):

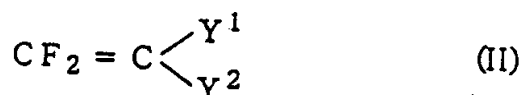


[式中， X^1 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}^1$ （其中， R^1 为H、碳原子数1-6的烷基、Na、K、Li或 NH_4 ）、 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$

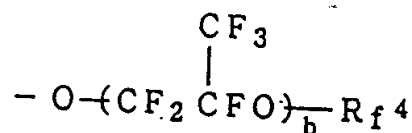


、 R_f^1 为碳原子数1-40的氟取代的烷基或 $-\text{OR}_f^2$ （ R_f^2 为碳原子数1-40的氟取代的烷基或碳原子数3-50的氟取代的醚基）、 a 为0或1-6的整数]所示的1种或2种以上的单体、

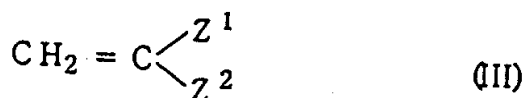
(B)为以通式(II):



[式中， Y^1 为F、Cl、H或 CF_3 、 Y^2 为F、Cl、H、 R_f^3 （ R_f^3 为碳原子数1-10的全氟烷基）或



（ b 为0或1-5的整数， R_f^4 为碳原子数1-6的全氟烷基）]所示的单体以及以通式(III):



[式中、 Z^1 为F、H、碳原子数1-6的烷基或碳原子数1-10的全氟烷基、 Z^2 为H、Cl、碳原子数1-6的烷基或 $-(CF_2)_d-Z^3$ (d 为1-10的整数、 Z^3 为F或H)] 所示的单体组成的组中选择的1种或2种以上的单体。

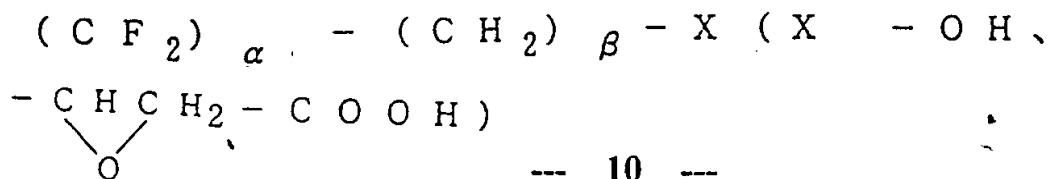
本发明的热塑性树脂组合物是，由(D)从上述含有官能团的含氟聚合物中选择的至少1种作为含有官能团的含氟聚合物占0.1-99重量%与，(E)具有150°C以上的结晶熔点或玻璃化转变温度的耐热性热塑性树脂占1-99.9重量%组成。

以下，按顺序说明。

本发明的第一种发明是关于含有官能团的含氟烯烃，该含氟烯烃是可以向含氟聚合物提供羟基、环氧丙基、羧基、羧酸酯基的含有新型官能团的含氟烯烃。

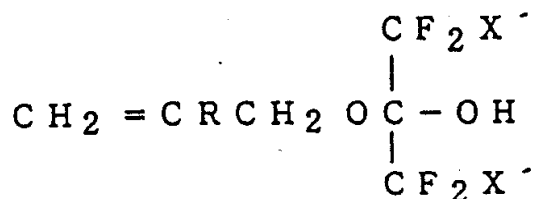
已经知道，作为可以向聚合物提供同样的官能团的共聚单体中最常用的是，具有羟基、环氧丙基以及羧基的(间)丙烯酸酯系或(间)丙烯酸系化合物及以羟烷基乙烯基醚、环氧丙基乙烯基醚为代表的乙烯基醚类，但这些含有烃类官能团的不饱和化合物，与氟烯烃类(以四氟乙烯、偏氟乙烯、氯三氟乙烯等为代表的烯烃)的共聚合性不充分，即使共聚合，所得到的共聚合物也存在耐热性、耐化学性显著降低的缺点。

一方面，作为含有官能团的含氟烯烃，在特开昭63-54409号公报中，报告了如 $CF_2=CF-$

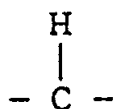


所示的化合物，由于与氟烯烃类的共聚合性不充分，使聚合速度降低，另外为得到具有所需要组成的共聚合物，有必要大量加入。

在特开昭50-143888号公报中记载了以通式



(R为H或甲基、X'为F或Cl)表示的半缩醛化合物、特公表平5-503104号公报中记载有以通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_f-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ (R_f 为氟取代的2价的有机基、Y为 CH_2OH 、 COOH 或其他)表示的部分被氟置换的化合物，在使用这些单体的聚合物中，在聚合物的主链中加入如



的叔氢时，所得到的共聚合物的耐热性降低，特别是具有高温下容易老化的缺点。另外，上述的半缩醛化合物与氟单体的共聚合性不好，特别是高分子量化困难。

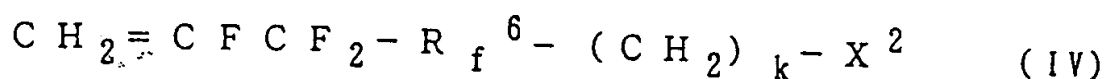
在特开昭58-85832号公报以及特公表平5-503935号公报中，记载了带有全氟乙烯基醚基的含羟基的含氟烯烃，另外，USP4,209,635中，记载了带有全氟乙烯基醚基的含有羧酸酯基的含氟烯烃类。这些含氟烯烃中， $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 基相对于碱性媒体较弱，特别是带有全氟乙烯基醚基的含羟基的含氟烯烃，在比其羟基的酸性度($\text{Pka}=5-6$)低的酸性度(例如 Pka 大于7)的环境下，乙烯基醚自身发生还原反应，产生均相聚合(生成含氟聚醚)，乙烯基醚基

容易发生水解反应。所以，假如与其他的乙烯性不饱和化合物在水系溶媒中发生共聚合反应时，在弱碱-碱性条件下聚合速度降低，使向乙烯醚的共聚合物中的导入量降低，因此，不能广泛选择聚合条件。另外，这些带有官能团的全氟乙烯基醚化合物的合成路线复杂，价格昂贵，在工业生产时于经济方面不利。

本发明的目的是消除上述的缺点，提供可以向含氟聚合物付与官能团的含有新型官能团的含氟烯烃。具体来说，可以提供具有：

- (1)、具有与乙烯性不饱和化合物，特别是含氟乙烯性不饱和化合物具有良好的共聚合反应性能，反应速度不发生显著降低的；
 - (2)、通过与含氟乙烯性不饱和化合物的共聚合所得到的共聚合物的热稳定性、化学稳定性不降低的；
 - (3)、合成本发明的含有官能团的含氟烯烃自身的方法比较简单，工业上有利用的可能的
- 等特征的，可以在含氟聚合物内导入反应性高的官能团的新型含氟烯烃。

本发明的含有官能团的含氟烯烃的第一种，是含有羟基或环氧丙基作为官能团的，由通式(IV)：

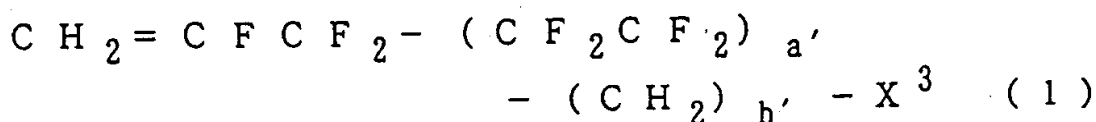


[式中， X^2 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$

、 R_f^6 为碳原子数1-40的氟取代的烷撑基或 $-OR_f^7$ (R_f^7 为碳原子数1-40的氟取代的烷撑基或碳原子数3-50的氟取代的醚基)、 k 为0或1-6的整数] 所示的含氟烯烃。

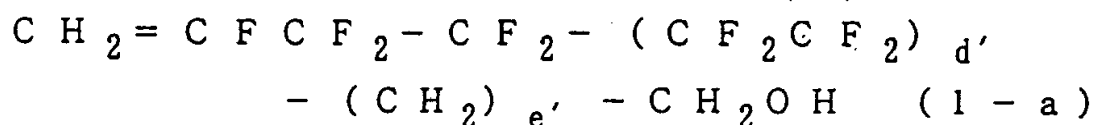
通式(IV) 的含氟烯烃中, R_f^6 的构造之一为的碳原子数1-40的氟取代的烷撑基, 其中也包含直链状、支链状或其混合物。

其中优选的代表例为式(1):



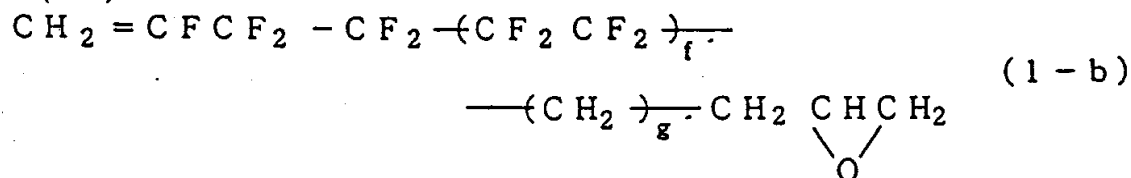
[式中, X^3 与上述的 X^2 、 b' 与上述的 k 相同, a' 表示0或1-10的整数] 所示的含氟烯烃。

另外更优选的代表例为式(1-a):



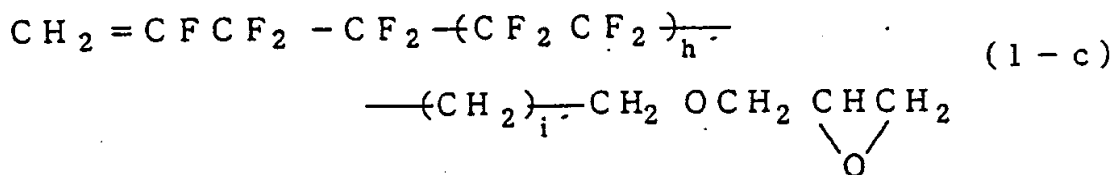
(式中, d' 表示0或1-10的整数, e' 为1-5的整数)、

式(1-b):



(式中, f 表示0或1-10的整数, g 表示0或1-6的整数)、

式(1-c):

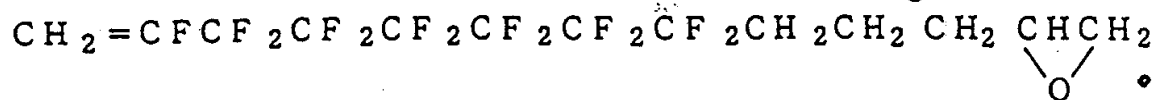
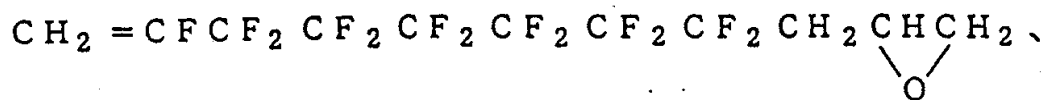
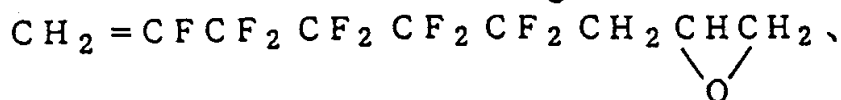
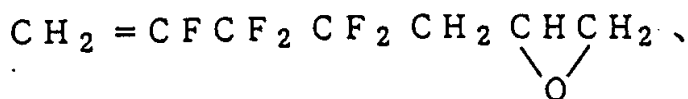


(式中, h 表示0或1-10的整数, i 为1-5的整数)

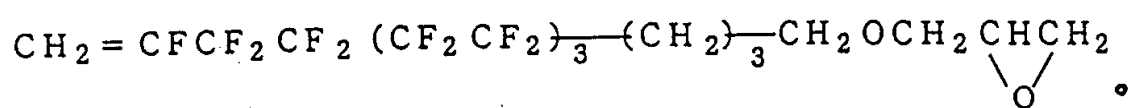
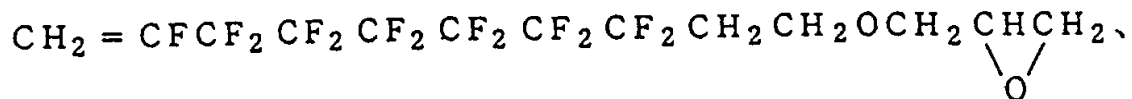
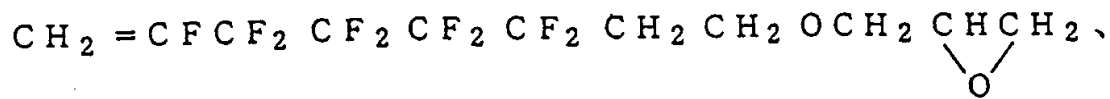
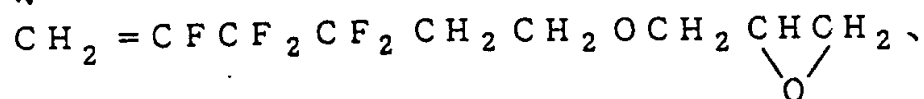
Figure 1. The three types of the *Phragmites* communities in the coastal wetlands of the Yangtze River Delta. (a) *Phragmites australis* community, (b) *Phragmites australis* and *Spartina patens* community, and (c) *Phragmites australis* and *Spartina patens* community with *Spartina patens* and *Spartina patens* community.

式(1-a)所示的含氟烯烃的优选的具体例例

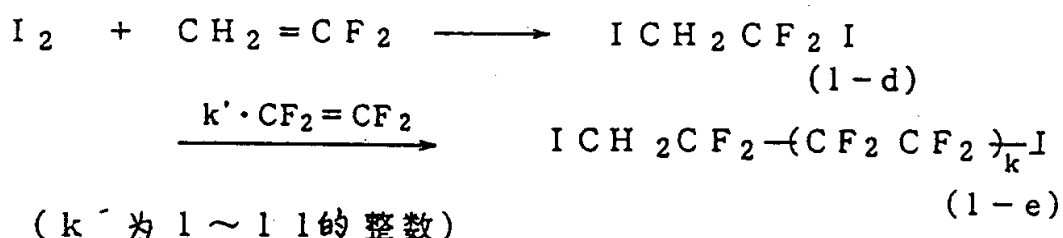
式(1-b)所示的含氟烯烃的优选的具体例例



式(1-c)所示的含氟烯烃的优选的具体例例



式(1)中的含氟烯烃的合成方法有许多种,例如可以使用下述的合成方法。首先



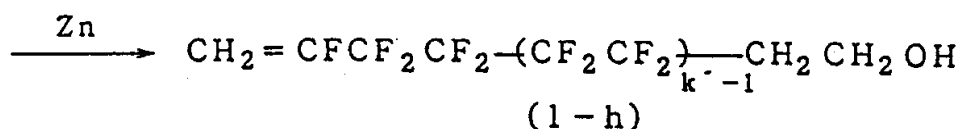
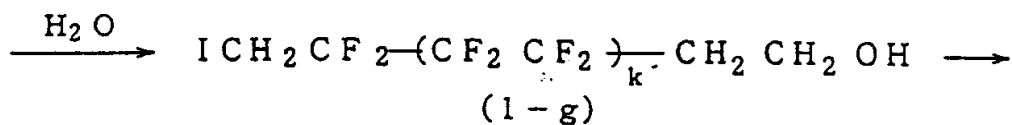
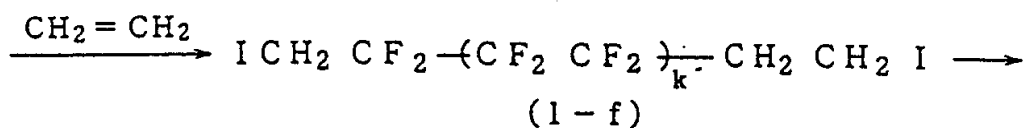
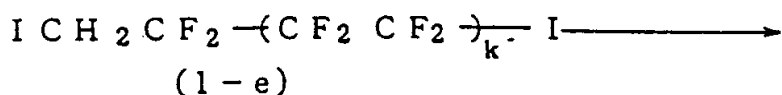
使碘与偏氟乙烯进行加成反应后,在自由基引发剂的存在下使四氟乙烯进行的调聚反应,可以得到(1-e)。

在偏氟乙烯的碘加成反应的化合物(1-d)与四氟乙烯的反应中,在过氧化物或偶氮化合物等自由基引发剂的存在下,保持反应温度从室温-200°C,优选40-100°C下,使四氟乙烯在常压下沸腾或在15kgf/cm²G以下加压,优选在常压或5kgf/cm²G以下的加压状态下进行反应,由此可以得到(1-e)。

作为过氧化物,例如有叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧-(2-乙基己酸酯)、异丁酰基过氧化物、二异丙基过氧二碳酸酯、二正丙基过氧二碳酸酯等、偶氮化合物例如有偶氮双异丁腈等。如果使用溶媒,可以使用例如R-113、R-114、R-141b、R-115等氟隆类溶剂;四氯化碳、氯仿、二氯甲烷等含氯溶媒;己烷、环己烷等烃系溶媒;苯、甲苯等芳香族系溶媒等,特别优选氟隆类溶媒。

将所得到的式(1-e)的化合物作为原料,可以分别合成带羟基的式(1-a)、带环氧丙基的式(1-b)、带环氧丙基醚基的式(1-c)的化合物。

带羟基的式(1-a)的含氟烯烃,例如可以用下面的方法合成。



即式(1-e)的化合物在自由基引发剂的存在下与乙烯反应得到(1-f)，然后将导入乙烯一方的碘与水反应，使其转化成-OH，再通过使用Zn等金属进行脱IF的反应，得到含有羟基的含氟烯烃。

(1-e)与乙烯的反应，在过氧化物、偶氮化合物等自由基引发剂的存在下，或通过紫外线照射，通常保持在20 - 200 °C，优选50 - 100°C、乙烯在常压-50kgf/cm²G、优选常压或10kgf/cm²G以下的压力下进行反应，可以得到(1-f)的化合物。

作为上述的过氧化物，例如有叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧-(2-乙基己酸酯)、异丁酰过氧化物、二异丙基过氧二碳酸酯、二正丙基过氧二碳酸酯等，偶氮化合物例如为偶氮双异丁腈等。溶媒优选与四氟乙烯的调聚反应相同的物质。

将所得到的乙烯加成物导入式(1-f)的乙烯一方的碘原子进行羟基化反应，可以采用多种的方法。例如可以使用将氯磺酸以及水按顺序反应的方法、或利用特公昭52-8807号公报记载的在

DMF 中与H₂O作用的方法、特公平 2-28585 号公报中记载的在二甲基亚砷中与 H₂O 作用的方法等。

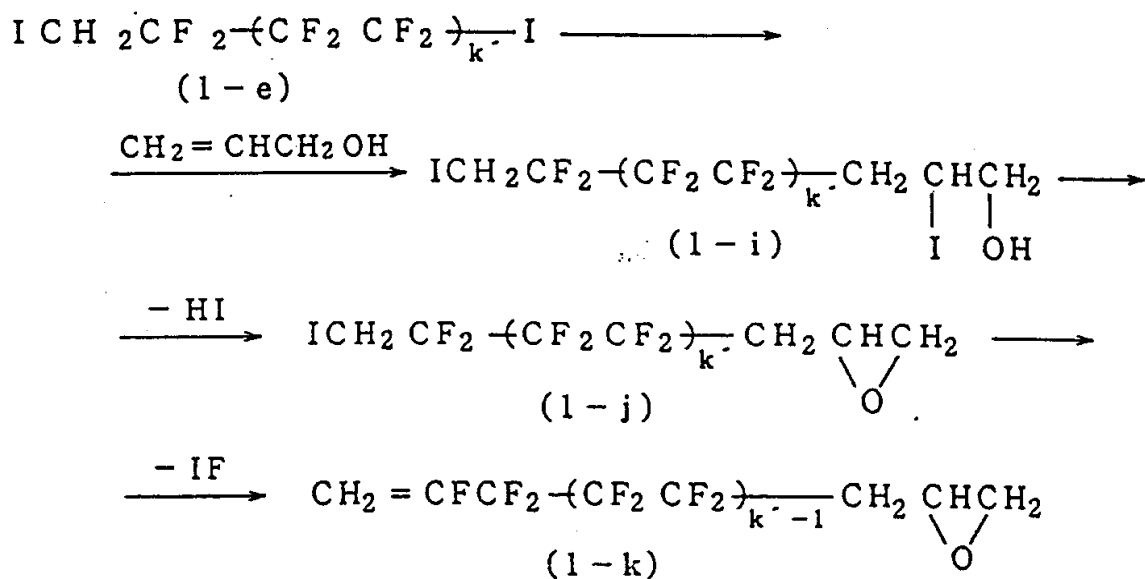
再有，在极性溶媒中，使用锌等脱卤化剂可以达到将化合物 (1-g) 脱IF 的反应目的，得到含有羟基的含氟烯烃化合物(1-h)。

在这种反应中使用的溶媒，例如有单雨雾淞、二雨雾淞、二噁烷等醚系溶媒；甲醇、乙醇等醇系溶媒；丙酮、

MEK 等酮系溶媒；优选水、DMF 等，更优选甲醇、二雨雾淞 等溶媒。

脱IF 反应一般使用脱卤化剂，除锌以外还有例如镁、锡、铜、铁、钠、锰等，由于反应速度的关系，优选锌或镁。反应温度在20-150°C，优选40-80°C。脱卤化剂的使用量与化合物(1-g)相对应的摩尔比为1.0-5 倍，优选1.02-3 倍。反应方法优选在溶媒内添加锌粉，搅拌，分散后进行加热，在此状态下缓慢滴加化合物(1-g)，使反应終了。

带环氧丙基的化合物(1-b)的含氟烯烃的合成方法，例如有：



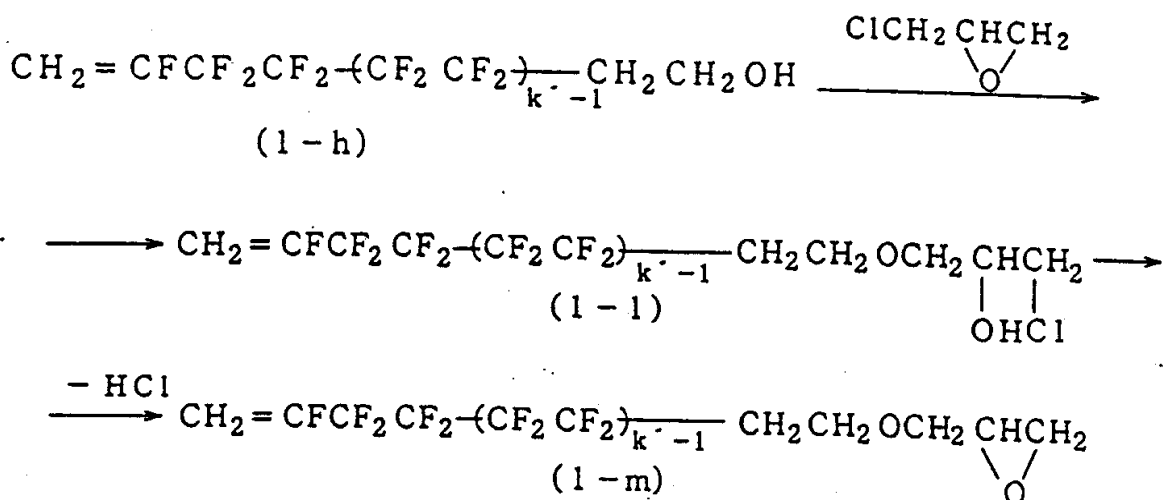
即, 化合物(1-e)的化合物中在自由基引发剂的存在下, 使丙烯醇反应, 得到化合物(1-i)后, 在碱性下脱HI, 形成环氧环. 如果用Zn等金属进行脱IF反应, 可以得到含有环氧丙基的含氟烯烃. 化合物(1-e)与丙烯醇的反应, 通过在与四氯乙烯或乙烯反应时所使用的相同的过氧化物、偶氮化合物等自由基的存在下, 在反应温度为20-200°C, 优选50-150°C下反应得到的.

然后将(1-i)通过与少量过剩的碱反应, 脱去HI, 可以得到形成环氧环的化合物(1-j)的化合物. 碱优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等氢氧化物、碳酸钠、碳酸氢钠等碱金属碳酸盐、甲醇钠、乙醇钠、叔丁氧基钾金属醇盐、三乙基胺、吡啶等叔胺类, 为防止生成的环氧环开环, 更优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碱金属碳酸盐、叔胺类等.

在没有溶媒进行反应或使用溶媒时, 优选例如水、甲醇、乙醇等醇系溶媒、四氢呋喃、二噁烷、单雨雾松、二雨雾松等醚系溶媒、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶媒、三乙基胺、吡啶等叔胺系溶媒、二甲基甲酰胺、二甲亚砜等, 为防止生成的环氧环开环, 无溶媒或使用溶媒时, 更优选醚系、酮系、叔胺系溶媒、二甲基甲酰胺、二甲亚砜等.

所得到的化合物(1-i)的脱IF反应, 与化合物(1-g)的脱IF的反应相同, 可以使用Zn等金属进行, 作为溶媒, 为防止生成的环氧环开环, 可以使用水、甲醇、乙醇等醇系溶媒.

带有环氧丙基醚基的化合物(1-c)的含氟烯烃的合成方法有许多种, 可以通过使带羟基的含氟烯烃(1-h)与环氧氯丙烷反应得到.



例如, 可以使用 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 及 SnCl_4 等路易斯酸系酸性溶媒, 优选 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 在酸性溶媒下使化合物(1-h)与环氧氯丙烷作用, 生成化合物(1-i), 通过碱进行脱HCl反应, 可以得到化合物(1-m).

反应温度为 $-10^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, 优选 $0 - 100^\circ\text{C}$. 不使用溶媒也可以, 但优选使用例如单雨雾凇、二雨雾凇、二噁烷、四氢呋喃等醚系溶媒、丙酮、MEK等酮系溶媒、己烷、环己烷等烃系溶媒、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等含氯系溶媒、R-113、141b、115等氟隆系溶媒等, 特别优选醚系溶媒.

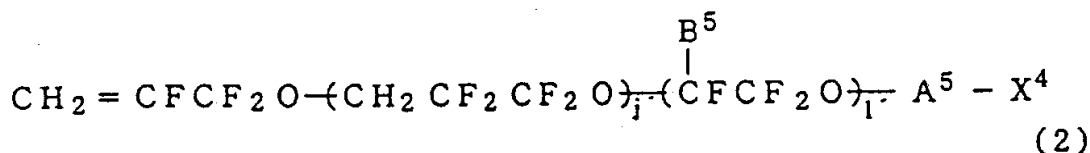
化合物(1-i)的脱HCl反应, 可以用与上述的化合物(1-i)通过碱脱HI得到化合物(1-j)的相同的方法得到.

