(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116457376 A
(43)申请公布日 2023.07.18

(21)申请号 202180076221.5
(22)申请日 2021.11.19
(30)优先权数据
2020-192859 2020.11.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/042684 2021.11.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/107894 JA 2022.05.27
(71)申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
(72)发明人 难波义典 加藤丈人 市川贤治 山中拓
(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 庞东成
(51)Int.Cl.
C08F 14/26(2006.01)

权利要求书2页 说明书73页

(54)发明名称

聚四氟乙烯的制造方法和含有聚四氟乙烯的组合物

(57)摘要

本发明提供一种聚四氟乙烯的制造方法，其为通过在聚合物(1)的存在下在水性介质中使四氟乙烯聚合而得到聚四氟乙烯的方法，其中，聚合物(1)为通式(1)：CF_2=CF(-O-Rf-A)所示的单体(1)的聚合物，重均分子量为1.0×10^4以上，基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔%以上，单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下。

CN 116457376 A

1.一种聚四氟乙烯的制造方法,其为通过在聚合物(1)的存在下在水性介质中使四氟乙烯聚合而得到聚四氟乙烯的方法,其中,

聚合物(1)为通式(1)所示的单体(1)的聚合物,重均分子量为1.0×10^4以上,基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔%以上,单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下,

$CF_2=CF(-O-Rf-A)$ (1)

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

2.根据权利要求1所述的制造方法,其中,聚合物(1)的重均分子量为1.4×10^4以上。

3.根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,A为-COOM。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的制造方法,其中,进一步聚合改性单体。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的制造方法,其中,通过将单体(1)聚合,得到含有单体(1)的聚合物的粗组合物,

通过将所述粗组合物中包含的单体(1)的二聚物和三聚物从所述粗组合物中除去,得到单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下的聚合物(1)。

6.一种组合物,其含有一次颗粒的长宽比小于2.00的聚四氟乙烯和通式(1)所示的单体(1)的聚合物(1),

聚合物(1)的重均分子量为1.0×10^4以上,

基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔%以上,

$CF_2=CF(-O-Rf-A)$ (1)

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

7.根据权利要求6所述的组合物,其中,聚合物(1)的重均分子量为1.4×10^4以上。

8.根据权利要求6或7所述的组合物,其中,A为-COOM。

9.根据权利要求6～8中任一项所述的组合物,其中,所述聚四氟乙烯含有四氟乙烯单元和改性单体单元。

10.根据权利要求6～9中任一项所述的组合物,其中,聚合物(1)中的单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下。

11.一种组合物,其含有一次颗粒的长宽比小于2.00的聚四氟乙烯和通式(2)所示的单体(2)的聚合物(2),

聚合物(2)的重均分子量为1.0×10^4以上,

聚合物(2)的离子交换容量为2.2meq/g以上,

基于单体(2)的聚合单元(2)的含量相对于构成聚合物(2)的全部聚合单元为40摩尔%以上,

CX_2＝CY(-O-Rf-A) (2)

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

12.根据权利要求11所述的组合物,其中,聚合物(2)的重均分子量为1.4×10^4以上。

13.根据权利要求11或12所述的组合物,其中,A为-COOM。

14.根据权利要求11～13中任一项所述的组合物,其中,所述聚四氟乙烯含有四氟乙烯单元和改性单体单元。

15.根据权利要求11～14中任一项所述的组合物,其中,聚合物(2)中的单体(2)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(2)为1.0质量%以下。

聚四氟乙烯的制造方法和含有聚四氟乙烯的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚四氟乙烯的制造方法和含有聚四氟乙烯的组合物。

背景技术

[0002] 专利文献1中记载了一种含氟聚合物的制造方法,其包括在水性介质中将1种以上的氟化单体进行乳液聚合,其中,上述水性乳液聚合在至少1种自由基引发剂和至少1种多官能性分散剂[分散剂(D)]的存在下在水性介质中进行,上述分散剂(D):

[0003] -包含骨架链,该骨架链包含来自1种以上烯键式不饱和单体的重复单元,

[0004] -所述分散剂(D)具有实质上不包含小于3000的分子量的部分这样的分子量及其分布,

[0005] -包含选自由$-SO_3X_a$、$-PO_3X_a$和$-COOX_a$(X_a为H、铵基或一价金属)组成的组中的多个可电离基团,其量相对于分散剂(D)的重量至少为1.75meq/g,

[0006] 以所述水性介质的总重量为基准,所述分散剂(D)以0.01重量%和5.00重量%的量使用。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2020-510737号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于提供一种能够制造聚四氟乙烯的水性分散液的制造方法,该聚四氟乙烯实质上不含有构成聚四氟乙烯的聚合中使用的聚合物的单体的二聚物和三聚物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 根据本发明,提供一种聚四氟乙烯的制造方法,其为通过在聚合物(1)的存在下在水性介质中使四氟乙烯聚合而得到聚四氟乙烯的方法,其中,聚合物(1)为通式(1)所示的单体(1)的聚合物,重均分子量为1.0×10^4以上,基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔%以上,单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下。

[0014] $CF_2=CF(-O-Rf-A)$ (1)

[0015] (式中,Rf为碳原子数1～40的含氟亚烷基、或碳原子数2～100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为$-COOM$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$或$-C(CF_3)_2OM$(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^7为H或有机基团)。)

[0016] 本发明的制造方法中,聚合物(1)的重均分子量为1.4×10^4以上。

[0017] 本发明的制造方法中,A优选为$-COOM$。

[0018] 本发明的制造方法中,优选进一步聚合改性单体。

[0019] 本发明的制造方法中，优选通过将单体(1)聚合，得到含有单体(1)的聚合物的粗组合物，通过将所述粗组合物中包含的单体(1)的二聚物和三聚物从所述粗组合物中除去，得到单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量％以下的聚合物(1)。

[0020] 另外，根据本发明，提供一种组合物，其含有一次颗粒的长宽比小于2.00的聚四氟乙烯和通式(1)所示的单体(1)的聚合物(1)，聚合物(1)的重均分子量为1.0×10^4以上，基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔％以上。

[0021] $CF_2=CF(-O-Rf-A)$ (1)

[0022] (式中，Rf为碳原子数1～40的含氟亚烷基、或碳原子数2～100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为-COOM、$-SO_3M$、$-OSO_3M$或$-C(CF_3)_2OM$(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^7为H或有机基团)。)

[0023] 本发明的组合物中，聚合物(1)的重均分子量优选为1.4×10^4以上。

[0024] 本发明的组合物中，A优选为-COOM。

[0025] 本发明的组合物中，上述聚四氟乙烯优选含有四氟乙烯单元和改性单体单元。

[0026] 本发明的组合物中，聚合物(1)中的单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)优选为1.0质量％以下。

[0027] 另外，根据本发明，提供一种组合物，其含有一次颗粒的长宽比小于2.00的聚四氟乙烯和通式(2)所示的单体(2)的聚合物(2)，聚合物(2)的重均分子量为1.0×10^4以上，聚合物(2)的离子交换容量为2.2meq/g以上，基于单体(2)的聚合单元(2)的含量相对于构成聚合物(2)的全部聚合单元为40摩尔％以上。

[0028] $CX_2=CY(-O-Rf-A)$ (2)

[0029] (式中，X相同或不同，为-H或F，Y为-H、-F、烷基或含氟烷基，Rf为碳原子数1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数2～100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为-COOM、$-SO_3M$、$-OSO_3M$或$-C(CF_3)_2OM$(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^7为H或有机基团)。)

[0030] 本发明的组合物中，聚合物(2)的重均分子量优选为1.4×10^4以上。

[0031] 本发明的组合物中，A优选为-COOM。

[0032] 本发明的组合物中，上述聚四氟乙烯优选含有四氟乙烯单元和改性单体单元。

[0033] 本发明的组合物中，聚合物(2)中的单体(2)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(2)优选为1.0质量％以下。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明，可以提供一种能够制造聚四氟乙烯的水性分散液的制造方法，该聚四氟乙烯实质上不含有构成聚四氟乙烯的聚合中使用的聚合物的单体的二聚物和三聚物。

具体实施方式

[0036] 在具体说明本发明之前，对本发明中使用的一些术语进行定义或说明。

[0037] 本发明中，熔融加工性是指能够利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常通过后述的测定方法测定的熔体流动速率为0.01g/10分钟～500g/10分钟。

[0038] 本发明中，聚四氟乙烯优选为四氟乙烯单元相对于全部聚合单元的含量为99摩尔％以上的含氟聚合物。

[0039] 本发明中，构成聚四氟乙烯的各单体的含量可以通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而计算出。

[0040] 本发明中，“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团、或者从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团。

[0041] 该“有机基团”的示例包括：

[0042] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0043] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0044] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0045] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0046] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0047] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0048] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0049] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0050] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、

[0051] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、

[0052] 氰基、

[0053] 甲酰基、

[0054] RaO-、

[0055] RaCO-、

[0056] $RaSO_2$-、

[0057] RaCOO-、

[0058] RaNRaCO-、

[0059] RaCONRa-、

[0060] RaOCO-、

[0061] $RaOSO_2$-、以及

[0062] $RaNRbSO_2$-

[0063] (这些式中，Ra独立地为

[0064] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0065] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0066] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0067] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0068] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0069] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0070] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0071] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0072] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者

[0073] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基，

[0074] Rb独立地为H或者可以具有1个以上的取代基的烷基)。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 另外,本发明中,“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的示例包括:脂肪族基团、芳香族基团、杂环基、酰基、酰氧基、酰氨基、脂肪族氧基、芳香族氧基、杂环氧基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、杂环氧基羰基、氨基甲酰基、脂肪族磺酰基、芳香族磺酰基、杂环磺酰基、脂肪族磺酰氧基、芳香族磺酰氧基、杂环磺酰氧基、氨磺酰基、脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基、氨基、脂肪族氨基、芳香族氨基、杂环氨基、脂肪族氧基羰基氨基、芳香族氧基羰基氨基、杂环氧基羰基氨基、脂肪族亚磺酰基、芳香族亚磺酰基、脂肪族硫基、芳香族硫基、羟基、氰基、磺基、羧基、脂肪族氧基氨基、芳香族氧基氨基、氨基甲酰基氨基、氨磺酰基氨基、卤原子、氨磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨磺酰基、二脂肪族氧基氧膦基以及二芳香族氧基氧膦基。

[0078] 上述脂肪族基团可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族基团,可以举出总碳原子数为1～8、优选为1～4的烷基,例如甲基、乙基、乙烯基、环己基、氨基甲酰基甲基等。

[0079] 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。

[0080] 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元杂环基、例如2-四氢呋喃基、2-嘧啶基等。

[0081] 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。

[0082] 上述酰氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等,例如可以具有乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。作为上述酰氨基,可以举出总碳原子数为2～12、优选为2～8的酰氨基、总碳原子数为2～8的烷基羰基氨基、例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。

[0083] 上述脂肪族氧基羰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族氧基羰基,可以举出总碳原子数为2～8、优选为2～4的烷氧羰基、例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

[0084] 上述氨基甲酰基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。作为上述氨基甲酰基,可以举出无取代的氨基甲酰基、总碳原子数为2～9的烷基氨基甲酰基,优选无取代的氨基甲酰基、总碳原子数为2～5的烷基氨基甲酰基、例如N-甲基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基等。

[0085] 上述脂肪族磺酰基可以是饱和的，也可以是不饱和的，另外，可以具有羟基、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族磺酰基，可以举出总碳原子数为1～6、优选总碳原子数为1～4的烷基磺酰基、例如甲磺酰基等。

[0086] 上述芳香族磺酰基可以具有羟基、脂肪族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述芳香族磺酰基，可以举出总碳原子数为6～10的芳基磺酰基、例如苯磺酰基等。

[0087] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0088] 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。

[0089] 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磺酰胺基、苯磺酰胺基、2-吡啶磺酰胺基等。

[0090] 上述氨磺酰基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。作为上述氨磺酰基，可以举出氨磺酰基、总碳原子数为1～9的烷基氨磺酰基、总碳原子数为2～10的二烷基氨磺酰基、总碳原子数为7～13的芳基氨磺酰基、总碳原子数为2～12的杂环氨磺酰基，更优选氨磺酰基、总碳原子数为1～7的烷基氨磺酰基、总碳原子数为3～6的二烷基氨磺酰基、总碳原子数为6～11的芳基氨磺酰基、总碳原子数为2～10的杂环氨磺酰基、例如氨磺酰基、甲基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、苯基氨磺酰基、4-吡啶氨磺酰基等。

[0091] 上述脂肪族氧基可以是饱和的，也可以是不饱和的，另外，可以具有甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。作为上述脂肪族氧基，可以举出总碳原子数为1～8、优选为1～6的烷氧基、例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。

[0092] 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。

[0093] 上述脂肪族硫基可以是饱和的，也可以是不饱和的，另外，可以举出总碳原子数为1～8、更优选总碳原子数为1～6的烷硫基、例如甲硫基、乙硫基、氨基甲酰基甲硫基、叔丁硫基等。

[0094] 上述氨基甲酰基氨基可以具有脂肪族基团、芳基、杂环基等。作为上述氨基甲酰基氨基，可以举出氨基甲酰基氨基、总碳原子数为2～9的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3～10的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为7～13的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3～12的杂环氨基甲酰基氨基，优选氨基甲酰基氨基、总碳原子数为2～7的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3～6的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为7～11的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3～10的杂环氨基甲酰基氨基、例如氨基甲酰基氨基、甲基氨基甲酰基氨基、N,N-二甲基氨基甲酰基氨基、苯基氨基甲酰基氨基、4-吡啶氨基甲酰基氨基等。

[0095] 本发明中，由端点表示的范围中包括该范围中包含的全部数值(例如，1～10中包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0096] 本发明中，“至少1”的记载中包括1以上的全部数值(例如至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0097] 以下，对本发明的具体实施方式进行详细说明，但本发明不限定于下述实施方式。

[0098] 本发明的制造方法是通过在聚合物(1)的存在下在水性介质中使四氟乙烯(TFE)聚合而得到聚四氟乙烯(PTFE)的PTFE的制造方法(以下，有时称为本发明的第1制造方法)。

[0099] <聚合物(1)>

[0100] 本发明的第1制造方法中使用的聚合物(1)为通式(1)所示的单体(1)的聚合物，重均分子量为1.0×10^4以上，基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔%以上，单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下。

[0101] 单体(1)由以下的通式(1)表示。

[0102] $CF_2=CF(-O-Rf-A)$ (1)

[0103] (式中，Rf为碳原子数1～40的含氟亚烷基、或碳原子数2～100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为-COOM、$-SO_3M$、$-OSO_3M$或$-C(CF_3)_2OM$(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^7为H或有机基团)。)

[0104] 本发明的制造方法在聚合物(1)的存在下使TFE聚合，因此能够制造实质上不含有构成聚合物(1)的单体的二聚物和三聚物的PTFE。另外，根据本发明的制造方法，能够得到长宽比小的PTFE的一次颗粒。

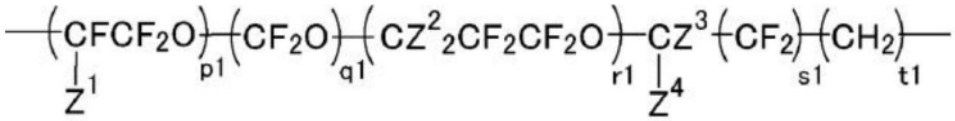
[0105] 聚合物(1)可以为通式(1)所示的单体(1)的均聚物，也可以为与其他单体的共聚物。

[0106] 通式(1)中，上述Rf为碳原子数1～40的含氟亚烷基、碳原子数2～100的具有醚键的含氟亚烷基、或碳原子数2～100的具有酮基的含氟亚烷基。需要说明的是，上述碳原子数2～100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0107] Rf的含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外，优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下、特别优选为5以下。作为含氟亚烷基，可以举出$-CF_2-$、$-CH_2CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CH_2-$、$-CF_2CF_2CH_2-$、$-CF(CF_3)-$、$-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF(CF_3)CH_2-$、$-CF_2CF_2CF_2-$、$CF_2CF_2CF_2CF_2-$等。含氟亚烷基优选为全氟亚烷基，更优选为未分支的直链状的全氟亚烷基。

[0108] 上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外，上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下、特别优选为5以下。上述具有醚键的含氟亚烷基例如也优选为通式：

[0109] [化1]

[0110] 

[0111] (式中，Z^1为F或CF_3；Z^2和Z^3分别为H或F；Z^4为H、F或CF_3；p1+q1+r1为1～10的整数；s1为0或1；t1为0～5的整数)所示的2价基团。

[0112] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基，具体而言，可以举出$-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2-$、-CF

$(CF_3)CF_2$-O-CF(CF_3)-、-$(CF(CF_3)CF_2$-O$)_n$-CF(CF_3)-(式中,n为1～10的整数)、-CF$(CF_3)CF_2$-O-CF$(CF_3)CH_2$-、-$(CF(CF_3)CF_2$-O$)_n$-CF$(CF_3)CH_2$-(式中,n为1～10的整数)、-$CH_2CF_2CF_2O$-$CH_2CF_2CH_2$-、-$CF_2CF_2CF_2O$-CF_2-、-$CF_2CF_2CF_2O$-CF_2CF_2-、-$CF_2CF_2CF_2O$-$CF_2CF_2CF_2$-、-$CF_2CF_2CF_2O$-$CF_2CF_2CH_2$-、-CF_2CF_2O-CF_2-、-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0113] 上述具有酮基的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外,上述具有酮基的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下、特别优选为5以下。

[0114] 作为上述具有酮基的含氟亚烷基,具体而言,可以举出-$CF_2CF(CF_3)CO$-CF_2-、-$CF_2CF(CF_3)CO$-CF_2CF_2-、-$CF_2CF(CF_3)CO$-$CF_2CF_2CF_2$-、-$CF_2CF(CF_3)CO$-$CF_2CF_2CF_2CF_2$-等。上述具有酮基的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0115] A为-COOM、-SO_3M、-OSO_3M或-$C(CF_3)_2OM$(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^7为H或有机基团)。

[0116] 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。

[0117] 作为金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。

[0118] 作为M,优选H、金属原子或NR^7_4,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^7_4,进一步优选H、Na、K、Li或NH_4,更进一步优选H、Na、K或NH_4,特别优选H、Na或NH_4,最优选H或NH_4。

[0119] 作为A,优选-COOM或-SO_3M,更优选-COOM。聚合物(1)可以是含有A为-COOM的聚合单元(1)和A为-SO_3M的聚合单元(1)这两者的聚合物。

[0120] 通式(1)所示的单体优选为选自由通式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)、(1f)和(1g)所示的单体组成的组中的至少1种。

[0121] CF_2=CF-O-$(CF_2)_{n1}$-A(1a)

[0122] (式中,n1表示1～10的整数,A与上述相同。)

[0123] CF_2=CF-O-$(CF_2C(CF_3)F)_{n2}$-A(1b)

[0124] (式中,n2表示1～5的整数,A与上述定义相同。)

[0125] CF_2=CF-O-$(CFX^1)_{n3}$-A(1c)

[0126] (式中,X^1表示F或CF_3,n3表示1～10的整数,A与上述定义相同。)

[0127] CF_2=CF-O-$(CF_2CFX^1O)_{n4}$-$(CF_2)_{n6}$-A(1d)

[0128] (式中,n4表示1～10的整数,n6表示1～3的整数,A和X^1与上述定义相同。)

[0129] CF_2=CF-O-$(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}$-$CF_2CF_2CF_2$-A(1e)

[0130] (式中,n5表示0～10的整数,A和X^1与上述定义相同。)

[0131] CF_2=CF-O-$(CF_2)_{n7}$-O-$(CF_2)_{n8}$-A(1f)

[0132] (式中,n7表示1～10的整数,n8表示1～3的整数。A与上述定义相同。)

[0133] CF_2=CF$[OCF_2CF(CF_3)]_{n9}O(CF_2)_{n10}O[CF(CF_3)CF_2O]_{n11}CF(CF_3)$-A(1g)

[0134] (式中,n9表示0～5的整数,n10表示1～8的整数,n11表示0～5的整数。A与上述定义相同。)

[0135] 通式(1a)中,上述n1优选为5以下的整数,更优选为2以下的整数。上述A优选为-

COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。上述M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0136] 作为通式(1a)所示的单体，可以举出例如CF_2＝CF-O-CF_2COOM、CF_2＝CF-O-CF_2SO_3M、CF_2＝CF(OCF_2CF_2COOM)、CF_2＝CF(O$CF_2CF_2SO_3M$)、CF_2＝CF(O(CF_2)$_3$COOM)、CF_2＝CF(O(CF_2)$_3SO_3M$)、CF_2＝CFO(CF)$_4SO_3M$(式中，M与上述定义相同。)。

[0137] 通式(1b)中，从所得到的组合物的分散稳定性的方面出发，n2优选为3以下的整数。上述A优选为-COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。上述M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0138] 通式(1c)中，从水溶性的方面出发，n3优选为5以下的整数，上述A优选为-COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。上述M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0139] 通式(1d)中，从组合物的分散稳定性的方面出发，X^1优选为-CF_3，从水溶性的方面出发，n4优选为5以下的整数，A优选为-COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0140] 作为通式(1d)所示的单体，可以举出例如CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM、CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)O$CF_2CF_2SO_3M$、CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM、CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2SO_3M、CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)O$CF_2CF_2CF_2$COOM、CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)O$CF_2CF_2CF_2SO_3M$(式中，M表示H、NH_4或碱金属)。

[0141] 通式(1e)中，从水溶性的方面出发，n5优选为5以下的整数，A优选为-COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0142] 作为通式(1e)所示的单体，可以举出例如CF_2＝CFO$CF_2CF_2CF_2$COOM、CF_2＝CFO$CF_2CF_2CF_2SO_3M$(式中，M表示H、NH_4或碱金属)。

[0143] 通式(1f)中，从水溶性的方面出发，n7优选为5以下的整数，A优选为-COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0144] 作为通式(1f)所示的单体，可以举出例如CF_2＝CF-O-(CF_2)$_3$-O-CF_2-COOM(式中，M表示H、NH_4或碱金属)。

[0145] 通式(1g)中，从水溶性的方面出发，n9优选为3以下的整数，n10优选为3以下的整数，n11优选为3以下的整数，A优选为-COOM或-SO_3M，更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4，更优选为H或NH_4。

[0146] 作为通式(1g)所示的单体，可以举出例如CF_2＝CFO(CF_2)$_2$OCF(CF_3)COOM、CF_2＝CFOCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM、CF_2＝CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2OCF(CF_3)COOM、CF_2＝CF[OCF_2CF(CF_3)]$_2$O(CF_2)$_2$O[CF(CF_3)CF_2O]CF(CF_3)COOM、CF_2＝CF[OCF_2CF(CF_3)]$_3$O(CF_2)$_2$O[CF(CF_3)CF_2O]$_3$CF(CF_3)COOM(式中，M表示H、NH_4或碱金属)。

[0147] 聚合物(1)可以为仅由聚合单元(1)构成的均聚物，也可以为包含聚合单元(1)和基于能够与通式(1)所示的单体(1)共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。从在水性介质中的溶解性的方面出发，优选仅由聚合单元(1)构成的均聚物。聚合单元(1)在各出现中可以相同或不同，聚合物(1)可以包含基于2种以上不同的通式(1)所示的单体的聚合单元(1)。

[0148] 作为上述其他单体，优选通式CFR＝CR_2(式中，R独立地为H、F或碳原子数为1～4的全氟烷基)所示的单体。另外，作为其他单体，优选碳原子数为2或3的含氟烯键式单体。作为其他单体，可以举出例如CF_2＝CF_2、CF_2＝CFCl、CH_2＝CF_2、CFH＝CH_2、CFH＝CF_2、CF_2＝$CFCF_3$、CH_2＝$CFCF_3$、CH_2＝$CHCF_3$、CHF＝$CHCF_3$(E体)、CHF＝$CHCF_3$(Z体)等。

[0149] 其中，从共聚性良好的方面出发，优选选自由四氟乙烯($CF_2=CF_2$)、三氟氯乙烯($CF_2=CFCl$)和偏二氟乙烯($CH_2=CF_2$)组成的组中的至少一种，更优选选自由四氟乙烯和偏二氟乙烯组成的组中的至少1种。因此，基于上述其他单体的聚合单元优选为基于选自由四氟乙烯和偏二氟乙烯组成的组中的至少1种的聚合单元。基于上述其他单体的聚合单元在各出现中可以相同或不同，聚合物(1)可以包含基于2种以上不同的其他单体的聚合单元。

[0150] 在聚合物(1)含有聚合单元(1)和基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元的情况下，基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元优选为40摩尔%～60摩尔%、更优选为45摩尔%～55摩尔%，基于其他单体的聚合单元的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元优选为60摩尔%～40摩尔%、更优选为55摩尔%～45摩尔%。这样的构成在基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元为基于通式$CFR=CR_2$所示的单体的聚合单元的情况下特别优选。

[0151] 在聚合物(1)含有聚合单元(1)和基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元的情况下，聚合单元(1)与基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元的交替率优选为40%以上，更优选为50%以上，进一步优选为60%以上，更进一步优选为70%以上，特别优选为80%以上，最优选为90%以上。交替率例如可以为40%～99%。这样的构成在基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元为基于通式$CFR=CR_2$所示的单体的聚合单元的情况下特别优选。

[0152] 聚合物(1)中的聚合单元(1)与基于能够与单体(1)共聚的其他单体的聚合单元的交替率可以通过聚合物(1)的^{19}F-NMR分析求出。

[0153] 例如，在单体(1)为$CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$、其他单体为偏二氟乙烯($CH_2=CF_2$)的情况下，聚合物(1)的交替率可以通过下述方法算出。进行聚合物(1)的^{19}F-NMR测定，由NMR谱中出现的来自$CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$的“OCF_2^*”的2个峰(在-79ppm～-83ppmm出现的峰和在-83ppm～-87ppm出现的峰)各自的总积分值，根据下述计算式算出。

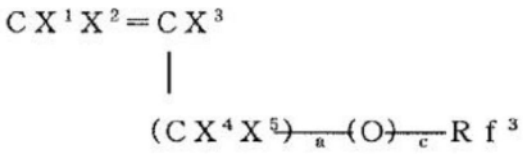
[0154] 交替率(%)≥(b×2)/(a+b)×100

[0155] a:-79ppm～-83ppm区域的峰的总积分值

[0156] b:-83ppm～-87ppm区域的峰的总积分值

[0157] 另外，作为上述其他单体，可以举出通式(n1-2)：

[0158] [化2]

[0159] 

$$CX^1X^2=CX^3 \quad (n1-2)$$
$$|$$
$$(CX^4X^5)_a-(O)_c-Rf^3$$

[0160] (式中，X^1、X^2相同或不同，为H或F；X^3为H、F、Cl、CH_3或CF_3；X^4、X^5相同或不同，为H或F；a和c相同或不同，为0或1。Rf^3是碳原子数为1～40的含氟烷基或碳原子数为2～100的具有醚键的含氟烷基)所示的单体。

[0161] 具体而言，优选可以举出$CH_2=CFCF_2-O-Rf^3$、$CF_2=CF-O-Rf^3$、$CF_2=CFCF_2-O-Rf^3$、$CF_2=CF-Rf^3$、$CH_2=CH-Rf^3$、$CH_2=CH-O-Rf^3$(式中，Rf^3与上述式(n1-2)相同)等。

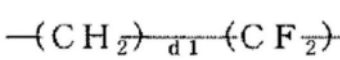
[0162] 作为上述其他单体，也可以举出式(n2-1)：

[0163] [化3]

[0164] 

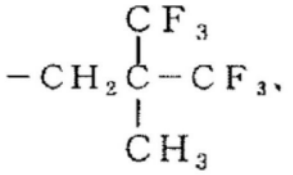
[0165] (式中,X^9为H、F或CH_3;Rf^4是碳原子数为1～40的含氟烷基或碳原子数为2～100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟丙烯酸酯单体。上述Rf^4基可以举出

[0166] [化4]

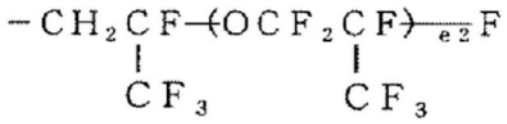
[0167] 

[0168] (式中,Z^8为H、F或Cl;d1为1～4的整数;e1为1～10的整数)、

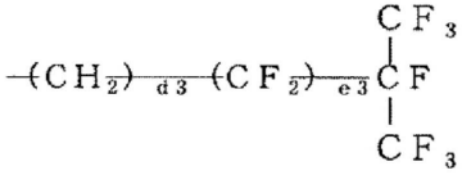
[0169] $-CH(CF_3)_2$、



[0170]



[0171] (式中,e2为1～5的整数)、

[0172] 

