



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120271939 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 08

(21) 申请号 202510633029.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2020.09.07

C08L 27/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08J 3/03 (2006.01)

2019-162403 2019.09.05 JP

C08L 29/10 (2006.01)

2019-209164 2019.11.19 JP

(62) 分案原申请数据

202080058520.1 2020.09.07

(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 难波义典 山本绘美 山部拓也

藤本阳平 市川贤治 加藤丈人

山中拓 吉田裕俊

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

专利代理师 王博 张志楠

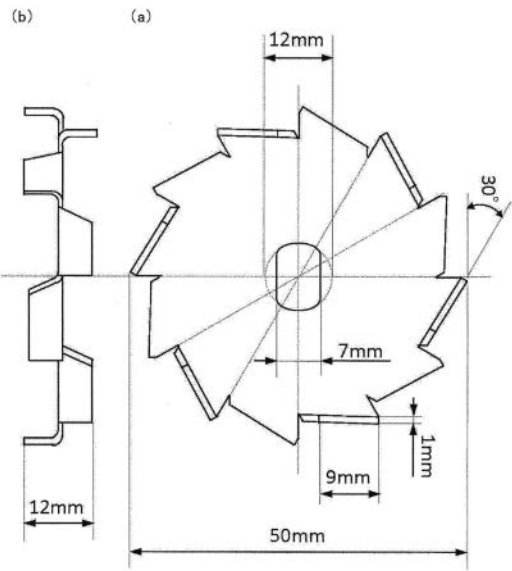
权利要求书4页 说明书74页 附图1页

(54) 发明名称

组合物及其制造方法

(57) 摘要

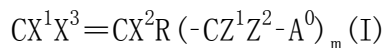
本申请涉及组合物及其制造方法。提供一种组合物,其为含有聚四氟乙烯、包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物,其中,上述组合物中的上述聚四氟乙烯的含量相对于上述组合物为10质量%以上,上述组合物中的上述非离子型表面活性剂的含量相对于上述聚四氟乙烯为1.0质量%以上。 $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ (I)(式中, X^1 和 X^3 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; X^2 为H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基; m为1以上的整数。)



1. 一种组合物, 其为含有聚四氟乙烯、包含基于通式 (I) 所示的单体的聚合单元 (I) 的聚合物 (I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物, 其中,

所述组合物中的所述聚四氟乙烯的含量相对于所述组合物为10质量%以上,

所述组合物中的所述非离子型表面活性剂的含量相对于所述聚四氟乙烯为1.0质量%以上,

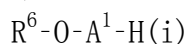


式中, X^1 和 X^3 各自独立地为 F、Cl、H 或 CF_3 ; X^2 为 H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R 为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为 H、F、烷基或含氟烷基; m 为 1 以上的整数。

2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中, 所述组合物的通过机械稳定性试验测定的稳定性保持时间为 1.0 分钟以上。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中, 所述组合物中的所述聚四氟乙烯的含量相对于所述组合物为 40 质量%以上。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的组合物, 其中, 所述非离子型表面活性剂由通式 (i) 表示,



式中, R^6 是碳原子数为 8 ~ 18 的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯链。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的组合物, 其实质上不含有含氟表面活性剂。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的组合物, 其中, 聚合物 (I) 的重均分子量为 2.0×10^4 以上。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的组合物, 其中, 聚合物 (I) 的重均分子量为 15.0×10^4 以上。

8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的组合物, 其中, 聚合物 (I) 的离子交换容量为 1.75 meq/g 以上。

9. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的组合物, 其中, 聚合物 (I) 的离子交换容量为 2.60 meq/g 以上。

10. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的组合物, 其中, 聚合物 (I) 为水溶性。

11. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的组合物, 其中, 通式 (I) 中的 A^0 为 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 或 $-P(O)(OM)_2$, 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。

12. 如权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的组合物, 其中, 所述聚四氟乙烯为含有四氟乙烯单元和改性单体单元的改性聚四氟乙烯。

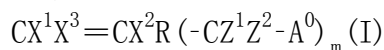
13. 如权利要求 12 所述的组合物, 其中, 所述改性单体为选自六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯以及具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少 1 种。

14. 一种组合物的制造方法, 其具备下述工序:

在包含基于通式 (I) 所示的单体的聚合单元 (I) 的聚合物 (I) 的存在下, 在水性介质中将四氟乙烯聚合, 由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物 (I) 和水性介质的聚合分散液的工序; 和

将所述聚合分散液和非离子型表面活性剂混合, 由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物

(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序,



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。

15. 如权利要求14所述的制造方法, 其中, 所述非离子型表面活性剂由通式(i)表示,
 $R^6-O-A^1-H(i)$

式中, R^6 是碳原子数为8~18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯链。

16. 如权利要求14或15所述的制造方法, 其中, 在实质上不存在含氟表面活性剂的条件将四氟乙烯聚合, 但所述含氟表面活性剂不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物。

17. 如权利要求14~16中任一项所述的制造方法, 其中, 在得到所述聚合分散液时, 将水性介质和稳定化助剂加入到反应容器中, 除去反应容器中的氧, 将四氟乙烯加入到反应容器中, 将聚合引发剂加入到反应容器中, 由此引发四氟乙烯的聚合反应, 从所述聚合反应结束后得到的聚合分散液中除去所述稳定化助剂。

18. 如权利要求14~17中任一项所述的制造方法, 其中, 聚合物(I)的重均分子量为 2.0×10^4 以上。

19. 如权利要求14~18中任一项所述的制造方法, 其中, 聚合物(I)的重均分子量为 15.0×10^4 以上。

20. 如权利要求14~19中任一项所述的制造方法, 其中, 聚合物(I)的离子交换容量为1.75meg/g以上。

21. 如权利要求14~20中任一项所述的制造方法, 其中, 聚合物(I)的离子交换容量为2.60meg/g以上。

22. 如权利要求14~21中任一项所述的制造方法, 其中, 聚合物(I)为水溶性。

23. 如权利要求14~22中任一项所述的制造方法, 其中, 通式(I)中的 A^0 为 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 或 $-P(O)(OM)_2$, 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。

24. 如权利要求14~23中任一项所述的制造方法, 其进一步具备下述工序: 对所述组合物进行浓缩, 由此得到经浓缩的组合物。

25. 如权利要求24所述的制造方法, 其中, 在对所述组合物进行浓缩时, 将所述组合物加热至比所述非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上, 相分离成上清相和浓缩相, 回收所述浓缩相, 由此得到经浓缩的组合物。

26. 如权利要求14~25中任一项所述的制造方法, 其中, 将四氟乙烯和能够与四氟乙烯共聚的改性单体聚合。

27. 如权利要求14~26中任一项所述的制造方法, 其中, 在引发聚合反应前, 或在聚合反应进行且聚合分散液中的所述聚四氟乙烯的浓度达到5.0质量%前, 将能够与四氟乙烯共聚的改性单体加入到反应容器中。

28. 如权利要求26或27所述的制造方法, 其中, 所述改性单体为选自六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯以及具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少1种。

29. 如权利要求14~28中任一项所述的制造方法,其进一步具备下述工序:使所述组合物与阴离子交换树脂或包含阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混床接触。

30. 一种组合物,其为含有聚四氟乙烯、包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物,其中,

聚合物(I)的含量相对于所述组合物为2000质量ppm以下, $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ (I)

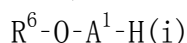
式中, X^1 和 X^3 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ; X^2 为H、F、烷基或含氟烷基; A^0 为阴离子性基团; R 为连接基团; Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基; m 为1以上的整数。

31. 如权利要求30所述的组合物,其中,聚合物(I)的含量相对于所述组合物为0.1质量ppm以上。

32. 如权利要求30或31所述的组合物,其中,所述聚四氟乙烯的含量相对于所述组合物为40质量%以上。

33. 如权利要求30~32中任一项所述的组合物,其进一步含有阴离子型烃系表面活性剂。

34. 如权利要求30~33中任一项所述的组合物,其中,所述非离子型表面活性剂由通式(i)表示,



式中, R^6 是碳原子数为8~18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯链。

35. 如权利要求30~34中任一项所述的组合物,其中,所述非离子型表面活性剂的含量相对于所述聚四氟乙烯为1.0质量%以上。

36. 一种制造方法,其为制造权利要求30~35中任一项所述的组合物的制造方法,其包括下述工序:

在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将四氟乙烯聚合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;和

通过相分离浓缩对所述聚合分散液进行浓缩,得到所述组合物的工序。

37. 如权利要求36所述的制造方法,其中,将所述相分离浓缩重复2次以上。

38. 一种制造方法,其为制造权利要求30~35中任一项所述的组合物的制造方法,其包括下述工序:

在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将四氟乙烯聚合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;

将所述聚合分散液和非离子型表面活性剂混合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)、所述非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序;和

在对所述组合物进行浓缩时,将所述组合物加热至比所述非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上,相分离成上清相和浓缩相,回收所述浓缩相,由此得到经浓缩的组合物的工序。

39. 如权利要求38所述的制造方法,其中,将相分离浓缩重复2次以上。

40. 一种组合物,其含有聚四氟乙烯、非离子型表面活性剂、阴离子型烃系表面活性剂和水性介质,并实质上不包含含氟表面活性剂。

41. 如权利要求40所述的组合物,其中,所述含氟表面活性剂是阴离子性部分的分子量

为800以下的包含氟的阴离子型含氟表面活性剂。

42. 如权利要求40或41所述的组合物,其中,所述含氟表面活性剂的含量为100质量ppb以下。

43. 如权利要求40~42中任一项所述的组合物,其中,所述含氟表面活性剂为 $F(CF_2)_7COOM$ 、

$F(CF_2)_5COOM$ 、

$H(CF_2)_6COOM$ 、

$CF_3O(CF_2)_3OCHFCH_2COOM$ 、

$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

$CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$ 、

$C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

$CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

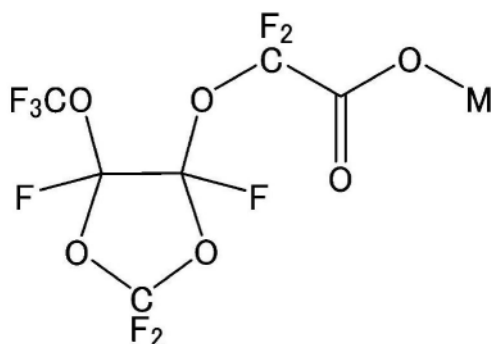
$CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、

$CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、

$CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、

$CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、和

【化29】



所示的化合物,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。

组合物及其制造方法

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的中国国家申请号为202080058520.1,申请日为2020年09月07日,发明名称为“组合物及其制造方法”。

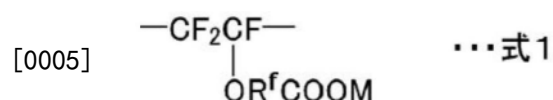
技术领域

[0002] 本发明涉及一种含有聚四氟乙烯的组合物及其制造方法。

背景技术

[0003] 专利文献1中记载了一种包含平均长宽比为2以上的聚四氟乙烯的棒状微粒的水性分散液的制造方法,其特征在于,在由式1所示的聚合单元构成的聚合物、或由式1所示的聚合单元和式2所示的聚合单元构成的共聚物(其中,式1所示的聚合单元相对于全部聚合单元为40摩尔%以上)的存在下将四氟乙烯聚合。其中,式1中, R^f 是碳原子数为1~6的全氟全氟亚烷基、M为碱金属离子或铵离子,式2中,X为氟原子或氯原子。

[0004] 【化1】



[0006] $\text{—CF}_2\text{CFX—} \cdots \text{式2}$

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平11-181009号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于提供一种含有聚四氟乙烯的新型组合物及其制造方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 根据本发明,提供一种组合物(本发明中,有时称为“第1组合物”),其为含有聚四氟乙烯、包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物,其中,上述组合物中的上述聚四氟乙烯的含量相对于上述组合物为10质量%以上,上述组合物中的上述非离子型表面活性剂的含量相对于上述聚四氟乙烯为1.0质量%以上。

[0014] $\text{CX}^1\text{X}^3=\text{CX}^2\text{R}(-\text{CZ}^1\text{Z}^2-\text{A}^0)_m \quad (\text{I})$

[0015] (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。)

[0016] 本发明的组合物的通过机械稳定性试验测定的稳定性保持时间优选为1.0分钟以上。

[0017] 本发明的组合物中的上述聚四氟乙烯的含量相对于上述组合物优选为40质量%以上。

[0018] 本发明的组合中,上述非离子型表面活性剂优选由通式(i)表示。

[0019] $R^6-O-A^1-H(i)$

[0020] (式中, R^6 是碳原子数为8~18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯链。)

[0021] 本发明的组合物优选实质上不含含有含氟表面活性剂。

[0022] 本发明的组合物中,聚合物(I)的重均分子量优选为 2.0×10^4 以上。

[0023] 本发明的组合物中,聚合物(I)的重均分子量优选为 15.0×10^4 以上。

[0024] 本发明的组合物中,聚合物(I)的离子交换容量优选为1.75meg/g以上。

[0025] 本发明的组合物中,聚合物(I)的离子交换容量优选为2.60meg/g以上。

[0026] 本发明的组合物中,聚合物(I)优选为水溶性。

[0027] 本发明的组合物中,通式(I)中的 A^0 优选为 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 或 $-P(O)(OM)_2$ (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)。

[0028] 本发明的组合物中,上述聚四氟乙烯优选为含有四氟乙烯单元和改性单体单元的改性聚四氟乙烯。

[0029] 本发明的组合物中,上述改性单体优选为选自自由六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯以及具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少1种。

[0030] 另外,根据本发明,提供一种组合物的制造方法,其具备下述工序:在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将四氟乙烯聚合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;和将上述聚合分散液和非离子型表面活性剂混合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序。

[0031] $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m(I)$

[0032] (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。)

[0033] 本发明的制造方法中,上述非离子型表面活性剂优选由通式(i)表示。

[0034] $R^6-O-A^1-H(i)$

[0035] (式中, R^6 是碳原子数为8~18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯链。)

[0036] 本发明的制造方法中,优选在实质上不存在含氟表面活性剂(但不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物)的条件下将四氟乙烯聚合。

[0037] 本发明的制造方法中,优选的是,在得到上述聚合分散液时,将水性介质和稳定化助剂加入到反应容器中,除去反应容器中的氧,将四氟乙烯加入到反应容器中,将聚合引发剂加入到反应容器中,由此引发四氟乙烯的聚合反应,从上述聚合反应结束后得到的聚合分散液中除去上述稳定化助剂。

[0038] 本发明的制造方法中,聚合物(I)的重均分子量优选为 2.0×10^4 以上。

[0039] 本发明的制造方法中,聚合物(I)的重均分子量优选为 15.0×10^4 以上。

[0040] 本发明的制造方法中,聚合物(I)的离子交换容量优选为1.75meg/g以上。

[0041] 本发明的制造方法中,聚合物(I)的离子交换容量优选为2.60meg/g以上。

[0042] 本发明的制造方法中,聚合物(I)优选为水溶性。

[0043] 本发明的制造方法中,通式(I)中的 A^0 优选为 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 或 $-P(O)(OM)_2$ (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)。

[0044] 本发明的制造方法优选进一步具备下述工序:对上述组合物进行浓缩,由此得到经浓缩的组合物。

[0045] 本发明的制造方法中,优选的是,在对上述组合物进行浓缩时,将上述组合物加热至比上述非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上,相分离成上清相和浓缩相,回收上述浓缩相,由此得到经浓缩的组合物。

[0046] 本发明的制造方法中,优选将四氟乙烯和能够与四氟乙烯共聚的改性单体聚合。

[0047] 本发明的制造方法中,优选的是,在引发聚合反应前,或在聚合反应进行且聚合分散液中的上述聚四氟乙烯的浓度达到5.0质量%前,将能够与四氟乙烯共聚的改性单体加入到反应容器中。

[0048] 本发明的制造方法中,上述改性单体优选为选自六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯以及具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少1种。

[0049] 本发明的制造方法优选进一步具备下述工序:使上述组合物与阴离子交换树脂或包含阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混床接触。

[0050] 另外,根据本发明,提供一种组合物(本发明中,有时称为“第2组合物”),其为含有聚四氟乙烯、包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)和水性介质的组合物,其中,聚合物(I)的含量相对于上述组合物为2000质量ppm以下。

[0051] $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ (I)

[0052] (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。)

[0053] 本发明的第2组合物中,聚合物(I)的含量相对于上述组合物优选为0.1质量ppm以上。

[0054] 本发明的第2组合物中,上述聚四氟乙烯的含量相对于上述组合物优选为40质量%以上。

[0055] 本发明的第2组合物优选进一步含有阴离子型烃系表面活性剂。

[0056] 本发明的第2组合物优选进一步含有非离子型表面活性剂。

[0057] 本发明的第2组合物中,上述非离子型表面活性剂优选由通式(i)表示。

[0058] R^6-O-A^1-H (i)

[0059] (式中, R^6 是碳原子数为8~18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯链。)

[0060] 本发明的第2组合物中,上述非离子型表面活性剂的含量相对于上述聚四氟乙烯优选为1.0质量%以上。

[0061] 另外,根据本发明,提供一种制造方法,其为制造本发明的第2组合物的制造方法,其包括下述工序:在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在

水性介质中将四氟乙烯聚合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;和通过相分离浓缩对上述聚合分散液进行浓缩,得到上述组合物的工序。

[0062] 本发明的制造方法中,优选将上述相分离浓缩重复2次以上。

[0063] 另外,根据本发明,提供一种制造方法,其为制造本发明的第2组合物的制造方法,其包括下述工序:在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将四氟乙烯聚合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;将上述聚合分散液和非离子型表面活性剂混合,由此得到含有聚四氟乙烯、聚合物(I)、上述非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序;和在对上述组合物进行浓缩时,将上述组合物加热至比上述非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上的温度,相分离成上清相和浓缩相,回收上述浓缩相,由此得到经浓缩的组合物的工序。

[0064] 本发明的制造方法中,优选将相分离浓缩重复2次以上。

[0065] 另外,根据本发明,提供一种组合物(本发明中,有时称为“第3组合物”),其含有聚四氟乙烯、非离子型表面活性剂、阴离子型烃系表面活性剂和水性介质,实质上不包含含氟表面活性剂。

[0066] 本发明的第3组合物中,上述含氟表面活性剂优选是阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的阴离子型含氟表面活性剂。

[0067] 本发明的第3组合物中,上述含氟表面活性剂的含量优选为100质量ppb以下。

[0068] 本发明的第3组合物中,上述含氟表面活性剂优选为

[0069] $F(CF_2)_7COOM$ 、

[0070] $F(CF_2)_5COOM$ 、

[0071] $H(CF_2)_6COOM$ 、

[0072] $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2COOM$ 、

[0073] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

[0074] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

[0075] $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$ 、

[0076] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

[0077] $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、

[0078] $CF_2C1CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、

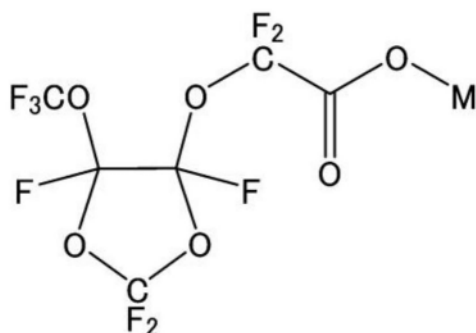
[0079] $CF_2C1CF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、

[0080] $CF_2C1CF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$ 、

[0081] $CF_2C1CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、和

[0082] 【化2】

[0083]



[0084] (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)所示的化合物。

[0085] 发明的效果

[0086] 根据本发明,可以提供一种含有聚四氟乙烯的新型组合物及其制造方法。

附图说明

[0087] 图1 (a) 是机械稳定性试验中使用的搅拌叶片的正视图。图1 (b) 是机械稳定性试验中使用的搅拌叶片的左侧视图。

具体实施方式

[0088] 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。

[0089] 在具体说明本发明之前,对本发明中使用的一些术语进行定义或说明。

[0090] 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。

[0091] 该“有机基团”的示例包括:

[0092] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0093] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0094] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0095] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0096] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0097] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0098] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0099] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0100] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、

[0101] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、

[0102] 氰基、

[0103] 甲酰基、

[0104] $\text{RaO}-$ 、

[0105] $\text{RaCO}-$ 、

[0106] RaSO_2- 、

[0107] $\text{RaCOO}-$ 、

[0108] $\text{RaNRaCO}-$ 、

[0109] $\text{RaCONRa}-$ 、

[0110] $\text{RaOCO}-$ 、

[0111] RaOSO_2- 和

[0112] RaNRbSO_2-

[0113] (这些式中,Ra独立地为

[0114] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0115] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

- [0116] 可以具有1个以上的取代基的炔基、
- [0117] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0118] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0119] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
- [0120] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0121] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0122] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
- [0123] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- [0124] Rb独立地为H或者可以具有1个以上的取代基的烷基)。
- [0125] 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。
- [0126] 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。
- [0127] 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。
- [0128] 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。
- [0129] 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-噻啉基等。
- [0130] 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。
- [0131] 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。
- [0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 上述脂肪族磺酰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族磺酰基,可以举出总碳原子数为1~6、优选总碳原子数为1~4的烷基磺酰基、例如甲烷磺酰基等。

[0135] 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。

[0136] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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)。

[0145] 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)。

[0146] 接着,对本发明的组合物及其制造方法进行具体说明。

[0147] 本发明的第1组合物含有聚四氟乙烯、包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质。本发明的第1组合物的沉降稳定性优异。

[0148] 由本发明人迄今为止的研究可知:通过利用聚合物(I)在水中将四氟乙烯聚合,能够稳定且高效地制造含有聚四氟乙烯和水性介质的组合物。另外,还可知:通过利用聚合物(I)在水性介质中将四氟乙烯聚合,能够以高获得量得到高分子量的聚四氟乙烯。

[0149] 本发明涉及基于这些技术思想所发现的技术,进而还涉及使含有制造后的聚四氟乙烯的组合物的沉降稳定性提高的技术。根据本发明人的新研究发现,通过使用聚合物(I)和非离子型表面活性剂,含有聚四氟乙烯和水性介质的组合物的沉降稳定性得到惊人的改善。

[0150] 即,本发明的第1组合物由于含有聚合物(I)和非离子型表面活性剂,因此分散于水性介质中的聚四氟乙烯难以沉降。因此,即便组合物中的聚四氟乙烯的浓度上升,组合物的粘度也难以上升,因而本发明的组合物的处理性优异。另外,即便在组合物含有比较大量的聚四氟乙烯的情况下,组合物也显示出优异的沉降稳定性,因此通过使用本发明的组合物,能够以高效率制造涂膜、浸渗体、浇注膜等产品,另外,难以发生聚四氟乙烯的凝聚物等引起的产品制造时的成型不良。

[0151] 对于本发明的第1组合物来说,该组合物的通过机械稳定性试验测定的稳定性保持时间优选为1.0分钟以上。作为稳定性保持时间,按照优选的顺序为2.0分钟以上、5.0分钟以上、10.0分钟以上、15.0分钟以上、20.0分钟以上、30.0分钟以上、40.0分钟以上、50.0分钟以上、60.0分钟以上。另外,作为稳定性保持时间,按照优选的顺序为180.0分钟以下、120.0分钟以下。本发明的组合物显示出上述范围内的稳定性保持时间的情况下,组合物中的聚四氟乙烯难以沉降,另外,组合物的粘度也难以上升。因此,显示出上述范围内的稳定性保持时间的组合物的处理性优异,能够以高效率制造涂膜、浸渗体、浇注膜等产品,也难以发生产品制造时的成型不良。

[0152] 本发明的第2组合物含有聚四氟乙烯、包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)和水性介质,聚合物(I)的含量相对于组合物为2000质量ppm以下。本发明的第2组合物由于聚合物(I)的含量少,因此通过使用本发明的第2组合物,充分发挥出聚四氟乙烯所具备的优异特性。

[0153] 根据本发明人迄今为止的研究可知,通过使用聚合物(I)在水中使四氟乙烯聚合,

能够稳定且高效地制造含有聚四氟乙烯和水性介质的组合物。另外,还可知:通过使用聚合物(I)在水性介质中使四氟乙烯聚合,能够以高获得量得到高分子量的聚四氟乙烯。

[0154] 本发明涉及基于这些技术思想所发现的技术,进而还涉及使含有制造后的聚四氟乙烯的组合物中的聚合物(I)的含量降低的技术。根据本发明人的新研究发现,通过使用新方法,可令人惊讶地降低组合物中的聚合物(I)的含量。

[0155] 即,本发明的第2组合物由于聚合物(I)的含量为2000质量ppm以下,因此在使用本发明的第2组合物制造涂膜、浸渗体、浇注膜等产品的情况下,能够得到几乎不含聚合物(I)且充分表现出聚四氟乙烯所具备的优异特性的产品。

[0156] 本发明的第2组合物优选进一步含有非离子型表面活性剂。通过含有非离子型表面活性剂,能够提高组合物的沉降稳定性。本发明的第2组合物优选显示出与本发明的第1组合物同样的稳定性保持时间。

[0157] 本发明的第2组合物优选进一步含有阴离子型烃系表面活性剂。通过含有阴离子型烃系表面活性剂,能够提高组合物的沉降稳定性。

[0158] 本发明的第3组合物含有聚四氟乙烯、非离子型表面活性剂、阴离子型烃系表面活性剂和水性介质,实质上不包含含氟表面活性剂。

[0159] 需要一种沉降稳定性优异的组合物,且该组合物实质上不包含含氟表面活性剂。本发明的第3组合物尽管实质上不包含含氟表面活性剂,由于含有非离子型表面活性剂和阴离子型烃系表面活性剂,因此分散于水性介质中的聚四氟乙烯也难以沉降。因此,即便组合物中的聚四氟乙烯的浓度上升,组合物的粘度也难以上升,因而本发明的组合物的处理性优异。另外,即便在组合物含有比较大量的聚四氟乙烯的情况下,组合物也显示出优异的沉降稳定性,因此通过使用本发明的组合物,能够以高效率制造涂膜、浸渗体、浇注膜等产品。

