



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117529511 A

(43) 申请公布日 2024.02.06

(21) 申请号 202280041307.9

(22) 申请日 2022.06.09

(30) 优先权数据

2021-097840 2021.06.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/023337 2022.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/260139 JA 2022.12.15

(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 玉井利奈 森川达也 汤浅飒太

竹村光平 入江正树

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08F 259/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书95页

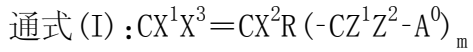
(54) 发明名称

含氟弹性体水性分散液的制造方法、组合物和水性分散液

(57) 摘要

提供一种含氟弹性体水性分散液的制造方法,其中,通过在含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的化合物(A)、包含基于通式(I): $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ 所示的单体(I)的聚合单元(I)的聚合物(I)和水性介质的存在下使含氟单体聚合,从而制造在主链中包含亚甲基的含氟弹性体的水性分散液。

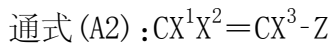
1. 一种含氟弹性体水性分散液的制造方法,其通过在含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的化合物(A)、包含基于通式(I)所示的单体(I)的聚合单元(I)的聚合物(I)和水性介质的存在下使含氟单体聚合,从而制造在主链中包含亚甲基的含氟弹性体的水性分散液,



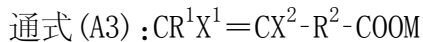
式中, X^1 和 X^3 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; X^2 为H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基; m为1以上的整数。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,化合物(A)的亲水基团为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 或 $-\text{OB}(\text{OM})_2$,各式中,M为H、金属原子、 NR^7_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团,可以相同也可以不同;任意2个可以相互键合形成环。

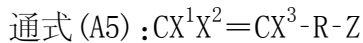
3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,化合物(A)为选自含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的含氟化合物(A0)、具有三键和亲水基团的化合物(A1)、通式(A2)所示的含氟化合物(A2)、通式(A3)所示的不含氟的化合物(A3)、具有芳香族环、亲水基团和不饱和双键的化合物(A4)和通式(A5)所示的不含氟的化合物(A5)组成的组中的至少一种化合物,



式中: $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ 各自独立地为H、F或含氟烷基; X^1 和 X^2 均为H的情况下, X^3 为F或含氟烷基; Z为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{BO}(\text{OM})_2$ 或 $-\text{OBO}(\text{OM})_2$ 所示的基团; M为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合形成环;

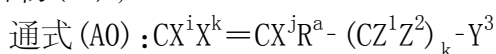


式中: R^1 为H或烷基,所述烷基可以包含醚键、酯键或酰胺键; R^2 为单键或亚烷基,所述亚烷基的与碳原子键合的至少1个氢原子可以被 $-\text{R}^3-\text{COOM}$ 所示的基团取代, R^3 为单键或亚烷基,另外,可以包含醚键、酯键、酰胺键、不饱和键或环状结构; X^1 和 X^2 各自独立地为 $-\text{R}^1$ 或 $-\text{R}^2-\text{COOM}$ 所示的基团, R^1 如上所述, R^2 如上所述; M为H、金属原子、 NR^4_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^4 独立地为H或有机基团, R^4 中的任意2个可以相互键合形成环;



式中, X^1 、 X^2 和 X^3 各自独立地为H或烷基; R为单键或亚烷基; X^1 、 X^2 、 X^3 和R的碳原子的合计数为0~5; Z为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 或 $-\text{B}(\text{OM})_2$; M为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合形成环。

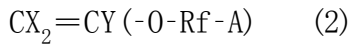
4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,化合物(A)为通式(A0)所示的含氟化合物(A0),



式中, X^i 、 X^j 和 X^k 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; Y^3 为亲水基团; R^a 为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F或 CF_3 ; k为0或1,其中, X^i 、 X^k 、 X^j 、 R^a 、 Z^1 和 Z^2 中的至少1者包含F;其中,k为0的情况下, R^a 为单键以外的连接基团。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,化合物(A)的量相对于所述水性介质为3质量ppm~5000质量ppm。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,聚合物(I)为包含基于通式(2)所示的单体(2)的聚合单元(2)的聚合物(2),



式中,X相同或不同,为-H或F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,R_f为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数2~100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基;A为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M或-C(CF₃)₂OM,M为-H、金属原子、-NR₄⁺、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,聚合物(I)还含有基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,聚合物(I)的量相对于所述水性介质100质量%为0.0001质量%~2质量%。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,进一步在链转移剂的存在下使所述含氟单体聚合。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,在10℃~120℃使所述含氟单体聚合。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,在0.5MPaG~10MPaG使所述含氟单体聚合。

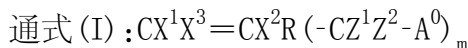
12. 如权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,在实质上不存在不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂的条件下,使所述含氟单体聚合。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的制造方法,其中,所述含氟弹性体含有偏二氟乙烯单元。

14. 如权利要求1~13中任一项所述的制造方法,其中,所述含氟弹性体含有相对于全部单体单元为50摩尔%以上的偏二氟乙烯单元。

15. 如权利要求1~14中任一项所述的制造方法,其中,所述含氟弹性体的门尼粘度(ML1+10(100℃))为10~130。

16. 一种组合物,其含有含氟弹性体和聚合物(I),所述含氟弹性体在主链中包含亚甲基且还含有基于化合物(A)的单体单元(A),所述化合物(A)含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团,所述聚合物(I)包含基于通式(I)所示的单体(I)的聚合单元(I),



式中,X¹和X³各自独立地为F、Cl、H或CF₃;X²为H、F、烷基或含氟烷基;A⁰为阴离子性基团;R为连接基团;Z¹和Z²各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基;m为1以上的整数。

17. 如权利要求16所述的组合物,其中,所述含氟弹性体含有偏二氟乙烯单元。

18. 一种水性分散液,其含有权利要求16或17所述的组合物和水性介质。

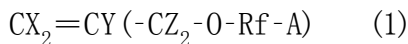
含氟弹性体水性分散液的制造方法、组合物和水性分散液

技术领域

本发明涉及含氟弹性体水性分散液的制造方法、组合物和水性分散液。

背景技术

专利文献1中记载了一种含氟聚合物的制造方法,其包括如下工序:在包含基于下述通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行含氟单体的聚合,由此得到含氟聚合物。



(式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(M为-H、金属原子、-NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团。其中,X、Y和Z中的至少1者包含氟原子。)

专利文献2中记载了一种方法,其是包括在水性介质中使一种以上氟化单体进行乳液聚合的含氟聚合物的制造方法,其中,上述水性乳液聚合在至少一种自由基引发剂和至少一种多官能性分散剂[分散剂(D)]的存在下在水性介质中进行,上述分散剂(D)为:

- 包含含有来自一种以上烯键式不饱和单体的重复单元的骨架链,
- 上述分散剂(D)具有实质上不含分子量小于3000的馏分的分子量及其分布,
- 相对于分散剂(D)的重量,以至少1.75meq/g的量含有选自-SO₃X_a、-PO₃X_a和-COOX_a(X_a为H、铵基或一价金属)组成的组中的多个可离子化的基团,

以上述水性介质的总重量为基准,以0.01重量%和5.00重量%的量使用上述分散剂(D)。

专利文献3中记载了一种方法,其是包括在水性介质中使一种以上氟化单体进行乳液聚合的含氟聚合物的制造方法,其中,上述水性乳液聚合在至少一种自由基引发剂和至少一种反应性低聚物分散剂[分散剂(D)]的存在下在水性介质中进行,上述分散剂(D)为:

- 包含含有来自一种以上烯键式不饱和单体的重复单元的骨架链,
- 具有至少3000且最大30000的数均分子量,
- 包含至少1个碘原子或溴原子,
- 包含选自-SO₃X_a、-PO₃X_a和-COOX_a(式中,X_a为H、铵基或一价金属)组成的组中的多个可离子化的基团,

以上述水性介质的总重量为基准,以0.01重量%和3.50重量%的量使用上述分散剂(D)。

现有技术文献

专利文献

专利文献1:国际公开第2019/168183号

专利文献2:日本特表2020-510737号公报

专利文献3:日本特表2020-512447号公报

发明内容

发明要解决的课题

本发明的目的在于,提供能够产生足够数量的含氟弹性体颗粒、并且能够大幅抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的含氟弹性体水性分散液的制造方法。

用于解决课题的手段

根据本发明,提供一种含氟弹性体水性分散液的制造方法,其通过在含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的化合物(A)、包含基于通式(I)所示的单体(I)的聚合单元(I)的聚合物(I)和水性介质的存在下使含氟单体聚合,从而制造在主链中包含亚甲基的含氟弹性体的水性分散液。

通式(I): $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$

(式中, X^1 和 X^3 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; X^2 为H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基; m为1以上的整数。)

化合物(A)的亲水基团优选为 $-NH_2$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 、 $-OP(O)(OM)_2$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 或 $-OB(OM)_2$ (各式中,M为H、金属原子、 NR^7_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。

化合物(A)优选为选自含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的含氟化合物(A0)、具有三键和亲水基团的化合物(A1)、通式(A2)所示的含氟化合物(A2)、通式(A3)所示的不含氟的化合物(A3)、具有芳香族环、亲水基团和不饱和双键的化合物(A4)和通式(A5)所示的不含氟的化合物(A5)组成的组中的至少一种化合物。

通式(A2): $CX^1X^2=CX^3-Z$

(式中: $X^1 \sim X^3$ 各自独立地为H、F或含氟烷基; X^1 和 X^2 均为H的情况下, X^3 为F或含氟烷基; Z为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-BO(OM)_2$ 或 $-OBO(OM)_2$ 所示的基团; M为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合形成环。)

通式(A3): $CR^1X^1=CX^2-R^2-COOM$

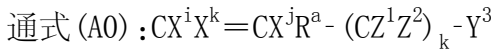
(式中: R^1 为H或烷基,上述烷基可以包含醚键、酯键或酰胺键; R^2 为单键或亚烷基,上述亚烷基的与碳原子键合的至少1个氢原子可以被 $-R^3-COOM$ (R^3 为单键或亚烷基)所示的基团取代,另外,可以包含醚键、酯键、酰胺键、不饱和键或环状结构; X^1 和 X^2 各自独立地为 $-R^1$ (R^1 如上所述)或 $-R^2-COOM$ (R^2 如上所述)所示的基团; M为H、金属原子、 NR^4_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^4 独立地为H或有机基团, R^4 中的任意2个可以相互键合形成环。)

通式(A5): $CX^1X^2=CX^3-R-Z$

(式中, X^1 、 X^2 和 X^3 各自独立地为H或烷基; R为单键或亚烷基; X^1 、 X^2 、 X^3 和R的碳原子的合计数为0~5; Z为 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P(=O)(OM)_2$ 、 $-OP(O)(OM)_2$ 或 $-B(OM)_2$; M为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代

基的磷鎓;R¹独立地为H或有机基团,R¹中的任意2个可以相互键合形成环。)

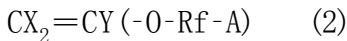
化合物(A)优选为通式(A0)所示的含氟化合物(A0)。



(式中,Xⁱ、X^j和X^k各自独立地为F、Cl、H或CF₃;Y³为亲水基团;R^a为连接基团;Z¹和Z²各自独立地为H、F或CF₃;k为0或1。其中,Xⁱ、X^k、X^j、R^a、Z¹和Z²中的至少1者包含F。其中,k为0的情况下,R^a为单键以外的连接基团。)

化合物(A)的量相对于上述水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm。

聚合物(I)优选为包含基于通式(2)所示的单体(2)的聚合单元(2)的聚合物(2)。



(式中,X相同或不同,为-H或F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数2~100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M或-C(CF₃)₂OM(M为-H、金属原子、-NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团。)

聚合物(I)优选还含有基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元。

聚合物(I)的量相对于上述水性介质100质量%优选为0.0001质量%~2质量%。

优选进一步在链转移剂的存在下使上述含氟单体聚合。

优选在10°C~120°C使上述含氟单体聚合。

优选在0.5MPaG~10MPaG使上述含氟单体聚合。

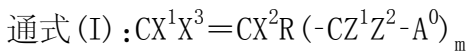
优选在实质上不存在不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂的情况下,使上述含氟单体聚合。

上述含氟弹性体优选含有偏二氟乙烯单元。

上述含氟弹性体优选含有相对于全部单体单元为50摩尔%以上的偏二氟乙烯单元。

上述含氟弹性体的门尼粘度(ML1+10(100°C))优选为10~130。

另外,根据本发明,提供一种组合物,其含有含氟弹性体和聚合物(I),所述含氟弹性体在主链中包含亚甲基且还含有基于化合物(A)的单体单元(A),所述化合物(A)含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团,所述聚合物(I)包含基于通式(I)所示的单体(I)的聚合单元(I)。



(式中,X¹和X³各自独立地为F、Cl、H或CF₃;X²为H、F、烷基或含氟烷基;A⁰为阴离子性基团;R为连接基团;Z¹和Z²各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基;m为1以上的整数。)

上述含氟弹性体优选含有偏二氟乙烯单元。

另外,根据本发明,提供一种水性分散液,其含有上述组合物和水性介质。

发明的效果

根据本发明,可以提供能够产生足够数量的含氟弹性体颗粒、并且能够大幅抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的含氟弹性体水性分散液的制造方法。

具体实施方式

在说明本发明的具体实施方式之前,对本发明中使用的一些术语进行定义或说

明。

本发明中,含氟弹性体是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指,在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度10°C/分钟)或差热分析[DTA](升温速度10°C/分钟)中出现的熔解峰(ΔH)的大小为4.5J/g以下。含氟弹性体通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性:能够拉伸聚合物,在已不应用拉伸聚合物所需的力时,能够保持其原本的长度。

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

提供交联部位的单体是指向含氟聚合物提供用于通过固化剂形成交联的交联部位的单体(硫化点单体)。提供交联部位的单体包括提供交联性基团的单体。

本发明中,构成含氟弹性体的各单体单元的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。

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

该“有机基团”的示例包括:

- 可以具有1个以上的取代基的烷基、
- 可以具有1个以上的取代基的烯基、
- 可以具有1个以上的取代基的炔基、
- 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
- 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、
- 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- 氰基、
- 甲酰基、
- RaO-、
- RaCO-、
- RaSO₂-、
- RaCOO-、
- RaNRaCO-、
- RaCONRa-、
- RaOCO-、
- RaOSO₂-、以及
- RaNRbSO₂-

(这些式中,Ra独立地为
可以具有1个以上的取代基的烷基、
可以具有1个以上的取代基的烯基、
可以具有1个以上的取代基的炔基、
可以具有1个以上的取代基的环烷基、
可以具有1个以上的取代基的环烯基、
可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
可以具有1个以上的取代基的芳基、
可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
Rb独立地为H或者可以具有1个以上的取代基的烷基)。

作为上述有机基团,优选可以具有1个以上的取代基的烷基。

另外,本发明中,“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的示例包括:脂肪族基团、芳香族基团、杂环基、酰基、酰氧基、酰氨基、脂肪族氧基、芳香族氧基、杂环氧基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、杂环氧基羰基、氨基甲酰基、脂肪族磺酰基、芳香族磺酰基、杂环磺酰基、脂肪族磺酰氧基、芳香族磺酰氧基、杂环磺酰氧基、氨磺酰基、脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基、氨基、脂肪族氨基、芳香族氨基、杂环氨基、脂肪族氧基羰基氨基、芳香族氧基羰基氨基、杂环氧基羰基氨基、脂肪族亚磺酰基、芳香族亚磺酰基、脂肪族硫基、芳香族硫基、羟基、氰基、磺基、羧基、脂肪族氧基氨基、芳香族氧基氨基、氨基甲酰基氨基、氨磺酰基氨基、卤原子、氨磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨磺酰基、二脂肪族氧基氧磷基以及二芳香族氧基氧磷基。

上述脂肪族基团可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族基团,可以举出总碳原子数为1~8、优选为1~4的烷基,例如甲基、乙基、乙烯基、环己基、氨基甲酰基甲基等。

上述芳香族基团可以具有例如硝基、卤原子、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述芳香族基团,可以举出碳原子数为6~12、优选总碳原子数为6~10的芳基、例如苯基、4-硝基苯基、4-乙酰基氨基苯基、4-甲磺酰基苯基等。

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

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

上述酰氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等,例如可以具有乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。作为上述酰氨基,可以举出总碳原子数

为2~12、优选为2~8的酰氨基、总碳原子数为2~8的烷基羰基氨基、例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。

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

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

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

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

上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

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

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

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

上述脂肪族氧基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。作为上述脂肪族氧基,可以举出总碳原子数为1~8、优选为1~6的烷氧基、例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。

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

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

基等。

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

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

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

下面,对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

本发明的制造方法是制造在主链中包含亚甲基的含氟弹性体的水性分散液的含氟弹性体水性分散液的制造方法,其中,通过在含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的化合物(A)、包含基于通式(I)所示的单体(I)的聚合单元(I)的聚合物(I)和水性介质的存在下使含氟单体聚合,从而制造在主链中包含亚甲基的含氟弹性体的水性分散液。

通式(I): $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$

(式中, X^1 和 X^3 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; X^2 为H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基; m为1以上的整数。)

通过合用具有亲水性基团且能够与含氟单体反应的化合物(A)和具有阴离子性基团的聚合物(I),能够产生足以使聚合反应顺利进行的数量的含氟弹性体颗粒,并且能够大幅抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

(化合物(A))

在本发明的制造方法中,从能够产生足够数量的含氟弹性体颗粒、并且能够大幅抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,在含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的化合物(A)的存在下,使含氟单体聚合。在本发明的制造方法中,可以使用一种或两种以上的化合物(A)。化合物(A)可以为含氟化合物和不含氟的化合物中的任一种。

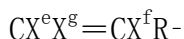
本发明中,亲水基团是指对水性介质显示出亲和性的基团。化合物(A)优选为含有阴离子性或非离子性亲水基团的化合物,更优选为含有阴离子性亲水基团的化合物。化合物(A)例如可以仅含有阴离子性亲水基团,也可以仅含有非离子性亲水基团。另外,作为化合物(A),可以仅使用含有阴离子性亲水基团的化合物,也可以仅使用含有非离子性亲水基团的化合物,还可以合用含有阴离子性亲水基团的化合物和含有非离子性亲水基团的化合物。推测通过化合物(A)具有亲水基团,可形成稳定性高的颗粒,而且颗粒形成力高,因此每单位水量的颗粒数变多,成为更高的聚合速度。

作为化合物(A)中的亲水基团,可以举出例如 $-NH_2$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 、 $-OP(O)(OM)_2$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 、 $-OB(OM)_2$ (各式中,M为H、金属原子、 NR_4^+ 、具有或不具有取代基

的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有有机基团, 可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。作为上述亲水基团, 其中, 优选 $-SO_3M$ 或 $-COOM$, 更优选 $-COOM$ 。作为 R^7 的有机基团, 优选烷基。作为 R^7 , 优选H或 C_{1-10} 的有机基团, 更优选H或 C_{1-4} 的有机基团, 进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基, 最优选H。各式中包含2个M的情况下, 2个M可以相同也可以不同。作为金属原子, 可以举出一价或二价的金属原子, 优选碱金属(1族)或碱土金属(2族), 更优选Na、K或Li。

作为化合物(A)中的“能够通过自由基聚合进行反应的官能团”, 可以举出含有自由基聚合性不饱和键的基团。

作为具有自由基聚合性不饱和键的基团, 可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有烯键式不饱和键的基团。具有烯键式不饱和键的基团可以由下式:



(式中, X^e 、 X^f 和 X^g 各自独立地为F、Cl、H、 CF_3 、 CF_2H 、 CFH_2 或 CH_3 ; R为连接基团。)表示。作为R的连接基团, 可以举出作为后述的 R^a 的连接基团。

作为具有自由基聚合性不饱和键的基团, 可以举出 $-CH=CH_2$ 、 $-CF=CH_2$ 、 $-CH=CF_2$ 、 $-CF=CF_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CF_2-CH=CH_2$ 、 $-CF_2-CF=CH_2$ 、 $-CF_2-CF=CF_2$ 、 $-(C=O)-CH=CH_2$ 、 $-(C=O)-CF=CH_2$ 、 $-(C=O)-CH=CF_2$ 、 $-(C=O)-CF=CF_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-(C=O)-C(CF_3)=CH_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CF_2$ 、 $-(C=O)-C(CF_3)=CF_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-O-CF_2-CH=CH_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CF_2$ 、 $-O-CF_2-CH=CF_2$ 等。

推测化合物(A)由于具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团, 因此在上述聚合中使用, 在聚合反应初期与含氟单体反应, 形成具有来自化合物(A)的亲水基团且稳定性高的颗粒。因此, 认为如果在化合物(A)的存在下进行聚合, 则聚合时产生的含氟弹性体的颗粒数变多。

使含氟单体聚合时的化合物(A)的量相对于水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm, 更优选为5质量ppm以上, 进一步优选为10质量ppm以上, 特别优选为20质量ppm以上, 最优选为30质量ppm以上, 另外, 更优选为1000质量ppm以下, 进一步优选为500质量ppm以下, 特别优选为200质量ppm以下, 最优选为100质量ppm以下。通过将化合物(A)的量设为上述范围内, 能够产生更多的含氟弹性体颗粒, 能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

也优选根据聚合中使用的聚合引发剂的种类和聚合温度来调整化合物(A)的量。

使用非氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂, 在 40°C ~ 70°C 进行聚合的情况下, 作为化合物(A)的量, 相对于水性介质, 优选为3质量ppm~300质量ppm, 更优选为3质量ppm~150质量ppm, 进一步优选为5质量ppm~100质量ppm, 最优选为8质量ppm~80质量ppm。

使用非氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂, 在超过 70°C 且 98°C 以下进行聚合的情况下, 作为化合物(A)的量, 相对于水性介质, 优选为3质量ppm~500质量ppm, 更优选为3质量ppm~200质量ppm, 进一步优选为5质量ppm~120质量ppm, 最优选为20质量ppm~110质量ppm。

使用氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂, 在 10°C 以上且低于 40°C 进行聚合的情况下, 作为化合物(A)的量, 相对于水性介质, 优选为3质量ppm~300质量ppm, 更优选为3质量ppm~100质量ppm, 进一步优选为5质量ppm~80质量ppm, 最优选为10质量ppm~70质量ppm。

使用氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂,在40℃~70℃进行聚合的情况下,作为化合物(A)的量,相对于水性介质,优选为3质量ppm~500质量ppm,更优选为5质量ppm~300质量ppm,进一步优选为10质量ppm~200质量ppm,最优选为15质量ppm~150质量ppm。

使用氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂,在超过70℃且98℃以下进行聚合的情况下,作为化合物(A)的量,相对于水性介质,优选为5质量ppm~500质量ppm,更优选为8质量ppm~300质量ppm,进一步优选为15质量ppm~200质量ppm,最优选为20质量ppm~150质量ppm。

通过使化合物(A)的量为上述范围,能够进一步减少附着率,并且缩短聚合时间。

化合物(A)优选在添加聚合引发剂而开始聚合反应之前添加。另外,优选仅在开始聚合反应之前添加,在聚合引发后不添加。

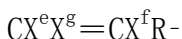
作为化合物(A),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选为选自由含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的含氟化合物(A0)、具有三键和亲水基团的化合物(A1)、通式(A2)所示的含氟化合物(A2)、通式(A3)所示的不含氟的化合物(A3)、具有芳香族环、亲水基团和不饱和双键的化合物(A4)和通式(A5)所示的不含氟的化合物(A5)组成的组中的至少一种化合物。

含氟化合物(A0)是分子中含有氟原子的化合物,是含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团的化合物。在本发明的制造方法中,可以使用一种或两种以上的化合物(A0)。

作为含氟化合物(A0)中的亲水基团,可以举出例如-NH₂、-P(O)(OM)₂、-OP(O)(OM)₂、-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-B(OM)₂、-OB(OM)₂(各式中,M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。作为上述亲水基团,其中,优选-SO₃M或-COOM,更优选-COOM。作为R⁷的有机基团,优选烷基。作为R⁷,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H或C₁₋₄的烷基,最优选H。各式中包含2个M的情况下,2个M可以相同也可以不同。作为金属原子,可以举出一价或二价的金属原子,优选碱金属(1族)或碱土金属(2族),更优选Na、K或Li。

作为化合物(A0)中的“能够通过自由基聚合进行反应的官能团”,可以举出含有自由基聚合性不饱和键的基团。

作为具有自由基聚合性不饱和键的基团,可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有烯键式不饱和键的基团。具有烯键式不饱和键的基团可以由下式:

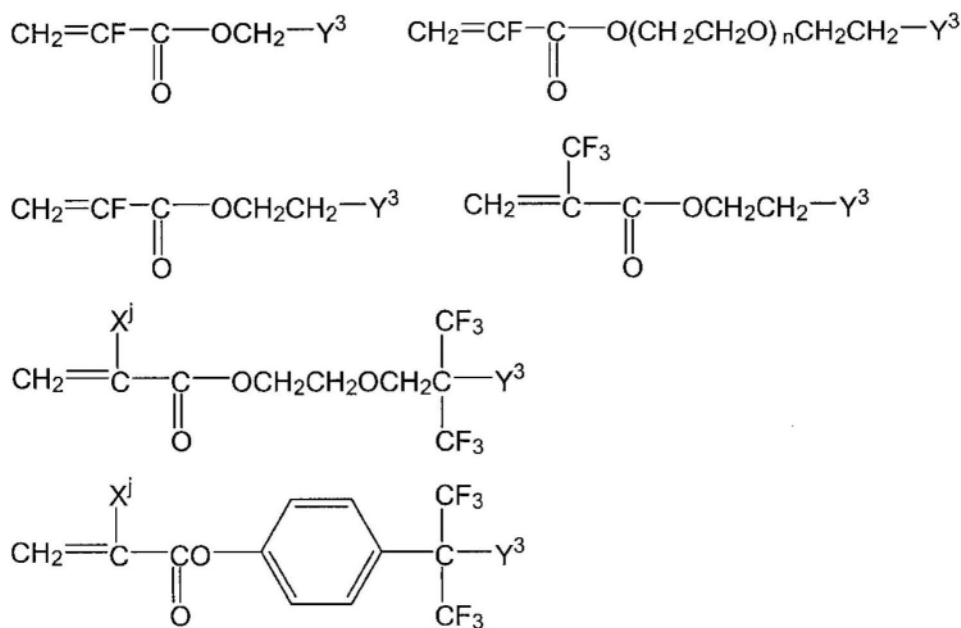


(式中,X^e、X^f和X^g各自独立地为F、Cl、H、CF₃、CF₂H、CFH₂或CH₃;R为连接基团。)表示。作为R的连接基团,可以举出作为后述的R^a的连接基团。

作为具有自由基聚合性不饱和键的基团,可以举出-CH=CH₂、-CF=CH₂、-CH=CF₂、-CF=CF₂、-CH₂-CH=CH₂、-CF₂-CF=CH₂、-CF₂-CF=CF₂、-(C=O)-CH=CH₂、-(C=O)-CF=CH₂、-(C=O)-CH=CF₂、-(C=O)-CF=CF₂、-(C=O)-C(CH₃)=CH₂、-(C=O)-C(CF₃)=CH₂、-(C=O)-C(CH₃)=CF₂、-(C=O)-C(CF₃)=CF₂、-O-CH₂-CH=CH₂、-O-CF₂-CF=CH₂、-O-CH₂-CH=CF₂、-O-CF=CF₂、-O-CF₂-CF=CF₂等。

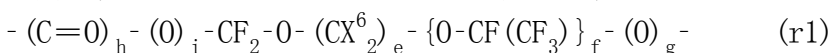
作为含氟化合物(A0),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟

作为含氟化合物(A0)的具体例,可以举出
[化1]



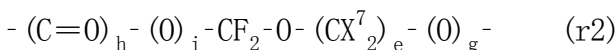
(式中, X^j 和 Y^3 与上述相同。 n 为1~10的整数)等。

作为 R^a ,优选下述通式(r1)所示的二价基团,



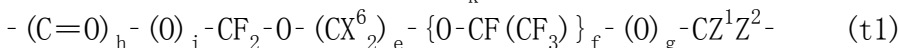
(式中, X^6 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, f 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1),

也优选下述通式(r2)所示的二价基团。



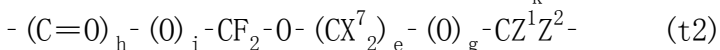
(式中, X^7 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1。)

另外,作为通式(A0)的 $-R^a-(\text{CZ}^1\text{Z}^2)_k-$,也优选下述式(t1):



(式中, X^6 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, f 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1, Z^1 和 Z^2 各自独立地为F或 CF_3)所示的二价基团,式(t1)中, Z^1 和 Z^2 更优选一者为F、另一者为 CF_3 。

另外,上述通式(A)中,作为 $-R^a-(\text{CZ}^1\text{Z}^2)_k-$,也优选下述式(t2):



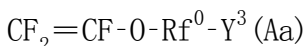
(式中, X^7 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1, Z^1 和 Z^2 各自独立地为F或 CF_3)所示的二价基团,式(t2)中, Z^1 和 Z^2 更优选一者为F、另一者为 CF_3 。

含氟化合物(A0)也优选在除亲水基团(Y^3)以外的部分具有C-F键且不具有C-H键。即,在通式(A0)中,优选 X^i 、 X^j 和 X^k 全部为F, R^a 是碳原子数为1以上的全氟亚烷基,上述全氟亚烷基可以为链状和支链状中的任一种,可以为环状和非环状中的任一种,可以包含至少1个链状杂原子。上述全氟亚烷基的碳原子数可以为2~20,也可以为4~18。

含氟化合物(A0)也可以被部分氟化。即,通式(A0)所示的化合物也优选在除亲水基团(Y^3)以外的部分具有与碳原子键合的至少1个氢原子,具有与碳原子键合的至少1个氟

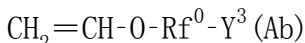
原子。

含氟化合物(A0)也优选为下述式(Aa)所示的化合物。



(式中, Y^3 为亲水基团, Rf^0 被过氟化, 可以为链状或支链状、环状或非环状结构、饱和或不饱和、取代或非取代, 是任意追加地含有选自硫、氧以及氮组成的组中的1个以上杂原子的过氟化二价连接基团。)

含氟化合物(A0)也优选为下述式(Ab)所示的化合物。



(式中, Y^3 为亲水基团, Rf^0 为式(Aa)定义过的氟化二价连接基团。)

通式(A0)中, Y^3 为 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 的情况下, 作为含氟化合物(A0), 可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 等。上述式中, M与上述相同。