另外, 化合物(1-h)与当量以上的环氧氯丙烷及碱反应时, 也可以合成化合物(1-m). 作为碱, 优

选氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钠等。反应温度为200°C, 优选50-150°C。不使用溶媒也可以, 优选例如单雨雾凇、二雨雾凇、二噁烷、四氢呋喃等醚系溶媒、丙酮、MEK等酮系溶媒、己烷、环己烷等烃系溶媒、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等含氯系溶媒、R-113、141b、115等氟隆系溶媒等, 优选无溶媒或醚系溶媒。

通式(IV)中的含氟烯烃中的 R_f^6 的另一种构造为, 以 $-OR_f^7$ 所示为醚基, $-R_f^7$ 表示碳原子数1-40的氟取代的烷基或碳原子数3-50的氟取代的醚基, 其中包含直链、支链或它们的混合物。

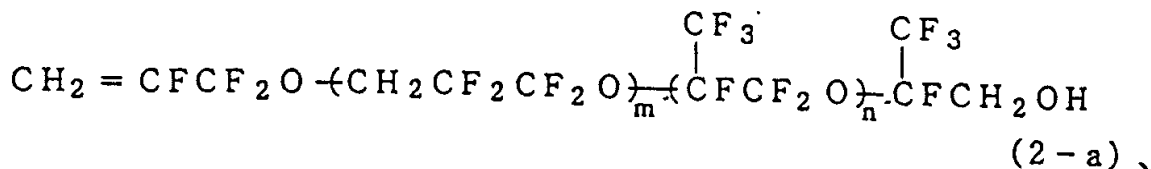
其中优选的代表例为式(2):



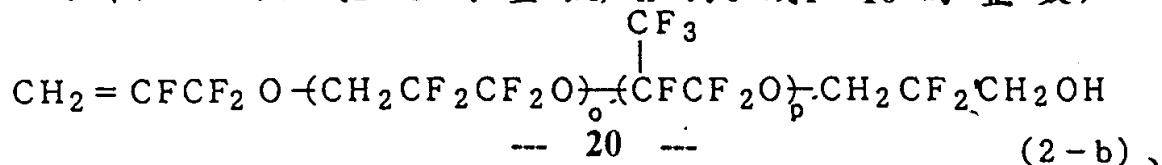
[式中, X^4 为 CH_2OH 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CHCH}_2}}$ 、

A^5 为 $-\overset{\text{B}^1}{\underset{|}{\text{CF}}}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 B^5 为 CF_3 或 F 、 j' 为0或1-5的整数, l' 为0或1-10的整数]所示的含氟烯烃。

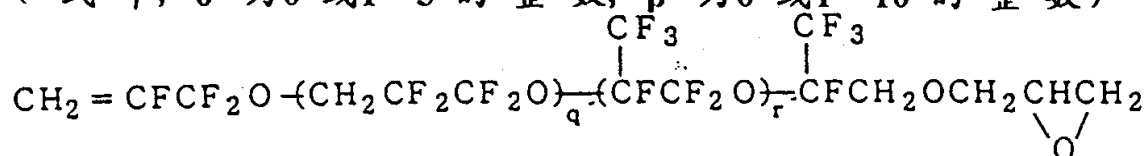
更优选的代表例为化合物(2-a)、(2-b)、(2-c)、(2-d):



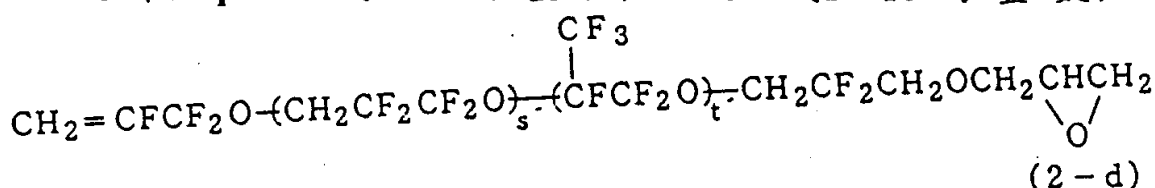
(式中, m' 为0或1-5的整数, n' 为0或1-10的整数)



(式中, o' 为0或1-5的整数, p' 为0或1-10的整数)



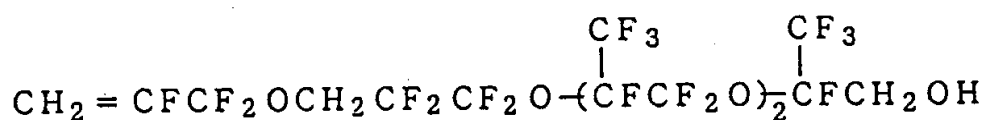
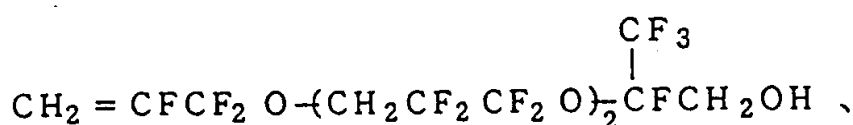
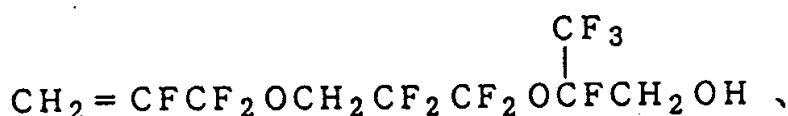
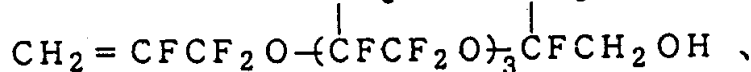
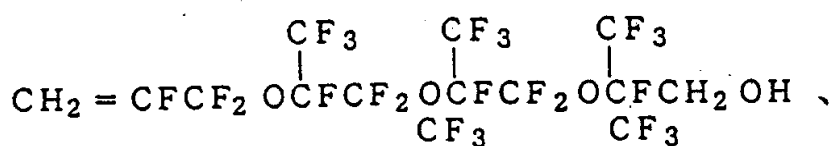
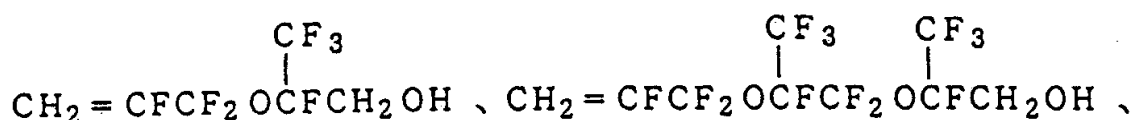
(式中, q' 为0或1-5的整数, r' 为0或1-10的整数)



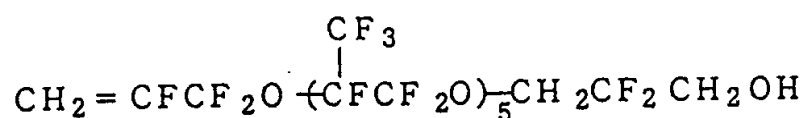
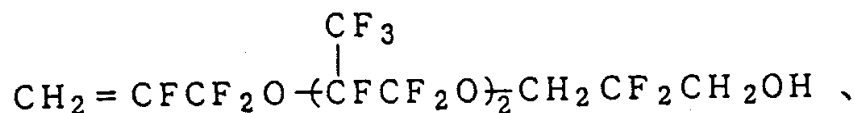
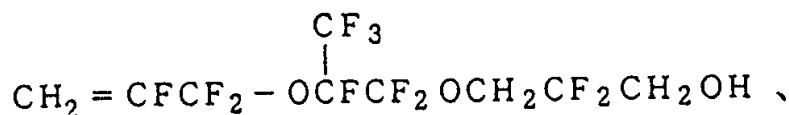
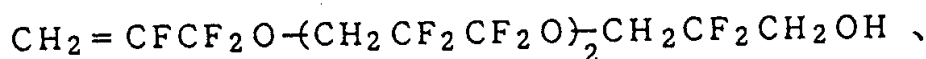
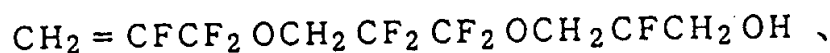
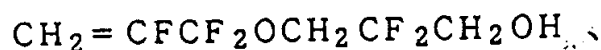
(式中, s' 为0或1-5的整数, t' 为0或1-10的整数)

所示的含氟烯烃。

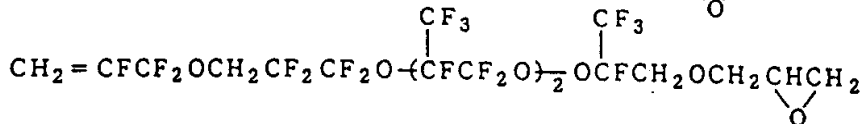
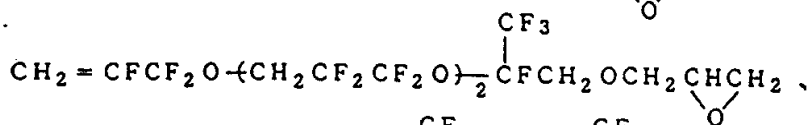
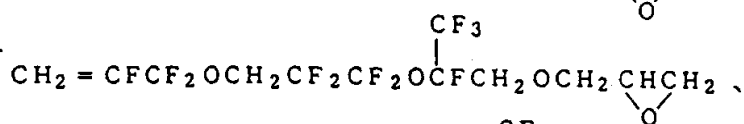
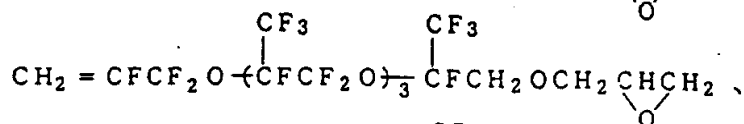
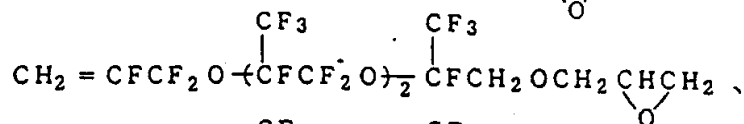
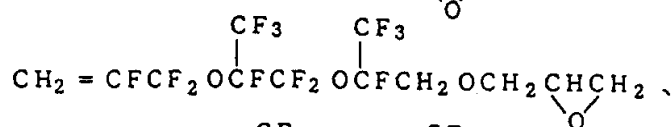
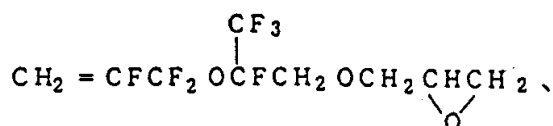
(2-a) 所示的含氟烯烃优选的具体例为



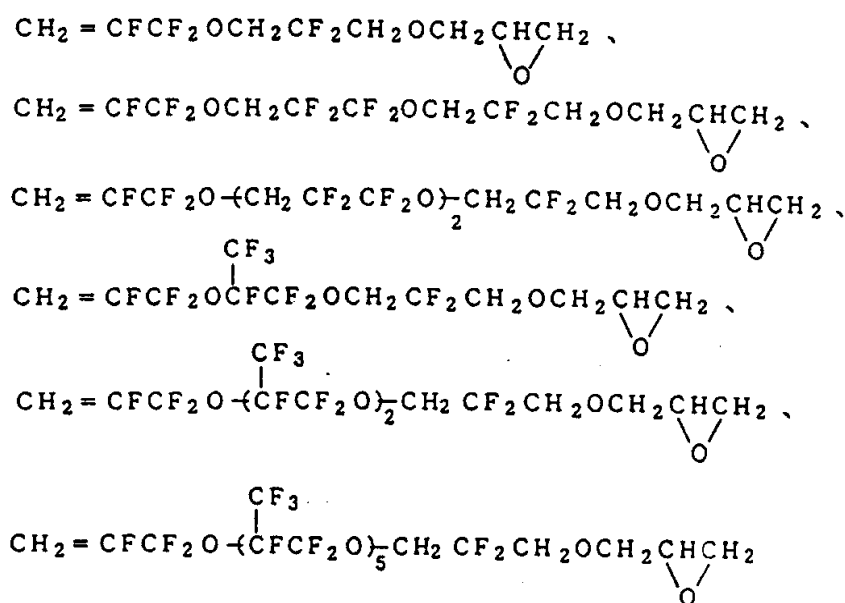
(2-b) 所示的含氟烯烃优选的具体例为



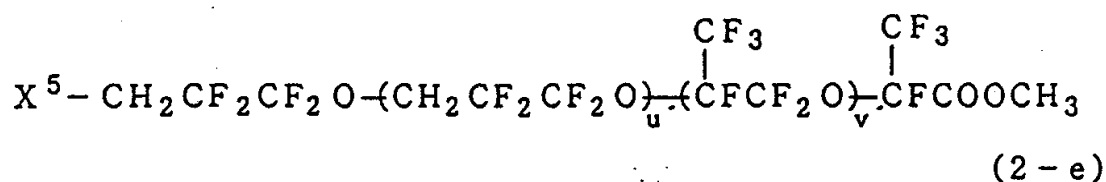
(2-c) 所示的含氟烯烃优选的具体例为



(2-d) 所示的含氟烯烃优选的具体例为



式(2)中的含氟烯烃通过特开昭60-137928号公报及特开昭62-12734号公报中记载的方法所制造的对应的酸氟化物或其与低级醇反应得到对应的羧酸酯通过诱导得到例如式(2-a)所示的含羟基的含氟烯烃, 在以式(2-e):



[式中, X^5 为Br或I, u' 为0或1-5的整数, v' 为0或1-10的整数]所示的含氟醚化合物中, 通过甲基酯基的还原剂的还原反应以及, 通过锌等金属进行脱 X^5F 的反应(X^5 为Br或I), 或者先脱去 X^5F 形成双键后, 再通过还原剂的作用, 可以同样合成。

式(2-e)的化合物的还原反应中, 一般的还原剂例如可以使用氢(使用氧化铂、钨等催化剂)、

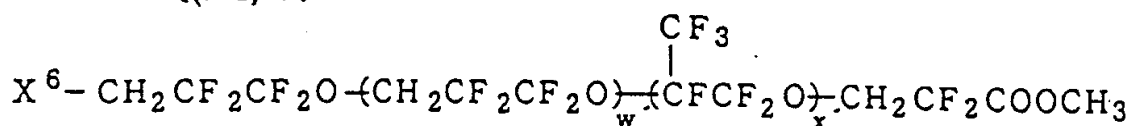
氯化铝锂、氯化硼、硼氢化钠、硼氢化锂等，优选硼氢化钠。与酯相对，氯化硼的摩尔比为0.3-1.2，优选0.4-0.8。溶媒优选水、甲醇、乙醇等醇系溶媒、醚、四氢呋喃、单雨雾松、二雨雾松、二噁烷等醚系溶媒、戊烷、己烷、环己烷等烃系溶媒等，其中更优选醇系溶媒，最优选乙醇。

反应温度在 -20°C - 80°C ，优选 -10°C - 20°C ，从利用还原剂使 $\text{X}^5\text{-CH}_2\text{-}$ (X^5 为Br或I) 氢化及通过生成 $\text{CH}_2=\text{CF-}$ 键，使反应生成的副反应物降低的方面来考虑，更优选在 -5°C - 10°C 的范围内反应。通过 $\text{X}^5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 的脱 X^5F (X^5 为Br或I) 形成双键的反应，也可以使用与上述使用的Zn相同的方法完成。

式(2-c)所示的含环氧丙基的含氟烯烃可以通过将相对应的式(2-a)的含羟基的含氟烯烃与环氧氯丙烷反应得到。其方法与上述的通过式(1-h)的化合物得到式(1-m)的含环氧丙基的含氟烯烃的方法相同。

式(2-b)所示的含羟基的含氟烯烃同样也可以通过相对应的羧酸酯衍生得到。

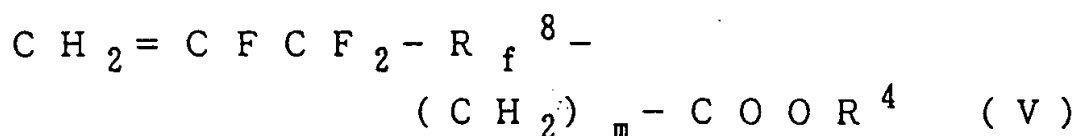
式(2-f)为



[式中， X^6 为Br或I， w 为0或1-5的整数， x 为0或1-10的整数]，即，除使用式(2-f)以外，以与通过使用式(2-e)的化合物合成式(2-a)的含氟烯烃相同的方法，可以合成(2-b)。

另外，式(2-d)所示的含环氧丙基的含氟烯烃，也可以用与能得到(2-c)相同的方法，通过(2-b)与环氧氯丙烷的反应合成得到。

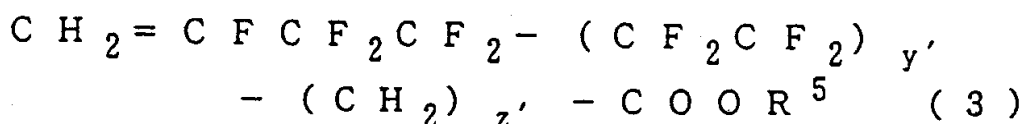
本发明的含有官能团的含氟烯烃的第二种是，含有羧酸或羧酸衍生物作为官能团的由通式(V)



[式中， R^4 为H、碳原子数1-6的烷基、Na、K、Li或 NH_4 、 R_f^8 为碳原子数3-40的氟取代的烷撑基或 $-\text{OR}_f^9$ (R_f^9 为碳原子数2-40的氟取代的烷撑基或碳原子数3-50的氟取代的醚基)、 m 为0或1-6的整数]所示的含氟烯烃。

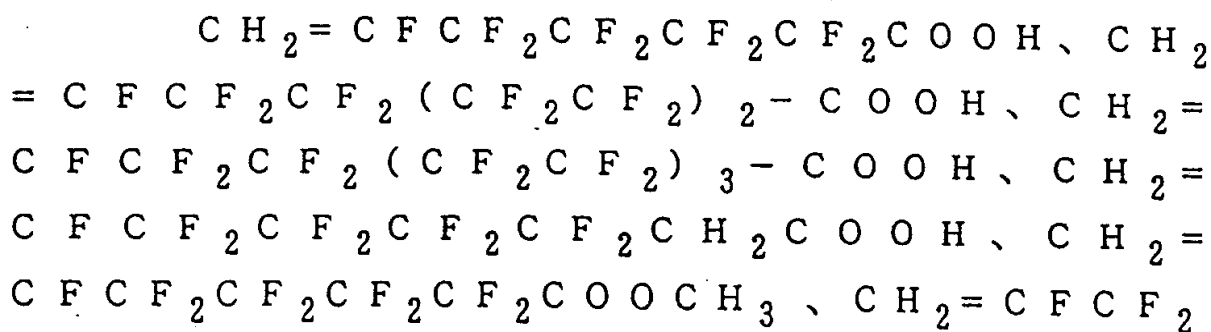
通式(V)所示的含氟烯烃中 R_f^8 的构造之一是碳原子数3-40的氟取代的烷撑基，其中也含有直链型、支链型或其混合物。

其中优选的代表例为式(3)：



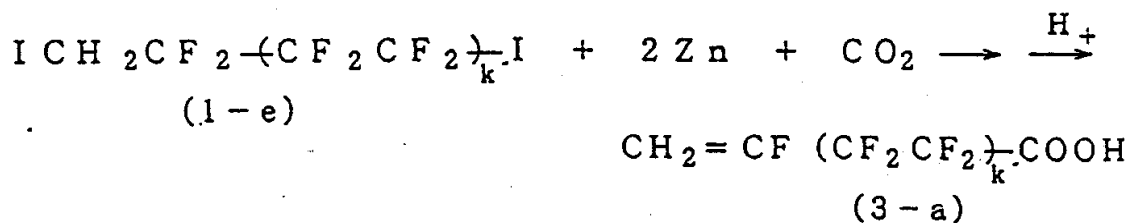
[式中， R^5 、 z' 与上述的通式(V)中的 R^4 、 m 相同， y' 为1-10的整数]所示的含氟烯烃。

式(3)所示的含氟烯烃的优选的具体例为



$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2-\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2$
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2$
 $\text{CF}_2)_2-\text{COONa}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
 COONH_4 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2-$
 COONH_4 。

式(3)所示的含氟烯烃的合成方法,例如是R为H的含有羧基的含氟烯烃时,可以使用很多种方法,其中之一是使用上述的(1-e)的聚氟烷基碘化物与二氧化碳,在与原料(1-e)相对为2个当量以上的锌粉的存在下进行反应,通过酸水解反应得到。

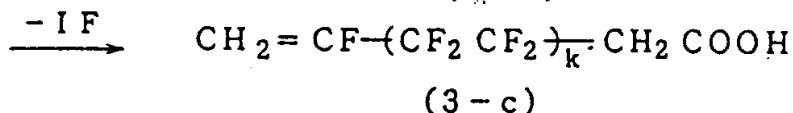
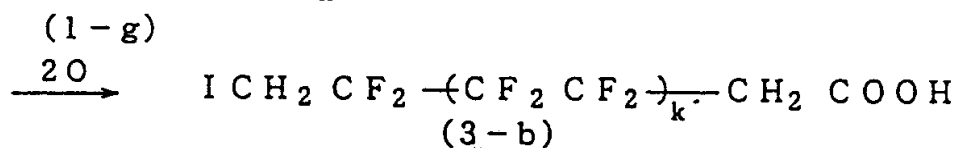
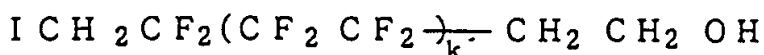


(其中, k' 为2以上的整数)。

二氧化碳可以在常温的沸腾状态下或高压釜的加压状态下供给。作为溶媒优选甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷等,更优选二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺。反应压力在0-50kgf/cm²G范围内,优选0-20 kgf/cm²G。

反应温度为0-150°C, 优选10-80°C。

另一种方法,可以将上述式(1-g)的含羟基的化合物的羟基通过一般的氧化剂进行氧化,然后通过Zn等进行脱IF反应而得到。

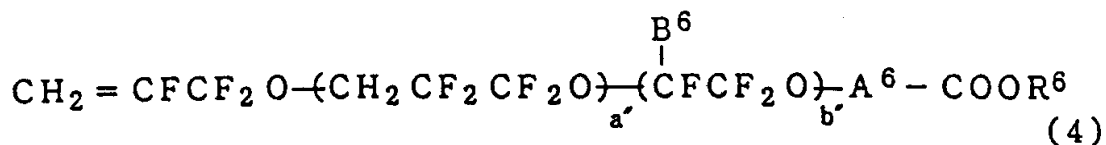


(其中 k 为 2 以上的整数)

作为氧化剂, 可以使用的物质很多, 优选例如二铬酸-硫酸混合物、三氧化铬-吡啶混合物等铬系氧化剂、二氧化锰、高锰酸钾等锰系氧化剂、氧化银、硝酸、有机过氧化物等, 更优选二铬酸-硫酸混合物。反应温度根据使用的氧化剂不同而不同, 通常为 $-20^{\circ}C - 150^{\circ}C$ 、优选 $-10 - 100^{\circ}C$ 、更优选 $-5 - 50^{\circ}C$ 。所得到的(3-b)用与上述同样的方法通过锌处理, 可以得到含有羧基的含氟烯烃(3-c)。

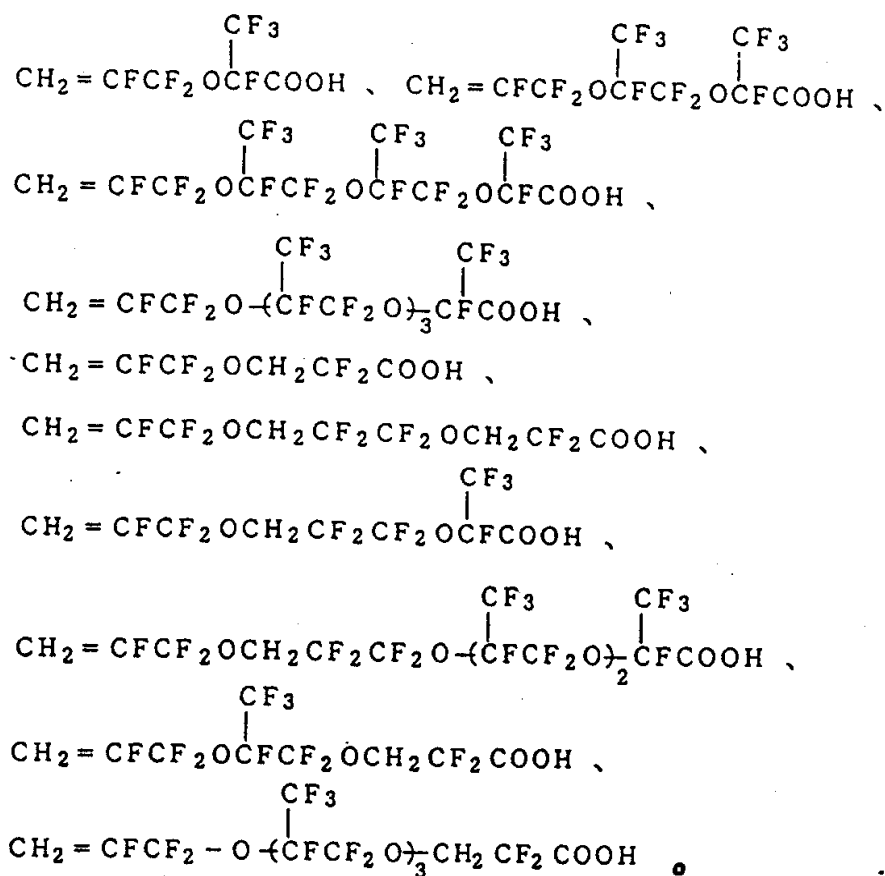
通式(V)的含氟烯烃中 R_f^8 的另一种构造是用 R_f^9 所示的醚基, R_f^9 为碳原子数 2-40 的氟取代的烷撑基或碳原子数 3-50 的氟取代的醚基, 可以包含直链、支链或其混合物。

其中优选的代表例为以式(4):

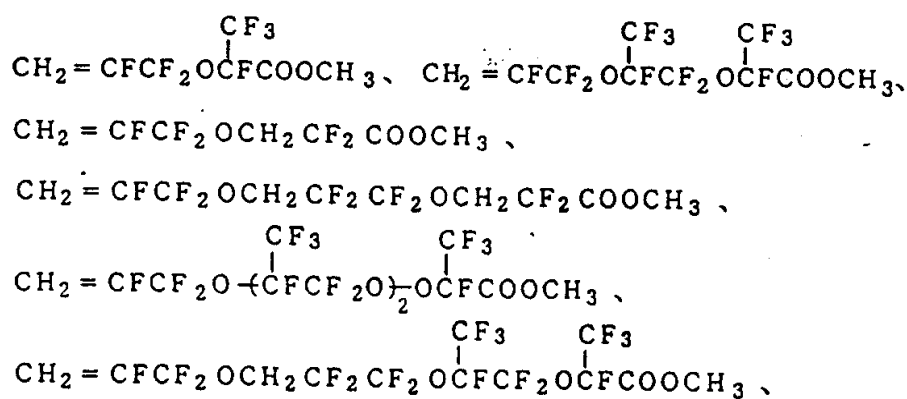


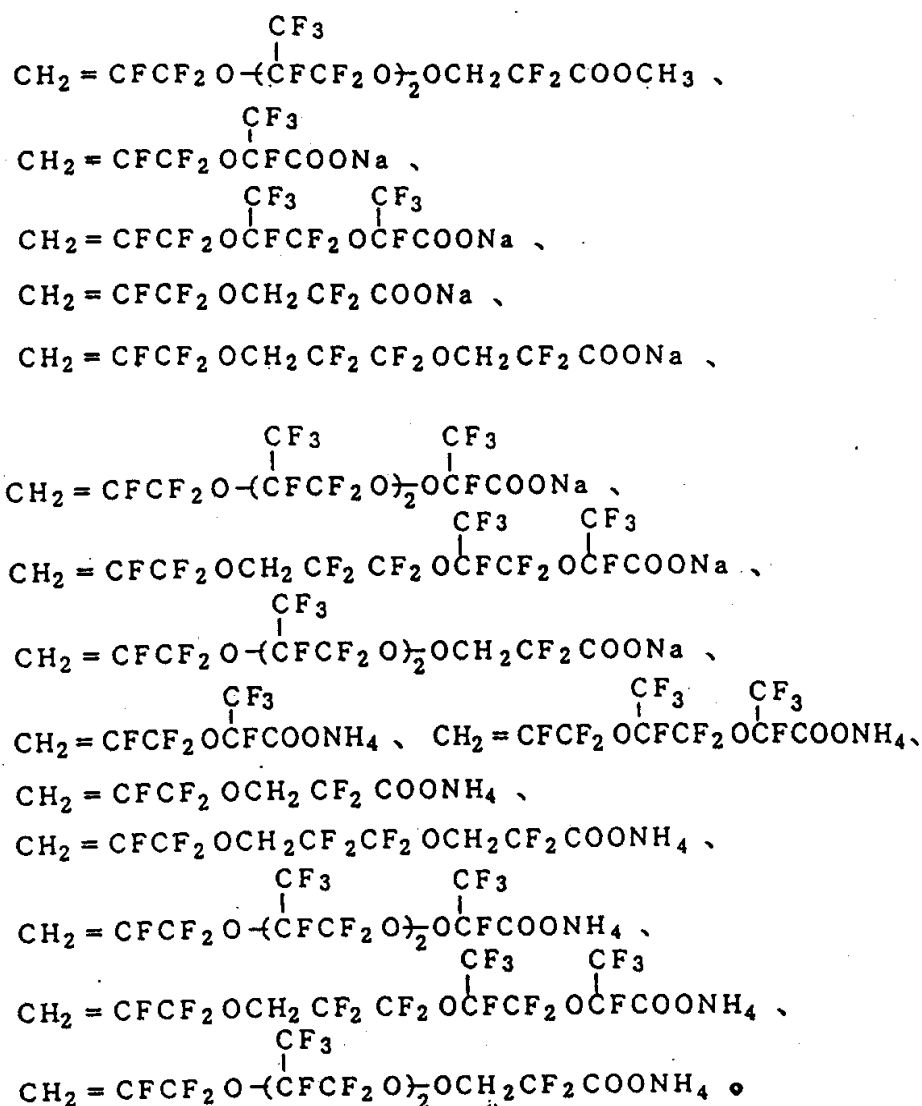
[式中, R^6 与通式(V)中的 R^4 相同, A^6 为 $\overset{\overset{B^6}{|}}{CF -}$ 或 $-CH_2 CF_2 -$ 、 B^6 为 CF_3 或 F 、 a' 为 0 或 1-5 的整数, b' 为 0 或 1-10 的整数, $a''=b''=0$ 时 B^6 为 CF_3] 所示的含氟烯烃。

式(4) 的优选的代表例中, 关于含羧基的含氟烯烃, 例如有

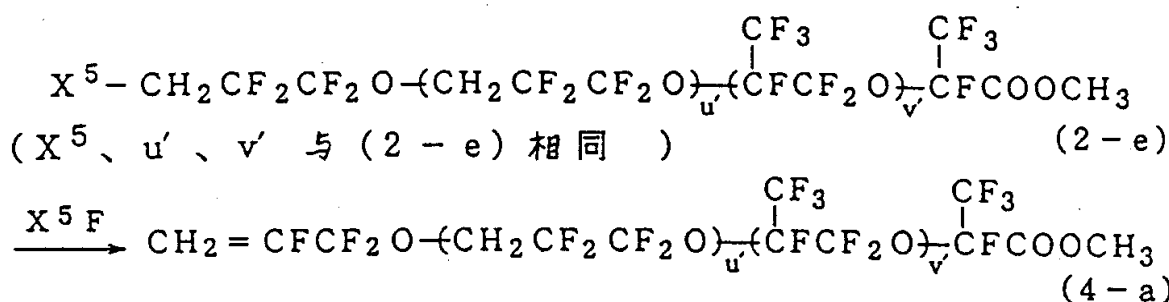


上述的羧酸衍生物, 分别为与上述的羧酸相当的烷基酯、钠盐、钾盐、锂盐或铵盐, 其优选的具体例为:



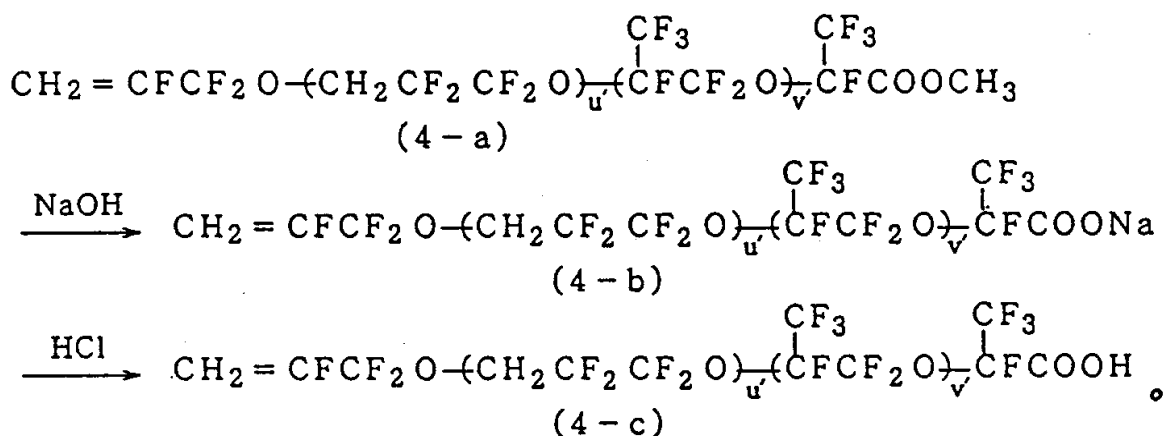


式(4)所示的羧酸以及羧酸衍生物的合成方法有许多, 可以用上述的式(2-e)或(2-f)的含氟化合物作为起始原料合成。



例如使用式(2-e)时, 用与上述相同的锌等, 通过脱 X^5F ($\text{X}^5:\text{I}$ 或 Br) 的反应, 可以得到含有酯基的含氟烯烃(4-a).

含羧基的含氟烯烃是通过将上述脱 IX^5 ($\text{X}^5:\text{I}$, Br) 得到的式(4-a)的酯基加水分解得到的,



即, (4-a) 的含氟烯烃与氢氧化钠等氢氧化碱类(MOH)反应, 生成式(4-b)后, 通过与盐酸、硫酸等无机酸作用而合成.

在上述的加水分解中, 除氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等氢氧化碱类以外, 通过盐酸、硫酸、硝酸等无机酸作用也可以得到.

