



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511887 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200780033472.5

(22) 申请日 2007.09.04

(30) 优先权数据

246041/2006 2006.09.11 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/067236 2007.09.04

(87) PCT申请的公布数据

W02008/032613 JA 2008.03.20

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 船木笃 小林茂树 长井宏树

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益

(51) Int. Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(56) 对比文件

US 3642742 B, 1972.02.15, 说明书第2至4栏.

JP 特开 2003-119204 A, 2003.04.23, 权利要求1-15.

CN 1765982 A, 2006.05.03, 说明书第7页26至30行.

EP 1339757 B1, 2006.04.19, 说明书【0014】至【0019】段.

CN 1774457 A, 2006.05.17, 权利要求2, 权利要求17, 说明书第3页26至30行, 说明书第6页1-5行.

审查员 涂赤枫

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法

(57) 摘要

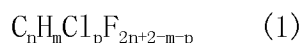
本发明提供聚合速度良好、所得的共聚物的抗拉强度等机械物性良好且无着色的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法。该方法是在水性介质中,在自由基聚合引发剂和选自甲烷、乙烷、氢氯烃、氢氟烃及氢氯氟烃的1种以上的链转移剂的存在下,将四氟乙烯及其它含氟单体进行自由基悬浮聚合,制得体积流速为 $0.1 \sim 1000 \text{ mm}^3/\text{s}$ 的四氟乙烯共聚物,该共聚物含有基于四氟乙烯的重复单元(a)和基于其它含氟单体的重复单元(b),相对于重复单元(a)和重复单元(b)的合计质量,重复单元(a)为97.3~99.5质量%。

1. 可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,在水性介质中,在自由基聚合引发剂和选自甲烷、乙烷、氢氯烃、氢氟烃及氢氯氟烃的 1 种以上的链转移剂以及相对于水性介质的质量为 3 ~ 50ppm 的含氟乳化剂的存在下,将四氟乙烯及其它含氟单体进行自由基悬浮聚合,制得体积流速为 0.1 ~ 1000mm<sup>3</sup>/ 秒、熔点为 320 ~ 335℃的四氟乙烯共聚物,该共聚物含有基于四氟乙烯的重复单元 (a) 和基于其它含氟单体的重复单元 (b),相对于重复单元 (a) 和重复单元 (b) 的合计质量,重复单元 (a) 为 98 ~ 99.5 质量%。

2. 如权利要求 1 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述其它含氟单体为全氟(烷基乙烯基醚)。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述其它含氟单体为全氟(丙基乙烯基醚)。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述链转移剂为下述通式 (1) 表示的化合物,



式 (1) 中,  $n = 1 \sim 3$  的整数,  $m = 1 \sim 6$  的整数,  $p = 0$  或  $1 \sim 7$  的整数,  $m \leq 2n+2$ ,  $p \leq 2n+2-m$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述链转移剂为二氯甲烷、氯二氟甲烷或乙烷。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述链转移剂的添加量相对于聚合开始时添加的单体总量以摩尔比计为 0.0001 ~ 1。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述自由基聚合引发剂为水溶性自由基聚合引发剂。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述水溶性自由基聚合引发剂为过硫酸铵。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,所述含氟乳化剂为全氟辛酸铵、全氟己酸铵或  $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,将所述其它含氟单体在聚合开始时一起加入,使四氟乙烯和其它含氟单体进行自由基悬浮聚合。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法,其特征在于,聚合开始时存在于聚合体系中的其它含氟单体的用量相对于生成的四氟乙烯共聚物的质量为 1 ~ 6 质量%。

## 可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可熔融成形的四氟乙烯共聚物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚四氟乙烯（以下称为 PTFE）的耐热性、耐化学品性、耐候性和气密性等良好，被用于半导体产业或汽车产业等各种领域。市售的 PTFE 即使熔融其熔融粘度也较高，无法实施通常的熔融成形，因此在 PTFE 的成形时采用使用加工助剂的浆料挤出成形或压缩成形、滑块挤出成形等成形方法。作为可熔融成形的四氟乙烯共聚物，已知的有四氟乙烯（以下称为 TFE）和全氟（烷基乙烯基醚）（以下称为 PAVE）的共聚物（以下称为 PFA）。PAVE 为全氟（丙基乙烯基醚）（以下称为 PPVE）时，相对于 PFA 中的基于 TFE 的重复单元和基于 PPVE 的重复单元的合计质量，基于 TFE 的重复单元的含量为 94 ~ 97 质量%，基于 PPVE 的重复单元的含量为 3 ~ 6 质量%左右。由于 PAVE 的制造成本高，因此 PFA 的制造成本也高。此外，将 PPVE 共聚而得的 PFA 的熔点一般为 310℃以下，与 PTFE 相比，其耐热性下降。

[0003] 最近，对可熔融成形的 PTFE 的开发有所报道（例如，参照专利文献 1、2）。推定该 PTFE 是 TFE 和微量的其它含氟单体的共聚物。该 PTFE 的熔点比 PFA 高，被期待可在更高温的条件下使用。此外，由于基于其它含氟单体的重复单元的含量比 PFA 中的基于 PAVE 的重复单元的含量少，因此推定该 PTFE 的制造成本会比 PFA 的制造成本低。但是，专利文献 1 及 2 中未对可熔融成形的 PTFE 的制造方法进行详细记载。