[0160] 本发明的第3组合物优选进一步含有包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)。通过含有聚合物(I),能够提高组合物的沉降稳定性。本发明的第3组合物优选显示出与本发明的第1组合物同样的稳定性保持时间。

[0161] 下面,对本发明的第1组合物、本发明的第2组合物和第3组合物的构成进行更详细的说明。

[0162] <聚四氟乙烯>

[0163] 聚四氟乙烯(PTFE)通常具有拉伸性、原纤化特性和非熔融二次加工性。非熔融二次加工性是指根据ASTM D 1238和D 2116在高于结晶化熔点的温度下无法测定熔体流动速率的性质,即在熔融温度区域也不容易流动的性质。

[0164] PTFE可以为四氟乙烯(TFE)均聚物,也可以为含有TFE单元和改性单体单元的改性PTFE。

[0165] 作为改性单体,只要能够与TFE共聚就没有特别限定,可以举出含氟单体和非含氟单体。

[0166] 作为非含氟单体没有特别限定,可以举出通式:

[0167] $\text{CH}_2=\text{CR}^{\text{Q1}}-\text{LR}^{\text{Q2}}$

[0168] (式中, R^{Q1} 表示氢原子或烷基。 L 表示单键、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-*$ 或 $-\text{O}-*$ 表示与 R^{Q2} 的键合位置。 R^{Q2} 表示氢原子、烷基或腈基)所示的单体。

[0169] 作为非含氟单体,可以举出例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等。作为非含氟单体,其中优选甲基丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸。

[0170] 作为含氟单体,可以举出例如六氟丙烯[HFP]等全氟烯烃;三氟氯乙烯[CTFE]等氟氯烯烃;三氟乙烯、偏二氟乙烯[VDF]等含氢氟代烯烃;氟代(烷基乙烯基醚);(全氟烷基)乙烯;全氟烯丙基醚等。

[0171] 另外,所使用的改性单体可以为1种,也可以为2种以上。

[0172] 作为氟代(烷基乙烯基醚)没有特别限定,可以举出例如通式(A):

[0173] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}$ (A)

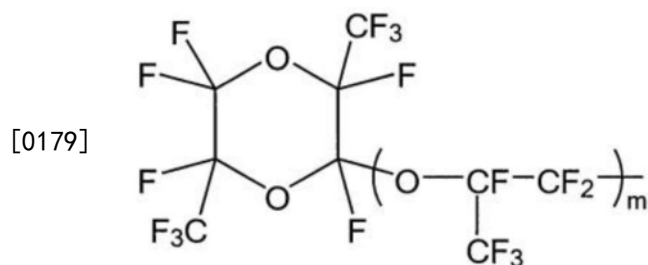
[0174] (式中,Rf表示全氟有机基团)所示的全氟不饱和化合物等。本发明中,上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0175] 作为氟代(烷基乙烯基醚),可以举出例如通式(A)中Rf是碳原子数为1~10的全氟烷基的全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)。上述全氟烷基的碳原子数优选为1~5。

[0176] 作为PAVE中的全氟烷基,可以举出例如全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。

[0177] 作为氟代(烷基乙烯基醚),进一步可以举出通式(A)中Rf是碳原子数为4~9的全氟(烷氧基烷基)的单体、Rf是下述式:

[0178] 【化3】



[0180] (式中,m表示0或1~4的整数)所示的基团的单体、Rf是下述式:

[0181] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n-$

[0182] (式中,n表示1~4的整数)所示的基团的单体等。

[0183] 作为含氢氟代烯烃,可以举出 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z体)等。

[0184] 作为氟代(烷基乙烯基醚),优选为选自由全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)组成的组中的至少一种,更优选为PMVE。

[0185] 作为(全氟烷基)乙烯(PFAE)没有特别限定,可以举出例如(全氟丁基)乙烯(PFBE)、(全氟己基)乙烯、(全氟辛基)乙烯等。

[0186] 作为全氟烯丙基醚,可以举出例如

[0187] 通式: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{ORf}$

[0188] (式中,Rf表示全氟有机基团)所示的含氟单体。

[0189] 上述通式的Rf与通式(A)的Rf相同。作为Rf,优选碳原子数为1~10的全氟烷基或碳原子数为1~10的全氟烷氧基烷基。作为全氟烯丙基醚,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 组成的组中的至少一种,进一步优选为 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0190] 改性PTFE中,改性单体单元的含量相对于全部聚合单元优选为0.00001质量%~1.0质量%的范围。作为下限,优选为0.0001质量%、更优选为0.001质量%、进一步优选为0.005质量%。作为改性单体单元的含量的上限,按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.05质量%。本发明中,上述改性单体单元是指作为改性PTFE的分子结构的一部分的、来自改性单体的部分。

[0191] 作为改性单体,也优选示例出单体反应性比为0.1~8的共聚单体(3)。通过存在共聚单体(3),能够得到粒径小的PTFE颗粒,能够得到沉降稳定性优异的组合物。

[0192] 此处,与TFE的共聚中的单体反应性比是如下得到的值:在生长自由基小于基于TFE的重复单元时,将该生长自由基与TFE反应时的速度常数除以该生长自由基与共聚单体反应时的速度常数,所得到的值即为上述单体反应性比。该值越低,表示共聚单体与TFE的反应性越高。单体反应性比可以如下算出:使TFE与共聚单体进行共聚,求出刚开始后的生成聚合物中的组成,由Fineman-Ross式算出。

[0193] 上述共聚在内容积为6.0L的不锈钢制高压釜中使用3600g的去离子脱气水、相对于上述水为1000质量ppm的全氟辛酸铵、100g的石蜡,以压力0.78MPa、温度70℃实施。将0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0g的共聚单体分别加入到反应器中,加入0.072g的过硫酸铵(相对于水为20质量ppm),为了维持0.78MPa的聚合压力,连续地供给TFE。在TFE投料量达到1000g时,停止搅拌,进行卸压至反应器达到大气压为止。冷却后,分离出石蜡,由此得到包含生成聚合物的水性分散液。对上述水性分散液进行搅拌使生成聚合物沉析,在150℃进行干燥。通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当地组合而计算出所得到的生成聚合物中的组成。

[0194] 作为单体反应性比为0.1~8的共聚单体(3),优选为选自由式(3a)~(3d)所示的共聚单体组成的组中的至少一种。

[0195] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}^1$ (3a)

[0196] (式中,Rf¹是碳原子数为1~10的全氟烷基。)

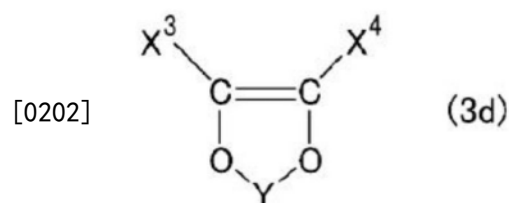
[0197] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Rf}^2$ (3b)

[0198] (式中,Rf²是碳原子数为1~2的全氟烷基。)

[0199] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}_2$ (3c)

[0200] (式中,n为1或2。)

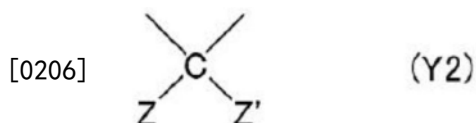
[0201] 【化4】



[0203] (式中, X^3 和 X^4 为F、Cl或甲氧基, Y为式Y1或Y2。)

[0204] 【化5】

[0205] $-\text{CF}=\text{CF}-$ (Y1)



[0207] (式Y2中, Z和Z' 为F或碳原子数为1~3的氟代烷基。)

[0208] 共聚单体(3)单元的含量相对于改性PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%~1.0质量%的范围。作为下限,更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、更进一步优选为0.005质量%、特别优选为0.009质量%。作为上限,按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0209] 作为上述改性单体,由于能够得到改性聚四氟乙烯颗粒的平均一次粒径小、一次颗粒的长宽比小、沉降稳定性优异的组合物,因而优选选自由六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯、以及具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少一种。通过使用上述改性单体,能够得到平均一次粒径更小、一次颗粒的长宽比小、沉降稳定性优异的组合物。另外,能够得到未沉析聚合物少的组合物。

[0210] 改性单体也优选包含具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体(以下记为“改性单体(A)”)。

[0211] 通过存在改性单体(A),能够得到一次粒径小的PTFE颗粒,能够得到沉降稳定性优异的组合物。另外,还能减少未沉析聚合物量。进而,能够减小一次颗粒的长宽比。

[0212] 含有TFE单元和改性单体(A)单元的PTFE例如可以通过在水性介质中将TFE和改性单体(A)聚合而得到。聚合时的改性单体(A)的用量优选为超过与水性介质的0.1质量ppm相当的量的量、更优选为超过0.5质量ppm的量、进一步优选为超过1.0质量ppm的量、进而更优选为5质量ppm以上、特别优选为10质量ppm以上。若改性单体(A)的用量过少,则所得到的PTFE的平均一次粒径有可能无法变小。改性单体(A)的用量为上述范围即可,例如,能够使上限为5000质量ppm。

[0213] 改性单体(A)的水溶性高,因此即便在组合物含有未反应的改性单体(A)的情况下,也可以通过浓缩、沉析、清洗等方法将改性单体(A)从组合物中容易地除去。

[0214] 作为改性单体(A)中的亲水基团,可以举出例如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OP}(\text{O})_3\text{M}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ (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)。作为上述亲水基团,其中优选 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{COOM}$ 。

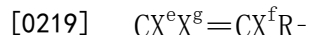
[0215] 作为 R^7 的有机基团,优选烷基。

[0216] 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。

[0217] 作为上述金属原子,可以举出1价、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金

属(2族)等,优选Na、K或Li。

[0218] 作为改性单体(A)中的“能够在自由基聚合中反应的官能团”,可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有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述式:



[0220] (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 R^a 的连接基团。优选可以举出 $-CH=CH_2$ 、 $-CF=CH_2$ 、 $-CH=CF_2$ 、 $-CF=CF_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CF_2-CH=CH_2$ 、 $-CF_2-CF=CH_2$ 、 $-CF_2-CF=CF_2$ 、 $-(C=O)-CH=CH_2$ 、 $-(C=O)-CF=CH_2$ 、 $-(C=O)-CH=CF_2$ 、 $-(C=O)-CF=CF_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-(C=O)-C(CF_3)=CH_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CF_2$ 、 $-(C=O)-C(CF_3)=CF_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-O-CF_2-CH=CH_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CF_2$ 、 $-O-CF_2-CH=CF_2$ 等具有不饱和键的基团。

[0221] 改性单体(A)由于具有能够在自由基聚合中反应的官能团,因此推测,若在聚合中使用,则在聚合反应初期与TFE发生反应,可形成具有来自改性单体(A)的亲水基团且稳定性高的颗粒。因此认为,若在改性单体(A)的存在下进行聚合,则颗粒数增多。

[0222] 聚合中,上述改性单体(A)可以存在1种,也可以存在2种以上。

[0223] 聚合中,作为改性单体(A),可以使用具有不饱和键的化合物。

[0224] 改性单体(A)优选通式(4A):



[0226] (式中, X^i 、 X^j 和 X^k 各自独立地为F、Cl、H或 CF_3 ;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 CF_3 ,k为0或1)所示的化合物。

[0227] 作为上述亲水基团,可以举出例如 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-OP(O)(OM)_2$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ (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,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 $-SO_3M$ 或 $-COOM$ 。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。

[0228] 作为上述金属原子,可以举出1价、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。

[0229] 通过使用改性单体(4A),能够得到平均一次粒径更小、沉降稳定性更优异的组合物。另外,也能进一步减小一次颗粒的长宽比。

[0230] 上述R^a为连接基团。本发明中,“连接基团”是指二价连接基团。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。

[0231] 上述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1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。

[0232] 上述R^a优选为例如氧、硫、氮等链状杂原子、或者2价有机基团。

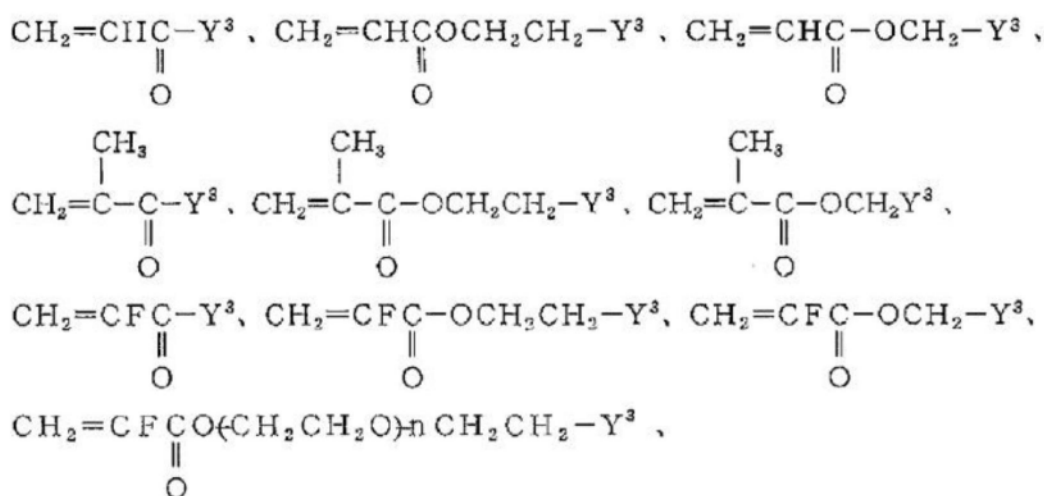
[0233] R^a为2价有机基团的情况下,与碳原子键合的氢原子可以被氟以外的卤素、例如氯等取代,可以包含或不含双键。另外,R^a可以为链状和支链状中的任一种,也可以为环状和非环状中的任一种。另外,R^a可以包含官能团(例如酯、醚、酮、胺、卤化物等)。

$[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-, -(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-, -(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-, -(C=O)-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-, -(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-, -(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-, -(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-, -(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-C(CF_3)_2-$ 、或者 $-(C=O)-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-$ ，更优选 $-CF_2-O-CF(CF_3)-, -CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-, -CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-, -CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-, -CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-, -CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-, -(C=O)-, -(C=O)-O-(CH_2)-, -(C=O)-O-(CH_2)-(CH_2)-, -(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-, -(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-$ 、或者 $-(C=O)-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-$ 。

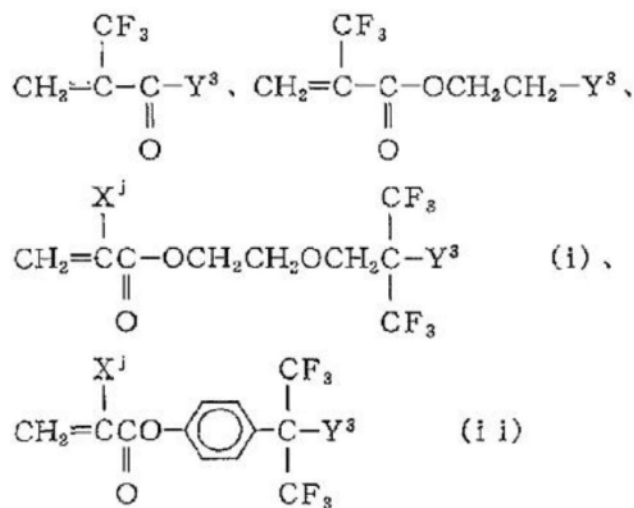
[0242] 上式中,n为1~10的整数。

[0243] 作为通式(4A)所示的化合物的具体例,可以举出

[0244] 【化6】



[0245]



[0246] (式中, X^j 和 Y^3 与上述相同。n 为 1 ~ 10 的整数) 等。

[0247] 作为R^a,优选通式(r1):

[0248] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX_2^6)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-(r1)$

[0249] (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)所示的2价基团,也优选通式(r2):

[0250] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-(r2)$

[0251] (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)所示的2价基团。

[0252] 作为通式(4A)的 $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$,也优选通式(t1):

[0253] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX_2^6)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-CZ^1Z^2-$ (t1)

[0254] (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2价基团,式(t1)中, Z^1 和 Z^2 更优选一者为F、另一者为 CF_3 。

[0255] 另外,通式(4A)中,作为 $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$,也优选通式(t2):

[0256] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX_2^7)_e-(O)_g-CZ^1Z^2-$ (t2)

[0257] (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2价基团,式(t2)中, Z^1 和 Z^2 更优选一者为F、另一者为 CF_3 。

[0258] 通式(4A)所示的化合物也优选除了亲水基团(Y^3)以外具有C-F键且不具有C-H键。即,在通式(4A)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。

[0259] 通式(4A)所示的化合物也可以被部分氟化。即,通式(4A)所示的化合物也优选除了亲水基团(Y^3)以外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。

[0260] 通式(4A)所示的化合物也优选为下述式(4A-a)所示的化合物。

[0261] $CF_2=CF-O-Rf^0-Y^3$ (4A-a)

[0262] (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由硫、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。)

[0263] 通式(4A)所示的化合物也优选为下述式(4A-b)所示的化合物。

[0264] $CH_2=CH-O-Rf^0-Y^3$ (4A-b)

[0265] (式中, Y^3 为亲水基团, Rf^0 为式(4A-a)定义过的氟化二价连接基团。)

[0266] 通式(4A)中, Y^3 为 $-OSO_3M$ 是优选方式之一。 Y^3 为 $-OSO_3M$ 的情况下,作为通式(4A)所示的化合物,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 等。上式中, M 与上述相同。

[0267] 通式(4A)中, Y^3 为 $-SO_3M$ 也是优选方式之一。 Y^3 为 $-SO_3M$ 的情况下,作为基于通式(4A)所示的化合物的聚合单元,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_3M)$ 等。上式中, M 与上述相同。

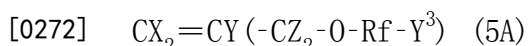
[0268] 通式(4A)中, Y^3 为 $-COOM$ 也是优选方式之一。 Y^3 为 $-COOM$ 的情况下,作为通式(4A)所示的化合物,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4COOM)$ 、

$_5\text{COOM}$)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{COOM})$ (n 大于1)、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 等。上式中, R' 为H或 C_{1-4} 烷基, M 与上述相同。

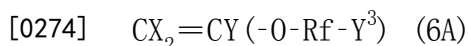
[0269] 通式(4A)中, Y^3 为 $-\text{OP}(\text{O})_3\text{M}$ 或 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 也是优选方式之一。 Y^3 为 $-\text{OP}(\text{O})_3\text{M}$ 或 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 的情况下,作为通式(4A)所示的化合物,可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等。上式中, M 与上述相同。

[0270] 通式(4A)中, Y^3 为 $-\text{PO}_3\text{M}$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 也是优选方式之一。 Y^3 为 $-\text{PO}_3\text{M}$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 的情况下,作为通式(4A)所示的化合物,可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等,式中, M 与上述相同。

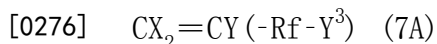
[0271] 作为通式(4A)所示的化合物,优选为选自由下述化合物组成的组中的至少一种,所述化合物为通式(5A):



[0273] (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(6A):



[0275] (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(7A):



[0277] (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。

[0278] 通式(5A)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。

[0279] 通式(5A)中, Y 为-H、-F、烷基或含氟烷基。上述烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。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 $-\text{CF}_3$,更

优选-F。

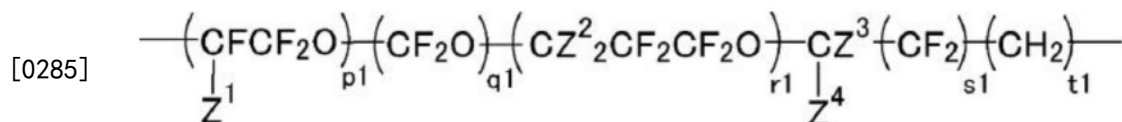
[0280] 通式(5A)中,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。上述烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。作为上述Z,优选-H、-F或- CF_3 ,更优选-F。

[0281] 通式(5A)中,上述X、Y和Z中的至少1个优选包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

[0282] 通式(5A)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。上述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。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。

[0283] 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:

[0284] 【化7】



[0286] (式中, Z^1 为F或 CF_3 ; Z^2 和 Z^3 分别为H或F; Z^4 为H、F或 CF_3 ; $\text{p}1+\text{q}1+\text{r}1$ 为1~10的整数; $\text{s}1$ 为0或1; $\text{t}1$ 为0~5的整数)所示的2价基团。

[0287] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)$ -、- $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{-O})_n\text{-CF}(\text{CF}_3)$ - (式中, n 为1~10的整数)、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -、- $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{-O})_n\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ - (式中, n 为1~10的整数)、- $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2$ -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CH}_2$ -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ -等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0288] 通式(5A)中, Y^3 优选为- COOM 、- SO_3M 或- OSO_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,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。作为 R^7 中的有机基团,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^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 ,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 。

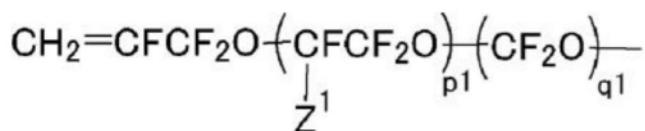
[0289] 通式(5A)所示的化合物优选为通式(5a)所示的化合物(5a)。

[0290] $\text{CH}_2=\text{CF}(-\text{CF}_2-\text{O-Rf-Y}^3)$ (5a)

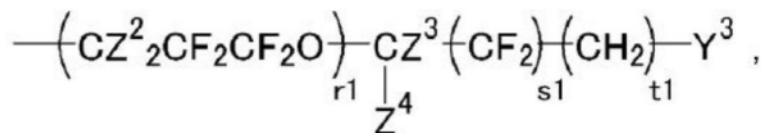
[0291] (式中,Rf和 Y^3 与上述相同。)

[0292] 作为通式(5b)所示的化合物,具体而言,可以举出下式:

[0293] 【化8】

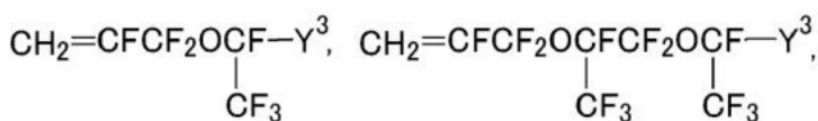


[0294]

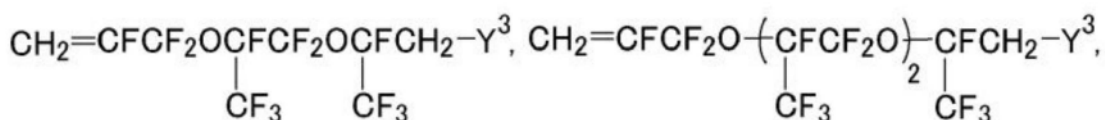
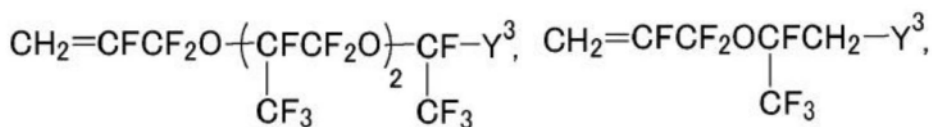


[0295] (式中, Z^1 为 F 或 CF_3 ; Z^2 和 Z^3 分别为 H 或 F; Z^4 为 H、F 或 CF_3 ; $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}$ 为 0~10 的整数; s1 为 0 或 1; t1 为 0~5 的整数, Y^3 与上述相同。其中, Z^3 和 Z^4 均为 H 时, $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}+\text{s1}$ 不为 0) 所示的化合物。更具体而言, 优选可以举出

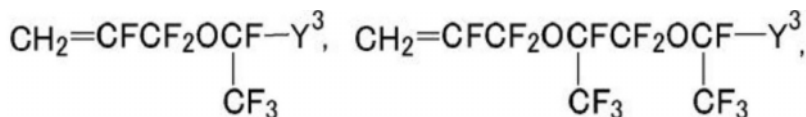
[0296] 【化9】



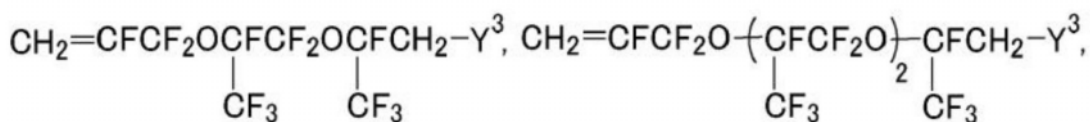
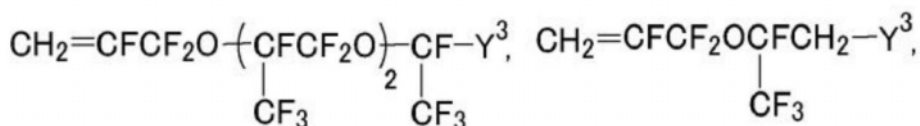
[0297]

[0298] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2-\text{Y}^3, \text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{Y}^3,$ [0299] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Y}^3,$ [0300] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Y}^3,$ [0301] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{Y}^3, \text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Y}^3,$ [0302] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Y}^3.$ [0303] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Y}^3,$ [0304] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2-\text{Y}^3, \text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2-\text{Y}^3,$ [0305] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2-\text{Y}^3,$ [0306] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Y}^3$, 等, 其中优选为

[0307] 【化10】



[0308]



[0309] 作为通式 (5a) 所示的化合物, 优选式 (5a) 中的 Y^3 为 $-COOM$, 特别优选自由 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$ 和 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ (式中, M 与上述定义相同) 组成的组中的至少一种, 更优选 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$ 。

[0310] 通式 (5A) 所示的化合物优选为通式 (5b) 所示的化合物 (5b)。

[0311] $CX_2^2=CFCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n5}-CF(CF_3)-Y^3$ (5b)

[0312] (式中, 各 X^2 相同, 表示 F 或 H。n5 表示 0 或 1 ~ 10 的整数, Y^3 与上述定义相同。)

[0313] 通式 (5b) 中, 从所得到的组合物的沉降稳定性的方面出发, 上述 n5 优选为 0 或 1 ~ 5 的整数, 更优选为 0、1 或 2, 进一步优选为 0 或 1。从得到适度的水溶性和组合物的沉降稳定性的方面出发, 上述 Y^3 优选为 $-COOM$; 从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发, 上述 M 优选为 H 或 NH_4 。

