



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116622018 A

(43) 申请公布日 2023.08.22

(21) 申请号 202310757124.3

(22) 申请日 2019.03.01

(30) 优先权数据

2018-036879 2018.03.01 JP

2018-216864 2018.11.19 JP

(62) 分案原申请数据

201980015419.5 2019.03.01

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 难波义典 市川贤治 藤本阳平

吉田裕俊 佐藤洋之 加藤丈人

伊藤剑吾 石原寿美 东昌弘

米田聪 青山博一 助川胜通

岸川洋介 平良隆博 奥井千亚纪

山中拓

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 214/28 (2006.01)

C08F 214/22 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

B29C 55/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书81页

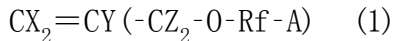
(54) 发明名称

含氟聚合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种新型的含氟聚合物的制造方法。本发明涉及一种含氟聚合物的制造方法,其包括下述工序:在包含聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行含氟单体的聚合,由此得到含氟聚合物,上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。 $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$ (1)。

1. 一种含氟聚合物的制造方法,其包括下述工序:在包含聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行含氟单体的聚合,由此得到含氟聚合物,所述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体,



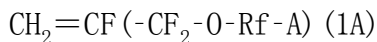
式中,X相同或不同,为-H或-F,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基;Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基;A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M,M为-H、金属原子、-NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团;其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,在通式(1)中,X中的至少一个为-H。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,在通式(1)中,两个X为-H。

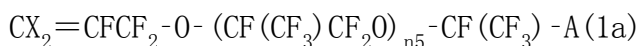
4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,在通式(1)中,Rf是碳原子数为1~10的含氟亚烷基或具有醚键的碳原子数为2~12的含氟亚烷基。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,聚合单元(1)是基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A),



式中,Rf和A与上述相同。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,聚合单元(1)是基于下述通式(1a)所示的氟代烯丙基醚化合物的聚合单元(1a),



式中,各X相同,表示F或H;n5表示0或1~10的整数,A与上述定义相同。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,A为-COOM。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,M为-H、-Na、-K、-Li或-NH₄。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,聚合物(1)的聚合单元(1)的含量相对于全部聚合单元为90摩尔%以上。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,聚合物(1)的数均分子量为1.0×10⁴以上。

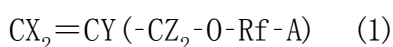
11. 如权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,聚合物(1)的数均分子量为3.0×10⁴以上。

12. 如权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,含氟聚合物为聚四氟乙烯。

13. 如权利要求12所述的制造方法,其中,聚四氟乙烯为改性聚四氟乙烯。

14. 一种拉伸体的制造方法,其特征在于,其包括对通过权利要求12或13所述的制造方法得到的聚四氟乙烯进行拉伸的工序。

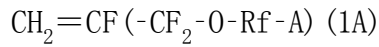
15. 一种组合物,其特征在于,其含有含氟聚合物和包含聚合单元(1)的聚合物(1),所述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体,



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、烷基或氟代烷基;Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基;A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M,M为-H、金属原子、-NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑

鎏、具有或不具有取代基的吡啶鎏或者具有或不具有取代基的磷鎏， R^7 为H或有机基团；其中，X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。

16. 如权利要求15所述的组合物，其中，聚合单元(1)是基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)，



式中，Rf和A与上述相同。

17. 如权利要求15或16所述的组合物，其中，聚合物(1)的含量相对于含氟聚合物为0.0001质量%以上20质量%以下。

18. 如权利要求15~17中任一项所述的组合物，其中，含氟聚合物为聚四氟乙烯。

19. 如权利要求18所述的组合物，其中，聚四氟乙烯为改性聚四氟乙烯。

20. 如权利要求18或19所述的组合物，其能够拉伸。

21. 如权利要求18或19所述的组合物，其断裂强度为10.0N以上。

22. 如权利要求15~21中任一项所述的组合物，其实质上不包含含氟表面活性剂。

23. 如权利要求15~22中任一项所述的组合物，其为粉末。

含氟聚合物的制造方法

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的申请号为201980015419.5,申请日为2019年03月01日,发明名称为“含氟聚合物的制造方法”。

技术领域

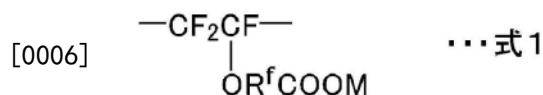
[0002] 本发明涉及含氟聚合物的制造方法。

背景技术

[0003] 在通过乳液聚合制造含氟聚合物的情况下,已知使用特定的含氟聚合物的方法。

[0004] 例如,专利文献1中记载了一种水性分散液的制造方法,该水性分散液包含平均长宽比为2以上的聚四氟乙烯的棒状微粒,该制造方法的特征在于,在式1所示的聚合单元构成的聚合物、或式1所示的聚合单元和式2所示的聚合单元构成的共聚物(其中,式1所示的聚合单元相对于全部聚合单元为40摩尔%以上)的存在下,将四氟乙烯聚合。

[0005] [化1]



[0007] $\text{---CF}_2\text{CFX---}$ ··· 式2

[0008] 其中,式1中, R^f 是碳原子数为1~6的全氟全氟亚烷基,M是碱金属离子或铵离子,式2中,X是氟原子或氯原子。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平11-181009号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明的目的在于提供一种新型的含氟聚合物的制造方法。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明涉及一种含氟聚合物的制造方法,其包括下述工序:在包含聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行含氟单体的聚合,由此得到含氟聚合物,上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。

[0016] $\text{CX}_2=\text{CY}(-\text{CZ}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (1)

[0017] (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、烷基或氟代烷基。 R^f 是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M为-H、金属原子、 $-\text{NR}^7_4$ 、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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

[0018] 在上述通式(1)中,X中的至少一个优选为-H。另外,在通式(1)中,也优选两个X为-

H。

[0019] 上述通式(1)中,Rf优选是碳原子数为1~10的含氟亚烷基或具有醚键的碳原子数为2~12的含氟亚烷基。

[0020] 上述聚合单元(1)优选是基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。

[0021] $\text{CH}_2=\text{CF}(-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (1A)

[0022] (式中,Rf和A与上述相同。)

[0023] 另外,上述聚合单元(1)也优选是基于下述通式(1a)所示的氟代烯丙基醚化合物的聚合单元(1a)。

[0024] $\text{CX}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{n5}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{A}$ (1a)

[0025] (式中,各X相同,表示F或H。 n_5 表示0或1~10的整数,A与上述定义相同。)

[0026] 上述式中,A优选为 $-\text{COOM}$ 。另外,上述式中,M优选为 $-\text{H}$ 、 $-\text{Na}$ 、 $-\text{K}$ 、 $-\text{Li}$ 或 $-\text{NH}_4$ 。

[0027] 上述聚合物(1)的聚合单元(1)的含量相对于全部聚合单元优选为90摩尔%以上。

[0028] 上述聚合物(1)的数均分子量优选为 1.0×10^4 以上、更优选为 3.0×10^4 以上。

[0029] 上述含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。另外,上述聚四氟乙烯优选为改性聚四氟乙烯。

[0030] 另外,本发明还涉及一种拉伸体的制造方法,其特征在于,其包括对通过上述制造方法得到的聚四氟乙烯进行拉伸的工序。

[0031] 此外,本发明还涉及一种组合物,其特征在于,其含有含氟聚合物和包含聚合单元(1)的聚合物(1),上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。

[0032] $\text{CX}_2=\text{CY}(-\text{CZ}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (1)

[0033] (式中,X相同或不同,为 $-\text{H}$ 或 $-\text{F}$,Y为 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、烷基或含氟烷基,Z相同或不同,为 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M为 $-\text{H}$ 、金属原子、 $-\text{NR}^7_4$ 、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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

[0034] 上述聚合单元(1)优选是基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。

[0035] $\text{CH}_2=\text{CF}(-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (1A)

[0036] (式中,Rf和A与上述相同。)

[0037] 本发明的组合物中,上述聚合物(1)的含量相对于含氟聚合物优选为0.0001质量%以上20质量%以下。

[0038] 上述含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。

[0039] 上述聚四氟乙烯优选为改性聚四氟乙烯。

[0040] 本发明的组合物优选能够拉伸。

[0041] 本发明的组合物的断裂强度优选为10.0N以上。

[0042] 本发明的组合物优选实质上不包含含氟表面活性剂。

[0043] 本发明的组合物优选为粉末。

[0044] 发明的效果

[0045] 本发明的制造方法为新型的含氟聚合物的制造方法。

具体实施方式

[0046] 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。

[0047] 本说明书中,氟树脂是指部分结晶性含氟聚合物、是氟塑料。氟树脂具有熔点、具有热塑性,可以为熔融加工性、也可以为非熔融加工性。

[0048] 本说明书中,熔融加工性是指能够利用挤出机和注射成型机等现有的加工设备将聚合物熔融并进行加工。因此,熔融加工性的氟树脂利用后述的测定方法所测定的熔体流动速率通常为0.01~500g/10分钟。

[0049] 本说明书中,氟橡胶是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度10°C/分钟)或者差示热分析[DTA](升温速度10°C/分钟)中出现的熔解峰(ΔH)的大小为4.5J/g以下的情况。氟橡胶通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性:聚合物能够拉伸,在聚合物拉伸所需要的力已经不应用时,能够保持其原来的长度。

[0050] 本说明书中,部分氟化橡胶是指包含氟单体单元、全氟单体单元相对于全部聚合单元的含氟聚合物的含量小于90摩尔%的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)大小的含氟聚合物。

[0051] 本说明书中,全氟橡胶是指全氟单体单元相对于全部聚合单元的含氟聚合物的含量为90摩尔%以上的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)大小的含氟聚合物,进而是含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上的聚合物。本说明书中,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度通过由构成含氟聚合物的各单体的种类和含量计算含氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)而求出。

[0052] 本说明书中,全氟单体是指分子中不包含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体也可以是除了碳原子和氟原子以外与碳原子键合的氟原子有若干个被氯原子取代的单体,还可以是除了碳原子以外还具有氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子的单体。作为上述全氟单体,优选全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体中不包含提供交联部位的单体。

[0053] 提供交联部位的单体是指具有交联性基团的单体(硫化点单体),该交联性基团向含氟聚合物提供用于通过固化剂形成交联的交联部位。

[0054] 本说明书中,聚四氟乙烯[PTFE]优选为四氟乙烯相对于全部聚合单元的含氟聚合物的含量为99摩尔%以上的含氟聚合物。

[0055] 本说明书中,氟树脂(其中不包括聚四氟乙烯)和氟橡胶均优选为四氟乙烯相对于全部聚合单元的含氟聚合物的含量小于99摩尔%的含氟聚合物。

[0056] 本说明书中,构成含氟聚合物的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析、其他公知的方法适当组合而计算出。

[0057] 本说明书中,“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团、或者从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团。

[0058] 该“有机基团”的示例包括:

[0059] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0060] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0061] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

- [0062] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0063] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0064] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
- [0065] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0066] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0067] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、
- [0068] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、
- [0069] 氰基、
- [0070] 甲酰基、
- [0071] $RaO-$ 、
- [0072] $RaCO-$ 、
- [0073] $RaSO_2-$ 、
- [0074] $RaCOO-$ 、
- [0075] $RaNRaCO-$ 、
- [0076] $RaCONRa-$ 、
- [0077] $RaOCO-$ 、
- [0078] $RaOSO_2-$ 、以及、
- [0079] $RaNRbSO_2-$
- [0080] (这些式中, Ra 独立地为
- [0081] 可以具有1个以上的取代基的烷基、
- [0082] 可以具有1个以上的取代基的烯基、
- [0083] 可以具有1个以上的取代基的炔基、
- [0084] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、
- [0085] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、
- [0086] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、
- [0087] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0088] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0089] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
- [0090] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基，
- [0091] Rb 独立地为H或者可以具有1个以上的取代基的烷基)。
- [0092] 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。
- [0093] 另外，本说明书中，“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的示例包括：脂肪族基团、芳香族基团、杂环基、酰基、酰氧基、酰氨基、脂肪族氧基、芳香族氧基、杂环氧基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、杂环氧基羰基、氨基甲酰基、脂肪族磺酰基、芳香族磺酰基、杂环磺酰基、脂肪族磺酰氧基、芳香族磺酰氧基、杂环磺酰氧基、氨基磺酰基、脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基、氨基、脂肪族氨基、芳香族氨基、杂环氨基、脂肪族氧基羰基氨基、芳香族氧基羰基氨基、杂环氧基羰基氨基、脂肪族亚磺酰基、芳香族亚磺酰基、脂肪族硫基、芳香族硫基、羟基、氰基、磺基、羧基、脂肪族氧基氨基、芳香族氧基氨基、氨基甲酰基氨基、氨基磺酰基氨基、卤原子、氨基磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨基磺酰基、二脂肪族

氧基氧磷基以及二芳香族氧基氧磷基。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 上述杂环基可以具有卤原子、羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述杂环基,可以举出总碳原子数为2~12、优选为2~10的5~6元杂环、例如2-四氢呋喃基、2-咪啉基等。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 上述脂肪族氧基羰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族氧基羰基,可以举出总碳原子数为2~8、优选为2~4的烷氧羰基、例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0104] 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

基、丙酰基氨基等。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 此外，本说明书中，由端点表示的范围中包括该范围中所包含的全部数值(例如，1~10中包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0112] 此外，本说明书中，“至少1”的记载中包括1以上的全部数值(例如至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0113] 接着对本发明的含氟聚合物的制造方法进行具体说明。

[0114] 本发明涉及一种含氟聚合物的制造方法，其包括下述工序：在包含聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下，在水性介质中进行含氟单体的聚合，由此得到含氟聚合物，上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。

[0115] $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$ (1)

[0116] (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、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

[0117] 本发明的制造方法通过使用上述聚合物(1),能够稳定且高效地制造含氟聚合物。另外,能够以高获得量得到高分子量的含氟聚合物。

[0118] 上述通式(1)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。

[0119] 上述通式(1)中,Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 作为上述Y,优选-H、-F或- CF_3 ,更优选-F。

[0123] 上述通式(1)中,Z相同或不同,为-H、-F、烷基或氟代烷基。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 作为上述Z,优选-H、-F或- CF_3 ,更优选-F。

[0127] 上述通式(1)中,上述X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。例如,可以是X为-H,Y和Z为-F。

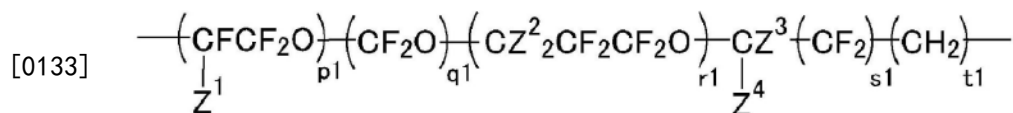
[0128] 上述通式(1)中,上述Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基、或者碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。需要说明的是,上述碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基不包含氧原子为末端的结构,是碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0129] 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。作为上述含氟亚烷基,可以举出- CF_2 -、- CH_2CF_2 -、- CF_2CF_2 -、- CF_2CH_2 -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -等。上述含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0130] 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,优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下。

[0131] 例如,也优选为下式:

[0132] [化2]



[0134] (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0~10的整数; $\text{s}1$ 为0或1; $\text{t}1$ 为0~5的整数,其中,在 Z^3 和 Z^4 均为H时, $\text{p}1+\text{q}1+\text{r}1+\text{s}1$ 不为0)所示的2价基团。

[0135] 作为上述具有醚键的含氟亚烷基,具体而言,可以举出- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -0- $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -、-($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -0) $_n$ - $\text{CF}(\text{CF}_3)$ - (式中, n 为1~10的整数)、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -0- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -、-($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -0) $_n$ - $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ - (式中, n 为1~10的整数)、- $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 0- $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 0- CF_2CF_2 -、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 0- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -、- CF_2CF_2 0- CF_2 -、- CF_2CF_2 0- CF_2CH_2 -、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2$ -等。

[0136] 上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0137] 上述通式(1)中,A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(M是-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,R⁷为H或有机基团)。

[0138] 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,进一步优选H或C₁₋₄的烷基。

[0139] 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。

[0140] 作为上述M,优选-H、金属原子或-NR₄⁷,更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或-NR₄⁷,进一步优选-H、-Na、-K、-Li或-NH₄,更进一步优选-Na、-K或-NH₄,特别优选-Na或-NH₄,最优选-NH₄。

[0141] 作为上述A,优选-COOM或-SO₃M,更优选-COOM。

[0142] 作为通式(1)所示的单体,例如,可示例出下述式(1a):

[0143] $\text{CX}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{n5}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{A}$ (1a)

[0144] (式中,各X相同,表示F或H。n5表示0或1~10的整数,A与上述定义相同)所示的基于氟代烯丙基醚化合物的聚合单元作为优选物质。

[0145] 上述式(1a)中,从能够得到一次粒径小的PTFE颗粒的方面出发,上述n5优选为0或1~5的整数,更优选为0、1或2,进一步优选为0或1。从得到适度的水溶性和表面活性的方面出发,上述A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NH₄。

[0146] 上述聚合物(1)可以为通式(1a)所示的氟代烯丙基醚化合物的均聚物,也可以为与其他单体的共聚物。

[0147] 上述聚合单元(1)优选为基于下述通式(1A)所示的单体(1A)的聚合单元(1A)。

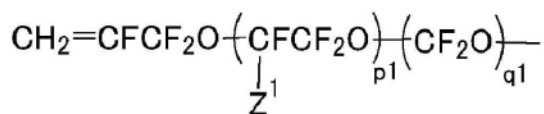
[0148] $\text{CH}_2=\text{CF}(-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{A})$ (1A)

[0149] (式中,Rf和A与上述相同。)

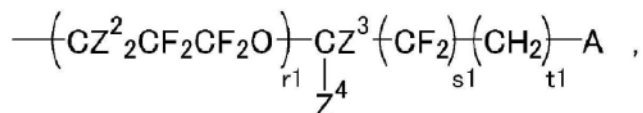
[0150] 上述聚合物(1)可以为通式(1A)所示的单体(1A)的均聚物,也可以为与其他单体的共聚物。

[0151] 作为式(1A)所示的单体,具体而言,可以举出下述式

[0152] [化3]



[0153]



[0154] (式中,Z¹为F或CF₃;Z²和Z³分别为H或F;Z⁴为H、F或CF₃;p1+q1+r1为0~10的整数;s1为0或1;t1为0~5的整数,其中,Z³和Z⁴均为H时,p1+q1+r1+s1不为0)所示的单体。更具体而言,优选可以举出

[0155] [化4]

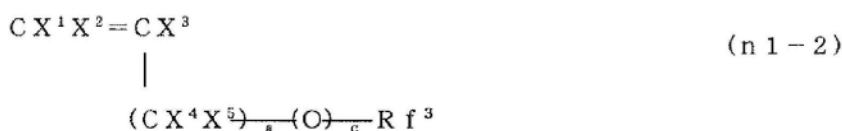
合单元(1)和基于能够与通式(1)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的共聚物。从在聚合介质中的溶解性的方面出发,优选仅由聚合单元(1)构成的均聚物。

[0180] 作为上述其他单体,优选碳原子数为2或3的含氟烯键式单体,可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFC1}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 等。

[0181] 其中,从共聚性良好的方面出发,优选选自自由四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、三氟氯乙烯($\text{CF}_2=\text{CFC1}$)和偏二氟乙烯($\text{CH}_2=\text{CF}_2$)组成的组中的至少一种。

[0182] 另外,作为上述其他单体,可以举出下式(n1-2):

[0183] [化7]



[0185] (式中, X^1 、 X^2 相同或不同,为H或F; X^3 为H、F、Cl、 CH_3 或 CF_3 ; X^4 、 X^5 相同或不同,为H或F; a 和 c 相同或不同,为0或1。 Rf^3 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的单体。

[0186] 具体而言,优选可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF-Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-O-Rf}^3$ (式中, Rf^3 与上述式(n1-2)相同)等。

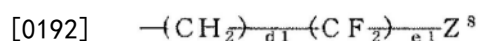
[0187] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-1):

[0188] [化8]

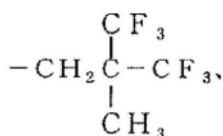


[0190] (式中, X^9 为H、F或 CH_3 ; Rf^4 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基)所示的含氟丙烯酸酯单体。上述 Rf^4 基可以举出

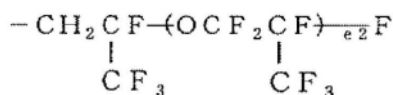
[0191] [化9]



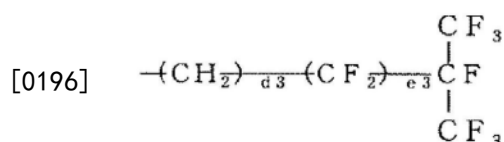
[0193] (式中, Z^8 为H、F或Cl; $d1$ 为1~4的整数; $e1$ 为1~10的整数)、 $\text{-CH}(\text{CF}_3)_2$ 、



[0194]

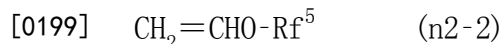


[0195] (式中, $e2$ 为1~5的整数)、



[0197] (式中, $d3$ 为1~4的整数; $e3$ 为1~10的整数)等。

[0198] 作为上述其他单体,也可以举出式(n2-2):



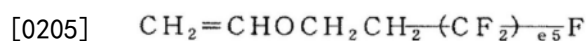
[0200] (式中, Rf^5 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟乙烯基醚。

[0201] 作为式(n2-2)的单体, 具体而言, 优选可以举出

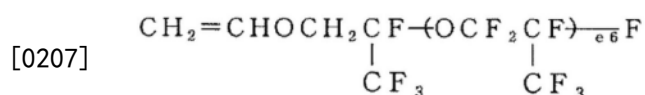
[0202] [化10]



[0204] (式中, Z^9 为H或F; $e4$ 为1~10的整数)、



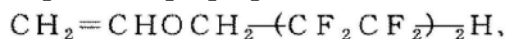
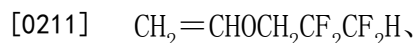
[0206] (式中, $e5$ 为1~10的整数)、



