



(21)申請案號：113126883

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/22 (2006.01)

C08F214/26 (2006.01)

C08F216/14 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

C08L29/10 (2006.01)

C08L19/00 (2006.01)

C09K23/00 (2022.01)

(30)優先權：2023/07/19

日本

2023-117444

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：柳谷碧 YANAGIYA, AOI (JP)；柴崎浩輔 SHIBASAKI, KOSUKE (JP)；服部裕紀

子 HATTORI, YUKIKO (JP)；豐田瑞菜 TOYODA, MIZUNA (JP)；田口大輔

TAGUCHI, DAISUKE (JP)；田村翼 TAMURA, TASUKU (JP)；神守廣一郎

KAMIMORI, KOICHIRO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

含氟彈性體之製造方法、水性分散液、固體組成物

(57)摘要

本發明提供一種含氟彈性體之製造方法，該製造方法雖使用環境危害小之水性介質，卻無需乳化劑便可有效率地製造水分散穩定性優異之含氟聚合物。

一種含氟彈性體之製造方法，係在實質上不含水溶性乳化劑且包含第 1 含氟聚合物及水性介質之水性分散液中，使包含 TFE 與 PAVE 之單體進行聚合而製造第 2 含氟聚合物，前述第 1 含氟聚合物包含 TFE 單元與 PAVE 單元；第 1 含氟聚合物中，相對於 TFE 單元及 PAVE 單元的合計，PAVE 單元為 20~95 莫耳%；第 2 含氟聚合物中，相對於 TFE 單元及 PAVE 單元的合計，PAVE 單元為 20~95 莫耳%；且，在開始進行單體之聚合之前，相對於水性分散液之總質量，第 1 含氟聚合物之含量為 0.01~4.0 質量%。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟彈性體之製造方法、水性分散液、固體組成物

【中文】

本發明提供一種含氟彈性體之製造方法，該製造方法雖使用環境危害小之水性介質，卻無需乳化劑便可有效率地製造水分散穩定性優異之含氟聚合物。

一種含氟彈性體之製造方法，係在實質上不含水溶性乳化劑且包含第 1 含氟聚合物及水性介質之水性分散液中，使包含 TFE 與 PAVE 之單體進行聚合而製造第 2 含氟聚合物，前述第 1 含氟聚合物包含 TFE 單元與 PAVE 單元；第 1 含氟聚合物中，相對於 TFE 單元及 PAVE 單元的合計，PAVE 單元為 20~95 莫耳%；第 2 含氟聚合物中，相對於 TFE 單元及 PAVE 單元的合計，PAVE 單元為 20~95 莫耳%；且，在開始進行單體之聚合之前，相對於水性分散液之總質量，第 1 含氟聚合物之含量為 0.01~4.0 質量%。

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟彈性體之製造方法、水性分散液、固體組成物

【技術領域】

【0001】 本發明涉及含氟彈性體之製造方法、水性分散液及固體組成物。

【先前技術】

【0002】 含氟彈性體因耐熱性、耐藥品性、阻燃性、耐候性等優異，故可在各種產業領域中使用。

含氟彈性體之製造方法可舉使用乳化劑並在水性介質中將含氟單體進行乳化合的方法(參照專利文獻1)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：國際公開第2022/052498號

【發明內容】

【0004】 發明欲解決之課題

以專利文獻1之含氟彈性體之製造方法來說，因使用水性介質而環境危害小，但當作為必要成分之乳化劑大量殘存於藉由聚合獲得之水性分散液中時，便必須視用途去除乳化劑。

又，還要求所得含氟彈性體之水分散穩定性優異。

【0005】 本發明之課題在於提供一種含氟彈性體之製造方法，該製造方法雖使用環境危害小之水性介質，卻無需乳化劑便可有效率地製造水分散穩定性優異之含氟彈性體。

又，本發明之課題還在於提供水性分散液及固體組成物。

【0006】 用以解決課題之手段

本發明人等專心致力探討之結果發現，藉由以下構成可解決上述課題。

[1]一種含氟彈性體之製造方法，係在實質上不含水溶性乳化劑且包含第1含氟聚合物及水性介質之水性分散液中，使包含四氟乙烯與全氟(烷基乙烯基醚)之單體進行聚合而製造第2含氟聚合物，上述第1含氟聚合物包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元；

上述第1含氟聚合物中，相對於上述以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元的合計，上述以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元為20~95莫耳%；

上述第2含氟聚合物中，相對於上述以四氟乙烯為主體之單元及上述以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元的合計，上述以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元為20~95莫耳%；且

在開始進行上述單體之聚合之前，相對於上述水性分散液之總質量，上述第1含氟聚合物之含量為0.01~4.0質量%。

[2]如[1]之含氟彈性體之製造方法，其中上述單體僅由四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)構成，或者，

上述單體包含四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)，且包含選自於由以下所構成群組中之至少1種單體：具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體；具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之至少1種原子之單體；以及，具有腈基之單體。

[3]如[1]或[2]之含氟彈性體之製造方法，其中相對於上述水性介質之使用量100質量份，上述單體之使用量為1~80質量份。

[4]如[1]至[3]之含氟彈性體之製造方法，其係在聚合引發劑存在下使上述單體進行聚合。

[5]一種水性分散液，包含水性介質與含含氟聚合物之粒子；

上述粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下；

上述粒子包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元，且

於上述含氟聚合物之末端及側鏈中之至少1者具有氯原子、溴原子、碘原子及腈基中之至少1者；並且

相對於上述水性分散液之總質量，乳化劑之含量為100質量ppm以下。

[6]如[5]之水性分散液，其中上述粒子以單元而言僅由以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元構成，或者，

上述粒子包含以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元，且包含選自於由以下所構成群組中之至少1種單元：以具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體為主體之單元；以具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之至少1種原子之單體為主體之單元；以及，以具有腈基之單體為主體之單元。

[7]一種固體組成物，係包含含氟聚合物者；

上述固體組成物包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元；並且

上述固體組成物實質上不含乳化劑，且其儲存彈性模數 G' 為200~1200kPa。

[8]如[7]之固體組成物，其於前述含氟聚合物之末端及側鏈中之至少1者具有氯原子、溴原子、碘原子及腈基中之至少1者。

[9]一種交聯橡膠物品，係使如[8]之固體組成物交聯而成者。

【0007】發明效果

根據本發明，可提供一種含氟彈性體之製造方法，該製造方法雖使用環境危害小之水性介質，卻無需乳化劑便可有效率地製造水分散穩定性優異之含氟彈性體。

又，本發明之課題還在於提供水性分散液及固體組成物。

【實施方式】

【0008】本發明中之用語的意思如下。

使用「~」表示之數值範圍係表示包含以「~」前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。本說明書中階段性記載之數值範圍中，在某數值範圍中記載的上限值或下限值，亦可置換成其他階段性記載之數值範圍的上限值或下限值。又，本說明書中記載之數值範圍中，在某數值範圍中記載的上限值或下限值，亦可置換成實施例中所示之值。本說明書中，各成分可單獨使用1種相當於各成分之物質，亦可併用2種以上。在此，關於各成分，當併用2種以上物質時，其成分之含量只要沒有特別說明，則指併用之物質的合計含量。

本說明書中，2個以上理想態樣之組合為較佳態樣。

「單元」係單體聚合而直接形成之源自上述單體1分子之原子團、與將上述原子團之一部分進行化學轉換所得原子團的總稱。「以單體為主體之單元」以下亦僅稱為「單元」。

相對於聚合物包含之全部單元，各單元的含量(質量%或莫耳%)可利用固體核磁共振光譜(NMR)法分析聚合物來求得，惟通常由各單體之饋入量計算之各單元的含量係與實際之各單元的含量大致一致。

「含氟彈性體」係指依循ASTM D6204測定在100°C、50cpm下儲存彈性模數G'顯示80以上之不具熔點的彈性含氟共聚物，有別於氟樹脂。

【0009】[含氟彈性體之製造方法]

本發明之含氟彈性體之製造方法(以下亦稱為「本製造方法」)係在實質上不含乳化劑且包含第1含氟聚合物及水性介質之水性分散液(以下亦稱為「第1水性分散液」)中，使包含四氟乙烯與全氟(烷基乙基基醚)之單體(以下亦稱為「特定單體」)進行聚合而製造第2含氟聚合物，前述第1含氟聚合物包含以四氟乙烯為

主體之單元與以全氟(烷基乙烷基基醚)為主體之單元；

第1含氟聚合物中，相對於以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烷基基醚)為主體之單元的合計，以全氟(烷基乙烷基基醚)為主體之單元為20~95莫耳%；

第2含氟聚合物中，相對於以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烷基基醚)為主體之單元的合計，以全氟(烷基乙烷基基醚)為主體之單元為20~95莫耳%；
且

在開始進行單體之聚合之前，相對於水性分散液之總質量，第1含氟聚合物之含量為0.01~4.0質量%。

【0010】 關於藉由本製造方法即便無需乳化劑亦能有效率地製造出水分散穩定性優異之含氟彈性體的理由，吾等推測在於，所用水性分散液包含預定量之第1含氟聚合物且該第1含氟聚合物中各單元之比率為預定量，藉由使用該水性分散液使第2含氟聚合物之原料單體進行聚合時，第1含氟聚合物便作為第2含氟聚合物之良好的聚合場所發揮了功能，因此發揮了所期望之效果。

根據本製造方法，即便為不使用乳化劑之情況下，仍可獲得與使用乳化劑製造之含氟彈性體同等或更高之物性值的含氟彈性體。

【0011】 <第1水性分散液>

在本製造方法中，係使用實質上不含水溶性乳化劑且包含第1含氟聚合物及水性介質之第1水性分散液。

【0012】 (乳化劑)

第1水性分散液實質上不含水溶性乳化劑。

實質上不含水溶性乳化劑意指在第1水性分散液中，相對於第1水性分散液之總質量，水溶性乳化劑之含量為10質量ppm以下，宜為100質量ppb以下，較宜為50質量ppb以下。又，亦宜為實施例中之測定方法的定量極限以下。下限可舉1質量ppb。

水溶性乳化劑之含量可使用液相層析儀質量分析計測定。具體而言，可舉國際公開第2018/181904號之段落0721~0732中記載之測定方法，宜為實施例中所示之測定方法。

