



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118027319 A

(43) 申请公布日 2024.05.14

(21) 申请号 202410178484.2

C08F 2/38 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.08

(30) 优先权数据

2019-088302 2019.05.08 JP

(62) 分案原申请数据

202080033197.2 2020.05.08

(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 中野麻里奈 川部琢磨 东昌弘

石原寿美

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

专利代理师 孟伟青 褚瑶杨

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书35页

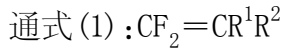
(54) 发明名称

含氟聚合物

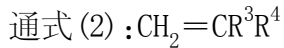
(57) 摘要

本发明提供含氟聚合物,其特征在于,其是包含链段A和链段B的含氟聚合物,该链段A包含来自四氟乙烯的单体单元,该链段B包含来自通式(1)和/或通式(2)的单体单元,所述含氟聚合物是嵌段共聚物。通式(1): $CF_2=CR^1R^2$ 。通式(2): $CH_2=CR^3R^4$ 。

1. 一种含氟聚合物,其特征在于,其是包含链段A和链段B的含氟聚合物,该链段A包含来自四氟乙烯的单体单元,该链段B包含来自通式(1)和/或通式(2)的单体单元,所述含氟聚合物是嵌段共聚物,



通式(1)中, R^1 为H或F; R^2 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}^d_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基,所述含氟烷基、所述含氟乙烯基或所述含氟烷氧基在碳原子间包含或不包含氧原子;或者所述 R^1 和所述 R^2 相互键合形成环;



通式(2)中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}^k_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基,所述含氟烷基、所述含氟乙烯基或所述含氟烷氧基在碳原子间包含或不包含氧原子;或者所述 R^3 和所述 R^4 相互键合形成环。

2. 如权利要求1所述的含氟聚合物,其中,链段A仅包含来自四氟乙烯的单体单元。

3. 如权利要求1或2所述的含氟聚合物,其中,链段B包含基于选自由六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、乙烯基酯类、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯烃、乙烯基酰胺、氟代烷基乙烯和含氟丙烯酸酯单体组成的组中的至少一种单体的单体单元。

4. 如权利要求3所述的含氟聚合物,其中,链段B为由聚乙烯基酯、聚乙烯基酰胺或聚偏二氯乙烯形成的链段。

5. 如权利要求1或2所述的含氟聚合物,其中,链段A与链段B的质量比(A/B)为99/1 ~ 1/99。

含氟聚合物

[0001] 本申请是分案申请,其针对的申请的中国国家申请号为202080033197.2、国际申请号为PCT/JP2020/018710,申请日为2020年05月08日、进入中国的日期为2021年11月02日,发明名称为“含氟聚合物的制造方法和含氟聚合物”。

技术领域

[0002] 本发明涉及含氟聚合物的制造方法和含氟聚合物。

背景技术

[0003] 作为含氟聚合物的制造方法,采用了乳液聚合、溶液聚合。

[0004] 例如,专利文献1中记载了在微乳液以及作为链转移剂的0-乙基S-(1-甲氧基羰基乙基)二硫代碳酸酯的存在下将四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)进行聚合的技术,所述的微乳液是通过将式: $CF_2C_{10}(CF_2-CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_mCF_2COOH$ (式中, $n/m=10$,具有600的平均分子量)的具有酸性末端基团的全氟聚氧化烯与 $n/m=20$ 且具有450的平均分子量的式: $CF_3O(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_mCF_3$ 的全氟聚醚进行混合而预先得到的。

[0005] 专利文献2中记载了一种通过受控自由基共聚而进行的共聚物的制备方法,该方法包括在引发剂和链转移剂的存在下进行的三氟乙烯单体与至少一种不同于三氟乙烯的附加单体的共聚工序,上述链转移剂是黄原酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物或一碘化合物,其中所制备的共聚物是嵌段共聚物并且共聚工序中存在的单体由偏二氟乙烯和三氟乙烯形成;或者包含偏二氟乙烯、三氟乙烯和至少一种附加单体并且链转移剂的量与单体的量的摩尔比为0.001至0.020、且TrFE单体的量相对于共聚单体的量的初期摩尔比为10%至90%、优选为20%至50%。

[0006] 专利文献3中记载了一种在特定的有机碲化合物的存在下将卤代烯烃进行聚合的聚合物的制造方法。

[0007] 专利文献4中记载了下述方法:在高压釜中投入作为溶剂和作为乙烯基酯单体的乙酸丁酯,加入作为聚合引发剂的Perbutyl PV(产品名、日油株式会社制造),将高压釜进行真空置换,将槽温升温至60℃,在搅拌下在其中封入四氟乙烯,开始反应。

[0008] 非专利文献1中记载了使用溶液聚合在有机溶剂中将TFE和异丁基乙烯基醚进行交替共聚的技术。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特表2017-515948号公报

[0012] 专利文献2:日本特表2015-514854号公报

[0013] 专利文献3:国际公开第2018/164147号

[0014] 专利文献4:国际公开第2014/123221号

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:Ameduri、Macromolecules、2018年、51卷、6724页

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明的目的在于提供含氟聚合物的新制造方法。并且提供新的含氟聚合物。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明涉及一种含氟聚合物的制造方法,其是通过溶液聚合或分散聚合制造含氟聚合物的方法,其特征在于,该制造方法包括在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下,(i)将四氟乙烯进行均聚的工序;或者(ii)将四氟乙烯与下述通式(1)所示的单体和/或通式(2)所示的单体进行无规共聚的工序,上述链转移剂为选自由二硫酯化合物、二硫代氨基甲酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物以及黄原酸酯化合物组成的组中的至少一种,上述含氟聚合物中,基于四氟乙烯的聚合单元为50~100摩尔%。

[0021] 通式(1):



[0023] (式中, R^1 为H或F; R^2 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}^d_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0024] 通式(2):

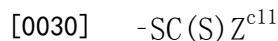


[0026] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}^k_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0027] 本发明还提供一种含氟聚合物,其特征在于,其由Af-CRP

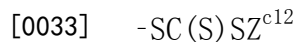
[0028] (式中,Af为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段、或者为来自四氟乙烯的单体单元与来自下述通式(1)和/或通式(2)所示的单体的单体单元经无规共聚而成的含氟聚合物链段,基于四氟乙烯的聚合单元为50~100摩尔%。CRP为下式(CRP1)~(CRP5)中的任一者)所表示。

[0029] 式(CRP1):



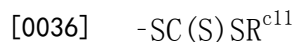
[0031] (式中, $\text{Z}^{\text{c}11}$ 为烷基或芳基。)

[0032] 式(CRP2):



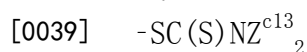
[0034] (式中, $\text{Z}^{\text{c}12}$ 为烷基或芳基。)

[0035] 式(CRP3):



[0037] (式中, $\text{R}^{\text{c}11}$ 为1价有机基团。)

[0038] 式(CRP4):



[0040] (式中, $\text{Z}^{\text{c}13}$ (i)相互独立地为烷基、芳基或4-吡啶基;或者(ii)为相互键合并与式中的N原子一起形成杂环的基团。)

[0041] 式 (CRP5) :

[0042] $-\text{SC}(\text{S})\text{OZ}^{\text{c14}}$

[0043] (式中, Z^{c14} 为烷基或芳基。)

[0044] 通式 (1) :

[0045] $\text{CF}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$

[0046] (式中, R^1 为 H 或 F; R^2 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}^d_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同, 为 H 或取代基; Rf^a 相同或不同, 为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0047] 通式 (2) :

[0048] $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{R}^4$

[0049] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或 F; R^4 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}^k_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同, 为 H 或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同, 为 H 或取代基; Rf^c 相同或不同, 为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0050] 本发明进一步提供一种含氟聚合物, 其特征在于, 其由 Bf-CRP

[0051] (式中, Bf 为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段。CRP 为下式 (CRP1) ~ (CRP5) 中的任一者) 所表示。

[0052] 式 (CRP1) :

[0053] $-\text{SC}(\text{S})\text{Z}^{\text{c11}}$

[0054] (式中, Z^{c11} 为烷基或芳基。)

[0055] 式 (CRP2) :

[0056] $-\text{SC}(\text{S})\text{SZ}^{\text{c12}}$

[0057] (式中, Z^{c12} 为烷基或芳基。)

[0058] 式 (CRP3) :

[0059] $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^{\text{c11}}$

[0060] (式中, R^{c11} 为 1 价有机基团。)

[0061] 式 (CRP4) :

[0062] $-\text{SC}(\text{S})\text{NZ}^{\text{c13}}_2$

[0063] (式中, Z^{c13} (i) 相互独立地为烷基、芳基或 4-吡啶基; 或者 (ii) 为相互键合并与式中的 N 原子一起形成杂环的基团。)

[0064] 式 (CRP5) :

[0065] $-\text{SC}(\text{S})\text{OZ}^{\text{c14}}$

[0066] (式中, Z^{c14} 为烷基或芳基。)

[0067] 本发明还提供一种含氟聚合物的制造方法, 其是通过溶液聚合或分散聚合制造含氟聚合物的方法, 其特征在于, 该制造方法包括在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下, (iii) 将四氟乙烯进行均聚, 其后将下述通式 (1) 和/或通式 (2) 所示的单体进行嵌段共聚的工序; 或者 (iv) 将下述通式 (1) 和/或通式 (2) 进行聚合, 其后将四氟乙烯进行嵌段共聚的工序, 上述链转移剂为选自由二硫酯化合物、二硫代氨基甲酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物以及黄原酸酯化合物组成的组中的至少一种。

[0068] 通式(1)：



[0070] (式中, R^1 为H或F; R^2 为-C1、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}_2^d$ 、-CN、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0071] 通式(2)：



[0073] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为-C1、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}_2^k$ 、-CN、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0074] 上述溶剂优选为非氟系有机溶剂或氟系有机溶剂。

[0075] 上述工序(iii)中,通式(1)和/或通式(2)所示的单体相对于溶剂的浓度优选为0.1~20摩尔/升。

[0076] 本发明还提供一种含氟聚合物,其特征在于,其包含：

[0077] 包含来自四氟乙烯的单体单元的链段A;以及

[0078] 包含来自通式(1)和/或通式(2)的单体单元的链段B。

[0079] 通式(1)：



[0081] (式中, R^1 为H或F; R^2 为-C1、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}_2^d$ 、-CN、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0082] 通式(2)：



[0084] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为-C1、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}_2^k$ 、-CN、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0085] 上述链段A优选仅由来自四氟乙烯的单体单元形成。

[0086] 上述链段B优选包含基于选自由六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、乙烯基酯类、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯炔、乙烯基酰胺、氟代烷基乙烯和含氟丙烯酸酯单体组成的组中的至少一种单体的单体单元。

[0087] 上述链段B优选为由聚乙烯基酯、聚乙烯基酰胺或聚偏二氯乙烯形成的链段。

[0088] 本发明的含氟聚合物中,上述链段A与链段B的质量比(A/B)优选为99/1~1/99。

[0089] 发明的效果

[0090] 本发明的制造方法能够利用新方法制造含氟聚合物。另外,本发明的含氟聚合物新颖。

具体实施方式

[0091] 在对本发明进行具体说明之前,对本说明书中使用的一些术语进行定义或说明。

[0092] 本说明书中,氟树脂为部分结晶性含氟聚合物,是氟塑料。氟树脂具有熔点、具有热塑性,可以为熔融加工性、也可以为非熔融加工性。

[0093] 本说明书中,熔融加工性是指能够使用挤出机和注射成型机等现有的加工设备将聚合物熔融并进行加工。因此,熔融加工性的氟树脂通过后述的测定方法测定的熔体流动速率通常为0.01~500g/10分钟。

[0094] 本说明书中,氟橡胶是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度10°C/分钟)或者差示热分析[DTA](升温速度10°C/分钟)中出现的熔解峰(ΔH)的大小为4.5J/g以下。氟橡胶通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性:能够将聚合物进行拉伸,在聚合物拉伸所需要的力已经不再应用时,能够保持其原来的长度。

[0095] 本说明书中,部分氟化橡胶是指包含含氟单体单元且全氟单体单元的含量相对于全部聚合单元小于90摩尔%的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)的大小的含氟聚合物。

[0096] 本说明书中,全氟橡胶是指全氟单体单元的含量相对于全部聚合单元为90摩尔%以上的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)大小的含氟聚合物,进而是含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上的聚合物。本说明书中,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度通过由构成含氟聚合物的各单体的种类和含量计算含氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)而求出。

[0097] 本说明书中,全氟单体是指分子中不包含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体也可以是除了碳原子和氟原子以外与碳原子键合的氟原子中有几个被氯原子所取代的单体,还可以是除了碳原子以外还具有氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子的单体。作为上述全氟单体,优选全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体中不包含提供交联部位的单体。