[0314] 作为通式 (5c) 所示的化合物, 可以举出例如 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ (式中, M 与上述定义相同)。

[0315] 另外, 作为通式 (5A) 所示的化合物, 也可以举出通式 (5c) 所示的化合物等。

[0316] $CF_2=CFCF_2-O-Rf-Y^3$ (5c)

[0317] (式中, Rf 和 Y^3 与上述相同。)

[0318] 更具体而言, 可以举出

[0319] 【化11】

[0320] $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2-Y^3$,

[0321] $CF_2=CFCF_2OCF_2CF-Y^3$,
 $\quad\quad\quad|$
 $\quad\quad\quad CF_3$

[0322] $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-Y^3$,

[0323] $CF_2=CFCF_2OCF_2CFCH_2-Y^3$, 等。
 $\quad\quad\quad|$
 $\quad\quad\quad CF_3$

[0324] 通式 (6A) 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 $-H$ 。

[0325] 通式 (6A) 中, Y 为 $-H$ 、 $-F$ 、烷基或含氟烷基。上述烷基是不含氟原子的烷基, 碳原子数为 1 以上即可。上述烷基的碳原子数优选为 6 以下、更优选为 4 以下、进一步优选为 3 以下。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 $-CF_3$, 更优选 $-F$ 。

[0326] 通式 (6A) 中, 上述 X 和 Y 中的至少 1 个优选包含氟原子。例如, 可以是 X 为 $-H$, Y 和 Z 为 $-F$ 。

[0327] 通式 (6A) 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。上述含氟亚烷基的碳原子数优选为 2 以上。另外, 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为 30 以下、更优选为 20 以下、进一步优选为 10 以下。作为上述含氟亚烷基, 可以举出 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0328] 上述通式 (6A) 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, 可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。

[0329] 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。

[0330] 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。

[0331] 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 $-NH_4$ 。

[0332] 作为上述 Y^3 , 优选-COOM或 $-SO_3M$, 更优选-COOM。

[0333] 通式(6A)所示的化合物优选为选自通式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)和(6e)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0334] $CF_2=CF-O-(CF_2)_{n1}-Y^3$ (6a)

[0335] (式中, $n1$ 表示1~10的整数, 与上述定义相同。)

[0336] $CF_2=CF-O-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3$ (6b)

[0337] (式中, $n2$ 表示1~5的整数, Y^3 与上述定义相同。)

[0338] $CF_2=CF-O-(CFX^1)_{n3}-Y^3$ (6c)

[0339] (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。)

[0340] $CF_2=CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n4}-(CF_2)_{n6}-Y^3$ (6d)

[0341] (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。)

[0342] $CF_2=CF-O-(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}-CF_2CF_2CF_2-Y^3$ (6e)

[0343] (式中, $n5$ 表示0~10的整数, Y^3 和 X^1 与上述定义相同。)

[0344] 通式(6a)中, 上述 $n1$ 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组合物的优异的沉降稳定性的方面出发, 上述 Y^3 优选为-COOM, 从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发, M优选为H或 NH_4 。

[0345] 作为通式(6a)所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CF-O-CF_2COOM$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ (式中, M与上述定义相同)。

[0346] 通式(6b)中, 从所得到的组合物的沉降稳定性的方面出发, 上述 $n2$ 优选为3以下的整数, 从得到适度的水溶性和组合物的优异的沉降稳定性的方面出发, Y^3 优选为-COOM, 从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发, M优选为H或 NH_4 。

[0347] 通式(6c)中, 从水溶性的方面出发, 上述 $n3$ 优选为5以下的整数, 从得到适度的水溶性和组合物的优异的沉降稳定性的方面出发, 上述 Y^3 优选为-COOM, 从沉降稳定性改善的方面出发, 上述M优选为H或 NH_4 。

[0348] 通式(6d)中, 从组合物的沉降稳定性的方面出发, 上述 X^1 优选为 $-CF_3$, 从水溶性的方面出发, 上述 $n4$ 优选为5以下的整数, 从得到适度的水溶性和组合物的优异的沉降稳定性的方面出发, 上述 Y^3 优选为-COOM, 上述M优选为H或 NH_4 。

[0349] 作为通式(6d)所示的化合物, 可以举出例如 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$ (式中, M表示H、 NH_4 或碱金属)。

[0350] 通式(6e)中, 从水溶性的方面出发, 上述 $n5$ 优选为5以下的整数, 从得到适度的水

溶性和组合物的优异的沉降稳定性的方面出发,上述Y³优选为-COOM,上述M优选为H或NH₄。

[0351] 作为通式(6e)所示的化合物,可以举出例如CF₂=CFOCF₂CF₂COOM(式中,M表示H、NH₄或碱金属)。

[0352] 通式(7A)中,Rf优选是碳原子数为1~40的含氟亚烷基。通式(7A)中,X和Y中的至少一个优选包含氟原子。

[0353] 通式(7A)所示的化合物优选为选自通式(7a):

[0354] $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{Y}^3$ (7a)

[0355] (式中,n1表示1~10的整数,Y³与上述定义相同)所示的化合物、以及通式(7b):

[0356] $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F})_{n2}-\text{Y}^3$ (7b)

[0357] (式中,n2表示1~5的整数,Y³与上述定义相同)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0358] 上述Y³优选-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。上述R⁷表示H或有机基团。

[0359] 通式(7a)中,上述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组合物的优异的沉降稳定性的方面出发,上述Y³优选为-COOM,从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发,M优选为H或NH₄。作为通式(7a)所示的化合物,可以举出例如CF₂=CFCF₂COOM(式中,M与上述定义相同)。

[0360] 通式(7b)中,从所得到的组合物的沉降稳定性的方面出发,上述n2优选为3以下的整数,从得到适度的水溶性和组合物的优异的沉降稳定性的方面出发,Y³优选为-COOM,从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发,M优选为H或NH₄。

[0361] 改性单体优选包含改性单体(A),优选包含选自通式(5a)、通式(5b)、通式(6a)、通式(6b)、通式(6c)以及通式(6d)所示的化合物组成的组中的至少一种,更优选包含通式(5a)或通式(5b)所示的化合物。

[0362] 改性单体包含上述改性单体(A)的情况下,改性单体(A)单元的含量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%~1.0质量%的范围。作为下限,优选为0.0001质量%、更优选为0.001质量%、进一步优选为0.005质量%、特别优选为0.009质量%。作为上限,按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0363] 本发明中,构成PTFE的各化合物单元的含量可以根据化合物的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。另外,构成PTFE的各化合物单元的含量也可以由聚合中使用的改性单体的添加量通过计算而求出。

[0364] PTFE可以具有核壳结构。作为具有核壳结构的PTFE,可以举出例如在颗粒中包含高分子量的PTFE的核和更低分子量的PTFE或改性PTFE的壳的改性PTFE。作为这样的改性PTFE,可以举出例如日本特表2005-527652号公报中记载的PTFE。

[0365] PTFE的平均一次粒径优选为150nm以上、更优选为180nm以上。PTFE的平均一次粒径越大,在利用其粉末进行糊料挤出成型时越能抑制糊料挤出压力的上升,成膜性也越优异。上限没有特别限定,可以为500nm。从聚合工序中的生产率方面出发,上限优选为400nm、更优选为350nm。关于上述平均一次粒径,将PTFE水性分散液用水稀释至固体成分浓

度为0.15质量%,测定所得到的稀释乳液的550nm的投射光相对于单位长度的透射率、以及由透射型电子显微镜照片测定定向径而确定的数量基准长度平均一次粒径,制成校正曲线,使用该校正曲线由各试样的550nm的投射光的实测透射率来确定。

[0366] 另外,上述平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。关于上述平均一次粒径,可以制成将固体成分浓度调整为约1.0质量%的水性分散液,使用动态光散射法在25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累计70次的条件下进行测定。作为动态光散射法,可以使用例如ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)。

[0367] PTFE的一次颗粒的长宽比优选小于2.00、更优选为1.90以下、进一步优选为1.80以下、进而更优选为1.70以下、尤其优选为1.60以下、特别优选为1.50以下。长宽比更优选为1.45以下、进一步优选为1.40以下、进而更优选为1.35以下、尤其优选为1.30以下、特别优选为1.20以下、最优选为1.10以下。在水性分散液中测定的情况下,长宽比如下求出:利用扫描电子显微镜(SEM)观察将固体成分浓度稀释成约1质量%的PTFE水性分散液,对随机抽出的400个以上的颗粒进行图像处理,由其长径与短径之比的平均求出。在利用粉末测定的情况下,长宽比如下求出:对PTFE粉末照射电子射线后,添加到氟系表面活性剂水溶液中,利用超声波使其再分散,由此可以得到PTFE水性分散液。由该PTFE水性分散液,利用与通过水性分散液测定的方法相同的方法求出长宽比。

[0368] PTFE的标准比重(SSG)优选为2.280以下、更优选为2.210以下、进一步优选为2.200以下、进而更优选为2.190以下、尤其优选为2.180以下。另外,优选为2.130以上。SSG使用根据ASTM D 4895-89成型的样品,通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。

[0369] PTFE的峰值温度优选存在于333℃~347℃的范围。更优选为335℃以上且345℃以下。关于上述峰值温度,对没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE,利用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度升温,为与此时的熔解热曲线中的极大值对应的温度。另外,关于峰值温度,使用TG/DTA(差热热重同时测定装置)以10℃/分钟的条件将没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE升温,可以特定为与由此得到的差热(DTA)曲线中出现的极大值对应的温度。

[0370] 作为本发明的组合物中的PTFE的含量,相对于组合物,优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上、最优选为50质量%以上。组合物中的PTFE的含量的上限没有特别限定,可以为80质量%以下、可以为75质量%以下、也可以为70质量%以下。可以使用浓缩、稀释等手段调整组合物的PTFE的含量。

[0371] 本发明的组合物中的PTFE的含量可以通过测定组合物的固体成分浓度、组合物中的聚合物(I)的含量、以及组合物中的非离子型表面活性剂的含量,由组合物的固体成分浓度减去聚合物(I)和非离子型表面活性剂的含量,由此来确定。关于组合物的固体成分浓度,将组合物1g在鼓风干燥机中以150℃、30分钟的条件进行干燥,测定加热残余物的质量,以百分数计算出加热残余物的质量相对于组合物的质量(1g)的比例,为由此得到的值。聚合物(I)和非离子型表面活性剂的含量的测定方法如实施例中所说明的那样。

[0372] 另外,本发明的组合物中包含的聚合物(I)的含量由固态NMR测定求出。

[0373] 另外,在国际公开第2014/099453号、国际公开第2010/075497、国际公开第2010/075496号、国际公开第2011/008381、国际公开第2009/055521号、国际公开第1987/007619号、日本特开昭61-293476号公报、国际公开第2010/075494号、国际公开第2010/075359号、

国际公开第2012/082454号、国际公开第2006/119224号、国际公开第2013/085864号、国际公开第2012/082707号、国际公开第2012/082703号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2012/082451号、国际公开第2006/135825号、国际公开第2004/067588号、国际公开第2009/068528号、日本特开2004-075978号公报、日本特开2001-226436号公报、国际公开第1992/017635号、国际公开第2014/069165号、日本特开平11-181009号公报等中记载有各聚合物的测定方法。作为聚合物(I)的含量的测定方法,可以使用这些文献中记载的各聚合物的测定方法。

[0374] <聚合物(I)>

[0375] 本发明的组合物含有聚合物(I)。聚合物(I)包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)。聚合物(I)优选包含2个以上的聚合单元(I)。

[0376] $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ (I)

[0377] (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。)

[0378] 作为 X^2 ,优选为F、Cl、H或 CF_3 。另外,作为 Z^1 和 Z^2 ,优选为F或 CF_3 。

[0379] 本发明中,阴离子性基团除了包含硫酸酯基、羧酸酯基等阴离子性基团以外,还包含-COOH之类的酸基、-COONH₄之类的酸盐基等提供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(CF_3)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, R^7 为H或有机基团)。

[0380] 聚合物(I)可以仅包含基于通式(I)所示的1种单体的聚合单元(I),也可以包含基于通式(I)所示的2种以上的单体的聚合单元(I)。

[0381] R 为连接基团。本发明中,“连接基团”为 $(m+1)$ 价连接基团,在 m 为1的情况下,是指二价连接基团。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。

[0382] 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1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。

[0383] m 为1以上的整数,优选为1或2,更优选为1。在 m 为2以上的整数时, Z^1 、 Z^2 和 A^0 可以相同、也可以不同。

[0384] 接着,对通式(I)中 m 为1时的优选构成进行说明。

[0385] R 优选为例如氧、硫、氮等链状杂原子、或者2价有机基团。

[0386] R 为2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、例如氯等置换,可以包含或不包含双键。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、胺、卤化物等)。

[0387] 另外, R 可以为非氟的2价有机基团,也可以为部分氟化或过氟化的2价有机基团。

[0388] 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。

[0389] R优选为包含或不含醚键的碳原子数为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。

[0390] 作为R,优选为选自 $-(CH_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-$ 、 $-O-(CF_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-$ 、 $-(CF_2)_b-$ 、 $-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-O-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$ 、 $-O-[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$ 、 $-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-$ 、 $-[CF_2CF(CF_3)O]_a-$ 、 $-[CF(CF_3)CF_2O]_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-[CF(CF_3)CF_2O]_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-[CF(CF_3)CF_2O]_a-(CF_2)_b-$ 、以及它们的组合中的至少一种。

[0391] 式中,a、b、c和d独立地至少为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。

[0392] 作为R,优选通式(r1):

[0393] $-CF_2-O-(CX^6_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-$ (r1)

[0394] (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)所示的2价基团,优选通式(r2):

[0395] $-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-$ (r2)

[0396] (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)所示的2价基团。

[0397] 作为R而优选的具体例可以举出 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 等。其中,R优选包含或不含氧原子的全氟亚烷基,具体而言,优选 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、或者 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 。

[0398] 作为通式(I)的 $-R-CZ^1Z^2-$,优选通式(s1):

[0399] $-CF_2-O-(CX^6_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-CZ^1Z^2-$ (s1)

[0400] (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, Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基)所示的2价基团,式(s1)中, Z^1 和 Z^2 更优选为F或 CF_3 ,进一步优选一者为F、另一者为 CF_3 。

[0401] 另外,通式(I)中,作为 $-R-CZ^1Z^2-$,优选通式(s2):

[0402] $-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-CZ^1Z^2-$ (s2)

[0403] (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, Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F、烷基或含氟烷基)所示的2价基团,式(s2)中, Z^1 和 Z^2 更优选为F或 CF_3 ,进一步优选一者为F、另一者为 CF_3 。

[0404] 作为通式(I)的 $-R-CZ^1Z^2-$,优选 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、或者 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-C(CF_3)_2-$,更优选 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、或者 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$ 、或者 $-CF_2-O-CF(CF_3)$

$\text{CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$ 。

[0405] 聚合物(I)也优选被高度氟化。例如,优选除磷酸酯基部分(例如, $\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$)和硫酸酯基部分(例如, $\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})_2\text{OM}$)之类的阴离子性基团(A^0)外,聚合物(I)中的C-H键的80%以上、90%以上、95%以上、或者100%被C-F键所取代。

[0406] 聚合物(I)也优选除阴离子性基团(A^0)外具有C-F键而不具有C-H键。即,在通式(I)中,优选 X^1 、 X^2 以及 X^3 均为F,R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。

[0407] 聚合物(I)也可以被部分氟化。即,聚合物(I)也优选除阴离子性基团(A^0)外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。

[0408] 阴离子性基团(A^0)可以为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $[-\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $[-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、或者 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ 。其中,优选 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$,更优选 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{COOM}$,进一步优选 $-\text{COOM}$ 。

[0409] 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。

[0410] 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。

[0411] 作为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 。

[0412] 在聚合物(I)中,各聚合单元(I)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。

[0413] 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。

[0414] $\text{CF}_2=\text{CF-O-Rf}^0\text{-A}^0$ (Ia)

[0415] (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由硫、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。)

[0416] 上述聚合物(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。

[0417] $\text{CH}_2=\text{CH-O-Rf}^0\text{-A}^0$ (Ib)

[0418] (式中, A^0 为阴离子性基团, Rf^0 为式Ia定义过的氟化二价连接基团。)

[0419] 通式(I)中, A^0 为硫酸酯基是优选方式之一。 A^0 例如为 $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 或者 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$,式中, R' 是H、或者碳原子数为1~4的烷基,M与上述相同。

[0420] 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 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 等。上式中,M与上述相同。

[0421] 通式(I)中, A^0 为磺酸酯基也是优选方式之一。作为 A^0 ,例如为 $-SO_3M$,式中, M 与上述相同。

[0422] 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 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_3SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_3M)$ 等。上式中, M 与上述相同。

[0423] 通式(I)中, A^0 为羧酸酯基也是优选方式之一。作为 A^0 ,例如为 $-COOM$ 或 $-SO_2NR'$ CH_2COOM ,式中, R' 是H或碳原子数为1~4的烷基, M 与上述相同。在 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 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$ (n 大于1)、 $CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$ 等。上式中, R' 是H或碳原子数为1~4的烷基, M 与上述相同。

[0424] 通式(I)中, A^0 为磷酸酯基也是优选方式之一。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' 是碳原子数为1~4的烷基, M 与上述相同。

[0425] 在 A^0 为磷酸酯的情况下,作为通式(I)所示的单体,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3CH_2OP(O)(OM)_2)$ 等。上式中, M 与上述相同。

[0426] 通式(I)中, A^0 为磷酸酯基也是优选方式之一。在 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 $CF_2=CF(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3P(O)(OM)_2)$,式中, M 与上述相同。

[0427] 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)。

[0428] $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$ (1)

[0429] (式中, X 相同或不同,为-H或-F, Y 为-H、-F、烷基或含氟烷基, Z 相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。 Rf 是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。 A 为 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 或 $C(CF_3)_2OM$ (M 为-H、金属原子、 $-NR_4^7$ 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团。其中, X 、 Y 和 Z 中的至少1个包含氟原子。)

[0430] 通过使本发明的组合物包含聚合物(1),组合物的沉降稳定性进一步提高。另外,

在使用聚合物(I)制造含有PTFE的组合物的情况下,通过使用聚合物(1)作为聚合物(I),能够更稳定且高效地制造组合物,另外,能够以高获得量得到高分子量的PTFE。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。

[0431] 通式(1)中,X为-H或-F。X可以两者为-F,也可以至少一者为-H。例如,可以一者为-F、另一者为-H,也可以两者为-H。

[0432] 通式(1)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。上述烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。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- CF_3 ,更优选-F。

[0433] 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- CF_3 ,更优选-F。

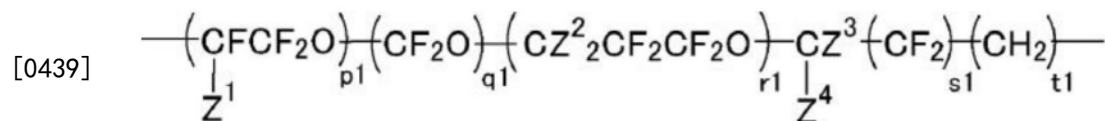
[0434] 通式(1)中,上述X、Y和Z中的至少1个包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

[0435] 通式(1)中,上述Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。

[0436] 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,上述含氟亚烷基的碳原子数优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。作为上述含氟亚烷基,可以举出- CF_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。

[0437] 上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外,上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下。上述具有醚键的含氟亚烷基例如也优选为通式:

[0438] 【化12】



[0440] (式中, Z^1 为F或 CF_3 ; Z^2 和 Z^3 分别为H或F; Z^4 为H、F或 CF_3 ; $\text{p}1+\text{q}1+\text{r}1$ 为1~10的整数; $\text{s}1$ 为0或1; $\text{t}1$ 为0~5的整数)所示的2价基团。

[0441] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -O- $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -、-($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -O) $_n$ - $\text{CF}(\text{CF}_3)$ - (式中, n 为1~10的整数)、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -O- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -、-($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -O) $_n$ - $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ - (式中, n 为1~10的整数)、- $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -O- $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -O- CF_2CF_2 -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -O- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- CF_2CF_2 -O- CF_2 -、- CF_2CF_2 -O- CF_2CH_2 -等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0442] 通式(1)中,A为- COOM 、- SO_3M 、- OSO_3M 或- $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ (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,

R⁷为H或有机基团)。

[0443] 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。

[0444] 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。

[0445] 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, 进而更优选-Na、-K或-NH₄, 特别优选-Na或-NH₄, 最优选-NH₄。

[0446] 作为A, 优选-COOM或-SO₃M, 更优选-COOM。

[0447] 作为通式(1)所示的单体, 例如可示例出通式(1a):

[0448] $\text{CX}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{n5}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{A}$ (1a)

[0449] (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)所示的氟代烯丙基醚化合物。

[0450] 通式(1a)中, 从能够得到一次粒径小的PTFE颗粒的方面出发, 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。

[0451] 聚合物(1)可以为通式(1a)所示的氟代烯丙基醚化合物的均聚物, 也可以为与其他单体的共聚物。

[0452] 聚合单元(1)优选为基于通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。

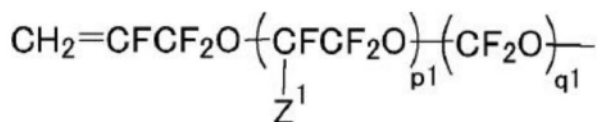
[0453] $\text{CH}_2=\text{CF}(-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (1A)

[0454] (式中, Rf和A与上述相同。)

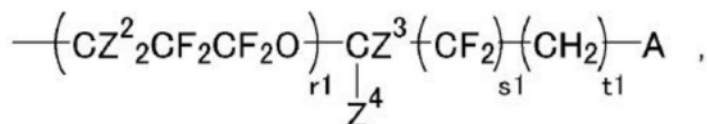
[0455] 聚合物(1)可以为通式(1A)所示的单体的均聚物, 也可以为与其他单体的共聚物。

[0456] 作为式(1A)所示的单体, 具体而言, 可以举出通式

[0457] 【化13】



[0458]



[0459] (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, 在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, 优选可以举出

[0460] 【化14】

[0481] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{A}$,

[0482] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CFCH}_2}-\text{A}$, 等。

[0483] 聚合物(I)也优选为包含基于通式(2)所示的单体的聚合单元(2)的聚合物(2)。

[0484] $\text{CX}_2=\text{CY}(-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (2)

[0485] (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的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A与上述相同。)

[0486] 通式(2)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。

[0487] 通式(2)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。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。

[0488] 通式(2)中,上述X和Y中的至少1个优选包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

[0489] 通式(2)中,上述Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。需要说明的是,上述碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0490] 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。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。

[0491] 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。

[0492] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{A}$ (2a)

[0493] (式中, $n1$ 表示1~10的整数,A与上述相同。)

[0494] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F})_{n2}-\text{A}$ (2b)

[0495] (式中, $n2$ 表示1~5的整数,A与上述定义相同。)

[0496] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CFX}^1)_{n3}-\text{A}$ (2c)

[0497] (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。)

[0498] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFX}^1\text{O})_{n4}-(\text{CF}_2)_{n6}-\text{A}$ (2d)

[0499] (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。)

[0500] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFX}^1\text{O})_{n5}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{A}$ (2e)

[0501] (式中, $n5$ 表示0~10的整数,A和 X^1 与上述定义相同。)

[0502] 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。

[0503] 作为通式(2a)所示的单体,可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ (式中,M与上述定义相同)。

[0504] 通式(2b)中,从所得到的组合物的沉降稳定性的方面出发, $n2$ 优选为3以下的整数。

[0505] 通式(2c)中,从水溶性的方面出发,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NH₄。

[0506] 通式(2d)中,从组合物的沉降稳定性的方面出发,X¹优选为-CF₃,从水溶性的方面出发,n4优选为5以下的整数,A优选为-COOM,M优选为H或NH₄。

[0507] 作为通式(2d)所示的单体,可以举出例如CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOM、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂COOM、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOM(式中,M表示H、NH₄或碱金属)。

[0508] 通式(2e)中,从水溶性的方面出发,n5优选为5以下的整数,A优选为-COOM,M优选为H或NH₄。

[0509] 作为通式(2e)所示的单体,可以举出例如CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂COOM(式中,M表示H、NH₄或碱金属)。

[0510] 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)。

[0511] CX₂=CY(-Rf-A) (3)

[0512] (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。A与上述相同。)

[0513] 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。

[0514] 通式(3)中,Rf优选为碳原子数为1~40的含氟亚烷基。通式(3)中,X和Y中的至少1个优选包含氟原子。

[0515] 通式(3)所示的单体优选自由通式(3a):

[0516] CF₂=CF-(CF₂)_{n1}-A (3a)

[0517] (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):

[0518] CF₂=CF-(CF₂C(CF₃)F)_{n2}-A (3b)

[0519] (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。

[0520] 通式(3a)和通式(3b)中,A优选-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。

[0521] 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。

[0522] 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)。

[0523] 通式(3b)中,从所得到的组合物的沉降稳定性的方面出发,n2优选为3以下的整数,A优选为-COOM,M优选为H或NH₄。

[0524] 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。

[0525] 聚合物(I)也优选为聚合物(4),该聚合物(4)包含基于选自由通式(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)。

[0526] CF₂=CF-CF₂-O-Q^{F1}-CF(-Q^{F2}-CZ¹Z²-A)₂ (4a)

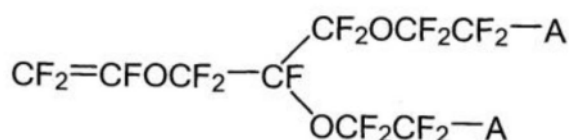
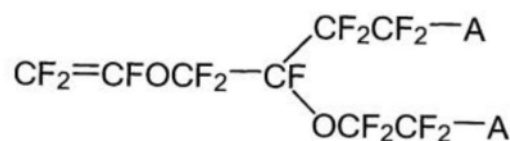
[0527] (式中,Z¹、Z²和A与上述定义相同,Q^{F1}和Q^{F2}相同或不同,为单键、碳碳间包含或不包含醚键的含氟亚烷基或者碳碳间包含或不包含醚键的含氟氧化烯烷基。)