[0004] 一般，作为 PTFE 的制造方法，可采用自由基聚合的方法，特别可采用未使用溶剂的悬浮聚合法或使用了氟类乳化剂的乳液聚合法。另一方面，作为 PFA 的制造方法，采用使用了氟类溶剂的悬浮聚合法或使用了氟类乳化剂的乳液聚合法。

[0005] 所述可熔融成形的 PTFE 的制造方法中，与 PFA 的制造方法同样可采用使用了氟类溶剂的悬浮聚合法或使用了氟类乳化剂的乳液聚合法。但是，从近年的环境保护的角度考虑，对于氟类溶剂和氟类乳化剂的使用有限制，因此在可熔融成形的 PTFE 的制造中优选采用未使用氟类溶剂的悬浮聚合法。

[0006] 但是，如果用未使用氟类溶剂的悬浮聚合法来制造可熔融成形的 PTFE，则分子量过高，熔融成形性消失。因此，考虑在可熔融成形的 PTFE 的制造时，添加链转移剂以控制可熔融成形的 PTFE 的分子量。但是，如果采用在 PFA 中使用的甲醇等醇或己烷作为链转移剂，则聚合速度下降，可熔融成形的 PTFE 的抗拉强度等机械物性下降或出现着色。

[0007] 专利文献 1：日本专利特表 2003-523436 号公报

[0008] 专利文献 2：日本专利特表 2003-520863 号公报

[0009] 发明的揭示

[0010] 本发明的目的是以良好的聚合速度制造机械物性良好、无着色的可熔融成形的四氟乙烯共聚物（以下称为 TFE 共聚物）。

[0011] 本发明者为了完成所述课题进行认真研究的结果是，在水性介质中利用自由基聚合引发剂将 TFE 和其它含氟单体进行自由基悬浮聚合时，通过使用特定的链转移剂，能够

制得可熔融成形的 TFE 共聚物,藉此完成了本发明。

[0012] 即,本发明提供具有以下结构的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法。

[0013] (1) 可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,该方法的特征在于,在水性介质中,在自由基聚合引发剂和选自甲烷、乙烷、氢氯烃、氢氟烃及氢氯氟烃的 1 种以上的链转移剂的存在下,将 TFE 及其它含氟单体进行自由基悬浮聚合,制得体积流速为  $0.1 \sim 1000 \text{mm}^3/\text{秒}$  的 TFE 共聚物,该共聚物含有基于 TFE 的重复单元 (a) 和基于其它含氟单体的重复单元 (b),相对于重复单元 (a) 和重复单元 (b) 的合计质量,重复单元 (a) 为  $97.3 \sim 99.5$  质量%。

[0014] (2) 上述 (1) 记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,相对于重复单元 (a) 和重复单元 (b) 的合计质量,所述重复单元 (a) 为  $98 \sim 99.5$  质量 %。

[0015] (3) 上述 (1) 或 (2) 记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述 TFE 共聚物的熔点为  $320 \sim 335^\circ\text{C}$ 。

[0016] (4) 上述 (1) ~ (3) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述其它含氟单体为全氟(烷基乙烯基醚)。

[0017] (5) 上述 (1) ~ (4) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述其它含氟单体为全氟(丙基乙烯基醚)。

[0018] (6) 上述 (1) ~ (5) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述链转移剂为下述通式 (1) 表示的化合物,

[0019]  $\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_p\text{F}_{2n+2-m-p}$  (1)

[0020] 式 (1) 中,  $n = 1 \sim 3$  的整数,  $m = 1 \sim 6$  的整数,  $p = 0$  或  $1 \sim 7$  的整数,  $m \leq 2n+2$ ,  $p \leq 2n+2-m$ 。

[0021] (7) 上述 (1) ~ (5) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述链转移剂为二氯甲烷、氯二氟甲烷或乙烷。

[0022] (8) 上述 (1) ~ (7) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述链转移剂的添加量相对于聚合开始时添加的单体总量以摩尔比计为  $0.0001 \sim 1$ 。

[0023] (9) 上述 (1) ~ (8) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述自由基聚合引发剂为水溶性自由基聚合引发剂。

[0024] (10) 上述 (9) 记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述水溶性自由基聚合引发剂为过硫酸铵。

[0025] (11) 上述 (1) ~ (10) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,在水性介质中,在所述自由基聚合引发剂和所述链转移剂以及相对于水性介质的质量为  $3 \sim 80 \text{ppm}$  的含氟乳化剂的存在下,将 TFE 及其它含氟单体进行自由基悬浮聚合。

[0026] (12) 上述 (11) 记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,其中,所述含氟乳化剂为全氟辛酸铵、全氟己酸铵或  $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 。

[0027] (13) 上述 (1) ~ (12) 中任一项记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,将所述其它含氟单体在聚合开始时一起加入,使 TFE 和其它含氟单体 进行自由基悬浮聚合。

[0028] (14) 上述 (13) 记载的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法,聚合开始时存在于聚合体系中的其它含氟单体的用量相对于生成的 TFE 共聚物的质量为  $1 \sim 6$  质量%。

