



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114206953 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(21) 申请号 202080054352.9

(22) 申请日 2020.07.21

(30) 优先权数据

2019-145400 2019.08.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/028267 2020.07.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/024797 JA 2021.02.11

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 山本有香里 井坂忠晴 善家佑美

深川亮一

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 褚瑶杨 崔立宇

(51) Int.Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 4/34 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

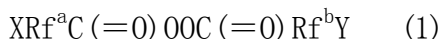
含氟聚合物的制造方法

(57) 摘要

提供一种聚合引发剂的利用效率提高的含氟聚合物的制造方法。一种含氟聚合物的制造方法,其包括在式(1)所示的含氟二酰基过氧化物的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序,上述水性介质的pH小于2.5。
式(1): $\text{XRf}^a\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{Rf}^b\text{Y}$ (式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基)。

1. 一种含氟聚合物的制造方法,其包括在下述式(1)所示的含氟二酰基过氧化物的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序,

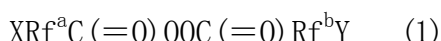
所述水性介质的pH小于2.5,



式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,所述水性介质的pH为2.2以下。

3. 一种含氟聚合物的制造方法,其包括在下述式(1)所示的含氟二酰基过氧化物和下述式(2)所示的含氟羧酸的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序,



式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基,



式中, Z^2 为H或F, Rf^c 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。

4. 如权利要求3所述的制造方法,其中,式(2)中, Z^2 为H时, Rf^c 的碳原子数为1~3, Z^2 为F时, Rf^c 的碳原子数为1或2。

5. 如权利要求3或4所述的制造方法,其中,所述含氟羧酸为选自由 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ 、 CF_3COOH 和 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ 组成的组中的至少一种。

6. 如权利要求3~5中任一项所述的制造方法,其中,所述水性介质的pH为2.90以下。

7. 一种含氟聚合物的制造方法,其包括在选自由 $(\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COO})_2$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_2$ 和 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_2$ 组成的组中的至少一种含氟二酰基过氧化物的存在下在水性介质中将含氟单体悬浮聚合而得到含氟聚合物的工序。

8. 如权利要求7所述的制造方法,其中,所述水性介质的pH为2.90以下。

9. 如权利要求7或8所述的制造方法,其中,在下述式(3)所示的含氟羧酸的存在下进行所述悬浮聚合,



式中, Z^3 为H或F, Z^3 为H时, Rf^d 是碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基, Z^3 为F时, Rf^d 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。

含氟聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 已知使用氟系的二酰基过氧化物作为聚合引发剂的聚合物的制造方法。

[0003] 专利文献1中记载了在二(ω -氢十二氟庚酰基)过氧化物(聚合引发剂)和 ω -氢全氟庚酸的存在下在水中进行四氟乙烯和六氟丙烯的共聚。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平6-41247号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本发明的目的在于提供一种聚合引发剂的利用效率提高的含氟聚合物的制造方法。

[0009] 另外,本发明的目的在于提供一种减小了环境负担的含氟聚合物的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明涉及一种含氟聚合物的制造方法,其包括在下述式(1)所示的含氟二酰基过氧化物的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序,

[0012] 上述水性介质的pH小于2.5。

[0013] $\text{XRf}^a\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{Rf}^b\text{Y}$ (1)

[0014] (式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0015] 上述水性介质的pH优选为2.2以下。

[0016] 本发明还涉及一种含氟聚合物的制造方法,其包括在下述式(1)所示的含氟二酰基过氧化物和下述式(2)所示的含氟羧酸的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序。

[0017] $\text{XRf}^a\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{Rf}^b\text{Y}$ (1)

[0018] (式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0019] $\text{Z}^2\text{Rf}^c\text{COOH}$ (2)

[0020] (式中, Z^2 为H或F, Rf^c 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0021] 式(2)中,优选的是, Z^2 为H时, Rf^c 的碳原子数为1~3, Z^2 为F时, Rf^c 的碳原子数为1或2。

[0022] 上述含氟羧酸优选为选自由 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ 、 CF_3COOH 和 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ 组成的组中的至少一

种。

[0023] 上述水性介质的pH优选为2.90以下。

[0024] 本发明还涉及一种含氟聚合物的制造方法,其包括在选自由 $(C_5F_{11}COO)_2$ 、 $(C_3F_7COO)_2$ 和 $(C_2F_5COO)_2$ 组成的组中的至少一种含氟二酰基过氧化物的存在下在水性介质中将含氟单体悬浮聚合而得到含氟聚合物的工序。

[0025] 上述水性介质的pH优选为2.90以下。

[0026] 优选在下述式(3)所示的含氟羧酸的存在下进行上述悬浮聚合。

[0027] Z^3Rf^dCOOH (3)

[0028] (式中, Z^3 为H或F, Z^3 为H时, Rf^d 是碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基, Z^3 为F时, Rf^d 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,可以提供一种聚合引发剂的利用效率提高的含氟聚合物的制造方法。

[0031] 根据本发明,还可以提供一种减小了环境负担的含氟聚合物的制造方法。

具体实施方式

[0032] 下面,具体说明本发明。

[0033] 本发明涉及一种含氟聚合物的制造方法(下文中也称为第1制造方法),其包括在下述式(1)所示的含氟二酰基过氧化物(下文中也称为含氟二酰基过氧化物(1))的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序,

[0034] 上述水性介质的pH小于2.5。

[0035] $XRf^aC(=O)OOC(=O)Rf^bY$ (1)

