



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113661184 A

(43) 申请公布日 2021.11.16

(21) 申请号 202080027617.6

(22) 申请日 2020.04.16

(30) 优先权数据

2019-077976 2019.04.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/016766 2020.04.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/213691 JA 2020.10.22

(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 奥井千亚纪 吉田裕俊 佐藤洋之

市川贤治 加藤丈人 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

代理人 崔立宇 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08F 6/16 (2006.01)

C08J 3/16 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书94页

(54) 发明名称

含氟聚合物粉末的制造方法

(57) 摘要

一种含氟聚合物粉末的制造方法,其特征在于,包括下述工序:工序(A1),在通过使用羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末;和工序(B1),在超过150℃且小于240℃的条件下对上述湿润含氟聚合物粉末进行热处理。通式(1A): $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$ (式中,m为3~19)。

1. 一种含氟聚合物粉末的制造方法,其特征在于,包括下述工序:

工序(A1),在通过使用羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末;和

工序(B1),在超过150℃且小于240℃的条件下对所述湿润含氟聚合物粉末进行热处理,

通式(1A): $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$

式中,m为3~19。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,所述湿润含氟聚合物粉末包含2种以上的通式(1A)所示的含氟化合物。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述湿润含氟聚合物粉末实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,含氟聚合物为聚四氟乙烯。

5. 一种含氟聚合物粉末的制造方法,其特征在于,包括下述工序:

工序(A2),在通过使用脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末;和

工序(B2),在超过100℃的条件下对所述湿润含氟聚合物粉末进行热处理,

通式(1A): $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$

式中,m为3~19。

6. 如权利要求5所述的制造方法,其中,所述热处理的温度超过150℃且小于240℃。

7. 如权利要求5或6所述的制造方法,其中,所述湿润含氟聚合物粉末包含2种以上的通式(1A)所示的含氟化合物。

8. 如权利要求5~7中任一项所述的制造方法,其中,所述湿润含氟聚合物粉末实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐。

9. 如权利要求5~8中任一项所述的制造方法,其中,含氟聚合物为聚四氟乙烯。

含氟聚合物粉末的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟聚合物粉末的制造方法。

背景技术

[0002] 在通过乳液聚合制造含氟聚合物的情况下,使用了含氟阴离子型表面活性剂。最近,还提出了使用烃系表面活性剂来代替含氟阴离子型表面活性剂,并进行了各种研究。

[0003] 专利文献1中记载了一种改性聚四氟乙烯粉末的制造方法,其特征在于,包括从使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯粉末中除去或减少下述通式(1)或(2)所示的化合物的工序。

[0004] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[0005] (式中,m为3~19, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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。p为1或2。)

[0006] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$

[0007] (式中,n为4~20, M^2 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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。q为1或2。)

[0008] 专利文献2中记载了一种减少氟化聚合物树脂的热致变色的方法,其中,上述氟化聚合物树脂通过下述步骤生成:将水性分散介质中的含氟单体聚合而形成水性氟化聚合物分散体的步骤;从上述水性介质中分离湿润形态的氟化聚合物树脂,由此从上述水性介质中分离上述氟化聚合物的步骤;和进行干燥以生成干燥形态的氟化聚合物树脂的步骤,上述方法包括使湿润或干燥形态的上述氟化聚合物树脂暴露于氧化剂的步骤。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:国际公开第2019/031617号

[0012] 专利文献2:日本特表2015-516029号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明提供一种通过简便的方法制造特定含氟化合物的含量降低的含氟聚合物粉末的方法。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明提供一种含氟聚合物粉末的制造方法(下文中也称为“本发明的第1制造方法”),其特征在于,包括下述工序:工序(A1),在通过使用羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末;和工序(B1),在超过150℃且小于240℃的

条件下对上述湿润含氟聚合物粉末进行热处理。

[0017] 通式 (1A) : $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$

[0018] (式中, m 为 3~19。)

[0019] 上述湿润含氟聚合物粉末优选包含 2 种以上的通式 (1A) 所示的含氟化合物。

[0020] 另外, 上述湿润含氟聚合物粉末优选实质上不包含通式 (1A) 所示的含氟化合物的盐。

[0021] 上述含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。

[0022] 另外, 本发明提供一种含氟聚合物粉末的制造方法(下文中也称为“本发明的第 2 制造方法”), 其特征在于, 包括下述工序:

[0023] 工序 (A2), 在通过使用脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸, 将 pH 调整到 4.0 以下而进行凝析, 得到包含下述通式 (1A) 所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末; 和

[0024] 工序 (B2), 在超过 100℃ 的条件下对上述湿润含氟聚合物粉末进行热处理。

[0025] 通式 (1A) : $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$

[0026] (式中, m 为 3~19。)

[0027] 上述热处理的温度优选超过 150℃ 且小于 240℃。

[0028] 上述湿润含氟聚合物粉末优选包含 2 种以上的通式 (1A) 所示的含氟化合物。

[0029] 上述湿润含氟聚合物粉末优选实质上不包含通式 (1A) 所示的含氟化合物的盐。

[0030] 上述含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。

[0031] 以下, 在仅记为“本发明的制造方法”的情况下, 是指包括上述本发明的第 1 制造方法和第 2 制造方法两者的概念。

[0032] 发明的效果

[0033] 本发明的制造方法能够通过简便的方法制造特定含氟化合物的含量降低的含氟聚合物粉末。

具体实施方式

[0034] 在具体说明本发明之前, 对本说明书中使用的一些术语进行定义或说明。

[0035] 本说明书中, 只要不特别声明, 则“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。

[0036] 该“有机基团”的例示包括:

[0037] 可以具有 1 个以上的取代基的烷基、

[0038] 可以具有 1 个以上的取代基的烯基、

[0039] 可以具有 1 个以上的取代基的炔基、

[0040] 可以具有 1 个以上的取代基的环烷基、

[0041] 可以具有 1 个以上的取代基的环烯基、

[0042] 可以具有 1 个以上的取代基的环二烯基、

[0043] 可以具有 1 个以上的取代基的芳基、

[0044] 可以具有 1 个以上的取代基的芳烷基、

[0045] 可以具有 1 个以上的取代基的非芳香族杂环基、

- [0046] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- [0047] 氰基、
- [0048] 甲酰基、
- [0049] $\text{RaO}-$ 、
- [0050] $\text{RaCO}-$ 、
- [0051] RaSO_2- 、
- [0052] $\text{RaCOO}-$ 、
- [0053] $\text{RaNRaCO}-$ 、
- [0054] $\text{RaCONRa}-$ 、
- [0055] $\text{RaOCO}-$ 、以及
- [0056] RaOSO_2-
- [0057] (这些式中,Ra独立地为
- [0058] 可以具有1个以上的取代基的烷基、
- [0059] 可以具有1个以上的取代基的烯基、
- [0060] 可以具有1个以上的取代基的炔基、
- [0061] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0062] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0063] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
- [0064] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0065] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0066] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
- [0067] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基)。
- [0068] 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。
- [0069] 本说明书中,只要不特别声明,则“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的例示包括:脂肪族基团、芳香族基团、杂环基、酰基、酰氧基、酰氨基、脂肪族氧基、芳香族氧基、杂环氧基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、杂环氧基羰基、氨基甲酰基、脂肪族磺酰基、芳香族磺酰基、杂环磺酰基、脂肪族磺酰氧基、芳香族磺酰氧基、杂环磺酰氧基、氨磺酰基、脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基、氨基、脂肪族氨基、芳香族氨基、杂环氨基、脂肪族氧基羰基氨基、芳香族氧基羰基氨基、杂环氧基羰基氨基、脂肪族亚磺酰基、芳香族亚磺酰基、脂肪族硫基、芳香族硫基、羟基、氰基、磺基、羧基、脂肪族氧基氨基、芳香族氧基氨基、氨基甲酰基氨基、氨磺酰基氨基、卤原子、氨磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨磺酰基、二脂肪族氧基氧磷基或者二芳香族氧基氧磷基。
- [0070] 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。
- [0071] 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。

[0072] 上述杂环基可以具有卤原子、羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述杂环基，可以举出总碳原子数为2~12、优选为2~10的5~6元杂环、例如2-四氢呋喃基、2-嘧啶基等。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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的烷氧基羰基、例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0080] 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。

[0081] 上述脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基可以为例如甲基磺酰胺基、苯磺酰胺基、2-吡啶磺酰胺基等。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 以下,对本发明的制造方法进行详细说明。

[0088] 若通过使用烃系表面活性剂的聚合得到含氟聚合物粉末,则含氟聚合物粉末中有时包含下述通式(1)和(2)所示的特定的含氟化合物。

[0089] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[0090] (式中,m为3~19,M¹为H、金属原子、NR⁵₄(R⁵可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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。p为1或2。)

[0091] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$

[0092] (式中,n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄、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。q为1或2。)

[0093] 上述通式(1)和(2)所示的特定的含氟化合物优选从含氟聚合物粉末中除去,为了除去上述特定的含氟化合物,需要氟化处理等附加的工序。

[0094] 本发明的制造方法是通过下述发现而完成的:对于由通过使用羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液得到的湿润含氟聚合物粉末,在湿润含氟聚合物粉末中包含的通式(1)所示的含氟化合物的-COOM¹为-COOH的状态下进行特定的热处理,由此即便不进行繁杂的工序,也可得到减少了上述含氟化合物的含氟聚合物粉末。

[0095] 本发明的第1制造方法包括下述工序:工序(A1),在通过使用羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末;和工序(B1),在超过150℃且小于240℃的条件下对上述湿润含氟聚合物粉末进行热处理。

[0096] 本发明的第1制造方法通过具有上述构成,尽管为简便的方法,也能得到减少了上

述通式(1)和(2)所示的特定含氟化合物的含氟聚合物粉末。另外,由于能够在比较低的温度下减少通式(1)和(2)所示的特定的含氟化合物,因此能够在减少通式(1)和(2)所示的含氟化合物的同时,抑制所得到的含氟聚合物粉末发生热粘。

[0097] 上述工序(A1)为下述工序:在通过使用羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末。

[0098] 通过在上述含氟聚合物水性分散液添加酸、将pH调整到4.0以下而进行凝析的方法,能够得到包含上述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末。

[0099] 通过将水性分散液的pH调整为4.0以下、更优选为3.5以下、进一步优选为3.0以下、进而更优选为2.5以下、特别优选为2.0以下,能够将上述含氟聚合物水性分散液中包含的通式(1)所示的含氟化合物变化为通式(1A)所示的含氟化合物。由此,得到包含上述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末,通过工序(B1)中进行的热处理,能够降低通式(1)和(2)所示的含氟化合物的含量。

[0100] 作为上述酸,既可以为有机酸,也可以为无机酸,从热处理时难以残留的方面出发,优选无机酸,特别优选自由硝酸、硫酸、发烟硫酸、高氯酸以及盐酸组成的组中的至少一种,更优选自由硝酸、硫酸以及盐酸组成的组中的至少一种。作为上述有机酸,可以使用琥珀酸、草酸、柠檬酸、三氟乙酸等。上述酸的添加量没有限定,根据含氟聚合物水性分散液的pH等适当设定即可。

[0101] 作为上述添加酸进行凝析的方法,可以举出例如一边添加酸一边进行水性分散液的搅拌的方法。更具体而言,通过在带搅拌机的容器中进行搅拌而使含氟聚合物凝析,能够得到包含通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末。另外,上述凝析也可以使用在线混合器等连续地进行。

[0102] 上述工序(A1)中,上述凝析的温度没有限定,例如可以在3℃~80℃下进行。从分散体的稳定性的方面出发,优选为5℃以上、更优选为10℃以上。另外,从抑制二次颗粒的造粒的方面出发,优选60℃以下。

[0103] 上述工序(B1)为下述工序:在超过150℃且小于240℃的条件下对包含上述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末进行热处理。通过在使上述通式(1)所示的含氟化合物变化为通式(1A)所示的含氟化合物后进行热处理,能够抑制所得到的含氟聚合物粉末的热粘,同时能够高效地降低含氟聚合物粉末中包含的通式(1)所示的含氟化合物的量。

[0104] 上述工序(B1)中,上述热处理温度超过150℃且小于240℃。由于能够更高效地减少上述特定的含氟化合物,因此热处理的温度优选为155℃以上、更优选为160℃以上、进一步优选为165℃以上、进而更优选为170℃以上、尤其进一步优选为175℃以上、特别优选为180℃以上。

[0105] 从抑制含氟聚合物粉末的热粘的方面出发,更优选为235℃以下、进一步优选为230℃以下、进而更优选为225℃以下、尤其进一步优选为220℃以下、特别优选为215℃以下、最优选为210℃以下。

[0106] 上述热处理优选对上述湿润含氟聚合物粉末进行干燥。上述“干燥”是指使湿润含氟聚合物粉末的水含量为0.01质量%以下的热处理。

[0107] 上述干燥温度超过150℃且小于240℃。由于能够更高效地减少上述特定的含氟化合物,干燥的温度优选为155℃以上、更优选为160℃以上、进一步优选为165℃以上、进而更优选为170℃以上、尤其进一步优选为175℃以上、特别优选为180℃以上。

[0108] 从抑制含氟聚合物粉末的热粘的方面出发,更优选为235℃以下、进一步优选为230℃以下、进而更优选为225℃以下、尤其进一步优选为220℃以下、特别优选为215℃以下、最优选为210℃以下。

[0109] 本发明的第1制造方法中,即便上述热处理或干燥的温度为比较低的温度,也能高效地减少上述特定的含氟化合物,因此能够抑制热粘。

[0110] 本说明书中,热粘表示平均粒径在干燥前后大幅变化,特别是表示干燥后的平均粒径变大。热粘的程度例如可以由用10目筛分时的筛余率的比例来评价。

[0111] 筛余率=(10目上残留的量(g))/(筛分的含氟聚合物总量(g))×100

[0112] 根据本发明的第1制造方法,可以抑制热粘,筛余率优选为5%以下、优选为3%以下,能够提高生产率。

[0113] 上述平均粒径的测定方法根据含氟聚合物的种类适当选择即可。例如,在低分子量PTFE的情况下,上述平均粒径是利用激光衍射式粒度分布测定装置(日本激光公司制造),不使用级联,在压力0.1MPa、测定时间3秒的条件下测定粒度分布,与所得到的粒度分布积分的50%对应的粒径。

[0114] 另外,在高分子量PTFE的情况下,上述平均粒径是依据JIS K6891测定的值。

[0115] 从高效地除去或减少通式(1A)所示的含氟化合物的方面出发,热处理或干燥时间优选为120分钟以上、更优选为180分钟以上、进一步优选为240分钟以上、更进一步优选为300分钟以上。

[0116] 热处理或干燥时间的上限没有特别限定,例如可以为1500分钟以下、也可以为1200分钟以下。

[0117] 在上述热处理或干燥中,优选将温度控制为小于240℃、或者温度不超过240℃,但只要无损本发明的效果,则温度也可以为240℃以上,也可以超过240℃。上述热处理或干燥中,从抑制粉末热粘的方面出发,温度达到240℃以上的时间或超过240℃的时间优选为120分钟以下。更优选为90分钟以下、进一步优选为60分钟以下、进而更优选为30分钟以下。另外,上述热处理或干燥中,只要无损本发明的效果,则从抑制粉末热粘的方面出发,温度达到240℃以上的时间或超过240℃的时间优选为总干燥时间的40%以下。更优选为30%以下、进一步优选为20%以下、进而更优选为10%以下、尤其进一步优选为5%以下、特别优选为3%以下。

[0118] 本发明的第2制造方法包括下述工序:工序(A2),在通过使用脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末;和工序(B2),在超过100℃的条件下对上述湿润含氟聚合物粉末进行热处理。

[0119] 通式(1A): $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$

[0120] (式中,m为3~19。)

[0121] 本发明的第2制造方法通过具有上述构成,尽管为简便的方法,也能得到减少了上述通式(1)和(2)所示的特定的含氟化合物的含氟聚合物粉末。

[0122] 上述工序(A2)为下述工序:在通过使用脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的聚合得到的含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下而进行凝析,得到包含下述通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末。

[0123] 通过将水性分散液的pH调整为4.0以下、更优选为3.5以下、进一步优选为3.0以下、进而更优选为2.5以下、特别优选为2.0以下,能够使上述含氟聚合物水性分散液中包含的通式(1)所示的含氟化合物变化为通式(1A)所示的含氟化合物。由此,得到包含通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末,通过工序(B2)中进行的热处理,能够降低通式(1)和(2)所示的含氟化合物的含量。

[0124] 作为上述酸,也可以为有机酸,也可以为无机酸,从热处理时难以残留的方面出发,优选无机酸,特别优选自由硝酸、硫酸、发烟硫酸、高氯酸以及盐酸组成的组中的至少一种,更优选自由硝酸、硫酸以及盐酸组成的组中的至少一种。作为上述有机酸,可以使用琥珀酸、草酸、柠檬酸、三氟乙酸等。上述酸的添加量没有限定,根据含氟聚合物水性分散液的pH等适当设定即可。

[0125] 作为上述添加酸进行凝析的方法,可以举出例如一边添加酸一边进行水性分散液的搅拌的方法。通过在带搅拌机的容器中进行搅拌而使含氟聚合物凝析,能够得到包含通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末。另外,上述凝析也可以使用在线混合器等连续地进行。

[0126] 上述工序(A2)中,上述凝析的温度没有限定,例如可以在3℃~80℃下进行。从分散体的稳定性的方面出发,优选为5℃以上、更优选为10℃以上。另外,从抑制二次颗粒的造粒的方面出发,优选60℃以下。

[0127] 上述工序(B2)中,上述热处理温度超过100℃。由于能够更高效地减少上述特定的含氟化合物,热处理的温度优选为110℃以上、更优选为120℃以上、进一步优选为130℃以上、特别优选为140℃以上。

[0128] 另外,由于能够进一步高效地减少上述特定的含氟化合物,优选超过150℃、更优选为155℃以上、进一步优选为160℃以上、进而更优选为165℃以上、尤其进一步优选为170℃以上、特别优选为175℃以上、最优选为180℃以上。

[0129] 从抑制含氟聚合物粉末的热粘的方面出发,优选为240℃以下、更优选为小于240℃、更优选为235℃以下、进一步优选为230℃以下、进而更优选为225℃以下、尤其进一步优选为220℃以下、特别优选为215℃以下、最优选为210℃以下。

[0130] 上述工序(B2)中,上述热处理优选对上述湿润含氟聚合物粉末进行干燥。

[0131] 上述“干燥”是指使湿润含氟聚合物粉末的水含量为0.010质量%以下的热处理。

[0132] 上述干燥温度超过100℃。由于能够更高效地减少上述特定的含氟化合物,干燥的温度优选为110℃以上、更优选为120℃以上、进一步优选为130℃以上、特别优选为140℃以上。

[0133] 另外,由于能够进一步高效地减少上述特定的含氟化合物,干燥的温度优选为超过150℃、更优选为155℃以上、进一步优选为160℃以上、进而更优选为165℃以上、尤其进一步优选为170℃以上、特别优选为175℃以上、最优选为180℃以上。

[0134] 从抑制含氟聚合物粉末的热粘的方面出发,优选为240℃以下、更优选为小于240℃、更优选为235℃以下、进一步优选为230℃以下、进而更优选为225℃以下、尤其进一步优

选为220℃以下、特别优选为215℃以下、最优选为210℃以下。

[0135] 本发明的第2制造方法中,即便上述热处理或干燥的温度为比较低的温度,也能高效地减少上述特定的含氟化合物,因此能够抑制热粘。

[0136] 本说明书中,热粘表示平均粒径在干燥前后大幅变化,特别是表示干燥后的平均粒径变大。热粘的程度例如可以由用10目筛分时的筛余率的比例来评价。

[0137] 筛余率=(10目上残留的量(g))/(筛分的含氟聚合物总量(g))×100

[0138] 根据本发明的制造方法,可以抑制热粘,筛余率优选为5%以下、优选为3%以下,能够提高生产率。

[0139] 上述平均粒径的测定方法根据含氟聚合物的种类适当选择即可。例如,在低分子量PTFE的情况下,上述平均粒径是利用激光衍射式粒度分布测定装置(日本激光公司制造),不使用级联,在压力0.1MPa、测定时间3秒的条件下测定粒度分布,与所得到的粒度分布积分的50%对应的粒径。

[0140] 另外,在分子量PTFE的情况下,上述平均粒径是依据JIS K6891测定的值。

[0141] 从高效地除去或减少通式(1A)所示的含氟化合物的方面出发,热处理或干燥的时间优选为120分钟以上、更优选为180分钟以上、进一步优选为240分钟以上、更进一步优选为300分钟以上。

[0142] 热处理或干燥的时间的上限没有特别限定,例如可以为1500分钟以下、也可以为1200分钟以下。

[0143] 在上述热处理或干燥中,优选将温度控制为小于240℃、或者温度不超过240℃,但只要无损本发明的效果,则温度也可以为240℃以上,也可以超过240℃。上述热处理或干燥中,从抑制粉末热粘的方面出发,温度达到240℃以上的时间或超过240℃的时间优选为120分钟以下。更优选为90分钟以下、进一步优选为60分钟以下、进而更优选为30分钟以下。另外,上述热处理或干燥中,只要无损本发明的效果,则从抑制粉末热粘的方面出发,温度达到240℃以上的时间或超过240℃的时间优选为总干燥时间的40%以下。更优选为30%以下、进一步优选为20%以下、进而更优选为10%以下、尤其进一步优选为5%以下、特别优选为3%以下。

[0144] 本发明的制造方法中,将上述含氟聚合物凝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。

[0145] 例如,在含氟聚合物为PTFE的情况下,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性质的性质所致的。

[0146] 本说明书中,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的乳液聚合物制作出的粉末(细粉)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PTFE粉末具有原纤化性。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。

[0147] 本发明的制造方法中,上述含氟聚合物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%~70.0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。从减少未凝析成分的方面出发,上述固体成分浓度也优选为10.0质量%~25.0质量%、优选为10.0质量%~22.0质量%、更优选为10.0质量%~20.0质量%。

[0148] 本发明的制造方法可以包括在含氟聚合物水性分散液中添加水进行稀释的工序。例如,通过上述稀释,能够稀释成上述固体成分浓度为10.0质量%~25.0质量%。

[0149] 上述含氟聚合物水性分散液中,通式(1)所示的含氟化合物的含量没有特别限定。例如,优选凝析后得到的湿润含氟聚合物粉末中包含的通式(1)所示的含氟化合物的含量在后述范围。

[0150] 为了提高含氟聚合物粉末的堆积密度,优选含氟聚合物水性分散液中的含氟聚合物固体成分浓度高。若凝析用含氟聚合物水性分散液中的含氟聚合物固体成分浓度高,则含氟聚合物的一次颗粒的缔合程度提高,含氟聚合物的一次颗粒致密地缔合・凝聚而形成颗粒。若含氟聚合物水性分散液的含氟聚合物固体成分浓度小于8质量%,则含氟聚合物的一次颗粒的凝聚密度容易变得稀疏,难以得到堆积密度高的含氟聚合物粉末。另一方面,若含氟聚合物水性分散液中的含氟聚合物固体成分浓度过高,则未凝聚的含氟聚合物增大,凝聚排水中的未凝聚的含氟聚合物固体成分浓度增加。若凝析排水中的未凝聚的含氟聚合物固体成分浓度高,则配管堵塞及排水处理耗费成本及劳力。另外,含氟聚合物粉末的收率降低。从含氟聚合物粉末的生产率的方面出发,凝析排水中的未凝聚的含氟聚合物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%。若含氟聚合物水性分散液的含氟聚合物固体成分浓度超过25质量%,则难以使凝析排水的未凝聚的含氟聚合物固体成分浓度小于0.4质量%。

[0151] 需要说明的是,后述聚合工序中得到的含氟聚合物水性分散液中的含氟聚合物固体成分浓度约为8质量%~45质量%,因此在含氟聚合物固体成分浓度高的情况下,添加水等稀释溶剂而调整为8质量%~25质量%。另外,在乳液聚合后的含氟聚合物水性分散液中的含氟聚合物固体成分浓度为8质量%~25质量%的情况下,可以将含氟聚合物水性分散液直接用作含氟聚合物水性分散液。

[0152] 本发明的制造方法中,上述含氟聚合物水性分散液中包含的通式(1)所示的含氟化合物的含量没有限定,例如,相对于含氟聚合物为1ppb~10000ppm左右、优选为100ppb以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上、特别优选为100ppm以上。

[0153] 供上述加热处理的水性分散液可以包含1种通式(1)所示的含氟化合物,也可以包含2种以上,在包含2种以上的情况下,本发明的制造方法特别有效。

[0154] 可以举出例如包含通式(1)的m为7的含氟化合物和m为13的含氟化合物的方式等。另外,若包含2种以上,则可以为3种以上,也可以为4种以上,还可以包含上述通式(1)所包含的全部含氟化合物。供加热处理的水性分散液可以包含通式(1)的m为7以下的含氟化合物和通式(1A)的m为8以上的含氟化合物作为上述含氟化合物,也可以包含通式(1A)的m为8以下的含氟化合物和通式(1A)的m为9以上的含氟化合物作为上述含氟化合物。

[0155] 上述含氟聚合物水性分散液可以为包含通式(1)中包含的含氟化合物中m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物且不包含m为4、6、8、10、12、14、16和18的含氟化合物的方式,可以为包含m为4、6、8、10、12、14、16、18和20的含氟化合物且不包含m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物的方式,也可以为包含m为3~19的全部含氟化合物的方式。

[0156] 本发明的制造方法中,含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度没有特别限定,能够凝析任意浓度的含氟聚合物水性分散液。供凝析的含氟聚合物水性分散液中,上述通式(1)所示的含氟化合物的总量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、可以为10ppm以上、也可以为100ppm以上。另外,上述总量相对于水的总量可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0157] 另外,供处理的含氟聚合物水性分散液中,相对于含氟聚合物,通式(1)所示的含氟化合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使水中的上述含氟化合物的总量为上述范围,能够进一步提高除去效率。需要说明的是,本说明书中,只要没有特别记载,则ppm和ppb是指以质量换算求出的值。

[0158] 上述通式(1)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物中的至少一种的量各自相对于水的总量可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、可以为10ppm以上、也可以为100ppm以上。

[0159] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0160] 另外,上述通式(1)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物中的至少一种的量各自相对于水的总量可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0161] 上述通式(1)的m为3的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0162] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0163] 另外,上述通式(1)的m为3的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0164] 上述通式(1)的m为4的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0165] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0166] 另外,上述通式(1)的m为4的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm

以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0167] 上述通式(1)的m为5的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0168] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0169] 另外,上述通式(1)的m为5的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0170] 上述通式(1)的m为6的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0171] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0172] 另外,上述通式(1)的m为6的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0173] 上述通式(1)的m为7的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0174] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0175] 另外,上述通式(1)的m为7的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0176] 上述通式(1)的m为8的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0177] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0178] 另外,上述通式(1)的m为8的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0179] 上述通式(1)的m为9的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0180] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0181] 另外,上述通式(1)的m为9的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0182] 上述通式(1)的m为10的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0183] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0184] 另外,上述通式(1)的m为10的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0185] 上述通式(1)的m为11的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0186] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0187] 另外,上述通式(1)的m为11的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0188] 上述通式(1)的m为12的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0189] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0190] 另外,上述通式(1)的m为12的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0191] 上述通式(1)的m为13的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0192] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0193] 另外,上述通式(1)的m为13的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0194] 上述通式(1)的m为14的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0195] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0196] 另外,上述通式(1)的m为14的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0197] 上述通式(1)的m为15的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0198] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0199] 另外,上述通式(1)的m为15的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0200] 上述通式(1)的m为16的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0201] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0202] 另外,上述通式(1)的m为16的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0203] 上述通式(1)的m为17的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0204] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0205] 另外,上述通式(1)的m为17的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm

以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0206] 上述通式(1)的m为18的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0207] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0208] 另外,上述通式(1)的m为18的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0209] 上述通式(1)的m为19的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0210] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0211] 另外,上述通式(1)的m为19的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0212] 作为含氟聚合物水性分散液中包含的通式(1)所示的含氟化合物,为通式(1)所示的含氟化合物,通式(1)中, M^1 优选为金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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。

[0213] 通过在含氟聚合物水性分散液中添加酸,将pH调整到4.0以下,能够使这样的含氟化合物变化为通式(1A)所示的含氟化合物。

[0214] 因此,根据本发明的制造方法,能够得到不包含或基本上不包含含氟化合物的含氟聚合物粉末,该含氟化合物为通式(1)所示的含氟化合物,通式(1)中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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。

[0215] 上述添加酸后的含氟聚合物水性分散液优选实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐(优选为通式(1)所示的含氟化合物,通式(1)中, M^1 为金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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)。上述水性分散液中,实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐是指,对于全部m,通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量分别为500ppb以下。例如,可以是通式(1A)的m为3的含氟化合物的盐为400ppb、m为9的含氟化合物的盐为400ppb以下,也可以是m为3~19的含氟化合物的盐的总量为500ppb以下。

[0216] 对于全部m,通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量分别可以为400ppb以下、可以为300ppb以下、可以为200ppb以下、可以为100ppb以下、可以为50ppb以下、也可以为10ppb以下。

[0217] 通过添加酸将pH调整到4.0以下,能够制成如上所述实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含氟聚合物水性分散液。

[0218] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量例如可以通过离子色谱法(离子色谱)进行测定。

[0219] 上述工序(A1)和工序(A2)中的湿润含氟聚合物粉末只要是将通过聚合得到的含氟聚合物水性分散液凝析得到的物质即可,例如,包含水、含氟聚合物的粉末和通式(1A)所示的含氟化合物。

[0220] 上述湿润含氟聚合物粉末中的水含量没有限定,例如,相对于湿润含氟聚合物粉末为0.01质量%~1000质量%左右。

[0221] 上述湿润含氟聚合物粉末中的水含量为由下式求出的值。

[0222] (湿润含氟聚合物粉末中的水含量) = ((湿润含氟聚合物粉末的质量) - (通过进行冷冻干燥而得到的含氟聚合物粉末的质量)) / (湿润含氟聚合物粉末的质量) × 100

[0223] 上述工序(A1)和工序(A2)中的湿润含氟聚合物粉末中包含上述通式(1A)所示的含氟化合物。通式(1A)所示的含氟化合物的含量没有限定。例如,相对于含氟聚合物可以为1ppb以上、可以为10ppb以上、可以为100ppb以上、可以为1ppm以上、可以为10ppm以上、也可以为100ppm以上。另外,相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、也可以为1000ppm以下。

[0224] 上述工序(A1)和工序(A2)中,添加酸、将pH调整到4.0以下而进行凝析,由此能够得到包含通式(1A)所示的含氟化合物的湿润含氟聚合物粉末。

[0225] 上述工序(B1)和(B2)中的湿润含氟聚合物粉末可以包含1种通式(1A)所示的含氟化合物,也可以包含2种以上,在包含2种以上的情况下,本发明的制造方法特别有效。

[0226] 可以举出例如包含通式(1A)的m为7的含氟化合物和m为13的含氟化合物的方式等。另外,若包含2种以上,则可以为3种以上,也可以为4种以上,还可以包含上述通式(1A)所包含的全部含氟化合物。

[0227] 工序(B1)和(B2)中的湿润含氟聚合物粉末可以包含通式(1A)的m为7以下的含氟化合物和通式(1A)的m为8以上的含氟化合物作为上述含氟化合物,也可以包含通式(1A)的m为8以下的含氟化合物和通式(1A)的m为9以上的含氟化合物作为上述含氟化合物。

[0228] 工序(B1)和(B2)中的湿润含氟聚合物粉末可以为包含通式(1A)中包含的含氟化合物中m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物且不包含m为4、6、8、10、12、14、16和18的含氟化合物的方式,可以为包含m为4、6、8、10、12、14、16、18和20的含氟化合物且不包含m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物的方式,也可以为包含m为3~19的全部含氟化合物的方式。

[0229] 本发明的制造方法中,供热处理的湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度没有特别限定,能够对任意浓度的湿润含氟聚合物粉末进行处理。湿润含氟聚合物粉末中,上述通式(1A)所示的化合物的总量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、也可以为0.5ppm以上。上述总量相对于含氟聚合物可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、可以为10ppm以上、也可以为100ppm以上。湿润含氟聚合物粉末中的通式

(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0230] 另外,湿润含氟聚合物粉末中,相对于含氟聚合物,通式(1A)所示的含氟化合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的总量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0231] 需要说明的是,本说明书中,只要没有特别记载,则ppm和ppb是指以质量换算求出的值。

[0232] 上述通式(1A)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物中的至少一种的量各自相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0233] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0234] 另外,上述通式(1A)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物中的至少一种的量各自相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0235] 上述通式(1A)的m为3的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0236] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0237] 另外,上述通式(1A)的m为3的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0238] 上述通式(1A)的m为4的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0239] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的制造方法发挥出更高的除去效率。

[0240] 另外,上述通式(1A)的m为4的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0241] 上述通式(1A)的m为5的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0242] 湿润含氟聚合物粉末中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0243] 另外,上述通式 (1A) 的m为5的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0244] 上述通式 (1A) 的m为6的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0245] 湿润含氟聚合物粉末中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0246] 另外,上述通式 (1A) 的m为6的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0247] 上述通式 (1A) 的m为7的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0248] 湿润含氟聚合物粉末中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0249] 另外,上述通式 (1A) 的m为7的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0250] 上述通式 (1A) 的m为8的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0251] 湿润含氟聚合物粉末中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0252] 另外,上述通式 (1A) 的m为8的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0253] 上述通式 (1A) 的m为9的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0254] 湿润含氟聚合物粉末中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0255] 另外,上述通式 (1A) 的m为9的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm

以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围，能够进一步提高除去效率。

[0256] 上述通式(1A)的m为10的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0257] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时，本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0258] 另外，上述通式(1A)的m为10的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围，能够进一步提高除去效率。

[0259] 上述通式(1A)的m为11的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0260] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时，本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0261] 另外，上述通式(1A)的m为11的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围，能够进一步提高除去效率。

[0262] 上述通式(1A)的m为12的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0263] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时，本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0264] 另外，上述通式(1A)的m为12的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围，能够进一步提高除去效率。

[0265] 上述通式(1A)的m为13的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0266] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时，本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0267] 另外，上述通式(1A)的m为13的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围，能够进一步提高除去效率。

[0268] 上述通式(1A)的m为14的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0269] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0270] 另外,上述通式(1A)的m为14的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0271] 上述通式(1A)的m为15的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0272] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0273] 另外,上述通式(1A)的m为15的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0274] 上述通式(1A)的m为16的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0275] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0276] 另外,上述通式(1A)的m为16的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0277] 上述通式(1A)的m为17的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0278] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0279] 另外,上述通式(1A)的m为17的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0280] 上述通式(1A)的m为18的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0281] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0282] 另外,上述通式(1A)的m为18的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0283] 上述通式(1A)的m为19的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[0284] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法发挥出更高的除去效率。

[0285] 另外,上述通式(1A)的m为19的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使湿润含氟聚合物粉末中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0286] 上述湿润含氟聚合物粉末优选实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐(优选为通式(1)所示的含氟化合物,通式(1)中, M^1 为金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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)。上述湿润含氟聚合物粉末中,实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐是指,对于全部m,通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量分别为500ppb以下。例如,可以是通式(1A)的m为3的含氟化合物的盐为400ppb、m为9的含氟化合物的盐为400ppb以下,也可以是m为3~19的含氟化合物的盐的总量为500ppb以下。

[0287] 对于全部m,通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量分别可以为500ppb以下、可以为400ppb以下、可以为300ppb以下、可以为200ppb以下、可以为100ppb以下、可以为50ppb以下、可以为10ppb以下、也可以小于10ppb。

[0288] 湿润含氟聚合物粉末中的通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量例如可以通过离子色谱法(离子色谱)进行测定。

[0289] 在上述凝析前或凝析中,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,也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含氟聚合物的粉末。

[0290] 本发明的第1制造方法也可以在工序(A1)之后、工序(B1)之前包括回收凝析的湿润含氟聚合物粉末的工序。

[0291] 本发明的第2制造方法也可以在工序(A2)之后、工序(B2)之前包括回收凝析的湿润含氟聚合物粉末的工序。

[0292] 工序(A1)的含氟聚合物水性分散液通过使用羧酸型烃系表面活性剂的含氟单体的聚合而得到。本发明的第1制造方法也优选包括下述聚合工序:在羧酸型烃系表面活性剂的存在下,在水性介质中将含氟单体聚合,由此得到含氟聚合物水性分散液。

[0293] 工序(A2)的含氟聚合物水性分散液通过使用脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的含氟单体的聚合而得到。本发明的第2制造方法也优选包括下述聚合工序:在脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的存在下,在水性介质中将含氟单体聚合,由此得到含氟聚合物水

性分散液。

[0294] 本发明的制造方法中,通过使用羧酸型烃系表面活性剂或脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的后述聚合工序,能够得到包含通式(1)所示的含氟化合物且实质上不包含通式(2)所示的化合物的含氟聚合物水性分散液。

[0295] 需要说明的是,在下述说明中,仅记为“羧酸型烃系表面活性剂”的部分在本发明的第2制造方法中适用“脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂”。

[0296] 作为上述含氟单体,优选具有至少1个双键。

[0297] 作为上述含氟单体,优选为选自四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、三氟氯乙烯[CTFE]、氟乙烯、偏二氟乙烯[VDF]、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、氟代烷基乙烯、氟代烷基烯丙基醚、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、通式(100): $\text{CHX}^{101}=\text{CX}^{102}\text{Rf}^{101}$ (式中, X^{101} 和 X^{102} 中的一者为H、另一者为F, Rf^{101} 是碳原子数为1~12的直链或带支链的氟代烷基)所示的含氟单体、氟代乙烯基杂环状体以及提供交联部位的单体组成的组中的至少一种。

[0298] 作为上述氟代烷基乙烯基醚,例如优选为选自下述含氟单体组成的组中的至少一种,上述单体为:

[0299] 通式(110): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{111}$

[0300] (式中, Rf^{111} 表示全氟有机基团)所示的含氟单体、

[0301] 通式(120): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^{121}$

[0302] (式中, Rf^{121} 是碳原子数为1~5的全氟烷基)所示的含氟单体、

[0303] 通式(130): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{131}$

[0304] (式中, Rf^{131} 是碳原子数为1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数为5~6的环式全氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数为2~6的直链或支链状全氟氧基烷基)所示的含氟单体、

[0305] 通式(140): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{141})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0306] (式中, Y^{141} 表示氟原子或三氟甲基。 m 为1~4的整数。 n 为1~4的整数)所示的含氟单体、以及

[0307] 通式(150): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFY}^{151}-\text{O})_n-(\text{CFY}^{152})_m-\text{A}^{151}$

[0308] (式中, Y^{151} 表示氟原子、氯原子、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基或全氟烷基。全氟烷基可以包含醚性氧和 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基。 n 表示0~3的整数。 n 个 Y^{151} 可以相同也可以不同。 Y^{152} 表示氟原子、氯原子或 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基。 m 表示1~5的整数。 m 个 Y^{152} 可以相同也可以不同。 A^{151} 表示 $-\text{SO}_2\text{X}^{151}$ 、 $-\text{COZ}^{151}$ 或 $-\text{POZ}^{152}\text{Z}^{153}$ 。 X^{151} 表示F、Cl、Br、I、 $-\text{OR}^{151}$ 或 $-\text{NR}^{152}\text{R}^{153}$ 。 Z^{151} 、 Z^{152} 和 Z^{153} 相同或不同,表示 $-\text{NR}^{154}\text{R}^{155}$ 或 $-\text{OR}^{156}$ 。 R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 和 R^{156} 相同或不同,表示H、铵、碱金属、含有或不含有氟原子的烷基、芳基、或者含磺酰基的基团)所示的含氟单体。

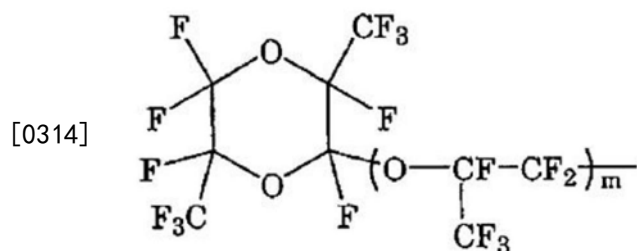
[0309] 本说明书中,上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0310] 作为通式(110)所示的含氟单体,可以举出 Rf^{111} 是碳原子数为1~10的全氟烷基的含氟单体。上述全氟烷基的碳原子数优选为1~5。

[0311] 作为通式(110)中的全氟有机基团,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。

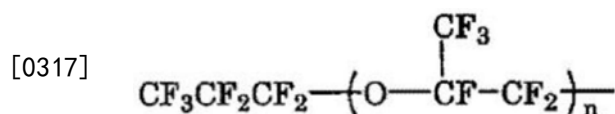
[0312] 作为通式 (110) 所示的含氟单体,进一步可以举出上述通式 (110) 中 Rf^{111} 是碳原子数为4~9的全氟(烷氧基烷基)的单体、 Rf^{111} 是下式:

[0313] [化1]



[0315] (式中, m 表示0或1~4的整数) 所示的基团的单体、 Rf^{111} 是下式:

[0316] [化2]



[0318] (式中, n 表示1~4的整数) 所示的基团的单体等。

[0319] 作为通式 (110) 所示的含氟单体,其中优选

[0320] 通式 (160): $CF_2=CF-ORf^{161}$

[0321] (式中, Rf^{161} 表示碳原子数为1~10的全氟烷基) 所示的含氟单体。 Rf^{161} 优选是碳原子数为1~5的全氟烷基。

[0322] 作为氟代烷基乙烯基醚,优选为选自由通式 (160)、(130) 和 (140) 所示的含氟单体组成的组中的至少一种。

[0323] 作为通式 (160) 所示的含氟单体,优选选自由全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)以及全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种,更优选选自由全氟(甲基乙烯基醚)以及全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种。

[0324] 作为通式 (130) 所示的含氟单体,优选为选自由 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ 以及 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 组成的组中的至少一种。

[0325] 作为通式 (140) 所示的含氟单体,优选为选自由 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2F$ 以及 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$ 组成的组中的至少一种。

[0326] 作为通式 (150) 所示的含氟单体,优选为选自由 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_2CF_2SO_2F)OCF_2CF_2SO_2F$ 和 $CF_2=CFOCF_2CF(SO_2F)_2$ 组成的组中的至少一种。

[0327] 作为通式 (100) 所示的含氟单体,优选 Rf^{101} 是直链的氟代烷基的含氟单体,更优选 Rf^{101} 是直链的全氟烷基的含氟单体。 Rf^{101} 的碳原子数优选为1~6。作为通式 (100) 所示的含氟单体,可以举出 $CH_2=CFCF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_2H$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CHF=CHCF_3$ (E体)、 $CHF=CHCF_3$ (Z体) 等,其中优选 $CH_2=CFCF_3$ 所示的2,3,3,3-四氟丙烯。

[0328] 作为氟代烷基乙烯,优选为

[0329] 通式 (170): $CH_2=CH-(CF_2)_n-X^{171}$

[0330] (式中, X^{171} 为H或F, n 为3~10的整数) 所示的氟代烷基乙烯,更优选为选自由 $CH_2=CH-C_4F_9$ 以及 $CH_2=CH-C_6F_{13}$ 组成的组中的至少一种。

[0331] 作为上述氟代烷基烯丙基醚,可以举出例如

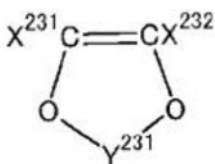
[0332] 通式(240): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{ORf}^{111}$

[0333] (式中, Rf^{111} 表示全氟有机基团)所示的含氟单体。

[0334] 通式(240)的 Rf^{111} 与通式(110)的 Rf^{111} 相同。作为 Rf^{111} ,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。作为通式(240)所示的氟代烷基烯丙基醚,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 组成的组中的至少一种,进一步优选为 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

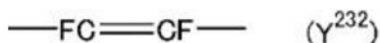
[0335] 作为上述氟代乙烯基杂环状体,可以举出通式(230):

[0336] [化3]



[0338] (式中, X^{231} 和 X^{232} 独立地为F、Cl、甲氧基或氟代甲氧基, Y^{231} 为式 Y^{232} 或式 Y^{233} 。

[0339] [化4]



[0340]



[0341] (式中, Z^{231} 和 Z^{232} 独立地为F或碳原子数为1~3的氟代烷基))所示的氟代乙烯基杂环状体。

[0342] 作为提供交联部位的单体,优选为选自由下述单体组成的组中的至少一种,该单体为:

[0343] 通式(180): $\text{CX}^{181}_2=\text{CX}^{182}-\text{R}_f^{181}\text{CHR}^{181}\text{X}^{183}$

[0344] (式中, X^{181} 和 X^{182} 独立地为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^{181} 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟(聚)氧化亚烷基或全氟(聚)氧化亚烷基, R^{181} 为氢原子或 CH_3 , X^{183} 为碘原子或溴原子)所示的含氟单体、

[0345] 通式(190): $\text{CX}^{191}_2=\text{CX}^{192}-\text{R}_f^{191}\text{X}^{193}$

[0346] (式中, X^{191} 和 X^{192} 独立地为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^{191} 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代多氧化亚烷基或全氟多氧化亚烷基, X^{193} 为碘原子或溴原子)所示的含氟单体、

[0347] 通式(200): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{X}^{201}$

[0348] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数, X^{201} 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-\text{CH}_2\text{I}$)所示的含氟单体、以及

[0349] 通式(210): $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}(\text{CF}_3))_n\text{X}^{211}$

[0350] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数, X^{211} 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-\text{CH}_2\text{OH}$)所示的含氟单体、以及

[0351] 通式 (220) : $\text{CR}^{221}\text{R}^{222}=\text{CR}^{223}-\text{Z}^{221}-\text{CR}^{224}=\text{CR}^{225}\text{R}^{226}$

[0352] (式中, R^{221} 、 R^{222} 、 R^{223} 、 R^{224} 、 R^{225} 和 R^{226} 相同或不同,为氢原子或碳原子数为1~5的烷基。 Z^{221} 为直链或支链状的具有或不具有氧原子的、碳原子数为1~18的亚烷基、碳原子数为3~18的环亚烷基、至少部分氟化的碳原子数为1~10的亚烷基或者氧化亚烷基、或者

[0353] $-(\text{Q})_p-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-(\text{Q})_p-$

[0354] (式中, Q为亚烷基或氧化亚烷基。p为0或1。m/n为0.2~5)所示的分子量为500~10000的(全)氟代多氧化亚烷基)所示的单体。

[0355] X^{183} 和 X^{193} 优选为碘原子。 R_f^{181} 和 R_f^{191} 优选为碳原子数为1~5的全氟亚烷基。 R^{181} 优选为氢原子。 X^{201} 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-\text{CH}_2\text{I}$ 。 X^{211} 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0356] 作为提供交联部位的单体,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 组成的组中的至少一种。

[0357] 上述工序中,可以将上述含氟单体与非含氟单体聚合。作为上述非含氟单体,可以举出与上述含氟单体具有反应性的烃系单体等。作为上述烃系单体,可以举出例如:乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等烯烃类;乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等烷基乙烯基醚类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、十四酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、对叔丁基苯甲酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯、单氯乙酸乙烯酯、己二酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、丁烯酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、十一碳烯酸乙烯酯、羟基乙酸乙烯酯、羟基丙酸乙烯酯、羟基丁酸乙烯酯、羟基戊酸乙烯酯、羟基异丁酸乙烯酯、羟基环己烷羧酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙基烯丙基醚、丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、异丁基烯丙基醚、环己基烯丙基醚等烷基烯丙基醚类;乙基烯丙酯、丙基烯丙酯、丁基烯丙酯、异丁基烯丙酯、环己基烯丙酯等烷基烯丙酯类;等等。

[0358] 另外,作为上述非含氟单体,还可以为含官能团的烃系单体(其中,提供交联部位的单体除外)。作为上述含官能团的烃系单体,可以举出例如:羟基乙基乙烯基醚、羟基丙基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、羟基异丁基乙烯基醚、羟基环己基乙烯基醚等羟基烷基乙烯基醚类;衣康酸、琥珀酸、琥珀酸酐、富马酸、富马酸酐、丁烯酸、马来酸、马来酸酐、全氟丁烯酸等具有羧基的非含氟单体;缩水甘油基乙烯基醚、缩水甘油基烯丙基醚等具有缩水甘油基的非含氟单体;氨基烷基乙烯基醚、氨基烷基烯丙基醚等具有氨基的非含氟单体;(甲基)丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺等具有酰胺基的非含氟单体;等等。

[0359] 上述聚合工序中,通过将上述含氟单体的1种或2种以上聚合,能够得到所期望的含氟聚合物的颗粒。

[0360] 上述聚合工序中的聚合温度、聚合压力根据所使用的单体的种类、目标含氟聚合物的分子量、反应速度来适当地确定。

[0361] 例如,聚合温度优选为10℃~150℃。聚合温度更优选为30℃以上、进一步优选为50℃以上。另外,更优选为120℃以下、进一步优选为100℃以下。

[0362] 聚合压力优选为0.05MPaG~10MPaG。聚合压力更优选为0.3MPaG以上、进一步优选为0.5MPaG以上。另外,更优选为5.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。特别是,从提高含氟聚合物的获得量的方面出发,优选为1.0MPaG以上、更优选为1.2MPaG以上、进而更优选为1.5MPaG以上、尤其进一步优选为1.8MPaG以上、特别优选为2.0MPaG以上。

[0363] 上述聚合工序中,聚合开始时的羧酸型烃系表面活性剂的量相对于水性介质优选超过50ppm。聚合开始时的烃系表面活性剂的量优选为60ppm以上、更优选为70ppm以上、进一步优选为80ppm以上、进而更优选为100ppm以上、尤其优选为150ppm以上、特别优选为200ppm以上、最优选为300ppm以上。上限没有特别限定,例如优选为10000ppm、更优选为5000ppm。通过使聚合开始时的羧酸型烃系表面活性剂的量为上述范围,能够得到平均一次粒径更小、稳定性更优异的水性分散液。

[0364] 聚合可以在反应器中的气体含氟单体成为含氟聚合物、反应器中发生压力降低时开始。美国专利第3,391,099号说明书(Punderson)中公开了一种水性介质中的四氟乙烯的分散聚合,其包括聚合工艺的2个不同阶段,首先是作为成核部位的聚合物核的形成,其次是包含所确立的颗粒的聚合的生长阶段。需要说明的是,聚合通常在将所要聚合的单体与聚合引发剂两者填充到反应器中时开始。另外,本发明中,将与成核部位的形成有关的添加剂作为成核剂。

[0365] 上述聚合工序是在羧酸型烃系表面活性剂的存在下在水性介质中进行四氟乙烯等含氟单体的聚合的工序,上述工序中,也优选包括连续添加羧酸型烃系表面活性剂的工序。

[0366] 连续添加羧酸型烃系表面活性剂是指,例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加羧酸型烃系表面活性剂。

[0367] 上述聚合工序中,连续添加羧酸型烃系表面活性剂的工序优选的是,在形成于水性介质中的含氟聚合物的浓度小于0.60质量%时,开始将羧酸型烃系表面活性剂添加到水性介质中。上述羧酸型烃系表面活性剂更优选在上述浓度为0.50质量%以下时开始添加,进一步优选在上述浓度为0.36质量%以下时开始添加,进而更优选在上述浓度为0.30质量%以下时开始添加,尤其进一步优选在上述浓度为0.20质量%以下时开始添加,特别优选在上述浓度为0.10质量%以下时开始添加,最优选与聚合开始同时地开始添加。上述浓度为相对于水性介质和含氟聚合物的合计的浓度。

[0368] 通过包括上述工序,能够得到平均一次粒径更小、稳定性更优异的水性分散液。

[0369] 在连续添加上述羧酸型烃系表面活性剂的工序中,上述羧酸型烃系表面活性剂的添加量相对于水性介质100质量%优选为0.01质量%~10质量%。更优选的下限为0.05质量%、进一步优选的下限为0.1质量%,更优选的上限为5质量%、进一步优选的上限为1质量%。

[0370] 在上述羧酸型烃系表面活性剂的存在下在水性介质中进行含氟单体的乳液聚合的工序中,羧酸型烃系表面活性剂的量优选多,相对于水性介质100质量%优选为0.01质量%~10质量%。更优选的下限为0.1质量%,更优选的上限为1质量%。

[0371] 上述羧酸型烃系表面活性剂通常是具有羧酸盐的亲水性部分、和作为烷基等长链

烃部分的疏水性部分的阴离子表面活性剂。

[0372] 作为羧酸型烃系表面活性剂,可以为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂,也可以为脂肪族型以外的羧酸型烃系。

[0373] 需要说明的是,本说明书中,“脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂”是指不包含羰基(其中不包括羧基和酯基中的羰基)的羧酸型的烃系表面活性剂。另外,酯基是指-COO-或-OCO-所示的基团。

[0374] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,可以举出例如下式:

[0375] $R^{10}-COOM$

[0376] (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。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。

[0377] 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。

[0378] 作为上述 M 的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。作为 M ,优选H、金属原子或 NR^{11}_4 ,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^{11}_4 ,进一步优选H、Na、K、Li或 NH_4 ,进而更优选Na、K或 NH_4 ,特别优选Na或 NH_4 ,最优选 NH_4 。

[0379] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,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。

[0380] 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。

[0381] 从乳化稳定性的方面出发,上述羧酸型烃系表面活性剂可以不包含羰基(其中不包括羧基中的羰基)。

[0382] 另外,聚合中使用的表面活性剂优选仅为不包含羰基的羧酸型烃系表面活性剂。

[0383] 作为上述不包含羰基的羧酸型烃系表面活性剂,例如,优选可例示出下述式(α):

[0384] $R-COO-M$ (α)

[0385] (式中, R 为烷基、烯基、亚烷基或亚烯基,它们可以包含醚键。 M 为H、金属原子、 NR^{11}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。 R^{11} 相同或不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)所示的化合物。

[0386] 上述式(α)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。 R 中的烷基或烯基优选不包含羰基(其中不包括酯基中的羰基)。

[0387] 上述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。

[0388] 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3~29、进一步优选为9~23。

[0389] 作为上述烷基和烯基,可以举出例如甲基、乙基、异丁基、叔丁基、乙烯基等。

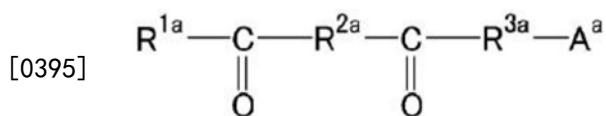
[0390] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,可以举出例如丁酸、缬草酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七酸、硬脂酸、油酸、异油酸、亚油酸、(9,12,15)-亚麻酸、(6,9,12) 亚麻酸、桐酸、花生酸、8,11-二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、花生四烯酸、山嵛酸、木蜡酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸、巴豆酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、鳕油酸、二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、亚麻酸、松油酸、 α -桐酸、 β -桐酸、二十碳三烯酸、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、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。

[0391] 特别优选自由月桂酸、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,进一步优选月桂酸及其盐,特别优选月桂酸的盐,最优选月桂酸钠或月桂酸铵。

[0392] 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。

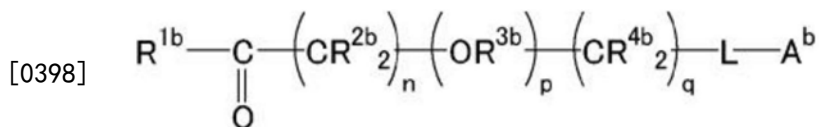
[0393] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,也可以举出例如选自由下述式(a):