[0029] 本发明的制造方法可获得聚合速度良好、高熔点、抗拉强度等机械物性优良且无着色的可熔融成形的 TFE 共聚物。此外,本发明的制造方法中,如果使用极其微量的含氟乳

化剂,则不仅悬浮聚合速度提高,其它含氟单体的反应率也会上升。

[0030] 实施发明的最佳方式

[0031] 本发明的制造方法中,原料单体是 TFE 和其它含氟单体。作为其它含氟单体,可例举氟乙烯、偏氟乙烯(以下称为 VdF)、三氟乙烯、六氟丙烯(以下称为 HFP)、以  $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^{\text{f1}}$  (其中,  $\text{R}^{\text{f1}}$  是碳数 1 ~ 10 的在碳原子间可含氧原子的全氟烷基)表示的全氟(烷基乙烯基醚)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^{\text{f2}}\text{SO}_2\text{X}^1$  (其中,  $\text{R}^{\text{f2}}$  是碳数 1 ~ 10 的在碳原子间可含氧原子的全氟亚烷基,  $\text{X}^1$  是卤原子或羟基)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^{\text{f2}}\text{CO}_2\text{X}^2$  (其中,  $\text{R}^{\text{f2}}$  如前所述,  $\text{X}^2$  是氢原子或碳数 1 ~ 3 烷基)、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF} = \text{CF}_2$  (其中,  $p$  为 1 或 2)、 $\text{CH}_2 = \text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$  (其中,  $\text{X}^3$  及  $\text{X}^4$  互相独立地为氢原子或氟原子,  $q$  为 2 ~ 10 的整数)、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)、全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟(4-甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟(4-甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯)等。其它含氟单体可单独使用 1 种也可 2 种以上并用。

[0032] 作为其它含氟单体,更好的是选自 HFP、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^{\text{f1}}$  及  $\text{CH}_2 = \text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$  的 1 种以上。

[0033] 作为  $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF} = \text{CF}_2$ ,可例举  $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{OCF} = \text{CF}_2$  等。

[0034] 作为以  $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^{\text{f1}}$  表示的全氟(烷基乙烯基醚),可例举  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  等。较好的是  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_3$  或  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,更好 的是  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0035] 作为  $\text{CH}_2 = \text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$ ,可例举  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$  等。较好的是  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$  或  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 。

[0036] 作为其它含氟单体,较好的是全氟(烷基乙烯基醚),更好的是全氟(丙基乙烯基醚)。

[0037] 作为原料单体的 TFE 和其它含氟单体的用量以使所得的 TFE 共聚物形成可熔融成形的组成的条件进行适当选择。存在于聚合体系中的其它单体的用量相对于生成的 TFE 共聚物的质量,较好为 1 ~ 6 质量%,更好为 1 ~ 5 质量%,最好为 1 ~ 4 质量%。

[0038] 本发明的可熔融成形的 TFE 共聚物的制造方法中,水性介质中在自由基聚合引发剂及链转移剂的存在下,通过自由基悬浮聚合法,将 TFE 和其它含氟单体共聚,获得 TFE 共聚物。

[0039] 自由基悬浮聚合法是在悬浮于水性介质的同时进行自由基聚合的方法,作为水性介质,可例举脱盐水、超纯水等。水性介质中可根据需要添加合适的有机溶剂。

[0040] 作为合适的有机溶剂,可例举全氟己烷、全氟环丁烷等全氟化碳,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  等氢氟烃,  $\text{CFHClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  等氢氯氟烃,  $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  等氢氟醚等。

[0041] 在水性介质中添加有机溶剂时,有机溶剂/水性介质的比例以质量比计为 5/95 ~ 90/10,较好为 10/90 ~ 70/30,最好为 20/80 ~ 50/50。

[0042] 作为本发明的制造方法,从环境保护的角度考虑,特好的是不使用有机溶剂仅使用水性介质的悬浮聚合。

[0043] 作为自由基聚合引发剂,较好的是半衰期为 10 小时的温度(以下称为 10 小时半衰期温度)为 0℃~100℃的自由基聚合引发剂。10 小时半衰期温度更好为 20~90℃。自由基聚合引发剂可以是油溶性自由基聚合引发剂,也可以是水溶性自由基聚合引发剂,但优选水溶性自由基聚合引发剂。如果使用水溶性自由基聚合引发剂,则仅使用水性介质来进行自由基悬浮聚合。

[0044] 作为油溶性自由基聚合引发剂的具体例,可例举偶氮二异丁腈等偶氮化合物,过氧化异丁酰、过氧化辛酰、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、二琥珀酸过氧化物等非氟类二酰基过氧化物,二异丙基过氧化二碳酸酯、二正丙基过氧化二碳酸酯等过氧化二碳酸酯,叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔丁基过氧化乙酸酯等过氧化酯,以  $(Z(CF_2)_rCOO)_2$  (这里, Z 为氢原子、氟原子或氯原子, r 为 1~10 的整数)表示的化合物等含氟二酰基过氧化物等。

[0045] 此外,作为水溶性自由基聚合引发剂的具体例,可例举二琥珀酸过氧化物等羧酸过氧化物,过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等无机过氧化物等。未使用有机溶剂仅以水性介质进行悬浮聚合时优选使用过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等无机过氧化物。