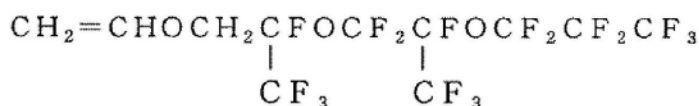
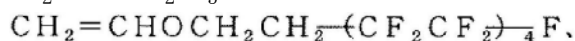
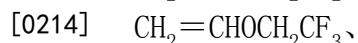
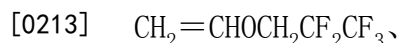
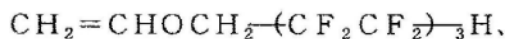
[0208] (式中, $e6$ 为1~10的整数) 等。

[0209] 更具体而言, 可以举出

[0210] [化11]

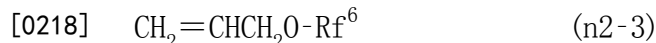


[0212]

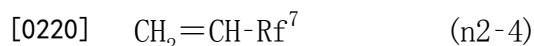


[0216] 等。

[0217] 除此以外, 也可以举出式(n2-3):



[0219] (式中, Rf^6 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟代烯丙基醚、式(n2-4):

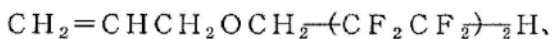


[0221] (式中, Rf^7 是碳原子数为1~40的含氟烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟烷基) 所示的含氟乙烯基单体等。

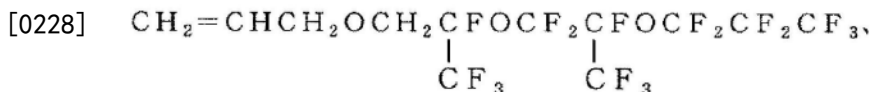
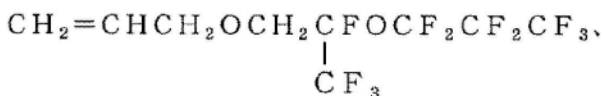
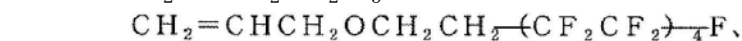
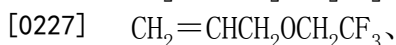
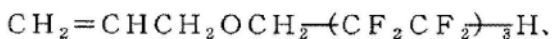
[0222] 作为上述式(n2-3)、(n2-4)所示的单体, 具体而言, 可以举出

[0223] [化12]

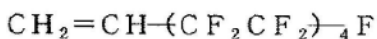




[0225]



[0228]



[0229] 等单体。

[0230] 聚合物(1)中,聚合单元(1)的含量相对于全部聚合单元优选为1.0摩尔%以上、更优选为3.0摩尔%以上、进一步优选为5.0摩尔%以上、更进一步优选为10摩尔%以上、尤其优选为20摩尔%以上、特别优选为30摩尔%以上。更优选为40摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上、更进一步优选为80摩尔%以上、特别优选为90摩尔%以上、实质上尤其进一步优选为100摩尔%。

[0231] 在聚合物(1)中,基于能够与通式(1)所示的单体共聚的其他单体的聚合单元的含量相对于全部聚合单元优选为70摩尔%以下、更优选为60摩尔%以下、进一步优选为40摩尔%以下、更进一步优选为20摩尔%以下、特别优选为10摩尔%以下、实质上尤其进一步优选为0摩尔%。

[0232] 上述聚合物(1)的数均分子量优选为 0.1×10^4 以上、更优选为 0.2×10^4 以上、进一步优选为 0.3×10^4 以上、更进一步优选为 0.4×10^4 以上、尤其进一步优选为 0.5×10^4 以上、特别优选为 1.0×10^4 以上、最优选为 3.0×10^4 以上。另外,优选为 75.0×10^4 以下、更优选为 50.0×10^4 以下、进一步优选为 30.0×10^4 以下、特别优选为 20.0×10^4 以下。若数均分子量过低,则水溶液的稳定性有可能不充分。若数均分子量过高,则由于保存或其他添加物的添加而可能使聚合物(1)部分沉降、析出或白浊。

[0233] 上述数均分子量和后述重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)以单分散聚苯乙烯为标准计算分子量而得到的值。

[0234] 上述聚合物(1)的重均分子量优选为 0.2×10^4 以上、更优选为 0.4×10^4 以上、进一步优选为 0.6×10^4 以上、特别优选为 0.8×10^4 以上、尤其进一步优选为 1.0×10^4 以上。另外,优选为 150.0×10^4 以下、更优选为 100.0×10^4 以下、进一步优选为 60.0×10^4 以下、特别优选为 40.0×10^4 以下。

[0235] 上述聚合物(1)除了使用上述单体以外,可以通过现有公知方法来制造。

[0236] 本发明的含氟聚合物的制造方法包括下述工序:在包含聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行含氟单体的聚合,由此得到含氟聚合物,上述聚合单元(1)基

于下述通式(1)所示的单体。

[0237] 作为上述含氟单体,优选具有至少1个双键。

[0238] 作为上述含氟单体,优选为选自自由四氟乙烯[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、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): $\text{CH}_2=\text{CFRf}^{101}$ (式中, Rf^{101} 是碳原子数为1~12的直链或带支链的氟代烷基)所表示的含氟单体、氟代乙烯基杂环化合物以及提供交联部位的单体组成的组中的至少一种。

[0239] 作为上述氟代烷基乙烯基醚,例如优选为选自自由下述含氟单体组成的组中的至少一种,上述单体为:

[0240] 通式(110): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{111}$

[0241] (式中, Rf^{111} 表示全氟有机基团)所示的含氟单体、

[0242] 通式(120): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^{121}$

[0243] (式中, Rf^{121} 是碳原子数为1~5的全氟烷基)所示的含氟单体、

[0244] 通式(130): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{131}$

[0245] (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、

[0246] 通式(140): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{141})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0247] (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

[0248] 通式(150): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFY}^{151}-\text{O})_n-(\text{CFY}^{152})_m-\text{A}^{151}$

[0249] (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。

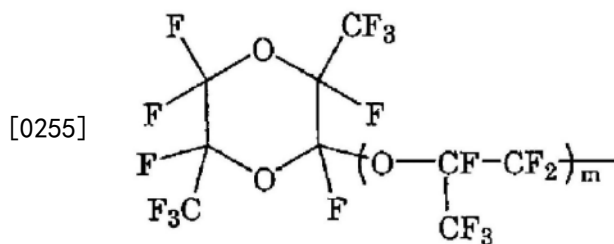
[0250] 本说明书中,上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0251] 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。

[0252] 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。

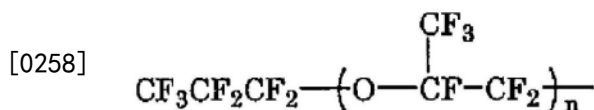
[0253] 作为通式(110)所示的含氟单体,进一步可以举出上述通式(110)中 Rf^{111} 是碳原子数为4~9的全氟(烷氧基烷基)的单体、 Rf^{111} 是下式:

[0254] [化13]



[0256] (式中, m 表示0或1~4的整数)所示的基团的单体、 R_f^{111} 是下式:

[0257] [化14]



[0259] (式中, n 表示1~4的整数)所示的基团的单体等。

[0260] 作为通式(110)所示的含氟单体,其中优选通式(160): $CF_2=CF-OR_f^{161}$

[0261] (式中, R_f^{161} 表示碳原子数为1~10的全氟烷基)所示的含氟单体。 R_f^{161} 优选是碳原子数为1~5的全氟烷基。

[0262] 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。

[0263] 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。

[0264] 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。

[0265] 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 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2F$ 组成的组中的至少一种。

[0266] 作为通式(150)所示的含氟单体,优选选自由 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_2CF_2SO_2F)OCF_2CF_2SO_2F$ 和 $CF_2=CFOCF_2CF(SO_2F)_2$ 组成的组中的至少一种。

[0267] 作为通式(100)所示的含氟单体,优选 R_f^{101} 是直链的氟代烷基的含氟单体,更优选 R_f^{101} 是直链的全氟烷基的含氟单体。 R_f^{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 $CH_2=CFCF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_2H$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 等,其中优选 $CH_2=CFCF_3$ 所示的2,3,3,3-四氟丙烯。

[0268] 作为氟代烷基乙烯,优选为通式(170): $CH_2=CH-(CF_2)_n-X^{171}$

[0269] (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。

[0270] 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:

[0271] 通式(180): $CX^{181}_2=CX^{182}-R_f^{181}CHR^{181}X^{183}$

[0272] (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、

[0273] 通式(190): $CX^{191}_2=CX^{192}-R_f^{191}X^{193}$

[0274] (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亚烷基, X^{193} 为碘原子或溴原子)所示的含氟单体、

[0275] 通式(200): $CF_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_nX^{201}$

[0276] (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 $-CH_2I$)所示的含氟单体、以及

[0277] 通式(210): $CH_2=CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_nX^{211}$

[0278] (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 $-CH_2OH$)所示的含氟单体、以及

[0279] 通式(220): $CR^{221}R^{222}=CR^{223}-Z^{221}-CR^{224}=CR^{225}R^{226}$

[0280] (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

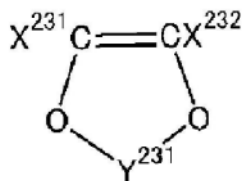
[0281] $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

[0282] (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。

[0283] 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 $-CH_2I$ 。 X^{211} 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-CH_2OH$ 。

[0284] 作为上述氟代乙烯基杂环化合物, 可以举出通式(230):

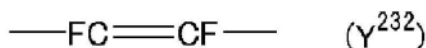
[0285] [化15]



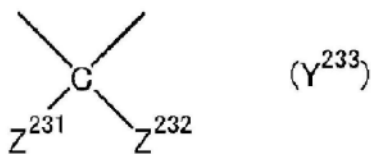
[0286]

[0287] (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} 。

[0288] [化16]



[0289]



[0290] (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化合物。

[0291] 作为提供交联部位的单体, 优选为选自 $CF_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN)$ 、 $CF_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH)$ 、 $CF_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I)$ 、 $CF_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I)$ 、 $CH_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2OCF(CF_3)CN)$ 、 $CH_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)COOH)$ 、 $CH_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)COOH)$ 、 $CH_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)CH_2OH)$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ 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。

[0292] 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。

[0293] 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。

[0294] 上述工序中,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。

[0295] 本发明的制造方法使用至少一种上述聚合物(1)时,能够有效地制造含氟聚合物。另外,本发明的制造方法中,可以同时使用2种以上的上述聚合物(1),只要是具有挥发性的聚合物或可残留在由含氟聚合物构成的成型体等中的聚合物,也可以同时使用其他具有表面活性能力的化合物。

[0296] 本发明的制造方法中,还可以在非离子型表面活性剂的存在下进行上述聚合。作为上述非离子型表面活性剂,优选为选自由下述物质组成的组中的至少一种,所述物质为:

[0297] 通式(240): $\text{Rf}^{241} - (\text{X}^{241})_n - \text{Y}^{241}$

[0298] (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,

[0299] 通式(250): $\text{H}(\text{OR}^{251})_u(\text{OR}^{252})_v\text{OH}$

[0300] (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,

[0301] 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型表面活性剂,以及

[0302] 通式(260): $R^{261}_m-Si-(OR^{262})_{4-m}$

[0303] (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。

[0304] 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1000~7000g/mol即可;进而特别是在分子量为2500~6500g/mol时,能够制备出粘度低、分散性优异的分散液。

[0305] 本发明的制造方法中可以使用成核剂。作为上述成核剂的优选量,可以根据成核剂的种类适当地选择,例如,相对于上述水性介质为1000ppm以下,作为更优选的量为500ppm以下,作为进一步优选的量为100ppm以下,作为特别优选的量为50ppm以下,作为尤其优选的量为10ppm以下。

[0306] 本发明的制造方法优选进一步包括下述工序:在聚合开始前、或者水性介质中形成的聚四氟乙烯颗粒的浓度为5.0质量%以下时,向水性介质中添加成核剂。通过在聚合初期添加成核剂,能够得到平均一次粒径小、稳定性优异的水性分散液。

[0307] 在聚合开始前、或者水性介质中形成的PTFE颗粒的浓度为5.0质量%以下时添加的成核剂的量相对于所得到的聚四氟乙烯优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上、更进一步优选为0.1质量%以上。上限没有限定,例如为2000质量%。

[0308] 通过使用上述成核剂,与在上述成核剂的非存在下进行聚合的情况相比,可得到具有更小的一次粒径的含氟聚合物。

[0309] 作为上述成核剂,可以举出二羧酸、全氟聚醚(PFPE)酸或其盐、含烃的表面活性剂等。上述成核剂优选不含芳香环,优选为脂肪族化合物。

[0310] 上述成核剂优选在聚合引发剂的添加前、或者与聚合引发剂的添加同时加入,也可以通过在聚合中途加入而对粒度分布进行调整。

[0311] 作为上述二羧酸的优选量,相对于上述水性介质为1000ppm以下,作为更优选的量为500ppm以下,作为进一步优选的量为100ppm以下。

[0312] 上述全氟聚醚(PFPE)酸或其盐可以具有:分子的主链中的氧原子被具有1~3个碳原子的饱和氟化碳基隔开的任意链结构。另外,在分子中可以存在2种以上的氟化碳基。代表性的结构具有下式所示的重复单元。

[0313] $(-CFCF_3-CF_2-O-)_n$ (VII)

[0314] $(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n$ (VIII)

[0315] $(-CF_2-CF_2-O-)_n - (-CF_2-O-)_m$ (IX)

[0316] $(-CF_2-CFCF_3-O-)_n - (-CF_2-O-)_m$ (X)

[0317] 这些结构由Kasai记载于J. Appl. Polymer Sci. 57, 797 (1995)中。如该文献中所公

开,上述PFPE酸或其盐可以在一个末端或两个末端具有羧酸基或其盐。上述PFPE酸或其盐还可以在一个末端或两个末端具有磺酸、膦酸基或它们的盐。另外,上述PFPE酸或其盐在各末端可以具有不同的基团。关于单官能性的PFPE,分子的另一末端通常被过氟化,也可以含有氢或氯原子。上述PFPE酸或其盐具有至少2个醚氧、优选具有至少4个醚氧、进而更优选具有至少6个醚氧。优选间隔开醚氧的氟化碳基中的至少1者、更优选这样的氟化碳基中的至少2者具有2或3个碳原子。进而更优选间隔开醚氧的氟化碳基中的至少50%具有2或3个碳原子。另外,优选上述PFPE酸或其盐合计具有至少15个碳原子,例如,上述重复单元结构中的n或n+m的优选最小值至少为5。在1个末端或两个末端具有酸基的2个以上的上述PFPE酸或其盐可用于本发明的制造方法中。上述PFPE酸或其盐优选具有小于6000g/摩尔的数均分子量。

[0318] 相对于上述水性介质,上述含烃的表面活性剂的添加量优选为40ppm以下、更优选为30ppm以下、进一步优选为20ppm以下。推测存在于上述水性介质中的亲油性成核部位的ppm量少于上述添加量。因此,上述亲油性成核部位的量分别小于上述的50ppm、40ppm、30ppm、20ppm。认为上述亲油性成核部位作为分子存在,因此即便是极少量的上述含烃的表面活性剂,也能生成大量的亲油性成核部位。因此,即便仅将1ppm左右的上述含烃的表面活性剂加入到水性介质中,也可得到有益的效果。优选下限值为0.01ppm、更优选为0.1ppm。

[0319] 上述含烃的表面活性剂中包含美国专利第7897682号说明书(Brothers et al.)和美国专利第7977438号说明书(Brothers et al.)中公开的表面活性剂等硅氧烷表面活性剂,包含非离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂。

[0320] 作为上述含烃的表面活性剂,优选非离子型表面活性剂(例如,非离子性烃表面活性剂)。即,作为成核剂,优选非离子型表面活性剂。上述非离子型表面活性剂优选不含芳香族部分。

[0321] 作为上述非离子型表面活性剂,可以举出例如下述通式(i)

[0322] $R^3-O-A^1-H(i)$

[0323] (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。

[0324] 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。

[0325] 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。

[0326] 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。

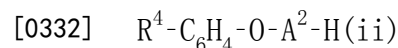
[0327] 更优选 R^3 为(R')(R'')HC-,此处, R' 和 R'' 是相同或不同的直链、支链或环式的烷基,碳原子的总量至少为5个、优选为7~17个。优选 R' 或 R'' 中的至少一者为支链状或环状烃基。

[0328] 作为上述聚氧乙烯烷基醚的具体例,可以举出 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-O-(C_2H_4O)_9-H$ 、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_9-(CH(CH_3)CH_2O)-H$ 、 $C_{16}H_{33}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-O-(C_2H_4O)_9-H$ 等。作为上述聚氧乙烯烷基醚的市售品,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。

[0329] 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。

[0330] 另外,非离子型表面活性剂的疏水基团可以为烷基苯酚基、直链烷基和支链烷基中的任一种。

[0331] 例如,作为聚氧乙烯烷基苯基醚系非离子性化合物,可以举出例如下述通式(ii)



[0333] (式中, R^1 是碳原子数为4~12的直链状或支链状的伯烷基或仲烷基, A^2 为聚氧化烯链)所示的化合物。作为上述聚氧乙烯烷基苯基醚系非离子性化合物,具体可以举出TRITONX-100(商品名、Dow Chemical公司制造)等。

[0334] 作为上述非离子型表面活性剂,也可以举出多元醇化合物。具体而言,可以举出国际公开第2011/014715号中记载的多元醇化合物等。

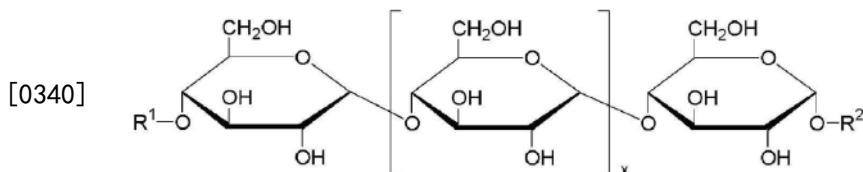
[0335] 作为多元醇化合物的典型例,可以举出具有1个以上糖单元作为多元醇单元的化合物。糖单元可以改性成含有至少1个长链。作为含有至少1个长链部分的合适的多元醇化合物,可以举出例如烷基糖苷、改性烷基糖苷、糖酯以及它们的组合。作为糖,可以举出单糖、低聚糖以及山梨聚糖,但不仅限于此。作为单糖,可以举出五碳糖和六碳糖。作为单糖的典型例,可以举出核糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖。作为低聚糖,可以举出2~10个相同或不同的单糖的低聚物。作为低聚糖的例子,可以举出蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉子糖以及异麦芽糖,但不仅限于此。

[0336] 典型地,作为适合用作多元醇化合物的糖,可以举出含有4个碳原子和1个杂原子(典型地为氧或硫,优选为氧原子)的五元环的环状化合物、或含有5个碳原子与上述1个杂原子、优选氧原子的六元环的环状化合物。它们进一步含有与碳环原子键合的至少2个或至少3个羟基(-OH基)。典型地,为了在长链残基与糖部分之间制作醚或酯键,糖在下述方面进行了改性:与碳环原子键合的羟基(和/或羟烷基)的氢原子中的1个以上被长链残基所取代。

[0337] 糖系多元醇可以含有1个糖单元或2个以上的糖单元。1个糖单元或2个以上的糖单元可以利用上述的长链部分进行了改性。作为糖系多元醇化合物的特定示例,可以举出糖苷、糖酯、山梨聚糖酯、以及它们的混合物和组合。

[0338] 多元醇化合物的优选种类为烷基或改性烷基葡萄糖苷。这些种类的表面活性剂含有至少1个葡萄糖部分。可以举出

[0339] [化17]



[0341] (式中, x 表示0、1、2、3、4、或5, R^1 和 R^2 独立地表示H或含有至少6个碳原子的长链单元,其中 R^1 和 R^2 中的至少1个不为H)所示的化合物。作为 R^1 和 R^2 的典型例,可以举出脂肪族醇残基。作为脂肪族醇的示例,可以举出己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十四烷醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、二十烷醇以及它们的组合。

[0342] 上式示出表示吡喃糖形态的葡萄糖的烷基聚葡萄糖苷的特定示例,但可理解的是,也可以使用其他糖或为相同糖、但为不同的镜像异构体或非对映体形态的糖。

[0343] 烷基葡萄糖苷例如可以通过葡萄糖、淀粉、或正丁基葡萄糖苷与脂肪族醇的酸催化反应而获得,在典型例中,由此得到各种烷基葡萄糖苷的混合物(Alkylpolyglycoside, Rompp, Lexikon Chemie, Version 2.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1999)。作为脂肪族醇的示例,可以举出己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十四烷醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、二十烷醇以及它们的组合。另外,烷基葡萄糖苷由德国杜塞尔多夫Cognis GmbH作为商品名GLUCOPON或DISPONIL有市售。

[0344] 作为其他非离子型表面活性剂,为由BASF作为Pluronic(注册商标)R系列供给的二官能团嵌段共聚物、由BASF公司作为Iconol(注册商标)TDA系列供给的十三烷醇烷氧基化物、含烃的硅氧烷表面活性剂、优选烃表面活性剂,此处,在上述烃基可被氟等卤素取代的情况下,被氢原子完全取代,由此这些硅氧烷表面活性剂也可以视为烃表面活性剂,即,烃基上的一价取代基为氢。

[0345] 另外,在使用TFE作为含氟单体、制造聚四氟乙烯[PTFE]作为含氟聚合物的情况下,在TFE的聚合开始时,通过在聚合体系中按照相对于最终的PTFE的生成量为0.001~0.01质量%的方式含有(聚氟代烷基)乙烯(a)和/或与TFE的共聚中的单体反应性比 r TFE为0.1~8的共聚单体(b),可制造出PTFE水性分散液的稳定性高至无损于其后的加工性、成型性等的程度、且能够得到耐热性高的成型品的PTFE水性分散液。