[0394] [化5]



[0396] (式中, R^{1a} 是碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3以上的环状的烷基,与碳原子键合的氢原子可以被羟基或包含酯键的1价有机基团所取代,碳原子数为2以上的情况下可以包含羰基,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。 R^{2a} 和 R^{3a} 独立地为单键或2价连接基团。 R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 的碳原子数合计为5以上。 A^a 为 $-\text{COOX}^a$ (X^a 为H、金属原子、 NR^{4a}_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^{4a} 为H或有机基团、可以相同或不同。) R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 中的任意两个可以相互键合形成环)所示的表面活性剂(a)和下述式(b):

[0397] [化6]



[0399] (式中, R^{1b} 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。 R^{2b} 和 R^{4b} 独立地为H或取代基。 R^{3b} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基。 n 为1以上的整数。 p 和 q 独立地为0以上的整数。 A^b 为 $-\text{COOX}^b$ (X^b 为H、金属原子、 NR^{5b}_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^{5b} 为H或有机基团、可以相同或不同。) R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的任意两个可以相互键合形成环。 L 为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6b}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6b}\text{CO}-\text{B}-*$ 、

或者-CO- (其中不包括-CO₂-B-、-OCO-B-、-CONR^{6b}-B-、-NR^{6b}CO-B-中包含的羰基), B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1至10的亚烷基, R^{6b}为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。*是指与式中的A^b键合的一侧。)所示的表面活性剂(b)组成的组中的至少一种。

[0400] 对表面活性剂(a)进行说明。

[0401] 式(a)中, R^{1a}是碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3以上的环状的烷基。

[0402] 上述烷基的碳原子数为3以上的情况下, 2个碳原子间可以包含羰基(-C(=O)-)。另外, 上述烷基的碳原子数为2以上的情况下, 在上述烷基的末端也可以包含上述羰基。即, CH₃-C(=O)-所示的乙酰基等酰基也包含在上述烷基中。

[0403] 另外, 上述烷基的碳原子数为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。作为上述杂环, 优选不饱和杂环, 更优选含氧不饱和杂环, 可以举出例如呋喃环等。R^{1a}中, 2价的杂环可以插入至2个碳原子间, 2价的杂环也可以位于末端并与-C(=O)-键合, 1价的杂环可以位于上述烷基的末端。

[0404] 需要说明的是, 本说明书中, 上述烷基的“碳原子数”也包括构成羰基的碳原子数和构成上述杂环的碳原子数。例如, CH₃-C(=O)-CH₂-所示的基团的碳原子数为3, CH₃-C(=O)-C₂H₄-C(=O)-C₂H₄-所示的基团的碳原子数为7, CH₃-C(=O)-所示的基团的碳原子数为2。

[0405] 上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代, 例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代, 但优选未被任何官能团所取代。

[0406] 作为上述包含酯键的1价有机基团, 可以举出式: -O-C(=O)-R^{101a} (式中, R^{101a}为烷基)所示的基团。

[0407] 上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0408] 式中, R^{2a}和R^{3a}独立地为单键或2价连接基团。

[0409] R^{2a}和R^{3a}优选独立地为单键、或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基、或者碳原子数为3以上的环状的亚烷基。

[0410] 构成R^{2a}和R^{3a}的上述亚烷基优选不包含羰基。

[0411] 上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代, 例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代, 但优选未被任何官能团所取代。

[0412] 作为上述包含酯键的1价有机基团, 可以举出式: -O-C(=O)-R^{102a} (式中, R^{102a}为烷基)所示的基团。

[0413] 上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

[0414] R^{1a}、R^{2a}和R^{3a}的碳原子数合计为5以上。作为合计碳原子数, 优选为7以上、更优选为9以上, 优选为20以下、更优选为18以下、进一步优选为15以下。

[0415] R^{1a}、R^{2a}和R^{3a}中的任意两个可以相互键合形成环。

[0416] 式(a)中, 式中, A^a为-COOX^a (X^a为H、金属原子、NR^{4a}₄、具有或不具有取代基的咪唑

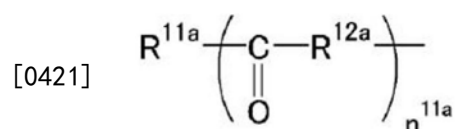
鎘、具有或不具有取代基的吡啶鎘或者具有或不具有取代基的磷鎘, R^{4a} 为 H 或有机基团、可以相同也可以不同。)。作为 R^{4a} , 优选为 H 或碳原子数为 1~10 的有机基团, 更优选为 H 或碳原子数为 1~4 的有机基团。作为上述金属原子, 可以举出碱金属 (1 族)、碱土金属 (2 族) 等, 优选 Na、K 或 Li。

[0417] 作为 X^a , 优选 H、碱金属 (1 族)、碱土金属 (2 族) 或 NR^{4a}_4 , 出于易溶于水的原因, 更优选 H、Na、K、Li 或 NH_4 , 出于更易溶于水的原因, 进一步优选 Na、K 或 NH_4 , 特别优选 Na 或 NH_4 , 出于容易除去的原因, 最优选 NH_4 。 X^a 为 NH_4 时, 上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异, 并且在含氟聚合物中或最终产品中不容易残留金属成分。

[0418] 作为 R^{1a} , 优选不包含羰基的碳原子数为 1~8 的直链状或支链状的烷基、不包含羰基的碳原子数为 3~8 的环状的烷基、包含 1~10 个羰基的碳原子数为 2~45 的直链状或支链状的烷基、包含羰基的碳原子数为 3~45 的环状的烷基、或者碳原子数为 3~45 的包含 1 价或 2 价的杂环的烷基。

[0419] 另外, 作为 R^{1a} , 更优选下述式:

[0420] [化 7]



[0422] (式中, n^{11a} 为 0~10 的整数, R^{11a} 是碳原子数为 1~5 的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为 3~5 的环状的烷基, R^{12a} 是碳原子数为 0~3 的亚烷基。 n^{11a} 为 2~10 的整数的情况下, R^{12a} 分别可以相同、也可以不同) 所示的基团。

[0423] 作为 n^{11a} , 优选 0~5 的整数、更优选 0~3 的整数、进一步优选 1~3 的整数。

[0424] 作为 R^{11a} 的上述烷基优选不包含羰基。

[0425] 作为 R^{11a} 的上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代, 例如可以被羟基 (-OH) 或包含酯键的 1 价有机基团所取代, 但优选未被任何官能团所取代。

[0426] 作为上述包含酯键的 1 价有机基团, 可以举出式: $-O-C(=O)-R^{103a}$ (式中, R^{103a} 为烷基) 所示的基团。

[0427] 作为 R^{11a} 的上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的 75% 以下可以被卤原子取代、50% 以下可以被卤原子取代、25% 以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0428] R^{12a} 是碳原子数为 0~3 的亚烷基。上述碳原子数优选为 1~3。

[0429] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基可以为直链状或支链状。

[0430] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基优选不包含羰基。作为 R^{12a} , 更优选亚乙基 ($-C_2H_4-$) 或亚丙基 ($-C_3H_6-$)。

[0431] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代, 例如可以被羟基 (-OH) 或包含酯键的 1 价有机基团所取代, 但优选未被任何官能团所取代。

[0432] 作为上述包含酯键的 1 价有机基团, 可以举出式: $-O-C(=O)-R^{104a}$ (式中, R^{104a} 为烷基) 所示的基团。

[0433] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子的 75% 以下可以被卤原子取代、50% 以下可以被卤原子取代、25% 以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等

卤原子的非卤代亚烷基。

[0434] 作为 R^{2a} 和 R^{3a} , 优选独立地为不包含羰基的碳原子数为1以上的亚烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~3的亚烷基, 进一步优选亚乙基($-C_2H_4-$)或亚丙基($-C_3H_6-$)。

[0435] 接着对表面活性剂(b)进行说明。

[0436] 式(b)中, R^{1b} 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。

[0437] 上述烷基的碳原子数为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。作为上述杂环, 优选不饱和杂环, 更优选含氧不饱和杂环, 例如可以举出呋喃环等。 R^{1b} 中, 2价的杂环可以插入至2个碳原子间, 2价的杂环也可以位于末端并与 $-C(=O)-$ 键合, 1价的杂环可以位于上述烷基的末端。

[0438] 需要说明的是, 本说明书中, 上述烷基的“碳原子数”中也包括构成上述杂环的碳原子数。

[0439] 关于作为 R^{1b} 的上述烷基可以具有的上述取代基, 优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基, 特别优选甲基、乙基。

[0440] 作为 R^{1b} 的上述烷基优选不包含羰基。

[0441] 上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0442] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[0443] 作为 R^{1b} , 优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10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3~10的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 进而更优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基($-CH_3$)或乙基($-C_2H_5$), 最优选甲基($-CH_3$)。

[0444] 式(b)中, R^{2b} 和 R^{4b} 独立地为H或取代基。2个以上的 R^{2b} 和 R^{4b} 分别可以相同也可以不同。

[0445] 关于作为 R^{2b} 和 R^{4b} 的上述取代基, 优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基, 特别优选甲基、乙基。

[0446] 作为 R^{2b} 和 R^{4b} 的上述烷基优选不包含羰基。上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0447] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[0448] 关于作为 R^{2b} 和 R^{4b} 的上述烷基, 优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基($-CH_3$)或乙基($-C_2H_5$)。

[0449] 作为 R^{2b} 和 R^{4b} , 优选独立地为H或不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 更优选H或不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 进而更优

选H、甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅),特别优选H。

[0450] 式(b)中,R^{3b}为具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基。R^{3b}存在2个以上的情况下,可以相同也可以不同。

[0451] 上述亚烷基优选不包含羰基。

[0452] 上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0453] 上述亚烷基优选不具有任何取代基。

[0454] 作为上述亚烷基,优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10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3~10的环状的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的亚烷基,更优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基,进一步优选亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-C₂H₄-)、异亚丙基(-CH(CH₃)CH₂-)或亚丙基(-C₃H₆-)。

[0455] R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}和R^{4b}中的任意两个可以相互键合形成环。

[0456] 式(b)中,n为1以上的整数。作为n,优选1~40的整数、更优选1~30的整数、进一步优选5~25的整数。

[0457] 式(b)中,p和q独立地为0以上的整数。作为p,优选0~10的整数、更优选0或1。作为q,优选0~10的整数、更优选0~5的整数。

[0458] n、p和q合计优选为6以上的整数。n、p和q合计更优选为8以上的整数。n、p和q合计还优选为60以下的整数、更优选50以下的整数、进一步优选为40以下的整数。

[0459] 式(b)中,A^b为-COOX^b(X^b为H、金属原子、NR^{5b}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^{5b}为H或有机基团、可以相同也可以不同)。作为R^{5b},优选H或碳原子数为1~10的有机基团,更优选H或碳原子数为1~4的有机基团。作为上述金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。X^b可以为金属原子或NR^{5b}₄(R^{5b}如上所述)。

[0460] 作为X^b,优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^{5b}₄,出于易溶于水的原因,更优选H、Na、K、Li或NH₄,出于更易溶于水的原因,进一步优选Na、K或NH₄,特别优选Na或NH₄,出于容易除去的原因,最优选NH₄。X^b为NH₄时,上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异,并且在含氟聚合物中或最终产品中不容易残留金属成分。

[0461] 式(b)中,L为单键、-CO₂-B-*、-OCO-B-*、-CONR^{6b}-B-*、-NR^{6b}CO-B-*、或者-CO- (其中不包括-CO₂-B-、-OCO-B-、-CONR^{6b}-B-、-NR^{6b}CO-B-中包含的羰基),B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基,R^{6b}为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。上述亚烷基的碳原子数更优选为1~5。另外,上述R^{6b}更优选为H或甲基。*是指与式中的A^b键合的一侧。

[0462] L优选为单键。

[0463] 上述表面活性剂在¹H-NMR光谱中在化学位移2.0ppm~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选为10%以上。

[0464] 上述表面活性剂在¹H-NMR光谱中在化学位移2.0ppm~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选处于上述范围内。这种情况下,上述表面活性剂在分子中优选具有

酮结构。

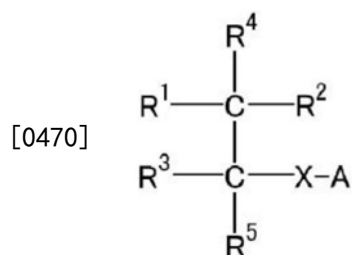
[0465] 上述表面活性剂中,上述积分值更优选为15以上,优选为95以下、更优选为80以下、进一步优选为70以下。

[0466] 上述积分值利用重水溶剂在室温下测定。使重水为4.79ppm。

[0467] 另外,作为本发明中的羧酸型烃系表面活性剂,也可以使用通式(1-0)所示的化合物(下文中也称为“表面活性剂(1-0)”)。

[0468] 通式(1-0) :

[0469] [化8]



[0471] (式中, $R^1 \sim R^5$ 表示H或一价取代基,其中, R^1 和 R^3 中的至少1个表示通式: $-Y-R^6$ 所示的基团, R^2 和 R^5 中的至少1个表示通式: $-X-A$ 所示的基团或通式: $-Y-R^6$ 所示的基团。

[0472] 另外,X在每次出现时相同或不同,为2价连接基团或者结合键;

[0473] A在每次出现时相同或不同,表示 $-COOM$ (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);

[0474] Y在每次出现时相同或不同,表示选自 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^8-$ 和 $-NR^8CO-$ 组成的组中的2价连接基团或者结合键, R^8 为H或有机基团;

[0475] R^6 在每次出现时相同或不同,表示在碳-碳原子间可以包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的碳原子数为1以上的烷基。

[0476] $R^1 \sim R^5$ 中的任意两个可以相互键合形成环。

[0477] 其中, R^6 不包含羰基、酯基、酰胺基和磺酰基中的任意一者的情况下,X为包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的2价连接基团。)

[0478] 式中, $R^1 \sim R^5$ 表示H或一价取代基,其中, R^1 和 R^3 中的至少一者表示通式: $-Y-R^6$ 所示的基团, R^2 和 R^5 中的至少一者表示通式: $-X-A$ 所示的基团或通式: $-Y-R^6$ 所示的基团。 $R^1 \sim R^5$ 中的任意两个可以相互键合形成环。

[0479] 作为 R^1 的上述烷基可以具有的上述取代基优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。

[0480] 作为 R^1 的上述烷基优选不包含羰基。

[0481] 上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0482] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[0483] 作为 R^1 ,优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10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3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子

数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基,进而更优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅),最优选甲基(-CH₃)。

[0484] 作为一价取代基,优选通式: -Y-R⁶所示的基团、通式: -X-A所示的基团、-H、具有或不具有取代基的C₁₋₂₀的烷基、-NH₂、-NHR⁹(R⁹为有机基团)、-OH、-COOR⁹(R⁹为有机基团)或-OR⁹(R⁹为有机基团)。上述烷基的碳原子数优选1~10。

[0485] 作为R⁹,优选C₁₋₁₀的烷基或C₁₋₁₀的烷基羰基,更优选C₁₋₄的烷基或C₁₋₄的烷基羰基。

[0486] 式中,X在每次出现时相同或不同,表示2价连接基团或结合键。

[0487] R⁶不包含羰基、酯基、酰胺基和磺酰基中的任意一者的情况下,X优选为包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的2价连接基团。

[0488] 作为X,优选包含选自-CO-、-S(=O)₂-、-O-、-COO-、-OCO-、-S(=O)₂-O-、-O-S(=O)₂-、-CONR⁸-和-NR⁸CO-组成的组中的至少一种键的2价连接基团、C₁₋₁₀的亚烷基、或者结合键。R⁸表示H或有机基团。

[0489] 作为R⁸,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H。

[0490] 式中,A在每次出现时相同或不同,表示-COOM(M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团。4个R⁷可以相同也可以不同)。

[0491] 作为R⁷,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团。

[0492] 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。

[0493] 作为M,优选H、金属原子或NR⁷₄,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR⁷₄,进一步优选H、Na、K、Li或NH₄,进而更优选Na、K或NH₄,特别优选Na或NH₄,最优选NH₄。

[0494] 式中,Y在每次出现时相同或不同,表示选自-S(=O)₂-、-O-、-COO-、-OCO-、-CONR⁸-和-NR⁸CO-组成的组中的2价连接基团或者结合键,R⁸表示H或有机基团。

[0495] 作为Y,优选选自自由结合键、-O-、-COO-、-OCO-、-CONR⁸-和-NR⁸CO-组成的组中的2价连接基团,更优选选自自由结合键、-COO-和-OCO-组成的组中的2价连接基团。

[0496] 作为R⁸,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H。

[0497] 式中,R⁶在每次出现时相同或不同,表示在碳-碳原子间包含或不包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的碳原子数为1以上的烷基。上述R⁶的有机基团的碳原子数优选为2以上、优选为20以下、更优选为2~20、进一步优选为2~10。

[0498] R⁶的烷基在碳原子数为2以上的情况下,能够在碳-碳原子间包含1个或2个以上选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种,但在上述烷基的末端不含这些基团。上述R⁶的烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0499] 作为R⁶,优选

[0500] 通式: -R¹⁰-CO-R¹¹所示的基团、

[0501] 通式: -R¹⁰-COO-R¹¹所示的基团、

[0502] 通式: -R¹¹所示的基团、

[0503] 通式： $-R^{10}-NR^8CO-R^{11}$ 所示的基团、或者

[0504] 通式： $-R^{10}-CONR^8-R^{11}$ 所示的基团、

[0505] (式中, R^8 表示H或有机基团。 R^{10} 为亚烷基, R^{11} 为具有或不具有取代基的烷基)。

[0506] 作为 R^6 ,更优选通式： $-R^{10}-CO-R^{11}$ 所示的基团。

[0507] 作为 R^8 ,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。

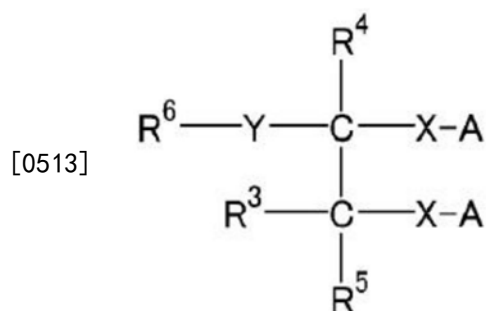
[0508] R^{10} 的亚烷基的碳原子数优选为1以上、更优选为3以上,优选为20以下、更优选为12以下、进一步优选为10以下、特别优选为8以下。另外, R^{10} 的亚烷基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~10、进一步优选为3~10。

[0509] R^{11} 的烷基的碳原子数可以为1~20、优选为1~15、更优选为1~12、进一步优选为1~10、进而更优选为1~8、尤其进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3、特别优选为1或2、最优选为1。另外,上述 R^{11} 的烷基优选仅由伯碳、仲碳、叔碳构成,特别优选仅由伯碳、仲碳构成。即,作为 R^{11} ,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基,特别最优选甲基。

[0510] 作为表面活性剂(1),优选通式(1-1)所示的化合物、通式(1-2)所示的化合物或通式(1-3)所示的化合物,更优选通式(1-1)所示的化合物或通式(1-2)所示的化合物。

[0511] 通式(1-1):

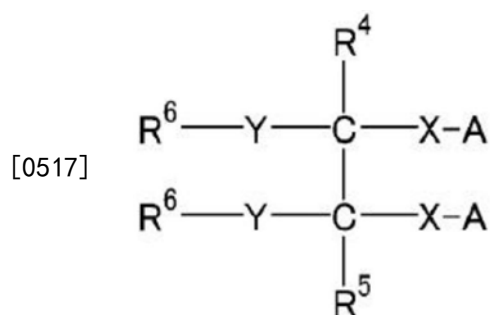
[0512] [化9]



[0514] (式中, $R^3 \sim R^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0515] 通式(1-2):

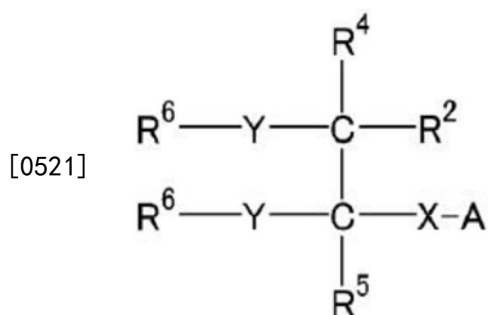
[0516] [化10]



[0518] (式中, $R^4 \sim R^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0519] 通式(1-3):

[0520] [化11]



[0522] (式中, R^2 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0523] 作为通式: -X-A所示的基团, 优选

[0524] -COOM、

[0525] - R^{12} COOM、

[0526] -OCO- R^{12} -COOM、

[0527] -COO- R^{12} -COOM、

[0528] -CONR⁸- R^{12} -COOM、

[0529] -NR⁸CO- R^{12} -COOM、

[0530] -OS(=O)₂- R^{12} -COOM

[0531] (式中, R^8 和M如上所述。 R^{12} 为C₁₋₁₀的亚烷基)。

[0532] 上述 R^{12} 的亚烷基, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

[0533] 作为通式: -Y- R^6 所示的基团, 优选

[0534] 通式: - R^{10} -CO- R^{11} 所示的基团、

[0535] 通式: -OCO- R^{10} -CO- R^{11} 所示的基团、

[0536] 通式: -COO- R^{10} -CO- R^{11} 所示的基团、

[0537] 通式: -OCO- R^{10} -COO- R^{11} 所示的基团、

[0538] 通式: -COO- R^{11} 所示的基团、

[0539] 通式: -NR⁸CO- R^{10} -CO- R^{11} 所示的基团、或者

[0540] 通式: -CONR⁸- R^{10} -NR⁸CO- R^{11} 所示的基团

[0541] (式中, R^8 、 R^{10} 和 R^{11} 如上所述)。

[0542] 式中, 作为 R^4 和 R^5 , 独立地优选H或C₁₋₄的烷基。

[0543] 上述 R^4 和 R^5 的烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0544] 作为通式(1-1)中的 R^3 , 优选H或者具有或不具有取代基的C₁₋₂₀的烷基, 更优选H或不具有取代基的C₁₋₂₀的烷基, 进一步优选H。

[0545] 上述 R^3 的烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

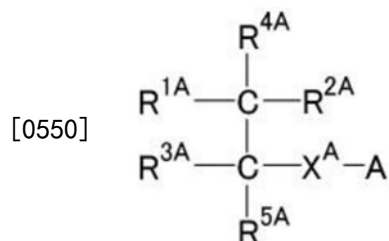
[0546] 作为通式(1-3)中的 R^2 , 优选H、OH或者具有或不具有取代基的C₁₋₂₀的烷基, 更优选

H、OH或不具有取代基的C₁₋₂₀的烷基,进一步优选H或OH。

[0547] 上述R²的烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0548] 上述羧酸型烃系表面活性剂中,作为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂,可以举出上述式(α)所示的表面活性剂、下述式(1-0A):

[0549] [化12]



[0551] (式中,R^{1A}~R^{5A}为H、在碳-碳原子间可以包含酯基的1价烃基、或者通式:-X^A-A所示的基团。但是,R^{2A}和R^{5A}中的至少一个表示通式:-X^A-A所示的基团。

[0552] X^A在每次出现时相同或不同,为2价烃基或者结合键;

[0553] A在每次出现时相同或不同,为-COOM(M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团);

[0554] R^{1A}~R^{5A}中的任意两个可以相互键合形成环)所示的表面活性剂(1-0A)等。

[0555] 通式(1-0A)中,在R^{1A}~R^{5A}中,在碳-碳原子间可以包含酯基的1价烃基的碳原子数优选为1~50、更优选为5~20。R^{1A}~R^{5A}中的烃基不包含羰基(其中不包括羧基和酯基中的羰基)。R^{1A}~R^{5A}中的任意两个可以相互键合形成环。作为上述在碳-碳原子间可以包含酯基的1价烃基,优选烷基。

[0556] 式中,在X^A中,2价烃基的碳原子数优选为1~50、更优选为5~20。X^A中的烃基不包含羰基。作为上述2价的烃基,可以举出亚烷基、烷烃二基等,优选亚烷基。

[0557] 通式(1-0A)中,R^{2A}和R^{5A}中的任意一个优选为上述通式:-X^A-A所示的基团,更优选R^{2A}为上述通式:-X^A-A所示的基团。

[0558] 通式(1-0A)中,作为优选方式,是R^{2A}为通式:-X^A-A所示的基团、R^{1A}、R^{3A}、R^{4A}和R^{5A}为H的方式。这种情况下,X^A优选为结合键或碳原子数为1~5的亚烷基。

[0559] 通式(1-0A)中,作为优选方式,也为下述方式:R^{2A}为通式:-X^A-A所示的基团,R^{1A}和R^{3A}为-Y^A-R⁶所示的基团,Y^A在每次出现时相同或不同,为-COO-、-OCO-、或者结合键,R⁶在每次出现时相同或不同,是碳原子数为1以上的烷基。这种情况下,R^{4A}和R^{5A}优选为H。

[0560] 作为通式(1-0A)所示的脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂,可以举出例如戊二酸或其盐、己二酸或其盐、庚二酸或其盐、辛二酸或其盐、壬二酸或其盐、癸二酸或其盐等。

[0561] 另外,通式(1-0A)所示的脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂可以为双链二亲水基团型合成表面活性剂,例如,作为Gemini型表面活性剂,可以举出Gemini Surf(中京油脂株式会社)、Gemsurfα142(碳原子数12月桂基)、Gemsurfα102(碳原子数10)、Gemsurfα182(碳原子数14)等。

[0562] 本发明的制造方法可以在上述聚合工序之前包括对羧酸型烃系表面活性剂(在第

2制造方法中为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂)进行自由基处理或氧化处理的工序。

[0563] 上述自由基处理只要是使上述羧酸型烃系表面活性剂产生自由基的处理即可,例如为下述处理:向反应器中加入去离子水、羧酸型烃系表面活性剂,将反应器密闭,将体系内用氮气置换,将反应器升温・升压后,投入聚合引发剂,搅拌一定时间后,将反应器进行卸压直至达到大气压为止,进行冷却。上述氧化处理是指向羧酸型烃系表面活性剂中添加氧化剂的处理。作为氧化剂,可以举出例如氧、臭氧、双氧水、氧化锰(IV)、高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸、二氧化硫等。为了促进自由基处理或氧化处理,可以在调整了pH的水溶液中进行自由基处理或氧化处理。用于进行自由基处理或氧化处理的水溶液的pH优选小于7,例如可以使用硫酸、硝酸、盐酸等调整水溶液的pH。

[0564] 本发明的制造方法中,上述聚合工序也可以进一步包括将包含羧酸型烃系表面活性剂(在第2制造方法中为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂)的水性介质的pH调节为碱性的工序。碱性是指,pH优选为7.1以上、更优选为7.5以上、进一步优选为8.0以上、特别优选为8.5以上、进而优选为9.0以上。通过将pH调节为碱性,能够提高表面活性能力。上述调节pH的工序可以在对上述羧酸型烃系表面活性剂进行自由基处理或氧化处理的工序之前进行,也可以在上述工序之后进行,优选之后进行。作为上述调节pH的方法,没有特别限定,可以举出向上述水性介质中添加pH调节剂的方法。作为上述pH调节剂,可以使用氨、NaOH、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。

[0565] 本发明的制造方法中,上述聚合使用至少一种羧酸型烃系表面活性剂即可。另外,本发明的制造方法中,作为表面活性剂,可以同时使用2种以上的上述羧酸型烃系表面活性剂,只要是具有挥发性的表面活性剂或可残留在由含氟聚合物构成的成型体等中的表面活性剂,也可以同时使用上述羧酸型烃系表面活性剂以外的其他表面活性剂。