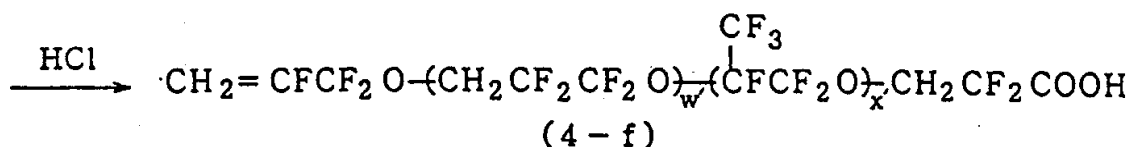
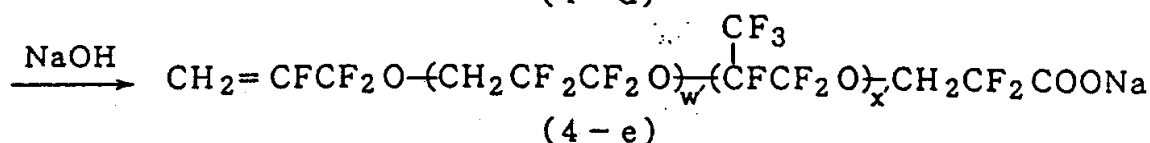
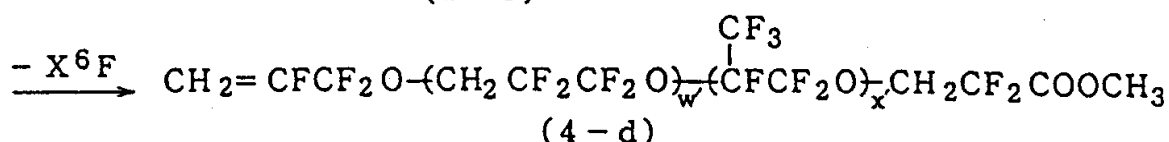
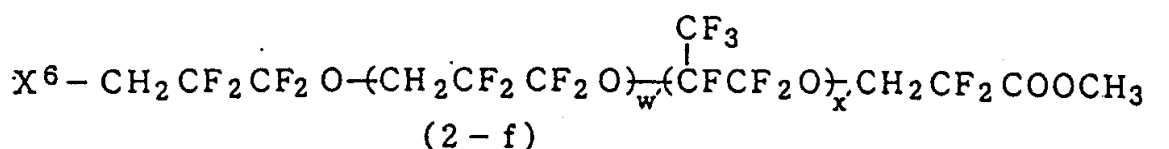
在碱加水分解时, 与氢氧化碱性化合物(4-a)相当, 使用1.0-1.1当量稍微过剩量, 溶媒为水或醇

类时可以得到, 醇优选甲醇或乙醇. 反应温度优选5-150°, 更优选10-50°C.

在所得到的(4-b)的溶液中, 通过加入无机酸(优选盐酸、硫酸)使PH值为2以下时, 可以得到含有羧基的含氟烯烃.

羧酸的钠盐、钾盐、锂盐或铵盐等, 可以通过一般的中和方法, 将上述所得到的(4-c)的含羧基的含氟烯烃分别与氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂或氢氧化铵的水溶液作用得到.

以式(2-f)作为起始原料使用时, 也同样



可以得到与含羧基酯基的含氟烯烃(4-d)相应的含羧基含氟烯烃(4-f)以及其碱金属盐、铵盐等.

本发明的含氟烯烃具有:

(1)、与各种乙烯性不饱和化合物、特别是与四氟乙烯、偏氟乙烯等含氟乙烯性不饱和化合物共聚合时, 聚合速度不发生显著降低, 具有良好的共聚合性.

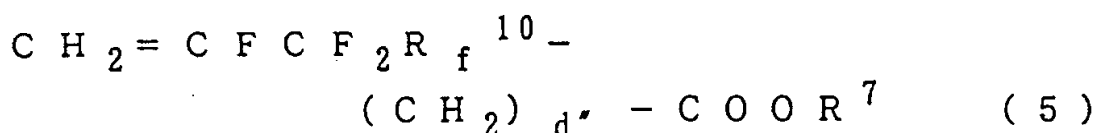
(2)、所得到的含氟共聚聚合物的热稳定性、化学稳定性不降低、

(3)、含氟烯烃自身在碱性条件下稳定, 不易受反应条件所左右、

(4)、制备含氟烯烃的步骤比较简单, 工业上有实施的可能性

等特性, 是可以在含氟聚合物上侧链导入羟基、羧基、环氧丙基等反应性基团的有用的化合物、

另外, 可以考虑将含氟烯烃自身作为大分子来利用。一般的含有羧基或其碱金属盐、铵盐构造的含氟化合物, 具有较高的表面活性, 作为乳化剂有用。本发明的含羧基的含氟烯烃或其Na、K、Li或铵盐, 用式(5):



[式中, R^7 从H、Na、K、 NH_4 中选择, d'' 与式(V)中的m相同]表示, 其构造中, R_f^{10} 为碳原子数3-40的含氟烷撑基或 $-\text{OR}_f^{11}-$ (R_f^{11} 为碳原子数2-50的含氟烷撑基或碳原子数3-50的含氟醚基)、含有含碳原子数或醚键的物质是碳原子以及与醚键相关的氧原子数的合计分别为3个以上的长链的含氟烯烃, 与碳原子数或碳原子数与醚键相关的氧原子数的合计为1或2的物质相比, 具有较高的表面活性, 可以作为反应性乳化剂使用。

通过使用该物质, 例如在乳化聚合时, 有助于乳胶的小粒径化、高收率、及提高反应速度, 可进行无皂 (soapfree) 聚合等。

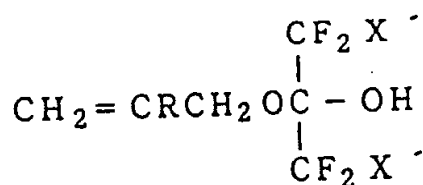
另外，通过乳化聚合有助于提高乳胶的分散稳定性，为了不使用一般的游离乳化剂或减少使用量，期待利用乳胶自身的高耐气候性、耐化学性将其作为稳定的水性乳胶涂料使用。

本发明的第二种是关于含有羟基、环氧丙基、羧基、羧酸酯基中任一种的含氟烯烃(A)与乙烯性不饱和化合物(B)通过共聚合得到的含有官能团的含氟聚合物。

作为与含有官能团的含氟聚合物相关的先有的技术，首先有许多有关使用烃系官能团单体与含氟乙烯性不饱和化合物形成共聚合物的报告。

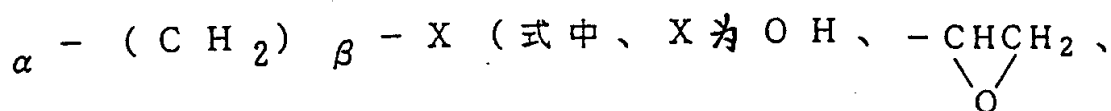
例如有羟基烷基乙烯基醚类与四氟乙烯的共聚合物(USP3,306,879)、使用环氧丙基乙烯基醚的共聚合物(特公昭59-52645号公报)、使用含有羧基的乙烯基醚化合物的共聚合物(特开平1-110646号公报)等报告，这些使用烃系官能团单体的含氟聚合物，侧链部分以及主链部分两者的耐热性不足，特别是与耐热性热塑性树脂在高温下熔融混和时，产生部分分解，不能得到充分的外观和物性。

一方面，已知使用含有官能团的含氟烯烃作为含氟聚合物的物质，使用



(式中, R 为 H 或甲基, X' 为 F、Cl) 与半缩醛的含氟聚合物(特开昭50-143888号公报), 在聚合物的主链中带有如 $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ 的叔氢, 所得到的共聚合物的耐热性降低, 具有高温下着色易于劣化的缺点。

另外, 作为带有全氟乙烯基的官能团单体共聚合后的共聚合物, 有使用 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)$



含氟单体的含氟聚合物(特开昭60-67517号公报)、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}'-\text{CH}_2\text{OH}$ (特开平3-91513号公报、公表平5-503935号公报)的各自的含氟单体共聚合形成的含氟共聚合物的报告, 但这些带有全氟乙烯的单体与乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯等的聚合反应性低, 为得到具有一定组成的聚合物, 有必要增加用量, 并且反应速度显著降低。

另外, 这些单体的合成需要复杂的步骤, 价格昂贵, 缺乏工业的实用性。

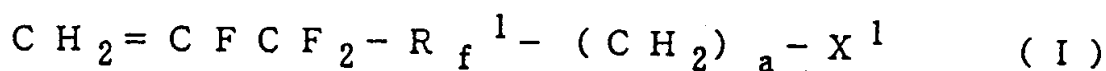
另外还有, 使乙烯氟化物系聚合物脱氟酸, 通过在生成的双键上进行亲核性官能团的加成反应得到含有官能团的含氟聚合物的报告, (Polym.Mater.Sci Eng.,49,518(1983)、特开平5-112616号公报), 这些通过高分子反应得到的含氟聚合物, 具有很难均匀导入的官能团产生不均匀分布, 为导入官能团, 加入的亲核性的反应试剂而使所生成的聚合物的侧链部分的耐热性、耐化学性不充分, 另外聚合物仅限于偏氟乙烯系聚合物等缺点。

本发明的目的是解决上述的缺点, 提供不损害氟树脂自身的优良的耐热性、耐化学性的, 导入了羟基、环氧丙基、羧基等有用的官能团的新型的含氟聚合物。

具体为, 提供具有以, 在与耐热性热塑性树脂混和时, 自身具有可以在高温下熔融混合的充分耐热性, 另外, 得到的混合物中的热塑性树脂与含氟聚合体的官能团的相互亲和效果良好, 可以形成均一分散状态, 为特征的含有官能团的含氟聚合物。

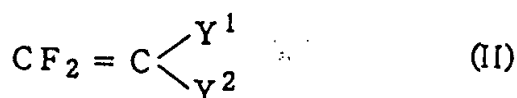
本发明是关于由下述的(A)以及(B)通过共聚合得到的共聚合物, 其特征在于, 其中含有(A)为0.01-80摩尔%、(B)为20-99.99摩尔%, 数均分子量为2000-20,000,000的含有新型官能团的含氟聚合物。

(A)为以通式(I):

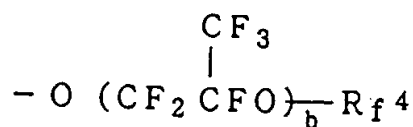


[式中, X^1 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}^1$ (这里, R^1 为 H、碳原子数 1-6 的烷基、Na、K、Li 或 NH_4)、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$ 、 R_f^1 为碳原子数 1-40 的氟取代的烷撑基或 $-\text{OR}_f^2$ ($-\text{R}_f^2$ 为碳原子数 1-40 的氟取代的烷撑基或碳原子数 3-50 的氟取代的醚基)、a 为 0 或 1-6 的整数] 所示的 1 种或 2 种以上的单体。

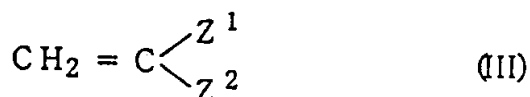
(B)为以通式(II):



[式中, Y^1 为F、Cl、H或 CF_3 、 Y^2 为F、Cl、H、 R_f^3 (R_f^3 为碳原子数1-10的全氟烷基) 或



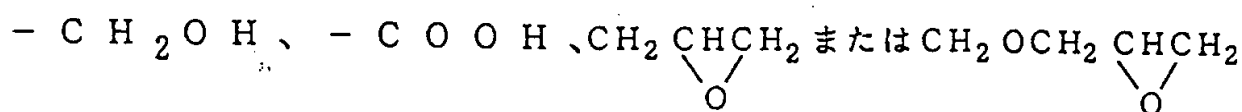
(R_f^4 为碳原子数1-6的全氟烷基、b为0或1-5的整数)] 所示的单体及以通式(III):



[式中, Z^1 为F、H、碳原子数1-6的烷基或碳原子数1-10的全氟烷基、 Z^2 为H、Cl、碳原子数1-6的烷基或 $-(CF_2)_d-Z^3$ (d为1-10的整数、 Z^3 为F或H)] 所示的单体组成的组中选择的一种或二种以上的单体。

即, 本发明的聚合物, 是通过将含有羟基、羧基、羧酸衍生物、环氧丙基、环氧丙基醚基中任一官能团的式(I)所示的具有特定构造的含氟烯烃(A) 0.01-80摩尔% 与乙烯性不饱和化合物(B) 共聚合得到的, 含有新型官能团的含氟聚合物。

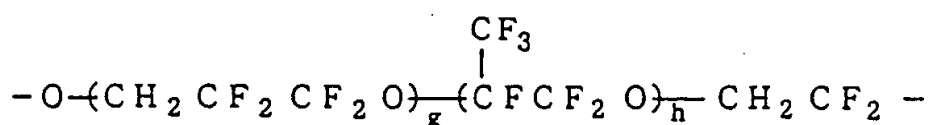
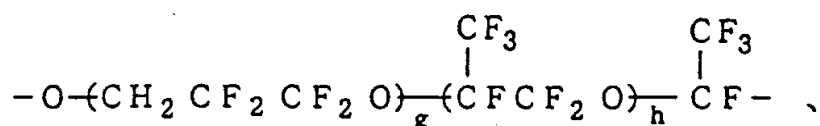
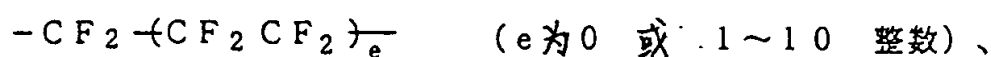
在本发明的含氟聚合物中, 含有官能团的含氟烯烃(A) 如式(I)所示, 优选将官能团 X^1 为



的物质进行共聚合得到的物质。另外, 化合物(A) 中的 R_f^1 为含氟烷撑基或以 $-OR_f^2$ 所示的含氟羟基烷撑基, 另外 R_f^2 为含氟烷撑基或含氟醚基。在特别注重耐热性时, 优选 R_f^1 被氟高度取代的物质, 优选全氟化的烷撑基、或羟基烷撑基。另外, R_f^1 的

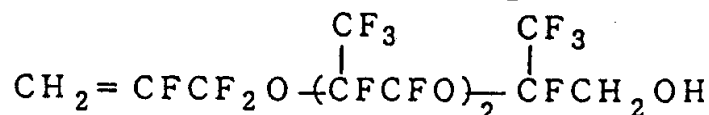
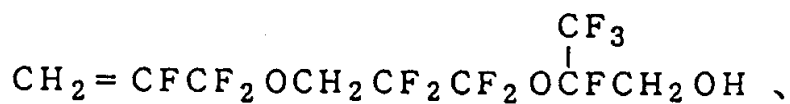
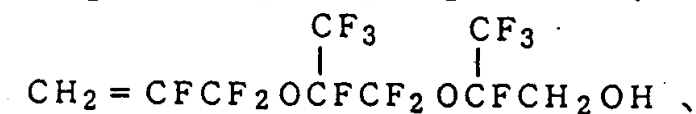
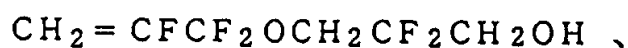
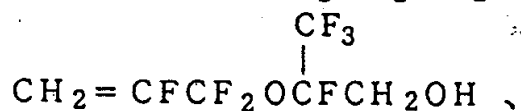
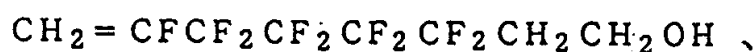
碳链的长度根据用途不同, 从碳原子数1-40左右的物质中选择, 从共聚合性、共聚合物的物性方面考虑, 优选具有2-20左右碳原子数的物质。

作为 R_f^1 的优选例有:

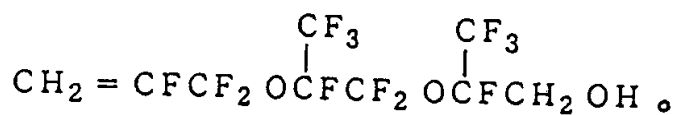
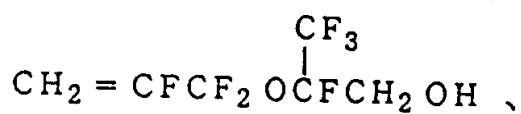
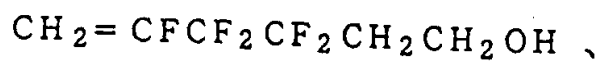


(g 为0或1-5的整数, h 为0或1-10的整数)。

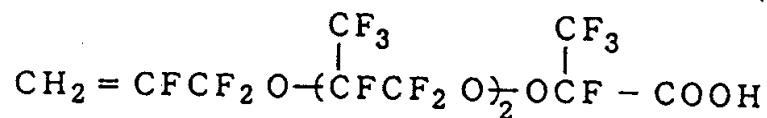
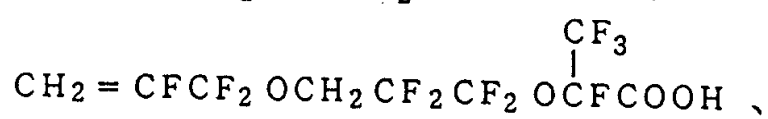
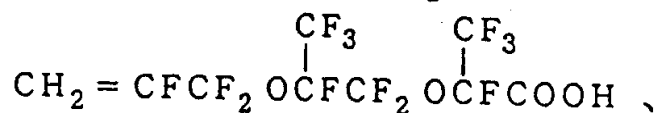
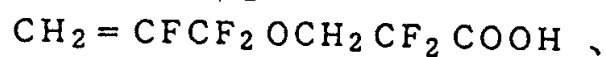
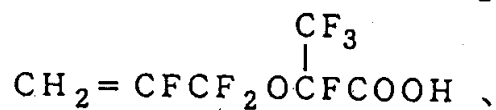
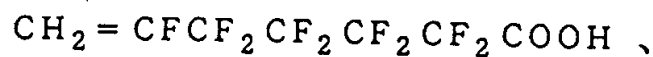
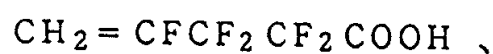
作为(A)的化合物的具体例, X^1 为 $-CH_2OH$ 的物质, 优选



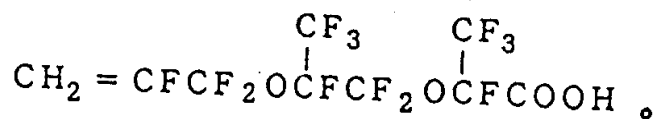
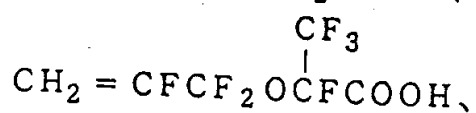
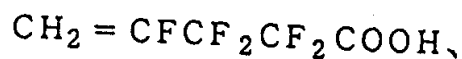
其中特别优选



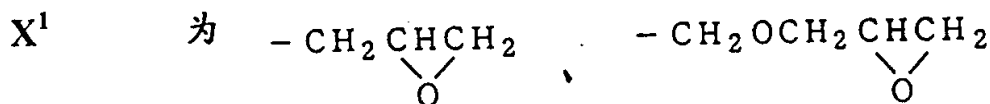
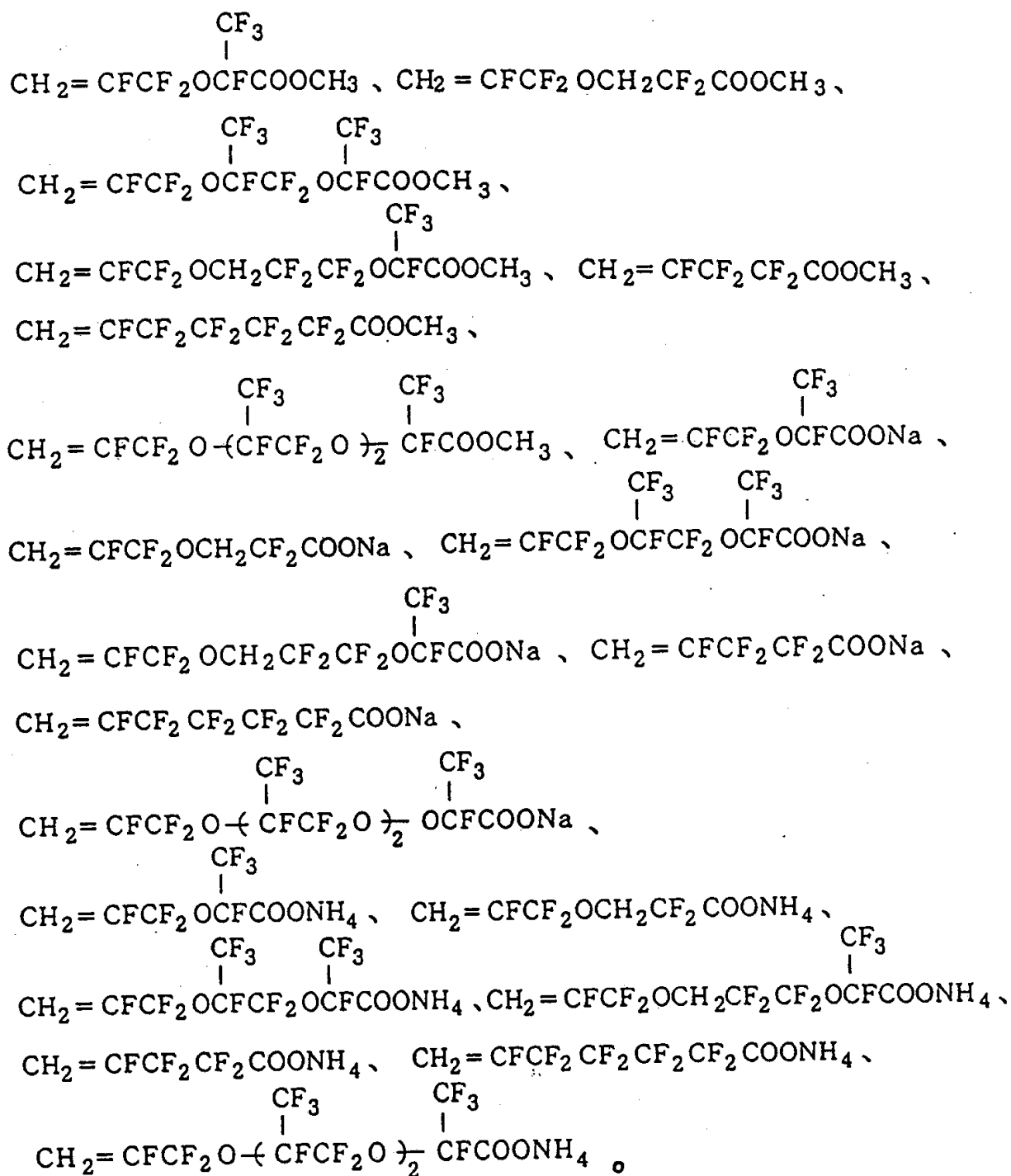
X¹ 为-COOH 的物质, 优选



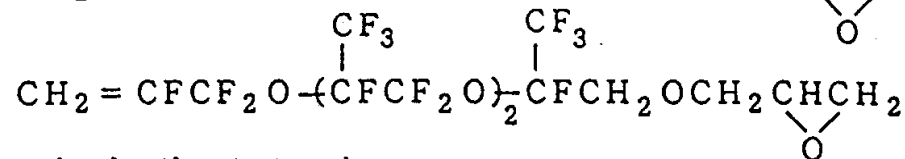
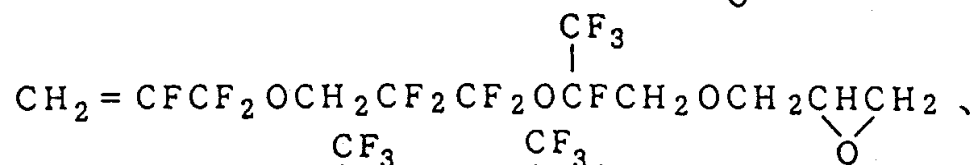
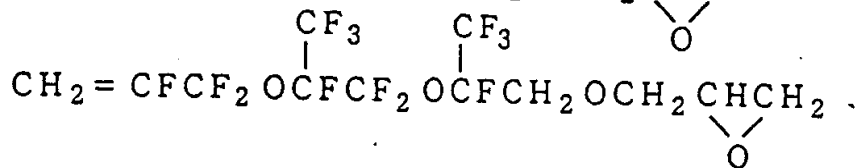
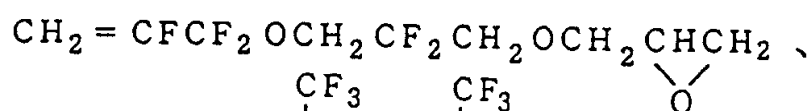
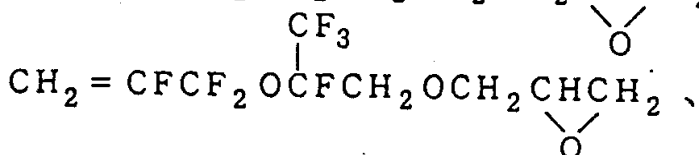
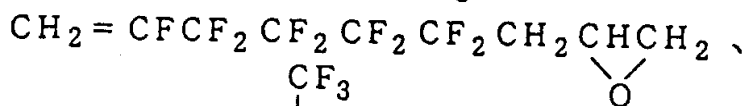
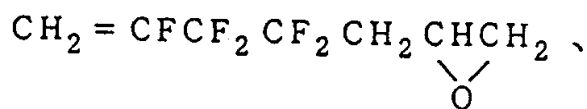
其中特别优选



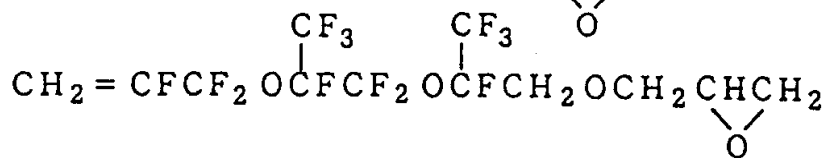
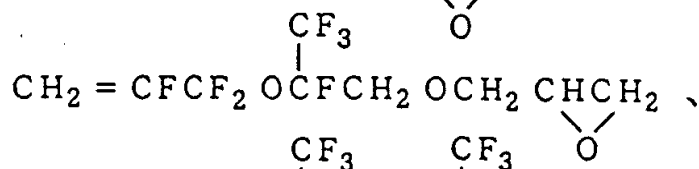
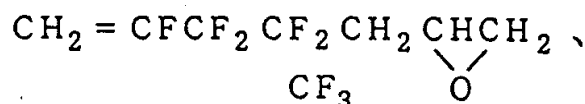
X¹ 为羧酸衍生物的物质, 优选



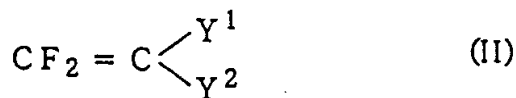
的物质, 优选



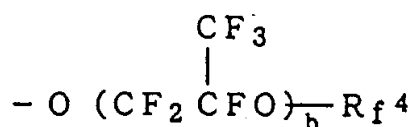
其中特别优选



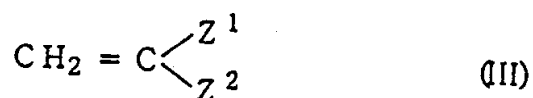
本发明的聚合物的另一个共聚成分(B),
是由通式 (II):



[式中, Y^1 为F、Cl、H或 CF_3 、 Y^2 为F、Cl、H、 R_f^3 (R_f^3 为碳原子数1-10的全氟烷基) 或

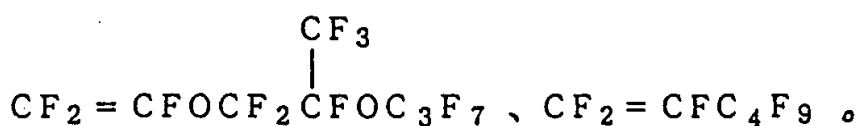
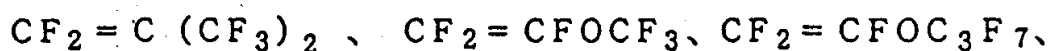


(R_f^4 为碳原子数1-6的全氟烷基、b为0或1-5的整数)] 所示的单体或由通式(III):



[式中, Z^1 为F、H、碳原子数1-6的烷基或碳原子数1-10的全氟烷基、 Z^2 为H、Cl、碳原子数1-6的烷基或 $-(CF_2)_d-Z^3$ (d为1-10的整数、 Z^3 为F或H)] 所示的由式(II)及式(III)组成的组中选择的一种或二种以上的单体。

作为式(II)所示的单体的具体例, 优选

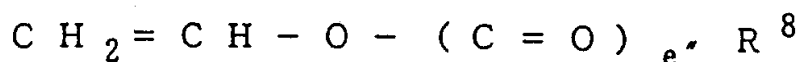


作为式(III)所示的单体的具体例, 优选 $CH_2 = CHF$ 、 $CH_2 = CFCF_3$ 、 $CH_2 = CHCF_3$ 、 $CH_2 = C(CF_3)_2$ 、 $CH_2 = CH_2$ 、 $CH_2 = CHCH_3$ 、 $CH_2 = CHC_2H_5$ 、 $CH_2 = C(CH_3)_2$ 、 $CH_2 = CHCl$ 、 $CH_2 = CHC_4F_9$ 、 $CH_2 = CF(CF_2)_3-H$ 。

本发明的含氟聚合物中的含有官能团的含氟烯烃(A)与其他单体(B)的摩尔比, 根据用途及组合物的种类不同而不同, 但通常为(A) / (B) = 0.01-80% / 20-99.99 摩尔%。特别是与耐热性热塑性树脂混和时, 为得到分散性良好的组合物, 优选 (A) / (B) = 0.01-30 / 70-99.99 摩尔% 的组成。

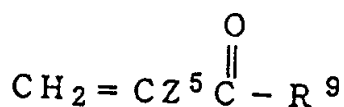
另外, 本发明的含氟共聚合物, 除上述的(A)与(B)以外, 化合物(A)以及(B)与有共聚合可能的乙烯性不饱和化合物(C)也可以进行共聚合。

作为上述乙烯性不饱和化合物, 例如有以式:



(式中, R^8 表示碳原子数1-17的脂肪族基、碳原子数3-17的脂环基、碳原子数1-20的氟烷基、 e'' 为0或1) 所示的烷基乙烯基醚或乙烯酯, 具体例例如, 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2, 2, 2-三氟乙基乙烯基醚、2, 2, 3, 3-四氟丙基乙烯基醚、2, 2, 3, 3-五氟丙基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯等。

另外, 还有以式



(式中, Z^5 为H、Cl、F、 CH_3 、 CF_3 、 R^9 为H、Cl、F、碳原子数1-17的脂肪族基、碳原子数3-17的脂环式基或碳原子数1-20的氟烷基)表示的化合物, 具体例有, 异丁基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 3-五氟丙基- α -氟丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-十二氟戊基- α -三氟甲基丙烯酸酯、环己基丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15-二十九氟十五烷基丙烯酸酯、辛基- α -氟丙烯酸酯、十八烷基丙烯酸酯等。