[0173] (式中,d3为1～4的整数;e3为1～10的整数)等。

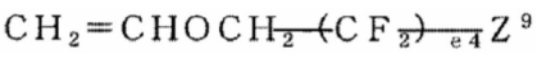
[0174] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-2):

[0175] $CH_2=CHO\text{-}Rf^5$ (n2-2)

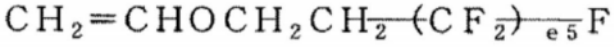
[0176] (式中,Rf^5是碳原子数为1～40的含氟烷基或碳原子数为2～100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟乙烯基醚。

[0177] 作为通式(n2-2)的单体,具体而言,优选可以举出

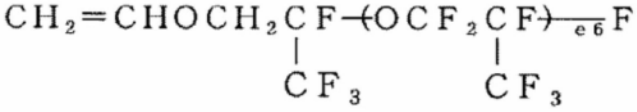
[0178] [化5]

[0179] 

[0180] (式中,Z^9为H或F;e4为1～10的整数)、

[0181] 

[0182] (式中,e5为1～10的整数)、

[0183] 

[0184] (式中,e6为1～10的整数)等。

[0185] 更具体而言,可以举出

[0186] [化6]

[0187] $CH_2=CHOCH_2CF_2CF_2H$、

$$CH_2=CHOCH_2\text{-}(CF_2CF_2)_2H、$$

[0188]

$$CH_2=CHOCH_2\text{-}(CF_2CF_2)_3H、$$

[0189] $CH_2=CHOCH_2CF_2CF_3$、

[0190] $CH_2=CHOCH_2CF_3$、

$$CH_2=CHOCH_2CH_2\text{-}(CF_2CF_2)_4F、$$

[0191]

$$CH_2=CHOCH_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_3、$$

[0192]

$$CH_2=CHOCH_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_3$$

等。

[0193] 除此以外，也可以举出通式(n2-3)：

[0194] $CH_2=CHCH_2O\text{-}Rf^6$ (n2-3)

[0195] (式中，Rf^6是碳原子数为1～40的含氟烷基或碳原子数为2～100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟烯丙基醚、通式(n2-4)：

[0196] $CH_2=CH\text{-}Rf^7$ (n2-4)

[0197] (式中，Rf^7是碳原子数为1～40的含氟烷基或碳原子数为2～100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟乙烯基单体等。

[0198] 作为通式(n2-3)和(n2-4)所示的单体，具体而言，可以举出

[0199] [化7]

[0200] $CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2CF_2H$、

$$CH_2=CHCH_2OCH_2\text{-}(CF_2CF_2)_2H、$$

[0201]

$$CH_2=CHCH_2OCH_2\text{-}(CF_2CF_2)_3H、$$

[0202] $CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2CF_3$、

[0203] $CH_2=CHCH_2OCH_2CF_3$、

$$CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2\text{-}(CF_2CF_2)_4F、$$

$$CH_2=CHCH_2OCH_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_3、$$

[0204]

$$CH_2=CHCH_2OCH_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_3、$$

$$CH_2=CH\text{-}(CF_2CF_2)_2F、$$

[0205] $CH_2=CH\text{-}(CF_2CF_2)_4F$等单体。

[0206] 聚合物(1)中,作为聚合单元(1)的含量,相对于全部聚合单元按照优选的顺序为40摩尔%以上、50摩尔%以上、超过50%、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上、99摩尔%以上。聚合单元(1)的含量特别优选实质上为100摩尔%,聚合物(1)最优选仅由聚合单元(1)构成。通过使聚合单元(1)的含量在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0207] 聚合物(1)中,作为基于能够与通式(1)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量,相对于全部聚合单元按照优选的顺序为60摩尔%以下、50摩尔%以下、小于50%、40摩尔%以下、30摩尔%以下、20摩尔%以下、10摩尔%以下、1摩尔%以下。基于能够与通式(1)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量特别优选实质上为0摩尔%,聚合物(1)最优选不包含基于其他单体的聚合单元。

[0208] 作为聚合物(1)的重均分子量(Mw)的下限,按照优选的顺序为1.0×10^4以上、1.4×10^4以上、1.9×10^4以上、1.9×10^4以上、2.1×10^4以上、2.3×10^4以上、2.7×10^4以上、3.1×10^4以上、3.5×10^4以上、3.9×10^4以上、4.3×10^4以上、4.7×10^4以上、5.1×10^4以上。作为聚合物(1)的重均分子量(Mw)的上限,按照优选的顺序为150.0×10^4以下、100.0×10^4以下、60.0×10^4以下、50.0×10^4以下、40.0×10^4以下。通过使聚合物(1)的重均分子量(Mw)在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0209] 作为聚合物(1)的数均分子量(Mn)的下限,按照优选的顺序为0.5×10^4以上、0.7×10^4以上、1.0×10^4以上、1.2×10^4以上、1.4×10^4以上、1.6×10^4以上、1.8×10^4以上。作为聚合物(1)的数均分子量(Mn)的上限,按照优选的顺序为75.0×10^4以下、50.0×10^4以下、40.0×10^4以下、30.0×10^4以下、20.0×10^4以下。通过使聚合物(1)的数均分子量(Mn)在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0210] 聚合物(1)的分子量分布(Mw/Mm)优选为3.0以下,更优选为2.7以下,进一步优选为2.4以下,更进一步优选为2.2以下,特别优选为2.0以下,最优选为1.9以下。通过使聚合物(1)的分子量分布(Mw/Mm)在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0211] 数均分子量和重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)将单分散聚环氧乙烷(PEO)、聚乙二醇(PEG)作为标准计算出分子量的值。另外,在无法通过GPC进行测定的情况下,可以根据由通过NMR、FT-IR等得到的末端基团数计算的数均分子量与熔体流动速率的相关关系求出聚合物(1)的数均分子量。熔体流动速率可以根据JIS K 7210进行测定。

[0212] 聚合物(1)通常具有末端基团。末端基团是聚合时生成的末端基团,代表性的末端基团从氢、碘、溴、链状或支链状的烷基、以及链状或支链状的氟代烷基中独立地选择,可以任意追加地含有至少1个链状杂原子。烷基或氟代烷基的碳原子数优选为1～20。这些末端基团通常由聚合物(1)的形成中使用的引发剂或链转移剂生成,或者在链转移反应中生成。

[0213] 聚合物(1)优选具有53以下的离子交换率(IXR)。上述IXR定义为相对于离子性基团的聚合物主链中的碳原子数。通过水解成为离子性的前体基团(例如-SO_2F)不被视为用于确定IXR的离子性基团。

[0214] IXR优选为0.5以上、更优选为1以上、进一步优选为3以上、进而更优选为4以上、尤其优选为5以上、特别优选为8以上。另外,IXR更优选为43以下、进一步优选为33以下、特别优选为23以下。

[0215] 作为聚合物(1)的离子交换容量,按照优选的顺序为0.80meq/g以上、1.50meq/g以

上、1.75meq/g以上、2.00meq/g以上、2.20meq/g以上、超过2.20meq/g、2.50meq/g以上、2.60meq/g以上、3.00meq/g以上、3.50meq/g以上。离子交换容量为聚合物(1)的离子性基团(阴离子性基团)的含量,通过计算由聚合物(1)的组成求出。

[0216] 聚合物(1)中,离子性基团(阴离子性基团)典型地沿着聚合物主链分布。聚合物(1)优选包含聚合物主链以及与该主链键合的重复侧链,该侧链优选具有离子性基团。

[0217] 聚合物(1)优选包含具有小于10、更优选小于7的pKa的离子性基团。聚合物(1)的离子性基团优选选自由磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐组成的组中。

[0218] 术语“磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐”是指各自的盐或能够形成盐的各自的酸。在使用盐的情况下,优选该盐为碱金属盐或铵盐。优选的离子性基团为磺酸盐基。

[0219] 聚合物(1)优选具有水溶性。水溶性是指容易溶解或分散到水性介质中的性质。具有水溶性的聚合物例如无法通过动态光散射法(DLS)测定粒径。另一方面,具有非水溶性的聚合物(1)例如能够通过动态光散射法(DLS)测定粒径。

[0220] 聚合物(1)中重均分子量(Mw)为1.4×10^4以上的聚合物为新型聚合物,可以通过下述制造方法(1)来制造:通过进行通式(1)所示的单体(1)的聚合,制造单体(1)的聚合物(1),其中,将聚合的反应体系中的氧浓度维持在1500体积ppm以下。

[0221] 在制造方法(1)中,聚合的反应体系中的氧浓度为1500体积ppm以下。在制造方法(1)中,在单体(1)的聚合的整个期间,反应体系中的氧浓度维持在1500体积ppm以下。反应体系中的氧浓度优选为500体积ppm以下、更优选为100体积ppm以下、进一步优选为50体积ppm以下。另外,反应体系中的氧浓度通常为0.01体积ppm以上。

[0222] 在制造方法(1)中,从能够容易地制造分子量更高的聚合物(1)的方面出发,单体(1)的聚合温度优选为70℃以下、更优选为65℃以下、进一步优选为60℃以下、特别优选为55℃以下、尤其优选为50℃以下、特别优选为45℃以下、最优选为40℃以下,优选为10℃以上、更优选为15℃以上、进一步优选为20℃以上。

[0223] 在制造方法(1)中,可以将单体(1)和上述其他单体共聚。

[0224] 在制造方法(1)中,聚合压力通常为大气压～10MPaG。聚合压力根据所使用的单体的种类、目标聚合物的分子量、反应速度而适当地确定。

[0225] 在制造方法(1)中,聚合时间通常为1小时～200小时、可以为5小时～100小时。

[0226] 在制造方法(1)中,聚合的反应体系中的氧浓度例如可以通过使氮、氩等非活性气体、或者在使用气体状单体的情况下通过使该气体状的单体流通到反应器中的液相或气相来进行控制。聚合的反应体系中的氧浓度可以通过用低浓度氧分析仪对从聚合体系的排气管线中排出的气体进行测定和分析来求出。

[0227] 本发明的制造方法中,单体(1)的聚合可以在水性介质中进行,也可以在不存在水性介质的条件下进行。另外,也可以在不存在水性介质且相对于含有单体(1)的单体的量为小于10质量%的非水性介质(例如甲苯等有机溶剂)的存在下进行单体(1)的聚合。单体(1)的聚合可以为乳液聚合或悬浮聚合,也可以为本体聚合。

[0228] 在制造方法(1)中,水性介质是指使聚合进行的反应介质,是包含水的液体。水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。作为水性介质,优选为水。

[0229] 在制造方法(1)中,能够在聚合引发剂的存在下进行单体的聚合。作为聚合引发

剂，只要在上述聚合温度范围可产生自由基就没有特别限定，可以使用公知的油溶性和/或水溶性的聚合引发剂。进而，还可以与还原剂等组合而以氧化还原形式引发聚合。聚合引发剂的浓度根据单体的种类、目标聚合物的分子量、反应速度而适当地确定。在水性介质中进行单体(1)的聚合的情况下，优选使用过硫酸盐等水溶性聚合引发剂。在不存在水性介质的条件下进行单体(1)的聚合的情况下，优选使用过氧化物等油溶性聚合引发剂。

[0230] 作为聚合引发剂，可以将过硫酸盐(例如过硫酸铵)、二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等有机过氧化物单独或以这些的混合物的形式使用。另外，也可以与亚硫酸钠等还原剂共用，制成氧化还原体系使用。进而，在聚合中也可以添加对苯二酚、邻苯二酚等自由基捕捉剂，或者添加亚硫酸铵等过氧化物的分解剂对体系内的自由基浓度进行调整。

[0231] 作为聚合引发剂，从能够容易地制造分子量更高的聚合物出发，其中优选过硫酸盐。作为过硫酸盐，可以举出过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠等，优选过硫酸铵。

[0232] 作为聚合引发剂，可以使用油溶性自由基聚合引发剂。作为油溶性自由基聚合引发剂，可以为公知的油溶性的过氧化物，可以举出例如下述过氧化物作为代表性物质：过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类；过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类；二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等；以及二(ω-氢-十二氟己酰基)过氧化物、二(ω-氢-十四氟庚酰基)过氧化物、二(ω-氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二(ω-氯-六氟丁酰基)过氧化物、二(ω-氯-十氟己酰基)过氧化物、二(ω-氯-十四氟辛酰基)过氧化物、ω-氢-十二氟庚酰基-ω-氢十六氟壬酰基-过氧化物、ω-氯-六氟丁酰基-ω-氯-十氟己酰基-过氧化物、ω-氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十二氟二十二酰基)过氧化物等二[全氟(或氟氯)酰基]过氧化物类；等等。

[0233] 聚合引发剂的添加量没有特别限定，在聚合初期一次性地、或逐次地、或连续地添加聚合速度不会显著降低的程度的量(例如相对于水的浓度为数ppm)以上即可。上限为可利用聚合反应热从装置面进行除热、同时可提高反应温度的范围，更优选的上限为能够从装置面除去聚合反应热的范围。

[0234] 在制造方法(1)中，可以在聚合开始时添加聚合引发剂，同时在聚合中也添加聚合引发剂。作为聚合引发时添加的聚合引发剂的添加量与聚合中添加的聚合引发剂的添加量的比例，优选为95/5～5/95、更优选为60/40～10/90、进一步优选为30/70～15/85。在聚合中添加的聚合引发剂的添加方法没有特别限定，可以一次添加全部量，也可以分成两次以上进行添加，还可以连续添加。

[0235] 在制造方法(1)中，从能够容易地制造分子量更高的聚合物的方面出发，聚合中使用的聚合引发剂的总添加量相对于水性介质优选为0.00001质量%～10质量%。作为聚合中使用的聚合引发剂的总添加量，优选为0.00005质量%以上、更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.001质量%以上、特别优选为0.01质量%以上，更优选为5质量%以下、进一步优选为2质量%以下。

[0236] 在制造方法(1)中，从能够容易地制造分子量更高的聚合物的方面出发，聚合中使

用的聚合引发剂的总添加量相对于单体优选为0.001摩尔%～10摩尔%。作为聚合中使用的聚合引发剂的总添加量，更优选为0.005摩尔%以上、进一步优选为0.01摩尔%以上，更优选为5摩尔%以下、进一步优选为2.5摩尔%以下、特别优选为2.2摩尔%以下、最优选为2.0摩尔%以下。

[0237] 在制造方法(1)中，从能够容易地制造分子量更高的单体的方面出发，聚合开始时的含有单体(1)的单体的存在量相对于水性介质的存在量优选为30质量%以上。作为单体的存在量，更优选为35质量%以上、进一步优选为40质量%以上。单体的存在量的上限没有特别限定，从使聚合顺利进行的方面出发，可以为200质量%以下。聚合开始时的单体的存在量是指在聚合开始时的反应器内存在的单体(1)、以及所存在时的其他单体的总存在量。

[0238] 在不存在水性介质的条件下进行单体(1)的聚合的情况下，过氧化物等聚合引发剂的总添加量相对于含有单体(1)的单体(单体混合物)的总量优选为0.001摩尔%～10摩尔%。作为聚合中使用的聚合引发剂的总添加量，更优选为0.005摩尔%以上、进一步优选为0.01摩尔%以上，更优选为10摩尔%以下、进一步优选为5.0摩尔%以下、尤其优选为2.5摩尔%以下、特别最优选为2.2摩尔%以下、优选为2.0摩尔%以下。

[0239] 在制造方法(1)中，可以在pH调节剂的存在下进行聚合。pH调节剂可以在聚合开始前添加，也可以在聚合开始后添加。

[0240] 作为pH调节剂，能够使用氨、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、磷酸钠、磷酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸铵、葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾、葡萄糖酸铵等。

[0241] 在制造方法(1)中，单体(1)的聚合可以如下进行：向反应器中投入单体(1)、和根据需要的水性介质、其他单体、根据需要的其他添加剂，搅拌反应器的内容物，并且将反应器保持为规定的聚合温度，接着加入规定量的聚合引发剂，引发聚合反应，由此进行上述聚合。聚合反应开始后，可以根据目的添加单体、聚合引发剂、其他添加剂。

[0242] 本发明的制造方法中使用的聚合物(1)实质上不含有单体(1)的二聚物和三聚物。单体(1)的二聚物和三聚物通常在将单体(1)聚合而得到聚合物(1)时产生。作为聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量，相对于聚合物(1)为1.0质量%以下、优选为0.1质量%以下、更优选为0.01质量%以下、进一步优选为0.001质量%以下、特别优选为0.0001质量%以下。

[0243] 关于聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量，进行聚合物(1)的凝胶渗透色谱(GPC)分析，计算出二聚物和三聚物的峰面积的合计相对于通过GPC分析得到的色谱图的各峰的总面积的比例(面积百分数)，由此可以特定。

[0244] 另外，聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)小于0.5质量%的情况下，可以通过利用液相色谱-质谱法(LC/MS)的测定来特定。

[0245] 具体而言，制作单体(1)的5个水准以上的含量的水溶液，对各含量进行LC/MS分析，绘制含量与相对于该含量的区域面积(峰的积分值)的关系，制作单体(1)的标准曲线。进而，由单体(1)的校正曲线制作单体(1)的二聚物和三聚物的校正曲线。

[0246] 在聚合物(1)中加入甲醇而制备混合物，使用超滤盘(截留分子量3000Da)进行过滤，对所得到的回收液进行LC/MS分析。

[0247] 然后，利用校正曲线，可以将单体(1)的二聚物和三聚物的色谱图的区域面积(峰

的积分值)换算成二聚物和三聚物的含量。

[0248] 相对于聚合物(1),聚合物(1)中的分子量3000以下的组分的含量可以为3.7%以下、优选为3.2%以下、进一步优选为2.7%以下、更进一步优选为1.7%以下、尤其优选为1.2%以下、特别优选为1.0%以下、最优选为0.6%以下。分子量3000以下的组分的含量的下限没有限定,例如为0.01%。分子量3000以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量3000以下的组分中包含分子量3000以下的全部化合物。

[0249] 相对于聚合物(1),聚合物(1)中的分子量2000以下的组分的含量可以为3.2%以下、优选为2.7%以下、进一步优选为2.2%以下、更进一步优选为1.7%以下、尤其优选为1.2%以下、特别优选为0.6%以下。分子量2000以下的组分的含量的下限没有限定,例如为0.01%。分子量2000以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量2000以下的组分中包含分子量2000以下的全部化合物。

[0250] 相对于聚合物(1),聚合物(1)中的分子量1500以下的组分的含量可以为2.7%以下、优选为2.2%以下、进一步优选为1.7%以下、更进一步优选为1.2%以下、尤其优选为0.6%以下。分子量1500以下的组分的含量的下限没有限定,例如为0.01%。分子量1500以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量1500以下的组分中包含分子量1500以下的全部化合物。

[0251] 相对于聚合物(1),聚合物(1)中的分子量1000以下的组分的含量可以为2.2%以下、优选为1.7%以下、进一步优选为1.2%以下、更进一步优选为0.6%以下。分子量1000以下的组分的含量的下限没有限定,例如为0.01%。分子量1000以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量1000以下的组分中包含分子量1000以下的全部化合物。

[0252] 在水性介质中的TFE的聚合时,通过使用实质上不含有二聚物和三聚物的聚合物(1),能够制造实质上不含有单体(1)的二聚物和三聚物的PTFE。

[0253] 聚合物(1)是包含基于单体(1)的聚合单元(1)的聚合物。本发明中使用的聚合物(1)是从包含2个以上聚合单元(1)的聚合物(1)中实质上除去了二聚物(包含2个聚合单元(1)的聚合物)和三聚物(包含3个聚合单元(1)的聚合物)后的聚合物。

[0254] 单体(1)的分子量优选为500以下、更优选为400以下。即,聚合物(1)优选实质上不含有分子量为1500以下的二聚物和三聚物,更优选实质上不含有分子量为1200以下的二聚物和三聚物。

[0255] 因此,本发明的制造方法优选包括:通过将通式(1)所示的单体(1)聚合而得到含有单体(1)的聚合物的粗组合物的工序;以及通过将上述粗组合物中包含的单体(1)的二聚物和三聚物从上述粗组合物中除去而得到单体(1)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(1)为1.0质量%以下的聚合物(1)的工序。

[0256] 单体(1)的聚合可以通过上述方法进行。通过利用这种方法制造粗组合物,能够得到聚合物(1)分散或溶解于水性介质中的粗组合物。

[0257] 在不存在水性介质的条件下进行单体(1)的聚合的情况下,在聚合结束后,得到聚合物(1)或含有聚合物(1)等的组合物,因此可以将聚合物(1)或组合物与水性介质混合,将所得到的含有水性介质和聚合物(1)的组合物通过选自由超滤、微滤、透析膜处理、分液和再沉淀组成的组中的至少1种手段进行处理。

[0258] 单体(1)的聚合优选在实质上不存在含氟表面活性剂(其中,通式(1)所示的单体

(1)除外)的条件下在水性介质中进行。

[0259] 本发明中,“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指,相对于水性介质的含氟表面活性剂的量为10质量ppm以下。作为相对于水性介质的含氟表面活性剂的量,优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、更进一步优选为1质量ppb以下。

[0260] 关于含氟表面活性剂,在后述关于TFE的聚合的说明中说明。

[0261] 在如此得到的粗组合物中,作为单体(1)的聚合物,通常相对于单体(1)的聚合物的质量包含合计超过1.0质量%的二聚物和三聚物。作为单体(1)的聚合物中的二聚物和三聚物的含量,例如,相对于单体(1)的聚合物,可以为2.0质量%以上、可以为3.0质量%以上、可以为30.0质量%以下、也可以为20.0质量%以下。关于粗组合物中的二聚物和三聚物的含量,进行粗组合物的凝胶渗透色谱(GPC)分析,计算出二聚物和三聚物的峰面积的合计相对于通过GPC分析得到的色谱图的各峰的总面积的比例(面积百分数),由此可以特定。

[0262] 接着,将通过单体(1)的聚合得到的粗组合物中包含的单体(1)的二聚物和三聚物从粗组合物中除去。除去二聚物和三聚物的手段没有特别限定,优选选自由超滤、微滤、透析膜处理、分液和再沉淀组成的组中的至少1种手段,更优选选自由超滤、微滤、分液和再沉淀组成的组中的至少1种手段,进一步优选选自由超滤和分液组成的组中的至少1种手段,特别优选超滤。

[0263] 通过适当选择除去二聚物和三聚物的手段,也可以除去分子量3000以下的组分、分子量2000以下的组分、分子量1500以下的组分、分子量1000以下的组分。

[0264] 通过单体(1)的聚合而生成单体(1)的二聚物和三聚物,其结果,在聚合物(1)中包含单体(1)的二聚物和三聚物,这是以往未知的。生成单体(1)的二聚物和三聚物的机理未必明确,但推测是:特别是在存在于聚合体系中的单体中,通过单体(1)占大部分的聚合体系中的聚合反应,以无法忽视的频率发生了单体(1)的二聚和三聚。

[0265] 在除去二聚物和三聚物时,通常,未反应的单体(1)也同时从粗组合物中被除去。即便在未反应的单体(1)通过聚合被引入PTFE中的情况下,也不一定对PTFE的功能产生不良影响,因此未反应的单体(1)不必一定除去。但是,通过预先将未反应的单体(1)与二聚物和三聚物同时除去,可以不考虑未反应的单体(1)的存在而计算供聚合的单体的量,具有能够容易地制造具有所期望的单体组成的PTFE的优点。需要说明的是,即使在单体(1)残留于聚合物(1)中的情况下、或者将单体(1)作为共聚单体而新添加的情况下,在存在于聚合体系中的单体中,通过TFE占聚合体系的大部分的聚合体系中的聚合反应也基本上不使单体(1)的二聚和三聚进行,单体(1)的二聚物和三聚物几乎不残留于所得到的PTFE中。

[0266] 通过单体(1)的聚合得到的粗组合物可以是聚合中得到的聚合后的组合物,也可以是将聚合中得到的聚合后的组合物稀释或浓缩而成的物质,还可以是进行了分散稳定化处理等的物质。为了顺利地进行超滤、微滤或透析膜处理,也优选通过这些处理调整粗组合物的粘度。

[0267] 作为粗组合物中的单体(1)的聚合物的含量,没有特别限定,例如可以为0.1质量%～20质量%。作为粗组合物中的单体(1)的聚合物的含量,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,优选为18.0质量%以下、更优选为15.0质量%以下、进一步优选为12.0质量%以下、特别优选为10.0质量%以下,优选为0.5质量%以上、更优选为1.0质量%以上、

进一步优选为1.2质量%以上、特别优选为1.5质量%以上、最优选为2.0质量%以上。粗组合物中的单体(1)的聚合物的含量例如可以通过向通过单体(1)的聚合而得到的粗组合物中添加水的方法、将通过单体(1)的聚合而得到的粗组合物浓缩的方法等来调整。

[0268] 作为粗组合物的pH,优选为0～11、更优选为0.5～8.0、进一步优选为1.0～7.0。粗组合物的pH可以通过在通过单体(1)的聚合得到的粗组合物中添加pH调节剂来调整。作为pH调节剂,可以为酸或碱,可以举出例如磷酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等。

[0269] 在进行超滤、微滤或透析膜处理的情况下,这些处理顺利地进行,因此粗组合物的粘度优选为25mPa·s以下。粗组合物的粘度例如可以通过调整单体(1)的聚合物的数均分子量的方法、调整粗组合物中的单体(1)的聚合物的浓度的方法、调整粗组合物的温度的方法等来调整。

[0270] 上述超滤或微滤可以为错流方式,也可以为死端方式,没有限定,从降低膜的堵塞的方面出发,优选错流方式。

[0271] 上述超滤可以使用超滤膜进行。超滤例如可以使用具有超滤膜的超滤装置来进行,可以采用离心式超滤法、间歇式超滤法、循环式超滤法等。

[0272] 上述超滤膜的截留分子量通常为0.1×10^4Da～30×10^4Da左右。对于上述超滤膜来说,由于能够抑制膜的堵塞、有效地减少二聚物和三聚物,因此截留分子量优选为0.3×10^4Da以上。上述截留分子量更优选为0.5×10^4Da以上、特别优选为0.6×10^4Da以上、最优选为$0.8.0\times10^4$Da以上。上述截留分子量可以为1.0×10^4Da以上。另外,从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述截留分子量优选为20×10^4Da以下、更优选为10×10^4Da以下。

[0273] 关于上述超滤膜的截留分子量,例如,可以使重均分子量已知的聚苯乙烯通过膜,将能够阻止90%的分子量作为截留分子量。聚苯乙烯的定量可以使用凝胶渗透色谱进行。

[0274] 作为上述超滤膜的形状,可以举出现有公知的形状,没有限定,可以举出例如中空纤维型、平膜型、螺旋型、管型等。从抑止堵塞的方面出发,优选中空纤维型。

[0275] 中空纤维型超滤膜的内径没有限定,例如可以为0.1mm～2mm。优选为0.8mm～1.4mm。

[0276] 中空纤维型超滤膜的长度没有限定,例如可以为0.05m～3m。优选为0.05m～2m。

[0277] 作为超滤膜的材质,没有特别限定,可以举出纤维素、纤维素酯、聚砜、磺化聚砜、聚醚砜、磺化聚醚砜、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等有机材料、不锈钢等金属、或者陶瓷等无机材料。

[0278] 超滤膜的材质优选为有机材料,更优选为氯化聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚砜或聚醚砜,进一步优选聚丙烯腈、聚砜或聚偏二氟乙烯。

[0279] 作为上述超滤膜,具体而言,可以举出DESAL公司的G-5型、G-10型、G-20型、G-50型、PW型、HWS UF型;KOCH公司的HFM-180、HFM-183、HFM-251、HFM-300、HFM-116、HFM-183、HFM-300、HFK-131、HFK-328、MPT-U20、MPS-U20P、MPS-U20S;Synder公司的SPE1、SPE3、SPE5、SPE10、SPE30、SPV5、SPV50、SOW30;旭化成公司制造的Microza(注册商标)UF系列;日东电工公司制造的NTR7410等。

[0280] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发,上述超滤优选在0.01MPa以上的压力下进行。更优选为0.03MPa以上、进一步优选为0.05MPa以上。另外,从耐压的方面出发,上述压力优选为0.5MPa以下、更优选为0.25MPa以下、进一步优选为0.2MPa以下。

[0281] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发，上述超滤优选以10mL/分钟以上的流速进行，更优选以50mL/分钟以上的流速进行，另外，优选以5000mL/分钟以下的流速进行，更优选以1000mL/分钟以下的流速进行。

[0282] 上述微滤可以使用微滤膜进行。微滤膜通常具有0.05μm～1.0μm的平均细孔径。

[0283] 由于能够有效地除去二聚物和三聚物，上述微滤膜的平均细孔径优选为0.1μm以上。更优选为0.075μm以上、进一步优选为0.1μm以上。另外，平均细孔径优选为1.00μm以下。平均细孔径更优选为0.50μm以下、进一步优选为0.25μm以下。