[0046] 自由基聚合引发剂的用量相对于所用的水性介质以质量计较好为 10~2000ppm,更好为 20~1000ppm,特好为 50~500ppm。

[0047] 本发明的制造方法中对聚合条件无特别限定,可适当选择,聚合温度较好为 0~100℃,更好为 20~90℃,最好为 50~80℃。聚合压力较好为 0.1~5MPa,更好为 0.5~2MPa。

[0048] 本发明的制造方法中,为了控制可熔融成形的 TFE 共聚物的体积流速而使用链转移剂。链转移剂是选白甲烷、乙烷、氢氯烃、氢氟烃及氢氯氟烃的 1 种以上的链转移剂。作为氢氯烃,可例举二氯甲烷、三氯甲烷等。作为氢氟烃,可例举氟甲烷、二氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷等。作为氢氯氟烃,可例举氯二氟甲烷、二氯氟甲烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷等。

[0049] 作为链转移剂,优选下述通式(1)表示的化合物,

[0050]  $C_nH_mCl_pF_{2n+2-m-p}$  (1)

[0051] 式(1)中, n = 1~3 的整数, m = 1~6 的整数, p = 0 或 1~7 的整数,  $m \leq 2n+2$ ,  $p \leq 2n+2-m$ 。

[0052] 以上的通式(1)中, n 更好为 1~2, m 更好为 2~6。最好是乙烷(n = 2, m = 6, p = 0)、二氯甲烷(n = 1, m = 2, p = 2)及氯二氟甲烷(n = 1, m = 1, p = 1)。

[0053] 如果使用这些链转移剂,则 TFE 和其它含氟单体的聚合速度良好,所得的可熔融成形的 TFE 共聚物的抗拉强度等机械物性良好,未着色。

[0054] 链转移剂的用量相对于聚合开始时添加的单体总量以摩尔比计较好为 0.0001~1,更好为 0.0005~0.5,特好为 0.01~0.1。

[0055] 本发明的制造方法中,较好的是在水性介质中,在所述自由基聚合引发剂和所述链转移剂以及相对于水性介质的质量为 3~80ppm 的含氟乳化剂的存在下,将四氟乙烯及其它含氟单体进行自由基悬浮聚合。

[0056] 作为所述的含氟乳化剂,优选全氟辛酸铵、全氟辛酸钠、全氟己酸铵、全氟己酸钠等含氟烷基羧酸盐,通式  $F(CF_2)_nO(CF(X)CF_2O)_mCF(X)COOA$  (式中, X 为氟原子或碳原子数 1~3 的全氟烷基, A 为氢原子、碱金属、 $NH_4$ , n 为 1~10 的整数, m 为 0 或 1~3 的整数)

表示的含氟乳化剂等。

[0057] 作为以  $F(CF_2)_nO(CF(X)CF_2O)_mCF(X)COOA$  表示的含氟乳化剂,可例举  $(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONa$ 、 $F(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONa$  等。

[0058] 作为含氟乳化剂,更好的是全氟辛酸铵、全氟己酸铵、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ ,最好的是全氟辛酸铵、全氟己酸铵、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 。

[0059] 含氟乳化剂的含量相对于水性介质的质量较好为 5ppm ~ 50ppm,最好是 10 ~ 30ppm(但不包括 30ppm)。该含氟乳化剂的含量相较于通过乳液聚合制造 PTFE 或 PFA 时所用的 1000 ~ 5000ppm 明显减少。

[0060] 如果在以上的范围内使用极其微量的含氟乳化剂,则悬浮聚合速度加快,且其它含氟单体的反应率提高。其理由推定为 TFE 和含氟单体的亲和性增大。

[0061] 通过本发明的制造方法而得的悬浮聚合液中的 TFE 共聚物的浓度可适当选择,通常较好为 3 ~ 40 质量%,更好为 5 ~ 35 质量%,特好为 7 ~ 30 质量%。

[0062] 作为本发明的制造方法,特好的是在自由基聚合引发剂、链转移剂、水性介质的存在下,将所述其它含氟单体在聚合开始时一起加入,使 TFE 和其它含氟单体进行自由基悬浮聚合。作为本发明的制造方法,更好的是在自由基聚合引发剂、链转移剂、水性介质以及相对于水性介质的质量为 3 ~ 80ppm 的含氟乳化剂的存在下,将所述其它含氟单体在聚合开始时一起加入,使 TFE 和其它含氟单体进行自由基悬浮聚合。

[0063] 通过本发明的制造方法而得的可熔融成形的 TFE 共聚物含有基于 TFE 的重复单元 (a) 和基于其它含氟单体的重复单元 (b),相对于重复单元 (a) 和重复单元 (b) 的合计质量,重复单元 (a) 为 97.3 ~ 99.5 质量%,较好为 97.6 ~ 99.5 质量%,更好为 98 ~ 99.5 质量%,最好为 98 ~ 99.3 质量%。此外,基于其它含氟单体的重复单元 (b) 为 0.5 ~ 2.7 质量%,较好为 0.5 ~ 2.4 质量%,更好为 0.5 ~ 2.0 质量%,最好为 0.7 ~ 2 质量%。如果重复单元 (a) 在该范围内,则 TFE 共聚物可熔融成形,且机械物性良好、熔点高、耐热性良好。