[0566] 作为上述其他表面活性剂,可以举出非离子型表面活性剂、硅酮系表面活性剂等。

[0567] 作为上述非离子型表面活性剂,优选为选自下述物质组成的组中的至少一种,所述物质为:

[0568] 通式(240): $\text{Rf}^{241} - (\text{X}^{241})_n - \text{Y}^{241}$

[0569] (式中, Rf^{241} 为具有1~12个碳原子的部分氟代烷基或完全氟代烷基,n为0或1, X^{241} 为-O-、-COO-或-OCO-, Y^{241} 为 $-(\text{CH}_2)_p\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 或 $-(\text{OR}^{241})_q(\text{OR}^{242})_r\text{OH}$,p为1~12的整数,q为1~12的整数,r为0~12的整数, R^{241} 和 R^{242} 为具有2~4个碳原子的亚烷基。其中 R^{241} 和 R^{242} 相互不同)所示的化合物,

[0570] 通式(250): $\text{H}(\text{OR}^{251})_u(\text{OR}^{252})_v\text{OH}$

[0571] (式中, R^{251} 和 R^{252} 为具有1~4个碳原子的亚烷基,u和v为1~5的整数。其中 R^{251} 和 R^{252} 相互不同)所示的嵌段聚合物,

[0572] 在分子内具有由碳原子数为8~20个的烃基构成的疏水基和由聚环氧烷构成的亲水基的非离子性聚合物,以及

[0573] 通式(260): $\text{R}^{261}_m - \text{Si} - (\text{OR}^{262})_{4-m}$

[0574] (式中, R^{261} 为具有1~12个碳原子的烷基, R^{262} 为具有1~4个碳原子的烷基,m为1~3的整数)所示的硅化合物。

[0575] 作为通式(250)所示的嵌段聚合物,若举出具体例,则可示例出由选自聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯的组中的至少2种链段构成的嵌段聚合物。其中,可示例出聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧乙烯-聚氧丁烯嵌段聚合物,不仅可优选示例出A-B型的嵌段聚合物,还优选示例出A-B-A型的嵌段聚合物。进一步优选可通过使用聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧丙烯-聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物而以高浓度制备出稳定的含氟聚合物的分散液。此外,聚氧乙烯链段的含量为10%~50%时,被认为由再凝聚所致的凝聚物的产生少,因而优选;进而在该含量为20%~40%时,能够制备出低粘度的含氟聚合物的分散液,因而优选。对分子量没有特别限制,只要为1000g/mol~7000g/mol即可;进而特别是在分子量为2500g/mol~6500g/mol时,能够制备出粘度低、分散性优异的分散液。

[0576] 作为硅酮系表面活性剂,可以举出Silicone Surfactants, R.M.Hill, Marcel Dekker, Inc., ISBN:0-8247-00104中记载的物质。硅酮系表面活性剂的结构包含明确的疏水性部分和亲水性部分。疏水性部分包含1个以上的二烷基硅氧烷单元,此处,硅原子上的取代基完全为烃。

[0577] 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。

[0578] 硅酮系表面活性剂的亲水性部分可以包含膦酸酯、磷酸酯、羧酸酯、碳酸酯、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。

[0579] 作为这样的硅酮系表面活性剂,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。

[0580] 硅酮系表面活性剂的亲水性部分的极性部分可以包含:聚氧乙烯(PEO)以及混合的聚氧乙烯/氧丙烯聚醚(PEO/PPG)等聚醚;单糖类和二糖类;以及由吡咯烷酮等水溶性杂环形成的非离子性基团。氧化乙烯相对于氧化丙烯(EO/PO)的比例可以在混合的聚氧乙烯/氧丙烯聚醚中变化。

[0581] 硅酮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。在本发明的实施中优选的是具有非离子性部分的硅酮系、即非离子性硅酮系表面活性剂。

[0582] 硅酮系表面活性剂的结构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,硅酮系表面活性剂可以包含接枝聚合物。

[0583] 关于硅酮系表面活性剂,在美国专利第6,841,616号说明书中也有公开。

[0584] 作为硅酮系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。

[0585] 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。

[0586] 作为磺基琥珀酸酯烃系表面活性剂,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。

[0587] 作为烃系表面活性剂,还可以举出Omnova Solutions, Inc.的PolyFox (注册商标) 表面活性剂 (PolyFoxTMPF-156A、PolyFoxTMPF-136A等)。

[0588] 在合用上述羧酸型烃系表面活性剂 (在第2制造方法中为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂) 与其他表面活性剂的情况下,相对于表面活性剂的总量,羧酸型烃系表面活性剂的含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、特别优选为80质量%以上、特别优选为90质量%以上。在上述聚合工序中,优选实质上不合用羧酸型烃系表面活性剂与其他表面活性剂,作为其他表面活性剂的含量,优选为表面活性剂的总量的1质量%以下、更优选为0.5质量%以下、进一步优选为0.1质量%以下。

[0589] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,优选为选自由式 (a) 所示的表面活性剂、上述通式 (1-0) 所示的表面活性剂 (1-0)、上述式 (a) 所示的表面活性剂 (a)、上述式 (b) 所示的表面活性剂 (b) 以及对这些表面活性剂进行了自由基处理或氧化处理的表面活性剂组成的组中的至少一种。

[0590] 作为上述脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂,优选为选自由式 (a) 所示的表面活性剂、上述通式 (1-0A) 所示的表面活性剂以及对这些表面活性剂进行了自由基处理或氧化处理的表面活性剂组成的组中的至少一种,特别优选为选自由式 (a) 所示的表面活性剂以及对式 (a) 所示的表面活性剂进行了自由基处理或氧化处理的表面活性剂组成的组中的至少一种。

[0591] 上述聚合工序优选在实质上不存在含氟表面活性剂的条件下将含氟单体聚合。

[0592] 以往,在含氟聚合物的聚合中使用了含氟表面活性剂,但本发明的制造方法即便不使用含氟表面活性剂也能得到上述特定含氟化合物的含量降低的含氟聚合物粉末。

[0593] 本说明书中,“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10ppm以下,优选为1ppm以下、更优选为100ppb以下、进一步优选为10ppb以下、进而更优选为1ppb以下。

[0594] 作为上述含氟表面活性剂,可以举出阴离子型含氟表面活性剂等。

[0595] 上述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。

[0596] 作为上述含氟表面活性剂,也可以是阴离子性部分的分子量为1000以下、更优选为800以下、进一步优选为600以下的包含氟的表面活性剂。

[0597] 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 $F(CF_2)_nCOOM$ 的情况下,为“ $F(CF_2)_nCOO$ ”的部分。

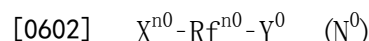
[0598] 另外,作为上述含氟表面活性剂,可以举出LogP_{OW}为3.5以下的含氟表面活性剂。上述LogP_{OW}是1-辛醇与水的分配系数,由 $\log P$ [式中,P表示含有含氟表面活性剂的辛醇/水 (1:1) 混合液发生相分离时的辛醇中的含氟表面活性剂浓度/水中的含氟表面活性剂浓度比] 来表示。

[0599] 上述LogP_{OW}如下算出:在柱:TOSOH ODS-120T柱 ($\phi 4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$ 、东曹株式会社制造)、洗脱液:乙腈/0.6质量% $HClO_4$ 水=1/1 (vol/vol%)、流速:1.0ml/分钟、样品量:300 μL 、柱温:40℃、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。

[0600] 作为上述含氟表面活性剂,具体而言,可以举出美国专利申请公开第2007/0015864号说明书、美国专利申请公开第2007/0015865号说明书、美国专利申请公开第2007/0015866号说明书、美国专利申请公开第2007/0276103号说明书、美国专利申请公开第2007/0117914号说明书、美国专利申请公开第2007/142541号说明书、美国专利申请公开第2008/0015319号说明书、美国专利第3250808号说明书、美国专利第3271341号说明书、日本特开2003-119204号公报、国际公开第2005/042593号、国际公开第2008/060461号、国际公开第2007/046377号、国际公开第2007/119526号、国际公开第2007/046482号、国际公开第2007/046345号、美国专利申请公开第2014/0228531号、国际公开第2013/189824号、国际公开第2013/189826号中记载的含氟表面活性剂等。

[0601] 作为上述阴离子型含氟表面活性剂,可以举出下述通式(N⁰):



[0603] (式中,Xⁿ⁰为H、Cl或F。Rfⁿ⁰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。Y⁰为阴离子性基团)所示的化合物。

[0604] Y⁰的阴离子性基团可以为-COOM、-SO₂M或-SO₃M,也可以为-COOM或-SO₃M。

[0605] M为H、金属原子、NR^y₄、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^y为H或有机基团。

[0606] 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。

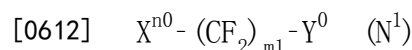
[0607] 作为R⁷,可以为H或C₁₋₁₀的有机基团,也可以为H或C₁₋₄的有机基团,还可以为H或C₁₋₄的烷基。

[0608] M可以为H、金属原子或NR^y₄,也可以为H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^y₄,还可以为H、Na、K、Li或NH₄。

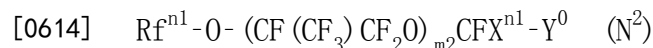
[0609] 上述Rfⁿ⁰中,H的50%以上可以被氟取代。

[0610] 作为上述通式(N⁰)所示的化合物,可以举出:

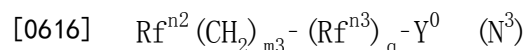
[0611] 下述通式(N¹):



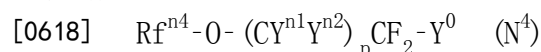
[0613] (式中,Xⁿ⁰为H、Cl和F,m₁为3~15的整数,Y⁰为上述定义的物质)所示的化合物;下述通式(N²):



[0615] (式中,Rfⁿ¹是碳原子数为1~5的全氟烷基,m₂为0~3的整数,Xⁿ¹为F或CF₃,Y⁰为上述定义的物质)所示的化合物;下述通式(N³):



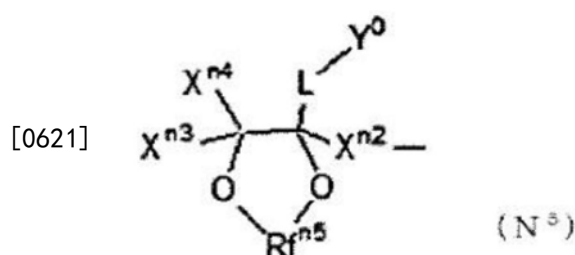
[0617] (式中,Rfⁿ²是碳原子数为1~13的可包含醚键的部分或完全氟化的烷基,m₃为1~3的整数,Rfⁿ³是直链状或支链状的全氟亚烷基,q为0或1,Y⁰为上述定义的物质)所示的化合物;下述通式(N⁴):



[0619] (式中,Rfⁿ⁴是碳原子数为1~12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,Yⁿ¹和Yⁿ²相同或不同,为H或F,p为0或1,Y⁰为上述定义的物质)所示的化合物;以及

下述通式(N⁵):

[0620] [化13]



[0622] (式中,Xⁿ²、Xⁿ³和Xⁿ⁴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。Rfⁿ⁵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,Y⁰为上述定义的物质。其中,Xⁿ²、Xⁿ³、Xⁿ⁴和Rfⁿ⁵的合计碳原子数为18以下)所示的化合物。

[0623] 作为上述通式(N⁰)所示的化合物,更具体而言,可以举出下述通式(I)所示的全氟羧酸(I)、下述通式(II)所示的ω-H全氟羧酸(II)、下述通式(III)所示的全氟聚醚羧酸(III)、下述通式(IV)所示的全氟烷基亚烷基羧酸(IV)、下述通式(V)所示的全氟烷氧基氟代羧酸(V)、下述通式(VI)所示的全氟烷基磺酸(VI)、下述通式(VII)所示的ω-H全氟磺酸(VII)、下述通式(VIII)所示的全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)、下述通式(IX)所示的烷基亚烷基羧酸(IX)、下述通式(X)所示的氟代羧酸(X)、下述通式(XI)所示的烷氧基氟代磺酸(XI)、下述通式(XII)所示的化合物(XII)、下述通式(XIII)所示的化合物(XIII)等。

[0624] 上述全氟羧酸(I)由下述通式(I)

[0625] $F(CF_2)_{n1}COOM$ (I)

[0626] (式中,n1为3~14的整数,M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团)所表示。

[0627] 上述ω-H全氟羧酸(II)由下述通式(II)

[0628] $H(CF_2)_{n2}COOM$ (II)

[0629] (式中,n2为4~15的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0630] 上述全氟聚醚羧酸(III)由下述通式(III)

[0631] $Rf^1-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n3}CF(CF_3)COOM$ (III)

[0632] (式中,Rf¹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。

[0633] 上述全氟烷基亚烷基羧酸(IV)由下述通式(IV)

[0634] $Rf^2(CH_2)_{n4}Rf^3COOM$ (IV)

[0635] (式中,Rf²是碳原子数为1~5的全氟烷基,Rf³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。

[0636] 上述烷氧基氟代羧酸(V)由下述通式(V)

[0637] $Rf^4-O-CY^1Y^2CF_2-COOM$ (V)

[0638] (式中,Rf⁴是碳原子数为1~12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,Y¹和Y²相同或不同,为H或F,M为上述定义的物质)所表示。

[0639] 上述全氟烷基磺酸(VI)由下述通式(VI)

[0640] $F(CF_2)_{n5}SO_3M$ (VI)

[0641] (式中, $n5$ 为 3~14 的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0642] 上述 ω -H 全氟磺酸 (VII) 由下述通式 (VII)

[0643] $H(CF_2)_{n6}SO_3M$ (VII)

[0644] (式中, $n6$ 为 4~14 的整数, M 为上述定义的物质) 所表示。

[0645] 上述全氟烷基亚烷基磺酸 (VIII) 由下述通式 (VIII)

[0646] $Rf^5(CH_2)_{n7}SO_3M$ (VIII)

[0647] (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。

[0648] 上述烷基亚烷基羧酸 (IX) 由下述通式 (IX)

[0649] $Rf^6(CH_2)_{n8}COOM$ (IX)

[0650] (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。

[0651] 上述氟代羧酸 (X) 由下述通式 (X)

[0652] $Rf^7-O-Rf^8-O-CF_2-COOM$ (X)

[0653] (式中, Rf^7 是碳原子数为 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^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。

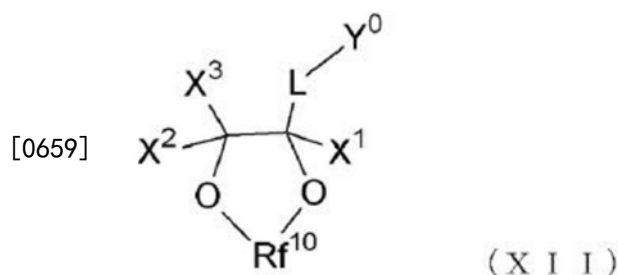
[0654] 上述烷氧基氟磺酸 (XI) 由下述通式 (XI)

[0655] $Rf^9-O-CY^1Y^2CF_2-SO_3M$ (XI)

[0656] (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。

[0657] 上述化合物 (XII) 由下述通式 (XII) :

[0658] [化14]



[0660] 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。

[0661] 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)。

[0662] 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。

[0663] 上述化合物 (XIII) 由下述通式 (XIII) :

[0664] $Rf^{11}-O-(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$ (XIII)

[0665] (式中, Rf^{11} 是包含氯的碳原子数为1~5的氟代烷基, n_9 为0~3的整数, n_{10} 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 $CF_2ClO(CF_2CF(CF_3)O)_{n_9}(CF_2O)_{n_{10}}CF_2COONH_4$ (平均分子量750的混合物、式中 n_9 和 n_{10} 为上述定义的数)。

[0666] 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。

[0667] 上述聚合工序可以进一步在成核剂的存在下将含氟单体聚合。

[0668] 作为上述成核剂, 优选为例如选自自由氟代聚醚、非离子型表面活性剂以及链转移剂组成的组中的至少一种。

[0669] 该情况下, 上述聚合工序优选为下述工序: 在羧酸型烃系表面活性剂和上述成核剂的存在下在水性介质中将含氟单体聚合, 由此得到含氟聚合物。

[0670] 作为上述氟代聚醚, 优选全氟聚醚。

[0671] 上述氟代聚醚优选具有式 (1a) ~ (1d) 所示的重复单元。

[0672] $(-CFCF_3-CF_2-O-)_n$ (1a)

[0673] $(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n$ (1b)

[0674] $(-CF_2-CF_2-O-)_n(-CF_2-O-)_m$ (1c)

[0675] $(-CF_2-CFCF_3-O-)_n(-CF_2-O-)_m$ (1d)

[0676] (式 (1a) ~ (1d) 中, m 和 n 为1以上的整数。)

[0677] 作为上述氟代聚醚, 优选氟代聚醚酸或其盐, 上述氟代聚醚酸优选为羧酸、磺酸、磺酰胺、或者膦酸, 更优选为羧酸。在氟代聚醚酸或其盐中, 优选氟代聚醚酸的盐, 更优选氟代聚醚酸的铵盐, 进一步优选氟代聚醚羧酸的铵盐。

[0678] 上述氟代聚醚酸或其盐可以具有: 分子的主链中的氧原子被具有1~3个碳原子的饱和氟碳基隔开的任意链结构。在分子中可以存在2种以上的氟碳基。

[0679] 作为上述氟代聚醚酸或其盐, 优选为下述式:

[0680] $CF_3-CF_2-CF_2-O(-CFCF_3-CF_2-O-)_nCFCF_3-COOH$ 、

[0681] $CF_3-CF_2-CF_2-O(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n-CF_2-CF_2COOH$ 、或者

[0682] $HOOC-CF_2-O(-CF_2-CF_2-O-)_n(-CF_2-O-)_mCF_2COOH$

[0683] (式中, m 和 n 与上述相同)

[0684] 所示的化合物或它们的盐。

[0685] 这些结构由 Kasai 在 J. Appl. Polymer Sci. 57, 797 (1995) 中进行了研究。如此处所公开, 这种氟代聚醚可以在一端或两端具有羧酸基或其盐。同样, 这种氟代聚醚可以在一端或两端具有磺酸或膦酸基或其盐。除此以外, 在两端具有酸官能团的氟代聚醚可在各端部具有不同的基团。关于单官能性氟代聚醚, 分子的另一末端通常被过氟化, 也可以含有氢或氯原子。

[0686] 在一端或两端具有酸基的氟代聚醚具有至少2个醚氧、优选具有至少4个醚氧、进而更优选具有至少6个醚氧。优选间隔开醚氧的氟碳基中的至少一个、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, 优选氟代聚醚合计具有至少15个碳原子, 例如, 上述重复单元结构中的 n 或 $n+m$ 的优选最小值至少为5。在一端或两端具有酸基的2种以上的氟代聚醚可用于本发明的方法中。典型地, 在单一种类的特定氟代聚醚化合物的制造中, 除非特别注意, 否则氟代聚

醚能够以相对于平均分子量的分子量范围内的各种比例含有两种以上的化合物。

[0687] 上述氟代聚醚的数均分子量优选为800g/mol以上。氟代聚醚酸或其盐由于在水性介质中的分散有可能困难,因此数均分子量优选小于6000g/mol。氟代聚醚酸或其盐的数均分子量更优选为800g/mol~3500g/mol、进一步优选为1000g/mol~2500g/mol。

[0688] 上述氟代聚醚的量相对于水性介质优选为5ppm~3000ppm、更优选为5ppm~2000ppm,进一步优选的下限为10ppm,进一步优选的上限为100ppm。

[0689] 作为上述成核剂的非离子型表面活性剂可以举出上述的非离子型表面活性剂,优选为不含氟的非离子型表面活性剂。可以举出例如下述通式(i)

[0690] R^3-O-A^1-H (i)

[0691] (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。 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。

[0692] 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。

[0693] 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。

[0694] 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烷基。

[0695] 作为上述非离子型表面活性剂的具体例,可以举出 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-O-(C_2H_4O)_9-H$ 、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_9-(CH(CH_3)CH_2O)-H$ 、 $C_{16}H_{33}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-O-(C_2H_4O)_9-H$ 等。作为上述非离子型表面活性剂的市售品,可以举出例如Genapol X080(产品名、Clariant公司制造)、以Noigen TDS-80(商品名)为例的Noigen TDS系列(第一工业制药公司制造)、以Leocol TD-90(商品名)为例的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(陶氏公司制造)等。

[0696] 上述非离子表面活性剂也优选为具有平均约4~约18个氧化乙烯单元的2,6,8-三甲基-4-壬醇的乙氧基化物、具有平均约6~约12个氧化乙烯单元的2,6,8-三甲基-4-壬醇的乙氧基化物、或其混合物。这种类型的非离子型表面活性剂例如也作为TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10以及TERGITOL TMN-100X(均为产品名、陶氏化学公司制造)有市售。

[0697] 另外,非离子型表面活性剂的疏水基可以为烷基酚基、直链烷基和支链烷基中的任一种。

[0698] 例如,作为非离子型表面活性剂,可以举出例如下述通式(ii)

[0699] $R^4-C_6H_4-O-A^2-H$ (ii)

[0700] (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)所示的聚氧乙烯烷基苯基醚系非离子性化合物。作为上述聚氧乙烯烷基苯基醚系非离子性化合物,具体而言,可以举出TRITON(注册商标)X-100(商品名、陶氏化学公司制造)等。

[0701] 作为该非离子型表面活性剂,可以举出由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

[0702] 上述非离子型表面活性剂的量相对于水性介质优选为0.1质量%~0.0000001质量%、更优选为0.01质量%~0.000001质量%。

[0703] 作为上述链转移剂,可以举出例如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯类、以及异戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、各种硫醇、四氯化碳等各种卤代烃、环己烷等。

[0704] 作为链转移剂可以使用溴化合物或碘化合物。作为使用溴化合物或碘化合物进行的聚合方法,可以举出例如在实质上无氧的状态下、在溴化合物或碘化合物的存在下在水性介质中进行含氟单体的聚合的方法(碘转移聚合法)。作为所使用的溴化合物或碘化合物的代表例,可以举出例如通式:

[0705] $R^aI_xBr_y$

[0706] (式中, x 和 y 分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^a 是碳原子数为1~16的饱和或不饱和的氟烷基或氯氟烷基、或者碳原子数为1~3的烷基,该 R^a 含有或不含有氧原子)所示的化合物。通过使用溴化合物或碘化合物,碘或溴被导入聚合物中,起到作为交联点的功能。

[0707] 作为碘化合物,可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代物、二碘单溴取代物、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代物等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0708] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选选自烷烃和醇组成的组中的至少一种。烷烃的碳原子数优选为1~6、更优选为1~5。另外,醇的碳原子数优选为1~5、更优选为1~4。作为链转移剂,特别优选选自甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、甲醇、乙醇以及异丙醇组成的组中的至少一种。

[0709] 上述链转移剂的量相对于水性介质优选为0.001ppm~10000ppm。上述链转移剂的量相对于水性介质更优选为0.01ppm以上、进一步优选为0.05ppm以上、特别优选为0.1ppm以上。另外,相对于水性介质更优选为1000ppm以下、进一步优选为500ppm以下、特别优选为100ppm以下。

[0710] 上述链转移剂可以在聚合开始前一次性添加到反应容器中,可以在聚合开始后一次性添加,可以在聚合中分成数次添加,另外也可以在聚合中连续添加。

[0711] 另外,本发明的制造方法中,除了上述烃系表面活性剂和根据期望使用的其他具有表面活性能力的化合物以外,还可以使用用于稳定各化合物的添加剂。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。

[0712] 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℃。

[0713] 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、在含氟单体的乳液聚合后与含氟聚合物水性乳化液完全分离而不会成为污染成分。

[0714] 上述制造方法中的聚合可以如下进行:在聚合反应器中投入水性介质、上述烃系表面活性剂、单体和根据需要的其他添加剂,对反应器的内容物进行搅拌,并将反应器保持在规定的聚合温度,接着加入规定量的聚合引发剂引发聚合反应,由此可以进行聚合。在聚合反应开始后,可以根据目的追加添加单体、聚合引发剂、链转移剂和上述表面活性剂等。也可以在聚合反应开始后添加上述烃系表面活性剂。

[0715] 作为上述聚合引发剂,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、目标含氟聚合物的分子量、反应速度来适当地确定。

[0716] 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。

[0717] 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。

[0718] 例如,在30℃以下的低温实施聚合的情况下等,作为聚合引发剂,优选使用氧化剂与还原剂组合而成的氧化还原引发剂。作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵等。作为还原剂,可以举出溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。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)。

[0719] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、高锰酸钾/草酸铵、三乙

酸锰/草酸、三乙酸锰/草酸铵、硝酸铈铵/草酸、硝酸铈铵/草酸铵等,优选高锰酸钾/草酸。在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先将氧化剂或还原剂中的任一者投入到聚合釜中,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用高锰酸钾/草酸的情况下,优选向聚合釜中投入草酸并向其中连续地添加高锰酸钾。

[0720] 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。

[0721] 作为上述聚合引发剂,也可以使用自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂,优选过氧化物。作为自由基聚合引发剂,可以举出上述的油溶性自由基聚合引发剂、水溶性自由基聚合引发剂等,优选上述水溶性自由基聚合引发剂。作为水溶性自由基聚合引发剂,更优选为过氧化物,进一步优选为过硫酸盐、有机过氧化物、或者它们的混合物。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾等。作为有机过氧化物,可以举出过氧化二琥珀酸、过氧化二戊二酸等。进而更优选为过硫酸铵、过氧化二琥珀酸。上述聚合工序中,例如,相对于水性介质优选添加5ppm以上的过硫酸铵,更优选为10ppm以上、进一步优选为20ppm以上、进而更优选为30ppm以上、尤其优选为40ppm以上、尤其更优选为50ppm以上、特别优选为80ppm以上、尤其特别优选为100ppm以上。上述聚合工序中,可以在开始聚合后连续或间歇地加入自由基聚合引发剂。

[0722] 上述水性介质是指使聚合进行的反应介质,是包含水的液体。上述水性介质只要包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[0723] 在通过上述聚合得到的水性分散液中,含氟聚合物的平均一次粒径例如为50nm~500nm。平均一次粒径的下限优选为100nm、更优选为150nm。平均一次粒径的上限优选为400nm、更优选为350nm。

[0724] 上述平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。关于上述平均一次粒径,制成将含氟聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的含氟聚合物水性分散液,可以使用动态光散射法在25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累计70次的条件下进行测定。作为动态光散射法,可以使用例如ELSZ-1000S(大塚电子株式会社制造)。

[0725] 上述羧酸型烃系表面活性剂也可以作为用于将通过聚合得到的含氟聚合物分散在水性介质中的分散剂而适当地使用。

[0726] 上述聚合中,通常得到含有由上述含氟聚合物构成的颗粒、上述表面活性剂、以及上述水性介质的水性分散液。上述水性分散液是在上述表面活性剂的存在下将由含氟聚合物构成的颗粒分散在水性介质中而成的。

[0727] 上述水性分散液中的羧酸型烃系表面活性剂的含量的下限值相对于含氟聚合物优选为10ppb、更优选为100ppb、进一步优选为1ppm、进而更优选为10ppm、特别优选为50ppm。上限值相对于含氟聚合物优选为100000ppm、更优选为50000ppm、进一步优选为10000ppm、进一步优选为5000ppm。

[0728] 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、以及将由含氟聚合物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。

[0729] 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)。

[0730] 非离子型表面活性剂没有特别限定,可以使用后述的物质。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。

[0731] 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。

[0732] 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。

[0733] 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。

[0734] 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。

[0735] 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含氟聚合物浓度浓缩至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。