[0036] (式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0037] 在第1制造方法中,通过使上述水性介质的pH小于2.5,能够抑制作为聚合引发剂的含氟二酰基过氧化物(1)的水解。其结果,以相同的用量能够使更多的含氟二酰基过氧化物(1)作为起点将含氟单体聚合,能够提高含氟二酰基过氧化物(1)的利用效率。

[0038] 式(1)中,X和Y可以相同,也可以相互不同,但优选相同。

[0039] X和Y优选为F。

[0040] 式(1)中, Rf^a 和 Rf^b 可以相同,也可以相互不同,但优选相同。

[0041] 作为 Rf^a 和 Rf^b 的上述全氟亚烷基的碳原子数为1~6。上述碳原子数优选为5以下,另外,优选为2以上。

[0042] 上述全氟亚烷基具有或不具有醚键。

[0043] 上述全氟亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0044] 作为 Rf^a 和 Rf^b 的上述全氟亚烷基,可以举出例如 $-(CF_2)_n-$ (n为1~6的整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-C_1F_{21}OC_mF_{2m}-$ (1和m独立地为1~5的整数,1+m为2~6的整

数)等。

[0045] 作为上述 $-C_1F_{21}OC_mF_{2m}-$ 所示的基团,优选 $-(CF_2)_1O(CF_2)_m-$ (1和m如上所述)、 $-CF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2-*$ 、 $-C_2F_4OCF(CF_3)CF_2-*$ (*表示与X或Y键合的一侧)等。

[0046] 作为上述全氟亚烷基,其中优选上述 $-(CF_2)_n-$ 。

[0047] 含氟二酰基过氧化物(1)优选为下述式(1-1):

[0048] $X(CF_2)_aC(=O)OOC(=O)(CF_2)_bY$ (1-1)

[0049] (式中,X和Y独立地为H或F,a和b独立地为1~6的整数)所示的含氟二酰基过氧化物。

[0050] 式(1-1)中,a和b可以相同,也可以相互不同,但优选相同。

[0051] a和b的上限优选为5,下限优选为2。

[0052] 作为含氟二酰基过氧化物(1),可以举出 $(HC_6F_{12}COO)_2$ 、 $(C_6F_{13}COO)_2$ 、 $(HC_5F_{10}COO)_2$ 、 $(C_5F_{11}COO)_2$ 、 $(HC_4F_8COO)_2$ 、 $(C_4F_9COO)_2$ 、 $(HC_3F_6COO)_2$ 、 $(C_3F_7COO)_2$ 、 $(HC_2F_4COO)_2$ 、 $(C_2F_5COO)_2$ 、 $(HCF_2COO)_2$ 、 $(CF_3COO)_2$ 、 $\{(CF_3)_2CFOCF(CF_3)COO\}_2$ 、 $\{(CF_3)_2CFOC_2F_4COO\}_2$ 等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0053] 其中,优选选自 $(HC_6F_{12}COO)_2$ 、 $(C_5F_{11}COO)_2$ 、 $(C_3F_7COO)_2$ 和 $(C_2F_5COO)_2$ 组成的组中的至少一种,更优选选自 $\{H(CF_2)_6COO\}_2$ 、 $\{F(CF_2)_5COO\}_2$ 、 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 和 $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ 组成的组中的至少一种,从能够减小环境负担的方面出发,进一步优选选自 $\{F(CF_2)_5COO\}_2$ 、 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 和 $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ 组成的组中的至少一种,特别优选选自 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 和 $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ 组成的组中的至少一种。

[0054] 另外,含氟二酰基过氧化物(1)也优选为选自 $(C_5F_{11}COO)_2$ 、 $(C_3F_7COO)_2$ 和 $(C_2F_5COO)_2$ 组成的组中的至少一种,也优选为选自 $(C_5F_{11}COO)_2$ 和 $(C_3F_7COO)_2$ 组成的组中的至少一种,也优选为选自 $\{F(CF_2)_5COO\}_2$ 和 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 组成的组中的至少一种。

[0055] 含氟二酰基过氧化物(1)的用量可以根据目标含氟聚合物而确定,例如,相对于含氟单体的总量,可以为0.01质量%~1质量%。

[0056] 含氟二酰基过氧化物(1)可以一次性投入全部量,也可以分多次投入。

[0057] 含氟二酰基过氧化物(1)可以直接投入水性介质中,也可以溶解于溶剂中以溶液的形式投入。从安全性的方面出发,优选以溶液的形式投入。

[0058] 上述溶剂只要能够溶解含氟二酰基过氧化物(1)即可,可以为非氟溶剂,也可以为含氟溶剂。

[0059] 作为非氟溶剂,可以举出现有公知的溶剂、例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂。

[0060] 从抑制链转移所致的副反应的方面出发,优选含氟溶剂作为上述溶剂。

[0061] 作为上述含氟溶剂,在分子中具有氟原子,没有特别限定,优选沸点为25℃~100℃的含氟溶剂。上述含氟溶剂可以为芳香族、脂肪族中的任一种。

[0062] 作为上述含氟溶剂没有特别限定,可以举出例如全氟碳、氢氯氟碳、氢氟碳、含氟醚、全氟全氟苯等。特别优选选自全氟碳、氢氯氟碳、氢氟碳和含氟醚组成的组中的至少一种,更优选选自全氟碳、氢氟碳和含氟醚组成的组中的至少一种,进一步优选选自氢氟碳和含氟醚组成的组中的至少一种。

[0063] 作为上述全氟碳,可以举出全氟己烷、全氟戊烷、全氟庚烷、全氟辛烷等。

[0064] 作为上述含氟醚,不限于下述通式,可以举出例如下述通式(4)所示的含氟醚。

[0065] $Rf-O-R$ (4)