[0064] 此外,通过本发明的制造方法而得的可熔融成形的 TFE 共聚物的体积流速(以下称为 Q 值)为  $0.1 \sim 1000\text{mm}^3/\text{秒}$ ,较好为  $0.2 \sim 100\text{mm}^3/\text{秒}$ ,更好为  $0.5 \sim 50\text{mm}^3/\text{秒}$ 。Q 值是表示 TFE 共聚物的熔融流动性的指标,成为分子量的标准,Q 值越大分子量越低,Q 值越小分子量越高。本发明中,Q 值是用岛津制作所株式会社制流速测验器,在高于 TFE 共聚物的熔点  $50^\circ\text{C}$  的温度下,于荷重 7kg 下在直径 2.1mm、长 8mm 的测流孔中挤出时的 TFE 共聚物的挤出速度。Q 值如果过小,则挤出成形困难,如果过大,则 TFE 共聚物的机械强度下降。Q 值如果在上述范围内,则 TFE 共聚物可熔融成形,且机械物性良好。

[0065] 通过本发明的制造方法而得的可熔融成形的 TFE 共聚物的熔点较好为  $320^\circ\text{C} \sim 335^\circ\text{C}$ ,更好为  $323^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ ,最好为  $325^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 。如果在该范围内,则可熔融成形的 TFE 共聚物的耐热性良好,在高温用途中的适用性良好。

[0066] 特别是如上所述,将其它含氟单体在聚合开始时一起加入、使 TFE 和 其它含氟单体进行自由基悬浮聚合而得的 TFE 共聚物可熔融成形,显示 325℃~330℃的高熔点,耐热性良好,因此优选。

[0067] 对将其它含氟单体在聚合开始时一起加入、使 TFE 和其它含氟单体进行自由基悬浮聚合而得的 TFE 共聚物可熔融成形并显示 325℃~330℃的高熔点的理由还不明确,但推测如下。该自由基悬浮聚合的特征在于,将生成的聚合物的量的 1~6 质量%这样的少量的其它单体(例如,PPVE)在初期一下子加入,使 TFE 和该其它单体共聚。通过该方法,在聚合终点存在于反应系中的其它单体的浓度下降,因此所生成的 TFE 共聚物中的基于其它单体的重复单元的含量变少。即,在聚合终点,基于 TFE 的重复单元的含量高,耐热性高的 TFE 共聚物在 TFE 共聚物的悬浮粒子的外壳部生成,因此形成熔点高的 TFE 共聚物。在作为 TFE 和 PPVE 的共聚物的 PFA 的制造中,采用使用了氟类溶剂的悬浮聚合法或使用了氟类乳化剂的乳液聚合法。此外,为使 PPVE 的组成一定,已知的有在聚合中逐次添加 PPVE 的方法,以及在聚合开始时一下子加入 PFA 的收量的约 10 质量%的大量的 PPVE 的方法。这些 PFA 的制造方法中,直至聚合终点 PPVE 的浓度都高。因此,从聚合方法及 PPVE 的浓度的角度考虑,PFA 的制造方法与本发明的 TFE 共聚物的制造方法是明显不同的。

[0068] 通过本发明的制造方法而得的可熔融成形的 TFE 共聚物最好采用挤出机形成为颗粒状。挤出机通常使用单轴或双轴挤出机。挤出机的温度是计量区域和模部分的温度较好为 340~400℃,螺杆转速较好为 5~100ppm 左右。

[0069] 可熔融成形的 TFE 共聚物含不稳定末端基时,为使不稳定末端基稳定化,还可进行热处理、熔融剪切处理、氟化处理等后处理。

[0070] 可熔融成形的 TFE 共聚物除了仅以 TFE 共聚物单独成形外,还可以掺入了各种掺入剂的组合物的形式来成形。作为掺入剂,可例举用于赋予导电性的炭黑、用于赋予机械强度的碳纤维及颜料等。

[0071] 可熔融成形的 TFE 共聚物可通过注射成形、压缩成形、挤出成形、传递模塑成形、吹塑成形等各种成形法成形。优选的是注射成形法。

#### [0072] 实施例

[0073] 以下,例举实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不仅限于此。TFE 共聚物的共聚组成根据旭硝子研究报告 1990,40(1),75 的记载,通过对热熔融状态的 TFE 共聚物进行  $^{19}\text{F}$ -NMR 测定的方法求得。

[0074]  $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$  (PPVE) 的反应率作为由所得的 TFE 共聚物的共聚组成算出的已共聚的  $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$  的质量相对于所用的 PPVE 的的质量的比例(质量%)求得。

[0075] 抗拉强度和拉伸度如下测定。即,根据 ASTM D3307,以 50mm/秒的速度对试验片进行拉伸试验,测定断裂时的强度和拉伸度并计算。该试验片是用微型哑铃冲裁厚 1mm 的片材而获得的,该片材是将 TFE 共聚物加压成形而得的。

[0076] 用差示热分析装置(精工精密仪器株式会社制 SSC/5200-TG/DTA 220U)测定熔点。将聚合后干燥而得的 TFE 共聚物约 10mg 在空气气氛中以 10℃/分钟升温,将吸热峰的最高点作为熔点。