[0098] 提供交联部位的单体是指具有交联性基团的单体(硫化点单体),该交联性基团向含氟聚合物提供用于通过固化剂形成交联的交联部位。

[0099] 本说明书中,聚四氟乙烯[PTFE]优选为四氟乙烯的含量相对于全部聚合单元为99摩尔%以上的含氟聚合物。

[0100] 本说明书中,氟树脂(其中不包括聚四氟乙烯)和氟橡胶均优选为四氟乙烯的含量相对于全部聚合单元小于99摩尔%的含氟聚合物。

[0101] 本说明书中,构成含氟聚合物的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当地组合而计算出。

[0102] 本说明书中,“有机基团”是指含有1个以上的碳原子的基团、或者从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团。

[0103] 该“有机基团”的示例包括:

[0104] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0105] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0106] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

- [0107] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0108] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0109] 可以具有1个以上的取代基的环烷二烯基、
- [0110] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0111] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0112] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、
- [0113] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- [0114] 氰基、
- [0115] 甲酰基、
- [0116] RaO- 、
- [0117] RaCO- 、
- [0118] RaSO_2- 、
- [0119] RaCOO- 、
- [0120] RaNRaCO- 、
- [0121] RaCONRa- 、
- [0122] RaOCO- 、
- [0123] RaOSO_2- 、以及
- [0124] RaNRbSO_2-
- [0125] (这些式中,Ra独立地为
- [0126] 可以具有1个以上的取代基的烷基、
- [0127] 可以具有1个以上的取代基的烯基、
- [0128] 可以具有1个以上的取代基的炔基、
- [0129] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0130] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0131] 可以具有1个以上的取代基的环烷二烯基、
- [0132] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0133] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0134] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
- [0135] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- [0136] Rb独立地为H或者可以具有1个以上的取代基的烷基)。
- [0137] 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。
- [0138] 另外,本说明书中,“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、磺酰基、含氟磺酰基、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、氨基磺酰基、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、氨基磺酰基氨基、氨基磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨基磺酰

基、二脂肪族氧基氧磷基以及二芳香族氧基氧磷基。这些取代基中,与碳原子键合的氢原子的一部分或全部可以被氟原子所取代。

[0139] 上述脂肪族基团可以是饱和的也可以是不饱和的,并且可以具有羟基、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。

[0140] 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。

[0141] 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-咪啉基等。

[0142] 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。

[0143] 上述酰氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等,例如可以举出乙酰基氨基、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。

[0144] 上述脂肪族氧基羰基可以是饱和的也可以是不饱和的,并且可以具有羟基、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。

[0145] 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。

[0146] 上述脂肪族磺酰基可以是饱和的也可以是不饱和的,并且可以具有羟基、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族磺酰基,可以举出总碳原子数为1~6、优选总碳原子数为1~4的烷基磺酰基,例如甲磺酰基等。

[0147] 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6~10的芳基磺酰基,例如苯磺酰基等。

[0148] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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,更优选可以举出氨磺酰基、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。

[0152] 上述脂肪族氧基可以是饱和的也可以是不饱和的,并且可以具有甲氧基、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。

[0153] 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。

[0154] 上述脂肪族硫基可以是饱和的也可以是不饱和的,并且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。

[0155] 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,优选可以举出氨基甲酰基氨基、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。

[0156] 此外,本说明书中,由端点表示的范围中包括该范围内包含的全部数值(例如,1~10中包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0157] 此外,本说明书中,“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)。

[0158] 接着对本发明进行具体说明。

[0159] 本发明的制造方法是通过溶液聚合或分散聚合制造含氟聚合物的方法,其包括在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下,(i)将四氟乙烯进行均聚的工序;或者(ii)将四氟乙烯与下述通式(1)和/或通式(2)所示的单体进行无规共聚的工序,上述链转移剂为选自由二硫酯化合物、二硫代氨基甲酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物以及黄原酸酯化合物组成的组中的至少一种,上述含氟聚合物中,基于四氟乙烯的聚合单元为50~100摩尔%(下文中称为“本发明的第1制造方法”)。

[0160] 通式(1):



[0162] (式中, R^1 为H或F; R^2 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}_2^d$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0163] 通式(2):



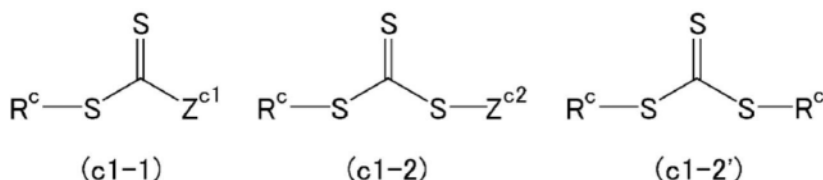
[0165] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}_2^k$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0166] 以往,在四氟乙烯系的聚合物中,难以进行嵌段共聚。本发明的第1制造方法中发现了,通过选择溶液聚合或分散聚合作为聚合方法、选择特定的化合物作为链转移剂,可以制造出即使为TFE系聚合物也能够进行嵌段共聚的含氟聚合物,从而完成了该方法。根据本发明的第1制造方法,可得到具有基于特定链转移剂的末端基团的含氟聚合物,由此能够进行嵌段共聚。

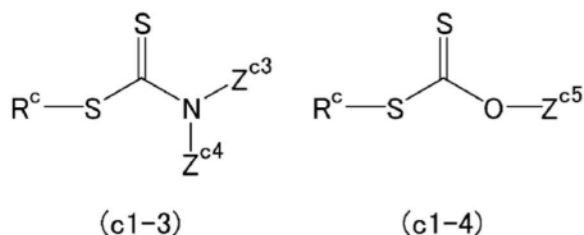
[0167] 上述无规共聚是指2种以上的单体单元按照无规排列的方式进行共聚。

[0168] 上述链转移剂为选自由二硫酯化合物、二硫代氨基甲酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物以及黄原酸酯化合物组成的组中的至少一种。具体地说,可以举出式(c1-1)所表示的二硫酯、式(c1-2)或式(c1-2')所表示的三硫代碳酸酯、式(c1-3)所表示的二硫代氨基甲酸酯、式(c1-4)所表示的黄原酸酯。

[0169] [化1]



[0170]



[0171] 式(c1-1)~(c1-4)中, Z^{c1} 为芳基或烷基,例如为苯基、氰基苯基等碳原子数6~20的芳基、乙基等碳原子数1~15的烷基。 Z^{c2} 为芳基或烷基,例如为十二烷基等碳原子数1~15的烷基。 Z^{c3} 和 Z^{c4} 各自独立地为烷基、芳基或4-吡啶基,例如为甲基等碳原子数1~15的烷基、苯基等碳原子数6~20的芳基。 Z^{c3} 和 Z^{c4} 可以相互键合并与式(c1-3)中的N原子一起形成吡咯环、吡咯烷酮环等杂环。 Z^{c5} 为芳基或烷基,例如为乙基、三氟乙基等碳原子数1~15的烷基、苯基、全氟苯基等碳原子数6~20的芳基。

[0172] Z^{c5} 中,芳基优选为苯基、氰基苯基或全氟苯基,更优选为苯基或全氟苯基。

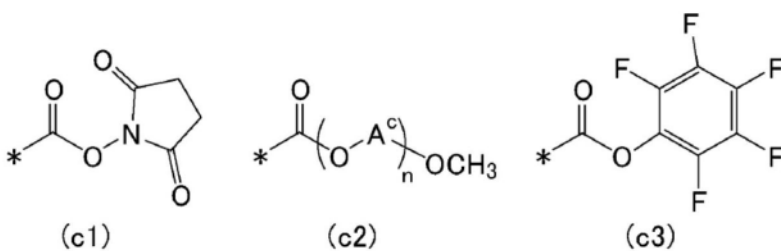
[0173] 上述Z^{c5}中,烷基优选为甲基、乙基、丁基、十二烷基或三氟乙基,更优选为甲基、乙基或三氟乙基。

[0174] 式(c1-1)~(c1-4)中,R^c为1价有机基团,例如可以举出(i)烷基;以及(ii)烷基所具有的氢原子中的1个或2个以上被选自由苯基、氰基、羟基、羧基、碳原子数1~4的烷氧羰基、苯氧羰基、乙酰氧基和下述c1~c4组成的组中的至少一种基团取代而成的基团。

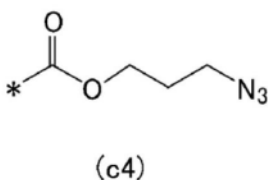
[0175] 式(c1-2')中,2个R^c分别可以相同,也可以不同。

[0176] R^c中的烷基的碳原子数通常为1~18、优选为2~12。

[0177] [化2]



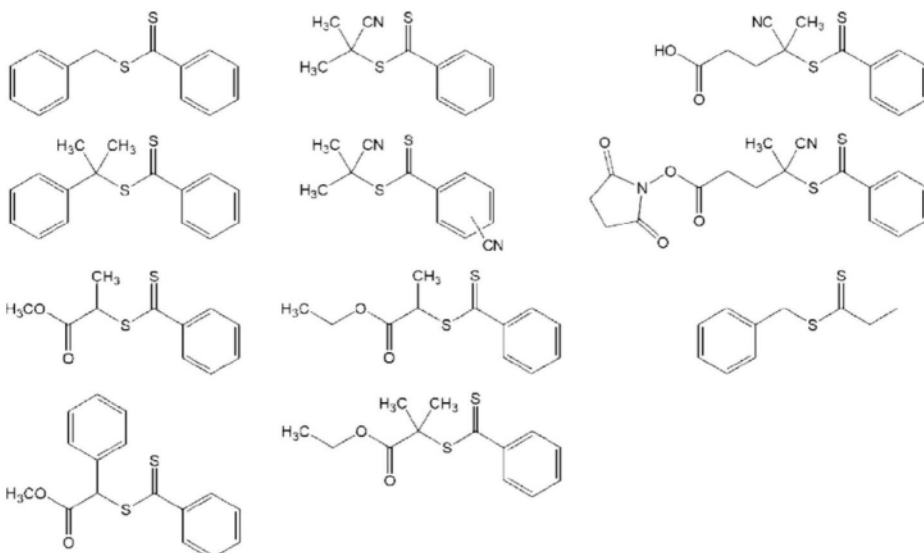
[0178]



[0179] 上述式c1~c4中,*表示键合位。上述式c2中,A^c为碳原子数2~5的亚烷基,n为10~300的整数。

[0180] 作为二硫酯(c1-1),例如可以举出下述化合物。

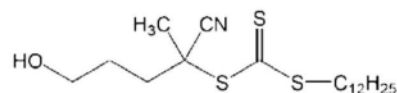
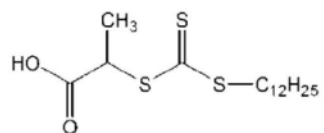
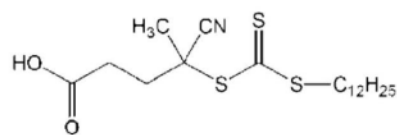
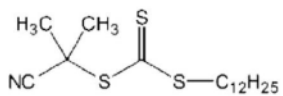
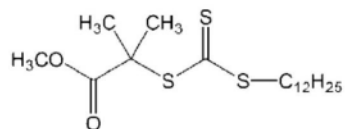
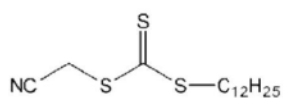
[0181] [化3]



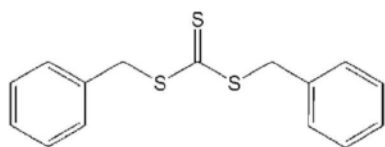
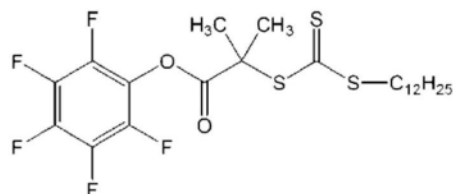
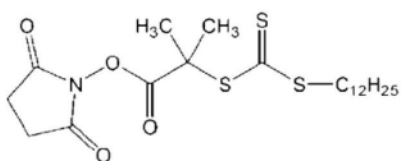
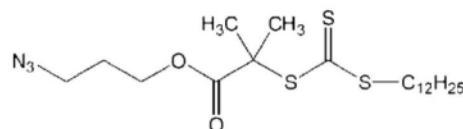
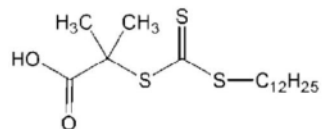
[0182]

[0183] 作为三硫代碳酸酯(c1-2)和(c1-2'),例如可以举出下述化合物。

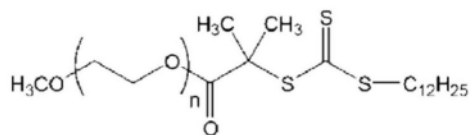
[0184] [化4]