另外, 可以使用如式



(式中, Z^6 表示氟原子或碳原子数1-8的烷氧基)所示的化合物, 具体例有烯丙基氟化物、烯丙基甲基醚、烯丙基异丙基醚、烯丙基辛基醚等。

另外, 除此之外, 还有例如苯乙烯以及苯乙烯衍生物、马来酸二烷基酯类等。

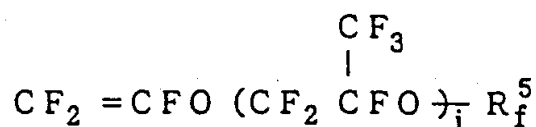
乙烯性不饱和化合物(C)在共聚合时聚合物中的各单体的摩尔比, 根据用途以及共聚合物的种类不同而不同, 但通常为, $(A) / ((B)+(C)) = 0.01-80/20-99.99$ 摩尔%, (B)与(C)相关, 优选与(B)与(C)合计的摩尔数相对应, 化合物(C)为60摩尔%以下。特别是与耐热性热塑性树脂混和时使用的含氟聚合物, 由于化合物(C)的部分是对热最不稳定的部分, 优选与全部单体的摩尔数相对, (A)为0.01-30摩尔%、(B)为70-99.99摩尔%、(C)为20摩尔%以下。

在本发明的含氟聚合物中，其聚合物的性能、物性以及与此相对的用途，很大程度受到化合物(B)的种类以及组成(比)的左右。

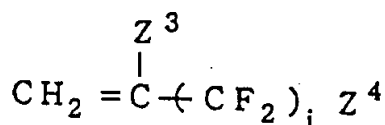
本发明的含氟聚合物的优选的构造，可以根据化合物(B)的种类，大致分为以四氟乙烯或氯三氟乙烯为主成分的以及以偏氟乙烯为主成分的两种。即，其中的第一组为，

将含有官能团的含氟烯烃(A)与作为(B)的四氟乙烯或氯三氟乙烯作为必须成分，再根据需要将其他有共聚合可能的单体共聚合得到含氟聚合物，与整个单体的摩尔数相对，(A)为0.01-30摩尔%，与除去含氟烯烃(A)的单体合计的摩尔数相对，含有四氟乙烯或氯三氟乙烯30摩尔%以上。

在上述的聚合物中，作为其他的有共聚合可能性的单体，优选为亚乙烯氟化物、六氟丙烯、六氟异丁烯、由式



(式中， R_f^5 为碳原子数1-6的全氟烷基、j为0或1-5的整数)所示的全氟乙烯基醚类以及由式



(式中， Z^3 为H或F、 Z^4 为F，i为1-10的整数)所示的含氟烯烃以及乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯等。

以四氟乙烯或氯三氟乙烯为主要成分的本发明的含氟聚合物，作为更详细的具体例，优选

含氟乙烯(A)与四氟乙烯的共聚合物(即含有官能团的PTFE)、化合物(A)与四氟乙烯及六氟丙烯的共聚合物(含有官能团的FEP)、化合物(A)与上述所示的与除去四氟乙烯以及(A)的全部单体相对为10摩尔%以下的全氟乙烯醚进行共聚合的共聚合物(含有官能团的PFA)、化合物(A)与四氟乙烯或三氟乙烯与乙烯再根据需要将有共聚合可能性的含氟烯烃作为第三成分单体聚合形成的共聚合物(含有官能团的E(C)TFE)、或化合物(A)与四氟乙烯以及丙烯共聚合的形成的弹性体状共聚合物、化合物(A)与四氟乙烯与、与除去(A)的整个单体相对含15摩尔%以上的全氟乙烯醚类共聚合得到的弹性体状共聚合物等。

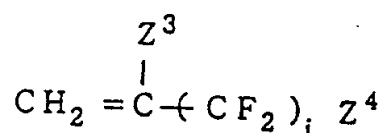
特别是,与耐热性热塑性树脂混合使用时,根据耐热性热塑性树脂的种类不同,在熔融混合以及成型时,可以选择与耐热性热塑性树脂的加工温度比较相似的加工温度,优选在这个温度下能保持热稳定性的含氟聚合物,在上述的例子中,特别优选含有化合物(A)的上述PFA型的共聚合物、相同的E(C)TFE型共聚合物、以及以含有(A)的四氟乙烯作为主要成分的弹性体状的共聚合物。

其中,作为PFA型的共聚合物,具体来说,是与整个单体的摩尔数相对为0.01-30摩尔%的含有官能团的含氟烯烃(A)与、与除去化合物(A)的单体的摩尔数的合计量相对为95-99.7摩尔%的四氟乙烯与,由式

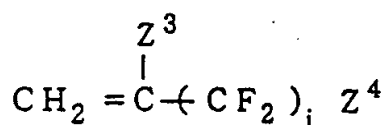


(式中, R_f^{12} 为碳原子数1-6的全氟烷基) 所示的 0.3-5.0 摩尔% 全氟乙烯醚的共聚合物。

另外作为E(C)TFE型的共聚合物, 具体为, 与整个单体的摩尔数相对为 0.01-30 摩尔% 的含有官能团的含氟烯烃(A)与、与除去化合物(A)的单体合计量相对为30-70 摩尔% 的四氟乙烯与、30-70 摩尔% 乙烯以及必要时使用的 0-15 摩尔% 的第三成分含氟烯烃的共聚合物。作为第三成分的含氟烯烃, 可以使用由式



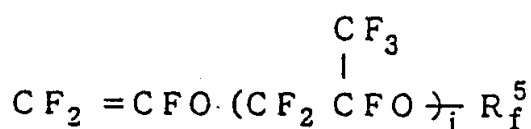
(式中, Z^3 为H或F、 Z^4 为H或F、 i 为1-10的整数) 所示的含氟烯烃、全氟乙烯醚类、六氟丙烯、六氟异丁烯等, 特别优选



(Z^3 、 Z^4 、 i 与上述相同)、六氟异丁烯等。

一方面, 以含有官能团的四氟乙烯为主成分的弹性体状共聚合物, 其中一种是由、为整个单体的摩尔数合计量的 0.01-30 摩尔% 的含有官能团的含氟烯烃(A)与、与除去化合物(A)的单体的摩尔数合计量相对为40-70 摩尔% 的四氟乙烯与、30-60 摩尔% 丙烯组成的共聚合物。另外, 除此之外的有共聚合可能的成分, 例如偏氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯、全氟乙烯醚类等, 与除去(A)的单体摩尔数的合计量相对, 也可以含有20 摩尔% 以下。

另一方面的弹性体状聚合物,是由四氟乙烯与全氟乙烯醚类组成的共聚合物,与全部单体的摩尔数的合计相对,化合物(A)为0.01-30摩尔%、与除去(A)的单体的合计相对,四氟乙烯为40-85摩尔%、与以式



(式中, R_f^5 为碳原子数 1-6 的全氟烷基, j 为 0 或 1-5 的整数) 所示的全氟乙烯醚类为 15-60 摩尔% 的聚合物。

在本发明中优选的含氟聚合物的第二组，是以偏氟乙烯为主成分的聚合物。

即，是以含有官能团的含氟烯烃(A)与作为(B)的偏氟乙烯作为必须成分，再与其他根据需要的单体共聚合得到的共聚合物，是与全部单体的摩尔数相对，化合物(A)为0.01-30摩尔%、与除去(A)的单体摩尔数的合计量相对，含有偏氟乙烯40摩尔%以上的含氟聚合物。

在以上的聚合物中作为其他的有共聚合可能性的单体，优选的具体例有四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯以及全氟乙烯基醚类等。

作为以偏氟乙烯为主成分的本发明的含氟聚合物的具体例, 优选含有官能团的含氟烯烃(A)与偏氟乙烯的共聚合物(即含有官能团的PVdF)、化合物(A)与偏氟乙烯与、四氟乙烯的共聚合物、化合物(A)与偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚合物、化

合物(A)与偏氟乙烯与四氟乙烯与六氟丙烯的共聚合物、化合物(A)与偏氟乙烯与四氟乙烯、以及与氯三氟乙烯的共聚合物等。

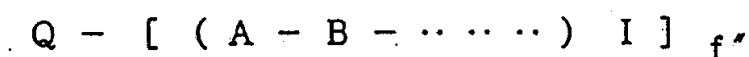
另外,更详细为,以偏氟乙烯作为主成分的这些含氟聚合物,可以通过对共聚合以外的单体成分的有无、种类以及组成比,进行各种选择,得到树脂状或弹性体状的聚合物。

其中,与耐热性热塑性树脂混和时,作为特别优选的树脂状聚合物的具体例之一为,含有官能团的含氟烯烃(A)为0.01-30摩尔%、偏氟乙烯70-99.9摩尔%的共聚合物、另外,化合物(A)与全部单体的摩尔数相对为0.01-30摩尔%、以及与除去化合物(A)的单体摩尔数的合计量相对,偏氟乙烯为70-99摩尔%,四氟乙烯为1-30摩尔%的共聚合物、化合物(A)与全部单体的摩尔数相对为0.01-30摩尔%,以及与除去化合物(A)的单体摩尔数的合计量相对,偏氟乙烯为50-99摩尔%,四氟乙烯0-30摩尔%,氯三氟乙烯1-20摩尔%的共聚合物、化合物(A)为整个单体的摩尔数的0.01-30摩尔%,以及与除去化合物(A)的单体的摩尔数相对,偏氟乙烯为60-99摩尔%、四氟乙烯为0-30摩尔%、六氟丙烯1-10摩尔%的共聚合物等。

另外,作为弹性体状的组成范围的具体例,优选与全部单体的摩尔数相对化合物(A)为0.01-30摩尔%以及,与除去化合物(A)的单体摩尔数的合计量相对,偏氟乙烯基为40-90摩尔%,四氟乙烯为0-30摩尔%,六氟丙烯为10-50摩尔%的共聚合物。

另外，在本发明的含氟聚合物的具体例中也包括，如特公昭61-49327号公报中所示的在含氟链段化聚合物制造时，通过将含有官能团的含氟烯烃(A)共聚合得到的含有官能团的含氟链段化聚合物。

即，含氟链段化聚合物是指，基本上是从碳原子上结合的含有碘原子的碘化合物中游离的碘原子、及从该碘化合物中除去碘原子后的残基以及该碘原子与该残基间存在的至少两种聚合链段（但是，其中至少有一种是含氟聚合物的链段）作为必须构成成分而形成的。换言之，本发明的含氟链段化聚合物，基本上，是以至少2种的聚合物链段（但是，其中至少一种是含氟聚合物的链段）组成的链与、在其两端存在的碳原子上结合的从含有碘原子的碘化合物中游离的碘原子以及从该碘化合物中除去该碘原子后剩余的残基为必须构成成分的物质。即，本发明的含氟链段化聚合物的典型的构造可以如下式表示



〔式中，Q为从碘化合物中除去碘原子的残基、A、B、.....分别为聚合物链段（但是，其中至少一种是含氟聚合物的链段）、I是上述的从碘化合物中游离的碘原子、f'为Q的键数〕。

作为与本发明的含有官能团的含氟烯烃(A)共聚合的含有官能团的含氟链段化聚合物，是指可以在该聚合物中的2种（或者3种）的链段中的任意一方的链段或两方的链段（2种以上的链段）

上，通过共聚合来导入含有官能团的含氟烯烃(A)的含氟共聚合物。

本发明的含氟聚合物的分子量，根据聚合物的种类、用途、使用方法的不同，适用的范围也不同，没有特别的限定，但例如在用作成型用途时，一般来说含氟聚合物自身或与耐热性热塑性树脂混合时，不优选该混合物机械强度低的物质，通常数均分子量为2000以上，优选5000以上。另外，从成型性方面来考虑，不优选数均分子量高的物质，通常在1000000以下，特别优选750000以下。

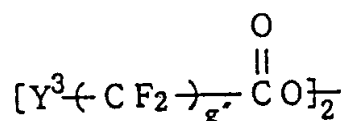
更详细的为，在本发明的含氟聚合物的具体例中，以上述的四氟乙烯为主要成分的树脂状共聚合物，例如含有含官能团的含氟烯烃(A)分别为PFA、FEP、ETFE型等有熔融加工可能性的含氟聚合物时，它的熔流率根据各氟树脂的种类不同而不同，在一定的测定温度（例如PFA、FEP型的聚合物为372°C、ETFE型的聚合物为300°C）、荷重（例如7kg）下为 0.01×10^{-2} - 50×10^{-2} ml/sec.，优选 0.05×10^{-2} - 25×10^{-2} ml/sec.，特别优选 0.1×10^{-2} - 10×10^{-2} ml/sec..

另外，本发明的聚合物的上述的具体例中，当含有化合物(A)是由、以四氟乙烯为主成分的弹性体状聚合物以及，化合物(A)与偏氟乙烯的聚合物以及，(A)与偏氟乙烯、以及四氟乙烯、六氟乙烯、氯三氟乙烯中的一种以上组成的树脂状或弹性体状的聚合物时，该聚合物为在DMF或THF等溶剂中可溶的含氟聚合物，此时通过GPC进行聚苯乙烯换算的分子量测定值为数均分子量2000-1000000，优选5000-750000，特别优选10000-500000的物质。

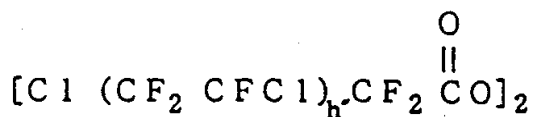
另外, 例如为化合物(A)与四氟乙烯的共聚物的情况下, 含有从低聚物状的到通称为低分子量的分子量为2000-100万左右的物质以及除此之外的不能熔融加工的高分子量体, 此时分子量没有特别的限定, 大约从100万-1000万, 最大为2000万左右。

本发明的含氟聚合物, 可以通过悬浊聚合、乳化聚合、溶液聚合、块状聚合等任意的聚合形式制造得到, 主要是根据聚合物的种类以及用途不同, 而选择适当的聚合方式。

通过悬浊聚合制造本发明的共聚合物时, 使用的油溶性自由基聚合引发剂, 可以是一般常用的物质, 例如二异丙基过氧二碳酸酯、二正丙基过氧二碳酸酯、异丁基过氧化物等有机过氧化物; 以式



[式中, Y^3 为氢原子、氟原子或氯原子, g'' 为2-8的整数] 所示的过氧化物, 具体有, 二全氟丙酰基过氧化物、二(ω -氟化全氟己酰基)过氧化物、二(ω -氯全氟丙酰基)过氧化物等。另外还有, 以式



[式中, h'' 表示1-10的整数] 所示的过氧化物, 例如二(三氯全氟己酰基)过氧化物等氟系有机过氧化物、偶氮二异丁腈等偶氮化合物。

作为聚合溶媒，例如有水、氯氟烷烃类等，但优选水与氯氟烷烃的混合溶媒，当氯氟烷烃为水的10-100重量%时，悬浊分散性及经济性良好，特别优选。

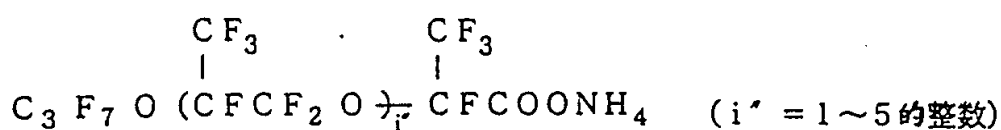
作为氯氟烷烃类，特别优选使用碳原子数1-4的物质。具体如二氯二氟甲烷、二氯一氟甲烷、一氯二氟甲烷、一氯三氟甲烷、四氟甲烷等氟甲烷类、四氟乙烷、三氯三氟乙烷、二氯四氟乙烷、六氟乙烷等氟乙烷类、二氯五氟丙烷等氟丙烷类、全氟环丁烷等氟丁烷类。其中，优选二氯四氟乙烷、三氯三氟乙烷、二氯五氟丙烷、全氟环丁烷等。

另外，为了在必要时调节分子量，可以使用链转移剂，例如异戊烷、正-己烷、环己烷、甲醇、乙醇、叔丁醇、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯甲烷、氟代烃碘化物（例如

CF_2I_2 、 CF_3I 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ 等）等。

通过乳化聚合制造本发明的聚合物时，作为使用的引发剂，可以使用常用的自由基引发剂，优选使用水溶性引发剂，具体如过硫酸铵等过硫酸类、过氧化氢或其与亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠等由还原剂组合形成的氧化还原引发剂、或其中有少量的铁、第一铁盐、硫酸银等共存的无机系引发剂、或二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等二元酸过氧化物、偶氮二异丁基脒二盐酸盐等。也可以使用上述的油溶性引发剂。

作为乳化剂，优选使用氟代烃类乳化剂，具体优选如全氟辛酸铵、全氟壬酸铵、优选以式



表示的含氟醚系的乳化剂等。必要时，可以使用烃类的阴离子系、阳离子系、非离子系、甜菜碱类的表面活性剂。

另外，必要时，可以使用与上述相同的链转移剂以及PH缓冲剂、PH调节剂等。

通过溶液聚合制造本发明的聚合物时，作为聚合溶剂，除上述的氯氟烷类之外，可以使用丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乙基溶纤维素、单雨雾松、二雨雾松等乙二醇醚类等。

聚合引发剂、链转移剂等，可以使用与悬浊聚合时所使用的相同的物质。

本发明的聚合物的聚合反应条件，应根据聚合物的种类组成、反应形式、聚合引发剂、反应媒介等不同，进行适当的选择，通常的反应温度为 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ ，优选 $5 \sim 100^\circ\text{C}$ ，聚合压力为 $100\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 以下，优选 $50\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 以下。

在本发明的聚合物的制造过程中，将各成分（特别是单体、引发剂、链转移剂等各成分）装入聚合槽中的方法，没有特别的限制，可以将所使用的各种成分的全量在聚合开始最初就装入，也可以将各成分的一部分或全部，连续或分数次逐渐加入的聚合槽中。

本发明的含氟聚合物，除与耐热性热塑性树脂混合以外，还可以用作一般的成形材料、涂

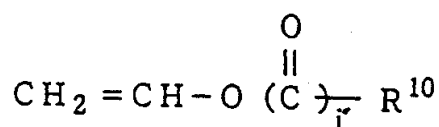
料、弹性体粘合剂、离子交换膜、密封层等，在要求耐热性、耐化学性、耐候性、耐油性、耐溶剂性等地方可以有效地使用。

特别是利用本发明的聚合物的官能团，具体如下所述进行利用。

(1)、含有官能团的含氟单体(A)中，将含有羟基或羧基的物质，导入所谓的PTFE、FEP、PFA、ETFE等氟树脂中，得到变性PTFE、变性FEP、变性PFA、变性ETFE后，分别在200°C以上的温度下热处理1小时，可以不通过加入交联剂而进行交联，得到高弹性率的在熔点以上也不流动的成形物。

此时含氟聚合物中的含有羟基或羧基的含氟烯烃的量为0.1-20摩尔%。官能团的浓度过低时，交联进行的不充分，不使用交联剂难以得到高弹性率。一方面，浓度过大，含氟聚合物的熔点降低，加热处理时难以保持形状，得到精密的成形。在热处理时容易产生变形，容易产生裂缝。另外，由于产生含氟聚合物成为弹性体状的成形性降低等缺点，所以不优选。特别优选的是含有含羟基或羧基的含氟烯烃的比例为0.2-10摩尔%。

(2)、通过将含氟烯烃(A)，导入四氟乙烯或氯三氟乙烯与由式：



[式中，R¹⁰为碳原子数1-17的脂肪族基、碳原子数3-17的脂环基、碳原子数1-20的烷撑基，j''为0或1]所示的烷乙烯醚或烷乙烯酯的共聚合物中得到含

氟聚合物，或权利要求书14或权利要求书18中记载的含有官能团的偏氟乙烯系的聚合物，可以成为耐候性、耐化学性、耐污染性优良的涂料用树脂。

这些含氟树脂作为涂料使用时，作为官能团的效果是

i) 和与本发明的官能团有反应可能性的硬化剂配合，可以在常温或加热下进行交联反应。即，作为常温或加热的硬化型涂料特别有用，可以形成耐候性、耐溶剂性、耐污染性优良的涂膜。

作为硬化剂使用时，官能团的含量为1-30摩尔%，优选3-20摩尔%。

硬化剂例如有多价异腈酸酯类、三聚氰胺硬化剂、尿素树脂硬化剂、多元酸硬化剂、环氧化物硬化剂、多价胺硬化剂、聚酰胺硬化剂等，可相对于聚合物中的官能团适当选用。

ii) 化合物(A)中导入少量的含有羧基的含氟烯烃，可以提高作为涂料的含有颜料的含氟聚合物与颜料的亲和性(颜料的分散性)，得到高光泽度、平滑的耐候性优良的涂膜。此时含有羧基的单体的必要量为0.1-5摩尔%，特别在3摩尔%以下效果充分。

iii) 作为水性乳胶涂料或水溶性涂料时，导入本发明的含有羧基的单体，可以使含氟聚合物具有对水的分散稳定性以及水溶性。

为提高水性乳胶涂料对水的分散稳定性，需导入0.1 - 10摩尔%，在以水溶性涂料为目的以增加在水中的溶解性时，需导入为5-30摩尔%的含有羧基的单体。

iv) 除此之外, 通过导入本发明的官能团, 可以达到提高金属、木材、混凝土、塑料等基材上的涂膜的密封性、聚合物的溶剂可溶性、与硬化剂的亲和性等效果。

(3)、含有本发明的权利要求17及19项记载的官能团的弹性体状含氟聚合物, 可以形成耐热性、耐化学性、耐油性、耐摩擦性、耐磨耗性、耐寒性良好的氟弹性体。

i) 作为氟弹性体使用时, 导入官能团的效果是通过利用本发明的官能团作为交联点, 可在比较短的时间内进行加硫反应, 由此得到物性如拉伸强度、伸张性、耐热性、压缩永久变异性等优良的交联产物。

作为加硫剂, 可根据含氟弹性体中的官能团, 适当选择聚胺化合物、多元醇化合物、聚羧酸化合物、多官能环氧化合物、二元酸酐或多官能二元酸酐、金属氧化物、苯甲酸、三甲基苯酸、高级脂肪酸的胺盐、胺的盐酸盐等。

ii) 含氟弹性体与除此以外的非氟弹性体混和时, 通过使用在含氟弹性体中导入官能团的本发明的含氟弹性体, 或者通过进行与上述相同的加硫操作, 可以得到先前的氟弹性体所不具备的优良的物理特性、耐化学性、柔软性、低温性。

作为上述的非氟弹性体, 优选使用丙烯系、硅酮系、环氧氯丙烷系、NBR系、尿烷系等各种弹性体。

另外, 通过选择含氟弹性体的官能团、非氟弹性体的种类以及加硫剂及加硫的方法、控制相互的加硫速度、交联密度, 可以进行含有官

能团的含氟弹性体/非氟弹性体系的共交联,得到机械强度、压缩永久应变性等优良的混合共交联物。使用上述的含有官能团的含氟弹性体的官能团与交联剂或其他的非氟弹性体混合,进行混合共交联时的官能团的量,为0.01-10摩尔%,优选0.1-5摩尔%。

本发明的第三种,是关于含有上述官能团的含氟聚合物与耐热性热塑性树脂组成的热塑性树脂组合物。

即,本发明的热塑性树脂组合物,是由
(D) 含有官能团的含氟聚合物为0.1-99% (重量%,以下相同) 与
(E) 具有150°C以上的结晶熔点或玻璃化转变温度的耐热性热塑性树脂1-99.9%,混合得到的混合物组成的物质,作为含有该官能团的含氟聚合物(D),可以使用从本发明的权利要求1中记载的含氟聚合物中选择的一种以上的物质。

耐热性热塑性树脂与含氟聚合物混和时,在含氟聚合物中通过使用本发明的含有官能团的含氟聚合物,可以得到用现有技术不能得到的、可以容易地被付与均质成形品的组合物。

含有官能团的含氟聚合物(D)是以本发明的权利要求1记载的含氟聚合物。含有官能团的含氟聚合物中的官能团,可根据混合的耐热性热塑性树脂(E)的种类选择,特别优选与热塑性树脂(E)的反应性高的具有羟基(权利要求4的聚合物)、羧基(权利要求5的聚合物)、羧基酯基(权利要求6的聚合物)、环氧丙基(权利要求7的聚合物)的物质。

含有官能团的含氟聚合物(D)中的官能团浓度, 可根据热塑性树脂(E)的种类、(D)与(E)的组成比例、目的、用途自由选择, 但由于组合物的耐热性、耐化学性、机械物性等特性上的原因, 不希望官能团的浓度过剩, 为改良与热塑性树脂混合时的分散状态, 最好含有最小的必要量, 与含有官能团的含氟聚合物(D)中的全部使用的单体相对, 含有官能团的含氟单体(A)的含量优选0.01-30摩尔%, 特别优选0.05-15摩尔%。

含有官能团的含氟聚合物(D), 可根据混合的耐热性热塑性树脂(E)的种类、组合物以及成形体的使用目的、用途适当选择, 但优选满足以下条件的物质。

1) 一般, 耐热性热塑性树脂(E)的熔融混练温度多为在200 - 380°C的范围内的物质, 为了得到良好的分散状态, 含氟聚合物(E)优选在380°C以下熔融的物质, 特别优选在350°C以下熔融的物质。据此, 可以在广范围内选择热塑性树脂及混合时的混练温度。

2) 含氟聚合物(D)本身有必要具有在高温下混练及在成形时耐高温的热稳定性(耐热性)。混练时即使很少分解, 但一旦有分解就没有办法, 但最低为200°C, 优选在250°C以上具有耐热性。耐热性主要依赖于所使用的单体的种类及组成比。在使用乙烯、丙烯、异丁烯以外的烃类单体时, 例如使用烷基乙烯基醚、烷基乙烯酯、芳基化合物时, 在这些聚合物中的比例优选最高为20摩尔%以下, 特别优选10摩尔%以下。

本发明中的耐热性的含义是指，在空气中用热天平测定（10° C/分升温），重量减少1%的温度。

3) 含氟聚合物自身的耐化学性、耐油性、耐溶剂性很高，有必要具有能将这些特征付与相应的与热塑性树脂(E)组成的混合组合物的能力。

作为为了满足这些条件的优选的含氟聚合物(D)，首先一种是以本发明的权利要求13中记载的四氟乙烯（或氯三氟乙烯）为主要成分的含氟共聚合物，其中优选在FEP、PFA、E(C)TFE上导入含有官能团的单体的物质，特别优选含有PFA、E(C)TFE型的官能团的含氟共聚合物，更优选，如权利要求16中记载的组成为乙烯-四氟乙烯（或氯三氟乙烯）系的共聚合物。

含氟聚合物(D)所具有的第二种优选的物质是，如权利要求11中记载的含有偏氟乙烯类官能团的含氟聚合物，具体来说，优选如权利要求14在PVdF中导入官能团的物质，如权利要求15中记载的在以偏氟乙烯为主要成分的共聚合物中导入官能团的物质，特别优选的是如权利要求14的PVdF型的含氟聚合物以及权利要求18记载的组成，即含有偏氟乙烯-四氟乙烯、偏氟乙烯-四氟乙烯-氯三氟乙烯、偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯、偏氟乙烯-氯三氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯等官能团的含氟共聚合物。

另外，本发明的含有官能团的含氟聚合物，根据使用的单体的重量以及它的组成比，可以得到不同形状的树脂、弹性体。树脂与弹性体的区别是，后者具有低于室温的玻璃化转变温

度，可以根据混合的目的不同而进行选择。在以改良热塑性树脂的耐冲击性或得到弹性体状的混合物为目的时，使用含有弹性体性官能团的含氟聚合物。

为了达到上述的目的，在本发明的含氟聚合物(D)中，最优选的含有官能团的含氟弹性体是如权利要求17中所示组成的以四氟乙烯为主要成分的含氟共聚合物、权利要求19所示组成的以偏氟乙烯为主要成分的含氟共聚合物。

本发明中的含有官能团的含氟聚合物的分子量，与除通常具有数百万以上高分子量的所谓的PTFE以外的一般的含氟树脂和含氟弹性体相同，数均分子量为2000-1,000,

000。分子量过低的组合物耐热性受到损害，根据组成比使机械物理特性降低。另一方面，分子量过高，则由于成形性降低而不优选。优选的分子量是数均分子量为5000-750000，特别优选为10000-500000左右。

在本发明中，含有官能团的含氟聚合物(D)，与结晶熔点或玻璃化转变温度为150°C以上的热塑性树脂混合。作为热塑性树脂，例如为聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯基醚、芳香族聚酯、芳香族聚酯酰胺、芳香族甲亚胺、聚亚芳基硫化物、聚砜以及聚醚砜、聚酮以及聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚甲基戊烯、聚醚腈等。

其中优选的物质是

1) 热塑性树脂(E)单体的耐热性高的物质，即，必要的是与含氟聚合物混合时的组合物的热稳定性不降低。

另外，由于热塑性树脂(E)自身的耐热性高，为达到改善(E)的耐冲击性以及耐化学性的目的，如使用一般的改性剂、添加剂，组成物的耐热性降低，希望添加耐热性高的含氟聚合物的树脂。

2) 机械强度、尺寸稳定性优良的物质，氟树脂是可以改性这些物质的物质。

3) 成形性优良的物质，在与含氟聚合物混和时，可以提供优良的加工性的物质，例如本发明优选的对象为芳香族聚酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳基硫化物、聚酮、聚醚腈、聚碳酸酯、聚苯基醚、聚砜、聚醚亚酰胺、聚亚酰胺等。

更具体的为，在不损害耐热性、耐化学性的前提下，非常希望改良耐冲击性的多芳基硫化物、在作为汽车零件使用时期待改良其耐溶剂性，特别是耐汽油性的聚酰胺、期待通过添加而提高含氟聚合物的成形性、机械的物理特性的芳香族聚酯、其中特别是因高弹性率而使成形加工性、尺寸稳定性优良，通过提高与氟聚合物的相溶性，形成可以期待产生使氟聚合物的机械物性、成形性、尺寸稳定性、荷重弯曲温度大幅度提高的各向异性熔融相的液晶聚酯，该液晶聚酯作为最优选的对象。

另一方面，在考虑本发明的含有官能团的含氟聚合物(D)与热塑性树脂(E)的反应性时，由于聚苯硫化物与硫酯(チオレート)基(或硫醇基)、聚酰胺与胺基及羧基、酰胺键、芳香族聚酯与羟基、羧基、含有酯键的本发明的含氟聚合物(D)中的官能团的反应可能性高，由此意义上作为优选对象。

本发明的含有官能团的含氟聚合物(D)中的官能团, 为羟基、羧基、羧酯基、环氧丙基。一般, 这些官能团在耐热性热塑性树脂(E)为芳香族聚酯时, 主链为酯键或末端为羟基、羧基、聚酰胺(PA)时, 主链为酰胺键或末端为羧基、聚芳香基硫化物时, 与末端的硫酯基(或硫醇基)的反应性高。即通过含有官能团的含氟聚合物(D)与热塑性树脂(E)熔融混合得到的组合物, 推定以以下三种组合物中的任意形式存在,

- (1) 是含有官能团的含氟聚合物(D)的官能团与热塑性树脂(E)的主链或末端的一部分反应生成的反应生成物,
- (2) 含氟聚合物(D)的一部分与热塑性树脂(E)的一部分发生与(1)相同的化学反应, 其反应的生成物作为含有未反应物的组合物的相溶性改性剂起作用, 这样得到的组合物,
- (3) 特别是, 不发生化学反应, 通过在含氟聚合物中导入官能团, 使与热塑性树脂(E)的表面亲和性及表面粘着性改性的组合物。