[0077] Q 值的测定采用岛津制作所株式会社制流速测验器。在高于 TFE 共聚物的熔点 50℃的温度下,于荷重 7kg 下在直径 2.1mm、长 8mm 的测流孔中挤出时的 TFE 共聚物的挤出

速度即为 Q 值。

[0078] 实施例 1

[0079] 将内容积 1.3L 的带搅拌机的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE、0.65g 的碳酸铵和 0.8g 的二氯甲烷。然后,将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 16cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 5.0 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0080] 将所得粉状物干燥,获得 127.3g 的 TFE 共聚物 1。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 98.8/1.2 (质量%)。熔点为 327℃,Q 值为 2. gmm<sup>3</sup>/ 秒。通过 340℃ 的加压成形获得厚 1mm 的白色片材。TFE 共聚物 1 的抗拉强度为 23.7MPa,拉伸度为 319%。

[0081] 实施例 2

[0082] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE 和 0.65g 的碳酸铵,将聚合槽内温升至 70℃。然后,装入乙烷直至压力达到 0.03MPa/G,再装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 16cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 4.8 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0083] 将所得粉状物干燥,获得 120.4g 的 TFE 共聚物 2。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 98.6/1.4 (质量%)。熔点为 324℃,Q 值为 2.4mm<sup>3</sup>/ 秒。通过 340℃ 的加压成形获得厚 1mm 的白色片材。TFE 共聚物 2 的抗拉强度为 28.6MPa,拉伸度为 324%。

[0084] 实施例 3

[0085] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE 和 0.65g 的碳酸铵,将聚合槽内温升至 70℃。然后,装入氯二氟甲烷直至压力达到 0.18MPa/G,再装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 24cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 5.6 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0086] 将所得粉状物干燥,获得 120.7g 的 TFE 共聚物 3。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 98.9/1.1 (质量%)。熔点为 329℃,Q 值为 1.3mm<sup>3</sup>/ 秒。通过 340℃ 的加压成形获得厚 1mm 的白色片材。TFE 共聚物 3 的抗拉强度为 24.0MPa,拉伸度为 321%。

[0087] 比较例 1

[0088] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE、0.65g 的碳酸铵和 0.2g 甲醇。将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 16cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合速度慢,聚合开始 5.0 小时后,在装入了 33g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0089] 将所得粉状物干燥,获得 30g 的 TFE 共聚物 4。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 99.2/0.8 (质量%)。熔点为 329℃,Q 值为 0.59mm<sup>3</sup>/ 秒。通过 340℃ 的加压成形获得厚 1mm 的片材,但该片材呈褐色。TFE 共聚物 4 的抗拉强度为 8MPa,拉伸度为 45%。

[0090] 比较例 2

[0091] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE 和 0.65g 的碳酸铵,将聚合槽内温升至 70℃。然后,装入丙烷直至压力达到 0.03MPa/G,再装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 16cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 8.7 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0092] 将所得粉状物干燥,获得 128.2g 的 TFE 共聚物 5。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 99.0/1.0(质量%)。熔点为 324℃,Q 值为 177mm<sup>3</sup>/秒。通过 340℃的加压成形获得厚 1mm 的片材。该片材非常脆,用微型哑铃对其进行冲裁时片材开裂,无法获得拉伸试验用试验片。

[0093] 比较例 3

[0094] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE、0.65g 的碳酸铵和 0.08g 正己烷,将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 16cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 7.4 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0095] 将所得粉状物干燥,获得 121.4g 的 TFE 共聚物 6。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 99.0/1.0(质量%)。熔点为 325℃,Q 值为 1.0mm<sup>3</sup>/秒。通过 340℃的加压成形获得厚 1mm 的片材,但该片材呈褐色。TFE 共聚物 6 的抗拉强度为 4MPa,拉伸度为 26%。

[0096] 比较例 4

[0097] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.1g 的 PPVE 和 0.65g 的碳酸铵,将聚合槽内温升至 70℃。然后,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 16cm<sup>3</sup> 作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 3.5 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0098] 将所得粉状物干燥,获得 125.0g 的 TFE 共聚物 7。共聚组成是基于 TFE 的重复单元 / 基于 PPVE 的重复单元 = 98.7/1.3(质量%)。熔点为 326℃。该 TFE 共聚物 7 未熔融,Q 值为 0mm<sup>3</sup>/秒。即使在 340℃加压成形也无法获得片材。

[0099]

|                           | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 比较例 4 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 链转移剂                      | 二氯甲烷  | 乙烷    | 氯二氟甲烷 | 甲醇    | 丙烷    | 己烷    | -     |
| 聚合时间 (hr)                 | 5.0   | 4.8   | 5.6   | 5.0   | 8.7   | 7.4   | 3.5   |
| PPVE 反应率 (%)              | 37.2  | 41.1  | 32.3  | 5.8   | 31.2  | 29.6  | 39.6  |
| TFE 共聚物 No.               | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| 收量 (g)                    | 127.3 | 120.4 | 120.7 | 30    | 128.2 | 121.4 | 125.0 |
| PPVE 重复单元含量 (质量%)         | 1.2   | 1.4   | 1.1   | 0.8   | 1.0   | 1.0   | 1.3   |
| 熔点 (℃)                    | 327   | 324   | 329   | 329   | 324   | 340   | 326   |
| 体积流速 (mm <sup>3</sup> /秒) | 2.8   | 2.4   | 1.3   | 0.59  | 177   | 1.0   | 0     |
| 抗拉强度 (MPa)                | 23.7  | 28.6  | 24.0  | 8     | -     | 4     | -     |
| 拉伸度 (%)                   | 319   | 324   | 321   | 45    | -     | 26    | -     |