[0346] 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。上述反应性比可以如下算出:使共聚单体以各种投料组成与TFE共聚,求出共聚刚开始后的生成聚合物中的组成,根据上述组成由Fineman-Ross式计算出该反应性比。

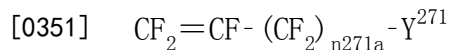
[0347] 上述共聚在内容积为6.0L的不锈钢制高压釜中使用3600g的去离子脱气水、相对于上述水为1000ppm的全氟辛酸铵、100g的石蜡,以压力0.78MPa、温度70℃实施。将0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0g的共聚单体分别加入到反应器中,加入0.072g的过硫酸铵(相对于水为20ppm),为了维持0.78MPa的聚合压力,连续地供给TFE。在TFE投料量达到1000g后,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。冷却后,分离出石蜡,由此得到包含生成聚合物的水性分散液。对上述水性分散液进行搅拌使生成聚合物沉析,在150℃进行干燥。通过根

据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当地组合而计算出所得到的生成聚合物中的组成。

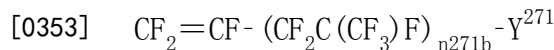
[0348] 本发明的制造方法中,可以与上述聚合物(1)一起使用具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的化合物。作为上述能够通过自由基聚合反应的官能团,可以举出例如乙烯基、烯丙基等具有不饱和键的基团。详细情况如后所述。

[0349] 作为上述亲水基团,可以举出例如-NH₂、-PO₃M、-OPO₃M、-SO₃M、-OSO₃M、-COOM(各式中,M表示H、NH₄或碱金属)。作为上述亲水基团,其中优选-SO₃M或-COOM。作为上述碱金属,可以举出Na、K等。

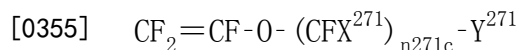
[0350] 作为上述具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的化合物,可以举出例如:通式(270a):



[0352] (式中,n271a表示1~10的整数,Y²⁷¹表示-SO₃M²⁷¹或-COOM²⁷¹,M²⁷¹表示H、NH₄或碱金属)所示的表面活性剂、通式(270b):



[0354] (式中,n271b表示1~5的整数,Y²⁷¹与上述定义相同)所示的表面活性剂、通式(270c):



[0356] (式中,X²⁷¹表示F或CF₃,n271c表示1~10的整数,Y²⁷¹与上述定义相同)所示的表面活性剂、通式(270d):



[0358] (式中,n271d表示1~10的整数,Y²⁷¹和X²⁷¹与上述定义相同)所示的表面活性剂、通式:(270e):



[0360] (式中,各X²⁷²相同,表示F或H.n271e表示0或1~10的整数,Y²⁷¹与上述定义相同)所示的化合物等。

[0361] 另外,本发明的制造方法中,除了上述聚合物(1)和根据希望使用的其他具有表面活性能力的化合物以外,还可以使用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。

[0362] 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℃。

[0363] 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0.1~12质量%、更优选为0.1~8质量%。稳定化助剂优选疏水性充分、在PTFE聚合后与PTFE分散液完全分离而不会成为污染成分。

[0364] 本发明的制造方法中,聚合如下进行:在聚合反应器中投入水性介质、上述聚合物(1)、单体和必要时其他添加剂,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、链转移剂和上述聚合物(1)等。上述聚合物(1)可

以在聚合反应开始后添加。

[0365] 上述聚合中,通常聚合温度为5~120℃、聚合压力为0.05~10MPaG。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。

[0366] 上述聚合物(1)以合计添加量计优选相对于水性介质100质量%添加0.0001~10质量%的量。更优选的下限为0.001质量%、更优选的上限为1质量%。该添加量若小于0.0001质量%,则分散力可能不充分;若大于10质量%,则得不到与添加量相称的效果,反而可能会引起聚合速度的降低或反应停止。上述化合物的添加量根据所使用的单体的种类、目标含氟聚合物的分子量等来适当地确定。

[0367] 本发明的含氟聚合物的制造方法也优选进一步包括连续添加上述聚合物(1)的工序。连续添加上述聚合物(1)是指,例如不是一次性地而是经时且无间断地或分批地添加上述聚合物(1)。上述聚合物(1)可以以包含聚合物(1)和水的水溶液的形式来添加。

[0368] 本发明的含氟聚合物的制造方法中,连续添加上述聚合物(1)的工序优选的是,在形成于水性介质中的含氟聚合物的固体成分含量为0.5质量%以下时,开始将上述聚合物(1)添加到水性介质中。上述聚合物(1)更优选在上述固体成分含量为0.3质量%以下时开始添加,进一步优选在上述固体成分含量为0.2质量%以下时开始添加,更进一步优选在上述固体成分含量为0.1质量%以下时开始添加,特别优选与聚合开始同时地开始添加。上述固体成分含量为相对于水性介质和含氟聚合物的合计的浓度。

[0369] 在连续添加上述聚合物(1)的工序中,上述聚合物(1)的添加量优选相对于水性介质100质量%添加0.0001~10质量%的量。优选的下限为0.001质量%,更优选的下限为0.01质量%,进一步优选的下限为0.1质量%。优选的上限为10质量%,更优选的上限为1.0质量%,进一步优选的上限为0.50质量%。若小于0.0001质量%,则分散力可能不充分;若大于10质量%,则得不到与添加量相称的效果,反而可能会引起聚合速度的降低或反应停止。上述化合物的添加量根据所使用的单体的种类、目标含氟聚合物的分子量等来适当地确定。

[0370] 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。

[0371] 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。

[0372] 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-十二氟庚酰基)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。

[0373] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,可以举出例如过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐、过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢等。也可以同时包含亚硫酸酯类、亚硫酸盐类这样的还原剂,其用量相对于过氧化物可以为0.1~20倍。

[0374] 例如,在30℃以下的低温实施聚合等的情况下,作为聚合引发剂,优选使用氧化剂与还原剂组合的氧化还原引发剂。作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵等。作为还原剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[0375] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁、三乙酸锰/草酸、硝酸铈铵/草酸、溴酸盐/亚硫酸氢盐等,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。

[0376] 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。

[0377] 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。

[0378] 上述聚合中,还可以进一步根据目的添加公知的链转移剂、自由基捕捉剂、分解剂,进行聚合速度、分子量的调整。

[0379] 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、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。

[0380] 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:



[0382] (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烃基或氯氟烃基、或者碳原子数为1~3的烃基,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。

[0383] 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 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 CFC1Br_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CFC1Br}$ 、 CFBrClCFC1Br 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、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、苯的单碘单溴取代体、二碘单溴取代体、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代体等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0384] 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,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0385] 上述链转移剂的用量通常相对于所供给的含氟单体总量为1~50,000ppm、优选为1~20,000ppm。

[0386] 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。

[0387] 本发明的制造方法优选进一步包括添加聚合终止剂(自由基捕捉剂)的工序(下文中也记为“聚合终止剂添加工序”)。上述聚合终止剂添加工序在上述聚合工序中进行。

[0388] 作为上述聚合终止剂,使用加成到聚合体系内的游离基上或者在链转移后不具有再引发能力的化合物。具体而言,使用具有下述功能的化合物:容易与一次自由基或生长自由基发生链转移反应,之后生成不与单体反应的稳定自由基,或者,容易与一次自由基或生长自由基发生加成反应而生成稳定自由基。

[0389] 通常被称为链转移剂的物质的活性的特征在于链转移常数和再引发效率,在链转移剂中,再引发效率基本上为0%的物质被称为聚合终止剂。作为本发明中的上述聚合终止剂,例如优选为选自芳香族羟基化合物、芳香族胺类、N,N-二乙基羟胺、醌化合物、萘烯、硫氰酸盐以及氯化铜(CuCl_2)组成的组中的至少一种。

[0390] 作为芳香族羟基化合物,可以举出非取代苯酚、多元酚、水杨酸、间水杨酸或对水杨酸、没食子酸、萘酚等。作为上述非取代苯酚,可以举出邻硝基苯酚、间硝基苯酚或对硝基苯酚、邻氨基苯酚、间氨基苯酚或对氨基苯酚、对亚硝基苯酚等。作为多元酚,可以举出邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、均苯三酚、萘酚间苯二酚等。

[0391] 作为芳香族胺类,可以举出邻苯二胺、间苯二胺或对苯二胺、联苯胺等。

[0392] 作为上述醌化合物,可以举出氢醌、邻苯醌、间苯醌或对苯醌、1,4-萘醌、茜素等。

[0393] 作为硫氰酸盐,可以举出硫氰酸铵(NH_4SCN)、硫氰酸钾(KSCN)、硫氰酸钠(NaSCN)等。

[0394] 作为上述聚合终止剂,其中优选醌化合物,更优选氢醌。

[0395] 从减小标准比重的方面出发,上述聚合终止剂优选在聚合反应中消耗的全四氟乙烯的90质量%发生聚合前添加。更优选在全四氟乙烯的85质量%、进一步优选在80质量%发生聚合前添加。

[0396] 另外,优选在聚合反应中消费的全氟单体的5质量%发生聚合后添加,更优选在10质量%发生聚合后添加。

[0397] 上述聚合终止剂的添加量优选为与所使用的水性介质的质量的0.1~20ppm相当

的量,更优选为与3~10ppm相当的量。

[0398] 本发明的制造方法还优选进一步包括将分解剂添加到水性介质中的工序。通过添加分解剂,能够调整聚合中的自由基浓度。作为分解剂,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸、铜盐、铁盐等。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[0399] 相对于作为聚合引发剂(例如氧化还原引发剂)而组合的氧化剂的量,上述分解剂的添加量在25~300质量%的范围进行添加。优选为25~150质量%、进一步优选为50~100质量%。

[0400] 另外,优选在聚合反应中消耗的全四氟乙烯的5质量%发生聚合后添加,更优选在10质量%发生聚合后添加。

[0401] 上述聚合终止剂的添加量优选为与所使用的水性介质的质量的0.1~20ppm相当的量,更优选为与3~10ppm相当的量。

[0402] 本发明的制造方法优选在实质上含氟表面活性剂的非存在下将含氟单体进行聚合。

[0403] 以往,在含氟聚合物的聚合中使用含氟表面活性剂,但本发明的制造方法通过使用上述聚合物(1),即便不使用含氟表面活性剂也能得到含氟聚合物。

[0404] 本说明书中,“实质上含氟表面活性剂的非存在下”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、更进一步优选为1ppb以下。

[0405] 作为上述含氟表面活性剂,可以举出阴离子性含氟表面活性剂等。

[0406] 上述阴离子性含氟表面活性剂例如可以为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。

[0407] 另外,作为上述含氟表面活性剂,也可以为阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂。

[0408] 需要说明的是,上述“阴离子性部分”是指上述含氟表面活性剂的除阳离子外的部分。例如,在后述式(I)所示的 $F(CF_2)_{n1}COOM$ 的情况下,为“ $F(CF_2)_{n1}COO$ ”的部分。

[0409] 另外,作为上述含氟表面活性剂,可以举出LogPOW为3.5以下的含氟表面活性剂。上述LogPOW是1-辛醇与水的分配系数,由 $\text{Log}P$ [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。

[0410] 上述LogPOW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 $^\circ\text{C}$ 、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。

[0411] 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2007/0142541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。

[0412] 作为上述阴离子性含氟表面活性剂,可以举出下述通式(N⁰):

[0413] $X^{n^0}-Rf^{n^0}-Y^0$ (N⁰)

[0414] (式中,X^{n⁰}为H、Cl或F。Rf^{n⁰}是碳原子数为3~20的链状、支链状或环状的部分或全部H被F取代的亚烷基,该亚烷基可以包含1个以上的醚键,一部分H可以被Cl取代。Y⁰为阴离子性基团)所示的化合物。

[0415] Y⁰的阴离子性基团可以为-COOM、-SO₂M或-SO₃M,也可以为-COOM或-SO₃M。

[0416] 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。

[0417] 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。

[0418] 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。

[0419] M可以为H、金属原子或NR⁷₄,也可以为H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR⁷₄,还可以为H、Na、K、Li或NH₄。

[0420] 上述Rf^{n⁰}中,H的50%以上可以被氟取代。

[0421] 作为上述通式(N⁰)所示的化合物,可以举出:

[0422] 下述通式(N¹):

[0423] $X^{n^0}-(CF_2)_{m_1}-Y^0$ (N¹)

[0424] (式中,X^{n⁰}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):

[0425] $Rf^{n^1}-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{m_2}CFX^{n^1}-Y^0$ (N²)

[0426] (式中,Rf^{n¹}是碳原子数为1~5的全氟烷基,m₂为0~3的整数,X^{n¹}为F或CF₃,Y⁰为上述定义的物质)所示的化合物;下述通式(N³):

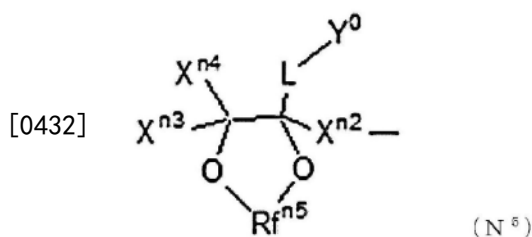
[0427] $Rf^{n^2}(CH_2)_{m_3}-(Rf^{n^3})_q-Y^0$ (N³)

[0428] (式中,Rf^{n²}是碳原子数为1~13的可包含醚键的部分或完全氟化的烷基,m₃为1~3的整数,Rf^{n³}是直链状或支链状的碳原子数为1~3的全氟亚烷基,q为0或1,Y⁰为上述定义的物质)所示的化合物;下述通式(N⁴):

[0429] $Rf^{n^4}-O-(CY^{n^1}Y^{n^2})_pCF_2-Y^0$ (N⁴)

[0430] (式中,Rf^{n⁴}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,Y^{n¹}和Y^{n²}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;以及通式(N⁵):

[0431] [化18]



[0433] (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。

[0434] 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)所示的烷氧基氟磺酸(XI)以及下述通式(XII)所示的化合物(XII)。

[0435] 上述全氟羧酸(I)由下述通式(I)



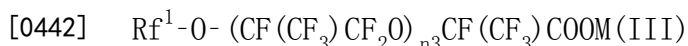
[0437] (式中,n1为3~14的整数,M为H、金属原子、NR⁷₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R⁷为H或有机基团)所表示。

[0438] 上述ω-H全氟羧酸(II)由下述通式(II)



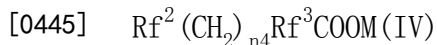
[0440] (式中,n2为4~15的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0441] 上述全氟聚醚羧酸(III)由下述通式(III)



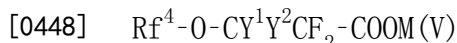
[0443] (式中,Rf¹是碳原子数为1~5的全氟烷基,n3为0~3的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0444] 上述全氟烷基亚烷基羧酸(IV)由下述通式(IV)



[0446] (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。

[0447] 上述烷氧基氟代羧酸(V)由下述通式(V)



[0449] (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。

[0450] 上述全氟烷基磺酸(VI)由下述通式(VI)



[0452] (式中,n5为3~14的整数,M为上述定义的物质)所表示。

[0453] 上述ω-H全氟磺酸(VII)由下述通式(VII)

[0454] $H(CF_2)_{n6}SO_3M(VII)$

[0455] (式中, n_6 为4~14的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

[0456] 上述全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)由下述通式(VIII)

[0457] $Rf^5(CH_2)_{n7}SO_3M(VIII)$

[0458] (式中, Rf^5 是碳原子数为1~13的全氟烷基, n_7 为1~3的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

[0459] 上述烷基亚烷基羧酸(IX)由下述通式(IX)

[0460] $Rf^6(CH_2)_{n8}COOM(IX)$

[0461] (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, n_8 为1~3的整数, M 为上述定义的物质)所表示。

[0462] 上述氟代羧酸(X)由下述通式(X)

[0463] $Rf^7-O-Rf^8-O-CF_2-COOM(X)$

[0464] (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。

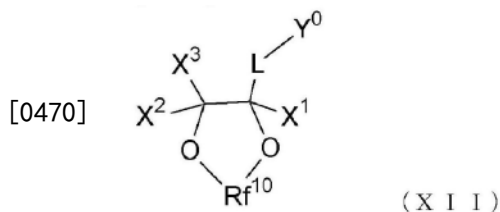
[0465] 上述烷氧基氟磺酸(XI)由下述通式(XI)

[0466] $Rf^9-O-CY^1Y^2CF_2-SO_3M(XI)$

[0467] (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。

[0468] 上述化合物(XII)由下述通式(XII):

[0469] [化19]



[0471] 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。

[0472] 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)。

[0473] 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。

[0474] 如上所述, 作为上述阴离子性含氟表面活性剂, 可以举出羧酸系表面活性剂、磺酸系表面活性剂等。

[0475] 上述含氟聚合物的制造方法可以为包括下述工序的含氟聚合物的制造方法: 工序(I), 在上述聚合物(1)的存在下在水性介质中将上述含氟单体聚合, 制造含氟聚合物(A)颗粒的水性分散液; 以及工序(II), 在上述含氟聚合物(A)颗粒的水性分散液中使上述含氟单体在含氟聚合物(A)颗粒上进行种子聚合。

[0476] 作为通过本发明的制造方法适当地制造的含氟聚合物,只要与上述聚合物(1)不同即可,可以举出聚合物中的单体的摩尔分数最多的单体(以下称为“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。

[0477] 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;等等。

[0478] 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。

[0479] 作为VDF聚合物,可以适当地为VDF均聚物[PVDF],也可以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。

[0480] 作为CTFE聚合物,可以适当地为CTFE均聚物,也可以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)。

[0481] 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。

[0482] 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。

[0483] 利用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/VDF共聚物、电解质聚合物前体,(III)作为氟橡胶的TFE/丙烯共聚物、TFE/丙烯/第3单体共聚物(上述第3单体为VDF、HFP、CTFE、氟代烷基乙烯基醚类等)、由TFE和氟代烷基乙烯基醚类构成的共聚物;HFP/乙烯共聚物、HFP/乙烯/TFE共聚物;PVDF;VDF/HFP共聚物、HFP/乙烯共聚物、VDF/TFE/HFP共聚物等热塑性弹性体;以及日本特公昭61-49327号公报所记载的含氟链段化聚合物;等等。

[0484] 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。

[0485] (式)

[0486] 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)) $\times 100$

[0487] 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。

[0488] 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、(II)熔融加工性氟树脂和(III)氟橡胶优选按下述方式制造。

[0489] (I)非熔融加工性氟树脂

[0490] 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0.05~5MPaG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。

[0491] 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进行清除,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。

[0492] 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TFE聚合物是不仅包括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(以下称为“改性PTFE”)的概念。

[0493] 作为上述改性单体,可以举出例如:HFP、CTFE、全氟乙烯基醚等全卤烯烃;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等环式氟化单体;(全氟烷基)乙烯等全卤烷基乙烯; ω -氢化全卤烯烃等。改性单体的供给可以根据目的或TFE的供给进行初期一次性添加、或者连续或间歇性的分次添加。

[0494] 作为上述全氟乙烯基醚没有特别限定,可以举出例如下述通式(A):

[0495] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}$ (A)

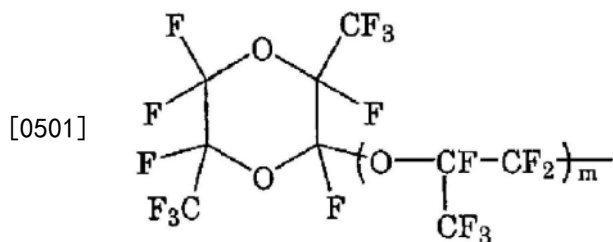
[0496] (式中,Rf表示全氟有机基团)所示的全氟不饱和化合物等。本说明书中,上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0497] 作为上述全氟乙烯基醚,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。

[0498] 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。

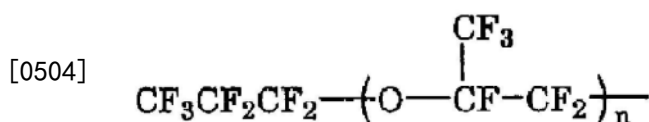
[0499] 作为上述全氟乙烯基醚,还可以举出:上述通式(A)中Rf是碳原子数为4~9的全氟(烷氧基烷基)的物质;Rf是下式:

[0500] [化20]



[0502] (式中, m 表示0或1~4的整数)所示的基团的物质; R_f 是下式:

[0503] [化21]



[0505] (式中, n 表示1~4的整数)所示的基团的物质等。

[0506] 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。

[0507] 作为上述改性单体,也优选示例出单体反应性比为0.1~8的共聚单体(3)。通过存在共聚单体(3),能够得到粒径小的改性PTFE颗粒,能够得到分散稳定性高的水性分散液。

[0508] 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。

[0509] 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°C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后,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。冷却后,分离出石蜡,由此得到包含生成聚合物的水性分散液。对上述水性分散液进行搅拌使生成聚合物沉析,在150°C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。

[0510] 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。

[0511] $CH_2=CH-R_f^1$ (3a)

[0512] (式中, R_f^1 是碳原子数为1~10的全氟烷基。)

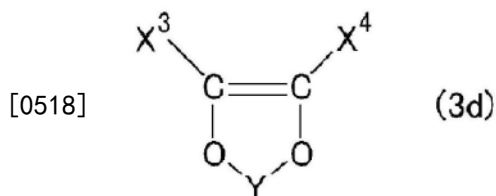
[0513] $CF_2=CF-O-R_f^2$ (3b)

[0514] (式中, R_f^2 是碳原子数为1~2的全氟烷基。)

[0515] $CF_2=CF-O-(CF_2)_nCF=CF_2$ (3c)

[0516] (式中, n 为1或2。)

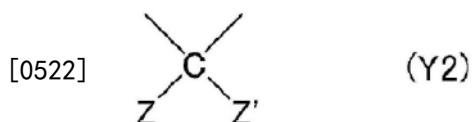
[0517] [化22]



[0519] (式中, X³和X⁴为F、Cl或甲氧基, Y为式Y1或Y2。)