通过上述的含有官能团的含氟聚合物(D)与热塑性树脂(E)混合, 可以具有良好的相互分散性, 其作用机理还不十分明了, 但本发明并不受此限制。

由于与本发明的含有官能团的含氟聚合物的亲和性或反应性增高, 本发明也不排除利用常法将热塑性树脂(E)变性的物质。

另外, 本发明的树脂组合物中, 也可以含有除热塑性树脂(E)与含有官能团的含氟聚合物(D)以外的聚合物成分(F)。

作为(F)的优选成分,是本发明的权利要求1所示的含氟聚合物中的,除去(A)的含有官能团的含氟单体、除去含有其他官能团的单体的,不含官能团的含氟聚合物,作为(F)特别优选为

(1) PTFE(含有与TFE具有共聚合可能的含氟烯烃低于1重量%的共聚合物)、TFE/全氟(烷乙烯醚)共聚合物(PFA)、TFE/HFP共聚合物(FEP)、TFE/全氟(烷乙烯醚)/HFP三元共聚合物等全氟系氟树脂或弹性体、

(2) 含有由通称名为ETFE以及ECTFE的乙烯对TFE以及/或CTFE的摩尔组成比为2:3-3:2,并且可与其聚合的第3种含氟单体占乙烯与TFE以及/或CTFE单体总量的0-15摩尔%的树脂状共聚合物、或含乙烯约为40-90摩尔%、TFE及/或CTFE约为0.1-20摩尔%、第3种含氟单体约为10-60摩尔%的组成的弹性体状共聚合物,其中作为第3种含氟单体,为 $\text{CH}_2=\text{CZ}^7(\text{CF}_2)_{k''}\text{Z}^8$ (Z^7 为H或F、 Z^8 为H或F、 k'' 为1-10的整数)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_{l''}\text{Y}^4$ (Y^4 为H、F、 l'' 为1-10的整数)、 $(\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_{m''}\text{Y}^5$ (Y^5 为H、F、 m'' 为1-6的整数)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 中的至少一种、以及四氟乙烯/丙烯共聚合物、例如由四氟乙烯40-70摩尔%、丙烯30-60摩尔%组成的弹性体状共聚合物、

(3) 为PVDF以及VDF系共聚合物(从VDF与TFE、CTFE、HFP、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 或 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 等含氟烯烃中选择的至少一种的含氟烯烃的树脂状或弹性体状共聚合物)、VDF/HFP共聚合物、VDF/CTFE共聚合物、VDF/TFE/HFP或CTFE的三元共聚合物,通常VDF约为20-80摩尔%、且TFE低于40摩尔%、HFP约为10-60摩尔%、CTFE约为15-40摩尔%的范围的弹性体、

(4) 其他的还有, 如聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚(氟烷基- α -取代丙烯酸酯)(取代基为氢原子或甲基、氟原子、氯原子)等含氟树脂或弹性体等。

即, 在含有官能团的含氟聚合物(D)与热塑性树脂(E)以及不含上述官能团的含氟聚合物(F)的3种成分的组合物中, 该组合物中的含有官能团的含氟聚合物(D)与热塑性树脂(E)的一部分的反应生成物, 可以作为其他的不含官能团的含氟聚合物(F)与热塑性树脂(E)的部分的相溶性改性剂发生作用。换言之, 在含氟聚合物(F)与热塑性树脂(E)混和时, 通过添加含有官能团的含氟聚合物(D), 在熔融混合时, 可以在组合物中形成相溶化剂, 得到含氟聚合物(F)与热塑性树脂(E)在简单混和时所不能得到的分散性, 并可将机械物性、耐化学性等付与组合物。

所以, 在这些组合物中, 为改良分散性而添加含有官能团的含氟聚合物(D)时, 优选与不含官能团的含氟聚合物(F)的相溶性高的物质。

分别添加: 例如, 作为含氟聚合物(F), 是上述(1)的全氟系氟树脂或弹性体中选择的含氟聚合物与热塑性树脂(E)混和时, 与上述(1)所示相同, 在从全氟系氟树脂或弹性体中选择的组成中导入官能团的含有官能团的含聚合物、或含氟聚合物(F)是从上述(2)的乙烯/四氟乙烯(或氯三氟乙烯)系聚合物、丙烯/四氟乙烯共聚物的组中选择的, 在与热塑性树脂(E)混和时, 同样的在(2)的组中选择的组成中导入官能团的物质、或含氟聚合物(F)为从上述(3)的偏氟乙烯系聚合物的组中选择的, 在与(E)混和时, 以权利要求11记载的偏

氟乙烯作为主要成分的含有官能团的含氟聚合物中选择的物质，由于可以有效地提高分散性，特别优选。

在含氟聚合物(F)与热塑性树脂(E)混和时，为提高分散性而添加的含有官能团的含氟聚合物(D)的量，可根据含氟聚合物(F)、热塑性树脂(E)的各自的种类、混和比、目的的不同而不同，一般为，相对于组合物全体的0.5-50重量%、优选0.5-30重量%、为达到充分的效果，特别优选1-20重量%。

在含有官能团的含氟聚合物(D)与热塑性树脂(E)或在上述组成中，再加入不含官能团的含氟聚合物(F)的3种成分的混合物中，有必要至少在热塑性树脂的结晶熔点或玻璃化转变温度以上呈熔融、流动状态下进行反应。混合物中，希望含有官能团的含氟聚合物也呈熔融状态，并由于熔融粘度高或交联等原因，最好保持非熔融性。

在本发明的热塑性树脂组合物中，如权利要求1所示的含有官能团的含氟聚合物(D)与，具有150°C以上结晶熔点或玻璃化转变温度的热塑性树脂(E)混合得到的物质中，其组成为(D)为0.1-99%，(E)为1-99%。

其中，在(D)为0.1-40%、(E)为60-99.9%时，可以通过氟聚合物来改善大多的热塑性树脂具有的耐冲击性、滑动性、耐化学性、成形性等方面的缺点。另外，(D)为40-99%、(E)为1-60%时，可以通过热塑性树脂改善氟聚合物的强度、荷重弯曲温度、成形性、尺寸稳定性等。树脂组合物的重量比，如(D)低于0.1%以及(E)低于1%，则上述的改性效果不充分。

由于含有官能团的含氟聚合物的组合物中的含量以及其种类因官能团的种类、浓度、基本成分、分子量等而不同，所以不能同样决定，可以根据在上述的范围内混和的热塑性树脂的种类以及混合的目的而进行选择。

本发明优选的树脂组合物，是含有羟基、羧基、环氧丙基的含氟聚合物与聚芳基硫化物或聚酰胺或芳香族聚酯或聚碳酸酯所组成的组合物。

聚芳基硫化物具有优良的耐热性、机械特性，但耐冲击性较差。在聚芳基硫化物与含有官能团的含氟聚合物(D)混合时，作为含氟聚合物(D)，优选与聚苯撑硫化物的末端的硫酯基(或硫醇基)的反应性高的含有羟基的物质(权利要求4中的聚合物)、带有环氧丙基的(权利要求7中的聚合物)含氟聚合物，可以提高分散性，其中，弹性体状的含氟聚合物在提高耐冲击性方面特别优选。

含氟弹性体中的官能团的量，根据含氟弹性体或聚芳基硫化物的种类以及混和比等不同而不同，与含氟弹性体的使用单体的摩尔数相对，为0.01-30摩尔%、优选0.01-20摩尔%、特别优选0.05-10摩尔%。

作为含有官能团弹性体的具体例，在权利要求19中所示的偏氟乙烯系的含氟聚合物的组成中，官能团优选为羟基或环氧丙基、或在权利要求17所示的以四氟乙烯为主成分的含氟聚合物的组成中，官能团优选为羟基或环氧丙基。其中，特别优选在偏氟乙烯-六氟丙烯共聚合物、偏氟

乙烯-四氯乙烯-六氯丙烯共聚合物、四氯乙烯-丙烯共聚合物中导入羟基或环氧丙基的物质。

作为本发明中使用的PPS，如用特公昭45-3368号公报中所示的公知的方法得到的，则没有特别的限制。优选含有如式



所示的重复单元为70摩尔%的物质。另外，特别优选含有70%以上的以对-苯撑硫化物单元作为重复单元的PPS。此时，作为残留的重复单元，如果有共聚合可能的单元，则没有限制，例如邻-苯撑硫化物单元、间-苯撑硫化物单元、二苯基硫醚单元、二苯基硫砜单元、二苯基硫酮单元、

双苯基硫化物单元、萘硫化物单元、3官能苯撑硫化物单元等。这些共聚合物，也可进行嵌段聚合或无规则聚合。

作为优选的PPS的具体例，例如有聚(对苯撑硫化物)、聚(对苯撑硫化物)-聚(间苯撑硫化物)嵌段共聚合物、聚(对苯撑硫化物)-聚砜嵌段共聚合物、聚(对苯撑硫化物)-聚苯撑硫砜共聚合物。

另外，还可以是直链状的物质、在氧气共存下与氧交联的物质、或在惰性气氛下加热处理的物质，另外，这些物质的混合物也可以。

另外，为使与本发明中使用的含有官能团的含氟聚合物的相溶性更高，最好在PPS中导入反应性高的官能团。作为导入的官能团，例如有胺基、羧基、羟基等，作为其导入方法，例如有通过与含有这些官能团的卤化芳香族化合物共聚合

的方法，或PPS与含有官能团的低分子量的化合物通过高分子反应而导入的方法。

另外，最好将上述的PPS，通过进行脱离子处理（酸洗或热水洗）来减少钠离子。

含有官能团的含氟弹性体与聚亚芳基硫化物的组成，可以使用含有官能团的含氟弹性体为0.1-40%与聚亚芳基硫化物60-99.9%的物质，特别优选含有官能团的含氟弹性体为5-30%，聚亚芳基硫化物为70-95%。含有官能团的含氟弹性体如低于5%，则不能充分改良耐冲击性，相反，如超过30%，则机械强度显著降低。

如上所述的聚苯撑硫化物与含有官能团的含氟聚合物组成的组合物，可以给予与不含官能团的含氟聚合物简单混合得到的成形品优良的机械特性，特别是耐冲击性。

另外，由于可以兼有含氟聚合物本来所具有的耐热性、耐化学性、滑动性及，聚苯撑硫化物本来所具有的耐热性、机械特性，所以作为利用耐热性、电气特性的化学装置用管子、阀门泵用的传动零件等成形材料特别有用。

聚酰胺树脂由于高强度、高韧性、加工性优良等，被广泛地应用于软管、筒、管等。一方面，一般来说耐油性优良，但对于醇系溶剂较弱，特别是使用含有低级醇的汽油时的耐油性（耐汽油性）较差，由于体积膨润及燃料的透过变大，产生强度降低等材料劣化。

本发明的含有官能团的含氟聚合物(D)通过与聚酰胺树脂混合，或者通过在含氟聚合物(F)与聚酰胺的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

(D), 可以得到改良上述的聚酰胺树脂的耐溶剂性、耐汽油性的组合物。

在含有官能团的含氟聚合物(D)与聚酰胺的组合物中, 作为含氟聚合物(D), 优选与聚酰胺的主链的酰胺键、末端的氨基键、羧基键中的任意一种反应性高的带有羧基的(权利要求5中的聚合物)或带有环氧丙基的(权利要求7中的聚合物)的含氟聚合物。官能团的量根据含氟聚合物、聚酰胺树脂的种类、混和比例、目的等不同而不同, 与含氟聚合物的使用摩尔数相对, 为0.01-30摩尔%, 优选0.01-20摩尔%, 特别优选0.05-10摩尔%。

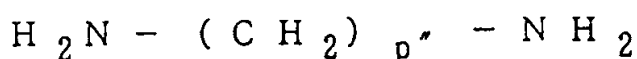
作为含有官能团的含氟聚合物(D), 可以根据使用目的、用途, 选择树脂状或弹性体状的聚合物。使用树脂状的含氟聚合物时, 如果是热熔融可能的物质则没有特别的限定, 其中, 为防止在与聚酰胺熔融混合制造组合物时, 组合物中的聚酰胺劣化, 优选在比较低的熔点下, 即熔点为300°C以下, 其中特别优选在280°C以下的含氟聚合物。具体来说, 如在权利要求16中所示组成中的乙烯-四氟乙烯(或氯三氟乙烯)共聚合物中, 官能团优选羧基或环氧丙基。在权利要求11中的偏氟乙烯系聚合物中, 官能团优选羧基或环氧丙基。在偏氟乙烯系聚合物中, 更具体地优选在如权利要求14中的PVdF、权利要求18所述的组成中的偏氟乙烯-四氟乙烯共聚合物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚合物、偏氟乙烯-氯三氟乙烯共聚合物、偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟乙烯共聚合物、偏氟乙烯-四氟乙烯-氯三氟乙烯共聚合物中分别导入羧基或环氧丙基的物质。

另外, 作为弹性体状的含氟聚合物, 优选权利要求17中所示的以四氟乙烯为主要成分的含有羧基以及环氧丙基的共聚合物、权利要求19中记载的偏氟乙烯共聚合物。

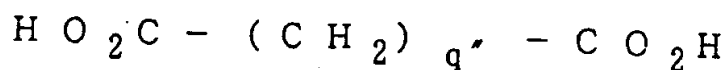
另外, 在不含官能团的含氟聚合物(F)与聚酰胺树脂混和时, 通过添加含有官能团的含氟聚合物(D), 可以得到分散性、耐化学性得到改良的组合物。作为组合物的具体例, 优选例如在ETFE(或ECTFE)与聚酰胺混和时, 添加权利要求16中的含有羧基或环氧丙基的聚合物的组合物、在PVdF与聚酰胺树脂的混合物中, 添加如权利要求11中所示的从偏氟乙烯系聚合物中选择的、带有羧基或环氧丙基的聚合物的组合物、在以偏氟乙烯作为必须成分的与从四氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯中选择的至少一种组成的树脂状或弹性体状的偏氟乙烯系聚合物与聚酰胺的混合物中, 添加如权利要求11中所示的从偏氟乙烯系聚合物中选择的带有羧基或环氧丙基的聚合物的组合物。

在不含官能团的含氟聚合物(F)与聚酰胺的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物(D)的组合物中, 可以提高分散性、相溶性效果的(D)的含量为, 根据含氟聚合物(F)及聚酰胺的种类以及混和比例不同而不同, 一般占组合物全体的0.5-50%、优选0.5-30, 特别优选1-20%。

聚酰胺树脂, 通常是由下式



(式中, p'' 表示3-12的整数) 表示的线形二胺与由下式



(式中, q'' 为2-12的整数) 表示的线形羧酸通过缩合制得的, 或通过内酯的开环聚合制得的。其中优选的聚酰胺的例子如: 尼龙6, 6、尼龙6, 10、尼龙6, 12、尼龙4, 6、尼龙3, 4、尼龙6, 9、尼龙6、尼龙12、尼龙11、尼龙4等。另外, 也可以使用尼龙6/6, 10、尼龙6/6, 12、尼龙6/4, 6、尼龙6/12、尼龙6/6, 6、尼龙6/6, 6/6, 10、尼龙6/4, 6/6, 6、尼龙6/6, 6/6, 12、尼龙6/4, 6/6, 10、尼龙6/4, 6/12等共聚合聚酰胺类。

另外, 可以使用尼龙6/6, T (T为对苯二甲酸成分)、对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸与间二甲苯二胺或脂环族二胺组成的半芳香族聚酰胺类、间二甲苯二胺与上述线形羧酸组成的聚酰胺类。

在上述的含有官能团的含氟聚合物(D)与聚酰胺组成的组合物或不含官能团的含氟聚合物(F)与聚酰胺的混合物中添加了含有官能团的含氟聚合物(D)的组合物, 与简单的混有不含官能团的含氟聚合物相比, 可以给予成形品耐化学性、低温耐冲击性、机械特性等, 特别是作为含有醇类(例如甲醇、乙醇等)、甲基叔丁基醚等的改性的汽油、对酸等具有优良的耐化学性、具有不透性的材料等非常有用, 成形体, 例如软管、筒、管、密封垫、垫圈、衬垫、片材、胶片等有用。另外, 作为要求具有对汽油、甲醇混合汽油的耐化学性和

不透性的汽车零件，例如燃料配管、筒、垫圈等特别有用。

PTFE、FEP、PFA等全氟系氟树脂、ETFE、ECTFE、PVdF、偏氟乙烯系共聚合物（例如偏氟乙烯-四氟乙烯共聚合物等）等氟树脂，一般耐热性、耐化学性、耐气候性、电气特性等比较优良，但与结晶性耐热性热塑性树脂相比，以机械特性、荷重弯曲温度所表示的物理的耐热性、尺寸稳定性大多比较差。

用本发明的含有官能团的含氟树脂(D)代替以往的含氟树脂，通过与耐热性热塑性树脂(E)、特别是与其中的芳香族聚酯或聚碳酸酯混合，或在以往的含氟树脂(F)与芳香族聚酯或聚碳酸酯混和时，通过添加含有官能团的含氟聚合物(D)，可以得到使氟树脂单体所具有的机械特性、荷重弯曲温度、尺寸稳定性得到改良的组合物。

在芳香族聚酯或聚碳酸酯与含有官能团的含氟聚合物(D)的组合物中，作为含氟聚合物(D)，优选带有羟基或羧酯基、环氧丙基的物质，其中，由于芳香族聚酯的主链的酯基或聚碳酸酯的主链的碳酸酯基与酯容易发生交换反应，特别优选带有羟基（权利要求4的聚合物）、羧酯基（权利要求6中的含氟聚合物）的含氟聚合物。羟基、羧酯基或环氧丙基的含量，根据芳香族聚酯、聚碳酸酯的种类、含氟聚合物的种类、组成比的不同而不同，是含有官能团的含氟聚合物的全部使用量的0.01-30摩尔%，优选0.01-20摩尔%，特别优选0.05-10摩尔%。

在含有官能团的含氟聚合物与芳香族聚酯或聚碳酸酯的2成分的组合物中，作为含有官能团

的含氟聚合物，可以根据目的、用途不同而进行选择，优选在PTFE、FEP、PFA、ETFE、ECTFE、PVdF、偏氟乙烯系共聚合物(VdF-TFE的共聚合物等)树脂、PCTFE等聚合物中分别导入羟基或羧酯基的物质，其中特别优选在PFA、ETFE、ECTFE、PVdF、PCTFE中分别导入羟基或羧酯基的物质，可以分别有效的改良相应的氟树脂单体所具有的机械特性、荷重弯曲温度、尺寸稳定性及成型性。

在含有官能团的含氟聚合物(D)与芳香族聚酯或聚碳酸酯的2成分的组合物中，含氟聚合物的机械特性、荷重弯曲温度、尺寸稳定性、成型性得到有效改良的组成为，含有官能团的含氟聚合物(D)为50-99%，芳香族聚酯或聚碳酸酯(E)为1-50%，优选(D)为60-97%，(E)为3-40%。

如上所述，在以往的含有官能团的含氟树脂(F)与芳香族聚酯或聚碳酸酯混和时添加本发明的含有官能团的含氟聚合物(D)的3成分的组合物中，作为添加的含有官能团的聚合物(D)，优选与组合物中的不含官能团的含氟树脂(F)的相容性高的物质，作为组合物的具体的例子，特别优选在全氟系氟树脂(例如PTFE、FEP、PFA等)与芳香族聚酯或聚碳酸酯的混合物中添加从全氟系氟树脂中选择的在聚合物中导入羟基或羧酯基的含氟聚合物的组合物、在ETFE(或ECTFE)与芳香族聚酯或聚碳酸酯的混合物中添加如权利要求16所示组成的含有羟基或羧酯基的乙烯/四氟乙烯(或氯三氟乙烯)的共聚物的组合物、在PVdF或偏氟乙烯系共聚合物树脂与芳香族聚酯或聚碳酸酯的混合物中添加如权利要求14或15中记载的从以偏氟乙烯

为主成分的聚合物中选择的含有羟基或羧酯基的偏氟乙烯系聚合物(此时为树脂状或弹性体状的都可以)的组合物。

在以往的含氟树脂与芳香族聚酯或聚碳酸酯的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物(D)形成的组合物中,可以有效地提高相溶性的该(D)的含量,可根据含氟树脂及芳香族聚酯、聚碳酸酯的种类及混和比例不同而不同,一般优选相对于组合物的全体为0.5-50%,特别优选1-20%。

在含氟树脂(F)与芳香族聚酯或聚碳酸酯(E)的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物(D)的由3成分组成的组合物中,可以有效的改善含氟聚合物的机械特性、荷重弯曲温度、尺寸稳定性、成型性的组成为,含有官能团的含氟聚合物(D)为0.5-50%、芳香族聚酯或聚碳酸酯(E)为1-50%、余量为含氟树脂(F)(其中,(D)与(F)的合计量为50-99%),优选(D)为1-30%,(E)为3-40%,余量为(F)(其中,(D)与(F)的总量为60-97%)。

在本发明的含有官能团的聚合物(D)中,弹性体状的含氟聚合物与热塑性树脂(E)通过熔融混合产生部分的化学反应,(D)与(E)在特定的组合比范围内,可以得到热塑性弹性体组合物。具体的为,作为本发明的含有官能团的含氟聚合物,特别是含有羟基或羧酯基的含氟弹性体,通过与芳香族聚酯或聚碳酸酯以特定的组合比范围进行熔融混合,可以产生部分的酯交换反应,得到同时具有作为热塑性的高温流动性及作为弹性体的弹性体弹性的热塑性弹性体组合物。在该热塑性弹性体组合物中,含有羟基或羧酯基的弹性体,特

别优选使用权利要求17中记载的以四氯乙烯为主成分的聚合物、权利要求19中记载的以偏氯乙烯为主成分的聚合物，羟基或羧酯基的含量相对于含氟弹性体的全部单体为0.01-30摩尔%、优选0.01-20摩尔%、特别优选0.05-10摩尔%。

可同时具有作为热塑性弹性体的高温流动性及弹性体弹性的含有羟基或羧酯基的含氟弹性体与芳香族聚酯或聚碳酸酯的混和比例为，含有羟基或羧酯基的含氟弹性体为50-99.9%、芳香族聚酯或聚碳酸酯为0.1-50%、特别优选为含有羟基或羧酯基的含氟弹性体为70-98%、芳香族聚酯或聚碳酸酯为2-30%。另外，在该组合比范围内，可通过选择相互的混和比来得到各种硬度的热塑性弹性体。

聚碳酸酯由于具有机械强度、耐冲击性及耐气候性等特点，因此被广泛应用于汽车或建筑领域，但其耐化学性，特别是耐碱性、耐溶剂性较差。

以与改良聚酰胺的耐化学性同样的方法，通过在聚碳酸酯中混合本发明的含有官能团的含氟聚合物中的含有羟基的含氟聚合物，在不显著降低其机械物性的前提下，可以得到显著改良其耐化学性的组合物。

作为本发明的组合物中所使用的芳香族聚酯，例如有己二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸等二元酸与乙二醇、三甲撑二醇、四甲撑二醇、五甲撑二醇、六甲撑二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A等2价醇的的缩合物（例如聚乙烯对苯二甲酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯、

聚1,4-环己烷二甲撑对苯二甲酸酯、聚〔2,2,丙烷双(4-苯基对/间苯二甲酸酯)〕等)以及形成各向异性熔融相的芳香族聚酯(液晶聚酯)等。

另外,在本发明的组合物中使用的聚碳酸酯是通过双酚化合物与碳酸氯或碳酸二酯反应得到的。作为双酚化合物,特别优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(以下简称双酚A),也可以是双酚A的部分或全部被其他的双酚化合物取代的物质。作为双酚A以外的双酚化合物,例如对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯基、双(4-羟基苯基)烷烃、双(4-羟基苯基)环烷烃、双(4-羟基苯基)硫化物、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、及其烷基取代物、芳基取代物、卤素取代物等。

其中,液晶聚酯通过其自身取向,具有更优良的强度、弹性率等机械特性、荷重弯曲温度等热的性质、尺寸稳定性等性能,在熔融时表现出高流动性,并且通过与其他聚合物熔融混合,在组合物中定向,可以给予组合物上述相同的优良的特性,得到最优选的具有氟树脂的机械特性、荷重弯曲温度、尺寸稳定性、成型性的改良组合物及热塑性树脂组合物。作为本发明中所使用的液晶聚酯,例如是由从芳香族二羧酸、脂环二羧酸的1种或2种以上、芳香族二醇、脂环二醇、脂肪族二醇的1种或2种以上、芳香族羟基羧酸的1种或2种以上中选择的成分构成的液晶聚酯。作为代表性的组合,例如以对羟基苯甲酸、联苯二醇、对苯二甲酸为主成分的物质(例如住友化学工业(株)制的エコールE2000、E6000、E7000、日本石油化学制的Xydar

RC/FC400、300、Polyplastics制的ベクトラ C、上野制药(株)制的UENOLCP2000、出光石油化学(株)制的出光LCP300)、以对羟基苯甲酸、6-羟基萘酸为主成分的物质(例如 アイ・シー・アイ・ジャパン (株)制的VICTREX SRP、上野制药(株)制的UENOLCP1000、Polyplastic(株)制的ベクトラ A シリーズ、三菱化成(株)制的ノバキュレート E324、出光石油化学(株)制的出光LCP300、ユニチカ (株)制的 LC-5000)、以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、脂肪族二醇为主成分的物质(例如三菱化成(株)制的ノバキュレート E310、出光石油化学(株)制的出光LCP100、ユニチカ (株)制的 ロッドラン LC-300、イーストマンコダック(株)制的 X7G)等。

在通过本发明的含有官能团的含氟弹性体与这些液晶聚酯混合制得热塑性树脂组合物时，应特别考虑含有官能团的含氟弹性体的耐热性，优选以熔融温度比较低的对羟基苯甲酸、6-羟基萘酸为主成分的物质、或以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、脂肪族二醇为主成分的物质。

在如上所述得到的含有本发明的芳香族聚酯或聚碳酸酯的含氟热塑性树脂组合物中的上述含氟树脂的机械特性、荷重弯曲温度、尺寸稳定性以及成型性得到改良的组合物中，加入含氟树脂本来所具有的优良的耐热性、耐化学性、电气特性，其结果是可以得到作为需要必要的尺寸稳定性、耐热性、电气特性的电气、电子零件、例如插塞、管、支座、插口、印刷电路配线板、电线包

材、需要必要的耐化学性的半导体相关品、特别是使用成型性、强度不足的氟树脂单体比较困难的大型晶片蓝形线圈、以及阀门、化学泵零件、需要必要的耐热性、滑动性的机械例如汽车用的燃料循环零件、传动装置、轴承等有用的材料。

另外，由上述的含有羟基或羧酯基的含氟弹性体与芳香族聚酯或聚碳酸酯组成的热塑性弹性体组合物，是由提供组合物在高温下具有流动性的芳香族聚酯或聚碳酸酯部分，与提供弹性体弹性的含氟弹性体部分，通过含氟弹性体官能团的化学键结合，由含氟弹性体作为连续相而形成的组合物。所以，本发明的组合物与以往的将向热塑性树脂中的含氟弹性体动态加硫而得到的热塑性树脂为连续相的热塑性弹性体组合物相比，具有优良的耐热性、耐化学性。另外，由于组合物不使用加硫剂或添加剂，仅通过熔融混合得到，可以防止由于不纯物产生的耐化学性降低或由于溶出产生的污染。

另外，也具有作为热塑性树脂通过注射模塑成形产生的成形性、再循环性等。

所以，本发明的热塑性弹性体组合物，是在管、药栓、垫圈、注射器等医疗生化学领域、管、O型环、密封垫材等半导体领域、耐热电线包材、密封垫材等的电气电子领域、软管、密封垫材等的食品工业领域、燃料系软管、管、垫圈、等速连接套、齿条及齿轮保护罩等汽车领域、耐压软管、隔膜、衬垫、垫圈、软管等化学工业领域、密封材料等建材领域有用的材料。

另外，本发明的树脂组合物，在不损害效果的范围内，也可以加入例如玻璃纤维、碳纤维、纤维、石墨须晶、钛酸钾须晶、碱性硫酸镁须晶、硼酸镁须晶、碳酸钙须晶、硫酸钙须晶、氧化锌须晶、硼酸铝须晶、氧化铝须晶、碳化硅须晶、氮化硅须晶、硅灰石、硬硅酸钙、海泡石、石膏纤维、矿渣纤维等纤维状强化剂、碳粉末、石墨粉末、碳酸钙粉末、滑石粉、云母、粘土、玻璃珠等无机填充剂、聚酰亚胺等耐热性树脂、以及二硫化钼等固体润滑剂或其他的着色剂、阻燃剂等通常使用的无机或有机填充剂，其含量是组合物全体的1-30%。此时，通过与本发明的树脂组合物中所含有的未反应的官能团的共存，可以进一步提高填充的效果。

作为本发明中熔融混合的装置，例如有混合滚筒、封闭式混练器、布拉本德混合机、挤压机等，其中挤压机由于混合力较大，在混和时可以进一步提高分散性，另外在制造组合物时的生产性良好，所以优选使用。作为挤压机，可以使用单轴或二轴以上螺旋的，特别是二轴的挤压机，由于具有较大的混合力，可以得到分散性较好的组合物，同时混合力可以自由调节，所以优选。

附图的简单说明

图1、实施例11及12中的表面张力的测定图。

图2、实施例55中得到的成形品的切面的扫描式电子显微镜照片。

图3、实施例56中得到的成形品的切面的扫描式电子显微镜照片。

图4、 比较例10中得到的成形品的切面的扫描式电子显微镜照片。

图5、 比较例11得到的成形品的切面的扫描式电子显微镜照片。

图6、 实施例66-68以及比较例22中得到的成形品的拉伸试验的应力-应变曲线。

下面, 通过本发明的含氟烯烃、含氟聚合物的合成例以及使用含氟聚合物的热塑性树脂组合物的制造例, 进一步具体说明, 但本发明并不受这些的限定。

I. 关于含有官能团的含氟单体的具体例

在以下的具体例中, 使用以下的简称、记号。

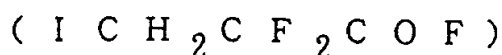
R-11: 三氟甲烷

NMR: 核磁共振光谱

IR: 红外吸收光谱

MS: 质谱

参考例1 2, 2-二氟-3-碘代丙酰基氟化物



在3升, 四个口的烧瓶中, 加入四雨雾浓1500ml, 在室温下搅拌使碘化钠825g完全溶解。然后, 在冷却器中持续通入水, 保持反应温度在30-40°C范围内, 缓慢滴加2, 2, 3, 3-四氟氧杂环丁烷, 在45分钟内滴加完。

在30mmHg的减压下, 于38-40°C下, 从反应混合物中蒸馏回收, 得到标准化合物2, 2-二氟-3-碘代丙酰基氟化物1050g。沸点95-96°C。

参考例2 全氟-(6, 6-二氢-6-碘-2-三氟甲基-3-氧杂己烷酸) 甲酯

(ICH₂CF₂CF₂OC(CF₃)FCOOCH₃)
的合成

在2升、四口的烧瓶中，加入氟化铯43g、四雨雾浓6ml，加入参考例1中得到的2,2-二氟-3-碘代丙酰基氟化物400g，搅拌下，保持内部温度10°C。然后，通过高压氧气瓶，将六氟丙烯氧化物以干冰冷却器，以回流速度在21小时内加入，一边用冰水冷却，一边加入甲醇300ml。将反应生成物用水洗数次后，通过蒸馏，得到标记化合物全氟-(6,6-二氢-6-碘-2-三氟甲基-3-氧杂己酸)甲酯。收量250g，沸点116-117°C (60mmHg)。

参考例3 全氟-(9,9-二氢-9-碘-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂壬酸)甲酯

(ICH₂CF₂CF₂OC-(CF₃)FCF₂OC-(CF₃)
FCOOCH₃)
的合成

在2升、四口的烧瓶中，加入氟化铯60g、四雨雾浓10ml及在参考例1中得到的2,2-二氟-3-碘代丙酰基氟化物600g，搅拌下，保持内部温度10°C。然后，通过高压氧气瓶，将六氟丙烯氧化物以干冰冷却器，以回流速度在30小时内加入，一边用冰水冷却，一边加入甲醇500ml。将反应生成物用水洗数次后，通过蒸馏，得到标记化合物全氟-(9,9-二氢-9-碘-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂壬酸)甲酯。收量116g，沸点100-101°C (15mmHg)。

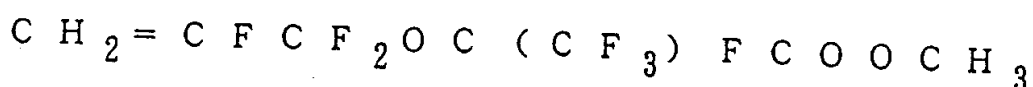
参考例4 全氟-(12,12-二氢-12-碘-2,5,8-三(三氟甲基)-3,6,9-三氧杂十二烷酸)甲酯

(ICH₂CF₂CF₂OC(CF₃)FCF₂OC(CF₃)
FCF₂OC(CF₃)FCOOCH₃)

的合成

与参考例3相同进行, 将所得的反应生成物水洗后, 通过蒸馏得到标记化合物全氟-(12, 12-二氢-12-碘-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂十二烷酸) 甲酯. 收量85g, 沸点105-106 °C (2mmHg).