[0100] 实施例 4

[0101] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,装入 780g 脱盐水、4.3g 的 PPVE、0.65g 碳酸铵和 1.9g 二氯甲烷。然后,将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 20cm<sup>3</sup>

作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 5.17 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0102] 将所得粉状物干燥,获得 126.3g 的 TFE 共聚物 8。共聚组成是基于 TFE 的重复单元/基于 PPVE 的重复单元=99.0/1.0(质量%)。熔点为 328℃,Q 值为 4.1mm<sup>3</sup>/秒。通过 340℃ 的加压成形获得厚 1mm 的白色片材。TFE 共聚物 8 的抗拉强度为 18.9MPa,拉伸度为 277%。

[0103] 实施例 5

[0104] 除了开始时加入 0.01g(相对于脱盐水的质量为 12.8ppm)作为乳化剂的 F(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>(以下称为 APDO)以外,其它操作与实施例 4 相同,获得 TFE 共聚物 9。APDO 添加量(ppm)、聚合时间、聚合结束时的 PPVE 反应率、TFE 共聚物 9 的收量、基于 TFE 的重复单元的含量、基于 PPVE 的重复单元的含量、熔点、体积流速(Q 值)、抗拉强度和拉伸度示于表 2。

[0105] 实施例 6-11

[0106] 除了改变 APDO 的用量以外,其它操作与实施例 5 相同,获得 TFE 共聚物 10~15。APDO 添加量(ppm)、聚合结束时的 PPVE 反应率、TFE 共聚物的收量、基于 TFE 的重复单元的含量、基于 PPVE 的重复单元的含量、熔点、体积流速(Q 值)、抗拉强度和拉伸度示于表 2。

[0107]

|                          | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 | 实施例 10 | 实施例 11 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 链转移剂                     | 二氯甲烷  | 二氯甲烷  | 二氯甲烷  | 二氯甲烷  | 二氯甲烷  | 二氯甲烷  | 二氯甲烷   | 二氯甲烷   |
| APDO(ppm)                | 0     | 12.8  | 16.0  | 19.2  | 22.4  | 25.6  | 28.8   | 32.1   |
| 聚合时间(hr)                 | 5.17  | 4.28  | 3.89  | 3.95  | 3.51  | 3.39  | 3.37   | 3.48   |
| PPVE 反应率(%)              | 29.4  | 32.3  | 35.1  | 46.6  | 39.8  | 38.0  | 40.3   | 28.6   |
| TFE 共聚物 No.              | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14     | 15     |
| 收量(g)                    | 126.3 | 126.4 | 125.6 | 125.3 | 122.1 | 125.6 | 123.8  | 123.1  |
| TFE 重复单元含量(质量%)          | 99.0  | 98.9  | 98.8  | 98.4  | 98.6  | 98.7  | 98.6   | 99.0   |
| PPVE 重复单元含量(质量%)         | 1.0   | 1.1   | 1.2   | 1.6   | 1.4   | 1.3   | 1.4    | 1.0    |
| 熔点(℃)                    | 328   | 328   | 328   | 329   | 330   | 327   | 328    | 329    |
| 体积流速(mm <sup>3</sup> /秒) | 2.6   | 4.1   | 5.8   | 4.4   | 4.0   | 5.2   | 4.1    | 4.3    |
| 抗拉强度(MPa)                | 18.9  | 17.9  | 17.2  | 18.1  | 20.1  | 18.6  | 19.3   | 16.9   |
| 拉伸度(%)                   | 287   | 278   | 262   | 248   | 314   | 255   | 307    | 243    |

[0108] 实施例 12-15

[0109] 除了用规定量的全氟辛酸铵(以下称为 APFO)替代 APDO 以外,其它操作与实施例 5 相同,获得 TFE 共聚物 16~19。相对于脱盐水的 APFO 添加量(ppm)、聚合结束时的 PPVE 反应率、TFE 共聚物的收量、基于 TFE 的重复单元的含量、基于 PPVE 的重复单元的含量、熔点、体积流速(Q 值)、抗拉强度和拉伸度示于表 3。