【0013】 水溶性乳化劑意指對25°C之水1000g之溶解度為100mg以上的乳化劑。

水溶性乳化劑可舉含烴界面活性劑、含氟乳化劑及高分子乳化劑中之水溶性者。

後述第1含氟聚合物及後述第2含氟聚合物皆不屬於水溶性乳化劑。

水溶性乳化劑可為離子性及非離子性中之任一者。

【0014】 含烴界面活性劑係指包含烴之界面活性劑。更具體而言，碳原子中之1價取代基至少有幾個為氫原子，且亦可由氟原子及氯原子等鹵素原子所取代。含烴界面活性劑中，碳原子上取代之1價取代基宜75%以上為氫原子，較宜為85%以上為氫原子，更宜為95%以上為氫原子。

【0015】 含烴界面活性劑可舉烴界面活性劑及矽氧烷界面活性劑。烴界面活性劑意指不含矽原子、且碳原子上取代之1價取代基100%為氫原子故不含氯原子及氟原子等鹵素原子的界面活性劑。矽氧烷界面活性劑意指具有包含矽氧烷骨架之疏水性基的含烴界面活性劑，且前述矽氧烷骨架包含多數個矽氧烷單元。

【0016】 烴界面活性劑可舉陰離子性烴界面活性劑。

陰離子性烴界面活性劑意指具有羧酸基、磺酸基、硫酸基、異亞磷酸基及磷酸基等帶有負電之親水性部分、與作為疏水性部分之烷基等烴部分的烴界面活性劑。

作為陰離子性烴界面活性劑之一例，可舉由ResolutionPerformanceProducts所供給之Versatic(註冊商標)10之呈高度分支的C10三級羧酸。作為陰離子性烴界

面活性劑之其他例，可舉由BASF所供給之Avanel(註冊商標)S系列的直鏈烷基聚醚磺酸鈉。

【0017】 陰離子性烴界面活性劑亦可舉十二基硫酸鈉。

【0018】 作為陰離子性烴界面活性劑之另一例，可舉可從AkzoNobelSurfaceChemistryLLC.取得之磺基琥珀酸酯界面活性劑Lankropol(註冊商標)K8300。

【0019】 烴界面活性劑亦可舉非離子性烴界面活性劑。

非離子性烴界面活性劑不具帶電基，惟具有多為長鏈烴之疏水性部分。非離子性烴界面活性劑之親水性部分可舉由氧化乙烯之聚合獲得之聚氧化乙烯鏈等水溶性官能基。非離子性烴界面活性劑可舉各種種類之聚氧化烯嵌段，例如具有聚氧化乙烯及聚氧化丙烯之嵌段共聚物。

【0020】 非離子性烴界面活性劑可舉日本專利特表2016-537499號公報之段落[0043]~[0052]中記載之界面活性劑。

【0021】 矽氧烷界面活性劑可舉美國專利第6,841,616號(Wille等人)及美國專利第7,977,438號(Brothers等人)中記載之界面活性劑。

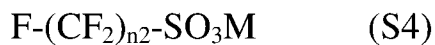
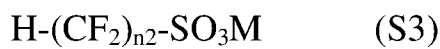
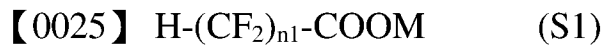
【0022】 含氟乳化劑可舉陰離子性含氟界面活性劑。

陰離子性含氟界面活性劑可舉陰離子性基除外之部分的總碳數為20以下之包含氟原子的界面活性劑、及陰離子性部分之分子量為800以下之包含氟的界面活性劑。此外，上述「陰離子性部分」意指含氟界面活性劑之陽離子除外的部分。

【0023】 高分子乳化劑可舉水溶性且於側鏈具有親水性基的聚合物。所述高分子乳化劑可舉例如包含以下述化合物為主體之單元的聚合物，前述化合物係具有在聚合中可反應之部位與親水性基者。又，還可舉將包含以下述化合物為主體之單元的聚合物進行水解等後處理後的聚合物，前述化合物係即便一開

始未具有親水性基但仍具有可成為親水性基之基團者。

【0024】第1水性分散液宜實質上不含式(S1)~式(S4)中任一者所示乳化劑。當於製造第1水性分散液中所含之第1含氟聚合物時不使用乳化劑時，可抑制式(S1)~式(S4)中任一者所示化合物之產生量，故能輕易調整該等化合物之含量。



式(S1)~式(S4)中，

$n1$ 為3~19之整數，

$n2$ 為4~20之整數，

M各自獨立為氫原子、Na、K或 NH_4 。

【0026】 (第1含氟聚合物)

第1含氟聚合物包含以四氟乙烯(以下亦稱為「TFE」)為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)(以下亦稱為「PAVE」)為主體之單元。

吾等推測第1含氟聚合物在特定單體之聚合時，會在疏水部吸附特定單體並將其組入，藉此即便在不含乳化劑之情況下仍可溶解特定單體，而容易使特定單體進行聚合。又，推測第1含氟聚合物有助於在水性分散液中之後述粒子等的分散穩定化。

【0027】由製造第1含氟聚合物時之聚合反應性優異這點及可更有效率地製造第2含氟聚合物這點來看，PAVE宜為式(1)所示單體。 $CF_2=CF-O-R^{fl}$ (1)

式(1)中， R^{fl} 表示碳數1~10之全氟烷基。由聚合反應性更優異這點來看， R^{fl} 之碳數宜為1~8，較宜為1~6，更宜為1~5，尤宜為1~3。

全氟烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

【0028】 PAVE之具體例可舉全氟(甲基乙基醚)(以下亦稱為「PMVE」)、全氟(乙基乙基醚)(以下亦稱為「PEVE」)及全氟(丙基乙基醚)(以下亦稱為「PPVE」)，由可更有效率地製造第2含氟聚合物這點來看，宜為PMVE、PPVE，較宜為PMVE。

【0029】 第1含氟聚合物中，相對於TFE單元及PAVE單元之合計，PAVE單元之含量為20~95莫耳%，宜為20~60莫耳%，由可更有效率地製造第2含氟聚合物這點來看，較宜為25~60莫耳%，更宜為25~55莫耳%。

第1含氟聚合物中，相對於第1含氟聚合物之全部單元，TFE單元及PAVE單元之合計含量宜為99.0~100.0莫耳%，較宜為99.5~100.0莫耳%，更宜為99.9~100.0莫耳%。

【0030】 第1含氟聚合物可包含有以TFE及PAVE以外之其他單體為主體之單元，由可更有效率地製造第2含氟聚合物這點來看，亦可實質上不含以其他單體為主體之單元。

實質上不含以其他單體為主體之單元意指相對於第1含氟聚合物之全部單元，以其他單體為主體之單元的含量為0.01莫耳%以下，宜為0莫耳%。

【0031】 在令用於聚合第2含氟聚合物之單體開始進行聚合之前，相對於第1水性分散液之總質量，第1含氟聚合物之含量為0.01~4.0質量%，由可更有效率地製造第2含氟聚合物這點來看，宜為0.01~0.6質量%，較宜為0.01~0.5質量%。

【0032】 本說明書中「令用於聚合第2含氟聚合物之單體開始進行聚合之前」意指聚合引發時間點之前。在此，「聚合引發時間點」可舉以下時間點等：使反應器內達聚合溫度以上之後使單體及聚合引發劑共存於反應器內的時間點、以及使單體與聚合引發劑共存於反應器內之後使反應器內達聚合溫度以上

的時間點。

此外，在令用於聚合第2含氟聚合物之單體開始進行聚合之前的第1水性分散液中，不包含用於聚合第2含氟聚合物之單體及聚合引發劑。

【0033】 第1含氟聚合物之含量(固體成分濃度)例如可利用以下方法進行測定。

第1水性分散液中之第1含氟聚合物之含量(固體成分濃度)係將第1水性分散液2.0g在170°C下加熱20分鐘後，秤量殘渣之質量，再藉由下式求算來算出固體成分濃度。

「固體成分濃度(質量%)=100×第1水性分散液之加熱殘渣(g)/第1水性分散液之質量(2.0g)」

【0034】 第1含氟聚合物之製造方法宜為在聚合引發劑存在下，於水性介質中使包含TFE及PAVE之單體進行聚合的方法。藉此，可獲得在水性介質中分散成粒狀之第1含氟聚合物。

可將分散有依上述方式獲得之第1含氟聚合物之粒子的水性介質直接作為上述第1水性分散液使用，或者亦可進一步加入另一水性介質，並將其作為上述第1水性分散液使用。又，亦可進行溶劑取代使第1含氟聚合物分散於另一水性介質中，並將其作為上述第1水性分散液使用。

【0035】 用於製造第1含氟聚合物之聚合引發劑宜為水溶性聚合引發劑，較宜為過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸類、過氧化二琥珀酸、或偶氮雙異丁基脒二鹽酸鹽等有機系聚合引發劑類，更宜為過硫酸類，尤宜為過硫酸銨。

用於製造第1含氟聚合物之水性介質可舉水、及水與水溶性有機溶劑之混合溶劑。水溶性有機溶劑之具體例可舉三級丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚及三丙二醇。

【0036】 在製造第1含氟聚合物時，宜實質上不含乳化劑。

乳化劑(乳化劑之種類及「實質上不包含」之定義等)如上述。

【0037】 宜對包含第1含氟聚合物之粒子之水性分散液實施純化處理而從中減少聚合引發劑及其分解物或使其等失去活性，然後再用於用以獲得第2含氟聚合物之聚合。

在純化處理中，係去除含第1含氟聚合物之分散液中可包含之聚合引發劑及其分解物，藉此容易獲得所期望之物性值之第2含氟聚合物。

純化方法可舉加熱處理及使用離子交換樹脂(宜為陰離子交換樹脂)進行去除之方法。

純化處理亦可實施複數次。

【0038】 (水性介質)

本製造方法中使用之水性分散液包含水性介質。第1水性分散液中所含之水性介質如上述，亦可為製造第1含氟聚合物時所使用之聚合溶劑。第1水性分散液中所含之水性介質的具體例係與上述用於製造第1含氟聚合物之水性介質的具體例相同。

在令用於聚合第2含氟聚合物之單體開始進行聚合之前，相對於第1水性分散液之總質量，水性介質之含量宜為60~99.9質量%，較宜為96~99.9質量%，更宜為98~99.9質量%。

【0039】 (其他成分)

