

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814253.8

[51] Int. Cl.

*C08F 8/12 (2006.01)*

*C08F 6/16 (2006.01)*

*C08L 27/12 (2006.01)*

*B01D 71/32 (2006.01)*

*B01J 47/12 (2006.01)*

*H01M 8/02 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100480281C

[51] Int. Cl. (续)

*H01M 4/86 (2006.01)*

[22] 申请日 2003.6.16 [21] 申请号 03814253.8

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 17 [33] JP [31] 175445/2002

[32] 2003. 3. 3 [33] JP [31] 056185/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007591 2003.6.16

[87] 国际公布 WO2004/018527 日 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.17

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 建元正祥 荒濑琢也 伊野忠

[56] 参考文献

JP11335346A 1999.12.7

JP2001226436A 2001.8.21

审查员 宋 泳

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 8 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

含氟聚合物分散体以及含氟聚合物分散体的  
制造方法

[57] 摘要

本发明涉及含氟聚合物的固体组合物，其含有由含氟聚合物形成的微粒，其特征为，所述含氟聚合物具有酸基 - 酸盐基，所述酸 - 酸盐基是磺酸基、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$ 、羧基、 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$  或  $-\text{COOM}^2_{1/L}$  ( $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  相同或不同，表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  以及  $\text{R}^4$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  以及  $\text{R}^8$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^1$  和  $\text{M}^2$  相同或不同，表示 L 价的金属，所述 L 价的金属是属于周期表中第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或第 13 列的金属)，所述含氟聚合物形成的微粒含有大于等于 25 质量%的实质上为球形的含氟聚合物球形微粒。

1、含氟聚合物的固体组合物，其是含有由含氟聚合物形成的微粒的含氟聚合物的固体组合物，其特征为，所述含氟聚合物具有酸基-酸盐基，所述酸基-酸盐基是磺酸基、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$ 、羧基、 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 或 $-\text{COOM}^2_{1/L}$ ， $\text{R}^{17}$ 和 $\text{R}^{18}$ 相同或不同，表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 以及 $\text{R}^4$ 相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 以及 $\text{R}^8$ 相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基， $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 相同或不同，表示L价的金属，所述L价的金属是属于周期表中第1列、第2列、第4列、第8列、第11列、第12列或第13列的金属，所述由含氟聚合物形成的微粒含有大于等于25质量%的实质上为球形的含氟聚合物球形微粒。

2、如权利要求1所述的含氟聚合物的固体组合物，其中，所述由含氟聚合物形成的微粒含有大于等于50质量%的所述含氟聚合物球形微粒。

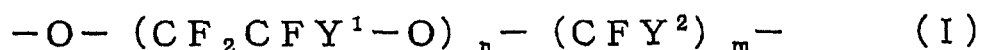
3、如权利要求1或2所述的含氟聚合物的固体组合物，其中，所述含氟聚合物球形微粒的平均粒径大于等于10nm。

4、如权利要求1或2所述的含氟聚合物的固体组合物，其中，所述含氟聚合物球形微粒的平均粒径为10~300nm。

5、如权利要求1或2所述的含氟聚合物的固体组合物，其中，所述含氟聚合物球形微粒的平均粒径为30~160nm。

6、如权利要求1或2所述的含氟聚合物的固体组合物，其中，所述酸基-酸盐基存在于由含氟聚合物形成的微粒的颗粒表面的比例比存在于上述由含氟聚合物形成的微粒的颗粒内部的比例大。

7、如权利要求1或2所述的含氟聚合物的固体组合物，其中，所述酸基-酸盐基结合在用下述通式(I)表示的含氟醚侧链上，



式(I)中， $\text{Y}^1$ 表示氟原子、氯原子或全氟烷基，n表示0~3的整数，n个

$Y^1$  相同或不同,  $Y^2$  表示氟原子或氯原子,  $m$  表示 1~5 的整数,  $m$  个  $Y^2$  相同或不同,

所述含氟醚侧链通过醚键结合在含氟聚合物的主链中构成全氟乙烯单元的碳原子上。

8、含氟聚合物分散体, 其特征在于, 其是权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 所述的含氟聚合物的固体组合物被分散在液态介质中形成的分散体。

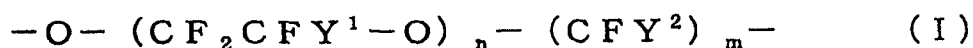
9、如权利要求 8 所述的含氟聚合物分散体, 其中, 所述含氟聚合物的固体组合物占含氟聚合物分散体总质量的 2 质量%~80 质量%。

10、如权利要求 8 或 9 所述的含氟聚合物分散体, 其中, 所述液态介质是水性分散剂, 所述水性分散剂的含水量为 10 质量%~100 质量%。

11、含氟聚合物分散体的制造方法, 其用于制造由含氟聚合物形成的微粒被分散在水性分散剂中而形成的含氟聚合物分散体, 其中, 所述由含氟聚合物形成的微粒含有大于等于 25 质量%的实质上为球形的含氟聚合物球形微粒, 所述含氟聚合物具有磺酸基和/或羧基,

所述含氟聚合物分散体的制造方法包括水解步骤, 所述水解步骤通过将含氟聚合物前体所具有的  $-\text{SO}_2\text{X}^1$  和/或  $-\text{COZ}^1$  在水性介质中水解而得到含氟聚合物, 所述  $\text{X}^1$  表示卤原子, 所述  $\text{Z}^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基。

12、如权利要求 11 所述的含氟聚合物分散体的制造方法, 其中, 所述磺酸基和/或羧基结合在用下述通式(I)表示的含氟醚侧链上,



式(I)中,  $Y^1$  表示氟原子、氯原子或全氟烷基,  $n$  表示 0~3 的整数,  $n$  个  $Y^1$  相同或不同,  $Y^2$  表示氟原子或氯原子,  $m$  表示 1~5 的整数,  $m$  个  $Y^2$  相同或不同,

所述含氟醚侧链通过醚键结合在含氟聚合物的主链中构成全氟乙烯单元的碳原子上。

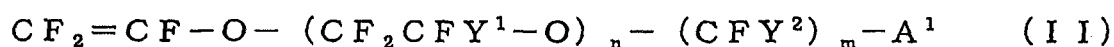
13、如权利要求 11 或 12 所述的含氟聚合物分散体的制造方法, 其中, 所述水性介质来源于聚合反应的水性反应介质,

所述聚合反应是得到含氟聚合物前体的聚合反应。

14、如权利要求 13 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述聚合反应通过乳液聚合进行。

15、如权利要求 11 或 12 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述含氟聚合物分散体中，水性分散剂来源于水性介质。

16、如权利要求 11 或 12 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述含氟聚合物前体是将用下述通式(II)表示的含氟乙烯基醚衍生物聚合得到的，



式(II)中， $\text{Y}^1$ 表示氟原子、氯原子或全氟烷基， $n$ 表示0~3的整数， $n$ 个 $\text{Y}^1$ 相同或不同， $\text{Y}^2$ 表示氟原子或氯原子， $m$ 表示1~5的整数， $m$ 个 $\text{Y}^2$ 相同或不同， $\text{A}^1$ 表示 $-\text{SO}_2\text{X}$ 或 $-\text{COZ}^1$ ， $\text{X}$ 表示卤原子、 $-\text{OM}^3$ 或 $-\text{OM}^{4}_{1/2}$ ， $\text{M}^3$ 表示碱金属或 $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ ， $\text{M}^4$ 表示碱土金属， $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 以及 $\text{R}^{12}$ 相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基， $\text{Z}^1$ 表示具有1~4个碳原子的烷氧基。

17、如权利要求 16 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述含氟聚合物前体是含氟乙烯基醚衍生物和含氟乙烯型单体聚合得到的2元或2元以上的共聚物。

18、如权利要求 12 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述 $\text{Y}^1$ 是三氟甲基，所述 $\text{Y}^2$ 是氟原子， $n$ 是0或1， $m$ 是2。

19、如权利要求 11 或 12 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，进一步含有进行聚合反应的聚合反应步骤，所述聚合反应是得到含氟聚合物前体的聚合反应，

在水性体系中经所述聚合反应步骤和水解步骤进行含氟聚合物分散体的制造，

并且不必将所述含氟聚合物前体和含氟聚合物干燥，而制造所述含氟聚合物分散体。

20、如权利要求 19 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述聚合反应通过碘转移聚合进行。

21、如权利要求 11 或 12 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤中，依次使用碱和酸进行水解和中和，

所述含氟聚合物前体具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和 / 或 $-\text{COZ}^1$ ， $\text{X}^1$ 表示卤原子， $\text{Z}^1$ 表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基。

22、如权利要求 11 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤包括用碱对所述含氟聚合物前体 P 进行处理的碱处理步骤，

所述含氟聚合物前体 P 具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和 / 或 $-\text{COZ}^1$ ， $\text{X}^1$ 表示卤原子， $\text{Z}^1$ 表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基。

23、如权利要求 22 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤包括在碱处理步骤之后进一步用酸进行中和处理的步骤。

24、如权利要求 22 或 23 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤包括在碱处理步骤之后进一步除去低分子物质的步骤，所述低分子物质是聚合反应步骤中残存的单体、聚合引发剂残基、不需要的低分子量聚合物或用碱处理含氟聚合物前体 P 而产生的低分子物质。

25、如权利要求 24 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述除去低分子物质的步骤采用超滤法。

26、如权利要求 22 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述含氟聚合物前体 P 具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 。

27、如权利要求 19 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤按如下顺序进行：使含氟单体  $\text{P}_m$  和含氟单体  $\text{Q}_m$  共存并聚合而得到含氟聚合物前体的聚合反应步骤、用碱进行处理的碱处理步骤和用酸进行中和处理的步骤，

所述含氟单体  $\text{P}_m$  具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ ， $\text{X}^1$ 表示卤原子， $\text{Z}^1$ 表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基，

所述含氟单体  $\text{Q}_m$  具有 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ 和/或 $-\text{COOZ}^2$ ， $\text{X}^2$ 表示 $-\text{OM}^3$ 或 $-\text{OM}^4_{1/2}$ ， $\text{M}^3$ 表示碱金属或 $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ ， $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 以及 $\text{R}^{12}$ 相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^4$ 表示碱土金属， $\text{Z}^2$ 表示 $\text{M}^5$ 或 $\text{M}^6_{1/2}$ ， $\text{M}^5$ 表示碱金属或 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ ， $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 以及 $\text{R}^{16}$ 相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^6$ 表示碱土

金属。

28、如权利要求 19 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤按如下顺序进行：使由含氟单体  $Q_m$  形成的聚合物和含氟单体  $P_m$  共存并聚合而得到含氟聚合物前体的聚合反应步骤、用碱进行处理的碱处理步骤和用酸进行中和处理的步骤，

所述含氟单体  $P_m$  具有  $-SO_2X^1$  和/或  $-COZ^1$ ， $X^1$  表示卤原子， $Z^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基，

所述含氟单体  $Q_m$  具有  $-SO_2X^2$  和/或  $-COOZ^2$ ， $X^2$  表示  $-OM^3$  或  $-OM^{4}_{1/2}$ ， $M^3$  表示碱金属或  $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ ， $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  以及  $R^{12}$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $M^4$  表示碱土金属， $Z^2$  表示  $M^5$  或  $M^{6}_{1/2}$ ， $M^5$  表示碱金属或  $NR^{13}R^{14}R^{15}R^{16}$ ， $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  以及  $R^{16}$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $M^6$  表示碱土金属。

29、如权利要求 27 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤包括在碱处理步骤之后进一步除去低分子物质的步骤，所述低分子物质是聚合反应步骤残存的单体、聚合引发剂残基、不需要的低分子量聚合物或用碱处理含氟聚合物前体而产生的低分子物质。

30、如权利要求 27 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述除去低分子物质的步骤采用超滤法。

31、如权利要求 27 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述含氟单体  $P_m$  具有  $-SO_2X^1$ ，所述含氟单体  $Q_m$  具有  $-SO_2X^2$ 。

32、如权利要求 27 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水性介质不含有乳化剂。

33、如权利要求 32 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，含氟聚合物前体是在不含有乳化剂的水性反应介质中进行聚合反应得到的。

34、含氟聚合物分散体的制造方法，其用于制造由含氟聚合物形成的微粒被分散到液态介质中而形成的含氟聚合物分散体，其中所述由含氟聚合物形成的微粒含有大于等于 25 质量%的实质上为球形的含氟聚合

物球形微粒，所述含氟聚合物具有酸盐基，

所述酸盐基是 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$  或  $-\text{COOM}^2_{1/L}$ ， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  以及  $\text{R}^4$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  以及  $\text{R}^8$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^1$  和  $\text{M}^2$  相同或不同，表示 L 价的金属，所述 L 价的金属是属于周期表第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或第 13 列的金属，所述含氟聚合物分散体的制造方法包括在水性介质中将含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$  和/或 $-\text{COZ}^1$  水解得到含氟聚合物的水解步骤， $\text{X}^1$  表示卤原子， $\text{Z}^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基。