通式(A0)中, Y^3 为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 的情况下, 作为含氟化合物(A0), 可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{M})$ 等。上述式中, M与上述相同。

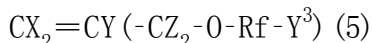
通式(A0)中, Y^3 为 $-\text{COOM}$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{COOM}$ 的情况下, 作为含氟化合物(A0), 可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{COOM})$ (n 大于1)、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 等。上述式中, R' 为H或 C_{1-4} 烷基, M与上述相同。

通式(A0)中, Y^3 为 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 的情况下, 作为含氟化合物(A0), 可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等。上述式中, M与上述相同。

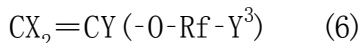
通式(A0)中, Y^3 为 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 的情况下, 作为含氟化合物(A0), 可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等, 式中, M与上述相同。

作为含氟化合物(A0), 优选为选自由下述化合物组成的组中的至少一种, 所述化

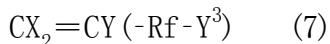
合物为通式 (5) :



(式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或含氟烷基.Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。 Y^3 与上述相同)所示的化合物;通式(6):



(式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。 Y^3 与上述相同)所示的化合物;以及通式(7):



(式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。 Y^3 与上述相同)所示的化合物。

需要说明的是,上述碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

通式(5)中,X为-H或-F.X可以两者为-F,也可以至少一者为-H.例如,可以一者为-F、另一者为-H,也可以两者为-H。

通式(5)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基.烷基是不含有氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可.上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下.含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可.上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下.作为Y,优选-H、-F或- CF_3 ,更优选-F。

通式(5)中,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基.烷基是不含有氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可.上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下.含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可.上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下.作为Z,优选-H、-F或- CF_3 ,更优选-F。

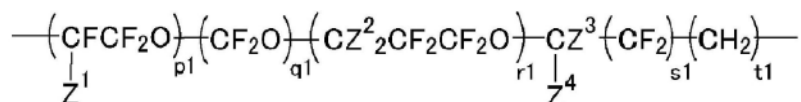
通式(5)中,上述X、Y和Z中的至少一个优选包含氟原子.例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

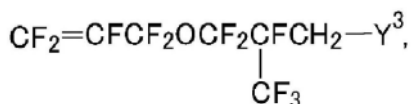
通式(5)中,上述Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基.含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上.另外,上述含氟亚烷基的碳原子数优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下.作为上述含氟亚烷基,可以举出- CF_2 -、- CH_2CF_2 -、- CF_2CF_2 -、- CF_2CH_2 -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -等.上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上.另外,具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下。

作为具有醚键的含氟亚烷基,例如,也优选为下式:

[化2]





等。

通式(6)中,X为-H或-F。X可以两者为-F,也可以至少一者为-H。例如,可以一者为-F、另一者为-H,也可以两者为-H。

通式(6)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。烷基是不含有氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。作为Y,优选-H、-F或- CF_3 ,更优选-F。

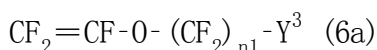
通式(6)中,X和Y中的至少一个优选包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

通式(6)中,Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,含氟亚烷基的碳原子数优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。作为含氟亚烷基,可以举出- CF_2 -、- CH_2CF_2 -、- CF_2CF_2 -、- CF_2CH_2 -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -等。含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

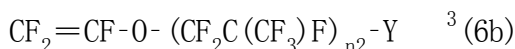
上述通式(6)中, Y^3 优选为- COOM 、- SO_3M 或- OSO_3M (M为H、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团,可以相同或不同。任意两个可以相互键合形成环)。

作为 R^7 的有机基团,优选烷基。作为 R^7 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。作为上述金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。作为上述M,优选-H、金属原子或- NR_4^7 ,更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或- NR_4^7 ,进一步优选-H、-Na、-K、-Li或- NH_4 ,进而更优选-Na、-K或- NH_4 ,特别优选-Na或- NH_4 ,最优选- NH_4 。作为上述 Y^3 ,优选- COOM 或- SO_3M ,更优选- COOM 。

通式(6)所示的化合物优选选自通式(6a)~(6f)所示的化合物组成的组中的至少一种。



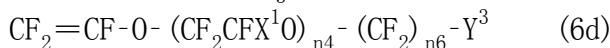
(式中, $n1$ 表示1~10的整数, Y^3 与上述定义相同。)



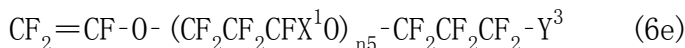
(式中, $n2$ 表示1~5的整数, Y^3 与上述定义相同。)



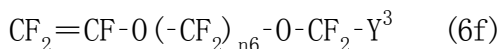
(式中, X^1 表示F或 CF_3 , $n3$ 表示1~10的整数, Y^3 与上述定义相同。)



(式中, $n4$ 表示1~10的整数, $n6$ 表示1~3的整数, Y^3 和 X^1 与上述定义相同。)



(式中, $n5$ 表示0~10的整数, Y^3 和 X^1 与上述定义相同。)



(式中, $n6$ 表示1~6的整数, Y^3 和 X^1 与上述定义相同。)

通式(6a)中, $n1$ 优选为5以下的整数、更优选为2以下的整数。从得到适度的水溶性

和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为 $-COOM$ 或 $-SO_3M$, 从容易合成出发, M 优选为 Na 、 H 或 NH_4 , 从难以作为杂质残留、所得到的成型品的耐热性提高的方面出发, M 优选为 H 或 NH_4 。

作为通式 (6a) 所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CF-O-CF_2COOM$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2SO_3M)$ (式中, M 与上述定义相同)。

通式 (6b) 中, 从所得到的水性分散液的稳定性的方面出发, n_2 优选为 3 以下的整数, 从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为 $-COOM$ 或 $-SO_3M$, 从难以作为杂质残留、所得到的成型品的耐热性提高的方面出发, M 优选为 H 或 NH_4 。

通式 (6c) 中, 从水溶性的方面出发, n_3 优选为 5 以下的整数, 从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为 $-COOM$ 或 $-SO_3M$, 从分散稳定性改善的方面出发, M 优选为 Na 、 H 或 NH_4 。

通式 (6d) 中, 从水性分散液的稳定性的方面出发, X^1 优选为 $-CF_3$, 从水溶性的方面出发, n_4 优选为 5 以下的整数, 从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为 $-COOM$ 或 $-SO_3M$, M 优选为 Na 、 H 或 NH_4 。

作为通式 (6d) 所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2SO_3M$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_3M$ (式中, M 表示 H 、 NH_4 或碱金属)。

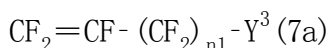
通式 (6e) 中, 从水溶性的方面出发, n_5 优选为 5 以下的整数, 从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为 $-COOM$, M 优选为 Na 、 H 或 NH_4 。

作为通式 (6e) 所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$ (式中, M 表示 H 、 NH_4 或碱金属)。

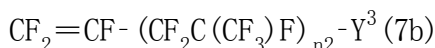
作为通式 (6f) 所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2COOM$ (式中, M 表示 H 、 NH_4 或碱金属)。

通式 (7) 中, R_f 优选是碳原子数为 1 ~ 40 的含氟亚烷基。通式 (7) 中, X 和 Y 中的至少一个优选包含氟原子。

通式 (7) 所示的化合物优选为选自通式 (7a) :



(式中, n_1 表示 1 ~ 10 的整数, Y^3 与上述定义相同) 所示的化合物、以及通式 (7b) :



(式中, n_2 表示 1 ~ 5 的整数, Y^3 与上述定义相同) 所示的化合物组成的组中的至少一种。

通式 (7) 中的 Y^3 优选 $-SO_3M$ 或 $-COOM$, M 优选为 H 、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。 R^7 表示 H 或有有机基团。

通式 (7a) 中, n_1 优选为 5 以下的整数、更优选为 2 以下的整数。从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为 $-COOM$, 从难以作为杂质残留、所得到的成型品的耐热性提高的方面出发, M 优选为 H 或 NH_4 。

作为通式 (7a) 所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CFCF_2COOM$ (式中, M 与上述定义相

同)。

通式(7b)中,从所得到的水性分散液的稳定性的方面出发, n_2 优选为3以下的整数,从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发, Y^3 优选为-COOM,从难以作为杂质残留、所得到的成型品的耐热性提高的方面出发,M优选为H或 NH_4 。

作为含氟化合物(A),优选选自由通式(5)所示的化合物、通式(6)所示的化合物和通式(7)所示的化合物组成的组中的至少一种,更优选选自由通式(5)所示的化合物和通式(6)所示的化合物组成的组中的至少一种,从能够在聚合反应初期产生大量的含氟弹性体颗粒的方面出发,进一步优选通式(5)所示的化合物。

另外,作为通式(5)所示的化合物,优选为选自由通式(5a)所示的化合物、通式(5b)所示的化合物和通式(5c)所示的化合物组成的组中的至少一种。其中,更优选选自由通式(5a)所示的化合物和通式(5b)所示的化合物组成的组中的至少一种,进一步优选通式(5a)所示的化合物。

使含氟单体聚合时的含氟化合物(A0)的量相对于水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm,更优选为5质量ppm以上、进一步优选为10质量ppm以上、特别优选为20质量ppm以上、最优选为30质量ppm以上,并且更优选为1000质量ppm以下、进一步优选为500质量ppm以下、特别优选为200质量ppm以下、最优选为100质量ppm以下。通过将含氟化合物(A0)的量设为上述范围内,能够产生更多的含氟弹性体颗粒,能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

还优选根据聚合中使用的聚合引发剂的种类和聚合温度来调整含氟化合物(A0)的量。

在使用非氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂、在 $40^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$ 进行聚合的情况下,作为含氟化合物(A0)的量,相对于水性介质,优选为3质量ppm~300质量ppm、更优选为3质量ppm~150质量ppm、进一步优选为5质量ppm~100质量ppm、最优选为8质量ppm~80质量ppm。

在使用非氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂、在超过 $70^{\circ}C$ 且 $98^{\circ}C$ 以下进行聚合的情况下,作为含氟化合物(A0)的量,相对于水性介质,优选为3质量ppm~500质量ppm、更优选为3质量ppm~200质量ppm、进一步优选为5质量ppm~120质量ppm、最优选为20质量ppm~110质量ppm。

在使用氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂、在 $10^{\circ}C$ 以上且小于 $40^{\circ}C$ 进行聚合的情况下,作为含氟化合物(A0)的量,相对于水性介质,优选为3质量ppm~300质量ppm、更优选为3质量ppm~100质量ppm、进一步优选为5质量ppm~80质量ppm、最优选为10质量ppm~70质量ppm。

在使用氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂、在 $40^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$ 进行聚合的情况下,作为含氟化合物(A0)的量,相对于水性介质,优选为3质量ppm~500质量ppm、更优选为5质量ppm~300质量ppm、进一步优选为10质量ppm~200质量ppm、最优选为15质量ppm~150质量ppm。

在使用氧化还原聚合引发剂作为聚合引发剂、在超过 $70^{\circ}C$ 且 $98^{\circ}C$ 以下进行聚合的情况下,作为含氟化合物(A0)的量,相对于水性介质,优选为5质量ppm~500质量ppm、更优选为8质量ppm~300质量ppm、进一步优选为15质量ppm~200质量ppm、最优选为20质量ppm

~ 150质量ppm。

通过使含氟化合物(A0)的量为上述范围,能够进一步减少附着率,并且能够缩短聚合时间。

含氟化合物(A0)优选在添加聚合引发剂引发聚合反应之前添加。另外,优选仅在引发聚合反应之前添加,在聚合引发后不添加。

化合物(A1)是在分子中具有1个以上三键和1个以上亲水基团的化合物。

三键优选为碳-碳间的三键。化合物(A1)中的三键的数量优选为1~3,更优选为1~2,进一步优选为1。

作为亲水基团,可以举出例如阴离子性亲水基团、阳离子性亲水基团、非离子性亲水基团。化合物(A1)例如可以仅具有阴离子性亲水基团,也可以仅具有非离子性亲水基团。作为化合物(A1),优选具有三键和阴离子性亲水基团的化合物(A1)。

作为亲水基团,例如从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选阴离子性亲水基团,更优选-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-B(OM)(OR²)、-OB(OM)(OR²)、-PO(OM)(OR²)或-OPO(OM)(OR²),进一步优选-COOM。M为H、金属原子、NR³₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。R³在每次出现时相同或不同,为H或有机基团。R²为H、金属原子、NR³₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、具有或不具有取代基的磷鎓或者炔基。

作为M,优选H、金属原子或NR³₄,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR³₄,进一步优选H、Na、K、Li或NH₄,特别优选H、Na、K或NH₄。

化合物(A1)中的亲水基团的数量优选为1~3,更优选为1或2,进一步优选为1。

从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,化合物(A1)的碳原子数优选为2~25、更优选为2~10、进一步优选为2~6、特别优选为2~4。本发明中,化合物(A1)的碳原子数不包括化合物(A1)中可以包含的羧酸基和羧酸盐基的碳原子数。

作为化合物(A1),优选不含有氟的化合物。

在本发明的制造方法中,可以使用一种或两种以上的化合物(A1)。作为化合物(A1),可以仅使用具有阴离子性亲水基团的化合物,也可以仅使用具有非离子性亲水基团的化合物,还可以合用含有阴离子性亲水基团的化合物和含有非离子性亲水基团的化合物。

化合物(A1)优选为通式(A1)所示的化合物(A1)。

通式(A1):A¹-R¹-C≡CX¹

(式中:A¹为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-B(OM)(OR²)、-OB(OM)(OR²)、-PO(OM)(OR²)或-OPO(OM)(OR²);M为H、金属原子、NR³₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓;R³在每次出现时相同或不同,为H或有机基团;R²为H、金属原子、NR³₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、具有或不具有取代基的磷鎓或者炔基;R¹为单键、或可以具有卤原子的二价烃基;X¹为H、A¹、或者可以具有卤原子、醚键、酯键或酰胺键的烃基。)

通式(A1)中,A¹为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-B(OM)(OR²)、-OB(OM)(OR²)、-PO(OM)(OR²)

或-OPO(OM)(OR²)。此处,M为H、金属原子、NR³₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R³在每次出现时相同或不同,为H或有有机基团,R²为H、金属原子、NR³₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、具有或不具有取代基的磷鎓或者炔基。

作为A¹,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选-COOM。

作为A¹中的M,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选H、金属原子或NR³₄,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR³₄,进一步优选H、Na、K、Li或NH₄,特别优选H、Na、K或NH₄。

作为R²的炔基,优选为不含有氟原子的炔基。作为R²的炔基,优选可以被碳原子数1~5的烷基取代的乙炔基,更优选未取代的乙炔基。

作为R²,优选H、金属原子或NR³₄,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR³₄,进一步优选H、Na、K、Li或NH₄,特别优选H、Na、K或NH₄,最优选H。

在A¹为-PO(OM)(OR²)或-OPO(OM)(OR²)的情况下,R²为乙炔基也是优选的方式之一。

通式(A1)中,R¹为单键、或可以具有卤原子的二价烃基。

作为通式(A1)中的R¹的二价烃基,可以举出例如直链状或支链状的烷烃二基、直链状或支链状的烯烃二基、直链状或支链状的二烯二基、环烷烃二基。

作为R¹可以包含的卤原子,优选F、Cl、Br或I,更优选Cl、Br或I。

作为R¹,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选单键、或可以具有卤原子的直链状或支链状的碳原子数1~5的亚烷基,更优选单键、亚甲基或亚乙基,进一步优选单键或亚甲基,特别优选单键。

R¹的碳原子数优选为0~20,更优选为0~10,进一步优选为0~5,特别优选为0~3。

通式(A1)中,X¹为H、A¹、或可以具有卤原子、醚键、酯键或酰胺键的烃基。这里,A¹如上所述。

作为X¹的烃基,可以举出例如可以具有芳香族基团或环烷基的烷基、可以具有芳香族基团或环烷基的烯基、可以具有芳香族基团的环烷基、可以具有烷基的芳香族基团等。X¹的烷基和X¹的烯基为直链状或支链状。X¹的环烷基和X¹的可以具有烷基的芳香族基团为单环式或多环式。

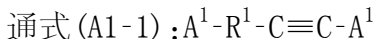
作为X¹可以包含的卤原子,优选F、Cl、Br或I,更优选Cl、Br或I。

作为X¹的烃基的碳原子数,优选为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~5,特别优选为1~3。

作为X¹,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选H、可以具有卤原子的碳原子数1~5的烷基、或A¹,更优选H或A¹,进一步优选H、-SO₃M、或-COOM,特别优选H或-COOM。

X¹为A¹的情况下,即,X¹为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-B(OM)₂、-OB(OM)₂、-PO(OM)₂、或-OPO(OM)₂的情况下,作为M,优选H、金属原子或NR³₄,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR³₄,进一步优选H、Na、K、Li或NH₄,特别优选H、Na、K或NH₄,最优选H。

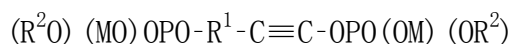
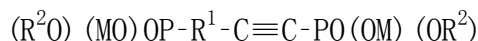
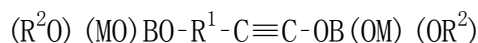
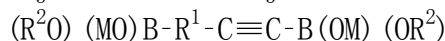
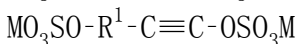
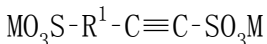
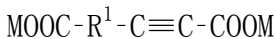
作为化合物(A1),可以举出例如通式(A1-1)所示的化合物(A1-1)。



(式中, R^1 和 A^1 如上所述,在每次出现时可以相同或不同。)

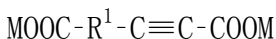
化合物(A1-1)包含2个 A^1 , A^1 包含1个M,因此化合物(A1-1)包含2个M。作为化合物(A1-1),优选仅2个M中的任一者为H的化合物。

作为化合物(A1-1),更具体而言,可以举出下述通式所示的化合物。



(式中, R^1 、M和 R^2 如上所述,在每次出现时可以相同或不同。)

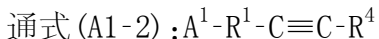
其中,作为化合物(A1-1),优选通式:



(式中, R^1 和M如上所述,在每次出现时可以相同或不同。)

所示的化合物。

作为化合物(A1),可以举出例如通式(A1-2)所示的化合物(A1-2)。



(式中, A^1 和 R^1 如上所述, R^4 为H、或可以具有卤原子、醚键、酯键或酰胺键的烃基。)

通式(A1-2)中, R^4 为H、或可以具有卤原子、醚键、酯键或酰胺键的烃基。

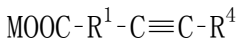
作为 R^4 的烃基,可以举出例如可以具有芳香族基团或环烷基的烷基、可以具有芳香族基团或环烷基的烯基、可以具有芳香族基团的环烷基、可以具有烷基的芳香族基团等。 R^4 的烷基和 R^4 的烯基为直链状或支链状。 R^4 的环烷基和 R^4 的可以具有烷基的芳香族基团为单环式或多环式。

作为 R^4 的烃基可以包含的卤原子,优选F、Cl、Br或I,更优选Cl、Br或I。

作为 R^4 的烃基的碳原子数,优选为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~5,特别优选为1~3。

作为 R^4 ,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选H或碳原子数1~20的烷基,更优选H或碳原子数1~10的烷基,进一步优选H或碳原子数1~5的烷基,特别优选H或碳原子数1~3的烷基,最优选H。

其中,作为化合物(A1-2),优选通式:



(式中, R^1 、 R^4 和M如上所述,在每次出现时可以相同或不同。)

所示的化合物。

作为化合物(A1),可以举出例如:

乙炔磺酸、

丙炔酸、

乙炔基硫酸氢、
10-十一碳炔基硫酸氢、
3-丁炔基硫酸氢、
2-丙炔基硫酸氢、
4-戊炔基硫酸氢、
5-甲基-1-己炔-3-基硫酸氢、
乙炔基硼酸、
乙炔基二氢磷酸、
磷酸氢二乙炔酯、
乙炔二磺酸、
乙炔二羧酸、
1-丙炔基磺酸、
2-苯基-1-乙炔基磺酸、
1-己炔-1-磺酸、
十六碳-1-炔-1-磺酸、
3,3-二甲基-1-丁炔磺酸、
2-环丙基-1-乙炔磺酸、
3-甲氧基-1-丙炔基磺酸、
3-苯氧基-1-丙炔基磺酸、
2-庚炔酸、
6-苯基己-2-炔酸、
3-环丙基-2-丙酸、
环己基丙炔酸、
3-环戊基-2-丙炔酸、
2-丁炔酸、
十一碳-2,4-二烯-6-炔酸、
3-(环庚-2,4,6-三烯-1-基)丙酸、
6-(苈-9-基)己-2-炔酸、
6-环己基-己-2-炔酸、戊-3-炔酸、
4-苯基-3-丁炔酸、
4-(4-甲基苯基)-3-丁炔酸、
4-对氯苯基-3-丁炔酸、
4-对溴苯基-3-丁炔酸、
4-(4-氟苯基)-3-丁炔酸、
4-[4-(三氟甲基)苯基]-3-丁炔酸、
4-(3-甲基苯基)-3-丁炔酸、
3-环丙基-1-(1-羧基环丙基)-1-丙炔酸、4-(2-萘基)-3-丁炔酸、
4-环己基-3-丙炔酸、
5-苯基戊-1-炔氧基硼酸、丁-3-烯-1-炔氧基硼酸、

2-苯基乙炔氧基硼酸、
2-苯基乙炔基磷酸、
和它们的盐。

作为化合物(A1),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,更优选丙炔酸、乙炔二羧酸、和它们的盐(例如铵盐、钠盐、钾盐)。

使含氟单体聚合时的化合物(A1)的量相对于水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm,更优选为5质量ppm以上,进一步优选为10质量ppm以上,特别优选为20质量ppm以上,最优选为30质量ppm以上,另外,更优选为1000质量ppm以下,进一步优选为500质量ppm以下,特别优选为300质量ppm以下,最优选为200质量ppm以下。通过将化合物(A1)的量设为上述范围内,能够产生更多的含氟弹性体颗粒,能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

含氟化合物(A2)是分子中含有至少1个氟原子的化合物,是通式(A2)所示的化合物。本发明的制造方法中,可以使用一种或两种以上的含氟化合物(A2)。

通式(A2): $CX^1X^2=CX^3-Z$

(式中: $X^1 \sim X^3$ 各自独立地为H、F或含氟烷基; X^1 和 X^2 均为H的情况下, X^3 为F或含氟烷基; Z 为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-BO(OM)_2$ 或 $-OBO(OM)_2$ 所示的基团; M 为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合形成环。)

通式(A2)中, $X^1 \sim X^3$ 各自独立地为H、F或含氟烷基。

通式(A2)中, X^1 和 X^2 各自独立地优选为H或F,更优选 X^1 和 X^2 均为H。

作为含氟烷基,只要是含有至少1个氟原子的烷基就没有特别限定,可以举出直链状、支链状或环状的含氟烷基。 X^3 的含氟烷基可以包含醚键、酯键或酰胺键。 X^3 的含氟烷基的碳原子数优选为1以上,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下,特别优选为3以下。

作为 X^1 和 X^2 的含氟烷基,优选 CF_3 、 CF_2H 或 CFH_2 。

作为 X^3 的含氟烷基,优选 CF_3 、 CF_2H 或 CFH_2 。

通式(A2)中, X^1 和 X^2 均为H的情况下, X^3 为F或含氟烷基。作为 X^3 ,优选F、 CF_3 、 CF_2H 或 CFH_2 ,更优选F或 CF_3 。

通式(A2)中, Z 为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-BO(OM)_2$ 或 $-OBO(OM)_2$ 所示的基团。作为 Z ,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 或 $-OSO_3M$,更优选 $-COOM$ 。

M 为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。

R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合而形成环。作为有机基团,优选烷基。作为 R^1 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基,最优选H。

作为金属原子,可以举出一价或二价的金属原子,优选碱金属(1族)或碱土金属(2族),更优选Na、K或Li。

作为 M ,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽

的附着的方面出发,优选H、金属原子或 NR_4^1 ,更优选H或 NR_4^1 ,进一步优选H或 NH_4 。

作为含氟化合物(A2),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选为选自2-三氟甲基丙烯酸、 α -氟丙烯酸、3-氟丙烯酸、2,3-二氟丙烯酸、3,3-二氟丙烯酸、全氟丙烯酸、3-三氟甲基丙烯酸、2-二氟甲基丙烯酸、2-单氟甲基丙烯酸、3-单氟甲基丙烯酸、3-二氟甲基丙烯酸和它们的盐组成的组中的至少一种,更优选为选自2-三氟甲基丙烯酸和 α -氟丙烯酸组成的组中的至少一种。

使含氟单体聚合时的含氟化合物(A2)的量相对于水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm,更优选为5质量ppm以上,进一步优选为10质量ppm以上,特别优选为20质量ppm以上,最优选为30质量ppm以上,另外,更优选为1000质量ppm以下,进一步优选为500质量ppm以下,特别优选为300质量ppm以下,最优选为200质量ppm以下。通过将含氟化合物(A2)的量设为上述范围内,能够产生更多的含氟弹性体颗粒,能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

不含氟的化合物(A3)是分子中不含有氟原子的化合物,是通式(A3)所示的化合物。在本发明的制造方法中,可以使用一种或两种以上的不含氟的化合物(A3)。

通式(A3): $\text{CR}^1\text{X}^1=\text{CX}^2-\text{R}^2-\text{COOM}$

(式中: R^1 为H或烷基,所述烷基可以包含醚键、酯键或酰胺键; R^2 为单键或亚烷基,所述亚烷基的与碳原子键合的至少1个氢原子可以被 $-\text{R}^3-\text{COOM}$ (R^3 为单键或亚烷基)所示的基团取代,另外,可以包含醚键、酯键、酰胺键、不饱和键或环状结构; X^1 和 X^2 各自独立地为 $-\text{R}^1$ (R^1 如上所述)或 $-\text{R}^2-\text{COOM}$ (R^2 如上所述)所示的基团; M 为H、金属原子、 NR_4^1 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^4 独立地为H或有机基团, R^4 中的任意2个可以相互键合形成环。)

不含氟的化合物(A3)通常为水溶性。不含氟的化合物(A3)在水中的溶解度相对于水100g可以为0.1g以上。

通式(A3)中, R^1 为H或烷基。

作为 R^1 的烷基,只要是不含有氟原子的烷基就没有特别限定,可以举出直链状、支链状或环状的烷基。 R^1 的烷基可以包含醚键、酯键或酰胺键。作为 R^1 的烷基的碳原子数,优选为1以上,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下,特别优选为3以下。

R^1 的烷基的与碳原子键合的至少1个氢原子可以被取代基取代,优选为未取代的烷基。作为 R^1 的烷基,可以举出 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$ (y 为3~19)、 $-\text{COOCH}_3$ 等,其中,优选 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,更优选 $-\text{CH}_3$ 。

通式(A3)中, R^2 为单键或亚烷基。作为 R^2 的亚烷基,只要是不含有氟原子的亚烷基就没有特别限定,可以举出直链状或支链状的亚烷基。作为 R^2 的亚烷基的碳原子数,优选为1以上,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下,特别优选为3以下。

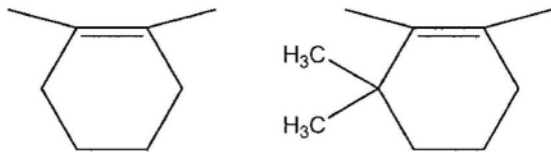
R^2 的亚烷基的与碳原子键合的至少1个氢原子可以被取代基取代。作为取代基,除了上述基团以外,还可以举出 $-\text{R}^3-\text{COOM}$ 所示的基团。作为 R^2 的亚烷基所具有的 $-\text{R}^3-\text{COOM}$ 所示的基团的数量,优选为1~3,更优选为1。

R^2 的亚烷基可以包含醚键、酯键、酰胺键或不饱和键。另外, R^2 的亚烷基可以包含可以含有不饱和键的亚环烷基等环状结构。

作为 R^2 的亚烷基,可以举出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}$

$(\text{CH}_3)_2-$ 、 $(\text{CH}_2)_y-$ (y 为3~19)、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{COOM})-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(-\text{CH}_3)(-\text{COOM})-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(-\text{COOM})-\text{CH}_2-$ 、

[化7]



等,其中,优选 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,更优选 $-\text{CH}_2-$ 。

R^3 为单键或亚烷基,优选为单键。作为 R^3 的亚烷基,只要是不含有氟原子的亚烷基就没有特别限定,可以举出直链状或支链状的亚烷基。作为 R^3 的亚烷基的碳原子数,优选为1以上,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下,特别优选为3以下。

R^3 的亚烷基的与碳原子键合的至少1个氢原子可以被取代基取代。作为取代基,可以举出上述的取代基。

R^3 的亚烷基可以包含醚键、酯键、酰胺键或不饱和键。另外, R^3 的亚烷基可以包含可以含有不饱和键的亚环烷基等环状结构。

作为 R^3 的亚烷基,可以举出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等,其中,优选 $-\text{CH}_2-$ 。

通式(A3)中, X^1 和 X^2 各自独立地为 $-\text{R}^1$ 或 $-\text{R}^2-\text{COOM}$ 所示的基团。 R^1 、 R^2 和M如上所述。

M为H、金属原子、 NR^4_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。

R^4 独立地为H或有机基团, R^4 中的任意2个可以相互键合而形成环。作为有机基团,优选烷基。作为 R^4 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基,最优选H。

作为金属原子,可以举出一价或二价的金属原子,优选碱金属(1族)或碱土金属(2族),更优选Na、K或Li。

作为M,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选H、金属原子或 NR^4_4 ,更优选H或 NR^4_4 ,进一步优选H或 NH_4 。

作为不含氟的化合物(A3),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选以下通式中的任一者所示的不含氟的化合物。

通式(A3-1): $\text{CR}^1_2 = \text{CR}^1-\text{R}^2-\text{COOM}$

通式(A3-2): $\text{CR}^1_2 = \text{C}(-\text{R}^2-\text{COOM})_2$

通式(A3-3): $\text{MOCO}-\text{R}^2-\text{CR}^1 = \text{CR}^1-\text{R}^2-\text{COOM}$

通式(A3-4): $\text{MOCO}-\text{R}^2-\text{CR}^1 = \text{C}(-\text{R}^2-\text{COOM})_2$