第1水性分散液亦可包含有第1含氟聚合物及水性介質以外之其他成分。

第1水性分散液可包含之其他成分的具體例可舉鏈轉移劑、還原劑及pH調整劑。

鏈轉移劑之具體例可舉乙酸乙酯、甲醇、乙醇、三級丁基甲基醚、二乙基醚、正戊烷、環己烷、甲烷及丙烷。又，鏈轉移劑亦可舉後述式(I)所示化合物。

還原劑之具體例可舉亞硫酸或其鹽、亞硫酸氫或其鹽、硫代硫酸或其鹽、亞磺酸或其鹽、有機酸、無機鹽等。具體而言，可舉Sodium Formaldehyde Sulfoxylate Dihydrate(甲醛次硫酸鈉二水合物)、2-hydroxy-2-sulfinate acetic acid disodium(2-羥基-2-亞磺酸基乙酸二鈉)。

pH調整劑之具體例可舉無機鹽類或氨。無機鹽類之具體例可舉磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉等磷酸鹽、碳酸氫鈉及碳酸鈉等碳酸鹽。磷酸鹽之較佳具體例可舉磷酸氫二鈉2水合物及磷酸氫二鈉12水合物。

第1水性分散液包含鏈轉移劑時，相對於水性介質100質量份，鏈轉移劑之含量宜為0.1~5質量份。又，相對於後述特定單體之使用量100質量份，鏈轉移劑之使用量宜為0.1~20質量份，較宜為0.1~15質量份，更宜為0.1~10質量份。

第1水性分散液包含還原劑時，相對於水性介質100質量份，還原劑之含量宜為0.01~3.0質量份。

第1水性分散液包含pH調整劑時，相對於水性介質100質量份，pH調整劑之含量宜為0.01~3.0質量份。

【0040】 <特定單體>

特定單體係包含TFE與PAVE之單體。

相對於特定單體之使用量，TFE及PAVE之使用量宜為80~100莫耳%，較宜為90~100莫耳%，更宜為95~100莫耳%。

【0041】 特定單體亦可包含有TFE及PAVE以外之單體(以下亦稱為「其他單體」)。

其他單體之具體例可舉：具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體(以下亦稱為「DV」)；具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之至少1種原子之單體；具有腈基之單體(以下亦稱為「R_{CN}」)；及，後述之以化合物(6)為主體之單元(以下亦稱為「POAVE單元」)。

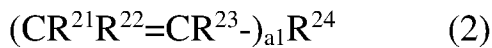
【0042】 DV係具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體。

聚合性不飽和鍵之具體例可舉碳原子-碳原子之雙鍵(C=C)、及碳原子-碳原子之三鍵(C≡C)。

由聚合反應性更優異這點來看，DV中之聚合性不飽和鍵數宜為2~6個，較宜為2或3個，更宜為2個。

由交聯橡膠物品在高溫下之壓縮永久應變變得更小這點來看，DV宜更具有氟原子。

【0043】 由交聯橡膠物品之脫模性更優異這點來看，DV宜為式(2)所示單體。



式(2)中， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 各自獨立表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基， $a1$ 表示2~6之整數， R^{24} 表示碳數1~10之 $a1$ 價全氟烴基、或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。複數個 R^{21} 、複數個 R^{22} 及複數個 R^{23} 可各自相同或互異，尤宜相同。

$a1$ 宜為2或3，尤宜為2。

由DV之聚合反應性更優異這點來看， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 宜為氟原子或氫原子，較宜為 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 全部為氟原子或其等全部為氫原子；由交聯橡膠物品之脫模性更優異這點來看，尤宜為 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 全部為氟原子。

R^{24} 可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者，宜為直鏈狀或支鏈狀，尤宜為直鏈狀。 R^{24} 之碳數宜為2~8，較宜為3~7，更宜為3~6，尤宜為3~5。

R^{24} 可具有醚性氧原子，亦可不具有醚性氧原子，惟由交聯反應性或橡膠物性更優異這點來看，宜具有醚性氧原子。

R^{24} 中之醚性氧原子數宜為1~6，較宜為1~3，尤宜為1或2。 R^{24} 中之醚性氧原子宜存在於 R^{24} 之末端。

【0044】式(2)所示單體中，理想之單體的具體例可舉式(3)所示單體及式(4)所示單體。



式(3)中， R^{31} 表示碳數1~10之2價全氟烴基、或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。



式(4)中， R^{41} 表示碳數1~10之2價全氟烴基、或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。

【0047】式(3)所示單體之具體例可列舉： $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{O})_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

式(3)所示單體中，較理想之單體的具體例可舉 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (以下亦稱為「C3DVE」)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ (以下亦稱為「C4DVE」)。

式(4)所示單體之具體例可舉 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

式(4)所示單體中，較理想之單體的具體例可舉 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ (以下亦稱為「C6DV」)。

其中，DV又宜為C3DVE或C4DVE。

【0048】具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之

至少1種原子之單體可舉具有氯原子之單體、具有溴原子之單體、具有碘原子之單體。

具有溴原子之單體的具體例可列舉： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、溴三氟乙烯、4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1(BTFB)、溴乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、全氟烯丙基溴化物、4-溴-1,1,2-三氟丁烯-1、4-溴-1,1,3,3,4,4-六氟丁烯、4-溴-3-氯-1,1,3,4,4-五氟丁烯、6-溴-5,5,6,6-四氟己烯、4-溴全氟丁烯-1、3,3-二氟烯丙基溴化物。又，可舉2-溴-全氟乙基全氟乙炔基醚、 $\text{CF}_2\text{Br}-\text{R}_f-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (R_f 為全氟伸烷基)等氟化化合物，例如 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ 、 $\text{ROCF}=\text{CF}_2$ (在此，R為低級烷基或氟烷基)等之氟乙炔基醚，具體為 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ 或 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ 。

具有碘原子之單體的具體例可舉式： $\text{CHR}=\text{CH}-\text{Z}-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{I}$ (式中，複數個R各自獨立為-H或- CH_3 ；Z係視情況含有1個以上醚氧原子之直鏈或支鏈 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ (全)氟伸烷基、或者美國專利第5674959號說明書中所揭示之(全)氟聚氧伸烷基)之碘化烯烴。又，可舉美國專利第5717036號說明書中所揭示之式： $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ 及 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ 等(式中， $n=1\sim 3$)之不飽和醚。又，可舉美國專利第4694045號說明書中所揭示之碘乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1(ITFB)、3-氯-4-碘-3,4,4-三氟丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-(乙炔基氧基)乙烷、2-碘-1-(全氟乙炔基氧基)-1,1,-2,2-四氟乙炔、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙炔基氧基)丙烷、2-碘乙基乙炔基醚、3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯及碘三氟乙炔。又，可舉碘化烯丙基、2-碘-全氟乙基全氟乙炔基醚。

具有氯原子之單體的具體例可舉將上述任一單體之溴原子或碘原子取代成氯原子者。三氟氯乙烯(CTFE)、氯乙炔及二氯亞乙炔為追加例。

【0049】 由聚合反應性這點來看， R_{CN} 宜具有聚合性不飽和鍵，尤宜具有1個聚合性不飽和鍵。聚合性不飽和鍵之具體例可舉碳原子-碳原子之雙鍵

(C=C)、碳原子-碳原子之三鍵(C≡C)。

【0050】 由脫模性及耐熱性更優異這點來看， R_{CN} 宜為下式(5)所示單體。



式(5)中， R^{51} 、 R^{52} 及 R^{53} 各自獨立表示氫原子、氟原子或甲基， R^{54} 表示碳數1~10之2價全氟烴基、或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。

由 R_{CN} 之聚合反應性優異這點來看， R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 宜為氟原子或氫原子，較宜為 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 全部為氟原子或其等全部為氫原子；由交聯橡膠物品之脫模性及耐熱性更優異這點來看，尤宜為 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 全部為氟原子。

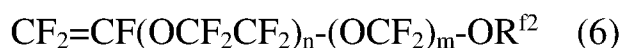
R^{54} 可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者，宜為直鏈狀或支鏈狀。 R^{54} 之碳數宜為2~8，較宜為3~7，更宜為3~6，尤宜為3~5。

R^{54} 可具有醚性氧原子，亦可不具有醚性氧原子，惟由橡膠物性更優異這點來看，宜具有醚性氧原子。

R^{54} 中之醚性氧原子數宜為1~3，尤宜為1或2。

式(5)所示單體之具體例可舉 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ (以下亦稱為「8CNVE」)、 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$ (以下亦稱為「MV5CN」)、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_3CN$ ，由脫模性及耐熱性更優異這點來看，宜為8CNVE、MV5CN。

【0052】 POAVE單元係以化合物(6)為主體之單元。



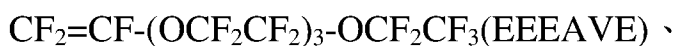
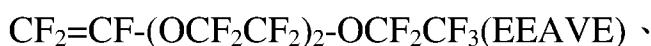
惟， R^{f2} 為碳數1~4之全氟烷基， n 為0~3之整數， m 為0~4之整數， $n+m$ 為1~7之整數。

【0053】 以 R^{f2} 來說，全氟烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。 R^{f2} 之碳數宜為1~3。

n為0時，m宜為3或4。n為1時，m宜為2~4之整數。n為2或3時，m宜為0。n宜為1~3之整數。

R^2 之碳數、n及m在上述範圍內時，將含氟彈性體做成交聯橡膠物品時的低溫特性便更優異，又能提升含氟彈性體之生產性。

【0054】化合物(6)之具體例可列舉如下。此外，化學式後方之括弧內之記述為其化合物之簡稱。



由將含氟彈性體做成交聯橡膠物品時之低溫特性更優異、又能提升含氟彈性體之生產性這些點來看，化合物(6)宜為C9PEVE、C7PEVE、EEAVE或EEEAVE。

此外，該等化合物可以對應之醇類作為原料，利用國際公開第00/56694號中記載之方法來製造。

【0055】相對於特定單體之使用量，其他單體之使用量宜為0~90莫耳%，較宜為0~80莫耳%，更宜為0~70莫耳%。

【0056】特定單體宜僅由TFE及PAVE構成，或者，特定單體宜包含TFE及PAVE，且包含選自於由以下所構成群組中之至少1種單體：具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體；具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之至少1種原子之單體；及，具有腈基之單體。