35、如权利要求 34 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤包括使含氟单体 Pm 和含氟单体 Qm 共存并聚合而得到含氟聚合物前体的聚合反应步骤和用碱进行处理的碱处理步骤，

所述含氟单体 Pm 具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$  和/或 $-\text{COZ}^1$ ， $\text{X}^1$  表示卤原子， $\text{Z}^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基，

所述含氟单体 Qm 具有 $-\text{SO}_2\text{X}^2$  和 / 或  $-\text{COOZ}^2$ ， $\text{X}^2$  表示 $-\text{ONR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$  或  $-\text{OM}^1_{1/L}$ ， $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  以及  $\text{R}^{12}$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^1$  表示 L 价的金属，所述 L 价的金属是属于周期表第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或第 13 列的金属， $\text{Z}^2$  表示 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$  或  $\text{M}^2_{1/L}$ ， $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$  以及  $\text{R}^{16}$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^2$  表示 L 价的金属，所述 L 价的金属是属于周期表第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或 13 的金属。

36、如权利要求 34 或 35 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，其中，所述水解步骤包括在碱处理步骤之后进一步除去低分子物质的步骤，所述低分子物质是聚合反应步骤残存的单体、聚合引发剂残基、不需要的低分子量聚合物或用碱处理含氟聚合物前体而产生的低分子物质。

37、含氟聚合物分散体，其特征在于，其是通过权利要求 11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35 或 36 所述的含氟聚合物分散体的制造方法

制造的。

38、用于形成薄膜的分散体组合物，其特征在于，其含有权利要求 8、9、10 或 37 所述的含氟聚合物分散体和选自由甲醇、乙醇、丙醇和四氟丙醇组成的组中的至少一种醇。

39、一种膜，其特征在于，其是使用权利要求 8、9、10 或 37 所述的含氟聚合物分散体或权利要求 38 所述的用于形成薄膜的分散体组合物通过铸塑制膜得到的。

40、一种膜，其特征在于，其是通过使权利要求 8、9、10 或 37 所述的含氟聚合物分散体或权利要求 38 所述的用于形成薄膜的分散体组合物浸渍到多孔载体中后，除去液态介质而得到的。

41、活性物质固定体，其是含有含氟聚合物和活性物质的活性物质固定体，其特征在于，其是将液态组合物涂装在基材上而得到的，所述液态组合物含有权利要求 8、9、10 或 37 所述的含氟聚合物分散体或权利要求 38 所述的用于形成薄膜的分散体组合物，并含有所述活性物质。

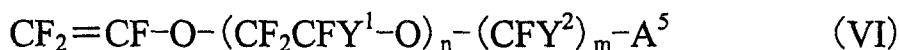
42、如权利要求 41 所述的活性物质固定体，其中，所述活性物质是催化剂。

43、如权利要求 42 所述的活性物质固定体，其中，所述催化剂是含有铂的金属。

44、电解质膜，其特征在于，其具有权利要求 42 或 43 所述的活性物质固定体。

45、固体高分子电解质型燃料电池，其特征在于，其具有权利要求 44 所述的电解质膜。

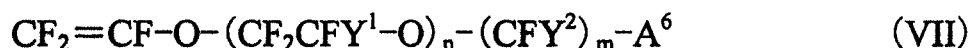
46、如权利要求 11 或 34 所述的含氟聚合物分散体的制造方法，所述含氟聚合物前体通过在水性反应介质中进行含氟乙烯基醚衍生物  $R_m$  的聚合反应得到，制造含有酸衍生基团的含氟共聚物，所述含氟乙烯基醚衍生物如下述通式(VI)所示：



式(VI)中， $Y^1$ 表示氟原子、氯原子或全氟烷基， $n$ 表示 0~3 的整数， $n$ 个  $Y^1$ 相同或不同， $Y^2$ 表示氟原子或氯原子， $m$ 表示 1~5 的整数， $m$ 个

$Y^2$  相同或不同,  $A^5$  表示  $-SO_2X^1$ 、 $-COZ^1$  和/或  $-CONR^{19}R^{20}$ ,  $X^1$  表示卤原子,  $Z^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基,  $R^{19}$  和  $R^{20}$  相同或不同, 表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团,

所述聚合反应使用含酸基-酸盐基的含氟乙烯基醚衍生物进行, 所述含酸基-酸盐基的含氟乙烯基醚如下通式 (VII) 所示:



式 (VII) 中,  $Y^1$  表示氟原子、氯原子或全氟烷基,  $n$  表示 0~3 的整数,  $n$  个  $Y^1$  相同或不同,  $Y^2$  表示氟原子或氯原子,  $m$  表示 1~5 的整数,  $m$  个  $Y^2$  相同或不同,  $A^6$  表示  $-SO_2X^3$ 、 $-SO_2NR^{17}R^{18}$  和/或  $-COOZ^3$ ,  $X^3$  表示  $-OM^5$  或  $-OM^6_{1/2}$ ,  $M^5$  表示碱金属或  $NR^1R^2R^3R^4$ ,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  以及  $R^4$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $M^6$  表示碱土金属,  $R^{17}$  和  $R^{18}$  相同或不同, 表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团,  $Z^3$  表示  $M^7$  或  $M^8_{1/2}$ ,  $M^7$  表示碱金属或  $NR^5R^6R^7R^8$ ,  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  以及  $R^8$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $M^8$  表示碱土金属。

47、如权利要求 16 所述的含氟聚合物分散体的制造方法, 其中, 所述含氟聚合物前体中, 含氟乙烯基醚衍生物单元的含量为 5 摩尔%~40 摩尔%。

## 含氟聚合物分散体以及含氟聚合物分散体的制造方法

### 技术领域

本发明涉及含氟聚合物的固体组合物、含氟聚合物分散体和含氟聚合物分散体的制造方法。

### 背景技术

对具有磺酸基或羧基的含氟聚合物的开发，主要是以用于食盐电解等的离子交换膜为目的而开始的。这种膜状成型体以往是利用挤出成型等将具有 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的含氟聚合物模塑后，通过水解制造的。

近年来，除了用于食盐电解用离子交换膜之外，作为燃料电池、化学传感器等电解质膜等的材料，具有磺酸基等酸基的含氟聚合物受到了瞩目。

在电解质膜等的制造中，作为将催化剂固定在电解质膜表面的介质，已知有通过在含有醇类的混合溶剂中溶解具有磺酸基的含氟聚合物而形成的溶液(例如参考，特开平 8-236122 号公报)。但是，该溶液在干燥过程包覆了催化剂的活化点等，存在使燃料电池性能降低的问题(例如参考，内田诚，“PEFC 用气体扩散电极的要点技术和其设计指南”，电气化学与工业物理化学，社团法人电气化学会，2002 年，第 70 卷，第 8 号，P639)。另外，该溶液存在环境方面或作业方面的问题，从此点出发，一直寻求具有磺酸基的含氟聚合物的水分散体。

具有磺酸基的含氟聚合物的水分散体还可以以其自身作为溶液等使用，所以可以用于铸塑制膜、含浸等，有着广泛的用途。

作为得到具有磺酸基的含氟聚合物的水分散体的方法，现在采用的是如下方法：用具有 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的含氟聚合物进行成型，对成型后的膜状成型体进行碱处理，然后，进行酸处理，将 $-\text{SO}_2\text{F}$ 转换成磺酸基，进一步在水和低级醇的混合溶剂中或水中，以高温、高压处理使其溶解。

对于为得到膜状成型体而使用的具有 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的含氟聚合物，以往主要通过溶液聚合来制造，以制成在作为膜状成型体制造方法的挤出成型等中所用的颗粒。

对于得到含氟聚合物的水分散体的方法，考虑用乳液聚合代替溶液聚合。虽然通常是在乳液聚合调制的聚合物乳液中添加电解质，使聚合物颗粒沉析而得到聚合物，但存在残留有乳化剂、电解质等必须成分的问题，所以从乳液聚合调制的聚合物乳液难以得到高品质的含氟聚合物的水性分散体。对于乳化剂而言，对其的清除是特别困难的，并且存在如下问题，在对得到的聚合物进行干燥时，因乳化剂产生的气体而在干燥机上产生锈，将聚合物制膜时，也会出现乳化剂分解而产生气泡，或使膜着色而呈黑色的问题。

作为以往不使用乳化剂得到含氟聚合物的水分散体的方法，已知有在具有磺酸基或羧基的全氟乙烯基醚的存在下，使四氟乙烯、偏氟乙烯等含氟单体聚合的方法，其中的磺酸基或羧基也可以是形成了盐的形式（例如参考，特开昭 59-196308 号公报、特开昭 55-29519 号公报和特开平 8-67795 号公报）。但是，该方法没有记载将具有 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的含氟乙烯基醚衍生物用于聚合的情况。

作为得到含氟聚合物的水分散体的方法，已知还有通过将具有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等的含氟单体用于聚合，在不使用现有的乳化剂的情况下，得到磺酸盐型含氟聚合物的方法（例如参考，特开 2001-226436 号公报与特开 2001-226425 号公报）。但是，没有记载得到具有磺酸基的含氟聚合物的水分散体的方法。

作为得到具有磺酸基的含氟聚合物的水分散体的方法，已知有将使用具有 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的含氟聚合物成型，对成型后的膜状成型体进行碱处理，接着进行酸处理，将 $-\text{SO}_2\text{F}$ 转换成磺酸基，然后在水和低级醇的混合溶剂中或水中，进行高温且高压处理使该膜状成型体溶解，或者，在本质上由水形成的溶剂中，于搅拌下进行高温、高压处理，从而得到 2~30nm 的水性分散体的方法等（例如参考，特表 2001-504872 号公报）。

但是，特表 2001-504872 号公报所示的方法，在将聚合得到的液态

含氟聚合物制成膜状成型体后再次制成液态方面是无效的,另外,基于必须以高温、高压进行处理的角度,存在需要相应的反应装置和能量的问题。

另外,已知通过特表 2001-504872 号公报所示的方法得到的聚合物颗粒的形状通常是棒状或线状,长宽比为 5~6,长轴长为 11nm 左右,而棒状或线状的聚合物颗粒分散形成的水性分散体在通过铸塑制膜或含浸等制成膜时,必须蒸发除去大量的分散介质,明显没有效率,难以制造厚的膜。另外,还存在干燥时产生裂纹等问题。

## 发明内容

鉴于上述现状,本发明的目的之一在于提供适合作为电极或膜的材料含有酸基和/或酸盐基的含氟聚合物的组合物、上述组合物的分散体、和上述分散体的制造方法。本发明的另一个目的在于提供不使用含氟乳化剂的所述分散体的制造方法。本发明另一个目的在于提供即使不使用现有的乳化剂也可将具有酸基或其衍生基团的含氟聚合物在水性反应介质中聚合的方法。

本发明涉及含有由含氟聚合物形成的微粒的含氟聚合物的固体组合物,其特征为,所述含氟聚合物具有酸基-酸盐基,所述酸基-酸盐基是磺酸基、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$ 、羧基、 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$  或  $-\text{COOM}^2_{1/L}$  ( $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  相同或不同,表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  相同或不同,表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  相同或不同,表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $\text{M}^1$  和  $\text{M}^2$  相同或不同,表示 L 价的金属,所述 L 价的金属是属于周期表中第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或第 13 列的金属),所述含氟聚合物形成的微粒含有大于等于 25 质量%的实质上为球形的含氟聚合物球形微粒。

本发明涉及含氟聚合物分散体,其特征在于,其是所述含氟聚合物的固体组合物被分散到液态介质中形成的。

本发明涉及含氟聚合物分散体的制造方法,其可用于制造由含氟聚

合物形成的微粒被分散到水性分散剂中而形成的含氟聚合物分散体, 其特征在于, 所述含氟聚合物具有磺酸基和/或羧基, 所述含氟聚合物分散体的制造方法包括水解步骤, 所述水解步骤通过将含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$  ( $\text{X}^1$  表示卤原子) 和/或 $-\text{COZ}^1$  ( $\text{Z}^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基) 在水性介质中水解而得到含氟聚合物。

本发明涉及含氟聚合物分散体的制造方法, 其可用于制造由含氟聚合物形成的微粒被分散到液态介质中而形成的含氟聚合物分散体, 其特征在于, 所述含氟聚合物具有酸盐基, 所述酸盐基是 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$  或 $-\text{COOM}^2_{1/L}$  ( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $\text{M}^1$  和  $\text{M}^2$  相同或不同, 表示 L 价的金属, 所述 L 价的金属是属于周期表中第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或第 13 列的金属), 所述含氟聚合物分散体的制造方法包括水解步骤, 所述水解步骤中, 通过将含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$  ( $\text{X}^1$  表示卤原子) 和 / 或 $-\text{COZ}^1$  ( $\text{Z}^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基) 在水性介质中水解而得到含氟聚合物。