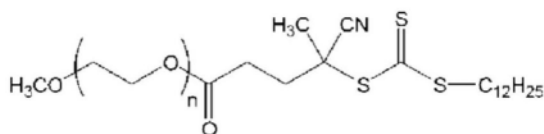
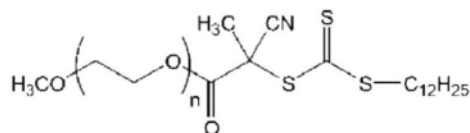
[0185]



[0186] [化5]



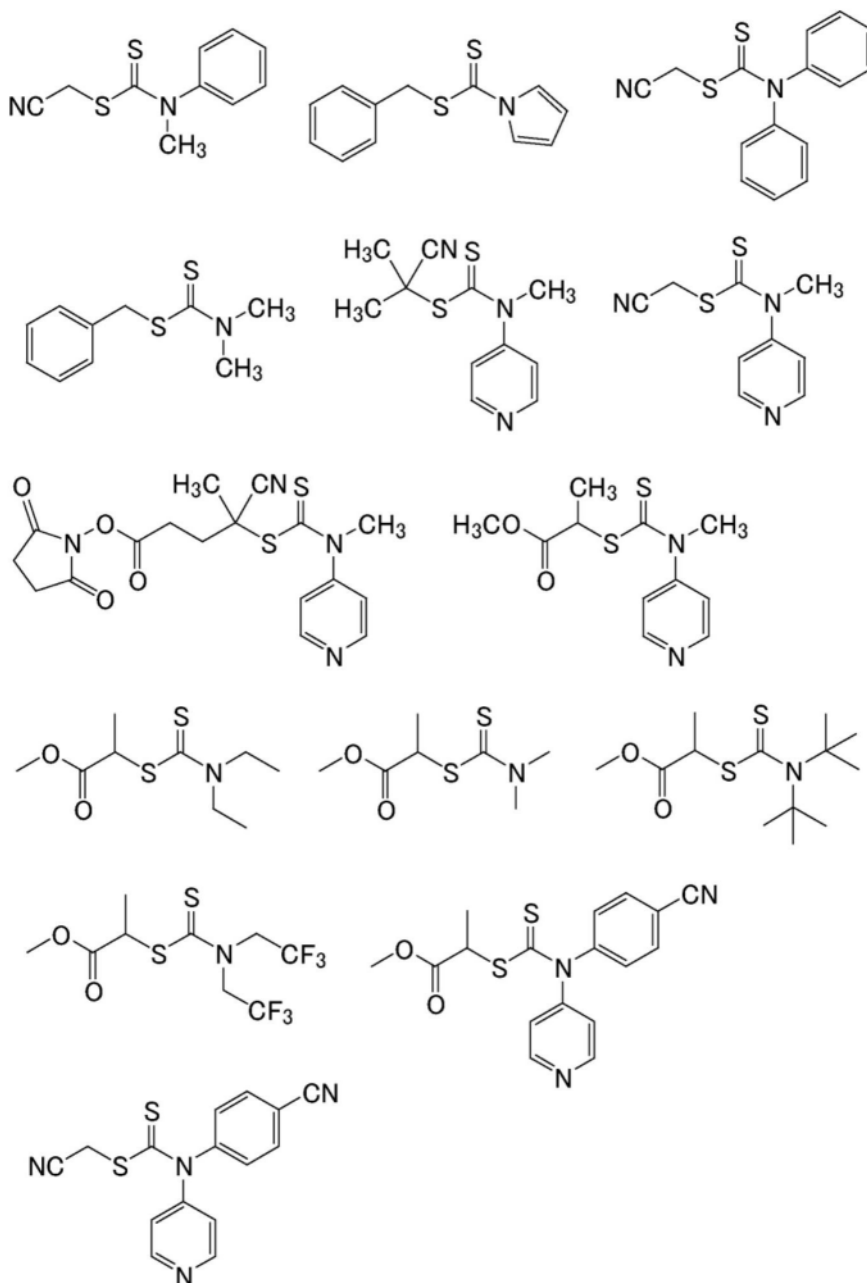
[0187]



[0188] 式中,n为10~300的整数。

[0189] 作为二硫代氨基甲酸酯(c1-3),例如可以举出下述化合物。

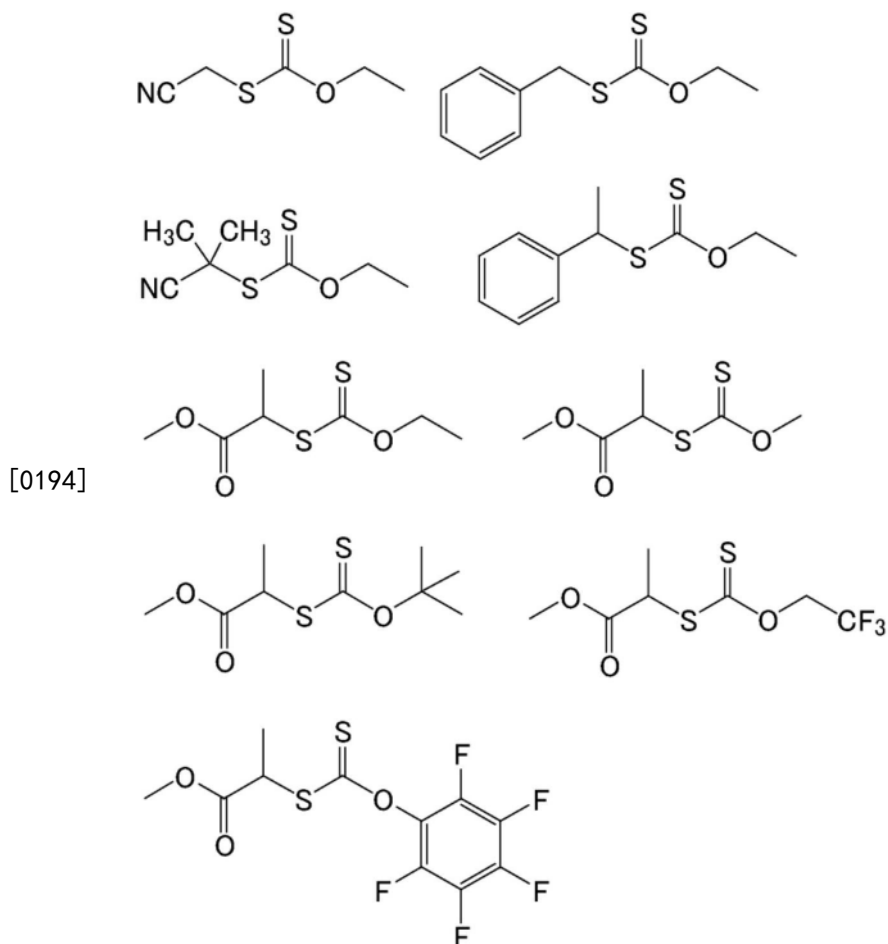
[0190] [化6]



[0191]

[0192] 作为黄原酸酯(c1-4),例如可以举出下述化合物。

[0193] [化7]



[0195] 上述工序 (i) 和 (ii) 中, 上述链转移剂的添加量可根据所使用的化合物的链转移常数的大小而变化, 相对于聚合中使用的所有单体, 优选以 0.05 ~ 20 摩尔% 的范围使用。该范围更优选为 0.06 摩尔% 以上、进一步优选为 0.08 摩尔% 以上、进而更优选为 0.1 摩尔% 以上, 并且更优选为 15 摩尔% 以下、进一步优选为 10 摩尔% 以下、进而更优选为 6.5 摩尔% 以下。

[0196] 通过使用上述链转移剂, 可以进行可逆加成裂解链转移聚合 (RAFT)。利用 RAFT, 可以在上述链转移剂的存在下进行活性自由基聚合。

[0197] 上述溶液聚合或分散聚合在引发剂的存在下实施。作为合适的引发剂, 可以举出过氧化物和偶氮化合物以及氧化还原体系的引发剂。

[0198] 作为过氧化物引发剂的具体例, 可以举出过氧化氢、过氧化钠或过氧化钡、二乙酰过氧化物、二琥珀酰过氧化物、二丙酰过氧化物、二丁酰过氧化物、二苯甲酰过氧化物、苯甲酰乙酰过氧化物、二戊二酸过氧化物和二月桂基过氧化物等过氧化二酰、以及过酸及其盐 (例如铵盐、钠盐、钾盐)。作为过酸的示例, 可以举出过乙酸。过酸的酯也同样可以使用, 作为其示例, 可以举出过氧化乙酸叔丁酯和过氧化新戊酸叔丁酯。

[0199] 作为无机剂的示例, 例如可以举出过硫酸、高锰酸或者锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐、或者锰酸。过硫酸盐引发剂、例如过硫酸铵 (APS) 可以单独使用, 或者也可以与还原剂组合使用。作为合适的还原剂, 例如可以举出亚硫酸氢铵或焦亚硫酸钠等亚硫酸氢盐、例如硫代硫酸铵、硫代硫酸钾或硫代硫酸钠等硫代硫酸盐、肼、偶氮二羧酸酯和偶氮二羧基二酰胺 (ADA)。作为进一步可使用的还原剂, 例如可以举出美国专利第 5, 285, 002 号说明书

中所公开的甲醛次硫酸钠(Rongalit)或氟代烷基亚磺酸盐。还原剂代表性地可减少过硫酸盐引发剂的半衰期。进而可以添加例如铜盐、铁盐或银盐等金属盐催化剂。

[0200] 作为偶氮化合物,例如可以举出2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-环丙基丙腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺]、2,2'-偶氮二(异丁基酰胺)二水合物、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二(2-氰基丙醇)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]。

[0201] 作为上述引发剂,更优选过酸的酯、过硫酸盐、过氧化二酰、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)或2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),进一步优选过氧化新戊酸叔丁酯、二苯甲酰过氧化物、过氧化乙酸叔丁酯或2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。

[0202] 上述引发剂的添加量可根据所使用的化合物而变化,相对于链转移剂以5.0~1000摩尔%的范围进行使用。该范围优选为6.0摩尔%以上、更优选为8.0摩尔%以上、进一步优选为10摩尔%以上,并且优选为100摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下。

[0203] 上述溶剂优选为非氟系有机溶剂、氟系有机溶剂或水,更优选为非氟系有机溶剂或氟系有机溶剂。作为上述非氟系有机溶剂,可以举出乙酸正丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、碳酸二甲酯等酯类;丙酮、甲基乙基酮、环己酮等酮类;己烷、环己烷、辛烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;甲醇、乙醇、叔丁醇、异丙醇等醇类;四氢呋喃、二氧六环等环状醚类;二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、或者它们的混合物等。作为氟系有机溶剂,可以举出HCFC-225、十四氟己烷、氟代烷烃、氢氟醚、含氟醇等。

[0204] 作为上述溶剂,优选丙酮、碳酸二甲酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、甲醇、十四氟己烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、甲基九氟丁醚、甲基九氟异丁醚、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-(三氟甲基)-戊烷、2,2,2-三氟乙醇或HCFC-225,进一步优选丙酮、乙酸乙酯、十四氟己烷、3M(TM)Novec(TM)7100高功能性液体(3M Japan株式会社制)或Asahiklin AK225(AGC株式会社制)。

[0205] 作为工序(i)中的聚合温度,只要是能够进行溶液聚合或分散聚合的温度就没有特别限定,例如可以为10~150℃。优选为20~130℃,更优选为40~110℃。

[0206] 作为工序(i)中的聚合压力,只要是能够进行溶液聚合或分散聚合的温度就没有特别限定,例如可以为0.05~5.0MPaG。优选为0.2~3.5MPaG,更优选为0.5~1.2MPaG。

[0207] 作为工序(ii)中的聚合温度,只要是能够进行溶液聚合或分散聚合的温度就没有特别限定,例如可以为0.0~150℃。优选为20~130℃,更优选为40~110℃。

[0208] 作为工序(ii)中的聚合压力,只要是能够进行溶液聚合或分散聚合的温度就没有特别限定,例如可以为0.0~9.8MPaG。优选为0.2~6.0MPaG,更优选为0.5~3.0MPaG。

[0209] 上述溶液聚合和分散聚合是在溶剂中进行聚合反应的聚合方法。

[0210] 溶液聚合是利用下述的单体与溶剂的组合进行的聚合,该单体可溶于溶剂,通过聚合形成的聚合物也可溶于溶剂。

[0211] 另外,分散聚合是利用下述的单体与溶剂的组合进行的聚合,该单体可溶于溶剂,

但通过聚合形成的聚合物在溶剂为不溶性的。

[0212] 因此,为溶液聚合还是为分散聚合根据所使用的单体与溶剂的组合来决定。

[0213] 本发明的第1制造方法包括将四氟乙烯(TFE)进行均聚的工序(i);或者将TFE与通式(1)和/或通式(2)所示的单体进行无规共聚的工序(ii)。

[0214] 上述工序(i)中,将TFE进行均聚。通过将TFE进行均聚,得到TFE均聚物(PTFE)。

[0215] 上述工序(ii)是将TFE与通式(1)所示的单体和/或通式(2)所示的单体进行无规共聚的工序。

[0216] 上述工序(ii)优选按照含氟聚合物的基于TFE的聚合单元为50摩尔%以上且小于100摩尔%的方式进行聚合。基于TFE的聚合单元优选为51摩尔%以上、更优选为55摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上、特别优选为65摩尔%以上。另外,优选为99摩尔%以下、更优选为95摩尔%以下、进一步优选为90摩尔%以下。

