



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108350123 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680066057.9

(22)申请日 2016.11.11

(30)优先权数据

2015-223047 2015.11.13 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/083593 2016.11.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/082417 JA 2017.05.18

(71)申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 相田茂 田口大辅

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡焯 刘多益

(51)Int.Cl.

C08F 214/26(2006.01)

C08L 27/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

共聚物以及含有该共聚物的组合物

(57)摘要

本发明提供能够制造在高温下的强度优良的成形品的共聚物。共聚物,它是由乙烯单元、四氟乙烯单元和其它单体单元构成的共聚物,相对于乙烯单元与四氟乙烯单元的合计,乙烯单元为49~40摩尔%,四氟乙烯单元为51~60摩尔%,相对于共聚物的全部单元,其它单体单元为2.6~6.0摩尔%,该共聚物的熔点在230℃以上,且熔体流动速率为1~15g/10分钟。

1. 共聚物,它是由来自乙烯的单元、来自四氟乙烯的单元和来自作为除乙烯及四氟乙烯以外的单体的其它单体的单元构成的共聚物,其中,

相对于所述来自乙烯的单元与所述来自四氟乙烯的单元的合计,所述来自乙烯的单元的比例为49~40摩尔%,所述来自四氟乙烯的单元的比例为51~60摩尔%,

相对于所述共聚物的全部单元,所述来自其它单体的单元的比例为2.6~6.0摩尔%,

熔点在230℃以上,且

按照ASTM D3159在温度为297℃、荷重为49N的条件下测定的熔体流动速率为1~15g/10分钟。

2. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于,所述来自其它单体的单元包括来自以 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ 表示的化合物的单元,其中,X和Y分别独立地是氢原子或氟原子,n是2~8的整数。

3. 如权利要求2所述的共聚物,其特征在于,所述 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ 中,n为3~7。

4. 组合物,其特征在于,含有权利要求1~3中任一项所述的共聚物和热稳定剂。

5. 如权利要求4所述的组合物,其特征在于,所述组合物还含有除权利要求1所述的共聚物以外的共聚物,该共聚物是由来自乙烯的单元、来自四氟乙烯的单元和来自作为除乙烯及四氟乙烯以外的单体的其它单体的单元构成的共聚物。

6. 如权利要求5所述的组合物,其特征在于,所述除权利要求1所述的共聚物以外的共聚物是含有来自具有极性官能团且不具有氟原子的单体的单元的共聚物。

7. 如权利要求5或6所述的组合物,其特征在于,相对于所述权利要求1所述的共聚物100质量份,所述除权利要求1所述的共聚物以外的共聚物的含量在30质量份以下。

8. 成形品,其特征在于,200℃时的弹性极限伸长率在8.5%以上,通过对权利要求1~3中任一项所述的共聚物或权利要求4~7中任一项所述的组合物进行成形而获得。

9. 如权利要求8所述的成形品,其特征在于,所述弹性极限伸长率在20%以下。

10. 成形品,其特征在于,200℃时的拉伸断裂强度在3MPa以上,通过对权利要求1~3中任一项所述的共聚物或权利要求4~7中任一项所述的组合物进行成形而获得。

11. 如权利要求10所述的成形品,其特征在于,所述拉伸断裂强度在10MPa以下。

12. 成形品,其特征在于,200℃时的弹性极限伸长率在8.5%以上且200℃时的拉伸断裂强度在3MPa以上,通过对权利要求1~3中任一项所述的共聚物或权利要求4~7中任一项所述的组合物进行成形而获得。

共聚物以及含有该共聚物的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及共聚物以及含有该共聚物的组合物。

背景技术

[0002] 具有来自乙烯的单元和来自四氟乙烯的单元的共聚物(以下也记为ETFE类共聚物)的耐热性、耐试剂性、耐候性、电机绝缘性、机械特性等优良,一直用作电线被覆层、片材、管材、片材等的成形品的材料。

[0003] 在ETFE类共聚物中,通过使乙烯、四氟乙烯以及第3单体共聚,能够提高成形品的耐龟裂性等机械强度,但是第3单体的导入容易引起耐热性的降低(例如专利文献1的[0003]和[0008])。

[0004] 针对所述问题,专利文献1中记载,在ETFE类共聚物中,除乙烯和四氟乙烯之外,还共聚0.8~2.5摩尔%的侧链长度较长的特定的含氟乙烯基单体,将CH指数控制在特定范围内,藉此能够提高膜在高温下长时间加热后对重复弯折的强度。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5445583号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 但是,本发明人等发现,专利文献1中记载的ETFE类共聚物的成形品在诸如高温下间断地受到振动和冲击等应力的严苛环境下使用时存在产生破裂的情况,强度不一定充分。