[0528] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Q}^{\text{F}1}-\text{CF}(-\text{Q}^{\text{F}2}-\text{CZ}^1\text{Z}^2-\text{A})_2$ (4b)

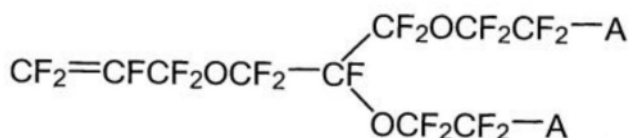
[0529] (式中, Z^1 、 Z^2 、 A 、 $\text{Q}^{\text{F}1}$ 和 $\text{Q}^{\text{F}2}$ 与上述定义相同)

[0530] 作为通式(4a)和通式(4b)所示的单体,可以举出

[0531] 【化17】



[0532] 等。



[0533] 聚合物(I)优选选自由上述聚合物(1)、聚合物(2)和聚合物(3)组成的组中的至少一种,更优选聚合物(1)。

[0534] 聚合物(I)可以为仅由聚合单元(I)构成的均聚物,也可以为包含聚合单元(I)和基于能够与通式(I)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。从在水性介质中的溶解性的方面出发,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2种以上不同的通式(I)所示的单体的聚合单元(I)。

[0535] 作为上述其他单体,优选碳原子数为2或3的含氟烯键式单体,可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFC1}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z体)等。

[0536] 其中,从共聚性良好的方面出发,优选选自由四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、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,更优选四氟乙烯。因此,基于上述其他单体的聚合单元优选为基于四氟乙烯的聚合单元。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2种以上不同的其他单体的聚合单元。

[0537] 另外,作为上述其他单体,可以举出通式(n1-2):

[0538] 【化18】



[0540] (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 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具

有醚键的含氟烷基)所示的单体。

[0541] 具体而言,优选可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF-Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-O-Rf}^3$ (式中, Rf^3 与上述式(n1-2)相同)等。

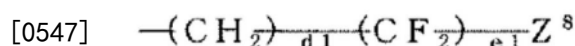
[0542] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-1):

[0543] 【化19】



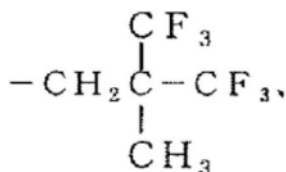
[0545] (式中, X^9 为H、F或 CH_3 ; Rf^4 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟丙烯酸酯单体。上述 Rf^4 基可以举出

[0546] 【化20】

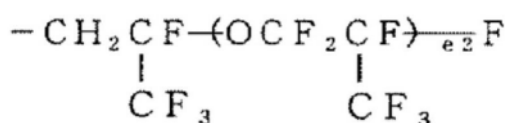


[0548] (式中, Z^8 为H、F或Cl; $d1$ 为1~4的整数; $e1$ 为1~10的整数)、

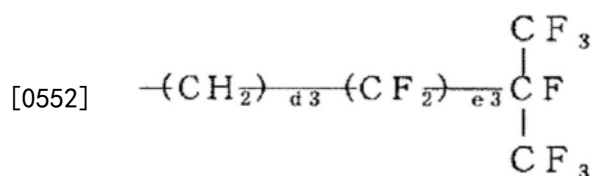
[0549] $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、



[0550]



[0551] (式中, $e2$ 为1~5的整数)、



[0553] (式中, $d3$ 为1~4的整数; $e3$ 为1~10的整数)等。

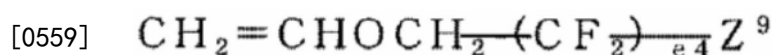
[0554] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-2):

[0555] $\text{CH}_2=\text{CHO-Rf}^5$ (n2-2)

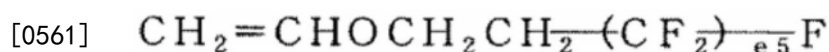
[0556] (式中, Rf^5 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟乙烯基醚。

[0557] 作为通式(n2-2)的单体,具体而言,优选可以举出

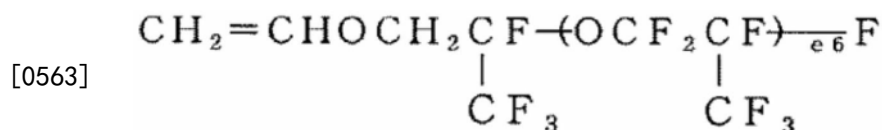
[0558] 【化21】



[0560] (式中, Z^9 为H或F; $e4$ 为1~10的整数)、



[0562] (式中, $e5$ 为1~10的整数)、



[0564] (式中,e6为1~10的整数)等。

[0565] 更具体而言,可以举出

[0566] 【化22】

[0567] $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、

[0568] $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、

[0569] $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、

[0570] $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、

[0571] $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_3$ 、

[0572] $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、

[0573]
$$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3}$$

[0574]
$$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CFOCF}_2}\underset{\text{CF}_3}{\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3}$$
 等。

[0575] 除此以外,也可以举出通式(n2-3) :

[0576] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O-Rf}^6$ (n2-3)

[0577] (式中,Rf⁶是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟烯丙基醚、通式(n2-4) :

[0578] $\text{CH}_2=\text{CH-Rf}^7$ (n2-4)

[0579] (式中,Rf⁷是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟乙烯基单体等。

[0580] 作为通式(n2-3)和(n2-4)所示的单体,具体而言,可以举出

[0581] 【化23】

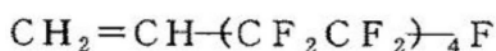
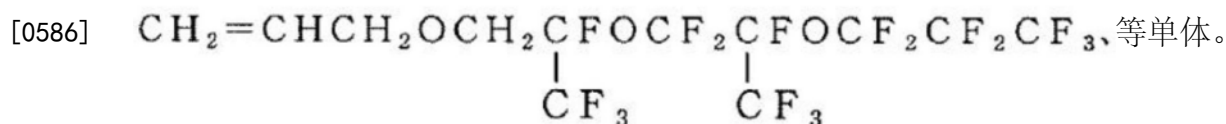
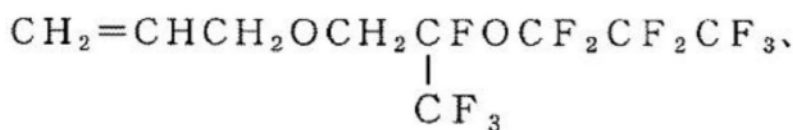
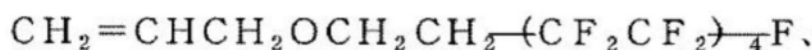
[0582] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、

[0583] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、

[0584] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、

[0585] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、

[0585] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、



[0587] 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聚合物(I)的形成中使用的引发剂或链转移剂生成,或者在链转移反应中生成。

[0588] 聚合物(I)中,聚合单元(I)的含量相对于全部聚合单元优选为1.0摩尔%以上、更优选为3.0摩尔%以上、进一步优选为5.0摩尔%以上、进而更优选为10摩尔%以上、尤其优选为20摩尔%以上、特别优选为30摩尔%以上。更优选为40摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上、进而更优选为80摩尔%以上、特别优选为90摩尔%以上、尤其优选实质上为100摩尔%,最优选仅由聚合单元(I)构成。

[0589] 在聚合物(I)中,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优选为99.0摩尔%以下、更优选为97.0摩尔%以下、进一步优选为95.0摩尔%以下、进而更优选为90摩尔%以下、尤其优选为80摩尔%以下、特别优选为70摩尔%以下。更优选为60摩尔%以下、进一步优选为40摩尔%以下、进而更优选为20摩尔%以下、特别优选为10摩尔%以下、尤其优选实质上为0摩尔%,特别尤其优选不包含基于其他单体的聚合单元。

[0590] 聚合物(I)的数均分子量优选为 0.1×10^4 以上、更优选为 0.2×10^4 以上、进一步优选为 0.3×10^4 以上、进而更优选为 0.4×10^4 以上、尤其优选为 0.5×10^4 以上、特别优选为 1.0×10^4 以上、尤其特别优选为 3.0×10^4 以上、最优选为 3.1×10^4 以上。另外,优选为 75.0×10^4 以下、更优选为 50.0×10^4 以下、进一步优选为 40.0×10^4 以下、尤其优选为 30.0×10^4 以下、特别优选为 20.0×10^4 以下。数均分子量和重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)将单分散聚苯乙烯作为标准计算出分子量的值。另外,在无法通过GPC进行测定的情况下,可以根据由通过NMR、FT-IR等得到的末端基团数计算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。熔体流动速率可以根据JIS K 7210进行测定。

[0591] 作为聚合物(I)的重均分子量的下限,按照优选的顺序为 0.2×10^4 以上、 0.4×10^4 以上、 0.6×10^4 以上、 0.8×10^4 以上、 1.0×10^4 以上、 2.0×10^4 以上、 5.0×10^4 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。另外,作为聚合物(I)的重均分子量

的上限,按照优选的顺序为 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。

[0592] 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。通过水解成为离子性的前体基团(例如 $-\text{SO}_2\text{F}$)不被视为用于确定IXR的离子性基团。

[0593] IXR优选为0.5以上、更优选为1以上、进一步优选为3以上、进而更优选为4以上、尤其优选为5以上、特别优选为8以上。另外,IXR更优选为43以下、进一步优选为33以下、特别优选为23以下。

[0594] 作为聚合物(I)的离子交换容量,按照优选的顺序为0.80meg/g以上、1.50meg/g以上、1.75meg/g以上、2.00meg/g以上、2.50meg/g以上、2.60meg/g以上、3.00meg/g以上、3.50meg/g以上。离子交换容量为聚合物(I)的离子性基团(阴离子性基团)的含量,通过计算由聚合物(I)的组成求出。

[0595] 在聚合物(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。上述聚合物(I)优选包含聚合物主链以及与该主链键合的重复侧链,该侧链优选具有离子性基团。

[0596] 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中。

[0597] 术语“磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐”是指各自的盐或能够形成盐的各自的酸。在使用盐的情况下,优选该盐为碱金属盐或铵盐。优选的离子性基团为磺酸盐基。

[0598] 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(I)例如无法通过动态光散射法(DLS)测定粒径。另一方面,具有非水溶性的聚合物(I)例如能够通过动态光散射法(DLS)测定粒径。

[0599] 除了使用上述单体以外,聚合物(I)可以通过现有公知的方法进行制造。

[0600] 作为组合物中的聚合物(I)的含量,相对于组合物,优选为2000质量ppm以下、更优选为1500质量ppm以下、进一步优选为1000质量ppm以下、特别优选为500质量ppm以下、最优选为250质量ppm以下。另外,作为组合物中的聚合物(I)的含量,相对于组合物,优选为0.1质量ppm以上、更优选为0.5质量ppm以上。

[0601] 作为组合物中的聚合物(I)的含量,相对于PTFE,优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上、特别优选为0.05质量%以上、最优选为0.10质量%以上。另外,作为组合物中的聚合物(I)的含量,相对于PTFE,优选为10质量%以下、更优选为5.0质量%以下、进一步优选为2.0质量%以下、特别优选为1.0质量%以下、最优选为0.50质量%以下。

[0602] 另外,作为组合物中的聚合物(I)的含量,相对于PTFE,优选为0.30质量%以下、更优选为0.20质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.10质量%以下、最优选为0.05质量%以下。

[0603] 作为组合物中的通式(I)所示的单体的二聚物和三聚物的含量,相对于聚合物(I),优选为1.0质量%以下、更优选为0.1质量%以下、进一步优选为0.01质量%以下、特别优选为0.001质量%以下、最优选为0.0001质量%以下。

[0604] 组合物中的通式(I)所示的单体的二聚物和三聚物的含量可以通过与后述聚合物(I)中的二聚物和三聚物的含量相同的方法进行测定。

[0605] <非离子型表面活性剂>

[0606] 本发明的第1组合物和第3组合物含有非离子型表面活性剂。本发明的第2组合物优选含有非离子型表面活性剂。

[0607] 上述非离子型表面活性剂通常不包含带电的基团,具有作为长链烃的疏水性部分。非离子型表面活性剂的亲水性部分包含由与氧化乙烯的聚合衍生出的乙烯醚的链等水溶性官能团。

[0608] 作为非离子型表面活性剂,可以举出下述物质。

[0609] 聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、山梨糖醇酐烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯、甘油酯、它们的衍生物。

[0610] 聚氧乙烯烷基醚的具体例:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等。

[0611] 聚氧乙烯烷基苯基醚的具体例:聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0612] 聚氧乙烯烷基酯的具体例:聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯等。

[0613] 山梨糖醇酐烷基酯的具体例:聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯等。

[0614] 聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯的具体例:聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯等。

[0615] 甘油酯的具体例:单十四酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯等。

[0616] 上述衍生物的具体例:聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基-甲醛凝结物、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。

[0617] 上述醚和酯可以具有10~18的HLB值。

[0618] 作为非离子型表面活性剂,可以举出陶氏化学公司制造的Triton(注册商标)X系列(X15、X45、X100等)、Tergitol(注册商标)15-S系列、Tergitol(注册商标)TMN系列(TMN-6、TMN-10、TMN-100等)、Tergitol(注册商标)L系列、BASF公司制造的Pluronic(注册商标)R系列(31R1、17R2、10R5、25R4(m~22、n~23)、Iconol(注册商标)TDA系列(TDA-6、TDA-9、TDA-10)等。

[0619] 上述非离子型表面活性剂其本身提供聚合位点,进而在初期将自由基进行链转移,由此提供大量的低分子量含氟聚合物,从而能够成为成核部位。

[0620] 作为上述非离子型表面活性剂,优选为不含氟的非离子型表面活性剂。可以举出例如:聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯亚烷基烷基醚等醚型非离子型表面活性剂;环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物等聚氧乙烯衍生物;山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等酯型非离子型表面活性剂;聚氧乙烯烷基胺、烷基醇酰胺等胺系非离子型表面活性剂;等。

[0621] 在上述非离子型表面活性剂中,其疏水基团可以为烷基苯酚基、直链烷基和支链烷基中的任一种。

[0622] 作为非离子型表面活性剂,优选通式(i)所示的非离子型表面活性剂。

[0623] R^6-O-A^1-H (i)

[0624] (式中, R^6 是碳原子数为8~18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^1 为聚氧化烯

链。)

[0625] 通式(i)中, R^6 的碳原子数优选为10~16、更优选为12~16。若 R^6 的碳原子数为18以下,则容易得到组合物的优异的沉降稳定性。另外,若 R^6 的碳原子数超过18,则流动温度高,因此难以处理。若 R^6 的碳原子数小于8,则组合物的表面张力升高,渗透性及润湿性容易降低。

[0626] 聚氧化烯链可以由氧化乙烯和氧化丙烯构成。是氧化乙烯基的平均重复数5~20和氧化丙烯基的平均重复数0~2构成的聚氧化烯链,是亲水基团。氧化乙烯单元数可以包含通常提供的宽或窄的单峰性分布、或通过共混得到的更宽或双峰性分布中的任一种。在氧化丙烯基的平均重复数超过0时,聚氧化烯链中的氧化乙烯基和氧化丙烯基可以以嵌段状排列,也可以以无规状排列。从组合物的粘度和沉降稳定性的方面出发,优选由氧化乙烯基的平均重复数7~12和氧化丙烯基的平均重复数0~2构成的聚氧化烯链。特别是,若 A^1 平均具有0.5~1.5的氧化丙烯基,则低起泡性良好,故优选。

[0627] 更优选 R^6 为(R')(R'')HC-,此处, R' 和 R'' 是相同或不同的直链、支链或环式的烷基,碳原子的总量至少为5个、优选为7~17个。优选 R' 或 R'' 中的至少一者为支链状或环状烷基。

[0628] 作为上述聚氧乙烷基醚的具体例,可以举出 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-O-(C_2H_4O)_9-H$ 、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_9-(CH(CH_3)CH_2O)-H$ 、 $C_{16}H_{33}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-O-(C_2H_4O)_9-H$ 等。作为上述聚氧乙烷基醚的市售品,可以举出例如Genapol X080(产品名、Clariant公司制造)、以Noigen TDS-80(商品名)为例的Noigen TDS系列(第一工业制药公司制造)、以Leocol TD-90(商品名)为例的LeocolTD系列(LION公司制造)、LIONOL(注册商标)TD系列(LION公司制造)、以T-DetA138(商品名)为例的T-Det A系列(Harcros Chemicals公司制造)、TERGITOL(注册商标)15S系列(陶氏化学公司制造)等。

[0629] 上述非离子型表面活性剂也优选为具有平均约4~约18个氧化乙烯单元的2,6,8-三甲基-4-壬醇的乙氧基化物、具有平均约6~约12个氧化乙烯单元的2,6,8-三甲基-4-壬醇的乙氧基化物、或其混合物。这种类型的非离子型表面活性剂例如也作为TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10以及TERGITOL TMN-100X(均为产品名、陶氏化学公司制造)有市售。

[0630] 另外,非离子型表面活性剂的疏水基可以为烷基酚基、直链烷基和支链烷基中的任一种。例如,作为非离子型表面活性剂,可以举出例如通式(ii)

[0631] $R^7-C_6H_4-O-A^2-H$ (ii)

[0632] (式中, R^7 是碳原子数为4~12的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^2 为聚氧化烯链)所示的非离子型表面活性剂。作为上述非离子型表面活性剂,具体而言,可以举出TRITONX-100(商品名、陶氏化学公司制造)等。

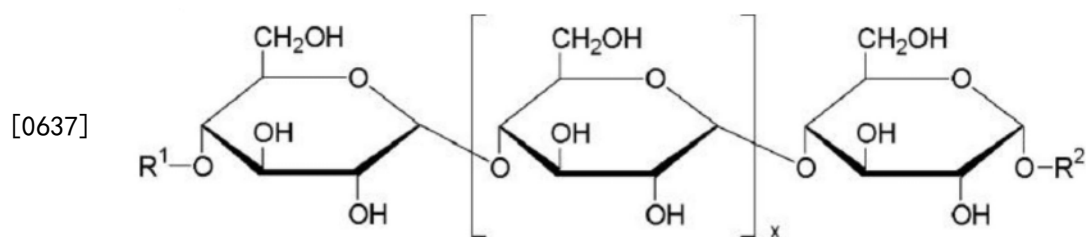
[0633] 作为上述非离子型表面活性剂,也可以举出多元醇化合物。具体而言,可以举出国际公开第2011/014715号中记载的多元醇化合物等。作为多元醇化合物的典型例,可以举出具有1个以上糖单元作为多元醇单元的化合物。糖单元可以改性成含有至少1个长链。作为含有至少1个长链部分的合适的多元醇化合物,可以举出例如烷基糖苷、改性烷基糖苷、糖酯以及它们的组合。作为糖,可以举出单糖、低聚糖以及山梨聚糖,但不限定于此。作为单糖,可以举出五碳糖和六碳糖。作为单糖的典型例,可以举出核糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖。作为低聚糖,可以举出2~10个相同或不同的单糖的低聚物。作为低

聚糖的例子,可以举出蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉籽糖以及异麦芽糖,但不限于于此。

[0634] 典型地,作为适合用作多元醇化合物的糖,可以举出含有4个碳原子和1个杂原子(典型地为氧或硫,优选为氧原子)的五元环的环状化合物、或含有5个碳原子与上述1个杂原子、优选氧原子的六元环的环状化合物。它们进一步含有与碳环原子键合的至少2个或至少3个羟基(-OH基)。典型地,为了在长链残基与糖部分之间制作醚或酯键,糖在下述方面进行了改性:与碳环原子键合的羟基(和/或羟烷基)的氢原子中的1个以上被长链残基所取代。糖系多元醇可以含有1个糖单元或2个以上的糖单元。1个糖单元或2个以上的糖单元可以利用上述的长链部分进行了改性。作为糖系多元醇化合物的特定示例,可以举出糖苷、糖酯、山梨聚糖酯、以及它们的混合物和组合。

[0635] 多元醇化合物的优选种类为烷基或改性烷基糖苷。这些种类的表面活性剂含有至少1个葡萄糖部分。可以举出

[0636] 【化24】



[0638] (式中, x 表示0、1、2、3、4、或5, R^1 和 R^2 独立地表示H或含有至少6个碳原子的长链单元,其中 R^1 和 R^2 中的至少1个不为H)所示的化合物。作为 R^1 和 R^2 的典型例,可以举出脂肪族醇残基。作为脂肪族醇的示例,可以举出己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十四烷醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、二十烷醇以及它们的组合。上式示出表示吡喃糖形态的葡萄糖的烷基聚糖苷的特定示例,但可理解的是,也可以使用其他糖或为相同糖、但为不同的镜像异构体或非对映体形态的糖。

[0639] 烷基糖苷例如可以通过葡萄糖、淀粉、或正丁基糖苷与脂肪族醇的酸催化反应而获得,在典型例中,由此得到各种烷基糖苷的混合物(Alkylpolyglycoside, Rompp, Lexikon Chemie, Version 2.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1999)。作为脂肪族醇的示例,可以举出己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十四烷醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、二十烷醇以及它们的组合。另外,烷基糖苷由德国杜塞尔多夫Cognis GmbH作为商品名GLUCOPON或DISPONIL有市售。

[0640] 作为其他非离子型表面活性剂,为由BASF作为Pluronic(注册商标)R系列供给的二官能团嵌段共聚物、由BASF公司作为Iconol(注册商标)TDA系列供给的十三烷醇烷氧基化物。

[0641] 作为上述非离子型表面活性剂,优选选自通式(i)所示的非离子型表面活性剂和通式(ii)所示的非离子型表面活性剂组成的组中的至少一种,更优选为通式(i)所示的非离子型表面活性剂。

[0642] 作为上述非离子型表面活性剂,优选不包含芳香族部分。

[0643] 作为组合物中的非离子型表面活性剂的含量,相对于PTFE,可以为1.0质量%以上、优选为1.5质量%以上、更优选为2.0质量%以上、进一步优选为2.5质量%以上、特别优选为3.0质量%以上、最优选为4.0质量%以上。另外,作为组合物中的非离子型表面活性剂

的含量,相对于PTFE,优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下、特别优选为15质量%以下、最优选为12质量%以下。

[0644] <水性介质>

[0645] 本发明的组合物含有水性介质。水性介质是指包含水的液体。上述水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[0646] <阴离子型烃系表面活性剂>

[0647] 本发明的组合物中的一个实施方式中,含有阴离子型烃系表面活性剂。通过使用阴离子型烃系表面活性剂,能够在维持组合物的优异的沉降稳定性的情况下,适当地调整组合物的粘度,或者提高颜料、填料等的混合性。

[0648] 本发明的组合物的另一实施方式中,实质上不含阴离子型烃系表面活性剂。本发明的组合物即便在实质上不含阴离子型烃系表面活性剂的情况下,沉降稳定性也优异。

[0649] 本发明中,“实质上不含阴离子型烃系表面活性剂”是指,组合物中的阴离子型烃系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、进而更优选为1质量ppb以下。

[0650] 阴离子型烃系表面活性剂通常具有羧酸盐、磷酸盐或硫酸盐等亲水性部分以及烷基等作为长链烃部分的疏水性部分。

[0651] 作为阴离子型烃系表面活性剂,可以举出Resolution Performance Products的Versatic(注册商标)10、BASF公司制造的Avanel S系列(S-70、S-74等)等。

[0652] 作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出由R-L-M(式中,R为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$,M为H、金属原子、 NR^5_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^5 为H或有机基团, $-\text{ArSO}_3^-$ 为芳基磷酸盐)所示的阴离子型表面活性剂。

[0653] 具体而言,可以举出以月桂酸、月桂基硫酸为代表的由 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{L}-\text{M}$ (式中, n 为6~17的整数。L和M与上述相同)所示的物质。也可以使用R是具有12~16个碳原子的烷基、L-M是硫酸盐的物质的混合物。

[0654] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出由 $\text{R}^6(-\text{L}-\text{M})_2$ (式中, R^6 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的亚烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$,M为H、金属原子、 NR^5_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^5 为H或有机基团, $-\text{ArSO}_3^-$ 为芳基磷酸盐)所示的阴离子型表面活性剂。

[0655] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出由 $\text{R}^7(-\text{L}-\text{M})_3$ (式中, R^7 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的亚烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$,M为H、金属原子、 NR^5_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^5 为 H 或有机基团。-ArSO₃⁻ 为芳基磺酸盐) 所示的阴离子型表面活性剂。

[0656] 另外, 作为阴离子型烃系表面活性剂, 也可以举出硅氧烷烃系表面活性剂。作为硅氧烷烃系表面活性剂, 可以举出 Silicone Surfactants, R.M.Hill, Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-00104 中记载的物质。硅氧烷烃系表面活性剂的结构包含明确的疏水性部分和亲水性部分。疏水性部分包含 1 个以上的二烷基硅氧烷单元, 此处, 硅原子上的取代基完全为烃。在烃基的碳原子可以被氟等卤素取代的情况下, 在被氢原子完全取代这样的含义上, 这些硅氧烷表面活性剂也可被视作烃表面活性剂, 即, 烃基的碳原子上的一价取代基为氢。

[0657] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分可以包含硫酸酯、磺酸酯、膦酸酯、磷酸酯、羧酸酯、碳酸酯、磺基琥珀酸酯、牛磺酸酯 (游离酸、盐或酯的形式)、氧化膦、甜菜碱、甜菜碱多元醇、季铵盐等包含离子性基团的 1 个以上的极性部分。离子性疏水性部分也可以包含离子官能化的硅氧烷接枝。作为这样的硅氧烷烃系表面活性剂, 可以举出例如聚二甲基硅氧烷-接枝-(甲基)丙烯酸酯盐、聚二甲基硅氧烷-接枝-聚丙烯酸酯盐和聚二甲基硅氧烷接枝化季铵。硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分的极性部分可以包含: 聚氧乙烯 (PEO) 以及混合的聚氧乙烯/氧丙烯聚醚 (PEO/PPG) 等聚醚; 单糖类和二糖类; 以及由吡咯烷酮等水溶性杂环形成的非离子性基团。氧化乙烯相对于氧化丙烯 (EO/PO) 的比例可以在混合的聚氧乙烯/氧丙烯聚醚中变化。

[0658] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分也可以包含离子性部分与非离子性部分的组合。作为这样的部分, 可以举出例如经离子性末端官能化的或随机官能化的聚醚或多元醇。对本发明的实施优选的是具有非离子性部分的硅氧烷、即非离子性硅氧烷表面活性剂。