[0066] (式中, Rf 表示碳原子数为2~6的氟代烷基或烷基。 R 表示碳原子数为1~4的氟代烷基或烷基。其中, Rf 和 R 的碳原子数合计为8以下。)

[0067] 上述通式(4)中的 Rf 优选为碳原子数为2~5的氟代烷基或烷基,更优选为碳原子数为3~4的氟代烷基,进一步优选为碳原子数为4的氟代烷基。

[0068] 另外,通式(4)中的 R 优选为碳原子数为1~3的氟代烷基或烷基,更优选为碳原子数为1或2的烷基,进一步优选为碳原子数为1的烷基。

[0069] 并且,式(4)中的 Rf 和 R 的碳原子数合计优选为3~7、更优选为4~6、进一步优选为5。

[0070] 上述含氟醚中,氟原子的总数相对于氢原子和氟原子的总数优选为50%以上。更优选为60%以上、进一步优选为70%以上。

[0071] 作为上述含氟醚,优选为选自由下述式(5-1):

[0072] $F(CF_2)_pO(CH_2)_qH$ (5-1)

[0073] (式中, p 为2~6的整数。 q 为1~4的整数)所示的含氟醚、下述式(5-2):

[0074] $H(CF_2)_pO(CF_2)_qF$ (5-2)

[0075] (式中, p 为2~6的整数。 q 为1~4的整数)所示的含氟醚、下述式(5-3):

[0076] $H(CF_2)_pO(CH_2)_qH$ (5-3)

[0077] (式中, p 为2~6的整数。 q 为1~4的整数)所示的含氟醚、下述式(5-4):

[0078] $X^5(CF_2)_pCH_2O(CF_2)_qH$ (5-4)

[0079] (式中, X^5 表示氟原子或氢原子。 p 为1~5的整数。 q 为1~4的整数)所示的含氟醚、 $(CF_3)_2CHOCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFOCH_3$ 、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CHFCH_2OCF_3$ 以及 $CF_3CHFCH_2OCF_3$ 组成的组中的至少一种。

[0080] 更优选为 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_3F_7OCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFOCH_3$,进一步优选为 $C_4F_9OCH_3$ 。

[0081] 上述含氟醚的沸点优选为 -20°C ~ 85°C 、更优选为 0°C ~ 85°C 、进一步优选为 4°C ~ 85°C 。

[0082] 上述水性介质是使聚合进行的反应介质,是指包含水的液体。上述水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水和任选的有机溶剂。

[0083] 作为上述有机溶剂,可以举出例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂、含氟有机溶剂。

[0084] 上述水性介质可以包含用于溶解上述含氟二酰基过氧化物(1)的溶剂。

[0085] 在第1制造方法中,上述水性介质的 pH 小于2.5。由此,能够抑制含氟二酰基过氧化物(1)的水解,能够提高含氟二酰基过氧化物(1)的作为聚合引发剂的利用效率。

[0086] 从含氟二酰基过氧化物(1)的利用效率进一步提高的方面出发,上述 pH 优选为2.2以下。

[0087] 另外,从聚合槽不易腐蚀的方面出发,上述 pH 优选为0.5以上、更优选为1.0以上、进一步优选为1.2以上、进而更优选为1.4以上、特别优选为1.5以上。

[0088] 本说明书中,水性介质的 pH 可以使用 pH 计进行测定。

[0089] 在第1制造方法中,优选在上述聚合的开始至结束的期间将 pH 维持在上述范围内。

[0090] 本说明书中,聚合开始是指反应体系中存在含氟单体和聚合引发剂两者的最初时刻,聚合结束是指反应体系的压力因压力释放而变为大气压的时刻。

[0091] 作为上述pH的调整方法,可以举出例如在上述水性介质中添加酸性物质的方法。作为上述酸性物质,可以举出无机酸、有机酸,优选羧酸,更优选含氟羧酸。

[0092] 作为上述含氟羧酸,优选下述式(3):



[0094] (式中, Z^3 为H或F, Z^3 为H时, Rf^d 是碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基, Z^3 为F时, Rf^d 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基)所示的含氟羧酸(下文中也称为含氟羧酸(3))。

[0095] 在含氟羧酸(3)的存在下进行第1制造方法中的聚合是优选方式之一。

[0096] 式(3)中, Z^3 为H时, Rf^d 是碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。 Z^3 为H时, Rf^d 的碳原子数优选为1~5、更优选为1~3、进一步优选为1或2。

[0097] 式(3)中, Z^3 为F时, Rf^d 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。 Z^3 为F时, Rf^d 的碳原子数优选为1~3、更优选为1或2。

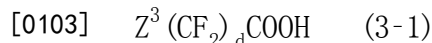
[0098] 上述全氟亚烷基具有或不具有醚键。

[0099] 上述全氟亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0100] 作为 Rf^d 的上述全氟亚烷基,可以举出例如 $-(CF_2)_d-$ (Z^3 为H时,d为1~6的整数, Z^3 为F时,d为1~5的整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-C_jF_{2j}OC_kF_{2k}-$ (Z^3 为H时,j和k独立地为1~5的整数,j+k为2~6的整数。 Z^3 为F时,j和k独立地为1~4的整数,j+k为2~5的整数)等。

[0101] 作为上述全氟亚烷基,其中,优选上述 $-(CF_2)_d-$ 。

[0102] 含氟羧酸(3)优选为下述式(3-1):