[0010] 本发明的目的在于提供能够制造在高温下的强度优良的成形品的共聚物以及含有该共聚物的组合物。

[0011] 解决技术问题所采用的技术方案

[0012] 作为能够耐受在高温下受到应力的环境下的使用的特性,本发明人着眼于高温下的弹性极限伸长率(日文:弹性限界伸度)。另外,作为进一步的特性,着眼于拉伸断裂强度(日文:引張破断強度)。

[0013] 于是,针对这些特性的提高进行了仔细研究,结果发现,通过精细控制ETFE类共聚物中的各单元的比例以使来自乙烯的单元与来自四氟乙烯的单元的摩尔比、来自其它单体的单元相对于全部单元的含量以及熔点分别在特定范围内,并将该共聚物的MFR(分子量)控制在特定范围内,能够提高高温下的弹性极限伸长率并在高温下获得充分的拉伸断裂强度,从而完成了本发明。

[0014] 本发明具有以下[1]~[12]的技术内容。

[0015] [1]共聚物,它是来自乙烯的单元、来自四氟乙烯的单元和来自作为除乙烯及四氟乙烯以外的单体的其它单体的单元构成的共聚物,其中,

[0016] 相对于所述来自乙烯的单元与所述来自四氟乙烯的单元的合计,所述来自乙烯的单元的比例为49~40摩尔%,所述来自四氟乙烯的单元的比例为51~60摩尔%,

[0017] 相对于所述共聚物的全部单元,所述来自其它单体的单元的比例为2.6~6.0摩尔%,

[0018] 熔点在230℃以上,且

[0019] 按照ASTM D3159在温度为297℃、荷重为49N的条件下测定的熔体流动速率为1~15g/10分钟。

[0020] [2]如[1]所述的共聚物,其中,所述来自其它单体的单元包括来自以 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ 表示的化合物的单元,其中,X和Y分别独立地是氢原子或氟原子,n是2~8的整数。

[0021] [3]如[2]所述的共聚物,其中,所述 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ 中,n为3~7。

[0022] [4]组合物,其含有所述[1]~[3]中任一项所述的共聚物和热稳定剂。

[0023] [5]如[4]所述的组合物,其中,所述组合物还含有除[1]所述的共聚物以外的共聚物,该共聚物是由来自乙烯的单元、来自四氟乙烯的单元和来自作为除乙烯及四氟乙烯以外的单体的其它单体的单元构成的共聚物。

[0024] [6]如[5]所述的组合物,其中,所述除[1]的共聚物以外的共聚物是含有来自具有极性官能团且不具有氟原子的单体的单元的共聚物。

[0025] [7]如[5]或[6]所述的组合物,其中,相对于所述[1]的共聚物100质量份,所述除[1]的共聚物以外的共聚物的含量在30质量份以下。

[0026] [8]成形品,该成形品在200℃时的弹性极限伸长率在8.5%以上,通过对[1]~[3]中任一项所述的共聚物或[4]~[7]中任一项所述的组合物进行成形而获得。

[0027] [9]如[8]所述的成形品,其中,所述弹性极限伸长率在20%以下。

[0028] [10]成形品,该成形品在200℃时的拉伸断裂强度在3MPa以上,通过对[1]~[3]中任一项所述的共聚物或[4]~[7]中任一项所述的组合物进行成形而获得。

[0029] [11]如[10]所述的成形品,其中,所述拉伸断裂强度在10MPa以下。

[0030] [12]成形品,该成形品在200℃时的弹性极限伸长率在8.5%以上且200℃时的拉伸断裂强度在3MPa以上,通过对[1]~[3]中任一项所述的共聚物或[4]~[7]中任一项所述的组合物进行成形而获得。

[0031] 发明效果

[0032] 本发明的共聚物以及含有该共聚物的组合物能够制造在高温下的强度优良的成形品。

具体实施方式

[0033] 本发明中,“熔点”是用差示扫描量热测定(DSC)法测定的由熔化产生的吸热峰的温度。

[0034] 本发明中,“熔体流动速率(MFR)”是指按照ASTM D3159在温度为297℃、荷重为49N的条件下测定的10分钟内从直径2mm、长度8mm的锐孔流出的聚合物的质量。

[0035] <共聚物>

[0036] 本发明的共聚物是由来自乙烯的单元(以下也记为E单元)、来自四氟乙烯(以下也记为TFE)的单元(以下也记为TFE单元)、来自作为除乙烯及四氟乙烯以外的单体的其它单

体的单元(以下也记为其它单元)构成的共聚物。另外,其它单元可以是通过将聚合物进行处理而将该单元的一部分转化成了其它结构的单元。

[0037] (其它单体)