[0284] 上述微滤膜的平均细孔径可以依据ASTM F 316-03(泡点法)进行测定。

[0285] 作为上述微滤膜的形状，可以举出现有公知的形状，没有限定，可以举出例如中空纤维型、平膜型、螺旋型、管型等。从抑止堵塞的方面出发，优选中空纤维型。

[0286] 中空纤维型超滤膜的内径没有限定，例如可以为0.1mm～2mm。优选为0.8mm～1.4mm。

[0287] 中空纤维型超滤膜的长度没有限定，例如可以为0.05m～3m。优选为0.05m～2m。

[0288] 作为上述微滤膜的材质，可以举出例如纤维素系、芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚四氟乙烯、陶瓷、金属等。其中，优选芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯或聚四氟乙烯，特别优选聚丙烯腈或聚偏二氟乙烯。

[0289] 作为微滤膜，具体而言，可以举出日本碍子公司制造的Cefilt;旭化成公司制造的Microza U系列、Microza P系列;住友电工公司制造的Poreflon SPMW、Poreflon OPMW、Poreflon PM;东丽公司制造的Trefil;MICRODYN-NADIR公司制造的NADIR MP005、NADIR MV020;Norit公司制造的X-flow等。

[0290] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发，上述微滤优选以0.01MPa以上的压力进行。更优选为0.03MPa以上、进一步优选为0.05MPa以上。另外，从耐压的方面出发，上述压力优选为0.5MPa以下、更优选为0.25MPa以下、进一步优选为0.2MPa以下。

[0291] 从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发，上述微滤优选以10mL/分钟以上的流速进行，更优选以50mL/分钟以上的流速进行，另外，优选以5000mL/分钟以下的流速进行，更优选以1000mL/分钟以下的流速进行。

[0292] 上述透析膜处理使用透析膜进行。透析膜通常具有0.05×10^4Da～100×10^4Da的截留分子量。

[0293] 由于能够抑制膜的堵塞、有效地除去二聚物和三聚物，因此上述透析膜的截留分子量优选为0.3×10^4Da以上。上述截留分子量更优选为0.5×10^4Da以上、进一步优选为1.0×10^4Da以上、进而更优选为1.5×10^4Da以上、尤其优选为2.0×10^4Da以上、特别优选为3.0×10^4Da以上、最优选为5.0×10^4Da以上。上述截留分子量也可以为8.0×10^4Da以上。

[0294] 另外，从二聚物和三聚物的除去效率的方面出发，上述截留分子量优选为20×10^4Da以下、更优选为10×10^4Da以下。

[0295] 上述透析膜的截留分子量例如可以使用与超滤膜相同的方法测定。

[0296] 作为上述透析膜的材质，没有特别限定，可以举出纤维素、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯乙烯醇共聚物、聚砜、聚酰胺、聚酯系聚合物合金等。

[0297] 作为透析膜，具体而言，可例示出Spectrum Laboratories公司制造的Spectra/

Por(注册商标)Float-A-Lyzer、Tube-A-Lyzer、Dialysis tubing、6Dialysis tubing、7Dialysis tubing等。

[0298] 上述超滤、微滤或透析膜处理优选以10℃以上的温度进行。更优选为15℃以上、进一步优选为20℃以上、特别优选为30℃以上。通过使温度为上述范围，能够更高效地减少二聚物和三聚物。上述温度优选为90℃以下、更优选为80℃以下、进一步优选为70℃以下、特别优选为60℃以下。

[0299] 关于超滤、微滤或透析膜处理，可以一边向粗组合物中添加水或调整粗组合物的pH一边进行。水可以间歇地添加到粗组合物中，也可以连续地添加到粗组合物中。

[0300] 超滤、微滤或透析膜处理的终点适当确定即可，没有限定。另外，在上述超滤、微滤或透析膜处理中，为了提高过滤膜的耐久性，可以以1小时～24小时的过滤时间为基准，用水进行一次左右的反洗。

[0301] 分液例如可以通过对组合物添加有机溶剂，使其分离成水相和有机溶剂相这两相，并回收水相，由此来实施。

[0302] 再沉淀例如可以如下实施：将组合物滴加到不良溶剂中，使聚合物沉淀，回收沉淀的聚合物，使回收的聚合物溶解于良溶剂中，将所得到的溶液滴加到不良溶剂中，使聚合物再次沉淀，回收沉淀的聚合物，由此来实施。

[0303] 通过从含有单体(1)的聚合物的粗组合物中除去单体(1)的二聚物和三聚物，通常，得到包含实质上不含有二聚物和三聚物的聚合物(1)的水溶液。本发明的制造方法中使用的聚合物(1)可以是所得到的水溶液中包含的聚合物(1)，也可以是从水溶液中分离得到的聚合物(1)。从水溶液中分离聚合物(1)的方法没有特别限定。例如，可以通过水溶液中的聚合物(1)的沉析、清洗、干燥等方法来分离聚合物(1)。

[0304] 作为聚合物(1)，能够使用含有聚合物(1)的水溶液。相对于水溶液中的聚合物(1)的单体(1)的二聚物和三聚物的优选含量如上所述。

[0305] ＜四氟乙烯(TFE)的聚合＞

[0306] 本发明的制造方法中，通过在水性介质中使四氟乙烯(TFE)聚合而得到聚四氟乙烯(PTFE)。通过水性介质中的TFE的聚合而得到的PTFE通常以分散于水性分散液中的一次颗粒的形态得到。

[0307] 将TFE、聚合物(1)和水性介质加入到聚合反应器中，接着添加聚合引发剂，由此能够引发聚合。聚合开始后，可以根据目的加入TFE、聚合引发剂、链转移剂和聚合物(1)等。在聚合时，优选对聚合反应器内的内容物进行搅拌。在聚合时，可以仅将TFE聚合，也可以将TFE和改性单体聚合。

[0308] 上述聚合中的聚合温度、聚合压力根据所使用的单体的种类、目标PTFE的分子量、反应速度而适当地确定。

[0309] 作为聚合温度，优选为10℃～150℃、更优选为30℃以上、进一步优选为50℃以上，更优选为120℃以下、进一步优选为100℃以下。

[0310] 作为聚合压力，优选为0.05MPaG～10MPaG、更优选为0.3MPaG以上、进一步优选为0.5MPaG以上，更优选为5.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。特别是，从提高PTFE的获得量的方面出发，作为聚合压力，优选为1.0MPaG以上、更优选为1.2MPaG以上、进一步优选为1.5MPaG以上、特别优选为1.8MPaG以上、最优选为2.0MPaG以上。

[0311] 聚合物(1)以合计添加量计优选相对于水性介质100质量%添加0.0001质量%～15质量%的量。更优选的下限为0.001质量%、更优选的上限为1质量%。若小于0.0001质量%，则分散力有可能不充分，若超过15质量%，则无法得到与添加量相应的效果。聚合物(1)的添加量根据所使用的单体的种类、目标PTFE的分子量等而适当地确定。

[0312] TFE的聚合在聚合物(1)的存在下在水性介质中进行。在TFE的聚合中，还优选连续添加聚合物(1)。连续地添加聚合物(1)是指，例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加聚合物(1)。通过连续地添加聚合物(1)，能够得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒。

[0313] 在连续添加聚合物(1)的情况下，聚合物(1)的添加量相对于水性介质100质量%优选为0.001质量%～10质量%。更优选的下限为0.005质量%、进一步优选的下限为0.01质量%、更优选的上限为5质量%、进一步优选的上限为2质量%。

[0314] TFE的聚合可以通过使用至少1种聚合物(1)高效地实施。另外，在TFE的聚合中可以同时使用2种以上的聚合物(1)进行制造，只要是具有挥发性的物质或可以残存在最终产品中的物质，也可以同时使用表面活性剂来制造。

[0315] 本发明的制造方法中，也优选将TFE和改性单体进行聚合。通过使TFE与改性单体聚合，能够得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒。

[0316] 将TFE聚合时添加的改性单体的总量相对于所得到的PTFE优选为0.00001质量%以上、更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.001质量%以上、进而更优选为0.005质量%以上。另外，聚合时添加的改性单体的总量相对于所得到的PTFE按照优选的顺序为1.0质量%以下、0.90质量%以下、0.50质量%以下、0.40质量%以下、0.30质量%以下、0.20质量%以下、0.15质量%以下、0.10质量%以下、0.05质量%以下。

[0317] 上述聚合中，优选在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前、优选达到5.0质量%前，添加能够与TFE共聚的改性单体。改性单体通常添加到反应器中。通过在聚合初期添加改性单体，聚合时能够产生更多的颗粒，进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒。改性单体可以在聚合开始前添加，也可以与聚合开始同时添加，还可以在开始聚合后且形成PTFE颗粒的核的期间添加。改性单体至少在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前添加即可，也可以在PTFE的浓度超过10.0质量%后进一步追加改性单体。例如，可以在PTFE的浓度达到10.0质量%前添加改性单体，并且即便超过10.0质量%也继续添加改性单体。另外，可以在PTFE的浓度达到10.0质量%前至少添加1次改性单体，并且在超过10.0质量%后进一步至少添加1次改性单体。作为改性单体的添加方法，可以通过TFE将改性单体压入反应器中。

[0318] 在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前、优选达到5.0质量%前，所添加的改性单体的量相对于所得到的PTFE优选为0.00001质量%以上、更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.001质量%以上、特别优选为0.003质量%以上。另外，在开始聚合反应前、或者在聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量%前、优选达到5.0质量%前，所添加的改性单体的量相对于所得到的PTFE的全部聚合单元按照优选的顺序为1.0质量%以下、0.90质量%以下、0.50质量%以下、0.40质量%以下、0.30质量%以下、0.20质量%以下、0.15质量%以下、0.10质量%以

下、0.05质量%以下。

[0319] 作为上述改性单体，只要能够与TFE共聚就没有特别限定，可以举出含氟单体和非含氟单体。另外，所使用的改性单体可以为1种，也可以为2种以上。

[0320] 作为非含氟单体，没有特别限定，可以举出通式：

[0321] $CH_2=CR^{Q1}-LR^{Q2}$

[0322] (式中，R^{Q1}表示氢原子或烷基。L表示单键、-CO-O-*、-O-CO-*或-O-。*表示与R^{Q2}的键合位置。R^{Q2}表示氢原子、烷基或腈基)所示的单体。

[0323] 作为非含氟单体，可以举出例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等。作为非含氟单体，其中优选甲基丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸。

[0324] 作为含氟单体，可以举出例如六氟丙烯[HFP]等全氟烯烃；三氟乙烯、偏二氟乙烯[VDF]等含氢氟代烯烃；三氟氯乙烯等全卤烯烃；全氟乙烯基醚；(全氟烷基)乙烯；全氟烯丙基醚等。

[0325] 作为上述全氟乙烯基醚，没有特别限定，可以举出例如通式(A)：

[0326] $CF_2=CF-ORf$ (A)

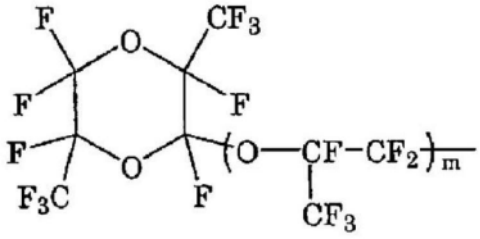
[0327] (式中，Rf表示全氟有机基团)所示的全氟不饱和化合物等。本发明中，上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0328] 作为上述全氟乙烯基醚，可以举出例如通式(A)中Rf是碳原子数为1～10的全氟烷基的全氟(烷基乙烯基醚)[PAVE]。上述全氟烷基的碳原子数优选为1～5。

[0329] 作为上述PAVE中的全氟烷基，可以举出例如全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。

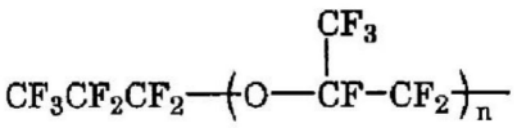
[0330] 作为上述全氟乙烯基醚，进一步可以举出通式(A)中Rf是碳原子数为4～9的全氟(烷氧基烷基)的单体、Rf是下式：

[0331] [化8]

[0332] 

[0333] (式中，m表示0或1～4的整数)所示的基团的单体、Rf是下式：

[0334] [化9]

[0335] 

[0336] (式中，n表示1～4的整数)所示的基团的单体等。

[0337] 作为含氢氟代烯烃，可以举出$CH_2=CF_2$、$CFH=CH_2$、$CFH=CF_2$、$CH_2=CFCF_3$、$CH_2=$

$CHCF_3$、$CHF=CHCF_3$(E体)、$CHF=CHCF_3$(Z体)等。

[0338] 作为(全氟烷基)乙烯(PFAE),没有特别限定,可以举出例如(全氟丁基)乙烯(PFBE)、(全氟己基)乙烯等。

[0339] 作为全氟烯丙基醚,可以举出例如

[0340] 通式:$CF_2=CF-CF_2-ORf$

[0341] (式中,Rf表示全氟有机基团)所示的含氟单体。

[0342] 上述通式的Rf与通式(A)的Rf相同。作为Rf,优选碳原子数为1～10的全氟烷基或碳原子数为1～10的全氟烷氧基烷基。作为全氟烯丙基醚,优选选自由$CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$和$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$组成的组中的至少一种,更优选选自由$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$和$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$组成的组中的至少一种,进一步优选$CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$。

[0343] 作为上述改性单体,也优选例示出单体反应性比为0.1～8的改性单体(3)。通过使改性单体(3)存在,可得到平均一次粒径和长宽比小的一次颗粒。

[0344] 此处,与TFE的共聚中的单体反应性比是如下得到的值:在生长自由基小于基于TFE的重复单元时,将该生长自由基与TFE反应时的速度常数除以该生长自由基与改性单体反应时的速度常数,所得到的值即为上述单体反应性比。该值越低,表示改性单体与TFE的反应性越高。单体反应性比可以如下算出:使TFE与改性单体进行共聚,求出刚开始后的生成聚合物中的组成,由Fineman-Ross式算出。

[0345] 上述共聚在内容积为6.0L的不锈钢制高压釜中使用3600g的去离子脱气水、相对于上述水为1000质量ppm的全氟辛酸铵、100g的石蜡,在压力0.78MPaG、温度70℃下实施。将0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0g的改性单体分别加入到反应器中,加入0.072g的过硫酸铵(相对于水为20质量ppm),为了维持0.78MPaG的聚合压力,连续地供给TFE。在TFE投料量达到1000g时,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。冷却后,分离出石蜡,由此得到包含生成聚合物的水性分散液。对上述水性分散液进行搅拌使生成聚合物沉析,在150℃进行干燥。通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当地组合而计算出所得到的生成聚合物中的组成。

[0346] 作为单体反应性比为0.1～8的改性单体(3),优选为选自由式(3a)～(3d)所示的改性单体组成的组中的至少一种。

[0347] $CH_2=CH-Rf^1$(3a)

[0348] (式中,Rf^1是碳原子数为1～10的全氟烷基。)

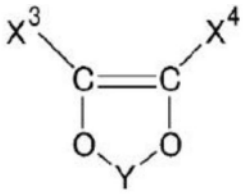
[0349] $CF_2=CF-O-Rf^2$(3b)

[0350] (式中,Rf^2是碳原子数为1～2的全氟烷基。)

[0351] $CF_2=CF-O-(CF_2)_nCF=CF_2$(3c)

[0352] (式中,n为1或2。)

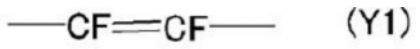
[0353] [化10]

[0354] 

(3d)

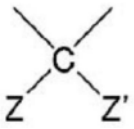
[0355] (式中，X^3和X^4为F、Cl或甲氧基，Y为式Y1或Y2。)

[0356] [化11]



(Y1)

[0357]



(Y2)

[0358] (式Y2中，Z和Z'为F或碳原子数为1～3的氟代烷基。)

[0359] 改性单体(3)单元的含量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1.0质量%的范围。作为下限，更优选为0.0001质量%、更优选为0.0005质量%、进一步优选为0.001质量%、进而更优选为0.005质量%。作为上限，按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0360] 作为上述改性单体，优选选自由六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯、以及具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少一种。通过使用上述改性单体，在聚合时能够产生更多的颗粒，进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒。另外，能够得到未沉析聚合物少的水性分散液。

[0361] 从与TFE的反应性的方面出发，上述改性单体优选包含选自由六氟丙烯、全氟(烷基乙烯基醚)和(全氟烷基)乙烯组成的组中的至少一种。

[0362] 更优选包含选自由六氟丙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、(全氟丁基)乙烯、(全氟己基)乙烯以及(全氟辛基)乙烯组成的组中的至少一种。

[0363] 上述六氟丙烯单元、全氟(烷基乙烯基醚)单元和(全氟烷基)乙烯单元的总量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1质量%的范围。作为上述总量的下限，更优选为0.0001质量%、更优选为0.0005质量%、进一步优选为0.001质量%、进一步优选为0.005质量%。作为上限，按照优选的顺序为0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0364] 上述改性单体也优选包含具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的改性单体(下文中记为“改性单体(A)”)。

[0365] 通过存在上述改性单体(A)，在聚合时能够产生更多的颗粒，进而可得到平均一次粒径和长宽比更小的一次颗粒，还能减少未沉析聚合物量。

[0366] 上述改性单体(A)的用量优选为超过与水性介质的0.1质量ppm相当的量的量、更优选为超过0.5质量ppm的量、进一步优选为超过1.0质量ppm的量、进而更优选为5质量ppm以上、特别优选为10质量ppm以上。若上述改性单体(A)的用量过少，则所得到的PTFE的平均一次粒径有可能不会减小。

[0367] 上述改性单体(A)的用量为上述范围即可，例如，能够使上限为5000质量ppm。另外，在上述制造方法中，为了提高反应中或反应后的水性分散液的稳定性，可以在反应途中向体系中追加改性单体(A)。

[0368] 上述改性单体(A)的水溶性高，因此即便未反应的改性单体(A)残留于水性分散液

中，也容易在浓缩工序或沉析•清洗工序中除去。

[0369] 上述改性单体(A)在聚合过程中被引入生成聚合物中，但由于聚合体系中的改性单体(A)的浓度本身低，引入聚合物中的量少，因此不存在PTFE的耐热性降低或烧制后着色的问题。

[0370] 作为上述改性单体(A)中的亲水基团，可以举出例如$-NH_2$、$-P(O)(OM)_2$、$-OP(O)(OM)_2$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、-COOM(各式中，M为H、金属原子、NR^{7y}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^{7y}为H或有机基团，可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环)。作为上述亲水基团，其中优选$-SO_3M$或-COOM。作为R^{7y}中的有机基团，优选烷基。作为R^{7y}，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。

[0371] 作为上述金属原子，可以举出1价、2价的金属原子，可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等，优选Na、K或Li。

[0372] 作为上述改性单体(A)中的“能够通过自由基聚合反应的官能团”，可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有烯键式不饱和键的基团。具有烯键式不饱和键的基团可以由下式：

[0373] $CX^eX^g=CX^fR-$

[0374] (式中，X^e、X^f和X^g各自独立地为F、Cl、H、CF_3、CF_2H、CFH_2或CH_3；R为连接基团)表示。作为R的连接基团，可以举出作为后述R^a的连接基团。优选可以举出$-CH=CH_2$、$-CF=CH_2$、$-CH=CF_2$、$-CF=CF_2$、$-CH_2-CH=CH_2$、$-CF_2-CF=CH_2$、$-CF_2-CF=CF_2$、$-(C=O)-CH=CH_2$、$-(C=O)-CF=CH_2$、$-(C=O)-CH=CF_2$、$-(C=O)-CF=CF_2$、$-(C=O)-C(CH_3)=CH_2$、$-(C=O)-C(CF_3)=CH_2$、$-(C=O)-C(CH_3)=CF_2$、$-(C=O)-C(CF_3)=CF_2$、$-O-CH_2-CH=CH_2$、$-O-CF_2-CF=CH_2$、$-O-CH_2-CH=CF_2$、$-O-CF_2-CF=CF_2$等具有不饱和键的基团。

[0375] 上述改性单体(A)由于具有能够通过自由基聚合反应的官能团，因此若在上述聚合中使用，则在聚合反应初期与含氟单体发生反应，推测具有来自上述改性单体(A)的亲水基团，可形成稳定性高的颗粒。因此，若在上述改性单体(A)的存在下进行聚合，认为颗粒数增多。

[0376] 上述聚合中，上述改性单体(A)可以存在1种，也可以存在2种以上。

[0377] 上述聚合中，作为上述改性单体(A)，可以使用具有不饱和键的化合物。

[0378] 改性单体(A)优选通式(4)：

[0379] $CX^iX^k=CX^jR^a-(CZ^1Z^2)_k-Y^3$ (4)

[0380] (式中，X^i、X^j和X^k各自独立地为F、Cl、H或CF_3；Y^3为亲水基团；R^a为连接基团；Z^1和Z^2各自独立地为H、F或CF_3，k为0或1)所示的化合物。

[0381] 作为上述亲水基团，可以举出例如$-NH_2$、$-P(O)(OM)_2$、$-OP(O)(OM)_2$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、-COOM(各式中，M为H、金属原子、NR^{7y}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^{7y}为H或有机基团，可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环)。作为上述亲水基团，其中优选$-SO_3M$或-COOM。作为R^{7y}中的有机基团，优选烷基。作为R^{7y}，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1价、2价的金属原子，可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等，优选Na、K或Li。

[0382] 通过使用上述改性单体(A)，在聚合时能够产生更多的颗粒，进而可得到平均一次

粒径和长宽比更小的一次颗粒。

[0383] 上述R^a为连接基团。本发明中，“连接基团”是指二价连接基团。连接基团可以为单键，优选包含至少1个碳原子，碳原子的个数可以为2以上、可以为4以上、可以为8以上、可以为10以上、也可以为20以上。上限没有限定，例如可以为100以下、也可以为50以下。

[0384] 上述连接基团可以为链状或支链状、环状或非环状结构、饱和或不饱和、取代或非取代，根据期望可以包含选自由硫、氧以及氮组成的组中的1个以上杂原子，根据期望可以包含选自由酯、酰胺、磺酰胺、羰基、碳酸酯、氨基甲酸酯、脲和氨基甲酸酯组成的组中的1种以上的官能团。上述连接基团不含碳原子，可以为氧、硫或氮等链状杂原子。

[0385] 上述R^a优选为例如氧、硫、氮等链状杂原子、或者2价有机基团。

[0386] R^a为2价有机基团的情况下，与碳原子键合的氢原子可以被氟以外的卤素、例如氯等置换，可以包含或不含双键。另外，R^a可以为链状和支链状中的任一种，也可以为环状和非环状中的任一种。另外，R^a可以包含官能团(例如酯、醚、酮、胺、卤化物等)。

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

[0388] 作为R^a，可以为例如：碳原子上未键合氟原子的烃基；与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的烃基；与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的烃基；含有-(C=O)-、-(C=O)-O-或醚键的烃基，它们可以包含氧原子，可以包含双键，也可以包含官能团。

[0389] R^a优选为包含或不含-(C=O)-、-(C=O)-O-或醚键、包含或不含羰基的碳原子数为1～100的烃基，该烃基中，与碳原子键合的氢原子的一部分或全部可以被氟取代。

[0390] 作为R^a，优选为选自$-(CH_2)_a-$、$-(CF_2)_a-$、$-O-(CF_2)_a-$、$-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-O(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$、$-O(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$、$-[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$、$-O[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$、$-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-$、-(C=O)-、-(C=O)-O-、$-(C=O)-(CH_2)_a-$、$-(C=O)-(CF_2)_a-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_a-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_a-$、$-(C=O)-[(CH_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-[(CF_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-(CH_2)_c-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-(CF_2)_c-$、$-(C=O)-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$、$-(C=O)-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-O-C_6H_4-$以及它们的组合中的至少一种。

[0391] 式中，a、b、c和d独立地至少为1以上。a、b、c和d独立地可以为2以上、可以为3以上、可以为4以上、可以为10以上、也可以为20以上。a、b、c和d的上限例如为100。

[0392] 作为R^a而优选的具体例可以举出$-CF_2-O-$、$-CF_2-O-CF_2-$、$-CF_2-O-CH_2-$、$-CF_2-O-CH_2CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2CH_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$、-(C=O)-、-(C=O)-O-、$-(C=O)-(CH_2)-$、$-(C=O)-(CF_2)-$、$-(C=O)-O-(CH_2)-$、$-(C=O)-O-(CF_2)-$、$-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-$、$-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$、$-(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$、$-(C=O)-(CF_2)_2-O-(CF_2)-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-$、$-(C=O)-O-C_6H_4-$等。其中，具体而言，上述$R^a$优选$-CF_2-O-$、$-CF_2-O-CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$、-(C=O)-、-(C=O)-O-、$-(C=O)-(CH_2)-$、$-(C=O)-O-(CH_2)-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$、$-(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$、或者$-(C=O)-O-C_6H_4-$。

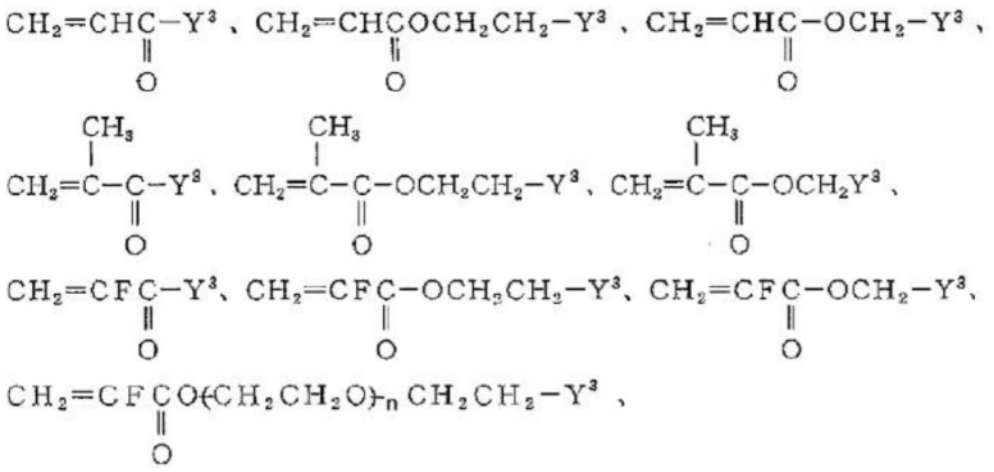
[0393] 上式中，n为1～10的整数。

[0394] 作为通式(4)中的-R^a-$(CZ^1Z^2)_k$-，优选-CF_2-O-CF_2-、-CF_2-O-CF(CF_3)-、-CF_2-O-$C(CF_3)_2$-、-CF_2-O-CF_2-CF_2-、-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF_2-$C(CF_3)_2$-、-CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-、-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF_2CF_2-$C(CF_3)_2$-、-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-、-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF(CF_3)-$C(CF_3)_2$-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$C(CF_3)_2$-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$C(CF_3)_2$-、-(C＝O)-、-(C＝O)-O-、-(C＝O)-(CH_2)-、-(C＝O)-(CF_2)-、-(C＝O)-O-(CH_2)-、-(C＝O)-O-(CF_2)-、-(C＝O)-[$(CH_2)_2$-O]$_n$-(CH_2)-、-(C＝O)-[$(CF_2)_2$-O]$_n$-(CF_2)-、-(C＝O)-[$(CH_2)_2$-O]$_n$-(CH_2)-(CH_2)-、-(C＝O)-[$(CF_2)_2$-O]$_n$-(CF_2)-(CF_2)-、-(C＝O)-O[$(CH_2)_2$-O]$_n$-(CF_2)-、-(C＝O)-O[$(CH_2)_2$-O]$_n$-(CH_2)-(CH_2)-、-(C＝O)-O[$(CF_2)_2$-O]$_n$-(CF_2)-、-(C＝O)-O[$(CF_2)_2$-O]$_n$-(CF_2)-(CF_2)-、-(C＝O)-$(CH_2)_2$-O-(CH_2)-(CH_2)-、-(C＝O)-$(CF_2)_2$-O-(CF_2)-(CF_2)-、-(C＝O)-O-$(CH_2)_2$-O-(CH_2)-(CH_2)-、-(C＝O)-O-$(CF_2)_2$-O-(CF_2)-(CF_2)-、-(C＝O)-O-$(CH_2)_2$-O-(CH_2)-C(CF_3)$_2$-、-(C＝O)-O-$(CF_2)_2$-O-(CF_2)-C(CF_3)$_2$-、或者-(C＝O)-O-C_6H_4-C(CF_3)$_2$-，更优选-CF_2-O-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-、-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-、-(C＝O)-、-(C＝O)-O-(CH_2)-、-(C＝O)-O-(CH_2)-(CH_2)-、-(C＝O)-O[$(CH_2)_2$-O]$_n$-(CH_2)-(CH_2)-、-(C＝O)-O-$(CH_2)_2$-O-(CH_2)-C(CF_3)$_2$-、或者-(C＝O)-O-C_6H_4-C(CF_3)$_2$-。