实施例1 全氟-(6, 6-二氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯酸) 甲酯



的合成

在带有搅拌机、冷却器以及滴液漏斗的1升的四口烧瓶中, 加入甲醇500ml 以及锌粉84.6g, 使内部温度为60-85 °C. 一边搅拌, 一边滴加参考例2得到的全氟-(6, 6-二氢-6-碘-2-三氟甲基-3-氧杂己酸) 甲酯 270g, 在1小时内加完. 然后于65-68 °C 下, 搅拌后, 冷却至室温.

将反应混合物过滤, 分离过剩的锌后, 置于1N的盐酸1升中. 静置后, 分离有机层, 水洗, 干燥, 蒸馏, 得到标记化合物全氟-(6, 6-二氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯酸) 甲酯. 收量171.9g, 沸点72-73 °C(95mmHg).

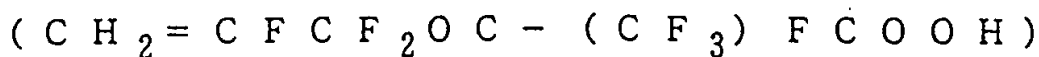
^1H -NMR: δ (ppm) (in CDCl_3) , 5.55
- 5.38 (2 H, m) , 4.06 (3 H, s.
br.) .

^{19}F -NMR: δ (ppm) (in CDCl_3 , R-11
内部标准) , -70.8 - -71.5 (1 F, m) ,
-77.5 - -78.1 (1 F, m) , -82.2 (3 F,

s. br)、-124.2 - -124.5 (1 F, m)、-131.3 - -131.4 (1 F, m)。
 IR (cm^{-1}) : 1787 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)、1695 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)。
 MS (m/e) : 270 (P)、159 ($\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3$)、
 95 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2$)、69 (CF_3)、
 59 (COOCH_3)、15 (CH_3)。

实施例2

全氟-(6, 6-二氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯酸)



的合成

在带有搅拌机、冷却器以及滴液漏斗的500ml四口烧瓶中，加入氢氧化钠17.1g、甲醇300ml，完全溶解后，保持内部温度为室温。一边搅拌，一边将实施例1得到的全氟-(6, 6-二氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯酸)甲酯

100g用滴液漏斗用约30分钟滴加。然后，室温下搅拌1小时，置于2N盐酸1升中。静置后，通过分离有机层、水洗、干燥、蒸馏，得到标记化合物全氟-(6, 6-二氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯酸)。收量50.5g，沸点81-82°C (20mmHg)。

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、11.5 (1 H, s. br.)、5.50~5.37 (2 H, m)。

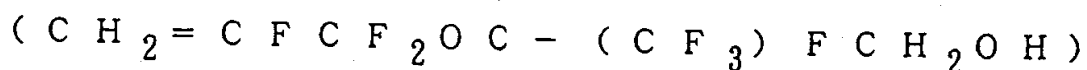
$^{19}\text{F-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 、R-11内部标准)、-70.5 - -71.3 (1 F, m)、-77.2 - -77.8 (1 F; m)、-

82.4 (3 F, m)、-124.1 - -124.4 (1 F, m)、-131.3 - -131.5 (1 F, m)。

I R (cm^{-1}) : 3511 (ν 非缔合 OH) 2655~3300 (ν 会合 OH)、1771 (ν C=O)、1695 (ν C=C)。

M S (m/e) : 256 (P)、145 (C-(CF₃)FCOOH)、95 (CH₂=CF CF₂)、69 (CF₃)、45 (COOH)。

实施例3 全氟-(1, 1, 6, 6, -四氢-2-四氟甲基-3-氧杂-5-己醇)



的合成

在带有搅拌机、冷却器以及滴液漏斗的3升四口烧瓶中, 加入参考例2得到的全氟-(6, 6-二氢-6-碘-2-三氟甲基-3-氧杂己烷酸) 甲酯416g 以及乙醇500ml, 保持内温0-5°C。一边搅拌, 一边滴加溶解在600ml 乙醇中的硼氢化钠(NaBH₄)26.5g, 用约4小时滴加。其间, 保持内温0-10°C。

然后, 在0-10°C下搅拌2小时后, 将反应混合物缓慢置于1N 盐酸3升中。静置后, 分离有机层, 水洗、干燥、蒸馏, 得到全氟-(1, 1, 6, 6, -四氢-6-碘-2-三氟甲基-3-氧杂己醇)

(ICH₂CF₂CF₂OC-(CF₃)FCH₂OH)
281g. 沸点75-77°C(5mmHg)。

在带有搅拌机、冷却器以及滴液漏斗的500ml 四口烧瓶中, 加入59.2g 锌粉、200ml 甲醇, 保持

内温60-65°C. 一边搅拌, 一边加入上述的还原醇271g, 约滴加1小时, 反应终了后, 再于60-65°C下加热1小时. 将反应混合物按照与实施例1中同样的方法处理, 得到标记化合物全氟-(1, 1, 6, 6, -四氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己醇). 收量103g, 沸点76-77°C, (95mmHg).

$^1\text{H} - \text{NMR} : \delta (\text{ppm}) (\text{in } \text{CDCl}_3) : 5.47 - 5.30 (2\text{H}, \text{m}) , 5.15 (1\text{H}, \text{t} , J = 6.3\text{Hz}) , 4.28 - 4.19 (2\text{H}, \text{m}) .$

$^{19}\text{F} - \text{NMR} : \delta (\text{ppm}) (\text{in } \text{CDCl}_3, \text{R}-11 \text{ 内部标准}) : -71.7 - -72.3 (1\text{F}, \text{m}) , -73.1 - -73.7 (1\text{F}, \text{m}) , -81.5 (3\text{F}, \text{s. br}) , -123.2 - -123.5 (1\text{F}, \text{m}) , -134.3 - -134.5 (1\text{F}, \text{m}) .$

$\text{IR } (\text{cm}^{-1}) : 3631 (\nu \text{ 非缔合 } \text{OH}) , 3411 (\nu \text{ 缔合 } \text{OH}) , 1695 (\nu \text{ C}=\text{C}) .$

$\text{MS } (\text{m/e}) : 242 (\text{P}) , 131 (\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}) , 95 (\text{CH}_2=\text{CFCF}_2) , 69 (\text{CF}_3) , 31 (\text{CH}_2\text{OH}) .$

实施例4

全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) 甲酯

$(\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3)$ 的合成

在带有搅拌机、冷却器以及滴液漏斗的2升四口的烧瓶中, 加入甲醇1升、锌粉127g, 于63-68°C下按照与实施例1相同的方法, 与参考例3得到的全氟-(9, 9-二氢-9-碘-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂壬酸) 甲酯873g反应. 将所得到的混合

物按照与实施例1相同的方法处理, 得到标记化合物 全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) 甲酯。收量482g, 沸点70-71 °C (16mmHg)。

$^1\text{H} - \text{NMR} : \delta \text{ (ppm) (in } \text{CDCl}_3\text{) } , 5.32 - 5.16 \text{ (2 H, m, } J_{\text{HF}} = 47.6, 16.8 \text{ Hz) } , 3.49 \text{ (3 H, s. br.) } .$

$^{19}\text{F} - \text{NMR} : \delta \text{ (ppm) (in } \text{CDCl}_3\text{, R-11 内部标准) } , -73.9 - -74.4 \text{ (2 F, m) } , -79.1 - -80.0 \text{ (1 F, m) } , -80.6 \text{ (3 F, m) } , -83.1 \text{ (3 F, m) } , -86.3 - -86.8 \text{ (1 F, m) } , -123.2 - -123.6 \text{ (1 F, m, } J_{\text{HF}} = 47.6, 16.8 \text{ Hz) } , -132.3 - 132.7 \text{ (1 F, m) } , 146.3 - -146.8 \text{ (1 F, m) } .$

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} : 1790 \text{ (}\nu\text{ C=O) } , 1695 \text{ (}\nu\text{ C=C) } .$

$\text{MS (m/e)} : 436 \text{ (P) } , 325 \text{ (P-CF}_2\text{=CF CF}_2\text{O) } , 159 \text{ (C-(CF}_3\text{) FCOOCH}_3\text{) } , 95 \text{ (CH}_2\text{=CF CF}_2\text{) } , 69 \text{ (CF}_3\text{) } , 59 \text{ (COOCH}_3\text{) } , 15 \text{ (CH}_3\text{) } .$

实施例5

全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸)

$(\text{CH}_2=\text{CF CF}_2\text{OC-(CF}_3\text{) FCF}_2\text{OC-(CF}_3\text{) FCOOH})$

的合成

在带有搅拌机、冷却器以及滴液漏斗的2升四口烧瓶中，加入氢氧化钠43g、甲醇700ml，完全溶解后，按照与实施例2相同的方法，将实施例4的全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸)甲酯403g加水分解。按照与实施例2相同的操作进行处理，得到标记化合物全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸)。收量332g，沸点79-80°C(0.12mmHg)。

$^1\text{H} - \text{NMR} : \delta \text{ (ppm) (in } \text{CDCl}_3\text{) } : 12.5 \text{ (1 H, s. br.) } , 5.60 - 5.30 \text{ (2 H, m) } .$

$^{19}\text{F} - \text{NMR} : \delta \text{ (ppm) (in } \text{CDCl}_3\text{, R-11 内部标准) } : -72.7 - -73.0 \text{ (2 F, m) } , -78.2 - -79.2 \text{ (1 F, m) } , -79.7 \text{ (3 F, m) } , -82.3 \text{ (3 F, m) } , -84.1 - -85.0 \text{ (1 F, m) } , -124.1 - -124.4 \text{ (1 F, m) } , -131.1 - -131.3 \text{ (1 F, m) } , -145.3 - 145.7 \text{ (1 F, m) } .$

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} : 3520 \text{ (}\nu\text{ 非缔合 OH) } , 2650 \sim 3300 \text{ (}\nu\text{ 缔合 OH) } , 1772 \text{ (}\nu\text{ C=O) } , 1694 \text{ (}\nu\text{ C=C) } .$

$\text{MS (m/e)} : 442 \text{ (P) } , 311 \text{ (C-(CF}_3\text{)FCH}_2\text{C (CF}_3\text{)FCOOH) } , 95 \text{ (CH}_2\text{=CFCF}_2\text{) } , 69 \text{ (CF}_3\text{) } , 45 \text{ (COOH) } .$

实施例6 全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬醇)

($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$) 的合成

将参考例3得到的全氟-(9,9-二氢-9-碘-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂壬酸)甲酯 582g 用与实施例3相同的操作, 用硼氢化钠(NaBH_4) 进行还原, 进行分离操作, 得到全氟-(1,1,9,9-四氢-9-碘-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂壬醇) ($\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$) 365 g

沸点 $65-66^\circ\text{C}(0.4\text{mmHg})$.

然后, 使用上述得到的还原醇 305g, 按照实施例3相同的方法, 用锌粉 46.5g 进行脱IF 反应以及分离操作, 得到标记化合物全氟-(1,1,9,9-四氢-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂-8-壬醇). 收量 351.2g, 沸点 $77-78^\circ\text{C}(14\text{mmHg})$.

$^1\text{H}-\text{NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、5.31 - 5.12 (2 H, m)、4.19 - 4.12 (2 H, m)、2.80 (1 H, m)。

$^{19}\text{F}-\text{NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 、R-11 内部标准)、-74.3 - -74.6 (2 F, m)、-80.2 - -80.7 (1 F, m)、-81.0 (3 F, m)、-82.1 - -82.9 (1 F, m)、-83.3 (3 F, m)、-123.6 - 124.1 (1 F, m)、-137.1 - -137.4 (1 F, m)、146.3 - -146.5 (1 F, m)。

$\text{IR} (\text{cm}^{-1})$: 3630 (ν 非缔合 OH)、3405 (ν 缔合 OH)、1699 ($\nu \text{C}=\text{C}$)。

$\text{MS} (\text{m/e})$: 408 (P)、261 ($\text{CH}_2=\text{CF}\cdot\text{CF}_2\text{OC}$)

- (C F₃) C F)、131 (C - (C F₃)
F C H₂ O H)、95 (C H₂ = C F C F₂)、
69 (C F₃)、31 (C H₂ O H)

实施例7 全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸)甲酯

C H₂ = C F C F₂ O C - (C F₃) F C F₂ O C - (C F₃)
F C F₂ O C - (C F₃) F C O O C H₃)的合成

用参考例4得到的全氟-(12, 12-二氢-12-碘-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂十二烷酸)甲酯187g与锌粉21.2g, 按照与实施例2相同的方法, 在甲醇中进行脱IF反应, 通过进行分离操作, 得到标记化合物全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸)甲酯。收量96.3g、沸点117-118° C (20mmHg)。

¹H - N M R : δ (ppm) (i n C D C l₃)、5.55
(1 H, dd, J = 15.6, 4.7Hz)、5.46 (1 H,
dd, J = 42.9, 4.7Hz)、4.12 (3 H, S)。

¹⁹F - N M R : δ (ppm) (i n C D C l₃、R - 1 1
内部标准)、-72.8 - -73.3 (2 F, m)、
-78.4 - -79.4 (2 F, m)、-79.6
- -80.1 (6 F, m)、-82.2 - -82.
4 (3 F, m)、-84.2 - -85.3 (2 F,
m)、-124.2 - 124.7 (1 F, m)、-
131.0 - -131.3 (1 F, m)、-145.0
- -145.5 (2 F, m)。

I R (cm⁻¹) : 1791 (ν c = o)、1696 (ν c = c)。

M S (m / e) : 602 (P) 、 491 (P - C H ₂ = C F C F ₂) 、
 427 (P - O C - (C F ₃) F C O O C H ₃) 、
 325 (C - (C F ₃) F C F ₂ O C - (C F ₃)
 F C O O C H ₃) 、 261 (C H ₂ = C F C F ₂ O C
 - (C F ₃) F C F ₂) 、 159 (C - (C F ₃)
 F C O O C H ₃) 、 95 (C H ₂ = C F C F ₂) 、
 69 (C F ₃) 、 59 (C O O C H ₃) 、 15
 (C H ₃) 。

实施例8 全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸)

(C H ₂ = C F C F ₂ O C - (C F ₃) F C F ₂ O C - (C F ₃)
 F C F ₂ O C - (C F ₃) F C O O H) 的合成

按照与实施例2相同的方法, 用氢氧化钠
 7.6g 的甲醇溶液, 将实施例7得到的全氟-(12, 12-
 二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-
 十二烯酸) 甲酯90.3g 进行加水分解以及分离操作,
 得到标记化合物全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三
 氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸)。收量
 59.0g, 沸点110-112° C(0.15mmHg)。

110~112° C (0.15mmHg) 。

¹ H - N M R : δ (ppm) 11.72 (1 H , br. s .) 、
 5.55 - 5.30 (2 H , m) 。

¹⁹ F - N M R : δ (ppm) (i n C D C l ₃ 、 R - 1 1
 内部标准) 、 - 72.8 - - 73.4 (2 F , m) 、
 - 78.5 - - 79.5 (2 F , m) 、 -
 79.6 - - 80.5 (6 F , m) 、 - 82.4 -
 - 82.7 (3 F , m) 、 - 83.9 - - 85.6 (2 F ,

m)、-124.1 - 124.5 (1 F, m)、-130.8 - -131.4 (1 F, m)、145.1 - -145.6 (2 F, m)。

I R (cm^{-1}) : 3533 (ν 非缔合 OH)、2650~3300 (ν 缔合 OH)、1779 (ν C=O)、1696 (ν C=C)。

M S (m/e) : 588 (P)、427 (P-O-C-(CF₃)FCOOH)、261 (CH₂=CFCF₂OC-(CF₃)FCF₂-)、95 (CH₂=CFCF₂)、69 (CF₃)、45 (COOH)。

实施例9 全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) 铵
(CH₂=CFCF₂OC-(CF₃)FCF₂OC-(CF₃)FCOONH₄) 的合成

将实施例5得到的全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) 少量溶解在乙醇中, 用电位差滴定装置用0.1N-KOH/乙醇标准液进行中和滴定, 测定每中和1g该羧酸所需要的碱的当量数为 2.42×10^{-3} 当量。

然后, 通过滴定与上述相同的羧酸19.2g, 测定浓度, 溶解在1N-氨水46.5ml中, 中和, 再转移至200ml的容量瓶中, 加水至200ml, 得到标记化合物全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) 铵的10% (wt/vol) 水溶液。

将该溶液的一部分在80°C下反复进行真空干燥, 得到白色固体。

¹H-NMR : δ (ppm) (in D₂O)、5.41 - 5.14 (2 H, m)、4.96 - 4.72 (4 H, dr. s.)。

^{19}F - NMR : δ (ppm) (in D_2O 、R-11 内部标准)、 $-73.9 - -74.4$ (2 F, m)、 $-80.7 - -81.0$ (3 F, m)、 $-81.0 - -82.6$ (2 F, m)、 $-83.1 - -83.3$ (3 F, m)、 $-125.2 - -125.5$ (1 F, m)、 $-126.7 - 127.0$ (1 F, m)、 $-146.3 - -146.8$ (1 F, m)。

IR (cm^{-1} 、KBr 法) : $3590 - 2700$ (ν N-H)、 1688 (ν C=C)、 1664 (ν C=O)。

实施例10 全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸) 铵
 $(\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOONH}_4)$
 的合成

按照与实施例9相同的方法, 将实施例8合成的全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸) 19.4g 与1N-氨水31.0ml 混合, 中和, 用水将全体稀释至200ml, 得到标记化合物全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸) 铵的10% (wt/vol) 的溶液。

将该溶液的一部分, 在 80°C 下反复进行真空干燥, 得到白色固体。

^1H - NMR : δ (ppm) (in D_2O)、 $5.26 - 5.00$ (2 H, m)、 $4.92 - 4.74$ (4 H, br. s.)。

$^{19}\text{F} - \text{NMR} : \delta (\text{ppm})$ (in D_2O 、R-11 内部标准) $-79.5 - -86.5$ (4 F, m)、
 $-81.0 - -82.5$ (6 F, m)、 $-83.0 - -84.0$ (3 F, m)、 $-124.5 - -126.0$ (1 F, m)、 $-127.0 - -128.0$ (1 F, m)、 $-146.8 - -148.0$ (2 F, m)。

$\text{IR} (\text{cm}^{-1}) : 3560 - 2730$ ($\nu \text{N-H}$)、 1694 ($\nu \text{C}=\text{C}$)、 1661 ($\nu \text{C}=\text{O}$)。

实施例11 全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) 铵作为乳化剂的使用

(临界胶束浓度(以下简称cmc)的测定)

使用实施例9得到的上述铵盐的10%的水溶液, 再用水稀释, 配制成浓度不同的水溶液, 分别测定其表面张力。结果如图1所示。

由图1可知, cmc 为59.2mmol/升。

实施例12 全氟-(12, 12-二氢-2, 5, 8-三(三氟甲基)-3, 6, 9-三氧杂-11-十二烯酸) 铵作为乳化剂的使用

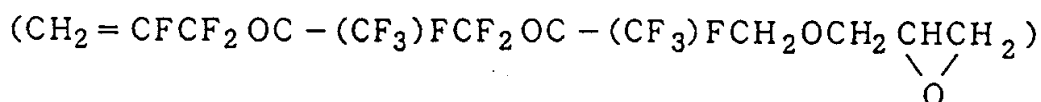
(cmc的测定)

除用实施例10合成的铵盐, 代替实施例9得到的铵盐以外, 其余与实施例11同样操作, 测定表面张力。结果如图1所示。

由图1可知, cmc 为8.3mmol/升。

由图1可知, 实施例9、10中得到的铵盐, 分别具有良好的表面活性能力, 可以作为乳化剂使用。

实施例13 2, 3, 3, 5, 6, 6, 8, - 七氟-4, 7, 10-三氧杂-5, 8-二(三氟甲基)-12, 13-环氧十三烷-1-烯



的合成

在带有搅拌机、冷却器的300ml的四口烧瓶中, 加入实施例6中得到的全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬醇) 62.6g、环氧氯丙烷70.6g, 在80℃下加热。在其中, 将氢氧化钠7.8g分三次在约30分钟内加入。其间, 保持温度为80-90℃。再在80℃下搅拌30分钟后, 冷却至室温。

将反应混合物置于纯水中, 静置, 分离有机层, 水洗、干燥、蒸馏, 得到标记化合物2, 3, 3, 5, 6, 6, 8, -七氟-4, 7, 10-三氧杂-5, 8-二(三氟甲基)-12, 13-环氧十三烷-1-烯。收量为46.8g、沸点78-80°C(0.2mmHg)。

$^1\text{H} - \text{NMR} : \delta (\text{ppm}) (\text{in } \text{CDCl}_3) : 5.63 - 5.37 (2\text{H}, \text{m})、4.40 - 4.19 (2\text{H}, \text{m})、4.05 - 3.95 (1\text{H}, \text{m})、3.59 - 3.48 (1\text{H}, \text{m})、3.20 - 3.09 (1\text{H}, \text{m})、2.81 - 2.72 (1\text{H}, \text{m})、2.64 - 2.54 (1\text{H}, \text{m})。$

$^{19}\text{F} - \text{NMR} : \delta (\text{ppm}) (\text{in } \text{CDCl}_3, \text{R} - 11$

内部标准)、-72.6 - -73.0 (2 F, m)、
 -79.4 - -79.6 (3 F, m)、-79.1
 - -80.2 (1 F, m)、-80.7 - -81.
 6 (1 F, m)、-82.0 - -82.2 (3 F,
 m)、-124.0 - 124.4 (1 F, m)、-
 132.8 - -133.2 (1 F, m)、145.1 -
 -145.6 (1 F, m)。

I R (cm^{-1}): 1695 ($\nu \text{ C}=\text{C}$)。

MS (m/e): 464 (P)、421 ($\text{P}-\text{CHCH}_2$)、

O
 369 ($\text{P}-\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-$)、277 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}_2\text{O}$)、

CF_3
 187 ($-\text{CFCH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$)、95 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-$)、
 O

69 (CF_3)、57 ($-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$)。
 O

II. 有关含有官能团的含氟聚合物的具体例

本发明使用的含有官能团的含氟单体(A)、
 除此之外的共聚合的单体(B)的简称, 如下所示。

N-0-OH: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$ (实施例3 记载)、

N-1-OH: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$
 (实施例6. 记载)、

N-0-COOH: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$ (实施例2 记载)、

N-1-COOH: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$
 (实施例5 记载)、

N-2-COOH: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-[\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{O}]_2-\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$ (实施例8 記載)、

N-1-COONH₄: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOONH}_4$
(实施例9 記載)、

N-1-GE: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CHCH}_2}}$
(实施例13 記載)。

TFE: 四 氟 乙 烯

VdF: 偏 氟 乙 烯

HFP: 六 氟 丙 烯

CTFE: 氯三氟乙烯

PPVE: 全 氟 (丙 基 乙 烯 基 醚)

PMVE: 全 氟 (甲 基 乙 烯 基 醚)

E: 乙 烯

另外, 以下是具体例中使用的简称、代号以及名词术语。

IPP: 二 异 丙 基 过 氧 二 碳 酸 酯

NPP: 二 正 丙 基 过 氧 二 碳 酸 酯

APS: 过 硫 酸 铵

作为乳化剂、

PFOA: 全 氟 辛 酸 铵

作为溶媒、

R-141b: 1, 1- 二 氯 - 1- 氟 乙 烷、

R-113: 1, 1, 2- 三 氯 - 1, 2, 2- 三 氟 乙 烷、

R-114: 1, 2- 二 氯 - 1, 1, 2, 2- 四 氟 乙 烷、

THF: 四 氢 呋 喃、

DMF: 二 甲 基 甲 酰 胺。

在测定分析关系中、

DSC:示差扫描热量测定、

Tg: 玻璃化转变温度、

Tm: 熔点、

Td: 热分解温度(在空气中重量减少1%时的温度,用(株)岛津制作所制热分析装置DT-30型,在空气中,测定升温速度为10 °C/min时重量减少1%时的温度)、

GPC 分子量: 由凝胶渗透色谱法分析得到的聚苯乙烯换算分子量(THF 溶媒或DMF 溶媒)

Mn: 数均分子量

Mw: 重量平均分子量

流量值: 使用高化式流量计, 使用直径2mm、长度为8mm的喷嘴, 预热5分钟后, 测定在单位时间内由喷嘴流出的共聚合物的容积(ml/sec), 即为流量值。

实施例14 全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬醇)与四氟乙烯的共聚合
在带有阀门、压力表、温度计的250 ml的高压釜中, 加入表1所示的由实施例6得到的全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬醇) 16.3g 与1, 1-二氯-1-氟乙烷(R-141b)60g、二异丙基过氧二碳酸酯(IPP) 0.10g, 用干冰/甲醇液冷却后, 体系内用氮气充分置换。然后, 通过阀门加入四氟乙烯(TFE)6.3g, 在45 °C下浸透20小时, 使之反应。

表 1

实施例序号		14	15	16	17	18
反应条件						
含有官能团单体 (A)		N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-0-OH	N-1-COOH
加入量 (g)		16.3	2.4	20.4	1.1	2.6
单体 (B)	TFE(g)	6.3	-	-	-	-
加入量	VdF(g)	-	4.5	4.5	6.9	9.4
引发剂		IPP	IPP	IPP	IPP	IPP
加入量 (g)		0.10	0.08	0.13	0.12	0.16
溶剂		R-141b	R-141b	R-141b	R-113	R-113
加入量 (g)		60	60	60	40	40
反应温度	(°C)	45	45	45	45	45
反应时间	(hr)	20	20	20	17	19

在反应进行同时, 将表压力从反应前的 $4.3\text{kg/cm}^2\text{G}$ 降低至 $2.1\text{ kg /cm}^2\text{G}$. 放出未反应的单体后, 取出析出的固体物质, 用丙酮溶解, 用己烷再沉淀, 分离共聚合物. 真空干燥至恒重后, 得到共聚合物 4.1g .

该共聚合物的组成比用 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$ 分析, 通过红外吸收光谱确定官能团的存在.

另外, 共聚合物的分子量, 是用GPC测定的聚乙烯的换算值, 玻璃化转变温度(T_g)通过DSC、热分解温度通过热重量测定等进行测定, 结果如表2所示.

表 2

聚合结果		实施例序号	14	15	16	17	18
收量 (g)			4.1	4.5	4.5	7.3	15.8
实施例名称	含有官能团单体 (A)		N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-O-OH	N-1-COOH
	含有摩尔 %		73.3	15.8	51.8	0.5	0.9
	单体 (B)		TFE	-	-	-	-
含有摩尔 %		VdF	-	84.2	48.2	99.5	99.1
DSC 测定 (°C)		Tg	-1.1	-8.9	-8.1	-	-
		Tm	-	-	-	171.7	172
1%热分解温度 (°C)		Td	204.7	351	341	358	297
GPC 分子量 $\times 10^4$ (THF系 ¹⁾ , DMF系 ²⁾)		Mn	1.8 ¹⁾	1.8 ¹⁾	1.2 ¹⁾	7.1 ²⁾	7.4 ²⁾
		Mw	3.0	2.9	2.4	12.4	14.8
IR 分析 (cm ⁻¹)		ν 非缔合 OH	3656	3645	3640	3622	3685 ~2800
		ν 缔合 OH	3466	3440	3425	3455	
		ν C=O	-	-	-	-	1770

实施例15-18 含有官能团的含氟单体与偏氟乙烯的共聚合

除将实施例14中的单体、引发剂以及溶剂(及其重量)变为表1中所示的单体、引发剂以及溶剂(及其重量)外,其他与实施例14相同的顺序进行,得到共聚合物。

但是,反应结束后的共聚聚合物的分离,实施例15、16按照与实施例14相同的方法进行,实施例17、18中,将所得到的白色粉末水洗、甲醇洗净后,通过真空干燥得到。各共聚聚合物的所得的量、通过NMR分析得到的共聚合组成、热分析(T_g 、 T_m 、 T_d)以及分子量的测定结果,分别如表2所示。

实施例19 全氟-(1, 1, 6, 6-四氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯醇)与四氟乙烯/乙烯的共聚合

在带有阀门、压力表、温度计的500ml的高压釜中,加入表3中所示的由实施例3所得到的全氟-(1, 1, 6, 6-四氢-2-三氟甲基-3-氧杂-5-己烯醇) 1.4g、1, 1, 2-三氟-1, 2, 2-三氟乙烷(R-113) 100g、二异丙基过氧二碳酸酯(IPP)0.13g, 在用干冰/甲醇液冷却的体系内用氮气充分置换。然后,通过阀门加入预先在高压瓶中调制的四氟乙烯与乙烯的摩尔比为80: 20的单体混合物30.3g, 在内温45°C下浸透1.5小时,使之反应。

表 3

反应条件	实施例序号	19	20	21	22	23	24	25	26
含有官能团的单体 (A)		N-0-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-OH	N-0-OH	N-1-OH	N-1-GE
加入量 (g)		1.4	2.1	2.1	2.2	1.54	1.64	1.84	2.86
单体 (B)	TFE	80	80	52	80	20	20	14	20
	VdF	-	-	-	-	80	60	74	60
	HFP	-	-	-	-	-	20	-	20
	CTFE	-	-	-	-	-	-	12	-
	E	20	20	48	20	-	-	-	-
混合单体加入量 (g)		30.3	33.8	23.8	33.5	17.8	33.6	16.3	34.6
引发剂		IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP
加入量 (g)		0.13	0.13	0.13	0.14	0.10	0.18	0.11	0.16
溶媒		R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113
加入量 (g)		100	100	100	100	100	100	100	100
反应温度 (°C)		45	45	45	45	45	45	45	45
反应时间 (hr)		1.5	4.0	5.0	2.0	20	17	20	5.0

在反应进行同时, 将表压从反应前的 $12.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 降低至 $7.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$.