【0057】相對於上述第1水性分散液中所含之水性介質之使用量100質量份，特定單體之使用量宜為1~80質量份，較宜為1~70質量份，更宜為1~65質量

份。

【0058】 <聚合引發劑>

本製造方法中，特定單體宜在聚合引發劑存在下進行聚合。

聚合引發劑宜為油溶性自由基引發劑、水溶性自由基引發劑或水溶性氧化還原系觸媒。

油溶性自由基引發劑之具體例可舉過氧化三甲基乙酸三級丁酯(以下亦稱為「PBPV」、過氧二碳酸二異丙酯(以下亦稱為「IPP」)等油溶性有機過氧化物。

水溶性自由基引發劑之具體例可舉過硫酸銨、過硫酸鉀等過硫酸鹽、過氧化二琥珀酸、過氧化雙戊二酸、三級丁基過氧化氫(以下亦稱為「TBHP」)等水溶性有機過氧化物。

水溶性氧化還原系觸媒宜為氧化劑與還原劑的組合，且前述氧化劑為溴酸或其鹽、氯酸或其鹽、過硫酸或其鹽、過錳酸或其鹽、過氧化氫等，前述還原劑為亞硫酸或其鹽、亞硫酸氫或其鹽、硫代硫酸或其鹽、有機酸、無機鹽等。過硫酸鹽宜為過硫酸鉀或過硫酸銨。亞硫酸鹽宜為亞硫酸鈉。無機鹽可舉金屬離子與硫酸陰離子、亞硫酸陰離子或氯化物陰離子的組合。金屬離子宜為過渡金屬，可舉錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻及銀離子，宜為鐵離子。無機鹽宜為硫酸鐵(II)。

聚合引發劑宜為油溶性自由基引發劑或水溶性自由基引發劑，由可更有效率地製造含氟聚合物這點來看，較宜為油溶性自由基引發劑，更宜為油溶性有機過氧化物。

聚合引發劑亦可併用2種以上。

【0059】 相對於特定單體之使用量100質量份，聚合引發劑之使用量宜為0.01~5質量份，較宜為0.01~3質量份，更宜為0.01~2質量份。

【0060】 <步驟>

在本製造方法中，係在上述第1水性分散液中使上述特定單體進行聚合而製造第2含氟聚合物。

【0061】藉由本製造方法獲得之第2含氟聚合物包含以上述特定單體為主體之單元(以下亦稱為「特定單元」)。

【0062】第2含氟聚合物中，相對於TFE單元及PAVE單元之合計，PAVE單元為20~95莫耳%，宜為20~60莫耳%，由可更有效率地製造第2含氟聚合物這點來看，較宜為25~60莫耳%，更宜為30~55莫耳%。

第2含氟聚合物中，相對於第2含氟聚合物之全部單元，TFE單元及PAVE單元之合計含量宜為80~100莫耳%，較宜為90~100莫耳%，更宜為95~100莫耳%。

【0063】特定單體係利用常規方法投入反應系統(亦即聚合反應容器)中。例如，可將特定單體連續或間斷地投入反應系統中，以使聚合壓力達預定壓力。又，亦可使特定單體溶解於水性介質，並將所得溶液連續或間斷地投入反應系統中。

使用聚合引發劑時，聚合引發劑可整個一起添加於反應系統中，亦可分割來添加。

【0064】聚合溫度宜為10~95°C，較宜為15~90°C。

聚合壓力宜為0.5~4.0MPaG，較宜為0.6~3.5MPaG。

為批次處理時，聚合時間宜為90~1000分鐘，較宜為90~700分鐘。

【0065】特定單體之聚合宜在實質上不存在乳化劑下實施。

乳化劑可舉上述乳化劑。

實質上不存在乳化劑下意指相對於上述水性分散液中所含之水性介質之總質量，乳化劑之含量為0.03質量ppm以下的環境，宜為0.02質量ppm以下，較宜為0質量ppm。

【0066】在本製造方法中，係生成含第2含氟聚合物之粒子。具體而言，

藉由本製造方法，可獲得上述水性介質中分散有含第2含氟聚合物之粒子的第2水性分散液。

含第2含氟聚合物之粒子可包含有第1含氟聚合物，亦可不包含第1含氟聚合物。

【0067】 [第2水性分散液]

第2水性分散液係藉由本製造方法獲得之水性分散液。

具體而言，第2水性分散液包含水性介質與含含氟聚合物之粒子(以下亦稱為「特定粒子」)；

粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下；

粒子包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元，且

於含氟聚合物之末端及側鏈中之至少1者具有氯原子、溴原子、碘原子及腈基中之至少1者；並且

相對於水性分散液之總質量，乳化劑之合計含量為100質量ppm以下。

【0068】 <特定粒子>

第2水性分散液可藉由上述本製造方法而輕易獲得。因此，第2水性分散液中所含之特定粒子宜為上述含第2含氟聚合物之粒子。

特定粒子包含第2含氟聚合物時，特定粒子可包含有第1含氟聚合物，亦可不包含第1含氟聚合物。

第2水性分散液除了特定粒子外，亦可更包含有上述第1含氟聚合物之粒子。

【0069】 特定粒子包含TFE單元及PAVE單元。

TFE單元之詳細內容係與上述第1含氟聚合物中所含之TFE單元相同，理想態樣亦同。

PAVE單元之詳細內容係與上述第1含氟聚合物中所含之PAVE單元相同，理

想態樣亦同。

又，關於TFE單元及PAVE單元相對於含氟聚合物之全部單元的含量，亦與上述第2含氟聚合物中之各單元的含量相同，理想態樣亦同。

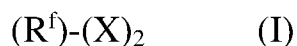
【0070】本說明書中，特定粒子中所含之含氟聚合物僅為1種時，「含氟聚合物之全部單元」意指其1種含氟聚合物中所含之所有單元。又，特定粒子中所含之含氟聚合物為2種以上時，「含氟聚合物之全部單元」意指2種以上含氟聚合物中所含之所有單元。

【0071】特定粒子亦可包含有特定單元以外之以其他單體為主體之單元。例如，可舉第2含氟聚合物中之其他單體。

【0072】關於特定粒子包含之含氟聚合物，於含氟聚合物之末端及側鏈中之至少1者具有氯原子、溴原子、碘原子及腈基中之至少1者。

藉由於製造特定粒子包含之含氟聚合物時使用上述其他單體，可導入氯原子、溴原子、碘原子及腈基。

【0073】特定粒子包含之含氟聚合物具有碘原子時，上述含氟聚合物亦宜使用式(I)所示化合物進行聚合。使用式(I)所示化合物(具有碘原子之鏈轉移劑)時，可於含氟聚合物(高分子鏈)之末端導入碘原子。



式(I)中，

R^f 為碳數1~16之氟伸烷基或芳香環基，

X為碘原子或溴原子，且至少1個為碘原子。

R^f 之氟伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。 R^f 宜為全氟伸烷基。

X宜全部為碘原子。

【0074】式(I)所示化合物可列舉：1,2-二碘全氟乙烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷(以下亦稱為「C4DI」)、1,5-二碘全氟戊烷、1,6-二碘全氟

己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、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、苯之(2-碘乙基)取代物、1-碘-4-溴全氟丁烷、1-碘-6-溴全氟己烷、1-碘-8-溴全氟辛烷、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟丁烯-1、2-溴-4-碘全氟丁烯-1、苯之單碘單溴取代物及二碘單溴取代物。

式(I)所示化合物宜為C4DI。

【0075】 特定粒子包含之含氟聚合物具有碘原子時，相對於含氟聚合物之總質量，碘原子之比率宜為0.01~5.00質量%，較宜為0.01~2.00質量%，更宜為0.01~1.00質量%。

【0076】 由特定粒子之分散穩定性這點來看，相對於本水性分散液之總質量，特定粒子之含量宜為1~50質量%，較宜為1~40質量%，更宜為1~30質量%。

【0077】 特定粒子之平均粒徑為1 μ m以下，由特定粒子之分散穩定性這點來看，宜為500nm以下，較宜為400nm以下。

由凝集性這點來看，特定粒子之平均粒徑宜為50nm以上，較宜為70nm以上，更宜為100nm以上。

特定粒子之平均粒徑係利用雷射繞射散射法測定粒度分布，令粒子群之總體積為100%求出累積曲線後，於該累積曲線上累積體積成為50%之點的粒徑。

【0078】 <水性介質>

本水性分散液中所含之水性介質的具體例係與上述用於製造第1含氟聚合物之水性介質的具體例相同。

由特定粒子之分散穩定性這點來看，相對於本水性分散液之總質量，水性介質之含量宜為50~99質量%，較宜為60~99質量%，更宜為70~99質量%。

【0079】 <乳化劑>

在第2水性分散液中，相對於第2水性分散液之總質量，乳化劑之含量為100質量ppm以下，宜為75質量ppm以下，較宜為50質量ppm以下，更宜為1質量ppm以下。又，亦宜為實施例中之測定方法的定量極限以下。下限可舉1質量ppb。

乳化劑之含量可以上述含氟彈性體之製造方法中之乳化劑之含量的測定方法來測定。

此外，乳化劑之具體例如上述。又，第2水性分散液中之乳化劑可為水溶性，亦可不為水溶性。

【0080】 <用途>

第2水性分散液如上述無需乳化劑，因此亦能輕易地藉由溶劑取代做成例如N-甲基吡咯啉酮、丙酮等有機溶劑之分散液。

例如，可將第2水性分散液與有機溶劑混合，並使用蒸發或無水硫酸鈉等進行脫水，藉此做成有機溶劑之分散液。

【0081】 第2水性分散液即便不含乳化劑，含氟聚合物仍能穩定分散。因此，可適宜用於塗佈用途、黏結劑等。

【0082】 又，藉由使特定粒子從第2水性分散液凝集，可獲得特定粒子之固體。並且，可藉由公知之方法適當成形藉由凝集獲得之特定粒子之固體。成形方法可列舉射出成形、擠製成形、共擠製成形、吹塑成形、壓縮成形、充氣成形、轉注成形或研光成形等。

【0083】 凝集方法可舉凍結凝集、酸凝集、鹼凝集、機械凝集及使用凝析劑之凝集，惟不受此限。

為凍結凝集時，凝集溫度宜為-20~0°C。凝集時間宜為1小時以上，較宜為2小時以上。

為酸凝集時，宜為將含酸之溶液添加於第2水性分散液中之方法。添加之酸

可舉鹽酸、硝酸、硫酸、草酸、氫氟酸等，宜為硝酸。含酸之溶液中之酸的濃度宜為0.1~50質量%，較宜為1~30質量%，更宜為1~10質量%。

鹼凝集宜為將含鹼之溶液添加於第2水性分散液中之方法。添加之鹼可舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸銨等，宜為氫氧化鈉。含鹼之溶液中之鹼的濃度宜為0.1~50質量%，較宜為1~30質量%，更宜為1~10質量%。