本发明涉及用于形成薄膜的分散体组合物, 其特征在于, 其含有所述含氟聚合物分散体和从甲醇、乙醇、丙醇和四氟丙醇组成的组中选择的至少一种醇。

本发明涉及一种膜, 其特征在于, 其是使用所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物通过铸塑制膜得到的。

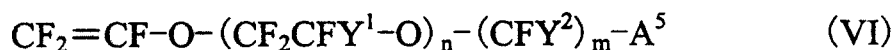
本发明涉及一种膜, 其特征在于, 其是通过使所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物浸渍到多孔载体中后, 除去液态介质而得到的。

本发明涉及活性物质固定体, 其是含有含氟聚合物和活性物质的活性物质固定体, 其特征在于, 其是将液态组合物涂布在基材上而得到的, 所述液态组合物含有所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物、以及所述活性物质。

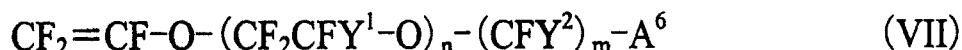
本发明涉及电解质膜, 其特征在于, 其具有所述活性物质固定体。

本发明涉及固体高分子电解质型燃料电池，其具有所述电解质膜。

本发明涉及含有酸衍生基团的含氟共聚物的制造方法，其通过在水性反应介质中进行含氟乙烯基醚衍生物(Rm)的聚合反应，制造含有酸衍生基团的含氟共聚物，所述含氟乙烯基醚衍生物如下述通式(VI)所示：



(式(VI)中，Y<sup>1</sup>表示氟原子、氯原子或全氟烷基，n表示0~3的整数，n个Y<sup>1</sup>相同或不同，Y<sup>2</sup>表示氟原子或氯原子，m表示1~5的整数，m个Y<sup>2</sup>相同或不同，A<sup>5</sup>表示-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-COZ<sup>1</sup>和/或-CONR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>，X<sup>1</sup>表示卤原子，Z<sup>1</sup>表示具有1~4个碳原子的烷氧基，R<sup>19</sup>和R<sup>20</sup>相同或不同，表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团)，所述聚合反应使用含酸基-酸盐基的含氟乙烯基醚衍生物进行，其通式如下式(VII)所示：



(式(VII)中，Y<sup>1</sup>表示氟原子、氯原子或全氟烷基，n表示0~3的整数，n个Y<sup>1</sup>相同或不同，Y<sup>2</sup>表示氟原子或氯原子，m表示1~5的整数，m个Y<sup>2</sup>相同或不同，A<sup>6</sup>表示-SO<sub>2</sub>X<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>和/或-COOZ<sup>3</sup>，X<sup>3</sup>表示-OM<sup>5</sup>或-OM<sup>6</sup><sub>1/2</sub>，M<sup>5</sup>表示碱金属或NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>以及R<sup>4</sup>相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基，M<sup>6</sup>表示碱土金属，R<sup>17</sup>和R<sup>18</sup>相同或不同，表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团，Z<sup>3</sup>表示M<sup>7</sup>或M<sup>8</sup><sub>1/2</sub>，M<sup>7</sup>表示碱金属或NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>，R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>以及R<sup>8</sup>相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基，M<sup>8</sup>表示碱土金属)。

下面详细说明本发明。

本发明的含氟聚合物的固体组合物含有由含氟聚合物形成的微粒。

所述由含氟聚合物形成的微粒含有大于等于25质量%的实质上是球形的含氟聚合物球形微粒。

本说明书中，所述“含有大于等于25质量%的含氟聚合物球形微粒”是指由含氟聚合物形成的微粒中大于等于25质量%的是含氟聚合物球形微粒。

对于所述由含氟聚合物形成的微粒的颗粒形状，可以将长宽比制成目标长宽比。

本说明书中，所述“实质上是球形”是指长宽比小于等于 3。通常，长宽比越接近 1，就越接近球形。优选所述由含氟聚合物形成的微粒的长宽比小于等于 3。更优选的上限是 2，进一步优选的上限是 1.5。

通常，如果聚合物微粒的颗粒形状存在各向异性的话，所述聚合物微粒的分散体容易形成高粘度，并且，如果所述聚合物微粒的分散体是高粘度的话，难以提高分散体中聚合物微粒的浓度，所以这不是优选的。

所述由含氟聚合物形成的微粒含有大于等于 25 质量%的实质上是球形的含氟聚合物球形微粒时，例如，与所述由含氟聚合物形成的微粒的形状实质上不是球形的情况相比，能够降低使用所述含氟聚合物的固体组合物得到的含氟聚合物分散体的粘度，所以能够提高含氟聚合物分散体的固形物浓度，进而通过铸塑制膜等方法在制膜之际能够实现高生产率。

所述由含氟聚合物形成的微粒优选含有大于等于 50 质量%的含氟聚合物球形微粒。

对由乳液聚合得到的分散体系进行调制，可以得到含氟聚合物球形微粒的含量在所述范围内的含氟聚合物的固体组合物。从由乳液聚合得到的分散体系可得到含氟聚合物球形微粒大于等于 90 质量%的含氟聚合物的固体组合物。对于所述含氟聚合物的固体组合物，在含氟聚合物球形微粒含量较高的组合物中，也可添加由含氟聚合物形成的微粒中实质上不是球形的微粒来进行调节，以发挥目的性能。

所述由含氟聚合物形成的微粒优选平均粒径大于等于 10nm。小于 10nm 时，有时在作为电极材料使用的情况下，包覆了活化点而得不到良好的电池特性。

所述平均粒径如果在所述范围内，则从使由含氟聚合物形成的微粒分散到液态介质中形成含氟聚合物分散体时的稳定性、或容易制造后述的含氟聚合物前体的观点出发，可将上限定为例如 300nm，但是即使超过 300nm，对电池特性也不会有大的影响。

所述由含氟聚合物形成的微粒更优选平均粒径为 10~300nm。平均粒径进一步优选的下限是 30nm，进一步优选的上限是 160nm。

对于上述长宽比和平均粒径,用扫描型或透射型的电子显微镜、原子间力显微镜等,观测由含氟聚合物形成的微粒的聚集体,该聚集体是将所述含氟聚合物分散体涂布在玻璃基板上后除去水性分散剂而得到的,对观测的图像上 20 或 20 个以上的微粒进行测定,以测定的长轴和短轴的长度比(长轴/短轴)作为所述长宽比、以长轴和短轴长度的平均值作为后述的平均粒径。

本发明的含氟聚合物的固体组合物优选含有大于等于 25 质量%由含氟聚合物形成的微粒中平均粒径大于等于 10nm 的含氟球形微粒。

本发明的含氟聚合物的固体组合物更优选含有大于等于 25 质量%由含氟聚合物形成的微粒中平均粒径为 10~300nm 的含氟球形微粒。

本发明的含氟聚合物的固体组合物进一步优选含有大于等于 25 质量%由含氟聚合物形成的微粒中平均粒径为 30~160nm 的含氟球形微粒。

所述含氟聚合物具有酸基-酸盐基。

所述酸基-酸盐基是酸基和/或酸盐基。

所述酸基是磺酸基、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$  和/或羧基。所述  $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  相同或不同,表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团。

对于所述碱金属没有进行特别地限定,例如,可以举出 Li、Na、K、Cs 等。对于所述烷基没有进行特别地限定,例如,可以举出甲基、乙基等具有 1~4 个碳原子的烷基等。所述烷基可以是被卤原子取代的形式。所述含磺酰基的基团是具有磺酰基的含氟烷基,例如,可以举出末端选择性具有取代基的含氟烷基磺酰基等,作为所述含氟烷基磺酰基,例如,可以举出  $-\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{Z}^3$  ( $\text{R}_f^1$  表示含氟亚烷基,  $\text{Z}^3$  表示有机基团) 等。作为所述有机基团,例如,可以举出  $-\text{SO}_2\text{F}$ , 也可以如  $-\text{SO}_2(\text{NR}^{17}\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{SO}_2)_k\text{NR}^{17}\text{SO}_2-$  ( $k$  表示大于等于 1 的整数,  $\text{R}_f^1$  表示含氟亚烷基) 那样无限地连下去,例如,可以是  $-\text{SO}_2(\text{NR}^{17}\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{SO}_2)_k\text{NR}^{17}\text{SO}_2\text{F}$  ( $k$  表示 1~100 的整数,  $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}_f^1$  与上述相同)。

所述酸盐基是形成盐的磺酸基和/或形成盐的羧基。所述形成盐的磺

酸基是  $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  或  $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ ，所述形成盐的羧基是  $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$  或  $-\text{COOM}^2_{1/L}$ 。所述  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  以及  $\text{R}^4$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  以及  $\text{R}^8$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基， $\text{M}^1$  和  $\text{M}^2$  相同或不同，表示 L 价的金属。

所述 L 价的金属是属于周期表第 1 列、第 2 列、第 4 列、第 8 列、第 11 列、第 12 列或第 13 列的金属。对所述 L 价的金属没有进行特别地限定，例如，作为周期表第 1 列，可以举出 Li、Na、K、Cs 等，作为周期表第 2 列，可以举出 Mg、Ca 等，作为周期表第 13 列，可以举出 Al 等，作为周期表第 8 列，可以举出 Fe 等，作为周期表第 11 列，可以举出 Cu、Ag 等，作为周期表第 12 列，可以举出 Zn 等，作为周期表第 4 列，可以举出 Zr 等。对于所述具有 1~4 个碳原子的烷基没有进行特别地限定，优选为直链烷基，更优选为甲基。

优选所述酸基-酸盐基存在于由含氟聚合物形成的微粒的颗粒表面的比例比其存在于颗粒内部的比例大，特别是用于离子交换树脂等的情况下，优选存在于颗粒表面的比例大。如果所述酸基-酸盐基存在于颗粒表面的比例比其存在于颗粒内部的比例大，则可提高分散稳定性。

所述酸基-酸盐基存在于由含氟聚合物形成的微粒的颗粒表面的比例比其存在于颗粒内部的比例大的颗粒，可通过例如在本发明的含氟聚合物分散体的制造方法中的乳液聚合法采用所谓的“芯/壳”技术得到。即，通过将具有所述酸基-酸盐基的后述含氟乙烯基醚衍生物的供给比例控制成聚合后期比聚合初期大，来得到所述颗粒。

本说明书中，所述“颗粒内部”是指颗粒总质量中占 50 质量%的中心部分。本说明书中，所述“颗粒表面”是指颗粒中除去所述颗粒内部的部分。

本发明的含氟聚合物的固体组合物中，除所述由含氟聚合物形成的微粒之外，根据需要可以添加添加剂。对所述添加剂没有进行特别的限定，例如，可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)等含氟树脂；聚乙烯、聚丙烯

烯、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等热塑性树脂；聚酰胺、聚酰亚胺等热固性树脂；其他离子交换树脂等的微粉；氧化铝、二氧化硅、氧化锆、碳等无机材料的微粉等。

本发明的含氟聚合物的固体组合物通常可通过对后述的含氟聚合物分散体干燥得到。作为从含氟聚合物分散体得到所述含氟聚合物的固体组合物的操作顺序，可以举出将含氟聚合物分散体浓缩，然后在80~400℃的温度干燥的方法等。

在涂布于基材的情况下本发明的含氟聚合物的固体组合物可以是在基材上得到的涂膜，该涂膜是于上述80~400℃的温度加热干燥后，进一步加热到温度不低于由含氟聚合物形成的微粒的熔点的温度，而得到的。

上述的由含氟聚合物形成的微粒的颗粒形状和平均粒径是指上述加热后的颗粒形状和平均粒径，并且不必加热到由含氟聚合物形成的微粒的熔点或熔点以上的温度。

本发明的含氟聚合物分散体是所述由含氟聚合物形成的微粒被分散到液态介质中形成的分散体。

所述液态介质是可以润湿所述由含氟聚合物形成的微粒的液体。对所述液态介质没有进行特别地限定，但是优选室温是液体。

在希望对所述由含氟聚合物形成的微粒具有良好的分散性的情况下，作为液态介质，除了水之外，还可以举出甲醇等醇类；N-甲基吡咯烷酮(NMP)等含氮溶剂；丙酮等酮类，乙酸乙酯等酯类；二甘醇二甲醚、四氢呋喃(THF)等极性醚类；碳酸乙二酯等碳酸酯类等具有极性的有机溶剂，并且可以使用其中的一种，或者2种或2种以上混合使用。另外，如后所述，在通过铸塑制膜、含浸等成型为膜状的目的中，作为所述液态介质可以使用用来改善均涂性的醇类、使用用来改善成膜性的聚氧化烯等。

本发明的含氟聚合物分散体可以是上述含氟聚合物的固体组合物被分散到液态介质中形成的分散体，也可由通过聚合反应得到的分散体，不经上述含氟固体组合物的状态，在分散状态下直接进行调制的分散体。