[0659] 硅氧烷烃系表面活性剂的结构的疏水性和亲水性部分的配置可以采取二嵌段聚合物 (AB)、三嵌段聚合物 (ABA) (此处, “B” 表示分子的硅氧烷部分)、或者多嵌段聚合物的形态。或者, 硅氧烷表面活性剂可以包含接枝聚合物。

[0660] 关于硅氧烷烃系表面活性剂, 在美国专利第 6,841,616 号说明书中也有公开。

[0661] 作为硅氧烷基质的阴离子型烃系表面活性剂, 可以举出 Lubrizol Advanced Materials, Inc. 的 Noveon (注册商标)、可由 Consumer Specialties 获得的 SilSense™ PE-100 Silicone、SilSense™ CA-1 Silicone 等。

[0662] 作为阴离子型烃系表面活性剂, 还可以举出 Akzo Nobel Surface Chemistry LLC 的磺基琥珀酸酯表面活性剂 Lankropol (注册商标) K8300 等。作为磺基琥珀酸酯表面活性剂, 可以举出磺基琥珀酸二异癸酯 Na 盐、(Clariant 的 Emulsogen (注册商标) SB10)、磺基琥珀酸二异十三烷基酯 Na 盐 (Cesapina Chemicals 的 Poliol (注册商标) TR/LNA) 等。

[0663] 作为阴离子型烃系表面活性剂, 还可以举出 Omnova Solutions, Inc. 的 PolyFox (注册商标) 表面活性剂 (PolyFox™ PF-156A、PolyFox™ PF-136A 等)。

[0664] 作为阴离子型烃系表面活性剂, 可以举出例如通式 (α) :

[0665] $R^{10}-COOM$ (α)

[0666] (式中, R^{10} 为含有 1 个以上碳原子的 1 价有机基团。M 为 H、金属原子、 NR_4^{11} 、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^{11} 为 H 或有机基团, 可以相同也可以不同) 所示的化合物 (α)。作为 R^{11} , 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。从表面活性能力的方面出发, R^{10} 的碳原子数优选为2个以上、更优选为3个以上。另外,从水溶性的方面出发, R^{10} 的碳原子数优选为29个以下、更优选为23个以下。作为上述M的金属原子,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^{11}_4 ,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^{11}_4 ,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 。

[0667] 作为化合物(α),还可以举出由 $R^{12}-COOM$ (式中, R^{12} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基,它们也可以包含醚键。碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。M与上述相同)所示的阴离子型表面活性剂。具体而言,可以举出由 $CH_3-(CH_2)_n-COOM$ (式中, n 为2~28的整数。M与上述相同)所示的物质。

[0668] 从乳化稳定性的方面出发,化合物(α)可以不包含羰基(其中不包括羧基中的羰基)。作为上述不包含羰基的含烃的表面活性剂,例如,优选可例示出下述式(A):

[0669] $R-COO-M$ (A)

[0670] (式中, R 为烷基、烯基、亚烷基或亚烯基,它们可以包含醚键。M为H、金属原子、 NR^{11}_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^{11} 相同或不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)的化合物。上述式(A)中, R 优选为烷基或烯基(它们可以包含醚基)。上述R中的烷基或烯基可以为直链状也可以为支链状。上述R的碳原子数没有限定,例如为2~29。

[0671] 烷基为直链状的情况下,R的碳原子数优选为3~29、更优选为5~23。上述烷基为支链状的情况下,R的碳原子数优选为5~35、更优选为11~23。上述烯基为直链状的情况下,R的碳原子数优选为2~29、更优选为9~23。上述烯基为支链状的情况下,R的碳原子数优选为2~29、更优选为9~23。

[0672] 作为烷基和烯基,可以举出例如甲基、乙基、异丁基、叔丁基、乙烯基等。

[0673] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出羧酸型烃系表面活性剂。作为羧酸型烃系表面活性剂,可以举出例如丁酸、缬草酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七酸、硬脂酸、油酸、异油酸、亚油酸、(9,12,15)-亚麻酸、(6,9,12)亚麻酸、桐酸、花生酸、8,11-二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、花生四烯酸、山嵛酸、木蜡酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸、丁烯酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、鳕油酸、二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、亚麻酸、松油酸、 α -桐酸、 β -桐酸、二十碳三烯酸、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、二十二碳四烯酸、十八碳五烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸、沙丁鱼酸、二十四碳五烯酸、二十二碳六烯酸、鲱鱼酸、以及它们的盐。特别优选选自自由月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、以及它们的盐组成的组中的至少一种。作为上述盐,可以举出羧基的氢为上述式M的金属原子、 NR^{11}_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的盐,没有特别限定。

[0674] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,可以使用例如国际公开第2013/146950号、国际公开第2013/146947号中记载的阴离子型烃系表面活性剂。可以举出例如具有碳原子

数为6~40、优选碳原子数为8~20、更优选碳原子数为9~13的饱和或不饱和的脂肪族链的阴离子型烃系表面活性剂。上述饱和或不饱和的脂肪族链可以为直链或支链的任一种,也可以具有环状结构。上述烃可以为芳香性、也可以具有芳香族基团。上述烃也可以具有氧、氮、硫等杂原子。

[0675] 作为阴离子型烃系表面活性剂,可以举出烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、烷基芳基硫酸酯和它们的盐;脂肪族(羧)酸及其盐;磷酸烷基酯、磷酸烷基芳基酯或它们的盐;等等,其中优选烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、脂肪族羧酸或它们的盐。

[0676] 作为烷基硫酸酯或其盐,优选月桂基硫酸铵、月桂基硫酸钠。

[0677] 作为脂肪族羧酸或其盐,优选琥珀酸、癸酸、十一烷酸、十一碳烯酸、月桂酸、氢化十二酸或它们的盐。

[0678] 作为组合物中的阴离子型烃系表面活性剂的含量,相对于PTFE,优选为10质量ppm~5000质量ppm、更优选为50质量ppm~5000质量ppm、进一步优选为50质量ppm~3000质量ppm、特别优选为50质量ppm~2000质量ppm。通过使阴离子型烃系表面活性剂的含量为上述范围内,能够适当地调整组合物的粘度,或者提高颜料、填料等的混合性。

[0679] <其他成分>

[0680] 本发明的组合物也可以含有其他成分。作为其他成分,可以举出防腐剂。通过使组合物含有防腐剂,即便在长时间保存组合物的情况下,也能够抑制了PTFE沉降的状态下抑制组合物的腐败及细菌的繁殖。

[0681] 作为防腐剂,可以举出异噻唑酮系、唑系、布罗波尔、百菌清、甲基磺酰基四氯吡啶、多菌灵、2-[(二氯氟甲基)-硫]-1H-异吡啶-1,3-(2H)-二酮(Fluor Folpet)、二乙酸钠、二碘甲基对甲苯基砒等。

[0682] 作为组合物中的防腐剂的含量,相对于PTFE,优选为0.01质量%~0.5质量%、更优选为0.05质量%~0.2质量%。

[0683] 另外,作为其他成分,可以举出水溶性高分子化合物。作为水溶性高分子化合物,可以举出甲基纤维素、氧化铝溶胶、聚乙烯醇、羧基化乙烯基聚合物、聚环氧乙烷(分散稳定剂)、聚乙二醇(分散稳定剂)、聚乙烯吡咯烷酮(分散稳定剂)、酚醛树脂、脲树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸有机硅树脂、有机硅树脂、硅酮聚酯树脂、聚氨酯树脂等。

[0684] <含氟表面活性剂>

[0685] 本发明的组合物的一个实施方式中,含有含氟表面活性剂。通过使用含氟表面活性剂,能够在维持组合物的优异的沉降稳定性的情况下,适当地调整组合物的粘度,或者提高颜料、填料等的混合性。

[0686] 本发明的组合物的另一实施方式中,实质上不含含有含氟表面活性剂。本发明的组合物即便在实质上不含含有含氟表面活性剂的情况下,沉降稳定性也优异。

[0687] 本发明中,“实质上不含含有含氟表面活性剂”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、进而更优选为1质量ppb以下、特别优选由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定得到的含氟表面活性剂为检测限以下。

[0688] 本发明的组合物的另一实施方式中,实质上不含含有阴离子型含氟表面活性剂。本

发明的组合物即便在实质上不含有阴离子型含氟表面活性剂的情况下,沉降稳定性也优异。

[0689] 本发明中,“实质上不含有阴离子型含氟表面活性剂”是指,组合物中的阴离子型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、进而更优选为1质量ppb以下、特别优选为由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定得到的检测限以下。

[0690] 本发明的组合物的另一实施方式中,实质上不含有阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的阴离子型表面活性剂。本发明的组合物即便在实质上不含有阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的阴离子型表面活性剂的情况下,沉降稳定性也优异。

[0691] 本发明中,“实质上不含有阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的阴离子型表面活性剂”是指,组合物中的阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的阴离子型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、进而更优选为1质量ppb以下、特别优选为由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定得到的检测限以下。

[0692] 含氟表面活性剂的含量可以利用公知的方法进行定量。例如,可以通过LC/MS/MS分析进行定量。首先,将组合物提取到甲醇的有机溶剂中,由提取液的LC/MS/MS谱选出分子量信息,确认与作为候补的表面活性剂的结构式一致。

[0693] 之后,对于所确认的表面活性剂制作5个水准以上的浓度的水溶液,进行各浓度的LC/MS/MS分析,制作出与区域面积的校正曲线。

[0694] 利用甲醇对组合物进行索氏提取,对提取液进行LC/MS/MS分析,由此可以进行定量测定。

[0695] 即,含氟表面活性剂的含量例如可以通过向组合物中加入甲醇,进行提取,对所得到的提取液进行LC/MS/MS分析而测定。

[0696] 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。

[0697] 由所得到的LC/MS/MS谱选出分子量信息,确认与作为候补的含氟表面活性剂的结构式的一致。

[0698] 之后,对于所确认的含氟表面活性剂制作5个水准以上的含量的水溶液,进行各含量的水溶液的LC/MS/MS分析,对含量与相对于该含量的区域面积的关系作图,绘制出校正曲线。

[0699] 然后,利用校正曲线,可以将提取液中的含氟表面活性剂的LC/MS/MS色谱图的区域面积换算成含氟表面活性剂的含量。

[0700] 作为含氟表面活性剂,可以举出阴离子型含氟表面活性剂等。阴离子型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。

[0701] 另外,作为含氟表面活性剂,也可以是阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂。需要说明的是,上述“阴离子性部分”是指上述含氟表面活性剂的除阳离子外的部分。例如,在后述式(I)所示的 $F(CF_2)_{n1}COOM$ 的情况下,为“ $F(CF_2)_{n1}COO$ ”的部分。

[0702] 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 $\log P$ 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]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/水分配系数的校正曲线,基于该校正曲线,由试样溶液中的HPLC的洗脱时间算出。

[0703] 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2007/142541号说明书、美国专利申请公开第2008/0015319号说明书、美国专利第3250808号说明书、美国专利第3271341号说明书、日本特开2003-119204号公报、国际公开第2005/042593号、国际公开第2008/060461号、国际公开第2007/046377号、国际公开第2007/119526号、国际公开第2007/046482号、国际公开第2007/046345号、美国专利申请公开第2014/0228531号、国际公开第2013/189824号、国际公开第2013/189826号中记载的含氟表面活性剂等。

[0704] 作为上述阴离子型含氟表面活性剂,可以举出通式(N^0):

[0705] $\text{X}^{\text{n}0}-\text{Rf}^{\text{n}0}-\text{Y}^0$ (N^0)

[0706] (式中, $\text{X}^{\text{n}0}$ 为H、Cl或F。 $\text{Rf}^{\text{n}0}$ 是碳原子数为3~20的链状、支链状或环状的部分或全部H被F取代的亚烷基,该亚烷基可以包含1个以上的醚键,一部分H可以被Cl取代。 Y^0 为阴离子性基团)所示的化合物。

[0707] Y^0 的阴离子性基团可以为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$,也可以为 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$ 。 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。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 R^7 ,可以为H或 C_{1-10} 的有机基团,也可以为H或 C_{1-4} 的有机基团,还可以为H或 C_{1-4} 的烷基。 M 可以为H、金属原子或 NR_4^7 ,也可以为H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR_4^7 ,还可以为H、Na、K、Li或 NH_4 。上述 $\text{Rf}^{\text{n}0}$ 中,H的50%以上可以被氟取代。

[0708] 作为通式(N^0)所示的化合物,可以举出:

[0709] 通式(N^1):

[0710] $\text{X}^{\text{n}0}-(\text{CF}_2)_{\text{m}1}-\text{Y}^0$ (N^1)

[0711] (式中, $\text{X}^{\text{n}0}$ 为H、Cl和F, $\text{m}1$ 为3~15的整数, Y^0 为上述定义的物质)所示的化合物;通式(N^2):

[0712] $\text{Rf}^{\text{n}1}-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{\text{m}2}\text{CFX}^{\text{n}1}-\text{Y}^0$ (N^2)

[0713] (式中, $\text{Rf}^{\text{n}1}$ 是碳原子数为1~5的全氟烷基, $\text{m}2$ 为0~3的整数, $\text{X}^{\text{n}1}$ 为F或 CF_3 , Y^0 为上述定义的物质)所示的化合物;通式(N^3):

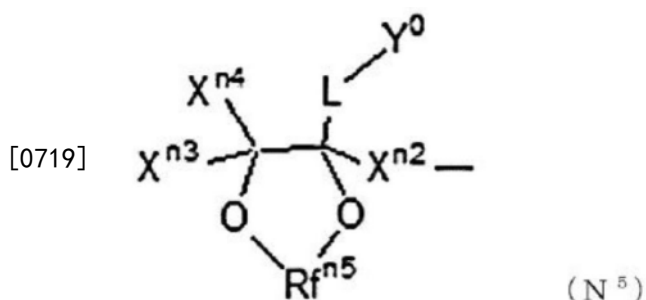
[0714] $\text{Rf}^{\text{n}2}(\text{CH}_2)_{\text{m}3}-(\text{Rf}^{\text{n}3})_{\text{q}}-\text{Y}^0$ (N^3)

[0715] (式中, $\text{Rf}^{\text{n}2}$ 是碳原子数为1~13的可包含醚键的部分或完全氟化的烷基, $\text{m}3$ 为1~3的整数, $\text{Rf}^{\text{n}3}$ 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, Y^0 为上述定义的物质)所示的化合物;通式(N^4):

[0716] $\text{Rf}^{\text{n}4}-\text{O}-(\text{CY}^{\text{n}1}\text{Y}^{\text{n}2})_{\text{p}}\text{CF}_2-\text{Y}^0$ (N^4)

[0717] (式中, Rf^{n4} 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^{n1} 和 Y^{n2} 相同或不同, 为H或F, p 为0或1, Y^0 为上述定义的物质) 所示的化合物; 通式 (N^5):

[0718] 【化25】



[0720] (式中, X^{n2} 、 X^{n3} 和 X^{n4} 可以相同或不同, 为H、F、或者碳原子数为1~6的可以包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基。 Rf^{n5} 是碳原子数为1~3的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的亚烷基, L 为连接基团, Y^0 为上述定义的物质。其中, X^{n2} 、 X^{n3} 、 X^{n4} 和 Rf^{n5} 的合计碳原子数为18以下) 所示的化合物等。

[0721] 作为通式 (N^0) 所示的化合物, 更具体而言, 可以举出通式 (I) 所示的全氟羧酸 (I)、通式 (II) 所示的 ω -H全氟羧酸 (II)、通式 (III) 所示的全氟聚醚羧酸 (III)、通式 (IV) 所示的全氟烷基亚烷基羧酸 (IV)、通式 (V) 所示的全氟烷氧基氟代羧酸 (V)、通式 (VI) 所示的全氟烷基磺酸 (VI)、通式 (VII) 所示的 ω -H全氟磺酸 (VII)、通式 (VIII) 所示的全氟烷基亚烷基磺酸 (VIII)、通式 (IX) 所示的烷基亚烷基羧酸 (IX)、通式 (X) 所示的氟代羧酸 (X)、通式 (XI) 所示的烷氧基氟代磺酸 (XI)、通式 (XII) 所示的化合物 (XII)、下述通式 (XIII) 所示的化合物 (XIII) 等。

[0722] 上述全氟羧酸 (I) 由通式 (I):

[0723] $F(CF_2)_{n1}COOM$ (I)

[0724] (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。

[0725] 上述 ω -H全氟羧酸 (II) 由通式 (II):

[0726] $H(CF_2)_{n2}COOM$ (II)

[0727] (式中, $n2$ 为4~15的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0728] 上述全氟聚醚羧酸 (III) 由通式 (III):

[0729] $Rf^1-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n3}CF(CF_3)COOM$ (III)

[0730] (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。

[0731] 上述全氟烷基亚烷基羧酸 (IV) 由通式 (IV):

[0732] $Rf^2(CH_2)_{n4}Rf^3COOM$ (IV)

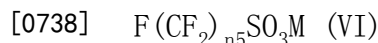
[0733] (式中, Rf^2 是碳原子数为1~5的全氟烷基, Rf^3 是直链状或支链状的碳原子数为1~3的全氟亚烷基, $n4$ 为1~3的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0734] 上述烷氧基氟代羧酸 (V) 由通式 (V):

[0735] $Rf^4-O-CY^1Y^2CF_2-COOM$ (V)

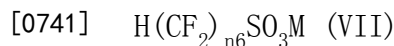
[0736] (式中, Rf^4 是碳原子数为1~12的可包含醚键和/或氯原子的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基, Y^1 和 Y^2 相同或不同, 为H或F, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0737] 上述全氟烷基磺酸(VI)由通式(VI):



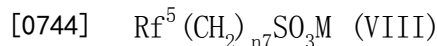
[0739] (式中, $n5$ 为3~14的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0740] 上述 ω -H全氟磺酸(VII)由通式(VII):



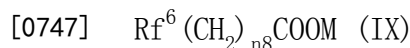
[0742] (式中, $n6$ 为4~14的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0743] 上述全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)由通式(VIII):



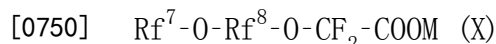
[0745] (式中, Rf^5 是碳原子数为1~13的全氟烷基, $n7$ 为1~3的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0746] 上述烷基亚烷基羧酸(IX)由通式(IX):



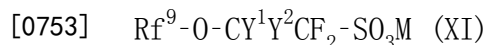
[0748] (式中, Rf^6 是碳原子数为1~13的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基, $n8$ 为1~3的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0749] 上述氟代羧酸(X)由通式(X):



[0751] (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。

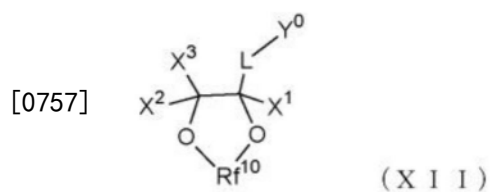
[0752] 上述烷氧基氟代磺酸(XI)由通式(XI):



[0754] (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。

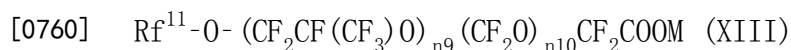
[0755] 上述化合物(XII)由通式(XII):

[0756] 【化26】



[0758] (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。

[0759] 上述化合物(XIII)由下述通式(XIII):



[0761] (式中, Rf^{11} 是包含氯的碳原子数为1~5的氟代烷基, $n9$ 为0~3的整数, $n10$ 为0~3

的整数, M为上述定义的物质) 所表示。作为化合物 (XIII), 可以举出 $\text{CF}_2\text{C10}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{n9}(\text{CF}_2\text{O})_{n10}\text{CF}_2\text{COONH}_4$ (平均分子量750的混合物, 式中, $n9$ 和 $n10$ 为上述定义的数)。

[0762] 如此, 作为上述阴离子型含氟表面活性剂, 可以举出羧酸系表面活性剂、磺酸系表面活性剂等。

[0763] 含氟表面活性剂可以为1种含氟表面活性剂, 也可以为含有2种以上含氟表面活性剂的混合物。

[0764] 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。本发明的组合物的一个实施方式中, 实质上不包含下式所示的化合物。

[0765] $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOM}$ 、

[0766] $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COOM}$ 、

[0767] $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOM}$ 、

[0768] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOM}$ 、

[0769] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

[0770] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

[0771] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[0772] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

[0773] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

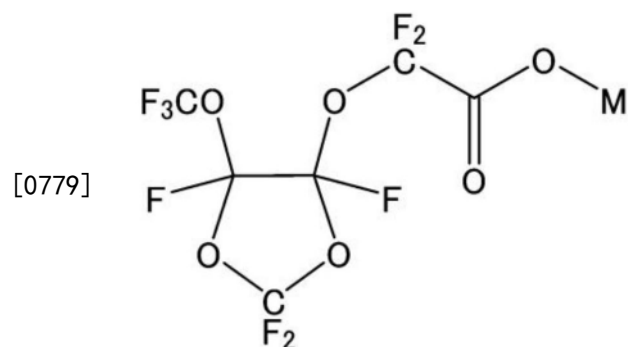
[0774] $\text{CF}_2\text{C1CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[0775] $\text{CF}_2\text{C1CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[0776] $\text{CF}_2\text{C1CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[0777] $\text{CF}_2\text{C1CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[0778] 【化27】



[0780] (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。)

[0781] 本发明中, “实质上不包含上式所示的化合物”是指, 组合物中的上式所示的化合物的含量合计为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、进而更优选为1质量ppb以下、特别优选为由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定得到的检测限以下。

[0782] 本发明的组合物通过混配公知的颜料、增稠剂、分散剂、消泡剂、防冻剂、成膜助剂等混配剂, 或者进一步与其他高分子化合物复合, 可用作涂布用水性涂料。

[0783] 另外, 本发明的组合物作为添加剂用途可以用于抑制电极的活性物质脱落的接合

剂、粘结剂用途、防滴落剂等化合物用途、防止砂土或灰尘等飞舞的尘埃抑制处理用途等。

[0784] 另外,通过利用本发明的组合物被覆由金属或陶瓷形成的基材上而能够制成具有非粘着性和低摩擦系数、光泽、平滑性、耐磨耗性、耐候性和耐热性优异的涂膜表面,适合于辊或烹调装置等的涂布、玻璃布的浸渗加工等。

[0785] 也可以由本发明的组合物制备PTFE的有机溶胶。上述有机溶胶可以包含PTFE和有机溶剂,作为上述有机溶剂,可以举出醚系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、酯系溶剂、脂肪族烃系溶剂、芳香族烃系溶剂、卤代烃系溶剂,可以适当地使用N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺等。上述有机溶胶的制备例如可以通过国际公开第2012/002038号所记载的方法来实施。

[0786] 可以通过将本发明的组合物沉析来制造细粉。本发明的组合物可以经沉析、清洗、干燥而以细粉的形式用于各种用途。对本发明的组合物进行沉析的情况下,通常,将通过聚合得到的聚合分散液用水稀释成5质量%~20质量%的PTFE浓度,根据情况,在将pH调节为中性或碱性后,在带搅拌机的容器中比反应中的搅拌更剧烈地进行搅拌。上述沉析中,可以添加甲醇、丙酮等水溶性有机化合物、硝酸钾、碳酸铵等无机盐、或盐酸、硫酸、硝酸等无机酸等作为沉析剂并同时进行搅拌。另外,上述沉析还可以使用管道混合器等连续地进行。

[0787] 从生产率的方面出发,由上述凝聚产生的废水中的未凝聚的PTFE浓度优选低,更优选小于0.4质量%、特别优选小于0.3质量%。

[0788] 在上述沉析前或沉析中,通过添加用于着色的颜料或用于改善机械性能的各种填充剂,可以得到均匀混合有颜料或填充剂的含颜料或含填充剂的PTFE细粉。

[0789] 将本发明的组合物沉析而得到的湿润粉末的干燥通常在保持上述湿润粉末几乎不流动的状态、优选保持静置的状态的同时使用真空、高频、热风等手段来进行。粉末之间的特别是高温下的摩擦通常给细粉型的TFE聚合物带来不利的影响。这是由于这种由PTFE构成的颗粒具有即使受到小的剪切力也会简单地原纤化,而失去原本稳定的颗粒结构的性质的性质所致的。

[0790] 上述干燥可以在10℃~300℃、优选在100℃~300℃(优选100℃~250℃)的干燥温度下进行。

[0791] 所得到的PTFE细粉优选用于成型,作为合适的用途,可以举出航空器和汽车等的油压系统、燃料系统的管等,可以举出试剂、蒸气等的柔性软管、电线被覆用途等。

[0792] 本发明的组合物或PTFE细粉还优选作为加工助剂使用。作为加工助剂使用的情况下,通过将本发明的组合物或PTFE细粉混合在主体聚合物等中,可提高主体聚合物熔融加工时的熔融强度,提高所得到的聚合物的机械强度、电学特性、阻燃性、燃烧时的抗滴落性、滑动性。

[0793] 本发明的组合物或PTFE细粉还优选用作电池用接合剂、防尘用途。

[0794] 本发明的组合物或PTFE细粉还优选与PTFE以外的树脂复合后作为加工助剂使用。本发明的组合物或PTFE细粉适合作为例如日本特开平11-49912号公报、美国专利第5804654号说明书、日本特开平11-29679号公报、日本特开2003-2980号公报中记载的PTFE的原料。使用了本发明的组合物或PTFE细粉的加工助剂与上述各出版物中记载的加工助剂相比也丝毫不逊色。

[0795] 本发明的组合物还优选通过与熔融加工性氟树脂的水性分散液混合并使其沉析

而制成共沉析粉末。上述共沉析粉末适合作为加工助剂。

[0796] 作为上述熔融加工性氟树脂,可以举出例如TFE/HFP共聚物(FEP)、TFE/PAVE共聚物(PFA)、乙烯/TFE共聚物(ETFE)、乙烯/TFE/HFP共聚物(EFEP)等,其中优选FEP。

[0797] 添加上述共沉析粉末的非含氟树脂可以为粉末状、可以为粒状、也可以为乳液。从将各树脂充分混合的方面出发,优选一边利用挤出混炼、辊混炼等公知的方法赋予剪切力一边进行上述添加。