[0038] 作为其它单体,可例举以下的单体(1)~(7)。本发明的共聚物中的其它单元可以是1种,也可以是2种以上。

[0039] 单体(1):以 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ (其中,X和Y分别独立地是氢原子或氟原子,n是2~8的整数。)表示的化合物。具体例在后文描述。

[0040] 单体(2):偏氟乙烯、氟乙烯、三氟乙烯、六氟异丁烯等在不饱和基团中具有氢原子的氟代烯烃。

[0041] 单体(3):六氟丙烯等在不饱和基团中不具有氢原子的氟代烯烃(其中,TFE除外)。

[0042] 单体(4):全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(丁基乙烯基醚)等全氟(烷基乙烯基醚)。

[0043] 单体(5): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 等具有2个不饱和键且能够环化聚合的全氟(乙烯基烯基醚)类。

[0044] 单体(6):全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、2,2,4-三氟-5-三氟甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)等具有脂肪族环结构的含氟单体类。

[0045] 单体(7):具有极性官能团且不具有氟原子的单体(以下也记为含极性官能团的单体)。极性官能团可提高粘接性。

[0046] 作为极性官能团,可例举羟基、羧基、环氧基、酸酐残基,其中,优选酸酐残基。

[0047] 作为含极性官能团的单体的具体例,可例举具有羟基和环氧基的乙烯基醚类、不饱和羧酸类(马来酸、衣康酸、柠康酸、十一碳烯酸等)、不饱和多元羧酸酐类(马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、纳迪克酸酐等)。

[0048] 作为其它单体,从与乙烯和四氟乙烯的反应性良好、在高温下的耐龟裂性的改善效果好的角度考虑,优选上述单体(1)~(7)中的单体(1)。作为单体(1)的具体例,可例举 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ 等,特别优选 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ 。单体(1)中的整数n为2~8,优选3~7,更优选4~6。

[0049] 本发明的共聚物优选至少含有来自单体(1)的单元(1)作为其它单元。

[0050] 单元(1)相对于该共聚物中的其它单元的合计的比例优选在85摩尔%以上,更优选在87摩尔%以上,进一步优选在90摩尔%以上。也可为100摩尔%。

[0051] (各单元的比例)

[0052] 本发明的共聚物中,相对于E单元与TFE单元的合计,E单元的比例为49~40摩尔%,优选为48~43摩尔%,更优选为47~45摩尔%。TFE单元的比例为51~60摩尔%,优选为52~57摩尔%,更优选为53~55摩尔%。

[0053] E单元的比例如果在49摩尔%以下,则共聚物中相对容易热分解的E单元与E单元的链段的比例容易降低,因此在高温下也能保持长期优良的强度。

[0054] E单元如果在40摩尔%以上,则成形品容易获得良好的机械特性。

[0055] 本发明的共聚物中的其它单元的含有比例相对于共聚物的全部单元为2.6~6.0摩尔%,优选为2.8~5.0摩尔%,更优选为3.0~5.0摩尔%,特别优选为3.3~4.5摩尔%。

[0056] 该其它单元的含量如果在2.6摩尔%以上,则容易获得高温下的优良的强度。特别是能够充分获得高温下弹性极限伸长率的提高效果。认为其它单元的导入可提高成形体在高温下的弹性。

[0057] 另一方面,该其它单元的含量如果在6.0摩尔%以下,则其它单元的导入使得共聚物熔点的降低被抑制在小幅度内,容易获得高温下的良好的机械特性。

[0058] (熔点)

[0059] 本发明的共聚物的熔点在230℃以上,优选在234℃以上,特别优选在240℃以上。该熔点如果在230℃以上,则可获得良好的耐热性,成形品在高温下使用时也可获得良好的强度。该熔点的上限无特别限定,从熔融成形性优良的角度考虑优选在280℃以下,更优选在250℃以下。

[0060] 该熔点根据E单元和TFE单元的摩尔比而变化。TFE单元的比例相对于E单元与TFE单元的合计在60摩尔%以下的ETFE类共聚物中,E单元:TFE单元的摩尔比越接近50:50则熔点越高,从而无论E单元的比率变大或变小,都存在熔点降低的倾向。

[0061] 另外,该熔点也根据其它单元的含有比例变化。存在其它单元的含有比例越高则熔点越低的倾向。

[0062] 例如,优选对各单元的比例进行设计,使得共聚物的熔点在230~280℃的范围内,较好是在234~260℃的范围内,更好是在234~250℃的范围内。

[0063] (MFR)