[0736] 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。

[0737] 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。

[0738] 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。

[0739] 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%。

[0740] 本发明的含氟聚合物粉末的制造方法可以包括回收上述聚合工序中得到的含氟聚合物水性分散液的工序。

[0741] 另外,本发明的含氟聚合物粉末的制造方法可以包括回收凝析的湿润含氟聚合物粉末的工序。

[0742] 作为上述含氟聚合物,可以举出聚合物中的单体的摩尔分数最多的单体(下文中称为“最多单体”)为TFE的TFE聚合物、最多单体为VDF的VDF聚合物、最多单体为CTFE的CTFE聚合物等。以下,对于各含氟聚合物,记载更优选的方式。

[0743] 作为TFE聚合物,可以适当地为TFE均聚物,可以为由下述成分构成的共聚物,所述成分为:(1) TFE;(2) 具有2~8个碳原子的1种或2种以上的TFE以外的含氟单体,特别是VDF、HFP或者CTFE;以及(3) 其他单体。作为上述(3) 其他单体,可以举出例如具有碳原子为1~5个、特别是碳原子为1~3个的烷基的氟代(烷基乙烯基醚);氟代间二氧杂环戊烯;全氟烷基乙烯; ω -氢化全氟烯烃;全氟烯丙基醚;等等。

[0744] 作为TFE聚合物,还可以为TFE与1种或2种以上的非含氟单体的共聚物。作为上述非含氟单体,可以举出例如乙烯、丙烯等烯烃类;乙烯基酯类;乙烯基醚类。作为TFE聚合物,还可以为TFE、具有2~8个碳原子的1种或2种以上的含氟单体、以及1种或2种以上的非含氟单体的共聚物。

[0745] 作为VDF聚合物,可以适当地为由下述成分构成的共聚物,所述成分为:(1) VDF;(2) 具有2~8个碳原子的1种或2种以上的VDF以外的氟代烯烃,特别是TFE、HFP或者CTFE;以及(3) 具有碳原子为1~5个、特别是碳原子为1~3个的烷基的全氟(烷基乙烯基醚);等等。

[0746] 作为CTFE聚合物,可以适当地为由下述成分构成的共聚物,所述成分为:(1) CTFE;(2) 具有2~8个碳原子的1种或2种以上的CTFE以外的氟代烯烃,特别是TFE或者HFP;以及(3) 具有碳原子为1~5个、特别是碳原子为1~3个的烷基的全氟(烷基乙烯基醚)。

[0747] 作为CTFE聚合物,还可以为CTFE与1种或2种以上的非含氟单体的共聚物,作为上述非含氟单体,可以举出乙烯、丙烯等烯烃类;乙烯基酯类;乙烯基醚类等。

[0748] 由本发明的制造方法制造出的含氟聚合物可以为玻璃状、塑性或弹性体性。这些物质为非晶性或部分结晶性,可以供至压缩烧制加工、熔融加工或非熔融加工中。

[0749] 本发明的制造方法例如可以适当地制造下述物质:(I) 作为非熔融加工性氟树脂的四氟乙烯聚合物[TFE聚合物(PTFE)],(II) 作为熔融加工性氟树脂的乙烯/TFE共聚物[ETFE]、TFE/HFP共聚物[FEP]、TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物[PFA、MFA等]、TFE/全氟烯丙基醚共聚物、电解质聚合物前体等。

[0750] 作为上述含氟聚合物,优选氟树脂,其中更优选由下式计算出的氟取代率为50%以上的氟树脂,进一步优选上述氟取代率大于50%的氟树脂,进而更优选上述氟取代率为55%以上的氟树脂,更进一步优选上述氟取代率为60%以上的氟树脂,进而进一步优选上述氟取代率为75%以上的氟树脂,特别优选上述氟取代率为80%以上的氟树脂,最优选上述氟取代率为90%~100%的氟树脂即全氟树脂。

[0751] (式)

[0752] 氟取代率(%) = (构成含氟聚合物的碳原子上键合的氟原子的个数) / ((构成含氟聚合物的碳原子上键合的氢原子的个数) + (构成含氟聚合物的碳原子上键合的氟原子和氯

原子的个数)) $\times 100$

[0753] 作为上述全氟树脂,更优选上述氟取代率为95%~100%的氟树脂,进一步优选PTFE、FEP、PFA,特别优选PTFE,尤其进一步优选高分子量的PTFE。

[0754] 上述含氟聚合物可以具有核壳结构。作为具有核壳结构的含氟聚合物,例如可以举出在颗粒中包含高分子量的PTFE的核和更低分子量的PTFE或改性的PTFE的壳的改性PTFE。作为这样的改性PTFE,可以举出例如日本特表2005-527652号公报中记载的PTFE。

[0755] 作为上述核壳结构,可以采用下述结构。

[0756] 核:TFE均聚物壳:TFE均聚物

[0757] 核:改性PTFE壳:TFE均聚物

[0758] 核:改性PTFE壳:改性PTFE

[0759] 核:TFE均聚物壳:改性PTFE

[0760] 核:低分子量PTFE壳:高分子量PTFE

[0761] 核:高分子量PTFE壳:低分子量PTFE

[0762] 具有上述核壳结构的含氟聚合物中,核的比例的下限优选为0.5质量%、更优选为1.0质量%、进一步优选为3.0质量%、特别优选为5.0质量%、最优选为10.0质量%。核的比例的上限优选为99.5质量%、更优选为99.0质量%、进一步优选为98.0质量%、进而更优选为97.0质量%、特别优选为95.0质量%、最优选为90.0质量%。

[0763] 具有上述核壳结构的含氟聚合物中,壳的比例的下限优选为0.5质量%、更优选为1.0质量%、进一步优选为3.0质量%、特别优选为5.0质量%、最优选为10.0质量%。壳的比例的上限优选为99.5质量%、更优选为99.0质量%、进一步优选为98.0质量%、进而更优选为97.0质量%、特别优选为95.0质量%、最优选为90.0质量%。

[0764] 具有上述核壳结构的含氟聚合物中,也可以使上述核或上述壳为2层以上的构成。例如可以为具有3层结构(该3层结构具有改性PTFE的核中心部、TFE均聚物的核外层部、以及改性PTFE的壳)的含氟聚合物。作为这样的具有3层结构的含氟聚合物,例如可以举出国际公开第2006/054612号中记载的PTFE。

[0765] 由本发明的制造方法适当地制造出的上述(I)非熔融加工性氟树脂和(II)熔融加工性氟树脂优选按下述方式制造。

[0766] (I)非熔融加工性氟树脂

[0767] 本发明的制造方法中,TFE的聚合通常在聚合温度10℃~150℃、聚合压力0.05MPaG~5MPaG下进行。例如,聚合温度更优选为30℃以上、进一步优选为50℃以上。另外,更优选为120℃以下、进一步优选为100℃以下。另外,聚合压力更优选为0.3MPaG以上、进一步优选为0.5MPaG以上,另外更优选为5.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。特别是,从提高含氟聚合物的获得量的方面出发,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、更优选为2.0MPaG以上。

[0768] 在一个方式中,关于上述聚合,向具备搅拌机的耐压反应容器中投入纯水,脱氧后投入TFE,使其成为规定的温度,添加聚合引发剂,引发反应。在压力随着反应的进行而降低的情况下,为了维持初期压力,连续地或间歇地追加供给追加的TFE。在供给了规定量的TFE的时刻停止供给,对反应容器内的TFE进行吹扫,使温度恢复室温,终止反应。为了使压力不降低,可以连续地或间歇地追加供给追加的TFE。

[0769] 上述TFE聚合物(PTFE)的制造中,也可以将已知的各种改性单体合用。本说明书中,上述PTFE是不仅包括TFE均聚物、而且还包括作为TFE与改性单体的共聚物的非熔融加工性的物质(下文中称为“改性PTFE”)的概念。

[0770] 上述PTFE可以为TFE均聚物,也可以为包含99.0质量%以上的基于TFE的聚合单元和1.0质量%以下的基于改性单体的聚合单元的改性PTFE。

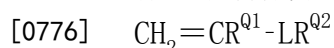
[0771] 上述改性PTFE中,基于改性单体的聚合单元(下文中也记为“改性单体单元”)的含量相对于改性PTFE的全部聚合单元优选为0.00001质量%~1.0质量%的范围。作为改性单体单元的下限,更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、更进一步优选为0.005质量%。作为改性单体单元的上限,为0.90质量%、0.50质量%、0.40质量%、0.30质量%、0.20质量%、0.15质量%、0.10质量%、0.05质量%。

[0772] 本说明书中,上述改性单体单元是指作为PTFE的分子结构的一部的、来自改性单体的部分。

[0773] 本说明书中,构成PTFE的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。另外,构成PTFE的各单体的含量也可以通过计算由聚合中使用的改性单体的添加量求出。

[0774] 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。

[0775] 作为非含氟单体没有特别限定,可以举出通式:

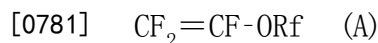


[0777] (式中, R^{Q1} 表示氢原子或烷基。 L 表示单键、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-*$ 或 $-\text{O}-$ 。 $*$ 表示与 R^{Q2} 的键合位置。 R^{Q2} 表示氢原子、烷基或腈基)所示的单体。

[0778] 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。

[0779] 作为含氟单体,只要能够与TFE共聚就没有特别限定,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;氟代乙烯基醚;(全氟烷基)乙烯;全氟烯丙基醚等。另外,所使用的改性单体可以为1种,也可以为2种以上。

[0780] 作为氟代乙烯基醚,没有特别限定,可以举出例如下述通式(A):



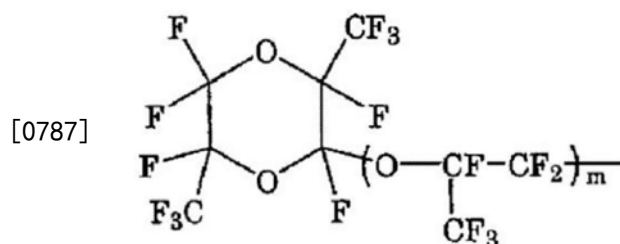
[0782] (式中, Rf 表示全氟有机基团)所示的全氟不饱和化合物等。本说明书中,上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0783] 作为氟代乙烯基醚,可以举出例如上述通式(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。

[0784] 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。

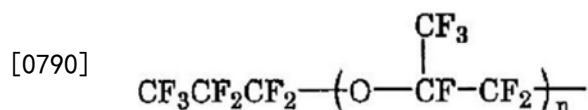
[0785] 作为上述全氟乙烯基醚,进一步可以举出上述通式(A)中Rf是碳原子数为4~9的全氟(烷氧基烷基)的单体、Rf是下式:

[0786] [化15]



[0788] (式中,m表示0或1~4的整数)所示的基团的单体、Rf是下式:

[0789] [化16]



[0791] (式中,n表示1~4的整数)所示的基团的单体等。

[0792] 作为含氢氟代烯烃,可以举出 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z体) 等。

[0793] 作为全氟乙烯基醚,优选为选自由全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚) (PEVE) 和全氟(丙基乙烯基醚) (PPVE) 组成的组中的至少一种,更优选为PMVE。

[0794] 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。

[0795] 作为全氟烯丙基醚,可以举出例如

[0796] 通式: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{ORf}$

[0797] (式中,Rf表示全氟有机基团)所示的含氟单体。

[0798] 上述通式的Rf与通式(A)的Rf相同。作为Rf,优选碳原子数为1~10的全氟烷基或碳原子数为1~10的全氟烷氧基烷基。作为全氟烯丙基醚,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 组成的组中的至少一种,进一步优选为 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

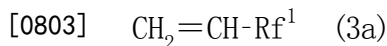
[0799] 作为上述改性单体,也优选例示出单体反应性比为0.1~8的共聚单体(3)。通过存在共聚单体(3),能够得到粒径小的PTFE颗粒,能够得到分散稳定性高的水性分散液。

[0800] 此处,与TFE的共聚中的单体反应性比是如下得到的值:在生长自由基小于基于TFE的重复单元时,将该生长自由基与TFE反应时的速度常数除以该生长自由基与共聚单体反应时的速度常数,所得到的值即为上述单体反应性比。该值越低,表示共聚单体与TFE的反应性越高。单体反应性比可以如下算出:使TFE与共聚单体进行共聚,求出刚开始后的生成聚合物中的组成,由Fineman-Ross式算出。

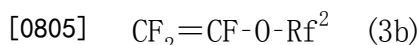
[0801] 上述共聚在内容积为6.0L的不锈钢制高压釜中使用3600g的去离子脱气水、相对于上述水为1000ppm的全氟辛酸铵、100g的石蜡,以压力0.78MPa、温度70℃实施。将0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0g的共聚单体分别加入到反应器中,加入0.072g的过硫酸铵(相对于水为20ppm),为了维持0.78MPa的聚合压力,连续地供给TFE。在TFE投料量达到1000g时,停止

搅拌,进行卸压至反应器达到大气压为止。冷却后,分离出石蜡,由此得到包含生成聚合物的水性分散液。对上述水性分散液进行搅拌使生成聚合物凝析,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。

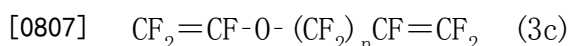
[0802] 作为单体反应性比为0.1~8的共聚单体(3),优选为选自由式(3a)~(3d)所示的共聚单体组成的组中的至少一种。



[0804] (式中, Rf^1 是碳原子数为1~10的全氟烷基。)

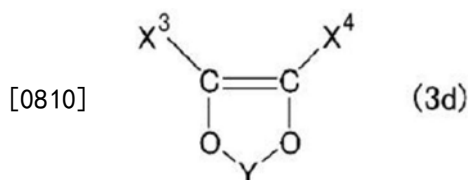


[0806] (式中, Rf^2 是碳原子数为1~2的全氟烷基。)



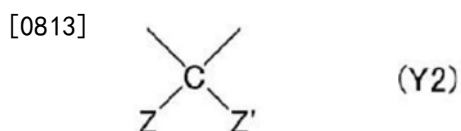
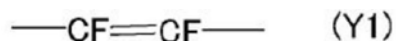
[0808] (式中,n为1或2。)

[0809] [化17]



[0811] (式中, X^3 和 X^4 为F、Cl或甲氧基,Y为式Y1或Y2。)

[0812] [化18]



[0814] (式Y2中,Z和Z' 为F或碳原子数为1~3的氟代烷基。)

[0815] 共聚单体(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%、进一步优选为0.001质量%、更进一步优选为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%。

[0816] 作为上述改性单体,由于能够得到改性聚四氟乙烯颗粒的平均一次粒径小、一次颗粒的长宽比小、稳定性优异的水性分散液,因而优选选自由六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯、以及具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少一种。通过使用上述改性单体,能够得到平均一次粒径更小、一次颗粒的长宽比小、分散稳定性优异的PTFE的水性分散液。另外,能够得到未凝析聚合物少的水性分散液。

[0817] 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。

[0818] 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。

[0819] 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%、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0.90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%。

[0820] 上述改性单体也优选包含具有能够在自由基聚合中反应的官能团和亲水基团的改性单体(下文中记为“改性单体(A)”)。

[0821] 通过存在上述改性单体(A),能够得到一次粒径小的PTFE颗粒,能够得到分散稳定性高的水性分散液。另外,还能减少未凝析聚合物量。进而,能够减小一次颗粒的长宽比。

[0822] 上述改性单体(A)的用量优选为超过与水性介质的0.1ppm相当的量的量、更优选为超过0.5ppm的量、进一步优选为超过1.0ppm的量、进而更优选为5ppm以上、特别优选为10ppm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无法变小。

[0823] 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5000ppm。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)。

[0824] 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凝析·清洗工序中除去。

[0825] 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。

[0826] 作为上述改性单体(A)中的亲水基团,可以举出例如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ (各式中,M为H、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。作为上述亲水基团,其中优选 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{COOM}$ 。作为 R^7 的有机基团,优选烷基。作为 R^7 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0827] 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。

[0828] 作为上述改性单体(A)中的“能够在自由基聚合中反应的官能团”,可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有烯键式不饱和键的基团。具有烯键式不饱和键的基团可以由下式:

[0829] $\text{CX}^e\text{X}^g=\text{CX}^f\text{R}-$

[0830] (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 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 等具有不饱和键的基团。

[0831] 上述改性单体(A)由于具有能够在自由基聚合中反应的官能团,因此推测,若在上

述聚合中使用,则在聚合反应初期与TFE发生反应,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。因此认为,若在上述改性单体(A)的存在下进行聚合,则颗粒数增多。

[0832] 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。

[0833] 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。

[0834] 改性单体(A)优选通式(4):

[0835] $CX^iX^k = CX^jR^a - (CZ^1Z^2)_k - Y^3$ (4)

[0836] (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。

[0837] 作为上述亲水基团,可以举出例如 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-OPo_3M$ 、 $-OPo(OM)_2$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ (各式中,M为H、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。作为上述亲水基团,其中优选 $-SO_3M$ 或 $-COOM$ 。作为 R^7 的有机基团,优选烷基。作为 R^7 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0838] 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。

[0839] 通过使用上述改性单体(A),能够得到平均一次粒径更小、稳定性更优异的水性分散液。另外,也能进一步减小一次颗粒的长宽比。

[0840] 上述 R^a 为连接基团。本说明书中,“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。

[0841] 上述连接基团可以为链状或支链状、环状或非环状结构、饱和或不饱和、取代或非取代,根据期望可以包含选自硫、氧以及氮组成的组中的1个以上杂原子,根据期望可以包含选自酯、酰胺、磺酰胺、羰基、碳酸酯、氨基甲酸酯、脲和氨基甲酸酯组成的组中的1种以上的官能团。上述连接基团不含碳原子,可以为氧、硫或氮等链状杂原子。

[0842] 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。

[0843] R^a 为2价有机基团的情况下,与碳原子键合的氢原子可以被氟以外的卤素、例如氯等取代,可以包含或不包含双键。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)。

[0844] 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。

[0845] 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 $-(C=O)-$ 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。

[0846] R^a 优选为包含或不包含 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 或醚键、包含或不包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。

[0847] 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。

[0848] 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。

[0849] 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 $-(C=O)-O-C_6H_4-$ 。

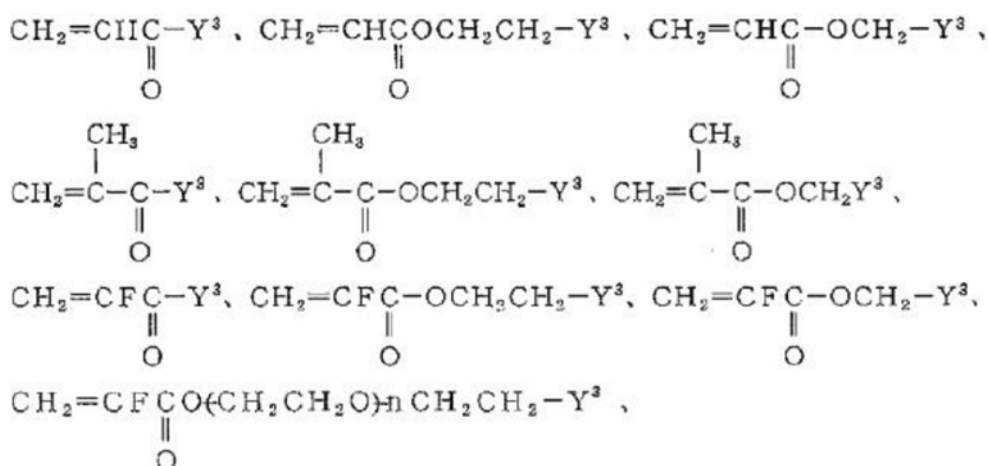
[0850] 上式中,n为1~10的整数。

[0851] 作为上述通式(4)中的 $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$,优选 $-CF_2-O-CF_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)-,-CF_2-O-$
 $C(CF_3)_2-,-CF_2-O-CF_2-CF_2-,-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-,-CF_2-O-CF_2-C(CF_3)_2-,-CF_2-O-CF_2CF_2-$
 $CF_2-,-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-,-CF_2-O-CF_2CF_2-C(CF_3)_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-,-CF_2-O-CF$
 $(CF_3)-CF(CF_3)-,-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)-CF$
 $(CF_3)-,-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF$
 $(CF_3)-,-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-C(CF_3)_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-,-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF$
 $(CF_3)-,-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-C(CF_3)_2-,-(C=O)-,-(C=O)-O-,-(C=O)-(CH_2)-,-(C=O)-$
 $(CF_2)-,-(C=O)-O-(CH_2)-,-(C=O)-O-(CF_2)-,-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-,-(C=O)-$
 $[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-,-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-,-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$
 $(CF_2)-,-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CF_2)-,-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-,-(C=O)-O$
 $[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-,-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-,-(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$
 $(CH_2)-,-(C=O)-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-,-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-,-(C=O)-O-$
 $(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-,-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-,-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-$
 $C(CF_3)_2-$ 、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 $-(C=O)-O-C_6H_4-C$
 $(CF_3)_2-$ 。

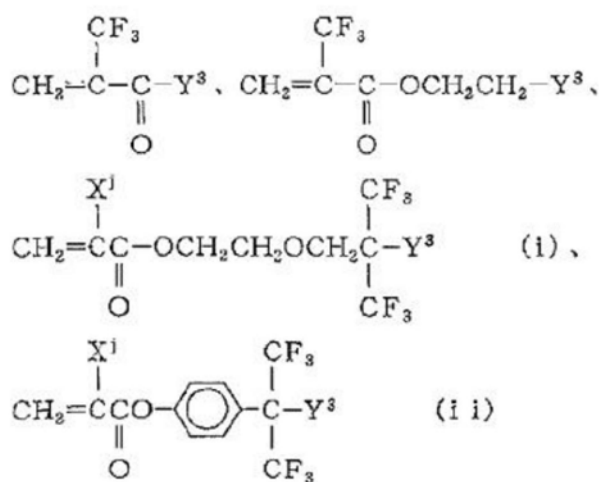
[0852] 上式中,n为1~10的整数。

[0853] 作为通式(4)所示的化合物的具体例,可以举出

[化19]



[0855]



[0856] (式中, X^j 和 Y^3 与上述相同。 n 为1~10的整数)等。

[0857] 作为 R^a ,优选下述通式(r1):

[0858] $-(\text{C}=\text{O})_h-(\text{O})_i-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CX}^6_2)_e-\{\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\}_f-(\text{O})_g-$ (r1)

[0859] (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,也优选下述通式(r2):

[0860] $-(\text{C}=\text{O})_h-(\text{O})_i-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CX}^7_2)_e-(\text{O})_g-$ (r2)

[0861] (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。

[0862] 作为上述通式(4)的 $-\text{R}^a-(\text{CZ}^1\text{Z}^2)_k-$,也优选下述式(t1):

[0863] $-(\text{C}=\text{O})_h-(\text{O})_i-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CX}^6_2)_e-\{\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\}_f-(\text{O})_g-\text{CZ}^1\text{Z}^2-$ (t1)

[0864] (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 。

[0865] 另外,上述通式(4)中,作为 $-\text{R}^a-(\text{CZ}^1\text{Z}^2)_k-$,也优选下述式(t2):

[0866] $-(\text{C}=\text{O})_h-(\text{O})_i-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CX}^7_2)_e-(\text{O})_g-\text{CZ}^1\text{Z}^2-$ (t2)

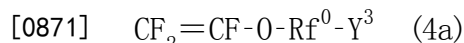
[0867] (式中, X^7 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1, Z^1

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 。

[0868] 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。

[0869] 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。

[0870] 通式(4)所示的化合物也优选为下述式(4a)所示的化合物。



[0872] (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。)

[0873] 通式(4)所示的化合物也优选为下述式(4b)所示的化合物。



[0875] (式中, Y^3 为亲水基团, Rf^0 为式(4a)定义过的氟化二价连接基团。)

[0876] 通式(4)中, Y^3 为 $-OSO_3M$ 是优选方式之一。在 Y^3 为 $-OSO_3M$ 的情况下,作为通式(4)所示的化合物,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 等。上式中,M与上述相同。

[0877] 通式(4)中, Y^3 为 $-SO_3M$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-SO_3M$ 的情况下,作为通式(4)所示的化合物,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_3M)$ 等。上式中,M与上述相同。

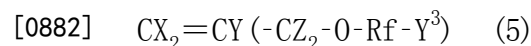
[0878] 通式(4)中, Y^3 为 $-COOM$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-COOM$ 的情况下,作为通式(4)所示的化合物,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$ (n 大于1)、 $CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$ 等。上式中, R' 为H或 C_{1-4} 烷基,M与上述相同。

[0879] 通式(4)中, Y^3 为 $-OP(O)_3M$ 或 $-OP(O)(OM)_2$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-OP(O)_3M$ 或 $-OP(O)(OM)_2$ 的情况下,作为通式(4)所示的化合物,可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))$

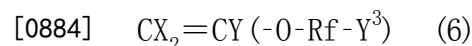
$\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$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

[0880] 通式(4)中, Y^3 为 $-\text{PO}_3\text{M}$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{PO}_3\text{M}$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 的情况下,作为通式(4)所示的化合物,可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$,式中,M与上述相同。

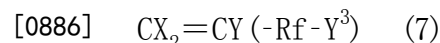
[0881] 作为上述通式(4)所示的化合物,优选为选自由下述单体组成的组中的至少一种,所述单体为下述通式(5):



[0883] (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。)所示的单体;下述通式(6):



[0885] (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)所示的单体;以及下述通式(7):



[0887] (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)所示的单体。

[0888] 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。

[0889] 上述通式(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。

[0890] 上述通式(5)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0891] 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。

[0892] 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。

[0893] 作为上述Y,优选-H、-F或 $-\text{CF}_3$,更优选-F。

[0894] 上述通式(5)中,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。

[0895] 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。

[0896] 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。

[0897] 作为上述Z,优选-H、-F或 $-\text{CF}_3$,更优选-F。

[0898] 上述通式(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。

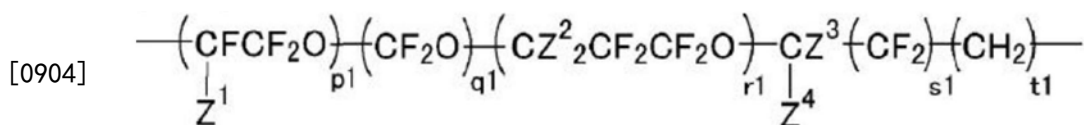
[0899] 上述通式(5)中,上述Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。

[0900] 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 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0901] 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。

[0902] 作为具有醚键的含氟亚烷基,例如,也优选为下式:

[0903] [化20]



[0905] (式中, Z^1 为F或 CF_3 ; Z^2 和 Z^3 分别为H或F; Z^4 为H、F或 CF_3 ; $\text{p}1+\text{q}1+\text{r}1$ 为1~10的整数; $\text{s}1$ 为0或1; $\text{t}1$ 为0~5的整数)所示的2价基团。

[0906] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (式中, n 为1~10的整数)、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ (式中, n 为1~10的整数)、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 等。上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0907] 上述通式(5)中, Y^3 优选为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M是H、金属原子、 NR^7_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。

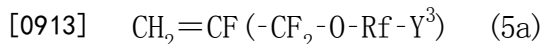
[0908] 作为 R^7 的有机基团,优选烷基。作为 R^7 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0909] 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。

[0910] 作为上述M,优选-H、金属原子或 $-\text{NR}^7_4$,更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 $-\text{NR}^7_4$,进一步优选-H、-Na、-K、-Li或 $-\text{NH}_4$,进而更优选-Na、-K或 $-\text{NH}_4$,特别优选-Na或 $-\text{NH}_4$,最优选 $-\text{NH}_4$ 。

[0911] 作为上述 Y^3 ,优选 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$,更优选 $-\text{COOM}$ 。

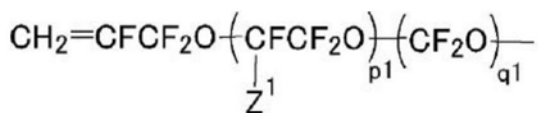
[0912] 通式(5)所示的单体优选为下述通式(5a)所示的单体(5a)。



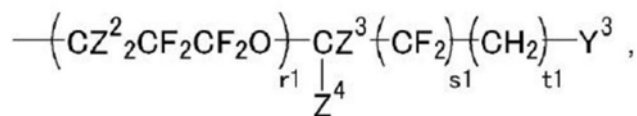
[0914] (式中,Rf和 Y^3 与上述相同。)