通式(A3-1)~(A3-4)中, R^1 、 R^2 和M如上所述。

进而,作为不含氟的化合物(A3),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选通式(A3-1-1)所示的不含氟的化合物。

通式(A3-1-1): $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}^2-\text{COOM}$

通式(A3-1-1)中, R^2 和M如上所述。

作为不含氟的化合物(A3)的碳原子数,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选为2以上,优选为30以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下,特别优选为3以下。在本发明中,不含氟的化合物(A3)的碳原子数不包括不含氟的化合物(A3)中的-COOM中可以包含的碳原子的数量。

作为通式(A3-1)所示的不含氟的化合物,可以举出:

丙烯酸、
甲基丙烯酸、
巴豆酸、
2-丁烯酸(异巴豆酸)、
3-丁烯酸、
3-甲基巴豆酸、
2-甲基异巴豆酸(当归酸)、
4-戊烯酸、
2-乙基-2-丁烯酸、
2-壬烯酸、
4-癸烯酸、
10-十一烯酸、
4-十一烯酸、
十四烯酸、
顺式-15-十七烯酸、
十七碳-16-烯酸、
二烟酸-20-烯酸、
富马酸单甲酯、
2-烯丙基丙二酸、
乙基(丙-2-烯-1-基)丙酸、
(3-甲基-丁-2-烯氧基)乙酸、
2-烯丙基-3,3-二甲基-1-环己烯羧酸、
2-烯丙基-1-环己烯羧酸、
和它们的盐等。

作为通式(A3-2)或通式(A3-3)所示的不含氟的化合物,可以举出:衣康酸、

富马酸、
马来酸、
甲基马来酸(柠康酸)、
中康酸、
2-戊烯二酸、
异亚丙基琥珀酸、
2,2-二甲基-4-亚甲基戊烷二酸、
1-丁烯-2,4-二羧酸、
3-丁烯-1,2,3-三羧酸、

和它们的盐等。

作为通式(A3-4)所示的不含氟的化合物,可以举出:

(E)-1-丙烯-1,2,3-三羧酸、

乙烯三羧酸、

3-戊烯-1,3,4-三羧酸、

和它们的盐等。

作为不含氟的化合物(A3),其中,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选丙烯酸、3-丁烯酸和它们的盐(例如铵盐、钠盐、钾盐)。

使含氟单体聚合时的不含氟的化合物(A3)的量相对于水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm,更优选为5质量ppm以上,进一步优选为10质量ppm以上,特别优选为20质量ppm以上,最优选为30质量ppm以上,另外,更优选为1000质量ppm以下,进一步优选为500质量ppm以下,特别优选为300质量ppm以下,最优选为200质量ppm以下。通过将不含氟的化合物(A3)的量设为上述范围内,能够产生更多的含氟弹性体颗粒,能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

化合物(A4)具有芳香族环、亲水基团和不饱和双键。

本发明中,芳香族环是指具有芳香性的环状结构。芳香族环包括苯环之类的单环芳香族环、萘环之类的缩合芳香族环、联苯环之类的苯基通过单键键合而成的芳香族环、咪喃环之类的杂芳香族环等。

芳香族环可以为单环和多环中的任一种,但优选为单环。化合物(A4)中所含的芳香族环的数量优选为1~5,更优选为1或2,进一步优选为1。芳香族环可以为碳环和杂环中的任一种,优选为碳环。

芳香族环可以具有取代基。即,芳香族环可以为取代或非取代的芳香族环。作为取代基,可以举出上述取代基,其中,优选卤原子、羟基、烷基、苯基或氟苯基,更优选F、Cl、羟基、CH₃或对氟苯基。

作为亲水基团,可以举出例如阴离子性亲水基团、阳离子性亲水基团、非离子性亲水基团。化合物(A4)例如可以仅具有阴离子性亲水基团,也可以仅具有非离子性亲水基团。化合物(A4)所具有的亲水基团的数量可以为1个~4个,可以为1个~3个,可以为1个~2个,也可以为1个。

作为亲水基团,例如,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-P(=O)(OM)₂、-OP(O)(OM)₂、-B(OM)₂或-OB(OM)₂,更优选-SO₃M、-OSO₃M或-COOM。

M为H、金属原子、NR⁶₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。

R⁶独立地为H或有机基团,R⁶中的任意2个可以相互键合而形成环。作为有机基团,优选烷基。作为R⁶,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H或C₁₋₄的烷基,最优选H。

作为金属原子,可以举出一价或二价的金属原子,优选碱金属(A4族)或碱土金属(2族),更优选Na、K或Li。

作为M,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选H、金属原子或 NR_4^6 ,更优选H、Na、K或 NR_4^6 ,进一步优选H、Na、K或 NH_4 。

作为不饱和双键,优选自由基聚合性不饱和双键,也可以为乙烯基键。

从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,化合物(A4)的碳原子数优选为6~80、更优选为8~40、进一步优选为8~30、特别优选为8~20。本发明中,化合物(A4)的碳原子数不包括化合物(A4)中所含的亲水基团中的碳原子数。

作为化合物(A4),优选不含有氟的化合物。

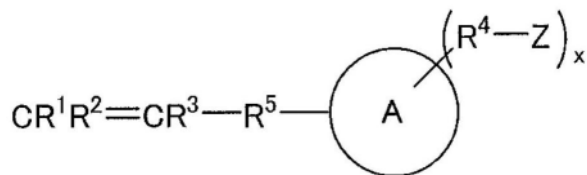
化合物(A4)通常为水溶性。化合物(A4)在水中的溶解度相对于水100g可以为0.1g以上。

本发明的制造方法中,作为化合物(A4),可以使用一种或两种以上的化合物。作为化合物(A4),可以仅使用具有阴离子性亲水基团的化合物,也可以仅使用具有非离子性亲水基团的化合物,还可以合用含有阴离子性亲水基团的化合物和含有非离子性亲水基团的化合物。

化合物(A4)优选为选自通式(A4-1)~(A4-4)所示的化合物组成的组中的至少一种化合物。

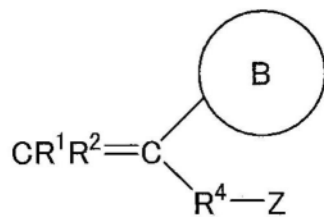
通式(A4-1):

[化8]



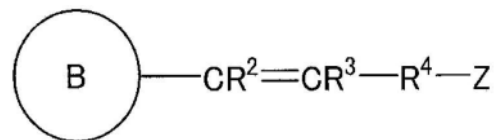
通式(A4-2):

[化9]



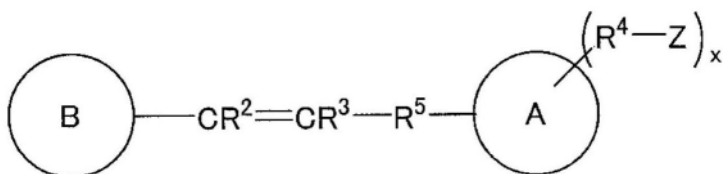
通式(A4-3):

[化10]



通式(A4-4):

[化11]



通式 (A4-1) ~ (A4-4) 中, $R^1 \sim R^3$ 各自独立地为 H、卤原子、烷基或 $-R^4-Z$ 所示的基团。

作为烷基, 没有特别限定, 可以举出直链状、支链状或环状的烷基。烷基的碳原子数为 2 以上的情况下, 烷基可以包含醚键。作为烷基的碳原子数, 优选为 1 以上, 优选为 20 以下, 更优选为 10 以下, 进一步优选为 5 以下, 特别优选为 3 以下。

烷基的与碳原子键合的至少 1 个氢原子可以被取代基取代。作为取代基, 除了上述取代基以外, 还可以举出 $-R^4-Z$ 所示的基团。作为化合物 (A4) 所具有的 $-R^4-Z$ 所示的基团的数量, 优选为 1 以上, 优选为 8 以下, 更优选为 5 以下, 进一步优选为 4 以下, 特别优选为 3 以下。

作为烷基, 优选不含有氟原子的烷基。作为烷基, 可以举出 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等, 其中, 优选 $-\text{CH}_3$ 。

作为卤原子, 优选为 F、Cl 或 Br, 更优选为 F。

作为 $R^1 \sim R^3$, 其中, 优选 H、F、 $-\text{CH}_3$ 、环丙基、环戊基或环己基, 更优选 H、 $-\text{CH}_3$ 、环丙基、环戊基或环己基。

通式 (A4-1) ~ (A4-4) 中, R^4 为单键或亚烷基。作为亚烷基, 可以举出直链状或支链状的亚烷基。作为亚烷基的碳原子数, 优选为 1 以上, 优选为 20 以下, 更优选为 10 以下, 进一步优选为 3 以下。作为亚烷基, 优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 更优选 $-\text{CH}_2-$ 。

作为 R^4 , 优选单键或 $-\text{CH}_2-$, 更优选单键。

通式 (A4-1) 和通式 (A4-4) 中, R^5 为单键或亚烷基。作为亚烷基, 可以举出直链状或支链状的亚烷基。作为亚烷基的碳原子数, 优选为 1 以上, 优选为 20 以下, 更优选为 10 以下, 进一步优选为 3 以下。作为亚烷基, 优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 更优选 $-\text{CH}_2-$ 。

作为 R^5 , 优选单键或 $-\text{CH}_2-$, 更优选单键。

通式 (A4-1) ~ (A4-4) 中, Z 为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 或 $-\text{OB}(\text{OM})_2$ 。M 和 R^6 如上所述。

通式 (A4-1) 和 (A4-4) 中, x 表示与环 A 键合的 $-R^4-Z$ 所示的基团的数量, 为 1 以上的整数。x 的上限可以为形成构成环 A 的所有环的原子数减去 1 而得到的数以下, 优选为 5 以下, 更优选为 3 以下, 进一步优选为 2 以下。

通式 (A4-1) ~ (A4-4) 中, 环 A 和环 B 为可以具有取代基的芳香族环。

环 A 和环 B 可以为单环和多环中的任一种, 优选为单环。环 A 和环 B 中所含的芳香族环的数量优选为 1 ~ 5, 更优选为 1 或 2, 进一步优选为 1。环 A 和环 B 可以为碳环和杂环中的任一种, 优选为碳环。

作为环 A 和环 B, 可以举出:

苯环、萘环、联苯环、蒽环、

呋喃环、苯并呋喃环、

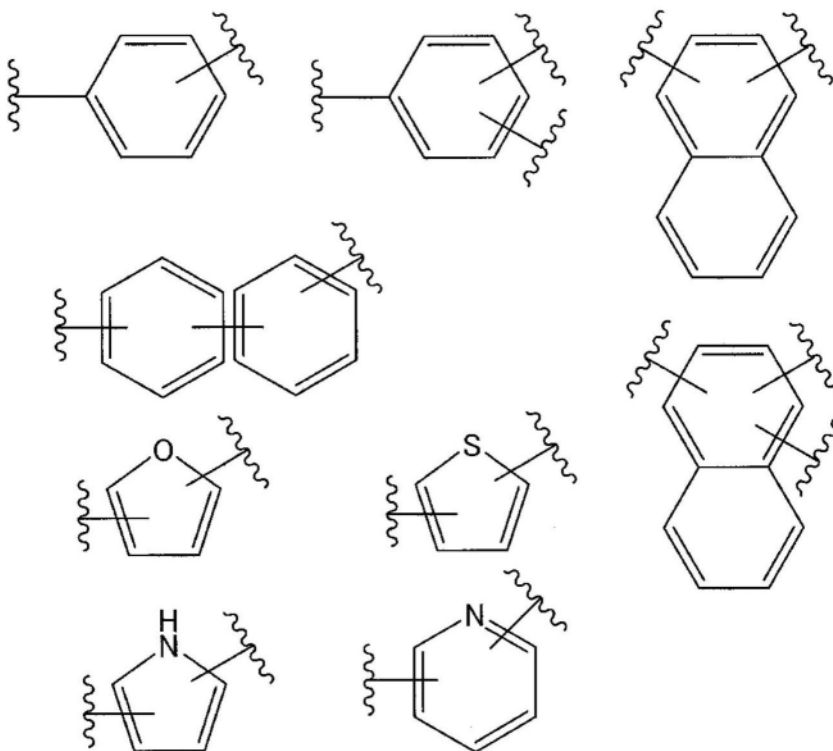
吡咯环、吡啶环、咪唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡啶环、

吡啶环、喹啉环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、
噻吩环、苯并噻吩环、
噁唑环、苯并噁唑环、
噻唑环、苯并噻唑环等，
均可以被取代基取代。

作为环A和环B可以具有的取代基，只要是 $-R^4-Z$ 所示的基团以外的取代基就没有特别限定，可以举出上述取代基，其中，优选为卤原子、羟基、烷基、苯基或氟苯基，更优选为F、Cl、羟基、 CH_3 或对氟苯基。

作为通式(A4-1)和(A4-4)中的环A，从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发，优选以下式中的任一者所示的环。

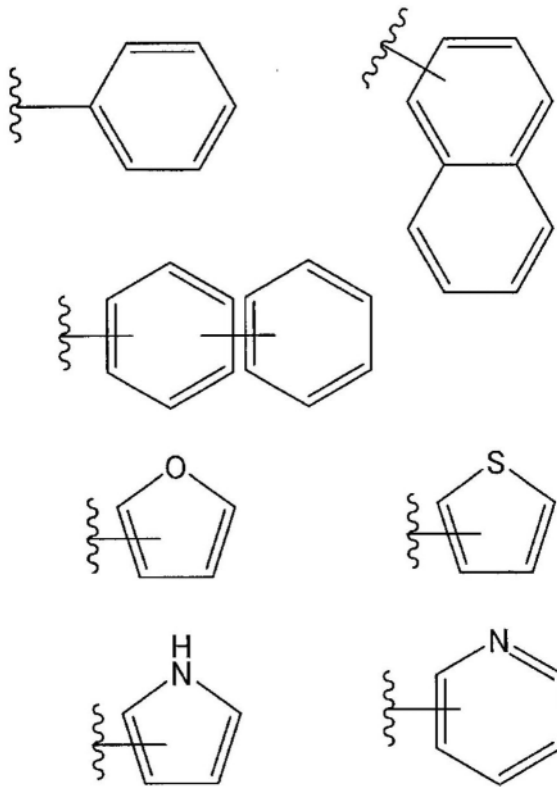
[化12]



上述各式中，波浪线表示环A相对于通式(A4-1)和(A4-4)所示的化合物中的构成乙烯基的碳原子、 R^5 的亚烷基的碳原子或 $-R^4-Z$ 所示的基团键合的键合位置。在任一芳香族环中，与碳原子键合的氢原子均可以被取代基所取代，与碳原子键合的氢原子也可以不被取代基所取代。作为取代基，可以举出上述取代基，其中，优选卤原子、羟基、烷基、苯基或氟苯基，更优选F、Cl、羟基、 CH_3 或对氟苯基。

作为通式(A4-2)~(A4-4)中的环B，从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发，优选以下式中的任一者所示的环。

[化13]



上述各式中,波浪线表示环B相对于通式(A4-2)~(A4-4)所示的化合物中的构成乙烯基的碳原子键合的键合位置。在任一芳香族环中,与碳原子键合的氢原子均可以被取代基所取代。作为取代基,可以举出上述取代基,其中,优选卤原子、羟基、烷基、苯基或氟苯基,更优选F、Cl、羟基、 CH_3 或对氟苯基。

作为化合物(A4)的碳原子数,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选为6以上、更优选为8以上,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为12以下、特别优选为10以下。在本发明中,化合物(A4)的碳原子数不包括化合物(A4)中的Z中可以包含的碳原子数。

作为化合物(A4),其中,优选通式(A4-1)~(A4-4)所示的化合物。

作为化合物(A4),可以举出:

- 对苯乙烯磺酸、
- 2-苯乙烯磺酸、
- 间苯乙烯磺酸、
- 4-(2-丙烯基)苯甲酸、
- 4-乙烯基苯甲酸、
- 4-(1-氟乙烯基)苯甲酸、
- 2-乙烯基苯基膦酸(苯乙烯膦酸)、
- 4-乙烯基苯基膦酸(苯乙烯膦酸)、
- 4-乙烯基苄基膦酸、
- 4-乙烯基苯基硫酸、
- 2-(1-环戊基乙烯基)苯甲酸、
- (E)-2-(2-环戊基乙烯基)苯甲酸、

2-[(E)-2-环己基乙烯基]苯甲酸、
(E)-2-(3-(萘-1-基)烯丙基)苯甲酸、
1-肉桂基-2-萘甲酸、
(Z)-2-(3-苯基烯丙基)苯甲酸、
3-烯丙基萘-2-羧酸、
4-乙烯基苯-1,3-二羧酸、
4-乙烯基苯基硼酸、
4-烯丙基-2,3,5,6-四氟苯甲酸、
2-烯丙基苯甲酸、
2-烯丙基-3-氯苯甲酸、
2-烯丙基-4-氟苯甲酸、
2-烯丙基-4-甲基苯甲酸、
2-烯丙基-5,6-二氯苯甲酸、
2-(烯丙基-3,3-d₂)-6-氟苯甲酸、
4-乙烯基邻苯二甲酸、
3-乙烯基苯-1,2-二羧酸、
2-乙烯基对苯二甲酸、
5-乙烯基间苯二甲酸、
4-乙烯基萘-1,2-二羧酸、
2-苯基丙烯酸、
反式肉桂酸、
3-苯基-2-丁烯酸、
3-甲基-4-苯基-3-丁烯酸、
反式-2-羟基肉桂酸、
5-乙烯基-2-呋喃酸、
2-乙烯基-3-糠酸、
2-甲基-5-乙烯基-3-糠酸、
2-(4-氟苯基)-4-乙烯基-2,5-二氢呋喃-3-羧酸、
3,5-二甲基-4-乙烯基-1H-吡咯-2-羧酸、
2-乙烯基-3-噻吩羧酸、
5-乙烯基吡啶-2-羧酸、
和它们的盐等。

作为化合物(A4),其中,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选对苯乙烯磺酸、4-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯基硼酸、和它们的盐(例如铵盐、钠盐、钾盐)。

使含氟单体聚合时的化合物(A4)的量相对于水性介质优选为3质量ppm~5000质量ppm,更优选为5质量ppm以上,进一步优选为10质量ppm以上,特别优选为20质量ppm以上,最优选为30质量ppm以上,另外,更优选为1000质量ppm以下,进一步优选为500质量ppm以下,特别优选为300质量ppm以下,最优选为200质量ppm以下。通过将化合物(A4)的量设为上

述范围内,能够产生更多的含氟弹性体颗粒,能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

不含氟的化合物(A5)是分子中不含有氟原子的化合物,是通式(A5)所示的化合物。在本发明的制造方法中,可以使用一种或两种以上的不含氟的化合物(A5)。

通式(A5): $CX^1X^2=CX^3-R-Z$

(式中, X^1 、 X^2 和 X^3 各自独立地为H或烷基;R为单键或亚烷基; X^1 、 X^2 、 X^3 和R的碳原子的合计数为0~5;Z为 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P(=O)(OM)_2$ 、 $-OP(O)(OM)_2$ 或 $-B(OM)_2$;M为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓; R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合形成环。)

通式(A5)中, X^1 、 X^2 和 X^3 各自独立地为H或烷基。作为烷基,只要是不含有氟原子的烷基就没有特别限定,可以举出直链状或支链状的烷基。作为烷基,可以举出 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_3$ 等,其中,优选 $-CH_3$ 。

通式(A5)中,作为 X^1 和 X^2 ,优选H。通式(A5)中,作为 X^3 ,优选H或 $-CH_3$,更优选H。

通式(A5)中,R为单键或亚烷基。作为亚烷基,只要是不含有氟原子的亚烷基就没有特别限定,可以举出直链状或支链状的亚烷基。作为亚烷基,可以举出 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 等,其中,优选 $-CH_2-$ 。

通式(A5)中,作为R,优选单键或 $-CH_2-$,更优选单键。

通式(A5)中, X^1 、 X^2 、 X^3 和R的碳原子的合计数为0~5,优选为0~4,更优选为0~3,进一步优选为0~2,特别优选为0或1,最优选为0。如果碳原子的合计数过多,则含氟聚合物在聚合槽中的附着量变多,或者无法产生足够数量的含氟聚合物颗粒。

通式(A5)中,Z为 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P(=O)(OM)_2$ 、 $-OP(O)(OM)_2$ 或 $-B(OM)_2$ 。作为Z,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 或 $-P(=O)(OM)_2$,更优选 $-SO_3M$ 或 $-OSO_3M$ 。

M为H、金属原子、 NR^1_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。

R^1 独立地为H或有机基团, R^1 中的任意2个可以相互键合而形成环。作为有机基团,优选烷基。作为 R^1 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基,最优选H。

作为金属原子,可以举出一价或二价的金属原子,优选碱金属(1族)或碱土金属(2族),更优选Na、K或Li。

作为M,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选H、金属原子或 NR^1_4 ,更优选H、Na、K、Li或 NR^1_4 ,进一步优选Na、K、Li或 NR^1_4 ,特别优选Na、K、Li或 NH_4 ,最优选Na或 NH_4 。

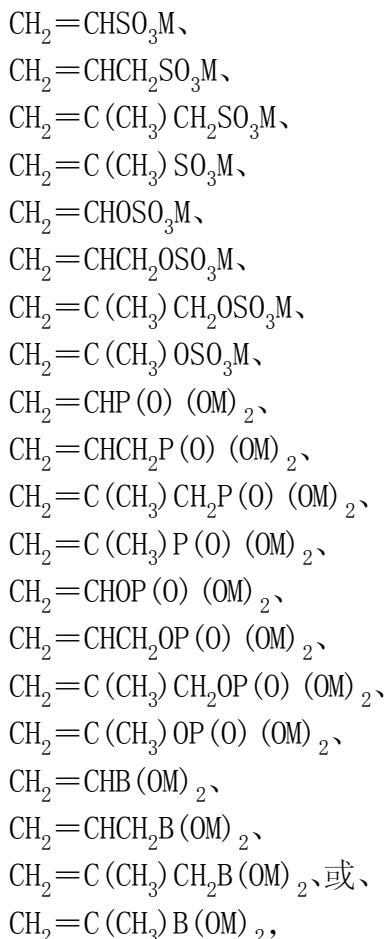
作为不含氟的化合物(A5),从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选通式(1-1)所示的不含氟的化合物。

通式(A5-1): $CH_2=CX^4-R^2-Z$

(式中, X^4 为H或 CH_3 , R^2 为单键或碳原子数1~3的亚烷基,Z如上所述。)

通式(A5-1)中,作为 X^4 ,优选H。另外,通式(A5-1)中,作为 R^2 ,优选为单键或 $-CH_2-$,进一步优选为单键。

作为不含氟的化合物(A5),优选:



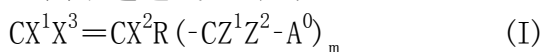
更优选 $\text{CH}_2=\text{CHSO}_3\text{M}$ 或 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$,进一步优选 $\text{CH}_2=\text{CHSO}_3\text{M}$ 。

使含氟单体聚合时的不含氟的化合物(A5)的量相对于水性介质可以为3质量ppm~5000质量ppm,优选为1质量ppm~1000质量ppm,更优选为3质量ppm以上,进一步优选为5质量ppm以上,特别优选为10质量ppm以上,最优选为15质量ppm以上,另外,更优选为800质量ppm以下,进一步优选为500质量ppm以下,特别优选为250质量ppm以下,最优选为150质量ppm以下。通过将使含氟单体聚合时的不含氟的化合物(A5)的量设为上述范围内,能够产生更多的含氟弹性体颗粒,能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着。

推测具有三键和亲水基团的化合物(A1)、通式(A2)所示的含氟化合物(A2)、通式(A3)所示的不含氟的化合物(A3)、具有芳香族环、亲水基团和不饱和双键的化合物(A4)和通式(A5)所示的不含氟的化合物(A5)具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团,因此在上述聚合中使用时,在聚合反应初期与含氟单体反应,形成具有来自这些化合物的亲水基团且稳定性高的颗粒。因此,认为如果在这些化合物的存在下进行聚合,则聚合时产生的含氟弹性体的颗粒数变多。

(聚合物(I))

本发明的制造方法中使用的聚合物(I)为包含基于单体(I)的聚合单元(I)的聚合物。单体(I)由下述通式(I)表示。



(式中, X^1 和 X^3 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; X^2 为H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基; m为1以上的整数。)

本发明中,阴离子性基团中,除了硫酸酯基、羧酸酯基等阴离子性基团以外,还包含提供-COOH之类的酸基、-COONH₄之类的酸碱等阴离子性基团的官能团。作为阴离子性基团,优选硫酸酯基、羧酸酯基、磷酸酯基、膦酸酯基、磺酸酯基、或-C(CF₃)₂OM(式中,M为-H、金属原子、-NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团)。

本发明的制造方法中,作为通式(I)所示的单体(I),可以使用一种或两种以上的单体。

R为连接基团。本发明中,“连接基团”为(m+1)价连接基团,m为1的情况下为二价连接基团。连接基团可以为单键,优选包含至少1个碳原子,碳原子的个数可以为2以上、可以为4以上、可以为8以上、可以为10以上、也可以为20以上。上限没有限定,例如可以为100以下、也可以为50以下。

连接基团可以为链状或支链状、环状或非环状结构、饱和或不饱和、取代或非取代,根据期望可以包含选自由硫、氧以及氮组成的组中的1个以上杂原子,根据期望可以包含选自由酯、酰胺、磺酰胺、羰基、碳酸酯、氨基甲酸酯、脲和氨基甲酸酯组成的组中的一种以上的官能团。上述连接基团不含碳原子,可以为氧、硫或氮等链状杂原子。

m为1以上的整数,优选为1或2,更优选为1。m为2以上的整数时,Z¹、Z²和A⁰可以相同也可以不同。

接着,对通式(I)中m为1时的优选构成进行说明。

R优选为例如氧、硫、氮等链状杂原子、或者二价有机基团。

R为二价有机基团的情况下,与碳原子键合的氢原子可以被氟以外的卤素、例如氯等取代,可以包含或不含双键。另外,R可以为链状和支链状中的任一种,也可以为环状和非环状中的任一种。另外,R可以包含官能团(例如酯、醚、酮(酮基)、胺、卤化物等)。

另外,R可以为非氟的二价有机基团,也可以为部分氟化或过氟化的二价有机基团。

作为R,可以为例如:碳原子上未键合氟原子的烃基;与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的烃基;或者与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的烃基,它们可以包含氧原子,可以包含双键,也可以包含官能团。

R优选为可以包含醚键或酮基的碳原子数为1~100的烃基,该烃基中,与碳原子键合的氢原子的一部分或全部可以被氟取代。

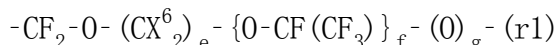
作为R,优选为选自-(CH₂)_a-、-(CF₂)_a-、-(CF₂)_a-O-、-O-(CF₂)_a-、-(CF₂)_a-O-(CF₂)_b-、-O(CF₂)_a-O-(CF₂)_b-、-(CF₂)_a-[O-(CF₂)_b]_c-、-O(CF₂)_a-[O-(CF₂)_b]_c-、-[CF₂)_a-O]_b-[CF₂)_c-O]_d-、-O[CF₂)_a-O]_b-、-O[CF₂)_a-O]_b-[CF₂)_c-O]_d-、-O-[CF₂CF(CF₃)O]_a-(CF₂)_b-、-O-(CF₂)_a-O-[CF(CF₃)CF₂O]_b-O-、-O-[CF₂CF(CF₃)O]_a-(CF₂)_b-O-、-O-[CF₂CF(CF₃)O]_a-(CF₂)_b-O-[CF(CF₃)CF₂O]_c-O-、-[CF₂CF(CF₃)O]_a-、-[CF(CF₃)CF₂O]_a-、-(CF₂)_a-O-[CF(CF₃)CF₂O]_a-、-(CF₂)_a-O-[CF(CF₃)CF₂O]_a-(CF₂)_b-、-[CF₂CF(CF₃)]_a-CO-(CF₂)_b-以及它们的组合中的至少一种。

式中,a、b、c和d独立地为至少1以上。a、b、c和d独立地可以为2以上、可以为3以上、可以为4以上、可以为10以上、也可以为20以上。a、b、c和d的上限例如为100。

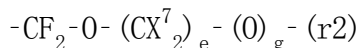
作为R,更优选为选自-O-CF₂-、-O-CF₂CF₂-、-O-CF₂CF₂-O-、-O-CF₂CF₂CF₂-、-O-

CF₂CF₂CF₂-0-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-、-0-CF₂CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CF₂-0-和-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂-中的至少一种。

作为R, 优选通式 (r1) :



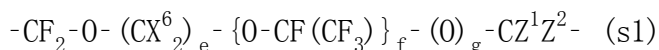
(式中, X⁶各自独立地为H、F或CF₃, e为0~3的整数, f为0~3的整数, g为0或1) 所示的二价基团, 更优选通式 (r2) :



(式中, X⁷各自独立地为H、F或CF₃, e为0~3的整数, g为0或1) 所示的二价基团。

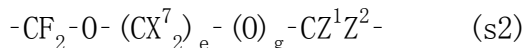
作为R而优选的具体例可以举出: -CF₂-0-、-CF₂-0-CF₂-、-CF₂-0-CH₂-、-CF₂-0-CH₂CF₂-、-0-CF₂-、-0-CF₂CF₂-、-0-CF₂CF₂CF₂-、-0-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CF₂-、-CF₂-0-CF₂CF₂-、-CF₂-0-CF₂CH₂-、-CF₂-0-CF₂CF₂CH₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)CH₂-等。其中, R优选可以包含氧原子的全氟亚烷基, 具体而言, 优选-CF₂-0-、-CF₂-0-CF₂-、-0-CF₂-、-0-CF₂CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-、或-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-。

作为通式 (I) 的-R-CZ¹Z²-, 优选通式 (s1) :



(式中, X⁶各自独立地为H、F或CF₃, e为0~3的整数, f为0~3的整数, g为0或1, Z¹和Z²各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基) 所示的基团, 式 (s1) 中, Z¹和Z²更优选为F或CF₃, 另一方面, F进一步优选为CF₃。

另外, 通式 (I) 中, 作为-R-CZ¹Z²-, 优选通式 (s2) :



(式中, X⁷各自独立地为H、F或CF₃, e为0~3的整数, g为0或1, Z¹和Z²各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基) 所示的基团, 式 (s2) 中, Z¹和Z²更优选为F或CF₃, 另一方面, F进一步优选为CF₃。