[0217] 上述工序(ii)可以制造后述的改性PTFE,这种情况下,上述工序(ii)优选按照含氟聚合物的基于通式(1)和通式(2)所示的单体的聚合单元的总量为0.00001~1.0质量%的方式进行聚合。作为上述总量的下限,更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、进而优选为0.005质量%、特别优选为0.009质量%。作为上限,优选为0.90质量%、更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、进而更优选为0.30质量%、尤其更优选为0.10质量%。

[0218] 通式(1)中的 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基。作为上述取代基,可以举出上述的基团,其中优选脂肪族基团、酰基、芳香族基团或杂环基,更优选脂肪族基团、酰基或杂环基,进一步优选脂肪族基团或酰基。上述 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 的碳原子数优选为1~10、更优选为1~8、进一步优选为1~5。上述脂肪族基团、酰基、芳香族基团和杂环基具有或不具有取代基,在碳原子间可以具有氧原子。

[0219] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 可以为链状也可以为支链状,还可以包含环状结构。

[0220] 作为通式(1)中的 Rf^a ,可以举出具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基、含氟烷氧基、含氟烷基氧基烷基等。 Rf^a 的碳原子数优选为1~10、更优选为1~8、进一步优选为1~6。

[0221] Rf^a 可以为链状也可以为支链状,还可以包含环状结构。

[0222] 作为上述 R^2 ,优选-H、具有或不具有取代基的碳原子数1~10的含氟烷基、具有或不具有取代基的碳原子数1~10的含氟烷氧基、-Cl、具有或不具有取代基的碳原子数1~10的非含氟烷基、羧基、具有或不具有取代基的碳原子数1~10的烷基酯基、或者具有或不具有取代基的碳原子数1~10的含氟烷氧基烷基,优选-H、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₂SO₂F、-Cl、-CH₃、-OCH₂CF₃、-COOH、-COOCH₃、-OCF₂OCF₃、-OCF₂CF₂OCF₃、-OCF₂CF₂CF₂OCF₃或-OC₃F₇,更优选-H、-CF₃、-OCF₃、-OC₃F₇或-OCF₂CF₂SO₂F,进一步优选-H、-CF₃或-OCF₃。

[0223] 作为上述通式(1)所示的单体,优选为选自由六氟丙烯[HFP]、三氟氯乙烯[CTFE]、偏二氟乙烯[VDF]、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯和六氟异丁烯组成的组中的至少一种。

[0224] 作为上述氟代烷基乙烯基醚,例如优选为选自由下述含氟单体组成的组中的至少一种:

[0225] 通式(110):CF₂=CF-ORf¹¹¹

[0226] (式中, Rf¹¹¹表示可以包含氧原子的全氟烷基)所表示的含氟单体;

[0227] 通式(120): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^{121}$

[0228] (式中, Rf¹²¹为碳原子数1~5的全氟烷基)所表示的含氟单体;

[0229] 通式(130): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{131}$

[0230] (式中, Rf¹³¹为碳原子数1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数5~6的环式全氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数2~6的直链或支链状全氟氧基烷基)所表示的含氟单体;以及

[0231] 通式(140): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{141})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

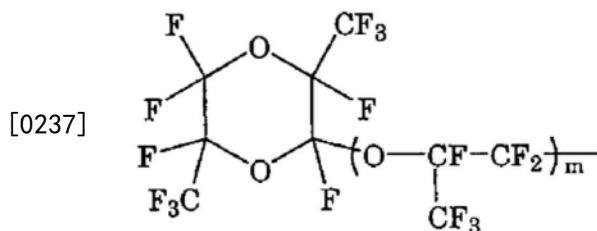
[0232] (式中, Y¹⁴¹表示氟原子或三氟甲基。m为1~4的整数。n为1~4的整数)所表示的含氟单体。

[0233] 作为通式(110)所表示的含氟单体,可以举出Rf¹¹¹为碳原子数1~10的全氟烷基的含氟单体。上述全氟烷基的碳原子数优选为1~5。

[0234] 作为通式(110)中的全氟烷基,例如可以举出全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。

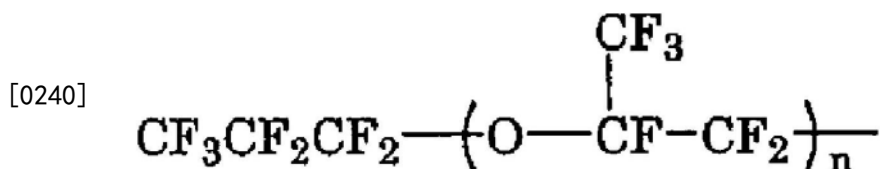
[0235] 作为通式(110)所表示的含氟单体,进一步可以举出上述通式(110)中的Rf¹¹¹为碳原子数4~9的全氟(烷氧基烷基)的单体、Rf¹¹¹为下式:

[0236] [化8]



[0238] (式中, m表示0或1~4的整数)所表示的基团的单体、Rf¹¹¹为下式:

[0239] [化9]



[0241] (式中, n表示1~4的整数)所表示的基团的单体等。

[0242] 作为通式(110)所表示的含氟单体,其中优选

[0243] 通式(160): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{161}$

[0244] (式中, Rf¹⁶¹表示碳原子数1~10的全氟烷基)所表示的含氟单体。Rf¹⁶¹优选为碳原子数1~5的全氟烷基。

[0245] 作为氟代烷基乙烯基醚,优选为选自由通式(110)、通式(130)和通式(140)所表示的含氟单体组成的组中的至少一种。

[0246] 作为通式(110)所表示的含氟单体,优选为选自由全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)以及全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种,更优选为选自由全氟(甲基乙烯基醚)以及全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种。

[0247] 作为通式(130)所表示的含氟单体,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=$

CF₂OOCF₂OCF₂CF₃以及CF₂=CFOCF₂OCF₂OCF₂OCF₃组成的组中的至少一种。

[0248] 作为通式(140)所表示的含氟单体,优选为选自CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₃F、CF₂=CFO(CF₂CF(CF₃)O)₂(CF₂)₃F以及CF₂=CFO(CF₂CF(CF₃)O)₂(CF₂)₂F组成的组中的至少一种。

[0249] 作为上述通式(1)所示的单体,另外还可以举出

[0250] 通式(200):CF₂=CF-O-(CF₂)_n-A

[0251] (式中,n表示1~10的整数,A为-CH₂OH、-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(M为-H、金属原子、-NR₄⁷、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团))所表示的单体、

[0252] 通式(210):CF₂=CF-O-(CF₂CFX¹O)_n-CF₂CF₂-A

[0253] (式中,n表示1~10的整数,X¹表示F或CF₃,A与上述定义相同)所表示的单体。

[0254] 通式(200)和通式(210)中,n优选为5以下的整数。X¹优选为-CF₃。

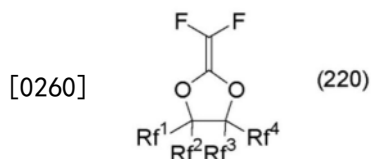
[0255] R⁷优选为H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选为H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选为H或C₁₋₄的烷基。

[0256] 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。

[0257] M优选为-H、金属原子或-NR₄⁷,更优选为-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或-NR₄⁷,进一步优选为-H、-Na、-K、-Li或-NH₄。

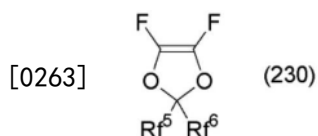
[0258] 作为上述通式(1)所示的单体,另外还可以举出下述通式(220):

[0259] [化10]



[0261] (式中,Rf¹、Rf²、Rf³和Rf⁴相同或不同,为F或碳原子数1~10的全氟烷基)所表示的单体、下述通式(230):

[0262] [化11]



[0264] (式中,Rf⁵和Rf⁶为F或碳原子数1~10的全氟烷基)所表示的单体。

[0265] 作为通式(1)所示的单体,优选偏二氟乙烯、六氟丙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟氟代磺酰基乙烯基醚、三氟乙烯、三氟氯乙烯或三氟丙烯,更优选偏二氟乙烯、六氟丙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟氟代磺酰基乙烯基醚或三氟丙烯,进一步优选偏二氟乙烯、六氟丙烯、全氟(甲基乙烯基醚)或全氟氟代磺酰基乙烯基醚。

[0266] 通式(1)所示的单体为与TFE不同的单体。

[0267] 通式(2)中,R^g和R^h相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烃基或杂环基。作为上述烃基,可以举出烷基、亚烷基、芳基、乙烯基等。上述烃基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~15、进一步优选为1~10。

[0268] 作为上述杂环基,优选具有碳原子数2~7的内酰胺结构的基团,更优选具有碳原

子数3~6的内酰胺结构的基团,进一步优选具有碳原子数4的内酰胺结构的基团。

[0269] R^g 和 R^h 可以为链状也可以为支链状,还可以包含环状结构。

[0270] 通式(2)中的 R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基。作为上述取代基,可以举出上述基团,其中优选脂肪族基团、酰基、芳香族基团或杂环基,更优选脂肪族基团、酰基或杂环基,进一步优选脂肪族基团或酰基。上述脂肪族基团、酰基、芳香族基团和杂环基具有或不具有取代基,在碳原子间可以具有氧原子。上述 R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 的碳原子数优选为1~20、更优选为1~15、进一步优选为1~10。

[0271] R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 可以为链状也可以为支链状,还可以包含环状结构。

[0272] 作为通式(2)中的 R^f ,可以举出具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基、含氟烷氧基、含氟烷基氧基烷基等。 R^f 的碳原子数优选为1~10、更优选为1~8、进一步优选为1~6。

[0273] R^f 可以为链状也可以为支链状,还可以包含环状结构。

[0274] 作为上述 R^3 ,优选为H、F、 CH_3 或 CF_3 ,更优选为H、F或 CF_3 。

[0275] 作为上述 R^4 ,优选具有或不具有取代基的碳原子数1~10的非含氟烷基、具有或不具有取代基的碳原子数1~10的含氟烷基、 $-COOR^i$ 、 $-OCOR^j$ 、 $-CONR^k_2$ 、 $-NR^xCOR^y$ 、 $-NR^z_2$ 或者具有碳原子数2~7的内酰胺结构的基团。

[0276] 上述 R^x 、 R^y 和 R^z 相同或不同,为H或碳原子数1~10的烷基。

[0277] 作为上述通式(2)所示的单体,例如可以举出乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等烯烃类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、十四酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、对叔丁基苯甲酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯、己二酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯、十一碳烯酸乙烯酯、羟基乙酸乙烯酯、羟基丙酸乙烯酯、羟基丁酸乙烯酯、羟基戊酸乙烯酯、羟基异丁酸乙烯酯、羟基环己烷羧酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙基烯丙基醚、丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、异丁基烯丙基醚、环己基烯丙基醚等烷基烯丙基醚类;乙基烯丙基酯、丙基烯丙基酯、丁基烯丙基酯、异丁基烯丙基酯、环己基烯丙基酯等烷基烯丙基酯类等。

[0278] 作为上述通式(2)所示的单体,还可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯;衣康酸;缩水甘油基乙烯基醚、缩水甘油基烯丙基醚等具有缩水甘油基的非含氟单体;氨基烷基乙烯基醚、氨基烷基烯丙基醚等具有氨基的非含氟单体;(甲基)丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺等具有酰胺键的非含氟单体等。

[0279] 作为上述通式(2)所示的单体,还可以举出氟乙烯、氟代烷基乙烯、通式(100): $CH_2=CFR^{f101}$ (式中, R^{f101} 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟代烷基)所表示的含氟单体、通式(300): $CH_2=CFCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_n-CF(CF_3)-A$ (式中, n 表示0或1~10的整数, A 为 $-CH_2OH$ 、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 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具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团))所表示的含氟单体、以及含氟丙烯酸酯单体等。

[0280] 上述通式(300)中, n 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。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 $-\text{NR}_4^7$,更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 $-\text{NR}_4^7$,进一步优选-H、-Na、-K、-Li或 $-\text{NH}_4$ 。

[0281] 作为通式(100)所表示的含氟单体,优选 Rf^{101} 为直链的氟代烷基的含氟单体,更优选 Rf^{101} 为直链的全氟烷基的含氟单体。 Rf^{101} 的碳原子数优选为1~6。作为通式(100)所表示的含氟单体,可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等,其中优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 所表示的2,3,3,3-四氟丙烯。