利用凝析劑之凝集可使用公知之凝析劑。公知之凝析劑可舉鋁鹽、鈣鹽、鎂鹽。具體上可舉硫酸鋁、通式 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [式中， M' 為鋰以外之一價陽離子]所示明礬、硝酸鈣、硫酸鎂，宜為明礬，較宜為 M 為鉀之鉀明礬。

由特別容易進行凝集來看，凝集方法宜為鹼凝集。

包含第2含氟聚合物之第2水性分散液可直接、或在適當調整濃度後，用於與包含不同含氟聚合物之水性分散液的共凝集。共凝集可以公知之方法實施，可採用將混合有水性分散液之混合液滴下至凝析液中的方法、或於水性分散液之混合液中滴下凝析液的方法等。具體之共凝集方法可舉凍結凝集、酸凝集、鹼凝集、機械凝集及使用凝析劑之凝集，惟不受此限。

不同含氟聚合物可舉含氟彈性體或含氟樹脂。含氟彈性體可列舉：使用六氟丙烯(以下亦稱為「HFP」)及二氟亞乙烯(以下亦稱為「VdF」)之聚合物、即HFP/VdF系彈性體；使用TFE、HFP及VdF之聚合物、即TFE/HFP/VdF系彈性體；使用TFE及丙烯之聚合物、即TFE/丙烯系彈性體；使用TFE、HFP及PAVE之聚合物、即TFE/HFP/PAVE系彈性體，惟不受此限。含氟樹脂可舉VdF或包含TFE之聚合物。包含TFE之聚合物可舉TFE均聚物、或TFE與TFE以外之烯烴的含氟共聚物。具體上可舉TFE/乙烯系共聚物、TFE/HFP系共聚物、TFE/PAVE系共聚物，惟不受此限。不同含氟聚合物之水性分散液中可包含有乳化劑，亦可不包含乳化劑。

共凝集所得之組成物視需要可藉由洗淨、乾燥而作為成型用之基礎材料使

用，從而可對成型物賦予優異之耐熱性、機械強度、耐磨耗性、透明性、成型加工性等。

【0084】 [固體組成物]

本發明之固體組成物係包含含氟聚合物者；

固體組成物包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元；且

固體組成物實質上不含乳化劑。

固體組成物實質上不含乳化劑意指在本發明之固體組成物中，相對於固體組成物之總質量，水溶性乳化劑之含量為500質量ppb以下，宜為300質量ppb以下，較宜為250質量ppb以下。又，亦宜為實施例中之測定方法的定量極限以下。下限可舉1質量ppb。

此外，乳化劑之具體例如上述。

【0085】 本說明書中，固體組成物意指固體成分質量為99質量%以上之組成物。

在此，固體成分質量係根據加熱前後之質量並利用以下方法來算出。

將固體組成物2.0g在170°C下加熱20分鐘後，秤量殘渣之質量，並藉由下述式算出固體成分質量。

$$\text{固體成分質量(質量\%)}=100\times(\text{殘渣之質量})/(\text{固體組成物之質量})$$

【0086】 本固體組成物宜藉由使用上述第2水性分散液之凝集方法來獲得。本固體組成物中所含之含氟聚合物之理想態樣係與上述第2水性分散液中所含之特定粒子中之含氟聚合物之理想態樣相同。

亦即，本固體組成物中所含之含氟聚合物宜為上述第2含氟聚合物。第2含氟聚合物可包含有第1含氟聚合物。

相對於本固體組成物之總質量，含氟聚合物之含量宜為99.0~100質量%，較

宜為99.5~100質量%，更宜為99.8~100質量%。

【0087】相對於含氟聚合物之總質量，固體組成物中之乳化劑的合計含量為500質量ppb以下，宜為300質量ppb以下，較宜為250質量ppb以下。又，亦宜為實施例中之測定方法的定量極限以下。下限可舉大於0質量ppb。

固體組成物包含之乳化劑的種類數係乳化劑之含量大於定量極限之乳化劑的種類數，不計算定量極限以下之乳化劑。具體而言，係指在對固體組成物中之乳化劑X、乳化劑Y及乳化劑Z之含量進行測定時，當乳化劑X及乳化劑Y之含量皆大於定量極限，乳化劑Z之含量為定量極限以下時，其固體組成物係包含乳化劑X及乳化劑Y之2種乳化劑。

要獲得實質上不含乳化劑之固體組成物，可舉下述方法：在含氟聚合物聚合時、亦即在前述第1含氟聚合物及前述第2含氟聚合物聚合時，不使用含烴界面活性劑、含氟乳化劑及高分子乳化劑。

乳化劑之含量可利用上述含氟彈性體之製造方法中之乳化劑之含量的測定方法來測定。

【0088】 <物性>

藉由固體組成物實質上不含乳化劑且其儲存彈性模數G'在特定範圍內，可獲得優異之加工性。加工性係以輥件捲繞性與輥件表面溫度來評估。輥件捲繞性愈佳，金屬輥表面與固體組成物間之密著力便愈提升，而能輕易地進行成型加工。輥件表面溫度愈高，愈不需要成型加工所需之加溫步驟。乳化劑會阻礙輥件之金屬表面與固體組成物間之密著，因此含有之乳化劑量愈少，輥件捲繞性愈良好。儲存彈性模數G'會影響輥件捲繞性與輥件表面溫度。

固體組成物之儲存彈性模數G'宜為200~1200kPa。若低於該範圍，輥件表面溫度便會降低，若高於該範圍，則輥件捲繞性會降低，從而加工性變差。

由加工性優異這點來看，固體組成物之儲存彈性模數G'宜為400kPa以上，

且宜為1100KPa以下，較宜為500~1100KPa，尤宜為500~1100KPa。

作為儲存彈性模數G'為200~1200kPa且包含未使用乳化劑而獲得之含氟聚合物的固體組成物之製造方法之一例，可舉在製造含氟共聚物時，調節各單體之添加順序或添加次數等方法。

本發明中之固體組成物的儲存彈性模數G'係遵循ASTM D6204測得之值，詳細測定條件如實施例所示。

本發明中之固體組成物之輥件捲繞性及輥件表面溫度的詳細測定條件、加工性評估方法如實施例所示。

【0089】 實施例

以下舉例詳細說明本發明。例1~例5為實施例，例6、例7為比較例。惟，本發明不受該等例所限。

【0090】 [測定及評估方法]

各種測定方法及評估方法如下。

【0091】 <第2水性分散液中之粒子的平均粒徑>

將後述各例之第2水性分散液作為試料，使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置(大塚電子股份公司，ELSZ)進行測定。

此外，以與第2水性分散液相同方法測定第1水性分散液中之粒子的平均粒徑後，第1水性分散液中之粒子的平均粒徑係與第2水性分散液中之粒子的平均粒徑相同。

【0092】 <聚合物中之各單元比率>

聚合物中之各單元比率係從¹⁹F-NMR分析及紅外線吸收光譜分析求得。

【0093】 <乳化劑之含量>

(測定試樣之準備)

使用凍結粉碎機Freezer Mill 6775(SPEX公司製)按下述條件將後述各例中所

得之固體物進行凍結粉碎。在供於凍結粉碎時，預先添加相對於固體物之總質量為10質量%之二丁基羥基甲苯(BHT)，而獲得粉碎粉末。凍結粉碎之條件設為固體物：3g，BHT：0.3g，運行時間：5分鐘，速率：15cps，循環：3。

於2.5g之所得粉碎粉末中加入5mL之甲醇，在50°C下進行超音波處理2小時後，進行離心分離(5000rpm，5分鐘)使各含氟聚合物沉降，並將上清液作為萃取液。

關於各萃取液中所含之式(S1)所示化合物之含量，式(S1)中之 $n=3\sim 13$ 、15及17的各化合物係藉由換算成碳數相同之全氟羧酸而求得。又，關於所得水相中所含之式(S3)所示化合物之含量，式(S3)中之 $n=4\sim 10$ 及12的各化合物係藉由換算成碳數相同之全氟磺酸而求得。

具體而言，首先將1~180ng/g之已知濃度之全氟羧酸與全氟磺酸、及界面活性劑A之甲醇標準溶液分別調製5個濃度點，並從各試樣濃度與波峰之積分值使用第一近似，藉由式(A1)、式(A1')及式(A'')求出 a 與 a' 。

$$A=a \times X \quad (A1)$$

A：全氟羧酸之波峰面積，X：全氟羧酸之濃度(ng/g)

$$A'=a' \times X' \quad (A1')$$

A'：全氟磺酸之波峰面積，X'：全氟磺酸之濃度(ng/g)

$$A''=a'' \times X'' \quad (A1'')$$

A''：界面活性劑A之波峰面積，X''：界面活性劑A之濃度(ng/g)

將測定機器及測定條件列示於下述表1。

[(0094)] [表1]

| | |
|-------|---|
| LC部 | |
| 裝置 | 島津製作所製, CTO-40C |
| 管柱名 | Shim-pack Velox SP-C18 2.7 μ m, 150mm \times 2.1mm |
| 移動相 | A 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O B CH ₃ OH |
| | 0. > 0.5分鐘 A:B= 80:20. > A:B= 75:25 線性梯度 |
| | 0.5 > 3.5分鐘 A:B= 75:25. > A:B= 70:30 線性梯度 |
| | 3.5 > 5.0分鐘 A:B= 70:30. > A:B= 40:60 線性梯度 |
| | 5.0 > 9.5分鐘 A:B= 40:60. > A:B= 20:80 線性梯度 |
| | 9.5 > 10.0分鐘 A:B= 20:80. > A:B= 2:98 線性梯度 |
| | 10.0 > 20.0分鐘 A:B= 2:98 |
| | 20.0 > 20.1分鐘 A:B= 2.0:98.0. > A:B= 80:20 線性梯度 |
| | 20.1 > 25.0分鐘 A:B= 80:20 |
| 流量 | 0.25ml/分鐘 |
| 管柱溫度 | 40°C |
| 試劑注入量 | 2 μ l |
| MS部 | |
| 裝置 | 島津製作所製, LCMS-8060NX |
| 測定模式 | MRM(多重反應監測) ESI(電噴霧游離) |
| 離子化法 | 負模式 |