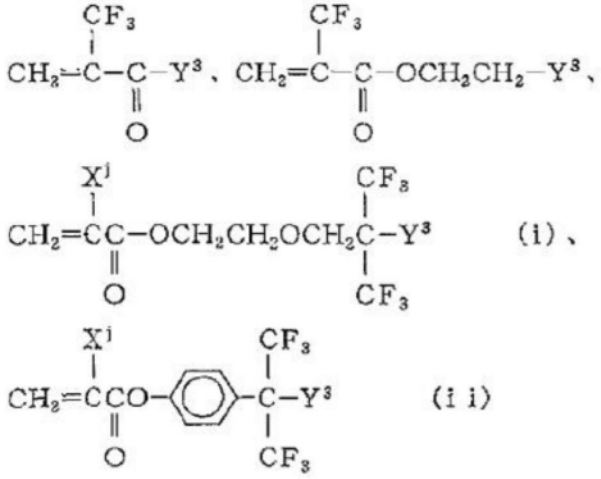
[0395] 上式中，n为1～10的整数。

[0396] 作为通式(4)所示的化合物的具体例，可以举出

[0397] [化12]



[0398]



[0399] (式中,X^j和Y^3与上述相同。n为1～10的整数)等。

[0400] 作为R^a,优选通式(r1):

[0401] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^6_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-$ (r1)

[0402] (式中,X^6各自独立地为H、F或CF_3,e为0～3的整数,f为0～3的整数,g为0或1,h为0或1,i为0或1)所示的2价基团,也优选通式(r2):

[0403] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-$ (r2)

[0404] (式中,X^7各自独立地为H、F或CF_3,e为0～3的整数,g为0或1,h为0或1,i为0或1)所示的2价基团。

[0405] 作为通式(4)的$-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$,也优选下述式(t1):

[0406] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^6_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-CZ^1Z^2-$ (t1)

[0407] (式中,X^6各自独立地为H、F或CF_3,e为0～3的整数,f为0～3的整数,g为0或1,h为0或1,i为0或1,Z^1和Z^2各自独立地为F或CF_3)所示的2价基团,式(t1)中,Z^1和Z^2更优选一者为F、另一者为CF_3。

[0408] 另外,通式(4)中,作为$-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$,也优选下述式(t2):

[0409] $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-CZ^1Z^2-$ (t2)

[0410] (式中,X^7各自独立地为H、F或CF_3,e为0～3的整数,g为0或1,h为0或1,i为0或1,Z^1和Z^2各自独立地为F或CF_3)所示的2价基团,式(t2)中,Z^1和Z^2更优选一者为F、另一者为CF_3。

[0411] 通式(4)所示的化合物也优选除了亲水基团(Y^3)以外具有C-F键且不具有C-H键。

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

[0412] 通式(4)所示的化合物也可以被部分氟化。即，通式(4)所示的化合物也优选除了亲水基团(Y^3)以外具有与碳原子键合的至少1个氢原子，具有与碳原子键合的至少1个氟原子。

[0413] 通式(4)所示的化合物也优选为下述式(4a)所示的化合物。

[0414] $CF_2=CF-O-Rf^0-Y^3$ (4a)

[0415] (式中，Y^3为亲水基团，Rf^0被过氟化，可以为链状或支链状、环状或非环状结构、饱和或不饱和、取代或非取代，是任意追加地含有选自由硫、氧以及氮组成的组中的1个以上杂原子的过氟化二价连接基团。)

[0416] 通式(4)所示的化合物也优选为下述式(4b)所示的化合物。

[0417] $CH_2=CH-O-Rf^0-Y^3$ (4b)

[0418] (式中，Y^3为亲水基团，Rf^0为式(4a)定义的过氟化二价连接基团。)

[0419] 通式(4)中，Y^3为$-OSO_3M$是优选方式之一。Y^3为$-OSO_3M$的情况下，作为通式(4)所示的化合物，可以举出$CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$等。上式中，M与上述相同。

[0420] 通式(4)中，Y^3为$-SO_3M$也是优选方式之一。Y^3为$-SO_3M$的情况下，作为通式(4)所示的化合物，可以举出$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_4SO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_3SO_3M)$等。上式中，M与上述相同。

[0421] 通式(4)中，Y^3为-COOM也是优选方式之一。Y^3为-COOM的情况下，作为通式(4)所示的化合物，可以举出$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$(n大于1)、$CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_4COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_3COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$等。上式中，R'为H或$C_{1-4}$烷基，M与上述相同。

[0422] 通式(4)中，Y^3为$-OP(O)(OM)_2$也是优选方式之一。Y^3为$-OP(O)(OM)_2$的情况下，作为通式(4)所示的化合物，可以举出$CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2$、$CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CH_2=CH((CF_2)_3CH_2OP(O)(OM)_2)$等。上式中，M与上述相同。

[0423] 通式(4)中，Y^3为$-P(O)(OM)_2$也是优选的方式之一。Y^3为$-P(O)(OM)_2$的情况下，作为通式(4)所示的化合物，可以举出$CF_2=CF(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2)$、

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)P(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$、$CH_2=CH((CF_2)_4P(O)(OM)_2)$、$CH_2=CH((CF_2)_3P(O)(OM)_2)$等，式中，M与上述相同。

[0424] 作为通式(4)所示的化合物，优选为选自由下述化合物组成的组中的至少一种，所述化合物为通式(5)：

[0425] $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-Y^3)$ (5)

[0426] (式中，X相同或不同，为-H或-F，Y为-H、-F、烷基或含氟烷基，Z相同或不同，为-H、-F、烷基或含氟烷基。Rf是碳原子数为1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基。Y^3与上述相同)所示的化合物、通式(6)：

[0427] $CX_2=CY(-O-Rf-Y^3)$ (6)

[0428] (式中，X相同或不同，为-H或-F，Y为-H、-F、烷基或含氟烷基，Rf是碳原子数为1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基。Y^3与上述相同)所示的化合物；以及通式(7)：

[0429] $CX_2=CY(-Rf-Y^3)$ (7)

[0430] (式中，X相同或不同，为-H或-F，Y为-H、-F、烷基或含氟烷基，Rf是碳原子数为1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基。Y^3与上述相同)所示的化合物。

[0431] 需要说明的是，上述碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0432] 通式(5)中，X为-H或-F。X可以两者为-F，也可以至少一者为-H。例如，可以一者为-F、另一者为-H，也可以两者为-H。

[0433] 通式(5)中，Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0434] 上述烷基是不含氟原子的烷基，碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0435] 上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基，碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0436] 作为上述Y，优选-H、-F或$-CF_3$，更优选-F。

[0437] 通式(5)中，Z相同或不同，为-H、-F、烷基或氟代烷基。

[0438] 上述烷基是不含氟原子的烷基，碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0439] 上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基，碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0440] 作为上述Z，优选-H、-F或$-CF_3$，更优选-F。

[0441] 通式(5)中，上述X、Y和Z中的至少一个优选包含氟原子。例如，可以是X为-H，Y和Z为-F。

[0442] 通式(5)中，上述Rf是碳原子数为1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基。

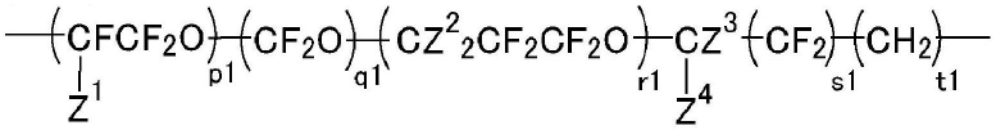
[0443] 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外，优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。作为上述含氟亚烷基，可以举出$-CF_2-$、$-CH_2CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、-

CF_2CH_2-、-$CF_2CF_2CH_2$-、-CF(CF_3)-、-CF(CF_3)CF_2-、-CF(CF_3)CH_2-等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0444] 上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外，具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下。

[0445] 作为具有醚键的含氟亚烷基，例如，也优选为下式：

[0446] [化13]

[0447] 

[0448] (式中，Z^1为F或CF_3；Z^2和Z^3分别为H或F；Z^4为H、F或CF_3；p1+q1+r1为1～10的整数；s1为0或1；t1为0～5的整数)所示的2价基团。

[0449] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基，具体而言，可以举出-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-、-(CF(CF_3)CF_2-O)$_n$-CF(CF_3)-(式中，n为1～10的整数)、-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-、-(CF(CF_3)CF_2-O)$_n$-CF(CF_3)CH_2-(式中，n为1～10的整数)、-$CH_2CF_2CF_2$O-$CH_2CF_2CH_2$-、-$CF_2CF_2CF_2$O-CF_2CF_2-、-$CF_2CF_2CF_2$O-$CF_2CF_2CH_2$-、-CF_2CF_2O-CF_2-、-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0450] 通式(5)中，Y^3优选为-COOM、-SO_3M或-OSO_3M(M为H、金属原子、NR^{7y}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^{7y}为H或有机基团，可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环)。

[0451] 作为R^{7y}中的有机基团，优选烷基。

[0452] 作为R^{7y}，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。

[0453] 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。

[0454] 作为上述M，优选-H、金属原子或-NR^{7y}_4，更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或-NR^{7y}_4，进一步优选-H、-Na、-K、-Li或-NH_4，进而更优选-H、-Na、-K或-NH_4，特别优选-H、-Na或-NH_4，最优选-H或-NH_4。

[0455] 作为上述Y^3，优选-COOM或-SO_3M，更优选-COOM。

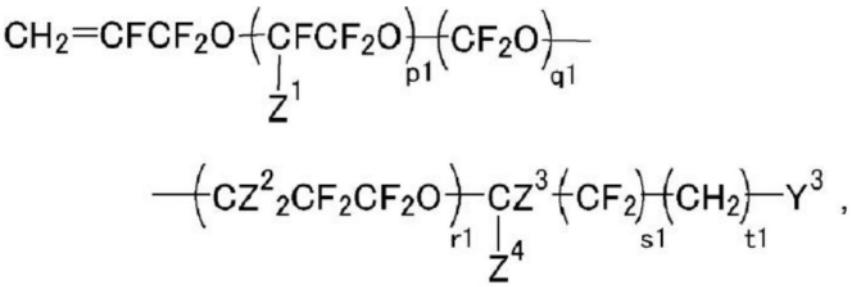
[0456] 通式(5)所示的化合物优选为通式(5a)所示的化合物(5a)。

[0457] CH_2=CF(-CF_2-O-Rf-Y^3) (5a)

[0458] (式中，Rf和Y^3与上述相同。)

[0459] 作为通式(5a)所示的化合物，具体而言，可以举出下式

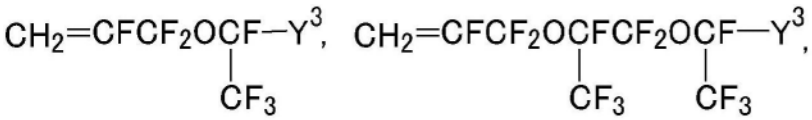
[0460] [化14]

[0461] 

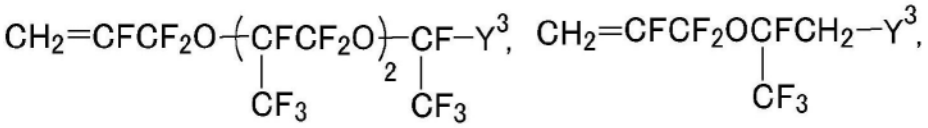
[0462] (式中，Z^1为F或CF_3；Z^2和Z^3分别为H或F；Z^4为H、F或CF_3；p1+q1+r1为0～10的整数；s1

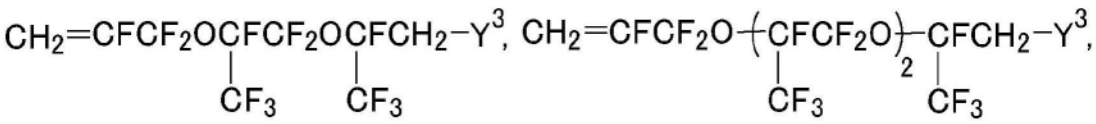
为0或1；t1为0～5的整数，Y^3与上述相同。其中，Z^3和Z^4均为H时，p1+q1+r1+s1不为0)所示的化合物。更具体而言，优选可以举出

[0463] [化15]



[0464]





[0465] $CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2-Y^3$，$CH_2=CFCF_2O(CH_2CF_2CF_2O)CH_2CF_2-Y^3$，

[0466] $CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2CH_2-Y^3$，

[0467] $CH_2=CFCF_2O(CH_2CF_2CF_2O)CH_2CF_2CH_2-Y^3$，

[0468] $CH_2=CFCF_2OCF_2CF_2-Y^3$，$CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2CF_2O)CF_2CF_2-Y^3$，

[0469] $CH_2=CFCF_2OCF_2CF_2CH_2-Y^3$，

[0470] $CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2CF_2O)CF_2CF_2CH_2-Y^3$，

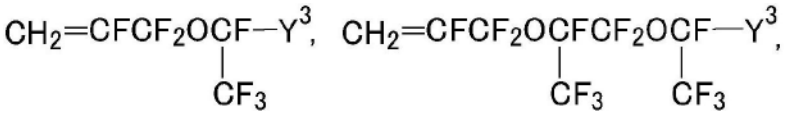
[0471] $CH_2=CFCF_2OCF_2-Y^3$，$CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2O)CF_2-Y^3$，

[0472] $CH_2=CFCF_2OCF_2CH_2-Y^3$，

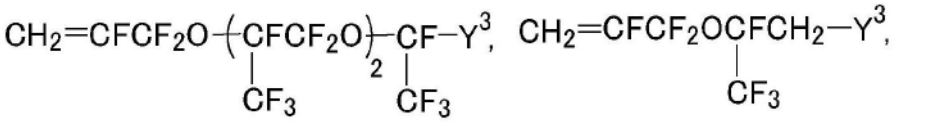
[0473] $CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2O)CF_2CH_2-Y^3$，

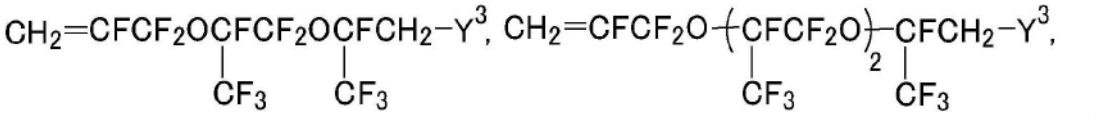
[0474] 等，其中优选为

[0475] [化16]



[0476]





。

[0477] 作为通式(5a)所示的化合物，优选式(5a)中的Y^3为-COOM，特别优选选自由$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$和$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$(式中，M与上述定义相同)组成的组中的至少一种，更优选$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$。

[0478] 通式(5)所示的化合物优选为通式(5b)所示的化合物(5b)。

[0479] $CX^2_2=CFCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n5}-CF(CF_3)-Y^3$ (5b)

[0480] (式中，各X^2相同，表示F或H。n5表示0或1～10的整数，Y^3与上述定义相同。)

[0481] 上述式(5b)中，从所得到的水性分散液的稳定性的方面出发，上述n5优选为0或1～5的整数，更优选为0、1或2，进一步优选为0或1。从得到适度的水溶性和水性分散液的稳

定性的方面出发，上述Y^3优选为-COOM，从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发，上述M优选为H或NH_4。

[0482] 作为上述式(5b)所示的化合物，可以举出例如$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$(式中，M与上述定义相同)。

[0483] 另外，作为通式(5)所示的化合物，也可以举出通式(5c)所示的化合物等。

[0484] $CF_2=CFCF_2-O-Rf-Y^3$ (5c)

[0485] (式中，Rf和Y^3与上述相同。)

[0486] 更具体而言，可以举出

[0487] [化17]

[0488] $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2-Y^3$，

[0489] $CF_2=CFCF_2OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F-Y^3$，

[0490] $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-Y^3$，

[0491] $CF_2=CFCF_2OCF_2\underset{\displaystyle CFCH_2-Y^3}{\underset{|}{C}}F$，等。

[0492] 通式(6)中，X为-H或-F。X可以两者为-F，也可以至少一者为-H。例如，可以一者为-F、另一者为-H，也可以两者为-H。

[0493] 通式(6)中，Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0494] 上述烷基是不含氟原子的烷基，碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0495] 上述含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基，碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0496] 作为上述Y，优选-H、-F或$-CF_3$，更优选-F。

[0497] 通式(6)中，上述X和Y中的至少一个优选包含氟原子。例如，可以是X为-H，Y和Z为-F。

[0498] 通式(6)中，上述Rf是碳原子数为1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基。

[0499] 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外，含氟亚烷基的碳原子数优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。作为上述含氟亚烷基，可以举出$-CF_2-$、$-CH_2CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CH_2-$、$-CF_2CF_2CH_2-$、$-CF(CF_3)-$、$-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF(CF_3)CH_2-$等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0500] 上述通式(6)中，Y^3优选为-COOM、$-SO_3M$或$-OSO_3M$(M为H、金属原子、NR^{7y}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^{7y}为H或有机基团，可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环)。

[0501] 作为R^{7y}的有机基团，优选烷基。作为R^{7y}，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。

[0502] 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。

[0503] 作为上述M，优选-H、金属原子或$-NR^{7y}_4$，更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或$-NR^{7y}_4$，进一步优选-H、-Na、-K、-Li或$-NH_4$，进而更优选-H、-Na、-K或$-NH_4$，特别优选-H、-Na

或-NH_4，最优选-H或-NH_4。

[0504] 作为上述Y^3，优选-COOM或-SO_3M，更优选-COOM。

[0505] 通式(6)所示的化合物优选选自由通式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)和(6e)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0506] $CF_2=CF-O-(CF_2)_{n1}-Y^3$ (6a)

[0507] (式中，n1表示1～10的整数，Y^3与上述定义相同。)

[0508] $CF_2=CF-O-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3$ (6b)

[0509] (式中，n2表示1～5的整数，Y^3与上述定义相同。)

[0510] $CF_2=CF-O-(CFX^1)_{n3}-Y^3$ (6c)

[0511] (式中，X^1表示F或CF_3，n3表示1～10的整数，Y^3与上述定义相同。)

[0512] $CF_2=CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n4}-(CF_2)_{n6}-Y^3$ (6d)

[0513] (式中，n4表示1～10的整数，n6表示1～3的整数，Y^3和X^1与上述定义相同。)

[0514] $CF_2=CF-O-(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}-CF_2CF_2CF_2-Y^3$ (6e)

[0515] (式中，n5表示0～10的整数，Y^3和X^1与上述定义相同。)

[0516] 上述式(6a)中，上述n1优选为5以下的整数、更优选为2以下的整数。从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发，上述Y^3优选为-COOM，从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发，M优选为H或NH_4。

[0517] 作为上述式(6a)所示的化合物，可以举出例如$CF_2=CF-O-CF_2COOM$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$(式中，M与上述定义相同)。

[0518] 上述式(6b)中，从所得到的水性分散液的稳定性的方面出发，上述n2优选为3以下的整数，从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发，Y^3优选为-COOM，从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发，M优选为H或NH_4。

[0519] 上述式(6c)中，从水溶性的方面出发，上述n3优选为5以下的整数，从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发，上述Y^3优选为-COOM，从分散稳定性改善的方面出发，上述M优选为H或NH_4。

[0520] 上述式(6d)中，从水性分散液的稳定性的方面出发，上述X^1优选为-CF_3，从水溶性的方面出发，上述n4优选为5以下的整数，从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发，上述Y^3优选为-COOM，上述M优选为H或NH_4。

[0521] 作为上述式(6d)所示的化合物，可以举出例如$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$(式中，M表示H、$NH_4$或碱金属)。

[0522] 通式(6e)中，从水溶性的方面出发，上述n5优选为5以下的整数，从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发，上述Y^3优选为-COOM，上述M优选为H或NH_4。

[0523] 作为通式(6e)所示的化合物，可以举出例如$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$(式中，M表示H、NH_4或碱金属)。

[0524] 通式(7)中，Rf优选是碳原子数为1～40的含氟亚烷基。通式(7)中，X和Y中的至少一个优选包含氟原子。

[0525] 通式(7)所示的化合物优选为选自由通式(7a)：

[0526] $CF_2=CF-(CF_2)_{n1}-Y^3$ (7a)

[0527] (式中,n1表示1～10的整数,Y^3与上述定义相同)所示的化合物、以及通式(7b):

[0528] $CF_2=CF-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3$ (7b)

[0529] (式中,n2表示1～5的整数,Y^3与上述定义相同)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0530] 上述Y^3优选$-SO_3M$或-COOM,M优选为H、金属原子、NR^{7y}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。上述R^{7y}表示H或有机基团。

[0531] 上述式(7a)中,上述n1优选为5以下的整数、更优选为2以下的整数。从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发,上述Y^3优选为-COOM,从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发,M优选为H或NH_4。

[0532] 作为上述式(7a)所示的全氟乙烯基烷基化合物,可以举出例如$CF_2=CFCF_2COOM$(式中,M与上述定义相同)。

[0533] 上述式(7b)中,从所得到的水性分散液的稳定性的方面出发,上述n2优选为3以下的整数,从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发,Y^3优选为-COOM,从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发,M优选为H或NH_4。

[0534] 上述改性单体优选包含改性单体(A),优选包含选自由通式(5a)、通式(5c)、通式(6a)、通式(6b)、通式(6c)以及通式(6d)所示的化合物组成的组中的至少一种,更优选包含通式(5a)或通式(5c)所示的化合物。

[0535] 使用改性单体(A)作为改性单体的情况下,改性单体(A)单元的含量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1.0质量%的范围。作为下限,更优选为0.0001质量%、更优选为0.0005质量%、进一步优选为0.001质量%、进而更优选为0.005质量%。作为上限,按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0536] ＜水性介质＞

[0537] 水性介质是指包含水的液体。上述水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[0538] ＜聚合引发剂＞

[0539] 作为聚合引发剂,只要在上述聚合温度范围可产生自由基就没有特别限定,可以使用公知的油溶性和/或水溶性的聚合引发剂。进而,还可以与还原剂等组合而以氧化还原形式引发聚合。上述聚合引发剂的浓度根据单体的种类、目标PTFE的分子量、反应速度而适当地确定。

[0540] 作为上述聚合引发剂,可以使用油溶性自由基聚合引发剂或水溶性自由基聚合引发剂。

[0541] 作为油溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的油溶性的过氧化物,可以举出例如下述过氧化物作为代表性物质:过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类;过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类;二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等;以及二(ω-氢-十二氟己酰基)过氧化物、二(ω-氢-十四氟庚酰基)过氧化物、二(ω-氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过

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

[0542] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,可以举出例如过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐、二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等有机过氧化物、过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢等。也可以同时包含亚硫酸盐类这样的还原剂,其用量相对于过氧化物可以为0.1倍～20倍。

[0543] 例如,在30℃以下的低温实施聚合等的情况下,作为聚合引发剂,优选使用氧化剂与还原剂组合的氧化还原引发剂。作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵、溴酸盐等。作为还原剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[0544] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁(II)、过硫酸铵/亚硫酸盐/硫酸铁(II)、过硫酸铵/亚硫酸盐、过硫酸铵/硫酸铁(II)、三乙酸锰/草酸、硝酸铈铵/草酸、溴酸盐/亚硫酸盐、溴酸盐/亚硫酸氢盐等,优选高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸盐/硫酸铁(II)。在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先将氧化剂或还原剂中的任一者投入到反应器中,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用高锰酸钾/草酸的情况下,优选向反应器中投入草酸并向其中连续地添加高锰酸钾。

[0545] 聚合引发剂的添加量没有特别限定,在聚合初期一次性地、或逐次地、或连续地添加聚合速度不会显著降低的程度的量(例如相对于水的浓度为数ppm)以上即可。上限为可利用聚合反应热从装置面进行除热、同时可提高反应温度的范围,更优选的上限为能够从装置面除去聚合反应热的范围。

[0546] ＜链转移剂＞

[0547] 在TFE的聚合中,可以使用链转移剂。作为链转移剂,可以使用公知的链转移剂,可以举出例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等饱和烃;氯甲烷、二氯甲烷、二氟乙烷等卤代烃类;甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;氢等,优选在常温常压下为气体状态的链转移剂。

[0548] 上述链转移剂的用量通常相对于供给的TFE总量为1质量ppm～10000质量ppm、优选为1质量ppm～5000质量ppm。

[0549] ＜成核剂＞

[0550] 在TFE的聚合中,可以使用成核剂。成核剂的添加量可以根据成核剂的种类适当选择。作为成核剂的添加量,相对于水性介质可以为5000质量ppm以下、优选为1000质量ppm以下、更优选为500质量ppm以下、进一步优选为100质量ppm以下、特别优选为50质量ppm以下、最优选为10质量ppm以下。

[0551] 上述聚合中,优选在聚合开始前、或者形成于水性介质中的PTFE的固体成分含量

达到5.0质量%前将成核剂添加到水性介质中。通过在聚合初期添加成核剂，能够得到平均一次粒径小、稳定性优异的水性分散液。

[0552] 作为在聚合初期添加的成核剂的量，相对于所得到的PTFE，优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上、特别优选为0.1质量%以上。在聚合初期添加的成核剂的量的上限没有限定，例如为2000质量%。

[0553] 通过使用成核剂，与在不存在上述成核剂的条件下进行聚合相比，可得到具有更小的一次粒径的PTFE。

[0554] 作为上述成核剂，可以举出二羧酸、全氟聚醚(PFPE)酸或其盐、含烃的表面活性剂等。上述成核剂优选不包含芳香环，优选为脂肪族化合物。

[0555] 上述成核剂优选在添加聚合引发剂之前加入或者与添加聚合引发剂同时加入，通过在聚合途中加入，也能调整粒度分布。

[0556] 作为上述二羧酸的优选量，相对于上述水性介质为1000质量ppm以下，更优选的量为500质量ppm以下、进一步优选的量为100质量ppm以下。

[0557] 上述全氟聚醚(PFPE)酸或其盐可以具有分子的主链中的氧原子被具有1～3个碳原子的饱和氟碳基隔开的任意链结构。另外，在分子中可以存在2种以上的氟碳基。代表性的结构具有下式表示的重复单元。

[0558] $(-CFCF_3-CF_2-O-)_n$(VII)

[0559] $(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n$(VIII)

[0560] $(-CF_2-CF_2-O-)_n-(-CF_2-O-)_m$(IX)

[0561] $(-CF_2-CFCF_3-O-)n-(-CF_2-O-)_m$(X)

[0562] 这些结构由Kasai在J.Appl.Polymer Sci.57,797(1995)中进行了记载。如该文献所公开的那样，上述PFPE酸或其盐可以在一个末端或两个末端具有羧酸基或其盐。另外，上述PFPE酸或其盐可以在一个末端或两个末端具有磺酸、膦酸基或其盐。另外，上述PFPE酸或其盐可以在各末端具有不同的基团。关于单官能性的PFPE，分子的另一末端通常被过氟化，也可以含有氢或氯原子。上述PFPE酸或其盐具有至少2个醚氧、优选具有至少4个醚氧、进而更优选具有至少6个醚氧。优选间隔开醚氧的氟碳基中的至少一个、更优选这样的氟碳基中的至少两个具有2或3个碳原子。进而更优选间隔开醚氧的氟碳基中的至少50%具有2或3个碳原子。另外，优选上述PFPE酸或其盐合计具有至少15个碳原子，例如，上述重复单元结构中的n或n+m的优选最小值至少为5。在一个末端或两个末端具有酸基的2种以上的上述PFPE酸或其盐可用于本发明的制造方法中。上述PFPE酸或其盐优选具有小于6000g/摩尔的数均分子量。

[0563] 上述含烃的表面活性剂的添加量相对于上述水性介质优选为40质量ppm以下、更优选为30质量ppm以下、进一步优选为质量20ppm以下。推测存在于上述水性介质中的亲油性成核部位的ppm量少于上述添加量。因此，上述亲油性成核部位的量分别小于上述的40质量ppm、30质量ppm、20质量ppm。认为上述亲油性成核部位作为分子存在，因此即便是极少量的上述含烃的表面活性剂，也能生成大量的亲油性成核部位。因此，即便仅将1质量ppm左右的上述含烃的表面活性剂加入到水性介质中，也可得到有益的效果。优选的下限值为0.01质量ppm、更优选的下限值为0.1质量ppm。

[0564] 上述含烃的表面活性剂中包含美国专利第7897682号说明书(Brothers et al.)