[0282] 作为氟代烷基乙烯,优选

[0283] 通式(170): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^{171}$

[0284] (式中, X^{171} 为H或F, n 为3~10的整数)所表示的氟代烷基乙烯,更优选为选自自由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$ 以及 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 组成的组中的至少一种。

[0285] 作为上述含氟丙烯酸酯单体,优选由通式(240):

[0286] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^{241})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}^{241}-\text{Rf}^{241}$

[0287] (式中, X^{241} 为H、 CH_3 、F或Cl; Y^{241} 为单键、碳原子数1以上的脂肪族基团; Rf^{241} 为碳原子数1~8的脂肪族基团或碳原子数1~8的氟代烷基)所表示的单体。

[0288] Y^{241} 可以为例如碳原子数1~20的直链状或支链状脂肪族基团(特别是亚烷基)、例如式 $-(\text{CH}_2)_x-$ (式中, x 为1~10)所表示的基团。

[0289] Rf^{241} 优选为全氟烷基。 Rf^{241} 的碳原子数优选为4~8、更优选为4~6。作为 Rf^{241} ,可以举出 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等。

[0290] 作为含氟丙烯酸酯单体的具体例,例如可例示出以下的单体,但并不限于这些。

[0291] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}^{241}$

[0292] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}^{241}$

[0293] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}^{241}$

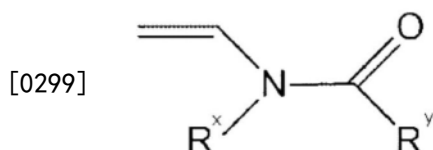
[0294] (式中, Rf^{241} 如上所述)

[0295] 作为上述具有酰胺键的非含氟单体,例如优选具有上述 $-\text{CONR}^k_2$ 、 $-\text{NR}^x\text{COR}^y$ 或带有碳原子数2~7的内酰胺结构的基团的单体。上述酰胺键是指羰基与氮原子间的键。

[0296] 作为上述具有酰胺键的非含氟单体,可以举出N-乙烯基-β-丙内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-γ-戊内酰胺、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-庚内酰胺等N-乙烯基内酰胺化合物、N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺等非环状的N-乙烯基酰胺化合物、N-烯丙基-N-甲基甲酰胺、烯丙基脲等非环状的N-烯丙基酰胺化合物、1-(2-丙烯基)-2-吡咯烷酮等N-烯丙基内酰胺化合物、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺等丙烯酰胺化合物。

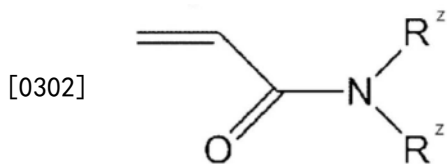
[0297] 作为上述具有酰胺键的非含氟单体,另外还可以举出

[0298] [化12]



[0300] (式中, R^x 和 R^y 独立地为H或碳原子数1~10的烷基)所表示的化合物、

[0301] [化13]

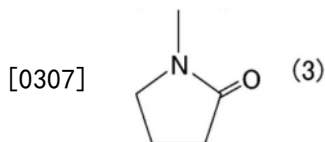


[0303] (式中, R^z 独立地为H或碳原子数1~10的烷基) 所表示的化合物等。

[0304] 作为上述具有酰胺键的非含氟单体, 其中优选N-乙烯基内酰胺化合物或非环状的N-乙烯基酰胺化合物, 更优选为选自由N-乙烯基- β -丙内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基- γ -戊内酰胺、N-乙烯基-2-哌啶酮以及N-乙烯基-庚内酰胺组成的组中的至少一种, 进一步优选为选自由N-乙烯基-2-吡咯烷酮以及N-乙烯基-2-哌啶酮组成的组中的至少一种, 特别优选N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

[0305] 作为上述 R^4 , 优选 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CH}_3$ 或下式 (3) :

[0306] [化14]



[0308] 所表示的基团, 更优选 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 或上述式 (3) 所表示的基团, 进一步优选 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{H}$ 或上述式 (3) 所表示的基团。

[0309] 作为通式 (2) 所示的单体, 优选乙烯基酯类、(甲基) 丙烯酸酯、烯烃、具有酰胺键的非含氟单体、氟代烷基乙烯或含氟丙烯酸酯单体, 更优选乙烯基酯类、(甲基) 丙烯酸酯、烯烃、N-丙烯酰胺化合物、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基内酰胺化合物、氟代烷基乙烯或含氟丙烯酸酯单体, 进一步优选乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯、丙烯酸甲酯、N-异丙基丙烯酰胺或 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$, 特别优选乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯或丙烯酸甲酯。

[0310] 作为通式 (1) 或通式 (2) 所示的单体, 尤其是优选为选自由HFP、CTFE、VDF、氟乙烯、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、乙烯基酯类、(甲基) 丙烯酸酯、烯烃、具有酰胺键的非含氟单体、氟代烷基乙烯和含氟丙烯酸酯单体组成的组中的至少一种, 更优选为选自由HFP、CTFE、VDF、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、乙烯基酯类、(甲基) 丙烯酸酯、N-丙烯酰胺化合物、烯烃、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基内酰胺化合物、氟代烷基乙烯和含氟丙烯酸酯单体组成的组中的至少一种, 进一步优选为选自由HFP、VDF、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟氟代磺酰基乙烯基醚、乙烯、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基内酰胺化合物以及乙酸乙烯酯组成的组中的至少一种, 特别优选为选自由HFP、VDF、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟氟代磺酰基乙烯基醚、乙烯、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基吡咯烷酮以及乙酸乙烯酯组成的组中的至少一种。

[0311] 作为通过本发明的第1制造方法得到的含氟聚合物, 例如可以举出后述的本发明的第1含氟聚合物、本发明的第2含氟聚合物等。

[0312] 本发明的含氟聚合物为下式:

[0313] Af-CRP

[0314] (式中, Af为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段、或者来自四氟

乙烯的单体单元与来自通式 (1) 和/或通式 (2) 所示的单体的单体单元经无规共聚而成的含氟聚合物链段, 基于四氟乙烯的聚合单元为 50 ~ 100 摩尔%。CRP 为下式 (CRP1) ~ (CRP5) 中的任一者) 所表示的含氟聚合物 (下文中也称为“本发明的第 1 含氟聚合物”)。

[0315] 式 (CRP1) :

[0316] $-SC(S)Z^{c11}$

[0317] (式中, Z^{c11} 为烷基或芳基。)

[0318] 式 (CRP2) :

[0319] $-SC(S)SZ^{c12}$

[0320] (式中, Z^{c12} 为烷基或芳基。)

[0321] 式 (CRP3) :

[0322] $-SC(S)SR^{c11}$

[0323] (式中, R^{c11} 为 1 价有机基团。)

[0324] 式 (CRP4) :

[0325] $-SC(S)NZ^{c13}_2$

[0326] (式中, Z^{c13} (i) 相互独立地为烷基、芳基或 4-吡啶基; 或者 (ii) 为相互键合并与式中的 N 原子一起形成杂环的基团。)

[0327] 式 (CRP5) :

[0328] $-SC(S)OZ^{c14}$

[0329] (式中, Z^{c14} 为烷基或芳基。)

[0330] 以往, 在四氟乙烯系的聚合物中, 难以进行嵌段共聚。本发明的第 1 含氟聚合物通过在末端具有上述特定基团, 能够进行嵌段共聚。因此, 本发明的第 1 含氟聚合物作为用于制造嵌段共聚物的中间体是有用的。

[0331] 另外, 本发明的第 1 含氟聚合物不仅可用作中间体, 而且还可在后述的用途中直接使用。

[0332] 作为式 (CRP1) 中的 Z^{c11} , 可以举出与上述式 (c1-1) 中的 Z^{c1} 同样的基团。

[0333] 作为式 (CRP2) 中的 Z^{c12} , 可以举出与上述式 (c1-2) 中的 Z^{c2} 同样的基团。

[0334] 作为式 (CRP3) 中的 R^{c11} , 可以举出与上述式 (c1-2') 中的 R^c 同样的基团。

[0335] 作为式 (CRP4) 中的 Z^{c13} , 可以举出与上述式 (c1-3) 中的 Z^{c3} 和 Z^{c4} 同样的基团。

[0336] 作为式 (CRP5) 中的 Z^{c14} , 可以举出与上述式 (c1-4) 中的 Z^{c5} 同样的基团。

[0337] 作为上述 CRP, 从聚合速度的方面出发, 优选 CRP5。

[0338] 上述式 (CRP1) ~ (CRP5) 是来自本发明的第 1 制造方法中记载的链转移剂的基团。换言之, 上述式 (CRP1) ~ (CRP5) 是上述链转移剂的结构的部分被引入到含氟聚合物 (优选含氟聚合物的主链末端) 中而成的部分。

[0339] 本发明的第 1 含氟聚合物中, 基于四氟乙烯的聚合单元为 50 ~ 100 摩尔%。基于四氟乙烯的聚合单元优选为 51 ~ 100 摩尔%、更优选为 55 ~ 100 摩尔%、进一步优选为 60 ~ 100 摩尔%、特别优选为 65 ~ 100 摩尔%。

[0340] 上述 Af 为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段的方式为一个方式。

[0341] 上述 Af 为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段的含氟聚合物是

所谓的PTFE。下面对PTFE说明。

[0342] 通过本发明的制造方法得到的PTFE可以为低分子量PTFE,也可以为高分子量PTFE。

[0343] 分子量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,并且不容易产生原纤化,因此作为用于提高滑动性或涂膜表面的质感等目的的添加剂,适合于塑料、油墨、化妆品、涂料、润滑脂、办公室自动化设备部件、色调剂等的制造(例如参照日本特开平10-147617号公报)。

[0344] 将通过上述聚合得到的低分子量PTFE作为粉末使用的情况下,可以通过使PTFE的分散液沉析而制成粉末颗粒。

[0345] 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。

[0346] 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。

[0347] 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。

[0348] 上述高分子量PTFE的标准比重(SSG)优选为2.130~2.280。上述标准比重使用依据ASTM D4895-89成型出的样品,通过依据ASTM D-792的水中置换法进行测定。“高分子量”是指上述标准比重处于上述范围内。

[0349] 上述低分子量PTFE在380℃的复数粘度为 $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。“低分子量”是指上述复数粘度处于上述范围内。

[0350] 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的复数粘度能够进行测定,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,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,能够直接确定分子量的测定方法均是未知的。

[0351] 上述高分子量PTFE的峰温度优选为333~347℃、更优选为335~345℃。上述低分子量PTFE的峰温度优选为322~333℃、更优选为324~332℃。上述峰温度是下述熔解热曲线中的极大值所对应的温度,该熔解热曲线是对于没有经历过加热到300℃以上的温度的热历程的PTFE使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度进行升温时的熔解热曲线。

[0352] 关于上述高分子量PTFE,在对于没有经历过加热到300℃以上的温度的热历程的PTFE使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度进行升温时的熔解热曲线中,优选在333~347℃的范围出现至少1个以上的吸热峰、由上述熔解热曲线计算出的在290~350℃的熔解热量为62mJ/mg以上。

[0353] 上述PTFE可以作为水性分散液或细粉使用。

[0354] PTFE的细粉优选用作成型用途,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,可以举出药液、蒸气等的柔性软管、电线被覆用途等。

[0355] PTFE的水性分散液还优选通过加入非离子型表面活性剂而使其稳定,进一步进行浓缩,根据目的加入有机或无机的填充剂,制成组合物,用于各种用途。上述组合物通过被覆在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、玻璃布的含浸加工等。

[0356] 也可以由上述水性分散液制备PTFE的有机溶胶。上述有机溶胶可以包含上述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。

[0357] 上述PTFE的水性分散液或上述PTFE的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,通过将上述水性分散液或上述细粉混合在主体聚合物等中,可提高主体聚合物在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。

[0358] 上述PTFE的水性分散液或上述PTFE细粉还优选用作电池用接合剂、防尘用途。

[0359] 由本发明的制造方法得到的PTFE细粉还可得到未烧制带(生带)。

[0360] 上述PTFE的水性分散液或上述PTFE细粉还优选与PTFE以外的树脂复合后作为加工助剂使用。上述水性分散液或上述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。使用了上述水性分散液或上述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。

[0361] 上述PTFE的水性分散液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。

[0362] 作为上述熔融加工性氟树脂,例如可以举出FEP、PFA、ETFE、乙烯/TFE/HFP共聚物[EFEP]等,其中优选FEP。

[0363] 上述水性分散液还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,例如可以举出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作为涂料使用。上述熔融加工性氟树脂能够使上述PTFE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。

[0364] 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。

[0365] 上述PTFE的水性分散液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PTFE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。

[0366] 上述PTFE的水性分散液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。

[0367] 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、固化材料领域、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尘埃抑制处理。