[0798] 本发明的组合物也优选包含上述熔融加工性氟树脂。作为上述熔融加工性氟树脂,可以举出例如FEP、PFA、ETFE、EFEP等。包含上述熔融加工性氟树脂的上述水性分散液可以用作涂料。上述熔融加工性氟树脂能够使上述TFE聚合物的颗粒彼此充分熔接,因而能够提高成膜性、使所得到的覆膜显出光泽。

[0799] 另外,作为本发明的组合物的用途,可以举出:涂布在基材上并在干燥后根据需要进行烧制而构成的涂装;浸渗到无纺布、树脂成型品等多孔性支撑体中并在干燥后优选进行烧制而构成的浸渗;涂布在玻璃等基材上并在干燥后根据需要浸渍在水中并剥离基材、得到薄膜而构成的浇注成膜等,作为这些应用例,可以举出水性分散型涂料、帐篷膜、传送带、印刷基板(CCL)、电极用接合剂、电极用防水剂等。

[0800] 本发明的组合物还优选作为尘埃抑制处理剂使用。上述尘埃抑制处理剂可以在下述方法中使用:与发尘性物质混合,在20℃~200℃的温度对该混合物施加压缩-剪切作用,由此将TFE聚合物原纤化而抑制发尘性物质的尘埃的方法;例如日本专利第2827152号公报、日本专利第2538783号公报等中的方法。本发明的组合物可适当地用于例如国际公开第2007/004250号中记载的尘埃抑制处理剂组合物中,还可以适当地用于国际公开第2007/000812号中记载的尘埃抑制处理方法中。

[0801] 上述尘埃抑制处理剂适合用于建材领域、土壤稳定材料领域、固化材领域、肥料领域、焚烧灰和有害物质的填平处理领域、防爆领域、化妆品领域、以猫砂为代表的宠物排泄用的砂等的尘埃抑制处理。

[0802] 本发明的组合物还优选作为通过分散纺丝法(Dispersion Spinning method)得到TFE聚合物纤维的原料使用。上述分散纺丝法是指下述方法:将本发明的组合物与基质高分子的水性分散液混合,对该混合物进行挤出加工而形成中间体纤维结构物,对该中间体纤维结构物进行烧制,由此将上述基质高分子分解和进行TFE聚合物颗粒的烧结,得到TFE聚合物纤维。

[0803] 另外,本发明的组合物中含有的PTFE为高分子量PTFE的情况下,由本发明的组合物得到的高分子量PTFE粉末具有拉伸性和非熔融加工性,作为拉伸体(多孔体)的原料也是有用的。在该拉伸体为膜的情况下(PTFE拉伸膜或PTFE多孔膜),可以通过公知的PTFE拉伸方法进行拉伸。通过进行拉伸,高分子量PTFE容易原纤化,形成由结节和纤维构成的PTFE多孔体(膜)。优选将片状或棒状的糊料挤出物沿挤出方向进行辊拉伸,由此可得到单向拉伸膜。进而,通过利用拉幅机等沿宽度方向拉伸,也可得到双向拉伸膜。还优选在拉伸前进行半烧制处理。

[0804] 该PTFE拉伸体为具有高空孔率的多孔体,可适当地用作空气过滤器、试剂过滤器等各种精密过滤用过滤器的滤材、高分子电解质膜的支撑材等。另外,作为在纤维领域、医疗领域、电化学领域、密封材料领域、空气过滤领域、换气/内压调整领域、液体过滤领域、一

般消耗材料领域等中使用的制品的材料也是有用的。下面例示出具体的用途。

[0805] 电化学领域

[0806] 介电材料预浸料、EMI屏蔽材料、传热材料等。更详细地说,印刷电路基板、电磁遮蔽屏蔽材料、绝缘传热材料、绝缘材料等。

[0807] 密封材料领域

[0808] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[0809] 空气过滤领域

[0810] ULPA过滤器(半导体制造用)、HEPA过滤器(医院·半导体制造用)、圆筒墨盒过滤器(产业用)、袋式过滤器(产业用)、耐热袋式过滤器(尾气处理用)、耐热折叠式过滤器(尾气处理用)、SINBRAN过滤器(产业用)、催化过滤器(尾气处理用)、带吸附剂的过滤器(HDD组装)、带吸附剂的通气过滤器(HDD组装用)、通气过滤器(HDD组装用等)、吸尘器用过滤器(吸尘器用)、通用多层毡材、GT用墨盒过滤器(适合GT的互换品用)、冷却过滤器(电子设备壳体用)等。

[0811] 换气/内压调整领域

[0812] 冷冻干燥用容器等的冷冻干燥用材料、适合于电子电路或灯的汽车用换气材料、适合于容器盖等的容器用途、适合于包含输入板终端或移动电话终端等小型终端的电子设备的保护换气用途、医疗用换气用途等。

[0813] 液体过滤领域

[0814] 半导体液体过滤器(半导体制造用)、亲水性PTFE过滤器(半导体制造用)、适合于化学药品的过滤器(试剂处理用)、纯水制造线用过滤器(纯水制造用)、反洗型液体过滤器(工业废水处理用)等。

[0815] 一般消耗材料领域

[0816] 服装、电缆引导管(适合于摩托车的可移动电线)、摩托车用衣服、浇注衬垫(医疗护具)、吸尘器过滤器、风笛(乐器)、电缆(吉他用信号电缆等)、弦(弦乐器用)等。

[0817] 纤维领域

[0818] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(织物)、针织线(织物)、绳子等。

[0819] 医疗领域

[0820] 体内包埋物(拉伸品)、人工血管、导管、一般手术(组织增强材料)、头颈部制品(硬膜代替品)、口内健康(组织再生医疗)、整形外科(包带)等。

[0821] 另外,本发明的组合物中含有的PTFE为低分子量PTFE的情况下,还可以由本发明的组合物得到低分子量PTFE粉末。低分子量粉末也可以在由本发明的组合物得到高分子量PTFE粉末后,将高分子量PTFE利用公知的方法(热分解、放射线照射分解等)进行低分子量化来制造。

[0822] 分子量为60万以下的低分子量PTFE(也称为PTFE微粉)的化学稳定性优异、表面能极低,而且不容易产生原纤化,因此作为以提高滑动性、涂膜表面的质感等为目的的添加剂适合于塑料、油墨、化妆品、涂料、润滑脂、办公自动化设备部件、色调剂等的制造(例如参见日本特开平10-147617号公报)。

[0823] 本发明中,高分子量PTFE是指具有非熔融加工性和原纤化性的PTFE。另外,低分子量PTFE是指具有熔融加工性、不具有原纤化性的PTFE。

[0824] 上述非熔融加工性是指根据ASTM D 1238和D 2116在高于结晶化熔点的温度下无法测定熔体流动速率的性质。

[0825] 原纤化性的有无能够利用“糊料挤出”进行判断,该“糊料挤出”是对由TFE的聚合物制作出的粉末即“高分子量PTFE粉末”进行成型的代表性的方法。这是由于,通常,在能够进行糊料挤出时,高分子量的PTFE具有原纤化性。在利用糊料挤出而得到的未烧制的成型物不具有实质性的强度或伸长率的情况下,例如在伸长率为0%、若拉伸则会断裂这样的情况下,可视为不具有原纤化性。

[0826] 上述高分子量PTFE的标准比重(SSG)优选为2.130~2.280。上述标准比重使用根据ASTM D 4895-89成型出的样品,通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。本发明中,“高分子量”是指上述标准比重处于上述范围内。

[0827] 上述低分子量PTFE在380℃的复数粘度为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 7 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。本发明中,“低分子量”是指上述复数粘度处于上述范围内。

[0828] 上述高分子量PTFE的复数粘度显著高于上述低分子量PTFE,难以测定其准确的复数粘度。另一方面,上述低分子量PTFE的复数粘度能够测定,但难以由上述低分子量PTFE得到可用于标准比重的测定的成型品,难以测定其准确的标准比重。因此,本发明中,作为上述高分子量PTFE的分子量的指标采用标准比重,作为上述低分子量PTFE的分子量的指标采用复数粘度。需要说明的是,对于上述高分子量PTFE和上述低分子量PTFE,能够直接特定分子量的测定方法均是未知的。

[0829] 上述高分子量PTFE的峰值温度优选为333℃~347℃、更优选为335℃~345℃。上述低分子量PTFE的峰值温度优选为322℃~333℃、更优选为324℃~332℃。上述峰值温度是下述溶解热曲线中的极大值所对应的温度,该溶解热曲线是对于没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度进行升温时的溶解热曲线。另外,峰值温度可以如下确定:使用TG/DTA(差热热重同时测定装置),将没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE以10℃/分钟的条件进行升温,将由此得到的差热(DTA)曲线中出现的极大值所对应的温度特定为峰值温度。

[0830] 在对于没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度进行升温时的溶解热曲线中,上述高分子量PTFE优选在333℃~347℃的范围出现至少1个以上的峰、由上述溶解热曲线计算出的在290℃~350℃的溶解热量为62mJ/mg以上。

[0831] 由PTFE细粉还可以得到未烧制带(生带)。

[0832] 接着,具体说明本发明的制造方法。

[0833] <组合物的制造方法>

[0834] 本发明的组合物的制造方法具备下述工序:在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将TFE聚合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;和将上述聚合分散液与非离子型表面活性剂混合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序。

[0835] $\text{CX}^1\text{X}^3=\text{CX}^2\text{R}(-\text{CZ}^1\text{Z}^2-\text{A}^0)_m$ (I)

[0836] (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。)

[0837] 通过使用本发明的制造方法,能够容易地制造上述本发明的组合物。

[0838] 聚合TFE时的聚合温度、聚合压力根据所使用的单体的种类、目标PTFE的分子量、反应速度来适当地确定。例如,聚合温度优选为10℃~150℃。聚合温度更优选为30℃以上、进一步优选为50℃以上。另外,更优选为120℃以下、进一步优选为100℃以下。聚合压力优选为0.05MPaG~10MPaG。聚合压力更优选为0.3MPaG以上、进一步优选为0.5MPaG以上。另外,聚合压力更优选为5.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。

[0839] TFE的聚合在聚合物(I)的存在下进行。作为聚合物(I),可以在本发明的制造方法中也适当地使用作为本发明的组合物含有的聚合物(I)如上所述的物质。

[0840] 上述聚合中,聚合开始时的聚合物(I)的量相对于水性介质优选为1质量ppm以上。聚合开始时的聚合物(I)的量优选为10质量ppm以上、更优选为50质量ppm以上、进一步优选为100质量ppm以上、进而更优选为200质量ppm以上。上限没有特别限定,例如,优选为100000质量ppm、更优选为50000质量ppm。通过使聚合开始时的聚合物(I)的量为上述范围,能够得到沉降稳定性更优异的组合物。

[0841] 聚合可以在反应器中的气体含氟单体成为PTFE、反应器中发生压力降低时开始。美国专利第3,391,099号说明书(Punderson)中公开了一种水性介质中的TFE的分散聚合,其包括聚合工艺的2个不同阶段,首先是作为成核部位的聚合物核的形成,其次是包含所确立的颗粒的聚合的生长阶段。需要说明的是,聚合通常在将所要聚合的单体与聚合引发剂两者填充到反应器中时开始。另外,本发明中,将与成核部位的形成有关的添加剂作为成核剂。

[0842] 聚合物(I)优选以合计添加量计相对于水性介质100质量%添加0.0001质量%~15质量%的量。更优选的下限为0.001质量%,更优选的上限为1质量%。若小于0.0001质量%,则分散力有可能不充分,若超过15质量%,则得不到与添加量相称的效果。聚合物(I)的添加量根据所使用的单体的种类、目标PTFE的分子量等来适当地确定。

[0843] TFE的聚合在聚合物(I)的存在下在水性介质中进行。在TFE的聚合中,还优选连续添加聚合物(I)。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)。通过连续地添加聚合物(I),能够得到沉降稳定性更优异的组合物。

[0844] 在连续地添加聚合物(I)的情况下,聚合物(I)的添加量相对于水性介质100质量%优选为0.001~10质量%。更优选的下限为0.005质量%、进一步优选的下限为0.01质量%,更优选的上限为5质量%、进一步优选的上限为2质量%。

[0845] 本发明的制造方法中,还优选将TFE与改性单体进行聚合。通过将TFE与改性单体进行聚合,能够得到粒径小的PTFE颗粒,能够得到沉降稳定性优异的组合物。

[0846] 将TFE聚合时添加的改性单体的总量相对于所得到的PTFE优选为0.00001质量%以上、更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.001质量%以上、进而更优选为0.005质量%以上。另外,聚合时添加的改性单体的总量相对于所得到的PTFE按照优选的顺序为1.0质量%以下、0.90质量%以下、0.50质量%以下、0.40质量%以下、0.30质量%以下、0.20质量%以下、0.15质量%以下、0.10质量%以下、0.05质量%以下。

[0847] 本发明的制造方法优选进而在引发聚合反应前,或在聚合反应进行且聚合分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前、优选在达到5.0质量%前加入能够与TFE共聚的改性单体。改性单体通常添加到反应容器中。通过在聚合初期添加改性单体,能够得到平均一次粒

径小、沉降稳定性优异的组合物。改性单体可以在聚合开始前添加,也可以与聚合开始同时添加,只要在开始聚合后且形成PTFE颗粒的核的期间添加改性单体即可。改性单体至少在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且聚合分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前添加即可,也可以在PTFE的浓度超过10.0质量%后进一步追加改性单体。例如,可以在PTFE的浓度达到10.0质量%以下前添加改性单体,并且即便超过10.0质量%也继续添加改性单体。另外,可以在PTFE颗粒的浓度达到10.0质量%前至少添加1次改性单体,并且在超过10.0质量%后进一步至少添加1次改性单体。作为改性单体的添加方法,可以通过TFE将改性单体压入反应器中。

[0848] 在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且聚合分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前、优选达到5.0质量%前,所添加的改性单体的量相对于所得到的PTFE优选为0.00001质量%以上、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0.003质量%以上。另外,在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前、优选达到5.0质量%前,所添加的改性单体的量相对于所得到的PTFE按照优选的顺序为1.0质量%以下、0.90质量%以下、0.50质量%以下、0.40质量%以下、0.30质量%以下、0.20质量%以下、0.15质量%以下、0.10质量%以下、0.05质量%以下。

[0849] 作为改性单体,可以在本发明的制造方法中也适当地使用作为构成本发明的组合物含有的PTFE的改性单体如上所述的物质。

[0850] 本发明的制造方法中,也可以通过添加阻聚剂(自由基捕捉剂)而停止TFE的聚合,得到聚合分散液。

[0851] 作为阻聚剂,使用加成到聚合体系内的游离基上或者在链转移后不具有再引发能力的化合物。具体而言,使用具有下述功能的化合物:容易与一次自由基或生长自由基发生链转移反应,之后生成不与单体反应的稳定自由基,或者,容易与一次自由基或生长自由基发生加成反应而生成稳定自由基。通常被称为链转移剂的物质的活性的特征在于链转移常数和再引发效率,在链转移剂中,再引发效率基本上为0%的物质被称为阻聚剂。作为阻聚剂,优选例如选自由芳香族羟基化合物、芳香族胺类、N,N-二乙基羟胺、醌化合物、蒽烯、硫氰酸盐以及氯化铜(CuCl_2)组成的组中的至少一种。作为芳香族羟基化合物,可以举出非取代苯酚、多元酚、水杨酸、间水杨酸或对水杨酸、没食子酸、萘酚等。作为上述非取代苯酚,可以举出邻硝基苯酚、间硝基苯酚或对硝基苯酚、邻氨基苯酚、间氨基苯酚或对氨基苯酚、对亚硝基苯酚等。作为多元酚,可以举出邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、均苯三酚、萘酚间苯二酚等。作为芳香族胺类,可以举出邻苯二胺、间苯二胺或对苯二胺、联苯胺等。作为上述醌化合物,可以举出氢醌、邻苯醌、间苯醌或对苯醌、1,4-萘醌、茜素等。作为硫氰酸盐,可以举出硫氰酸铵(NH_4SCN)、硫氰酸钾(KSCN)、硫氰酸钠(NaSCN)等。作为上述阻聚剂,其中优选醌化合物,更优选氢醌。

[0852] 从减小标准比重的方面出发,阻聚剂优选在聚合反应中消耗的全部四氟乙烯的90质量%聚合前添加。更优选在全部四氟乙烯的85质量%、进一步优选80质量%聚合前添加。另外,优选在聚合反应中消耗的全部四氟乙烯的5质量%聚合后添加,更优选在10质量%聚合后添加。阻聚剂的添加量优选与所使用的水性介质的质量的0.1质量ppm~20质量ppm相当的量,更优选与3质量ppm~10质量ppm相当的量。

[0853] 本发明的制造方法中,还优选添加分解剂。通过添加分解剂,能够调整聚合中的自由基浓度。作为分解剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸、铜盐、铁盐等。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。作为铜盐,可以举出硫酸铜(II),作为铁盐,可以举出硫酸铁(II)。相对于作为聚合引发剂(后述氧化还原引发剂)组合的氧化剂的量,分解剂的添加量在25质量%~300质量%的范围进行添加。作为分解剂的添加量,优选为25质量%~150质量%、进一步优选为50质量%~100质量%。另外,优选在聚合反应中消耗的全部四氟乙烯的5质量%聚合后添加分解剂,更优选在10质量%聚合后添加。阻聚剂的添加量优选为与所使用的水性介质的质量的0.1质量ppm~20质量ppm相当的量,更优选与3质量ppm~10质量ppm相当的量。

[0854] TFE的聚合可以通过使用至少1种聚合物(I)高效地实施。另外,在TFE的聚合中可以同时使用2种以上的聚合物(I)进行制造,只要是具有挥发性的物质或可以残存在最终产品中的物质,也可以同时使用表面活性剂来制造。

[0855] TFE的聚合可以进一步在成核剂的存在下进行。

[0856] 作为成核剂,优选为例如选自由氟代聚醚、非离子型表面活性剂以及链转移剂组成的组中的至少一种。

[0857] 另外,作为本发明的制造方法中使用的成核剂,由于在聚合时能够产生更多的颗粒,进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒,更优选链转移剂,进一步优选链转移剂、以及非离子型表面活性剂和氟代聚醚中的一者或两者。在使用链转移剂、以及非离子型表面活性剂和氟代聚醚中的一者或两者作为成核剂的情况下,成核剂包括链转移剂和非离子型表面活性剂的组合、链转移剂和氟代聚醚的组合、链转移剂、非离子型表面活性剂和氟代聚醚的组合。作为成核剂,其中,优选链转移剂和非离子型表面活性剂的组合。

[0858] 作为上述氟代聚醚,优选全氟聚醚。

[0859] 上述氟代聚醚优选具有式(1a)~(1d)所示的重复单元。

[0860] $(-\text{CFCF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-)_n$ (1a)

[0861] $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)_n$ (1b)

[0862] $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)_n-(\text{CF}_2-\text{O}-)_m$ (1c)

[0863] $(-\text{CF}_2-\text{CFCF}_3-\text{O}-)_n-(\text{CF}_2-\text{O}-)_m$ (1d)

[0864] (式(1a)~(1d)中,m和n为1以上的整数。)

[0865] 作为氟代聚醚,优选氟代聚醚酸或其盐,作为氟代聚醚酸,优选为羧酸、磺酸、磺酰胺、或者膦酸,更优选为羧酸。在氟代聚醚酸或其盐中,优选氟代聚醚酸的盐,更优选氟代聚醚酸的铵盐,进一步优选氟代聚醚羧酸的铵盐。

[0866] 氟代聚醚酸或其盐可以具有:分子的主链中的氧原子被具有1~3个碳原子的饱和氟化碳基隔开的任意链结构。在分子中可以存在2种以上的氟化碳基。

[0867] 作为上述氟代聚醚酸或其盐,优选为下述式: $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}(-\text{CFCF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-)_n\text{CFCF}_3-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)_n\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{COOH}$ 或者 $\text{HOO}-\text{CF}_2-\text{O}(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)_n-(\text{CF}_2-\text{O}-)_m\text{CF}_2\text{COOH}$ (式中,m和n与上述相同)所示的化合物或它们的盐。

[0868] 这些结构由Kasai在J.Appl.Polymer Sci.57,797(1995)中进行了研究。如此处所公开,这种氟代聚醚可以在一端或两端具有羧酸基或其盐。同样,这种氟代聚醚可以在一端或两端具有磺酸或膦酸基或其盐。除此以外,在两端具有酸官能团的氟代聚醚可在各端部

具有不同的基团。关于单官能性氟代聚醚,分子的另一末端通常被过氟化,也可以含有氢或氯原子。

[0869] 在一端或两端具有酸基的氟代聚醚具有至少2个醚氧、优选具有至少4个醚氧、进而更优选具有至少6个醚氧。优选间隔开醚氧的氟化碳基中的至少一个、更优选这样的氟化碳基中的至少两个具有2或3个碳原子。进而更优选间隔开醚氧的氟化碳基中的至少50%具有2或3个碳原子。另外,优选氟代聚醚合计具有至少15个碳原子,例如,上述重复单元结构中的n或n+m的优选最小值至少为5。在一端或两端具有酸基的2种以上的氟代聚醚可用于本发明的方法中。典型地,在单一种类的特定氟代聚醚化合物的制造中,除非特别注意,否则氟代聚醚能够以相对于平均分子量的分子量范围内的各种比例含有两种以上的化合物。

[0870] 氟代聚醚的数均分子量优选为800g/mol以上。氟代聚醚酸或其盐由于在水性介质中的分散有可能困难,因此数均分子量优选小于6000g/mol。氟代聚醚酸或其盐的数均分子量更优选为800g/mol ~ 3500g/mol、进一步优选为1000g/mol ~ 2500g/mol。

[0871] 氟代聚醚的量相对于水性介质优选为5质量ppm ~ 3000质量ppm、更优选为5质量ppm ~ 2000质量ppm,进一步优选的下限为10质量ppm,进一步优选的上限为100质量ppm。

[0872] 作为上述成核剂的非离子型表面活性剂可以举出上述的非离子型表面活性剂,优选为不含氟的非离子型表面活性剂。可以举出例如:聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯亚烷基烷基醚等醚型非离子型表面活性剂;环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物等聚氧乙烯衍生物;山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等酯型非离子型表面活性剂;聚氧乙烯烷基胺、烷基烷醇酰胺等胺系非离子型表面活性剂;等。

[0873] 作为上述成核剂的非离子型表面活性剂优选自由通式(i)所示的非离子型表面活性剂和通式(ii)所示的非离子型表面活性剂组成的组中的至少一种。

[0874] 作为上述链转移剂,可以举出例如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯类、以及异戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、各种硫醇、四氯化碳等各种卤代烃、环己烷等。

[0875] 作为链转移剂可以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,可以举出例如在实质上无氧的状态下、在溴化合物或碘化合物的存在下在水性介质中进行含氟单体的聚合的方法(碘转移聚合法)。作为所使用的溴化合物或碘化合物的代表例,可以举出例如通式: $R^aI_xBr_y$ (式中,x和y分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^a 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^a 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。

[0876] 作为溴化合物或碘化合物,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、苯的单碘单溴取代体、二碘单溴取代体、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代体等,这些化合

物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0877] 作为链转移剂,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,优选自由烷烃和醇组成的组中的至少一种。烷烃的碳原子数优选为1~6、更优选为1~5、更进一步优选为2~4、特别优选为3~4。另外,醇的碳原子数优选为1~5、更优选为1~4、进一步优选为3~4。作为链转移剂,特别优选自由甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、甲醇、乙醇以及异丙醇组成的组中的至少一种。另外,作为链转移剂,优选自由碳原子数为1~4的醇和碳原子数为2~4的烷烃组成的组中的至少一种,更优选自由异丙醇、仲丁醇和叔丁醇组成的组中的至少一种。特别是,通过使用包含叔碳的链转移剂,在聚合时产生更多的颗粒。

[0878] 上述链转移剂的量相对于水性介质优选为0.001质量ppm~10000质量ppm。上述链转移剂的量相对于水性介质更优选为0.01质量ppm以上、进一步优选为0.05质量ppm以上、特别优选为0.1质量ppm以上。另外,相对于水性介质更优选为1000质量ppm以下、进一步优选为500质量ppm以下、特别优选为100质量ppm以下。

[0879] 上述链转移剂可以在聚合开始前一次性添加到反应容器中,可以在聚合开始后一次性添加,可以在聚合中分成数次添加,另外也可以在聚合中连续添加。

[0880] 接着,对使用选自氟代聚醚、非离子型表面活性剂以及链转移剂组成的组中的至少一种作为成核剂时特别合适的实施方式进行说明。

[0881] 上述聚合中,优选在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到5.0质量%前,将成核剂添加到水性介质中。通过在聚合初期添加成核剂,聚合时能够产生更多的颗粒,进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒。即,成核剂可以在聚合开始前添加,也可以与聚合开始同时添加,还可以在开始聚合后且形成PTFE颗粒的核的期间添加。

[0882] 添加成核剂的时机为聚合开始前、或者聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到5.0质量%前,优选为聚合开始前或PTFE的浓度达到3.0质量%前,更优选为聚合开始前或PTFE的浓度达到1.0质量%前,进一步优选为聚合开始前或PTFE的浓度达到0.5质量%前,特别优选为聚合开始前或与聚合开始同时。

[0883] 关于所添加的成核剂的量,由于在聚合时能够产生更多的颗粒,进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒,相对于所得到的PTFE,优选为0.001质量ppm~5000质量ppm。作为成核剂的量的下限,按照优选的顺序为0.01质量ppm、0.05质量ppm、0.1质量ppm。作为成核剂的量的上限,按照优选的顺序为2000质量ppm、1000质量ppm、500质量ppm、100质量ppm、50质量ppm、10质量ppm。

[0884] 如上所述,作为成核剂,优选自由氟代聚醚、非离子型表面活性剂和链转移剂组成的组中的至少一种。

[0885] 氟代聚醚的量相对于水性介质优选为5ppm~5000ppm。作为氟代聚醚的量的下限,按照优选的顺序为10质量ppm、20质量ppm、30质量ppm、50质量ppm。作为氟代聚醚的上限,按照优选的顺序为3000质量ppm、2000质量ppm、1000质量ppm、500质量ppm、100质量ppm。