和美国专利第7977438号说明书(Brothers et al.)中公开的表面活性剂等硅氧烷表面活性剂,包含非离子性表面活性剂和阳离子性表面活性剂。

[0565] 作为上述含烃的表面活性剂,优选非离子性表面活性剂(例如,非离子性烃表面活性剂)。即,作为成核剂,优选非离子性表面活性剂。上述非离子性表面活性剂优选不含芳香族部分。

[0566] 作为上述非离子性表面活性剂,可以举出例如下述通式(i)

[0567] R^3-O-A^1-H(i)

[0568] (式中,R^3是碳原子数为8～18的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基,A^1为聚氧化烯链)所示的化合物。

[0569] R^3的碳原子数优选为10～16、更优选为12～16。若R^3的碳原子数为18以下,则容易获得水性分散液的良好的分散稳定性。另外若R^3的碳原子数超过18,则流动温度高,因此难以处理。若R^3的碳原子数小于8,则水性分散液的表面张力升高,渗透性、润湿性容易降低。

[0570] A^1的聚氧化烯链可以由氧化乙烯和氧化丙烯构成。是氧化乙烯基的平均重复数5～20和氧化丙烯基的平均重复数0～2构成的聚氧化烯链,是亲水基团。氧化乙烯单元数可以包含通常提供的宽或窄的单峰性分布、或通过共混得到的更宽或双峰性分布中的任一种。在氧化丙烯基的平均重复数超过0时,聚氧化烯链中的氧化乙烯基和氧化丙烯基可以以嵌段状排列,也可以以无规状排列。

[0571] 从水性分散液的粘度和稳定性的方面出发,优选由氧化乙烯基的平均重复数7～12和氧化丙烯基的平均重复数0～2构成的聚氧化烯链。特别是,若A^1平均具有0.5～1.5的氧化丙烯基,则低起泡性良好,故优选。

[0572] 更优选R^3为(R')(R")HC-,此处,R'和R"是相同或不同的直链、支链或环式的烷基,碳原子的总量至少为5个、优选为7～17个。优选R'或R"中的至少一者为支链状或环状烃基。

[0573] 作为上述聚氧乙烯烷基醚的具体例,可以举出$C_{13}H_{27}$-O-$(C_2H_4O)_n$-H、$C_{12}H_{25}$-O-$(C_2H_4O)_n$-H、$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2$-O-$(C_2H_4O)_n$-H、$C_{13}H_{27}$-O-$(C_2H_4O)_n$-$(CH(CH_3)CH_2O)$-H、$C_{16}H_{33}$-O-$(C_2H_4O)_n$-H、$HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})$-O-$(C_2H_4O)_n$-H(各式中,n为1以上的整数)等。作为上述聚氧乙烯烷基醚的市售品,可以举出例如以Genapol X080(商品名)为例的Genapol X系列(Clariant公司制造)、以Noigen TDS-80(商品名)为例的Noigen TDS系列(第一工业制药公司制造)、以Leocol TD-90(商品名)为例的Leocol TD系列(LION公司制造)、LIONOL(注册商标)TD系列(LION公司制造)、以T-Det A138(商品名)为例的T-Det A系列(Harcros Chemicals公司制造)、TERGITOL(注册商标)15S系列(陶氏化学公司制造)等。

[0574] 上述非离子性表面活性剂也优选为具有平均约4～约18个氧化乙烯单元的2,6,8-三甲基-4-壬醇的乙氧基化物、具有平均约6～约12个氧化乙烯单元的2,6,8-三甲基-4-壬醇的乙氧基化物、或其混合物。这种类型的非离子性表面活性剂例如也作为TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10以及TERGITOL TMN-100X(均为产品名、陶氏化学公司制造)有市售。

[0575] 另外,非离子性表面活性剂的疏水基团可以为烷基酚基、直链烷基和支链烷基中的任一种。

[0576] 例如,作为聚氧乙烯烷基苯基醚系非离子性化合物,可以举出例如下述通式(ii)

[0577] R^4-C_6H_4-O-A^2-H(ii)

[0578] (式中,R^4是碳原子数为4～12的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基,A^2为聚氧化烯

链)所示的化合物。作为上述聚氧乙烯烷基苯基醚系非离子性化合物,具体可以举出TRITON X-100(商品名、陶氏化学公司制造)等。

[0579] A^2的聚氧化烯链可以由氧化乙烯和氧化丙烯构成。是氧化乙烯基的平均重复数5～20和氧化丙烯基的平均重复数0～2构成的聚氧化烯链,是亲水基团。氧化乙烯单元数可以包含通常提供的宽或窄的单峰性分布、或通过共混得到的更宽或双峰性分布中的任一种。在氧化丙烯基的平均重复数超过0时,聚氧化烯链中的氧化乙烯基和氧化丙烯基可以以嵌段状排列,也可以以无规状排列。从组合物的粘度和沉降稳定性的方面出发,优选由氧化乙烯基的平均重复数7～12和氧化丙烯基的平均重复数0～2构成的聚氧化烯链。特别是,若A^2平均具有0.5～1.5的氧化丙烯基,则低起泡性良好,故优选。

[0580] 更优选R^4为伯烷基或仲烷基,更优选为(R')(R")HC-,此处,R'和R"为相同或不同的直链、支链或环式的烷基,碳原子的总量至少为5个、优选为7～17个。优选R'或R"中的至少一个为支链或环状烃基。

[0581] 作为上述非离子性表面活性剂,也可以举出多元醇化合物。具体而言,可以举出国际公开第2011/014715号中记载的多元醇化合物等。

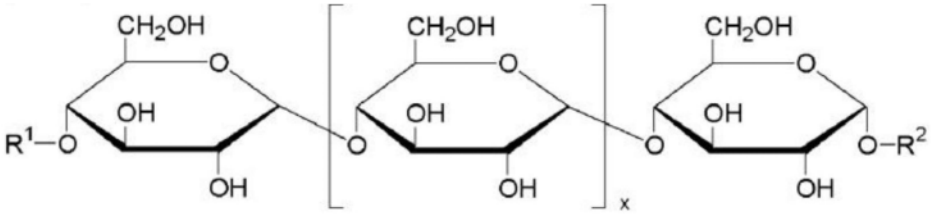
[0582] 作为多元醇化合物的典型例,可以举出具有1个以上糖单元作为多元醇单元的化合物。糖单元可以改性成含有至少1个长链。作为含有至少1个长链部分的合适的多元醇化合物,可以举出例如烷基糖苷、改性烷基糖苷、糖酯以及它们的组合。作为糖,可以举出单糖、低聚糖以及山梨糖醇酐,但不限定于此。作为单糖,可以举出五碳糖和六碳糖。作为单糖的典型例,可以举出核糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖。作为低聚糖,可以举出2～10个相同或不同的单糖的低聚物。作为低聚糖的例子,可以举出蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉籽糖以及异麦芽糖,但不限定于此。

[0583] 典型地,作为适合用作多元醇化合物的糖,可以举出含有4个碳原子和1个杂原子(典型地为氧或硫,优选为氧原子)的五元环的环状化合物、或含有5个碳原子与上述1个杂原子、优选氧原子的六元环的环状化合物。它们进一步含有与碳环原子键合的至少2个或至少3个羟基(-OH基)。典型地,为了在长链残基与糖部分之间制作醚或酯键,糖在下述方面进行了改性:与碳环原子键合的羟基(和/或羟烷基)的氢原子中的1个以上被长链残基所取代。

[0584] 糖系多元醇可以含有1个糖单元或2个以上的糖单元。1个糖单元或2个以上的糖单元可以利用上述的长链部分进行了改性。作为糖系多元醇化合物的特定示例,可以举出糖苷、糖酯、山梨糖醇酐酯、以及它们的混合物和组合。

[0585] 多元醇化合物的优选种类为烷基或改性烷基葡糖苷。这些种类的表面活性剂含有至少1个葡萄糖部分。可以举出

[0586] [化18]

[0587] 

[0588] (式中,x表示0、1、2、3、4、或5,R^1和R^2独立地表示H或含有至少6个碳原子的长链单

元，其中R^1和R^2中的至少1个不为H)所示的化合物。作为R^1和R^2的典型例，可以举出脂肪族醇残基。作为脂肪族醇的示例，可以举出己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十四烷醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、二十烷酸以及它们的组合。

[0589] 上式示出表示吡喃糖形态的葡萄糖的烷基聚葡糖苷的特定示例，但可理解的是，也可以使用其他糖或为相同糖、但为不同的镜像异构体或非对映体形态的糖。

[0590] 烷基葡糖苷例如可以通过葡萄糖、淀粉、或正丁基葡糖苷与脂肪族醇的酸催化反应而获得，在典型例中，由此得到各种烷基葡糖苷的混合物(Alkylpolygylcoside,Rompp,Lexikon Chemie,Version 2.0,Stuttgart/New York,Georg Thieme Verlag,1999)。作为脂肪族醇的示例，可以举出己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十四烷醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、二十烷酸以及它们的组合。另外，烷基葡糖苷由德国杜塞尔多夫Cognis GmbH作为商品名GLUCOPON或DISPONIL有市售。

[0591] 作为其他非离子性表面活性剂，为由BASF公司作为Pluronic(注册商标)R系列供给的二官能团嵌段共聚物、由BASF公司作为Iconol(注册商标)TDA系列供给的十三烷醇烷氧基化物、含烃的硅氧烷表面活性剂、优选烃表面活性剂，此处，在上述烃基可被氟等卤素取代的情况下，被氢原子完全取代，由此这些硅氧烷表面活性剂也可以视为烃表面活性剂，即，烃基上的一价取代基为氢。

[0592] ＜添加剂＞

[0593] 本发明的制造方法中，除了聚合物(1)和根据希望使用的其他具有表面活性能力的化合物以外，还可以使用添加剂以稳定各化合物。作为上述添加剂，可以举出缓冲剂、pH调节剂、稳定化助剂、分散稳定剂等。

[0594] 作为稳定化助剂，优选石蜡、氟系油、氟系溶剂、硅油等。稳定化助剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。作为稳定化助剂，更优选石蜡。作为石蜡，在室温下可以为液体、可以为半固体、也可以为固体，但优选碳原子数为12以上的饱和烃。石蜡的熔点通常优选为40℃～65℃、更优选为50℃～65℃。

[0595] 稳定化助剂的用量以所使用的水性介质的质量基准计优选为0.1质量％～12质量％、更优选为0.1质量％～8质量％。稳定化助剂优选疏水性充分、在聚合反应结束后与所得到的水性分散液完全分离而不会成为污染成分。另外，稳定化助剂优选从通过聚合得到的水性分散液中除去。

[0596] 作为pH调节剂，能够使用氨、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、磷酸钠、磷酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸铵、葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾、葡萄糖酸铵等。上述pH可以利用orion公司制造的pH计来测定。

[0597] 在使TFE聚合时，水性介质的pH可以为酸性，也可以为碱性。通过在水性介质中添加pH调节剂，可以调节水性介质的pH。

[0598] ＜阴离子型烃系表面活性剂＞

[0599] 在TFE的聚合的一个实施方式中，在阴离子型烃系表面活性剂的存在下将TFE聚合。通过使用阴离子型烃系表面活性剂，通过聚合生成的水性分散液的稳定性提高，TFE的聚合顺利地进行。

[0600] 在TFE的聚合的另一实施方式中，在实质上不存在阴离子型烃系表面活性剂的条

件下将TFE聚合。在聚合物(1)的存在下进行的TFE的聚合即使不使用阴离子型烃系表面活性剂,TFE的聚合也顺利地进行。

[0601] 本发明中,“实质上不存在阴离子型烃系表面活性剂的条件下”是指,阴离子型烃系表面活性剂相对于水性介质为10质量ppm以下,优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下。

[0602] 阴离子型烃系表面活性剂通常具有羧酸盐、磺酸盐或硫酸盐等亲水性部分以及烷基等作为长链烃部分的疏水性部分。

[0603] 作为阴离子型烃系表面活性剂,可以举出Resolution Performance Products的Versatic(注册商标)10、BASF制造的Avanel S系列(S-70、S-74等)等。

[0604] 作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出由R-L-M(式中,R为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。L为-$ArSO_3^-$、-SO_3^-、-SO_4-、-PO_3^-或-COO^-,M为H、金属原子、NR^5_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^5为H或有机基团,-$ArSO_3^-$为芳基磺酸盐)所示的阴离子型表面活性剂。

[0605] 具体而言,可以举出以月桂酸、月桂基硫酸为代表的由CH_3-$(CH_2)_n$-L-M(式中,n为6～17的整数。L和M与上述相同)所示的物质。也可以使用R是具有12～16个碳原子的烷基、L-M是硫酸盐或十二烷基硫酸钠(SDS)的物质的混合物。

[0606] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出由$R^6(-L-M)_2$(式中,R^6为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的亚烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。L为-$ArSO_3^-$、-SO_3^-、-SO_4-、-PO_3^-或-COO^-,M为H、金属原子、NR^5_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^5为H或有机基团,-$ArSO_3^-$为芳基磺酸盐)所示的阴离子型表面活性剂。

[0607] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出由$R^7(-L-M)_3$(式中,R^7为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的亚烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。L为-$ArSO_3^-$、-SO_3^-、-SO_4、-PO_3^-或-COO^-,M为H、金属原子、NR^5_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^5为H或有机基团。-$ArSO_3^-$为芳基磺酸盐)所示的阴离子型表面活性剂。

[0608] 另外,作为阴离子型烃系表面活性剂,也可以举出硅氧烷烃系表面活性剂。作为硅氧烷烃系表面活性剂,可以举出Silicone Surfactants,R.M.Hill,Marcel Dekker,Inc.,ISBN:0-8247-00104中记载的物质。硅氧烷烃系表面活性剂的结构包含明确的疏水性部分和亲水性部分。疏水性部分包含1个以上的二烃基硅氧烷单元,此处,硅原子上的取代基完全为烃。在烃基的碳原子可以被氟等卤素取代的情况下,在被氢原子完全取代这样的含义上,这些硅氧烷表面活性剂也可被视作烃系表面活性剂,即,烃基的碳原子上的一价取代基为氢。

[0609] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分可以包含硫酸酯、磺酸酯、膦酸酯、磷酸酯、羧酸酯、碳酸酯、磺基琥珀酸酯、牛磺酸酯(游离酸、盐或酯的形式)、氧化膦、甜菜碱、甜菜碱

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

[0610] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分也可以包含离子性部分与非离子性部分的组合。作为这样的部分，可以举出例如经离子性末端官能化的或随机官能化的聚醚或多元醇。优选的是具有非离子性部分的硅氧烷、即非离子性硅氧烷表面活性剂。

[0611] 硅氧烷烃系表面活性剂的结构的疏水性和亲水性部分的配置可以采取二嵌段聚合物(AB)、三嵌段聚合物(ABA)(此处，“B”表示分子的硅氧烷部分)、或者多嵌段聚合物的形态。或者，硅氧烷表面活性剂可以包含接枝聚合物。

[0612] 关于硅氧烷烃系表面活性剂，在美国专利第6,841,616号说明书中也有公开。

[0613] 作为硅氧烷基质的阴离子型烃系表面活性剂，可以举出Lubrizol Advanced Materials,Inc.的Noveon(注册商标)、可由Consumer Specialties获得的SilSense™PE-100Silicone、SilSense™CA-1Silicone等。

[0614] 作为阴离子型烃系表面活性剂，还可以举出Akzo Nobel Surface Chemistry LLC的磺基琥珀酸酯表面活性剂Lankropol(注册商标)K8300等。作为磺基琥珀酸酯表面活性剂，可以举出磺基琥珀酸二异癸酯Na盐、(Clariant的Emulsogen(注册商标)SB10)、磺基琥珀酸二异十三烷基酯Na盐(Cesapinia Chemicals的Polirol(注册商标)TR/LNA)等。

[0615] 作为阴离子型烃系表面活性剂，还可以举出Omnova Solutions,Inc.的PolyFox(注册商标)表面活性剂(PolyFox™PF-156A、PolyFox™PF-136A等)。

[0616] 作为阴离子型烃系表面活性剂，可以举出例如通式(α)：

[0617] R^{10}-COOM(α)

[0618] (式中，R^{10}为含有1个以上碳原子的1价有机基团。M为H、金属原子、NR^{11}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^{11}为H或有机基团，可以相同也可以不同)所示的化合物(α)。作为R^{11}，优选H或C_{1-10}的有机基团，更优选H或C_{1-4}的有机基团。从表面活性能力的方面出发，R^{10}的碳原子数优选为2个以上、更优选为3个以上。另外，从水溶性的方面出发，R^{10}的碳原子数优选为29个以下、更优选为23个以下。作为上述M的金属原子，可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等，优选Na、K或Li。作为M，优选H、金属原子或NR^{11}_4，更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^{11}_4，进一步优选H、Na、K、Li或NH_4，进而更优选H、Na、K或NH_4，特别优选H、Na或NH_4，最优选H或NH_4。

[0619] 作为化合物(α)，还可以举出由R^{12}-COOM(式中，R^{12}为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基，它们也可以包含醚键。碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。M与上述相同)所示的阴离子型表面活性剂。具体而言，可以举出由CH_3-$(CH_2)_n$-COOM(式中，n为2～28的整数。M与上述相同)所示的物质。

[0620] 从乳化稳定性的方面出发，化合物(α)可以不包含羰基(其中不包括羧基中的羰基)。作为上述不包含羰基的含烃的表面活性剂，例如，优选可例示出下述式(A)：

[0621] R-COO-M(A)

[0622] (式中，R为含有6～17个碳原子的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基，它们可以包含醚键。M为H、金属原子、NR^{11}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。R^{11}相同或不同，为H或碳原子数为1～10的有机基团)的化合物。上述式(A)中，R优选为烷基或烯基(它们可以包含醚基)。上述R中的烷基或烯基可以为直链状也可以为支链状。上述R的碳原子数没有限定，例如为2～29。

[0623] 烷基为直链状的情况下，R的碳原子数优选为3～29、更优选为5～23。上述烷基为支链状的情况下，R的碳原子数优选为5～35、更优选为11～23。上述烯基为直链状的情况下，R的碳原子数优选为2～29、更优选为9～23。上述烯基为支链状的情况下，R的碳原子数优选为2～29、更优选为9～23。

[0624] 作为烷基和烯基，可以举出例如甲基、乙基、异丁基、叔丁基、乙烯基等。

[0625] 另外，作为阴离子型烃系表面活性剂，还可以举出羧酸型烃系表面活性剂。作为羧酸型烃系表面活性剂，可以举出例如丁酸、缬草酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七酸、硬脂酸、油酸、异油酸、亚油酸、(9,12,15)-亚麻酸、(6,9,12)亚麻酸、桐酸、花生酸、8,11-二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、花生四烯酸、山嵛酸、木蜡酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸、丁烯酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、鳕油酸、二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、亚麻酸、松油酸、α-桐酸、β-桐酸、二十碳三烯酸、二高-γ-亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、二十二碳四烯酸、十八碳五烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸、沙丁鱼酸、二十四碳五烯酸、二十二碳六烯酸、鲱鱼酸、以及它们的盐。特别优选选自由月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、以及它们的盐组成的组中的至少一种。作为上述盐，可以举出羧基的氢为上述式M的金属原子、NR^{11}_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓的盐，没有特别限定。

[0626] 另外，作为阴离子型烃系表面活性剂，可以使用例如国际公开第2013/146950号、国际公开第2013/146947号中记载的阴离子型烃系表面活性剂。可以举出例如具有碳原子数为6～40、优选碳原子数为8～20、更优选碳原子数为9～13的饱和或不饱和的脂肪族链的阴离子型烃系表面活性剂。上述饱和或不饱和的脂肪族链可以为直链或支链的任一种，也可以具有环状结构。上述烃可以为芳香性、也可以具有芳香族基团。上述烃也可以具有氧、氮、硫等杂原子。

[0627] 作为阴离子型烃系表面活性剂，可以举出烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、烷基芳基硫酸酯和它们的盐；脂肪族(羧)酸及其盐；磷酸烷基酯、磷酸烷基芳基酯或它们的盐；等等，其中优选烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、脂肪族羧酸或它们的盐。

[0628] 作为烷基硫酸酯或其盐，优选月桂基硫酸铵、月桂基硫酸钠。

[0629] 作为脂肪族羧酸或其盐，优选琥珀酸、癸酸、十一烷酸、十一碳烯酸、月桂酸、氢化十二酸或它们的盐。

[0630] ＜含氟表面活性剂＞

[0631] 在TFE的聚合的一个实施方式中，在含氟表面活性剂(其中不包括具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的化合物)的存在下将TFE聚合。通过使用含氟表面活性剂，由聚合生成的水性分散液的稳定性提高，TFE的聚合顺利地进行。

[0632] 在TFE的聚合的另一实施方式中，在实质上不存在含氟表面活性剂(其中不包括具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的化合物)的条件下将TFE聚合。在聚合物(1)存在下进行的TFE的聚合即便不使用含氟表面活性剂也可顺利地进行TFE的聚合。

[0633] 本发明中，“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指，含氟表面活性剂相对于水性介质为10质量ppm以下，优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下。

[0634] 作为含氟表面活性剂，可以举出阴离子型含氟表面活性剂等。阴离子型含氟表面活性剂例如可以是除阴离子性基团外的部分的总碳原子数为20以下的包含氟原子的表面活性剂。

[0635] 另外，作为含氟表面活性剂，也可以是阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂。需要说明的是，上述“阴离子性部分”是指上述含氟表面活性剂的除阳离子外的部分。例如，在后述式(I)所示的$F(CF_2)_{n1}COOM$的情况下，为“$F(CF_2)_{n1}COO$”的部分。

[0636] 另外，作为上述含氟表面活性剂，可以举出LogPOW为3.5以下的含氟表面活性剂。上述LogPOW是1-辛醇与水的分配系数，由LogP[式中，P表示含有含氟表面活性剂的辛醇/水(1:1)混合液发生相分离时的辛醇中的含氟表面活性剂浓度/水中的含氟表面活性剂浓度比]来表示。上述LogPOW如下算出：在柱：TOSOH ODS-120T柱(φ4.6mm×250mm、东曹公司制造)、洗脱液：乙腈/0.6质量%$HClO_4$水＝1/1(vol/vol%)、流速：1.0ml/分钟、样品量：300μL、柱温：40℃、检测光：UV210nm的条件下，对具有已知的辛醇/水分配系数的标准物质(庚酸、辛酸、壬酸和癸酸)进行HPLC，制作出各洗脱时间和已知的辛醇/水分配系数的校正曲线，基于该校正曲线，由试样溶液中的HPLC的洗脱时间算出。

[0637] 作为上述含氟表面活性剂，具体而言，可以举出美国专利申请公开第2007/0015864号说明书、美国专利申请公开第2007/0015865号说明书、美国专利申请公开第2007/0015866号说明书、美国专利申请公开第2007/0276103号说明书、美国专利申请公开第2007/0117914号说明书、美国专利申请公开第2007/142541号说明书、美国专利申请公开第2008/0015319号说明书、美国专利第3250808号说明书、美国专利第3271341号说明书、日本特开2003-119204号公报、国际公开第2005/042593号、国际公开第2008/060461号、国际公开第2007/046377号、国际公开第2007/119526号公报、国际公开第2007/046482号、国际公开第2007/046345号、美国专利申请公开第2014/0228531号、国际公开第2013/189824号、国际公开第2013/189826号中记载的含氟表面活性剂等。

[0638] 作为上述阴离子型含氟表面活性剂，可以举出通式(N^0)：

[0639] $X^{n0}-Rf^{n0}-Y^0$ (N^0)

[0640] (式中，X^{n0}为H、Cl或和F。Rf^{n0}是碳原子数为3～20的链状、支链状或环状的部分或全部H被F取代的亚烷基，该亚烷基可以包含1个以上的醚键，一部分H可以被Cl取代。Y^0为阴离子性基团)所示的化合物。

[0641] Y^0的阴离子性基团可以为-COOM、$-SO_2M$或$-SO_3M$，也可以为-COOM或$-SO_3M$。M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不

具有取代基的磷鎓，R^7为H或有机基团。作为上述金属原子，可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等，例如为Na、K或Li。作为R^7，可以为H或C_{1-10}的有机基团，也可以为H或C_{1-4}的有机基团，还可以为H或C_{1-4}的烷基。M可以为H、金属原子或NR^7_4，也可以为H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^7_4，还可以为H、Na、K、Li或NH_4。上述Rf^{n0}中，H的50％以上可以被氟取代。

[0642] 作为通式(N^0)所示的化合物，可以举出：

[0643] 通式(N^1)：

[0644] $X^{n0}-(CF_2)_{m1}-Y^0$ (N^1)

[0645] (式中，X^{n0}为H、Cl和F，m1为3～15的整数，Y^0为上述定义的物质)所示的化合物；通式(N^2)：

[0646] $Rf^{n1}-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{m2}CFX^{n1}-Y^0$ (N^2)

[0647] (式中，Rf^{n1}是碳原子数为1～5的全氟烷基，m2为0～3的整数，X^{n1}为F或CF_3，Y^0为上述定义的物质)所示的化合物；通式(N^3)：

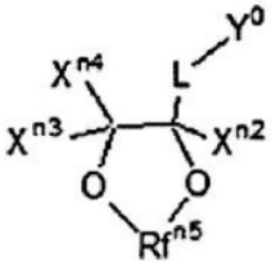
[0648] $Rf^{n2}(CH_2)_{m3}-(Rf^{n3})_q-Y^0$ (N^3)

[0649] (式中，Rf^{n2}是碳原子数为1～13的可包含醚键的部分或完全氟化的烷基，m3为1～3的整数，Rf^{n3}是直链状或支链状的碳原子数为1～3的全氟亚烷基，q为0或1，Y^0为上述定义的物质)所示的化合物；通式(N^4)：

[0650] $Rf^{n4}-O-(CY^{n1}Y^{n2})_pCF_2-Y^0$ (N^4)

[0651] (式中，Rf^{n4}是碳原子数为1～12的可包含醚键和/或氯原子的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基，Y^{n1}和Y^{n2}相同或不同，为H或F，p为0或1，Y^0为上述定义的物质)所示的化合物；通式(N^5)：

[0652] [化19]

[0653] 

(N^5)

[0654] (式中，X^{n2}、X^{n3}和X^{n4}可以相同或不同，为H、F、或者碳原子数为1～6的可以包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基。Rf^{n5}是碳原子数为1～3的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的亚烷基，L为连接基团，Y^0为上述定义的物质。其中，X^{n2}、X^{n3}、X^{n4}和Rf^{n5}的合计碳原子数为18以下)所示的化合物等。

[0655] 作为通式(N^0)所示的化合物，更具体而言，可以举出通式(I)所示的全氟羧酸(I)、通式(II)所示的ω-H全氟羧酸(II)、通式(III)所示的全氟聚醚羧酸(III)、通式(IV)所示的全氟烷基亚烷基羧酸(IV)、通式(V)所示的全氟烷氧基氟代羧酸(V)、通式(VI)所示的全氟烷基磺酸(VI)、通式(VII)所示的ω-H全氟磺酸(VII)、通式(VIII)所示的全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)、通式(IX)所示的烷基亚烷基羧酸(IX)、通式(X)所示的氟代羧酸(X)、通式(XI)所示的烷氧基氟代磺酸(XI)、通式(XII)所示的化合物(XII)、下述通式(XIII)所示的化合物(XIII)等。

[0656] 上述全氟羧酸(I)由通式(I)：

[0657] $F(CF_2)_{n1}COOM(I)$

[0658] (式中,n1为3～14的整数,M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^7为H或有机基团)所表示。

[0659] 上述ω-H全氟羧酸(II)由通式(II):

[0660] $H(CF_2)_{n2}COOM(II)$

[0661] (式中,n2为4～15的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0662] 上述全氟聚醚羧酸(III)由通式(III):

[0663] $Rf^1-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n3}CF(CF_3)COOM(III)$

[0664] (式中,Rf^1是碳原子数为1～5的全氟烷基,n3为0～3的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0665] 上述全氟烷基亚烷基羧酸(IV)由通式(IV):

[0666] $Rf^2(CH_2)_{n4}Rf^3COOM(IV)$

[0667] (式中,Rf^2是碳原子数为1～5的全氟烷基,Rf^3是直链状或支链状的碳原子数为1～3的全氟亚烷基,n4为1～3的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0668] 上述烷氧基氟代羧酸(V)由通式(V):

[0669] $Rf^4-O-CY^1Y^2CF_2-COOM(V)$

[0670] (式中,Rf^4是碳原子数为1～12的可包含醚键和/或氯原子的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,Y^1和Y^2相同或不同,为H或F,M为上述定义的物质)所表示。

[0671] 上述全氟烷基磺酸(VI)由通式(VI):

[0672] $F(CF_2)_{n5}SO_3M(VI)$

[0673] (式中,n5为3～14的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0674] 上述ω-H全氟磺酸(VII)由通式(VII):

[0675] $H(CF_2)_{n6}SO_3M(VII)$

[0676] (式中,n6为4～14的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0677] 上述全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)由通式(VIII):