[0368] 上述PTFE的水性分散液还优选作为通过分散纺丝法(Dispersion Spinning method)得到PTFE纤维的原料使用。上述分散纺丝法是指下述方法:将上述PTFE的水性分散液与基体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,由此将上述基体高分子分解和进行PTFE颗粒的烧制,得到PTFE纤维。

[0369] 通过聚合得到的高分子量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。

[0370] 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,成为由结节和纤维构成的PTFE多孔体(膜)。

[0371] 优选将片状或棒状的糊料挤出物沿挤出方向进行辊拉伸,由此可以得到单向拉伸膜。

[0372] 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。

[0373] 还优选在拉伸前进行半烧制处理。

[0374] 该PTFE拉伸体是具有高空孔率的多孔体,可适当地用作空气过滤器、药液过滤器等各种微孔过滤用过滤器的滤材、高分子电解质膜的支撑材料等。

[0375] 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产品的材料也是有用的。

[0376] 以下例示出具体的用途。

[0377] 电化学领域

[0378] 介电材料预浸料、EMI遮蔽材料、传热材料等。更详细地说,印刷电路板、电磁遮蔽屏蔽材料、绝缘传热材料、绝缘材料等。

[0379] 密封材料领域

[0380] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[0381] 空气过滤领域

[0382] 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)、催化剂过滤器(尾气处理用)、带吸附剂的过滤器(HDD组装用)、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(面向GT的互换品用)、冷却过滤器(电子设备壳体用)等。

[0383] 换气/内压调整领域

[0384] 冷冻干燥用容器等的冷冻干燥用材料、面向电子电路或灯的汽车用换气材料、面向容器盖等的容器用途、面向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。

[0385] 液体过滤领域

[0386] 半导体液体过滤用过滤器(半导体制造用)、亲水性PTFE过滤器(半导体制造用)、面向化学药品的过滤器(药液处理用)、纯水制造线用过滤器(纯水制造用)、反洗型液体过滤用过滤器(产业排水处理用)等。

[0387] 一般消耗材料领域

[0388] 服装、电缆引导管(面向摩托车的可移动电线)、摩托车服、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。

[0389] 纤维领域

[0390] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(纺织品)、机织线(纺织品)、绳子等。

[0391] 医疗领域

[0392] 体内埋设物(拉伸品)、人造血管、导管、一般手术(组织增强材料)、头颈部产品(硬膜替代品)、口内健康(组织再生医疗)、整形外科(包带)等。

[0393] 上述Af为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段的含氟聚合物可以通过本发明的第1制造方法中的包含工序(i)的方法来制造。

[0394] 上述Af为来自四氟乙烯的单体单元与来自通式(1)和/或通式(2)所示的单体的单体单元经无规共聚而成的含氟聚合物链段的方式为一个方式。

[0395] 作为上述通式(1)所示的单体和/或通式(2)所示的单体,与本发明的第1制造方法中记载的单体相同。

[0396] 这种情况下,上述Af中,基于TFE的聚合单元优选为50摩尔%以上且小于100摩尔%。基于TFE的聚合单元优选为51摩尔%以上、更优选为55摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上、特别优选为65摩尔%以上。另外,优选为99摩尔%以下、更优选为95摩尔%以下、进一步优选为90摩尔%以下。

[0397] 上述Af为来自TFE的单体单元与来自通式(1)和/或通式(2)所示的单体的单体单元经无规共聚而成的含氟聚合物链段的情况下,上述含氟聚合物为TFE与通式(1)和/或通式(2)所示的单体的共聚物,例如可以举出四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、TFE/VDF共聚物等熔融加工性氟树脂;四氟乙烯-丙烯橡胶(FEPM)等氟橡胶;等等。

[0398] 上述FEP的优选单体组成(质量%)为TFE:HFP=(60~95):(5~40),更优选为(85~92):(8~15)。作为上述FEP,还可以进一步使用全氟(烷基乙烯基醚)类作为第3成分,在为全部单体的0.1~2质量%的范围内进行改性。

[0399] 上述FEP可被供至例如电线、发泡电线、电缆、导线等的被覆材料、管、膜、片材、纤维等各种成型品的制造中。

[0400] 上述PFA的优选单体组成(摩尔%)为TFE:全氟(烷基乙烯基醚)=(90~99.7):(0.3~10),更优选为(97~99):(1~3)。作为上述全氟(烷基乙烯基醚),优选使用式:CF₂=CFORf⁴(式中,Rf⁴为碳原子数1~6的全氟烷基)所表示的单体。

[0401] 由上述PFA可以得到各种成型品。若举出成型品的实例,则有片材、膜、密封垫、圆棒、方棒、管坯、管、圆槽、方槽、罐、晶片载体、晶片盒、烧杯、过滤器外壳、流量计、泵、阀、旋塞、接插件、螺母、电线、耐热电线等。这些之中,特别能够适当地用于要求药液的不透过性的各种化学反应装置、半导体制造装置、以及用于酸系或碱系药液供给装置等的管、管坯、

罐、接插件等。

[0402] 进而,还可以将PFA单独或根据需要加入聚醚砜、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、金属粉末等溶解或分散在有机溶剂中,由此得到底层涂料组合物。还可用于在金属表面被覆氟树脂的被覆方法中,该方法包括:将该底层涂料组合物施用至金属表面,在这样形成的底涂层上施用熔融加工性氟树脂组合物,与底涂层一起进行熔融加工性氟树脂组合物层的烧制。

[0403] 上述ETFE的优选单体组成(摩尔%)为TFE:乙烯=(50~99):(50~1)。作为上述ETFE,还可以进一步使用第3单体,在为全部单体的0~20质量%的范围内进行改性。优选TFE:乙烯:第3单体=(63~94):(27~2):(1~10)。作为上述第3单体,优选全氟丁基乙烯、全氟丁基乙烯-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛烯、2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$)。

[0404] 上述ETFE还可以进行挤出成型而制成片。例如,可以将ETFE粉末或ETFE的粒料熔融,由模头连续挤出,将其冷却得到片状的成型品。在ETFE中可以添加添加剂。

[0405] 作为添加剂,可以适当地使用公知的物质。作为具体例,可以举出紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、红外线吸收剂、阻燃剂、阻燃填料、有机颜料、无机颜料、染料等。从耐候性优异的方面出发,优选无机系添加剂。

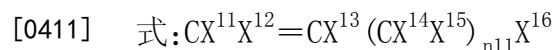
[0406] 上述ETFE的片中的添加剂的含量相对于ETFE的片的总质量优选为20质量%以下、特别优选为10质量%以下。

[0407] 上述ETFE的片的机械强度和外观优异,因此适合作为膜结构建筑物(运动设施、园艺设施、中庭等)用的膜材料(屋顶材料、天花板材料、外壁材料、内壁材料、被覆材料等)。

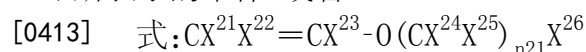
[0408] 另外,不仅可作为膜结构建筑物的膜材料,而且在例如下述材料中也是有用的:室外使用板材(隔音壁、风栅栏、防波栅栏、车库顶盖、购物中心、步行街侧壁、屋顶材料)、防玻璃飞散膜、耐热/耐水片、建材等(帐篷仓库的帐篷材料、遮阳用膜材料、采光用的部分屋顶材料、代替玻璃的窗材、防火间隔用膜材料、窗帘、外壁加固、防水膜、防烟膜、阻燃透明隔墙、道路加固、室内装饰(照明、壁面、百叶窗等)、外部装饰(幕、招牌等等)、生活休闲用品(钓竿、球拍、高尔夫球杆、银幕等)、汽车用材料(车篷、阻尼材料、车体等)、航空器材料、船舶材料、家电外装、罐、容器内壁、过滤器、施工用膜材料、电子材料(印刷基板、布线基板、绝缘膜、防粘膜等)、太阳能电池模块的表面材料、太阳能发电用的反射镜保护材料、太阳能热水器的表面材料等。

[0409] 上述TFE/VDF共聚物的优选单体组成(摩尔%)为TFE:VDF=(50~90):(10~50)。作为TFE/VDF共聚物,还可以进一步使用第3单体,在为全部单体的0~50摩尔%的范围内进行改性。优选TFE:乙烯:第3单体=(50~85):(10~44.9):(0.1~10)。

[0410] 作为上述第3单体,优选



[0412] (式中, $\text{X}^{11} \sim \text{X}^{16}$ 相同或不同,表示H、F或Cl, $n11$ 表示0~8的整数。其中不包括TFE和VDF)所表示的单体、或者



[0414] (式中, $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{26}$ 相同或不同,表示H、F或Cl, $n21$ 表示0~8的整数)所表示的单体。

[0415] 另外,第3单体可以为非含氟烯键式单体。作为上述非含氟烯键式单体,从维持耐热性、耐化学药品性的方面出发,优选选自碳原子数6以下的烯键式单体。例如可以举出乙

烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、烷基乙烯基醚(甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等)、马来酸、衣康酸、3-丁烯酸、4-戊烯酸、乙烯基磺酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0416] 所得到的TFE/VDF共聚物可以通过与氨水、氨气或可生成氨的氮化合物接触而进行酰胺化处理。

[0417] 上述TFE/VDF共聚物还优选用作通过纺丝拉伸方法得到TFE/VDF共聚物纤维的原料。上述纺丝拉伸方法是指下述方法:将TFE/VDF共聚物熔融纺丝后进行冷却固化,得到未拉伸丝,之后使该未拉伸丝在加热筒状体中行进而进行拉伸,由此得到TFE/VDF共聚物纤维。

[0418] 也可以将上述TFE/VDF共聚物溶解在有机溶剂中,得到上述TFE/VDF共聚物的溶液。作为上述有机溶剂,例如可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等含氮系有机溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;四氢呋喃、二氧六环等醚系溶剂;以及这些的混合溶剂等低沸点的通用有机溶剂。上述溶液可以作为电池用接合剂使用。

[0419] 还优选将上述TFE/VDF共聚物的水性分散液涂布在由聚烯烃树脂构成的多孔性基材上,作为复合多孔膜使用。还优选使无机颗粒和/或有机系颗粒分散在水性分散液中并涂布在多孔性基材上,作为复合多孔膜使用。这样得到的复合多孔膜可以用作锂二次电池的隔膜等。

[0420] 上述熔融加工性氟树脂的粉末适于作为粉末涂料使用。将由上述熔融加工性氟树脂粉末构成的粉末涂料应用于基材时,能够得到表面平滑的覆膜。平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且小于 $100\mu\text{m}$ 的熔融加工性氟树脂粉末特别适合作为静电涂布中使用的粉末涂料,平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下的熔融加工性氟树脂粉末特别适合作为旋转涂布或旋转成型中使用的粉末涂料。

[0421] 上述熔融加工性氟树脂粉末可以通过将由上述本发明的制造方法得到的熔融加工性氟树脂干燥并进行粉体化而得到粉末的方法来制造。

[0422] 作为上述氟橡胶,可以为部分氟化橡胶、也可以为全氟橡胶。

[0423] 作为部分氟化橡胶,优选为选自四氟乙烯(TFE)/丙烯(Pr)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0424] 上述四氟乙烯/丙烯系氟橡胶优选为由四氟乙烯45~70摩尔%、丙烯55~30摩尔%以及提供交联部位的含氟单体0~5摩尔%构成的共聚物。

[0425] 上述氟橡胶可以为全氟橡胶。作为上述全氟橡胶,优选为包含TFE的全氟橡胶,例如优选为选自自由TFE/通式(160)、(130)或(140)所表示的含氟单体共聚物和TFE/通式(160)、(130)或(140)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0426] 关于其组成,在TFE/PMVE共聚物的情况下,优选为50~90/10~50(摩尔%)、更优选为55~80/20~45、进一步优选为55~70/30~45。

[0427] 在为TFE/PMVE/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%),更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5,进一步优选为55~69.8/30~44.8/0.2~3。

[0428] 在为TFE/碳原子数为4~12的通式(160)、(130)或(140)所表示的含氟单体共聚物的情况下,优选为50~90/10~50(摩尔%)、更优选为60~88/12~40、进一步优选为65~85/15~35。

[0429] 在为TFE/碳原子数为4~12的通式(160)、(130)或(140)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5、进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3。

[0430] 作为上述提供交联部位的含氟单体,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 组成的组中的至少一种。

[0431] 若处于该组成范围之外,则丧失作为橡胶弹性体的性质,具有呈现出接近树脂的性质的倾向。

[0432] 作为上述全氟橡胶,优选为选自由TFE/通式(140)所表示的含氟单体/提供交联部位的含氟单体共聚物、TFE/通式(140)所表示的全氟乙烯基醚共聚物、TFE/通式(160)所表示的含氟单体共聚物以及TFE/通式(160)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0433] 作为上述全氟橡胶,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-81608号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟橡胶。