作为通式 (I) 的-R-CZ¹Z²-, 优选-CF₂-0-CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-、-CF₂-0-C(CF₃)₂-、-CF₂-0-CF₂-CF₂-、-CF₂-0-CF₂-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF₂-C(CF₃)₂-、-CF₂-0-CF₂CF₂-CF₂-、-CF₂-0-CF₂CF₂-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF₂CF₂-C(CF₃)₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)-C(CF₃)₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)-C(CF₃)₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-C(CF₃)₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-CF(CF₃)-、或-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-C(CF₃)₂-, 更优选-0-CF₂CF₂-、-0-CF₂CF₂CF₂-、-0-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CF₂-、-CF₂-0-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF₂-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF₂CF₂-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)-CF(CF₃)-、-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-CF(CF₃)-、或-CF₂-0-CF(CF₃)CF₂-0-CF(CF₃)-, 进一步优选-0-CF₂CF₂-、-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CF₂-。

聚合物 (I) 也优选被高度氟化。例如, 优选除了磷酸酯基部分 (例如CH₂OP(O)(OM)₂) 和硫酸酯基部分 (例如CH₂OS(O)₂OM) 之类的阴离子性基团 (A⁰) 以外, 聚合物 (I) 中的C-H键的80%以上、90%以上、95%以上或100%被C-F键取代。

单体 (I) 和聚合物 (I) 也优选除了阴离子性基团 (A⁰) 以外还具有C-F键而不具有C-

H键。即,通式(I)中,优选 X^1 、 X^2 和 X^3 全部为F,R为碳原子数为1以上的全氟亚烷基,上述全氟亚烷基可以为链状和支链状中的任一种,可以为环状和非环状中的任一种,也可以包含至少1个链状杂原子。上述全氟亚烷基的碳原子数可以为2~20,也可以为4~18。

单体(I)和聚合物(I)可以是部分氟化的单体和聚合物。即,单体(I)和聚合物(I)也优选除了阴离子性基团(A^0)以外还具有与碳原子键合的至少1个氢原子,具有与碳原子键合的至少1个氟原子。

阴离子性基团(A^0)可以为 $-SO_2M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-SO_2NR'CH_2COOM$ 、 $-CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2CH_2OSO_3M$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 、 $-SO_2NR'CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-SO_2NR'CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2OSO_3M$ 、 $-SO_2NR'CH_2CH_2OSO_3M$ 、或 $-C(CF_3)_2OM$ 。其中,优选 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 或 $-C(CF_3)_2OM$,更优选 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 或 $-C(CF_3)_2OM$,进一步优选 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 或 $-P(O)(OM)_2$,特别优选 $-SO_3M$ 或 $-COOM$,最优选 $-SO_3M$ 。

M为H、金属原子、 NR^7_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团。

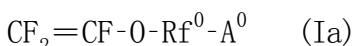
作为金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。

作为M,优选-H、金属原子或 NR^7_4 ,更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^7_4 ,进一步优选-H、-Na、-K、-Li或 NH_4 ,更进一步优选-H、-Na、-K或 NH_4 ,特别优选-H、-Na或 NH_4 ,最优选-H或 NH_4 。

聚合物(I)中,各聚合单元(I)中可以具有不同的阴离子性基团,也可以具有相同的阴离子性基团。

单体(I)也优选为通式(Ia)所示的单体。

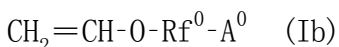
聚合物(I)也优选为包含基于通式(Ia)所示的单体的聚合单元(Ia)的聚合物。



(式中, A^0 为阴离子性基团, Rf^0 被过氟化,可以为链状或支链状、环状或非环状结构、饱和或不饱和、取代或非取代,是任意追加地含有选自硫、氧和氮组成的组中的1个以上杂原子的过氟化二价连接基团。)

单体(I)也优选为通式(Ib)所示的单体。

聚合物(I)也优选为包含基于通式(Ib)所示的单体的聚合单元(Ib)的聚合物。



(式中, A^0 为阴离子性基团, Rf^0 为由式Ia定义过的氟化二价连接基团。)

通式(I)中, A^0 为硫酸酯基是优选的方式之一。 A^0 例如为 $-CH_2OSO_3M$ 、 $-CH_2CH_2OSO_3M$ 、或 $-SO_2NR'CH_2CH_2OSO_3M$,式中, R' 为H、或碳原子数1~碳原子数4的烷基,M与上述相同。

A^0 为硫酸酯基的情况下,作为通式(I)所示的单体,可以举出例如 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 等。上述式中,M与上述相同。

通式(I)中, A^0 为磺酸酯基也是优选的方式之一。作为 A^0 ,例如为 $-SO_3M$,式中,M与上述相同。

在 A^0 为磺酸酯基的情况下,作为通式(I)所示的单体,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_3SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_3M)$ 等。上述式中,M与上述相同。

通式(I)中, A^0 为羧酸酯基也是优选的方式之一。作为 A^0 ,例如为 $COOM$ 或 $SO_2NR'CH_2COOM$,式中, R' 为H或碳原子数1~4的烷基,M与上述相同。 A^0 为羧酸酯基的情况下,作为通式(I)所示的单体,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$ (n大于1)、 $CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$ 等。上述式中, R' 为H或碳原子数1~4的烷基,M与上述相同。

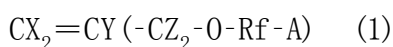
通式(I)中, A^0 为磷酸酯基也是优选的方式之一。作为 A^0 ,例如为 $-CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $[-SO_2NR'CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 或 $SO_2NR'CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$,式中, R' 为碳原子数1~4的烷基,M与上述相同。

A^0 为磷酸酯基的情况下,作为通式(I)所示的单体,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3CH_2OP(O)(OM)_2)$ 等。上述式中,M与上述相同。

通式(I)中, A^0 为磷酸酯基也是优选的方式之一。 A^0 为磷酸酯基的情况下,作为通式(I)所示的单体,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3P(O)(OM)_2)$,式中,M与上述相同。

单体(I)优选为通式(1)所示的单体(1)。

聚合物(I)优选为包含基于通式(1)所示的单体的聚合单元(1)的聚合物(1)。



(式中,X相同或不同,为-H或F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。 Rf 为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基。 A 为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 或 $-C(CF_3)_2OM$ (M 为-H、金属原子、 $-NR^7_4$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有有机基团)。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。)

本发明的制造方法中,可以将通式(1)所示的单体(1)与其他单体共聚。

聚合物(1)可以是通式(1)所示的氟烯丙基醚化合物的均聚物,也可以是与其他单体的共聚物。

上述碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

通式(1)中,X为-H或F。X可以两者为-F,也可以至少一者为-H。例如,可以是一者为-F而另一者为-H,也可以是两者为-H。

通式(1)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。上述烷基是不含有氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。作为上述Y,优选-H、-F或CF₃,更优选-F。

通式(1)中,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。上述烷基是不含有氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。作为上述Z,优选-H、-F或CF₃,更优选-F。

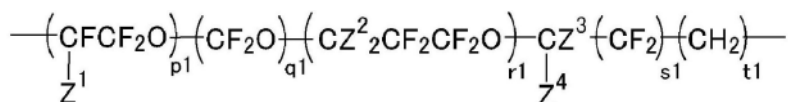
通式(1)中,上述X、Y和Z中的至少1者包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

通式(1)中,上述Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基。

上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,上述含氟亚烷基的碳原子数优选为30以下,更优选为20以下,进一步优选为10以下,特别优选为6以下,最优选为3以下。作为上述含氟亚烷基,可以举出-CF₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CH₂-、-CF(CF₃)-、-CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₃)CH₂-等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外,上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下,更优选为30以下,进一步优选为12以下,特别优选为9以下,最优选为6以下。上述具有醚键的含氟亚烷基例如可以由通式:

[化14]



(式中,Z¹为F或CF₃;Z²和Z³分别为H或F;Z⁴为H、F或CF₃;p₁+q₁+r₁为1~10的整数;s₁为0或1;t₁为0~5的整数。)所示的二价基团。

作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出-CF₂CF(CF₃)OCF₂-、-CF(CF₃)CF₂-O-CF(CF₃)-、-(CF(CF₃)CF₂-O)_n-CF(CF₃)- (式中,n为1~10的整数)、-CF(CF₃)CF₂-O-CF(CF₃)CH₂-、-(CF(CF₃)CF₂-O)_n-CF(CF₃)CH₂- (式中,n为1~10的整数)、-CH₂CF₂CF₂O-CH₂CF₂CH₂-、-CF₂CF₂CF₂O-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂O-CF₂CF₂CH₂-、-CF₂CF₂O-CF₂-、-CF₂CF₂O-CF₂CH₂-等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

通式(1)中,A为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M或-C(CF₃)₂OM(M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团)。

作为R⁷,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H或C₁₋₄的烷基。

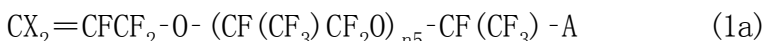
作为金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。

作为M,优选H、金属原子或NR⁷₄,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR⁷₄,进

一步优选H、Na、K、Li或NH₄,更进一步优选H、Na、K或NH₄,特别优选H、Na或NH₄,最优选H或NH₄。

作为A,优选-COOM或-SO₃M,更优选-COOM。

作为通式(1)所示的单体,例如例示通式(1a):



(式中,各X相同,表示F或H。n5表示0或1~10的整数,A与上述定义相同。)所示的氟烯丙基醚化合物作为优选的化合物。

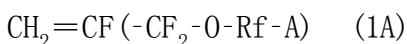
通式(1a)中,从能够得到一次粒径小的颗粒的方面考虑,n5优选为0或1~5的整数,更优选为0、1或2,进一步优选为0或1。

本发明的制造方法中,可以将通式(1a)所示的单体与其他单体共聚。

聚合物(1)可以是通式(1a)所示的氟烯丙基醚化合物的均聚物,也可以是与其它单体的共聚物。

单体(1)优选为通式(1A)所示的单体。

聚合单元(1)优选为基于通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。



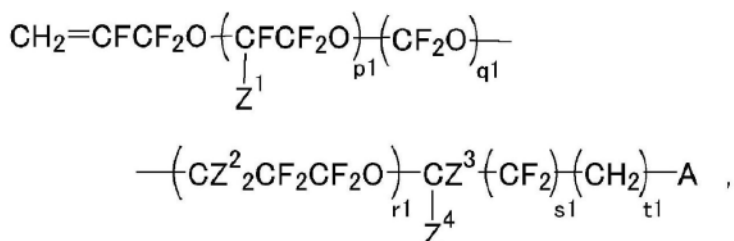
(式中,Rf和A与上述相同。)

本发明的制造方法中,可以将通式(1A)所示的单体与其他单体共聚。

聚合物(1)可以是通式(1A)所示的单体的均聚物,也可以是与其它单体的共聚物。

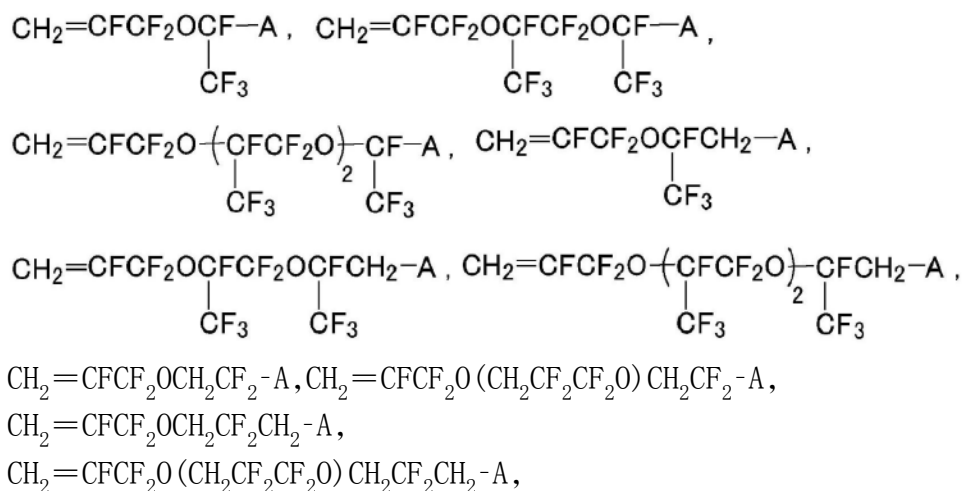
作为式(1A)所示的单体,具体而言,可以举出通式

[化15]



(式中,Z¹为F或CF₃;Z²和Z³分别为H或F;Z⁴为H、F或CF₃;p1+q1+r1为0~10的整数;s1为0或1;t1为0~5的整数,其中,Z³和Z⁴均为H的情况下,p1+q1+r1+s1不为0;A与上述定义相同。)所示的单体。更具体而言,可以优选举出:

[化16]



为-F而另一者为-H,也可以是两者为-H。

通式(2)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。烷基是不含有氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。作为Y,优选-H、-F或CF₃,更优选-F。

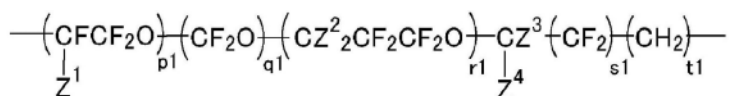
通式(2)中,优选上述X和Y中的至少一个包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

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

Rf的含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下、特别优选为5以下。作为含氟亚烷基,可以举出-CF₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CF₂CH₂-、-CF(CF₃)-、-CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₃)CH₂-、-CF₂CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-等。含氟亚烷基优选为全氟亚烷基,更优选为未分支的直链状的全氟亚烷基。

上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外,上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下、特别优选为5以下。上述具有醚键的含氟亚烷基例如也优选为通式:

[化19]



(式中,Z¹为F或CF₃;Z²和Z³分别为H或F;Z⁴为H、F或CF₃;p1+q1+r1为1~10的整数;s1为0或1;t1为0~5的整数。)所示的二价基团。

作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出-CF₂CF(CF₃)OCF₂-、-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂-O-CF(CF₃)-、-(CF(CF₃)CF₂-O)_n-CF(CF₃)- (式中,n为1~10的整数)、-CF(CF₃)CF₂-O-CF(CF₃)CH₂-、-(CF(CF₃)CF₂-O)_n-CF(CF₃)CH₂- (式中,n为1~10的整数)、-CH₂CF₂CF₂O-CH₂CF₂CH₂-、-CF₂CF₂CF₂O-CF₂-、-CF₂CF₂CF₂O-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂O-CF₂CF₂CH₂-、-CF₂CF₂O-CF₂-、-CF₂CF₂O-CF₂CH₂-等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

上述具有酮基的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外,上述具有酮基的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下、特别优选为5以下。

作为上述具有酮基的含氟亚烷基,具体而言,可以举出-CF₂CF(CF₃)CO-CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CO-CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CO-CF₂CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CO-CF₂CF₂CF₂CF₂-等。上述具有酮基的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

也可以在含氟亚烷基中的酮基上加成水。因此,单体(2)可以为水合物。作为在酮基上加成有水的含氟亚烷基,可以举出-CF₂CF(CF₃)C(OH)₂-CF₂-、-CF₂CF(CF₃)C(OH)₂-CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)C(OH)₂-CF₂CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)C(OH)₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-等。

通式(2)中,A为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M或-C(CF₃)₂OM(M为H、金属原子、NR₄⁷、具有或不

具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团)。

作为 R^7 , 优选H或 C_{1-10} 的有机基团, 更优选H或 C_{1-4} 的有机基团, 进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

作为金属原子, 可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等, 优选Na、K或Li。

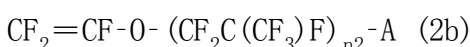
作为M, 优选H、金属原子或 NR^7_4 , 更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^7_4 , 进一步优选H、Na、K、Li或 NH_4 , 更进一步优选H、Na、K或 NH_4 , 特别优选H、Na或 NH_4 。

作为A, 优选-COOM或 $-SO_3M$, 更优选 $-SO_3M$ 。

通式(2)所示的单体优选为选自通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)和(2e)所示的单体组成的组中的至少一种。



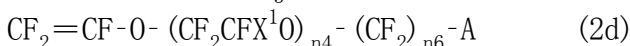
(式中, $n1$ 表示1~10的整数, A与上述相同。)



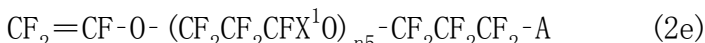
(式中, $n2$ 表示1~5的整数, A与上述定义相同。)



(式中, X^1 表示F或 CF_3 , $n3$ 表示1~10的整数, A与上述定义相同。)



(式中, $n4$ 表示1~10的整数, $n6$ 表示1~3的整数, A和 X^1 与上述定义相同。)



(式中, $n5$ 表示0~10的整数, A和 X^1 与上述定义相同。)

通式(2a)中, 上述 $n1$ 优选为5以下的整数、更优选为2以下的整数。

作为通式(2a)所示的单体, 可以举出例如 $CF_2=CF-O-CF_2COOM$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2)_3COOM$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2SO_3M)$ (式中, M与上述定义相同)。

通式(2b)中, 从所得到的组合物的分散稳定性的方面考虑, $n2$ 优选为3以下的整数。

通式(2c)中, 从水溶性的方面考虑, $n3$ 优选为5以下的整数, 上述A优选为-COOM, 上述M优选为H或 NH_4 。

通式(2d)中, 从组合物的分散稳定性的方面考虑, X^1 优选为 $-CF_3$, 从水溶性的方面考虑, $n4$ 优选为5以下的整数, A优选为-COOM, M优选为H或 NH_4 。

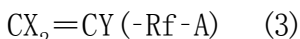
作为通式(2d)所示的单体, 可以举出例如 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$ (式中, M表示H、 NH_4 或碱金属)。

通式(2e)中, 从水溶性的方面考虑, $n5$ 优选为5以下的整数, A优选为-COOM, M优选为H或 NH_4 。

作为通式(2e)所示的单体, 可以举出例如 $CF_2=CF(O-CF_2CF_2CF_2CF_2COOM)$ (式中, M表示H、 NH_4 或碱金属)。

单体(I)也优选为通式(3)所示的单体(3)。

聚合物(I)也优选为包含基于通式(3)所示的单体的聚合单元(3)的聚合物(3)。



(式中,X相同或不同,为-H或F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A与上述相同。)

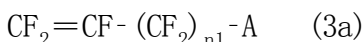
本发明的制造方法中,可以将通式(3)所示的单体(3)与其他单体共聚。

聚合物(3)可以是通式(3)所示的单体的均聚物,也可以是与其他单体的共聚物。

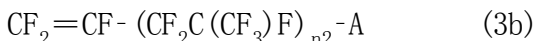
需要说明的是,碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基不包含氧原子为末端的结构,是在碳碳间包含醚键的亚烷基。

通式(3)中,Rf优选为碳原子数1~40的含氟亚烷基。通式(3)中,优选X和Y中的至少1者包含氟原子。

通式(3)所示的单体为选自通式(3a):



(式中,n1表示1~10的整数,A与上述定义相同)所示的单体和通式(3b):



(式中,n2表示1~5的整数,A与上述定义相同。)所示的单体组成的组中的至少一种。

通式(3a)和通式(3b)中,A优选为-SO₃M或COOM,M优选为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。R⁷表示H或有机基团。

通式(3a)中,n1优选为5以下的整数,更优选为2以下的整数。A优选为-COOM,M优选为H或NH₄。

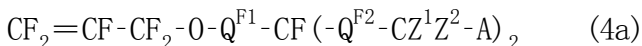
作为通式(3a)所示的单体,可以举出例如CF₂=CFCF₂COOM(式中,M与上述定义相同)。

通式(3b)中,从所得到的组合物的分散稳定性的方面考虑,n2优选为3以下的整数,A优选为-COOM,M优选为H或NH₄。

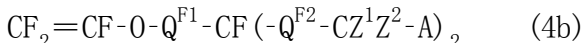
接着,对通式(I)中m为2以上的整数时的优选构成进行说明。

单体(I)也优选为选自通式(4a)和通式(4b)所示的单体组成的组中的至少一种。

聚合物(I)也优选为包含基于选自通式(4a)和通式(4b)所示的单体组成的组中的至少一种单体的聚合单元(4)的聚合物(4)。



(式中,Z¹、Z²和A与上述定义相同,Q^{F1}和Q^{F2}相同或不同,为单键、可以在碳碳间包含醚键的含氟亚烷基或可以在碳碳间包含醚键的含氟氧亚烷基。)



(式中,Z¹、Z²、A、Q^{F1}和Q^{F2}与上述定义相同。)

作为通式(4a)和通式(4b)所示的单体,可以举出:

[化20]



等。

作为单体 (I), 优选为选自由单体 (1)、单体 (2) 和单体 (3) 组成的组中的至少一种, 更优选为单体 (2)。

聚合物 (I) 优选为选自由聚合物 (1)、聚合物 (2) 和聚合物 (3) 组成的组中的至少一种, 更优选为聚合物 (2)。

本发明的制造方法中, 可以将单体 (I) 与其他单体共聚。

聚合物 (I) 可以是仅由聚合单元 (I) 构成的均聚物, 也可以是包含聚合单元 (I) 和基于能够与通式 (I) 所示的单体 (I) 共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。从在水性介质中的溶解性的观点出发, 优选仅由聚合单元 (I) 构成的均聚物。聚合单元 (I) 在每次出现时可以相同或不同, 聚合物 (I) 可以包含基于两种以上不同的通式 (I) 所示的单体 (I) 的聚合单元 (I)。

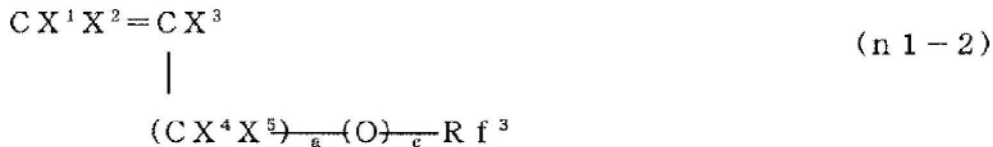
通过使用包含聚合单元 (I) 和基于能够与通式 (I) 所示的单体 (I) 共聚的其他单体的聚合单元的共聚物作为聚合物 (I), 能够进一步减少含氟弹性体向聚合槽的附着。

作为上述其他单体, 优选通式 $\text{CFR}=\text{CR}_2$ (式中, R 独立地为 H、F 或碳原子数 1~4 的全氟烷基) 所示的单体。另外, 作为其他单体, 优选碳原子数为 2 或 3 的含氟烯键式单体。作为其他单体, 可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E 体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z 体) 等。

作为其他单体, 其中, 从共聚性良好的方面考虑, 优选为选自由四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、三氟氯乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CFC1}$) 和偏二氟乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) 组成的组中的至少一种, 更优选为选自由四氟乙烯和偏二氟乙烯组成的组中的至少一种, 进一步优选为偏二氟乙烯。因此, 基于上述其他单体的聚合单元优选为选自由基于四氟乙烯的聚合单元和基于偏二氟乙烯的聚合单元组成的组中的至少一种, 进一步优选为基于偏二氟乙烯的聚合单元。基于上述其他单体的聚合单元在每次出现时可以相同或不同, 聚合物 (I) 可以包含基于两种以上不同的其他单体的聚合单元。

另外, 作为上述其他单体, 还可以举出通式 (n1-2) :

[化21]



(式中, X^1 、 X^2 相同或不同,为H或F; X^3 为H、F、Cl、 CH_3 或 CF_3 ; X^4 、 X^5 相同或不同,为H或F; a 和 c 相同或不同,为0或1。 Rf^3 为碳原子数1~40的含氟烷基或碳原子数2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的单体。

具体而言,可以优选举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF-Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-O-Rf}^3$ (式中, Rf^3 与上述式(n1-2)相同)等。

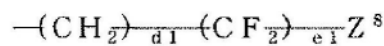
作为上述其他单体,还可以举出式(n2-1):

[化22]



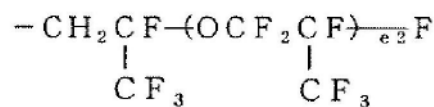
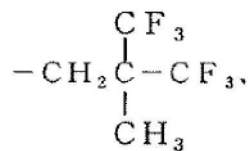
(式中, X^9 为H、F或 CH_3 ; Rf^4 为碳原子数1~40的含氟烷基或碳原子数2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟丙烯酸酯单体。所述 Rf^4 基为:

[化23]

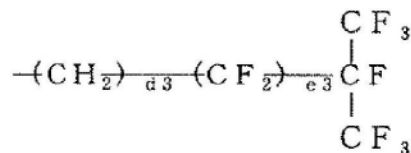


(式中, Z^8 为H、F或Cl; $d1$ 为1~4的整数; $e1$ 为1~10的整数)、

$\text{---CH}(\text{C F}_3)_2$ 、

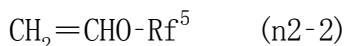


(式中, $e2$ 为1~5的整数)、



(式中, $d3$ 为1~4的整数; $e3$ 为1~10的整数)等。

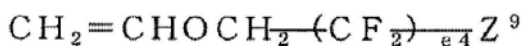
作为上述其他单体,还可以举出式(n2-2):



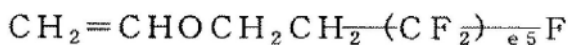
(式中, Rf^5 为碳原子数1~40的含氟烷基或碳原子数2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟乙烯基醚。

作为通式(n2-2)的单体,具体而言,可以优选举出:

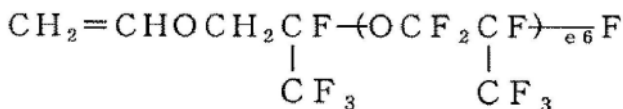
[化24]



(式中, Z^9 为 H 或 F; e_4 为 1 ~ 10 的整数)、



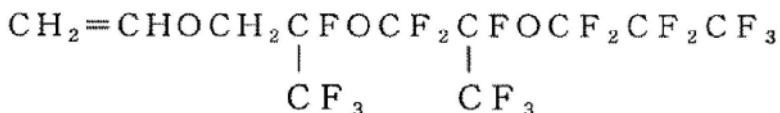
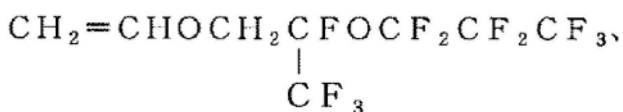
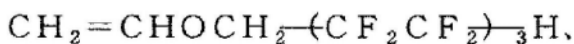
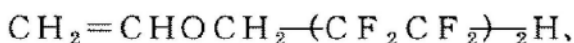
(式中, e_5 为 1 ~ 10 的整数)、



(式中, e_6 为 1 ~ 10 的整数) 等。

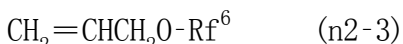
更具体而言, 可以举出

[化25]

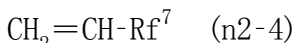


等。

此外, 还可以举出通式 (n2-3) :



(式中, Rf^6 为碳原子数 1 ~ 40 的含氟烷基或碳原子数 2 ~ 100 的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟烯丙基醚、通式 (n2 ~ 4) :

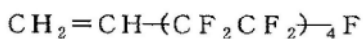
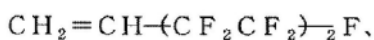
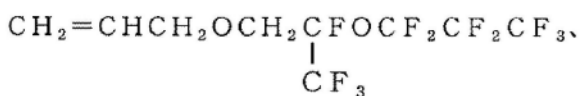
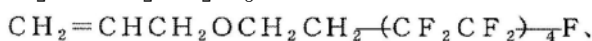
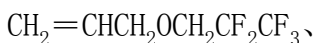


(式中, Rf^7 为碳原子数 1 ~ 40 的含氟烷基或碳原子数 2 ~ 100 的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟乙烯基单体等。

作为通式 (n2-3) 和 (n2-4) 所示的单体, 具体而言, 可以举出:

[化26]





等单体。

聚合物(I)中,作为聚合单元(I)的含量,相对于全部聚合单元,更优选依次为1.0摩尔%以上、3.0摩尔%以上、5.0摩尔%以上、10摩尔%以上、20摩尔%以上、30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上。聚合单元(I)的含量特别优选实质上为100摩尔%,聚合物(I)最优选仅由聚合单元(I)构成。

聚合物(I)中,作为基于能够与通式(I)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量,相对于全部聚合单元,更优选依次为99.0摩尔%以下、97.0摩尔%以下、95.0摩尔%以下、90摩尔%以下、80摩尔%以下、70摩尔%以下、60摩尔%以下、50摩尔%以下、40摩尔%以下、30摩尔%以下、20摩尔%以下、10摩尔%以下。基于能够与通式(I)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量特别优选实质上为0摩尔%,聚合物(I)最优选不含基于其他单体的聚合单元。

在一个实施方式中,聚合物(I)含有聚合单元(I)和基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元。在聚合物(I)含有聚合单元(I)和基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元的情况下,基于单体(I)的聚合单元(I)的含量相对于构成聚合物(I)的全部聚合单元优选为50质量%~94质量%,更优选为63质量%~90质量%,进一步优选为67质量%~87质量%,基于其他单体的聚合单元的含量相对于构成聚合物(I)的全部聚合单元优选为6质量%~50质量%,更优选为10质量%~37质量%,进一步优选为13质量%~33质量%。

在聚合物(I)含有聚合单元(I)和基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元的情况下,聚合单元(I)与基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元的交替率优选为40%以上,更优选为50%以上,进一步优选为60%以上。交替率例如可以为40%~99%。

聚合物(I)中的聚合单元(I)和基于能够与单体(I)共聚的其他单体的聚合单元的交替率可以通过含氟聚合物的¹⁹F-NMR分析求出。

作为聚合物(I)的重均分子量(Mw)的下限,更优选依次为 0.2×10^4 以上、 0.4×10^4 以上、 0.5×10^4 以上、 0.6×10^4 以上、 0.8×10^4 以上、 1.0×10^4 以上、 1.2×10^4 以上、 1.4×10^4 以上、 1.7×10^4 以上、 1.9×10^4 以上、 2.1×10^4 以上、 2.3×10^4 以上、 2.7×10^4 以上、 3.1×10^4 以上、 3.5×10^4 以上、 3.9×10^4 以上、 4.3×10^4 以上、 4.7×10^4 以上、 5.1×10^4 以上、 10.0×10^4

以上、 15.0×10^4 以上、 20.0×10^4 以上、 25.0×10^4 以上。作为聚合物(I)的重均分子量(Mw)的上限,更优选依次为 150.0×10^4 以下、 100.0×10^4 以下、 60.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下。