將MRM測定參數列示於表2、表3及表4。

[(0095)] [表2]

| 化合物 | 碳數 | n | 前驅物 | 生成物 |
|-------|----|----|-----|-----|
| 全氟丁酸 | 4 | 3 | 213 | 169 |
| 全氟戊酸 | 5 | 4 | 263 | 219 |
| 全氟己酸 | 6 | 5 | 313 | 269 |
| 全氟庚酸 | 7 | 6 | 363 | 319 |
| 全氟辛酸 | 8 | 7 | 413 | 369 |
| 全氟壬酸 | 9 | 8 | 463 | 419 |
| 全氟癸酸 | 10 | 9 | 513 | 469 |
| 全氟十一酸 | 11 | 10 | 563 | 519 |
| 全氟十二酸 | 12 | 11 | 613 | 569 |
| 全氟十三酸 | 13 | 12 | 663 | 619 |
| 全氟十四酸 | 14 | 13 | 713 | 669 |
| 全氟十六酸 | 16 | 15 | 813 | 769 |
| 全氟十八酸 | 18 | 17 | 913 | 869 |

[(0096)] [表3]

| 化合物 | 碳數 | n | 前驅物 | 生成物 |
|---------|----|----|-----|-----|
| 全氟丁烷磺酸 | 4 | 4 | 299 | 99 |
| 全氟戊烷磺酸 | 5 | 5 | 349 | 99 |
| 全氟己烷磺酸 | 6 | 6 | 399 | 99 |
| 全氟庚烷磺酸 | 7 | 7 | 449 | 99 |
| 全氟辛烷磺酸 | 8 | 8 | 499 | 99 |
| 全氟壬烷磺酸 | 9 | 9 | 549 | 99 |
| 全氟癸烷磺酸 | 10 | 10 | 599 | 99 |
| 全氟十二烷磺酸 | 12 | 12 | 699 | 99 |

[(0097)] [表4]

| 化合物 | 前驅物 | 生成物 |
|--------|-----|-----|
| 界面活性劑A | 251 | 135 |

[(0098)] 具體而言，首先，使用上述液相析儀質量分析裝置測定上述各萃取液中所含之式(S1)及式(S3)中任一者所示化合物及界面活性劑A。使用MCRM法求出各碳數之式(S1)及式(S3)所示化合物及界面活性劑A的波峰面積。

[(0099)] 接著，式(S1)所示化合物、式(S3)所示化合物及界面活性劑A的含量係使用式(A2)、式(A2')及式(A2'')來各自算出。此外，式(A2)之a意指藉由上述式(A1)求得之a，式(A2')之a'意指藉由上述式(A1')求得之a'，式(A2'')之a''意指藉由上述式(A1'')求得之a''。

$$XC_m = AC_m/a \quad (A2)$$

XC_m ：各萃取液中之碳數(n+1)之式(S1)所示化合物之含量(ng/g)

AC_m ：各萃取液中之碳數(n+1)之式(S1)所示化合物之波峰面積

$$XC_m' = AC_m'/a' \quad (A2')$$

XC_m' ：各萃取液中之碳數n之式(S3)所示化合物之含量(ng/g)

AC_m' ：各萃取液中之碳數n之式(S3)所示化合物之波峰面積

此外，該測定之定量極限為1ng/g。

$$XCm''=ACm''/a'' \quad (A2'')$$

XCm'' ：各萃取液中之界面活性劑A之含量(ng/g)

ACm'' ：各萃取液中之界面活性劑A之波峰面積

此外，該測定之定量極限為1ng/g。

【0100】 固體物中，式(S1)相對於固體物總質量之含量(ZCm)係藉由下式(A3)求得。

$$ZCm=XCm \times \rho_1 \times La/W_1 \quad (A3)$$

ZCm ：固體物中所含之碳數(n+1)之式(S1)所示化合物之含量

ρ_1 ：萃取溶劑(在各例中為甲醇)之密度

La ：萃取溶劑之體積(在各例中為5mL)

W_1 ：萃取所使用之試樣質量(在各例中為固體物2.5g)

【0101】 固體物中，式(S3)相對於固體物總質量之含量(ZCm')係藉由下式(A4)求得。

$$ZCm'=XCm' \times \rho_1 \times La/W_1 \quad (A4)$$

ZCm' ：固體物中所含之碳數n之式(S3)所示化合物之含量

ρ_1 ：萃取溶劑(在各例中為甲醇)之密度

La ：萃取溶劑之體積(在各例中為5mL)

W_1 ：萃取所使用之試樣質量(在各例中為固體物2.5g)

固體物中，界面活性劑A相對於固體物總質量之含量(ZCm'')係藉由下式(A5)求得。

$$ZCm''=XCm'' \times \rho_1 \times La/W_1 \quad (A5)$$

ZCm'' ：固體物中所含之界面活性劑A之含量

ρ_1 ：萃取溶劑(在各例中為甲醇)之密度

La ：萃取溶劑之體積(在各例中為5mL)

W1：萃取所使用之試樣質量(在各例中為固體物2.5g)

【0102】 <碘含量測定方法>

將固體組成物進行加熱壓製，成形成100 μ m之片狀。以ZSX PrimusII(RIGAKU製)對所得片狀組成物進行螢光X射線分析，並利用基本參數法算出固體組成物(第1含氟聚合物及第2含氟聚合物之合計質量)中之碘含量。

【0103】 <儲存彈性模數G'測定方法>

測定裝置係使用橡膠加工性解析裝置「PREMIER RPA(Alpha Technologies公司製，模具形狀：D0380)」。

【0104】 <片材製作>

利用雙輥機將各例中所得之固體組成物在室溫下捏合10分鐘，而製作出厚度3mm之片材。片材之厚度係藉由調節雙輥機之間隙來調整。

將所得片材裁斷成重量為約10g，而獲得裁斷片。以2片聚酯膜(ALFA Technologies PART#F0311-S，130mm \times 130mm \times 24 μ m)包夾裁斷片，而獲得測定用試樣。將試樣載置於上述測定裝置之模具上。模具溫度已預先設定成100 $^{\circ}$ C。

接著，將試樣在100 $^{\circ}$ C、頻率30cpm、振幅角0.2deg之條件下保持2分鐘後，將振幅角設為0.5deg，並將頻率提高為10cpm、20cpm、50cpm、100cpm、200cpm、500cpm、1000cpm、2000cpm，測定儲存彈性模數。將此時在頻率2000cpm、100 $^{\circ}$ C下之儲存彈性模數作為試樣之儲存彈性模數G'(單位：kPa)。

接著，將試樣在100 $^{\circ}$ C、頻率30cpm、振幅角0.2deg之條件下保持2分鐘後，將振幅角設為0.5deg，並將頻率提高為10cpm、20cpm、50cpm、100cpm、200cpm、500cpm、1000cpm、2000cpm，測定儲存彈性模數。將此時在頻率2000cpm、100 $^{\circ}$ C下之儲存彈性模數作為試樣之儲存彈性模數G'(單位：kPa)。

【0105】 <輥件捲繞性之評估方法>

使用輥捏合機(股份公司山鐵製測試輥機)將各例中所得之固體組成物進行

捏合並製作片材，藉此確認輥件捲繞性。

上述輥捏合機具備有2支輥件(輥徑8吋，輥件長度18吋)與2個導引構件，該等導引構件係分別配置於輥件間之間隙上且在輥件之兩端部附近。藉由導引構件，於通過輥件後沿輥件軸方向擴展之被加工材的寬度會被維持成預定寬度。

量取常溫(23°C)之固體組成物200g，並在設定成以下條件之上述輥捏合機之導引構件間投入含氟聚合物。投入固體組成物後，積存於導引構件間之輥件間隙上之含氟聚合物(擋堤(bank))會消失，測定至含氟聚合物成為全部捲繞至輥件上之狀態為止的時間(亦稱為「捲繞時間」)。

- 輥件溫度：25°C
- 輥件間隙：2.5mm
- 前輥旋轉數：12rpm
- 後輥旋轉數：10rpm
- 導引構件間之寬度：150mm

輥件溫度係使用水加熱機(WTC40，中村科學工業股份公司製)進行調節。

根據下述評估基準從測定時間評估固體組成物之輥件捲繞性。

(輥件捲繞性評估基準)

○：捲繞時間在2分鐘以內。

△：捲繞時間多於2分鐘且在3分鐘以內。

×：全部含氟聚合物未捲繞至輥件上，或捲繞時間多於3分鐘。

【0106】 <輥件表面溫度>

對以上述條件獲得之片材使用接觸式溫度計(HOZAN公司製；商品名「DT-510」)確認片材表面溫度25°C後，將其再次投入輥件溫度25°C之輥件中。試驗時，水加熱機之溫度調節係設為關。除此之外的條件係設為與輥件捲繞性試驗相同的條件。投入經過5分鐘後，立即移除捲繞之片材，並以該接觸式溫度

計測定輓件之表面溫度。將此時之溫度作為輓件表面溫度。

(輓件表面溫度評估基準)

A：高於45°C

B：35~45°C

C：低於35°C

(加工性)

輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估A：皆為3分

輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估B：皆為2分

輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估C：皆為1分

◎：輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估值合計：6分

○：輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估值合計：5分

△：輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估值合計：4分

×：輓件捲繞性及輓件表面溫度之評估值合計：2分、3分

【0107】 [原料液A之製造]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入超純水(1130g)、30質量%氨水溶液(30mg)、PMVE(72g)、TFE(14g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至90°C。接著，添加過硫酸銨水溶液(5.0質量%，30cc)後，開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此添加TFE，將壓力保持固定。在壓入4g之TFE後將反應器冷卻，結束聚合反應。回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為原料液A。

將原料液A予以凍結凝集後，進行分濾並對所得含氟聚合物1A以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=34/66(莫耳比)。

【0108】 [原料液B之製造]

對上述原料液A加入HPR4002Cl(DuPont公司製，陰離子交換樹脂，200g)。

在開始攪拌後150分鐘後進行過濾，藉此分濾出原料液與離子交換樹脂。接著，對濾液加入AmberLite(註冊商標)HPR650H(DuPont公司製，陽離子交換樹脂，50g)。在開始攪拌後60分鐘後進行過濾，藉此分濾出原料液與離子交換樹脂，而獲得原料液B。原料液B中，水性介質中分散有含氟聚合物1A之粒子，且相對於原料液B之總質量，含氟聚合物1A之含量為0.6質量%。