[0520] [化23]

[0521] -CF=CF- (Y1)



[0523] (式Y2中, Z和Z' 为F或碳原子数为1~3的氟代烷基。)

[0524] 共聚单体 (3) 的含量相对于改性PTFE优选为0.00001~1.0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%、特别优选为0.009质量%。作为上限, 更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、更进一步优选为0.30质量%、尤其优选为0.10质量%、特别优选为0.05质量%。

[0525] 作为上述改性单体, 由于能够得到聚四氟乙烯颗粒的平均一次粒径小、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、偏二氟乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯、乙烯、以及具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的改性单体组成的组中的至少一种。

[0526] 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。

[0527] 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。

[0528] 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改性PTFE优选为0.00001~1.0质量%的范围。作为上述总量的下限, 更优选为0.001质量%、进一步优选为0.005质量%、特别优选为0.009质量%。作为上限, 更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、更进一步优选为0.30质量%、尤其优选为0.10质量%、特别优选为0.05质量%。

[0529] 本发明的制造方法中, 也可以与上述表面活性剂一起使用具有能够通过自由基聚合反应的官能团和亲水基团的改性单体(以下记为“改性单体(A)”)。作为上述改性单体(A), 只要是包含至少1个以上乙烯基的具有表面活性能力的化合物即可。作为上述改性单体(A)中的亲水基团, 可以举出例如-NH₂、-PO₃M、-OPO₃M、-SO₃M、-OSO₃M、-COOM(各式中, 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, 可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环)。作为上述亲水基团, 其中优选-SO₃M或-COOM。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, 进一步优选H或C₁₋₄的烷基。

[0530] 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。

[0531] 作为上述改性单体(A)中的“能够通过自由基聚合反应的官能团”, 可以举出例如

具有烯键式不饱和键的基团。作为具有烯键式不饱和键的基团,可以举出作为后述R^a的连接基团。优选可以举出-CH=CH₂、-CF=CH₂、-CH=CF₂、-CF=CF₂、-CH₂-CH=CH₂、-CF₂-CF=CH₂、-CF₂-CF=CF₂、-(C=O)-CH=CH₂、-(C=O)-CF=CH₂、-(C=O)-CH=CF₂、-(C=O)-CF=CF₂、-(C=O)-C(CH₃)=CH₂、-(C=O)-C(CF₃)=CH₂、-(C=O)-C(CH₃)=CF₂、-(C=O)-C(CF₃)=CF₂、-O-CH₂-CH=CH₂、-O-CF₂-CF=CH₂、-O-CH₂-CH=CF₂、-O-CF₂-CF=CF₂等具有不饱和键的基团。

[0532] 改性单体(A)优选通式(4):



[0534] (式中,Xⁱ、X^j和X^k各自独立地为F、Cl、H或CF₃;Y³为亲水基团;R^a为连接基团;Z¹和Z²各自独立地为H、F或CF₃,k为0或1)所示的化合物。

[0535] 作为上述亲水基团,可以举出例如-NH₂、-PO₃M、-OPO₃M、-SO₃M、-OSO₃M、-COOM(各式中,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,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环)。作为上述亲水基团,其中优选-SO₃M或-COOM。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,进一步优选H或C₁₋₄的烷基。

[0536] 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。

[0537] 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。

[0538] 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。

[0539] 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,根据希望可以包含选自硫、氧以及氮组成的组中的1个以上杂原子,根据希望可以包含选自酯、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。

[0540] 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。

[0541] R^a为2价有机基团的情况下,与碳原子键合的氢原子可以被氟以外的卤素、例如氯等置换,可以包含或不包含双键。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)。

[0542] 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。

[0543] 作为R^a,可以为例如:碳原子上未键合氟原子的烃基;碳原子上键合的氢原子的一部分被氟原子取代的烃基;碳原子上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。

[0544] 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。

[0545] 作为R^a,优选为选自-(CH₂)_a-、-(CF₂)_a-、-O-(CF₂)_a-、-(CF₂)_a-O-(CF₂)_b-、-O(CF₂)_a-O-(CF₂)_b-、-(CF₂)_a-[O-(CF₂)_b]_c-、-O(CF₂)_a-[O-(CF₂)_b]_c-、-[CF₂]_a-O-[(CF₂)_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。

[0546] 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。

[0547] 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 $-(C=O)-O-C_6H_4-$ 。

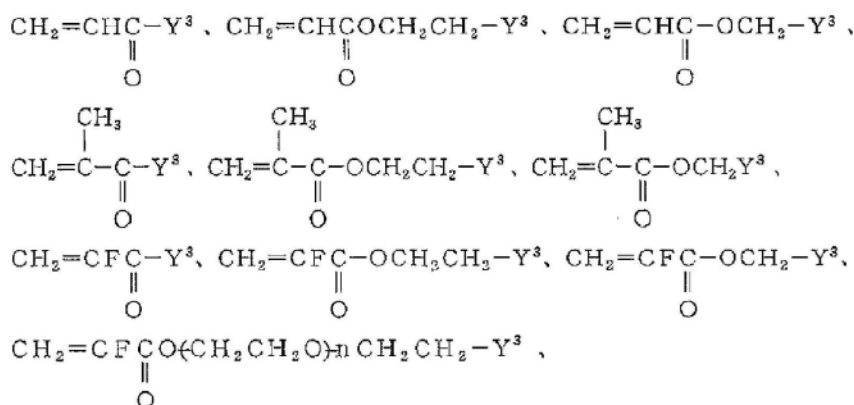
[0548] 上述式中,n为1~10的整数。

[0549] 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-CF(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)-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 $-(C=O)-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-$ 。$

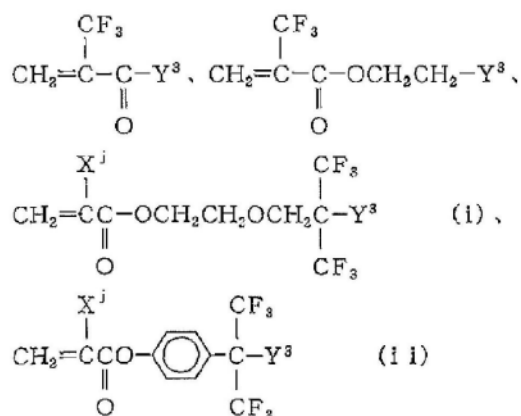
[0550] 上式中,n为1~10的整数。

[0551] 作为通式(4)所示的化合物的具体例,可以举出

[0552] [化24]

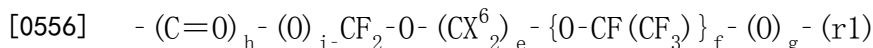


[0553]

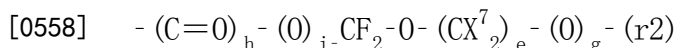


[0554] (式中, X^j 和 Y^3 与上述相同。 n 为1~10的整数)等。

[0555] 作为 R^a ,优选下述通式(r1):

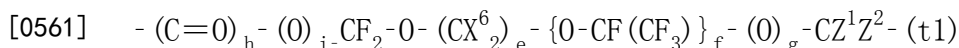


[0557] (式中, X^6 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, f 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1)所示的2价基团,也优选下述通式(r2):



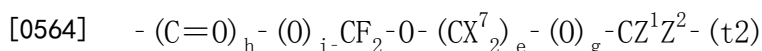
[0559] (式中, X^7 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1)所示的2价基团。

[0560] 另外,作为上述通式(4)的 $-\text{R}^a-\text{CZ}^1\text{Z}^2-$,也优选下述式(t1):



[0562] (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 。

[0563] 另外,上述通式(4)中,作为 $-\text{R}^a-\text{CZ}^1\text{Z}^2-$,也优选下述式(t2):



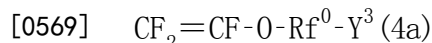
[0565] (式中, X^7 各自独立地为H、F或 CF_3 , e 为0~3的整数, g 为0或1, h 为0或1, i 为0或1, Z^1 和 Z^2 各自独立地为H、F或 CF_3)所示的2价基团,式(t2)中, Z^1 和 Z^2 更优选一者为F、另一者为 CF_3 。

[0566] 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。

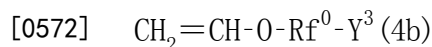
[0567] 通式(4)所示的化合物也可以被部分氟化。即,通式(4)所示的化合物也优选除了亲水基团(Y^3)以外具有与碳原子键合的至少1个氢原子,具有与碳原子键合的至少1个氟原子。

[0568] 通式(4)所示的化合物也优选为下述式(4a)所示的化合物。



[0570] (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。)

[0571] 通式(4)所示的化合物也优选为下述式(4b)所示的化合物。



[0573] (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。)

[0574] 通式(4)中, Y^3 为 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 的情况下,作为基于通式(4)所示的化合物的聚合单元,可以举出 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(O(CF}_2\text{)}_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M)]-}$ 等。上式中,M与上述相同。

[0575] 通式(4)中, Y^3 为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{SO}_3\text{M}$ 的情况下,作为基于通式(4)所示的化合物的聚合单元,可以举出 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(O(CF}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{M)]-}$ 等。上式中,M与上述相同。

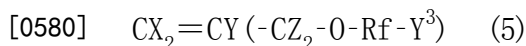
[0576] 通式(4)中, Y^3 为 $-\text{COOM}$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{COOM}$ 的情况下,作为基于通式(4)所示的化合物的聚合单元,可以举出 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(O(CF}_2\text{)}_5\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O(CF}_2\text{)}_n\text{COOM)]-}$ (n 大于1)、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(O(CF}_2\text{)}_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH((CF}_2\text{)}_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM)]-}$ 等。上式中, R' 为H或 C_{1-4} 烷基,M与上述相同。

[0577] 通式(4)中, Y^3 为 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 的情况下,作为基于通式(4)所示的化合物的聚合单元,可以举出 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(O(CF}_2\text{)}_4\text{CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH(CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OM)}_2\text{)]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}$

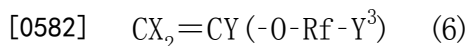
$(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2]$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 等。上式中, M与上述相同。

[0578] 通式(4)中, Y^3 为 $-\text{PO}_3\text{M}$ 也是优选方式之一。在 Y^3 为 $-\text{PO}_3\text{M}$ 的情况下, 作为基于通式(4)所示的化合物的聚合单元, 可以举出 $-\text{[CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$ 以及 $-\text{[CH}_2\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)]-$, 式中, M与上述相同。

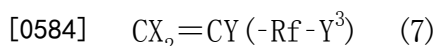
[0579] 作为上述通式(4)所示的化合物, 优选为选自由下述单体组成的组中的至少一种, 所述单体为下述通式(5):



[0581] (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):



[0583] (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):



[0585] (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。

[0586] 上述通式(5)中, X为-H或-F。X可以两者为-H, 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。

[0587] 上述通式(5)中, Y为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0588] 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。

[0589] 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。

[0590] 作为上述Y, 优选-H、-F或 $-\text{CF}_3$, 更优选-F。

[0591] 上述通式(5)中, Z相同或不同, 为-H、-F、烷基或氟代烷基。

[0592] 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。

[0593] 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。

[0594] 作为上述Z, 优选-H、-F或 $-\text{CF}_3$, 更优选-F。

[0595] 上述通式(5)中, 上述X、Y和Z中的至少1者优选包含氟原子。例如, 可以是X为-H, Y和Z为-F。

[0596] 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。需要说明的是, 上述碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚

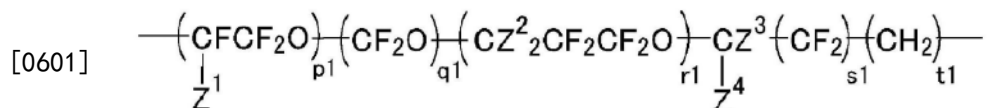
烷基不包含氧原子为末端的结构,是碳碳间包含醚键的亚烷基。

[0597] 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。

[0598] 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,优选为60以下、更优选为30以下、进一步优选为12以下。

[0599] 例如,也优选为下式:

[0600] [化25]



[0602] (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,其中,在 Z^3 和 Z^4 均为H时, $\text{p1}+\text{q1}+\text{r1}+\text{s1}$ 不为0)所示的2价基团。

[0603] 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)、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 等。

[0604] 上述具有醚键的含氟亚烷基优选为全氟亚烷基。

[0605] 上述通式(5)中, Y^3 为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M 是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或有有机基团,可以相同也可以不同。任意2个可以相互键合而形成环。)

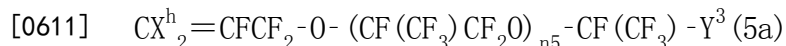
[0606] 作为 R^7 ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团,进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0607] 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。

[0608] 作为上述 M ,优选-H、金属原子或 $-\text{NR}_4^7$,更优选-H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 $-\text{NR}_4^7$,进一步优选-H、-Na、-K、-Li或 $-\text{NH}_4$,更进一步优选-Na、-K或 $-\text{NH}_4$,特别优选-Na或 $-\text{NH}_4$,最优选 $-\text{NH}_4$ 。

[0609] 作为上述 Y^3 ,优选 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}$,更优选 $-\text{COOM}$ 。

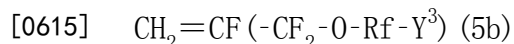
[0610] 作为通式(5)所示的单体,例如,可示例出下述式(5a):



[0612] (式中,各 X^{h} 相同,表示F或H。 n5 表示0或1~10的整数, Y^3 与上述定义相同)所示的氟代烯丙基醚化合物作为优选物质。

[0613] 通式(5a)中,从能够得到一次粒径小的PTFE颗粒的方面出发,上述 n5 优选为0或1~5的整数,更优选为0、1或2,进一步优选为0或1。从得到适度的水溶性和表面活性的方面出发,上述 Y^3 优选为 $-\text{COOM}$,从难以作为杂质残留、所得到的组合物和由该组合物得到的拉伸体的耐热性提高的方面出发,上述 M 优选为H或 NH_4 。

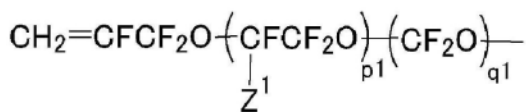
[0614] 通式(5)所示的单体优选为下述通式(5b)所示的单体(5b)。



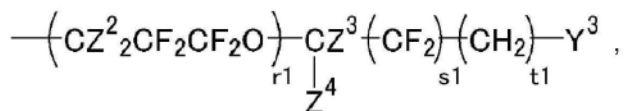
[0616] (式中,Rf和Y³与上述相同。)

[0617] 作为通式(5b)所示的单体,具体而言,可以举出下式

[0618] [化26]

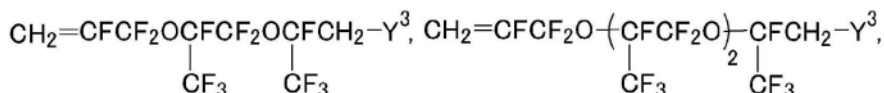
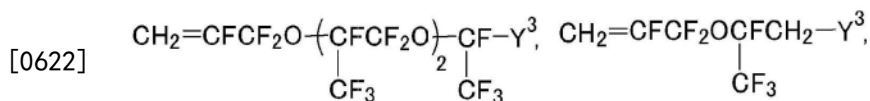
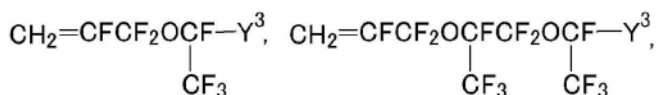


[0619]



[0620] (式中,Z¹为F或CF₃;Z²和Z³分别为H或F;Z⁴为H、F或CF₃;p1+q1+r1为0~10的整数;s1为0或1;t1为0~5的整数,Y³与上述相同。其中,Z³和Z⁴均为H时,p1+q1+r1+s1不为0)所示的单体。更具体而言,优选可以举出

[0621] [化27]



[0623] CH₂=CFCF₂OCH₂CF₂-Y³, CH₂=CFCF₂O(CH₂CF₂CF₂O)CH₂CF₂-Y³,

[0624] CH₂=CFCF₂OCH₂CF₂CH₂-Y³,

[0625] CH₂=CFCF₂O(CH₂CF₂CF₂O)CH₂CF₂CH₂-Y³,

[0626] CH₂=CFCF₂OCF₂CF₂-Y³, CH₂=CFCF₂O(CF₂CF₂CF₂O)CF₂CF₂-Y³,

[0627] CH₂=CFCF₂OCF₂CF₂CH₂-Y³,

[0628] CH₂=CFCF₂O(CF₂CF₂CF₂O)CF₂CF₂CH₂-Y³,

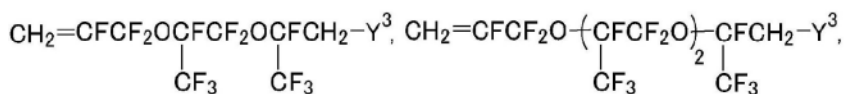
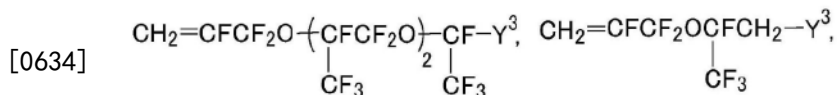
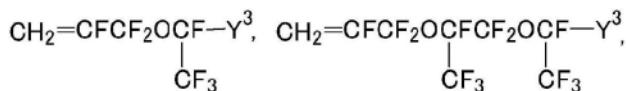
[0629] CH₂=CFCF₂OCF₂-Y³, CH₂=CFCF₂O(CF₂CF₂O)CF₂-Y³,

[0630] CH₂=CFCF₂OCF₂CH₂-Y³,

[0631] CH₂=CFCF₂O(CF₂CF₂O)CF₂CH₂-Y³,

[0632] 等,其中优选为

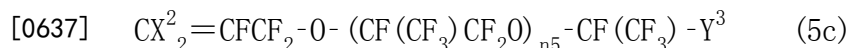
[0633] [化28]



[0635] 作为上述通式(5b)所示的单体,优选式(5b)中的Y³为-COOM,特别优选自由CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)COOM和CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOM(式中,M与上述定义相同)组成

的组中的至少一种,更优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 。

[0636] 通式(5)所示的单体优选为下述通式(5c)所示的单体(5c)。



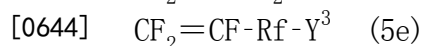
[0638] (式中,各 X^2 相同,表示F或H。 $n5$ 表示0或1~10的整数, Y^3 与上述定义相同。)

[0639] 上述式(5c)中,从所得到的水性分散液的稳定性的方面出发,上述 $n5$ 优选为0或1~5的整数,更优选为0、1或2,进一步优选为0或1。从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发,上述 Y^3 优选为 $-\text{COOM}^1$,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^1 优选为H或 NH_4 。

[0640] 作为上述式(5c)所示的全氟乙烯基烷基化合物,可以举出例如 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ (式中, M^1 与上述定义相同)。

[0641] 另外,作为通式(5)所示的单体,也可以举出下述通式(5d)所示的单体、下述通式(5e)所示的单体等。

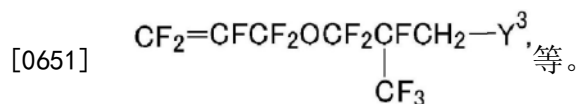
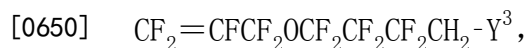
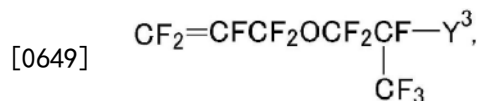
[0642] 可以举出:



[0645] (式中,Rf和 Y^3 与上述相同)

[0646] 更具体而言,可以举出:

[0647] [化29]



[0652] 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。

[0653] 上述通式(6)中, Y 为-H、-F、烷基或含氟烷基。

[0654] 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。

[0655] 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。

[0656] 作为上述 Y ,优选-H、-F或 $-\text{CF}_3$,更优选-F。

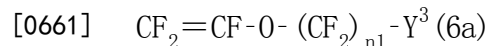
[0657] 上述通式(6)中,上述 X 和 Y 中的至少1者优选包含氟原子。例如,可以是 X 为-H, Y 和 Z 为-F。

[0658] 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。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不包含氧原子为末端的结构,是碳碳间包含醚键的亚烷基。

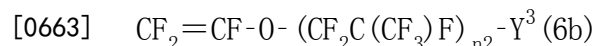
[0659] 上述含氟亚烷基的碳原子数优选为2以上。另外,优选为30以下、更优选为20以下、

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。

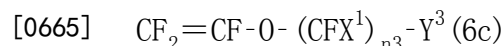
[0660] 上述通式(6)所示的单体优选选自由下述通式(6a)、(6b)、(6c)和(6d)所示的单体组成的组中的至少一种。



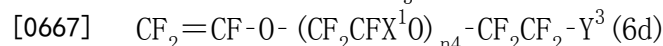
[0662] (式中, $n1$ 表示1~10的整数, Y^3 表示 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 或 $-\text{COOM}^1$, M^1 表示H、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 表示H或有机基团。)



[0664] (式中, $n2$ 表示1~5的整数, Y^3 与上述定义相同。)



[0666] (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。)



[0668] (式中, $n4$ 表示1~10的整数, Y^3 和 X^1 与上述定义相同。)

[0669] 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 $-\text{COOM}^1$,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^1 优选为H或 NH_4 。

[0670] 作为上述式(6a)所示的全氟乙烯基烷基化合物,可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{COOM}^1$ (式中, M^1 与上述定义相同)。

[0671] 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 $-\text{COOM}^1$,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^1 优选为H或 NH_4 。

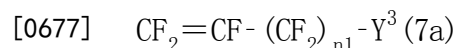
[0672] 上述式(6c)中,从水溶性的方面出发,上述 $n3$ 优选为5以下的整数,从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发,上述 Y^3 优选为 $-\text{COOM}^1$,从分散稳定性改善的方面出发,上述 M^1 优选为H或 NH_4 。