[0434] 上述氟橡胶中,从高温下的压缩永久变形优异的方面出发,玻璃化转变温度优选为-70℃以上、更优选为-60℃以上、进一步优选为-50℃以上。另外,从耐寒性良好的方面出发,优选为5℃以下、更优选为0℃以下、进一步优选为-3℃以下。

[0435] 上述玻璃化转变温度可以如下求出:使用差示扫描量热计(Mettler Toledo公司制造、DSC822e),将试样10mg以10℃/min升温而得到DSC曲线,求出表示DSC曲线的二级相变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线相交的2个交点的中点的温度,将其作为上述玻璃化转变温度。

[0436] 从耐热性良好的方面出发,上述氟橡胶在170℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为150以下、更优选为120以下、进一步优选为110以下。

[0437] 从耐热性良好的方面出发,上述氟橡胶在140℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为180以下、更优选为150以下、进一步优选为110以下。

[0438] 从耐热性良好的方面出发,上述氟橡胶在100℃的门尼粘度ML(1+10)优选为10以上、更优选为20以上、进一步优选为30以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为120以下、更优选为100以下、进一步优选为80以下。

[0439] 上述门尼粘度可以使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型在170℃或140℃、100℃下依据JIS K6300进行测定。

[0440] 上述氟橡胶可以加入固化剂、填充剂等而加工成氟橡胶组合物。

[0441] 作为上述固化剂,可以举出多元醇、多元胺、有机过氧化物、有机锡、双(氨基苯酚)四胺或双(硫代氨基苯酚)等。

[0442] 上述氟橡胶组合物由上述氟橡胶构成,因而不含有乳化剂,在成型加工时容易交联,从这方面出发是优异的。

[0443] 可以通过使用上述氟橡胶进行成型加工而得到氟橡胶成型体。作为上述成型加工的方法没有特别限定,可以举出使用上述固化剂进行的公知的方法。

[0444] 上述氟橡胶成型体适合作为密封件、垫片、电线包覆、软管、管、层积体、装饰用品等,特别适合于半导体制造装置用部件、汽车部件等。

[0445] 由上述工序(ii)得到的含氟聚合物可以为包含99.0质量%以上的来自TFE的单体单元、以及1.0质量%以下的来自通式(1)和/或通式(2)所示的单体单元单元的改性PTFE。

[0446] 这种情况下,相对于工序(ii)中得到的含氟聚合物,上述通式(1)和通式(2)所示的单体单元的总量优选为0.00001~1.0质量%的范围。作为上述总量的下限,更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、进而更优选为0.005质量%、特别优选为0.009质量%。作为上限,优选为0.90质量%、更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、进而更优选为0.30质量%、尤其更优选为0.10质量%。

[0447] 上述Af为来自四氟乙烯的单体单元与来自通式(1)和/或通式(2)所示的单体单元的单体单元经无规共聚而成的含氟聚合物链段的含氟聚合物可以通过本发明的第1制造方法中的包含工序(ii)的方法来制造。

[0448] 本发明的含氟聚合物为由

[0449] Bf-CRP

[0450] (式中,Bf为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段。CRP为下式(CRP1)~(CRP5)中的任一者)所表示的含氟聚合物(下文中也称为“本发明的第2含氟聚合物”)。

[0451] 式(CRP1):

[0452] $-SC(S)Z^{c11}$

[0453] (式中, Z^{c11} 为烷基或芳基。)

[0454] 式(CRP2):

[0455] $-SC(S)SZ^{c12}$

[0456] (式中, Z^{c12} 为烷基或芳基。)

[0457] 式(CRP3):

[0458] $-SC(S)SR^{c11}$

[0459] (式中, R^{c11} 为1价有机基团。)

[0460] 式(CRP4):

[0461] $-SC(S)NZ^{c13}_2$

[0462] (式中, Z^{c13} (i)相互独立地为烷基、芳基或4-吡啶基;或者(ii)为相互键合并与式中的N原子一起形成杂环的基团。)

[0463] 式(CRP5):

[0464] $-SC(S)OZ^{c14}$

[0465] (式中, Z^{c14} 为烷基或芳基。)

[0466] 以往,在四氟乙烯系的聚合物中,难以进行嵌段共聚。本发明的第2含氟聚合物通过在末端具有上述特定的基团,能够进行嵌段共聚。因此,本发明的第2含氟聚合物作为用于制造嵌段共聚物的中间体是有用的。

[0467] 作为式(CRP1)中的 Z^{c11} ,可以举出与上述式(c1-1)中的 Z^{c1} 同样的基团。

[0468] 作为式(CRP2)中的 Z^{c12} ,可以举出与上述式(c1-2)中的 Z^{c2} 同样的基团。

[0469] 作为式(CRP3)中的 R^{c11} ,可以举出与上述式(c1-2')中的 R^c 同样的基团。

[0470] 作为式(CRP4)中的 Z^{c13} ,可以举出与上述式(c1-3)中的 Z^{c3} 和 Z^{c4} 同样的基团。

[0471] 作为式(CRP5)中的 Z^{c14} ,可以举出与上述式(c1-4)中的 Z^{c5} 同样的基团。

[0472] 作为上述CRP,从聚合速度的方面出发,优选CRP5。

[0473] 上述式(CRP1)~(CRP5)是来自本发明的第1制造方法中记载的链转移剂的基团。换言之,上述式(CRP1)~(CRP5)是上述链转移剂的结构的部分至少一部分被引入到含氟聚合物(优选含氟聚合物的主链末端)中的部分。

[0474] 上述Bf为仅由来自四氟乙烯的单体单元形成的含氟聚合物链段。本发明的第2含氟聚合物是所谓PTFE,能够应用本发明的第1含氟聚合物中记载的PTFE的全部特征。

[0475] 本发明的第2含氟聚合物可以通过本发明的第1制造方法中的包括工序(i)的方法来制造。

[0476] 本发明的制造方法还涉及下述的含氟聚合物的制造方法,其是通过溶液聚合或分散聚合来制造含氟聚合物的方法,其特征在于,该方法包括:在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下,(iii)将四氟乙烯进行均聚,其后将下述通式(1)和/或通式(2)所示的单体进行嵌段共聚的工序;或者(iv)将下述通式(1)和/或通式(2)进行聚合,其后将四氟乙烯进行嵌段共聚的工序,上述链转移剂为二硫酯化合物、二硫代氨基甲酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物和黄原酸酯化合物组成的组中的至少一种(下文中也称为“本发明的第2制造方法”)。

[0477] 通式(1):



[0479] (式中, R^1 为H或F; R^2 为-C1、- R^a 、- COOR^b 、- OCOR^c 、- CONR_2^d 、-CN、- COR^e 、- Rf^a ; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0480] 通式(2):



[0482] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为-C1、- R^h 、- COOR^i 、- OCOR^j 、- CONR_2^k 、-CN、- COR^m 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烷基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0483] 以往,在四氟乙烯系的聚合物中,难以进行嵌段共聚。本发明的第2制造方法中发现了,通过选择溶液聚合或分散聚合作为聚合方法、选择特定的化合物作为链转移剂,即使为TFE系的聚合物,也能够进行嵌段共聚,从而完成了该方法。根据本发明的第2制造方法,能够利用四氟乙烯系的聚合物制造嵌段共聚物。

[0484] 本发明的第2制造方法中,作为引发剂、链转移剂、溶剂、通式(1)或通式(2)所示的

单体,与本发明的第1制造方法中的记载相同。

[0485] 上述工序(iii)中,将四氟乙烯进行均聚的方法可以与本发明的第1制造方法的工序(i)同样地进行。通过在上述链转移剂的存在下将四氟乙烯进行均聚的方法,如上述本发明的第1和第2含氟聚合物那样可得到在末端具有CRP的聚合物,由此能够将通式(1)和/或通式(2)所示的单体进行嵌段共聚。上述工序(iii)是在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下进行四氟乙烯的均聚、其后将通式(1)和/或通式(2)所示的单体进行嵌段共聚的工序,上述均聚在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下进行即可,上述嵌段共聚也可以不在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下进行。

[0486] 上述工序(iii)中,上述链转移剂的添加量可根据所使用的化合物的链转移常数的大小而变化,相对于四氟乙烯,优选以0.05~20摩尔%的范围使用。优选为0.06摩尔%以上、更优选为0.08摩尔%以上、进一步优选为0.1摩尔%以上,并且优选为15摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下、进一步优选为6.5摩尔%以下。

[0487] 上述工序(iii)中,上述引发剂的添加量可以根据所使用的化合物而变化,相对于链转移剂以5.0~1000摩尔%的范围使用。优选为6.0摩尔%以上、更优选为8.0摩尔%以上、进一步优选为10摩尔%以上,并且优选为100摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下。

[0488] 上述工序(iii)中,上述均聚与通式(1)和/或通式(2)所示的单体的嵌段共聚可以连续地进行,也可以将由上述均聚得到的聚合物回收,将回收的聚合物添加在溶剂中,之后添加通式(1)和/或通式(2)所示的单体,进行聚合。

[0489] 上述工序(iii)中,通式(1)和/或通式(2)所示的单体的嵌段共聚的温度只要是能够进行嵌段共聚的温度就没有特别限定,例如可以为0~150℃。优选为20~130℃、更优选为40~110℃。

[0490] 上述工序(iii)中,通式(1)和/或通式(2)所示的单体的嵌段共聚的压力只要为能够进行嵌段共聚的压力就没有特别限定,例如可以为0~9.8MPaG。优选为0.2~6.0MPaG,更优选为0.5~3.0MPaG。

[0491] 本发明的第2制造方法中,上述工序(iii)中,通式(1)和/或通式(2)所示的单体相对于溶剂的浓度优选为0.1~20摩尔/升。更优选为0.3~18摩尔/升、进一步优选为0.5~15摩尔/升。

[0492] 上述工序(iii)可以进行1次,也可以进行2次以上。通过进行2次以上,能够制造出具有2个以上的嵌段(链段)的嵌段共聚物。

[0493] 上述工序(iv)是在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下将下述通式(1)和/或通式(2)进行聚合,其后将四氟乙烯进行嵌段共聚的工序。上述工序(iv)中,上述通式(1)和/或通式(2)的聚合在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下进行即可,上述嵌段共聚也可以不在引发剂、链转移剂和溶剂的存在下进行。

[0494] 通过在上述链转移剂的存在下进行下述通式(1)和/或通式(2)的聚合,可得到在末端具有CRP的聚合物,由此能够将四氟乙烯进行嵌段共聚。上述TFE的嵌段共聚中,优选仅将TFE进行嵌段共聚。

[0495] 上述工序(iv)中,上述链转移剂的添加量可根据所使用的化合物的链转移常数的大小而变化,相对于通式(1)和通式(2)所示的单体的总量,相对于四氟乙烯,优选以0.05~

20摩尔%的范围使用。更优选为0.06摩尔%以上、进一步优选为0.08摩尔%以上、进而更优选为0.1摩尔%以上,并且更优选为15摩尔%以下、进一步优选为10摩尔%以下、进而更优选为6.5摩尔%以下。

[0496] 上述工序(iv)中,上述引发剂的添加量可以根据所使用的化合物而变化,相对于链转移剂,以5.0~1000摩尔%的范围使用。优选为6.0摩尔%以上、更优选为8.0摩尔%以上、进一步优选为10摩尔%以上,并且优选为100摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下。

[0497] 上述工序(iv)中,将通式(1)和/或通式(2)进行聚合的温度例如可以为0~150℃。优选为20~130℃、更优选为40~110℃。

[0498] 上述工序(iv)中,将通式(1)和/或通式(2)进行聚合的压力例如可以为0~9.8MPaG。优选为0.2~6.0MPaG、更优选为0.5~3.0MPaG。

[0499] 上述工序(iv)中,通式(1)和/或通式(2)的聚合与TFE的嵌段共聚可以连续地进行,也可以将由通式(1)和/或通式(2)的聚合得到的聚合物回收,将回收的聚合物添加在溶剂中,之后添加TFE,进行聚合。

[0500] 上述工序(iv)中,将四氟乙烯进行嵌段共聚的温度例如可以为10~150℃。优选为20~130℃、更优选为40~110℃。

[0501] 上述工序(iv)中,将四氟乙烯进行嵌段共聚的压力例如可以为0.05~5.0MPaG。优选为0.2~3.5MPaG、更优选为0.5~1.2MPaG。

[0502] 上述工序(iv)可以进行1次,也可以进行2次以上。通过进行2次以上,能够制造出具有2个以上的嵌段(链段)的嵌段共聚物。

[0503] 作为通过本发明的第2制造方法得到的含氟聚合物,例如可以举出后述的本发明的第3含氟聚合物等。

[0504] 本发明的含氟聚合物为下述的含氟聚合物,其特征在于,其是包含链段A和链段B的含氟聚合物,该链段A包含来自四氟乙烯的单体单元,该链段B包含来自通式(1)和/或通式(2)的单体单元(下文中也记载为“本发明的第3含氟聚合物”)。