[0064] 本发明的共聚物的熔体流动速率(MFR)为1~15g/10分钟,优选3~13g/10分钟,更优选5~10g/10分钟。共聚物的MFR如果在所述范围的下限值以上,则熔融成形性优良,如果在所述范围的上限值以下,则容易获得高温下的优良的强度。

[0065] 共聚物的MFR能够根据分子量进行调整。分子量越大则MFR越小。

[0066] (共聚物的制造方法)

[0067] 通过公知的聚合法使乙烯、TFE和其它单体聚合来制造本发明的共聚物。作为聚合法,可例举悬浮聚合法、溶液聚合法、乳液聚合法等,优选悬浮聚合法和溶液聚合法,更优选溶液聚合法。

[0068] 作为溶液重合法,可例举例如在聚合引发剂和根据需要的链转移剂的存在下使乙烯、四氟乙烯和其它单体在聚合介质中聚合的方法。

[0069] 作为聚合介质,可例举全氟烃、氢氟烃、氢氟醚等。

[0070] 作为聚合引发剂,可例举偶氮化合物、过氧化二碳酸酯、过氧化酯、非氟类二酰基过氧化物、含氟二酰基过氧化物、含氟二烷基过氧化物、无机过氧化物等。

[0071] 作为链转移剂,从链转移常数大则使用少量即可完成的角度考虑,优选醇、烃、氢氟烃、酮、硫醇、酯、醚,从链转移常数更大则共聚物的末端基团的稳定性高的角度考虑,更优选醇、烃、氢氟烃,进一步优选醇和烃。作为醇,从易溶于水且制造后容易与共聚物分离的角度考虑,优选甲醇和乙醇。作为烃,从链转移常数更大则共聚物的末端基团的稳定性高、沸点充分高于室温且在100℃以下的角度考虑,优选正戊烷和环己烷。

[0072] 聚合温度优选0~100℃,更优选20~90℃。

[0073] 聚合压力优选0.1~10MPa,更优选0.5~3MPa。

[0074] 聚合时间优选1~30小时,更优选2~20小时。

[0075] <组合物>

[0076] 本发明的组合物包含本发明的共聚物。

[0077] 本发明的组合物可以在不损害本发明的效果的范围内包含本发明的共聚物以外的成分。作为其它成分,可例举其它树脂、添加剂等。

[0078] 作为其它树脂,可例举本发明的共聚物以外的含有TFE单元和E单元的共聚物、除含有TFE单元和E单元的共聚物以外的能够熔融成形的氟树脂等。

[0079] 作为添加剂,可例举热稳定剂、颜料、紫外线吸收剂、填充剂、交联剂、交联助剂、有机过氧化物等。

[0080] 组合物(100质量%)中,本发明的共聚物的含量优选在50质量%以上,更优选在80质量%以上,进一步优选在90质量%以上。

[0081] (其它树脂)

[0082] 作为本发明的组合物,优选含有除本发明的共聚物以外的含有TFE单元和E单元的共聚物(以下也记为“其它ETFE类共聚物”)作为其它树脂的至少一部分。作为其它ETFE类共聚物,优选所述含有其它单元的共聚物,特别优选下述共聚物(7)。其它ETFE类共聚物中,包括下述单元(7)在内的其它单元的含有比例相对于全部单元在6.0摩尔%以下。

[0083] 共聚物(7):由E单元、TFE单元和其它单元构成的共聚物(其中,本发明的共聚物除外),其它单元的至少一部分包含来自上述单体(7)的单元(7)。作为其它单元,优选除单元(7)以外还含有所述单元(1)。

[0084] 单体(7)是含极性官能团的单体,在本发明的组合物含有共聚物(7)的情况下,共聚物(7)可提高组合物的粘接性。

[0085] 单元(7)相对于共聚物(7)的全部单元的比例优选为0.01~5摩尔%,更优选为0.05~3摩尔%,进一步优选为0.1~1摩尔%。单元(7)的比例如果在所述范围内,则容易得到充分的提高粘接性的效果。

[0086] 本发明的组合物含有其它ETFE类共聚物的情况下,其它ETFE类共聚物的含量相对于本发明的共聚物100质量份优选在30质量份以下,更优选在20质量份以下。下限值无特别限定,从容易获得充分的添加效果的角度考虑,优选在1质量份以上,更优选在5质量份以上。

[0087] 本发明的组合物含有其它树脂的情况下,相对于本发明的组合物所含的其它树脂的合计,其它ETFE类共聚物的比例优选为50~100质量%,更优选70~100质量%,进一步优选80~100质量%。

[0088] (热稳定剂)