[0110]

|                   | 实施例 12 | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| 链转移剂              | 二氯甲烷   | 二氯甲烷   | 二氯甲烷   | 二氯甲烷   |
| APFO(ppm)         | 1.0    | 3.8    | 14.4   | 64.1   |
| 聚合时间(hr)          | 5.10   | 4.11   | 3.37   | 3.04   |
| PPVE 反应率(%)       | 29.5   | 33.7   | 49.3   | 31.1   |
| TFE 共聚物 No.       | 16     | 17     | 18     | 19     |
| 收量(g)             | 126.9  | 120.8  | 124.8  | 121.7  |
| TFE 重复单元 含量(质量%)  | 99.0   | 98.8   | 98.3   | 98.9   |
| PPVE 重复单元 含量(质量%) | 1.0    | 1.2    | 1.7    | 1.1    |

|                           |      |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|
| 熔点 (°C)                   | 327  | 329  | 328  | 328  |
| 体积流速 (mm <sup>3</sup> /秒) | 3.1  | 4.2  | 4.6  | 6.8  |
| 抗拉强度 (MPa)                | 17.4 | 19.8 | 19.1 | 17.5 |
| 拉伸度 (%)                   | 264  | 312  | 296  | 272  |

#### [0111] 实施例 16

[0112] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,先装入 780g 脱盐水和 0.0225g(相对于脱盐水的质量为 28.8ppm)作为乳化剂的 APDO,再装入 5.1g 的 PPVE、0.65g 碳酸铵以及乙烷使压力达到 0.02MPa/G。然后,将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 25cm<sup>3</sup>作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 3.3 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0113] 将所得粉状物干燥,获得 126.7g 的 TFE 共聚物 20。共聚组成是基于 TFE 的重复单元/基于 PPVE 的重复单元=97.9/2.1(质量%)。熔点为 326℃,Q 值为 19.6mm<sup>3</sup>/秒。通过 340℃的加压成形获得厚 1mm 的白色片材。TFE 共聚物 20 的抗拉强度为 19.9MPa,拉伸度为 320%。

#### [0114] 实施例 17

[0115] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,先装入 780g 脱盐水和 0.0225g(相对于脱盐水的质量为 28.8ppm)作为乳化剂的 APDO,再装入 6.6g 的 PPVE、0.65g 碳酸铵以及乙烷使压力达到 0.01MPa/G。然后,将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 29cm<sup>3</sup>作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 3.47 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0116] 将所得粉状物干燥,获得 126.4g 的 TFE 共聚物 21。共聚组成是基于 TFE 的重复单元/基于 PPVE 的重复单元=97.4/2.6(质量%)。熔点为 327℃,Q 值为 12.1mm<sup>3</sup>/秒。通过 340℃的加压成形获得厚 1mm 的白色片材。TFE 共聚物 21 的抗拉强度为 18.6MPa,拉伸度为 257%。

#### [0117] 比较例 5

[0118] 将实施例 1 中使用的聚合槽脱气,先装入 780g 脱盐水和 0.0225g(相对于脱盐水的质量为 28.8ppm)作为乳化剂的 APDO,再装入 10.6g 的 PPVE、0.7g 碳酸铵以及乙烷使压力达到 0.01MPa/G。然后,将聚合槽内温升至 70℃,装入 TFE 使压力达到 1.0MPa/G。装入 53cm<sup>3</sup>作为聚合引发剂溶液的过硫酸铵的 1 质量%水溶液,使聚合开始。连续地装入 TFE 将聚合中压力保持为 1.0MPa/G。聚合开始 3.9 小时后,在装入了 120g 的 TFE 的时点,将聚合槽内温降至室温,同时清除未反应物将压力恢复至常压。

[0119] 将所得粉状物干燥,获得 125.0g 的 TFE 共聚物 22。共聚组成是基于 TFE 的重复单元/基于 PPVE 的重复单元=97.1/2.9(质量%)。Q 值为 16.3mm<sup>3</sup>/秒,熔点为 316℃。对 TFE 共聚物 22 进行 340℃的加压成形而获得厚 1mm 的片材,其抗拉强度为 19.1MPa,拉伸度为 353%。

[0120]

|                            | 实施例 16 | 实施例 17 | 比较例 5 |
|----------------------------|--------|--------|-------|
| 链转移剂                       | 乙烷     | 乙烷     | 乙烷    |
| APDO (ppm)                 | 28.8   | 28.8   | 28.8  |
| 聚合时间 (hr)                  | 3.3    | 3.47   | 3.9   |
| PPVE 反应率 (%)               | 52.1   | 49.8   | 34.2  |
| TFE 共聚物 No.                | 20     | 21     | 22    |
| 收量 (g)                     | 126.7  | 126.4  | 125.0 |
| PPVE 重复单元 含量 (质量%)         | 2.1    | 2.6    | 2.9   |
| 熔点 (°C)                    | 326    | 327    | 318   |
| 体积流速 (mm <sup>3</sup> / 秒) | 19.6   | 12.1   | 16.3  |
| 抗拉强度 (MPa)                 | 19.9   | 18.6   | 19.1  |
| 拉伸度 (%)                    | 320    | 257    | 353   |

[0121] [0125] 产业上利用的可能性

[0122] 本发明的 TFE 共聚物的耐热性、耐化学品性、耐腐蚀性、耐油性和耐候性等良好，可熔融成形，因此适用于汽车零部件、电线包覆材料、工业用注射成形零部件、半导体制造工艺用药液容器、接头、管道等、工业用软管、食品用软包装、OA 设备、复印机、移动电话等的精密零部件等、衬层用粉体涂料等用途。

[0123] 这里引用 2006 年 9 月 11 日提出申请的日本专利申请 2006-246041 号的说明书、权利要求书及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。