[0915] 作为通式(5a)所示的单体,具体而言,可以举出下式:

[0916] [化21]

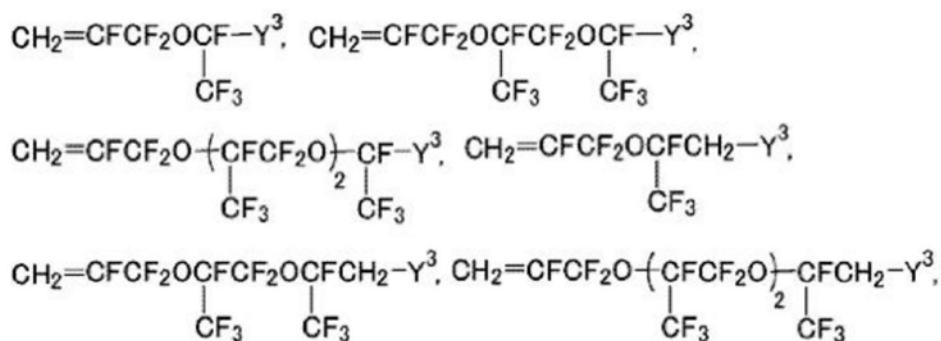


[0917]

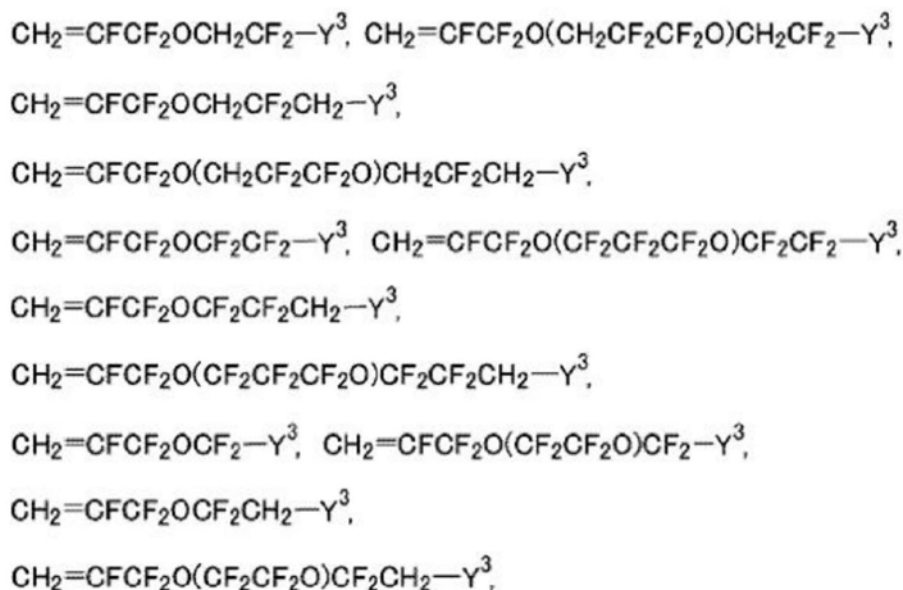


[0918] (式中, Z^1 为 F 或 CF_3 ; Z^2 和 Z^3 分别为 H 或 F; Z^4 为 H、F 或 CF_3 ; $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}$ 为 0~10 的整数; s1 为 0 或 1; t1 为 0~5 的整数, Y^3 与上述相同。其中, Z^3 和 Z^4 均为 H 时, $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}+\text{s1}$ 不为 0) 所示的单体。更具体而言, 优选可以举出

[0919] [化22]

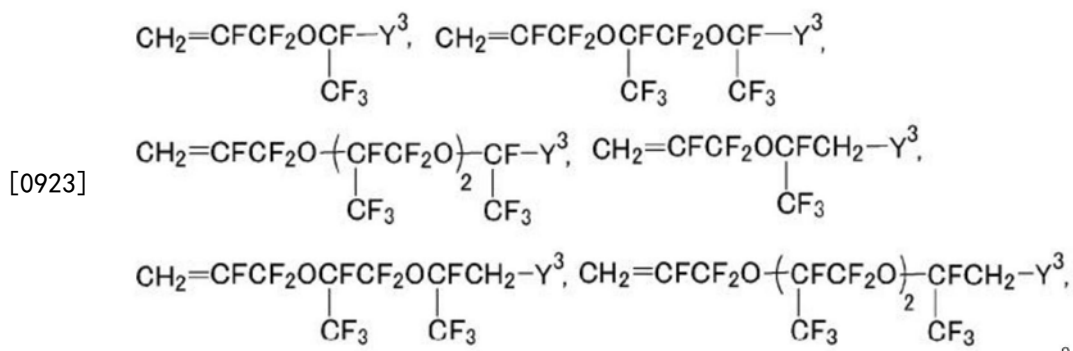


[0920]



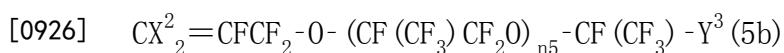
[0921] 等, 其中优选为

[0922] [化23]



[0924] 作为上述通式(5a)所示的单体,优选式(5a)中的 Y^3 为-COOM,特别优选选自 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$ 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 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)COOM$ 。

[0925] 通式(5)所示的单体优选为下述通式(5b)所示的单体(5b)。



[0927] (式中,各 X^2 相同,表示F或H。 n_5 表示0或1~10的整数, Y^3 与上述定义相同。)

[0928] 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 n_5 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 。

[0929] 作为上述式(5b)所示的单体,可以举出例如 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ (式中,M与上述定义相同)。

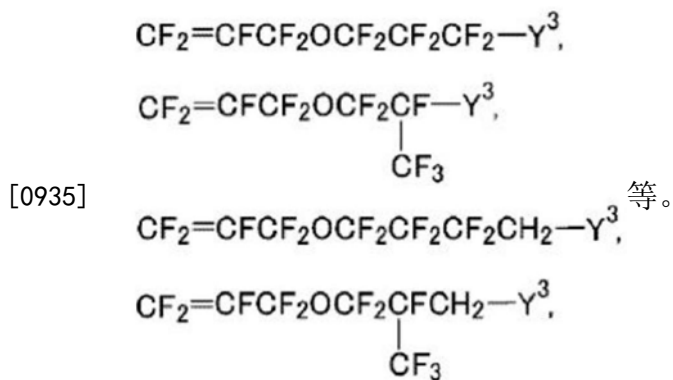
[0930] 另外,作为通式(5)所示的单体,也可以举出下述通式(5c)所示的单体等。



[0932] (式中,Rf和Y³与上述相同。)

[0933] 更具体而言,可以举出

[0934] [化24]



[0936] 上述通式(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。

[0937] 上述通式(6)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0938] 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。

[0939] 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。

[0940] 作为上述Y, 优选-H、-F或- CF_3 , 更优选-F。

[0941] 上述通式(6)中, 优选上述X和Y中的至少一个包含氟原子。例如, 可以是X为-H, Y和Z为-F。

[0942] 上述通式(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。

[0943] 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 -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0944] 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_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团, 可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合形成环)。

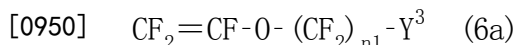
[0945] 作为 R^7 的有机基团, 优选烷基。作为 R^7 , 优选H或 C_{1-10} 的有机基团, 更优选H或 C_{1-4} 的有机基团, 进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0946] 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。

[0947] 作为上述M, 优选-H、金属原子或 NR_4^7 , 更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR_4^7 , 进一步优选-H、-Na、-K、-Li或 NH_4 , 进而更优选-Na、-K或 NH_4 , 特别优选-Na或 NH_4 , 最优选 NH_4 。

[0948] 作为上述 Y^3 , 优选- COOM 或- SO_3M , 更优选- COOM 。

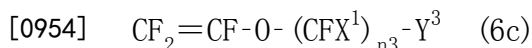
[0949] 上述通式(6)所示的单体优选为选自下述通式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)和(6e)所示的单体组成的组中的至少一种。



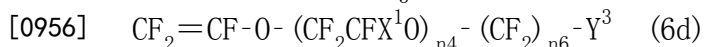
[0951] (式中, $n1$ 表示1~10的整数, 与上述定义相同。)



[0953] (式中, $n2$ 表示1~5的整数, Y^3 与上述定义相同。)



[0955] (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。)



[0957] (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。)



[0959] (式中, $n5$ 表示0~10的整数, Y^3 和 X^1 与上述定义相同。)

[0960] 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 。

[0961] 作为上述式(6a)所示的单体, 可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ (式中, M与上述定义相同)。

[0962] 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NH₄。

[0963] 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Y³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NH₄。

[0964] 上述式(6d)中, 从水性分散液的稳定性的方面出发, 上述X¹优选为-CF₃, 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Y³优选为-COOM, 上述M优选为H或NH₄。

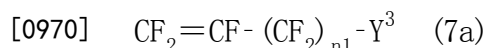
[0965] 作为上述式(6d)所示的单体, 可以举出例如CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOM、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂COOM、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂COOM(式中, M表示H、NH₄或碱金属)。

[0966] 通式(6e)中, 从水溶性的方面出发, 上述n₅优选为5以下的整数, 从得到适度的水溶性和组合物的优异的沉降稳定性的方面出发, 上述Y³优选为-COOM, 上述M优选为H或NH₄。

[0967] 作为通式(6e)所示的单体, 可以举出例如CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂COOM(式中, M表示H、NH₄或碱金属)。

[0968] 上述通式(7)中, R_f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。

[0969] 上述通式(7)所示的单体优选为选自由下述通式(7a):



[0971] (式中, n₁表示1~10的整数, Y³与上述定义相同)所示的单体、以及下述通式(7b):



[0973] (式中, n₂表示1~5的整数, Y³与上述定义相同)所示的单体组成的组中的至少一种。

[0974] 上述Y³优选-SO₃M或-COOM, M优选为H、金属原子、NR₄⁷、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓。上述R⁷表示H或有机基团。

[0975] 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Y³优选为-COOM, 从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发, M优选为H或NH₄。

[0976] 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CF₂=CFCF₂COOM(式中, M与上述定义相同)。

[0977] 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, Y³优选为-COOM, 从难以作为杂质残留、所得到的成型体的耐热性提高的方面出发, M优选为H或NH₄。

[0978] 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(5b)、通式(6a)、通式(6b)、通式(6c)以及通式(6d)所示的化合物组成的组中的至少一种, 更优选包含通式(5a)或通式(5b)所示的化合物。

[0979] 上述改性单体包含上述改性单体(A)的情况下, 基于改性单体(A)的聚合单元的含相对于PTFE优选为0.00001质量%~1.0质量%的范围。作为下限, 更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、更进一步优选为0.005质量%。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%。

[0980] 上述PTFE可以具有核壳结构。上述核壳结构是现有公知的结构,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。

[0981] 作为具有核壳结构的聚四氟乙烯,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。

[0982] 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。

[0983] 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。

[0984] 本说明书中,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。

[0985] 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0.00001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、进而更优选为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。

[0986] 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。

[0987] 上述PTFE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,能够得到平均一次粒径小的PTFE。平均一次粒径的下限没有特别限定,例如可以为50nm、也可以为100nm。从分子量的方面出发,例如在高分子量PTFE的情况下,优选为100nm以上、更优选为150nm以上。

[0988] 上述平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。关于上述平均一次粒径,制成将固体成分浓度调整为约1.0质量%的PTFE水性分散液,可以使用动态光散射法在25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累计70次的条件下进行测定。作为动态光散射法,可以使用例如ELSZ-1000S(大塚电子株式会社制造)。

[0989] 上述PTFE的一次颗粒的长宽比优选为1.45以下。上述长宽比更优选为1.40以下、进一步优选为1.35以下、进而更优选为1.30以下、尤其进一步优选为1.25以下、特别优选为1.20以下、尤其特别优选为1.15以下。

[0990] 在水性分散液中测定的情况下,上述长宽比如下求出:利用扫描电子显微镜(SEM)观察将固体成分浓度稀释成约1质量%的PTFE水性分散液,对随机抽出的400个以上的颗粒进行图像处理,由其长径与短径之比的平均求出。在利用粉末测定的情况下,上述长宽比如下求出:对改性PTFE粉末照射电子射线后,添加到氟系表面活性剂水溶液中,利用超声波使其再分散,由此可以得到改性PTFE水性分散液。由该改性PTFE水性分散液,利用与通过上述水性分散液测定的方法相同的方法求出长宽比。

[0991] 上述PTFE中,作为分子量的指标使用的标准比重(SSG)和熔融粘度(MV)没有特别限定。

[0992] 利用本发明的制造方法得到的PTFE粉末的平均粒径(平均二次粒径)优选为100 μm ~2000 μm 。平均二次粒径的下限更优选为200 μm 以上、进一步优选为300 μm 以上。平均二次粒径的上限优选为1000 μm 以下、进一步优选为800 μm 以下、特别优选为700 μm 以下。上述平均粒径是根据JIS K 6891测定的值。

[0993] 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的水置换法进行测定。

[0994] 上述PTFE的峰值温度优选为348 $^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为346 $^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步优选为344 $^{\circ}\text{C}$ 以下、进而更优选为342 $^{\circ}\text{C}$ 以下、特别优选为340 $^{\circ}\text{C}$ 以下。上述峰值温度是利用下述方法测定的值。。

[0995] 精确称量约10mg没有加热到300 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 至600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围、以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件使铝盘升温,将与差热(DTA)曲线的极大值对应的温度作为峰值温度。

[0996] 上述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。上述挤出压力是利用下述方法求出的值。

[0997] 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 $^{\circ}\text{C}$)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 $^{\circ}$),在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出,得到均匀的珠粒(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。

[0998] 上述PTFE通常具有拉伸性、原纤化特性和非熔融二次加工性。

[0999] 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。

[1000] 在上述PTFE的制造中,上述羧酸型烃系表面活性剂可以以上述本发明的制造方法中的使用范围进行使用。上述表面活性剂的浓度只要为上述范围就没有特别限定,通常在聚合开始时以临界胶束浓度(CMC)以下进行添加。若添加量多,则生成宽比大的针状颗粒,水性分散液呈凝胶状、稳定性受损。

[1001] 上述羧酸型烃系表面活性剂的用量的下限相对于水性介质优选为0.0001质量%、更优选为0.001质量%、进一步优选为0.01质量%、特别优选为0.1质量%。上述表面活性剂的用量的上限相对于水性介质优选为10质量%、更优选为5质量%、进一步优选为3质量%、特别优选为2质量%。

[1002] 上述羧酸型烃系表面活性剂可以在聚合开始前一次性添加到反应容器中,可以在聚合开始后一次性添加,可以在聚合中分成数次添加,另外也可以在聚合中连续添加。

[1003] 上述PTFE的制造中,作为自由基聚合引发剂,可以使用过硫酸盐、有机过氧化物、或者它们的混合物。作为过硫酸盐,可以举出例如过硫酸铵、过硫酸钾等。作为有机过氧化物,可以举出例如过氧化二琥珀酸、过氧化二戊二酸等。

[1004] 作为上述氧化还原系的聚合引发剂,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、硝酸铈铵等。作为还原剂,可以举出溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。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)。

[1005] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、高锰酸钾/草酸铵、三乙酸锰/草酸、三乙酸锰/草酸铵、硝酸铈铵/草酸、硝酸铈铵/草酸铵等,优选高锰酸钾/草酸。在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先将氧化剂或还原剂中的任一者投入到聚合釜中,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用高锰酸钾/草酸的情况下,优选向聚合釜中投入草酸并向其中连续地添加高锰酸钾。

[1006] 在上述TFE聚合物的制造中,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、乙醇等醇类、氢等,优选常温常压下为气体状态的物质。

[1007] 上述链转移剂的用量通常相对于所供给的TFE总量为1ppm~10000ppm、优选为1ppm~5000ppm。上述用量可以为1ppm~1000ppm、也可以为1ppm~500ppm。

[1008] 上述PTFE的制造中,可以进一步以相对于水性介质100质量份为2质量份~10质量份使用实质上在反应中呈惰性、在上述反应条件下为液态的碳原子数为12以上的饱和烃作为反应体系的分散稳定剂。另外,作为用于调节反应中的pH的缓冲剂,可以添加碳酸铵、磷酸铵等。

[1009] 在上述PTFE的聚合终止的时刻,可以得到固体成分浓度为1.0质量%~70质量%、平均一次粒径为50nm~500nm的水性分散液。上述水性分散液含有上述表面活性剂以及含氟聚合物。另外,通过使用上述表面活性剂,可以得到具有0.5 μ m以下的微小粒径的由TFE聚合物形成的颗粒的水性分散液。

[1010] 上述PTFE的制造中的聚合工序也优选为下述工序,其包括:得到包含基于TFE的聚合单元的颗粒的工序(I);和在包含工序(I)中得到的颗粒的水性介质中将TFE聚合而得到PTFE的工序(II)。

[1011] 如上所述在上述工序(I)中得到上述颗粒,之后在包含工序(I)中得到的颗粒的水性介质中将TFE聚合,由此使PTFE的颗粒数增加,能够增大获得量。

[1012] 上述聚合工序包括上述工序(II)的情况下,可以直接使用包含上述工序(I)中得到的颗粒的水性分散液来进行工序(II)。

[1013] 另外,也可以将包含工序(I)中得到的颗粒的水性分散液稀释或浓缩来进行工序(II)。上述稀释或浓缩可以在反应器中直接进行,也可以将包含工序(I)中得到的颗粒的水性分散液从反应器中回收后进行。因此,上述聚合工序可以在上述工序(I)之后、上述工序(II)之前进一步包括回收包含工序(I)中得到的颗粒的水性分散液的工序。

[1014] 另外,在工序(I)之后、工序(II)之前可以包括使包含工序(I)中得到的颗粒的水性分散液小于50℃、小于30℃或小于10℃的工序。

[1015] 在连续进行工序(I)和工序(II)的情况下,可以在工序(I)之后暂时停止搅拌,之后重新开始搅拌,继续进行工序(II)。

[1016] 另外,在连续进行工序(I)和工序(II)的情况下,可以在工序(I)之后根据情况停止搅拌,改变反应器内的压力,重新开始搅拌,继续进行工序(II)。

[1017] 另外,为了改变反应器的单体组成比,可以在工序(I)之后将反应器的压力卸压至大气压,向反应器中投入各单体后,继续进行工序(II)。在工序(I)后,可以改变聚合温度,继续进行工序(II)。

[1018] 上述聚合工序包括上述工序(II)的情况下,在上述工序(I)中特别优选使用氧化还原引发剂。通过使用氧化还原引发剂,能够增加上述颗粒的颗粒数。

[1019] 在连续进行工序(I)和工序(II)的情况下,在工序(I)中停止投入氧化还原引发剂后,投入工序(II)的聚合引发剂,由此能够连续地制造。作为氧化还原引发剂,可以举出上述的氧化还原引发剂。

[1020] 上述聚合工序包括上述工序(II)的情况下,在上述工序(I)中可以使用自由基聚合引发剂。通过使用自由基聚合引发剂,能够增加上述颗粒的颗粒数。

[1021] 在连续进行工序(I)和工序(II)的情况下,在工序(I)中停止投入自由基聚合引发剂后,投入工序(II)的聚合引发剂,由此能够连续地制造。作为自由基聚合引发剂,可以举出后述的自由基聚合引发剂,在工序(I)中优选为过硫酸铵。在工序(II)中优选为过氧化二琥珀酸。另外,在工序(II)中,优选连续或间歇地投入自由基聚合引发剂。

[1022] 上述聚合工序包括上述工序(II)的情况下,上述工序(I)优选为得到上述颗粒的浓度为20.0质量%以下的水性分散液的工序。上述固体成分浓度更优选为15.0质量%以下、进一步优选为10.0质量%以下、进而更优选为8.0质量%以下、特别优选为5.0质量%以下。另外,上述固体成分浓度优选为0.1质量%以上、更优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上、进而更优选为0.8质量%以上、尤其进一步优选为1.0质量%以上、特别优选为1.5质量%以上。

[1023] 上述颗粒可以为仅由基于TFE的聚合单元构成的TFE均聚物,也可以为基于TFE的聚合单元为99.0质量%以上且基于改性单体的聚合单元为1.0质量%以下的改性PTFE。

[1024] 上述改性PTFE中,基于改性单体的聚合单元(下文中也记为“改性单体单元”)优选为0.00001质量%~1.0质量%的范围。作为改性单体单元的下限,更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、进而更优选为0.005质量%、特别优选为0.009质量%。作为改性单体单元的上限,优选为0.90质量%、更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、进而更优选为0.30质量%、尤其进一步优选为0.10质量%、特别优选为0.05质量%。

[1025] 由上述工序(I)得到的颗粒的平均一次粒径优选为300nm以下、更优选为200nm以下、进一步优选为150nm以下。另外,上述平均一次粒径优选为0.1nm以上、更优选为1.0nm以上、进一步优选为3.0nm以上。

[1026] 上述平均一次粒径可以通过动态光散射法进行测定。关于上述平均一次粒径,制成将固体成分浓度调整为约1.0质量%的PTFE水性分散液,可以使用动态光散射法在25℃、溶剂(水)的折射率为1.3328、溶剂(水)的粘度为0.8878mPa·s、累计70次的条件下进行测定。作为动态光散射法,可以使用例如ELSZ-1000S(大塚电子株式会社制造)。

[1027] 上述水性介质是指使聚合进行的反应介质,是包含水的液体。上述水性介质只要

包含水就没有特别限定,可以包含水与例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[1028] 上述工序(II)中的水性介质优选含有包含工序(I)中得到的上述颗粒的水性分散液中包含的水性介质。除了包含上述颗粒的水性分散液中包含的水性介质以外,也可以加入其他水性介质。

[1029] 上述工序(II)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、反应速度来适当地确定。

[1030] 例如,聚合温度优选为10℃~150℃。聚合温度更优选为30℃以上、进一步优选为50℃以上。另外,更优选为120℃以下、进一步优选为100℃以下。

[1031] 另外,聚合压力优选为0.05MPaG~10MPaG。聚合压力更优选为0.3MPaG以上、进一步优选为0.5MPaG以上,另外,更优选为5.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。

[1032] 特别是,从提高获得量的方面出发,优选为1.0MPaG以上、更优选为2.0MPaG以上。

[1033] 上述工序(II)可以在羧酸型烃系表面活性剂的存在下进行,也可以在不存在羧酸型烃系表面活性剂的条件下进行。

[1034] 上述工序(II)优选为在羧酸型烃系表面活性剂的存在下在包含上述颗粒的水性介质中将TFE聚合的工序。

[1035] 上述工序(II)中,羧酸型烃系表面活性剂的量相对于水性介质优选为0.0001质量%~15质量%。更优选的下限为0.001质量%,更优选的上限为1质量%。若小于0.0001质量%,则分散力有可能不充分,若超过15质量%,则得不到与添加量相称的效果。上述羧酸型烃系表面活性剂的添加量根据所使用的单体的种类、目标PTFE的分子量等来适当地确定。

[1036] 上述羧酸型烃系表面活性剂可以在聚合开始前一次性添加到反应容器中,可以在聚合开始后一次性添加,可以在聚合中分成数次添加,另外也可以在聚合中连续添加。

[1037] 上述工序(II)优选包括连续添加羧酸型烃系表面活性剂的工序。连续添加羧酸型烃系表面活性剂是指,例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加羧酸型烃系表面活性剂。通过包含上述连续添加的工序,能够得到平均一次粒径更小、稳定性更优异的水性分散液。

[1038] 上述工序(II)中,聚合开始时的羧酸型烃系表面活性剂的量相对于水性介质优选为1ppb以上。聚合开始时的羧酸型烃系表面活性剂的量优选为10ppb以上、更优选为50ppb以上、进一步优选为100ppb以上、进而更优选为200ppb以上。上限没有特别限定,例如优选为100000ppm、更优选为50000ppm。通过使聚合开始时的羧酸型烃系表面活性剂的量为上述范围,能够得到平均一次粒径更小、稳定性更优异的水性分散液。另外,能够进一步减小一次颗粒的长宽比。

[1039] 上述工序(II)中,连续添加羧酸型烃系表面活性剂的工序优选的是,在形成于水性介质中的PTFE的浓度为10质量%以下时,开始将羧酸型烃系表面活性剂添加到水性介质中。上述羧酸型烃系表面活性剂更优选在上述浓度为8.0质量%以下时开始添加、进一步优选在上述浓度为5.0质量%以下时开始添加,进而更优选在上述浓度为4.0质量%以下时开始添加,尤其进一步优选在上述浓度为3.0质量%以下时开始添加,特别优选在上述浓度为2.0质量%以下时开始添加,特别更优选在上述浓度为1.5质量%以下时开始添加,尤其特

别优选在上述浓度为1.0质量%以下时开始添加。另外,优选在上述浓度小于0.60质量%时开始添加,更优选在上述浓度为0.50质量%以下时开始添加,进一步优选在上述浓度为0.36质量%以下时开始添加,进而更优选在上述浓度为0.30质量%以下时开始添加,尤其进一步优选在上述浓度为0.20质量%以下时开始添加,特别优选在上述浓度为0.10质量%以下时开始添加。另外,优选与工序(II)的聚合开始同时地开始添加。上述浓度为相对于水性介质和PTFE的合计的浓度。

[1040] 通过包括上述工序,能够得到平均一次粒径更小、稳定性更优异的水性分散液。

[1041] 在连续添加上述羧酸型烃系表面活性剂的工序中,上述羧酸型烃系表面活性剂的添加量相对于水性介质100质量%优选为0.01质量%~10质量%。更优选的下限为0.05质量%、进一步优选的下限为0.1质量%,更优选的上限为5质量%、进一步优选的上限为1质量%。

[1042] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,优选为选自由上述通式(1-0)所示的表面活性剂(1-0)、上述式(a)所示的表面活性剂(a)、上述式(b)所示的表面活性剂(b)、式(α)所示的表面活性剂、以及对它们中的任一种进行了自由基处理或氧化处理的表面活性剂组成的组中的至少一种。

[1043] 上述羧酸型烃系表面活性剂为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂的情况下,作为脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂,优选为选自由式(α)所示的表面活性剂、上述通式(1-0A)所示的表面活性剂、以及对这些表面活性剂进行了自由基处理或氧化处理的表面活性剂组成的组中的至少一种。

[1044] 上述聚合工序包括上述工序(II)的情况下,上述聚合工序优选包括对上述羧酸型烃系表面活性剂进行上述自由基处理或氧化处理的工序。

[1045] 上述工序(II)例如可以如下进行:在聚合反应器中投入包含上述颗粒的水性分散液、TFE、根据需的水性介质、改性单体、烃系表面活性剂、其他添加剂,对反应器的内容物进行搅拌,并将反应器保持在规定的聚合温度,接着加入规定量的聚合引发剂引发聚合反应,由此可以进行聚合。在聚合反应开始后,可以根据目的追加添加单体、聚合引发剂、链转移剂和上述烃系表面活性剂等。也可以在聚合反应开始后添加上述烃系表面活性剂。

[1046] 作为上述聚合引发剂,只要在上述聚合温度范围可产生自由基就没有特别限定,可以使用公知的油溶性和/或水溶性的聚合引发剂。进而,还可以与还原剂等组合而以氧化还原形式引发聚合。上述聚合引发剂的浓度根据单体的种类、目标PTFE的分子量、反应速度来适当地确定。

[1047] 作为上述聚合引发剂,优选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。上述工序(II)优选为在油溶性自由基聚合引发剂或水溶性自由基聚合引发剂的存在下进行的工序。特别是,优选使用后述的油溶性过氧化物或水溶性过氧化物作为聚合引发剂。