放出未反应的单体, 取出析出的白色粉末状固体, 用水洗、丙酮洗净后, 真空干燥, 得到 15.6g 共聚合物.

所得到的共聚合物的组成比通过 ^{19}F -NMR与元素分析、官能团的存在通过红外吸收光谱得到确认.

另外, 共聚合物的熔点通过DSC、流量值通过高化式流量计测定. 结果如表4所示.

表 4

聚合结果		实施例序号									
实施例序号	收量 (g)		19	20	21	22	23	24	25	26	
	含有官能团的单体 (A) 含有摩尔 %	含有官能团的单体 (A) 含有摩尔 %	N-0-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-OH	N-0-OH	N-1-OH	N-1-GE	
			2.4	1.8	2.5	3.7	0.4	0.3	2.4	7.0	
			TFE	72.5	49.0	62.3	19.8	25.7	14.2	24.0	
实施例序号	单体 (B) 含有摩尔 %	VdF	-	-	-	79.8	66.8	64.1	64.0		
		HFP	-	-	-	-	7.2	-	5.0		
		CTFE	-	-	-	-	-	-	19.3		
	E	30.2	25.7	48.5	34.0	-	-	-	-		
DSC 测定 (°C)	Tg	-	-	-	-	-	-	-	-		
	Tm	235	252	258	223	133	109	-	94		
	Td	350	384	366	272	374	359	367	283		
I %热分解温度(°C)	Mn	-	-	-	-	7.5	7.1	7.6	6.5		
	Mw	-	-	-	-	21.3	12.1	13.9	11.5		
流量值 l) (ml/sec)	5.3×10 ⁻²		4.1×10 ⁻²	3.9×10 ⁻³	3.2×10 ⁻²	-	-	-	-		
	ν 非缔合 OH	3633	3633	3634	3680~	3628	3624	3633	-		
I R 分析 (cm ⁻¹)	ν 缔合 OH	3478	3489	3481	2800	3442	3441	3456	-		
	ν C=O	-	-	-	1716	-	-	-	-		

实施例20-26 含有官能团的含氟单体(A)与含有含氟单体(B)的混合单体的共聚合

除将实施例19中的含有含氟单体(A)以及单体(B)的混合单体的组成(以及其加入的重量)、引发剂以及溶剂(及其重量)、反应时间变为表3中所示的单体(A)、单体(B)的单体混合物(及它们的重量)、引发剂以及溶剂(及其重量)外,其他按照实施例19中所示的方法,得到共聚合物。

但是,反应结束后的共聚合物的分离,实施例20、21、22按照与实施例19相同的方法,实施例24、25、26按照与实施例14相同的方法分别进行。

实施例20-26中得到的共聚合物的组成、热分析以及流动值或GPC测定分子量的结果如表4所示。

实施例27 全氟-(1,1,9,9-四氢-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂-8-壬烯醇)与四氟乙烯/乙烯混合单体的共聚合

在带有搅拌机、阀门、压力表、温度计的1升不锈钢制高压釜中,加入纯水250ml、表5所示的实施例6中所得到的全氟-(1,1,9,9-四氢-2,5-二(三氟甲基)-3,6-二氧杂-8-壬烯醇)0.16g,体系内用氮气充分置换后,在真空中,加入1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷(R-114)250g、环己烷1.0g,保持内部温度35°C。

在搅拌下,将预先在高压瓶中混合调制的四氟乙烯/乙烯(摩尔比82/18)的单体混合物压入,至内压为8.0kgf/cm²G。然后,压入二正丙基过氧二碳酸酯的50%的甲醇溶液2.0g,使反应开始。

由于伴随聚合反应使压力降低，在降至 $7.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 时，加入在其他高压瓶中混合调制的四氯乙烯/ 乙烯（摩尔比52/ 48）的单体混合物至压力为 $8.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$ ，重复降压、升压，供给四氯乙烯/ 乙烯（摩尔比52/ 48）单体混合物。

然后，一边连续供给混合单体，在聚合开始到混合单体消耗约2.5g，压入上述的含有羟基的含氟单体(N- 1- OH)0.08g，共计9次（共 0.72g），继续聚合反应，到聚合开始消耗约25g混合单体时，即反应1.5小时，停止供给混合单体，冷却高压釜，放出未反应的单体以及R-114。

用与实施例18相同的方法进行处理，得到白色粉末25.6g。

表 5

反应条件	实施序号	27	28	29	30	31	32
含有官能团的单体(A)	初期加入量 (g)	N-1-OH 0.16	N-1-OH 0.16	N-1-OH 0.3	N-1-COOH 0.16	N-1-COOH 0.31	N-1-OH 1.89
	追加加入量 (g)	0.08 × 9次	0.08 × 9次	0.15 × 9次	0.08 × 9次	0.16 × 9次	0.94 × 9次
	单体(B)	82/18 52/48	82/18 52/48	82/18 52/48	82/18 52/48	82/18 52/48	82/18 52/48
引发剂	加入量 (g)	NPP 1.0	NPP 1.0	NPP 1.0	NPP 1.0	NPP 1.0	NPP 6.0
环己烷	(g)	1.0	1.6	1.6	1.0	1.6	9.6
反应温度	(°C)	35	35	35	35	35	35
反应时间	(hr)	1.5	1.2	1.4	1.5	2.0	1.6

所得到的共聚合物的组成比通过 ^{19}F -NMR、元素分析、官能团的存在通过红外吸收光谱分别得到确认。

另外，共聚合物的熔点通过DSC、流动值用高化式流量计测定。结果如表6所示。

表 6

聚合结果		实施例序号	27	28	29	30	31	32
官能基含量	收量 (g)		25.6	22.2	27.5	33.0	50.5	222.8
	含有官能团的单体 (A)		N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-COOH	N-1-OH
	含有摩尔 %		0.2	0.2	0.4	0.2	0.5	0.4
	单体 (B)		56.3	54.9	54.9	55.0	55.2	56.8
含有摩尔 %		E	43.5	44.9	44.7	44.8	44.3	42.8
熔点		(°C)	275	277	274	277	274	272
1 % 热分解温度		(°C)	359	361	377	368	336	387
流量值 (ml/sec) 1)			4.3×10^{-3}	2.7×10^{-2}	3.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	2.5×10^{-2}	3.1×10^{-1}
I R 分析 (cm^{-1})	ν 非缔合 OH		3644	3644	3636	3680	3680	3645
	ν 缔合 OH		3356	3350	3365	~2800	~2800	3360
	ν C=O		-	-	-	1789	1789	-

1) 300 °C、7 kg 荷重下的测定。

实施例28-31 含有官能团的含氟单体(A)与四氟乙烯/ 乙烯混合单体的共聚合

除将实施例27中的含有含氟单体(A) 及其加入量、单体(B) 的混合单体、引发剂及环己烷的量变更为表5中所示的外, 其他按照与实施例27中相同的方法, 得到共聚合物。

由这些实施例得到的共聚合物的共聚合组成、热分析结果、流量值的结果分别如表6所示。

实施例32 全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇)与四氟乙烯/ 乙烯混合单体的共聚合

在带有搅拌机、阀门、压力表、温度计的6升不锈钢制高压釜中, 加入纯水1500ml、1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷(R-114) 1500g, 其他按照与实施例27相同的方法, 得到共聚合物。共聚合物的组成、热分析以及流量值的结果如表6所示。

实施例33 全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇)与四氟乙烯与全氟(丙基乙烯基醚)的共聚合

在带有搅拌机、阀门、压力表、温度计的6升不锈钢制高压釜中, 加入纯水1500ml, 用氮气充分置换后, 在真空中, 加入1, 1-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷(R-114)1500g. 然后, 如表7所示, 用氮气压入实施例6中所得到的全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇) 2.4g, 全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)30g、甲醇210.g, 保持系统内部温度35°C.

在搅拌下，压入四氟乙烯气体，至内压为 $8.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 。然后，压入二正丙基过氧二碳酸酯的50%的甲醇溶液2.4g，使反应开始。

由于伴随聚合反应使压力降低，在降至 $7.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 时，加入四氟乙烯气体至压力为 $8.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$ ，再重复加压、降压、升压。

然后，一边连续供给四氟乙烯，在聚合开始到四氟乙烯气体消耗约60g，分别加入上述的含有羟基的含氟单体(N-1-OH)1.2g与全氟(丙基乙烯基醚)3.3g，共计9次(N-1-OH 10.8g，全氟(丙基乙烯基醚)29.7g)，继续聚合反应，到聚合开始消耗约600g四氟乙烯气体时，即反应5.6小时时，停止供给混合单体，冷却高压釜，放出未反应的单体以及R-114。

用与实施例18相同的方法进行处理，得到白色粉末624g。所得到的共聚合物的组成比通过 ^{19}F -NMR、官能团的存在通过红外吸收光谱分别得到确认。

另外，共聚合物的熔点通过DSC、流量值用高化式流量计测定。结果如表7所示。

表 7

实施例序号			33	34	35
条件. 结果					
含有官能团的单体 (A)			N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH
初期加入量 (g)			2.4	2.6	5.0
追加加入量 (g)			1.2 × 9 次	3.6 × 9 次	3.7 × 9 次
单体 B	TFE 连续加入压力 (kgf/cm ² G)		7.5~8.0	7.5~8.0	7.5~8.0
	PPVE ¹⁾ 初期加入量 (g)		30.0	48.6	50.3
	PPVE 追加加入量 (g)		3.3 × 9 次	1.3 × 9 次	2.5 × 9 次
引发剂			NPP	NPP	NPP
加入量 (g)			2.4	2.4	2.4
甲醇量 (g)			210	120	120
反应温度 (℃)			35	35	35
反应时间 (hr)			5.6	5.5	8.0
收量 (g)			642	671	652
聚合物组成 (摩尔 %)	含有官能团的单体 (A)		0.4	0.6	1.0
	单体 B	TFE	99.2	99.1	98.5
		PPVE	0.4	0.3	0.5
熔点 (℃)			311	309	308
1 % 热分解温度 (℃)			369	362	384
流量值 (ml/sec) ²⁾			2.9 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻³
IR 分析 (cm ⁻¹)	ν 非会合 OH		3644	3651	3651
	ν 会合 OH		3549	3549	3524

1) PPVE : 全氟(丙基乙烯基醚)

2) 372℃、7kg 荷重下的测定。

实施例34-35 全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇)与四氟乙烯及全氟(丙基乙烯基醚)的共聚合

除将实施例33中的含有羟基的含氟单体(N-1-OH)的加入量、全氟(丙基乙烯基醚)的加入量、引发剂以及甲醇的量按照表7所示的变更以外, 其他与实施例33相同的方法, 得到聚合物, 并与实施例33相同的方法进行测定.

结果如表7所示.

实施例36 全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇)与偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯混合单体的乳化共聚合

在带有搅拌机、阀门、压力、温度计的1升玻璃制高压釜中, 如表8所示, 加入纯水500ml 以及作为乳化剂的全氟辛酸胺(PFOA)1.0g, 压入实施例6中所得到的全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯醇) 5.0g, 体系内用氮气充分置换后, 加热至60°C.

在搅拌下, 于60°C压入预先在高压瓶中混合调制的偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯(摩尔比60/20/20)的单体混合物至内压为8.0kgf/cm²G. 然后, 用氮气压入溶解的过硫酸铵(APS)0.5g溶于纯水5.0ml溶液, 使反应开始.

表 8

反应条件	实施例序号	36	37	38	39	40	41	42
含有官能团单体 (A)	初期加入量 (g)	N-1-OH 0.50	N-1-OH 2.15	N-1-OH 1.13	N-1-OH 4.98	N-1-OH 4.89	N-1-COOH 2.20	N-1-COONH ₄ 2.5
	追加加入量 (g)	0.24 × 7次	0.60 × 5次	0.60 × 5次	1.65 × 5次	-	1.15 × 5次	-
	单体 (B)	VdF	60	60	60	60	60	74
	共聚率 (%)	TFE	20	20	20	20	20	14
乳化剂	加入量 (g)	HFP	20	20	20	20	20	-
	加入量 (g)	CTFE	-	-	-	-	-	12
	加入量 (g)	PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	-
	加入量 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-
引发剂	加入量 (g)	APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS
	加入量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
反应温度	(°C)	60	80	60	80	60	80	60
反应时间	(hr)	7.5	5.8	9.1	11.0	4.5	4.8	2.5

由于伴随聚合反应使压力降低, 在降至 $7.5\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 时, 与上述相同, 加入VdF/TFE/HFP (摩尔比 60/20/20) 的单体混合物至压力为 $8.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$, 再重复降压、升压。

然后, 一边连续供给混合单体, 在聚合开始到混合单体消耗约25g时, 压入上述的含有羟基的含氟单体(N-1-OH)0.24g, 共计7次(共1.68g), 继续聚合反应, 到聚合开始消耗约200g混合单体时, 即反应7.5小时时, 停止供给混合单体, 冷却高压釜, 放出未反应的单体得到水性乳浊液。

将乳浊液冻结凝析后, 水洗凝析物, 干燥后得到189g橡胶状聚合物。

所得到的共聚合物的组成比通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 、官能团的存在通过红外吸收光谱分别得到确认。

另外, 共聚合物的玻璃化转变温度(T_g)通过DSC、分子量通过THF溶剂的GPC分析测定。结果如表9所示。

表 9

聚合结果		实施例序号		36	37	38	39	40	41	42
收量 (g)				189	134	144	141	26.1	147	25.1
含有官能团单体 (A)		含有摩尔 %		N-1-OH 0.1	N-1-OH 0.5	N-1-OH 0.4	N-1-OH 1.3	N-1-OH 2.5	N-1-COOH 0.4	N-1-COONH ₄ 0.7
单体 (B)	含有摩尔 %	VdF		62.8	63.0	62.4	63.1	66.3	63.5	72.2
		TFE		18.0	18.5	19.7	18.1	20.4	18.1	13.7
		HFP		19.1	18.0	17.5	17.5	10.8	18.0	-
		CTFE		-	-	-	-	-	-	13.4
DSC 测定 (°C)		Tg		- 17.0	- 20.8	- 17.0	- 21.5	- 23.0	- 17.5	-
		Tm		-	-	-	-	-	-	80.6
1 % 热分解温度(°C)		Td		380	405	369	395	395	353	356
GPC 分子量 × 10 ⁴ (THF)		Mn		21.4	7.1	21.6	5.1	6.5	9.2	28.5
		Mw		50.1	12.7	47.4	8.1	14.5	14.2	78.0
I R 分析 (cm ⁻¹) (铸膜)		ν 非 缩合OH		-	-	-	-	-	3580	3490~2630
		ν 缩合OH		3302	3300	3301	3301	3300	~2650	(ν _{NH})
		ν C = O		-	-	-	-	-	1770	1669

实施例37-42 含有官能团的含氟单体(A)与以偏氟乙烯为主要成分的单体混合物的乳化共聚合

实施例36中的含有官能团的含氟单体(A)的种类与其开始加入量以及追加量及其次数、单体(B)的混合单体的组成、引发剂以及乳化剂、反应温度以及时间, 分别如表8所示, 除将单体(A)以及开始加入量、追加量、次数、单体(B)的单体混合物、引发剂、乳化剂、聚合温度、时间变更以外, 其他按照与实施例36相同的方法, 得到共聚合物。

实施例43 全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸)与四氟乙烯/全氟(甲基乙烯基醚)混合单体的共聚合

在带有搅拌机、阀门、压力表、温度计的6升不锈钢制高压釜中, 加入纯水1000ml, 及实施例5中所得到的全氟-(9, 9-二氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬烯酸) (N-1-COOH) 2.0g 与, 1, 4-二碘全氟丁烷($\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$) 1.04g, 用氮气充分置换体系, 加热至80°C。

在搅拌下, 于80°C下压入预先在高压瓶中混合调制的四氟乙烯/全氟(甲基丙烯基醚)(PMVE) (摩尔比63/37) 的单体混合物, 至内压为8.0kgf/cm²G。然后, 用氮气压入过硫酸铵(APS) 0.25g 溶于5.0ml 纯水的溶液, 使反应开始。

由于伴随聚合反应使压力降低, 在降至7.5kgf/cm²G时, 与上述相同, 加入TFE/PMVE (摩尔比63/37) 的单体混合物至压力为8.0kgf/cm²G, 重复降压、升压。

然后, 从聚合开始消耗约200g 混合单体时, 即反应21小时时, 停止供给混合单体, 冷却高压釜, 放出未反应的单体得到水性乳浊液。

将水性乳浊液通过冻结凝析, 凝析物用水洗, 干燥, 得到198g 橡胶状聚合物。

所得到的共聚物的组成比通过 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析, 为TFE/ PMVE/ N-1-COOH =59.8/ 39.8/ 0.4 (摩尔%)。通过红外光谱在 1780cm^{-1} 观察-C=O 以及在 $2640-3580\text{cm}^{-1}$ 观察-OH 的特征吸收。玻璃化转变温度(T_g) 为 -3.4°C 、1% 热分解温度 T_d 为 359°C 。门尼粘度(100 C) 为 $\text{ML}_{1+10}=60$ 。

III 有关热塑性树脂组合物的具体例

以下的具体例中, 将进行下面的试验。

(1) 拉伸试验

用オリエック (株) 制坦锡隆万能试验机, 按ASTM D638, 用5型哑铃, 在室温下, 十字头速度为 10mm/min 下进行测定。

(2) 弯曲试验

用オリエック (株) 制坦锡隆万能试验机, 按JIS K-6911, 在室温, 弯曲速度为 2mm/min 下进行测定。

(3) 埃左氏冲击试验

用上岛制作所(株) 制U-F悬臂梁式冲击试验机, 按ASTM D256进行, 测定带缺口的埃左氏冲击强度。

(4) 荷重弯曲温度

用安田精机制作所(株) 制热变形试验机, 按JIS K7207 在 N_2 的气流下、荷重 18.5kgf/cm^2 、升温速度 2°C/min 的条件下进行测定。

(5) 熔流率

用岛津制作所(株)制高化式流量计,用直径2mm,长8mm的喷嘴,预热5分钟,测定熔流率(g/10min).

(6) 硬度

用ASTM D2240, A型小型携带式硬度计进行测定.

(7) 成形收缩率

按ASTM D955, 测定在流动方向与流动的直角方向上的成形收缩率.

(8) 线膨胀系数

用理学电气(株)制TMA, 在荷重0.16kgf/cm²下40-150°C下测定线膨胀系数.

参考例5 不含官能团的VdF/TFE/HFP的共聚物的合成

除不使用全氟-(1, 1, 9, 9-四氢-2, 5-二(三氟甲基)-3, 6-二氧杂-8-壬醇)外, 其他按照与实施例36相同的方法, 得到偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯共聚物. 共聚合反应是在实施例36中, 将偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯(组成摩尔比60/20/20)的混合单体, 在消耗150g时(5.5小时)停止供给, 放出未反应的单体, 按与实施例36相同的处理, 得到橡胶状聚合物145g.

所得到的聚合物的组成, 通过¹⁹F-NMR、¹H-NMR测得偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯=61.3/18.9/19.8摩尔%. 通过GPC分析(THF溶剂)测得分子量是, 数均分子量为215000, 重量平均分子量为473000. 通过DSC测定, 得到玻璃化转变温度为-17°C, 另外, 1%的热分解温度为420°C.

实施例44 通过聚苯撑硫化物树脂与含有官能团的含氟弹性体的混合物改良机械强度

将聚苯撑硫化物树脂(社制的T4) 44.8g, 投入设定为300° C的内容积为60cm³的布拉本德混合机中, 在转数为50rpm下熔融4分钟后, 加入实施例38中得到的含有羟基的含氟弹性体15.1g, 在转数100rpm下混练6分钟. 此时, 与后述的比较例1相比, 混和时的转矩的上升程度增大. 将所得到的组合物在300° C下压缩成形, 制成试验片. 将所得到的试验片进行弯曲试验以及埃左氏冲击试验, 结果如表10所示.

表 1.0

试验结果		实施例	比较例	
		44	1	2
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合物(D) 实施例 38	20	—	—
	热塑性树脂 (E) 聚亚芳基硫化物	80	80	100
	其他的聚合物 (F) 参考例 5	—	20	—
成形物的性质	弯曲强度 (kgf/cm^2)	780	570	1150
	弯曲弹性率 (kgf/cm^2)	38700	35000	37000
	埃左氏冲击强度 ($\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	3.4	1.4	1.3

比较例1

将实施例38中得到的含有羟基的含氟弹性体更换成参考例5中得到的不含官能团的含氟弹性体, 其他用与实施例44相同的方法, 通过混合成形, 制成试验片。结果如表10所示。

比较例2

将聚苯撑硫化物树脂(与实施例44相同的物质)在300°C下压缩成形, 制成试验片。进行与实施例44相同的试验, 结果如表10所示。

从表10的结果表明, 导入羟基的含氟弹性体同聚苯撑硫化物树脂混合(实施例44), 与同不含官能团的含氟弹性体混合(比较例1)相比, 机械特性不发生显著降低, 可以有效的改良埃左氏冲击强度。

实施例45 聚酰胺树脂与含有官能团的含氟弹性体的混合

将聚酰胺12(宇部兴产(株)制 UBE 尼龙12 3024B) 22.5g 投入设定为190°C的内容积为60cm³的布拉本德混合机中, 在转数为10rpm下熔融2分钟和, 在转数为50rpm下加入实施例41中得到的含有羧基的含氟弹性体33.8g, 在100rpm的转数下混练5分钟。将所得到的组合物在200°C下压缩成形, 制造成试验片。结果如表11所示。

表 11

试验结果 实施例序号		45	46	47	48	49	50	51
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合物(D)							
	实施例 18 的聚合物	—	—	5	10	—	—	—
	实施例 22 的聚合物	—	—	—	—	—	5	10
	实施例 26 的聚合物	—	—	—	—	5	—	—
	实施例 41 的聚合物	60	30	—	—	—	—	—
	热塑性树脂 (E)							
	聚酰胺 12	40	70	70	70	70	70	70
成形物的性质	不含有官能团的含氟聚合物 (F)							
	PVdF 1)	—	—	25	20	25	—	—
	ETFE 2)	—	—	—	—	—	25	20
	(拉伸试验)							
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	166	376	460	430	458	390	360
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	3900	7600	10700	12900	9900	10400	11900
	(耐化学性试验)							
	体积变化率 (%)	—	15.7	10.4	11.3	12.8	10.9	10.4
	强度保持率 ³⁾ (%)	—	102	102	97	88	85	80

1) 大金工業(株)制 ネフロンVDF VP-800

2) 大金工業(株)制 ネフロンETFE EP-610

3) $\left[\frac{\text{耐化学性试验后的拉伸强度}}{\text{试验前的拉伸强度}} \right] \times 100$

比较例3

将实施例41中得到的含有羧基的含氟弹性体，变更为不含官能团的偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯的共聚合物（大金工业（株）制，G902），其它按与实施例45相同的方法进行混练，成形，制造成试验片。结果如表12所示。

表 12

比较例序号 试验结果		3	4	5	6	7	8
组成 (重量%)	热塑性树脂 (D)						
	聚酰胺 12	40	70	70	70	70	100
	不含有官能团的含 氟聚合物 (F)						
	VdF/TFE/HFP 共聚合物 (含 氟弹性体) 1)	60	30	—	—	—	—
	PVdF 2)	—	—	30	—	25	—
成形物的性质	ETFE 3)	—	—	—	30	—	—
	其他 丙烯酸系相溶化剂 4)	—	—	—	—	5	—
	(拉伸试验)						
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	32	287	453	350	471	416
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	640	6600	9600	9400	9300	8000
	(耐化学性试验)						
	体积变化率 (%)	—	15.8	11.5	14	28	15.8
	强度保持率 5) (%)	—	70	57.2	48.3	53	74

1) 大金工業(株)制 ダイエル G902

2) 大金工業(株)制 ネフロン VDF VP-800

3) 大金工業(株)制 ネフロン ETFE EP-610

4) 東亜合成化学工業(株)制 レゼダ GP300

5) $\left[\frac{\text{耐化学性试验后的拉伸强度}}{\text{试验前的拉伸强度}} \right] \times 100$

从实施例45(表11)与比较例(表12)的拉伸试验的结果的比较可以发现,含氟聚合物在与聚酰胺混和时,通过导入羧基,可以大幅度提高拉伸强度、拉伸弹性率。

实施例46 通过聚酰胺树脂与含有官能团的含氟弹性体的混合改良耐化学性

除使用聚酰胺12(与实施例45相同)33.2g与实施例41中得到的含有羧基的含氟弹性体14.2g以外,其他用与实施例45相同的方法,通过混练、成形,制造成试验片。

将所得到的试验片进行拉伸试验及耐化学试验。

[耐化学性试验]

按JIS-K630,用甲苯/异辛烷/甲醇=40/40/20(容量%)的混合溶剂,在50°C下浸泡72小时,测定体积变化率及强度的保持率。

结果如表11所示。

比较例4

将实施例41中得到的含有羧基的含氟弹性体变更为不含官能团的含氟弹性体(与比较例3相同),其他用与实施例46相同的方法,通过混练成形,制造成试验片。结果如表12所示。

实施例47 在聚酰胺树脂与PVdF的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

将聚酰胺12(与实施例45相同)32.7g投入设定为210°C的内容积为60cm³的混合机中,在转数为10rpm下熔融2分钟,加入PVDF(大金工业(株)制VDF VP-800)11.7g混合2分钟后,在转数为50rpm下加入实施例18中的含有羧基的含氟聚合物2.3g,在转

数为100rpm下混练5分钟。将所得到的组合物在210℃下压缩成形，制造成试验片。结果如表11所示。

实施例48 在聚酰胺树脂与PVdF的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

除使用PVdF(与实施例47相同)9.3g、实施例18中的含有羧基的含氟聚合物4.7g之外，其他与实施例47相同进行混练成形，制造成试验片。结果如表11所示。

实施例49 在聚酰胺树脂与PVdF的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

除使用实施例26中得到的含有环氧丙基的含氟聚合物代替实施例18中得到的含有羧基的含氟聚合物，其他用与实施例47相同的方法进行混练成形，得到试验片。

实施例50 在聚酰胺树脂与ETFE的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

将聚酰胺12(与实施例45相同)33.0g投入设定为240℃的内容积为60cm³的混合机中，在转数为10rpm下熔融2分钟，加入ETFE(大金工业(株)制ETFE EP-610)11.8g，混合2分钟后，在转数50rpm下，加入实施例22中得到的含有羧基的含氟聚合物2.4g，在转数100rpm下混练5分钟。将得到的组合物在240℃下压缩成形，制成试验片。

结果如表11所示。

实施例51 在聚酰胺树脂与ETFE的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

除使用ETFE(与实施例50相同)9.4g与实施例22中得到的含有官能的含氟聚合物4.8g外，用与实

施例50相同的方法进行混练成形，制作成试验片。结果如表11所示。

比较例5

将聚酰胺12（与实施例45相同）32.7g投入设定为210°C的混合机中，在转数为10rpm下熔融2分钟，加入PVdF（与实施例47相同）14.0g，在转数100rpm下，混练5分钟。用与实施例47相同的方法制作成试验片。

结果如表12所示。

比较例6

将聚酰胺12（与实施例45相同）33.0g投入设定为240°C的混合机中，在转数为10rpm下熔融2分钟，加入ETFE（与实施例50相同）14.2g，在转数100rpm下，混练5分钟。用与实施例50相同的方法制作成试验片。

结果如表12所示。

比较例7

用环氧转换聚苯乙烯-丙烯酸接枝聚合物系的相溶化剂（东亚合成化学工业（株）制GP300），代替实施例18中得到的含有羧基的含氟聚合物，其他与实施例47相同进行混练成形，制作成试验片。结果如表12所示。

比较例8

将聚酰胺（与实施例45相同）在190°C下压缩成形，制作成试验片，结果如表12所示。

表11 的实施例46-51的试验结果分别表明，含有羧基的含氟聚合物或含有环氧丙基的含氟聚合物通过与聚酰胺树脂混合，可以得到良好的机械特性与耐化学性。

特别是, 不含官能团的含氟聚合物与聚酰胺的混合物(表12的比较例4-6), 耐化学性试验后, 拉伸强度显著降低, 另外, 添加环氧转换聚苯乙烯-丙烯酸接枝聚合物系相溶化剂时(比较例7), 初期的拉伸强度上升, 在进行耐化学性试验后, 强度显著降低。

与此相对, 含有羧基的含氟聚合物或含有环氧丙烯基的含氟聚合物与聚酰胺的混合物, 表现出良好的机械特性, 同时, 在耐化学性试验后, 表现出良好的拉伸强度。即, 通过导入含有官能团的含氟聚合物, 可以得到聚酰胺与混合物中的含氟聚合物的分散性、界面的粘着性得到改善的组合物。

实施例52 液晶聚酯与含有羟基的含氟弹性体的混合

将液晶聚酯(三菱化成(株)制E310) 26.0g投入设定为200°C的内容积为60cm³的混合机中, 在转数为10rpm下熔融1分30秒后, 在转数为50rpm下加入实施例36中得到的含有羟基的含氟弹性体38.9g, 在转数为100rpm下混练5分钟。所得到的组合物在200°C下压缩成形, 制造成试验片。结果如表13所示。

表 13

试验结果	实施例						比较例			
	52	53	54	55	56		9	10	11	
含有官能团的含氟聚合物 (D)										
实施例 36 的聚合物	60	-	30	-	30		-	-	-	
实施例 37 的聚合物	-	60	-	30	-		-	-	-	
热塑性树脂 (E)										
液晶聚酯 (I) 1)	40	40	70	70	-		40	70	-	
液晶聚酯 (II) 2)	-	-	-	-	70		-	-	70	
不含有官能团的含氟聚合物 (F)										
物 VdF/TFE/HFP 共聚合物 ³⁾	-	-	-	-	-		60	30	30	
(弹性体)										
(拉伸试验)										
拉伸强度 (kgf/cm ²)	115	151	360	333	692		22.9	215	560	
拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	4100	3400	15000	12700	23100		480	9800	17900	
断面的电子显微镜照片	-	-	-	图 2	图 3		-	图 4	图 5	

1) 三菱化成 (株) 制 ノバキユレート E310

2) Polyplastics (株) 制 ベクトラ A950

3) 大金工業 (株) 制 ダイエル® G902

实施例53 液晶聚酯与含有羟基的含氟弹性体的混合

除使用实施例37中得到的含有羟基的含氟弹性体, 其他用与实施例52相同的方法, 通过混练成形, 制作成试验片。结果如表13所示。

实施例54-55 液晶聚酯与含有羟基的含氟弹性体的混合

除分别使用液晶聚酯(与实施例52相同) 41.1g 与实施例36(实施例54) 或实施例37(实施例55) 得到的含有羟基的含氟弹性体17.6g 外, 其他用与实施例52相同的方法, 通过混练成形, 分别制成各自组成的试验片。结果如表13所示。

实施例56 液晶聚酯与含有羟基的含氟弹性体的混合

除用液晶聚酯 (polyplastics(株) 制的
バクトラ A 950) 42.5g, 及实施例36中得到的含有羟基的含氟弹性体18.2g, 在300℃下混练压缩成形以外, 其他用与实施例54相同的方法进行混练成形, 制作成试验片。结果如表13所示。

比较例9-11

将含有羟基的含氟弹性体变更为不含官能团的含氟弹性体(与比较例3相同), 比较例9用与实施例52、比较例10用与实施例54、比较例11用与实施例56相同的方法, 分别混练成形, 制作成试验片。结果如表13所示。

将实施例55、实施例56、比较例10以及比较例11中得到的成形品分别在液体氮中冻结破断, 用扫描式电子显微镜分别观察其断面。其断面的放大照片(x500) 分别如图2、图3、图4以及图5所示。

即, 表13的结果表明, 导入羟基的含氟弹性体与液晶聚酯(实施例52-56)混和时, 与先前的与含氟弹性体的混合相比(比较例9-11), 机械特性(拉伸强度、拉伸弹性率)大幅度提高。

另外, 从图2及图4、图3及图5的分别的破断面的放大照片的比较, 清楚表明在使用含有羟基的含氟弹性体的成形体(图2、图3)中, 液晶聚酯作为基质, 含氟弹性体呈细微分散的状态。

通过在含氟聚合物中导入羟基, 可以与液晶聚酯部分反应, 提高相互的分散性, 其结果使机械强度进一步提高。

实施例57 在液晶聚酯与PVdF的混合物中添加含有官能团的含氟聚酯

将液晶聚酯(与实施例52相同)21.7g投入设定为200°C的内容积为60cm³的混合机中, 在转数为10rpm下熔融1分30秒后, 加入PVdF(与实施例47相同)38.3g, 混合2分钟后, 在转数为50rpm下加入实施例17中的含有羟基的含氟弹性体3.8g, 在转数为100rpm下混练5分钟。将所得到的组合物粉碎, 以注射模塑成形机滚筒温度为200-250°C, 金属模温度为80°C下成形, 制成试验片。将所得到的试验片进行拉伸试验、弯曲试验、熔流率测定试验。结果如表14所示。

表 14

试验结果		实施例		比较例	
		57	58	12	13
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合(D) 物 实施例 17 的聚合物	5	—	—	—
	实施例 37 的聚合物	—	5	—	—
	热塑性树脂 (E)				
	液晶聚酯 (I) 1)	35	35	35	35
	不含有官能团的含氟聚合(F) 物 PVdF 2)	60	60	60	65
组合物的性质	VdF/TFE/HFP 共聚合体3) (弹性体—)	—	—	5	—
	(拉伸试验)				
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	735	675	642	720
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	30400	30200	29000	28400
	(弯曲试验)				
	弯曲强度 (kgf/cm ²)	770	741	476	573
	弯曲弹性率 (kgf/cm ²)	27500	27500	24300	27300
	熔流率 4) (g/10min)	46.2	52.5	65.6	65.8

1) 三菱化成(株)制 ノバキュレート E310

2) 大金工業(株)制 ネオフロン VDF VP-800

3) 大金工業(株)制 ダイエル G902

4) 荷重 5kgf/cm²、250℃

实施例58 在液晶聚酯与PVdF的混合物中添加含有官能团的含氟聚合物

将液晶聚酯(与实施例52相同) 24.5g 与PVdF(与实施例47相同) 43.2g 及实施例37的含有羟基的含氟聚合物4.4g 按与实施例57相同的方法进行混练成形, 制作成试验片, 结果如表14所示.