作为聚合物(I)的数均分子量(Mn)的下限,更优选依次为 0.1×10^4 以上、 0.2×10^4 以上、 0.3×10^4 以上、 0.4×10^4 以上、 0.5×10^4 以上、 0.7×10^4 以上、 0.8×10^4 以上、 1.0×10^4 以上、 1.2×10^4 以上、 1.4×10^4 、 1.6×10^4 以上、 1.8×10^4 以上、 2.0×10^4 以上、 3.0×10^4 以上。作为聚合物(I)的数均分子量(Mn)的上限,更优选依次为 75.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下、 30.0×10^4 以下、 20.0×10^4 以下。

聚合物(I)的分子量分布(Mw/Mn)优选依次为3.0以下、2.4以下、2.2以下、2.0以下、1.9以下、1.7以下、1.5以下、1.4以下、1.3以下。

数均分子量和重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)将单分散聚环氧乙烷(PEO)、聚乙二醇(PEG)作为标准计算出分子量的值。根据GPC测定中使用的溶剂的种类,可以以单分散聚苯乙烯为标准算出分子量。另外,在无法利用GPC进行测定的情况下,可以根据由利用NMR、FT-IR等得到的末端基团数计算出的数均分子量与熔体流动速率的相关关系,求出聚合物(I)的数均分子量。熔体流动速率可以依据JISK 7210进行测定。

聚合物(I)通常具有末端基团。末端基团是聚合时生成的末端基团,代表性的末端基团从氢、碘、溴、链状或支链状的烷基、以及链状或支链状的氟代烷基中独立地选择,可以任意追加地含有至少1个链状杂原子。烷基或氟代烷基的碳原子数优选为1~20。这些末端基团通常由用于形成聚合物(I)的引发剂或链转移剂生成,或者在链转移反应中生成。

聚合物(I)优选具有53以下的离子交换率(IXR)。上述IXR定义为相对于离子性基团的聚合物主链中的碳原子数。通过水解而成为离子性的前体基团(例如, $-\text{SO}_2\text{F}$)在决定IXR的目的下不被视为离子性基团。

IXR优选为0.5以上、更优选为0.7以上、进一步优选为1.0以上、进而更优选为1.2以上、尤其优选为1.5以上、特别优选为1.9以上。另外,IXR更优选为30以下、进一步优选为10以下、特别优选为3以下、最优选为2.2以下。

作为聚合物(I)的离子交换容量,更优选依次为0.80meq/g以上、1.50meq/g以上、1.75meq/g以上、2.00meq/g以上、2.40meq/g以上、2.50meq/g以上、2.60meq/g以上、3.00meq/g以上、3.20meq/g以上、3.50meq/g以上。离子交换容量为聚合物(I)的离子性基团($-\text{COOM}$)的含量,由聚合物(I)的组成通过计算求出。通过水解而成为离子性的前体基团(例如, $-\text{COOCH}_3$)在决定离子交换容量的目的下不被视为离子性基团。推测聚合物(I)的离子交换容量越高,聚合物(I)的阴离子性基团越多,越形成稳定性高的颗粒,而且颗粒形成力高,因此每单位水量的颗粒数变多,成为更高的聚合速度。聚合物(I)的离子交换容量过低时,有可能因聚合而产生的含氟弹性体附着于聚合槽、或者无法得到充分的聚合速度、或者产生的含氟弹性体颗粒的数量少。

聚合物(I)中,离子性基团(阴离子性基团)典型地沿着聚合物主链分布。聚合物(I)包含聚合物主链和与该主链结合的重复侧链,该侧链优选具有离子性基团。

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

术语“磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐”是指各自的盐或能够形成盐的各自的酸。

在使用盐的情况下,优选该盐为碱金属盐或铵盐。优选的离子性基团为磺酸酯基。

聚合物(I)优选具有水溶性。水溶性是指容易溶解或分散到水性介质中的性质。具有水溶性的聚合物例如无法通过动态光散射法(DLS)测定粒径,或者显示10nm以下的粒径。

聚合物(I)优选具有充分的水溶性。通常,水溶液中的聚合物(I)的含量越高,聚合物(I)越难以充分溶解或分散于水性介质中。因此,即使在水溶液中的聚合物(I)的含量高的情况下,也可以说无法通过动态光散射法(DLS)测定粒径的聚合物(I)的水溶性高。聚合物(I)优选即使在以1.0质量%的含量包含于水溶液中的情况下也无法测定粒径。优选即使在水溶液中以更优选为1.5质量%、进一步优选为2.0质量%的含量含有聚合物(I)的情况下也无法测定粒径。

聚合物(I)的水溶液的粘度优选为5.0mPa·s以上,更优选为8.0mPa·s以上,进一步优选为10.0mPa·s以上,特别优选为12.0mPa·s以上,最优选为14.0mPa·s以上,优选为100.0mPa·s以下,更优选为50.0mPa·s以下,进一步优选为25.0mPa·s以下,特别更优选为20.0mPa·s以下。

聚合物(I)的水溶液的粘度可通过将水溶液中的聚合物(I)的含量调整为相对于水溶液为33质量%,使用A&D公司制造的音叉振动式粘度计(型号:SV-10)在20℃下测定所得的水溶液的粘度来确定。

聚合物(I)的临界胶束浓度(CMC)优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

聚合物(I)的临界胶束浓度可以通过测定表面张力来确定。表面张力例如可以利用协和界面化学株式会社制造的表面张力计CBVP-A3型进行测定。

聚合物(I)的酸值优选为60以上,更优选为90以上,进一步优选为120以上,特别优选为150以上,最优选为180以上,上限没有特别限定,优选为300以下。

聚合物(I)的酸值可如下测定:在聚合物(I)具有酸型官能基以外的阴离子性基团,例如-COOM、-SO₃M、-OSO₃M或-C(CF₃)₂OM(M为金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基)的情况下,将这些基团转换为酸型基团(例如-COOH、-SO₃H等)后,通过酸-碱滴定来测定。

作为聚合物(I),也可以使用通式(11)所示的单体(11)的聚合物(11),其中,基于单体(11)的聚合单元(11)的含量相对于构成聚合物(11)的全部聚合单元为50摩尔%以上,重均分子量(Mw)为38.0×10⁴以上。

通式(11):CX₂=CY-CF₂-O-Rf-A

(式中,X和Y独立地为H、F、CH₃或CF₃,X和Y中的至少1个为F。Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或碳原子数2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M、-OSO₃M或-C(CF₃)₂OM(M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团。)

通式(11)中,X和Y独立地为H、F、CH₃或CF₃,X和Y中的至少1个为F。作为X,优选H或F,更优选H。作为Y,优选H或F,更优选F。

关于通式(11)中的Rf和A,与表示构成聚合物(1)的单体的通式(1)中的Rf和A相同。

聚合物(11)可以是仅由基于单体(11)的聚合单元(11)构成的均聚物,也可以是包含聚合单元(11)和基于能够与单体(11)共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。关于其他单体,如上所述。聚合单元(11)在每次出现时可以相同或不同,聚合物(11)可以包含基于两种以上不同的通式(11)所示的单体的聚合单元(11)。

作为聚合物(11)中的聚合单元(11)的含量,相对于构成聚合物(11)的全部聚合单元,更优选依次为50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上、99摩尔%以上。聚合单元(11)的含量特别优选实质上为100摩尔%,聚合物(11)最优选仅由聚合单元(11)构成。

聚合物(11)中,作为基于能够与单体(11)共聚的其他单体的聚合单元的含量,相对于构成聚合物(11)的全部聚合单元,更优选依次为99.0摩尔%以下、97.0摩尔%以下、95.0摩尔%以下、90摩尔%以下、80摩尔%以下、70摩尔%以下、60摩尔%以下、50摩尔%以下。基于能够与单体(11)共聚的其他单体的聚合单元的含量特别优选实质上为0摩尔%,聚合物(11)最优选不含基于其他单体的聚合单元。

作为聚合物(11)的重均分子量的下限,更优选依次为 38.0×10^4 以上、 40.0×10^4 以上。作为聚合物(11)的重均分子量的上限,更优选依次为 150.0×10^4 以下、 100.0×10^4 以下、 60.0×10^4 。

作为聚合物(11)的数均分子量的下限,更优选依次为 5.0×10^4 、 8.0×10^4 、 10.0×10^4 以上、 12.0×10^4 以上。作为聚合物(11)的数均分子量的上限,更优选依次为 75.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下、 30.0×10^4 以下。

作为聚合物(I),也可以使用通式(12)所示的单体(12)的聚合物(12),其中,基于单体(12)的聚合单元(12)的含量相对于构成聚合物(12)的全部聚合单元为50摩尔%以上,重均分子量(Mw)为 1.4×10^4 以上。

通式(12): $CX_2=CX-O-Rf-A$

(式中,X独立地为F或 CF_3 ,Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数2~100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 或 $-C(CF_3)_2OM$ (M为-H、金属原子、 $-NR^7_4$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团)。

通式(12)中,X独立地为F或 CF_3 。优选至少1个以上的X为F,更优选X均为F。

关于通式(12)中的Rf和A,与表示构成聚合物(2)的单体的通式(2)中的Rf和A相同。

聚合物(12)可以为仅由基于单体(12)的聚合单元(12)构成的均聚物,也可以为包含聚合单元(12)和基于能够与单体(12)共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。关于其他单体,如上所述。聚合单元(12)在各出现中可以相同或不同,聚合物(12)可以包含基于两种以上不同的通式(12)所示的单体的聚合单元(12)。

作为聚合物(12)中的聚合单元(12)的含量,相对于构成聚合物(12)的全部聚合单元,更优选依次为50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上、99摩尔%以上。聚合单元(12)的含量特别优选实质上为100摩尔%,聚合物(12)最优选仅由聚合单元(12)构成。

聚合物(12)中,作为基于能够与单体(12)共聚的其他单体的聚合单元的含量,相

对于构成聚合物(12)的全部聚合单元,更优选依次为50摩尔%以下、40摩尔%以下、30摩尔%以下、20摩尔%以下、10摩尔%以下、1摩尔%以下。基于能够与单体(12)共聚的其他单体的聚合单元的含量特别优选实质上为0摩尔%,聚合物(12)最优选不包含基于其他单体的聚合单元。

作为聚合物(12)的重均分子量(Mw)的下限,更优选依次为 1.4×10^4 以上、 1.7×10^4 以上、 1.9×10^4 以上、 2.1×10^4 以上、 2.3×10^4 以上、 2.7×10^4 以上、 3.1×10^4 以上、 3.5×10^4 以上、 3.9×10^4 以上、 4.3×10^4 以上、 4.7×10^4 以上、 5.1×10^4 以上。作为聚合物(12)的重均分子量(Mw)的上限,更优选为 150.0×10^4 以下、 100.0×10^4 以下、 60.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下。

作为聚合物(12)的数均分子量(Mn)的下限,更优选依次为 0.7×10^4 以上、 0.9×10^4 以上、 1.0×10^4 以上、 1.2×10^4 以上、 1.4×10^4 以上、 1.6×10^4 以上、 1.8×10^4 以上。作为聚合物(12)的数均分子量(Mn)的上限,更优选依次为 75.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下、 30.0×10^4 以下、 20.0×10^4 以下。

聚合物(12)的分子量分布(Mw/Mn)优选为3.0以下、更优选为2.4以下、进一步优选为2.2以下、特别优选为2.0以下、最优选为1.9以下。

作为聚合物(I),也可以使用通式(13)所示的单体(13)的聚合物(13),其中,基于单体(13)的聚合单元(13)的含量相对于构成聚合物(13)的全部聚合单元为50质量%以上。

通式(13): $CX_2 = CX - O - Rf - SO_3M$

(式中,X独立地为F或 CF_3 ,Rf为碳原子数1~40的含氟亚烷基、或碳原子数2~100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基,M为-H、金属原子、 $-NR_4^7$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团。)

通式(13)中,X独立地为F或 CF_3 。优选至少1个以上的X为F,更优选X均为F。

关于通式(13)中的Rf和M,与表示构成聚合物(2)的单体的通式(2)中的Rf和M相同。

聚合物(13)可以是仅由基于单体(13)的聚合单元(13)构成的均聚物,也可以是包含聚合单元(13)和基于能够与单体(13)共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。关于其他单体,如上所述。聚合单元(13)在每次出现时可以相同或不同,聚合物(13)可以包含基于两种以上不同的通式(13)所示的单体的聚合单元(13)。

聚合物(13)中,基于单体(13)的聚合单元(13)的含量相对于构成聚合物(13)的全部聚合单元为50质量%以上。聚合物(13)中的聚合单元(13)的含量相对于构成聚合物(13)的全部聚合单元优选依次为60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、99质量%以上。聚合单元(13)的含量特别优选实质上为100质量%,聚合物(13)最优选仅由聚合单元(13)构成。

聚合物(13)中,基于能够与单体(13)共聚的其他单体的聚合单元的含量相对于构成聚合物(13)的全部聚合单元优选依次为50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下、1质量%以下。基于能够与单体(13)共聚的其他单体的聚合单元的含量特别优选实质上为0质量%,聚合物(13)最优选不含基于其他单体的聚合单元。

聚合物(13)的数均分子量的下限优选依次为 0.3×10^4 以上、 0.4×10^4 以上、 0.5×10^4 以上、 0.7×10^4 以上、 0.8×10^4 以上、 1.0×10^4 以上、 1.2×10^4 以上、 1.4×10^4 、 1.6×10^4 以

上、 1.8×10^4 以上、 2.0×10^4 以上、 3.0×10^4 以上。聚合物(13)的数均分子量的上限优选依次为 75.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下、 30.0×10^4 以下、 20.0×10^4 以下。

聚合物(13)的重均分子量的下限优选依次为 0.4×10^4 以上、 0.5×10^4 以上、 0.6×10^4 以上、 0.8×10^4 以上、 1.0×10^4 以上、 1.2×10^4 以上、 1.4×10^4 以上、 1.7×10^4 以上、 1.9×10^4 以上、 2.1×10^4 以上、 2.3×10^4 以上、 2.7×10^4 以上、 3.1×10^4 以上、 3.5×10^4 以上、 3.9×10^4 以上、 4.3×10^4 以上、 4.7×10^4 以上、 5.1×10^4 以上、 10.0×10^4 以上、 15.0×10^4 以上、 20.0×10^4 以上、 25.0×10^4 以上。聚合物(13)的重均分子量的上限以优选依次为 150.0×10^4 以下、 100.0×10^4 以下、 60.0×10^4 以下、 50.0×10^4 以下、 40.0×10^4 以下。

聚合物(13)的分子量分布(Mw/Mn)优选依次为3.0以下、2.4以下、2.2以下、2.0以下、1.9以下、1.7以下、1.5以下、1.4以下、1.3以下。

聚合物(I)除了使用上述单体以外,可以通过以往公知的方法制造。

聚合物(I)中,聚合物(11)可以通过制造方法(11)来制造,所述制造方法(11)是通在水性介质中进行通式(11)所示的单体(11)的聚合来制造单体(11)的聚合物(11)的聚合物(11)的制造方法,其中,将聚合的反应体系中的氧浓度维持在500体积ppm以下。

制造方法(11)中,聚合的反应体系中的氧浓度为500体积ppm以下。在制造方法(11)中,在单体(11)的聚合的整个期间,反应体系中的氧浓度维持在500体积ppm以下。反应体系中的氧浓度优选为350体积ppm以下、更优选为300体积ppm以下、进一步优选为100体积ppm以下、特别优选为50体积ppm以下。另外,反应体系中的氧浓度通常为0.01体积ppm以上。

制造方法(11)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物(11)的方面出发,单体(11)的聚合温度优选为 59°C 以下,更优选为 57°C 以下,进一步优选为 55°C 以下,特别优选为 53°C 以下,优选为 20°C 以上,更优选为 25°C 以上,进一步优选为 30°C 以上,特别优选为 35°C 以上。

制造方法(11)中,可以将单体(11)与上述的其他单体共聚。

制造方法(11)中,聚合压力通常为大气压~10MPaG。聚合压力根据所使用的单体的种类、目标聚合物的分子量、反应速度而适当地确定。

制造方法(11)中,聚合时间通常为1小时~200小时,可以为5小时~100小时。

聚合物(I)中,聚合物(12)可以通过制造方法(12)来制造,所述制造方法(12)是通在水性介质中进行通式(12)所示的单体(12)的聚合来制造单体(12)的聚合物(12)的聚合物(12)的制造方法,其中,将聚合的反应体系中的氧浓度维持在1500体积ppm以下。

制造方法(12)中,聚合的反应体系中的氧浓度为1500体积ppm以下。在制造方法(12)中,在单体(12)的整个聚合期间,反应体系中的氧浓度被维持为1500体积ppm以下。反应体系中的氧浓度优选为500体积ppm以下、更优选为100体积ppm以下、进一步优选为50体积ppm以下。另外,反应体系中的氧浓度通常为0.01体积ppm以上。

制造方法(12)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物(12)的方面出发,单体(12)的聚合温度优选为 70°C 以下,更优选为 65°C 以下,进一步优选为 60°C 以下,特别优选为 55°C 以下,尤其优选为 50°C 以下,特别优选为 45°C 以下,最优选为 40°C 以下,优选为 10°C 以上,更优选为 15°C 以上,进一步优选为 20°C 以上。

制造方法(12)中,可以将单体(12)与上述其他单体共聚。

制造方法(12)中,聚合压力通常为大气压~10MPaG。聚合压力根据所使用的单体

的种类、目标聚合物的分子量、反应速度而适当地确定。

制造方法(12)中,聚合时间通常为1小时~200小时,也可以为5小时~100小时。

聚合物(1)中,聚合物(13)可以通过在水性介质中进行通式(13)所示的单体(13)的聚合从而制造单体(13)的聚合物(13)的聚合物(13)的制造方法(13)来制造。

制造方法(13)中,聚合的反应体系中的氧浓度优选为1500体积ppm以下,更优选为500体积ppm以下,进一步优选为100体积ppm以下,特别优选为50体积ppm以下。另外,反应体系中的氧浓度通常为0.01体积ppm以上。在上述的制造方法中,优选在单体(13)的聚合的整个期间,反应体系中的氧浓度维持在上述范围内。

制造方法(13)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物(13)的方面出发,单体(13)的聚合温度优选为70℃以下,更优选为65℃以下,进一步优选为60℃以下,特别优选为55℃以下,尤其更优选为50℃以下,特别优选为45℃以下,最优选为40℃以下,优选为10℃以上,更优选为15℃以上,进一步优选为20℃以上。

制造方法(13)中,可以将单体(13)与上述的其他单体共聚。

制造方法(13)中,聚合压力通常为大气压~10MPaG。聚合压力根据所使用的单体的种类、目标聚合物的分子量、反应速度而适当地确定。

制造方法(13)中,聚合时间通常为1小时~200小时,可以为5小时~100小时。

制造方法(11)~(13)中,聚合的反应体系中的氧浓度例如可以通过使氮气、氩气等非活性气体、或者在使用气体状的单体的情况下该气体状的单体在反应器中的液相或气相中流通来控制。聚合的反应体系中的氧浓度可以通过用低浓度氧分析仪对从聚合体系的排气管线中排出的气体进行测定和分析来求出。

制造方法(11)~(13)中,水性介质是进行聚合的反应介质,是指包含水的液体。水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等不含氟的有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。作为水性介质,优选为水。

制造方法(11)~(13)中,可以在聚合引发剂的存在下进行单体的聚合。作为聚合引发剂,只要在上述聚合温度范围可产生自由基就没有特别限定,可以使用公知的油溶性和/或水溶性的聚合引发剂。进而,还可以与还原剂等组合而以氧化还原形式引发聚合。聚合引发剂的浓度根据单体的种类、目标聚合物的分子量、反应速度而适当地确定。

作为聚合引发剂,可以将过硫酸盐(例如过硫酸铵)、二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等有机过氧化物单独或以它们的混合物的形式使用。另外,也可以与亚硫酸钠等还原剂共用,制成氧化还原体系使用。进而,在聚合中也可以添加对苯二酚、邻苯二酚等自由基捕捉剂,或者添加亚硫酸铵等过氧化物的分解剂对体系内的自由基浓度进行调整。

作为聚合引发剂,从能够容易地制造分子量更高的聚合物的方面出发,其中优选过硫酸盐。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠等,优选过硫酸铵。

聚合引发剂的添加量没有特别限定,在聚合初期一次性地、或逐次地、或连续地添加聚合速度不会显著降低的程度的量(例如相对于水的浓度为数ppm)以上即可。上限为可利用聚合反应热从装置面进行除热、同时可提高反应温度的范围,更优选的上限为能够从装置面除去聚合反应热的范围。

制造方法(11)~(13)中,可以在聚合开始时添加聚合引发剂,并且也可以在聚合中添加。作为聚合开始时添加的聚合引发剂的添加量与聚合中添加的聚合引发剂的添加量

的比例,优选为95/5~5/95、更优选为60/40~10/90、进一步优选为30/70~15/85。在聚合中添加的聚合引发剂的添加方法没有特别限定,可以一次添加全部量,也可以分成两次以上进行添加,还可以连续添加。

制造方法(11)~(13)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物的方面出发,聚合中使用的聚合引发剂的总添加量相对于水性介质优选为0.00001质量%~10质量%。作为聚合中使用的聚合引发剂的总添加量,更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.001质量%以上、特别优选为0.01质量%以上,更优选为5质量%以下、进一步优选为2质量%以下。

制造方法(11)~(13)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物的方面出发,聚合中使用的聚合引发剂的总添加量相对于单体优选为0.001摩尔%~10摩尔%。作为聚合中使用的聚合引发剂的总添加量,更优选为0.005摩尔%以上,进一步优选为0.01摩尔%以上,特别优选为0.1摩尔%以上,最优选为0.5摩尔%以上,更优选为5摩尔%以下,进一步优选为2.5摩尔%以下,特别优选为2.2摩尔%以下,最优选为2.0摩尔%以下。

制造方法(11)~(13)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物的方面出发,聚合开始时的含有单体(11)~(13)中的任一者的单体的存在量相对于水性介质的存在量优选为20质量%以上。单体的存在量更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上。单体的存在量的上限没有特别限定,从使聚合顺利进行的方面出发,可以为200质量%以下。聚合开始时的单体的存在量是指聚合开始时的反应器内存在的单体(11)~(13)中的任一者、以及存在时的其他单体的合计存在量。

制造方法(11)~(13)中,可以在pH调节剂的存在下进行聚合。pH调节剂可以在聚合开始前添加,也可以在聚合开始后添加。

作为pH调节剂,能够使用氨、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、磷酸钠、磷酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸铵、葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾、葡萄糖酸铵等。

制造方法(11)~(13)中,单体(11)~(13)的聚合可以如下进行:在反应器中投入水性介质、单体(11)~(13)、以及根据需要的其他单体、根据需要的其他添加剂,搅拌反应器的内容物,然后将反应器保持在规定的聚合温度,接着加入规定量的聚合引发剂,开始聚合反应。聚合反应开始后,可以根据目的添加单体、聚合引发剂、其他添加剂。

制造方法(11)~(13)中,单体的聚合可以在实质上不存在含氟表面活性剂的条件下进行。本发明中,“实质上不存在含氟表面活性剂的条件”是指,相对于水性介质的含氟表面活性剂的量为10质量ppm以下。作为相对于水性介质的含氟表面活性剂的量,优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、更进一步优选为1质量ppb以下。

关于含氟表面活性剂,作为“不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂”在后面叙述。

在本发明的制造方法中,作为聚合物(I)的添加量,相对于水性介质100质量%,优选为0.00001质量%~20质量%。通过将上述聚合中的聚合物(I)的添加量(存在量)设为上述范围内,含氟单体的聚合反应顺利地进行,能够高效地制造含氟弹性体。聚合物(I)的添加量过少时,得不到充分的聚合速度,或者得不到充分的收率。

作为聚合物(I)的添加量,从含氟单体的聚合反应更顺利地进行的方面出发,相对于水性介质100质量%,更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.0005质量%以上、更进一步优选为0.001质量%以上、特别优选为0.005质量%以上、最优选为0.01质量%以上。

另外,作为聚合物(I)的添加量,若添加量过多,则得不到与添加量相符的效果,在经济上不利,因此,相对于水性介质100质量%,更优选为2质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选为0.5质量%以下。

上述聚合中的聚合物(I)的添加时机没有特别限定,可以在聚合开始前添加,也可以在聚合开始后添加。另外,在上述聚合中,可以在任意时机一次性添加聚合物(I),也可以连续地添加。连续地添加聚合物(I)是指例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加聚合物(I)。在连续地添加聚合物(I)的情况下,优选以所添加的聚合物(I)的合计量成为上述范围的添加量的方式进行添加。在添加聚合物(I)的情况下,可以制备包含聚合物(I)和水的水溶液,并添加该水溶液。

作为聚合物(I),可以使用含有聚合物(I)的水溶液。

聚合物(I)或含有聚合物(I)的水溶液可以含有单体(1)的二聚体和三聚体,也可以实质上不含单体(1)的二聚体和三聚体。单体(1)的二聚体和三聚体通常在将单体(1)聚合而得到聚合物(I)时产生。相对于聚合物(I),聚合物(I)中或含有聚合物(I)的水溶液中的二聚体和三聚体的含量为1.0质量%以下,优选为0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以下,进一步优选为0.001质量%以下,特别优选为0.0001质量%以下。

聚合物(I)或含有聚合物(I)的水溶液可以实质上不含由基于单体(1)的聚合单元(1)和基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元构成的二聚体和三聚体。由聚合单元(1)和基于其他单体的聚合单元构成的二聚体和三聚体通常在将单体(1)和能够与单体(1)共聚的其他单体聚合而得到聚合物(I)时产生。作为聚合物(I)中的由聚合单元(1)和基于其他单体的聚合单元构成的二聚体和三聚体的含量,相对于聚合物(I)为1.0质量%以下,优选为0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以下,进一步优选为0.001质量%以下,特别优选为0.0001质量%以下。

聚合物(I)中或含有聚合物(I)的水溶液中的二聚体和三聚体的含量可通过进行聚合物(I)的凝胶渗透色谱(GPC)分析,算出通过GPC分析所得的色谱图的二聚体和三聚体的峰面积的合计相对于各峰的总面积的比例(面积百分率)来确定。

另外,聚合物(I)中或含有聚合物(I)的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于聚合物(I)小于0.5质量%的情况下,可通过利用液相色谱-质谱分析法(LC/MS)的测定来确定。

具体而言,制作聚合物(I)的5个水平以上的含量的水溶液,进行各自的含量的LC/MS分析,绘制含量与相对于该含量的区域面积(峰的积分值)的关系,制作聚合物(I)的标准曲线。进而,由聚合物(I)的标准曲线制作聚合物(I)的二聚体和三聚体的标准曲线。

在聚合物(I)中加入甲醇制备混合物,使用超滤(截留分子量3000Da)进行过滤,对得到的回收液进行LC/MS分析。

然后,可以使用标准曲线,将聚合物(I)的二聚体和三聚体的色谱图的面积(峰的积分值)换算为二聚体和三聚体的含量。

聚合物(I)中或含有聚合物(I)的水溶液中的二聚体和三聚体可以通过利用选自

由超滤、微滤、透析膜处理、分液和再沉淀组成的组中的至少一种手段对含有聚合物(I)的水溶液进行处理而除去。

本发明的制造方法优选在实质上不存在不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂(以下,有时简称为“含氟表面活性剂”)的条件下使含氟单体聚合。

以往,在含氟单体的聚合中使用含氟表面活性剂,但本发明的制造方法通过使用含氟化合物(A)和聚合物(I),即使不使用含氟表面活性剂也能够使含氟单体聚合,得到含氟弹性体。

在本发明中,“在实质上不存在不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂的条件下”是指含氟表面活性剂相对于水性介质的含有比例为10质量ppm以下,作为含氟表面活性剂的含有比例,优选为1质量ppm以下,更优选为100质量ppb以下,进一步优选为10质量ppb以下,特别优选为1质量ppb以下。

作为上述含氟表面活性剂,可以举出阴离子性含氟表面活性剂等。

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

作为上述含氟表面活性剂,还可以是阴离子性部分的分子量为1000以下、优选为800以下的包含氟的表面活性剂。

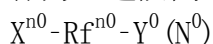
需要说明的是,上述“阴离子性部分”是指上述含氟表面活性剂的除阳离子外的部分。例如,在由后述的式(I)所示的 $F(CF_2)_{n1}COOM$ 的情况下,是“ $F(CF_2)_{n1}COO$ ”的部分。

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

上述LogPOW如下算出:在柱:TOSOH ODS-120T柱($\phi 4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$ 、东曹公司制造)、洗脱液:乙腈/0.6质量% HClO_4 水=1/1(vol/vol%)、流速:1.0ml/分钟、样品量:300 μL 、柱温:40 $^\circ\text{C}$ 、检测光:UV210nm的条件下,对具有已知的辛醇/水分配系数的标准物质(庚酸、辛酸、壬酸和癸酸)进行HPLC,制作出各洗脱时间和已知的辛醇/水分配系数的标准曲线,基于该标准曲线,由试样溶液中的HPLC的洗脱时间算出。

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

作为上述阴离子型含氟表面活性剂,可以举出下述通式(N⁰):



(式中, X^{n0} 为 H、Cl 或 F。Rfⁿ⁰ 是碳原子数为 3 ~ 20 的链状、支链状或环状的部分或全部 H 被 F 取代的亚烷基, 该亚烷基可以包含 1 个以上的醚键, 一部分 H 可以被 Cl 取代。Y⁰ 为阴离子性基团) 所示的化合物。

Y⁰ 的阴离子性基团可以为 -COOM、-SO₂M 或 -SO₃M, 也可以为 -COOM 或 -SO₃M。

M 为 H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R⁷ 为 -H 或有机基团。

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

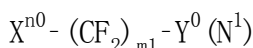
作为 R⁷, 可以为 -H 或 C₁₋₁₀ 的有机基团, 可以为 -H 或 C₁₋₄ 的有机基团, 也可以为 -H 或 C₁₋₄ 的烷基。

M 可以为 H、金属原子或 NR⁷₄, 也可以为 H、碱金属 (1 族)、碱土金属 (2 族) 或 NR⁷₄, 还可以为 H、Na、K、Li 或 NH₄。

上述 Rfⁿ⁰ 中, H 的 50% 以上可以被氟取代。

作为上述通式 (N⁰) 所示的化合物, 可以举出:

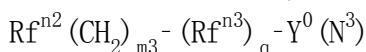
下述通式 (N¹):