[0104] (式中, Z^3 为H或F, Z^3 为H时,d为1~6的整数, Z^3 为F时,d为1~5的整数)所示的含氟羧酸。

[0105] 式(3-1)中, Z^3 为H时,d为1~6的整数、优选为1~5的整数、更优选为1~3的整数、进一步优选为1或2。

[0106] 式(3-1)中, Z^3 为F时,d为1~5的整数、优选为1~3的整数、更优选为1或2。

[0107] 作为含氟羧酸(3),可以举出 $HC_6F_{12}COOH$ 、 $HC_5F_{10}COOH$ 、 $C_5F_{11}COOH$ 、 HC_4F_8COOH 、 C_4F_9COOH 、 HC_3F_6COOH 、 C_3F_7COOH 、 HC_2F_4COOH 、 C_2F_5COOH 、 HCF_2COOH 、 CF_3COOH ,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0108] 其中,优选选自自由 $H(CF_2)_6COOH$ 、 $H(CF_2)_5COOH$ 、 $F(CF_2)_5COOH$ 、 $H(CF_2)_4COOH$ 、 $F(CF_2)_4COOH$ 、 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $F(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,从兼顾提高聚合引发剂的利用效率和减小环境负担的方面出发,更优选选自自由 $H(CF_2)_5COOH$ 、 $F(CF_2)_5COOH$ 、 $H(CF_2)_4COOH$ 、 $F(CF_2)_4COOH$ 、 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $F(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,进一步优选选自自由 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $F(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,进而更优选选自自由 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,特别优选选自自由 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种。

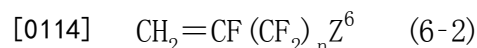
[0109] 另外,含氟羧酸(3)也优选为选自由 $\text{HC}_6\text{F}_{12}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ 、 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,也优选为选自由 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,也优选为选自由 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种。

[0110] 关于含氟羧酸(3)的用量,只要是能够使上述水性介质的pH在上述范围内的量即可,例如,相对于水性介质,可以为0.06质量%~2.0质量%、也可以为0.07质量%~1.0质量%。

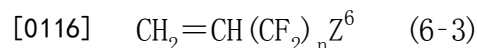
[0111] 上述含氟单体没有特别限定,优选含有例如选自由四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、偏二氟乙烯[VdF]、三氟氯乙烯[CTFE]、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、三氟乙烯、氟乙烯、下述式(6-1):



[0113] (式中, Y^6 表示氟原子或三氟甲基。 m 为0~2的整数。 n 为1~4的整数)所示的全氟(烷基乙烯基醚)、下述式(6-2):



[0115] (式中, Z^6 表示氟原子或氢原子。 n 为1~8的整数)所示的单体以及下述式(6-3):



[0117] (式中, Z^6 表示氟原子或氢原子。 n 为1~8的整数)所示的单体组成的组中的至少一种含氟单体。

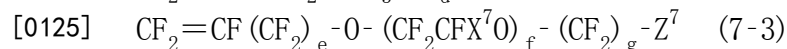
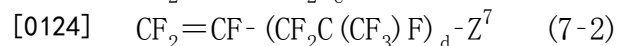
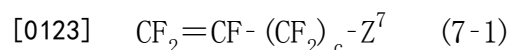
[0118] 作为上述含氟单体,也可以使用包含水解性官能团的含氟单体。

[0119] 作为上述包含水解性官能团的含氟单体,优选下述式(7):



[0121] (式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 相同或不同,表示F或碳原子数为1~3的全氟烷基, R^{10} 表示主链具有或不具有氧原子的碳原子数为1~8的直链或支链的全氟亚烷基, a 表示0~6的整数, b 表示0或1的整数, Z^7 表示水解性官能团)所示的单体。

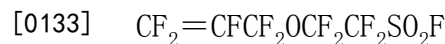
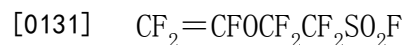
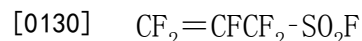
[0122] 作为上述包含水解性官能团的含氟单体,进而优选具有下述(7-1)~(7-3)的结构



[0126] (各式中, X^7 表示F或 $-\text{CF}_3$, c 表示0~8的整数, d 表示1~2的整数, e 表示0~2的整数, f 表示0~3的整数, g 表示1~8的整数, Z^7 表示水解性官能团。)

[0127] 作为上述 Z^7 ,优选 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{COOA}^1$ 、 $-\text{PO}_3\text{A}^2\text{A}^3$ (式中, A^1 表示氟代烷基, A^2 和 A^3 相同或不同,表示氟代烷基。)

[0128] 作为上述包含水解性官能团的含氟单体,更优选下式所示的物质。



[0134] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

[0135] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$

[0136] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$

[0137] 作为上述含氟单体,也可以使用具有环结构的单体或环化聚合性单体。

[0138] 例如,作为具有环结构的单体,可以举出全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)、2,2,4-三氟-5-三氟甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯等。

[0139] 作为上述环化聚合性单体,可以举出全氟(3-丁烯基乙烯基醚)、全氟[(1-甲基-3-丁烯基)乙烯基醚]、全氟(烯丙基乙烯基醚)、1,1-[(二氟亚甲基)双(氧基)][1,2,2-三氟乙烯]等。

[0140] 上述式(6-1)中的m优选为0或1的整数、更优选为0。另外,n优选为1~3的整数。

[0141] 上述式(6-2)中的 Z^6 优选为氢原子。另外,n优选为1~6的整数、更优选为1~4的整数。

[0142] 上述式(6-3)中的 Z^6 优选为氟原子。另外,n优选为1~6的整数、更优选为1~4的整数。

[0143] 在第1制造方法中,可以与上述含氟单体一起聚合非氟化单体。作为上述非氟化单体,优选例如选自自由乙烯[Et]、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、烷基乙烯基醚、氯乙烯、偏二氯乙烯和不饱和羧酸组成的组中的至少一种。