[0505] 通式(1):



[0507] (式中, R^1 为H或F; R^2 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^a$ 、 $-\text{COOR}^b$ 、 $-\text{OCOR}^c$ 、 $-\text{CONR}^d_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^e$ 、 $-\text{Rf}^a$; R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 相同或不同,为H或取代基; Rf^a 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^1 和 R^2 可以相互键合形成环)

[0508] 通式(2):



[0510] (式中, R^3 为 R^g 、 CF_3 或F; R^4 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{R}^h$ 、 $-\text{COOR}^i$ 、 $-\text{OCOR}^j$ 、 $-\text{CONR}^k_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^m$ 、 Rf^c ; R^g 和 R^h 相同或不同,为H或者具有或不具有取代基的烷基或杂环基; R^i 、 R^j 、 R^k 和 R^m 相同或不同,为H或取代基; Rf^c 相同或不同,为具有或不具有取代基的、在碳原子间可以包含氧原子的含氟烷基、含氟乙烯基或含氟烷氧基; R^3 和 R^4 可以相互键合形成环)

[0511] 上述链段A包含来自TFE的单体单元。链段A优选仅由来自TFE的单体单元形成。上述链段A是由TFE均聚物(PTFE)形成的聚合物链段,可以采用上述PTFE的全部特征。

[0512] 链段B包含来自通式(1)和/或通式(2)的单体单元即可,特别是优选为选自HFP、

CTFE、VDF、氟乙烯、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、乙烯基酯类、(甲基)丙烯酸酯、烯烃、具有酰胺键的非含氟单体、氟代烷基乙烯和含氟丙烯酸酯单体组成的组中的至少一种,更优选为选自由HFP、CTFE、VDF、氟代烷基乙烯基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、乙烯基酯类、(甲基)丙烯酸酯、N-丙烯酰胺化合物、烯烃、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基内酰胺化合物、氟代烷基乙烯和含氟丙烯酸酯单体组成的组中的至少一种,进一步优选为选自由HFP、VDF、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟氟代磺酰基乙烯基醚、乙烯、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基内酰胺化合物以及乙酸乙烯酯组成的组中的至少一种,特别优选为选自由HFP、VDF、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟氟代磺酰基乙烯基醚、乙烯、N-乙烯基酰胺化合物、N-乙烯基吡咯烷酮以及乙酸乙烯酯组成的组中的至少一种。

[0513] 作为构成上述链段B的聚合物,只要包含基于通式(1)和/或通式(2)所示的单体的聚合单元就没有限定,例如特别优选聚乙酸乙烯酯等聚乙烯酯;聚(N-乙烯基吡咯烷酮)等聚乙烯酰胺;PVDF等聚氟代烯烃等。

[0514] 本发明的第3含氟聚合物包含链段A和链段B。本发明的第3含氟聚合物优选包含下式:

[0515] -A-L-B-

[0516] (式中,A为链段A,B为链段B,L表示连接基团)的结构。

[0517] 上述L可以为单键,也可以为2价有机基团。作为L中的2价有机基团,可以举出亚烷基、氧化亚烷基等。

[0518] 上述L优选为单键。

[0519] 本发明的第3含氟聚合物优选包含上述链段A和链段B通过单键进行键合而成的-A-B-结构。

[0520] 链段A和链段B通过单键进行键合是指构成链段A的端部的单体单元(例如来自TFE的单体单元)与构成链段B的端部的单体单元(例如来自通式(1)和/或通式(2)所示的单体的单体单元)直接键合。这样的构成可以通过本发明的第2制造方法实现。

[0521] 本发明的第3含氟聚合物中,-A-L-B-结构存在至少1个即可,也可以为2个以上,还可以为3个以上。即,本发明的第3含氟聚合物中,至少1个链段A与至少1个链段B通过L(优选单键)进行键合即可,-A-L-B-可以重复2次以上,也可以具有重复3次以上的结构。例如可以为-A-L-B-、-B-L-A-、-A-L-B-L-A-、-B-L-A-L-B-、-A-L-B-L-A-L-B-、-B-L-A-L-B-L-A-等构成。

[0522] 本发明的第3含氟聚合物中,上述链段A与链段B的质量比(A/B)可以为99/1~1/99。

[0523] 本发明的第3含氟聚合物可以兼具包含基于来自TFE的单体的单体单元的链段A、以及包含基于通式(1)和/或通式(2)所示的单体的单体单元的链段B这两者的性质。这样的含氟聚合物可期待例如作为用于将氟树脂复合的增容剂、粘结剂的用途。

[0524] 另外,本发明的第3含氟聚合物还可用于本发明的第1和第2含氟聚合物中记载的各含氟聚合物的用途。

[0525] 实施例

[0526] 接着举出实施例更详细地说明本发明,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0527] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[0528] ^1H -NMR测定(溶液)条件:400MHz(四甲基硅烷=0ppm)

[0529] ^{19}F -NMR测定(溶液)条件:400MHz(三氯氟甲烷=0ppm)

[0530] ^{19}F -NMR测定(固体)条件:282MHz、转速30kHz($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ =-120ppm)

[0531] 实施例1

[0532] 向反应器中导入作为聚合引发剂的0.031g的过氧化新戊酸叔丁酯、作为链转移剂的0.37g的0-乙基S-(1-甲氧基羰基乙基)二硫代碳酸酯、作为溶剂的39mL的Asahiklin AK-225(商品名;AGC公司制造)和2.3g的四氟乙烯,加热搅拌至80℃。反应结束后,将反应器冷却,抽出气体,回收聚合物分散体。过滤出分散体,进行干燥,得到1.8g的白色固体。根据固体 ^{19}F -NMR测定,在设作为基准的来自 CF_2 链的峰为-120ppm时,在-85ppm观察到来自 $-\text{CF}_2-\text{S}$ -的峰,因此确认到在聚合物末端导入了链转移剂片段($-\text{SC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$)。由-120ppm的峰积分值与-85ppm的峰积分值之比估算的聚合度为16。

[0533] 固体 ^{19}F -NMR δ_{F} ppm:-73、-85(CF_2S)、-105~-125($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)、-128($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、-136(CF_2H)

[0534] 实施例2

[0535] 向反应器中导入0.016g的AIBN、2.0g的实施例1的聚合物、5mL的乙酸乙酯和5.0g的乙酸乙烯酯,加热搅拌至65℃。其后回收聚合物溶液。通过不溶物的过滤以及再沉淀后的清洗除去均聚物,得到5.8g目的嵌段共聚物。根据 ^{19}F -NMR测定,-85ppm的来自 $-\text{CF}_2-\text{S}$ -的峰消失,根据 ^1H -NMR测定,确认到乙酸乙烯酯经聚合而生成的骨架(1.5~2.3ppm、4.7~5.1ppm)的存在。

[0536] ^{19}F -NMR(CDCl_3) δ_{F} ppm:-105~-125(CF_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

[0537] 实施例3

[0538] 向反应器中导入作为聚合引发剂的0.027g的过氧化新戊酸叔丁酯、作为链转移剂的0.12g的0-乙基S-(1-甲氧基羰基乙基)二硫代碳酸酯、作为溶剂的15mL的Asahiklin AK-225(商品名;AGC公司制造)、以及0.7g的乙酸乙烯酯和1.9g的四氟乙烯,加热搅拌至70℃。反应结束后,将反应器冷却,抽出气体,回收聚合物分散体。过滤出分散体,进行干燥,得到1.1g的白色固体。根据固体 ^{19}F -NMR测定,在-100~-130ppm观察到来自 CF_2 链和来自共聚的峰,在-85ppm观察到来自 $-\text{CF}_2-\text{S}$ -的峰,因此确认到在聚合物末端导入了链转移剂片段($-\text{SC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$)。

[0539] 固体 ^{19}F -NMR δ_{F} ppm:-73、-85(CF_2S)、-100~-130(CF_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{OAc})\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、-136(CF_2H)

[0540] 实施例4

[0541] 向反应器中导入作为聚合引发剂的0.027g的过氧化新戊酸叔丁酯、作为链转移剂的0.12g的0-乙基S-(1-甲氧基羰基乙基)二硫代碳酸酯、作为溶剂的15mL的Asahiklin AK-225(商品名;AGC公司制造)、以及1.5g的四氟乙烯和0.45g的偏二氟乙烯,加热搅拌至70℃。反应结束后,将反应器冷却,抽出气体,回收聚合物分散体。过滤出分散体,进行干燥,得到1.0g的白色固体。根据固体 ^{19}F -NMR测定,在-100~-125ppm观察到来自 CF_2 链和来自共聚的峰,在-85ppm观察到来自 $-\text{CF}_2-\text{S}$ -的峰,因此确认到在聚合物末端导入了链转移剂片段($-\text{SC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$)。

[0542] 固体¹⁹F-NMR δ_F ppm: -73、-85 (CF₂S)、-95 (CH₂CF₂CH₂)、-100 ~ -125 (CF₂CF₂CH₂、CH (CH₃)CF₂、CF₂CF₂CF₂)、-128 (CF₂CF₂H)、-136 (CF₂H)

[0543] 实施例5

[0544] 向反应器中导入作为聚合引发剂的0.027g的过氧化新戊酸叔丁酯、作为链转移剂的0.12g的0-乙基S-(1-甲氧基羰基乙基)二硫代碳酸酯、作为溶剂的15mL的Asahiklin AK-225(商品名;AGC公司制造)、以及0.9g的N-乙烯基吡咯烷酮和1.9g的四氟乙烯,加热搅拌至70℃。反应结束后,将反应器冷却,抽出气体,回收聚合物分散体。过滤出分散体,进行干燥,得到1.2g的白色固体。根据固体¹⁹F-NMR测定,在-110 ~ -125ppm观察到来自CF₂链和来自共聚的峰,在-85ppm观察到来自-CF₂-S-的峰,因此确认到在聚合物末端导入了链转移剂片段(-SC(S)OC₂H₅)。

[0545] 固体¹⁹F-NMR δ_F ppm: -73、-85 (CF₂S)、-105 ~ -125 (CF₂CH₂、CH (NC₄H₆O)CF₂、CH (CH₃)CF₂、CF₂CF₂CF₂)、-128 (CF₂CF₂H)、-136 (CF₂H)

[0546] 实施例6

[0547] 向反应器中导入0.024g的过氧化新戊酸叔丁酯、2.0g的实施例1的聚合物、60mL的碳酸二甲酯和19g的偏二氟乙烯,加热搅拌至70℃。反应结束后,将反应器冷却,抽出气体,回收聚合物分散体。将分散体干燥,通过清洗除去均聚物,得到10g目的嵌段共聚物。根据固体¹⁹F-NMR测定,-85ppm的来自-CF₂-S-的峰消失,确认到偏二氟乙烯经聚合而生成的骨架(-90 ~ -100ppm、-110 ~ -120ppm)的存在。

[0548] 固体¹⁹F-NMR δ_F ppm: -90 ~ -100 (CH₂CF₂CH₂)、-110 ~ -125 (CF₂CF₂CH₂、CF₂CF₂CF₂)

[0549] 实施例7

[0550] 向反应器中导入0.024g的过氧化新戊酸叔丁酯、2.0g的实施例1的聚合物、60mL的乙酸乙酯、以及6.6g的偏二氟乙烯和12g的六氟丙烯,加热搅拌至60℃。反应结束后,将反应器冷却,抽出气体,回收聚合物分散体。将分散体干燥,通过清洗除去均聚物,得到12g的目的嵌段共聚物。根据固体¹⁹F-NMR测定,-85ppm的来自-CF₂-S-的峰消失,确认到偏二氟乙烯和六氟丙烯经共聚而生成的骨架(-100 ~ -120ppm)的存在。

[0551] 固体¹⁹F-NMR δ_F ppm: -70 ~ -80 (CF (CF₃))、-90 ~ -100 (CH₂CF₂CH₂)、-100 ~ -125 (CH₂CF₂CF₂、CF₂CF (CF₃)、CF₂CF₂CF₂)、-185 (CF (CF₃))

[0552] 实施例8

[0553] 向反应器中导入0.024g的过氧化新戊酸叔丁酯、2.0g的实施例1的聚合物、60mL的丙酮、以及6.5g的N-乙烯基吡咯烷酮,加热搅拌至70℃。6小时后回收聚合物溶液。通过不溶物的过滤以及清洗除去均聚物,得到6.9g的目的嵌段共聚物。根据¹⁹F-NMR测定,-85ppm的来自-CF₂-S-的峰消失,根据¹H-NMR测定,确认到N-乙烯基吡咯烷酮经聚合而生成的骨架(1.2 ~ 2.6ppm、3.0 ~ 4.4ppm)的存在。

[0554] ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ_F ppm: -105 ~ -125 (CF₂CH₂、CH (CH₃)CF₂、CF₂CF₂CF₂)