[1048] 上述工序(II)优选在实质上不存在含氟表面活性剂的情况下将TFE和根据需的改性单体聚合。“实质上不存在含氟表面活性剂的情况下”是指,含氟表面活性剂相对于聚合中得到的PTFE为1ppm以下、优选为100ppb以下、更优选为10ppb以下、进一步优选为1ppb以下。

[1049] 本发明的制造方法中得到的PTFE粉末(例如,PTFE细粉)可以作为粉末使用,也可

以将粉末添加到水中而以水性分散液的形式使用。

[1050] 所得到的PTFE细粉优选用于成型,作为合适的用途,可以举出航空器和汽车等的油压系统、燃料系统的管等,可以举出试剂、蒸气等的柔性软管、电线被覆用途等。

[1051] 另外,所得到的PTFE水性分散液还优选通过加入非离子型表面活性剂而使其稳定,进一步进行浓缩,根据目的加入有机或无机的填充剂,制成组合物,用于各种用途。上述组合物通过被覆在由金属或陶瓷形成的基材上而能够制成具有非粘着性和低摩擦系数、光泽、平滑性、耐磨耗性、耐候性和耐热性优异的涂膜表面,适合于辊或烹调装置等的涂布、玻璃布的浸渗加工等。

[1052] 也可以由上述PTFE水性分散液制备PTFE的有机溶胶。上述有机溶胶可以包含上述PTFE和有机溶剂,作为上述有机溶剂,可以举出醚系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、酯系溶剂、脂肪族烃系溶剂、芳香族烃系溶剂、卤代烃系溶剂,可以适当地使用N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺等。上述有机溶胶的制备例如可以通过国际公开第2012/002038号所记载的方法来实施。

[1053] 上述PTFE的水性分散液或上述PTFE细粉还优选作为加工助剂使用。作为加工助剂使用的情况下,通过将上述水性分散液或上述细粉混合在主体聚合物等中,可提高主体聚合物熔融加工时的熔融强度,提高所得到的聚合物的机械强度、电学特性、阻燃性、燃烧时的抗滴落性、滑动性。

[1054] 上述PTFE的水性分散液或上述PTFE细粉还优选用作电池用接合剂、防尘用途。

[1055] 上述PTFE的水性分散液或上述PTFE细粉还优选与PTFE以外的树脂复合后作为加工助剂使用。上述水性分散液或上述细粉适合作为例如日本特开平11-49912号公报、美国专利第5804654号说明书、日本特开平11-29679号公报、日本特开2003-2980号公报中记载的PTFE的原料。使用了上述水性分散液或上述细粉的加工助剂与上述各出版物中记载的加工助剂相比也丝毫不逊色。

[1056] 上述PTFE的水性分散液还优选通过与熔融加工性氟树脂的水性分散液混合并使其凝析而制成共凝析粉末。上述共凝析粉末适合作为加工助剂。

[1057] 作为上述熔融加工性氟树脂,可以举出例如FEP、PFA、TFE/全氟烯丙基醚共聚物、ETFE、乙烯/TFE/HFP共聚物[EFEP]等,其中优选FEP。

[1058] 上述水性分散液还优选包含上述熔融加工性氟树脂。作为上述熔融加工性氟树脂,可以举出例如FEP、PFA、TFE/全氟烯丙基醚共聚物、ETFE、EFEP等。包含上述熔融加工性氟树脂的上述水性分散液可以作为涂料使用。上述熔融加工性氟树脂能够使上述TFE聚合物的颗粒彼此充分熔接,因而能够提高成膜性、使所得到的覆膜显出光泽。

[1059] 添加上述共凝析粉末的非含氟树脂可以为粉末状、可以为粒状、也可以为乳液。从将各树脂充分混合的方面出发,优选一边利用挤出混炼、辊混炼等公知的方法赋予剪切力一边进行上述添加。

[1060] 作为上述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浸渗;涂布在玻璃等基材上并在干燥后根据需要进行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。

[1061] 上述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。

[1062] 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、防滴落剂等化合物用途、防止砂土或灰尘等飞舞的尘埃抑制处理用途等。

[1063] 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。

[1064] 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、即烃阴离子型表面活性剂。

[1065] 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。

[1066] 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。

[1067] 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。

[1068] 作为脂肪族羧酸或其盐,优选琥珀酸、癸酸、十一酸、十一碳烯酸、月桂酸、氢化十二酸或它们的盐。

[1069] 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,优选相对于含氟聚合物的固体成分质量为10ppm~5000ppm。

[1070] 作为阴离子型表面活性剂的添加量的下限,更优选为50ppm以上、进一步优选为100ppm以上。若添加量过少,则粘度调整效果差。

[1071] 作为阴离子型表面活性剂的添加量的上限,更优选为3000ppm以下、进一步优选为2000ppm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。

[1072] 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。

[1073] 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。

[1074] 在上述水性分散液中,在必要时可以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。

[1075] 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-异吡啶-1,3-(2H)-二酮(Fluor Folpet)、二乙酸钠、二碘甲基对甲苯基砒等防腐剂。

[1076] 上述PTFE的水性分散液还优选作为尘埃抑制处理剂使用。上述尘埃抑制处理剂可以在下述方法中使用：与发尘性物质混合，在20℃～200℃的温度对该混合物施加压缩-剪切作用，由此将TFE聚合物原纤化而抑制发尘性物质的尘埃的方法；例如日本专利第2827152号公报、日本专利第2538783号公报等中的方法。

[1077] 上述PTFE的水性分散液可适当地用于例如国际公开第2007/004250号中记载的尘埃抑制处理剂组合中，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。

[1078] 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。

[1079] 上述PTFE的水性分散液还优选作为通过分散纺丝法 (Dispersion Spinning method) 得到TFE聚合物纤维的原料使用。上述分散纺丝法是指下述方法：将上述TFE聚合物的水性分散液与基质高分子的水性分散液混合，对该混合物进行挤出加工而形成中间体纤维结构物，对该中间体纤维结构物进行烧制，由此将上述基质高分子分解和进行TFE聚合物颗粒的烧结，得到TFE聚合物纤维。

[1080] 本发明的制造方法还可以制造高分子量PTFE。本发明的制造方法即使不使用现有的含氟表面活性剂，也能够制造出具有与使用现有的含氟表面活性剂的制造方法同等的分子量的PTFE。

[1081] 在制造高分子量PTFE的情况下，聚合温度优选为30℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上。另外，优选为100℃以下、更优选为95℃以下。聚合压力优选为0.5MPaG以上、优选为0.7MPaG以上、优选为1.0MPaG以上，另外，优选为5.0MPaG以下、更优选为4.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。

[1082] 通过聚合得到的高分子量PTFE粉末具有拉伸性和非熔融加工性，作为拉伸体（多孔体）的原料也是有用的。在该拉伸体为膜的情况下（PTFE拉伸膜或PTFE多孔膜），可以通过公知的PTFE拉伸方法进行拉伸。通过进行拉伸，高分子量PTFE容易原纤化，形成由结节和纤维构成的PTFE多孔体（膜）。

[1083] 优选将片状或棒状的糊料挤出物沿挤出方向进行辊拉伸，由此可得到单向拉伸膜。

[1084] 进而，通过利用拉幅机等沿宽度方向拉伸，也可得到双向拉伸膜。

[1085] 还优选在拉伸前进行半烧制处理。

[1086] 该PTFE拉伸体为具有高空孔率的多孔体，可适当地用作空气过滤器、试剂过滤器等各种精密过滤用过滤器的滤材、高分子电解质膜的支撑材等。

[1087] 另外，作为在纤维领域、医疗领域、电化学领域、密封材料领域、空气过滤领域、换气/内压调整领域、液体过滤领域、一般消耗材料领域等中使用的制品的材料也是有用的。

[1088] 下面例示出具体的用途。

[1089] 电化学领域

[1090] 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。

[1091] 密封材料领域

[1092] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[1093] 空气过滤领域

[1094] ULPA过滤器(半导体制造用)、HEPA过滤器(医院·半导体制造用)、圆筒墨盒过滤器(产业用)、袋式过滤器(产业用)、耐热袋式过滤器(尾气处理用)、耐热折叠式过滤器(尾气处理用)、SINBRAN过滤器(产业用)、催化过滤器(尾气处理用)、带吸附剂的过滤器(HDD组装)、带吸附剂的通气过滤器(HDD组装用)、通气过滤器(HDD组装用等)、吸尘器用过滤器(吸尘器用)、通用多层毡材、GT用墨盒过滤器(适合GT的互换品用)、冷却过滤器(电子设备壳体用)等。

[1095] 换气/内压调整领域

[1096] 冷冻干燥用容器等的冷冻干燥用材料、适合于电子电路或灯的汽车用换气材料、适合于容器盖等的容器用途、适合于包含输入板终端或移动电话终端等小型终端的电子设备的保护换气用途、医疗用换气用途等。

[1097] 液体过滤领域

[1098] 半导体液体滤过滤器(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。

[1099] 一般消耗材料领域

[1100] 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。

[1101] 纤维领域

[1102] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(织物)、针织线(织物)、绳子等。

[1103] 医疗领域

[1104] 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。

[1105] 本发明的制造方法还能够制造出低分子量PTFE。

[1106] 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。

[1107] 在制造低分子量PTFE的情况下,聚合温度优选为30℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上。另外,优选为100℃以下、更优选为90℃以下、进一步优选为80℃以下。聚合压力优选为0.3MPaG以上、优选为0.4MPaG以上、优选为0.5MPaG以上,另外,优选为5.0MPaG以下、更优选为4.0MPaG以下、进一步优选为3.0MPaG以下。

[1108] 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)。

[1109] 另外,还可在链转移剂的存在下使聚合引发剂和上述表面活性剂分散在水性介质中,使TFE或者可与TFE共聚的单体与TFE聚合,由此得到低分子量PTFE。

[1110] 本发明中,高分子量PTFE是指具有非熔融加工性和原纤化性的PTFE。另外,低分子量PTFE是指具有熔融加工性、不具有原纤化性的PTFE。

[1111] 上述非熔融加工性是指根据ASTM D 1238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。

[1112] 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。

[1113] 上述低分子量PTFE在380℃的熔融粘度为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 7 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。本发明中,“低分子量”是指上述熔融粘度处于上述范围内。

[1114] 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。

[1115] 上述高分子量PTFE的峰温度优选为333℃~347℃、更优选为335℃~345℃。上述低分子量PTFE的峰温度优选为322℃~333℃、更优选为324℃~332℃。上述峰温度是下述熔解热曲线中的极大值所对应的温度,该熔解热曲线是对于没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度进行升温时的熔解热曲线。

[1116] 在对于没有加热到300℃以上温度的历程的PTFE使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度进行升温时的熔解热曲线中,上述高分子量PTFE优选在333℃~347℃的范围出现至少1个以上的吸热峰、由上述熔解热曲线计算出的在290℃~350℃的熔解热量为62mJ/mg以上。

[1117] 由使用上述表面活性剂得到的PTFE细粉还可以得到未烧制带(生带)。

[1118] 由通过上述凝析或清洗而产生的废水和/或通过干燥工序产生的废气中回收上述表面活性剂、由上述表面活性剂副产的上述表面活性剂的分解物及副产物、残留单体等并进行精制,由此可对上述表面活性剂、由上述表面活性剂副产的上述表面活性剂的分解物及副产物、残留单体等进行再利用。作为进行上述回收以及精制的方法没有特别限定,可以通过公知的方法进行。例如可通过日本特表2011-520020号公报所记载的方法实施。

[1119] (II) 熔融加工性氟树脂

[1120] (1) 本发明的制造方法中,FEP的聚合优选在聚合温度10℃~150℃、聚合压力0.2MPaG~8.0MPaG下进行。在制造FEP的情况下,聚合温度更优选为30℃以上、进一步优选为40℃以上、进而更优选为50℃以上。另外,更优选为130℃以下、进一步优选为120℃以下、特别优选为110℃以下、进而更优选为100℃以下。聚合压力优选为0.5MPaG以上、优选为1.0MPaG以上、优选为1.2MPaG以上,另外,更优选为6.0MPaG以下、进一步优选为5.0MPaG以下。

[1121] FEP的优选单体组成(质量%)为TFE:HFP=(60~95):(5~40)、更优选为(85~92):(8~15)。作为上述FEP,还可以进一步使用全氟(烷基乙烯基醚)类作为第3成分,在全部单体的0.1质量%~2质量%的范围内进行改性。

[1122] 上述FEP的聚合中,上述表面活性剂可以以本发明的制造方法中的使用范围进行使用,通常相对于水性介质100质量%添加0.0001质量%~10质量%的量。

[1123] 上述FEP的聚合中,作为链转移剂,优选使用环己烷、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等,作为pH缓冲剂,优选使用碳酸铵、磷酸氢二钠等。

[1124] 将通过本发明的制造方法得到的FEP的粉末进行熔融挤出,由此可以制成粒料。另外,只要是通常能够粒料化的挤出条件,即可以适当地设定挤出条件进行熔融挤出。

[1125] 本发明的制造方法中,所得到的FEP在聚合物主链和聚合物侧链的至少一种链的部位可以具有 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 等末端基团,优选 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 等热不稳定性基团(下文中称为“不稳定末端基团”)的含量低或不存在。

[1126] 上述不稳定末端基团化学不稳定,因而不仅会降低树脂的耐热性,而且还成为所得到的电线的衰减量增大的原因。

[1127] 本发明的制造方法中,优选按照使聚合终止时的聚合物在每 1×10^6 个碳原子数中的不稳定末端基团和 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端基团的合计数为50个以下的方式进行制造。在每 1×10^6 个碳原子中的上述基团的合计数更优选小于20个、进一步优选为5个以下。上述不稳定末端基团和 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端基团也可以不存在,全部是 $-\text{CF}_3$ 末端基团。

[1128] 不稳定末端基团和 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端基团可以通过氟化处理转换成 $-\text{CF}_3$ 末端基团而使其稳定化。氟化处理方法没有特别限定,可以举出将聚合物暴露于在氟化处理条件下产生氟自由基的氟自由基源中的方法。作为上述氟自由基源,可以举出氟气、 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 以及氟化卤(例如 IF_5 、 ClF_3)等。其中,优选使氟气与通过本发明的制造方法得到的FEP直接接触的方法,从反应控制的方面出发,上述接触优选使用氟气浓度为10质量%~50质量%的稀释氟气来进行。上述稀释氟气可以通过利用氮气、氩气等非活性气体将氟气稀释而得到。上述氟气处理例如在 $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度进行。需要说明的是,处理温度并不限于上述范围,可以根据状况适当地设定。上述氟气处理优选向反应器内连续地或间歇地供给稀释氟气来进行。该氟化处理可以针对聚合后的干燥粉末、也可以是熔融挤出后的粒料。

[1129] 由本发明的制造方法得到的FEP的成型性好、不容易发生成型不良,而且具有良好的耐热性、耐化学药品性、耐溶剂性、绝缘性、电学特性等。

[1130] 由本发明的制造方法得到的FEP的粉末可以被氟化。上述经氟化的粉末的制造方法是通过向由上述粉末的制造方法得到的粉末中供给氟气而使其氟化由此得到经氟化的粉末的方法。

[1131] 上述FEP的粒料的制造方法是通过由上述本发明的制造方法得到的FEP进行粒料化而得到粒料的方法。

[1132] 上述粒料可以被氟化。上述经氟化的粒料的制造方法是通过向由上述粒料的制造方法得到的粒料中供给氟气而使其氟化由此得到经氟化的粒料的方法。

[1133] 因此,该FEP可被供至例如电线、发泡电线、电缆、导线等的被覆材料、管、膜、片材、纤丝等各种成型品的制造中。

[1134] (2) 本发明的制造方法中,PFA、MFA等TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和TFE/全氟烯丙基醚共聚物的聚合通常优选在聚合温度 $10^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 、聚合压力 $0.3\text{MPaG} \sim 6.0\text{MPaG}$ 下进行。在制造TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的情况下,聚合温度更优选为 30°C 以上、进一步优选为 40°C 以上、进而更优选为 50°C 以上。另外,更优选为 120°C 以下、进一步优选为 110°C 以下。

℃以下、进而更优选为100℃以下。聚合压力优选为0.5MPaG以上、优选为1.0MPaG以上,另外,更优选为5.0MPaG以下、进一步优选为4.0MPaG以下、特别优选为3.0MPaG以下。

[1135] TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的优选单体组成(摩尔%)为TFE:全氟(烷基乙烯基醚)=(90~99.7):(0.3~10)、更优选为(97~99):(1~3)。作为上述全氟(烷基乙烯基醚),优选使用式: $\text{CF}_2=\text{CFORf}^4$ (式中, Rf^4 是碳原子数为1~6的全氟烷基)所示的物质。

[1136] TFE/全氟烯丙基醚共聚物的优选单体组成(摩尔%)为TFE:全氟烯丙基醚=(90~99.7):(0.3~10)、更优选为(97~99):(1~3)。作为上述全氟烯丙基醚,优选使用式: $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{ORf}^4$ (式中, Rf^4 是碳原子数为1~6的全氟烷基)所示的物质。

[1137] 上述TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和TFE/全氟烯丙基醚共聚物的聚合中,上述的表面活性剂可以以本发明的制造方法中的使用范围进行使用,通常以相对于水性介质100质量%为0.0001质量%~10质量%的量添加。

[1138] 上述TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和TFE/全氟烯丙基醚共聚物的聚合中,作为链转移剂,优选使用环己烷、甲醇、乙醇、丙醇、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷、甲烷、乙烷等,作为pH缓冲剂优选使用碳酸铵、磷酸氢二钠等。

[1139] 将通过本发明的制造方法得到的PFA、MFA等TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和TFE/全氟烯丙基醚共聚物的粉末进行熔融挤出,由此可以制成粒料。另外,只要是通常能够粒料化的挤出条件,即可以适当地设定挤出条件进行熔融挤出。

[1140] 上述的共聚物中,出于提高其耐热性、以及进一步增强成型品的试剂透过抑制效果的目的,优选实施氟气处理。

[1141] 氟气处理通过使氟气与试剂透过抑制剂接触来进行。但是,由于与氟的反应非常具有放热性,因而将氟利用氮之类的非活性气体稀释是合适的。氟气/非活性气体混合物中的氟量为1质量%~100质量%、优选为10质量%~25质量%。处理温度为150℃~250℃、优选为200℃~250℃,氟气处理时间为3小时~16小时、优选为4小时~12小时。氟气处理的气体压力为1气压~10气压的范围,优选使用大气压。在大气压下使用反应器的情况下,使氟气/非活性气体混合物连续地通到反应器中即可。其结果,上述共聚物的不稳定末端转化成 $-\text{CF}_3$ 末端,呈热稳定。

[1142] 作为上述共聚物及其组合物的成型方法,可以与现有的PFA同样地适用压缩成型、传递成型、挤出成型、注射成型、吹塑成型等成型法。

[1143] 可以通过这样的成型法得到所期望的成型品,若举出成型品的实例,则有片材、膜、密封垫、圆棒、方棒、管坯、管、圆槽、方槽、罐、晶片载体、晶片盒、烧杯、过滤器外壳、流量计、泵、阀、旋塞、接插件、螺母、电线、耐热电线等。

[1144] 这些之中,特别能够适当地用于要求试剂的不透过性的各种化学反应装置、半导体制造装置、以及用于酸系或碱系试剂供给装置等的管、管坯、罐、接插件等。

[1145] 进而,可以在PFA、MFA等TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和TFE/全氟烯丙基醚共聚物的水性分散液中适当地添加非离子型表面活性剂,根据需要将聚醚砜、聚酰胺酰亚胺和/或聚酰亚胺以及金属粉末溶解或分散在有机溶剂中,由此得到底层涂料组合物。也可用于在金属表面被覆氟树脂的被覆方法,该方法包括:将该底层涂料组合物施与至金属表面,在这样形成的底涂层上施与熔融加工性氟树脂组合物,与底涂层一起进行熔融加工性氟树脂组合物层的烧制。

[1146] (3) 本发明的制造方法中, ETFE的聚合优选在聚合温度 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、聚合压力 $0.1\text{MPaG}\sim 20\text{MPaG}$ 下进行。在制造ETFE的情况下, 聚合温度优选为 20°C 以上、更优选为 30°C 以上、进一步优选为 40°C 以上。另外, 优选为 95°C 以下、更优选为 90°C 以下、进一步优选为 80°C 以下。聚合压力优选为 0.5MPaG 以上、更优选为 0.8MPaG 以上、进一步优选为 1.0MPaG 以上, 另外, 优选为 20MPaG 以下、更优选为 10MPaG 以下、进一步优选为5以下。

[1147] ETFE的优选单体组成(摩尔%)为TFE: 乙烯 = $(50\sim 99) : (50\sim 1)$ 。作为上述ETFE, 还可以进一步使用第3单体, 以全部单体的 $0\sim 20$ 质量%范围内进行改性。优选TFE: 乙烯: 第3单体 = $(63\sim 94) : (27\sim 2) : (1\sim 10)$ 。作为上述第3单体, 优选全氟丁基乙烯、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十三氟-1-辛烯、2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$)。

[1148] 上述ETFE的聚合中, 上述的表面活性剂可以以本发明的制造方法中的使用范围进行使用, 通常以相对于水性介质100质量%为 0.0001 质量% ~ 10 质量%的量添加。

[1149] 上述ETFE的聚合中, 作为链转移剂, 优选使用环己烷、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等。

[1150] 将通过本发明的制造方法得到的ETFE的粉末进行熔融挤出, 由此可以制成粒料。另外, 只要是通常能够粒料化的挤出条件, 即可以适当地设定挤出条件进行熔融挤出。

[1151] 上述ETFE的片可以挤出成型制成片。即, 可以将ETFE粉末或粒料熔融, 由模具连续挤出, 将其冷却得到片状的成型品。在ETFE中可以添加添加剂。

[1152] 作为添加剂, 可以适当地使用公知的物质。作为具体例, 可以举出紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、红外线吸收剂、阻燃剂、阻燃填料、有机颜料、无机颜料、染料等。从耐候性优异的方面出发, 优选无机系添加剂。

[1153] 上述ETFE的片中的添加剂的含量相对于ETFE的片的总质量优选为20质量%以下、特别优选为10质量%以下。

[1154] 上述ETFE的片的机械强度和外观优异, 因此适合作为膜结构建筑物(运动设施、园艺设施、中庭等)用的膜材料(屋顶材料、天花板材料、外壁材料、内壁材料、被覆材料等)。

[1155] 另外, 不仅可作为膜结构建筑物的膜材料, 而且在例如下述材料中也是有用的: 室外使用板材(隔音壁、风栅栏、防波栅栏、车库顶盖、购物中心、步行街侧壁、屋顶材料)、玻璃飞散防止膜、耐热·耐水片、建材等(帐篷仓库的帐篷材料、遮阳用膜材料、采光用的部分屋顶材料、代替玻璃的窗材、防火间隔用膜材料、窗帘、外壁加固、防水膜、防烟膜、阻燃透明隔墙、道路加固、室内装饰(照明、壁面、百叶窗等)、外部装饰(幕、招牌等)等)、生活休闲用品(钓竿、球拍、高尔夫球杆、银幕等)、汽车用材料(车篷、阻尼材料、车体等)、航空器材料、船舶材料、家电外装、储罐、容器内壁、滤器、施工用膜材料、电子材料(印刷基板、布线基板、绝缘膜、脱模膜等)、太阳能电池模块的表面材料、太阳能发电用的反射镜保护材料、太阳能热水器的表面材料等。

[1156] (4) 也可以使用本发明的制造方法制造电解质聚合物前体。本发明的制造方法中, 电解质聚合物前体的聚合优选在聚合温度 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、聚合压力 $-0.05\text{MPaG}\sim 5.0\text{MPaG}$ 下进行。电解质聚合物前体含有如下所示的乙烯基醚单体, 经水解处理可转换成离子交换性聚合物。在制造电解质聚合物前体的情况下, 聚合温度更优选为 5°C 以上、进一步优选为 10°C 以上。另外, 更优选为 80°C 以下、进一步优选为 60°C 以下。聚合压力优选为 0MPaG 以上、优选

为0.02MPaG以上,另外,更优选为2.0MPaG以下、进一步优选为1.0MPaG以下。

[1157] 作为电解质聚合物前体中使用的乙烯基醚单体,可以举出

[1158] 通式(150): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFY}^{151}-\text{O})_n-(\text{CFY}^{152})_m-\text{A}^{151}$

[1159] (式中, Y^{151} 表示氟原子、氯原子、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基或全氟烷基。全氟烷基可以包含醚性氧和 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基。 n 表示0~3的整数。 n 个 Y^{151} 可以相同也可以不同。 Y^{152} 表示氟原子、氯原子或 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基。 m 表示1~5的整数。 m 个 Y^{152} 可以相同也可以不同。 A^{151} 表示 $-\text{SO}_2\text{X}^{151}$ 、 $-\text{COZ}^{151}$ 或 $-\text{POZ}^{152}\text{Z}^{153}$ 。 X^{151} 表示F、Cl、Br、I、 $-\text{OR}^{151}$ 或 $-\text{NR}^{152}\text{R}^{153}$ 。 Z^{151} 、 Z^{152} 和 Z^{153} 相同或不同,表示 $-\text{NR}^{154}\text{R}^{155}$ 或 $-\text{OR}^{156}$ 。 R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 和 R^{156} 相同或不同,表示H、铵、碱金属、可以含有氟原子的烷基、芳基、或者含磺酰基的基团)所示的含氟单体。电解质聚合物前体的优选单体组成(摩尔%)为TFE:乙烯基醚=(50~99):(50~1)、更优选为TFE:乙烯基醚=(50~93):(50~7)。

[1160] 上述电解质聚合物前体可以在全部单体的0~20质量%范围内利用第3单体进行改性。作为第3单体,可以举出CTFE、偏二氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚、二乙烯基苯等多官能单体等。

[1161] 这样得到的电解质聚合物前体可以在例如成型为膜状后经历利用碱溶液的水解和利用无机酸的处理,作为高分子电解质膜用于燃料电池、电解装置和氧化还原液流电池等。

[1162] 另外,可以在维持电解质聚合物前体的分散状态的情况下利用碱溶液实施水解,由此得到电解质聚合物分散液。

[1163] 接着,通过在加压容器内加热至120℃以上,可以使其溶解在例如水/醇混合溶剂中,制成溶液状态。

[1164] 这样得到的溶液可用作例如电极的粘结剂,或者可与各种添加剂复合并进行浇注制膜,用于例如防污涂膜、有机致动器等中。

[1165] 上述熔融加工性氟树脂的粉末适于作为粉体涂料使用。将由上述熔融加工性氟树脂粉末构成的粉体涂料应用于基材时,能够得到表面平滑的覆膜。平均粒径为1μm以上且小于100μm熔融加工性氟树脂粉末特别适合作为静电涂布中使用的粉体涂料,平均粒径为100μm以上1000μm以下的熔融加工性氟树脂粉末特别适合作为旋转涂布或旋转成型中使用的粉体涂料。

[1166] 上述熔融加工性氟树脂粉末可以通过将由上述本发明的制造方法得到的熔融加工性氟树脂干燥并进行粉体化而得到粉末的方法来制造。用于制造上述熔融加工性氟树脂粉末的制造方法也是本发明之一。

[1167] 本发明的制造方法中,由通过凝析或清洗而产生的废水和/或通过干燥工序产生的废气中回收上述表面活性剂、由上述表面活性剂副产的上述表面活性剂的分解物及副产物、残留单体等并进行精制,由此可对上述表面活性剂、由上述表面活性剂副产的上述表面活性剂的分解物及副产物、残留单体等进行再利用。作为进行上述回收以及精制的方法没有特别限定,可以通过公知的方法进行。例如可通过日本特表2011-520020号公报所记载的方法实施。