[0673] 上述式(6d)中,从水性分散液的稳定性的方面出发,上述 X^1 优选为 $-\text{CF}_3$,从水溶性的方面出发,上述 $n4$ 优选为5以下的整数,从得到适度的水溶性和水性分散液的稳定性的方面出发,上述 Y^3 优选为 $-\text{COOM}^1$,上述 M^1 优选为H或 NH_4 。

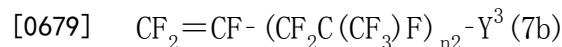
[0674] 作为上述式(6d)所示的全氟乙烯基醚化合物,可以举出例如 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM}^1$ (式中, M^1 表示H、 NH_4 或碱金属)。

[0675] 上述通式(7)中, Rf 优选是碳原子数为1~40的含氟亚烷基。通式(7)中, X 和 Y 中的至少一者优选包含氟原子。

[0676] 上述通式(7)所示的单体优选为选自由下述通式(7a):



[0678] (式中, $n1$ 表示1~10的整数, Y^3 与上述定义相同)所示的单体、以及下述通式(7b):



[0680] (式中, $n2$ 表示1~5的整数, Y^3 与上述定义相同)所示的单体组成的组中的至少一种。

[0681] 上述Y³优选-SO₃M¹或-COOM¹,M¹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。

[0682] 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-COOM¹,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,M¹优选为H或NH₄。

[0683] 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=CFCF₂COOM¹(式中,M¹与上述定义相同)。

[0684] 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-COOM¹,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,M¹优选为H或NH₄。

[0685] 作为上述改性单体(A)的含量,优选为0.00001~1.0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%、特别优选为0.009质量%。作为上限,优选为0.90质量%、更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、更进一步优选为0.30质量%、尤其优选为0.10质量%、特别优选为0.05质量%。

[0686] 在上述TFE聚合物的制造中,上述聚合物(1)可以以上述本发明的制造方法中的使用范围进行使用。上述聚合物(1)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。上述聚合物(1)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%。上述聚合物(1)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%。

[0687] 上述聚合物(1)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。

[0688] 上述TFE聚合物的制造中,作为聚合引发剂,可以将过硫酸盐(例如过硫酸铵)、二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物等有机过氧化物单独或以这些的混合物的形式使用。另外,也可以与还原剂共用,制成氧化还原体系使用。进而,在聚合中也可以添加对苯二酚、邻苯二酚等自由基捕捉剂,或者添加亚硫酸铵等过氧化物的分解剂对体系内的自由基浓度进行调整。

[0689] 作为上述氧化还原体系的聚合引发剂,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,可以举出亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。作为亚硫酸盐,可以举出亚硫酸钠、亚硫酸铵。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[0690] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁、三乙酸锰/草酸、硝酸铈铵/草酸、溴酸盐/亚硫酸氢盐等,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。

[0691] 上述TFE聚合物的制造中,作为链转移剂,可以使用公知的物质,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。

[0692] 上述链转移剂的用量通常相对于所供给的TFE总量为1~10000ppm、优选为1~5000ppm。上述用量可以为1~1000ppm,也可以为1~500ppm。

[0693] 上述TFE聚合物的制造中,可以进一步以相对于水性介质100质量份为2~10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,作为用于调整反应中的pH的缓冲剂,可以添加碳酸铵、磷酸铵等。

[0694] 在上述TFE聚合物的聚合终止的时刻,可以得到固体成分浓度为1.0~70质量%、平均一次粒径为50~500nm的水性分散液。上述水性分散液含有上述聚合物(1)以及含氟聚合物。另外,通过使用上述聚合物(1),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。

[0695] 上述固体成分浓度的下限优选为5质量%、更优选为8质量%。上限没有特别限定,可以为40质量%、可以为35质量%。

[0696] 上述平均一次粒径的下限优选为100nm、更优选为150nm。上限优选为400nm、更优选为350nm。

[0697] 可以通过将上述水性分散液沉析而制造出细粉。上述TFE聚合物的水性分散液可以经沉析、清洗、干燥而制成细粉用于各种用途中。在对上述TFE聚合物的水性分散液进行沉析的情况下,通常将聚合物乳液等通过聚合得到的水性分散液使用水稀释成10~20质量%的聚合物浓度,根据情况,在将pH调整为中性或碱性后,在带搅拌机的容器中比反应中的搅拌更激烈地进行搅拌。上述沉析中,可以添加甲醇、丙酮等水溶性有机化合物、硝酸钾、碳酸铵等无机盐、盐酸、硫酸、硝酸等无机酸等作为沉析剂并同时进行搅拌。上述沉析还可以使用管道混合器等连续地进行。

[0698] 从生产率的方面出发,优选通过上述凝聚生成的废水中的未凝聚的上述TFE聚合物浓度低,该TFE聚合物浓度更优选小于0.4质量%、特别优选小于0.3质量%。

[0699] 在上述沉析前或沉析中,通过添加用于着色的颜料或用于改善机械性能的各种填充剂,可以得到均匀混合有颜料或填充剂的含颜料或含填充剂的TFE聚合物细粉。

[0700] 将上述TFE聚合物的水性分散液沉析而得到的湿润粉末的干燥通常在保持上述湿润粉末几乎不流动的状态、优选保持静置的状态的同时使用真空、高频、热风等手段来进行。粉末之间的特别是高温下的摩擦通常对细粉型的TFE聚合物带来不利的影响。这是由于这种由TFE聚合物构成的颗粒具有即使受到小的剪切力也会简单地原纤化,而失去原本稳定的颗粒结构的状态的性质所致的。

[0701] 上述干燥在10~250 $^{\circ}$ C、优选100~200 $^{\circ}$ C的干燥温度下进行。干燥温度也可以为200 $^{\circ}$ C以下。

[0702] 所得到的TFE聚合物细粉优选用于成型,作为合适的用途,可以举出航空器和汽车等的液压系统、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。

[0703] 通过上述聚合得到的TFE聚合物的水性分散液还优选通过加入非离子型表面活性

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

[0704] 也可以由上述水性分散液制备TFE聚合物的有机溶胶。上述有机溶胶可以包含上述TFE聚合物和有机溶剂,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。

[0705] 上述TFE聚合物的水性分散液或上述TFE聚合物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。

[0706] 上述TFE聚合物的水性分散液或上述TFE聚合物细粉还优选用作电池用接合剂、防尘用途。

[0707] 上述TFE聚合物的水性分散液或上述TFE聚合物细粉还优选与TFE聚合物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。

[0708] 上述TFE聚合物的水性分散液还优选通过与熔融加工性氟树脂的水性分散液混合并使其沉析而制成共沉析粉末。上述共沉析粉末适合作为加工助剂。

[0709] 作为上述熔融加工性氟树脂,例如可以举出FEP、PFA、ETFE、乙烯/TFE/HFP共聚物[EFEP]等,其中优选FEP。

[0710] 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、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。

[0711] 添加上述共沉析粉末的非含氟树脂可以为粉末状、可以为粒状、也可以为乳液。从将各树脂充分混合的方面出发,优选一边利用挤出混炼、辊混炼等公知的方法赋予剪切力一边进行上述添加。

[0712] 上述TFE聚合物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。

[0713] 上述TFE聚合物的水性分散液可适当地用于例如国际公开第2007/004250号中记载的尘埃抑制处理剂组合物中,还可以适当地用于国际公开第2007/000812号中记载的尘埃抑制处理方法中。

[0714] 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。

[0715] 上述TFE聚合物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。

[0716] 使用上述聚合物(1)还可以制造高分子量PTFE。即,使用上述聚合物(1)的本发明的制造方法中,即使不使用现有的氟化表面活性剂,也能够令人吃惊地制造出具有与使用现有的氟化表面活性剂的制造方法同等的分子量的PTFE。

[0717] 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)。

[0718] 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。

[0719] 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。

[0720] 还优选在拉伸前进行半烧制处理。

[0721] 本发明还涉及一种拉伸体的制造方法,其特征在于,包括对通过上述制造方法得到的聚四氟乙烯进行拉伸的工序。拉伸可以采用现有公知的PTFE的拉伸方法和条件,没有限定。

[0722] 本发明还提供一种拉伸体的制造方法,其特征在于,包括下述工序:在包含聚合单元(1)的聚合物(1)的存在下,在水性介质中进行四氟乙烯的聚合,由此得到聚四氟乙烯,上述聚合物(1)基于下述通式(1)所示的单体;以及,对所得到的聚四氟乙烯进行拉伸。

[0723] $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$ (1)

[0724] (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、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

[0725] 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。

[0726] 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。

[0727] 下面例示出具体的用途。

[0728] 电化学领域

[0729] 介电材料预浸料、EMI屏蔽材料、传热材料等。更详细地说,印刷电路板、电磁遮蔽屏蔽材料、绝缘传热材料、绝缘材料等。

[0730] 密封材料领域

[0731] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[0732] 空气过滤领域

[0733] ULPA过滤器(半导体制造用)、HEPA过滤器(医院·半导体制造用)、圆筒墨盒过滤器(产业用)、袋式过滤器(产业用)、耐热袋式过滤器(尾气处理用)、耐热折叠式过滤器(尾气处理用)、SINBRAN过滤器(产业用)、催化过滤器(尾气处理用)、带吸附剂的过滤器(HDD组装用)、带吸附剂的通气过滤器(HDD组装用)、通气过滤器(HDD组装用等)、吸尘器用过滤器(吸尘器用)、通用多层毡材、GT用墨盒过滤器(适合GT的互换品用)、冷却过滤器(电子设备壳体用)等。

[0734] 换气/内压调整领域

[0735] 冷冻干燥用容器等的冷冻干燥用材料、适合于电子电路或灯的汽车用换气材料、适合于容器盖等的容器用途、适合于包含输入板终端或移动电话终端等小型终端的电子设备等的保护换气用途、医疗用换气用途等。

[0736] 液体过滤领域

[0737] 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。

[0738] 一般消耗材料领域

[0739] 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。

[0740] 纤维领域

[0741] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(织物)、针织线(织物)、绳子等。

[0742] 医疗领域

[0743] 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。

[0744] 使用上述聚合物(1)还能够制造出低分子量PTFE。

[0745] 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。

[0746] 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)。

[0747] 另外,还可在链转移剂的存在下使聚合引发剂和上述聚合物(1)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。

[0748] 将通过上述聚合得到的低分子量PTFE作为粉末使用的情况下,可以通过使上述水性分散液沉析而制成粉末颗粒。

[0749] 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。

[0750] 上述非熔融加工性是指根据ASTM D-1238和D-2116在高于结晶化熔点的温度下无法测定熔体流动速率的性质。

[0751] 原纤化性的有无能够利用“糊料挤出”进行判断,该“糊料挤出”是对由TFE的聚合物制作出的粉末即“高分子量PTFE粉末”进行成型的代表性的方法。这是由于,通常,在能够进行糊料挤出时,高分子量的PTFE具有原纤化性。在利用糊料挤出而得到的未烧制的成型物不具有实质性的强度或伸长率的情况下,例如在伸长率为0%、若拉伸则会断裂这样的情况下,可视为不具有原纤化性。

[0752] 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 D4895-89成型出的样品,通过根据ASTM D-792的水中置换法进行测定。本发明中,“高分子量”是指上述标准比重处于上述范围内。

[0753] 上述低分子量PTFE在380℃的复数粘度为 $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。本发明中,“低分子量”是指上述复数粘度处于上述范围内。

[0754] 上述高分子量PTFE的复数粘度显著高于上述低分子量PTFE,难以测定其准确的复数粘度。另一方面,上述低分子量PTFE的复数粘度能够测定,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复数粘度。需要说明的是,对于上述高分子量PTFE和上述低分子量PTFE,能够直接特定分子量的测定方法均是未知的。

[0755] 上述高分子量PTFE的峰温度优选为333~347℃、更优选为335~345℃。上述低分子量PTFE的峰温度优选为322~333℃、更优选为324~332℃。上述峰温度是下述熔解热曲线中的极大值所对应的温度,该熔解热曲线是对于没有经历过加热到300℃以上的温度的加热历史的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。

[0756] 在对于没有经历过加热到300℃以上的温度的加热历史的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。

[0757] 由使用上述聚合物(1)得到的PTFE细粉还可以得到未烧制带(生带)。

[0758] 由通过上述沉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聚合物(1)、由上述聚合物(1)副产的副产物、残留单体等并进行精制,由此可对上述聚合物(1)、由上述聚合物(1)副产的副产物、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。

[0759] (II) 熔融加工性氟树脂

[0760] (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0.3~6.0MpaG下进行。

[0761] FEP的优选单体组成(质量%)为TFE:HFP=(60~98):(2~40)、更优选为(60~95):(5~40)、进一步优选为(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0.1~2质量%的范围内进行改性。

[0762] 上述FEP的聚合中,上述聚合物(1)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0.0001~10质量%的量。

[0763] 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。

[0764] 将通过本发明的制造方法得到的FEP的水性分散液根据需要进行浓缩等后处理后，进行干燥、制成粉末，接着进行熔融挤出，由此可以将其制成粒料。FEP的水性分散液中的水性介质可以根据需要包含非离子表面活性剂等添加剂，也可以包含水溶性醇等水溶性有机溶剂、还可以不包含水溶性有机溶剂。

[0765] 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。

[0766] 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。

[0767] 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。

[0768] 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。

[0769] 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，优选使氟化气体与通过本发明得到的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10~50质量%的稀释氟气来进行。上述稀释氟气可以通过利用氮气、氩气等惰性气体将氟气稀释而得到。上述氟气处理例如在100~250℃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。

[0770] 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。

[0771] 上述FEP粉末的制造方法是通过由上述本发明的制造方法得到的FEP进行干燥并将其粉体化而得到粉末的方法。

[0772] 上述粉末可以被氟化。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。

[0773] 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。

[0774] 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。

[0775] 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。

[0776] (2) 本发明的制造方法中，PFA、MFA等TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的聚合通常

优选在聚合温度10~100℃、聚合压力0.3~6.0MpaG下进行。

[0777] 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:CF₂=CFORf⁴(式中,Rf⁴是碳原子数为1~6的全氟烷基)所示的物质。

[0778] 上述TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的聚合中,上述聚合物(1)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0.0001~10质量%的量添加。

[0779] 上述TFE/全氟(烷基乙烯基醚)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。

[0780] 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)共聚物的水性分散液根据需要进行浓缩等后处理后,进行干燥、制成粉末,接着进行熔融挤出,由此可以将其制成粒料。上述的水性分散液中的水性介质可以根据需要包含非离子表面活性剂等添加剂,也可以包含水溶性醇等水溶性有机溶剂、还可以不包含水溶性有机溶剂。

[0781] 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。

[0782] 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。

[0783] 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惰性气体稀释是合适的。氟气/惰性气体混合物中的氟量为1~100重量%、优选为10~25重量%。处理温度为150~250℃、优选为200~250℃,氟气处理时间为3~16小时、优选为4~12小时。氟气处理的气体压力为1~10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/惰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-CF₃末端,呈热稳定。

[0784] 作为上述共聚物及其组合物的成型方法,可以与现有的PFA同样地适用压塑成型、传递成型、挤出成型、注射成型、吹塑成型等成型法。

[0785] 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。

[0786] 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。

[0787] 进而,可以在PFA、MFA等TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的水性分散液中适当地添加非离子表面活性剂,根据需要可将聚醚砜、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。

[0788] (3)本发明的制造方法中,ETFE的聚合优选在聚合温度10~100℃、聚合压力0.3~2.0MPaG下进行。

[0789] ETFE的优选单体组成(摩尔%)为TFE:乙烯=(50~99):(50~1)。作为上述ETFE,

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

[0790] 上述ETFE的聚合中,上述聚合物(1)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0.0001~10质量%的量添加。

[0791] 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。

[0792] 将通过本发明的制造方法得到的ETFE的水性分散液根据需要进行浓缩等后处理后,进行干燥、制成粉末,接着进行熔融挤出,由此可以将其制成粒料。上述水性分散液中的水性介质可以根据需要包含非离子表面活性剂等添加剂,也可以包含水溶性醇等水溶性有机溶剂,还可以不包含水溶性有机溶剂。

[0793] 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。

[0794] 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。

[0795] 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。

[0796] 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。

[0797] 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)。

[0798] 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。

[0799] (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10~100℃、聚合压力0.1~2.0MPaG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。

[0800] 作为电解质聚合物前体中使用的乙烯基醚单体,可以举出

[0801] 通式(150): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFY}^{151}-\text{O})_n-(\text{CFY}^{152})_m-\text{A}^{151}$

[0802] (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 的 Y^{152} 可以相同也可以不同。 A^{151} 表示 $-SO_2X^{151}$ 、 $-COZ^{151}$ 或 $-POZ^{152}Z^{153}$ 。 X^{151} 表示F、Cl、Br、I、 $-OR^{151}$ 或 $-NR^{152}R^{153}$ 。 Z^{151} 、 Z^{152} 和 Z^{153} 相同或不同,表示 $-NR^{154}R^{155}$ 或 $-OR^{156}$ 。 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)。

[0803] 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。

[0804] 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。

[0805] 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。

[0806] 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。

[0807] 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。

[0808] (5) TFE/VDF共聚物

[0809] 本发明的制造方法中,作为TFE/VDF共聚物的聚合温度没有特别限定,可以为0~100℃。聚合压力根据聚合温度等其他聚合条件适当地设定,通常可以为0~9.8MPaG。

[0810] TFE/VDF共聚物的优选单体组成(摩尔%)为TFE:VDF=(5~90):(95~10)。作为TFE/VDF共聚物,还可以进一步使用第3单体,在全部单体的0~50摩尔%范围内进行改性。优选为TFE:乙烯:第3单体=(30~85):(10~69.9):(0.1~10)。

[0811] 作为上述第3单体,优选

[0812] 式: $CX^{11}X^{12}=CX^{13}(CX^{14}X^{15})_{n11}X^{16}$

[0813] (式中, $X^{11}~X^{16}$ 相同或不同,表示H、F或Cl, $n11$ 表示0~8的整数。其中不包括TFE和VDF)所示的单体、或者

[0814] 式: $CX^{21}X^{22}=CX^{23}-O(CX^{24}X^{25})_{n21}X^{26}$

[0815] (式中, $X^{21}~X^{26}$ 相同或不同,表示H、F或Cl, $n21$ 表示0~8的整数)所示的单体。

[0816] 另外,第3单体可以为非含氟烯键式单体。从维持耐热性、耐化学药品性的方面出发,上述非含氟烯键式单体优选选自碳原子数为6以下的烯键式单体。可以举出例如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、烷基乙烯基醚(甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等)、马来酸、衣康酸、3-丁烯酸、4-戊烯酸、乙烯基磺酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0817] TFE/VDF共聚物的聚合中,上述聚合物(1)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0.0001~5质量%的量添加。

[0818] 经聚合得到的TFE/VDF共聚物可以通过与氨水、氨气或可生成氨的氮化合物接触而进行酰胺化处理。

[0819] 由上述方法得到的TFE/VDF共聚物还优选用作通过纺丝拉伸方法得到TFE/VDF共

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

[0820] 也可以将上述TFE/VDF共聚物溶解在有机溶剂中，得到上述TFE/VDF共聚物的溶液。作为上述有机溶剂，可以举出例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等含氮系有机溶剂；丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂；四氢呋喃、二氧六环等醚系溶剂；以及它们的混合溶剂等低沸点的通用有机溶剂。上述溶液可以作为电池用接合剂使用。

[0821] 还优选将上述TFE/VDF共聚物的水性分散液涂布在由聚烯烃树脂构成的多孔性基材上，作为复合多孔膜使用。还优选使无机颗粒和/或有机系颗粒分散在水性分散液中并涂布在多孔性基材上，作为复合多孔膜使用。这样得到的复合多孔膜可以用作锂二次电池的隔膜等。

[0822] 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1 μm 以上且小于100 μm 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100 μm 以上1000 μm 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。

[0823] 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。

[0824] (III)氟橡胶

[0825] 本发明的制造方法中，关于上述氟橡胶的聚合，向具备搅拌机的耐压反应容器中投入纯水和上述聚合物(1)，脱氧后投入单体，使其成为规定的温度，添加聚合引发剂，引发反应。由于压力随着反应的进行而降低，因而为了维持初期压力，连续地或间歇地追加供给追加的单体。在供给了规定量的单体的时刻停止供给，对反应容器内的单体进行清除，使温度恢复室温，终止反应。这种情况下，可以将聚合物乳液连续地从反应容器中取出。

[0826] 特别是制造热塑性弹性体作为上述氟橡胶的情况下，如国际公开第00/01741号中所公开，还能够使用下述方法：暂且以较高的上述浓度合成出含氟聚合物微粒，之后进行稀释、进一步进行聚合，由此，与通常的聚合相比，能够加快最终的聚合速度。

[0827] 上述氟橡胶的聚合中，从目标聚合物的物性、聚合速度控制的方面出发，选择适宜的条件，在聚合温度通常为-20~200 $^{\circ}\text{C}$ 、优选为5~150 $^{\circ}\text{C}$ ，聚合压力通常为0.5~10MPaG、优选为1~7MPaG下进行。另外，聚合介质中的pH优选利用公知的方法等使用后述的pH调节剂等维持在通常为2.5~13。

[0828] 作为上述氟橡胶的聚合中使用的单体，除了偏二氟乙烯以外，还可以举出具有与碳原子至少相同数目的氟原子且可与偏二氟乙烯共聚的含氟烯键式不饱和单体。作为上述含氟烯键式不饱和单体，可以举出三氟丙烯、五氟丙烯、六氟丁烯、八氟丁烯。其中，六氟丙烯出于其在阻断聚合物的结晶生长的情况下所得到的弹性体特性的原因是特别合适的。作为上述含氟烯键式不饱和单体，还可以举出三氟乙烯、TFE和CTFE等，也可以使用1种或2种以上的具有氯和/或溴取代基的含氟单体。还可以使用全氟(烷基乙烯基醚)、例如全氟(甲

基乙烯基醚)。TFE和HFP在氟橡胶的制造中是优选的。

[0829] 氟橡胶的优选单体组成(质量%)为偏二氟乙烯:HFP:TFE=(20~70):(30~48):(0~32)、更优选为(20~70):(30~48):(0~32)、进一步优选为(32~64):(30~48):(0~27)。该组成的氟橡胶显示出良好的弹性体特性、耐化学药品性以及热稳定性。