比较例12

将实施例17中得到的含有羟基的含氟聚合物, 变更为不含官能团的VdF/TFE/HFP共聚合物(与比较例3相同), 其他按与实施例57相同的方法进行混练、成形, 制作成试验片. 结果如表14所示.

比较例13

将液晶聚酯(与实施例52相同) 24.4g 投入温度设定为200 °C 的混合机中, 在转数为10rpm 下溶解1分30秒后, 在转数为50rpm 下加入PVdF(与实施例47相同) 47.4g, 在100rpm 下混练, 得到的组合物按与实施例57相同的方法制作成试验片. 结果如表14所示.

通过表14清楚表明在液晶聚酯与PVdF混和时, 通过添加含有羟基的含氟聚合物, 可以提高拉伸弹性率、弯曲特性以及成形性.

在液晶聚酯与PVdF简单混合时, 针对注射模塑成形的方向, 液晶聚酯定向, 可以改善PVdF的拉伸强度等, 但由于分散性、界面粘着性不充分, 特别是与定向相垂直方向的特性, 即弯曲特性变得不充分. 针对此, 在液晶聚酯与PVdF混和时, 通过添加含有官能团的含氟聚合物, 可以改善界面的粘着性, 提高拉伸弹性率及弯曲特性.

实施例59-60 在PVdF与液晶聚酯(II)混和时, 添加含有官能团的含氟聚合物

将PVdF(与实施例47相同)与液晶聚酯(与实施例56相同)以及实施例38中得到的含有羟基的含氟聚合物按如表15所示组成均一混合物后, 用2轴挤压机在280-300°C下混练并进行挤压, 制成片状. 将该片用注射模塑成形机在汽缸温度为240-290°C, 金属模温度为50°C下制作成试验片, 进行拉伸试验、弯曲试验、荷重弯曲温度试验, 结果如表15所示.

表 15

试验结果		实施例		比较例		
		59	60	14	15	16
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合-(D) 物 实施例 38 的聚合物	3	6	—	—	—
	热塑性树脂 (E) 液晶聚酯 (II) 1)	20	20	20	20	—
	不含有官能团的含氟聚合物 (F) PVdF 2)	77	74	77	80	100
	VdF/TFE/HFP 共聚合物 ³⁾ (弹性体)	—	—	3	—	—
组合物的性质	(拉伸试验 拉伸强度 (kgf/cm ²)	745	766	710	790	720
	弯曲弹性率 (kgf/cm ²)	27200	27900	25900	26400	11400
	(弯曲试验 弯曲强度 (kgf/cm ²)	770	740	760	780	680
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	39300	38300	37700	38500	13700
	荷重弯曲温度 (°C)	150.0	150.4	140.7	130.8	108.0
	熔流率 ⁴⁾ (g/10min)	117	125	108	104	45.2 ⁵⁾ (35.1)

1) Polyplastics (株) 制 ベクトラ A950

2) 大金工業(株) 制 ネフロン VDF VP-800

3) 大金工業(株) 制 ダイエル G902

4) 荷重 5kgf/cm²、300°C

5) () 内为荷重 5kgf/cm²、250°C 的测定值

比较例14

将PVdF(与实施例47相同)与液晶聚酯(与实施例56相同)以及不含官能团的VdF/TFE/HFP共聚合物(与比较例3相同)按表15的组成均一混合,使用与实施例59相同的方法,用挤压机进行混练,通过注射模塑成形制作成试验片。结果如表15所示。

比较例15

使用PVdF(与实施例47相同)、液晶聚酯(实施例56),按与实施例59相同的方法混练、成形,制作成试验片。结果如表15所示。

比较例16

将PVdF(与实施例47相同)颗粒,按与实施例59相同的方法,通过注射模塑成形得到试验片。结果如表15所示。

通过表15的结果表明, PVdF与液晶聚酯混练挤压时,通过添加含有羟基的含氟聚合物而得到的注射模塑成形品,与PVdF与液晶聚酯简单混合的物质相比, PVdF的荷重弯曲温度、成形性得到改善。

实施例61以及比较例17-18 ETFE与液晶聚酯(III)混和时添加含有官能团的含氟聚合物

将ETFE(大金工业(株)ネオフロン ETFE)、液晶聚酯(住友化学(株)制スミカスーパ一 LCP E7000)以及实施例32中得到的含有羟基的含氟聚合物按表16所示的组成,用振动混合机均一混合后,用2轴挤压机在280-300°C下混练挤压,制作成颗粒。用该颗粒通过注射模塑成形机在汽缸温度280-320°C,金属模温度100°C下制作成试验片,进行成形收缩率、拉伸

试验、弯曲试验、线膨胀系数、荷重弯曲温度的测定试验。结果如表16所示。

表 16

试验结果		实施例	比较例	
		61	17	18
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合 (D) 物 实施例 32 的聚合物	5	—	—
	热塑性树脂 (E)			
	液晶聚酯 (III) 1)	20	20	—
	不含有官能团的含氟聚 (F) 合物 ETFE 2)	75	80	100
组合物的性质	(成形收缩率)			
	流动方向 (%)	0.07	0.15	1.95
	垂直方向 (%)	3.60	3.74	3.91
	(拉伸试验)			
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	360	320	360
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	20500	18000	6300
	(弯曲试验)			
	弯曲强度 (kgf/cm ²)	485	472	—
	弯曲弹性率 (kgf/cm ²)	31400	29600	—
	线膨胀系数 ($\times 10^5 / ^\circ\text{C}$) 3)	3.2	3.70	7.14
	荷重弯曲温度 ($^\circ\text{C}$)	118	105	82.2

1) 住友化学 (株) 制 スミカスーパー LCP E7000

2) 大金工業 (株) 制 ネオフロン ETFE EP-521

3) 40~150 $^\circ\text{C}$

实施例62~64以及比较例19-20 PFA与液晶聚酯(IV)混和时添加含有官能团的含氟聚合物

将PFA(大金工业(株)制ネオフロン PFA AP-201)、液晶聚酯(住友化学(株)制スミカスーパールCP E6000)以及实施例34或35中得到的含有羟基的含氟聚合物按表17所示的组成,用振动混合机均一混合后,用2轴挤压机在350-370℃下混练挤压,制作成颗粒.用该颗粒通过注射模塑成形机在汽缸温度340-360℃,金属模温度190℃下制作成试验片,进行与实施例61相同的测定试验.结果如表17所示.

表 17

		实施例			比较例	
		62	63	64	19	20
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合物 实施例 34 的聚合物	—	—	10	—	—
	实施例 35 的聚合物	2	5	—	—	—
	热塑性树脂 (E) 液晶聚酯 (IV) 1)	30	30	30	30	—
组合物的性质	不含有官能团的含氟聚合物 (F) PFA 2)	68	65	60	70	100
	(成形收缩率)					
	流动方向 (%)	- 0.37	- 0.38	- 0.38	- 0.34	4.3
	垂直方向 (%)	4.2	4.0	3.4	4.3	4.0
	(拉伸试验)					
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	535	506	485	470	181
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	29200	30600	28600	25200	4100
	(弯曲试验)					
	弯曲强度 (kgf/cm ²)	503	480	478	465	193
	弯曲弹性率 (kgf/cm ²)	49800	47600	47600	43000	5600
	线膨胀系数 ($\times 10^5 / ^\circ\text{C}$) 3)	2.36	2.26	2.21	2.63	8.91
	荷重弯曲温度 ($^\circ\text{C}$)	247	249	251	235	64

1) 住友化学 (株) 制 スミカスーパー LCP E6000

2) 大金工業 (株) 制 ネオフロン PFA AP-201

3) 40~150 $^\circ\text{C}$

表16、表17的结果表明, ETFE或PFA与液晶聚酯混和时, 通过添加含有羟基的含氟聚合物, 可以改善成形体的机械特性, 尺寸稳定性, 特别是可以有效改善线膨胀系数、荷重弯曲温度等。

实施例65 含有羟基的含氟弹性体与液晶聚酯通过熔融混合得到的热塑性弹性体组合物

用液晶聚酯(与实施例52相同) 8.2g、实施例36中得到的含有羟基的含氟弹性体73.5g。其他用与实施例52相同的方法通过混练、成形, 制作成试验片, 进行拉伸试验、熔流率、硬度(肖氏A)的测定。结果如表18所示。

表 18

试验结果		实施例				比较例		
		65	66	67	68	21	22	23
含有官能团的含氟聚合物 (D)								
实施例 36 的聚合物		90	-	-	-	-	-	-
实施例 38 的聚合物		-	90	85	80	-	-	-
热塑性树脂 (E)								
液晶聚酯 (I) 1)		10	10	15	20	10	15	20
不含官能团的含氟聚合物 (F)								
VdF/TFE/HFP 共聚合物 2)		-	-	-	-	90	85	80
(弹性体)								
(拉伸试验 3)								
拉伸强度 (kgf/cm ²)		41.6	51.4	56.4	62.4	(6.3) 4)	(5.7)	(7.5)
伸长 (%)		405	530	390	210	不定 5)	不定	不定
熔流率 6) (g/10min)		3.56	9.90	20.2	39.1	-	-	-
硬度 (HsA)		56	55	72	83	40	44	62

- 1) 三菱化成 (株) 制 ノバキュレート E310
 2) 大金工業 (株) 制 ダイエル G902
 3) 十字头速度 10mm/min
 4) 最大点强度
 5) 低应力伸长未破坏
 6) 荷重 20kgf/cm²、250°C

实施例66 含有羟基的含氟弹性体与液晶聚酯通过熔融混合得到的热塑性弹性体组合物

用实施例38中得到的含有羟基的含氟弹性体，其他用与实施例65相同的方法通过混练、成形，制作成试验片，结果如表18所示。

实施例67 含有羟基的含氟弹性体与液晶聚酯通过熔融混合得到的热塑性弹性体组合物

使用液晶聚酯(与实施例52相同) 10.7g，实施例38中得到的含有羟基的含氟弹性体60.6g，其他用与实施例65相同的方法通过混练、成形，制作成试验片，结果如表18所示。

实施例68 含有羟基的含氟弹性体与液晶聚酯通过熔融混合得到的热塑性弹性体组合物

使用液晶聚酯(与实施例52相同) 13.9g，实施例38中得到的含有羟基的含氟弹性体55.9g，其他用与实施例65相同的方法通过混练、成形，制作成试验片，结果如表18所示。

比较例21-23

用不含官能团的含氟弹性体(与比较例3相同)代替含有羟基的含氟弹性体，分别将比较例21用实施例65，比较例22用实施例67，比较例23用实施例68相同的方法，进行混练、成形，制作成试验片。结果如表18所示。

另外，实施例66、67、68以及比较例22中得到的成形品的拉伸试验的应力应变曲线如图6所示。

通过表18以及图6表明，导入羟基的含氟弹性体与液晶聚酯在特定的组成范围内熔融混合的物质(实施例65、66、67、68)，相对于拉伸，表现出具有高应力的交联弹性体的物性。另外，导入

羟基的含氟弹性体与液晶聚酯混合的物质，由于表现出高温流动性，所以具有作为热塑性弹性体的性质。

另外，在特定的组成范围内，通过在组合物中选择含有羟基的含氟弹性体与液晶聚酯的组成比，可以得到各种硬度的热塑性弹性体。

与此相对，混合不含官能团的含氟弹性体的物质（比较例21、22、23），由于是不加硫弹性体与液晶聚酯的简单混合物，即使表现出高温流动性，相对于拉伸仅表现出低应力，不具有橡胶弹性。

实施例69 聚碳酸酯与ETFE混和时添加含有官能团的含氟聚合物

将聚碳酸酯（帝人化成（株）制 L-1225WP）31.1g 加入温度设定为290℃的布拉本德混合机中，在转数为10rpm下熔融2分钟，加入ETFE（与实施例50相同）7.2g，混合2分钟后，在转数为50rpm下加入实施例19中的含有羟基的含氟聚合物1.5g，在转数为100rpm下混练5分钟。

将所得到的组合物在290℃下压缩成形，制作成试验片，进行拉伸试验以及耐溶剂性试验。

耐溶剂性试验按下述的方法进行。

（耐溶剂性试验）

将试验片浸透在甲苯中，置于恒温槽中，在25℃下放置48小时。测定试验后成形物的体积变化率。

结果如表19所示。

表 19

试验结果		实施例	比较例	
		69	24	25
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合(D) 实施例 19 的聚合物	5	—	—
	热塑性树脂 (E) 聚碳酸酯	70	70	100
	不含有官能团的含氟聚合物 ETFE 1)	25	30	0
组合物的性质	(拉伸试验)			
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	425	419	670
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	13300	10700	13100
	耐溶剂性试验 2) 体积变体率(%)	25	47	58

1) 大金工業(株)制 ネフロンETFE、EP-610

2) 甲苯中 25℃、浸泡 48 小时试验

比较例24

将聚碳酸酯(与实施例69相同) 37.6g 加入温度设定为290°C 的布拉本德混合机中, 在转数为10rpm 下熔融2分钟, 加入ETFE(与实施例50相同) 16.1g 在转数为100rpm 下混练. 按与实施例69相同的操作制作成试验片. 结果如表19所示.

比较例25

用聚碳酸酯(与实施例69相同) 通过与实施例69相同的方法成形, 制作成试验片. 结果如表19所示.

通过表19的结果表明, 与聚碳酸酯与ETFE简单混和相比, 通过添加含有羟基的含氟聚合物, 机械特性不降低, 并可以有效改善聚碳酸酯的耐溶剂性.

实施例70

将聚碳酸酯(与实施例62相同) 39.0g 加入温度设定为370°C 的内容积为60cm³ 的布拉本德混合机中, 在转数为10rpm 下熔融3分钟, 在转数为50rpm 下加入实施例35中的含有羟基的含氟聚合物39.0g, 在转数为100rpm 下混练5分钟.

将所得的组合物粉碎, 用注射模塑成形机在汽缸温度320-360°C, 金属模温度为190°C 下制作成试验片, 进行成形收缩率、拉伸试验、弯曲试验. 结果如表20所示.

比较例26

除用PFA(与实施例62相同) 代替含有羟基的含氟弹性体之外, 其他用与实施例70相同的方法混练、成形, 制作成试验片. 结果如表20所示.

表 20

试验结果		实施例 70	比较例 26
组成 (重量%)	含有官能团的含氟聚合物(D) 实施例 35 的聚合物	50	—
	热塑性树脂(E) 液晶聚酯(IV) 1)	50	50
	不含有能团的含氟聚合物(F) PFA 2)	—	50
组合物的性质	(成形收缩率)		
	流动方向 (%)	0.14	0.11
	垂直方向 (%)	2.71	2.43
	(拉伸试验)		
	拉伸强度 (kgf/cm ²)	1080	660
	拉伸弹性率 (kgf/cm ²)	52100	43700
	(弯曲试验)		
	弯曲强度 (kgf/cm ²)	625	365
	弯曲弹性率 (kgf/cm ²)	42000	46600

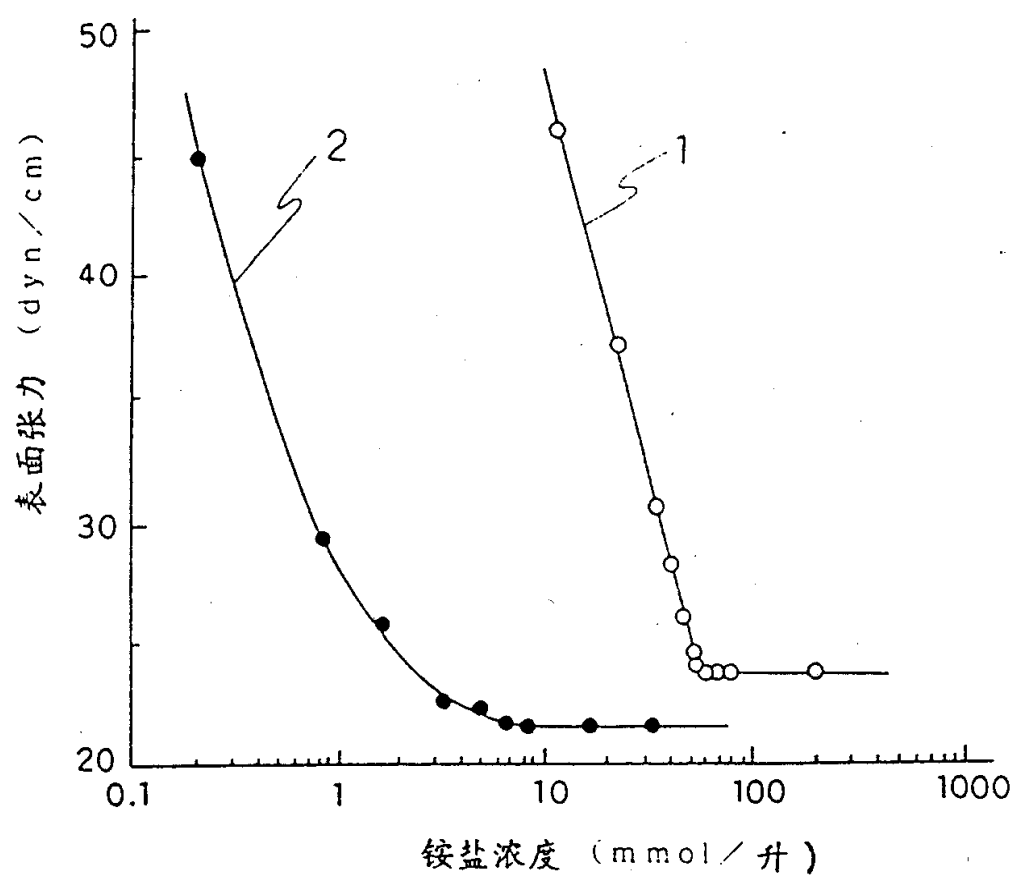
1) 住友化学(株)制スミカスーパーLCP E6000

2) 大金工業(株)制ネオフロンPFA AP-201

将由本发明得到的含有官能团的含氟烯烃聚合所得到的含有官能团的含氟聚合物，与各种耐热性热塑性树脂具有良好的亲和性并可形成均匀分散状态。

另外，由上述共聚合物与上述的热塑性树脂组成的热塑性树脂组合物，通过成形得到的成形品，具有优良的机械特性、成形性、耐热性、耐化学性。

图1



- 1 实施例 1.1 的表面张力的数据
- 2 实施例 1.2 的表面张力的数据

图 2

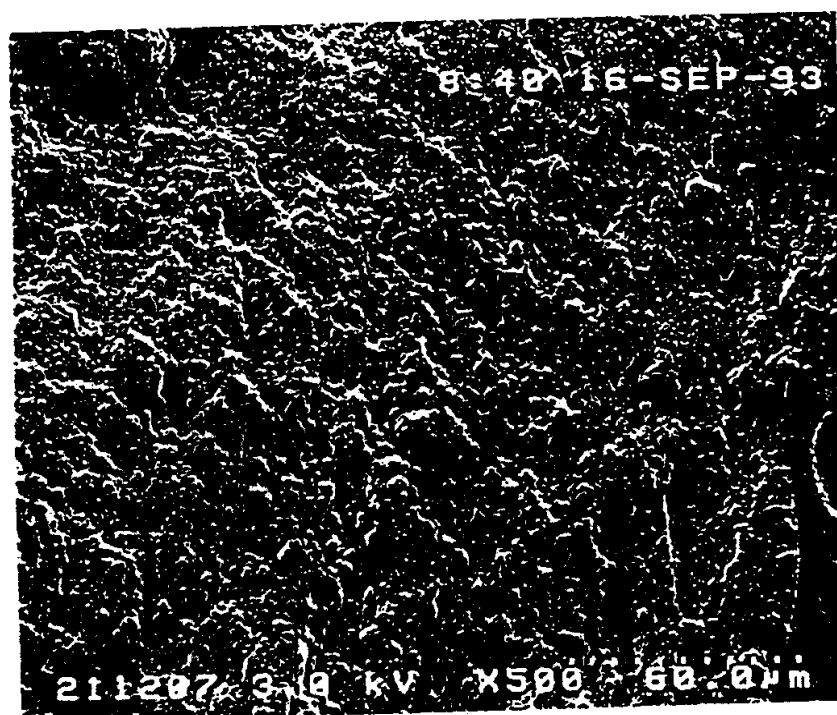


图 3



图 4

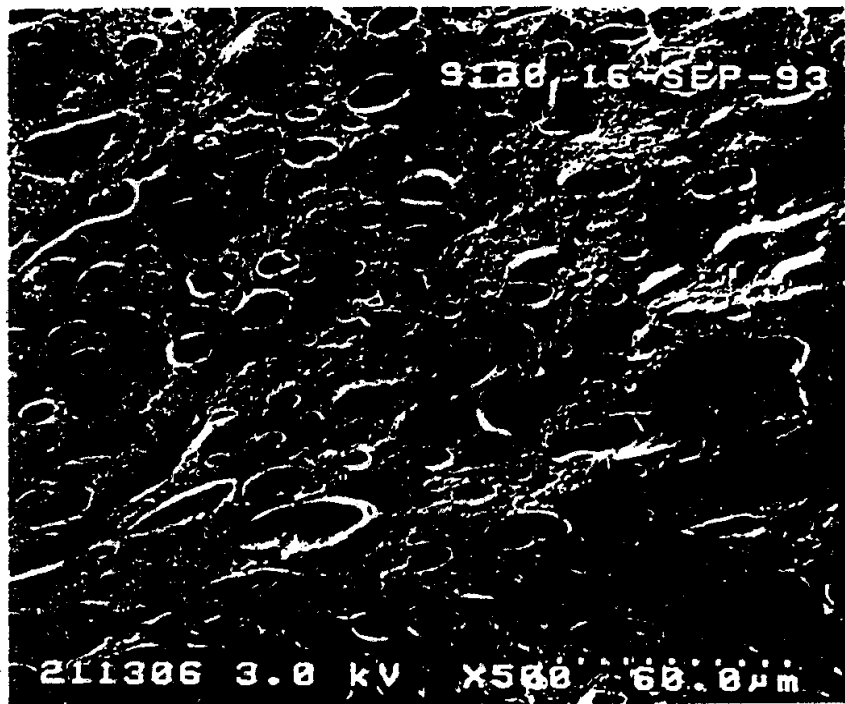


图 5

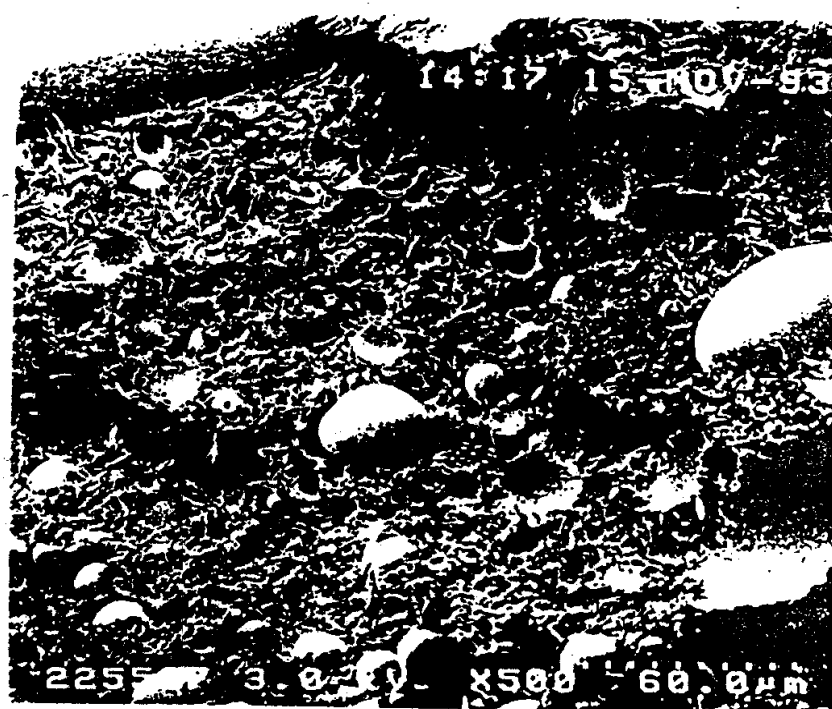
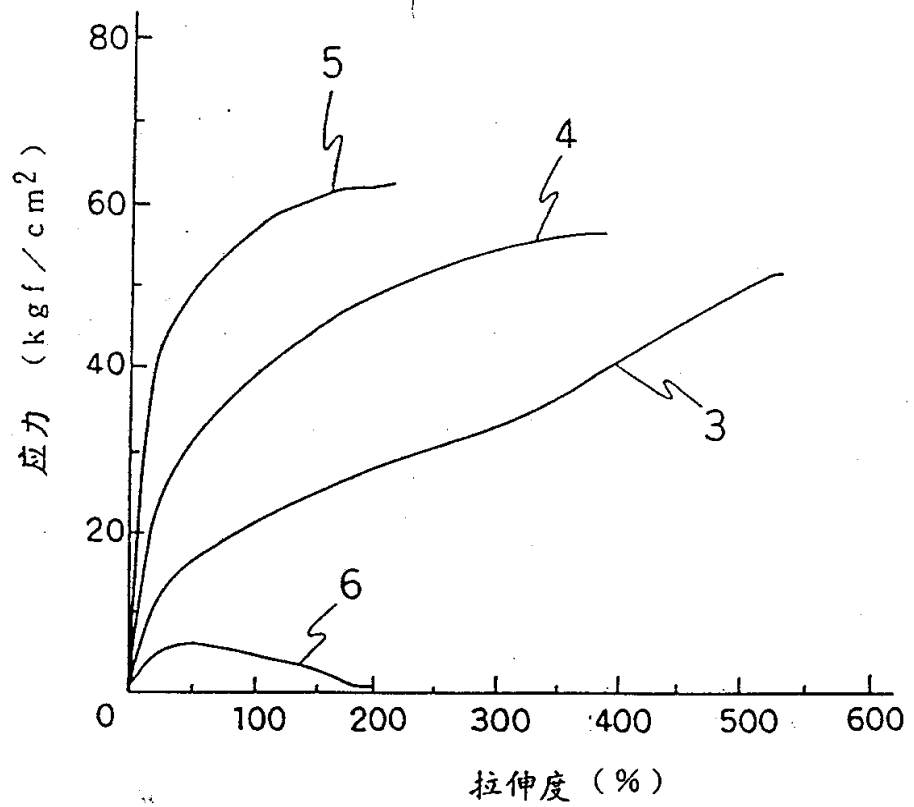


图 6



- 3 实施例 6 6 的应力应变曲线
- 4 实施例 6 7 的应力应变曲线
- 5 实施例 6 8 的应力应变曲线
- 6 比较器 2 2 的应力应变曲线