在所述含氟聚合物分散体是将含氟聚合物的固体组合物分散到液态

介质中而形成的分散体的情况下，优选所述含氟聚合物的固体组合物占所述含氟聚合物分散体总质量的 2~80 质量%。所述含氟聚合物分散体中由含氟聚合物形成的微粒的量通常与所述含氟聚合物分散体中固形物质量相当。含氟聚合物分散体中含氟聚合物的固体组合物的含量小于 2 质量%时，液态介质的量变多，用于制膜的情况下，有可能降低生产率。另一方面，如果该含量大于 80 质量%，则粘度增高，容易使处理变得困难。更优选下限是 5 质量%，更优选的上限是 60 质量%。

对于本发明的含氟聚合物分散体，优选液态介质是水性分散剂。此时，本发明的含氟聚合物分散体是由含氟聚合物形成的微粒被分散到水性分散剂中而形成的分散体，即含有所述由含氟聚合物形成的微粒和所述水性分散剂。所述含氟聚合物分散体以所述由含氟聚合物形成的微粒作为分散质并以所述水性分散剂作为分散剂。

本说明书，所述“水性分散剂”是含氟聚合物分散体的分散剂，是含有水的介质。作为所述水性分散剂，只要含有水，可以在含有水的同时进一步含有水溶性的有机溶剂。所述水性分散剂也可以含有在水性的分散体中常用的表面活性剂、稳定剂等添加剂。

优选所述水性分散剂的含水量为 10~100 质量%。小于 10 质量%时，分散性容易变差，并且在对环境 and 人体方面的影响方面其也不是优选的。更优选的下限是 40 质量%。

本发明的含氟聚合物分散体可通过本发明的含氟聚合物分散体的制造方法制造，所述制造方法的根本是将通过聚合反应得到的含氟聚合物前体所具有的磺酸基或羧基的卤化物在水性介质中水解，借此转换成酸盐基，或者，通过将该酸盐基在水性介质中用酸中和转化成酸基。另外，在酸基-酸盐基是 $-\text{SO}_2\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$ 的情况下，本发明的含氟聚合物分散体可以制备成含氟聚合物的固体组合物被分散到液态介质中而形成的分散体，所述含氟聚合物的固体组合物含有由具有 $-\text{SO}_2\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$ 的含氟聚合物形成的微粒。

本说明书，本发明的含氟聚合物分散体的制造方法中，得到酸盐基的制造方法称作“含氟聚合物分散体的制造方法(i)”，得到作为酸基的磺

酸基和/或羧基的制造方法称作“含氟聚合物分散体的制造方法(ii)”。

本发明的含氟聚合物分散体制造方法(i)是用来制造由含氟聚合物形成的微粒被分散到所述液态介质中而形成的含氟聚合物分散体的制造方法。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(i)中,所述含氟聚合物具有酸盐基。所述酸盐基与关于含氟聚合物固体组合物已述的形成盐的磺酸基、或形成盐的羧基相同。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(i)是与后述的含氟聚合物分散体的制造方法(ii)中直到得到酸盐基为止的步骤相同的方法。

所以,本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(i)与后述的含氟聚合物分散体的制造方法(ii)同样,包括水解步骤,该水解步骤将含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$  ( $\text{X}^1$ 表示卤原子)和/或 $-\text{COZ}^1$  ( $\text{Z}^1$ 表示具有1~4个碳原子的烷氧基)在液态介质中水解,借此得到含氟聚合物。

本说明书,所述“含氟聚合物前体”是指经所述水解步骤可形成所述含氟聚合物的聚合物。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(i)具有与后述的含氟聚合物分散体的制造方法(ii)同样的特征,其一是所述水解步骤可以包括聚合反应步骤和碱处理步骤,所述聚合反应步骤中,使含氟单体(Pm)和含氟单体(Qm)共存并聚合,借此得到含氟聚合物前体,所述碱处理步骤是用碱进行处理。

所述含氟单体(Pm)具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$  ( $\text{X}^1$ 表示卤原子)和/或 $-\text{COZ}^1$  ( $\text{Z}^1$ 表示具有1~4个碳原子的烷氧基),所述含氟单体(Qm)具有 $-\text{SO}_2\text{X}^2$  ( $\text{X}^2$ 表示 $-\text{ONR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 或 $-\text{OM}^1_{1/L}$ ,  $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 以及 $\text{R}^{12}$ 相同或不同,表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基,  $\text{M}^1$ 表示所述L价的金属)和/或 $-\text{COOZ}^2$  ( $\text{Z}^2$ 表示 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 或 $\text{M}^2_{1/L}$ ,  $\text{M}^2$ 表示所述L价的金属)。

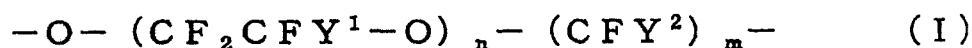
本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(ii)是用来制造由含氟聚合物形成的微粒被分散到水性分散剂而形成的含氟聚合物分散体的制造方法。

所述“含氟聚合物分散体的制造方法(ii)”中,含氟聚合物分散体的

分散剂是水性分散剂且作为分散质的含氟聚合物具有磺酸基和/或羧基，在这一点上其与分散剂是液态介质且含氟聚合物具有酸盐基的上述“含氟聚合物分散体的制造方法(i)”是不同的概念。本说明书中，在不区分所述含氟聚合物分散体的制造方法(ii)和含氟聚合物分散体的制造方法(i)时，简单称作“含氟聚合物分散体的制造方法”。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(ii)中，所述含氟聚合物具有磺酸基和/或羧基。

所述磺酸基和/或羧基优选结合在含氟醚侧链上，所述含氟醚侧链如下述通式(I)所示：



(式(I)中， $\text{Y}^1$ 表示氟原子、氯原子或全氟烷基， $n$ 表示0~3的整数， $n$ 个 $\text{Y}^1$ 相同或不同， $\text{Y}^2$ 表示氟原子或氯原子， $m$ 表示1~5的整数， $m$ 个 $\text{Y}^2$ 相同或不同)。所述磺酸基和/或羧基结合在含氟醚侧链上，与所述通式(I)中的 $-(\text{CFY}^2)_m-$ 相邻。

所述含氟醚侧链优选通过醚键结合在含氟聚合物主链中构成含氟乙烯单元的碳原子上。本说明书中，所述“含氟乙烯单元”是含氟聚合物的分子结构上的一部分且来源于所述含氟聚合物的单体所具有的全氟乙烯基。所述全氟乙烯基通常是来源于所述全氟乙烯基与所述含氟醚侧链键合形成的含氟乙烯基醚的衍生物。所述“通过醚键结合”是指结合在构成所述全氟乙烯单元 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 的碳原子上的氟原子被替代，所述通式(I)表示的含氟醚侧链介于2价的氧原子通过醚键与其结合，如下式所示。



本发明的含氟聚合物分散体的制造方法(ii)是用来制造所述含氟聚合物分散体的制造方法，所述含氟聚合物分散体的制造方法(ii)包括水解步骤，该水解步骤中，将含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 在水性介质中水解，借此得到含氟聚合物。

本说明书中，所述“水性介质”是指所述水解步骤中在其中进行水解的介质，并且其含有水。所述水解在含有水性介质和所述含氟聚合物

前体的水性的分散体中进行。进行该水解的水性的分散体以水性介质作为分散剂,所述水解开始前,分散质至少有由所述含氟聚合物前体形成的微粒,并且,所述水解步骤结束后,分散质至少有所述由含氟聚合物形成的微粒。所述水性介质只要含有水,可以在含有水的同时还含有有机溶剂。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法中,所述含氟聚合物前体具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 时,优选所述水解步骤包括用碱对所述含氟聚合物前体处理的碱处理步骤(以下,称作碱处理步骤( $\text{A}_{\text{alk}}$ ))。所述水解步骤以下称作水解步骤(A)。以下将所述具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 的含氟聚合物前体称作含氟聚合物前体(P)。优选所述含氟聚合物前体(P)具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 。

所述 $\text{X}^1$ 表示卤原子,对所述 $\text{X}^1$ 表示的卤原子没有特别地限定,氟原子、氯原子、溴原子或碘原子中的任意一个均可,优选是氟原子或氯原子,更优选是氟原子。

所述 $\text{Z}^1$ 表示具有1~4个碳原子的烷氧基,对于所述 $\text{Z}^1$ 表示的具有1~4个碳原子的烷氧基没有进行特别地限定,优选是正烷氧基,更优选是甲氧基。

所述 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 优选是 $-\text{SO}_2\text{F}$ ,所述 $-\text{COZ}^1$ 优选是 $-\text{COOCH}_3$ 。

通过进行所述碱处理步骤( $\text{A}_{\text{alk}}$ ),所述含氟聚合物前体(P)所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 形成酸盐基。本说明书中,所述“酸盐基”是指形成盐的磺酸基和/或羧基。所述酸盐基优选形成碱金属盐或碱土金属盐。

所述水解步骤(A)优选包括在所述碱处理步骤( $\text{A}_{\text{alk}}$ )之后进一步用酸进行中和处理的步骤(以下称作酸处理步骤( $\text{A}_{\text{acd}}$ ))。通过进行酸处理步骤( $\text{A}_{\text{acd}}$ ),将所述碱处理步骤( $\text{A}_{\text{alk}}$ )得到的酸盐基转化成磺酸基和/或羧基。

所述水解步骤(A)中水解反应的终点可通过不再消耗碱和酸,pH稳定而检测得知。

所述水解步骤(A)优选包括在所述碱处理步骤( $\text{A}_{\text{alk}}$ )之后进一步除去低分子物质的步骤(以下称作低分子物质除去步骤( $\text{A}_{\text{mv}}$ ))。所述低分子物质是聚合反应步骤残存的单体、聚合引发剂残基、不需要的低分子量聚合物、或用碱处理含氟聚合物前体(P)产生的物质,当聚合反应所用的乳

化剂残基等存在时，也可除去。

所述低分子物质除去步骤(A<sub>rmv</sub>)中，可以采用离心分离法、电泳法、超滤法等，从生产率优异的角度出发，优选采用超滤法。所述超滤法只要是使用具有超滤膜的超滤装置除去低分子物质的方法就没有特别的限定，例如，离心式超滤法、循环式超滤法等。所述超滤膜和具有超滤膜的超滤装置应根据要除去的低分子物质的分子量、种类、水性介质的种类、含氟聚合物的分子量、种类等适当地选择。作为所述具有超滤膜的超滤装置，可以使用市售品，作为研究用，可以举出例如 Centriprep(アミコン社生产)、ミリタン(ミリポア社生产)等。通过所述超滤步骤，还可以对得到的含氟聚合物进行浓缩。另外，将上述使用超滤法等精制的含氟聚合物分散体浓缩干燥而得到的含氟聚合物的固体组合物中杂质少，在这点上该固体组合物是优选的。

所述低分子物质除去步骤(A<sub>rmv</sub>)可以在所述酸处理步骤(A<sub>acd</sub>)之前进行，也可以在所述酸处理步骤(A<sub>acd</sub>)之后进行。

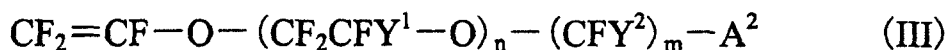
本发明的含氟聚合物分散体的制造方法中，在所述含氟聚合物前体是通过使含氟单体(Pm)与含氟单体(Qm)共存并聚合而得到的情况下，所述水解步骤优选按下述顺序进行：得到含氟聚合物前体的聚合反应步骤、用碱进行处理的碱处理步骤(以下称作碱处理步骤(B<sub>alk</sub>))和用酸进行的中和处理步骤(以下称作酸处理步骤(B<sub>acd</sub>))；所述含氟单体(Pm)具有-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>和/或-COZ<sup>1</sup>，所述含氟单体(Qm)具有-SO<sub>2</sub>X<sup>2</sup>和/或-COOZ<sup>2</sup>(X<sup>2</sup>表示-OM<sup>3</sup>或-OM<sup>4</sup><sub>1/2</sub>，M<sup>3</sup>表示碱金属或NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>以及R<sup>4</sup>相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基，M<sup>4</sup>表示碱土金属，Z<sup>2</sup>表示M<sup>5</sup>或M<sup>6</sup><sub>1/2</sub>，M<sup>5</sup>表示碱金属或NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>，R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>以及R<sup>8</sup>相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基，M<sup>6</sup>表示碱土金属)。以下，所述水解步骤称作水解步骤(B)。优选所述含氟单体(Pm)具有-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>，所述含氟单体(Qm)具有-SO<sub>2</sub>X<sup>2</sup>。

所述X<sup>2</sup>表示-OM<sup>3</sup>或-OM<sup>4</sup><sub>1/2</sub>，M<sup>3</sup>表示碱金属或NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>以及R<sup>4</sup>相同或不同，表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基，M<sup>4</sup>表示碱土金属。对于所述具有1~4个碳原子的烷基没有进行特别地限