[0144] 上述含氟聚合物可以为结晶性高分子,也可以为非晶性高分子。上述结晶性高分子是具有由结晶的熔解所致的熔点的高分子,非晶性高分子是不明确具有由结晶的熔解所致的熔点的高分子。

[0145] 上述含氟聚合物优选为氟树脂。上述氟树脂只要具有基于含氟单体的聚合单元就没有特别限定。

[0146] 上述含氟聚合物的熔点可以为 $100^\circ\text{C}\sim 347^\circ\text{C}$ 。上述熔点的下限可以为 150°C 、可以为 180°C 、也可以为 200°C 。上限可以为 322°C 、也可以为 320°C 。

[0147] 上述熔点可以使用DSC装置(SEIKO公司制造)作为以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温时的熔解热曲线中的极大值所对应的温度求出。

[0148] 上述含氟聚合物优选为具有基于选自自由四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、偏二氟乙烯[VdF]、三氟氯乙烯[CTFE]、(全氟甲基)乙烯基醚、(全氟乙基)乙烯基醚、(全氟丙基)乙烯基醚、三氟乙烯、氟乙烯、下述式(6-1):

[0149] $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^6)\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$ (6-1)

[0150] (式中, Y^6 表示氟原子或三氟甲基。m为0~2的整数。n为1~4的整数)所示的全氟(烷基乙烯基醚)、下述式(6-2):

[0151] $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{Z}^6$ (6-2)

[0152] (式中, Z^6 表示氟原子或氢原子。n为1~8的整数)所示的单体以及下述式(6-3):

[0153] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{Z}^6$ (6-3)

[0154] (式中, Z^6 表示氟原子或氢原子。n为1~8的整数)所示的单体组成的组中的至少一种含氟单体的聚合单元的含氟聚合物。

[0155] 需要说明的是,本说明书中,基于单体(monomer)的聚合单元表示单体(monomer)

分子中的碳-碳不饱和双键变成单键的方式。

[0156] 上述含氟聚合物可以具有基于非氟化单体的聚合单元。上述含氟聚合物具有基于选自自由乙烯[Et]、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、烷基乙烯基醚、氯乙烯、偏二氯乙烯和不饱和羧酸组成的组中的至少一种非氟化单体的聚合单元也是优选方式之一。

[0157] 上述含氟聚合物没有特别限定,作为示例,可以举出聚四氟乙烯[PTFE]、TFE/HFP共聚物、TFE/HFP/全氟(烷基乙烯基醚)等TFE/HFP系共聚物[FEP]、TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物[PFA]、Et/TFE共聚物[ETFE]、TFE/HFP/VdF共聚物[THV]、VdF/TFE共聚物[VT]、聚偏二氟乙烯[PVdF]、聚三氟氯乙烯[PCTFE]以及CTFE/全氟(烷基乙烯基醚)/TFE共聚物[CPT]等。

[0158] 上述含氟聚合物优选为能够熔融加工的含氟聚合物。本说明书中,能够熔融加工是指,能够使用挤出机和注射成型机等现有的加工设备将聚合物熔融并进行加工。

[0159] 上述能够熔融加工的含氟聚合物的熔体流动速率(MFR)优选为0.1g/10分钟~100g/10分钟、更优选为0.5g/10分钟~50g/10分钟。

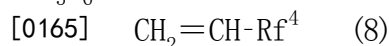
[0160] 本说明书中,MFR是依据ASTM D1238使用熔体流动指数测定仪作为在根据含氟聚合物的种类设定的测定温度(例如,在PFA或FEP的情况下为372℃,在ETFE的情况下为297℃)、载荷(例如,在PFA、FEP和ETFE的情况下为5kg)下每10分钟从内径2mm、长度8mm的喷嘴流出的聚合物的质量(g/10分钟)所得到的值。

[0161] 上述含氟聚合物优选为选自自由ETFE、FEP和PFA组成的组中的至少一种,更优选为选自自由FEP和PFA组成的组中的至少一种,进一步优选为FEP。

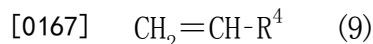
[0162] 上述含氟聚合物也优选为全氟聚合物。

[0163] 上述ETFE中,Et单元:TFE单元的摩尔比优选为20:80~80:20。更优选Et单元:TFE单元的摩尔比为35:65~55:45。ETFE是包含基于TFE的聚合单元以及基于Et的聚合单元的共聚物,也可以具有基于其他含氟单体或非氟化单体的聚合单元。

[0164] 作为上述其他含氟单体或非氟化单体,只要可与Et和TFE这两者加成就没有特别限定,容易使用碳原子数为3~10的含氟乙烯基单体,可以举出例如六氟异丁烯、 $\text{CH}_2=\text{CFC}_3\text{F}_6\text{H}$ 、HFP等。其中,下述式(8):



[0166] (式中, Rf^4 表示碳原子数为4~8的全氟烷基)所示的含氟乙烯基单体也是优选方式之一。另外,作为非氟化单体,可以为下述式(9):



[0168] (式中, R^4 的碳原子数没有特别限定,可以包含芳香环,也可以包含羰基、酯基、醚基、酰胺基、氰基、羟基或环氧基。 R^4 不包含氟原子)所示的乙烯基单体。