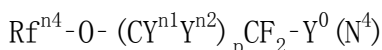
(式中, X^{n0} 为 H、Cl 和 F, m₁ 为 3 ~ 15 的整数, Y⁰ 为上述定义的物质) 所示的化合物; 下述通式 (N²):



(式中, Rfⁿ¹ 是碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基, m₂ 为 0 ~ 3 的整数, Xⁿ¹ 为 F 或 CF₃, Y⁰ 为上述定义的物质) 所示的化合物; 下述通式 (N³):

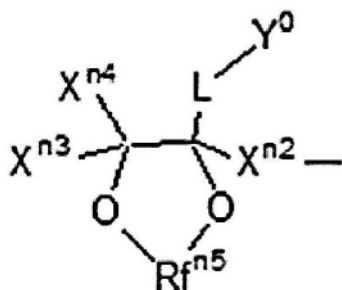


(式中, Rfⁿ² 是碳原子数为 1 ~ 13 的可包含醚键和/或氯原子的部分或完全氟化的烷基, m₃ 为 1 ~ 3 的整数, Rfⁿ³ 是直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 3 的全氟亚烷基, q 为 0 或 1, Y⁰ 为上述定义的物质) 所示的化合物; 下述通式 (N⁴):



(式中, Rfⁿ⁴ 是碳原子数为 1 ~ 12 的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基, Yⁿ¹ 和 Yⁿ² 相同或不同, 为 H 或 F, p 为 0 或 1, Y⁰ 为上述定义的物质) 所示的化合物; 以及下述通式 (N⁵):

[化27]

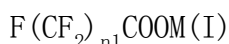


(式中, Xⁿ²、Xⁿ³ 和 Xⁿ⁴ 可以相同或不同, 为 H、F、或者碳原子数为 1 ~ 6 的可以包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基。Rfⁿ⁵ 是碳原子数为 1 ~ 3 的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的亚烷基, L 为连接基团, Y⁰ 为上述定义的物质。其中, Xⁿ²、Xⁿ³、

X^{n4} 和 Rf^{n5} 的合计碳原子数为18以下)所示的化合物。

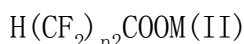
作为上述通式(N⁰)所示的化合物,更具体而言,可以举出下述通式(I)所示的全氟羧酸(I)、下述通式(II)所示的 ω -H全氟羧酸(II)、下述通式(III)所示的全氟聚醚羧酸(III)、下述通式(IV)所示的全氟烷基亚烷基羧酸(IV)、下述通式(V)所示的全氟烷氧基氟代羧酸(V)、下述通式(VI)所示的全氟烷基磺酸(VI)、下述通式(VII)所示的 ω -H全氟磺酸(VII)、下述通式(VIII)所示的全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)、下述通式(IX)所示的烷基亚烷基羧酸(IX)、下述通式(X)所示的氟代羧酸(X)、下述通式(XI)所示的烷氧基氟代磺酸(XI)、下述通式(XII)所示的化合物(XII)、下述通式(XIII)所示的化合物(XIII)等。

上述全氟羧酸(I)由下述通式(I)



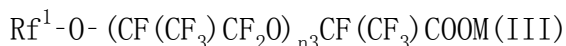
(式中, $n1$ 为3~14的整数, M 为H、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为-H或有机基团)所表示。

上述 ω -H全氟代羧酸(II)由下述通式(II)



(式中, $n2$ 为4~15的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

上述全氟醚羧酸(III)由下述通式(III)



(式中, Rf^1 是碳原子数为1~5的全氟烷基, $n3$ 为0~3的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

上述全氟烷基亚烷基羧酸(IV)由下述通式(IV)



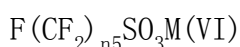
(式中, Rf^2 是碳原子数为1~5的全氟烷基, Rf^3 是直链状或支链状的碳原子数为1~3的全氟亚烷基, $n4$ 为1~3的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

上述烷氧基氟代羧酸(V)由下述通式(V)



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

上述全氟烷基磺酸(VI)由下述通式(VI)



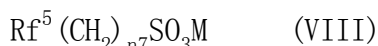
(式中, $n5$ 为3~14的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

上述 ω -H全氟磺酸(VII)由下述通式(VII)



(式中, $n6$ 为4~14的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

上述全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)由下述通式(VIII)



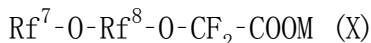
(式中, Rf^5 是碳原子数为1~13的全氟烷基, $n7$ 为1~3的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

上述烷基亚烷基羧酸(IX)由下述通式(IX)



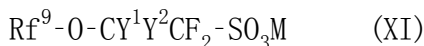
(式中, Rf^6 是碳原子数为1~13的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基, n_8 为1~3的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

上述氟代羧酸 (X) 由下述通式 (X)



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

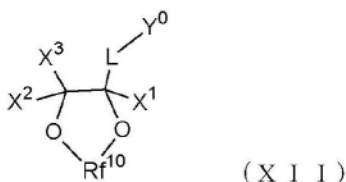
上述烷氧基氟代磺酸 (XI) 由下述通式 (XI)



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

上述化合物 (XII) 由下述通式 (XII) :

[化28]

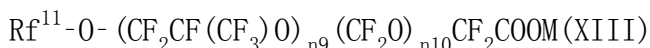


(式中, X^1 、 X^2 和 X^3 可以相同或不同, 是H、F和碳原子数为1~6的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基, Rf^{10} 是碳原子数为1~3的全氟亚烷基, L 为连接基团, Y^0 为阴离子性基团) 所表示。

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

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

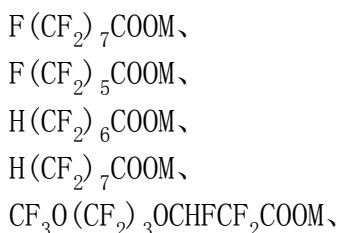
上述化合物 (XIII) 由下述通式 (XIII)

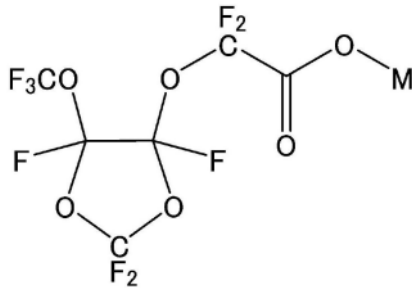
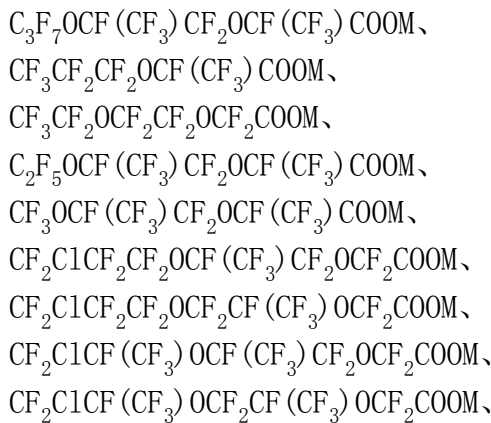


(式中, Rf^{11} 是包含氯的碳原子数为1~5的氟代烷基, n_9 为0~3的整数, n_{10} 为0~3的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。作为化合物 (XIII), 可以举出 $CF_2C_{10}(CF_2CF(CF_3)O)_{n_9}(CF_2O)_{n_{10}}CF_2COONH_4$ (平均分子量750的混合物、式中 n_9 和 n_{10} 为上述定义的数)。

含氟表面活性剂可以为一种含氟表面活性剂, 也可以为含有两种以上含氟表面活性剂的混合物。

作为含氟表面活性剂, 可以举出下式所示的化合物。含氟表面活性剂也可以为这些化合物的混合物。上述聚合的一个实施方式中, 在实质上不存在下式所示的化合物的条件下使含氟单体聚合。





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

本发明的制造方法中,可以在聚合引发剂的存在下进行聚合。

本发明的制造方法中,含氟单体的聚合例如可以如下进行:在具备搅拌机的耐压的聚合槽中投入化合物(A)、聚合物(I)和水性介质,脱氧后,投入单体,设为规定的温度,添加聚合引发剂,开始反应。由于压力随着反应的进行而降低,因而为了维持初期压力,连续地或间歇地追加供给追加的单体,在供给了规定量的单体的时刻停止供给,对反应容器内的单体进行清除,使温度恢复室温,结束反应。

作为聚合引发剂,可以举出自由基聚合引发剂。作为聚合引发剂,只要是在使含氟单体聚合的温度下能够产生自由基就没有特别限定,可以使用油溶性聚合引发剂、水溶性聚合引发剂等,优选水溶性聚合引发剂。另外,还可以将聚合引发剂与还原剂等组合而以氧化还原引发剂的形式使用。

使含氟单体聚合时的聚合引发剂的量根据单体的种类、目标含氟弹性体的分子量、反应速度而适当确定。聚合引发剂的量根据目标含氟弹性体的分子量、聚合反应速度而适当确定,相对于单体总量100质量%,优选为0.00001质量%~10质量%、更优选为0.0001质量%~1质量%。

作为聚合引发剂,可以使用油溶性自由基聚合引发剂、水溶性自由基聚合引发剂、或偶氮化合物。

作为油溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的油溶性的过氧化物,可以举出例如下述过氧化物作为代表性物质:过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类;过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类;二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等;以及二(ω -氢-十二氟庚酰基)过氧化物、二(ω -氢-十四氟辛酰基)过氧化物、二(ω -氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过

氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二(ω -氯-六氟丁酰基)过氧化物、二(ω -氯-十氟己酰基)过氧化物、二(ω -氯-十四氟辛酰基)过氧化物、 ω -氢-十二氟庚酰基- ω -氢十六氟壬酰基-过氧化物、 ω -氯-六氟丁酰基- ω -氯-十氟己酰基-过氧化物、 ω -氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十二氟二十二酰基)过氧化物等二[全氟(或氟氯)酰基]过氧化物类;等等。

作为偶氮化合物,可以举出偶氮二羧酸酯、偶氮二羧基二酰胺、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脌)二盐酸盐、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)。

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

作为水溶性过氧化物,从产生自由基量的调整容易出发,优选过硫酸的盐,优选过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)、过硫酸钠($Na_2S_2O_8$),最优选过硫酸铵。

在聚合温度45℃以上使用水溶性过氧化物实施聚合的情况下,优选不使用还原剂进行聚合。

例如,在60℃以下的低温下实施聚合等情况下,作为聚合引发剂,优选使用将氧化剂与还原剂进行组合的氧化还原引发剂。即,上述聚合优选在氧化还原引发剂的存在下进行。

作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵、溴酸盐等。作为还原剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸、亚磺酸金属盐等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。另外,在使用铜盐、铁盐的情况下,特别优选加入螯合剂。作为螯合剂,优选乙二胺四乙酸二钠盐二水合物。

作为氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁(II)、过硫酸铵/亚硫酸盐/硫酸铁(II)、过硫酸铵/亚硫酸盐、过硫酸铵/硫酸铁(II)、三乙酸锰/草酸、硝酸铈铵/草酸、溴酸盐/亚硫酸盐、溴酸盐/亚硫酸氢盐、过硫酸铵/羟基甲烷亚磺酸钠二水合物等,优选过硫酸铵/羟基甲烷亚磺酸钠二水合物。

在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先将氧化剂或还原剂中的任一者投入到聚合槽中,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用过硫酸铵/羟基甲烷亚磺酸钠二水合物的情况下,优选向聚合槽中投入过硫酸铵并向其中连续地添加羟基甲烷亚磺酸钠二水合物。

氧化还原引发剂中的过硫酸盐的用量相对于聚合中使用的上述水性介质优选为0.001质量%~2.0质量%、更优选为0.01质量%~1.5质量%、特别优选为0.05质量%~1.0质量%。

还原剂的用量相对于聚合中使用的上述水性介质优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.05质量%~10质量%,特别优选为0.1质量%~5质量%。

另外,第三成分(上述铜盐、铁盐等)的用量相对于聚合中使用的上述水性介质优选为0.001质量%~0.5质量%、更优选为0.005质量%~0.4质量%、特别优选为0.01质量%~0.3质量%。

本发明的制造方法中,也可以进一步在链转移剂的存在下将含氟单体聚合。作为链转移剂,可以使用公知的物质,可以使用例如烃、酯、醚、醇、酮、含卤素化合物、碳酸酯等。其中,从反应速度不易降低的方面出发,优选异戊烷、丙二酸二乙酯和乙酸乙酯,从能进行聚合物末端的碘化、能够作为反应性聚合物使用的方面出发,优选 $I(CF_2)_4I$ 、 $I(CF_2)_6I$ 、 ICH_2I 等二碘化合物。

作为链转移剂,特别优选使用溴化合物或碘化合物。作为使用溴化合物或碘化合物进行的聚合方法,可以举出例如碘转移聚合或溴转移聚合。

碘化合物和溴化合物为非水溶性、难以乳化。因此,乳液聚合原本就存在限制,具有必须大量使用表面活性剂的倾向。通过本发明的制造方法,即便在不存在以往使用的表面活性剂的条件下,通过使用碘化合物或溴化合物的聚合、例如碘转移聚合或溴转移聚合,也能得到含氟弹性体。

碘转移聚合为下述方法:由于碳-碘键的解离能低,因此具有自由基活性,在自由基聚合反应过程中链转移反应进行参与,利用了由此引起的自由基链再活化机制所致的活性自由基聚合。关于反应条件,可以适当利用公知的条件,没有特别限定,可以适当采用例如“高分子论文集、Vol.49、No.10、765-783页、1992年10月”和日本特开昭53-3495号公报等中记载的条件。可以使用溴化合物代替碘化合物进行同样的聚合,本发明中,将这样的聚合称为溴转移聚合。

这些之中,从聚合反应性、交联反应性等方面出发,优选碘转移聚合。

作为溴化合物或碘化合物的代表例,可以举出例如通式:



(式中,x和y分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^8 是碳原子数为1~16的饱和或不饱和的氟烷基或氯氟烷基、或者碳原子数为1~3的烷基,该 R^8 含有或不含有氧原子)所示的化合物。通过使用溴化合物或碘化合物,碘或溴被导入聚合物中,起到作为交联点的功能。

作为溴化合物和碘化合物,可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代物、二碘单溴取代物、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代物等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选不包含溴而仅包含碘的化合物,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、或者2-碘全氟丙烷。

链转移剂的量相对于聚合中使用的单体总量优选为 0.2×10^{-3} 摩尔%~2摩尔%、更优选为 1.0×10^{-3} 摩尔%~1摩尔%。

水性介质是指包含水的液体。水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等不含氟的有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

含氟单体的聚合中,作为pH调节剂,可以使用磷酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等。

水性介质优选为酸性。通过使用酸性的水性介质,在化合物(A)和聚合物(I)的存在下使含氟单体聚合,能够进一步抑制含氟聚合物向聚合槽的附着。作为水性介质的pH,优选为7以下、更优选为6以下,优选为3以上。

本发明的制造方法中,可以在存在或不存在含氟单体聚合种子颗粒的条件下使含氟单体聚合。

上述“含氟单体聚合种子颗粒”是通过在水性介质中使含氟单体聚合而得到的,在构成聚合反应体系的单体、添加剂(例如,聚合引发剂等)等成分的种类或存在比例、反应条件等不同的第二聚合时存在。含氟单体聚合种子颗粒在含氟单体的聚合时作为所谓种子颗粒发挥作用,构成该种子颗粒存在下的含氟单体的聚合、所谓种子聚合。本发明的制造方法中,在使含氟单体聚合时,可以不进行这种种子聚合。

本发明的制造方法中,作为用于使含氟单体聚合的聚合温度,优选为10℃~120℃、进一步优选为20℃~100℃。另外,作为聚合温度,从水性分散液的稳定性、附着率降低的方面出发,优选为15℃~60℃、更优选为18℃~55℃、进一步优选为20℃~50℃。另外,作为聚合温度,由于聚合速度快、进而可得到提供具有优异物性的成型品的含氟弹性体,优选为60℃~120℃、更优选为60℃~100℃、进一步优选为70℃~90℃。

本发明的制造方法中,作为用于使含氟单体聚合的聚合压力,优选为0.5MPaG~10MPaG、更优选为1MPaG~7MPaG。

本发明的制造方法由于在化合物(A)、聚合物(I)和水性介质的存在下使含氟单体聚合,因此能够抑制聚合物(含氟弹性体)向聚合槽的附着。作为聚合槽上的聚合物附着率,优选为8质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下、最优选为2质量%以下。

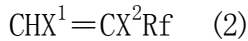
聚合物附着率是聚合结束后附着于聚合槽的聚合物附着物的质量相对于聚合结束后的聚合物(含氟弹性体)的总量的比例(聚合槽上的附着率)。聚合物附着物包括:聚合结束后将水性分散液从聚合槽中抽出后,附着于聚合槽内壁或搅拌桨等聚合槽内部的聚合物;和通过沉析从水性分散液中游离,未分散于水性分散液中而悬浮或沉淀的聚合物。聚合物附着物的质量是将聚合物附着物中包含的水分在120℃下干燥除去后的质量。

聚合物附着率(质量%) = 聚合物附着物的质量 / 所得到的聚合物(包括附着物)的质量 × 100

所得到的聚合物的质量 = 水性分散液的质量 × 水性分散液的固体成分浓度(质量%) / 100 + 聚合物附着物的质量

本发明的制造方法中,通过使含氟单体聚合,得到含氟弹性体的水性分散液。含氟单体优选为含氟单体(其中,化合物(A)除外),更优选不含有亲水基团。

作为含氟单体,可以举出偏二氟乙烯(偏二氟乙烯)(VdF)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、三氟氯乙烯(CTFE)、三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟乙烯、含碘氟化乙烯基醚、通式(2):



(式中, X^1 和 X^2 中的一个为H,另一个为F, Rf是碳原子数为1~12的直链或支链的氟代烷基)所示的含氟单体(2)等含氟单体。

作为PAVE,更优选全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE),特别优选PMVE。

另外,作为PAVE,也可以使用式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^c$ (式中, Rf^c 是碳原子数为1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数为5~6的环式全氟烷基、或者包含1~3个氧原子的碳原子数为2~6的直链或支链状全氟氧基烷基)所示的全氟乙烯基醚。作为PAVE,例如优选 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

作为含氟单体(2),优选Rf为直链的氟代烷基的单体,更优选Rf为直链的全氟烷基的单体。Rf的碳原子数优选为1~6。

作为含氟单体(2),可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (1,3,3,3-四氟丙烯)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z体)等,其中,优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 所示的2,3,3,3-四氟丙烯。

本发明的制造方法中,从能够进一步抑制含氟弹性体在聚合槽附着的方面出发,作为含氟单体,优选至少将偏二氟乙烯或四氟乙烯聚合,更优选将偏二氟乙烯聚合。

本发明的制造方法中,可以将非含氟单体与含氟单体一起聚合。作为非含氟单体,可以举出例如:乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等碳原子数为2~10的 α -烯烃单体;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等烷基的碳原子数为1~20的烷基乙烯基醚等,可以使用这些单体或化合物中的一种或将两种以上组合使用。

根据本发明的制造方法,能够制造含有含氟弹性体(其中,聚合物(I)除外)的水性分散液。通过本发明的制造方法得到的含氟弹性体在主链中包含亚甲基($-\text{CH}_2-$)。作为在主链中包含 $-\text{CH}_2-$ 的含氟弹性体,只要包含 $-\text{CH}_2-$ 所示的化学结构就没有特别限定,可以举出例如包含 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-(\text{CF}_3)-$ 等结构的含氟弹性体,它们例如可以通过将偏二氟乙烯、丙烯、乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯等聚合而导入至含氟弹性体的主链中。含氟弹性体中的四氟乙烯单元的含量(基于四氟乙烯的单体单元相对于含氟弹性体的全部单体单元的含量)可以小于40摩尔%。

作为含氟弹性体,从能够产生更多的含氟弹性体颗粒、能够进一步抑制含氟弹性体向聚合槽的附着的方面出发,优选部分氟化弹性体。部分氟化弹性体是指包含含氟单体单元、全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量小于90摩尔%的含氟聚合物,其是具有20℃以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的溶解峰(ΔH)大小的含氟聚合物。

作为含氟弹性体,优选含有基于例如选自自由四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VdF)和通式: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}^a$ (式中, Rf^a 为 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{ORf}^b$ (Rf^b 是碳原子数为1~5的全氟烷基))所示的全氟烯键式不饱和化合物(例如六氟丙烯(HFP)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)等)组成的组中的至少一种单体的单体单元。其中,含氟弹性体优选含有VdF单元或TFE单元,更优选含有VDF单元。

作为含氟弹性体,更具体而言,可以举出VdF系含氟弹性体、TFE/丙烯(Pr)系含氟弹性体、TFE/Pr/VdF系含氟弹性体、乙烯(Et)/HFP系含氟弹性体、Et/HFP/VdF系含氟弹性

体、Et/HFP/TFE系含氟弹性体、Et/TFE/PAVE系含氟弹性体等。这些之中,从耐热老化性、油性良好的方面出发,更优选VdF系含氟弹性体、TFE/Pr系含氟弹性体、TFE/Pr/VdF系含氟弹性体或Et/TFE/PAVE系含氟弹性体。

VdF系含氟弹性体为具有VdF单元的含氟弹性体。含氟弹性体中的VdF单元的含量相对于全部单体单元优选为20摩尔%以上、更优选为40摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上、特别优选为60摩尔%以上。VdF系含氟弹性体中,VdF单元优选为VdF单元与基于其他单体的单体单元的总摩尔数的20摩尔%以上90摩尔%以下、更优选为40摩尔%以上85摩尔%以下、进一步优选为45摩尔%以上80摩尔%以下、特别优选为50摩尔%以上80摩尔%以下。

作为VdF系含氟弹性体中的其他单体,只要是能够与VdF共聚的单体就没有特别限定,例如可以使用上述的含氟单体。

作为VdF系含氟弹性体,优选选自由VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/CTFE共聚物、VdF/CTFE/TFE共聚物、VdF/PAVE共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物、VdF/HFP/PAVE共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物、VdF/TFE/Pr共聚物、VdF/Et/HFP共聚物和VdF/含氟单体(2)的共聚物组成的组中的至少一种共聚物。另外,作为VdF以外的其他单体,更优选具有选自由TFE、HFP和PAVE组成的组中的至少一种单体。

作为VdF系含氟弹性体,这些之中,优选选自由VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/含氟单体(2)的共聚物、VdF/PAVE共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物、VdF/HFP/PAVE共聚物和VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物组成的组中的至少一种共聚物,更优选选自由VdF/HFP共聚物、VdF/HFP/TFE共聚物、VdF/含氟单体(2)的共聚物和VdF/PAVE共聚物组成的组中的至少一种共聚物。

作为VdF/PAVE共聚物,优选VdF/PAVE的组成为(65~90)/(35~10)(摩尔%)的共聚物。

另外,VdF/PAVE的组成为(50~78)/(50~22)(摩尔%)也是优选方式之一。

作为VdF/TFE/PAVE共聚物,优选VdF/TFE/PAVE的组成为(40~80)/(3~40)/(15~35)(摩尔%)的共聚物。

作为VdF/HFP/PAVE共聚物,优选VdF/HFP/PAVE的组成为(65~90)/(3~25)/(3~25)(摩尔%)的共聚物。

作为VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物,优选VdF/HFP/TFE/PAVE的组成为(40~90)/(0~25)/(0~40)/(3~35)(摩尔%)的共聚物,更优选组成为(40~80)/(3~25)/(3~40)/(3~25)(摩尔%)的共聚物。

作为VdF/含氟单体(2)的共聚物,优选VdF/含氟单体(2)单元为(85~20)/(15~80)(摩尔%)、VdF和含氟单体(2)以外的其他单体单元为全部单体单元的0~50摩尔%的共聚物,VdF/含氟单体(2)单元的摩尔%比更优选为(80~20)/(20~80)。另外,VdF/含氟单体(2)单元的组成为(78~50)/(22~50)(摩尔%)也是优选方式之一。

另外,作为VdF/含氟单体(2)的共聚物,还优选VdF/含氟单体(2)单元为(85~50)/(15~50)(摩尔%)、VdF和含氟单体(2)以外的其他单体单元为全部单体单元的1摩尔%~50摩尔%。作为VdF和含氟单体(2)以外的其他单体,优选TFE、HFP、PMVE、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)、PPVE、CTFE、三氟乙烯、六氟异丁烯、氟乙烯、Et、Pr、烷基乙烯基醚、提供交联性基团

的单体等VdF系含氟弹性体中作为其他单体例示出的单体,其中更优选为PMVE、CTFE、HFP、TFE。

TFE/Pr系含氟弹性体是指由TFE45摩尔%~70摩尔%、Pr55摩尔%~30摩尔%构成的含氟共聚物。除了这两种成分以外,也可以包含特定的第3成分。

作为特定的第3成分,可以包含例如TFE以外的含氟烯烃(例如,VdF、HFP、CTFE、全氟(丁基乙烯)等)、含氟乙烯基醚(全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(甲基乙烯基醚)等)等含氟单体; α -烯烃(乙烯、1-丁烯等)、乙烯基醚类(乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚等)、乙烯基酯类(乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯等)烃系单体;等。上述特定的第3成分可以为一种,也可以组合使用两种以上。

TFE/Pr系含氟弹性体优选包含VdF,在TFE/Pr系含氟弹性体中,将由TFE、Pr和VdF构成的弹性体称为TFE/Pr/VdF系含氟弹性体。

TFE/Pr/VdF系含氟弹性体也可以进一步包含VdF以外的上述特定的第3成分。上述特定的第3成分可以为一种,也可以组合使用两种以上。TFE/Pr系含氟弹性体中的第3成分的总含量优选为35摩尔%以下、更优选为33摩尔%以下、进一步优选为31摩尔%以下。

作为Et/HFP共聚物,Et/HFP的组成优选为(35~80)/(65~20)(摩尔%)、更优选为(40~75)/(60~25)(摩尔%)。

Et/HFP/TFE共聚物中,Et/HFP/TFE的组成优选为(35~75)/(25~50)/(0~15)(摩尔%)、更优选为(45~75)/(25~45)/(0~10)(摩尔%)。

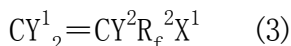
Et/TFE/PAVE共聚物中,Et/TFE/PAVE的组成优选为(10~40)/(32~60)/(20~40)(摩尔%)、更优选为(20~40)/(40~50)/(20~30)(摩尔%)。作为PAVE,优选PMVE。

作为含氟弹性体,优选包含VdF单元的含氟弹性体,更优选VdF/HFP共聚物或VdF/HFP/TFE共聚物,特别优选VdF/HFP/TFE的组成为(32~85)/(10~34)/(0~40)(摩尔%)的共聚物。作为VdF/HFP/TFE的组成,更优选为(32~85)/(15~34)/(0~34)(摩尔%)、进一步优选为(47~81)/(17~32)/(0~26)(摩尔%)。

例如,上述VdF/HFP共聚物中,作为VdF/HFP的组成,优选为(45~85)/(15~55)(摩尔%)、更优选为(50~83)/(17~50)(摩尔%)、进一步优选为(55~81)/(19~45)(摩尔%)、特别优选为(60~80)/(20~40)(摩尔%)。

上述构成是含氟弹性体的主要单体的构成,除了主要单体以外,也可以将提供交联性基团的单体共聚。作为提供交联性基团的单体,只要可根据制造法或交联体系将适当的交联性基团导入含氟弹性体中即可,可以举出例如含有碘原子、溴原子、碳-碳双键、氰基、羧基、羟基、氨基、酯基等交联性基团的公知的聚合性化合物。

作为优选的提供交联性基团的单体,可以举出通式(3)所示的化合物。

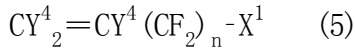


(式中, Y^1 、 Y^2 为氟原子、氢原子或 $-CH_3$; R_f^2 为可以具有1个以上的醚键性氧原子、可以具有芳香环、且部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基; X^1 为碘原子或溴原子。)

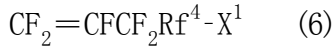
作为提供交联性基团的单体,具体而言,可以举出例如通式(4)所示的含碘或溴的单体、通式(5)~(22)所示的含碘或溴的单体等,它们可以分别单独使用或任意组合使用。



(式中, Y^1 、 Y^2 、 X^1 与上述相同, R_f^3 为可以具有1个以上的醚键性氧原子、部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基,即为部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基、部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟氧化亚烷基、或者部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟多氧化亚烷基; R^1 为氢原子或甲基)



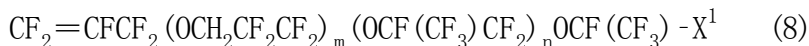
(式中, Y^4 相同或不同,为氢原子或氟原子, n 为1~8的整数)



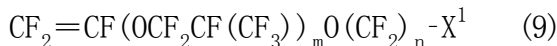
(式中, R^4 为 $-(OCF_2)_n-$ 或 $-(OCF(CF_3))_n-$, n 为0~5的整数)



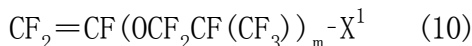
(式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)



(式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)



(式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数)



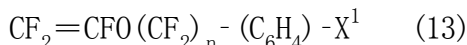
(式中, m 为1~5的整数)



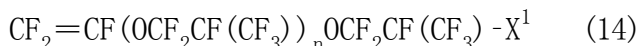
(式中, n 为1~4的整数)



(式中, n 为2~5的整数)



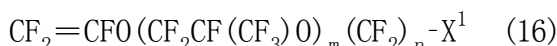
(式中, n 为1~6的整数)



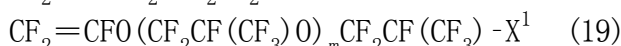
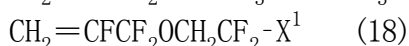
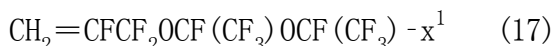
(式中, n 为1~2的整数)



(式中, n 为0~5的整数)、



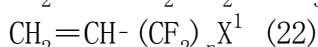
(式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数)



(式中, m 为0以上的整数)



(式中, n 为1以上的整数)

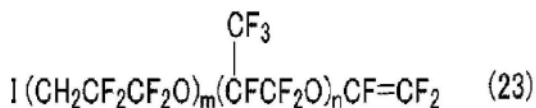


(式中, n 为2~8的整数)

(通式(5)~(22)中, X^1 与上述相同)