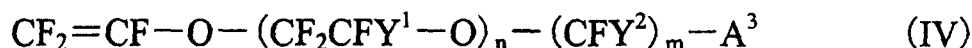
定, 甲基、乙基、丙基、丁基的任意一个均可。对所述碱金属没有进行特别地限定, 例如可以举出 Li、Na、K、Cs 等, 对所述碱土金属没有进行特别地限定, 例如可以举出 Mg、Ca 等。

所述  $Z^2$  表示  $M^5$  或  $M^6_{1/2}$ ,  $M^5$  表示碱金属或  $NR^5R^6R^7R^8$ ,  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  以及  $R^8$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $M^6$  表示碱土金属。对所述碱金属、碱土金属和具有 1~4 个碳原子的烷基没有进行特别地限定, 可以举出与在所述  $X^2$  中举出的例子相同的例子。

通过所述聚合反应步骤得到的含氟聚合物前体例如可通过使含氟单体(Pm1)和含氟单体(Qm1)共存并聚合而得到, 所述含氟单体(Pm1)如下述通式(III)所示, 所述含氟单体(Qm1)如下述通式(IV)所示。



(式中,  $Y^1$  表示氟原子、氯原子或全氟烷基,  $n$  表示 0~3 整数,  $n$  个  $Y^1$  相同或不同,  $Y^2$  表示氟原子或氯原子,  $m$  表示 1~5 的整数,  $m$  个  $Y^2$  相同或不同,  $A^2$  表示  $-SO_2X^1$  和/或  $-COZ^1$ ,  $X^1$  表示卤原子,  $Z^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基)。



(式中,  $Y^1$ 、 $n$ 、 $Y^2$  和  $m$  如上所述。  $A^3$  表示  $-SO_2X^2$  和/或  $-COOZ^2$ ,  $X^2$  表示  $-OM^3$  或  $-OM^4_{1/2}$ ,  $M^3$  表示碱金属或  $NR^1R^2R^3R^4$ ,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  以及  $R^4$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $M^4$  表示碱土金属,  $Z^2$  表示  $M^5$  或  $M^6_{1/2}$ ,  $M^5$  表示碱金属或  $NR^5R^6R^7R^8$ ,  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  以及  $R^8$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基,  $M^6$  表示碱土金属)。通过所述聚合步骤得到的含氟聚合物前体中, 所述  $-SO_2X^2$  和/或  $-COOZ^2$  是亲水性的, 所述  $-SO_2X^1$  和/或  $-COZ^1$  是疏水性的, 所以水性介质中可以获得以含有所述单体(Pm)的聚合物链为芯, 以含有所述含氟单体(Qm)的聚合物链为壳的芯/壳结构。所述聚合反应步骤中, 所述含氟单体(Qm)和所述含氟单体(Qm)的聚合物链具有乳化作用, 所以即使不添加以往乳液聚合中常用的乳化剂也是可以的, 因此不需要在后续步骤除去所述乳化剂。

通过进行所述碱处理步骤( $B_{alk}$ ), 含有所述含氟单体(Pm)的聚合物

链所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 转化成酸盐基,然后,通过进行所述酸处理步骤( $\text{B}_{\text{acd}}$ ),所述酸盐基转化成磺酸基和/或羧基,含有所述含氟单体( $\text{Qm}$ )的聚合物链所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ 和/或 $-\text{COOZ}^2$ 转化成磺酸基和/或羧基。

所述水解反应(B)的水解反应终点可通过不再消耗碱和酸、pH 稳定而检测得知。

水解步骤(B)中,所述含氟聚合物前体可以是例如通过将所述含氟单体( $\text{Qm}$ )聚合得到的含有含氟单体( $\text{Qm}$ )的聚合物和使其与所述含氟单体( $\text{Pm}$ )共存并聚合得到的种子聚合物。所述种子聚合物与上述含有含氟单体( $\text{Qm}$ )和所述含氟单体( $\text{Pm}$ )的聚合物链同样具有乳化作用,所以即使不添加以往乳液聚合中常用的乳化剂也是可以的,因此不必在后续步骤除去所述乳化剂。像这样在不需要后续步骤方面,本发明的含氟聚合物分散体的制造方法可以说是可以效率良好地制造具有磺酸基和/或羧基的含氟聚合物分散体和含氟聚合物的固体组合物的方法。

所述水解步骤(B)优选包括在碱处理步骤( $\text{B}_{\text{alk}}$ )之后进一步除去低分子物质的步骤(以下称作低分子物质除去步骤( $\text{B}_{\text{rmv}}$ ))。所述低分子物质是聚合反应步骤残存的单体、聚合引发剂残基、不需要的低分子量聚合物、或用碱处理含氟聚合物前体而产生的物质,可以举出在低分子物质除去步骤( $\text{A}_{\text{rmv}}$ )中已述的例子等,并且与低分子物质除去步骤( $\text{A}_{\text{rmv}}$ )同样也可除去其他低分子物质。

所述低分子物质除去步骤( $\text{B}_{\text{rmv}}$ )可以采用与上述低分子物质除去步骤( $\text{A}_{\text{rmv}}$ )同样的方法进行,并且优选采用与上述低分子物质除去步骤( $\text{A}_{\text{rmv}}$ )中超滤法同样的超滤法。

所述低分子物质除去步骤( $\text{B}_{\text{rmv}}$ )可以在所述酸处理步骤( $\text{B}_{\text{acd}}$ )之前进行,也可在所述酸处理步骤( $\text{B}_{\text{acd}}$ )之后进行。

在含氟聚合物前体具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ ( $\text{X}^1$ 表示卤原子)的情况下,通常通过添加酸而容易沉析,并且不稳定,但是本发明的含氟聚合物分散体的制造方法中,添加了碱,所以只要不急剧地添加碱,所述含氟聚合物前体就不会沉析,可以保持在稳定地分散于水性介质中的状态,可以将 $-\text{SO}_2\text{X}^1$

定量地转化成磷酸盐基。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法是用来制造含氟聚合物分散体的,含有水解步骤,通过将含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 在水性介质中水解而得到含氟聚合物。本说明书中,所述“含氟聚合物前体”是指经所述水解步骤可形成所述含氟聚合物的聚合物。

所述 $\text{X}$ 表示卤原子、 $-\text{OM}^3$ 或 $-\text{OM}^{4}_{1/2}$ ,  $\text{M}^3$ 表示碱金属或 $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ ,  $\text{M}^4$ 表示碱土金属,所述 $\text{X}$ 表示的卤原子可以举出与上述 $\text{X}^1$ 中举出的例子相同的例子。

所述 $-\text{SO}_2\text{X}$ 优选是 $-\text{SO}_2\text{F}$ ,所述 $-\text{COZ}^1$ 优选是 $-\text{COOCH}_3$ 。

经所述水解步骤,所述含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 根据 $\text{X}$ 和/或 $\text{Z}^1$ 的种类经酸盐基的形式或不经历酸盐基的形式形成 $-\text{SO}_3^-$ 和/或 $-\text{COO}^-$ 。所述水解步骤中可以依次使用碱和用于中和的酸进行水解。

在含氟聚合物前体具有 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ ( $\text{X}^1$ 表示卤原子)和/或 $-\text{COZ}^1$ ( $\text{Z}^1$ 表示具有1~4个碳原子的烷氧基)的情况下,可以依次使用碱和用于中和的酸进行水解。通过使用碱进行处理,含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 转化成酸盐基,然后,通过用酸进行处理,所述酸盐基转化成磷酸基和/或羧基。

对所述水解步骤所用的碱没有进行特别地限定,水解中常用的碱即可,例如,碱金属或碱土金属的氢氧化物等,作为这种氢氧化物,可以举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。

对于所述水解步骤所用的酸没有进行特别地限定,水解常用的酸即可,可以举出例如无机酸等,作为无机酸可以举出例如盐酸、硫酸等。

上述水解步骤(A)和水解步骤(B)中,可以使用同样的所述水解步骤所用的碱和酸。

所述水解步骤在所述水性介质中进行。

所述水性介质可以是来源于后述聚合反应的水性反应介质的水性介质。所述聚合反应用于得到所述含氟聚合物前体。本发明中,将得到含氟聚合物前体的聚合反应称作聚合反应步骤。得到所述含氟聚合物前体的聚合反应如后所述优选乳液聚合。当所述聚合反应是乳液聚合时,其

在水性反应介质中进行。本说明书中，所述“水性反应介质”的意思是在其中进行聚合反应并含有水的介质。所述聚合反应在所述水性反应介质中进行的情况下，是在含有所述水性反应介质、和经所述聚合反应生成的含氟聚合物前体形成的微粒的、水性体系的分散体中进行。进行所述聚合反应的水性体系的分散体以所述水性反应介质作为分散剂，以由所述含氟聚合物前体形成的微粒作为分散质。所述水性反应介质只要含有水，在含有水的同时还可以含有水溶性有机溶剂，优选不含水溶性有机溶剂。所述水性反应介质还可以含有水性体系的分散体中常用的表面活性剂、稳定剂、后述的现有的乳化剂、乳化作用剂等添加剂。在上述水性介质来源于所述水性反应介质的情况下，所述聚合反应步骤之后，所述水性反应介质可以直接作为所述水解步骤的水性介质进行水解反应。

所述水解步骤之后，所述水解步骤中的水性介质可以直接制成上述含氟聚合物分散体的水性分散剂。此时，所述水性分散剂来源于所述水性介质。

所述水性介质是进行所述水解的水性分散体的分散剂，所述水性分散剂是经进行所述水解的水解步骤得到的含氟聚合物分散体的分散剂，所述水性反应介质是进行所述聚合反应的水性分散体的分散剂，在这点上，所述水性介质、所述水性分散剂和所述水性反应介质在概念上是不同的。

在本发明的含氟聚合物分散体的制造方法包括所述水解步骤且如后所述进一步包括所述聚合反应步骤的情况下，可以在水性体系中经所述聚合反应步骤和所述水解步骤制造含氟聚合物分散体。所述“在水性体系中”是指在含有水的介质中。从所述聚合反应步骤和所述聚合反应步骤结束，到经所述水解步骤制造含氟聚合物分散体为止，本发明的含氟聚合物分散体的制造方法可以在含有水的介质中进行。对于本发明的含氟聚合物分散体的制造方法，如上所述，在所述聚合反应步骤中的聚合反应是乳液聚合的情况下，可以使用水性反应介质作为含有水的介质，并且在聚合反应步骤结束后可以将该水性反应介质继续用作水解步骤的

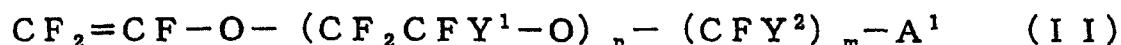
水性介质, 所述水解步骤结束后可以将该水性介质继续用作含氟聚合物分散体的水性分散剂。

在水性介质中经如上所述的所述聚合反应步骤和所述水解步骤制造含氟聚合物分散体的情况下, 本发明的含氟聚合物分散体的制造方法可以在不对所述含氟聚合物前体和含氟聚合物进行干燥的情况下制造所述含氟聚合物分散体。所述“在不对含氟聚合物前体和含氟聚合物进行干燥的情况下”是指含氟聚合物前体和含氟聚合物存在于所述水性介质中的情况。含氟聚合物前体和含氟聚合物存在于所述水性介质中的情况下, 基于上述 $-\text{SO}_2\text{X}$ 中 $\text{X}$ 的种类和/或 $-\text{COZ}^1$ 中 $\text{Z}^1$ 的种类, 由所述含氟聚合物前体经水解步骤得到含氟聚合物的过程中, 在所述水性介质中生成上述具有酸盐基的中间体, 并且该中间体一直存在于所述水性介质中, 直到其转化成具有磺酸基和/或羧基的含氟聚合物。

对于所述水解步骤的反应温度没有进行特别地限定, 可以是室温, 从反应速度的观点出发, 优选在 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度进行水解。对于进行所述水解时的含氟聚合物前体的浓度没有进行特别地限定, 优选占水性介质的5质量%~15质量%并且含有水性介质和含氟聚合物前体的分散体的粘度在优选的范围, 另外, 含氟聚合物前体的颗粒分布均匀, 所以可以平稳顺利地进行水解。上述的水解步骤(A)和水解步骤(B)中, 所述反应温度可以同样。

碱的水解反应结束后, 通过进行后述的超滤, 可以除去聚合反应步骤残存的单体、聚合引发剂残基、不需要的低分子量聚合物、或用碱处理含氟聚合物前体而产生的低分子物质, 并且聚合反应后存在乳化剂等时, 这些物质也可被除去。