[0886] 非离子型表面活性剂的量相对于水性介质优选为0.1质量%~0.0000001质量%。作为非离子型表面活性剂的量的下限,按照优选的顺序为0.000001质量%、0.000005质量%、0.00001质量%。作为上述非离子型表面活性剂的量的上限,按照优选的顺序为0.01质量%、0.005质量%、0.001质量%、0.0005质量%、0.0001质量%。

[0887] 链转移剂的量相对于水性介质优选为0.001质量ppm~10000质量ppm。作为链转移剂的量的下限,按照优选的顺序为0.01质量ppm、0.05质量ppm、0.1质量ppm、0.5质量ppm。作为链转移剂的量的上限,按照优选的顺序为1000质量ppm、500质量ppm、100质量ppm、10质量ppm。

[0888] 在使用链转移剂和非离子型表面活性剂作为成核剂的情况下,作为链转移剂与非离子型表面活性剂的质量比(链转移剂/非离子型表面活性剂),由于在聚合时能够产生更多的颗粒,进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒,优选为1000/1~1/5、更优选为200/1~1/2、100/1~1/1、进一步优选为50/1~2/1。

[0889] TFE的聚合进而可以在非离子型表面活性剂的存在下进行。作为非离子型表面活性剂,可以在本发明的制造方法中也适当地使用作为本发明的组合物含有的非离子型表面活性剂如上所述的物质。

[0890] 上述非离子型表面活性剂的量相对于水性介质优选为0.1质量%~0.0000001质量%、更优选为0.01质量%~0.000001质量%。

[0891] 本发明的制造方法中,在得到聚合分散液时,优选将水性介质和稳定化助剂加入到反应容器中,除去反应容器中的氧,将四氟乙烯加入到反应容器中,将聚合引发剂加入到反应容器中,由此引发四氟乙烯的聚合反应,并由聚合反应结束后得到的聚合分散液中除去稳定化助剂。

[0892] 作为稳定化助剂,优选石蜡、氟系油、氟系溶剂、硅油等。稳定化助剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。作为稳定化助剂,更优选石蜡。作为石蜡,在室温下可以为液体、可以为半固体、也可以为固体,但优选碳原子数为12以上的饱和烃。石蜡的熔点通常优选为40℃~65℃、更优选为50℃~65℃。

[0893] 稳定化助剂的用量以所使用的水性介质的质量基准计优选为0.1质量%~12质量%、更优选为0.1质量%~8质量%。稳定化助剂优选疏水性充分、在聚合反应结束后与所得到的聚合分散液完全分离而不会成为污染成分。

[0894] 另外,本发明的制造方法中,在得到聚合分散液时,可以使用用于使各化合物稳定化的添加剂。作为上述添加剂,可以举出缓冲剂、pH调节剂、分散稳定剂等。

[0895] 作为聚合引发剂,只要在上述聚合温度范围可产生自由基就没有特别限定,可以使用公知的油溶性和/或水溶性的聚合引发剂。进而,还可以与还原剂等组合而以氧化还原形式引发聚合。上述聚合引发剂的浓度根据单体的种类、目标PTFE的分子量、反应速度来适当地确定。

[0896] 作为上述聚合引发剂,可以使用油溶性自由基聚合引发剂或水溶性自由基聚合引发剂。

[0897] 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-十二氟己酰基)过氧化物、二(ω -氢-十四氟庚酰基)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。

[0898] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,可以举出例如过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐、二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等有机过氧化物、过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢。也可以同时包含亚硫酸盐类这样的还原剂,其用量相对于过氧化物可以为0.1倍~20倍。

[0899] 例如,在30℃以下的低温实施聚合的情况下等,作为聚合引发剂,优选使用氧化剂与还原剂组合而成的氧化还原引发剂。作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵、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、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[0900] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁(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/亚硫酸氢盐等,优选高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸盐/硫酸铁(II)。在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先将氧化剂或还原剂中的任一者投入到聚合釜中,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用高锰酸钾/草酸的情况下,优选向聚合釜中投入草酸并向其中连续地添加高锰酸钾。

[0901] 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。

[0902] 上述水性介质是指使聚合进行的反应介质,是包含水的液体。上述水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[0903] 本发明的制造方法中,优选在实质上不存在含氟表面活性剂(但不包括具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的化合物)的条件下将TFE聚合。以往,TFE的聚合中使用了含氟表面活性剂,但本发明的制造方法通过使用聚合物(I),即便不使用含氟表面活性剂也能得到PTFE。本发明中,“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指,含氟表面活性剂相对于水性介质为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、进而更优选为1质量ppb以下。

[0904] 作为含氟表面活性剂,可以举出作为本发明的组合物可含有的含氟表面活性剂如上所述的含氟表面活性剂等。

[0905] 另外,作为聚合物(I),也可以使用通式(I)所示的单体(以下有时称为单体(I))的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(I)为1.0质量%以下的聚合物(I)。

[0906] 即,本发明的制造方法也优选具备下述工序:

[0907] 在水性介质中将通式(I)所示的单体(I)聚合,由此得到含有单体(I)的聚合物的粗组合物的工序;

[0908] 将上述粗组合物中包含的单体(I)的二聚物和三聚物从上述粗组合物中除去,由此得到单体(I)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(I)为1.0质量%以下的聚合物(I)的工序;

[0909] 在聚合物(I)的存在下在水性介质中将TFE聚合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;以及

[0910] 将上述聚合分散液与非离子型表面活性剂混合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序。

[0911] 上述制造方法中使用的聚合物(I)实质上不含单体(I)的二聚物和三聚物。单体(I)的二聚物和三聚物通常在将单体(I)聚合而得到聚合物(I)时产生。作为聚合物(I)中的二聚物和三聚物的含量,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。

[0912] 关于聚合物(I)中的二聚物和三聚物的含量,进行聚合物(I)的凝胶渗透色谱(GPC)分析,计算出二聚物和三聚物的峰面积的合计相对于通过GPC分析得到的色谱图的各峰的总面积的比例(面积百分数),由此可以特定。

[0913] 另外,在聚合物(I)中的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(I)小于0.5质量%的情况下,可以通过利用液相色谱-质谱法(LC/MS/MS)的测定来特定。

[0914] 具体而言,制作单体(I)的5个水准以上的含量的水溶液,对各含量进行LC/MS/MS分析,对含量与相对于该含量的区域面积(峰的积分值)的关系作图,制作单体(I)的校正曲线。进而,由单体(I)的校正曲线制作单体(I)的二聚物和三聚物的校正曲线。

[0915] 在聚合物(I)中加入甲醇而制备混合物,通过离心分离从混合物中回收提取液(上清液),对所得到的提取液进行LC/MS/MS分析。

[0916] 然后,利用校正曲线,可以将单体(I)的二聚物和三聚物的色谱图的区域面积(峰的积分值)换算成二聚物和三聚物的含量。

[0917] 通过在水性介质中的TFE的聚合时使用实质上不含二聚物和三聚物的聚合物(I),能够制造实质上不含单体(I)的二聚物和三聚物的聚合分散液。

[0918] 聚合物(I)是包含基于单体(I)的聚合单元(I)的聚合物。本发明中使用的聚合物(I)是从包含2个以上聚合单元(I)的聚合物(I)中实质上除去了二聚物(包含2个聚合单元(I)的聚合物)和三聚物(包含3个聚合单元(I)的聚合物)后的聚合物。

[0919] 单体(I)的分子量优选为400以下。即,聚合物(I)优选实质上不含分子量为1200以下的二聚物和三聚物。

[0920] 聚合物(I)的二聚物和三聚物可以是由1种单体(I)作为通式(I)所示的单体(I)所形成的聚合物,也可以是由结构不同的2种以上的单体(I)形成的共聚物。

[0921] 单体(I)的聚合可以通过公知的方法进行。通过利用这种方法制造粗组合物,能够得到聚合物(I)分散或溶解于水性介质中的粗组合物。

[0922] 单体(I)的聚合优选在实质上不存在含氟表面活性剂(但通式(I)所示的单体(I)除外)的条件下在水性介质中进行。

[0923] 本发明中,“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指,相对于水性介质的含氟表面活性剂的量为10质量ppm以下。作为相对于水性介质的含氟表面活性剂的量,优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下。

[0924] 关于含氟表面活性剂,如上所述。

[0925] 在如此得到的粗组合物中,作为单体(I)的聚合物,通常相对于单体(I)的聚合物的质量包含合计超过1.0质量%的二聚物和三聚物。作为单体(I)的聚合物中的二聚物和三聚物的含量,例如,相对于单体(I)的聚合物,可以为2.0质量%以上、可以为3.0质量%以上、可以为30.0质量%以下、也可以为20.0质量%以下。关于粗组合物中的二聚物和三聚物的含量,进行粗组合物的凝胶渗透色谱(GPC)分析,计算出二聚物和三聚物的峰面积的合计相对于通过GPC分析得到的色谱图的各峰的总面积的比例(面积百分数),由此可以特定。

[0926] 接着,将通过单体(I)的聚合得到的粗组合物中包含的单体(I)的二聚物和三聚物从粗组合物中除去。除去二聚物和三聚物的手段没有特别限定,优选选自由超滤、微滤和透析膜处理组成的组中的至少一种手段,更优选选自由微滤和透析膜处理组成的组中的至少一种手段,进一步优选超滤。

[0927] 通过单体(I)的聚合生成单体(I)的二聚物和三聚物,结果在聚合物(I)中包含单体(I)的二聚物和三聚物,这是以往未知的。生成单体(I)的二聚物和三聚物的机理未必明确,但推测是:特别是在存在于聚合体系中的单体中,通过单体(I)占大部分的聚合体系中的聚合反应,以无法忽视的频率发生了单体(I)的二聚和三聚。本发明中首次明确了聚合物(I)中的单体(I)的二聚物和三聚物的存在,首次发现通过选自由超滤、微滤和透析膜处理组成的组中的至少一种手段能够从聚合物(I)(粗组合物)中高效地除去聚合物(I)中的单体(I)的二聚物和三聚物。

[0928] 在除去二聚物和三聚物时,通常,未反应的单体(I)也同时从粗组合物中被除去。即便在未反应的单体(I)通过聚合被引入PTFE中的情况下,也不一定对PTFE的功能产生不良影响,因此未反应的单体(I)不必一定除去。但是,通过预先将未反应的单体(I)与二聚物和三聚物同时除去,可以不考虑未反应的单体(I)的存在而计算供聚合的单体的量,具有能够容易地制造有所期望的单体组成的PTFE的优点。需要说明的是,即使在单体(I)残留于聚合物(I)中的情况下、或者将单体(I)作为共聚单体而新添加的情况下,在存在于聚合体系中的单体中,通过含氟单体(其中单体(I)除外)占聚合体系的大部分的聚合体系中的聚合反应也基本上不使单体(I)的二聚和三聚进行,单体(I)的二聚物和三聚物几乎不残留于所得到的PTFE中。

[0929] 通过单体(I)的聚合得到的粗组合物可以是聚合中得到的聚合后的组合物,也可以是将聚合中得到的聚合后的组合物稀释或浓缩而成的物质,还可以是进行了分散稳定化处理等的物质。为了顺利地进行超滤、微滤或透析膜处理,也优选通过这些处理调整粗组合物的粘度。

[0930] 作为粗组合物中的单体(I)的聚合物的含量,没有特别限定,例如可以为0.1质量%~20质量%。作为粗组合物中的单体(I)的聚合物的含量,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,优选为18.0质量%以下、更优选为15.0质量%以下、进一步优选为12.0质量%以下、特别优选为10.0质量%以下,优选为0.5质量%以上、更优选为1.0质量%以上、

进一步优选为1.2质量%以上、特别优选为1.5质量%以上。粗组合物中的单体(I)的聚合物的含量例如可以通过在通过单体(I)的聚合得到的粗组合物中添加水的方法、对通过单体(I)的聚合得到的粗组合物进行浓缩的方法等进行调整。

[0931] 作为粗组合物的pH,优选为0~11、更优选为0.5~8.0、进一步优选为1.0~7.0。粗组合物的pH可以通过在通过单体(I)的聚合得到的粗组合物中添加pH调节剂来调整。作为pH调节剂,可以为酸或碱,可以举出例如磷酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等。

[0932] 为了使超滤、微滤或透析膜处理顺利地进行,因而粗组合物的粘度优选为25mPa·s以下。粗组合物的粘度例如可以通过调整单体(I)的聚合物的数均分子量的方法、调整粗组合物中的单体(I)的聚合物的浓度的方法、调整粗组合物的温度的方法来调整。

[0933] 上述超滤或微滤可以为错流方式,也可以为死端方式,没有限定,从降低膜的堵塞的方面出发,优选错流方式。

[0934] 上述超滤可以使用超滤膜进行。超滤例如可以使用具有超滤膜的超滤装置来进行,可以采用离心式超滤法、间歇式超滤法、循环式超滤法等。

[0935] 上述超滤膜的截留分子量通常为 $0.1 \times 10^4 \text{Da}$ ~ $30 \times 10^4 \text{Da}$ 左右。上述超滤膜由于能够抑制膜的堵塞,有效地减少二聚物和三聚物,因此截留分子量优选为 $1.5 \times 10^4 \text{Da}$ 以上。上述截留分子量更优选为 $2.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上、特别优选为 $3.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上、最优选为 $5.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上。上述截留分子量也可以为 $8.0 \times 10^4 \text{Da}$ 以上。另外,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述截留分子量优选为 $20 \times 10^4 \text{Da}$ 以下、更优选为 $10 \times 10^4 \text{Da}$ 以下。

[0936] 关于上述超滤膜的截留分子量,例如,可以使重均分子量已知的聚苯乙烯通过膜,将能够阻止90%的分子量作为截留分子量。聚苯乙烯的定量可以使用凝胶渗透色谱进行。

[0937] 作为上述超滤膜的形状,可以举出现有公知的形状,没有限定,可以举出例如中空纤维型、平膜型、螺旋型、管型等。从抑止堵塞的方面出发,优选中空纤维型。

[0938] 中空纤维型超滤膜的内径没有限定,例如可以为0.1mm~2mm。优选为0.8mm~1.4mm。

[0939] 中空纤维型超滤膜的长度没有限定,例如可以为0.05m~3m。优选为0.05m~2m。

[0940] 作为超滤膜的材质,没有特别限定,可以举出纤维素、纤维素酯、聚砜、磺化聚砜、聚醚砜、磺化聚醚砜、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等有机材料、不锈钢等金属、或者陶瓷等无机材料。

[0941] 超滤膜的材质优选为有机材料,更优选为氯化聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚砜或聚醚砜,进一步优选聚丙烯腈或聚偏二氟乙烯。

[0942] 作为上述超滤膜,具体而言,可以举出DESAL公司的G-5型、G-10型、G-20型、G-50型、PW型、HWS UF型;KOCH公司的HFM-180、HFM-183、HFM-251、HFM-300、HFM-116、HFM-183、HFM-300、HFK-131、HFK-328、MPT-U20、MPS-U20P、MPS-U20S;Synder公司的SPE1、SPE3、SPE5、SPE10、SPE30、SPV5、SPV50、SOW30;旭化成公司制造的Microza(注册商标)UF系列;日东电工公司制造的NTR7410等。

[0943] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述超滤优选在0.01MPa以上的压力下进行。更优选为0.03MPa以上、进一步优选为0.05MPa以上。另外,从耐压的方面出发,上述压力优选为0.5MPa以下、更优选为0.25MPa以下、进一步优选为0.2MPa以下。

[0944] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述超滤优选以10mL/分钟以上的流

速进行,更优选以50mL/分钟以上的流速进行,另外,优选以5000mL/分钟以下的流速进行,更优选以1000mL/分钟以下的流速进行。

[0945] 上述微滤可以使用微滤膜进行。微滤膜通常具有 $0.05\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 的平均细孔径。

[0946] 由于能够有效地除去二聚物和三聚物,上述微滤膜的平均细孔径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。更优选为 $0.075\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。另外,平均细孔径优选为 $1.00\mu\text{m}$ 以下。平均细孔径更优选为 $0.50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.25\mu\text{m}$ 以下。

[0947] 上述微滤膜的平均细孔径可以依照ASTM F316 03(泡点法)进行测定。

[0948] 作为上述微滤膜的形状,可以举出现有公知的形状,没有限定,可以举出例如中空纤维型、平膜型、螺旋型、管型等。从抑止堵塞的方面出发,优选中空纤维型。

[0949] 中空纤维型超滤膜的内径没有限定,例如可以为 $0.1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 。优选为 $0.8\text{mm} \sim 1.4\text{mm}$ 。

[0950] 中空纤维型超滤膜的长度没有限定,例如可以为 $0.05\text{m} \sim 3\text{m}$ 。优选为 $0.05\text{m} \sim 2\text{m}$ 。

[0951] 作为上述微滤膜的材质,可以举出例如纤维素系、芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚四氟乙烯、陶瓷、金属等。其中,优选芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯或聚四氟乙烯,特别优选聚丙烯腈或聚偏二氟乙烯。

[0952] 作为微滤膜,具体而言,可以举出日本碍子公司制造的Cefilt;旭化成公司制造的Microza U系列、Microza P系列;住友电工公司制造的Poreflon SPMW、Poreflon OPMW、Poreflon PM;东丽公司制造的Trefil;MICRODYN-NADIR公司制造的NADIR MP005、NADIR MV020;Norit公司制造的X-flow等。

[0953] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述微滤优选以 0.01MPa 以上的压力进行。更优选为 0.03MPa 以上、进一步优选为 0.05MPa 以上。另外,从耐压的方面出发,上述压力优选为 0.5MPa 以下、更优选为 0.25MPa 以下、进一步优选为 0.2MPa 以下。

[0954] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述微滤优选以 10mL/分钟 以上的流速进行,更优选以 50mL/分钟 以上的流速进行,另外,优选以 5000mL/分钟 以下的流速进行,更优选以 1000mL/分钟 以下的流速进行。

[0955] 上述透析膜处理使用透析膜进行。透析膜通常具有 $0.05 \times 10^4\text{Da} \sim 100 \times 10^4\text{Da}$ 的截留分子量。

[0956] 上述透析膜由于能够抑制膜的堵塞,有效地除去二聚物和三聚物,因此截留分子量优选为 $0.3 \times 10^4\text{Da}$ 以上。上述截留分子量更优选为 $0.5 \times 10^4\text{Da}$ 以上、进一步优选为 $1.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上、进而更优选为 $1.5 \times 10^4\text{Da}$ 以上、尤其优选为 $2.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上、特别优选为 $3.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上、最优选为 $5.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上。上述截留分子量也可以为 $8.0 \times 10^4\text{Da}$ 以上。

[0957] 另外,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述截留分子量优选为 $20 \times 10^4\text{Da}$ 以下、更优选为 $10 \times 10^4\text{Da}$ 以下。

[0958] 上述透析膜的截留分子量例如可以使用与超滤膜相同的方法测定。

[0959] 作为上述透析膜的材质,没有特别限定,可以举出纤维素、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯乙二醇共聚物、聚砜、聚酰胺、聚酯系聚合物合金等。

[0960] 作为透析膜,具体而言,可示例出Spectrum Laboratories公司制造的Spectra/Por (注册商标) Float-A-Lyzer、Tube-A-Lyzer、Dialysis tubing、6Dialysistubing、

7Dialysis tubing等。

[0961] 上述超滤、微滤或透析膜处理优选以10℃以上的温度进行。更优选为15℃以上、进一步优选为20℃以上、特别优选为30℃以上。通过使温度为上述范围,能够更有效地降低二聚物和三聚物。上述温度优选为90℃以下、更优选为80℃以下、进一步优选为70℃以下、特别优选为60℃以下。

[0962] 关于超滤、微滤或透析膜处理,可以一边向粗组合物中添加水或调整粗组合物的pH一边进行。水可以间歇地添加到粗组合物中,也可以连续地添加到粗组合物中。

[0963] 超滤、微滤或透析膜处理的终点适当确定即可,没有限定。另外,在上述超滤、微滤或透析膜处理中,为了提高过滤膜的耐久性,可以以1小时~24小时的过滤时间为基准,用水进行一次左右的反洗。

[0964] 通过从含有单体(I)的聚合物的粗组合物中除去单体(I)的二聚物和三聚物,通常,得到包含实质上不含有二聚物和三聚物的聚合物(I)的水溶液。上述制造方法中使用的聚合物(I)可以是所得到的水溶液中包含的聚合物(I),也可以是从水溶液中分离得到的聚合物(I)。从水溶液中分离聚合物(I)的方法没有特别限定。例如,可以通过水溶液中的聚合物(I)的沉析、清洗、干燥等方法来分离聚合物(I)。

[0965] 作为聚合物(I),能够使用含有聚合物(I)的水溶液。相对于水溶液中的聚合物(I)的单体(I)的二聚物和三聚物的优选含量与聚合物(I)中的二聚物和三聚物的含量相同。

[0966] 本发明的制造方法中,通过将TFE聚合而得到聚合分散液后,将所得到的聚合分散液与非离子型表面活性剂进行混合。作为非离子型表面活性剂,可以在本发明的制造方法中也适当地使用作为本发明的组合物含有的非离子型表面活性剂如上所述的物质。

[0967] 聚合分散液与非离子型表面活性剂的混合比例没有特别限定,优选以得到本发明的组合物中的非离子型表面活性剂的优选含量的比例将聚合分散液与非离子型表面活性剂混合。

[0968] 本发明的制造方法优选进一步具备下述工序:对组合物进行浓缩,由此得到经浓缩的组合物。通过对组合物进行浓缩,能够适当地调整组合物中的PTFE的含量,还能制造大量含有PTFE的组合物。

[0969] 作为浓缩方法,可以举出相分离浓缩、离子交换体法、膜浓缩等。相分离浓缩、离子交换体法和膜浓缩可以利用现有公知的处理条件来进行,没有特别限定,可以利用国际公开第2004/050719号小册子、日本特表2002-532583号公报、日本特开昭55-120630号公报中记载的方法来进行。作为浓缩方法,其中优选相分离浓缩。相分离浓缩通常添加非离子型表面活性剂来进行。

[0970] 相分离浓缩例如可以通过下述方式进行:将含有PTFE、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物加热,由此相分离成不含有含氟聚合物的相(上清相)和含有含氟聚合物的相(浓缩相),除去不含有含氟聚合物的相,回收含有含氟聚合物的相(浓缩相),由此可以进行。

[0971] 所回收的含有含氟聚合物的相(浓缩相)中包含含氟聚合物和水性介质,并且包含与浓缩前相比含量降低的聚合物(I)。

[0972] 相分离浓缩可以在比所使用的非离子型表面活性剂的浊点低10℃的温度以上静置来进行。另外,上述相分离浓缩可以在比浊点高10℃的温度以下静置来进行。

[0973] 本发明的制造方法中,还优选重复进行相分离浓缩。重复次数没有特别限定,优选为2次以上、更优选为3次以上。次数的上限没有限定,例如,也可以为10次以下。通过重复进行相分离浓缩,能够进一步降低聚合物(1)的含量。

[0974] 在进行2次以上相分离浓缩的情况下,第1次的相分离浓缩优选在比非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上的温度下加热后静置,分离成上清相和浓缩相。上述加热的温度更优选为比浊点低3℃的温度以上,进一步优选为浊点以上,特别优选超过浊点而进行加热。另外,第2次或第2次之后的相分离浓缩优选在比非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上加热后静置,分离成上清相和浓缩相。上述加热的温度更优选为比浊点低3℃的温度以上,特别优选加热至浊点。

[0975] 通过以上说明的本发明的制造方法,能够适当地制造本发明的第1组合物。

[0976] 本发明的第2组合物可以通过下述制造方法适当地制造,该制造方法包括:在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将TFE聚合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;和通过相分离浓缩对上述聚合分散液进行浓缩,由此得到上述组合物的工序。

[0977] 关于得到聚合分散液的工序,除了任意添加非离子型表面活性剂以外,能够为上述构成。

[0978] 本发明的第2组合物的制造方法中,通过将TFE聚合而得到聚合分散液后,通过相分离浓缩对上述聚合分散液进行浓缩。

[0979] 相分离浓缩可以通过下述方式进行:将含有PTFE、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液加热,由此相分离成不含有含氟聚合物的相(上清相)和含有含氟聚合物的相(浓缩相),除去不含有含氟聚合物的相,回收含有含氟聚合物的相(浓缩相),由此可以进行。

[0980] 在进行相分离浓缩前,可以将聚合分散液与非离子型表面活性剂混合,由此制备含有PTFE、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物,并将所得到的组合物供至相分离浓缩。这种情况下,相分离浓缩可以通过下述方式进行:将上述组合物加热至比非离子型表面活性剂的浊点低10℃的温度以上的温度,相分离成上清相和浓缩相,回收浓缩相,得到经浓缩的组合物,由此可以进行。

[0981] 所回收的含有含氟聚合物的相(浓缩相)中包含含氟聚合物和水性介质,并且包含与浓缩前相比含量降低的聚合物(1)。

[0982] 相分离浓缩可以在比非离子型表面活性剂的浊点低10℃的温度以上静置来进行。另外,相分离浓缩可以在比浊点高10℃的温度以下静置来进行。

[0983] 还优选重复进行相分离浓缩。重复次数没有特别限定,优选为2次以上、更优选为3次以上。次数的上限没有限定,例如,也可以为10次以下。通过重复进行相分离浓缩,能够进一步降低聚合物(1)的含量。

[0984] 在进行2次以上相分离浓缩的情况下,第1次的相分离浓缩优选在比非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上的温度下加热后静置,分离成上清相和浓缩相。上述加热的温度更优选为比浊点低3℃的温度以上,进一步优选为浊点以上,特别优选超过浊点而进行加热。另外,第2次或第2次之后的相分离浓缩优选在比非离子型表面活性剂的浊点低5℃的温度以上加热后静置,分离成上清相和浓缩相。上述加热的温度更优选为比浊点低3℃的温度以上,特别优选加热至浊点。

[0985] 本发明的制造方法可以进一步具备将经浓缩的组合物与阴离子型烃系表面活性剂混合的工序。通过在经浓缩的组合物中添加阴离子型表面活性剂,即便在组合物含有大量的PTFE的情况下,也能适当地调整组合物的粘度,或者提高颜料、填料等的混合性。