[1168] 作为由通过上述凝析产生的废水、通过清洗产生的废水以及通过干燥工序产生的废气中回收上述表面活性剂、由上述表面活性剂副产的上述表面活性剂的分解物或副产物、残留单体等并进行精制的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法,可以举出例如

美国专利申请公开第2007/15937号说明书、美国专利申请公开第2007/25902号说明书、美国专利申请公开第2007/27251号说明书中记载的方法,具体而言,可以举出下述方法。

[1169] 作为由上述废水中回收表面活性剂、由上述表面活性剂副产的表面活性剂的分解物或副产物、残留单体等的方法,可以举出下述方法:使废水与离子交换树脂、活性炭、硅胶、粘土、沸石等吸附颗粒接触,吸附上述表面活性剂等,之后分离废水与吸附颗粒。若将吸附上述表面活性剂等吸附颗粒进行焚烧,则能够防止上述表面活性剂等释放到环境中。

[1170] 另外,也可以利用公知的方法使上述表面活性剂等从吸附有上述表面活性剂等离子交换树脂颗粒中脱离・溶出并进行回收。例如,在离子交换树脂颗粒为阴离子交换树脂颗粒的情况下,可以通过使无机酸与阴离子交换树脂接触而使表面活性剂等溶出。随后向所得到的溶出液中添加水溶性有机溶剂时,通常会分离成两相,因此,可以通过回收包含表面活性等的下相并进行中和来回收表面活性剂等。作为上述水溶性有机溶剂,可以举出醇、酮、醚等极性溶剂。

[1171] 作为从离子交换树脂颗粒中回收上述表面活性等的其他方法,可以举出使用铵盐和水溶性有机溶剂的方法、使用醇和根据期望的酸的方法。在后者的方法中,由于生成上述表面活性等的酯衍生物,因而能够通过蒸馏容易地与醇分离。

[1172] 在上述废水中包含含氟聚合物颗粒或其他固体成分的情况下,优选在废水与吸附颗粒接触之前将它们除去。作为除去含氟聚合物颗粒、其他固体成分的方法,可以举出通过添加铝盐等使它们沉淀后分离废水与沉淀物的方法、电凝固法等。另外,也可以通过机械方法除去,可以举出例如交叉流过滤法、深层过滤法、预涂层过滤法。

[1173] 从生产率的方面出发,优选上述废水中的未凝聚的上述含氟聚合物浓度低,该浓度更优选小于0.4质量%、特别优选小于0.3质量%。

[1174] 作为从上述废气中回收上述表面活性等的方法,可以举出使用涤气器,使上述废气与去离子水、碱水溶液、二醇醚溶剂等有机溶剂等接触,得到包含表面活性等的涤气溶液的方法。使用高浓度碱水溶液作为碱水溶液时,能够以上述表面活性等处于相分离的状态回收涤气溶液,因而容易进行上述表面活性等的回收和再利用。作为碱化合物,可以举出碱金属氢氧化物、季铵盐等。

[1175] 可以使用反渗透膜等将包含上述表面活性等的涤气溶液进行浓缩。经浓缩的涤气溶液通常包含氟离子,但通过在浓缩后进一步添加氧化铝而除去该氟离子,也能够容易地进行上述表面活性等的再利用。另外,也可以使吸附颗粒与涤气溶液接触并吸附上述表面活性等,通过上述方法回收表面活性等。

[1176] 通过上述任一方法回收的表面活性等均可再利用于含氟聚合物的制造。

[1177] 另外,本发明还涉及一种水性分散液的制造方法(下文中也称为“本发明的第3制造方法”),其特征在于,包括下述工序:对包含通式(1A)所示的含氟化合物的含氟聚合物水性分散液进行加热处理,由此除去或减少通式(1A)所示的含氟化合物。

[1178] 通式(1A): $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COOH}$

[1179] (式中,m为3~19。)

[1180] 使通式(1)所示的含氟化合物变化为通式(1A)所示的含氟化合物后,对水性分散液进行加热处理,由此能够从上述含氟聚合物水性分散液中除去或减少通式(1A)所示的含

氟化合物。另外,对通过加热处生成的包含通式(1A)所示的含氟化合物和水的的气体进行回收,根据需要将回收的气体冷却,由此也能得到包含通式(1A)所示的含氟化合物和水的水性分散液。

[1181] 上述水性分散液的制造方法也优选包括对通过加热处理生成的包含通式(1A)所示的化合物和水的的气体进行回收的工序。

[1182] 包含上述通式(1A)所示的含氟化合物和含氟聚合物的含氟聚合物水性分散液例如可以通过将由使用了上述羧酸型烃系表面活性剂的含氟单体的聚合得到的含氟聚合物水性分散液调整为酸性而获得。作为调整为酸性的方法,可以举出:添加酸的方法;吹入酸性气体(例如,二氧化碳、二氧化硫、三氧化硫、二氧化氮等)的方法;等。作为添加酸的方法、酸的种类等,可以采用与本发明的第1和第2制造方法相同的方法和种类等。

[1183] 需要说明的是,通过聚合得到的聚合后的含氟聚合物水性分散液为酸性时,可以不进行调整为酸性的操作。

[1184] 上述加热处理的温度优选超过150℃。由于能够更高效地减少上述特定的含氟化合物,加热处理(干燥)的温度优选为155℃以上、更优选为160℃以上、进一步优选为165℃以上、进而更优选为170℃以上、尤其进一步优选为175℃以上、特别优选为180℃以上。

[1185] 上述加热处理优选在水蒸气的存在下进行。例如,若在反应容器中加入上述含氟聚合物水性分散液并在水发生气化的条件下进行加热处理,则能够在水蒸气的存在下进行。上述反应容器优选被密闭。

[1186] 上述含氟聚合物水性分散液中包含的通式(1A)所示的含氟化合物的含量没有限定,例如,相对于含氟聚合物为1ppb~10000ppm左右、优选为100ppb以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上、特别优选为100ppm以上。

[1187] 供上述加热处理的水性分散液可以包含1种通式(1A)所示的含氟化合物,也可以包含2种以上,在包含2种以上的情况下,本发明的第3制造方法特别有效。

[1188] 可以举出例如包含通式(1A)的m为7的含氟化合物和m为13的含氟化合物的方式等。另外,若包含2种以上,则可以为3种以上,也可以为4种以上,还可以包含上述通式(1A)所包含的全部含氟化合物。

[1189] 供加热处理的水性分散液可以包含通式(1A)的m为7以下的含氟化合物和通式(1A)的m为8以上的含氟化合物作为上述含氟化合物,也可以包含通式(1A)的m为8以下的含氟化合物和通式(1A)的m为9以上的含氟化合物作为上述含氟化合物。

[1190] 上述含氟聚合物水性分散液可以为包含通式(1A)中包含的含氟化合物中m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物且不包含m为4、6、8、10、12、14、16和18的含氟化合物的方式,可以为包含m为4、6、8、10、12、14、16、18和20的含氟化合物且不包含m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物的方式,也可以为包含m为3~19的全部含氟化合物的方式。

[1191] 本发明的第3制造方法中,含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度没有特别限定,能够对任意浓度的含氟聚合物水性分散液进行处理。供处理的含氟聚合物水性分散液中,上述通式(1A)所示的含氟化合物的总量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、也可以为0.5ppm以上。上述总量相对于水的总量可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、可以为10ppm以上、也可以为100ppm以上。含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法

发挥出更高的除去效率。

[1192] 另外,供处理的含氟聚合物水性分散液中,相对于含氟聚合物,通式(1A)所示的含氟化合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的总量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1193] 需要说明的是,本说明书中,只要没有特别记载,则ppm和ppb是指以质量换算求出的值。

[1194] 上述通式(1A)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物中的至少一种的量各自相对于水的总量可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、可以为10ppm以上、也可以为100ppm以上。

[1195] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1196] 另外,上述通式(1A)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物中的至少一种的量各自相对于水的总量可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1197] 上述通式(1A)的m为3的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1198] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1199] 另外,上述通式(1A)的m为3的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1200] 上述通式(1A)的m为4的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1201] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1202] 另外,上述通式(1A)的m为4的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1203] 上述通式(1A)的m为5的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1204] 含氟聚合物水性分散液中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1205] 另外,上述通式 (1A) 的m为5的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1206] 上述通式 (1A) 的m为6的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1207] 含氟聚合物水性分散液中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1208] 另外,上述通式 (1A) 的m为6的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1209] 上述通式 (1A) 的m为7的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1210] 含氟聚合物水性分散液中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1211] 另外,上述通式 (1A) 的m为7的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1212] 上述通式 (1A) 的m为8的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1213] 含氟聚合物水性分散液中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1214] 另外,上述通式 (1A) 的m为8的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1215] 上述通式 (1A) 的m为9的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1216] 含氟聚合物水性分散液中的通式 (1A) 所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1217] 另外,上述通式 (1A) 的m为9的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm

以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1218] 上述通式(1A)的m为10的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1219] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1220] 另外,上述通式(1A)的m为10的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1221] 上述通式(1A)的m为11的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1222] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1223] 另外,上述通式(1A)的m为11的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1224] 上述通式(1A)的m为12的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1225] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1226] 另外,上述通式(1A)的m为12的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1227] 上述通式(1A)的m为13的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1228] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1229] 另外,上述通式(1A)的m为13的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1230] 上述通式(1A)的m为14的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1231] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1232] 另外,上述通式(1A)的m为14的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1233] 上述通式(1A)的m为15的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1234] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1235] 另外,上述通式(1A)的m为15的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1236] 上述通式(1A)的m为16的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1237] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1238] 另外,上述通式(1A)的m为16的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1239] 上述通式(1A)的m为17的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1240] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1241] 另外,上述通式(1A)的m为17的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1242] 上述通式(1A)的m为18的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1243] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1244] 另外,上述通式(1A)的m为18的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1245] 上述通式(1A)的m为19的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为0.01ppm以上、可以为0.1ppm以上、可以为0.5ppm以上、可以为1ppm以上、可以为5ppm以上、也可以为10ppm以上。

[1246] 含氟聚合物水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的第3制造方法发挥出更高的除去效率。

[1247] 另外,上述通式(1A)的m为19的含氟化合物的量相对于含氟聚合物可以为10000ppm以下、可以为5000ppm以下、可以为2000ppm以下、可以为1000ppm以下、可以为500ppm以下、也可以为200ppm以下。通过使含氟聚合物水性分散液中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[1248] 上述含氟聚合物水性分散液优选实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐(优选为通式(1)所示的含氟化合物,通式(1)中, M^1 为金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、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)。上述水性分散液中,实质上不包含通式(1A)所示的含氟化合物的盐是指,对于全部m,通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量分别为500ppb以下。例如,可以是通式(1A)的m为3的含氟化合物的盐为400ppb、m为9的含氟化合物的盐为400ppb以下,也可以是m为3~19的含氟化合物的盐的总量为500ppb以下。

[1249] 对于全部m,通式(1A)所示的含氟化合物的盐的含量分别可以为500ppb以下、可以为400ppb以下、可以为300ppb以下、可以为200ppb以下、可以为100ppb以下、可以为50ppb以下、也可以为10ppb以下。

[1250] 上述含氟聚合物水性分散液包含通式(1A)所示的含氟化合物、水和含氟聚合物。

[1251] 作为上述含氟聚合物,可以采用上述含氟聚合物粉末的制造方法中记载的全部含氟聚合物。

[1252] 例如,作为含氟聚合物,优选作为氟取代率为50%以上的氟树脂的氟树脂,另外,更优选聚四氟乙烯。

[1253] 上述加热处理优选在水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物的浓度为1ppb~1000000ppm时进行。通过使上述含氟化合物的浓度为上述范围,能够除去或减少所得到的水性分散液中的通式(1A)所示的含氟化合物。

[1254] 上述含氟聚合物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。从减少未凝析成分的方面出发,上述固体成分浓度也优选为10质量%~25质量%、优选为10质量%~22质量%、更优选为10质量%~20质量%。

[1255] 上述制造方法可以包括在含氟聚合物水性分散液中添加水进行稀释的工序。例

如,通过上述稀释,能够稀释成上述固体成分浓度为10质量%~25质量%。

[1256] 以上对实施方式进行了说明,但应当理解的是,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细节进行各种变更。

[1257] 实施例

[1258] 接着举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于所述实施例。

[1259] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[1260] 特定的含氟化合物的含量

[1261] 以下,对测定下述通式(1)和(2)所示的化合物的含量的方法进行说明。

[1262] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$ (式中, m 为3~19, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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。 p 为1或2。)

[1263] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ (式中, n 为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 、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。 q 为1或2。)

[1264] [通式(1)所示的化合物的含量测定方法]

[1265] 从水性分散液中提取

[1266] 测定水性分散液的固体成分含量,在100mL螺口管中称量与PTFE固体成分0.5g相当的量的水性分散液。之后与水性分散液中包含的水合在一起,按照提取溶剂为40g (43.14mL)的水/甲醇=50/50vol%的方式加入水和甲醇。之后,充分振荡至凝析。去除固体成分,以4000rpm将液相进行1小时离心分离,提取包含通式(1)所示的化合物的上清液。

[1267] 从粉末中提取

[1268] 向粉末1g中加入甲醇10g (12.6mL),进行60分钟超声波处理,提取包含通式(1)所示的化合物的上清液。

[1269] 提取液中包含的通式(1)所示的化合物的含量测定

[1270] 提取液中包含的通式(1)所示的化合物的含量通过换算成全氟辛酸而求出。

[1271] 全氟辛酸的校正曲线

[1272] 制备5个等级的1ng/mL~100ng/mL的浓度已知的全氟辛酸的甲醇标准溶液,使用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行测定。由各自的样品浓度和峰的积分值,使用一次近似,通过关系式(1)求出a、b。

[1273] $A=a \times X+b$ (1)

[1274] A:全氟辛酸的峰面积

[1275] X:全氟辛酸的浓度(ng/mL)

[1276] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[1277] [表1]

LC 部	
装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC
柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
流动相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5 分钟 A: B=10: 90
	1.5→8.5 分钟 A: B=10: 90 → A: B=90: 10 线性梯度
	8.5→10 分钟 A: B=90: 10
[1278] 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 负离子模式

[1279] MRM测定参数

[1280] [表2]

	化合物	前体	产物
[1281]	全氟辛酸	413	369

[1282] 提取液中包含的碳原子数为4以上20以下的通式(1)所示的化合物的含量

[1283] 使用液相色谱质谱仪,测定碳原子数为4以上20以下的通式(1)所示的化合物。对于所提取的液相,使用MRM法求出各碳原子数的通式(1)所示的化合物的峰面积。

[1284] MRM测定参数

[1285] [表3]

[1286] 表3

	化合物名	碳原子数	前体	产物
	(H-(CF ₂) ₃ -COO) M ¹	4	195	131
	(H-(CF ₂) ₄ -COO) M ¹	5	245	181
	(H-(CF ₂) ₅ -COO) M ¹	6	295	231
	(H-(CF ₂) ₆ -COO) M ¹	7	345	281
	(H-(CF ₂) ₇ -COO) M ¹	8	395	331
	(H-(CF ₂) ₈ -COO) M ¹	9	445	381
	(H-(CF ₂) ₉ -COO) M ¹	10	495	431
[1287]	(H-(CF ₂) ₁₀ -COO) M ¹	11	545	481
	(H-(CF ₂) ₁₁ -COO) M ¹	12	595	531
	(H-(CF ₂) ₁₂ -COO) M ¹	13	645	581
	(H-(CF ₂) ₁₃ -COO) M ¹	14	695	631
	(H-(CF ₂) ₁₄ -COO) M ¹	15	745	681
	(H-(CF ₂) ₁₅ -COO) M ¹	16	795	731
	(H-(CF ₂) ₁₆ -COO) M ¹	17	845	781
	(H-(CF ₂) ₁₇ -COO) M ¹	18	895	831
	(H-(CF ₂) ₁₈ -COO) M ¹	19	945	881
	(H-(CF ₂) ₁₉ -COO) M ¹	20	995	931

[1288] 提取液中的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量使用式(3)计算出。

式(3)的a、b由式(1)求出。

[1289]
$$XC_m = ((AC_m - b) / a) \times ((50 \times m + 45) / 413) \quad (3)$$

[1290] XC_m :提取溶液中的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量(ng/mL)

[1291] AC_m :提取溶液中的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的峰面积

[1292] 该测定中的定量界限为1ng/mL。

[1293] 水性分散液中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量

[1294] 水性分散液中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量由式(5)求出。

[1295]
$$ZC_m = XC_m \times 86.3 \quad (5)$$

[1296] ZC_m :水性分散液中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量(相对于含氟聚合物)

[1297] 粉末中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量

[1298] 粉末中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量由式(4)求出。

[1299]
$$YC_m = XC_m \times 12.6 \quad (4)$$

[1300] YC_m :粉末中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量(相对于含氟聚合物)

[1301] [通式(2)所示的化合物的含量测定方法]

[1302] 从水性分散液中提取

[1303] 测定水性分散液的固体成分含量,在100mL螺口管中称量与PTFE固体成分0.5g相当的量的水性分散液。之后与水性分散液中包含的水合在一起,按照提取溶剂为40g(43.14mL)的水/甲醇=50/50vol%的方式加入水和甲醇。之后,充分振荡至凝析。去除固体成分,以4000rpm将液相进行1小时离心分离,提取包含通式(2)所示的化合物的上清液。

[1304] 从粉末中提取

[1305] 向粉末1g中加入甲醇10g(12.6mL),进行60分钟超声波处理,提取包含通式(2)所示的化合物的上清液。

[1306] 提取液中包含的通式(2)所示的化合物的含量测定

[1307] 提取液中包含的通式(2)所示的化合物的含量通过换算成全氟辛烷磺酸而求出。

[1308] 全氟辛烷磺酸的校正曲线

[1309] 制备5个等级的1ng/mL~100ng/mL的浓度已知的全氟辛烷磺酸的甲醇标准溶液,使用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行测定。由各自的样品浓度和峰的积分值,使用一次近似,通过下述关系式(1)求出a、b。

[1310]
$$A = a \times X + b \quad (1)$$

[1311] A:全氟辛烷磺酸的峰面积

[1312] X:全氟辛烷磺酸的浓度(ng/mL)

[1313] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[1314] [表4]

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)
移动相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5min A: B=10: 90
	1.5→8.5min A: B=10: 90 → A: B=90: 10 线性梯度
	8.5→10min A: B=90: 10
流量	0.4mL/min
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 负离子模式

[1316] MRM测定参数

[1317] [表5]

化合物	前体	产物
全氟辛酸磺酸	499	99

[1319] 提取液中包含的碳原子数为4以上20以下的通式(2)所示的化合物的含量

[1320] 使用液相色谱质谱仪,测定碳原子数为4以上20以下的通式(2)所示的化合物。对于所提取的液相,使用MRM法求出各碳原子数的通式(2)所示的化合物的峰面积。

[1321] MRM测定参数

[1322] [表6]

[1323] 表6

化合物	碳原子数	前体	产物
(H-(CF ₂) ₄ -SO ₃) M ²	4	281	99
(H-(CF ₂) ₅ -SO ₃) M ²	5	331	99
(H-(CF ₂) ₆ -SO ₃) M ²	6	381	99
(H-(CF ₂) ₇ -SO ₃) M ²	7	431	99
(H-(CF ₂) ₈ -SO ₃) M ²	8	481	99
(H-(CF ₂) ₉ -SO ₃) M ²	9	531	99
(H-(CF ₂) ₁₀ -SO ₃) M ²	10	581	99
(H-(CF ₂) ₁₁ -SO ₃) M ²	11	631	99
(H-(CF ₂) ₁₂ -SO ₃) M ²	12	681	99
(H-(CF ₂) ₁₃ -SO ₃) M ²	13	731	99
(H-(CF ₂) ₁₄ -SO ₃) M ²	14	781	99
(H-(CF ₂) ₁₅ -SO ₃) M ²	15	831	99
(H-(CF ₂) ₁₆ -SO ₃) M ²	16	881	99
(H-(CF ₂) ₁₇ -SO ₃) M ²	17	931	99
(H-(CF ₂) ₁₈ -SO ₃) M ²	18	981	99
(H-(CF ₂) ₁₉ -SO ₃) M ²	19	1031	99
(H-(CF ₂) ₂₀ -SO ₃) M ²	20	1081	99

[1325] 提取液中的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量使用式(3)计算出。式(3)

的a、b由式(1)求出。

[1326]
$$X_{Sn} = (A_{Sn} - b) / a \times ((50 \times n + 81) / 499) \quad (3)$$

[1327] X_{Sn} :提取溶液中的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量(ng/mL)

[1328] A_{Sn} :提取溶液中的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的峰面积

[1329] 该测定中的定量界限为1ng/mL。

[1330] 水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量

[1331] 水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量由式(5)求出。

[1332]
$$Z_{Sn} = X_{Sn} \times 86.3 \quad (5)$$

[1333] Z_{Sn} :水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量(相对于含氟聚合物)

[1334] 粉末中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量

[1335] 粉末中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量由式(4)求出。

[1336]
$$Y_{Sn} = X_{Sn} \times 12.6 \quad (4)$$

[1337] Y_{Sn} :粉末中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量(相对于含氟聚合物)

[1338]
$$Z_{Sn} = X_{Sn} \times 86.3 \quad (5)$$

[1339] Z_{Sn} :水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量(相对于含氟聚合物)

[1340] 平均一次粒径

[1341] 通过动态光散射法进行测定。制成将含氟聚合物固体成分浓度调整为约1.0质量%的含氟聚合物水性分散液,使用ELSZ-1000S(大塚电子株式会社制造)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。

[1342] PTFE水性分散液的固体成分浓度

[1343] 将PTFE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。

[1344] 标准比重(SSG)

[1345] 使用根据ASTM D4895-89成型的样品,通过根据ASTM D 792的水置换法进行测定。

[1346] 合成例1

[1347] 向内容积1L的带搅拌机的反应器中加入658.0g的去离子水、35.0g的月桂酸钠,密闭反应器,用氮气对体系内进行置换,除去氧。将反应器升温至90℃,用氮气升压至0.4MPaG。投入6.90g的过硫酸铵(APS),搅拌3小时。停止搅拌,进行卸压至反应器达到大气压为止,进行冷却。在搅拌下向所得到的表面活性剂水溶液中缓慢地加入氨水溶液,得到将pH调节为8.5的表面活性剂水溶液A。此时的月桂酸钠浓度为4.75质量%。

[1348] 合成例2

[1349] 向内容积3L的SUS制高压釜中加入1780g的去离子水、90g的石蜡、0.270g的月桂酸钠,将反应器密闭,将体系内用氮气进行置换,除去氧。将反应器升温至85℃,加入7.0g的HFP,进而用TFE升压,使其为2.70MPaG。向反应器中投入在20g的纯水中溶解0.310g的过硫酸铵(APS)而成的聚合引发剂水溶液。投入TFE使反应压力固定为2.70MPaG。在投入了45g的TFE时,停止搅拌,进行卸压至达到大气压为止。立即用TFE填充反应器,使反应压力为

2.70MPaG。重新开始搅拌,继续反应。将合成例1中得到的表面活性剂水溶液A立即连续地投入反应器中。进而,将浓度2.0质量%的过氧化二琥珀酸水溶液连续地投入到反应器中。在投入了685g的TFE时,停止搅拌,进行卸压至反应器达到大气压为止。在反应终止时,投入47.0g的表面活性剂水溶液A和14.5g的过氧化二琥珀酸水溶液。将水性分散液从反应器中取出,冷却后,分离石蜡,所得到的PTFE水性分散液中包含的平均一次粒径为189nm。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为26.8质量%。所得到的PTFE水性分散液的pH为6.0。

[1350] 对于此时的PTFE水性分散液,测定通式(1)和(2)所示的化合物的含量。结果示于表7。

[1351] 实施例1

[1352] 向合成例2中得到的PTFE水性分散液中加入去离子水,将比重(25℃)调整到1.080。向具备搅拌叶片和挡板的内容量6L的凝析槽中加入进行了比重调整的PTFE水性分散液2.5L。

[1353] 立即添加硝酸(10%) 16g将pH调节为1.8,同时以搅拌速度500rpm开始搅拌。搅拌开始后,确认水性分散液经浆料状态形成湿润PTFE粉末,进一步继续搅拌1分钟。

[1354] 接着,过滤出湿润PTFE粉末,将湿润PTFE粉末和去离子水2.5L投入凝析槽内,调整到25℃,重复2次以搅拌速度500rpm对聚合物粉末进行清洗的操作。清洗后,滤除湿润PTFE粉末,在210℃的热风循环式干燥机内静置18小时进行干燥,得到PTFE粉末。

[1355] 使用离子色谱测定所得到的湿润PTFE粉末中包含的通式(1)所示的化合物的盐的含量,结果小于定量界限(10ppb)。

[1356] 所得到的PTFE粉末的标准比重为2.198。

[1357] 测定所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所示的化合物的含量。结果示于表7。

[1358] 合成例3

[1359] 向内容积6L的SUS制高压釜中加入3560g的去离子脱气水、180g的石蜡、0.54g的月桂酸钠,将反应器密闭,将体系内用氮气进行置换,除去氧。将反应器升温至70℃,将TFE填充到反应器中,使反应器为2.76MPaG。向反应器中投入作为聚合引发剂的在20g水中溶解过硫酸铵(APS) 0.62g而成的水溶液和在20g水中溶解过氧化二琥珀酸(DSP) 1.488g而成的水溶液。投入TFE使反应压力固定为2.76MPaG。在投入了350g的TFE时,停止搅拌,进行卸压至反应器达到大气压为止。将水性分散液从反应器中取出,冷却后,分离石蜡。所得到的PTFE水性分散液中包含的颗粒的平均一次粒径为157nm。另外,所得到的PTFE水性分散液的固体成分含量为8.9质量%。所得到的PTFE水性分散液的pH为5.3。

[1360] 比较例1

[1361] 使用合成例3中得到的PTFE水性分散液,将合成例3中得到的PTFE水性分散液的比重调整到1.050,不使用硝酸而进行凝析,使干燥温度为150℃,除此以外与实施例1同样地得到PTFE粉末。

[1362] 所得到的PTFE的标准比重为2.184。

[1363] 测定所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所示的化合物的含量。结果示于表7。

[1364] 比较例2

[1365] 使用合成例3中得到的PTFE水性分散液,将合成例3中得到的PTFE水性分散液的比重调整到1.050,不使用硝酸而进行凝析,除此以外与实施例1同样地得到PTFE粉末。

[1366] 测定所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所示的化合物的含量。结果示于表7。

[1367] [表7]

[1368]

			合成例2 水性分散液	实施例1 粉末	比较例1 粉末	比较例2 粉末
通式(1)的含量	m=3	ppb/PTFE	2.8.E+04	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=4	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=5	ppb/PTFE	7.4.E+03	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=6	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=7	ppb/PTFE	5.8.E+04	定量界限以下	3.5.E+01	定量界限以下
	m=8	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=9	ppb/PTFE	3.0.E+04	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=10	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=11	ppb/PTFE	3.5.E+04	定量界限以下	2.3.E+02	6.9.E+01
	m=12	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=13	ppb/PTFE	9.1.E+02	定量界限以下	3.3.E+02	1.3.E+02
	m=14	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=15	ppb/PTFE	1.1.E+03	定量界限以下	4.5.E+03	2.6.E+02
	m=16	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=17	ppb/PTFE	3.2.E+02	定量界限以下	3.0.E+04	8.7.E+03
	m=18	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	m=19	ppb/PTFE	8.1.E+02	定量界限以下	4.6.E+04	1.1.E+04
	合计	ppb/PTFE	1.6.E+05	定量界限以下	8.1.E+04	2.0.E+04
通式(2)的含量	n=4	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=5	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=7	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=9	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=11	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=13	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=15	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=17	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=19	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下
	合计	ppb/PTFE	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下	定量界限以下

[1369] 水性分散液的定量界限为86ppb/PTFE,粉末的定量界限为13ppb/PTFE。