[0089] 本发明的组合物优选含有热稳定剂。

[0090] 作为热稳定剂,优选氧化亚铜(氧化铜(I))、氧化铜(氧化铜(II))、碘化亚铜、碘化铜。作为热稳定剂,从在湿度高的空气中稳定性也优良的角度考虑,更优选氧化铜。

[0091] 热稳定剂的含量相对于本发明的共聚物100质量份优选为0.00015~0.02质量份,更优选0.0002~0.005质量份,特别优选0.0003~0.002质量份。热稳定剂的含量如果在所述范围内,则本发明的组合物成形而得的成形品在高温下使用时也可获得良好的强度,着色也得到抑制。

[0092] (成形品)

[0093] 本发明的共聚物和本发明的组合物具有熔融成形性,能够通过注塑成形、挤出成形、热压等公知的成形方法制造各种形状的成形品。

[0094] 本发明的共聚物和本发明的组合物成形而得的成形品在高温下的强度特别优良。

[0095] 例如可获得在200℃时的拉伸断裂强度在3MPa以上且200℃时的弹性极限伸长率在8.5%以上的成形品。试验方法在后文描述。

[0096] 如果满足上述的拉伸断裂强度和弹性极限伸长率,则即便在例如100~200℃左右的高温下间断受到振动和冲击等应力的环境下使用也难以发生破裂。

[0097] 高温下的弹性极限伸长率大时,在高温下成形体受到振动等应力而变形的情况下,从弹性形变到转变至塑性形变为止的伸长率更大,因此成形体变得不易发生塑性形变。如果成形体发生塑性形变而厚度发生变化,则在受到间断的振动等应力时成形体容易断裂。因此,在高温下的弹性极限伸长率大的情况下,于高温下对成形体施加压力时耐久性更为优良。

[0098] 本发明的成形品在高温下间断受到振动和冲击等应力的环境下使用时,成形品会反复进行微小的伸缩。该伸缩的伸长率如果超过弹性极限伸长率,则成形品会发生塑性形变。成形品如果发生塑性形变而厚度产生变化,则受到间断的应力的情况下成形品的强度会降低,容易产生破裂。即,弹性极限伸长率大的情况下,成形品更难发生塑性形变,不易发生破裂,耐久性优良,因此优选。

[0099] 另外,在通常的使用状况下,在达到拉伸断裂强度为止成形体不会发生变形,从而拉伸断裂伸长率不如弹性极限伸长率重要,但是在脱离了通常的使用条件的状态下,考虑到成形体的耐久性,则拉伸断裂强度也是重要的。

[0100] 拉伸断裂强度大时,则成形品到断裂为止的容许应力变得更大,因此优选。

[0101] 所述弹性极限伸长率优选在8.5%以上,更优选在9.0%以上。对上限没有特别限定,实际情况下大致在20%以下。

[0102] 所述拉伸断裂强度优选在3MPa以上,更优选在3.5MPa以上,最优选在4.5MPa以上。对上限没有特别限定,实际情况下大致在10MPa以下。

[0103] <用途>

[0104] 本发明的共聚物或组合物不仅适合作为在常温下使用的各种成形品的材料,也适合用作为在高温下使用的成形品的材料。

[0105] 例如,适合作为管、软管、箱、密封件、导线、缆线、膜、片、瓶、纤维等的材料。

[0106] 作为管或软管类,可例举输液管或软管、农药用管或软管、饮料用管或软管、油压管或软管、汽车燃料配管用管或软管、汽车的散热软管、涡轮增压软管、刹车软管、空调软管、燃料电池用软管、电气部件用、果汁、糊状食品等输送用等工业用软管、化学软管、空压管或软管、汽油、轻油、酒精等燃料输送用软管、热水供给用软管。

[0107] 作为箱类,可例举汽车的散热器水箱、药液罐、药液包、针对药液保存容器的多层瓶、燃料罐、半导体用试剂等酸、碱等腐蚀性、侵蚀性强的试剂的容器或研磨材料的浆料用的容器、向柴油机排出气体喷雾尿素水来降低NOX的系统中的尿素水用容器等。

[0108] 作为密封件类,可例举LIB铝层压板用密封层、燃料泵的O形环等各种汽车用密封件、化学试剂用泵或流量计的密封件等化学相关的密封件、油压设备的密封件等各种机械相关密封件等。