所述含氟聚合物前体是通过将如下述通式(II)表示的含氟乙烯基醚衍生物聚合得到的。



(式中,  $\text{Y}^1$ 表示氟原子、氯原子或全氟烷基。 $n$ 表示0~3的整数。 $n$ 个 $\text{Y}^1$ 相同或不同。 $\text{Y}^2$ 表示氟原子或氯原子。 $m$ 表示1~5的整数。 $m$ 个 $\text{Y}^2$ 相同或不同。 $\text{A}^1$ 表示 $-\text{SO}_2\text{X}$ 或 $-\text{COZ}^1$ 。 $\text{X}$ 表示卤原子、 $-\text{OM}^3$ 或 $-\text{OM}^4_{1/2}$ ,

$M^3$  表示碱金属或  $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ ,  $M^4$  表示碱土金属,  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  以及  $R^{12}$  相同或不同, 表示氢原子或具有 1~4 个碳原子的烷基。 $Z^1$  表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基)。

在所述含氟聚合物前体是将所述含氟乙烯基醚衍生物聚合得到的情况下, 上述的水解步骤中被水解的  $-SO_2X$  和/或  $-COZ^1$  来源于所述通式(II)表示的含氟乙烯基醚衍生物。

所述含氟乙烯基醚衍生物中, 所述通式(II)中的  $n$  表示 0~3 的整数。所述  $n$  优选为 0 或 1。所述通式(II)中的  $m$  表示 1~5 的整数。所述  $m$  优选为 2。

所述通式(II)中的  $Y^1$  表示氟原子、氯原子或全氟烷基,  $n$  个  $Y^1$  相同或不同。所述通式(II)中的  $Y^2$  表示氟原子或氯原子,  $m$  个  $Y^2$  相同或不同。对于所述全氟烷基没有进行特别地限定, 例如可以举出三氟甲基、五氟乙基等。所述通式(II)中,  $Y^1$  优选三氟甲基,  $Y^2$  优选氟原子。

对于所述通式(II)中的  $X$ , 可以举出与上述的基团相同的基团。所述  $X$  的卤原子中的氟原子或氯原子、 $Y^1$  的氟原子或氯原子以及  $Y^2$  的氟原子或氯原子可以相同也可以不同。

对于所述通式(II)中的  $Z^1$ , 可以举出与上述的基团相同的基团。

作为所述含氟乙烯基醚衍生物, 优选所述通式(II)中的  $Y^1$  为三氟甲基、 $Y^2$  为氟原子、 $n$  为 0 或 1 并且  $m$  为 2。

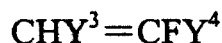
所述含氟聚合物前体通常是所述含氟乙烯基醚衍生物和可与所述含氟乙烯基醚衍生物共聚的单体的共聚物, 优选将所述含氟乙烯基醚衍生物和含氟乙烯型单体聚合得到的二成分或二成分以上的共聚物。所述含氟乙烯型单体如果具有乙烯基则无特别限制, 并且是不同于所述含氟乙烯基醚衍生物的物质。

作为所述含氟乙烯型单体, 可以举出例如下述通式表示的卤代乙烯型单体:



(式中,  $R_f^1$  表示氟原子、氯原子、 $-R_f^2$  或  $-OR_f^2$ ,  $R_f^2$  表示选择性具有醚氧原子的碳原子数为 1~9 的直链状或支链状含氟烷基); 下述通式表

示的含氢氟代乙烯型单体等。



(式中,  $\text{Y}^3$  表示氢原子或氟原子,  $\text{Y}^4$  表示氢原子、氟原子、氯原子、 $\text{R}_f^3$  或  $-\text{OR}_f^3$ 。  $\text{R}_f^3$  表示选择性具有醚氧原子的碳原子数为 1~9 的直链状或支链状含氟烷基)。

所述含氟乙烯型单体优选是选自  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFC1}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  和  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f^4$  (式中,  $\text{R}_f^4$  表示具有 1~9 个碳原子的含氟烷基或具有 1~9 个碳原子的含氟聚醚基) 表示的含氟乙烯基醚组成的组中的至少一种单体。所述含氟乙烯基醚优选  $\text{R}_f^4$  是具有 1~3 个碳原子的全氟烷基。

所述含氟乙烯型单体优选全卤代乙烯型单体、特别是全氟乙烯型单体, 更优选  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 。所述含氟乙烯型单体可以使用一种, 或者使用两种或两种以上。

为了进一步赋予所述含氟聚合物的各种功能, 在不损害含氟聚合物基本功能的范围, 除所述含氟乙烯型单体以外, 还可以添加其他可共聚的单体。对所述其他可共聚的单体没有进行特别地限定, 例如根据对聚合速度的控制、对聚合物组成的控制、对弹性率等机械物性的控制、交联点的引入等目的, 从可共聚的单体中进行适当选择, 可以举出全氟二乙烯基醚等具有两个或两个以上的不饱和键的单体、具有氰基的单体等。

所述含氟聚合物前体优选含氟乙烯基醚衍生物单元的含量为 5~40 摩尔%。如果所述含量小于 5 摩尔%, 有时得到的含氟聚合物的电解质的性能降低, 如果所述含量大于 40 摩尔%, 使用得到的含氟聚合物而得到的膜的机械强度有时不充分。本发明的含氟聚合物的固体组合物中, 含氟聚合物颗粒表面的磺酸基和/或羧基的浓度比含氟聚合物颗粒内部大时, 含氟聚合物颗粒表面中的含氟乙烯基醚衍生物单元的含量必须在所述范围内。更优选的下限是 8 摩尔%, 更优选的上限是 35 摩尔%。

本说明书中, 所述“含氟乙烯基醚衍生物单元”是所述含氟聚合物前体分子结构上的一部分, 是来源于含氟乙烯基醚衍生物的部分。本说明书中, 所述“含氟乙烯基醚衍生物单元的含量”是形成含氟乙烯基醚

衍生物单元的含氟乙烯基醚衍生物的摩尔数占形成含氟聚合物前体分子中全部单体单元的单体的摩尔数的比例。所述“全部单体单元”是所述含氟聚合物前体分子结构上来自单体的部分的全部。所以所述“形成全部单体单元的单体”是形成所述含氟聚合物前体的单体全部。所述含氟乙烯基醚衍生物单元的含量是使用红外吸收光谱分析(IR)或 300℃中的熔融 NMR 得到的值。

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法包括上述水解步骤,还包括进行聚合反应的聚合反应步骤,所述聚合反应用来得到含氟聚合物前体。所述聚合反应优选在水性反应介质中进行。

所述聚合反应优选乳液聚合。所述乳液聚合中,乳化方法可以是使用以往乳液聚合中常用的乳化剂(以下称作“现有乳化剂”)进行乳化的方法;也可以是使用具有乳化作用且与所述现有乳化剂不同的物质(以下,称作“乳化作用剂”)代替现有乳化剂进行乳化的方法,也可以是同时使用现有乳化剂和乳化作用剂的乳化方法。

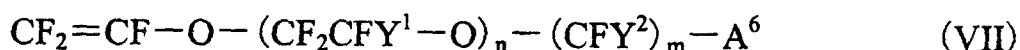
本说明书中,“乳液聚合”是指在上述水性反应介质中使用现有乳化剂和/或乳化作用剂进行的聚合。

作为所述现有乳化剂,只要是以往乳液聚合中作为乳化剂常用的物质就没有进行特别地限定,本说明书中,是指具有表面活性能但没有不饱和键的有机化合物。本说明书中,所述具有表面活性能是指具有形成胶团的能力。所述不饱和键通常是碳-碳双键。所述具有表面活性能但没有不饱和键的有机化合物为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或甜菜碱型表面活性剂均可,从乳化能力方面考虑,优选阴离子型表面活性剂。没有特别地限定所述阴离子型表面活性剂,例如可以是以  $X^4(CF_2)_sCOOH$  ( $X^4$  表示氟原子或氢原子,  $s$  表示 6~20 的整数)或  $C_tF_{2t+1}O[CF(CF_3)CF_2O]_uCF(CF_3)COOH$  ( $t$  表示 1~5 整数,  $u$  表示 1~5 的整数)表示的含氟羧酸或所述含氟羧酸的盐;以  $C_vF_{2v+1}(CH_2)_wSO_3H$  ( $v$  表示 6~20 的整数,  $w$  表示 0~4 的整数)表示的含氟磺酸或所述含氟磺酸的盐等含氟乳化剂等,作为所述盐可以举出例如碱金属盐、铵盐、胺盐、季胺盐等。作为所述阴离子型表面活性剂,例

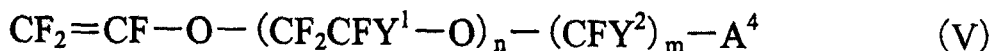
如在耐候性或耐水性方面可以举出全氟辛酸铵(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>)、全氟壬酸铵(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>COONH<sub>4</sub>)等。

作为所述乳化作用剂,可以举出磺酸盐等。

作为所述乳化作用剂,例如可以举出下述通式(VII)表示的酸 酸盐型含氟乙烯基醚衍生物等。



(式中, Y<sup>1</sup>表示氟原子、氯原子或全氟烷基, n表示0~3的整数, n个Y<sup>1</sup>相同或不同, Y<sup>2</sup>表示氟原子或氯原子, m表示1~5的整数, m个Y<sup>2</sup>相同或不同, A<sup>6</sup>表示-SO<sub>2</sub>X<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>和/或-COOZ<sup>3</sup>, X<sup>3</sup>表示-OM<sup>5</sup>或-OM<sup>6</sup><sub>1/2</sub>, M<sup>5</sup>表示碱金属或NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>以及R<sup>4</sup>相同或不同,表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基, M<sup>6</sup>表示碱土金属, R<sup>17</sup>和R<sup>18</sup>相同或不同,表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团, Z<sup>3</sup>表示M<sup>7</sup>或M<sup>8</sup><sub>1/2</sub>, M<sup>7</sup>表示碱金属或NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>以及R<sup>8</sup>相同或不同,表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基, M<sup>8</sup>表示碱土金属)。优选下述通式(V)表示的酸盐型含氟乙烯基醚衍生物。



(式中, Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、n和m与上述相同。n个Y<sup>1</sup>相同或不同。m个Y<sup>2</sup>相同或不同。A<sup>4</sup>表示-SO<sub>2</sub>X<sup>3</sup>或-COOZ<sup>3</sup>。X<sup>3</sup>和Z<sup>3</sup>与上述相同)。使用所述酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物或酸盐型含氟乙烯基醚衍生物时,水性反应介质中没有现有乳化剂也可以进行乳化,所以,乳液聚合后不必像以往那样除去现有乳化剂。所述酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物或酸盐型含氟乙烯基醚衍生物在乳液聚合中具有乳化作用,同时其是乙烯型化合物,所以作为聚合反应中的单体而加成,可以使其聚合成为含氟聚合物前体分子结构上的至少一部分。将所述酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物或酸盐型含氟乙烯基醚衍生物聚合,所得到的含氟聚合物前体也可以具有乳化作用。

上述水解步骤(B)中,含氟单体(Qm)可以是所述酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物中所述通式(VII)中的A<sup>6</sup>,即所述酸盐型含氟乙烯基醚衍生物中所述通式(V)中的A<sup>4</sup>是-SO<sub>2</sub>X<sup>3</sup>的单体。含有所述含氟单体(Qm)和所

述含氟单体(Qm)的聚合物链具有乳化剂的作用,所以水性介质中即使没有现有乳化剂也是可以的。此时,通常所述含氟聚合物前体(Q)是如上所述通过在不含现有乳化剂的水性反应介质中进行聚合反应得到的。

所述乳液聚合可以使用现有乳化剂,也可以不使用现有乳化剂而使用乳化作用剂,但是从聚合反应后不必除去乳化剂,以及使用所述酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物或酸盐型含氟乙烯基醚衍生物时,不必除去乳化剂,同时可将具有乳化作用的物质作为单体使用,具有效率性这些方面考虑,优选不使用现有乳化剂而使用乳化作用剂。所述乳液聚合时,根据聚合条件,得到的含氟聚合物前体的颗粒数减少并且粒径变大,上述低分子物质除去步骤中可能增加超滤膜的负担,并且制膜时有时膜不均匀,所以优选使用现有乳化剂。

另外,为了增加含氟聚合物前体的颗粒数,可以将使用大量现有乳化剂或乳化作用剂进行聚合得到的分散体系稀释,然后进行继续聚合的所谓“种子聚合”。

所述乳液聚合所用的所述现有乳化剂和/或乳化作用剂通常占水性反应介质的0.01质量%~10质量%。

所述聚合反应可以使用所述乳化作用剂,此外还可以依据通常的方法进行。

进行所述聚合反应时也可以使用聚合引发剂。没有特别地限定所述聚合引发剂,可以是通常含氟聚合物聚合中所用的聚合引发剂,例如可以举出有机过氧化物、无机过氧化物、重氮化合物等。特别优选使用过硫酸铵(APS)。所述聚合引发剂的添加量优选为聚合反应中使用的全部单体总量的0.01质量%~1质量%。

所述聚合反应中的水性反应介质的pH优选为4~7。pH在所述范围内,聚合反应平稳顺利地进行,并且可以将聚合反应中含氟乙烯基醚衍生物和/或含氟聚合物前体所具有的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 和/或 $-\text{COZ}^1$ 的水解抑制在最小限度。