[0830] 上述氟橡胶的聚合中,上述聚合物(1)可以在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%以0.0001~20质量%的量添加。优选为10质量%以下、更优选为2质量%以下。

[0831] 上述氟橡胶的聚合中,作为聚合引发剂,可以使用公知的无机自由基聚合引发剂。作为上述无机自由基聚合引发剂,现有公知的水溶性无机过氧化物、例如钠、钾和铵的过硫酸盐、过磷酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐或高锰酸盐是特别有用的。上述自由基聚合引发剂还可以利用还原剂(例如钠、钾或铵的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、次硫酸盐、硫代硫酸盐、亚磷酸盐或者次磷酸盐)、或者利用容易氧化的金属化合物(例如亚铁盐、亚铜盐或者银盐)进一步进行活化。合适的无机自由基聚合引发剂为过硫酸铵,更优选过硫酸铵与亚硫酸氢钠同时在氧化还原体系中使用。

[0832] 上述聚合引发剂的添加浓度根据目标含氟聚合物的分子量、聚合反应速度适当确定,将其设定为相对于单体总量100质量%为0.0001~10质量%、优选为0.01~5质量%的量。

[0833] 上述氟橡胶的聚合中,作为链转移剂,可以使用公知的物质,可以使用烃、酯、醚、醇、酮、氯化物、碳酸酯等,热塑性弹性体中可以使用烃、酯、醚、醇、氯化物、碘化物等。其中优选丙酮、异丙醇;在热塑性弹性体的聚合中,从不容易降低反应速度的方面出发,优选异戊烷、丙二酸二乙酯和乙酸乙酯;从能进行聚合物末端的碘化、能够作为反应性聚合物使用的方面出发,优选 $I(CF_2)_4I$ 、 $I(CF_2)_6I$ 、 ICH_2I 等二碘化合物。

[0834] 上述链转移剂的用量优选相对于所供给的单体总量通常为 $0.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ 摩尔%、优选为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ 摩尔%。

[0835] 上述氟橡胶的聚合中,作为稳定剂,可以优选使用石蜡等,在热塑性弹性体的聚合中,作为pH调节剂,可以优选使用磷酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0836] 由本发明的制造方法得到的氟橡胶在聚合终止的时刻的固体成分浓度为1.0~40质量%,平均粒径为0.03~1 μ m、优选为0.05~0.5 μ m,数均分子量为1,000~2,000,000。

[0837] 由本发明的制造方法得到的氟橡胶可以根据需要添加烃系表面活性剂等分散稳定剂、进行浓缩等,由此制成适于橡胶成型加工分散体。进行pH调节、凝固、加热等对上述分散体进行处理。各处理如下进行。

[0838] 上述pH调节包括:加入硝酸、硫酸、盐酸或磷酸等无机酸和/或碳原子数为5以下且 $pK=4.2$ 以下的羧酸等,使pH为2以下。

[0839] 上述凝固通过添加碱土金属盐来进行。作为上述碱土金属盐,可以举出钙或镁的硝酸盐、氯酸盐和乙酸盐。

[0840] 上述pH调节和上述凝固中,可以先进行任一者,但优选先进行pH调节。

[0841] 各操作后,利用与氟橡胶同容量的水进行清洗,除去氟橡胶内存在的少量的缓冲液、盐等杂质,进行干燥。干燥通常在干燥炉内在高温下一边使空气循环一边在约70~200 $^{\circ}$ C进行。

[0842] 作为上述氟橡胶,可以为部分氟化橡胶、也可以为全氟橡胶。

[0843] 作为部分氟化橡胶,可以举出偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯(Pr)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/四氟乙烯(TFE)系氟橡胶等。其中优选为选自偏二氟乙烯系氟橡胶和四氟乙烯/丙烯系氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0844] 上述偏二氟乙烯系氟橡胶优选为由偏二氟乙烯45~85摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体55~15摩尔%构成的共聚物。更优选为由偏二氟乙烯50~80摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体50~20摩尔%构成的共聚物。

[0845] 作为上述能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体,可以举出:四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、氟代烷基乙烯基醚、三氟氯乙烯[CTFE]、三氟乙烯、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟乙烯、通式(100): $\text{CH}_2=\text{CFRf}^{101}$ (式中, 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、通式(170): $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{X}^{171}$ (式中, X^{171} 为H或F, n 为3~10的整数)所示的含氟单体、提供交联部位的单体等单体;乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等非氟化单体。它们可以分别单独或者任意组合使用。这些之中,优选使用选自TFE、HFP、氟代烷基乙烯基醚和CTFE组成的组中的至少一种。作为氟代烷基乙烯基醚,优选通式(160)所示的含氟单体。

[0846] 作为偏二氟乙烯系氟橡胶的具体例,可以举出VdF/HFP系橡胶、VdF/HFP/TFE系橡胶、VdF/CTFE系橡胶、VdF/CTFE/TFE系橡胶、VDF/通式(100)所示的含氟单体系橡胶、VDF/通式(100)所示的含氟单体/TFE系橡胶、VDF/全氟(甲基乙烯基醚)[PMVE]系橡胶、VDF/PMVE/TFE系橡胶、VDF/PMVE/TFE/HFP系橡胶等。作为VDF/通式(100)所示的含氟单体系橡胶,优选VDF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶;作为VDF/通式(100)所示的含氟单体/TFE系橡胶,优选VDF/TFE/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶。

[0847] 上述VDF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶优选为由VDF 40~99.5摩尔%以及 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 0.5~60摩尔%构成的共聚物,更优选为由VDF 50~85摩尔%以及 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 20~50摩尔%构成的共聚物。

[0848] 上述四氟乙烯/丙烯系氟橡胶优选为由四氟乙烯45~70摩尔%、丙烯55~30摩尔%以及提供交联部位的含氟单体0~5摩尔%构成的共聚物。

[0849] 上述氟橡胶可以为全氟橡胶。作为上述全氟橡胶,优选为包含TFE的全氟橡胶,例如优选为选自TFE/通式(160)、(130)或(140)所示的含氟单体共聚物和TFE/通式(160)、(130)或(140)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0850] 关于其组成,在TFE/PMVE共聚物的情况下,优选为45~90/10~55(摩尔%)、更优选为55~80/20~45、进一步优选为55~70/30~45。

[0851] TFE/PMVE/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为45~89.9/10~54.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5、进一步优选为55~69.8/30~44.8/0.2~3。

[0852] TFE/碳原子数为4~12的通式(160)、(130)或(140)所示的含氟单体共聚物的情况下,优选为50~90/10~50(摩尔%)、更优选为60~88/12~40、进一步优选为65~85/15~35。

[0853] TFE/碳原子数为4~12的通式(160)、(130)或(140)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5、进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3。

[0854] 若处于该组成范围之外,则丧失作为橡胶弹性体的性质,具有呈现出接近树脂的性质的倾向。

[0855] 作为上述全氟橡胶,优选为选自由TFE/通式(140)所示的含氟单体/提供交联部位的含氟单体共聚物、TFE/通式(140)所示的全氟乙烯基醚共聚物、TFE/通式(160)所示的含氟单体共聚物以及TFE/通式(160)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0856] 作为上述全氟橡胶,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-81608号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟橡胶。

[0857] 从高温下的压缩永久变形优异的方面出发,上述氟橡胶的玻璃化转变温度优选为-70℃以上、更优选为-60℃以上、进一步优选为-50℃以上。另外,从耐寒性良好的方面出发,该玻璃化转变温度优选为5℃以下、更优选为0℃以下、进一步优选为-3℃以下。

[0858] 上述玻璃化转变温度可以如下求出:使用差示扫描量热计(Mettler Toledo公司制造,DSC822e),将试样10mg以10℃/min升温而得到DSC曲线,求出表示DSC曲线的二级相变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线相交的2个交点的中点的温度,将其作为上述玻璃化转变温度。

[0859] 上述氟橡胶中,从耐热性良好的方面出发,170℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为150以下、更优选为120以下、进一步优选为110以下。

[0860] 上述氟橡胶中,从耐热性良好的方面出发,140℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为180以下、更优选为150以下、进一步优选为110以下。

[0861] 上述氟橡胶中,从耐热性良好的方面出发,100℃的门尼粘度ML(1+10)优选为10以上、更优选为20以上、进一步优选为30以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为120以下、更优选为100以下、进一步优选为80以下。

[0862] 上述门尼粘度可以使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型,在170℃或140℃、100℃根据JIS K6300进行测定。

[0863] 通过本发明的制造方法得到的氟橡胶只要由上述聚合得到即可以为任何形态,可以为完成聚合的水性分散液,也可以利用现有公知的方法对上述完成聚合的水性分散液进行沉析、干燥等从而以所得到的胶块(gum)或团块(crumb)的形式使用。本发明的制造方法中使用的表面活性剂能够提高水性分散液的稳定性,更优选用于如上所述的在聚合途中添加有机过氧化物之类的引发剂、碘或溴化合物之类的链转移剂等水难溶性物质的聚合方法中。

[0864] 上述胶块(gum)是由氟橡胶构成的粒状的小块,上述团块(crumb)是氟橡胶在室温下无法保持作为胶块的小粒状形态而相互熔接从而形成无定形的块状的形态。

[0865] 上述氟橡胶可以加入固化剂、填充剂等而加工成氟橡胶组合物。

[0866] 作为上述固化剂,可以举出多元醇、多元胺、有机过氧化物、有机锡、双(氨基苯酚)

四胺、或者双(硫代氨基苯酚)等。

[0867] 上述氟橡胶组合物由上述氟橡胶构成,因而实质上不含有乳化剂,在成型加工时容易交联,从这方面出发是优异的。

[0868] 可以通过使用上述氟橡胶进行成型加工而得到氟橡胶成型体。作为上述成型加工的方法没有特别限定,可以举出使用上述固化剂进行的公知的方法。

[0869] 上述氟橡胶成型体适合作为密封件、垫片、电线包覆、软管、管、层积体、装饰用品等,特别适合于半导体制造装置用部件、汽车部件等。

[0870] 通过上述聚合通常得到包含上述含氟聚合物的水性分散液。上述含氟聚合物通常在通过进行上述聚合而得到的水性分散液中为8~50质量%的浓度。上述水性分散液中,含氟聚合物的浓度的优选的下限为10质量%、更优选的下限为15质量%,优选的上限为40质量%、更优选的上限为35质量%。

[0871] 通过进行上述聚合而得到的水性分散液可以进行浓缩或进行分散稳定处理而制成分散体,也可以供于沉析或凝聚,进行回收并干燥,制成所得的粉末及其他固体物质。

[0872] 上述聚合物(1)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。

[0873] 上述聚合中,通常得到含有由上述含氟聚合物构成的颗粒、上述聚合物(1)、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。

[0874] 上述聚合物(1)相对于上述水性分散液优选为0.0001~15质量%。若小于0.0001质量%则分散稳定性可能变差;若超过15质量%则得不到与存在量相称的分散效果、不实用。上述表面活性剂的更优选的下限为0.001质量%、更优选的上限为10质量%、进一步优选的上限为2质量%。

[0875] 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聚合物(1)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。

[0876] 作为制造上述水性分散液的方法,还可以对由上述聚合得到的水性分散液进行下述工序来制造精制水性分散液:(I)在非离子型表面活性剂的存在下,与阴离子交换树脂或者包含阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混床接触的工序(I);和/或,(II)按照固体成分浓度相对于水性分散液100质量%为30~70质量%的方式进行浓缩的工序(II)。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。

[0877] 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。

[0878] 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。

[0879] 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 $-\text{SO}_3^-$ 基的强酸性阳离子交换树脂、作为官能团具有 $-\text{COO}^-$ 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。

[0880] 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。

[0881] 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。

[0882] 可以举出例如相分离、离心沉降、浊点浓缩、电浓缩、电泳、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30~70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。作为上述分散稳定剂,可以添加上述聚合物(1)、上述非离子型表面活性剂、其他各种表面活性剂。作为上述非离子型表面活性剂,与作为上述成核剂所示例的非离子型表面活性剂相同,可以适当采用上述的非离子型表面活性剂。

[0883] 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。上述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。

[0884] 上述分散稳定剂的总量相对于上述分散体的固体成分为0.5~20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%。

[0885] 通过上述的浓缩操作可以除去上述聚合物(1)。

[0886] 通过进行上述聚合而得到的水性分散液还可以根据用途在不进行浓缩的情况下进行分散稳定化处理,制备成贮存期长的水性分散液。作为所使用的分散稳定剂,可以举出与上述相同的物质。

[0887] 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含浸;涂布在玻璃等基材上并在干燥后根据需要浸渍在水中并剥离基材、得到薄膜而构成的浇注成膜等,作为这些应用例,可以举出水性分散型涂料、帐篷膜、传送带、印刷基板(CCL)、电极用接合剂、电极用防水剂等。

[0888] 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。

[0889] 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。

[0890] 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。

[0891] 作为上述阴离子型表面活性剂,可以举出非氟化阴离子型表面活性剂、含氟阴离

子型表面活性剂,优选不含氟的非氟化阴离子型表面活性剂、即烃阴离子表面活性剂。

[0892] 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。

[0893] 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。

[0894] 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。

[0895] 作为脂肪族羧酸或其盐,优选琥珀酸、癸酸、十一烷酸、十一碳烯酸、月桂酸、氢化十二酸或它们的盐。

[0896] 阴离子型表面活性剂的添加量也取决于阴离子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。

[0897] 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,则缺乏粘度调整效果。

[0898] 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。

[0899] 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。

[0900] 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。

[0901] 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。

[0902] 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-异吡唑-1,3-(2H)-二酮(Fluor Folpet)、二乙酸钠、二碘甲基对甲苯基砒等防腐剂。

[0903] 由通过上述沉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聚合物(1)、由上述聚合物(1)副产的聚合物(1)的分解物或副产物、残留单体等并进行精制,由此可对上述聚合物(1)、由上述聚合物(1)副产的聚合物(1)的分解物或副产物、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。

[0904] 作为由通过上述沉析产生的废水、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聚合物(1)、由上述聚合物(1)副产的聚合物(1)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2007/0015937号说明书、美国专利申请公开第2007/0025902号说明书、美国专

利申请公开第2007/0027251号说明书中记载的方法,具体而言,可以举出下述方法。

[0905] 作为由上述废水中回收聚合物(1)、由上述聚合物(1)副产的聚合物(1)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,吸附上述聚合物(1)等,之后分离废水与吸附颗粒。若将吸附有上述聚合物(1)等的吸附颗粒进行焚烧,则能够防止上述聚合物(1)等释放到环境中。

[0906] 另外,也可以利用公知的方法使上述聚合物(1)等从吸附有上述聚合物(1)等的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聚合物(1)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2相,因此,可以通过回收包含聚合物(1)等的下相并进行中和来回收聚合物(1)等。作为上述水溶性有机溶剂,可以举出醇、酮、醚等极性溶剂。

[0907] 作为从离子交换树脂颗粒中回收上述聚合物(1)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、使用醇和根据希望的酸的方法。在后者的方法中,由于生成聚合物(1)等的酯衍生物,因而能够通过蒸馏容易地与醇分离。

[0908] 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。

[0909] 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%。

[0910] 作为从上述废气中回收上述聚合物(1)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,得到包含表面活性剂等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,能够以上述聚合物(1)等处于相分离的状态回收涤气溶液,因而容易进行上述聚合物(1)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。

[0911] 可以使用反渗透膜等将包含上述聚合物(1)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聚合物(1)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聚合物(1)等,通过上述方法回收聚合物(1)等。

[0912] 通过上述任一方法回收的聚合物(1)等均可再用于含氟聚合物的制造。

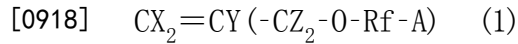
[0913] 另外,本发明还涉及一种用途,其为用于通过在水性介质中将含氟单体聚合而制造含氟聚合物的聚合物的用途,其特征在于,上述聚合物为包含聚合单元(1)的聚合物(1),上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。

[0914] $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$ (1)

[0915] (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、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

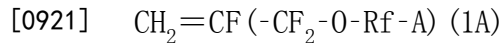
[0916] 作为上述水性介质、上述含氟单体以及上述含氟聚合物,优选与能够用于本发明的制造方法中的物质相同。上述聚合物(1)的合适构成与本发明的制造方法中使用的上述聚合物(1)相同。

[0917] 另外,本发明还涉及一种组合物,其特征在于,其含有含氟聚合物和包含聚合单元(1)的聚合物(1),上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。



[0919] (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、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

[0920] 本发明的组合物中,聚合单元(1)优选为基于下述通式(1A)所示的单体的聚合单元(1A)。



[0922] (式中,Rf和A与上述相同。)

[0923] 作为上述含氟聚合物,与上述聚合物(1)不同即可,优选与能够用于本发明的制造方法中的物质相同,更优选氟树脂,其中进一步优选上述氟取代率为50%以上的氟树脂,进而更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,进而更优选上述氟取代率为60%以上的氟树脂,进而更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。

[0924] 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。

[0925] 即,上述组合物中,含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。另外,从水性分散液的稳定性和获得量的方面出发,上述PTFE更优选为改性PTFE。

[0926] 上述聚合物(1)的合适构成与本发明的制造方法中使用的上述聚合物(1)相同。

[0927] 本发明的组合物的一个方式可以为水性分散体、可以为粉末、也可以为粒料。水性分散体可以为完成聚合的分散体,也可以为对完成聚合的分散体进行加工而得到的物质。例如,出于机械稳定性、储藏稳定性的目的,可以添加非离子型表面活性剂等。添加上述非离子型表面活性剂的情况下,其添加量相对于上述含氟聚合物优选为0.5~25质量%。进一步优选的下限为1质量%,更进一步优选的下限为3质量%,更优选的上限为20质量%,进一步优选的上限为15质量%,进而更优选的上限为10质量%。

[0928] 水性分散体是指以水性介质作为分散介质、以上述含氟聚合物作为分散质的分散体系。上述水性介质只要为含水的液体就没有特别限定,除了水以外,还可以包含例如醇、醚、酮、石蜡等有机溶剂。

[0929] 上述组合物中的上述聚合物(1)的含量的下限值相对于含氟聚合物优选为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%。上限值优选为20质量%、更优选为10质量%、进一步优选为6质量%、4质量%进而更优选为、尤其优选为2质量%以下、特别优选为1.5质量%以下、最优选为1质量%以下。

[0930] 本说明书中,上述聚合物(1)的含量通过固态NMR测定求出。

[0931] 另外,作为上述聚合物(1)的含量的测定方法,记载有国际公开第2014/099453号、国际公开第2010/075497、国际公开第2010/075496号、国际公开第2011/008381、国际公开第2009/055521号、国际公开第1987/007619号、日本特开昭61-293476号公报、国际公开第2010/075494号、国际公开第2010/075359号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2006/119224号、国际公开第2013/085864号、国际公开第2012/082707号、国际公开第2012/082703号、国际公开第2012/082454号、国际公开第2012/082451号、国际公开第2006/135825号、国际公开第2004/067588号、国际公开第2009/068528号、日本特开2004-075978号公报、日本特开2001-226436号公报、国际公开第1992/017635号、国际公开第2014/069165号、日本特开平11-181009号公报等中记载的各聚合物的测定方法。

[0932] 上述组合物中的上述聚合物(1)的含量例如可以通过固态¹⁹F-MAS NMR测定求出。

[0933] 作为具体的装置,可以使用Bruker公司制造的AVANCE III HD400、Bruker公司制造的AVANCE300等。

[0934] 转速根据装置的共振频率来设定,设定成旋转边带不与上述含氟聚合物或上述聚合物(1)的含量计算中使用的峰重叠。

[0935] 本发明还涉及由上述组合物构成的成型体。上述成型体优选为拉伸体。作为上述拉伸体,可以举出例如丝、管、带、膜(单向拉伸膜、双向拉伸膜)等,但并不限定于这些。

[0936] 本发明的组合物优选上述含氟聚合物为聚四氟乙烯。

[0937] 以下,对本发明的组合物中含氟聚合物为聚四氟乙烯的情况进行更详细的说明。

[0938] 本发明的组合物是包含聚四氟乙烯和聚合物(1)的组合物。聚合物(1)的含量相对于聚四氟乙烯优选为0.0001质量%以上20质量%以下。本发明的组合物中,聚合物(1)的含量的下限相对于聚四氟乙烯更优选为0.001质量%、进一步优选为0.01质量%、特别优选为0.1质量%。上限值更优选为10质量%、进一步优选为6质量%、进而更优选为4质量%、尤其优选为2质量%以下、特别优选为1.5质量%以下、最优选为1质量%以下。

[0939] 上述聚合物(1)的含量通过固态NMR测定求出。

[0940] 例如,上述组合物中聚合物(1)为TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物的情况下,在求出组合物中的TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物的含量时,在使用Bruker Japan株式会社制造的AVANCE300的情况下,可以将转速设定为30kHz。

[0941] 例如,上述组合物中聚合物(1)为TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物的情况下,组合物中的TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物的含量可以利用下式由通过固态¹⁹F-MAS NMR测定(转速30kHz)得到的光谱求出。

[0942] $Y = (400B / (5 \times A + 3 \times B)) \times 100$

[0943] Y: TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物的含量(mol%)

[0944] A: -120ppm的信号积分值

[0945] B: -83ppm的 CF_2 和 CF_3 信号的积分值的合计

[0946] 化学位移值使用将来自PTFE主链的信号峰顶设为-120ppm时的值。

[0947] x: TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物中的基于 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的聚合单元的比例(mol%)

[0948] 本发明的组合物中,聚四氟乙烯和聚合物(1)的总量优选为90质量%以上、更优选为99质量%以上、进一步优选实质上为100质量%。

[0949] 本发明的组合物中,聚四氟乙烯更优选为改性聚四氟乙烯。

[0950] 上述聚四氟乙烯的一次颗粒的长宽比优选小于2.00、更优选为1.90以下、进一步优选为1.80以下、进而更优选为1.70以下、尤其优选为1.60以下、特别优选为1.50以下。上述长宽比更优选为1.45以下、进一步优选为1.40以下、进而更优选为1.35以下、尤其优选为1.30以下、特别优选为1.20以下、最优选为1.10以下。