[0109] 作为导线、缆线等的电线被覆材料,可适用于卷绕电线、汽车用电线、飞机用电线、机器人用电线、电机线圈的电线、发泡电线等。

[0110] 作为膜、片类,可例举在以下用途中的单层或至少用于其中一部分的多层膜(也称作层叠体)。电路板用层间绝缘膜,建材和溶剂、溶液保管用制罐等中使用的钢板层叠用膜,作为软质防湿包装的层叠了铝等金属箔而得的锂离子电池等电池包装,与聚乙烯、聚丙烯、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等层叠而得的医疗或化学试剂软质包装材料,输液袋及血袋用层叠膜,农业用温室和膜结构物等工业用膜,脱模膜,具体可例举铸造膜制造用的单层或多层脱模膜、电路基板和IC芯片制造用脱模膜、与聚对苯二甲酸乙二醇酯等的层叠体构成的脱模膜、发光二极管密封材料模塑成形中所用的脱模膜等。用于以下领域:食品包装用或卷绕膜,隔膜泵的隔膜和各种垫圈等需要高度耐试剂性的滑动部件,传送带、电线的绝缘被覆用膜,不锈钢片的层叠体构成的饮料罐材料,炊具表面保护板,内外装用的装饰板保护膜,加湿器的蒸汽出口部件被覆膜,与聚碳酸酯等的层叠板构成的外装材或屋顶材,与氨基甲酸酯树脂或玻璃纤维布等的层叠体构成的带,与芳族聚酰胺织物等的层叠体构成的中空材料,与聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯树脂、橡胶等的层叠体构成的膜结构物用膜,与铝片的层叠体构成的太阳电池用表面材料,与铝箔等的层叠体构成的热封包装材料,白板用多层膜,高速公路隔音墙用保护膜,淋浴遮蔽帘用层叠膜,壁纸用层叠膜,耐热袋用膜,夹层玻璃中间膜,农业温室用膜,粘接用膜,橡胶塞用耐试剂性被覆膜,太阳能电池用保护膜,电机绝缘用膜,含氟聚合物膜层叠而成的办公自动化(OA)用辊和OA用带,使用了在含氟聚合物与聚酰亚胺的层叠体上进一步层叠了铜箔等金属箔的层叠体的印刷布线板、或者使用了含氟聚合物与纤维基材的复合层叠体以及金属箔的层叠体的印刷布线板,需要高频特性的雷达,网络的路由器,底板,无线基础设施等工业领域。

[0111] 实施例

[0112] 以下,通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0113] 例1~4、8是实施例,例5、6、7是比较例。

[0114] <测定方法>

[0115] (MFR)

[0116] 使用熔融指数仪(techno7株式会社(テクノセブン社)制),按照ASTM D3159在温度297℃、荷重49N的条件下测定10分钟内从直径2mm、长度8mm的锐孔流出的共聚物的质量(g),作为MFR(g/10分钟)。

[0117] (熔点)

[0118] 使用差示扫描热分析仪(SII公司(SII社)制、DSC7020),在空气气氛下以10℃/分钟的速度将5mg的共聚物加热至300℃并保持5分钟后,以10℃/分钟的速度冷却至150℃并保持5分钟,再次以10℃/分钟的速度加热至300℃时由熔化产生的吸热峰的温度作为熔点(℃)。

[0119] (各单元的比例)

[0120] 从总氟量测定的结果和熔融F-NMR测定的结果计算了各单元的比例。

[0121] (弹性极限伸长率)

[0122] 将厚1mm的压制膜冲切为ASTM D 638 TYPE V规定的形状(哑铃片)以得到试验片,使用该试验片,按照JIS K 7161的方法以200mm/分钟的试验速度进行拉伸试验时得到的应

力-应变曲线中,将弹性极限点时夹具间的距离的伸长程度作为弹性极限伸长率。

[0123] 关于该应力-应变曲线,如果对材料的荷重增加,则与之对应的应变(伸长率)也增加,但是在初始阶段应力和应变保持一定的比例关系,应力-应变曲线到弹性极限点为止呈直线状,由此确定弹性极限点。

[0124] (拉伸断裂强度)

[0125] 以与求出弹性极限伸长率的方法相同的条件进行拉伸试验,将所得的应力-应变曲线中的试验片破裂时的应力作为拉伸断裂强度。

[0126] (例1)

[0127] 在内容积1.2L的带夹套的不锈钢制聚合槽内通过抽真空以加入19.4g的 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ (以下也记为PFBE)、5.41g的甲醇、1332.6g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至 66°C 。在聚合槽内加入163.6g的TFE、9.4g的乙烯,向其中添加6.7mL的含有4质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合反应中,连续地供给TFE与乙烯之比(以下也记为TFE/E)=54/46(摩尔比)的混合气体以使内压(表压)保持在1.54MPaG,同时连续供给了相对于该混合气体为4摩尔%的PFBE。在加入了110g的该混合气体的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫剩余的单体气体,得到了共聚物的浆料。

[0128] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂,得到了共聚物。

[0129] 按上述方法对所得共聚物进行了表1所示项目的测定。结果示于表1(以下相同)。

[0130] (例2)