【0109】 [例1]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入原料液B(1000g)、超純水(175g)，而獲得水性分散液B(第1水性分散液)。於其中饋入PMVE(72g)、TFE(14g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至80°C。壓入TFE與PMVE直到反應器之壓力達1.2MPa[錶壓]為止，添加過硫酸銨水溶液(2.5質量%，7ml)並開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此交替添加TFE與PMVE，將壓力保持固定。在壓入80g之TFE、63g之PMVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得138分鐘。

【0110】 此外，水性分散液B中，相對於水性分散液B之總質量，含氟聚合物1A之含量為0.5質量%。

又，令聚合所使用之水性分散液B中之水性介質的使用量為100質量份時，用於聚合之單體的使用量為12.2質量份。

水性分散液B中實質上未包含水溶性乳化劑。具體而言，係按以下方法測定界面活性劑A(C₂F₅OCF₂CF₂OCF₂COONH₄)及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液B時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液B所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液B中。

測定水性分散液B之固體成分含量，將相當於固體成分0.05g之量的水性分散液B秤量至100mL之螺口管中。之後，在秤量出之水性分散液B中，加入水與

甲醇以使成為40g之水/甲醇=50/50體積%。之後，充分振盪直到要進行凝析為止。移除固體成分，將液相以4000rpm進行離心分離1小時，萃取出上清液。除了試樣之調整方法外，以與上述乳化劑之含量之測定方法相同方法進行測定，結果相對於水性分散液B，式(S1)~式(S4)中任一者所示化合物之含量皆在定量極限以下。

【0111】 回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液1(第2水性分散液)。水性分散液1係水性介質中分散有含含氟聚合物2A之粒子(平均粒徑144.1nm)的分散液，且固體成分濃度為11.5質量%。

水性分散液1中之乳化劑之含量為100質量ppm以下。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液1時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液1所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液1中。

【0112】 將硫酸鋁水溶液添加於上述水性分散液1中並進行凝固。將所得凝固物進行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟共聚物之固體組成物1。

對所得固體組成物1以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=66/34(莫耳比)。

【0113】 [原料液C]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入超純水(180g)、PMVE(72g)、TFE(14g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至90°C。接著，添加過硫酸銨水溶液(5.0質量%，30cc)後，開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此添加TFE，將壓力保持固定。在壓入4g之TFE後將反應器冷卻，結束聚合反應。回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為原料液C。

將原料液C予以凍結凝集後，進行分濾並對所得含氟聚合物1C以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=30/70(莫耳比)。

【0114】 [原料液D]

除了使用原料液C來取代原料液A外，以與原料液B相同程序製造出原料液D。

【0115】 [例2]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入原料液D(1000g)、超純水(175g)，而獲得水性分散液D(第1水性分散液)。於其中饋入PMVE(43g)、TFE(32g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至80°C。壓入TFE與PMVE直到反應器之壓力達1.2MPa[錶壓]為止，添加過硫酸銨水溶液(2.5質量%，7ml)並開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此交替添加TFE與PMVE，將壓力保持固定。在壓入80g之TFE、63g之PMVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得173分鐘。

【0116】 此外，水性分散液D中，相對於水性分散液D之總質量，含氟聚合物1C之含量為0.4質量%。

又，令聚合所使用之水性分散液D中之水性介質的使用量為100質量份時，用於聚合之單體的使用量為25.1質量份。

水性分散液D中實質上未包含乳化劑。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液D時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液D所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液D中。

【0117】 回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液3(第2水性分散液)。水性分散液2係水性介質中分散有含含氟聚合物2C之粒子(平均粒徑174.1nm)的分散液，且固體成分濃度為11.5質量%。

水性分散液2中之乳化劑之含量為100質量ppm以下。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液2時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液2所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液2中。

【0118】 將硫酸鋁水溶液添加於上述水性分散液2中並進行凝固。將所得凝固物進行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟共聚物之固體組成物2。

對所得固體組成物2以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=34/66(莫耳比)。

【0119】 [原料液E]

除了適當變更各成分之使用量外，以與製造原料液A相同程序使含氟聚合物1E進行聚合，並將該液體作為原料液E。將原料液E予以凍結凝集後，進行分濾並對所得含氟聚合物1E以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=32/68(莫耳比)。

【0120】 [原料液F]

除了使用原料液E來取代原料液A外，以與原料液B相同程序製造出原料液F。

【0121】 [例3]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入原料液F(1000g)、超純水(182g)，而獲得水性分散液F(第1水性分散液)。於其中饋入PMVE(90g)、TFE(18g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至80°C。壓入TFE與PMVE直到反應器之壓力達1.5MPa[錶壓]為止，添加過硫酸銨水溶液(0.5質量%，16ml)並開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此交替添加TFE與PMVE，將壓力保持固定。在添加6.0g之TFE的時間點壓入C4DI(2.0g)與超純水

(10cc)。在壓入154g之TFE、133g之PMVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得300分鐘。

【0122】此外，水性分散液F中，相對於水性分散液F之總質量，含氟聚合物1E之含量為0.4質量%。

又，令聚合所使用之水性分散液F中之水性介質的使用量為100質量份時，用於聚合之單體的使用量為40.6質量份。

水性分散液F中實質上未包含乳化劑。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液F時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液F所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液F中。

【0123】回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液3。水性分散液3係水性介質中分散有含含氟聚合物2E之粒子(平均粒徑89.9nm)的分散液，且固體成分濃度為19.3質量%。

水性分散液3中之乳化劑之含量為100質量ppm以下。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液3時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液3所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液3中。

【0124】將硫酸鋁水溶液添加於上述水性分散液中並進行凝固。將所得凝固物進行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟共聚物之固體組成物3。

對所得固體組成物3以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=35/65(莫耳比)。相對於含氟聚合物1E與含氟聚合物2E之質量的合計，碘含量為0.04質量%。

【0125】 [原料液G]

除了適當變更各成分之使用量外，以與製造原料液A相同程序使含氟聚合物1G進行聚合，並將該液體作為原料液G。將原料液G予以凍結凝集後，進行分濾並對所得氟聚合物1G以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=32/68(莫耳比)。

【0126】 [原料液H]

除了使用原料液G來取代原料液A外，以與原料液B相同程序製造出原料液H。

【0127】 [例4]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入原料液H(1000g)、超純水(182g)，而獲得水性分散液H(第1水性分散液)。於其中饋入PMVE(90g)、TFE(18g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至75°C。壓入TFE與PMVE直到反應器之壓力達1.5MPa[錶壓]為止，添加過硫酸銨水溶液(0.5質量%，16ml)並開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此交替添加TFE與PMVE，將壓力保持固定。在添加6.0g之TFE的時間點壓入C4DI(2.0g)與超純水(10cc)。在壓入160g之TFE、133g之PMVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得440分鐘。

【0128】 此外，相對於水性分散液H之總質量，含氟聚合物1G之含量為0.4質量%。

又，令聚合所使用之水性分散液H中之水性介質的使用量為100質量份時，用於聚合之單體的使用量為40.6質量份。

水性分散液H中實質上未包含乳化劑。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液H時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液H所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液H中。

【0129】 回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液4(第2水性分散液)。水性分散液4係水性介質中分散有含含氟聚合物2G之粒子(平均粒徑90.5nm)的分散液，且固體成分濃度為20.1質量%。

水性分散液4中之乳化劑之含量為100質量ppm以下。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液4時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液4所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液4中。

【0130】 將硫酸鋁水溶液添加於上述水性分散液中並進行凝固。將所得凝固物進行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟共聚物之固體組成物4。

對所得固體組成物4以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=34/66(莫耳比)。相對於含氟聚合物1H與含氟聚合物2H之質量的合計，碘含量為0.04質量%。

【0131】 [原料液P]

除了適當變更各成分之使用量外，以與製造原料液A相同程序使含氟聚合物1P進行聚合，並將該液體作為原料液P。將原料液P予以凍結凝集後，進行分濾並對所得氟聚合物1N以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元=34/66(莫耳比)。

【0132】 [原料液Q]

除了使用原料液P來取代原料液A外，以與原料液B相同程序製造出原料液Q。

【0133】 [例5]

於具備錨型葉片之內容積2.2L的不鏽鋼製耐壓反應器中饋入原料液Q(850g)、超純水(332g)、磷酸氫二鈉12水合物(0.11g)，而獲得水性分散液Q(第1

水性分散液)。於其中饋入PMVE(90g)、TFE(18g)、8CNVE(1.1g)，一邊以600rpm攪拌一邊升溫至80°C。壓入TFE與PMVE直到反應器之壓力達1.5MPa[錶壓]為止，添加過硫酸銨水溶液(3質量%，18ml)並開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此交替添加TFE與PMVE，將壓力保持固定。每添加16g之TFE，便添加12g之PMVE、1.26g之8CNVE。為了將聚合速度保持固定，適當加入過硫酸銨水溶液。在壓入160g之TFE、108g之PMVE、12.6g之8CNVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得130分鐘。3質量%過硫酸銨水溶液之總添加量為24ml。

此外，相對於水性分散液Q之總質量，含氟聚合物1P之含量為0.6質量%。

又，令聚合所使用之水性分散液Q中之水性介質的使用量為100質量份時，用於聚合之單體的使用量為23質量份。

水性分散液Q中實質上未包含乳化劑。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液Q時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液Q所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液Q中。

【0134】回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液5(第2水性分散液)。水性分散液5係水性介質中分散有含含氟聚合物2P之粒子(平均粒徑45.5nm)的分散液，且固體成分濃度為19.1質量%。

水性分散液5中之乳化劑之含量為100質量ppm以下。具體而言，係以與水性分散液B相同方法測定界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示各化合物之含量。此外，在製造水性分散液5時，界面活性劑A及式(S1)~式(S4)所示化合物以外之乳化劑不會從製造水性分散液5所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於水性分散液5中。

將3質量%硝酸水溶添加於上述水性分散液中並進行凝固。將所得凝固物進

行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟共聚物之固體組成物5。

對所得固體組成物5以NMR進行分析，結果得PMVE單元/TFE單元/8CNVE單元=68.3/31.2/0.5(莫耳比)。

【0135】 [原料液K]

於1.0L之玻璃製反應器中饋入超純水(593g)及MMA(甲基丙烯酸甲酯，2.8g)，一邊以500rpm攪拌一邊升溫至60°C。接著，添加過硫酸銨水溶液(10質量%，6.0cc)後，進行聚合60分鐘。聚合反應結束後，取出液體，並將該液體作為原料液K。