[0951] 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)观察稀释成固体成分浓度为约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值求出。

[0952] 在用粉末测定的情况下,上述长宽比如下求出:对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PTFE水性分散液。通过与利用上述水性分散液进行测定的方法相同的方法,由该PTFE水性分散液求出长宽比。

[0953] 本发明的组合物也可以适合用作用于形成拉伸体的材料(拉伸材料)。即,本发明的组合物优选能够进行拉伸。

[0954] 本发明的组合物优选的是,聚合物(1)的含量相对于聚四氟乙烯为0.0001质量%以上20质量%以下,并且能够拉伸。

[0955] 在作为拉伸材料使用的情况下,本发明的组合物的形状优选为粉末。

[0956] 本说明书中,“能够拉伸”是指按照下述基准进行判断。

[0957] 在PTFE的粉末100g中添加润滑剂(商品名: Isopar H(注册商标)、埃克森公司制造)21.7g,室温下在玻璃瓶中混合3分钟。接下来,在挤出前,将玻璃瓶在室温(25℃)下放置至少1小时,得到润滑树脂。使润滑树脂通过孔(直径2.5mm、刃带长11mm、导入角30°),在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出,得到均匀的珠粒。挤出速度、即冲压速度设为20英寸/分钟(51cm/分钟)。将通过糊料挤出得到的珠粒在230℃加热30分钟,由此将润滑剂从珠粒除去。接下来,将珠粒(挤出成型体)切断成适当的长度,按照夹头间隔为1.5英寸(38mm)的方式将各末端固定至夹头,在空气循环炉中加热至300℃。接下来,将夹头以所期望的速度(伸长速度)分离至与所期望的伸长(总伸长)相当的分离距离,实施伸长试验。该伸长方法除了挤出速度(51cm/分钟,而非84cm/分钟)不同以外,本质上按照美国专利第4576869号说明书所公开的方法。“伸长”是指由拉伸引起的长度增加,通常与原本的长度相关联地表示。上述制作方法中,上述伸长速度为1000%/秒,上述总伸长为2400%。是指在该拉伸试验中未切断,得到了具有均匀外观的拉伸珠粒。

[0958] 本发明的组合物的标准比重(SSG)优选为2.200以下。通过使标准比重为2.200以下,可以形成能够拉伸的组合物,另外可以得到断裂强度优异的拉伸体。上述标准比重优选为2.195以下、更优选为2.190以下、进一步优选为2.185以下。

[0959] 上述标准比重使用根据ASTM D4895-89成型的样品,通过根据ASTM D-792的水中置换法进行测定。

[0960] 本发明的组合物的挤出压力优选为30.0MPa以下、更优选为25.0MPa以下、优选为5.0MPa以上、更优选为10.0MPa以上。上述挤出压力是根据日本特开2002-201217号公报记载的方法利用下述方法求出的值。

[0961] 在PTFE的粉末100g中添加润滑剂(商品名: Isopar H(注册商标)、埃克森公司制造)21.7g,室温下在玻璃瓶中混合3分钟。接下来,在挤出前,将玻璃瓶在室温(25℃)下放置至少1小时,得到润滑树脂。使润滑树脂通过孔(直径2.5mm、刃带长11mm、导入角30°),在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出,得到均匀的珠粒(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,所得到的值即为挤出压力。

[0962] 本发明的组合物的断裂强度优选为10.0N以上。本发明的组合物优选的是,聚合物(1)的含量相对于聚四氟乙烯为0.0001质量%以上20质量%以下,断裂强度为10.0N以上。

[0963] 上述断裂强度更优选为13.0N以上、进一步优选为16.0N以上、更进一步优选为19.0N以上。断裂强度越高越好,断裂强度的上限例如为50.0N。

[0964] 上述断裂强度是利用下述方法求出的值。

[0965] 首先,利用下述方法进行挤出珠粒的拉伸试验,制作断裂强度测定用的样品。

[0966] 将通过上述糊料挤出得到的珠粒在230℃加热30分钟,由此将润滑剂从珠粒除去。接下来,将珠粒(挤出成型体)切断成适当的长度,按照夹头间隔为1.5英寸(38mm)的间隔的方式将各末端固定至夹头,在空气循环炉中加热至300℃。接下来,将夹头以所期望的速度(伸长速度)分离至与所期望的伸长(总伸长)相当的分离距离,实施伸长试验。该伸长方法除了挤出速度(51cm/分钟,而非84cm/分钟)不同以外,本质上按照美国专利第4576869号说明书所公开的方法。“伸长”是指由拉伸引起的长度增加,通常与原本的长度相关联地表示。上述制作方法中,上述伸长速度为1000%/秒,上述总伸长为2400%。

[0967] 对于在上述拉伸试验中得到的拉伸珠粒(通过伸长珠粒而制作),在量规长5.0cm的可动钳口中夹持固定,在25℃下以300mm/分钟的速度进行拉伸试验,将断裂时的强度作为断裂强度。

[0968] 本发明的组合物的应力松弛时间优选为50秒以上、更优选为80秒以上、进一步优选为100秒以上、也可以为150秒以上。上述应力松弛时间是利用下述方法测定的值。

[0969] 将上述拉伸试验中得到的拉伸珠粒的两个末端连接至固定工具,制成被拉紧的全长8英寸(20cm)的珠粒样品。将烘箱保持为390℃,通过位于烘箱侧部(被覆盖)的狭缝,将固定工具插入烘箱中。将从插入烘箱中的时刻起至珠粒样品断裂为止所需的时间作为应力松弛时间。

[0970] 本发明的组合物优选实质上不包含含氟表面活性剂。本说明书中,“实质上不包含含氟表面活性剂”是指,含氟表面活性剂相对于含氟聚合物为10ppm以下。含氟表面活性剂的含量优选为1ppm以下、更优选为100ppb以下、进而更优选为10ppb以下、进而更优选为1ppb以下、特别优选由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定得到的含氟表面活性剂为检测限以下。

[0971] 上述含氟表面活性剂量可以利用公知的方法进行定量。例如,可以通过LC/MS/MS分析进行定量。首先,将所得到的水性分散液、粉末、成型体、粒料、或者成型体微细化而成的含氟聚合物、粒料微细化而成的含氟聚合物提取到甲醇的有机溶剂中,对于提取液,由LC/MS/MS光谱选出分子量信息,确认与作为候补的表面活性剂的结构式一致。

[0972] 之后,对于所确认的表面活性剂制作5个水准以上的浓度的水溶液,进行各浓度的

LC/MS/MS分析,制作出与区域面积的校正曲线。

[0973] 对于所得到的水性分散液、粉末、或者将成型体粉碎而成的粉末,利用甲醇进行索氏提取,对提取液进行LC/MS/MS分析,由此可以进行定量测定。

[0974] 作为上述含氟表面活性剂,与上述在本发明的制造方法中示例出的物质相同。例如,可以为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,可以为阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂,也可以为LogPOW为3.5以下的含氟表面活性剂。

[0975] 作为上述阴离子性含氟表面活性剂,可以举出上述通式(N⁰)所示的化合物,具体而言,可以举出通式(N¹)所示的化合物、通式(N²)所示的化合物、通式(N³)所示的化合物、通式(N⁴)所示的化合物以及通式(N⁵)所示的化合物。更具体而言,可以举出通式(I)所示的全氟羧酸(I)、通式(II)所示的 ω -H全氟羧酸(II)、通式(III)所示的全氟聚醚羧酸(III)、通式(IV)所示的全氟烷基亚烷基羧酸(IV)、通式(V)所示的全氟烷氧基氟代羧酸(V)、通式(VI)所示的全氟烷基磺酸(VI)、通式(VII)所示的 ω -H全氟磺酸(VII)、通式(VIII)所示的全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)、通式(IX)所示的烷基亚烷基羧酸(IX)、通式(X)所示的氟代羧酸(X)、通式(XI)所示的烷氧基氟代磺酸(XI)以及通式(XII)所示的化合物(XII)。

[0976] 本发明还提供一种拉伸体,其是对上述组合物进行拉伸而得到的。拉伸可以采用现有公知的PTFE的拉伸方法和条件,没有限定。

[0977] 本发明还提供一种拉伸体,其特征在于,其含有含氟聚合物和包含聚合单元(1)的聚合物(1),其断裂强度为10.0N以上,上述聚合单元(1)基于下述通式(1)所示的单体。

[0978] $CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$ (1)

[0979] (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、烷基或氟代烷基。Rf是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基。A为-COOM、-SO₃M或-OSO₃M(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。其中,X、Y和Z中的至少一者包含氟原子。))

[0980] 本发明的拉伸体中,聚四氟乙烯和聚合物(1)与对本发明的组合物所记载的物质相同,分别可以采用优选的方式。

[0981] 本发明的拉伸体的断裂强度更优选为13.0N以上、进一步优选为16.0N以上、进而更优选为19.0N以上。断裂强度越高越好,断裂强度的上限例如为50.0N。

[0982] 关于上述拉伸体的断裂强度,将拉伸体夹持固定在量规长5.0cm的可动钳口中,在25℃下以300mm/分钟的速度进行拉伸试验,将断裂时的强度作为断裂强度。

[0983] 本发明的拉伸体的应力松弛时间优选为50秒以上、更优选为80秒以上、进一步优选为100秒以上、也可以为150秒以上。上述应力松弛时间是利用下述方法测定的值。

[0984] 关于上述拉伸体的应力松弛时间,将拉伸体的两个末端连接至固定工具,制成被拉紧的全长8英寸(20cm)的样品,将烘箱保持为390℃,通过位于烘箱侧部(被覆盖)的狭缝,将固定工具插入烘箱中。将从插入烘箱中的时刻起至样品断裂为止所需的时间作为应力松弛时间。

[0985] 本发明的拉伸体的吸热峰温度优选存在于325~350℃之间。另外,本发明的拉伸体的吸热峰温度优选存在于325~350℃之间和360~390℃之间这两者。上述吸热峰温度是

与使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度将拉伸体升温时的熔解热曲线中的极大值对应的温度。

[0986] 本发明的拉伸体的空孔率优选为30%~99%的范围。空孔率更优选为40%以上、进一步优选为50%以上、进而更优选为60%以上、特别优选为70%以上。若拉伸体中的PTFE的比例过小,则拉伸体的强度有可能不充分,因此空孔率优选为95%以下、更优选为90%以下。

[0987] 拉伸体的空孔率可以使用表观密度 ρ 由下式算出。

$$[0988] \quad \text{空孔率}(\%) = [(2.2 - \rho) / 2.2] \times 100$$

[0989] 上式中,2.2为PTFE的真密度(g/cm^3)。

[0990] 关于上述拉伸体的密度 ρ ,在拉伸体为膜或片状的情况下,利用精密天平测定切割成特定尺寸的试样的质量,由所测定的试样的质量和膜厚通过下式计算出试样的密度。

$$[0991] \quad \rho = M / (4.0 \times 12.0 \times t)$$

[0992] ρ = 密度(膜密度) (g/cm_3)

[0993] M = 质量(g)

[0994] t = 膜厚(cm)

[0995] 对三处进行上述测定和计算,将它们的平均值作为膜密度。

[0996] 关于膜厚,使用膜厚计,将5张拉伸体重叠并测定整体的膜厚,将其值除以5,所得到的数值为1张的膜厚。

[0997] 拉伸体为圆柱状的情况下,关于上述拉伸体的密度 ρ ,利用精密天平测定切割成一定长度的试样的质量,由所测定的试样的质量和外径通过下式计算出试样的密度。

$$[0998] \quad \rho = M / (r \times r \times \pi) \times L$$

[0999] ρ = 密度(g/cm_3)

[1000] M = 质量(g)

[1001] r = 半径(cm)

[1002] L = 长度(cm)

[1003] π = 圆周率

[1004] 拉伸体的外径使用激光式位移传感器进行测定。半径是将该值除以2所得的数值。

[1005] 对三处进行上述测定和计算,将它们的平均值作为密度。

[1006] 本发明的拉伸体优选聚合物(1)的含量相对于聚四氟乙烯为0.0001质量%以上20质量%以下。本发明的拉伸体中,聚合物(1)的含量的下限相对于聚四氟乙烯更优选为0.001质量%、进一步优选为0.01质量%、特别优选为0.1质量%。上限值更优选为10质量%、进一步优选为6质量%、进而更优选为4质量%、尤其优选为2质量%以下、特别优选为1.5质量%以下、最优选为1质量%以下。

[1007] 上述聚合物(1)的含量通过固态NMR测定求出。

[1008] 本发明的拉伸体优选实质上不包含含氟表面活性剂。本说明书中,“实质上不包含含氟表面活性剂”是指,含氟表面活性剂相对于含氟聚合物为10ppm以下。含氟表面活性剂的含量优选为1ppm以下、更优选为100ppb以下、进而更优选为10ppb以下、进而更优选为1ppb以下、特别优选由基于液相色谱法-质谱法(LC/MS/MS)的测定得到的含氟表面活性剂为检测限以下。

[1009] 上述含氟表面活性剂量可以利用公知的方法进行定量。例如,可以通过LC/MS/MS分析进行定量。首先,将微细化的拉伸体提取到甲醇的有机溶剂中,对于提取液,由LC/MS/MS光谱选出分子量信息,确认与作为候补的表面活性剂的结构式一致。

[1010] 之后,对于所确认的表面活性剂制作5个水准以上的浓度的水溶液,进行各浓度的LC/MS/MS分析,制作出与区域面积的校正曲线。

[1011] 对于将所得到的拉伸体粉碎而成的粉末,利用甲醇进行索氏提取,对提取液进行LC/MS/MS分析,由此可以进行定量测定。

[1012] 作为上述含氟表面活性剂,与上述在本发明的制造方法中示例出的物质相同。例如,可以为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,可以为阴离子性部分的分子量为800以下的包含氟的表面活性剂,也可以为LogPOW为3.5以下的含氟表面活性剂。

[1013] 作为上述阴离子性含氟表面活性剂,可以举出上述通式(N⁰)所示的化合物,具体而言,可以举出通式(N¹)所示的化合物、通式(N²)所示的化合物、通式(N³)所示的化合物、通式(N⁴)所示的化合物以及通式(N⁵)所示的化合物。更具体而言,可以举出通式(I)所示的全氟羧酸(I)、通式(II)所示的 ω -H全氟羧酸(II)、通式(III)所示的全氟聚醚羧酸(III)、通式(IV)所示的全氟烷基亚烷基羧酸(IV)、通式(V)所示的全氟烷氧基氟代羧酸(V)、通式(VI)所示的全氟烷基磺酸(VI)、通式(VII)所示的 ω -H全氟磺酸(VII)、通式(VIII)所示的全氟烷基亚烷基磺酸(VIII)、通式(IX)所示的烷基亚烷基羧酸(IX)、通式(X)所示的氟代羧酸(X)、通式(XI)所示的烷氧基氟代磺酸(XI)以及通式(XII)所示的化合物(XII)。

[1014] 本发明的拉伸体可以通过对本发明的组合物进行拉伸而得到。

[1015] 本发明的拉伸体也优选其形状为膜、管、纤维、棒。

[1016] 本发明的拉伸体为膜(拉伸膜或多孔膜)的情况下,可以通过公知的PTFE拉伸方法进行拉伸。

[1017] 优选的是,通过沿挤出方向对片状或棒状的糊料挤出物进行辊拉伸,能够得到单向拉伸膜。

[1018] 此外,利用拉幅机等沿宽度方向进行拉伸,也可以得到双向拉伸膜。

[1019] 也优选在拉伸前进行半烧制处理。

[1020] 本发明的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。

[1021] 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。

[1022] 下面例示出具体的用途。

[1023] 电化学领域

[1024] 介电材料预浸料、EMI屏蔽材料、传热材料等。更详细地说,印刷电路板、电磁遮蔽屏蔽材料、绝缘传热材料、绝缘材料等。

[1025] 密封材料领域

[1026] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[1027] 空气过滤领域

[1028] ULPA过滤器(半导体制造用)、HEPA过滤器(医院·半导体制造用)、圆筒墨盒过滤

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

[1029] 换气/内压调整领域

[1030] 冷冻干燥用容器等的冷冻干燥用材料、适合于电子电路或灯的汽车用换气材料、适合于容器盖等的容器用途、适合于包含输入板终端或移动电话终端等小型终端的电子设备等的保护换气用途、医疗用换气用途等。

[1031] 液体过滤领域

[1032] 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。

[1033] 一般消耗材料领域

[1034] 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。

[1035] 纤维领域

[1036] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(织物)、针织线(织物)、绳子等。

[1037] 医疗领域

[1038] 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。

[1039] 实施例

[1040] 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。

[1041] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[1042] 平均一次粒径

[1043] 将含氟聚合物水性分散液用水稀释至固体成分浓度为0.15质量%,测定所得到的稀释乳液的550nm的投射光相对于单位长度的透射率、以及由透射型电子显微镜照片测定定向径而确定的数量基准长度平均一次粒径,制作出校正曲线。使用该校正曲线,由各试样的550nm的投射光的实测透射率确定平均一次粒径。

[1044] 标准比重(SSG)

[1045] 使用根据ASTM D4895-89成型的样品,通过根据ASTM D-792的水中置换法进行测定。

[1046] 熔点(峰温度)

[1047] 对于通过实施例得到的PTFE粉末,使用差示扫描量热计[DSC]以升温速度10°C/分钟的条件绘出熔解热曲线,将上述熔解热曲线中出现的吸热峰的极大值所对应的温度作为PTFE的熔点。

[1048] 另外,对于通过实施例得到的熔融加工性氟树脂(PFA、FEP)粉末,使用差示扫描量热计[DSC]以升温速度10°C/分钟的条件升温至熔点以上后,以降温10°C/分钟的条件冷却至熔点以下,之后再次以升温速度10°C/分钟的条件升温至熔点以上而绘出此时的熔解热

曲线,将上述溶解热曲线中出现的吸热峰的极大值所对应的温度作为熔融加工性氟树脂(PFA、FEP)的熔点。

[1049] 改性单体的含量

[1050] HFP含量如下求出:对PTFE粉末进行模压成型而制成薄膜盘,由对薄膜盘进行FT-IR测定而得的红外线吸光度,将 982cm^{-1} 处的吸光度/ 935cm^{-1} 处的吸光度之比乘以0.3而求出。

[1051] 使用下式,由通过固态 ^{19}F -MAS NMR测定(转速30kHz)得到的光谱求出PMVE含量。

[1052] $X = (4B/3) / (A + (B/3)) \times 100$

[1053] X:PMVE含量(mol%)

[1054] A:-120ppm的信号的积分值

[1055] B:-52ppm的CF信号的积分值

[1056] 化学位移值使用将来自PTFE主链的信号的峰顶设为-120ppm时的值。

[1057] $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ (下文中也记为“改性单体a”)含量是投入的全部改性单体a的量。

[1058] 含氟聚合物固体成分浓度

[1059] 将含氟聚合物水性分散液1g在鼓风干燥机中在 150°C 、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。

[1060] 聚合物(1)的含量

[1061] PTFE粉末中包含的聚合物A~D的含量

[1062] 使用下式,由通过固态 ^{19}F -MAS NMR测定(转速30kHz)得到的光谱求出PTFE粉末中包含的聚合物A~D的含量。

[1063] $Y = (4B / (5A + 3B)) \times 100$

[1064] Y:聚合物A~D的含量(mol%)

[1065] A:-120ppm的信号的积分值

[1066] B:-83ppm的 CF_2 和 CF_3 信号的积分值的合计

[1067] 化学位移值使用将来自PTFE主链的信号的峰顶设为-120ppm时的值。

[1068] 聚合物E的含量

[1069] 使用下式,由通过固态 ^{19}F -MAS NMR测定(转速30kHz)得到的光谱求出PTFE粉末中包含的聚合物E的含量。

[1070] $Y = (4B / (10A + 3B)) \times 100$

[1071] Y:聚合物E的含量(mol%)

[1072] A:-120ppm的信号的积分值

[1073] B:-81和-83ppm的 CF_2 和 CF_3 信号的积分值的合计

[1074] 化学位移值使用将来自PTFE主链的信号的峰顶设为-120ppm时的值。

[1075] 聚合物F的含量

[1076] 使用下式,由通过固态 ^{19}F -MAS NMR测定(转速30kHz)得到的光谱求出PTFE粉末中包含的聚合物F的含量。

[1077] $Y = (4B / (4.62A + 2.77B)) \times 100$

[1078] Y:聚合物F的含量(mol%)

[1079] A: -120ppm的信号积分值

[1080] B: -83ppm的 CF_2 和 CF_3 信号的积分值的合计

[1081] 化学位移值使用来自PTFE主链的信号的峰顶设为-120ppm时的值。

[1082] 挤出压力的测定

[1083] 在微粉末100g中添加润滑剂(商品名: Isopar H(注册商标)、埃克森公司制造) 21.7g, 室温下在玻璃瓶中混合3分钟。接下来, 在挤出前, 将玻璃瓶在室温(25℃)下放置至少1小时, 得到润滑树脂。使润滑树脂通过孔(直径2.5mm、刃带长11mm、导入角30°), 在室温下以100:1的减速比进行糊料挤出, 得到均匀的珠粒(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, 所得到的值即为挤出压力。

[1084] 拉伸试验

[1085] 将通过上述糊料挤出得到的珠粒在230℃加热30分钟, 由此将润滑剂从珠粒除去。接下来, 将珠粒(挤出成型体)切断成适当的长度, 按照夹头间隔为1.5英寸(38mm)的方式将各末端固定至夹头, 在空气循环炉中加热至300℃。接下来, 将夹头以所期望的速度(伸长速度)分离至与所期望的伸长(总伸长)相当的分离距离, 实施伸长试验。该伸长方法除了挤出速度(51cm/分钟, 而非84cm/分钟)不同以外, 本质上按照美国专利第4576869号说明书所公开的方法。“伸长”是指由拉伸引起的长度增加, 通常与原本的长度相关联地表示。上述制作方法中, 上述伸长速度为1000%/秒, 上述总伸长为2400%。