[0169] 另外,ETFE为Et/TFE/HFP共聚物[EFEP]也是优选方式之一,也可以进一步具有基于其他含氟单体(不包括HFP)或非氟化单体的聚合单元。其他含氟单体和非氟化单体优选为聚合物整体的10摩尔%以下、更优选为5摩尔%以下。Et单元:TFE单元:基于其他含氟单体和非氟化单体的单体单元的摩尔比优选为31.5~54.7:40.5~64.7:0.5~10。

[0170] 上述FEP中,HFP单元优选超过2质量%且为20质量%以下,更优选为8质量%~15质量%。

[0171] 作为上述PFA中的全氟(烷基乙烯基醚),优选具有碳原子数为1~6的烷基的物质,

更优选全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)或全氟(丙基乙烯基醚)。上述PFA中,全氟(烷基乙烯基醚)单元优选超过2质量%且为15质量%以下、更优选为2.5质量%~8.0质量%。

[0172] 上述FEP或PFA若分别具有上述组成,也可以进一步聚合其他单体。作为上述其他单体,例如为上述FEP的情况下可以举出全氟(烷基乙烯基醚),为上述PFA的情况下可以举出HFP。上述其他单体可以使用1种或2种以上。

[0173] 关于上述与FEP或PFA聚合的其他单体,尽管根据其种类而不同,但通常优选为所得到的含氟聚合物的2质量%以下。更优选的上限为1.5质量%。

[0174] 上述共聚物的各单体单元的含量可以通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适宜地组合而算出。

[0175] 上述聚合只要是能够在水性介质中实施的方法即可,可以为悬浮聚合、乳液聚合等,优选为悬浮聚合。

[0176] 上述聚合例如可以如下进行:向反应容器中投入上述水性介质、上述含氟单体和根据需要的其他添加剂,对反应容器的内容物进行搅拌,之后将反应容器保持在规定的聚合温度,接着加入规定量的含氟二酰基过氧化物(1),引发聚合反应,由此进行该聚合工序。也可以投入表面活性剂、悬浮稳定剂、链转移剂、自由基捕捉剂等。聚合可以为间歇式聚合、半间歇式聚合或连续式聚合。需要说明的是,聚合反应中使用的反应原料可以在聚合反应开始后断续地或连续地添加。

[0177] 含氟二酰基过氧化物(1)可以溶解在溶剂中而投入到反应容器中。

[0178] 作为上述链转移剂,可以使用例如异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷等烃;甲醇、乙醇等醇;四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等卤代烃;丙酮等。

[0179] 上述聚合反应中的聚合温度没有特别限定,优选为0~100℃,更优选为10℃~90℃。聚合压力也没有特别限定,优选为0.1MPa~10MPa、更优选为0.3MPa~5MPa。

[0180] 需要说明的是,上述聚合温度为反应容器内的水性介质的温度,上述聚合压力为反应容器内的压力。

[0181] 在上述聚合结束后,可以根据需要进行含氟聚合物的分离、清洗、干燥等后处理。

[0182] 本发明还涉及一种含氟聚合物的制造方法(下文中也称为第2制造方法),其包括在下述式(1)所示的含氟二酰基过氧化物(含氟二酰基过氧化物(1))和下述式(2)所示的含氟羧酸(下文中也称为含氟羧酸(2))的存在下在水性介质中将含氟单体聚合而得到含氟聚合物的工序。

[0183] $\text{XRf}^a\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{Rf}^b\text{Y}$ (1)

[0184] (式中,X和Y独立地为H或F, Rf^a 和 Rf^b 独立地为碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0185] $\text{Z}^2\text{Rf}^c\text{COOH}$ (2)

[0186] (式中, Z^2 为H或F, Rf^c 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基。)

[0187] 在第2制造方法中,通过共存含氟羧酸(2),能够抑制作为聚合引发剂的含氟二酰基过氧化物(1)的水解。其结果,以相同的用量能够使更多的含氟二酰基过氧化物(1)作为起点将含氟单体聚合,能够提高含氟二酰基过氧化物(1)的利用效率。

[0188] 另外,由于含氟羧酸(2)的碳原子数少,因此能够减小环境负担。

[0189] 作为第2制造方法中的含氟二酰基过氧化物(1)、水性介质、含氟单体和含氟聚合物,可以采用与对第1制造方法所说明的含氟二酰基过氧化物(1)、水性介质、含氟单体和含氟聚合物同样的物质。

[0190] 第2制造方法中的聚合在含氟羧酸(2)的存在下实施。由此,能够兼顾聚合引发剂的利用效率的提高和环境负担的减小。

[0191] 式(2)中,作为 Rf^c 的上述全氟亚烷基的碳原子数为1~5。上述碳原子数优选为1~3。

[0192] 另外, Z^2 为H时, Rf^c 的碳原子数优选为1~3、更优选为1或2。 Z^2 为F时, Rf^c 的碳原子数优选为1或2。

[0193] 上述全氟亚烷基具有或不具有醚键。

[0194] 上述全氟亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0195] 作为 Rf^c 的上述全氟亚烷基可以举出例如 $-(CF_2)_c-$ (c 为1~5的整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-C_hF_{2h}OC_iF_{2i}-$ (h 和 i 独立地为1~4的整数, $h+i$ 为2~5的整数)等。

[0196] 作为上述全氟亚烷基,其中优选上述 $-(CF_2)_c-$ 。

[0197] 含氟羧酸(2)优选为下述式(2-1):

[0198] $Z^2(CF_2)_cCOOH$ (2-1)