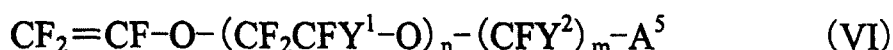
使用上述通式(V)表示的酸盐型含氟乙烯基醚衍生物作为乳化作用剂的情况下,借助所述聚合反应而得到的含氟聚合物前体,成为具有上

述 $-\text{SO}_2\text{X}^3$ 和/或 $-\text{COQZ}^4$ 的物质。通过用酸进行酸处理,所述 $-\text{SO}_2\text{X}^3$ 可以形成磺酸基,作为所述酸处理的方法,可以采用与上述酸处理步骤( $\text{A}_{\text{acd}}$ )和酸处理步骤( $\text{B}_{\text{acd}}$ )同样的方法。认为所述 $-\text{COOZ}^4$ 通过进行与上述酸处理步骤( $\text{A}_{\text{acd}}$ )和酸处理步骤( $\text{B}_{\text{acd}}$ )同样的酸处理可以形成羧基。

本发明的含氟聚合物分散体制造方法中,所述聚合反应也可以通过所谓的碘转移聚合进行,在碘化物的存在下进行共聚得到嵌段聚合物。通过进行所述碘转移聚合,即使在所述含氟乙烯基醚衍生物单元的含量比较少,的情况下,后述的膜的机械强度也是优异的。

作为所述碘转移聚合所用的碘化物,可以举出例如 1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、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等全氟二碘烷、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 或 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 等具有不饱和键的全氟二碘烯、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷等,也可以组合其中1种或1种以上使用。其中,优选 1,4-二碘全氟丁烷。所述碘化物的量占聚合反应中所用的全部单体总量的 0.01 质量%~1 质量%。

本发明的含有酸衍生基团的含氟共聚物的制造方法通过在水性反应介质中进行下述通式(VI)表示的含氟乙烯基醚衍生物( $\text{R}_m$ )的聚合反应制造含有酸衍生基团的含氟共聚物。



(式中, $\text{Y}^1$ 表示氟原子、氯原子或全氟烷基, $n$ 表示 0~3 的整数, $n$ 个 $\text{Y}^1$ 相同或不同, $\text{Y}^2$ 表示氟原子或氯原子, $m$ 表示 1~5 的整数, $m$ 个 $\text{Y}^2$ 相同或不同, $\text{A}^5$ 表示 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 、 $-\text{COZ}^1$ 和/或 $-\text{CONR}^{19}\text{R}^{20}$ , $\text{X}^1$ 表示卤原子, $\text{Z}^1$ 表示具有 1~4 个碳原子的烷氧基, $\text{R}^{19}$ 和 $\text{R}^{20}$ 相同或不同,表示氢原子、碱金属、烷基或含磺酰基的基团),所述聚合反应使用所述通式(VII)表示的酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物进行。所述水性反应介质可以举出上述的物质。

所述聚合反应优选乳液聚合。

本发明的含有酸衍生基团的含氟共聚物的制造方法可以合用现有乳化剂进行聚合反应,所述酸-酸盐型含氟乙烯基醚衍生物作为上述乳化

作用剂发挥作用，所以与在使用乳化作用剂的聚合反应所述的同样，其优点是即使不使用现有乳化剂也可以进行乳化，得到的含有酸衍生基团的含氟共聚合物也可以具有乳化作用。在不使用现有乳化剂的情况下，因为不必在聚合后除去现有乳化剂，可以在经济上简化步骤，容易得到高纯度的产物，使用得到的含有酸衍生基团的含氟共聚合物制膜时，不存在现有乳化剂的情况下产生的不妥现象。所述不妥现象有例如因现有乳化剂的分解引起的膜鼓泡、着色、干燥机内壁的腐蚀等。

本发明的含有酸衍生基团的含氟共聚物的制造方法优选不使用现有乳化剂进行聚合反应。

本发明的含有酸衍生基团的含氟共聚物的制造方法是制造含有酸衍生基团的含氟共聚物的方法，但所述含有酸衍生基团的含氟共聚物可以通过所述聚合反应得到的分散体(第1分散体)，是分散在水性介质中分散体中的由含有酸衍生基团的含氟共聚物形成的颗粒，也可以是通过所述聚合反应得到的第1分散体经实施凝集、沉析、稳定化处理等后处理得到的第2分散体中的物质，也可以是从所述第1分散体或所述第2分散体中取出经干燥得到的含有酸衍生基团的含氟共聚物的颗粒或所述颗粒的聚集体粉末中的物质。

所述含有酸衍生基团的含氟共聚合物中，具有来自含氟乙烯基醚衍生物(Rm)的所述通式(VI)中的 $A^5$ ，该 $A^5$ 可以具有 $-SO_2X^1$ 或 $-COZ^1$ ( $X^1$ 和 $Z^1$ 与上述相同)，在这点上其与上述含氟聚合物前体通用。对于所述含有酸衍生基团的含氟共聚物，含氟聚合物前体优选由所述通式(II)表示的含氟乙烯基醚衍生物聚合得到，所述通式(II)与所述通式(VI)具有相同的化学结构。所以，通过与应用于含氟聚合物前体的上述水解步骤相同的处理，所述含有酸衍生基团的含氟共聚物在水性介质中所述 $-SO_2X^1$ 和 $-COZ^1$ 可以被水解。所述含有酸衍生基团的含氟共聚合物所具有的 $A^5$ 是 $-CONR^{19}R^{20}$ ( $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 与上述相同)时，经与所述水解步骤相同的处理 $-CONR^{19}$ 通常在水性介质中水解。

通过将来自所述含氟乙烯基醚衍生物(Rm)的所述通式(VI)中的 $A^5$ 水解，所述含有酸衍生基团的含氟共聚物可以得到具有质子传导性的官

能团，基于此点，其作为电解质膜等具有离子交换能或质子转移能的膜使用时，可以提高所述膜的性能。

本发明的含氟聚合物分散体可通过上述那样将含氟聚合物的固体组合物分散在液态介质而容易地得到。本发明对将含氟聚合物的固体组合物分散到液态介质的方法没有进行特别地限定，例如可以举出使用溶解器等搅拌机的方法、使用砂磨机等介质分散机的方法、照射超声波的方法等，特别是在简单性上考虑优选照射超声波的方法。

本发明的含氟聚合物分散体可通过常用的方法将上述的液态介质范围内的一种液态介质替换成其他种类的液态介质。例如，在含有水等沸点较低的液态介质的含氟聚合物分散体中添加 N-甲基吡咯烷酮等沸点较高的液体，加热蒸除低沸点的液态介质，这样可以得到分散在高沸点液态介质的含氟聚合物分散体。

通过上述的含氟聚合物分散体的制造方法制造的含氟聚合物分散体也是本发明之一。

通过选择性地添加醇并使其浸渍到后述的多孔载体中制膜，或者通过铸塑制膜，可以使本发明的含氟聚合物分散体用于形成薄膜方面的用途。本发明的含氟聚合物分散体还可根据需要添加聚乙二醇等，用于形成厚膜方面的用途。

对于所述根据需要添加的醇没有进行特别地限定，只要是通常在形成薄膜时添加到聚合物分散体中的醇即可，例如，具有 1~5 个碳原子的直链状或支链状选择性地被氟原子取代的烷基醇，所述烷基醇优选具有 1~3 个碳原子的醇。对这种烷基醇没有进行特别地限定，例如可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、四氟丙醇等，所述四氟丙醇可以举出 2,2,3,3-四氟丙醇。

本发明用于形成薄膜的分散体组合物含有所述含氟聚合物分散体和选自甲醇、乙醇、丙醇和四氟丙醇组成的组中的至少一种醇。所述四氟丙醇优选 2,2,3,3-四氟丙醇。所述醇可以仅使用一种，也可使用两种或两种以上。

所述醇的添加量优选为所述含氟聚合物分散体的 10 体积%~80 体

积%。通过添加所述范围量的醇，可以调整所述用于形成薄膜的分散体组合物的表面张力，在使用所述用于形成薄膜的分散体组合物如后述那样形成膜时，可以得到均匀的膜。

在不损害所述用于形成薄膜的分散体组合物的成膜性等特性的范围，所述用于形成薄膜的分散体组合物还可以含有所述含氟聚合物分散体和所述醇以外的其他成分。所述其他成分可以举出例如所述醇以外的其他醇、成膜助剂、后述的活性物质等。

所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物可以用于膜的形成。本说明书中，所述“膜”是包括所谓薄膜的膜，其概念上包括膜(film)、片(sheet)等。所述膜可以是例如通过铸塑制膜、含浸、涂布等得到的膜，不包括制膜时所用的基材、多孔载体等。

本发明的膜是使用所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物通过进行铸塑制膜而得到的。所述“铸塑制膜”是指，通常将所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物涂布在玻璃等基材的表面，在常温下和/或加热下干燥，并根据需要浸渍在水中，从基材的表面剥离得到薄膜。

仅在常温下进行所述干燥时，涂布含氟聚合物分散体或用于形成薄膜的分散体组合物得到的膜在水等中容易溶解，所以优选至少在加热下进行干燥。另外，本说明书中，“常温下”是指30℃附近的温度，“加热下”通常指80~400℃的温度。所述干燥温度优选大于等于200℃。

另外，本发明的膜还是在将所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物浸渍到多孔载体后除去液态介质而得到的。液态介质通常可通过在常温下和/或加热下干燥除去。仅进行常温下的所述干燥时，浸渍所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物得到的膜在水等中容易溶解，所以优选至少在加热下进行干燥。上述浸渍中的“加热下干燥”可以在大于等于含氟聚合物熔点的温度，例如200~350℃进行。

没有对所述多孔载体进行特别地限定，只要是具有多孔结构的载体即可，有机材料或无机材料均可，例如可以举出玻璃棉、陶瓷、氧化铝、

聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜、碳、非织造布、各种聚合物形成的载体等。

经上述铸塑制膜得到的膜和在多孔载体中形成的膜的膜厚优选为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 。所述膜厚小于 $5\mu\text{m}$ 时,膜的机械强度不充分,而大于 $50\mu\text{m}$ 时,例如用于后述的固体高分子电解质型燃料电池的情况下,其作为燃料电池的性能可能下降,所以不理想。

为了得到厚膜,含氟聚合物分散体所含的由含氟聚合物形成的微粒的浓度高可以减少铸塑的次数并可在干燥时抑制体积收缩,在这两点上浓度高是优选的。浓度低时,特别是要得到数十微米以上厚度的膜时,必须多次重复含氟聚合物分散体的铸塑和干燥步骤,所以浓度低不是优选的。

本发明的活性物质固定体含有含氟聚合物和活性物质,是通过将含有所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物、所述活性物质的液态组合物涂装到基材上而得到的。通过将所述液态组合物涂装到基材上,所述含氟聚合物和活性物质被固定在基材上。

没有对所述活性物质进行特别地限定,只要其在所述活性物质固定体上可以具有活性即可,根据本发明的活性物质固定体的目的适当进行选择,例如有时适合使用催化剂。

对于所述催化剂没有进行特别地限定,只要其是作为电极催化剂常用的催化剂即可,例如可以举出含有铂、钌等的金属;具有通常由一种或一种以上的金属形成的中心金属并且该中心金属中至少一种是铂或钌的有机金属络合物等。所述含有铂、钌等的金属中,含有钌的金属可以是例如钌单体等,优选含有铂的金属,对于所述含有铂的金属没有进行特别地限定,例如可以举出铂单体(铂黑);铂-钌合金等。所述催化剂通常载负在二氧化硅、氧化铝、碳等载体上使用。

所述液态组合物至少含有所述含氟聚合物分散体或所述用于形成薄膜的分散体组合物,并且含有所述活性物质,根据需要可以含有其他成分。所述其他成分可以举出例如成膜助剂等。

没有特别地限定所述基材,例如可以举出上述的多孔载体、树脂成型体、金属板等,优选用于燃料电池等的电解质膜、多孔碳电极等。所

述电解质膜优选是含有含氟聚合物的膜，也可以是含有所述含氟聚合物的膜。

通过将所述液态组合物涂布在所述基材上，根据需要进行干燥，通常进一步在大于等于含氟聚合物熔点的温度加热，从而完成所述“将液态组合物涂装在基材上”的操作。对所述加热条件没有进行特别地限定，只要可以将含氟聚合物和活性物质固定在基材上即可，例如在 200~350℃加热数分钟，例如优选加热 2~30 分钟。