[1086] 断裂强度

[1087] 对于在上述拉伸试验中得到的拉伸珠粒(通过伸长珠粒而制作), 在量规长5.0cm的可动钳口中夹持固定, 在25℃下以300mm/分钟的速度进行拉伸试验, 将断裂时的强度作为断裂强度来测定。

[1088] 应力松弛时间

[1089] 将上述拉伸试验中得到的拉伸珠粒的两个末端连接至固定工具, 制成被拉紧的全长8英寸(20cm)的珠粒样品。将烘箱保持为390℃, 通过位于烘箱侧部(被覆盖)的狭缝, 将固定工具插入烘箱中。将从插入烘箱中的时刻起至珠粒样品断裂为止所需的时间作为应力松弛时间来测定。

[1090] 拉伸物的外观

[1091] 目视观察上述拉伸试验中得到的拉伸珠粒(通过伸长珠粒而制作)的外观。

[1092] 长宽比

[1093] 利用扫描电子显微镜(SEM)观察稀释成固体成分浓度为约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值求出。

[1094] 熔体流动速率

[1095] 根据ASTM D-1238和D-2116进行测定。

[1096] 门尼粘度(ML1+10(100℃))

[1097] 使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型, 在100℃下根据JIS K6300进行测定。

[1098] 实施例中使用了下式:

[1099] $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$

[1100] 所示的单体(改性单体a)的均聚物(数均分子量9万、重均分子量19万)(以下称为聚合物A)。

[1101] 关于上述数均分子量和重均分子量,通过凝胶渗透色谱(GPC),使用东曹株式会社制造的GPC HLC-8020,使用Shodex公司制造的柱(将1根GPC KF-801、1根GPC KF-802、2根GPC KF-806M串联连接),以1ml/分钟的流速流通作为溶剂的四氢呋喃(THF)而进行测定,将单分散聚苯乙烯作为标准而算出分子量。

[1102] 实施例1

[1103] 向容量1L的带搅拌机的玻璃制反应器中加入530g的去离子水、30g的石蜡和0.52g的聚合物A与氨水,将pH调节为9.2。接下来,一边将反应器的内容物加热至70℃一边进行抽吸,同时用TFE单体进行吹扫,除去反应器内的氧。之后,以540rpm搅拌内容物。向反应器中加入TFE单体至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的2.75mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器达到0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE单体加入到反应器中以保持压力,继续聚合至约140g的TFE单体反应结束为止。之后,排气至反应器内的压力达到常压,将内容物从反应器中取出并冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。

[1104] 所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为20.8质量%,平均一次粒径为258nm。

[1105] 将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固。将凝固的湿润粉末在150℃下干燥18小时。此时的PTFE粉末的SSG为2.180,熔点为343.1℃。

[1106] 实施例2

[1107] 使实施例1中的0.52g的聚合物A为0.275g、2.75mg的过硫酸铵(APS)引发剂为11mg、并加入2.9mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$,除此以外与实施例1同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为20.4质量%,平均一次粒径为280nm。

[1108] 实施例3

[1109] 使实施例1中的0.52g的聚合物A为1.10g,除此以外与实施例1同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为19.3质量%,平均一次粒径为336nm。

[1110] 实施例4

[1111] 使实施例1中的聚合物A为 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的均聚物(重均分子量为 4.1×10^4 、数均分子量 1.9×10^4)的聚合物B,继续聚合至反应器、搅拌叶片上附着的湿润PTFE凝聚物的量达到与实施例1相同的程度,除此以外与实施例1同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为17.7质量%,平均一次粒径为341nm。

[1112] 实施例5

[1113] 使实施例4中的聚合物B为 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的均聚物(重均分子量为 2.7×10^4 、数均分子量 1.1×10^4)的聚合物C,除此以外与实施例4同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为15.0质量%,平均一次粒径为292nm。

[1114] 实施例6

[1115] 使实施例4中的聚合物B为 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的均聚物(重均分子量为 1.9×10^4 、数均分子量 1.2×10^4)的聚合物D,除此以外与实施例4同样地进行聚合。

所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为12.9质量%，平均一次粒径为289nm。

[1116] 实施例7

[1117] 在实施例1中加入0.18g的HFP,除此以外与实施例1同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为21.5质量%，平均一次粒径为211nm。

[1118] 将实施例1至7的各实施例中的聚合条件和所得到的PTFE水性分散液的评价结果分别示于表1和表2。

[1119] 实施例8

[1120] 使实施例1中的0.52g的聚合物A为0.55g的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的均聚物(重均分子量为 9.7×10^4 、数均分子量为 3.3×10^4)的聚合物E,并加入0.13g的PMVE,除此以外与实施例1同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为21.5质量%，平均一次粒径为183nm。

[1121] 实施例9

[1122] 使实施例8中的聚合物E为TFE与 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 所示的单体的共聚物(重均分子量为 20.0×10^4 、数均分子量为 5.8×10^4 、聚合单元 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 的含量相对于全部聚合单元为92.4摩尔%)的聚合物F,除此以外与实施例8同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为19.6质量%，平均一次粒径为350nm。

[1123] 将实施例8和9的各实施例中的聚合条件和所得到的PTFE水性分散液的评价结果分别示于表1和表2。

[1124] [表1]

[1125]

	引发剂		聚合物 (1)				改性剂	
	种类	量 mg	种类	重均分子量 $\times 10^4$	数均分子量 $\times 10^4$	量 g	种类	量 g
实施例1	—	2.75	—	19.0	9.0	0.52	—	—
实施例2	APS	11.0	聚合物A	19.0	9.0	0.275	改性单体 a	0.0029
实施例3	APS	2.75	聚合物A	19.0	9.0	1.10	—	—
实施例4	APS	2.75	聚合物B	4.1	1.9	0.52	—	—
实施例5	APS	2.75	聚合物C	2.7	1.1	0.52	—	—
实施例6	APS	2.75	聚合物D	1.9	1.2	0.52	—	—
实施例7	APS	2.75	聚合物A	19.0	9.0	0.52	HFP	0.18
实施例8	APS	2.75	聚合物E	9.7	3.3	0.55	PMVE	0.13
实施例9	APS	2.75	聚合物F	20.0	5.8	0.55	PMVE	0.13

[1126] [表2]

[1127]

	固体成分浓度 质量%	平均一次粒径 nm	标准比重	熔点 °C	改性剂 种类	改性量 质量%
实施例1	20.8	258	2.180	343	—	—
实施例2	20.4	280	2.213	338	改性单体a	0.002
实施例3	19.3	336	2.182	344	—	—
实施例4	17.7	341	2.177	344	—	—
实施例5	15.0	292	2.176	343	—	—
实施例6	12.9	289	2.179	344	—	—
实施例7	21.5	211	2.209	340	HFP	0.094
实施例8	21.5	183	2.174	341	PMVE	0.069
实施例9	19.6	350	2.183	342	PMVE	0.080

[1128] 实施例10

[1129] 向容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入3560g的去离子水、104g的石蜡、5.37g的聚合物A和77.3mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 。加入氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至70°C一边进行抽吸,同时用TFE进行吹扫,除去反应器内的氧,对内容物进行搅拌。向反应器中加入0.8g的HFP后,加入TFE至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的17.9mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器达到0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器中,保持压力为0.78MPaG的一定值。在反应中消耗的TFE达到约180g的时刻停止TFE的供给和搅拌。接着,缓慢地放出反应器内的气体,至反应器的压力达到0.02MPaG为止。之后,供给

TFE至反应器的压力达到0.78MPaG为止,再次开始搅拌,继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约540g的时刻,向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的14.3mg的氢醌,继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约1250g的时刻停止TFE的供给,停止搅拌,终止反应。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为25.7质量%,平均一次粒径为249nm。将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将凝固的湿润粉末在210℃下干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表3中。

[1130] 实施例11

[1131] 使实施例10中的77.3mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 为9.7mg、使0.8g的HFP为0.27g的PMVE,除此以外与实施例10同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为24.4质量%,平均一次粒径为275nm。

[1132] 实施例12

[1133] 不将实施例10中的14.3mg的氢醌注入反应器中,除此以外与实施例10同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为25.4质量%,平均一次粒径为242nm。

[1134] 实施例13

[1135] 向内容量3L的带搅拌机的SUS制反应器中加入1800g的去离子水、90g的石蜡、2.70g的聚合物A和38.9mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 。加入氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至80℃一边进行抽吸,同时用TFE进行吹扫,除去反应器内的氧,对内容物进行搅拌。向反应器中加入2.3g的HFP后,加入TFE至压力达到1.50MPaG。向反应器中注入9.0mg的过硫酸铵(APS)引发剂。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器中,保持压力为1.50MPaG的一定值。在反应中消耗的TFE达到约90g的时刻停止TFE的供给和搅拌。接着,缓慢地放出反应器内的气体,至反应器的压力达到大气压为止,进而以真空保持1分钟。之后,供给TFE至反应器的压力达到2.50MPaG为止,再次开始搅拌,继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约180g的时刻,向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的14.4mg的氢醌,继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约600g的时刻停止TFE的供给,停止搅拌,终止反应。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为26.9质量%,平均一次粒径为196nm。将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将凝固的湿润粉末在210℃下干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表3中。

[1136] [表3]

[1137]

	固体的浓度 质量%	平均一次粒径 nm	长宽比	标准比重	熔点 ℃	改性剂		改性剂		聚合物(O)含量 质量%	挤出压力 MPa	断裂强度 N	应力松弛时间 sec	拉伸体的外观
						种类	质量%	种类	质量%					
实施例10	25.7	249	1.38	2.172	343	HFP	0.031	改性单体 _a	0.006	0.43	24.0	15.4	161	均匀
实施例11	24.4	275	1.41	2.187	338	PMVE	0.016	改性单体 _a	0.001	0.46	25.4	22.6	152	均匀
实施例12	25.4	242	1.33	2.184	342	HFP	0.039	改性单体 _a	0.006	0.44	25.1	14.2	113	均匀
实施例13	26.9	196	1.39	2.169	343	HFP	0.044	改性单体 _a	0.006	0.40	26.7	16.9	106	均匀

[1138] 实施例14

[1139] 向容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入3560g的去离子水、104g的石蜡、3.58g的聚合物A和51.6mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 。加入氨水,将pH调节为9.0。接下来,一边将反应器的内容物加热至70℃一边进行抽吸,同时用TFE进行吹扫,除去反应器内的氧,对内容物进行搅拌。向反应器中加入0.8g的HFP后,加入TFE至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的17.9mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器

中,保持压力为0.78MPaG的一定值。在反应中消耗的TFE达到约180g的时刻停止TFE的供给和搅拌。接着,缓慢地放出反应器内的气体,至反应器的压力达到0.02MPaG为止。之后,供给TFE至反应器的压力达到0.78MPaG为止,再次开始搅拌,继续进行反应。在反应中消耗的TFE达到约900g的时刻停止TFE的供给,停止搅拌,终止反应。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为20.7质量%,平均一次粒径为218nm。将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将凝固的湿润粉末在210℃下干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表4中。

[1140] 实施例15

[1141] 使实施例14中的51.6mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 为6.4mg、使HFP为PMVE,除此以外与实施例14同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为20.4质量%,平均一次粒径为227nm。

[1142] 实施例16

[1143] 使实施例14中的3.58g的聚合物A为5.37g、使51.6mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 为430mg,在反应中消耗的TFE达到约1250g的时刻停止TFE的供给,除此以外与实施例14同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为26.1质量%,平均一次粒径为227nm。

[1144] 实施例17

[1145] 使实施例14中的51.6mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 为6.4mg、并添加1.8mg的聚氧乙烯(10)辛基苯基醚,除此以外与实施例14同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为20.3质量%,平均一次粒径为227nm。

[1146] 实施例18

[1147] 向内容量3L的带搅拌机的SUS制反应器中加入1800g的去离子水、90g的石蜡、1.80g的聚合物A和25.9mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 。加入氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至80℃一边进行抽吸,同时用TFE进行吹扫,除去反应器内的氧,对内容物进行搅拌。向反应器中加入1.26g的HFP后,加入TFE至压力达到1.50MPaG。向反应器中注入9.0mg的过硫酸铵(APS)引发剂。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器中,保持压力为1.50MPaG的一定值。在反应中消耗的TFE达到约510g的时刻停止TFE的供给,停止搅拌,终止反应。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为23.5质量%,平均一次粒径为202nm。将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将凝固的湿润粉末在180℃下干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表4中。

[1148] 实施例19

[1149] 不加入实施例14中的HFP,不进行反应中消耗的TFE达到约180g的时刻的操作,除此以外与实施例14同样地进行聚合。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为20.1质量%,平均一次粒径为277nm。

[1150] 实施例20

[1151] 向容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入3600g的去离子水、180g的石蜡、7.20g的聚合物A和104mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 。加入氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至85℃一边进行抽吸,同时用TFE进行吹扫,除去反应器内的氧,对内容物进行搅拌。加入TFE至压力达到2.70MPaG。投入作为聚合引发剂的56mg的过硫酸铵(APS)、289mg的过氧化丁二酰(DSP)。将引发剂注入反应器中。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器中,保持压力为2.70MPaG的一定值。在反应中消耗的TFE达到约900g的时刻停止TFE的供给,停止搅拌,终止反应。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PTFE水性分散液中除去。所得到的PTFE水性分散液的固体成分浓度为21.0质量%,平均一次粒径为197nm。将所得到的PTFE水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将凝固的湿润粉末在180℃下干燥18小时。测定所得到的PTFE粉末的各种物性。结果示于表4中。

[1152] [表4]

[1153]

	固体成分浓度 质量%	平均一次粒径 nm	长宽比	标准比重	熔点 °C	改性剂		改性剂		挤出压力 MPa
						种类	质量%	种类	质量%	
实施例14	20.7	218	1.29	2.232	341	HFP	0.054	改性单体a	0.006	22.5
实施例15	20.4	227	1.23	2.196	338	PMVE	0.016	改性单体a	0.001	20.7
实施例16	26.1	227	1.38	2.168	343	HFP	0.029	改性单体a	0.004	23.1
实施例17	20.3	227	1.27	2.203	341	HFP	0.040	改性单体a	0.001	24.6
实施例18	23.5	202	1.21	2.198	340	HFP	0.151	改性单体a	0.005	29.3
实施例19	20.1	277	1.60	2.186	343	—	—	改性单体a	0.006	21.2
实施例20	21.0	197	1.88	2.217	336	—	—	改性单体a	0.011	13.5

[1154] 实施例21

[1155] 向容量1L的带搅拌机的玻璃制反应器中加入530g的去离子水、30g的石蜡和0.55g的聚合物A与氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至70°C一边进行抽吸,同时用TFE单体进行吹扫,除去反应器内的氧。之后,以540rpm搅拌内容物。向反应器中加入0.02g的乙烷气体和8.8g的PPVE后,加入TFE单体至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的55mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE单体加入到反应器中,保

持压力为0.78MPaG的一定值。继续聚合至约140g的TFE单体反应结束为止。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PFA水性分散液中除去。

[1156] 所得到的PFA水性分散液的固体成分浓度为21.1质量%。

[1157] 将所得到的PFA水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固,将凝固的湿润粉末在150℃下干燥18小时。此时的PFA粉末的熔体流动速率为64g/10分钟,熔点为314.3℃,PPVE改性量为1.2摩尔%。

[1158] 实施例22

[1159] 向内容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入2980g的去离子水、120g的石蜡、4.5g的聚合物A和氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至70℃一边进行抽吸,同时用TFE进行吹扫,除去反应器内的氧。之后,以280rpm搅拌内容物。向反应器中加入0.27g的乙烷气体和26.4g的PPVE后,加入TFE单体至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的150mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器中,保持压力为0.78MPaG的一定值。反应开始后,每消耗115g的TFE,加入PPVE 4.5g。在反应中消耗的TFE达到约820g的时刻停止TFE的供给和搅拌。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PFA水性分散液中除去。所得到的PFA水性分散液的固体成分浓度为21.5质量%。

[1160] 将所得到的PFA水性分散液用去离子水稀释成固体成分浓度为约10质量%,在高速搅拌条件下使其凝固。将凝固的湿润粉末在150℃下干燥18小时。此时的PFA粉末的熔体流动速率为12g/10分钟,熔点为312.4℃,PPVE改性量为1.3摩尔%。

[1161] 实施例23

[1162] 向内容量1L的带搅拌机的玻璃制反应器中加入530g的去离子水、30g的石蜡、8.25g的聚合物A和55.0mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 。加入氨水,将pH调节为9.1。接下来,一边将反应器的内容物加热至80℃一边进行抽吸,同时用TFE单体进行吹扫,除去反应器内的氧。之后,以540rpm搅拌内容物。向反应器中加入0.02g的乙烷气体和16.8g的HFP后,加入TFE单体至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的303mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE单体加入到反应器中,保持压力为0.78MPaG的一定值。聚合开始后,每经过5小时,加入溶解于5g的去离子水中的27.5mg的APS引发剂。继续聚合至约120g的TFE单体反应结束为止。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从FEP水性分散液中除去。

[1163] 所得到的FEP水性分散液的固体成分浓度为18.3质量%。

[1164] 将所得到的FEP水性分散液的一部分放入冷冻库进行冷冻。将冷冻的FEP水性分散液放置至达到25℃,得到凝固的粉末。将凝固的湿润粉末在150℃下干燥18小时。此时的FEP粉末的熔体流动速率为136g/10分钟,熔点为282.3℃,HFP改性量为7.2摩尔%。

[1165] 实施例24

[1166] 向内容量6L的带搅拌机的SUS制反应器中加入3560g的去离子水、104g的石蜡、53.4g的聚合物A和358.0mg的 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCFCF}_3\text{COONH}_4)$ 与氨水,将pH调节为9.1。接下来,

一边将反应器的内容物加热至80℃一边进行抽吸,同时用氮气进行吹扫,除去反应器内的氧。之后,以280rpm搅拌内容物。向反应器中加入100g的HFP后,加入TFE单体至压力达到0.73MPaG。向反应器中注入溶解于20g的去离子水中的1970mg的过硫酸铵(APS)引发剂,使反应器为0.83MPaG的压力。注入引发剂后,发生压力的降低,观测到聚合的开始。将TFE加入到反应器中,保持压力为0.78MPaG的一定值。聚合开始后,每经过5小时,加入溶解于10g的去离子水中的180mg的APS引发剂。继续聚合至约900g的TFE单体反应结束为止。之后,排气至反应器内的压力达到常压为止,将内容物从反应器中取出并进行冷却。将上清的石蜡从PFA水性分散液中除去。

[1167] 所得到的FEP水性分散液的固体成分浓度为20.3质量%。

[1168] 将所得到的FEP水性分散液的一部分放入冷冻库进行冷冻。将冷冻的FEP水性分散液放置至达到25℃,得到凝固的粉末。将凝固的湿润粉末在150℃下干燥18小时。此时的FEP粉末的熔体流动速率为3.4g/10分钟,熔点为249.7℃,HFP改性量为7.7摩尔%。

[1169] 实施例25

[1170] 向内容积3L的SUS制的高压釜中加入1657g的去离子水、3.0g的聚合物A,将反应器密闭,用氮气对体系内进行置换,除去氧。将反应器升温至80℃,一边搅拌一边按照偏二氟乙烯[VDF]/四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP](=19/11/70摩尔%)、并达到1.53MPa的方式压入单体(初始单体)。接着,用氮气压入将过硫酸铵(APS)0.030g溶解于去离子水中而成的聚合引发剂水溶液,开始反应。伴随着聚合的进行,在内压降低到1.50MPa的时刻,按照内压为1.53MPa的一定值的方式投入VDF/TFE/HFP(=50/20/30摩尔%)的混合单体。如上所述,在聚合开始后100分钟后以0.15g、130分钟后以0.15g、320分钟后以0.15g将APS溶解于去离子水中,用氮气压入,继续聚合反应。在追加了12g混合单体时,用氮气压入作为链转移剂的丙二酸二乙酯3.75g。在追加了261g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。冷却高压釜,得到固体成分浓度为13.1质量%的水性分散液。

[1171] 向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行凝固。对所得到的凝固物进行水洗、干燥,得到橡胶状的含氟共聚物。上述橡胶状的含氟共聚物的门尼粘度为ML1+10(100℃)=21.1。通过NMR分析调查了共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。

[1172] 实施例26

[1173] 向内容积3L的SUS制的高压釜中加入1657g的去离子水、3.0g的聚合物A,将反应器密闭,用氮气对体系内进行置换,除去氧。将反应器升温至80℃,一边搅拌一边按照偏二氟乙烯[VDF]/四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP](=19/11/70摩尔%)、并达到1.53MPa的方式压入单体(初始单体)。接着,用氮气压入将过硫酸铵(APS)0.030g溶解于去离子水中而成的聚合引发剂水溶液,开始反应。伴随着聚合的进行,在内压降低到1.50MPa的时刻,按照内压为1.53MPa的一定值的方式投入VDF/TFE/HFP(=50/20/30摩尔%)的混合单体。如上所述,在聚合开始后130分钟后以0.06g、300分钟后以0.30g、370分钟后以0.30g将APS溶解于去离子水中,用氮气压入,继续聚合反应。在追加了12g混合单体时,用氮气压入作为链转移剂的二碘化合物I(CF₂)₄I 2.907g。在追加了500g混合单体的时刻,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。冷却高压釜,得到固体成分浓度为23.4质量%的水性分散液。

[1174] 向上述水性分散液中添加硫酸铝水溶液,进行凝固。对所得到的凝固物进行水洗、干燥,得到橡胶状的含氟共聚物。上述橡胶状的含氟共聚物的门尼粘度为ML1+10(100℃)=

31.8。通过NMR分析调查了共聚组成,结果VDF/TFE/HFP=50/20/30(摩尔%)。