[0199] (式中, Z^2 为H或F, c 为1~5的整数)所示的含氟羧酸。

[0200] 式(2-1)中, c 为1~5的整数、优选为1~3的整数。

[0201] 另外, Z^2 为H时, c 优选为1~3的整数、更优选为1或2。 Z^2 为F时, c 优选为1或2。

[0202] 作为含氟羧酸(2),可以举出 $HC_5F_{10}COOH$ 、 $C_5F_{11}COOH$ 、 HC_4F_8COOH 、 C_4F_9COOH 、 HC_3F_6COOH 、 C_3F_7COOH 、 HC_2F_4COOH 、 C_2F_5COOH 、 HCF_2COOH 、 CF_3COOH ,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0203] 其中,优选选自由 $H(CF_2)_5COOH$ 、 $F(CF_2)_5COOH$ 、 $H(CF_2)_4COOH$ 、 $F(CF_2)_4COOH$ 、 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $F(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,更优选选自由 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $F(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,进一步优选选自由 $H(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 、 HCF_2COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,特别优选选自由 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种。

[0204] 另外,含氟羧酸(2)也优选为选自由 $C_5F_{11}COOH$ 、 C_3F_7COOH 、 HC_2F_4COOH 、 C_2F_5COOH 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种,也优选为选自由 $F(CF_2)_5COOH$ 、 $F(CF_2)_3COOH$ 、 $H(CF_2)_2COOH$ 、 $F(CF_2)_2COOH$ 和 CF_3COOH 组成的组中的至少一种。

[0205] 含氟羧酸(2)的用量例如相对于水性介质可以为0.01质量%~2.0质量%、优选为0.06质量%~2.0质量%、更优选为0.07质量%~1.0质量%。

[0206] 在第2制造方法中,上述水性介质的pH可以为3.1以下。其中,从能够进一步抑制含氟二酰基过氧化物(1)的水解、能够进一步提高含氟二酰基过氧化物(1)的作为聚合引发剂的利用效率的方面出发,上述水性介质的pH优选为2.90以下。

[0207] 从含氟二酰基过氧化物(1)的利用效率进一步提高的方面出发,上述pH更优选小

于2.5、进一步优选为2.2以下。

[0208] 另外,从聚合槽不易腐蚀的方面出发,上述pH优选为0.5以上、更优选为1.0以上、进一步优选为1.2以上、进而更优选为1.4以上、特别优选为1.5以上。

[0209] 在第2制造方法中,优选在上述聚合的开始至结束的期间将pH维持在上述范围内。

[0210] 作为上述pH的调整方法,可以举出例如对含氟羧酸(2)的用量进行调整的方法。

[0211] 关于第2制造方法中的聚合的其他条件及后处理,可以采用与对第1制造方法所说明的条件及处理同样的条件及处理。

[0212] 本发明还涉及一种含氟聚合物的制造方法(下文中也称为第3制造方法),其包括在选自自由 $(C_5F_{11}COO)_2$ 、 $(C_3F_7COO)_2$ 和 $(C_2F_5COO)_2$ 组成的组中的至少一种含氟二酰基过氧化物(下文中也称为含氟二酰基过氧化物(10))的存在下在水性介质中将含氟单体悬浮聚合而得到含氟聚合物的工序。

[0213] 在第3制造方法中,由于使用碳原子数少的含氟二酰基过氧化物(10),因此能够减小环境负担。

[0214] 含氟二酰基过氧化物(10)优选为选自自由 $\{F(CF_2)_5COO\}_2$ 、 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 和 $(C_2F_5COO)_2$ 组成的组中的至少一种,从进一步减小环境负担的方面出发,更优选为选自自由 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 和 $(C_2F_5COO)_2$ 组成的组中的至少一种。

[0215] 另外,含氟二酰基过氧化物(10)也优选为选自自由 $(C_5F_{11}COO)_2$ 和 $(C_3F_7COO)_2$ 组成的组中的至少一种,也优选为选自自由 $\{F(CF_2)_5COO\}_2$ 和 $\{F(CF_2)_3COO\}_2$ 组成的组中的至少一种。

[0216] 含氟二酰基过氧化物(10)的用量可以根据目标含氟聚合物而确定,例如,相对于含氟单体的总量可以为0.01质量%~1质量%。

[0217] 含氟二酰基过氧化物(10)可以一次性投入全部量,也可以分多次投入。

[0218] 含氟二酰基过氧化物(10)可以直接投入水性介质中,也可以溶解于溶剂中以溶液的形式投入。从安全性的方面出发,优选以溶液的形式投入。

[0219] 作为上述溶剂,可以使用在第1制造方法中作为溶解含氟二酰基过氧化物(1)的溶剂所示例的溶剂。

[0220] 作为第3制造方法中的水性介质、含氟单体和含氟聚合物,可以采用与对第1制造方法所说明的水性介质、含氟单体和含氟聚合物同样的物质。

[0221] 在第3制造方法中,上述水性介质的pH可以为3.1以下。其中,从能够抑制含氟二酰基过氧化物(10)的水解、能够提高含氟二酰基过氧化物(10)的作为聚合引发剂的利用效率的方面出发,上述水性介质的pH优选为2.90以下。

[0222] 从含氟二酰基过氧化物(10)的利用效率进一步提高的方面出发,上述pH更优选小于2.5、进一步优选为2.2以下。

[0223] 另外,从聚合槽不易腐蚀的方面出发,上述pH优选为0.5以上、更优选为1.0以上、进一步优选为1.2以上、进而更优选为1.4以上、特别优选为1.5以上。

[0224] 在第3制造方法中,优选在上述聚合的开始至结束的期间将pH维持在上述范围内。

[0225] 第3制造方法中的悬浮聚合优选在下述式(3)所示的含氟羧酸(3)的存在下进行。

[0226] Z^3Rf^dCOOH (3)