[0678] $Rf^5(CH_2)_{n7}SO_3M(VIII)$

[0679] (式中,Rf^5是碳原子数为1～13的全氟烷基,n7为1～3的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0680] 上述烷基亚烷基羧酸(IX)由通式(IX):

[0681] $Rf^6(CH_2)_{n8}COOM(IX)$

[0682] (式中,Rf^6是碳原子数为1～13的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,n8为1～3的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0683] 上述氟代羧酸(X)由通式(X):

[0684] $Rf^7-O-Rf^8-O-CF_2-COOM(X)$

[0685] (式中,Rf^7是碳原子数为1～6的可包含醚键和/或氯原子的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,Rf^8是碳原子数为1～6的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,M为上述定义的物质)所表示。

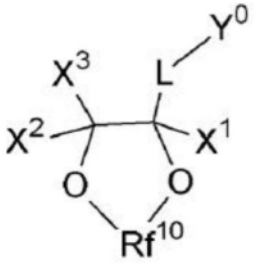
[0686] 上述烷氧基氟磺酸(XI)由通式(XI):

[0687] $Rf^9-O-CY^1Y^2CF_2-SO_3M(XI)$

[0688] (式中,Rf^9是碳原子数为1～12的可包含醚键的直链状或支链状的、可包含氯的部分或完全氟化的烷基,Y^1和Y^2相同或不同,为H或F,M为上述定义的物质)所表示。

[0689] 上述化合物(XII)由通式(XII):

[0690] [化20]

[0691] 

(XII)

[0692] (式中,X^1、X^2和X^3可以相同或不同,是H、F和碳原子数为1～6的可包含醚键的直链状或支链状的部分或完全氟化的烷基,Rf^{10}是碳原子数为1～3的全氟亚烷基,L为连接基团,Y^0为阴离子性基团)所表示。Y^0可以为-COOM、$-SO_2M$或$-SO_3M$,也可以为$-SO_3M$或COOM(式中,M为上述定义的物质)。作为L,可以举出例如单键、碳原子数为1～10的可包含醚键的部分或完全氟化的亚烷基。

[0693] 上述化合物(XIII)由下述通式(XIII):

[0694] Rf^{11}-O-$(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$(XIII)

[0695] (式中,Rf^{11}是包含氯的碳原子数为1～5的氟代烷基,n9为0～3的整数,n10为0～3的整数,M为上述定义的物质)所表示。作为化合物(XIII),可以举出$CF_2ClO(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$(平均分子量750的混合物,式中,n9和n10为上述定义的数)。

[0696] 如此,作为上述阴离子型含氟表面活性剂,可以举出羧酸系表面活性剂、磺酸系表面活性剂等。

[0697] 含氟表面活性剂可以为1种含氟表面活性剂,也可以为含有2种以上含氟表面活性剂的混合物。

[0698] 作为含氟表面活性剂,可以举出下式所示的化合物。含氟表面活性剂也可以为这些化合物的混合物。上述聚合的一个实施方式中,在实质上不存在下式所示的化合物的条件下将TFE聚合。

[0699] $F(CF_2)_7COOM$、

[0700] $F(CF_2)_5COOM$、

[0701] $H(CF_2)_6COOM$、

[0702] $H(CF_2)_7COOM$、

[0703] $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOM$、

[0704] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

[0705] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$、

[0706] $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$、

[0707] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

[0708] $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

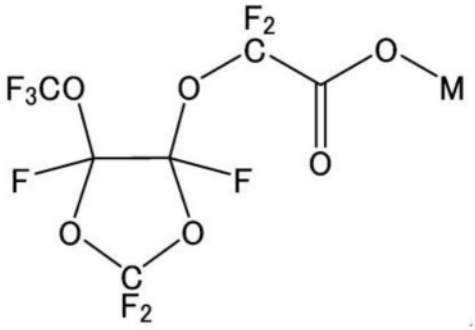
[0709] $CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$、

[0710] $CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、

[0711] $CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$、

[0712] $CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、

[0713] [化21]

[0714] 

[0715] (各式中,M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。R^7为H或有机基团。)

[0716] <阻聚剂和分解剂>

[0717] 在使TFE的聚合充分进行后,也可以通过添加阻聚剂(自由基捕捉剂)而停止TFE的聚合,得到水性分散液。

[0718] 作为阻聚剂,使用加成到聚合体系内的游离基上或者在链转移后不具有再引发能力的化合物。具体而言,使用具有下述功能的化合物:容易与一次自由基或生长自由基发生链转移反应,之后生成不与单体反应的稳定自由基,或者,容易与一次自由基或生长自由基发生加成反应而生成稳定自由基。通常被称为链转移剂的物质的活性的特征在于链转移常数和再引发效率,在链转移剂中,再引发效率基本上为0%的物质被称为阻聚剂。作为阻聚剂,优选例如选自由芳香族羟基化合物、芳香族胺类、N,N-二乙基羟胺、醌化合物、萜烯、硫氰酸盐以及氯化铜($CuCl_2$)组成的组中的至少一种。作为芳香族羟基化合物,可以举出非取代苯酚、多元酚、水杨酸、间水杨酸或对水杨酸、没食子酸、萘酚等。作为上述非取代苯酚,可以举出邻硝基苯酚、间硝基苯酚或对硝基苯酚、邻氨基苯酚、间氨基苯酚或对氨基苯酚、对亚硝基苯酚等。作为多元酚,可以举出邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、均苯三酚、萘酚间苯二酚等。作为芳香族胺类,可以举出邻苯二胺、间苯二胺或对苯二胺、联苯胺等。作为上述醌化合物,可以举出氢醌、邻苯醌、间苯醌或对苯醌、1,4-萘醌、茜素等。作为硫氰酸盐,可以举出硫氰酸铵(NH_4SCN)、硫氰酸钾(KSCN)、硫氰酸钠(NaSCN)等。作为上述阻聚剂,其中优选醌化合物,更优选氢醌。

[0719] 从减小标准比重的方面出发,阻聚剂优选在聚合反应中消耗的全部TFE的90质量%聚合前添加。更优选在全部TFE的85质量%、进一步优选80质量%聚合前添加。另外,优选在聚合反应中消耗的全部TFE的5质量%聚合后添加,更优选在10质量%聚合后添加。阻聚剂的添加量优选与所使用的水性介质的质量的0.1质量ppm～20质量ppm相当的量,更优选与3质量ppm～10质量ppm相当的量。

[0720] 在TFE的聚合时,可以通过添加分解剂来调整聚合中的自由基浓度。作为分解剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸、铜盐、铁盐等。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。相对于作为聚合引发剂(氧化还原引发剂)组合的氧化剂的量,分解剂的添加量在25质量%～300质量%的范围进行添加。作为分解剂的添加量,优选为25质量%～150质量%、进一步

优选为50质量%～100质量%。另外，优选在聚合反应中消耗的全部TFE的5质量%聚合后添加分解剂，更优选在10质量%聚合后添加。分解剂的添加量优选为与所使用的水性介质的质量的0.1质量ppm～20质量ppm相当的量，更优选与3质量ppm～10质量ppm相当的量。

[0721] ＜聚四氟乙烯＞

[0722] 通过本发明的制造方法，得到聚四氟乙烯(PTFE)。通过水性介质中的TFE的聚合而得到的PTFE通常为分散于水性分散液中的一次颗粒的形态。

[0723] 上述PTFE通常具有拉伸性、原纤化特性和非熔融二次加工性。上述非熔融二次加工性是指根据ASTM D 1238和D 2116在高于结晶化熔点的温度下无法测定熔体流动速率的性质，即在熔融温度区域也不容易流动的性质。

[0724] 通过本发明的制造方法得到的PTFE可以为仅含有TFE单元的TFE均聚物，也可以为含有TFE单元和改性单体单元的改性PTFE。

[0725] 上述改性PTFE中，基于改性单体的聚合单元(下文中也记载为“改性单体单元”)的含量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1质量%的范围。作为改性单体单元的含量的下限，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%。作为改性单体单元的含量的上限，按照优选的顺序为0.80质量%、0.70质量%、0.50质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.05质量%。本发明中，上述改性单体单元是指作为PTFE的分子结构的一部分的、来自改性单体的部分。

[0726] 本发明中，构成PTFE的各单体单元的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。另外，构成PTFE的各单体单元的含量也可以通过计算由聚合中所用的改性单体的添加量求出。

[0727] 上述改性单体包含改性单体(A)的情况下，基于改性单体(A)的聚合单元的含量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1.0质量%的范围。作为下限，更优选为0.0001质量%、更优选为0.0005质量%、进一步优选为0.001质量%、进而更优选为0.005质量%。作为上限，按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0728] 上述PTFE可以具有核壳结构。上述核壳结构为现有公知的结构，是能够利用美国专利第6841594号说明书中记载的方法等制造的水性分散液中的一次颗粒的结构。

[0729] 作为具有核壳结构的PTFE，可以举出例如包含TFE均聚物的核部和改性PTFE的壳部的核壳结构、包含改性PTFE的核部和TFE均聚物的壳部的核壳结构、包含改性PTFE的核部和具有与构成该核部的改性PTFE不同的单体组成的改性PTFE的壳部的核壳结构。

[0730] 上述核壳结构的PTFE例如可以如下获得：首先，将TFE和根据需要的改性单体聚合而制造核部(TFE均聚物或改性PTFE)，接着，将TFE和根据需要的改性单体聚合而制造壳部(TFE均聚物或改性PTFE)，由此可以获得。

[0731] 上述壳部是指构成了从PTFE一次颗粒表面向颗粒内部的规定厚度的部分，核部是指构成了壳部的内部的部分。

[0732] 本发明中，上述核壳结构包括下述所有情况：(1)核部和壳部具有不同的单体组成的情况；(2)核部和壳部具有相同的单体组成，并且两个部分的数均分子量不同的情况；(3)核部和壳部具有不同的单体组成，并且两个部分的数均分子量也不同的情况。

[0733] 在壳部为改性PTFE的情况下，壳部中的改性单体的含量优选为0.0001质量%～1

质量%。更优选为0.001质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上。另外，更优选为0.50质量%以下、进一步优选为0.30质量%以下。

[0734] 在核部为改性PTFE的情况下，核部中的改性单体的含量优选为0.00001质量%～1.0质量%。更优选为0.0001质量%以上、进一步优选为0.001质量%以上。另外，更优选为0.50质量%以下、进一步优选为0.30质量%以下。

[0735] 上述PTFE的一次颗粒的平均一次粒径优选为500nm以下、更优选为400nm以下、进一步优选为350nm以下。通过使一次颗粒的平均一次粒径比较小，水性介质中的TFE的聚合顺利地进行，能够容易地制造PTFE。通过本发明的制造方法，能够得到具有比较小的平均一次粒径的一次颗粒。另外，一次颗粒的更小的平均一次粒径例如可以通过在TFE的聚合初期将改性单体添加到聚合体系中而得到。平均一次粒径的下限没有特别限定，例如可以为50nm、可以为100nm。从分子量的方面出发，优选为100nm以上、更优选为150nm以上。

[0736] PTFE的一次颗粒的平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。首先，制作将聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的PTFE水性分散液，使用动态光散射法，设测定温度为25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累积次数为70次，由此可以测定。在动态光散射法中，例如可以使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)。

[0737] PTFE的一次颗粒的长宽比的上限按照优选的顺序为小于2.00、1.90以下、1.80以下、1.70以下、1.60以下、1.50以下、1.45以下、1.40以下、1.35以下、1.30以下、1.20以下、1.10以下。通过使长宽比比较小，水性介质中的TFE的聚合顺利地进行，能够容易地制造PTFE。通过本发明的制造方法，能够得到具有比较小的长宽比的一次颗粒。另外，一次颗粒的更小的长宽比例如可以通过在TFE的聚合初期将改性单体添加到聚合体系中而得到。

[0738] 在使用PTFE的水性分散液测定PTFE的长宽比的情况下，制作将聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的PTFE水性分散液，利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察，对随机提取的400个以上的颗粒进行图像处理，可以由其长径与短径之比的平均值求出长宽比。在使用PTFE的粉末测定PTFE的长宽比的情况下，对PTFE粉末照射电子射线后，添加到含氟表面活性剂的水溶液中，施加超声波使其在水溶液中再分散，由此制作PTFE水性分散液。可以使用如此制作的水性分散液，利用上述方法求出长宽比。

[0739] 上述PTFE的标准比重(SSG)优选为2.280以下、更优选为2.200以下、进一步优选为2.190以下、进而更优选为2.180以下。另外，优选为2.130以上。通过使SSG在上述范围内，能够兼顾优异的成型性和由成型得到的成型体的优异的物性。上述SSG使用根据ASTM D 4895-89成型的样品，通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。

[0740] 上述PTFE的热不稳定指数(TII)可以为20以上。PTFE的热不稳定指数(TII)例如可以通过使用聚合物(1)制造PTFE而调整到上述范围内。TII优选为25以上、更优选为30以上、进一步优选为35以上。特别优选为40以上。上述TII根据ASTM D 4895-89进行测定。

[0741] PTFE的0.1%失重温度可以为400℃以下。PTFE的0.1%失重温度例如可以通过使用聚合物(1)制造PTFE而调整到上述范围内。

[0742] 关于0.1%失重温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于0.1%失重温度，在大气气氛下、在25℃至600℃的温度范围、以10℃/分钟的条件使铝盘升温，可以特定为与质量减少0.1质量%的点对应的温度。

[0743] PTFE的1.0％失重温度可以为492℃以下。PTFE的1.0％失重温度例如可以通过使用聚合物(1)制造PTFE而调整到上述范围内。

[0744] 关于1.0％失重温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于1.0％失重温度，在大气气氛下、在25℃至600℃的温度范围、以10℃/分钟的条件使铝盘升温，可以特定为与质量减少1.0质量％的点对应的温度。

[0745] PTFE的峰值温度可以为322℃～347℃。

[0746] PTFE为高分子量PTFE时的PTFE的峰值温度的上限可以为347℃以下、346℃以下、345℃以下、344℃以下、343℃以下、342℃以下、341℃以下、340℃以下。

[0747] PTFE为高分子量PTFE时的PTFE的峰值温度的下限可以为333℃以上、335℃以上。

[0748] PTFE为低分子量PTFE时的PTFE的峰值温度的上限可以为333℃以下、332℃以下。

[0749] PTFE为低分子量PTFE时的PTFE的峰值温度的下限可以为322℃以上、324℃以上。

[0750] 关于PTFE的峰值温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于峰值温度，使用TG/DTA(差热热重同时测定装置)以10℃/分钟的条件将没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE升温，可以特定为与由此得到的差热(DTA)曲线中出现的极大值对应的温度。

[0751] PTFE的挤出压力优选为50.0MPa以下、更优选为40.0MPa以下，优选为5.0MPa以上、更优选为10.0MPa以上、进一步优选为15.0MPa以上。

[0752] 上述挤出压力是根据日本特开2002-201217号公报中记载的方法利用下述方法求出的值。PTFE的挤出压力可以通过下述方法特定。在PTFE的粉末100g中添加润滑剂(商品名:Isopar H(注册商标)、埃克森公司制造)21.7g，室温下在玻璃瓶中混合3分钟。接下来，在挤出前，将玻璃瓶在室温(25℃)下放置至少1小时，得到润滑树脂。使润滑树脂通过孔(直径2.5mm、刃带长11mm、导入角30°)，在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出，得到均匀的挤出条(beading;挤出成型体)。挤出速度、即冲压速度设为20英寸/分钟(51cm/分钟)。挤出压力是如下得到的值:测定在糊料挤出中挤出负荷达到平衡状态时的负荷，除以糊料挤出中使用的料筒的截面积，将所得到的值作为挤出压力。

[0753] PTFE的断裂强度A按照优选的顺序为10.0N以上、13.0N以上、15.0N以上、18.0N以上、20.0N以上、22.0N以上、25.0N以上、28.0N以上、30.0N以上。断裂强度A越高越好，但断裂强度A的上限例如可以为100N以下、80.0N以下、50.0N以下。

[0754] 断裂强度A是根据日本特开2002-201217号公报中记载的方法利用下述方法求出的值。

[0755] PTFE的断裂强度A可以通过下述方法特定。首先，利用下述方法进行挤出条的拉伸试验A，制作断裂强度A测定用的样品。

[0756] 在所得到的PTFE粉末100g中添加润滑剂21.7g，室温下在玻璃瓶中混合3分钟。接下来，在挤出前，将玻璃瓶在室温(25℃)下放置至少1小时，得到润滑树脂。使润滑树脂通过孔(直径2.5mm、刃带长11mm、导入角30°)，在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出，得到均匀的挤出条(beading;挤出成型体)。挤出速度、即冲压速度设为20英寸/分钟(51cm/分钟)。

[0757] 将由上述糊料挤出得到的挤出条在230℃下加热30分钟，由此将润滑剂从挤出条除去。接下来，将挤出条(挤出成型体)切断成适当的长度，按照夹头间隔为1.5英寸(38mm)

的方式将各末端固定至夹头，在空气循环炉中加热至300℃。接下来，将夹头以所期望的速度(伸长速度)分离至与所期望的伸长(总伸长)相当的分离距离，实施拉伸试验。该伸长方法除了挤出速度(51cm/分钟，而非84cm/分钟)不同以外，本质上按照美国专利第4,576,869号说明书所公开的方法。“伸长”是指由拉伸引起的长度增加，通常表示为相对于原本长度的比例。上述制作方法中，上述伸长速度为1000％/秒，上述总伸长为2400％。

[0758] 对于上述拉伸试验A中得到的拉伸条(通过将挤出条伸长而制作)，在量规长5.0cm的可动钳口中夹持固定，在25℃下以300mm/分钟的速度进行拉伸试验，将断裂时的强度作为断裂强度A。

[0759] PTFE的应力松弛时间优选为50秒以上、更优选为80秒以上、进一步优选为100秒以上、也可以为150秒以上。

[0760] 应力松弛时间是依照日本特开2002-201217号公报中记载的方法利用下述方法求出的值。

[0761] PTFE的应力松弛时间可以通过下述方法特定。将上述拉伸试验A中得到的拉伸条的两个末端连接至固定工具，制成被拉紧的全长8英寸(20cm)的条样品。将烘箱保持为390℃，通过位于烘箱侧部(被覆盖)的狭缝，将固定工具插入烘箱中。将从插入烘箱中的时刻起至条样品断裂为止所需的时间作为应力松弛时间。

[0762] 通过本发明的制造方法，还能够制造低分子量PTFE。

[0763] 低分子量PTFE可以通过聚合进行制造，也可以将经聚合得到的高分子量PTFE利用公知的方法(热分解、放射线照射分解等)进行低分子量化来制造。

[0764] 分子量为60万以下的低分子量PTFE(也称为PTFE微粉)的化学稳定性优异、表面能极低，而且不容易产生原纤化，因此作为以提高滑动性、涂膜表面的质感等为目的的添加剂适合于塑料、油墨、化妆品、涂料、润滑脂、办公自动化设备部件、色调剂等的制造(例如参见日本特开平10-147617号公报)。

[0765] 另外，也可以进一步在链转移剂的存在下使聚合引发剂和聚合物(1)分散于水性介质中，使TFE、或者能够与TFE共聚的单体和TFE聚合，由此得到低分子量PTFE。这种情况下，作为链转移剂，优选选自由碳原子数为2～4的烷烃组成的组中的至少一种。具体而言，更优选甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷，进一步优选乙烷、丙烷。这种情况下，作为链转移剂的量，相对于水性介质，优选为10质量ppm以上或超过10质量ppm。

[0766] 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，可以通过使上述水性分散液沉析而制成粉末颗粒。

[0767] 本发明中，高分子量PTFE是指具有非熔融加工性和原纤维化性的PTFE。另一方面，低分子量PTFE是指具有熔融加工性、不具有原纤维化性的PTFE。

[0768] 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。

[0769] 原纤化性的有无能够利用“糊料挤出”进行判断，该“糊料挤出”是对由TFE的聚合物制作出的粉末即“高分子量PTFE粉末”进行成型的代表性的方法。这是由于，通常，在能够进行糊料挤出时，高分子量的PTFE具有原纤化性。在利用糊料挤出而得到的未烧制的成型物不具有实质性的强度或伸长率的情况下，例如在伸长率为0％、若拉伸则会断裂这样的情况下，可视为不具有原纤化性。

[0770] 上述高分子量PTFE的标准比重(SSG)优选为2.130～2.280。上述标准比重使用根据ASTM D 4895-89成型出的样品，通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。本发明中，“高分子量”是指上述标准比重处于上述范围内。

[0771] 另外，上述低分子量PTFE在380℃的熔融粘度为1×10^{2}Pa·s～7×10^{5}Pa·s。本发明中，“低分子量”是指熔融粘度在上述范围内。熔融粘度为下述值：根据ASTM D 1238，利用流动试验仪(岛津制作所公司制造)和2φ-8L的模具，将预先在380℃加热5分钟的2g试样以0.7MPa的载荷保持为上述温度来进行测定，得到的值为上述熔融粘度。

[0772] 上述高分子量PTFE的熔融粘度显著高于上述低分子量PTFE，难以测定其准确的熔融粘度。另一方面，上述低分子量PTFE的熔融粘度能够测定，但难以由上述低分子量PTFE得到可用于标准比重的测定的成型品，难以测定其准确的标准比重。因此，本发明中，作为上述高分子量PTFE的分子量的指标采用标准比重，作为上述低分子量PTFE的分子量的指标采用熔融粘度。需要说明的是，对于上述高分子量PTFE和上述低分子量PTFE，能够直接特定分子量的测定方法均是未知的。

[0773] 低分子量PTFE的一次颗粒的平均一次粒径优选为10nm～200nm、更优选为20nm以上、更优选为140nm以下、进一步优选为150nm以下、特别优选为90nm以下。一次颗粒的比较小的平均一次粒径例如可以通过在TFE的聚合初期将改性单体添加到聚合体系中而得到。

[0774] 低分子量PTFE的一次颗粒的平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。首先，制作将聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的低分子量PTFE水性分散液，使用动态光散射法，设测定温度为25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累积次数为70次，由此可以测定。在动态光散射法中，例如可以使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)。

[0775] 通过本发明的制造方法，能够得到PTFE水性分散液。PTFE水性分散液的固体成分浓度没有限定，例如可以为1.0质量%～70质量%。上述固体成分浓度优选为8.0质量%以上、更优选为10.0质量%以上，另外优选为60.0质量%以下、更优选为50.0质量%以下。

[0776] 本发明的PTFE的制造方法中，相对于最终得到的PTFE，附着量优选为3.0质量%以下、更优选为2.0质量%以下、更优选为1.0质量%以下、进一步优选为0.8质量%以下、进而更优选为0.7质量%以下、特别优选为0.6质量%以下。

[0777] 接着，对通过本发明的制造方法得到的PTFE的用途等进行更详细的说明。

[0778] 作为PTFE，可以是PTFE的一次颗粒分散于水性介质中的PTFE水性分散液。

[0779] 作为PTFE水性分散液的用途没有特别限定，作为水性分散液形式的直接应用，可以举出：涂布在基材上并在干燥后根据需要进行烧制而构成的涂装；浸渗到无纺布、树脂成型品等多孔性支撑体中并在干燥后优选进行烧制而构成的含浸；涂布在玻璃等基材上并在干燥后根据需要浸渍在水中并剥离基材、得到薄膜而构成的浇注成膜等，作为这些应用例，可以举出水性分散型涂料、帐篷膜、传送带、印刷基板(CCL)、电极用接合剂、电极用防水剂等。

[0780] PTFE水性分散液通过混配公知的颜料、增稠剂、分散剂、消泡剂、防冻剂、成膜助剂等混配剂，或者进一步与其他高分子化合物复合，可用作涂布用水性涂料。

[0781] 另外，作为添加剂用途，可以用于抑制电极的活性物质脱落的接合剂、粘结剂用途、防滴落剂等复合物用途、防止砂土或灰尘等的飞舞的尘埃抑制处理用途等。

[0782] PTFE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。

[0783] 上述PTFE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。

[0784] 上述尘埃抑制处理剂适合用于建材领域、土壤稳定材料领域、固化材领域、肥料领域、焚烧灰和有害物质的填平处理领域、防爆领域、化妆品领域、以猫砂为代表的宠物排泄用的砂等的尘埃抑制处理。

[0785] 本发明的制造方法进而可以包括下述工序中的至少1个工序:回收通过上述方法得到的PTFE水性分散液的工序;使PTFE水性分散液中的PTFE沉聚的工序;回收沉析的PTFE的工序;以及在100℃～300℃干燥回收的PTFE的工序。本发明的制造方法通过包括这种工序,能够得到PTFE粉末。

[0786] 可以通过使上述水性分散液中包含的PTFE沉析而制造粉末。上述PTFE的水性分散液可以在根据需要进行浓缩等后处理后经沉析、清洗、干燥而制成粉末用于各种用途。在对上述PTFE的水性分散液进行沉析的情况下,通常将聚合物乳液等通过聚合得到的水性分散液使用水稀释成10质量%～25质量%的聚合物浓度,根据情况,在将pH调整为中性或碱性后,在带搅拌机的容器中比反应中的搅拌更剧烈地进行搅拌。上述沉析中,可以添加甲醇、丙酮等水溶性有机化合物、硝酸钾、碳酸铵等无机盐、盐酸、硫酸、硝酸等无机酸等作为沉析剂并同时进行搅拌。上述沉析还可以使用管道混合器等连续地进行。

[0787] 上述水性分散液可以为通过进行上述聚合而得到的水性分散液、将该水性分散液浓缩或进行分散稳定化处理而得到的分散体、以及将由PTFE构成的粉末在上述表面活性剂的存在下分散在水性介质中而成的水性分散液中的任一种。

[0788] 作为制造上述水性分散液的方法,还可以对由上述聚合得到的水性分散液进行下述工序来制造精制水性分散液:(I)在非离子型表面活性剂的存在下,与阴离子交换树脂或者包含阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混床接触的工序(I);和/或,(II)按照固体成分浓度相对于水性分散液100质量%为30质量%～70质量%的方式进行浓缩的工序(II)。

[0789] 非离子型表面活性剂没有特别限定,可以使用公知的物质。上述阴离子交换树脂没有特别限定,可以使用公知的物质。另外,上述与阴离子交换树脂接触的方法可以使用公知的方法。

[0790] 作为制造上述水性分散液的方法,可以对由上述聚合得到的水性分散液进行工序(I),并对由工序(I)得到的水性分散液进行工序(II)而制造精制水性分散液。另外,也可以不进行工序(I)而进行工序(II)来制造精制水性分散液。另外,可以反复进行工序(I)和工序(II),也可以对其进行组合。

[0791] 作为上述阴离子交换树脂,可以举出例如作为官能团具有$-N^+X^-(CH_3)_3$基(X表示Cl或OH)的强碱性阴离子交换树脂、具有$-N^+X^-(CH_3)_3(C_2H_4OH)$基(X与上述相同)的强碱性阴离子交换树脂等公知的物质。具体而言,可以举出国际公开第99/62858号、国际公开第03/020836号、国际公开第2004/078836号、国际公开第2013/027850号、国际公开第2014/

084399号中记载的物质等。

[0792] 作为上述阳离子交换树脂没有特别限定，可以举出例如作为官能团具有-SO_3^-基的强酸性阳离子交换树脂、作为官能团具有-COO^-基的弱酸性阳离子交换树脂等公知的物质，其中，从除去效率的方面出发，优选强酸性阳离子交换树脂、更优选H^+型的强酸性阳离子交换树脂。

[0793] 作为上述“包含阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的混床”没有特别限定，包括将两者填充在同一柱中的情况、将两者分别填充在不同的柱中的情况、将两者分散在水性分散液中的情况等。

[0794] 作为上述浓缩的方法，采用公知的方法。具体而言，可以举出国际公开第2007/046482号、国际公开第2014/084399号中记载的方法等。可以举出例如相分离、离心沉降、浊点浓缩、电浓缩、电泳、使用超滤的过滤处理、使用反渗透膜(RO膜)的过滤处理、纳米过滤处理等。上述浓缩可以根据用途将PTFE浓度浓缩至30质量％～70质量％。分散体的稳定性可能会由于浓缩而受损，但这种情况下可以进一步添加分散稳定剂。

[0795] 作为上述分散稳定剂，可以添加上述非离子型表面活性剂、其他各种表面活性剂。

[0796] 作为上述非离子型表面活性剂，与上述作为成核剂示例出的非离子型表面活性剂相同，可以适当采用上述非离子型表面活性剂。上述非离子型表面活性剂优选不包含芳香族部分。

[0797] 另外，非离子型表面活性剂的浊点是表面活性剂在水中的溶解性的尺度。本发明的水性分散液中使用的表面活性剂具有约30℃～约90℃、优选约35℃～约85℃的浊点。