本发明的电解质膜具有所述活性物质固定体。只要在不妨碍活性物质固定体的性质范围，所述电解质膜可以含有所述活性物质固定体以外的其他物质。

本发明的固体高分子电解质型燃料电池具有所述电解质膜。

所述固体高分子电解质型燃料电池只要具有所述电解质膜就没有特别的限制，通常，含有构成固体高分子电解质型燃料电池的电极、玻璃等构成成分。

上述的用于形成薄膜的分散体组合物、经铸塑制膜得到的膜、形成在多孔载体上的膜、活性物质固定体、电解质膜或固体高分子电解质型燃料电池中均使用了具有酸基-酸盐基的含氟聚合物，且优选使用具有磺酸基的含氟聚合物。

## 具体实施方式

下面举出实施例更详细地说明本发明，但本发明不仅限于这些实施例。

### 实施例 1

(1) 容积为 300ml 的不锈钢制搅拌型高压釜中加入纯水中溶解有 2.4g 的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  和 20mg 过硫酸铵(APS)的水溶液，冷却至 0℃，用四氟乙烯(TFE)气对高压釜内空间进行充分地排气交换。注入经  $\text{N}_2$  气排气的 20g 的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，进一步压入六氟丙烯(HFP)气，直到压力达到 0.08MPa，最后压入 TFE 气，压力达到 0.9MPa 后立即开始升温。约 10 分钟后将温度设定在 60℃，此时压力为 1.2MPa，压力立刻开

始下降, 1.5 小时后, 降至 0.7MPa。其后, 将压力保持在 0.7~0.9MPa, 并继续聚合, 4 小时后升温, 放气降压停止聚合。得到的含有四氟乙烯 (TFE) 和  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  的含氟聚合物前体呈无色透明的分散体状态, 未反应的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  约为 4g。分散体中含氟聚合物前体的固形物含量为 16 质量%, 含氟聚合物前体中  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  单元的含量为 16 摩尔%。值得注意的是, 本说明书中, 所述  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  单元的含量是将含氟聚合物前体用酸沉析、洗净后, 利用红外吸收光谱分析 (IR) 或 300℃ 的熔融 NMR 测得的值。

(2) 用纯水将 50ml 所述 (1) 得到的含氟聚合物前体的分散体稀释 2 倍, 在容积为 200ml 的烧杯中搅拌, 控制温度为 55℃, 滴加 10 质量% 的氢氧化钾水溶液, 保持 pH 大于等于 10, 以此进行含氟聚合物前体所具有的  $-\text{SO}_2\text{F}$  的水解。约 3 小时后, pH 不再下降, 但仍持续水解 2 小时, 然后停止反应。此间, 肉眼看不到含氟聚合物的析出。

(3) 向所述 (2) 得到的反应液中添加 1 规定的盐酸, 进行酸水解, 并使用 Centriprep YM-10 (アミコン社制), 通过离心超滤法进行低分子物质的除去和含氟聚合物的精制浓缩。得到的含氟聚合物分散体中, 含氟聚合物浓度为 32 质量%, 含氟聚合物含有稳定的  $-\text{SO}_3\text{K}$  和少量的  $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

(4) 向所述 (3) 得到的含氟聚合物分散体添加分散体体积一半量的乙醇-异丙醇的等容混合液, 得到用于形成薄膜的分散体组合物。得到的用于形成薄膜的分散体组合物的粘度约为 0.08Pa s。将所述用于形成薄膜的分散体组合物涂布在玻璃板上, 然后在室温干燥, 得到无色透明的膜。将得到的膜在 300℃ 热处理 10 分钟, 以此进行固定, 在纯水中浸渍, 从玻璃板剥离薄膜。得到的薄膜的膜厚为 5~10  $\mu\text{m}$ 。值得注意的是, 所述粘度是使用 B 型粘度计在 25℃ 测得的值。

## 实施例 2

所述实施例 1 的 (1) 中, 使用全氟辛酸铵 ( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ ) 代替  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  作为乳化剂, 其添加量为水的 2 质量%, 不压入六氟丙烯 (HFP) 气, 除此以外, 以与实施例 1 的 (1) 同样的方法, 得到分散体状态的含氟聚合物前体。得到的分散体无色透明, 分散体中含氟聚合物

前体的固形物含量为 18 质量%，含氟聚合物前体的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  单元的含量为 16.5 摩尔%。

得到的含氟聚合物前体的分散体经与所述实施例 1 的 (2)、(3) 和 (4) 同样的方法处理，可将含氟聚合物前体所具有的  $-\text{SO}_2\text{F}$  转化成  $-\text{SO}_3\text{K}$ ，并且可以形成涂膜。

### 实施例 3

所述实施例 1 的 (1) 中，不使用  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  作为乳化剂，除此以外，以与实施例 1 的 (1) 同样的方法，得到分散体状态的含氟聚合物前体。得到的分散体中，出现含氟聚合物前体的一些沉析，而且含氟聚合物前体的粒径大，分散体不透明。

以与所述实施例 1 的 (2) 同样的方法，用碱对得到的分散体进行水解，水解过程中，在反应初期含氟聚合物的颗粒沉析出来，水解反应结束。

以与所述实施例 1 的 (3) 同样的方法，利用离心超滤法对所述水解后的反应液进行超滤，超滤过程中，因粒径大含氟聚合物沉淀分离出来，如果在纯水中搅拌，可使含氟聚合物再次分散。

以与所述实施例 1 的 (4) 同样的方法，将精制后含有含氟聚合物分散体的用于形成薄膜的分散体组合物涂布在玻璃板上，在室温干燥，此时膜是不均匀的，所以呈乳白色。但是，将膜加热到  $300^\circ\text{C}$  则可变成无色透明，可得到无色透明的薄膜。

### 实施例 4

实施例 1 的 (1) 中，与  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  一起添加 100mg 的 1,4-二碘全氟丁烷  $[\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}]$ ，除此以外，以与实施例 1 的 (1) 同样的方法，得到透明的分散体。然后，通过在清除  $\text{N}_2$  气的同时在  $40^\circ\text{C}$  进行 30 分钟的减压排气处理，除去残存的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，然后压入  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  气，直到压力达到 0.6MPa，进一步压入  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  气，直到压力达到 1MPa。升温至  $60^\circ\text{C}$  后压力立刻开始下降。供给  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  气，维持压力为 0.9~1.0MPa，同时继续聚合 1.5 小时，然后放气降压，停止聚合反应，得到无色透明的含氟聚合物前体的分散体。

得到的含氟聚合物前体的分散体经与所述实施例 1 的 (2)、(3) 和 (4) 同样的方法处理后, 可得到含氟聚合物分散体和涂膜。

由以上可知, 实施例 3 的含氟聚合物分散体是使用在不含有任何具有乳化剂作用的单体或乳化剂的水性反应介质中、进行聚合反应得到的含氟聚合物前体制造的, 得到时是分散体状态, 并可以制成膜。实施例 1 或 2 的含氟聚合物分散体是使用在含有具有乳化剂作用的单体或乳化剂的水性反应介质中、进行聚合反应得到的含氟聚合物前体制造的, 其分散性、成膜性等更好。实施例 4 的含氟聚合物分散体是使用由碘转移聚合得到的含氟聚合物前体制造的, 其在分散性、成膜性等方面没有问题。

#### 实施例 5

(1) 在容积为 3000ml 的不锈钢制搅拌型高压釜中加入 300g 的 10%  $C_7F_{15}COONH_4$  水溶液和 1170g 纯水, 用氮气进行排气。使高压釜内得到充分地排气, 然后导入四氟乙烯 (TFE) 气, 直到表压为 0.2MPa, 升温到 50℃。然后注入 100g 的  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ , 导入 TFE 气, 升压至表压达到 0.7MPa。接着注入在 60g 纯水中溶解有 0.5g 过硫酸铵 (APS) 的水溶液, 引发聚合。

为了补充因聚合消耗的 TFE, 连续供给 TFE, 保持高压釜的压力为 0.7MPa。进一步连续供给  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ , 持续聚合, 其供给量比供给的 TFE 其质量比为 0.53 倍。

供给的 TFE 达到 522g 时, 释放高压釜压力, 停止聚合。其后冷却至室温, 得到 2450g 水性分散体, 其含有约 33 质量%的含氟聚合物前体, 稍微呈白色混浊。

取部分所述水性分散体, 用硝酸使其沉析, 水洗、干燥后, 测定熔融 NMR, 含氟聚合物前体中含氟乙烯基醚衍生物单元的含量为 19 摩尔%。

(2) 用纯水将 50ml 所述 (1) 得到的含氟聚合物前体的分散体稀释 5 倍, 在容积为 500ml 的烧杯中搅拌, 控制温度为 55℃, 滴加 10 质量%的氢氧化钾水溶液, 保持 pH 大于等于 10, 以此进行含氟聚合物前体所具有的  $-SO_2F$  的水解。约 3 小时后, pH 不再下降, 但仍持续水解 2 小时, 然后停止反应。此间, 肉眼看不到含氟聚合物的析出。

(3) 向所述(2)得到的反应液中添加 1 规定的盐酸, 利用酸进行水解, 并使用 Centriprep YM-10(アミコン社制), 通过离心超滤法进行低分子物质的除去和含氟聚合物的精制浓缩。得到的含氟聚合物分散体中, 含氟聚合物浓度为 43 质量%, 含氟聚合物含有稳定的 $-\text{SO}_3\text{K}$ 。

将同样的含氟聚合物分散体用纯水稀释 100 倍, 滴加到铝板上, 在  $60^\circ\text{C}$  干燥, 制成颗粒形状的测定用样品。用原子间力显微镜(AFM)对所述样品进行测定, 从得到的画像内随机抽取 20 个颗粒, 测定长宽比、平均粒径, 分别为 1.0、100nm。

(4) 在所述(3)得到的含氟聚合物分散体中, 添加分散体体积一半量的乙醇-异丙醇的等容混合液, 得到用于形成薄膜的分散体组合物。得到的用于形成薄膜的分散体组合物的粘度约为  $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。将所述用于形成薄膜的分散体组合物涂布在玻璃板上, 然后在室温干燥, 得到无色透明的膜。将得到的膜在  $300^\circ\text{C}$  热处理 10 分钟进行固定, 在纯水中浸渍, 然后从玻璃板剥离薄膜。得到的薄膜的膜厚为  $12\sim 17\mu\text{m}$ 。值得注意的是, 所述粘度是使用 B 型粘度计在  $25^\circ\text{C}$  测得的值。

(5) 用旋转蒸发器将所述(3)得到的含氟聚合物分散体干燥固化, 得到含氟聚合物的固体组合物。用扫描式电子显微镜(SEM)观测所述含氟聚合物的固体组合物的表面, 得到与(3)相同的结果。

(6) 取 5g 所述(5)得到的含氟聚合物的固体组合物, 装入 200ml 的烧瓶中, 添加 95g 的 NMP, 不时地振荡, 并照射超声波 15 分钟, 此时得到稍呈白色混浊的含氟聚合物分散体。

#### 实施例 6

(1) 在容积为 3000ml 的不锈钢制搅拌型高压釜中加入 600g 的  $10\%\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$  水溶液和 870g 纯水, 充分进行氮气交换。使高压釜内充分排气, 然后导入四氟乙烯(TFE)气, 直到表压为  $0.2\text{MPa}$ , 升温到  $50^\circ\text{C}$ 。然后注入 20g 的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ , 导入 TFE 气, 升压至表压达到  $0.7\text{MPa}$ 。接着注入在 60g 纯水中溶解有 0.5g 过硫酸铵(APS)的水溶液, 引发聚合。

为了补充因聚合消耗的 TFE, 连续供给 TFE, 保持高压釜的压力为

0.7MPa。进一步连续供给  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，持续聚合，其供给量比供给的 TFE 其质量比为 0.30 倍。

供给的 TFE 达到 400g 时，取出部分含氟聚合物前体的分散体作为样品，并进一步压入 120g 的  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  继续聚合。此时压力快速下降，TFE 的供给量因而增加，但是这不是因聚合而消耗的。压力恢复后，连续供给  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，继续聚合， $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  的供给量比聚合消耗的 TFE 其质量比为 0.60 倍。

供给的 TFE 达到 200g 时，释放高压釜压力，停止聚合。其后冷却至室温，得到 2470g 水性分散体，其含有约 33 质量%的含氟聚合物前体，稍微呈白色混浊。

经与实施例 5 同样的操作，由所述水性分散体得到干燥的含氟聚合物前体。熔融 NMR 测定的结果如下。含氟聚合物前体中  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  单元的含量为 10 摩尔%、所述水性分散体中  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  单元的含量为 13 摩尔%。

经与实施例 5 同样的水解步骤和精制浓缩步骤，得到目的含氟聚合物分散体。

得到的含氟聚合物分散体中聚合物颗粒的长宽比为 1.1，平均粒径为 60nm。

#### 产业上的可利用性

本发明的含氟聚合物分散体的制造方法的构成如上，经聚合反应步骤和水解步骤，在水性体系中分散具有酸基-酸盐基的含氟聚合物可以制造含氟聚合物分散体。得到的含氟聚合物分散体和含氟聚合物的固体组合物特别适合作为固体高分子电解质型燃料电池的电解膜使用。