加熱原料液K並去除水後，使殘渣加熱乾燥而獲得烴聚合物(聚MMA)。

【0136】 [原料液L]

對上述原料液K(490g)加入PuroliteA300((Purolite公司製)，陰離子交換樹脂，20g)。在開始攪拌後60分鐘後進行過濾，藉此分濾出原料液與離子交換樹脂，而獲得原料液L。

原料液L中，水性介質中分散有烴聚合物(聚MMA)之粒子(平均粒徑116nm)，從MMA之饋入量，相對於原料液L之總質量，烴聚合物之含量為0.47質量%。

【0137】 [例6]

於具備錨型葉片之內容積2.2L之不鏽鋼製耐壓反應器中饋入原料液L(3.91g)、超純水(1162g)，而獲得水性分散液L。將水性分散液L一邊以600rpm攪拌一邊升溫至80°C，並於其中饋入PMVE(72g)及TFE(14g)。接著，添加過硫酸銨水溶液(20質量%，5mL)後，開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此進一步添加TFE與PMVE，將壓力保持在固定1.2MPa[錶壓]。在壓入160g之TFE、133g之PMVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得411分鐘。

回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液6。水

性分散液6係水性介質中分散有含含氟聚合物2L之粒子(平均粒徑195.2nm)的分散液，且固體成分濃度為20.7質量%。將硫酸鋁水溶液添加於上述水性分散液中並進行凝固。將所得凝固物進行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟聚合物2L之固體組成物6。

【0138】 [例7]

將具備錨型葉片之內容積2.1L的不鏽鋼製耐壓反應器脫氣後，將氣相進行氮置換，使用錨型葉片以600rpm之速度一邊攪拌一邊饋入超純水(1004g)、作為乳化劑之 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ (界面活性劑A)之30質量%溶液(80.1g)及磷酸氫二鈉12水合物之5質量%水溶液(10.49g)，而獲得水性分散液M。於此，將PMVE(72g)、TFE(14g)壓入容器內後，將內溫升溫至80°C。接著，添加過硫酸銨水溶液(1.0質量%，20mL)後，開始聚合。反應器內之壓力會隨著聚合開始而降低，因此進一步添加TFE與PMVE，將壓力保持在固定1.2MPa[錶壓]。在壓入160g之TFE、133g之PMVE後將反應器冷卻，結束聚合反應。聚合時間得262分鐘。

回收殘存於反應器內之氣體後，取出液體。將該液體作為水性分散液7。水性分散液7係水性介質中分散有含含氟聚合物2M之粒子(平均粒徑80.0nm)的分散液，且固體成分濃度為20.0質量%。將硫酸鋁水溶液添加於上述水性分散液中並進行凝固。將所得凝固物進行水洗並乾燥，而獲得含橡膠狀含氟聚合物2M之固體組成物7。

【0139】 [評估]

<2質量%減少溫度>

將10mg之固體組成物(試樣)秤量至鋁盤，在空氣環境下，以10°C/分鐘從30°C升溫至550°C。令升溫前之試樣質量為100%時，將質量達98%之溫度作為2質量%減少溫度。2質量%減少溫度愈高，可謂耐熱性愈優異。

此外，裝置係使用Hitachi High-Tech公司製NEXTA STA系列STA200。

【0140】 <水分散穩定性>

使用直徑60mm之圓盤渦輪(disk turbine)，將水性分散液1~7之各水性分散液30g進行2000rpm×180分鐘之高速攪拌後，測定此時產生之下述所示沉澱率，評估水分散穩定性。沉澱率之值愈低，水分散穩定性愈優異。

$$\text{沉澱率(\%)} = 100 \times \frac{\text{沉澱之凝集物(g)}}{30(\text{g}) \times \text{含氟聚合物之濃度(質量\%) / 100}$$

[0141] [表5]

| 試液 | 第1水性分散液 | | | 第2水性分散液 | | | 互穩組成物 |
|----|---------|-------------------|--------------|---------------|---------------|------------------------|-------|
| | 種類 | 在製造時之 其互穩性A之使用 | 乳白點之含有 種類 | 互穩成分濃度 質量% | 粘度 [mPa·s] | 水分散穩定性 (貯藏時) [%] | |
| 例1 | A、B | 不使用 | 無 | 11.5 | 144.1 | 30.0 | 357 |
| 例2 | G、D | 不使用 | 無 | 20.4 | 70.3 | 20.0 | — |
| 例3 | E、F | 不使用 | 無 | 27.6 | 96.0 | 30.0 | — |
| 例4 | G、E | 不使用 | 無 | 28.4 | 97.2 | 30.0 | — |
| 例5 | B、Q | 不使用 | 無 | 19.1 | 43.5 | 20.0 | — |
| 例6 | K、I | 不使用 | 無 | 20.7 | 195.2 | 30.0 | — |
| 例7 | — | 使用 | 有 | 20.0 | 80.0 | 20.0 | — |

【0142】表5中，式(S2)之含量意指相對於固體組成物之總質量，式(S2)中之 n_1 為3~19之整數的各化合物之含量的合計；式(S3)之含量意指相對於固體組成物之總質量，式(S3)中之 n_2 為4~20之整數的各化合物之含量的合計；式(S4)之含量意指相對於固體組成物之總質量，式(S4)中之 n_2 為4~20之整數的各化合物之含量的合計。

此外，在製造固體組成物1~5時，式(S1)~式(S4)所示化合物及界面活性劑A以外之乳化劑不會從製造固體組成物1~5所使用之成分生成且亦未使用，故不包含於固體組成物1~5中。

(0143) 表6

| 互穩結構物之種類 | 第1 | 第2 | 第3 | 第4 | 第5 | 第6 | 第7 |
|------------------|----|----|----|----|----|-----|------|
| n=3 | 3 | 3 | 4 | 5 | 9 | 5 | 7 |
| n=4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12 | 16 |
| n=5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| n=6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| n=7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| n=8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 15 | 0 |
| n=9 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| n=10 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2 | 3 | 0 |
| n=11 | 0 | 0 | 1 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| n=12 | 0 | 0 | 2 | 0 | 1 | 180 | 0 |
| n=13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| n=14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 500 | 0 |
| n=15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| n=16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| n=17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| n=18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| n=19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 或(S2)之會量(質量ppb) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 或(S3)之會量(質量ppb) | 0 | 0 | 0 | 0 | 13 | 0 | 0 |
| 或(S4)之會量(質量ppb) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 界互穩性狀A之會量(質量ppb) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | >250 |
| 合計(ppb) | 14 | 10 | 10 | 0 | 36 | 759 | >250 |

(S1)之會量(質量ppb)

<加工性評估結果>

〔0144〕 〔表1〕

| | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 |
|--------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 乳化劑 | 不包含 | 不包含 | 不包含 | 不包含 | 不包含 | 包含 | 包含 |
| G | 1100 | 927 | 673 | 558 | 589 | 367 | 1000 |
| 腐蝕接觸性 | A | A | A | A | A | C | C |
| 曝曬劣化耐性 | A | A | A | B | B | B | A |
| 加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ |

〔0145〕 根據本發明之含氮彈性體之製造方法顯示，雖使用環境危害小之水性介質，卻無需乳化劑便可有效率地製造水分散穩定性優異之含氮彈性體(例1~例5)。

相對於此，例6所得含氮彈性體之水分散穩定性差。又，例7為使用乳化劑之含氮彈性體之製造方法，已確認例1~例5皆為即便在實質上未使用乳化劑之情況下，仍有與使用乳化劑時相同之效率及水分散穩定性。

〔0146〕 此外，在此係援引已於2023年7月19日提申之日本專利申請案2023-117444號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容，並納入作為本發明說明書之揭示。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種含氟彈性體之製造方法，係在實質上不含水溶性乳化劑且包含第1含氟聚合物及水性介質之水性分散液中，使包含四氟乙烯與全氟(烷基乙烯基醚)之單體進行聚合而製造第2含氟聚合物，前述第1含氟聚合物包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元；

前述第1含氟聚合物中，相對於前述以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元的合計，前述以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元之含量為20~95莫耳%；

前述第2含氟聚合物中，相對於前述以四氟乙烯為主體之單元及前述以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元的合計，前述以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元之含量為20~95莫耳%；且

在開始進行前述單體之聚合之前，相對於前述水性分散液之總質量，前述第1含氟聚合物之含量為0.01~4.0質量%。

【請求項2】 如請求項1之含氟彈性體之製造方法，其中前述單體僅由四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)構成，或者，

前述單體包含四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)，且包含選自於由以下所構成群組中之至少1種單體：具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體；具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之至少1種原子之單體；以及，具有腈基之單體。

【請求項3】 如請求項1或2之含氟彈性體之製造方法，其中相對於前述水性介質之使用量100質量份，前述單體之使用量為1~80質量份。

【請求項4】 如請求項1或2之含氟彈性體之製造方法，其係在聚合引發劑存在下使前述單體進行聚合。

【請求項5】 一種水性分散液，包含水性介質與含含氟聚合物之粒子；

前述粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下；

前述粒子包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元，且

於前述含氟聚合物之末端及側鏈中之至少1者具有氯原子、溴原子、碘原子及腈基中之至少1者；並且

相對於前述水性分散液之總質量，乳化劑之含量為100質量ppm以下。

【請求項6】 如請求項5之水性分散液，其中前述粒子以單元而言僅由以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元構成，或者，

前述粒子包含以四氟乙烯為主體之單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元，且包含選自於由以下所構成群組中之至少1種單元：以具有2個以上聚合性不飽和鍵之單體為主體之單元；以具有1個以上選自於由氯原子、溴原子及碘原子所構成群組中之至少1種原子之單體為主體之單元；以及，以具有腈基之單體為主體之單元。

【請求項7】 一種固體組成物，係包含含氟聚合物者；

前述固體組成物包含以四氟乙烯為主體之單元與以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之單元；並且

前述固體組成物實質上不含乳化劑，且其儲存彈性模數 G' 為200~1200kPa。

【請求項8】 如請求項7之固體組成物，其於前述含氟聚合物之末端及側鏈中之至少1者具有氯原子、溴原子、碘原子及腈基中之至少1者。

【請求項9】 一種交聯橡膠物品，係使如請求項8之固體組成物交聯而成者。