[0131] 在内容积1.2L的带夹套的不锈钢制聚合槽内通过抽真空以加入19.4g的PFBE、4.47g的甲醇、1334.6g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至 66°C 。在聚合槽内加入163.6g的TFE、9.4g的乙烯,向其中添加6.7mL的含有4质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合反应中,连续地供给TFE/E=54/46(摩尔比)的混合气体以使内压(表压)保持在1.52MPaG,同时连续供给了相对于该混合气体为4摩尔%的PFBE。在加入了110g的该混合气体的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫剩余的单体气体,得到了共聚物的浆料。

[0132] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂,得到了共聚物。

[0133] (例3)

[0134] 将内容积21.3L的带夹套的不锈钢制聚合槽抽至真空。在聚合槽内加入366g的PFBE、60.8g的甲醇、20922g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至 66°C 。在聚合槽内加入2467g的TFE、142g的乙烯,向其中添加60mL的含有9.3质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合过程中,连续地追加供给TFE/E=54/46(摩尔比)的混合气体以使内压保持在聚合开始时的压力1.54MPaG,同时连续地追加供给了PFBE。相对于追加供给的乙烯和TFE的合计,追加供给的PFBE的比例为5摩尔%。在加入了TFE/E=54/46(摩尔比)的混合气体1670g的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫未反应的混合气体,得到了共聚物的浆料。

[0135] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂以实施后处理,藉此得到了共聚物。

[0136] (例4)

[0137] 在内容积1.2L的带夹套的不锈钢制聚合槽内通过抽真空以加入14.6g的PFBE、6.76g的甲醇、1329.7g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至66℃。在聚合槽内加入163.6g的TFE、9.4g的乙烯,向其中添加8.7mL的含有2质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合反应中,连续地供给TFE/E=54/46(摩尔比)的混合气体以使内压(表压)保持在1.56MPaG,同时连续供给了相对于该混合气体为3摩尔%的PFBE。在加入了110g的该混合气体的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫剩余的单体气体,得到了共聚物的浆料。

[0138] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂,得到了共聚物。

[0139] (例5)

[0140] 在内容积1.2L的带夹套的不锈钢制聚合槽内通过抽真空以加入6.7g的PFBE、12.78g的甲醇、1216.1g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至66℃。在聚合槽内加入146.3g的TFE、8.7g的乙烯,向其中添加9.6mL的含有1质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合反应中,连续地供给TFE/E=54/46(摩尔比)的混合气体以使内压(表压)保持在1.50MPaG,同时连续供给了相对于该混合气体为1.4摩尔%的PFBE。在加入了100g的该混合气体的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫剩余的单体气体,得到了共聚物的浆料。

[0141] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂,得到了共聚物。

[0142] (例6)

[0143] 在内容积1.2L的带夹套的不锈钢制聚合槽内通过抽真空以加入7.3g的PFBE、6.8g的甲醇、1346.5g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至66℃。在聚合槽内加入182.3g的TFE、4.7g的乙烯,向其中添加7.7mL的含有1质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合反应中,连续地供给TFE/E=60/40(摩尔比)的混合气体以使内压(表压)保持在1.46MPaG,同时连续供给了相对于该混合气体为1.5摩尔%的PFBE。在加入了100g的该混合气体的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫剩余的单体气体,得到了共聚物的浆料。

[0144] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂,得到了共聚物。

[0145] (例7)

[0146] 在内容积1.3L的带夹套的不锈钢制聚合槽内通过抽真空以加入22.7g的PFBE、22.7g的1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷(AK225cb,旭硝子株式会社(旭硝子社)制)、1156.5g的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$,搅拌的同时将聚合槽内加热至66℃。在聚合槽内加入187.6g的TFE、6.5g的E,向其中添加10.6mL的含有2.5质量%的过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液,开始聚合。在聚合反应中,连续地供给TFE/E=60/40(摩尔比)的混合气体以使内压(表压)保持在1.5MPaG,同时连续供给了相对于该混合气体为4.0摩尔%的PFBE。在加入了100g的该混合气体的时间点停止气体的供给,冷却聚合槽,吹扫剩余的单体气体,得到了共聚物的浆料。

[0147] 将所得的浆料转移至烧瓶中,添加与浆料同体积的水,边加热边除去溶剂,得到了共聚物。

[0148] (例8)