[0798] 上述分散稳定剂的总量相对于上述分散体的固体成分为0.5质量％～20质量％的浓度。若小于0.5质量％，则分散稳定性可能会变差；若超过20质量％，则不具有与存在量相称的分散效果、不实用。上述分散稳定剂的更优选的下限为2质量％、更优选的上限为12质量％。

[0799] 通过上述的浓缩操作可以除去表面活性剂。

[0800] 通过进行上述聚合而得到的水性分散液还可以根据用途在不进行浓缩的情况下进行分散稳定化处理，制备成贮存期长的水性分散液。作为所使用的分散稳定剂，可以举出与上述相同的物质。

[0801] 为了调整上述水性分散液的粘度、或者为了改善颜料、填料等的混合性，可以优选包含阴离子型表面活性剂。阴离子型表面活性剂可以在经济方面、环境方面没有问题的范围内适当添加。

[0802] 作为上述阴离子型表面活性剂，可以举出非氟化阴离子型表面活性剂、含氟阴离子型表面活性剂，优选不含氟的非氟化阴离子型表面活性剂、即烃阴离子表面活性剂。

[0803] 在出于调整粘度的目的的情况下，只要是公知的阴离子型表面活性剂，对种类没有特别限定，可以使用例如国际公开第2013/146950号、国际公开第2013/146947号中记载的阴离子型表面活性剂。可以举出例如具有碳原子数为6～40、优选碳原子数为8～20、更优选碳原子数为9～13的饱和或不饱和的脂肪族链的阴离子型表面活性剂。上述饱和或不饱和的脂肪族链可以为直链或支链的任一种，也可以具有环状结构。上述烃可以为芳香性、也可以具有芳香族基团。上述烃也可以具有氧、氮、硫等杂原子。

[0804] 作为阴离子型表面活性剂，可以举出烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、烷基芳基硫酸酯和

它们的盐;脂肪族(羧)酸及其盐;磷酸烷基酯、磷酸烷基芳基酯或它们的盐;等等,其中优选烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、脂肪族羧酸或它们的盐。

[0805] 作为烷基硫酸酯或其盐,优选月桂基硫酸铵或月桂基硫酸钠等。

[0806] 作为脂肪族羧酸或其盐,优选琥珀酸、癸酸、十一烷酸、十一碳烯酸、月桂酸、氢化十二酸或它们的盐。

[0807] 阴离子型表面活性剂的添加量也取决于阴离子型表面活性剂或其他混配剂的种类,优选相对于PTFE的固体成分质量为10质量ppm～5000质量ppm。

[0808] 作为阴离子型表面活性剂的添加量的下限,更优选为50质量ppm以上、进一步优选为100质量ppm以上。若添加量过少,则粘度调整效果不足。

[0809] 作为阴离子型表面活性剂的添加量的上限,更优选为3000质量ppm以下、进一步优选为2000质量ppm以下。若添加量过多,则水性分散液的机械稳定性、储藏稳定性可能会受损。

[0810] 出于调整上述水性分散液的粘度的目的,除了阴离子型表面活性剂以外,还可以混配例如甲基纤维素、氧化铝溶胶、聚乙烯醇、羧基化乙烯基聚合物等。

[0811] 出于调整上述水性分散液的pH的目的,也可以混配氨水等pH调节剂。

[0812] 在上述水性分散液中,可以根据需要在无损于水性分散液的特征的范围内含有其他水溶性高分子化合物。

[0813] 作为上述其他水溶性高分子化合物没有特别限定,可以举出例如聚环氧乙烷(分散稳定剂)、聚乙二醇(分散稳定剂)、聚乙烯吡咯烷酮(分散稳定剂)、酚醛树脂、脲树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸有机硅树脂、有机硅树脂、硅酮聚酯树脂、聚氨酯树脂等。此外,也可以含有异噻唑酮系、唑系、布罗波尔、百菌清、甲基磺酰基四氯吡啶、多菌灵、2-[(二氯氟甲基)-硫]-1H-异吲哚-1,3-(2H)-二酮(Fluor Folpet)、二乙酸钠、二碘甲基对甲苯基砜等防腐剂。

[0814] 本发明中,沉析搅拌中使用的PTFE水性分散液(以下称为沉析用PTFE分散液)优选PTFE固体成分浓度为10质量%～25质量%。PTFE固体成分浓度优选为10质量%～22质量%、更优选为10质量%～20质量%。为了提高PTFE细粉的堆积密度,优选沉析用PTFE水性分散液中的PTFE固体成分浓度高。若沉析用PTFE水性分散液中的PTFE固体成分浓度高,则PTFE的一次颗粒的缔合程度提高,PTFE的一次颗粒致密地缔合·沉析而形成颗粒。若沉析用PTFE水性分散液的PTFE固体成分浓度小于10质量%,则PTFE的一次颗粒的沉析密度容易变得稀疏,难以得到堆积密度高的PTFE细粉。另一方面,若沉析用PTFE水性分散液中的PTFE固体成分浓度过高,则未沉析的PTFE增大,沉析废水中的未沉析的PTFE固体成分浓度增加。若沉析废水中的未沉析的PTFE固体成分浓度高,则配管堵塞及废水处理耗费成本及劳力。另外,PTFE细粉的收率降低。从PTFE细粉的生产率的方面出发,沉析废水中的未沉析的PTFE固体成分浓度优选低,更优选小于0.4质量%、进一步优选小于0.3质量%、特别优选小于0.2质量%。若沉析用PTFE水性分散液的PTFE固体成分浓度超过25质量%,则难以使沉析废水的未沉析的PTFE固体成分浓度小于0.4质量%。需要说明的是,上述工序I中得到的PTFE水性分散液中的PTFE固体成分浓度约为10质量%～45质量%,因此在PTFE固体成分浓度高的情况下,添加水等稀释溶剂而调整为10质量%～25质量%。另外,在聚合后的PTFE水性分散液中的PTFE固体成分浓度为10质量%～25质量%的情况下,可以将PTFE水性分散液直接

用作沉析用PTFE水性分散液。

[0815] 在上述沉析前或沉析中，通过添加用于着色的颜料或用于改善机械性能的各种填充剂，可以得到均匀混合有颜料或填充剂的含颜料或含填充剂的PTFE的粉末。

[0816] 将上述PTFE沉析而得到的湿润粉末的干燥通常在保持上述湿润粉末几乎不流动的状态、优选保持静置的状态的同时使用真空、高频、热风等手段来进行。粉末之间的特别是高温下的摩擦通常对细粉型的PTFE带来不利的影响。这是由于这种由PTFE构成的颗粒具有即使受到小的剪切力也会简单地原纤化，而失去原本稳定的颗粒结构的状态的性质所致的。上述干燥可以在优选10℃～300℃、更优选100℃～300℃的干燥温度下进行。

[0817] 上述PTFE粉末的平均粒径(平均二次粒径)优选为100μm～2000μm。平均二次粒径的下限更优选为200μm以上、进一步优选为300μm以上。平均二次粒径的上限优选为1000μm以下、进一步优选为800μm以下、特别优选为700μm以下。上述平均粒径是根据JIS K 6891测定的值。

[0818] 上述PTFE粉末优选用于成型，作为合适的用途，可以举出航空器和汽车等的油压系统、燃料系统的管等，可以举出试剂、蒸气等的柔性软管、电线被覆用途等。另外，还可以用作电池用接合剂、防尘用途。另外，也可以由上述PTFE粉末制造拉伸体。

[0819] 关于上述拉伸体，例如，将通过本发明的制造方法得到的PTFE的粉末进行糊料挤出，由此得到片状挤出物、棒状挤出物等挤出物，将所得到的挤出物沿挤出方向进行辊拉伸，由此可以得到单向拉伸膜作为拉伸体。此外，利用拉幅机等将所得到的单向拉伸膜沿宽度方向进行拉伸，能够得到双向拉伸膜作为拉伸体。在拉伸前，可以对挤出物进行半烧制处理。作为拉伸条件，优选采用5～2000％/秒的速度、200％以上的拉伸倍率。通过进行拉伸，粉末中的PTFE容易原纤化，形成由结节和纤维构成的拉伸体。

[0820] 下面例示出具体的用途。

[0821] 电化学领域

[0822] 介电材料预浸料、EMI屏蔽材料、传热材料等。更详细地说，印刷电路基板、电磁遮蔽屏蔽材料、绝缘传热材料、绝缘材料等。

[0823] 密封材料领域

[0824] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[0825] 空气过滤领域

[0826] ULPA过滤器(半导体制造用)、HEPA过滤器(医院·半导体制造用)、圆筒墨盒过滤器(产业用)、袋式过滤器(产业用)、耐热袋式过滤器(尾气处理用)、耐热折叠式过滤器(尾气处理用)、SINBRAN过滤器(产业用)、催化过滤器(尾气处理用)、带吸附剂的过滤器(HDD组装用)、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(适合GT的互换品用)、冷却过滤器(电子设备壳体用)等。

[0827] 换气/内压调整领域

[0828] 冷冻干燥用容器等的冷冻干燥用材料、适合于电子电路或灯的汽车用换气材料、适合于容器盖等的容器用途、适合于包含输入板终端或移动电话终端等小型终端的电子设备等的保护换气用途、医疗用换气用途等。

[0829] 液体过滤领域

[0830] 半导体液体过滤器(半导体制造用)、亲水性PTFE过滤器(半导体制造用)、适合于化学药品的过滤器(试剂处理用)、纯水制造线用过滤器(纯水制造用)、反洗型液体过滤过滤器(产业废水处理用)等。

[0831] 一般消耗材料领域

[0832] 服装、电缆引导管(适合于摩托车的可移动电线)、摩托车用衣服、浇注衬垫(医疗护具)、吸尘器过滤器、风笛(乐器)、电缆(吉他用信号电缆等)、弦(弦乐器用)等。

[0833] 纤维领域

[0834] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(织物)、针织线(织物)、绳子等。

[0835] 医疗领域

[0836] 体内包埋物(拉伸品)、人工血管、导管、一般手术(组织增强材料)、头颈部制品(硬膜代替品)、口内健康(组织再生医疗)、整形外科(包带)等。

[0837] 本发明的制造方法是通过在聚合物(2)的存在下在水性介质中使四氟乙烯(TFE)聚合而得到聚四氟乙烯(PTFE)的PTFE的制造方法(以下,有时称为本发明的第2制造方法)。

[0838] 本发明的第2制造方法中使用的聚合物(2)为通式(2)所示的单体(2)的聚合物(2),重均分子量为1.0×10^4以上,离子交换容量为2.2meq/g以上,基于单体(2)的聚合单元(2)的含量相对于构成聚合物(2)的全部聚合单元为40摩尔%以上。

[0839] 单体(2)由下述通式(2)表示。

[0840] $CX_2=CY(-O-Rf-A)$ (2)

[0841] (式中,X相同或不同,为H或F,Y为H、F、烷基或含氟烷基,Rf为碳原子数1～40的含氟亚烷基、或者碳原子数2～100的具有醚键或酮基的含氟亚烷基。A为-COOM、$-SO_3M$、$-OSO_3M$或$-C(CF_3)_2OM$(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^7为H或有机基团)。)

[0842] 本发明的制造方法在聚合物(2)的存在下将TFE聚合,因此能够制造实质上不含有构成聚合物(2)的单体的二聚物和三聚物的PTFE。另外,根据本发明的制造方法,能够得到长宽比小的PTFE的一次颗粒。

[0843] 聚合物(2)可以为通式(2)所示的单体(2)的均聚物,也可以为与其他单体的共聚物。

[0844] 通式(2)中,X为H或F。X可以两者为F,也可以至少一者为H。例如,可以一者为F、另一者为H,也可以两者为H。

[0845] 通式(2)中,Y为H、F、烷基或含氟烷基。烷基是不含氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。含氟烷基是含有至少1个氟原子的烷基,碳原子数为1以上即可。上述含氟烷基的碳原子数优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。作为Y,优选H、F或CF_3,更优选F。

[0846] 通式(2)中,上述X和Y中的至少一个优选包含氟原子。例如,可以是X为H、Y为F。

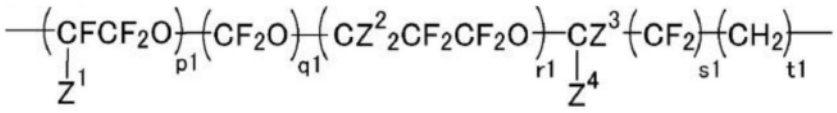
[0847] 通式(2)中,上述Rf是碳原子数为1～40的含氟亚烷基、碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基、或者碳原子数为2～100的具有酮基的含氟亚烷基。需要说明的是,上述碳原子数为2～100的具有醚键的含氟亚烷基是不包含氧原子为末端的结构而在碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0848] Rf的含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,优选为30以下、更优选为20以下、

进一步优选为10以下、特别优选为5以下。作为含氟亚烷基，可以举出-CF_2-、-CH_2CF_2-、-CF_2CF_2-、-CF_2CH_2-、-$CF_2CF_2CH_2$-、-CF(CF_3)-、-CF(CF_3)CF_2-、-CF(CF_3)CH_2-、-$CF_2CF_2CF_2$-、$CF_2CF_2CF_2CF_2$-等。含氟亚烷基优选为全氟亚烷基，更优选为未分支的直链状的全氟亚烷基。

[0849] 上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外，上述具有醚键的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下、特别优选为5以下。上述具有醚键的含氟亚烷基例如也优选为通式：

[0850] [化22]

[0851] 

[0852] (式中，Z^1为F或CF_3；Z^2和Z^3分别为H或F；Z^4为H、F或CF_3；p1+q1+r1为1～10的整数；s1为0或1；t1为0～5的整数)所示的2价基团。

[0853] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基，具体而言，可以举出-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-、-(CF(CF_3)CF_2-O)$_n$-CF(CF_3)-(式中，n为1～10的整数)、-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-、-(CF(CF_3)CF_2-O)$_n$-CF(CF_3)CH_2-(式中，n为1～10的整数)、-$CH_2CF_2CF_2$O-$CH_2CF_2CH_2$-、-$CF_2CF_2CF_2$O-CF_2-、-$CF_2CF_2CF_2$O-CF_2CF_2-、-$CF_2CF_2CF_2$O-$CF_2CF_2CF_2$-、-$CF_2CF_2CF_2$O-$CF_2CF_2CH_2$-、-CF_2CF_2O-CF_2-、-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0854] 上述具有酮基的含氟亚烷基的碳原子数优选为3以上。另外，上述具有酮基的含氟亚烷基的碳原子数优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下、特别优选为5以下。

[0855] 作为上述具有酮基的含氟亚烷基，具体而言，可以举出-CF_2CF(CF_3)CO-CF_2-、-CF_2CF(CF_3)CO-CF_2CF_2-、-CF_2CF(CF_3)CO-$CF_2CF_2CF_2$-、-CF_2CF(CF_3)CO-$CF_2CF_2CF_2CF_2$-等。上述具有酮基的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0856] A为-COOM、-SO_3M、-OSO_3M或-C(CF_3)$_2$OM(M为H、金属原子、NR^7_4、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓，R^7为H或有机基团)。

[0857] 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。

[0858] 作为金属原子，可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等，优选Na、K或Li。

[0859] 作为M，优选H、金属原子或NR^7_4，更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^7_4，进一步优选H、Na、K、Li或NH_4，进而更优选H、Na、K或NH_4，特别优选H、Na或NH_4，最优选H或NH_4。

[0860] 作为A，优选-COOM或-SO_3M，更优选-COOM。

[0861] 通式(2)所示的单体优选为选自由通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2f)和(2g)所示的单体组成的组中的至少一种。

[0862] CF_2=CF-O-(CF_2)$_{n1}$-A(2a)

[0863] (式中，n1表示1～10的整数，A与上述相同。)

[0864] CF_2=CF-O-(CF_2C(CF_3)F)$_{n2}$-A(2b)

[0865] (式中，n2表示1～5的整数，A与上述定义相同。)

[0866] CF_2=CF-O-(CFX^1)$_{n3}$-A(2c)

[0867] (式中,X^1表示F或CF_3,n3表示1～10的整数,A与上述定义相同。)

[0868] $CF_2=CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n4}-(CF_2)_{n6}-A$(2d)

[0869] (式中,n4表示1～10的整数,n6表示1～3的整数,A和X^1与上述定义相同。)

[0870] $CF_2=CF-O-(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}-CF_2CF_2CF_2-A$(2e)

[0871] (式中,n5表示0～10的整数,A和X^1与上述定义相同。)

[0872] $CF_2=CF-O-(CF_2)_{n7}-O-(CF_2)_{n8}-A$(2f)

[0873] (式中,n7表示1～10的整数,n8表示1～3的整数。A与上述定义相同。)

[0874] $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_{n9}O(CF_2)_{n10}O[CF(CF_3)CF_2O]_{n11}CF(CF_3)-A$(2g)

[0875] (式中,n9表示0～5的整数,n10表示1～8的整数,n11表示0～5的整数。A与上述定义相同。)

[0876] 通式(2a)中,上述n1优选为5以下的整数,更优选为2以下的整数。

[0877] 作为通式(2a)所示的单体,可以举出例如$CF_2=CF-O-CF_2COOM$、$CF_2=CF-O-CF_2SO_3M$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_3COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_3SO_3M)$、$CF_2=CFO(CF)_4SO_3M$(式中,M与上述定义相同)。

[0878] 通式(2b)中,从所得到的组合物的分散稳定性的方面出发,n2优选为3以下的整数。

[0879] 通式(2c)中,从水溶性的方面出发,n3优选为5以下的整数,上述A优选-COOM或$-SO_3M$,更优选-COOM。上述M优选为H、Na、K或NH_4,更优选为H或NH_4。

[0880] 通式(2d)中,从组合物的分散稳定性的方面出发,X^1优选为$-CF_3$,从水溶性的方面出发,n4优选为5以下的整数,A优选为-COOM或$-SO_3M$,更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4,更优选为H或NH_4。

[0881] 作为通式(2d)所示的单体,可以举出例如$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2SO_3M$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_3M$(式中,M表示H、$NH_4$或碱金属)。

[0882] 通式(2e)中,从水溶性的方面出发,n5优选为5以下的整数,A优选为-COOM或$-SO_3M$,更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4,更优选为H或NH_4。

[0883] 作为通式(2e)所示的单体,可以举出例如$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_3M$(式中,M表示H、$NH_4$或碱金属)。

[0884] 通式(2f)中,从水溶性的方面出发,n7优选为5以下的整数,A优选为-COOM或$-SO_3M$,更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4,更优选为H或NH_4。

[0885] 作为通式(2f)所示的单体,可以举出例如$CF_2=CF-O-(CF_2)_3-O-CF_2-COOM$(式中,M表示H、$NH_4$或碱金属)。

[0886] 通式(2g)中,从水溶性的方面出发,n9优选为3以下的整数,n10优选为3以下的整数,n11优选为3以下的整数,A优选为-COOM或$-SO_3M$,更优选为-COOM。M优选为H、Na、K或NH_4,更优选为H或NH_4。

[0887] 作为通式(2g)所示的单体,可以举出例如$CF_2=CFO(CF_2)_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_2O(CF_2)_2O[CF(CF_3)CF_2O]CF(CF_3)COOM$、$CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_3O(CF_2)_2O[CF$

$(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COOM$(式中,M表示H、$NH_4$或碱金属)。

[0888] 聚合物(2)可以为仅包含聚合单元(2)的均聚物,也可以为包含聚合单元(2)和基于能够与通式(2)所示的单体(2)共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。从在水性介质中的溶解性的方面出发,优选仅包含聚合单元(2)的均聚物。聚合单元(2)在各出现中可以相同或不同,聚合物(2)可以包含基于2种以上不同的通式(2)所示的单体的聚合单元(2)。

[0889] 作为上述其他单体,优选与构成聚合物(1)所能包含的聚合单元的其他单体同样的单体。

[0890] 在聚合物(2)中,作为聚合单元(2)的含量,相对于全部聚合单元,按照优选的顺序为40摩尔%以上、50摩尔%以上、超过50摩尔%、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上、99摩尔%以上。聚合单元(2)的含量特别优选实质上为100摩尔%,聚合物(2)最优选仅由聚合单元(2)构成。通过使聚合单元(2)的含量在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0891] 在聚合物(2)中,作为基于能够与通式(2)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量,相对于全部聚合单元,按照优选的顺序为60摩尔%以下、50摩尔%以下、小于50摩尔%、40摩尔%以下、30摩尔%以下、20摩尔%以下、10摩尔%以下、1摩尔%以下。基于能够与通式(2)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量特别优选实质上为0摩尔%,聚合物(2)最优选不包含基于其他单体的聚合单元。

[0892] 作为聚合物(2)的重均分子量(Mw)的下限,按照优选的顺序为1.0×10^4以上、1.4×10^4以上、1.9×10^4以上、1.9×10^4以上、2.1×10^4以上、2.3×10^4以上、2.7×10^4以上、3.1×10^4以上、3.5×10^4以上、3.9×10^4以上、4.3×10^4以上、4.7×10^4以上、5.1×10^4以上。作为聚合物(2)的重均分子量(Mw)的上限,按照优选的顺序为150.0×10^4以下、100.0×10^4以下、60.0×10^4以下、50.0×10^4以下、40.0×10^4以下。通过使聚合物(2)的重均分子量(Mw)在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0893] 作为聚合物(2)的数均分子量(Mn)的下限,按照优选的顺序为0.5×10^4以上、0.7×10^4以上、1.0×10^4以上、1.2×10^4以上、1.4×10^4以上、1.6×10^4以上、1.8×10^4以上。作为聚合物(2)的数均分子量(Mn)的上限,按照优选的顺序为75.0×10^4以下、50.0×10^4以下、40.0×10^4以下、30.0×10^4、20.0×10^4以下。通过使聚合物(2)的数均分子量(Mn)在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0894] 聚合物(2)的分子量分布(Mw/Mm)优选为3.0以下、更优选为2.7以下、进一步优选为2.4以下、更进一步优选为2.2以下、特别优选为2.0以下、最优选为1.9以下。通过使聚合物(2)的分子量分布(Mw/Mm)在上述范围内,能够得到长宽比更小的PTFE的一次颗粒。

[0895] 数均分子量和重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)将单分散聚环氧乙烷(PEO)、聚乙二醇(PEG)作为标准计算出分子量的值。另外,在无法通过GPC进行测定的情况下,可以根据由通过NMR、FT-IR等得到的末端基团数计算的数均分子量与熔体流动速率的相关关系求出聚合物(2)的数均分子量。熔体流动速率可以根据JIS K 7210进行测定。

[0896] 聚合物(2)通常具有末端基团。末端基团是聚合时生成的末端基团,代表性的末端基团从氢、碘、溴、链状或支链状的烷基、以及链状或支链状的氟代烷基中独立地选择,可以任意追加地含有至少1个链状杂原子。烷基或氟代烷基的碳原子数优选为1～20。这些末端基团通常由聚合物(2)的形成中使用的引发剂或链转移剂生成,或者在链转移反应中生成。

[0897] 聚合物(2)优选具有53以下的离子交换率(IXR)。上述IXR定义为相对于离子性基团的聚合物主链中的碳原子数。通过水解成为离子性的前体基团(例如-SO_2F)不被视为用于确定IXR的离子性基团。

[0898] IXR优选为0.5以上、更优选为1以上、进一步优选为3以上、进而更优选为4以上、尤其优选为5以上、特别优选为8以上。另外,IXR更优选为43以下、进一步优选为33以下、特别优选为23以下。

[0899] 作为聚合物(2)的离子交换容量,按照优选的顺序为0.80meq/g以上、1.50meq/g以上、1.75meq/g以上、2.00meq/g以上、2.20meq/g以上、2.50meq/g以上、2.60meq/g以上、3.00meq/g以上、3.50meq/g以上。离子交换容量为聚合物(2)的离子性基团(阴离子性基团)的含量,通过计算由聚合物(2)的组成求出。

[0900] 聚合物(2)中,离子性基团(阴离子性基团)典型地沿着聚合物主链分布。聚合物(2)优选包含聚合物主链以及与该主链键合的重复侧链,该侧链优选具有离子性基团。

[0901] 聚合物(2)优选包含具有小于10、更优选小于7的pKa的离子性基团。聚合物(2)的离子性基团优选选自由磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐组成的组中。

[0902] 术语“磺酸盐、羧酸盐、膦酸盐和磷酸盐”是指各自的盐或能够形成盐的各自的酸。在使用盐的情况下,优选该盐为碱金属盐或铵盐。优选的离子性基团为磺酸盐基。

[0903] 聚合物(2)优选具有水溶性。水溶性是指容易溶解或分散到水性介质中的性质。具有水溶性的聚合物例如无法通过动态光散射法(DLS)测定粒径。另一方面,具有非水溶性的聚合物例如能够通过动态光散射法(DLS)测定粒径。

[0904] 聚合物(2)中的重均分子量(Mw)为1.4×10^4以上的聚合物为新型聚合物,除了将单体(1)变更为单体(2)以外,可以通过与聚合物(1)同样的方法来制造。

[0905] 作为聚合物(2),优选聚合物(1)。

[0906] 本发明的第2制造方法中使用的聚合物(2)优选实质上不含有单体(2)的二聚物和三聚物。单体(2)的二聚物和三聚物通常在将单体(2)聚合而得到聚合物(2)时产生。作为聚合物(2)中的二聚物和三聚物的含量,相对于聚合物(2)为1.0质量%以下、优选为0.1质量%以下、更优选为0.01质量%以下、进一步优选为0.001质量%以下、特别优选为0.0001质量%以下。

[0907] 聚合物(2)中的二聚物和三聚物的含量可以通过与聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相同的方法进行测定。

[0908] 相对于聚合物(2),聚合物(2)中的分子量3000以下的组分的含量可以为3.7%以下、优选为3.2%以下、进一步优选为2.7%以下、更进一步优选为1.7%以下、尤其优选为1.2%以下、特别优选为1.0%以下、最优选为0.6%以下。分子量3000以下的组分的含量的下限没有限定,例如为0.01%。分子量3000以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量3000以下的组分中包含分子量3000以下的全部化合物。

[0909] 相对于聚合物(2),聚合物(2)中的分子量2000以下的组分的含量可以为3.2%以下、优选为2.7%以下、进一步优选为2.2%以下、更进一步优选为1.7%以下、尤其优选为1.2%以下、特别优选为0.6%以下。分子量2000以下的组分的含量的下限没有限定,例如为0.01%。分子量2000以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量2000以下的组分中包含分子量2000以下的全部化合物。

[0910] 相对于聚合物(2)，聚合物(2)中的分子量1500以下的组分的含量可以为2.7％以下、优选为2.2％以下、进一步优选为1.7％以下、更进一步优选为1.2％以下、尤其进一步优选为0.6％以下。分子量1500以下的组分的含量的下限没有限定，例如为0.01％。分子量1500以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量1500以下的组分中包含分子量1500以下的全部化合物。

[0911] 相对于聚合物(2)，聚合物(2)中的分子量1000以下的组分的含量可以为2.2％以下、优选为1.7％以下、进一步优选为1.2％以下、更进一步优选为0.6％以下。分子量1000以下的组分的含量的下限没有限定，例如为0.01％。分子量1000以下的组分的含量可以通过GPC的峰面积算出。分子量1000以下的组分中包含分子量1000以下的全部化合物。

[0912] 在水性介质中的TFE的聚合时，通过使用实质上不含有二聚物和三聚物的聚合物(2)，能够制造实质上不含有单体(2)的二聚物和三聚物的PTFE。

[0913] 聚合物(2)是含有基于单体(2)的聚合单元(2)的聚合物。本发明中使用的聚合物(2)优选为从包含2个以上的聚合单元(2)的聚合物(2)中实质上除去二聚物(包含2个聚合单元(2)的聚合物)和三聚物(包含3个聚合单元(2)的聚合物)而得到的聚合物。

[0914] 单体(2)的分子量优选为500以下、更优选为400以下。即，聚合物(2)优选实质上不含有分子量为1500以下的二聚物和三聚物，更优选实质上不含有分子量为1200以下的二聚物和三聚物。

[0915] 本发明的第2制造方法优选包括：通过将通式(2)所示的单体(2)聚合而得到含有单体(2)的聚合物的粗组合物的工序；以及通过将上述粗组合物中包含的单体(2)的二聚物和三聚物从上述粗组合物中除去而得到单体(2)的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物(2)为1.0质量％以下的聚合物(2)的工序。

[0916] 单体(2)的聚合可以通过与上述单体(1)的聚合同样的方法进行。本发明的PTFE的制造方法中，可以将单体(2)与其他单体共聚。其他单体作为与单体(1)共聚的其他单体如上所述。另外，关于作为聚合物(2)得到的共聚物的构成，也与聚合物(1)相同。