[0227] (式中, Z^3 为H或F, Z^3 为H时, Rf^d 是碳原子数为1~6的具有或不具有醚键的直链状或支链状的全氟亚烷基, Z^3 为F时, Rf^d 是碳原子数为1~5的具有或不具有醚键的直链状或支链

状的全氟亚烷基。)

[0228] 含氟羧酸 (3) 的具体例及优选示例与对第1制造方法所说明的具体例及优选示例相同。

[0229] 含氟羧酸 (3) 的用量例如相对于水性介质可以为0.01质量%~2.0质量%、优选为0.06质量%~2.0质量%、更优选为0.07质量%~1.0质量%。

[0230] 在第3制造方法中,通过调整含氟羧酸 (3) 的用量,可以将水性介质的pH调整到上述范围内。

[0231] 关于第3制造方法中的悬浮聚合的其他条件及后处理,可以采用依据对第1制造方法所说明的条件及处理的条件和处理。

[0232] 接着,更详细地说明本发明,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0233] 各数值通过下述方法进行测定。

[0234] (pH)

[0235] 使用pH计(佐藤计量器制作所公司制造、SK-620PHII 6430-00),测定聚合开始前和结束后的水性介质(水层)的pH。

[0236] (MFR)

[0237] 依据ASTM D1238,使用熔体流动指数测定仪,作为在372℃、载荷5kg的条件下每10分钟从内径2mm、长度8mm的喷嘴流出的聚合物的质量(g/10分钟)求出。

[0238] 实验例1

[0239] 将蒸馏水1095g投入内容积4.1L的高压釜中,充分进行氮气置换后,投入 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 所示的含氟羧酸0.47g、六氟丙烯(HFP) 1133g、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE) 12.34g,将体系内保持为32℃、搅拌速度580rpm。之后,投入四氟乙烯(TFE) 120g,之后,投入 $\{\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COO}\}_2$ 所示的聚合引发剂的全氟己烷(PFH)溶液(10质量%溶液) 9.66g引发聚合,在反应开始2小时后和4小时后追加投入相同量的引发剂。随着聚合的进行,体系内压力降低,因此连续供给四氟乙烯(TFE),将体系内压力保持为1.03MPa。然后,在追加投入了总量172g的四氟乙烯(TFE)后结束反应。反应时间为4.5小时。

[0240] 聚合结束后,释放体系内气体至恢复到常压,进行氮气置换后,打开高压釜,取出白色的含氟聚合物粉体,在150℃的电炉中干燥12小时。所得到的含氟聚合物为193g。

[0241] 水性介质的pH和所得到的含氟聚合物的MFR示于表1。

[0242] 实验例2~15

[0243] 如表1和2所示那样变更聚合引发剂的种类和量、含氟羧酸的种类和量,除此以外与实验例1同样地进行聚合,得到含氟聚合物。表中的HFE7100是指 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 所示的氢氟醚。

[0244] 将水性介质的pH和所得到的含氟聚合物的MFR示于表1和2。

[0245]

[表 1]

	实验例 1	实验例 2	实验例 3	实验例 4	实验例 5	实验例 6	实验例 7
引发剂	{F(CF2)5COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF2)5COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF2)5COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF2)5COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF2)5COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF2)5COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{H(CF2)6COO}2 (HFE7100 8 质量%溶液)
初始引发剂溶液量	[g]	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	13.31
含氟羧酸		F(CF2)5COOH	F(CF2)3COOH	F(CF2)2COOH	CF3COOH	H(CF2)2COOH	CF3COOH
含氟羧酸添加量	[g]	0.47	0.31	0.15	0.12	0.13	0.12
含氟羧酸浓度	[质量%]	0.043	0.028	0.014	0.011	0.012	0.011
聚合反应时间	[小时]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	5.5
TFE 量	[g]	292	292	292	292	292	292
HFP 量	[g]	1133	1133	1133	1133	1133	1133
PPVE 量	[g]	12.34	12.34	12.34	12.34	12.34	12.34
MFR	[g/10 分钟]	7.9	8.2	7.9	7.6	7.8	3.7
pH		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0246]

[表 2]

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
引发剂		{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)	{H(CF ₂) ₆ COO}2 (HFE7100 8 质量%溶液)	{F(CF ₂) ₅ COO}2 (PFH 10 质量%溶液)
初始引发剂溶液量	[g]	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	13.31	12.70
含氟羧酸		H(CF ₂) ₆ COOH	F(CF ₂) ₅ COOH	F(CF ₂) ₃ COOH	F(CF ₂) ₂ COOH	CF ₃ COOH	H(CF ₂) ₂ COOH	CF ₃ COOH	CF ₃ COOH
含氟羧酸添加量	[g]	4.70	4.08	2.26	1.38	0.94	1.03	0.94	5.18
含氟羧酸浓度	[质量%]	0.427	0.371	0.206	0.126	0.086	0.094	0.009	0.471
聚合反应时间	[小时]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.9	4.1
TFE 量	[g]	292	292	292	292	292	292	292	292
HFP 量	[g]	1133	1133	1133	1133	1133	1133	1133	1133
PPVE 量	[g]	12.34	12.34	12.34	12.34	12.34	12.34	12.34	12.34
MFR	[g/10 分钟]	9.4	9.2	9.3	9.0	9.5	9.4	4.7	10.0
pH		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5

[0247] 聚合引发剂量和含氟单体量相同程度时,所得到的含氟聚合物的MFR大(分子量小)意味着,发生了以更多的聚合引发剂为起点的聚合反应,换言之,聚合引发剂被更有效

地利用。