作为通式(4)所示的含碘或溴的单体,优选可以举出通式(23)所示的含碘氟化乙烯基醚,

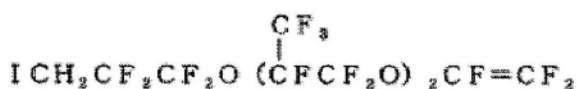
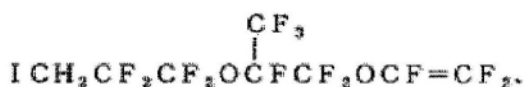
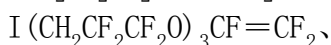
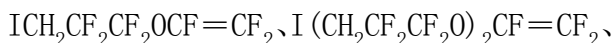
[化30]



(式中,m为1~5的整数,n为0~3的整数)

更具体而言,可以举出

[化31]



等,这些之中,优选 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

作为通式(5)所示的含碘或溴的单体,更具体而言,优选可以举出 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

作为通式(9)所示的含碘或溴的单体,更具体而言,优选可以举出 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

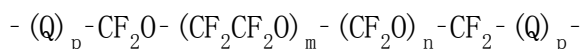
作为通式(22)所示的含碘或溴的单体,更具体而言,优选可以举出 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

另外,式: $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$

(式中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 相同或不同,均为H、或碳原子数为1~5的烷基;Z为直链或者支链状的可以含有氧原子的、优选至少部分被氟化的碳原子数为1~18的亚烷基或者亚环烷基、或(全)氟代多氧化亚烷基)所示的二烯烃化合物也优选作为提供交联性基团的单体。需要说明的是,在本发明中,所谓“(全)氟代多氧化亚烷基”是指“氟代多氧化亚烷基或全氟代多氧化亚烷基”。

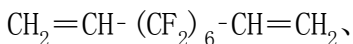
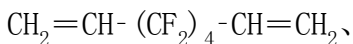
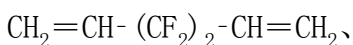
Z优选是碳原子数为4~12的(全)氟代亚烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 优选为氢原子。

Z为(全)氟代多氧化亚烷基的情况下,优选为式:



(式中,Q是碳原子数为1~10的亚烷基或碳原子数为2~10的氧化亚烷基,p为0或1,m和n为m/n比达到0.2~5且该(全)氟代多氧化亚烷基的分子量达到500~10000、优选达到1000~4000的范围的整数)所示的(全)氟代多氧化亚烷基。该式中,Q优选从 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ (s=1~3)中选择。

优选的二烯烃可以举出:



式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Z}^1-\text{CH}=\text{CH}_2$

(式中, Z^1 为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-$ $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-$ $(\text{CF}_2\text{O})_n-$ $-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (m/n 为0.5), 分子量优选为2000)等。

其中, 优选 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $(\text{CF}_2)_6-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$ 所示的3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十二氟-1,9-癸二烯。

含氟弹性体的数均分子量Mn优选为1000~1000000、进一步优选为10000~500000、特别优选为20000~300000。

含氟弹性体的含氟率优选为50质量%以上、更优选为55质量%以上、进一步优选为60质量%以上。含氟率的上限优选为75质量%以下、更优选为73质量%以下。含氟率基于 ^{19}F -NMR和 ^1H -NMR、元素分析等中的测定值算出。

含氟弹性体在100℃的门尼粘度(ML1+10(100℃))优选为130以下。上述门尼粘度更优选为110以下、进一步优选为90以下。另外, 上述门尼粘度更优选为10以上、进一步优选为20以上。此处, 门尼粘度是依据JIS K 6300-1.2013测定的值。

含氟弹性体的玻璃化转变温度优选为 -50°C ~ 0°C 。上述玻璃化转变温度更优选为 -2°C 以下、进一步优选为 -3°C 以下。另外, 上述玻璃化转变温度更优选为 -45°C 以上、进一步优选为 -40°C 以上。上述玻璃化转变温度可以为 -10°C 以上, 也可以为 -9°C 以上。此处, 玻璃化转变温度可以如下求出: 使用差示扫描量热计(例如, Hitachi High-Tech Science公司制造X-DSC7000), 通过将试样10mg以 20°C /分钟升温而得到DSC曲线, 根据JIS K 6240:2011, 可以由DSC微分曲线求出玻璃化转变温度。

含氟弹性体的含碘量优选为0.05质量%~1.0质量%。上述碘含量更优选为0.08质量%以上、进一步优选为0.10质量%以上, 另外, 更优选为0.80质量%以下、进一步优选为0.60质量%以下。

碘含量可以通过元素分析求出。具体而言, 在含氟弹性体12mg中混合5mg的 Na_2SO_3 , 在纯水20ml中溶解以1比1(质量比)混合 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 而成的物质30mg而得到吸收液, 使用该吸收液, 在石英制的烧瓶中在氧中进行燃烧, 放置30分钟后, 可以利用岛津20A离子色谱进行测定。作为标准曲线, 可以使用KI标准溶液、包含碘离子0.5ppm的溶液和包含碘离子1.0ppm的溶液。

含氟弹性体优选包含 $-\text{CH}_2\text{I}$ 结构。可以通过 ^1H -NMR光谱确认包含 $-\text{CH}_2\text{I}$ 结构。包含 $-\text{CH}_2\text{I}$ 结构的含氟弹性体可以通过碘转移聚合获得。

含氟弹性体优选相对于 $-\text{CH}_2-$ 结构100摩尔%的 $-\text{CH}_2\text{I}$ 结构的量为0.05摩尔%~1.50摩尔%。 $-\text{CH}_2\text{I}$ 结构的量更优选0.08摩尔%以上、进一步优选0.12摩尔%以上, 更优选1.20摩尔%以下、进一步优选1.00摩尔%以下、特别优选0.80摩尔%以下。 $-\text{CH}_2\text{I}$ 结构的量可以通过 ^1H -NMR光谱求出。

含氟弹性体进一步优选包含 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 结构。包含 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 结构的含氟弹性体可以通过利用碘转移聚合制造VdF系含氟弹性体而获得。

含氟弹性体优选相对于 $-\text{CH}_2-$ 结构100摩尔%的 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 结构的量为0.05摩尔%~1.50摩尔%。 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 结构的量更优选0.08摩尔%以上、进一步优选0.12摩尔%以上, 更优选1.20摩尔%以下、进一步优选1.00摩尔%以下、特别优选0.80摩尔%以下。 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 结构的量由全部峰强度的积分值A和全部峰强度的积分值B通过 $A/B*100$ 算出, 全部峰强度的积

分值A是在¹H-NMR光谱中在来自-CH₂I的化学位移3.75ppm~4.05ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值,全部峰强度的积分值B是在来自-CH₂-的化学位移2.3ppm~2.7ppm和2.9ppm~3.75ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值。

作为本发明的制造方法中使用的含氟单体,可以适当使用对于含氟弹性体所记载的含氟单体。

根据本发明的制造方法,得到含氟弹性体的水性分散液。所得到的含氟弹性体水性分散液的固体成分浓度(含氟弹性体的含量)在聚合结束的时刻优选为10质量%~50质量%、更优选为15质量%~40质量%、进一步优选为20质量%~30质量%。

含氟弹性体的水性分散液可以包含含氟弹性体颗粒。作为含氟弹性体颗粒的平均粒径,优选为10nm~800nm、更优选为50nm~500nm、进一步优选为70nm~300nm。含氟弹性体颗粒的平均粒径为累积平均粒径,可以通过动态光散射法进行测定。

作为含氟弹性体的水性分散液中所含的含氟弹性体颗粒的颗粒数,优选为 1.0×10^{12} 个/cc以上,更优选为 5.0×10^{12} 个/cc以上,进一步优选为 1.0×10^{13} 个/cc以上,特别优选为 1.2×10^{14} 个/cc以上,最优选为 1.3×10^{14} 个/cc以上。上述颗粒数(聚合物颗粒的个数)可以根据下式算出。

[数1]

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

由上式得到的含氟弹性体颗粒的个数为每1cc水的个数。比重为含氟弹性体的比重。含氟弹性体的比重可以按照JIS Z 8807:2012求出。

也可以对含氟弹性体的水性分散液进行沉析、加热等处理。

上述沉析可以通过将碱土和土金属盐添加到水性分散液中来进行。作为碱土和土金属盐,可以举出钙、镁、铝等的硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐、乙酸盐等。

可以将沉析的含氟弹性体用水进行清洗,除去含氟弹性体内存在的少量的缓冲液及盐等杂质后,使清洗后的含氟弹性体干燥。干燥温度优选为40℃~200℃、更优选为60℃~180℃、进一步优选为80℃~150℃。

沉析后得到的含氟弹性体的形态没有特别限定,可以为胶块(gum)、团块(crumb)、粉末、粒料等,优选为胶块或团块。胶块(gum)是由含氟弹性体构成的粒状的小块,团块(crumb)是含氟弹性体在室温下无法保持作为胶块的小粒状形态而相互熔接从而形成无定形的块状的形态。胶块或团块通过适当地利用现有公知方法由通过本发明的制造方法得到的水性分散液进行沉析、干燥等而得到。

从通过上述沉析或清洗而产生的排水和/或通过干燥而产生的废气中回收聚合物(I)、由聚合物(I)副产的聚合物(I)的分解物、副产物、残留单体等并进行纯化,由此可以再利用聚合物(I)、由聚合物(I)副产的聚合物(I)的分解物、副产物、残留单体等。作为进行上述回收和纯化的方法没有特别限定,可以通过公知的方法进行。例如,可以通过日本特表2011-520020号公报、美国专利申请公开第2007/0015937号说明书、美国专利申请公开第2007/0025902号说明书、美国专利申请公开第2007/0027251号说明书中记载的方法来实

施。

作为从上述排水中回收聚合物(I)、由聚合物(I)副产的聚合物(I)的分解物、副产物、残留单体等的方法,可以举出使离子交换树脂、活性炭、硅胶、粘土、沸石等吸附颗粒与排水接触而使聚合物(I)等吸附后,将排水与吸附颗粒分离的方法。若焚烧吸附有聚合物(I)等的吸附颗粒,则能够防止聚合物(I)等向环境的释放。

另外,也可以通过公知的方法使聚合物(I)等从吸附有聚合物(I)等的离子交换树脂颗粒脱离、溶出而回收。例如,在离子交换树脂颗粒为阴离子交换树脂颗粒的情况下,可以通过使无机酸与阴离子交换树脂接触而使聚合物(I)等溶出。接着,在得到的溶出液中添加水溶性有机溶剂时,通常分离为两相,因此通过回收并中和含有聚合物(I)等的下相,能够回收聚合物(I)等。作为上述水溶性有机溶剂,可以举出醇、酮、醚等极性溶剂。

作为从离子交换树脂颗粒中回收聚合物(I)等的其他方法,可以举出使用铵盐和水溶性有机溶剂的方法、使用醇和根据需要的酸的方法。在后者的方法中,生成聚合物(I)等酯衍生物,因此通过蒸馏能够容易地与醇分离。

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

从生产率的方面出发,优选上述排水中的未沉析的上述含氟弹性体浓度低,该浓度更优选小于0.4质量%、特别优选小于0.3质量%。

作为从上述废气中回收聚合物(I)等的方法,可以举出使用洗涤器,与去离子水、碱性水溶液、二醇醚溶剂等有机溶剂等接触,得到包含聚合物(I)等的洗涤器溶液的方法。使用高浓度碱性水溶液作为碱性水溶液时,能够在聚合物(I)等相分离的状态下回收洗涤器溶液,因此上述聚合物(I)等的回收和再利用容易。作为碱化合物,可以举出碱金属氢氧化物、季铵盐等。

也可以使用反渗透膜等对包含聚合物(I)等的洗涤器溶液进行浓缩。浓缩的洗涤器溶液通常含有氟离子,但通过在浓缩后进一步添加氧化铝而除去该氟离子,也可以容易地进行聚合物(I)等的再利用。另外,也可以使吸附颗粒与洗涤器溶液接触而吸附聚合物(I)等,通过上述方法回收聚合物(I)等。

通过上述任一种方法回收的聚合物(I)等可以再利用于含氟弹性体的制造。

通过在利用本发明的制造方法得到的含氟弹性体的水性分散液或含氟弹性体中加入交联剂等,能够制造组合物(交联性组合物)。交联剂的种类和量没有特别限定,可以在公知的范围使用。

上述含氟弹性体为未交联弹性体的情况下,其交联体系可以举出例如过氧化物交联体系、多元醇交联体系、多元胺交联体系等,优选为选自由过氧化物交联体系和多元醇交联体系组成的组中的至少一种。从耐化学药品性的方面出发,优选过氧化物交联体系,从耐热性的方面出发,优选多元醇交联体系。

因此,作为上述交联剂,优选选自由多元醇交联剂和过氧化物交联剂组成的组中的至少一种交联剂,更优选过氧化物交联剂。

交联剂的混配量根据交联剂的种类等适当选择即可,相对于含氟弹性体100质量

份,优选为0.2质量份~6.0质量份、更优选为0.3质量份~5.0质量份。

过氧化物交联可以通过使用能够进行过氧化物交联的未交联弹性体作为含氟弹性体和有机过氧化物作为交联剂来进行。

作为能够进行过氧化物交联的未交联弹性体,没有特别限定,只要是具有能够进行过氧化物交联的部位的未交联弹性体即可。作为上述能够进行过氧化物交联的部位,没有特别限定,可以举出例如具有碘原子的部位、具有溴原子的部位等。

作为有机过氧化物,只要是在热或氧化还原体系的存在下可容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可,可以举出例如1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α -双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯等。这些之中,优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔。

有机过氧化物的混配量相对于含氟弹性体100质量份优选为0.1质量份~15质量份、更优选为0.3质量份~5质量份。

交联剂为有机过氧化物的情况下,上述含氟弹性体组合物优选进一步包含交联助剂。作为交联助剂,可以举出例如氰尿酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰脲酸酯(1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙基十二氟己烷、六烯丙基磷酸酯、N,N,N',N'-四烯丙基邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺、三乙基异氰脲酸酯、2,4,6-三乙基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯、三烯丙基亚磷酸酯、三甲基烯丙基异氰脲酸酯等。这些之中,从交联性和机械物性、柔软性优异的方面出发,优选异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)。

交联助剂的混配量相对于含氟弹性体100质量份优选为0.01质量份~10质量份、更优选为0.01质量份~7.0质量份、进一步优选为0.1质量份~5.0质量份。若交联助剂少于0.01质量份,则机械物性降低,或者柔软性降低。若超过10质量份,则具有耐热性差、成型品的耐久性也降低的倾向。

多元醇交联可以通过使用能够进行多元醇交联的未交联弹性体作为含氟弹性体和多羟基化合物作为交联剂来进行。作为多元醇交联体系中的多羟基化合物的混配量,相对于能够进行多元醇交联的未交联弹性体100质量份,优选为0.01质量份~10质量份。通过使多羟基化合物的混配量为这种范围,能够充分地进行多元醇交联。更优选为0.02质量份~8质量份。进一步优选为0.03质量份~4质量份。

作为上述能够进行多元醇交联的未交联弹性体,没有特别限定,只要是具有能够进行多元醇交联的部位的未交联弹性体即可。作为上述能够进行多元醇交联的部位,没有特别限定,可以举出例如具有偏二氟乙烯(VdF)单元的部位等。作为导入上述交联部位的方法,可以举出在未交联弹性体的聚合时将提供交联部位的单体共聚的方法等。

作为多羟基化合物,从耐热性优异的方面出发,优选使用多羟基芳香族化合物。

作为上述多羟基芳香族化合物,没有特别限定,可以举出例如2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(以下称为双酚A)、2,2-双(4-羟基苯基)全氟丙烷(以下称为双酚AF。双酚AF例如可以由富士胶片和光纯药公司、中央硝子公司等获得)、1,3-二羟基苯、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、二苯乙烯-4,4'-二醇、2,6-二羟基蒽、对苯二酚、邻苯二酚、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷(以下称为双酚B)、4,4-双(4-羟基苯基)戊酸、2,2-双(4-羟基苯基)四氟二氯丙烷、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯基酮、三(4-羟基苯基)甲烷、3,3',5,5'-四氯双酚A、3,3',5,5'-四溴双酚A等。这些多羟基芳香族化合物可以为碱金属盐、碱土金属盐等,在使用酸将共聚物沉析的情况下,优选不使用上述金属盐。多羟基芳香族化合物的混配量相对于未交联弹性体100质量份为0.1质量份~15质量份、优选为0.5质量份~5质量份。

交联剂为多羟基化合物的情况下,上述含氟弹性体组合物优选进一步包含交联促进剂。交联促进剂可促进聚合物主链的脱氢氟酸反应中的分子内双键的生成和多羟基化合物在所生成的双键上的加成。

需要说明的是,交联促进剂可以进一步与氧化镁等酸性接受体、交联助剂组合来使用。

作为交联促进剂,可以举出鎘化合物,在鎘化合物中,优选为选自由季铵盐等铵化合物、季磷盐等磷鎘化合物、氧鎘化合物、铊化合物、环状胺以及单官能性胺化合物组成的组中的至少一种,更优选为选自由季铵盐和季磷盐组成的组中的至少一种。

作为季铵盐,没有特别限定,可以举出例如8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘碘化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氢氧化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘甲基硫酸盐、8-乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘溴化物、8-丙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘溴化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氢氧化物、8-二十烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物、8-二十四烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物(以下称为DBU-B。DBU-B例如可以由富士胶片和光纯药公司等获得)、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氢氧化物、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物、8-(3-苯基丙基)-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎘氯化物、四丁基硫酸氢铵、四丁基氢氧化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等。这些之中,从交联性、机械物性以及柔软性的方面出发,优选DBU-B。

另外,作为季磷盐,没有特别限定,可以举出例如四丁基氯化磷、苄基三苯基氯化磷(以下称为BTTPC)、苄基三甲基氯化磷、苄基三丁基氯化磷、三丁基烯丙基氯化磷、三丁基-2-甲氧基丙基氯化磷、苄基苯基(二甲氨基)氯化磷等,这些之中,从交联性、机械物性以及柔软性的方面出发,优选苄基三苯基氯化磷(BTTPC)。

另外,作为交联促进剂,也可以使用季铵盐与双酚AF的固溶体、季磷盐与双酚AF的固溶体、日本特开平11-147891号公报中公开的无氯交联促进剂。

交联促进剂的混配量相对于未交联弹性体100质量份优选为0.01质量份~8.00质量份、更优选为0.02质量份~5.00质量份。进一步优选为0.03质量份~3.00质量份。若交联

促进剂小于0.01质量份,则未交联弹性体的交联未充分进行,所得到的成型品的耐热性等有可能降低。若超过8.00质量份,则具有上述含氟弹性体组合物的成型加工性有可能降低、机械物性中的伸长率降低、柔软性也降低的倾向。

酸性接受体用于中和在多元醇交联时产生的酸性物质,作为具体例,可以举出氧化镁、氢氧化钙(例如,NICC5000(井上石灰工业公司制造)、CALDIC#2000、CALDIC#1000(近江化学工业公司制造))、氧化钙、一氧化铅(氧化铅)、锌白、二碱性亚磷酸铅、水滑石等,优选为选自自由高活性的氧化镁和低活性的镁组成的组中的至少一种。

多元胺交联可以通过使用能够进行多元胺交联的含氟弹性体作为含氟弹性体和多元胺化合物作为交联剂来进行。

作为上述能够进行多元胺交联的含氟弹性体,没有特别限定,只要是具有能够进行多元胺交联的部位的含氟弹性体即可。作为上述能够进行多元胺交联的部位,没有特别限定,可以举出例如具有偏二氟乙烯(VdF)单元的部位等。作为导入上述交联部位的方法,可以举出在含氟弹性体的聚合时将提供交联部位的单体共聚的方法等。

作为多元胺化合物,可以举出例如六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N,N'-二次肉桂基-1,6-己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等。这些之中,优选N,N'-二次肉桂基-1,6-己二胺。

得到含有交联剂的组合物的方法只要使用能够将通过本发明的制造方法得到的含氟弹性体与交联剂均匀地混合的方法就没有特别限制。可以举出例如下述方法:将含氟弹性体单独沉析而成的粉末和根据需要的其他添加剂、混配剂用开炼机等混炼机进行混炼。

本发明还涉及含有含氟弹性体(其中,聚合物(I)除外)和聚合物(I)的组合物,所述含氟弹性体在主链中包含亚甲基且还含有基于化合物(A)的单体单元(A),所述化合物(A)含有能够通过自由基聚合进行反应的官能团和亲水基团,所述聚合物(I)包含基于通式(I)所示的单体(I)的聚合单元(I)。本发明的组合物可以适当地通过本发明的制造方法进行制造。

本发明的组合物的形态没有特别限定,例如可以为水性分散液、胶块、团块、粉末、粒料等。水性分散液是指以水性介质作为分散介质、以含氟弹性体作为分散质的分散体系。上述水性介质只要是含水的液体就没有特别限定,除了水以外,还可以包含例如醇、醚、酮、石蜡等有机溶剂。

含氟弹性体的优选构成与通过本发明的制造方法得到的含氟弹性体的构成相同。

化合物(A)和聚合物(I)的优选构成与本发明的制造方法中使用的聚合物(I)的构成相同。

相对于全部单体单元,含氟弹性体中的基于化合物(A)的单体单元(A)的含量优选为0.0009质量%~1.5质量%,更优选为0.0015质量%以上,进一步优选为0.0030质量%以上,特别优选为0.0060质量%以上,最优选为0.0090质量%以上,更优选为0.30质量%以下,进一步优选为0.15质量%以下,特别优选为0.09质量%以下,最优选为0.06质量%以下。基于化合物(A)的单体单元(A)的含量过多时,有可能损害含氟弹性体所要求的特性。

含氟弹性体中的基于化合物(A)的单体单元(A)的含量可以通过根据单体的种类适当组合NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析来算出。

上述组合物中的聚合物(I)的含量的下限值相对于含氟弹性体优选为0.00001质量%、更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、特别优选为0.01质量%。上述组合物中的聚合物(I)的含量的上限值优选为20质量%,更优选为10质量%,进一步优选为6质量%,进一步更优选为4质量%,最优选为2质量%以下。

上述组合物中的聚合物(I)的含量例如可以通过固体NMR测定或熔融NMR测定来求出。聚合物(I)含有羰基时,也可以通过傅里叶变换红外分光分析装置求出。作为聚合物(I)的含量的测定方法,记载了国际公开第2014/099453号、国际公开第2010/075497、国际公开第2010/075496号、国际公开第2011/008381、国际公开第2009/055521号、国际公开第1987/007619号、日本特开昭61-293476号公报、国际公开第2010/075494号、国际公开第2010/075359号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2006/119224号、国际公开第2013/085864号、国际公开第2012/082707号、国际公开第2012/082703号、国际公开第2012/082451号、国际公开第2006/135825号、国际公开第2004/067588号、国际公开第2009/068528号、日本特开2004-075978号公报、日本特开2001-226436号公报、国际公开第1992/017635号、国际公开第2014/069165号、日本特开平11-181009号公报等中记载的各聚合物的测定方法。作为具体的装置,可以使用Bruker公司制造的AVANCE III HD 400、Bruker公司制造的AVANCE 300等。转速根据装置的共振频率来设定,设定为旋压边带不与含氟弹性体、聚合物(I)的含量计算中使用的峰重叠。

本发明的组合物优选实质上不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂。

在本发明中,“实质上不具有能够通过自由基聚合进行反应的官能团的含氟表面活性剂”是指组合物中的含氟表面活性剂的含量为10质量ppm以下,优选为1质量ppm以下,更优选为100质量ppb以下,进一步优选为10质量ppb以下,进一步更优选为1质量ppb以下,特别优选通过基于液相色谱-质谱分析法(LC/MS)的测定得到的含氟表面活性剂低于检测限。

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

首先,在组合物中加入甲醇,进行提取,对得到的提取液进行LC/MS分析。为了进一步提高提取效率,可以利用索氏提取、超声波处理等进行处理。

由所得到的LC/MS谱选出分子量信息,确认与作为候补的含氟表面活性剂的结构式一致。

之后,制作所确认的含氟表面活性剂的5个水准以上的含量的水溶液,进行各含量的水溶液的LC/MS分析,对含量和相对于该含量的区域面积的关系作图,绘制标准曲线。

然后,可以使用标准曲线,将提取液中的含氟表面活性剂的LC/MS色谱图的区域面积换算成含氟表面活性剂的含量。

本发明的组合物可以为含有含氟弹性体、聚合物(I)和水性介质的水性分散液。水性分散液的固体成分浓度的上限值相对于水性分散液优选为50质量%、更优选为40质量%、进一步优选为35质量%、特别优选为30质量%。水性分散液的固体成分浓度的下限值优选为5质量%、更优选为10质量%、进一步优选为15质量%、特别优选为20质量%。水性分散液的固体成分浓度可以通过将由聚合得到的水性分散液稀释或浓缩来调整。

水性分散液的固体成分浓度是指水性分散液中包含的固体成分的浓度。作为固体成分,可以举出含氟弹性体、聚合物(I)等。另外,水性分散液的固体成分浓度可以为水性分散液中的含氟弹性体的含量。关于水性分散液的固体成分浓度,将水性分散液1g在150℃、180分钟的条件下进行干燥,测定加热残余物的质量,计算出加热残余物的质量相对于水性分散液的质量的比例,由此可以特定。

水性分散液可以进一步包含交联剂、填充剂等。交联剂的优选构成与通过本发明的制造方法得到的组合物(交联性组合物)的构成相同。

对水性分散液根据需要进行烃系表面活性剂等分散稳定剂的添加、浓缩等而制成适于橡胶成型加工的分散体。分散体进行pH调节、凝固、加热等处理。

本发明的组合物可以为通过将水性分散液中所含的含氟弹性体沉析而得到的沉析物、胶块(gum)、团块(crumb)、粉末、粒料等,优选为胶块或团块。胶块(gum)是由含氟弹性体构成的粒状的小块,团块(crumb)是含氟弹性体在室温下无法保持作为胶块的小粒状形态而相互熔接从而形成无定形的块状的形态。胶块或团块通过适当地利用现有公知方法由通过本发明的制造方法得到的水性分散液进行沉析、干燥等而得到。

组合物的含水率没有特别限定,相对于组合物的质量,优选为1质量%以下,更优选为0.1质量%以下,进一步优选为0.01质量%以下。组合物的含水率例如可以通过将组合物加热至120℃以上而使其充分干燥,测定加热前后的组合物的重量,用重量减少量除以加热前的重量来算出。

组合物可以含有交联剂。交联剂的优选构成与通过本发明的制造方法得到的组合物(交联性组合物)的构成相同。

组合物可以包含至少一种多官能化合物。多官能化合物是指在1个分子中具有结构相同或不同的2个以上官能团的化合物。作为多官能化合物所具有的官能团,只要是羰基、羧基、卤代甲酰基、酰胺基、烯羟基、氨基、异氰酸酯基、羟基、环氧基等通常已知具有反应性的官能团就能任意地使用。

组合物可以根据需要混配弹性体中混配的通常的添加剂、例如填充剂(炭黑、硫酸钡等)、加工助剂(蜡等)、增塑剂、着色剂、稳定剂、增粘剂(香豆酮树脂、香豆酮-茛树脂等)、脱模剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、表面非粘着剂、柔软性赋予剂、耐热性改善剂、阻燃剂等各种添加剂,可以混配一种或一种以上与上述不同的常用的交联剂、交联促进剂。

作为炭黑等填充剂的含量,没有特别限定,相对于含氟弹性体100质量份,优选为0~300质量份、更优选为1质量份~150质量份、进一步优选为2质量份~100质量份、特别优选为2质量份~75质量份。

作为蜡等加工助剂的含量,相对于含氟弹性体100质量份,优选为0~10质量份、进一步优选为0~5质量份。若使用加工助剂、增塑剂、脱模剂,则具有所得到的成型品的机械物性、密封性降低的倾向,因此需要在所得到的目标成型品的特性所允许的范围内调整这些含量。

通过将组合物成型,能够得到成型品。另外,通过将组合物成型、交联,也能够得到成型品。组合物可以通过以往公知的方法进行成型。作为成型和交联的方法和条件,可以为所采用的成型和交联中公知的方法和条件的范围内。成型和交联的顺序没有限定,可以在成型后进行交联,可以在交联后进行成型,也可以同时进行成型和交联。

作为成型方法,可示例出压缩成型法、注入成型法、注射成型法、挤出成型法、利用鼓式硫化机(rotocure)的成型法等,但不限于这些。作为交联方法,可以采用蒸汽交联法、利用加热的交联法、辐射交联法等,其中优选蒸汽交联法、利用加热的交联法。作为非限定性的具体交联条件,通常在 140°C ~ 250°C 的温度范围、1分钟~24小时的交联时间内根据交联促进剂、交联剂和酸性接受体等的种类适当确定即可。

另外,通过利用烘箱等加热所得到的成型品,能够提高机械物性和高温下的压缩永久变形特性等。作为非限定性的具体的交联条件,通常在 140°C ~ 300°C 的温度范围、30分钟~72小时的范围根据交联促进剂、交联剂和酸性接受剂等的种类适当确定即可。

所得到的成型品可以在汽车产业、航空器产业、半导体产业等各领域作为各种部件使用。成型品例如可以用于密封材料、滑动构件、非粘着性构件等与日本特开2013-216915号公报中记载的交联橡胶成型品、日本特开2019-94430号公报中记载的氟橡胶成型体同样的用途。

作为成型品的使用形态,可以举出例如环、密封垫、垫片、隔膜、油封装置、轴承密封件等各种密封材料或密封垫等。作为密封材料,可以用于要求优异的非粘着性和低摩擦性的用途。特别是,可以适合用于汽车产业等中的各种密封材料。

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

以上对实施方式进行了说明,但可以理解的是,能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式及详细情况进行各种变更。

实施例

接着,举出实施例对本发明的实施方式进行说明,但本发明不仅限于所述实施例。

实施例的各数值通过下述方法进行测定。

<反应器内的氧浓度>

使用低浓度氧分析仪(商品名“PS-820-L”,饭岛电子工业公司制造)对从 N_2 流动下的反应器的废气管线排出的气体进行测定和分析,由此求出聚合中的反应器内的氧浓度。

<聚合物的浓度>

将聚合物的水溶液约1g在减压干燥机中以 60°C 、60分钟的条件进行干燥,测定加热残留成分的质量,采用以百分率表示加热残留成分的质量相对于聚合物水溶液的质量(1g)的比例的值。