[0917] 本发明的第2制造方法中，单体(2)的聚合优选在实质上不存在含氟表面活性剂(其中，通式(2)所示的单体(2)除外)的条件下在水性介质中进行。

[0918] 本发明中，“实质上不存在含氟表面活性剂的条件下”是指，相对于水性介质的含氟表面活性剂的量为10质量ppm以下。作为相对于水性介质的含氟表面活性剂的量，优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下。

[0919] 关于含氟表面活性剂，如在上述关于TFE的聚合的说明中所说明的那样。

[0920] 在单体(2)的聚合后，将通过单体(2)的聚合得到的粗组合物中包含的单体(2)的二聚物和三聚物从粗组合物中除去。除去二聚物和三聚物的手段如上所述。

[0921] 通过适当选择除去二聚物和三聚物的手段，也可以除去分子量3000以下的组分、分子量2000以下的组分、分子量1500以下的组分、分子量1000以下的组分。

[0922] TFE的聚合除了使用聚合物(2)以外，可以通过上述方法进行。可以将改性单体与TFE一起聚合这点也如上所述。通过使用改性单体，能够容易地制造长宽比小的PTFE。特别优选在TFE的聚合初期将改性单体添加到聚合体系中。上述聚合中，优选在聚合反应开始前、或者聚合反应进行且水性分散液中的PTFE的浓度达到10.0质量％前、优选达到5.0质

量%前添加能够与TFE共聚的改性单体。

[0923] 另外，本发明还涉及一种组合物，其含有一次颗粒的长宽比小于2.00的聚四氟乙烯和通式(1)所示的单体(1)的聚合物(1)，聚合物(1)的重均分子量为1.0×10^4以上，基于单体(1)的聚合单元(1)的含量相对于构成聚合物(1)的全部聚合单元为40摩尔%以上(以下，有时称为本发明的第1组合物)。

[0924] 本发明的第1组合物可以通过使用聚合物(1)的本发明的第1制造方法来制造。

[0925] 本发明的第1组合物也可以为PTFE的一次颗粒分散于水性介质中的PTFE水性分散液。上述水性分散液可以为通过进行上述聚合而得到的水性分散液、将该水性分散液浓缩或进行分散稳定化处理而得到的分散体、以及将由PTFE构成的粉末在上述表面活性剂的存在下分散在水性介质中而成的水性分散液中的任一种。另外，本发明的组合物也可以为PTFE粉末。PTFE粉末例如通过利用公知的方法使PTFE水性分散液中的PTFE沉析而得到。

[0926] 作为组合物中的聚合物(1)的含量，相对于PTFE，优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上、特别优选为0.05质量%以上、最优选为0.10质量%以上。另外，作为组合物中的聚合物(1)的含量，相对于PTFE，优选为10质量%以下、更优选为5.0质量%以下、进一步优选为2.0质量%以下、特别优选为1.0质量%以下、最优选为0.50质量%以下。

[0927] 聚合物(1)的含量通过固体NMR测定求出。

[0928] 另外，记载有国际公开第2014/099453号、国际公开第2010/075497、国际公开第2010/075496号、国际公开第2011/008381、国际公开第2009/055521号、国际公开第1987/007619号、日本特开昭61-293476号公报、国际公开第2010/075494号、国际公开第2010/075359号、国际公开第2006/119224号、国际公开第2013/085864号、国际公开第2012/082707号、国际公开第2012/082703号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2012/082451号、国际公开第2006/135825号、国际公开第2004/067588号、国际公开第2009/068528号、日本特开2004-075978号公报、日本特开2001-226436号公报、国际公开第1992/017635号、国际公开第2014/069165号、日本特开平11-181009号公报等中记载的各聚合物的测定方法。作为聚合物(1)的含量的测定方法，可以使用这些文献中记载的各聚合物的测定方法。

[0929] 本发明的第1组合物中，相对于聚合物(1)，聚合物(1)中的单体(1)的二聚物和三聚物的含量优选为1.0质量%以下。作为本发明的第1组合物中的二聚物和三聚物的含量，相对于聚合物(1)为1.0质量%以下、优选为0.1质量%以下、更优选为0.01质量%以下、进一步优选为0.001质量%以下，特别优选为0.0001质量%以下。

[0930] 本发明的第1组合物中的聚合物(1)的二聚物和三聚物的含量可以通过与聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相同的方法进行测定。

[0931] 本发明的第1组合物中的聚合物(1)中，可以以与本发明的第1制造方法中使用的聚合物(1)同样的含量包含或不包含分子量3000以下的组分、分子量2000以下的组分、分子量1500以下的组分、或分子量1000以下的组分。

[0932] 另外，本发明还涉及一种组合物，其含有一次颗粒的长宽比小于2.00的PTFE和通式(2)所示的单体(2)的聚合物(2)，聚合物(2)的重均分子量为1.0×10^4以上，聚合物(2)的离子交换容量为2.2meq/g以上，基于单体(2)的聚合单元(2)的含量相对于构成聚合物(2)

的全部聚合单元为40摩尔%以上(以下,有时称为本发明的第2组合物)。

[0933] 本发明的第2组合物可以通过使用聚合物(2)的本发明的第2制造方法来制造。

[0934] 本发明的第2组合物也可以为PTFE的一次颗粒分散于水性介质中的PTFE水性分散液。上述水性分散液可以为通过进行上述聚合而得到的水性分散液、将该水性分散液浓缩或进行分散稳定化处理而得到的分散体、以及将由PTFE构成的粉末在上述表面活性剂的存在下分散在水性介质中而成的水性分散液中的任一种。另外,本发明的组合物也可以为PTFE粉末。PTFE粉末例如通过利用公知的方法使PTFE水性分散液中的PTFE沉析而得到。

[0935] 作为组合物中的聚合物(2)的含量,相对于PTFE,优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上、特别优选为0.05质量%以上、最优选为0.10质量%以上。另外,作为组合物中的聚合物(2)的含量,相对于PTFE,优选为10质量%以下、更优选为5.0质量%以下、进一步优选为2.0质量%以下、特别优选为1.0质量%以下、最优选为0.50质量%以下。

[0936] 聚合物(2)的含量通过固体NMR测定求出。

[0937] 另外,记载有国际公开第2014/099453号、国际公开第2010/075497、国际公开第2010/075496号、国际公开第2011/008381、国际公开第2009/055521号、国际公开第1987/007619号、日本特开昭61-293476号公报、国际公开第2010/075494号、国际公开第2010/075359号、国际公开第2006/119224号、国际公开第2013/085864号、国际公开第2012/082707号、国际公开第2012/082703号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2012/082451号、国际公开第2006/135825号、国际公开第2004/067588号、国际公开第2009/068528号、日本特开2004-075978号公报、日本特开2001-226436号公报、国际公开第1992/017635号、国际公开第2014/069165号、日本特开平11-181009号公报等中记载的各聚合物的测定方法。作为聚合物(2)的含量的测定方法,可以使用这些文献中记载的各聚合物的测定方法。

[0938] 本发明的第2组合物中,相对于聚合物(2),聚合物(2)中的单体(2)的二聚物和三聚物的含量优选为1.0质量%以下。作为本发明的第2组合物中的二聚物和三聚物的含量,相对于聚合物(2)为1.0质量%以下、优选为0.1质量%以下、更优选为0.01质量%以下、进一步优选为0.001质量%以下、特别优选为0.0001质量%以下。

[0939] 本发明的第2组合物中的聚合物(2)的二聚物和三聚物的含量可以通过与聚合物(1)中的二聚物和三聚物的含量相同的方法进行测定。

[0940] 本发明的第2组合物中的聚合物(2)中,可以以与本发明的第2制造方法中使用的聚合物(2)同样的含量包含或不包含分子量3000以下的组分、分子量2000以下的组分、分子量1500以下的组分、或分子量1000以下的组分。

[0941] 本发明的第1组合物和本发明的第2组合物的一个实施方式中,含有含氟表面活性剂。含有含氟表面活性剂的组合物具有能够使用含氟表面活性剂以高生产率稳定制造的优点。

[0942] 本发明的第1组合物和本发明的第2组合物的一个实施方式中,实质上不含有含氟表面活性剂。实质上不含有含氟表面活性剂的组合物需要不使用含氟表面活性剂而使TFE聚合来制造,但通过使用聚合物(2)的本发明的PTFE的制造方法能够制造。

[0943] 本发明中,“实质上不含有含氟表面活性剂”是指,组合物中的含氟表面活性剂的

含量为10质量ppm以下、优选为1质量ppm以下、更优选为100质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下、进而更优选为1质量ppb以下、特别优选由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS)的测定得到的含氟表面活性剂小于检测限。

[0944] 含氟表面活性剂的含量可以利用公知的方法进行定量。例如,可以通过LC/MS分析进行定量。

[0945] 首先,向组合物中加入甲醇,进行提取,对所得到的提取液进行LC/MS分析。为了进一步提高提取效率,可以利用索氏提取、超声波处理等进行处理。

[0946] 由所得到的LC/MS谱选出分子量信息,确认与作为候补的含氟表面活性剂的结构式一致。

[0947] 之后,制作所确认的含氟表面活性剂的5个水准以上的含量的水溶液,进行各含量的水溶液的LC/MS分析,对含量和相对于该含量的区域面积的关系作图,绘制校正曲线。

[0948] 并且,使用校正曲线,可以将提取液中的含氟表面活性剂的LC/MS色谱图的区域面积换算成含氟表面活性剂的含量。

[0949] 本发明的第1组合物和本发明的第2组合物含有长宽比小于2.00的PTFE的一次颗粒。

[0950] 长宽比为PTFE的一次颗粒的长宽比。PTFE的一次颗粒的长宽比的上限按照优选的顺序为1.90以下、1.80以下、1.70以下、1.60以下、1.50以下、1.45以下、1.40以下、1.35以下、1.30以下、1.20以下、1.10以下。通过本发明的制造方法,能够得到具有比较小的长宽比的一次颗粒。另外,一次颗粒的更小的长宽比例如可以通过在TFE的聚合初期将改性单体添加到聚合体系中而得到。

[0951] 在使用PTFE的水性分散液测定PTFE的长宽比的情况下,制作将聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的PTFE水性分散液,利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察,对随机提取的400个以上的颗粒进行图像处理,可以由其长径与短径之比的平均值求出长宽比。在使用PTFE的粉末测定PTFE的长宽比的情况下,对PTFE粉末照射电子射线后,添加到含氟表面活性剂的水溶液中,施加超声波使其在水溶液中再分散,由此制作PTFE水性分散液。可以使用如此制作的水性分散液,利用上述方法求出长宽比。

[0952] 本发明的第2组合物中的PTFE可以具有与通过本发明的第1制造方法得到的PTFE同样的构成。PTFE可以为仅含有TFE单元的TFE均聚物,也可以为含有TFE单元和改性单体单元的改性PTFE。

[0953] 改性PTFE中,基于改性单体的聚合单元(下文中也记载为“改性单体单元”)的含量相对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1质量%的范围。作为改性单体单元的含量的下限,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%。作为改性单体单元的含量的上限,按照优选的顺序为0.80质量%、0.70质量%、0.50质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.05质量%。本发明中,上述改性单体单元是指作为PTFE的分子结构的一部分的、来自改性单体的部分。

[0954] 本发明中,构成PTFE的各单体单元的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。另外,构成PTFE的各单体单元的含量也可以通过计算由聚合中所用的改性单体的添加量求出。

[0955] 上述改性单体包含改性单体(A)的情况下,基于改性单体(A)的聚合单元的含量相

对于PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%～1.0质量%的范围。作为下限，更优选为0.0001质量%、更优选为0.0005质量%、进一步优选为0.001质量%、进而更优选为0.005质量%。按照优选的顺序为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.08质量%、0.05质量%、0.01质量%。

[0956] 上述PTFE的一次颗粒的平均一次粒径优选为500nm以下、更优选为400nm以下、进一步优选为350nm以下。通过本发明的制造方法，能够得到具有比较小的平均一次粒径的一次颗粒。另外，一次颗粒的更小的平均一次粒径例如可以通过在TFE的聚合初期将改性单体添加到聚合体系中而得到。平均一次粒径的下限没有特别限定，例如可以为50nm、可以为100nm。从分子量的方面出发，优选为100nm以上、进一步优选为150nm以上。

[0957] PTFE的一次颗粒的平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。首先，制作将聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的PTFE水性分散液，使用动态光散射法，设测定温度为25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累积次数为70次，由此可以测定。在动态光散射法中，例如可以使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)。

[0958] 上述PTFE的标准比重(SSG)优选为2.280以下、更优选为2.200以下、进一步优选为2.190以下、进而更优选为2.180以下。另外，优选为2.130以上。上述SSG使用根据ASTM D 4895-89成型的样品，通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。

[0959] 上述PTFE的热不稳定指数(TII)可以为20以上。PTFE的热不稳定指数(TII)例如可以通过使用聚合物(1)或聚合物(2)制造PTFE而调整到上述范围内。TII优选为25以上、更优选为30以上、进一步优选为35以上。特别优选为40以上。上述TII根据ASTM D 4895-89进行测定。

[0960] PTFE的0.1%失重温度可以为400℃以下。PTFE的0.1%失重温度例如可以通过使用聚合物(1)或聚合物(2)制造PTFE而调整到上述范围内。

[0961] 关于0.1%失重温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于0.1%失重温度，在大气气氛下、在25℃至600℃的温度范围、以10℃/分钟的条件使铝盘升温，可以特定为与质量减少0.1质量%的点对应的温度。

[0962] PTFE的1.0%失重温度可以为492℃以下。PTFE的1.0%失重温度例如可以通过使用聚合物(1)或聚合物(2)制造PTFE而调整到上述范围内。

[0963] 关于1.0%失重温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于1.0%失重温度，在大气气氛下、在25℃至600℃的温度范围、以10℃/分钟的条件使铝盘升温，可以特定为与质量减少1.0质量%的点对应的温度。

[0964] PTFE的峰值温度优选为347℃以下、更优选为346℃以下、进一步优选为345℃以下。

[0965] 关于PTFE的峰值温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于峰值温度，使用TG/DTA(差热热重同时测定装置)以10℃/分钟的条件将没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE升温，可以特定为与由此得到的差热(DTA)曲线中出现的极大值对应的温度。

[0966] 本发明的PTFE的组合物可以适当地用于上述用途。

[0967] 以上对实施方式进行了说明，但可以理解的是，能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式及详细情况进行各种变更。

[0968] 实施例

[0969] 接着，举出实施例对本发明的实施方式进行说明，但本发明不仅限于所述实施例。

[0970] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[0971] ＜反应器内的氧浓度＞

[0972] 关于从N_2流动下的反应器的排气管线排出的气体，利用低浓度氧分析仪(商品名“PS-820-L”、饭岛电子工业公司制造)进行测定和分析，由此求出反应时的氧浓度。

[0973] ＜重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)的测定方法＞

[0974] 关于聚合物(聚合物I等)的Mw和Mn，通过凝胶渗透色谱(GPC)，利用Agilent Technologies公司制造的1260Infinity II，使用东曹公司制造的柱(1根TSKgel G3000PW_{XL})，以0.5ml/分钟的流速流通作为溶剂的三羟甲基丙烷缓冲液与乙腈的混合溶剂(三羟甲基丙烷缓冲液:乙腈＝8:2(v/v))而进行测定，将单分散聚环氧乙烷(PEO)、聚乙二醇(PEG)作为标准计算出分子量，由此求出。

[0975] ＜聚合物(聚合物I等)中的单体(单体I等)的二聚物和三聚物的含量的测定方法＞

[0976] (1)从水溶液中提取

[0977] 测定聚合物的水溶液的固体成分，称量与聚合物的固体成分0.2g相当的量的水溶液。之后与水溶液中包含的水合在一起，按照水与甲醇的体积比为50/50(体积%)的方式加入水和甲醇，得到含有聚合物以及水和甲醇的混合液。之后，使用超滤盘(截留分子量3000Da)对所得到的混合液进行过滤，回收包含聚合物的回收液。

[0978] 利用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行回收液的分析，得到回收液的色谱图。

[0979] 关于回收液中包含的单体的二聚物和三聚物的含量，利用校正曲线将在回收液的色谱图中出现的来自单体的二聚物和三聚物的峰的积分值换算成单体的二聚物和三聚物的含量，由此求出。

[0980] (2)单体的校正曲线

[0981] 制备5个水准的1ng/mL～100ng/mL的含量已知的单体的甲醇标准溶液，利用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行测定。对各单体的含量和相对于该含量的峰的积分值的关系作图，制成各单体的校正曲线(一次近似)。接着，使用各单体的校正曲线(一次近似)，制成各单体的二聚物和三聚物的校正曲线。

[0982] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[0983] [表1]

[0984] 表1

[0985]

LC 部		
装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC	
柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)	
流动相	A CH_3CN	
	B 20mM CH_3COONH_4/H_2O	
	0→1.5 分钟	A：B=10：90
	1.5→8.5 分钟	A：B=10：90 → A：B=90：10 线性梯度
	8.5→10 分钟	A：B=90：10
流量	0.4mL/分钟	
柱温	40℃	
试样注入量	5μL	
MS 部		
装置	TQ 检测器	
测定模式	MRM(多反应监测)	
离子化法	电喷雾电离	
	扫描	

[0986] 该测定设备构成中的定量限界为1ng/mL。

[0987] ＜聚合物(聚合物I等)的水溶液的浓度(固体成分浓度)＞

[0988] 将聚合物水溶液约1g在减压干燥机中以60℃、60分钟的条件进行干燥，测定加热残余物的质量，采用以百分数表示加热残余物的质量相对于聚合物水溶液的质量(1g)的比例的值。

[0989] ＜改性单体单元的含量＞

[0990] 关于HFP单元的含量，将PTFE粉末进行模压成型而制作薄膜盘，根据对薄膜盘进行FT-IR测定得到的红外线吸光度，将982cm^{-1}处的吸光度/935cm^{-1}处的吸光度之比乘以0.3，由此求出。

[0991] ＜含有PTFE的水性分散液的固体成分浓度＞

[0992] 将水性分散液1g在鼓风干燥机中在150℃、60分钟的条件下进行干燥，采用以百分数表示加热残余物的质量相对于水性分散液的质量(1g)的比例的值。

[0993] ＜平均一次粒径＞

[0994] 制作将固体成分浓度调整为约1.0质量％的PTFE水性分散液，使用ELSZ-1000S(大塚电子公司制造)在25℃、累计70次的条件下进行测定。溶剂(水)的折射率为1.3328，溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s。

[0995] ＜标准比重(SSG)＞

[0996] 使用根据ASTM D 4895-89成型的样品，通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。

[0997] ＜长宽比＞

[0998] 利用扫描电子显微镜(SEM)观察将固体成分浓度稀释成约1质量％的水性分散液，对随机提取的400个以上的颗粒进行图像处理，由其长径与短径之比的平均值求出。

[0999] ＜峰值温度＞

[1000] 关于峰值温度，精确称量约10mg没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE的粉末，收纳在专用的铝盘中，利用TG/DTA(差热热重同时测定装置)进行测定。关于峰值温度，在大气气氛下、在25℃至600℃的温度范围、以10℃/分钟的条件使铝盘升温，得到差热(DTA)曲线，将与所得到的差热(DTA)曲线中的极大值对应的温度作为峰值温度。

[1001] ＜PTFE粉末中的聚合物(聚合物I等)的含量＞

[1002] PTFE粉末中包含的聚合物的含量由通过固体^{19}F-MASNMR测定得到的光谱求出。

[1003] ＜挤出压力＞

[1004] 挤出压力根据日本特开2002-201217号公报中记载的方法利用下述方法求出。在PTFE粉末100g中添加润滑剂(商品名:Isopar H(注册商标)、埃克森公司制造)21.7g,室温下在玻璃瓶中混合3分钟。接下来,在挤出前,将玻璃瓶在室温(25℃)下放置至少1小时,得到润滑树脂。使润滑树脂通过孔(直径2.5mm、刃带长11mm、导入角30°),在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出,得到均匀的挤出条(beading;挤出成型体)。挤出速度、即冲压速度设为20英寸/分钟(51cm/分钟)。测定在糊料挤出中挤出负荷达到平衡状态时的负荷,除以糊料挤出中使用的料筒的截面积,由此计算出挤出压力。

[1005] ＜拉伸试验＞

[1006] 拉伸试验和断裂强度A的测定根据日本特开2002-201217号公报中记载的方法利用下述方法实施。

[1007] 将由上述糊料挤出得到的挤出条在230℃下加热30分钟,由此将润滑剂从挤出条除去。接下来,将挤出条(挤出成型体)切断成适当的长度,按照夹头间隔为1.5英寸(38mm)的方式将各末端固定至夹头,在空气循环炉中加热至300℃。接下来,将夹头以所期望的速度(伸长速度)分离至与所期望的伸长(总伸长)相当的分离距离,实施拉伸试验(伸长试验)。该伸长方法除了挤出速度(51cm/分钟,而非84cm/分钟)不同以外,本质上按照美国专利第4,576,869号说明书所公开的方法。“伸长”是指由拉伸引起的长度增加,通常表示为相对于原本长度的比例。伸长方法中,伸长速度为1000%/秒,上述总伸长为2400%。

[1008] ＜断裂强度A＞

[1009] 对于上述拉伸试验中得到的拉伸条(通过将挤出条伸长而制作),在量规长5.0cm的可动钳口中夹持固定,在25℃下以300mm/分钟的速度进行拉伸试验,测定断裂时的强度作为断裂强度A。

[1010] ＜应力松弛时间＞

[1011] 依照日本特开2002-201217号公报中记载的方法利用下述方法求出。

[1012] 将上述拉伸试验中得到的拉伸条的两个末端连接至固定工具,制成被拉紧的全长8英寸(20cm)的条样品。将烘箱保持为390℃,通过位于烘箱侧部(被覆盖)的狭缝,将固定工具插入烘箱中。测定从插入烘箱中的时刻起至条样品断裂为止所需的时间作为应力松弛时间。

[1013] ＜拉伸体的外观＞

[1014] 目视观察上述拉伸试验中得到的拉伸条(通过将挤出条伸长而制作)的外观,按照下述基准进行评价。

[1015] 均匀:拉伸条的外观均匀。

[1016] 不均匀:在拉伸条观察到龟裂或起伏、疏密等,拉伸条的外观不均匀。

[1017] 制备例1

[1018] 向反应器中加入10g的$CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$(单体I)、20g的水、相对于单体I的量相当于0.5摩尔%的量的过硫酸铵(APS),在N_2流下在52℃进行搅拌。从加入APS时起经过24小时时,加入相当于1.0摩尔%的量的APS,经过48小时时,进一步加入相当于1.5摩尔%的量

的APS，在52℃下合计搅拌72小时，由此得到包含作为单体I的均聚物的聚合物I的聚合物I水溶液I-1。反应器内的氧浓度在15体积ppm～40体积ppm的范围推移。

[1019] 向所得到的含有聚合物I的水溶液I-1中加入水，将聚合物I的浓度调整为2.0质量％后，在25℃下以0.1MPa的水压与超滤膜(截留分子量6000Da、聚砜制)接触，实施超滤。适当地进行注水，同时继续超滤，直至最终洗脱相对于水溶液为7倍量的水的过滤液，得到聚合物I水溶液I-2。所得到的水溶液的浓度为2.1质量％。

[1020] 对通过实施超滤而得到的水溶液进行分析。所得到的聚合物I的重均分子量(Mw)为1.7×10^4，数均分子量(Mn)为1.1×10^4。通过实施超滤而得到的水溶液中的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物I为0.1质量％以下。通过实施超滤而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量％以下。

[1021] 实施例1

[1022] 向内容量1L的带搅拌机的玻璃制反应器中加入504g的去离子水、30g的石蜡和26.2g的聚合物I水溶液I-2。接着，一边将反应器的内容物加热至70℃一边进行抽吸，同时用TFE单体吹扫，除去反应器内的氧。然后，以540rpm搅拌内容物。在反应器中加入0.54g的HFP后，加入TFE单体直至达到0.73MPaG的压力。将溶解于20g的去离子水中的2.75mg的过硫酸铵(APS)引发剂注入反应器中，使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后，发生压力的降低，观测到聚合开始。将TFE单体加入反应器中以保持压力，继续聚合直至约140g的TFE单体反应结束。之后，排气至反应器内的压力到达常压为止，将内容物从反应器中取出并冷却。从PTFE水性分散液中除去上清的石蜡。

[1023] 所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为21.6质量％，平均一次粒径为176nm。

[1024] 将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量％，在高速搅拌条件下使其凝固。将凝固的湿润粉末在210℃干燥18小时。结果示于表2。

[1025] 实施例2

[1026] 向反应器中加入聚合物I水溶液I-2后，在加热反应器的内容物之前，进一步加入氨水将pH调整为8.9，除此以外，与实施例1同样地进行聚合。

[1027] 所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为21.4质量％，平均一次粒径为222nm。

[1028] 将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量％，在高速搅拌条件下使其凝固。将凝固的湿润粉末在210℃干燥18小时。结果示于表2。

[1029] 实施例3

[1030] 向内容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入323g的去离子水、104g的石蜡、341g的聚合物I水溶液I-2、3.58g的0.1质量％浓度的异丙醇水溶液。接着，一边将反应器的内容物加热至70℃一边进行抽吸，同时用TFE吹扫，除去反应器内的氧，对内容物进行搅拌。向反应器中加入3.2g的HFP后，加入TFE直至达到0.73MPaG的压力。将溶解于20g的去离子水中的17.9mg的过硫酸铵(APS)引发剂注入反应器中，使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后，发生压力的降低，观测到聚合开始。向反应器中加入TFE，以使压力保持恒定为0.78MPaG。在反应中消耗的TFE达到约180g的时刻停止TFE的供给和搅拌。

[1031] 接着，缓慢地放出反应器内的气体直至反应器的压力达到0.02MPaG为止。之后，供给TFE直至反应器的压力达到0.78MPaG为止，再次开始搅拌，继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约540g的时刻，将溶解于20g的去离子水中的14.3mg的氢醌注入反应器中，继续

进行反应。在反应中消耗的TFE达到约1250g的时刻停止TFE的供给，停止搅拌，结束反应。之后，排气至反应器内的压力到达常压为止，将内容物从反应器中取出并冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为26.0质量%，平均一次粒径为175nm。

[1032] 将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%，在高速搅拌条件下使其凝固，将凝固的湿润粉末在210℃干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表2。

[1033] 另外，将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%，在高速搅拌条件下使其凝固，将凝固的湿润粉末在240℃干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表3。

[1034] 制备例2

[1035] 向反应器中加入30g的$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$(单体J)、60g的水、相对于单体J的量相当于0.5摩尔%的量的氨、相对于单体J的量相当于2.0摩尔%的过硫酸铵(APS)，在N_2流下在52℃下搅拌72小时。反应器内的氧浓度在20体积ppm～50体积ppm的范围推移。得到包含作为单体J的均聚物的聚合物J的聚合物J水溶液J-1。

[1036] 向所得到的聚合物J水溶液J-1中加入水和相对于聚合物J的量相当于0.4当量的量的氨，将聚合物J的浓度调整为3.0质量%后，在25℃下以0.1MPa的水压与超滤膜(截留分子量6000Da、聚砜制)接触，实施超滤，得到聚合物J水溶液J-2。

[1037] 所得到的聚合物J的重均分子量(Mw)为1.4×10^4，数均分子量(Mn)为0.9×10^4。通过实施超滤而得到的聚合物J水溶液J-2中的聚合物J的浓度为1.9质量%。通过实施超滤而得到的水溶液中的二聚物和三聚物的含量相对于聚合物J为0.1质量%以下。通过实施超滤而得到的水溶液中的分子量3000以下的组分的含量为0.1质量%以下。

[1038] 实施例4

[1039] 使实施例1中的26.2g的聚合物I水溶液I-2为57.9g的聚合物J水溶液J-2，使504g为473g的去离子水，使约140g的TFE单体为约80g的TFE单体，除此以外，与实施例1同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为13.0质量%，平均一次粒径为119nm。

[1040] 将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%，在高速搅拌条件下使其凝固。将凝固的湿润粉末在210℃干燥18小时。结果示于表2。

[1041] [表2]

[1042] 表2

[1043]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
改性单体种类		HFP	HFP	HFP	HFP
改性量	质量%/PTFE	0.421	0.413	0.181	0.679
固体成分浓度	质量%	21.6	21.4	26.0	13.0
平均一次粒径	nm	176	222	175	119
标准比重	—	2.166	2.162	2.167	2.202
长宽比	—	1.34	1.39	1.40	1.48
峰值温度	℃	342	342	345	343
聚合物 I 的含量	质量%	0.36	0.37	0.60	
聚合物 J 的含量	质量%				1.34

[1044] [表3]

[1045] 表3

[1046]

		实施例 3
挤出压力	MPa	19.8
断裂强度 A	N	18.4
应力松弛时间	秒	121
拉伸体的外观	—	均匀