[0149] 对容积为430L的带搅拌机的聚合槽进行脱气,加入417.9kg的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、1.7kg的甲醇、4.41kg的PFBE,将聚合槽内升温至 66°C ,以TFE与乙烯的混合气体(TFE/E=83/17(摩尔比))使压力升高至1.5MPaG。加入1789g的2%过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 溶液作为聚合引发剂,开始聚合。以聚合中压力达到一定值的条件,连续加入了TFE与乙烯的单体混合气体(TFE/E=54/46(摩尔比))。另外,以相当于聚合中加入的TFE与乙烯的合计摩尔数的2.8摩尔%的量连续加入了PFBE。聚合开始259分钟后,在添加了22kg的单体混合气体的时间点,将聚合槽内温降至室温的同时将压力排气至常压。

[0150] 将所得的浆料状的共聚物(8-1)投入加有340kg的水的860L的造粒槽,在搅拌下升温至 105°C 以馏去溶剂,同时进行了造粒。将所得的造粒物在 150°C 下干燥15小时,藉此得到了24.3kg的共聚物(8-1)的干燥造粒物。

[0151] 对容积为430L的带搅拌机的聚合槽进行脱气,加入370.3kg的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、1.73kg的甲醇、1.73kg的 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ (以下也记为PFEE),将聚合槽内升温至 66°C ,以TFE与乙烯的混合气体(TFE/E=89/11(摩尔比))使压力升高至1.5MPaG。加入1629g的4%过氧化新戊酸叔丁酯的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 溶液作为聚合引发剂,开始聚合。以聚合中压力达到一定值的条件,连续加入了TFE与乙烯的单体混合气体(TFE/E=59/41(摩尔比))。另外,以相当于聚合中加入的TFE与乙烯的合计摩尔数的2.3摩尔%的量连续加入了PFEE,并以相当于聚合中加入的TFE与乙烯的合计摩尔数的0.6摩尔%的量连续加入了衣康酸酐(以下也记为IAH)。聚合开始278分钟后,在添加了33kg的单体混合气体的时间点,将聚合槽内温降至室温的同时将压力排气至常压。

[0152] 将所得的浆料状的共聚物(8-2)投入加有340kg的水的860L的造粒槽,在搅拌下升温至 105°C 以馏去溶剂,同时进行了造粒。将所得的造粒物在 150°C 下干燥15小时,藉此得到了34.8kg的共聚物(8-2)的干燥造粒物。

[0153] 根据共聚物(8-2)的熔融NMR分析、含氟量分析和红外吸收光谱分析的结果,该共聚物(8-2)中TFE单元/E单元/PFEE单元/IAH单元之比为55.2/42.0/2.2/0.6(摩尔比)。另外,共聚物(8-2)是所述的其它共聚物,为所述共聚物(7)。

[0154] 对80质量份的造粒物(8-1)和20质量份的造粒物(8-2)进行干法混合后,使用双轴挤出机以2分钟的滞留时间进行熔融混炼,制造了共聚物的颗粒。

[0155] [表1]

			例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	
[0156]	共聚物	相对于E单元与TFE单元的合计的比例 [摩尔%]	E单元	47.4	47.3	46.1	47.1	46.2	41.1	43.2
		TFE单元	52.6	52.7	53.9	52.9	53.8	58.9	56.8	
	相对于全部单元的PFBE单元的含量 [摩尔%]		3.4	3.4	4.3	2.6	1.5	1.4	4.5	
	熔点 [°C]		241	241	234	249	258	243	222	
	MFR [g/10分钟]		6.5	13	8.0	7.3	29	6.9	11	
评价	200°C时的弹性极限伸长率 [%]		12	12	17	10	6.8	7.2	18	
	200°C时的拉伸断裂强度 [MPa]		6.8	5.4	3.5	8.0	5.4	7.2	2.0	

[0157] [表2]

			例8		
			(8-1)	(8-2)	
[0158]	混合前的共聚物	相对于E单元与TFE单元的合计的比例 [摩尔%]	E单元	45.7	43.4
		TFE单元	54.3	56.6	
	相对于全部单元的PFBE单元的含量 [摩尔%]		2.8	—	
	相对于全部单元的PFEP单元的含量 [摩尔%]		—	2.3	
	熔点 [°C]		251	256	
MFR [g/10分钟]		5.9	34		
混合后的评价	200°C时的弹性极限伸长率 [%]		11		
	200°C时的拉伸断裂强度 [MPa]		7.1		

[0159] 如表1和表2的结果所示,满足本发明的条件的例1~4及例8的共聚物在200°C时的弹性极限伸长率为高值,同时拉伸断裂强度也为足够的值,在高温下的强度优良。

[0160] 相比之下,例5、6的共聚物在200°C时的弹性极限伸长率差。另外,例7的共聚物的熔点低,在高温下的强度差。

[0161] 另外,这里引用2015年11月13日提出申请的日本专利申请2015-223047号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。