<重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量为3000以下的组分的含量的测定方法>

聚合物(I)的Mw、Mn如下求出:通过凝胶渗透色谱(GPC),使用Agilent Technologies公司制造的1260Infinity II,连接使用东曹公司制造的柱(1根TSKgel G3000PW_{XL}和1根TSK gel GMPW_{XL}),以0.5ml/分钟的流速流通作为溶剂的三羟甲基氨基甲烷缓冲液和乙腈的混合溶剂(三羟甲基氨基甲烷缓冲液:乙腈=8:2(v/v))进行测定,以单分散聚环氧乙烷(PEO)、聚乙二醇(PEG)为标准算出分子量,由此求出。

<VdF与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的共聚物的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量为3000以下的组分的含量的测定方法>

聚合物(I)的Mw、Mn如下求出:通过凝胶渗透色谱(GPC),使用Waters公司制造的

ACQUITY APC系统,连接使用东曹公司制造的柱(1根TSKgel α -M和1根TSK gel α -3000),在柱温40℃下,以0.8ml/分钟的流速流通添加有0.05M溴化钾的二甲基甲酰胺作为溶剂进行测定,以单分散聚苯乙烯为标准算出分子量,由此求出。

(VdF与CF₂=CFOCF₂CF₂SO₃Na的共聚物的交替率)

进行含氟聚合物的¹⁹F-NMR测定,由NMR光谱中出现的来自CF₂=CFOCF₂CF₂SO₃Na的“OCF₂^{*}”的2个峰(-75ppm~-80ppm处出现的峰和-80ppm~-84ppm处出现的峰)各自的总积分值,按照以下的计算式算出。

$$\text{交替率}(\%) \geq (b \times 2) / (a+b) \times 100$$

a: -75ppm~-80ppm区域的峰的总积分值

b: -80ppm~-84ppm区域的峰的总积分值

上述算出的交替率是含氟聚合物中的基于CF₂=CFOCF₂CF₂SO₃Na的聚合单元中与基于VdF的聚合单元相邻的聚合单元的比率。

相对于基于CF₂=C^{*}FOCF₂CF₂SO₃Na的聚合单元中的碳原子(C^{*}),基于VdF(C^{*}H₂=CF₂)的聚合单元中的碳原子(C^{*})键合的比率通过以下计算式求出。

$$\text{比率}(\%) = (b \times 2) / (a+b) \times 100$$

相对于基于CF₂=C^{*}FOCF₂CF₂SO₃Na的聚合单元中的碳原子(C^{*}),基于VdF(C^{*}H₂=CF₂)的聚合单元中的碳原子(C^{*})以外的碳原子(基于C^{**}F₂=C^{**}FOCF₂CF₂SO₃Na的聚合单元中的碳原子(C^{**})和基于VdF(CH₂=C^{**}F₂)的聚合单元中的碳原子(C^{**})键合的比率通过以下计算式求出。

$$\text{比率}(\%) = (a-b) / (a+b) \times 100$$

(聚合物(I)中的单体的二聚体和三聚体的含量的测定方法)

(1) 从水溶液中提取

测定聚合物(I)的水溶液的固体成分,称量相当于含氟聚合物的固体成分0.2g的量的水溶液。然后,与水溶液中所含的水合并,以水与甲醇的体积比成为50/50(体积%)的方式加入水和甲醇,得到含有含氟聚合物以及水和甲醇的混合液。然后,使用超滤(截留分子量3000Da)对得到的混合液进行过滤,回收包含含氟聚合物的回收液。

使用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行回收液的分析,得到回收液的色谱图。

回收液中所含的单体的二聚体和三聚体的含量是通过使用作为类似物的单体的标准曲线,将回收液的色谱图中出现的来自单体的二聚体和三聚体的峰的积分值换算成单体的二聚体和三聚体的含量而求出。

(2) 单体的标准曲线

制备5个水平的1ng/mL~100ng/mL的含量已知的单体的甲醇标准溶液,使用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行测定。绘制各单体的含量与相对于该含量的峰的积分值的关系,制作各单体的标准曲线(一次近似)。接着,使用各单体的标准曲线(一次近似),制作各单体的二聚体和三聚体的标准曲线。

测定设备结构和LC-MS测定条件

[表1]

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

该测定设备结构中的定量极限为1ng/mL。

<门尼粘度>

门尼粘度使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型,在100℃下按照JIS K 6300-1.2013进行测定。

<含氟弹性体的组成>

通过NMR分析求出。

<聚合物附着率>

通过下式求出聚合结束后附着于聚合槽的聚合物附着物的质量相对于聚合结束后的聚合物(含氟弹性体)的总量的比率(聚合槽上的附着率)。

聚合物附着率(质量%) = 聚合物附着物的质量/得到的聚合物(含聚合物附着物)的质量 × 100

所得到的聚合物的质量 = 水性分散液的质量 × 水性分散液的固体成分浓度(质量%)/100 + 聚合物附着物的质量

聚合物附着物包括:聚合结束后将水性分散液从聚合槽中抽出后,附着于聚合槽内壁或搅拌桨等聚合槽内部的聚合物;和通过沉析从水性分散液中游离,未分散于水性分散液中而悬浮或沉淀的聚合物。聚合物附着物的质量是将聚合物附着物中包含的水分在120℃下干燥除去后的质量。

<包含含氟弹性体的水性分散液的固体成分浓度>

将包含含氟弹性体的水性分散液1g在送风干燥机中以150℃、180分钟的条件进行干燥,测定加热残留成分的质量,求出加热残留成分的质量相对于水性分散液的质量(1g)的比例(质量%)。

<平均粒径>

水性分散液中的含氟弹性体颗粒的平均粒径(累积平均直径)使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造),通过动态光散射法进行测定,通过累积法算出。

<水性分散液中的含氟弹性体颗粒数>

通过下式算出。

[数2]

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

式中,平均粒径为通过上述方法算出的累积平均粒径,聚合物颗粒的个数(含氟弹性体颗粒数)为每1cc水的个数,将实施例和比较例的全部含氟弹性体的比重设为1.8。

<合成例1>

在反应器中加入6.8g的1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙基)氧基)乙烷-1-磺酸钠、34g的水、相对于1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙基)氧基)乙烷-1-磺酸钠的量相当于1.5摩尔%的量的过硫酸铵(APS),N₂置换和脱气后,导入3.2g的VdF,密闭化并在60℃搅拌2小时。反应器内压在加热后上升至0.30MPaG,伴随反应而降低至0.19MPaG。

在室温下使得到的含有含氟聚合物的水溶液与透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)接触,实施过滤,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-1)水溶液)。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液的浓度为2.65质量%。

<合成例2>

在反应器中加入10g的1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙基)氧基)乙烷-1-磺酸钠、20g的水、相对于1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙基)氧基)乙烷-1-磺酸钠的量相当于2.0摩尔%的量的过硫酸铵(APS),在N₂流下在40℃搅拌72小时。反应器内的氧浓度在15体积ppm至40体积ppm的范围内推移。

在室温下使得到的含有含氟聚合物的水溶液与透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)接触,实施过滤,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-2)水溶液)。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液的浓度为1.76质量%。

对通过实施透析膜纯化而得到的水溶液进行分析。所得到的含氟聚合物的重均分子量(Mw)为 1.0×10^4 ,数均分子量(Mn)为 0.7×10^4 。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.5%以下。对本水溶液进行DLS分析,结果无法测定粒径。

实施例1

在内容积3L的SUS制造的聚合槽中加入1500g的去离子水、0.75g的 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的10质量%水溶液、2.93g的聚合物(I-1)水溶液(聚合物(I-1)的含量为2.65质量%),密闭聚合槽,用氮气置换体系内而除去氧。将聚合槽升温至 80°C ,一边搅拌,一边以偏二氟乙烯[VDF]/四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP](=19/11/70摩尔%)的摩尔比,以聚合槽的内压成为2.03MPaG的方式压入单体(初始单体)。

接着,用氮气压入将过硫酸铵(APS)0.030g溶解于去离子水而成的聚合引发剂水溶液,开始聚合。随着聚合的进行,在内压下降至2.00MPaG的时刻,投入VDF/TFE/HFP(=50/20/30摩尔%)的混合单体以使内压恒定为2.03MPaG。

追加12g混合单体时,用氮气压入2.45g二碘化合物 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 。

从聚合开始3.0小时后,用氮气压入APS0.030g的聚合引发剂水溶液。

在追加500g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚合槽,得到水性分散液。将聚合物附着率、水性分散液的固体成分浓度、水性分散液的质量、平均粒径和颗粒数示于表2。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对所得到的沉析物进行水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $\text{ML}1+10(100^\circ\text{C})=53.2$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。

实施例2

将去离子水的量由1500g变更为1496g,将聚合物(I-1)水溶液变更为4.311g的聚合物(I-2)水溶液(聚合物(I-2)的含量为1.76质量%),除此以外,与实施例1同样地进行聚合。

在追加500g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚合槽,得到水性分散液。将聚合物附着率、水性分散液的固体成分浓度、水性分散液的质量、平均粒径和颗粒数示于表2。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对所得到的沉析物进行水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $\text{ML}1+10(100^\circ\text{C})=54.8$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。

实施例3

将去离子水的量由1496g变更为1483g,将聚合物(I-2)水溶液的量由4.311g变更为17.242g,除此以外,与实施例2同样地进行聚合。

在追加500g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚

合槽,得到水性分散液。将聚合物附着率、水性分散液的固体成分浓度、水性分散液的质量、平均粒径和颗粒数示于表2。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对所得到的沉析物进行水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 52.8$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP = 50/20/30(摩尔%)。

[0129] 比较例3

除了不添加聚合物(I-1)水溶液以外,与实施例1同样地进行聚合。

在追加500g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚合槽,得到水性分散液。将聚合物附着率、水性分散液的固体成分浓度、水性分散液的质量、平均粒径和颗粒数示于表2。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对所得到的沉析物进行水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 53.1$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP = 50/20/30(摩尔%)。

比较例2

不加入 $CH_2=CF-CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 的10质量%水溶液,在从聚合开始起3小时后和6小时后用氮气压入APS0.030g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例2同样地进行聚合。

在追加500g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚合槽,得到水性分散液。将聚合物附着率、水性分散液的固体成分浓度、水性分散液的质量、平均粒径和颗粒数示于表2。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对所得到的沉析物进行水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 51.5$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP = 50/20/30(摩尔%)。

[表2]
表 2

聚合物(I)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
化合物(A)	聚合物(I-1) 化合物(A-1)	聚合物(I-2) 化合物(A-1)	聚合物(I-2) 化合物(A-1)	— 化合物(A-1)	聚合物(I-2) —
反应时间	285 分钟	282	283	271	510
聚合物附着率	0.31 质量%	0.37	0.27	0.5	1.8
固体成分浓度	23.6 质量%	23.4	23.3	23.7	23.5
水性分散液的质量	1966 g	1983	1981	1957	1957
平均粒径	158 mm	155	156	137	260
颗粒数	8.32×10^{13} 个/cc	8.65×10^{13}	8.41×10^{13}	1.29×10^{14}	1.85×10^{13}

聚合物(I-1): 1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠和 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 的共聚物
 聚合物(I-2): 1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠的均聚物
 化合物(A-1): $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$

< 交联特性 >

将得到的含氟弹性体以表3和表5所示的配比进行混炼,得到含氟弹性体组合物。对于得到的含氟弹性体组合物,在加压交联时使用橡胶用硫化试验机MDRH 2030 (M&K公司制造),求出交联曲线,求出最低粘度(ML)、最大扭矩水平(MH)、诱导时间(T10)和最佳硫化时间(T90)。另外,通过压制交联和接在压制交联后的加热交联将含氟弹性体组合物交联,由此得到交联成型品片。

混炼方法: 辊混炼

压制交联: 160℃下10分钟

加热交联:180℃下4小时

表3和表5所示的材料如下。

MT Carbon:Thermax N-990Cancarb公司制造

TAIC:异氰脲酸三烯丙酯、TAIC日本化成公司制造

PERHEXA 25B:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、日油公司制造

<常态物性>

使用交联成型晶片,依据JIS K6251制作哑铃6号形状的试验片,测定所制作的试验片在常态下的100%模量(M100)、断裂拉伸强度(TB)、断裂伸长率(EB)。

<硬度>

与上述同样地制作哑铃6号形状的试验片,依据JIS K6253测定所制作的试验片的硬度(肖氏A)(峰值、1秒、3秒)。

<压缩永久变形>

使用含氟弹性体组合物,在上述条件下进行压制交联和加热交联,制作O形圈(P24尺寸),依据JIS K6262在200℃、72小时、压缩率25%的条件下测定所制作的O形圈的压缩永久变形。

将上述结果示于表3。

[表3]
表 3

混配	含氟弹性体	phr	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
	MT Carbon	phr	20	20	20	20	20
TAIC	phr	4	4	4	4	4	4
交联特性 160°C	PERHEXA 25B	phr	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ML	dNm	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
交联条件	MH	dNm	26.7	27.0	26.5	27.3	26.8
	T10	分钟	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2
	T90	分钟	3.1	3.5	3.7	3.5	3.5
常态物性	压制交联		160°C×10 分钟	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟
	加热交联		180°C×4h	180°C×4h	180°C×4h	180°C×4h	180°C×4h
硬度	M100	MPa	2.7	2.5	2.7	2.9	2.9
	TB	MPa	21.2	21.8	21.7	19.7	20.1
	EB	%	306	298	292	274	291
压缩永久变形	ShoreA 峰	点	67.5	66.6	66.8	67.7	67.0
	ShoreA 1 秒	点	65.6	64.8	64.8	66.0	65.5
	ShoreA 3 秒	点	64.7	63.9	63.8	65.2	64.6
		%	18.7	18.3	22.3	21.0	22.4

<合成例3>

在反应器中加入100g的2,3,3,3-四氟-2-((1,1,2-三氟烯丙氧基)丙酸、350g的

水,加热至85℃,向其中添加相对于2,3,3-四氟-2-((1,1,2-三氟烯丙氧基)丙酸的量相当于20摩尔%的量的过硫酸铵(APS)的水50g溶液,然后在90℃搅拌3小时。

在得到的含有含氟聚合物的水溶液中加入水482g进行稀释后,一边使用超滤膜(截留分子量6000Da、聚砜制)适当进行注水一边进行超滤纯化,得到浓度7.5质量%的含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-3)水溶液)。

对通过实施超滤而得到的水溶液进行分析,结果含氟聚合物的重均分子量(Mw)为 3.6×10^4 ,数均分子量(Mn)为 1.5×10^4 。通过实施超滤而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施超滤而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

<合成例4>

在反应器中加入150g的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、300g的水,一边将反应器内液进行 N_2 鼓泡一边在室温下搅拌120分钟。一边在52℃搅拌,一边适当添加相对于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 的量相当于4.0摩尔%的量的过硫酸铵(APS),开始反应。在 N_2 流下,在52℃搅拌96小时,在室温下搅拌74小时,结束反应。反应器内的氧浓度在30体积ppm至80体积ppm的范围内推移。

在得到的含有含氟聚合物的水溶液中加入水,将含氟聚合物的浓度调整为3质量%后,在25℃下以0.1MPa的水压与超滤膜(截留分子量6000Da、聚砜制)接触,实施超滤。一边适当进行注水,一边继续进行超滤直至最终溶出相对于水溶液为4倍量的水的过滤液,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-4)水溶液)。通过实施超滤而得到的水溶液的浓度为1.6质量%。

对通过实施超滤而得到的水溶液进行分析。所得到的含氟聚合物的重均分子量(Mw)为 1.4×10^4 ,数均分子量(Mn)为 1.0×10^4 。通过实施超滤而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施超滤而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.6质量%以下。

<合成例5>

在反应器中加入170g的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、340g的水,一边将反应器内液进行 N_2 鼓泡一边在室温下搅拌120分钟。一边在40℃搅拌,一边添加相对于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的量相当于2.0摩尔%的量的过硫酸铵(APS),开始反应。在 N_2 流下在40℃搅拌72小时,结束反应。反应器内的氧浓度在40体积ppm至80体积ppm的范围内推移。

在得到的含有含氟聚合物的水溶液中加入水,将含氟聚合物的浓度调整为3.4质量%后,在25℃下以0.1MPa的水压与超滤膜(截留分子量6000Da、聚砜制)接触,实施超滤。一边适当地进行注水,一边继续超滤直至最终溶出相对于水溶液为3倍量的水的过滤液,得到含氟聚合物的水溶液。通过实施超滤而得到的水溶液的浓度为1.6质量%。

对通过实施超滤而得到的水溶液进行分析。所得到的含氟聚合物的重均分子量(Mw)为 1.0×10^4 ,数均分子量(Mn)为 0.8×10^4 。通过实施超滤而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施超滤而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为1.8质量%以下。

在容器中量取AMBERLITE(IR120B(H)-HG)230ml,用水清洗至没有着色后,加入1M-HCl 500ml,在室温下搅拌1小时。在带旋塞的柱中填充AMBERLITE,使水流动至废液的酸度

为中性。将合成例2中得到的含有含氟聚合物的水溶液投入带旋塞的柱中,开始滴加。滴加结束后,使水流动至滴加液为中性,得到以 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 为重复单元的含氟聚合物的水溶液。得到的水溶液的浓度为1.5质量%。在该水溶液中添加1N氨水将pH调整为6,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-5)水溶液)。

<合成例6>

在反应器中加入6.32g的1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠、34g的水、相对于1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠的量相当于1.5摩尔%的量的过硫酸铵(APS), N_2 置换和脱气后,导入3.3g的VdF,在密闭下在58℃搅拌3小时。反应器内压在加热后上升至0.35MPaG,随着反应的进行而降低至0.20MPaG。

将得到的含有含氟聚合物的水溶液加入透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)中,在室温下与水接触实施过滤,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-6)水溶液)。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液的浓度为2.5质量%。

用NMR分析通过实施透析而得到的水溶液,调查聚合物组成,结果聚合物中所含的基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的摩尔比为1.0/1.0(质量比82/18)。含氟聚合物中基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的交替率为66%以上。

所得到的含氟聚合物的重均分子量(M_w)为 9.9×10^4 ,数均分子量(M_n)为 5.6×10^4 。通过实施透析而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施透析而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

<合成例7>

在反应器中加入6.14g的1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠、34g的水、相对于1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠的量相当于5.0摩尔%的量的过硫酸铵(APS), N_2 置换和脱气后,导入3.3g的VdF,在密闭下以57℃搅拌1.7小时。反应器内压在加热后上升至0.35MPaG,随着反应的进行而降低至0.21MPaG。

将得到的含有含氟聚合物的水溶液加入透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)中,在室温下与水接触实施过滤,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-7)水溶液)。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液的浓度为2.4质量%。

用NMR分析通过实施透析而得到的水溶液,调查聚合物组成,结果聚合物中所含的基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的摩尔比为1.0/1.0(质量比82/18)。含氟聚合物中基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的交替率为67%以上。

所得到的含氟聚合物的重均分子量(M_w)为 8.0×10^4 ,数均分子量(M_n)为 4.5×10^4 。通过实施透析而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施透析而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

<合成例8>

在反应器中加入6.14g的1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠、34g的水、相对于1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷-1-磺酸钠的量相当于15摩尔%的量的过硫酸铵(APS), N_2 置换和脱气后,导入3.1g的VdF,在密闭下在61℃搅拌4.5小时。反应器内压在加热后上升至0.35MPaG,伴随反应而降低至0.30MPaG。

将得到的含有含氟聚合物的水溶液加入透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)中,在室温下与水接触实施过滤,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-8)水溶液)。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液的浓度为1.7质量%。

用NMR分析通过实施透析而得到的水溶液,调查聚合物组成,结果聚合物中所含的基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的摩尔比为1.0/0.5(质量比90/10)。含氟聚合物中基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的交替率为47%以上。

所得到的含氟聚合物的重均分子量(Mw)为 1.7×10^4 ,数均分子量(Mn)为 1.2×10^4 。通过实施透析而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施透析而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

<合成例9>

在反应器中加入2.56g的1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷(纯度82%)、11.9g的水、相对于1,1,2,2-四氟-2-((1,2,2-三氟乙烯基)氧基)乙烷的量相当于5.0摩尔%的量的过硫酸铵(APS), N_2 置换和脱气后,导入1.34g的VdF,在密闭下在61℃搅拌7.5小时。反应器内压在加热后上升至0.35MPaG,随着反应的进行而降低至0.21MPaG。

将得到的含有含氟聚合物的水溶液加入透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)中,在室温下与水接触实施过滤,得到含氟聚合物的水溶液(聚合物(I-9)水溶液)。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液的浓度为2.5质量%。

用NMR分析通过实施透析而得到的水溶液,调查聚合物组成,结果聚合物中所含的基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的摩尔比为1.0/0.9(质量比84/16)。含氟聚合物中基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于VdF的聚合单元的交替率为59%以上。

所得到的含氟聚合物的重均分子量(Mw)为 3.8×10^4 ,数均分子量(Mn)为 2.5×10^4 。通过实施透析而得到的水溶液中的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1质量%以下。通过实施透析而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

<合成例10>

在反应器中加入6.32g的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、34g的水、相对于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的量相当于1.5摩尔%的量的过硫酸铵(APS),导入3.58g的1,2-二氟乙烯,在密闭下以60℃搅拌7.5小时。反应器内压随着反应的进行而从0.30MPa降低至0.23MPa。

将得到的含有聚合物(I-10)的水溶液加入透析膜(截留分子量3500Da、纤维素制)中,在室温下与水接触,实施透析,得到聚合物(I-10)的水溶液。通过实施透析膜纯化而得到的水溶液中的聚合物(I-10)的浓度为1.4质量%。

用NMR分析通过实施透析而得到的水溶液,调查聚合物组成,结果聚合物(I-10)中所含的基于 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的聚合单元与基于1,2-二氟乙烯的聚合单元的摩尔比为1.0/1.1。

另外,所得到的聚合物(I-10)的重均分子量(Mw)为 9.7×10^4 ,数均分子量(Mn)为 5.0×10^4 。通过实施透析而获得的水溶液中的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的二聚体和三聚体的含量相对于聚合物(I-10)为0.1%以下。另外,由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 和 $\text{CHF}=\text{CHF}$ 构成的二聚体和三聚体的含量相对于含氟聚合物为0.1%以下。通过实施透析而得到的水溶液中的分

子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

另外,对所得聚合物(I-10)的干燥体进行TG-DTA分析,结果分解起始温度为355℃。

使用所得到的聚合物(I-10),制备聚合物(I-10)的含量不同的多种水溶液。通过动态光散射法(DLS)测定各水溶液的粒径,结果聚合物(I-10)的含量相对于水溶液为8.2质量%以下时,无法测定粒径,为8.3质量%以上时,能够测定粒径。因此,聚合物(I-10)具有高水溶性。

实施例4

在内容积3L的SUS制造的聚合槽中加入1490g的去离子水、0.93g的 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的10质量%水溶液、10.0g的聚合物(I-3)水溶液,密闭聚合槽,将体系内用氮置换而除去氧。将聚合槽升温至80℃,一边以实施例1的1.45倍的搅拌转速即580rpm进行搅拌,一边以偏二氟乙烯[VDF]/四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP](=19/11/70摩尔%)的摩尔比,以聚合槽的内压成为1.47MPaG的方式压入单体(初始单体)。

接着,用氮气压入将过硫酸铵(APS)0.0255g溶解于去离子水而成的聚合引发剂水溶液,开始聚合。随着聚合的进行,在内压下降至1.44MPaG的时刻,投入VDF/TFE/HFP(=50/20/30摩尔%)的混合单体以使内压恒定为1.47MPaG。

追加混合单体15g时,用氮气压入2.19g二碘化合物I(CF_2)₄I。

从聚合开始3.0小时后,用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液。

在追加477g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚合槽,得到水性分散液。将聚合物附着率、水性分散液的固体成分浓度、水性分散液的质量、平均粒径和颗粒数示于表4。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对所得到的沉析物进行水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $\text{ML}1+10(100^\circ\text{C})=68.2$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。

实施例5

将1490g的去离子水变更为1453.1g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为46.9g的聚合物(I-4)水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $\text{ML}1+10(100^\circ\text{C})=65.9$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例6

将1490g的去离子水变更为1400g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为100.0g的聚合物(I-5)水溶液,从聚合开始6小时后,用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $\text{ML}1+10(100^\circ\text{C})=60.2$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例7

将1490g的去离子水变更为1470.0g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为30.0g的聚合物(I-6)水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $\text{ML}1+10(100^\circ\text{C})=65.6$ 。通过NMR分析调查共聚

组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例8

将1490g的去离子水变更为1468.7g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为31.3g的聚合物(I-7)水溶液,从聚合开始起6.0小时后用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 62.1$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例9

将1490g的去离子水变更为1455.9g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为44.1g的聚合物(I-8)水溶液,从聚合开始起6.0小时后用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 63.8$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例10

将1490g的去离子水变更为1477.9g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为22.1g的聚合物(I-8)水溶液,从聚合开始起6.0小时后用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 63.7$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例11

将1490g的去离子水变更为1470.0g的去离子水,将10.0g的聚合物(I-3)水溶液变更为30.0g的聚合物(I-9)水溶液,从聚合开始起6.0小时后,用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例4同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为 $ML1+10(100^{\circ}C) = 63.0$ 。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其他结果示于表4。

实施例12

向内容积3L的SUS制造的聚合槽中添加1446g的去离子水、0.93g的 $CH_2=CF-CF_2OCF_3COONH_4$ 的10质量%水溶液、53.57g的聚合物(I-10)的水溶液(通过实施透析而得到的聚合物(I-10)的水溶液(聚合物(I-10)的含量为1.4质量%)),将聚合槽密闭,将系统内用氮气置换而去除氧。将聚合槽升温至 $80^{\circ}C$,一边搅拌,一边以偏二氟乙烯[VDF]/四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP](=19/11/70摩尔%)的摩尔比,以聚合槽的内压成为1.47MPaG的方式压入单体(初始单体)。

接着,用氮气压入将过硫酸铵(APS)0.026g溶解于去离子水而成的聚合引发剂水溶液,开始聚合。随着聚合的进行,在内压下降至1.45MPaG的时刻,投入VDF/TFE/HFP(=50/20/30摩尔%)的混合单体以使内压恒定为1.47MPaG。

追加14g混合单体时,用氮气压入2.19g二碘化合物 $I(CF_2)_4I$ 。

从聚合开始3.0小时后、6.0小时后,分别用氮气压入APS0.026g的聚合引发剂水溶液。

在追加477g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压直至聚合槽达到大气压。冷却聚

合槽,得到水性分散液。

向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行沉析。对得到的沉析物进行水洗、干燥,得到氟橡胶。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其其他结果示于表4。

比较例3

不添加0.93g的 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的10质量%水溶液,并且在从聚合开始起6小时后和9小时后用氮气压入APS0.0255g的聚合引发剂水溶液,除此以外,与实施例5同样地进行聚合、沉析、水洗、干燥,得到含氟弹性体。含氟弹性体的门尼粘度为ML1+10(100°C)=54.7。通过NMR分析调查共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。将其其他结果示于表4。

[表4]

表4

聚合物(I) 化合物(A)	实施例 4 聚合物 (I-3) 化合物 (A-1)	实施例 5 聚合物 (I-4) 化合物 (A-1)	实施例 6 聚合物 (I-5) 化合物 (A-1)	实施例 7 聚合物 (I-6) 化合物 (A-1)	实施例 8 聚合物 (I-7) 化合物 (A-1)	实施例 9 聚合物 (I-8) 化合物 (A-1)	实施例 10 聚合物 (I-8) 化合物 (A-1)	实施例 11 聚合物 (I-9) 化合物 (A-1)	实施例 12 聚合物 (I-10) 化合物 (A-1)	实施例 3 聚合物 (I-4) —
反应时间	374	325	393	378	402	390	372	387	378	706
聚合物附着率	0.70	0.53	1.34	0.62	0.55	0.36	0.77	0.70	0.51	1.43
固体成分浓度	23.0	23.2	22.9	22.5	22.8	23.0	22.9	22.8	22.7	22.8
水性分散液的质量	1937	1941	1938	1933	1940	1940	1936	1944	1944	1930
平均粒径	137	142	142	134	137	139	132	136	132	232
颗粒数	1.22×10^{14}	1.11×10^{14}	1.09×10^{14}	1.29×10^{14}	1.21×10^{14}	1.18×10^{14}	1.35×10^{14}	1.23×10^{14}	1.34×10^{14}	2.48×10^{13}

聚合物(I-3): 2,3,3,3-四氟-2-((1,1,2-三氟烯丙氧基)丙酸)丙酸的均聚物

聚合物(I-4): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 的均聚物

聚合物(I-5): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ 的均聚物

聚合物(I-6): VdF 与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的共聚物

聚合物(I-7): VdF 与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的共聚物

聚合物(I-8): VdF 与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的共聚物

聚合物(I-9): VdF 与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的共聚物

聚合物(I-10): 1,2-二氟乙烯与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的共聚物

化合物(A-1): $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$

通过与实施例1同样的方法对上述得到的含氟弹性体进行试验,测定交联特性、常态物性、硬度、压缩永久变形。

将以上结果示于表5。

[表5]

表 5

		实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 3
混配	含氟弹性体	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	MT Carbon	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	TAIC	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	PERHEXA 25B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
交联特性 160°C	ML	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	0.9	0.8
	MH	26.5	28.0	25.0	25.4	23.9	25.0	25.2	23.5	10.5	25.7
	T10	1.2	1.1	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.4	1.2
	T90	3.7	3.1	5.4	5.0	7.7	4.1	3.4	5.5	11.8	3.5
交联条件	压制交联	160°C× 10 分钟	160°C× 10 分钟	160°C× 10 分钟	160°C× 10 分钟	160°C× 30 分钟	160°C× 10 分钟	160°C× 10 分钟	160°C× 10 分钟	160°C× 30 分钟	160°C× 10 分钟
	加热交联	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h	180°C ×4h
常态物性	M100	2.8	3.0	2.8	2.9	2.7	2.8	2.8	2.8	2.6	3.0
	TB	19.8	21.9	25.6	22.4	22.5	22.6	21.5	21.2	18.7	23.6
	EB	294	283	359	324	356	331	298	306	406	325
硬度	ShoreA 峰	67.1	68.0	67.4	68.9	68.3	67.9	66.8	68.2	69.1	68.6
	ShoreA 1 秒	65.4	66.3	65.6	66.8	66.6	66.4	64.9	66.3	67.0	66.8
	ShoreA 3 秒	64.4	65.4	64.7	65.9	65.6	65.6	63.8	65.5	65.8	65.9
压缩永久变形		20.0	21.7	23.2	24.2	31.0	25.8	22.7	28.8	39.2	23.2