[0986] 本发明的第3组合物例如可以通过下述制造方法适当地制造,该制造方法包括:在包含基于通式(I)所示的单体的聚合单元(I)的聚合物(I)的存在下,在水性介质中将TFE聚合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)和水性介质的聚合分散液的工序;将聚合分散液和非离子型表面活性剂混合,由此得到含有PTFE、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物的工序;通过相分离浓缩对组合物进行浓缩,得到经浓缩的组合物;和向经浓缩的组合物中添加阴离子型烃系表面活性剂的工序。

[0987] 作为阴离子型烃系表面活性剂,可以在本发明的制造方法中也适当地使用作为本发明的组合物可含有的阴离子型烃系表面活性剂如上所述的物质。

[0988] 经浓缩的组合物与阴离子型烃系表面活性剂的混合比例没有特别限定,优选以得到本发明的组合物中的阴离子型烃系表面活性剂的优选含量的比例将经浓缩的组合物与阴离子型烃系表面活性剂混合。

[0989] 本发明的制造方法可以进一步具备将经浓缩的组合物与防腐剂混合的工序。通过向经浓缩的组合物中添加防腐剂,即便在长时间保存的情况下,也能制造抑制了腐败及细菌繁殖的组合物。

[0990] 本发明的制造方法可以具备下述工序:使含有PTFE、聚合物(I)、非离子型表面活性剂和水性介质的组合物与阴离子交换树脂或包含阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混床接触。这种离子交换处理优选在浓缩组合物前进行。

[0991] 作为阴离子交换树脂,可以举出例如具有 $-N^+X^-(CH_3)_3$ 基(X表示Cl或OH)作为官能团的强碱性阴离子交换树脂、具有 $-N^+X^-(CH_3)_3(C_2H_4OH)$ 基(X与上述相同)作为官能团的强碱性阴离子交换树脂等公知的阴离子交换树脂。具体而言,可以举出国际公开第99/062858号、国际公开第03/020836号、国际公开第2004/078836号、国际公开第2013/027850号、国际公开第2014/084399号中记载的阴离子交换树脂等。

[0992] 作为阳离子交换树脂没有特别限定,可以举出例如具有 $-SO_3^-$ 基作为官能团的强酸性阳离子交换树脂、具有 $-COO^-$ 基作为官能团的弱酸性阳离子交换树脂等公知的阳离子交换树脂,其中,从除去效率的方面出发,优选强酸性阳离子交换树脂,更优选 H^+ 型的强酸性阳离子交换树脂。

[0993] 作为“包含阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的混床”没有特别限定,包括两者被填充到同一柱中的情况、两者分别被填充到不同的柱中的情况、两者分散于水性分散液中的情况等。

[0994] 以上对实施方式进行了说明,但可理解的是,能够不脱离权利要求书的主旨和范围而对方式及详细情况进行多种变更。

[0995] 实施例

[0996] 接着举出实施例对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限定于所述实施例。

[0997] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[0998] <平均一次粒径>

[0999] 将PTFE水性分散液用水稀释至固体成分浓度为0.15质量%,测定所得到的稀释乳液的550nm的投射光相对于单位长度的透射率、以及由透射型电子显微镜照片测定定向径而确定的数量基准长度平均一次粒径,制作出校正曲线。使用该校正曲线,由各试样的550nm的投射光的实测透射率确定平均一次粒径。

[1000] 另外,平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。在动态光散射法中,制成将含氟聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的含氟聚合物水性分散液,使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)在25℃以积分70次进行测定。溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s。

[1001] <标准比重(SSG)>

[1002] 使用根据ASTM D 4895-89成型的样品,通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。

[1003] <改性单体单元的含量>

[1004] PMVE单元的含量利用下式由通过固体¹⁹F-MAS NMR测定得到的光谱求出。

[1005] $X = (4B/3) / (A + (B/3)) \times 100$

[1006] X:PMVE单元的含量(mol %)

[1007] A:-120ppm的信号积分值

[1008] B:-52ppm的CF信号的积分值

[1009] 化学位移值使用将来自PTFE主链的信号峰顶设为-120ppm时的值。

[1010] <固体成分浓度>

[1011] 将PTFE水性分散液1g在鼓风干燥机中在150℃、60分钟条件下进行干燥,采用以百分数表示加热残余物的质量相对于水性分散液的质量(1g)的比例的值。

[1012] <聚合物A和聚合物D的含量>

[1013] PTFE粉末中包含的聚合物A和聚合物D的含量利用下式由通过固体¹⁹F-MAS NMR测定得到的光谱求出。

[1014] $Y = (4B / (5A + 3B)) \times 100$

[1015] Y:聚合物A或聚合物D的含量(mol %)

[1016] A:-120ppm的信号积分值

[1017] B:-83ppm的CF₂和CF₃信号积分值的合计

[1018] 化学位移值使用将来自PTFE主链的信号峰顶设为-120ppm时的值。

[1019] <长宽比>

[1020] 利用扫描电子显微镜(SEM)观察将固体成分浓度稀释成约1质量%的PTFE水性分散液,对随机提取的400个以上的颗粒进行图像处理,由其长径与短径之比的平均值求出。

[1021] <非离子型表面活性剂的含量>

[1022] 将试样约1g(Xg)装入直径5cm的铝杯中,在110℃加热30分钟,得到加热残余物(Yg),进一步将所得到的加热残余物(Yg)在300℃加热30分钟,得到加热残余物(Zg),根据加热残余物(Yg)和加热残余物(Zg)由式: $N = [(Y - Z) / X] \times 100$ (质量%)计算出非离子型表面活性剂的含量(N质量%)。

[1023] <机械稳定性试验>

[1024] 向直径67mm、内容积300ml的塑料杯中加入PTFE水性分散液100g,浸泡在60℃的水

槽中,放置直径50mm的搅拌叶片(图1)以使得从塑料杯的底面到搅拌叶片的中心(图1(b)的轴向上,距离搅拌叶片的下端6mm的位置)的高度为20mm,以3000rpm进行旋转,测定PTFE水性分散液发生凝聚或固化并发生飞散为止的时间作为稳定性保持时间。

[1025] <粘度>

[1026] 使用B型旋转粘度计(东机产业公司制造、转子No.2),在转速60rpm、测定时间120秒的条件下测定25℃的粘度。需要说明的是,在80mPa·s以上的情况下,在粘度测定中,会发生粘度随着测定时间而升高的现象,因此对测定开始5分钟后、10分钟后的粘度进行测定,采用其平均值。

[1027] <沉降稳定性试验>

[1028] 在管径18mm、总高215mm、容量25ml的带刻度的有塞试管中加入25ml的PTFE水性分散液,在20℃~30℃下放置18小时。之后,按照移液管的前端位于PTFE水性分散液的液面高度的方式将移液管插入试管内,采集3ml的PTFE水性分散液作为上相样品。接着,按照移液管的前端位于PTFE水性分散液的液面高度的方式将移液管插入试管内,采集19ml的PTFE水性分散液。将试管中残留的3ml的PTFE水性分散液作为下相样品。通过上述方法测定上相样品和下相样品的固体成分浓度,计算出上相样品与下相样品的固体成分浓度之差。差越小,沉降稳定性越优异。

[1029] <聚合物D中的单体D的二聚物和三聚物的含量的测定方法、聚合物E中的单体E的二聚物和三聚物的含量的测定方法>

[1030] (1) 从水溶液中提取

[1031] 测定聚合物的水溶液的固体成分,称量与聚合物的固体成分0.2g相当的量的水溶液。之后与水溶液中包含的水合在一起,按照水与甲醇的体积比为50/50(体积%)的方式加入水和甲醇,得到含有聚合物以及水和甲醇的混合液。之后,使用所得到的混合液以4000rpm进行1小时离心分离,回收包含聚合物的上清液作为提取液。

[1032] 利用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行提取液的分析,得到提取液的色谱图。

[1033] 关于提取液中包含的单体二聚物和三聚物的含量,利用校正曲线将在提取液的色谱图中出现的来自单体的二聚物和三聚物的峰的积分值换算成单体的二聚物和三聚物的含量,由此求出。

[1034] (2) 单体的校正曲线

[1035] 制备5个水准的1ng/mL~100ng/mL的含量已知的单体的甲醇标准溶液,利用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITYUPLC/TQD)进行测定。对各单体的含量和相对于该含量的峰的积分值的关系作图,制成各单体的校正曲线(一次近似)。接着,使用各单体的校正曲线(一次近似),制成各单体的二聚物和三聚物的校正曲线。

[1036] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[1037] 【表1】

[1038] 表1

[1039]	LC 部	
	装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC
	柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
	流动相	A CH ₃ CN
		B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
		0→1.5 分钟 A: B=10: 90
		1.5→8.5 分钟 A: B=10: 90 → A: B=90: 10 线性梯度
		8.5→10 分钟 A: B=90: 10
	流量	0.4mL/分钟
	柱温	40℃
	试样注入量	5μL
MS 部		
	装置	TQ 检测器
	测定模式	MRM(多反应监测)
	离子化法	电喷雾电离
		扫描

[1040] 该测定设备构成中的定量限界为1ng/mL。

[1041] 实施例中使用的表面活性剂(a)和(b)如下。

[1042] 表面活性剂(a):Harcros Organics公司制造T-Det A138

[1043] 表面活性剂(b):第一工业制药公司制造Noigen TDS-80

[1044] <聚合物A>

[1045] 使用式:CH₂=CF(CF₂OCFCF₃COONH₄)所示的单体的均聚物(数均分子量9.0×10⁴、重均分子量19.0×10⁴) (以下称为聚合物A)。聚合物A的离子交换容量为3.67meq/g。

[1046] <聚合物(聚合物A、D、E等)的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)的测定方法>

[1047] 关于聚合物的数均分子量和重均分子量,通过凝胶渗透色谱(GPC),利用东曹公司制造的GPC HLC-8020,使用Shodex公司制造的柱(将1根GPC KF-801、1根GPCKF-802、2根GPC KF-806M串联连接),以1ml/分钟的流速流通作为溶剂的四氢呋喃(THF)而进行测定,将单分散聚苯乙烯作为标准计算出分子量。

[1048] 合成例1

[1049] 向内容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入3560g的去离子水、180g的石蜡、5.37g的聚合物A。加入氨水将pH调整为9.1。接着,一边将反应器的内容物加热至70℃一边进行抽吸,同时用TFE吹扫,除去反应器内的氧,对内容物进行搅拌。向反应器中加入0.54g的PMVE后,加入TFE至达到0.73MPaG的压力。将溶解于20g的去离子水中的17.9mg的过硫酸铵(APS)引发剂注入反应器中,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合开始。向反应器中加入TFE,以使压力保持恒定为0.78MPaG。在反应中消耗的TFE达到约180g的时刻,停止TFE的供给和搅拌。接着,缓慢地放出反应器内的气体直至反应器的压力达到0.02MPaG为止。之后,供给TFE直至反应器的压力达到0.78MPaG为止,再次开始搅拌,继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约1250g的时刻停止TFE的供给,停止搅拌,结束反应。之后,排气至反应器内的压力到达常压为止,将内容物从反应器中取出并冷却。除去上清的石蜡,得到PTFE水性分散液A。

[1050] PTFE水性分散液A的固体成分浓度为24.5质量%,平均一次粒径为375nm,长宽比为1.67。PTFE水性分散液A中包含的聚合物A相对于PTFE的浓度为0.43质量%。

[1051] 制造例1

[1052] 将PTFE水性分散液A用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将所得到的湿润粉末在210℃下干燥18小时。所得到的PTFE粉末的SSG为2.182,PMVE含量为0.011质量%,聚合物A的含量为0.43质量%。

[1053] 实施例1

[1054] 相分离浓缩

[1055] 按照相对于PTFE100质量份为30质量份的方式向PTFE水性分散液A中加入表面活性剂(a),在47℃保持3小时,分离成上清相和浓缩相。回收浓缩相,得到PTFE水性分散液1。

[1056] PTFE水性分散液1的固体成分浓度为56.7质量%,表面活性剂(a)的含量相对于PTFE为3.0质量%。

[1057] 将PTFE水性分散液1用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将所得到的湿润粉末在210℃下干燥18小时。

[1058] 聚合物A的含量相对于PTFE为0.15质量%。即,聚合物A相对于PTFE水性分散液1的浓度为0.15质量%。另外,聚合物A相对于PTFE的浓度为0.26质量%。

[1059] PTFE水性分散液1的粘度为138.2mPa·s,稳定性保持时间为8.3分钟,上相样品与下相样品的固体成分浓度之差为1.0质量%。

[1060] 实施例2

[1061] 按照相对于PTFE100质量份为3.0质量份的方式向PTFE水性分散液A中加入表面活性剂(a)。所得到的PTFE水性分散液的粘度为6.2mPa·s,稳定性保持时间为1.5分钟,上相样品与下相样品的固体成分浓度之差为31.7质量%。

[1062] 制备例1

[1063] 向反应器中加入 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COOH})$ 所示的单体D220g、水513g,进一步加入相对于单体D为0.5mol%的过硫酸铵(APS)。在氮气气氛下于60℃加热搅拌24小时,得到包含作为 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COOH})$ 的均聚物的聚合物D的聚合物D水溶液D-1。对所得到的聚合物D水溶液D-1进行GPC分析,结果,聚合物D的Mw为18万、Mn为8.6万,二聚物和三聚物的含量相对于聚合物D为2.0质量%。聚合物D的离子交换容量为3.67meq/g。

[1064] 向所得到的聚合物D水溶液D-1中加入水,将聚合物D的浓度调整为5.0质量%后,在30℃以0.1MPa的水压接触超滤膜(截留分子量50000Da、聚乙烯制),实施超滤。一边适当地注水一边继续进行超滤,直至最终相对于水溶液洗脱7倍量的水的过滤液,得到聚合物D水溶液D-2。对所得到的聚合物D水溶液D-2进行GPC分析,结果,聚合物D的Mw为18万、Mn为14万,二聚物和三聚物的含量相对于聚合物D小于1质量ppm。所得到的聚合物D水溶液D-2的浓度为5.0质量%。

[1065] 合成例2

[1066] 将去离子水的量变更为3452.6g,代替5.37g的聚合物A而加入107.4g的聚合物D水溶液D-2,加入氨水将pH调整为8.7,加入0.01g的异丙醇,代替0.54g的PMVE而加入2.4g的HFP,代替17.9mg的过硫酸铵(APS)引发剂而加入25.1mg的过硫酸铵(APS)和537mg的过氧化二琥珀酸(DSP),与合成例1同样地进行聚合,在TFE为约1450g的时刻停止供给,与合成例1同样地得到PTFE水性分散液D。

[1067] PTFE水性分散液D的固体成分浓度为29.1质量%,平均一次粒径为250nm,长宽比为1.61。PTFE水性分散液D中包含的聚合物D相对于PTFE的浓度为0.37质量%。

[1068] 制造例2

[1069] 使用PTFE水性分散液D与制造例1同样地得到PTFE粉末。PTFE粉末的SSG为2.201, HFP含量为0.063质量%, 聚合物D的含量为0.37质量%。

[1070] 实施例3

[1071] 按照相对于PTFE100质量份为15质量份的方式向PTFE水性分散液D中加入表面活性剂(b), 在62℃保持12小时, 分离成上清相和浓缩相。回收浓缩相, 得到PTFE水性分散液3。

[1072] PTFE水性分散液3的固体成分浓度为62.0质量%, 表面活性剂(b)的含量相对于PTFE为3.5质量%。

[1073] 按照相对于PTFE为5.5质量%的方式向PTFE水性分散液3中追加表面活性剂(b), 进一步添加相对于PTFE为1000质量ppm的月桂基硫酸铵, 进一步加入去离子水和氨水, 得到PTFE水性分散液3-1。

[1074] PTFE水性分散液3-1的固体成分浓度为61.1质量%, 表面活性剂(b)的含量相对于PTFE为5.4质量%。

[1075] 聚合物D相对于PTFE水性分散液3-1的浓度为0.09质量%。另外, 聚合物D相对于PTFE的浓度为0.15质量%。

[1076] 称量约5g的PTFE水性分散液3-1的试样, 加入甲醇10ml, 将试样倒入圆筒滤纸, 按照作为提取溶剂的甲醇总量为100ml的方式进行索氏提取。将所得到的提取液适当通过氮气吹扫进行浓缩, 得到提取液。对所得到的提取液进行LC/MS/MS测定。需要说明的是, 测定中的检测下限为0.5质量ppb。未检测出下式所示的所有化合物、单体D。

[1077] $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOM}$ 、

[1078] $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COOM}$ 、

[1079] $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOM}$ 、

[1080] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}(\text{CF}_2)\text{COOM}$ 、

[1081] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

[1082] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

[1083] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[1084] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

[1085] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、

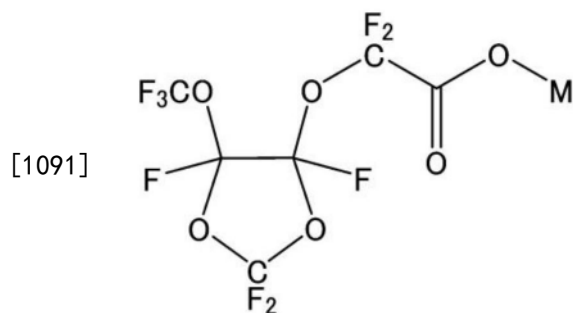
[1086] $\text{CF}_2\text{C1CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[1087] $\text{CF}_2\text{C1CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[1088] $\text{CF}_2\text{C1CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[1089] $\text{CF}_2\text{C1CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、

[1090] 【化28】



[1092] (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。)

[1093] PTFE水性分散液3-1的粘度为 $53.3\text{mPa} \cdot \text{s}$, 稳定性保持时间为11.7分钟, 上相样品与下相样品的固体成分浓度之差为0.50质量%。

[1094] 实施例4

[1095] 在PTFE水性分散液3中加入相对于PTFE100质量份为239质量份的去离子水、相对于PTFE100质量份为17质量份的表面活性剂(b), 在 58°C 保持12小时, 分离成上清相和浓缩相。回收浓缩相, 得到PTFE水性分散液4。

[1096] 按照相对于PTFE为5.5质量%的方式向所得到的PTFE水性分散液4中追加表面活性剂(b), 进一步添加相对于PTFE为2000ppm的月桂基硫酸铵, 进一步加入去离子水和氨水, 得到PTFE水性分散液4-1。

[1097] 所得到的PTFE水性分散液4-1的固体成分浓度为60.3质量%, 表面活性剂(b)的含量相对于PTFE为5.5质量%。

[1098] 聚合物D相对于PTFE水性分散液4-1的浓度为0.06质量%。另外, 聚合物D相对于PTFE的浓度为0.10质量%。

[1099] PTFE水性分散液4-1的粘度为 $36.1\text{mPa} \cdot \text{s}$, 稳定性保持时间为10.8分钟, 上相样品与下相样品的固体成分浓度之差为0.67质量%。

[1100] 制备例2

[1101] 将 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 所示的单体E10g、水30g、过硫酸铵(APS)(相对于单体E为6.0mol%)加入反应器中, 在氮气气氛下于 80°C 加热搅拌23小时, 得到包含作为 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 的均聚物的聚合物E的聚合物E水溶液E-1。对所得到的聚合物E水溶液E-1进行了GPC分析, 结果, 聚合物E的 M_w 为0.7万、 M_n 为0.5万。聚合物E的离子交换容量为4.13meq/g。

[1102] 向所得到的聚合物E水溶液E-1中加入水, 在 30°C 接触透析膜(截留分子量35000Da、聚乙烯制)而实施过滤, 得到聚合物E水溶液E-2。对所得到的聚合物E水溶液E-2进行了GPC分析, 结果, 聚合物E的 M_w 为0.7万、 M_n 为0.6万, 二聚物和三聚物的含量相对于聚合物E小于1ppm。所得到的聚合物E水溶液E-2的浓度为3.6质量%。

[1103] 合成例3

[1104] 向内容量1L的带搅拌机的玻璃制反应器中加入515g的去离子水、30g的石蜡和15.28g的聚合物E水溶液E-2与氨水, 将pH调整为9.2。接着, 一边将反应器的内容物加热至 70°C 一边进行抽吸, 同时用TFE单体吹扫, 除去反应器内的氧。之后, 以540rpm对内容物进行搅拌。向反应器中加入0.13g的PMVE后, 加入TFE单体至达到0.73MPaG的压力。

[1105] 将溶解于20g的去离子水中的2.75mg的过硫酸铵 (APS) 引发剂注入反应器中,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合开始。向反应器中加入TFE单体以保持压力,继续聚合至约140g的TFE单体反应结束为止。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并冷却。除去上清的石蜡,得到PTFE水性分散液E。

[1106] 所得到的PTFE水性分散液E的固体成分浓度为21.0质量%,平均一次粒径为216nm,长宽比为1.22。PTFE水性分散液E中包含的聚合物E相对于PTFE的浓度为0.35质量%。

[1107] 制造例3

[1108] 使用所得到的PTFE水性分散液E,与制造例1同样地得到PTFE粉末。所得到的PTFE粉末的SSG为2.168,PMVE改性量为0.072质量%,聚合物E的含量为0.35质量%。

[1109] 实施例5

[1110] 按照相对于PTFE100质量份为15质量份的方式向PTFE水性分散液E中加入表面活性剂(b),在62℃保持12小时,分离成上清相和浓缩相。回收浓缩相,得到PTFE水性分散液5。PTFE水性分散液5的固体成分浓度为63.2质量%,表面活性剂(b)的含量相对于PTFE为2.9质量%。

[1111] 按照相对于PTFE为5.5质量%的方式向所得到的PTFE水性分散液5中追加表面活性剂(b),进一步添加相对于PTFE为1000ppm的月桂基硫酸铵,进一步加入去离子水和氨水,得到PTFE水性分散液5-1。

[1112] 所得到的PTFE水性分散液5-1的固体成分浓度为60.6质量%,表面活性剂(b)的含量相对于PTFE为5.5质量%。

[1113] 聚合物E相对于PTFE水性分散液5-1的浓度为0.08质量%。另外,聚合物E相对于PTFE的浓度为0.13质量%。

[1114] PTFE水性分散液5-1的粘度为51.1mPa·s,稳定性保持时间为13.2分钟,上相样品与下相样品的固体成分浓度之差为0.32质量%。

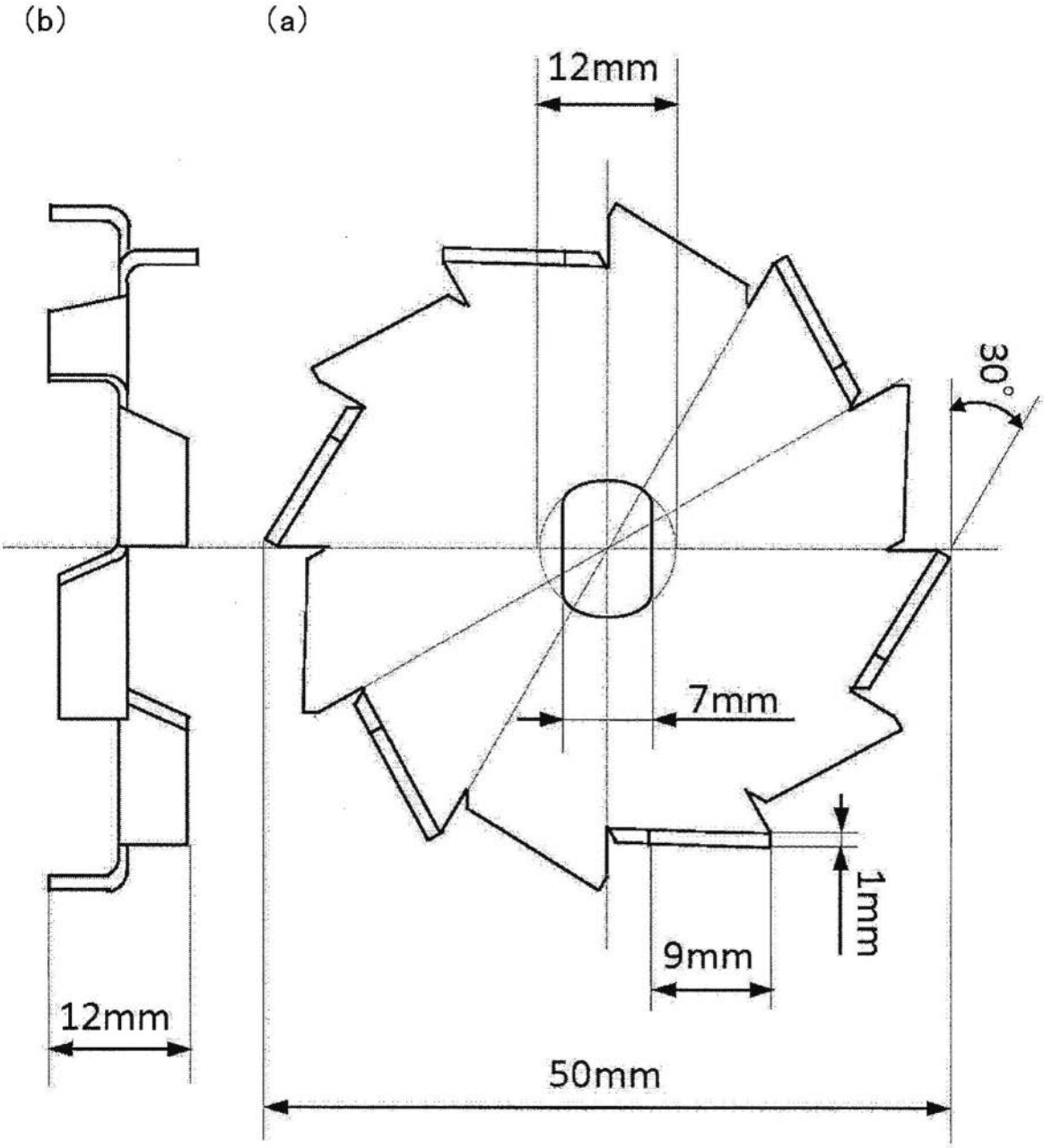


图1