(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111148773 B
(45)授权公告日 2022.03.29

(21)申请号 201880062744.2
(22)申请日 2018.09.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111148773 A
(43)申请公布日 2020.05.12
(30)优先权数据
2017-187578 2017.09.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/035482 2018.09.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/065640 JA 2019.04.04
(73)专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 樋口信弥 江畑志郎 巨势丈裕
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 胡烨 刘多益
(51)Int.Cl.
C08F 214/26(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)
(56)对比文件
WO 2016149238 A1,2016.09.22
WO 2017030094 A1,2017.02.23
CN 102112504 A,2011.06.29
CN 102112503 A,2011.06.29
JP 2009096906 A,2009.05.07
JP 2015232082 A,2015.12.24
MASATO SAKAGUCHI等.Copolymerizations Initiated by Mechano-Radicals on Particle Surfaces of Poly(tetrafluoroethylene).《Journal of Applied Polymer Science》.1978,第22卷2915-2924.
审查员 王万明

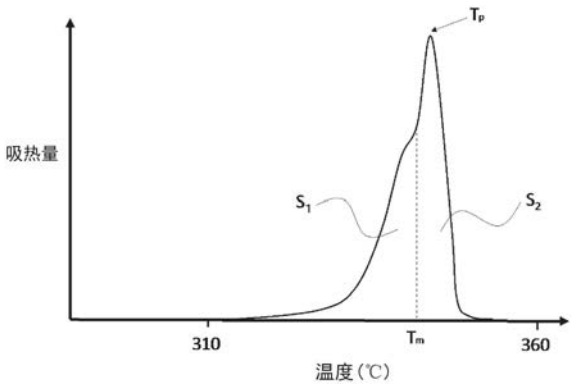
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

改性聚四氟乙烯、成形物、拉伸多孔体的制造方法

(57)摘要

本发明提供耐热性优良的改性PTFE。一种改性聚四氟乙烯，其是包含具有基于四氟乙烯的单元的聚合物、和具有基于非氟类单体的单元的聚合物的改性聚四氟乙烯，其中，用规定的方法算出的吸热量比R在0.65以上。



CN 111148773 B

1.一种改性聚四氟乙烯，其是包含具有基于四氟乙烯的单元的聚合物、和具有基于非氟类单体的单元的聚合物的改性聚四氟乙烯，所述改性聚四氟乙烯不含氟类表面活性剂，所述改性聚四氟乙烯是在存在包含所述基于非氟类单体的单元的聚合物的水性介质中、聚合四氟乙烯而得的改性聚四氟乙烯，

其中，用以下的方法算出的吸热量比R在0.65以上：

吸热量比R计算方法：使用没有加热到300℃以上的温度的经历的所述改性聚四氟乙烯，以升温速度20℃/分钟通过差示扫描量热仪进行测定，在得到的差示热曲线中，将比位于超过340℃的温度区域的吸热峰温度T_p℃低2.5℃的温度作为温度T_m℃，求出310℃～温度T_m℃的温度范围中的吸热量S_1以及温度T_m℃～360℃的温度范围中的吸热量S_2，将吸热量S_2与吸热量S_1之比作为吸热量比R算出，

所述非氟类单体是式(1)所表示的单体：

式(1) $CH_2=CR^1\text{-}L\text{-}R^2$

R^1表示氢原子或烷基；L表示单键、-CO-O-*或-O-CO-*；*表示与R^2的结合位置；R^2表示烷基，

所述改性聚四氟乙烯中的基于非氟类单体的单元的含有比例相对于所述改性聚四氟乙烯中的所有的基于单体的单元的含量为10～500质量ppm。

2.如权利要求1所述的改性聚四氟乙烯，其特征在于，所述吸热量比R为0.75～2.50。

3.如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯，其特征在于，所述非氟类单体是具有乙烯性不饱和基团的非氟类单体。

4.如权利要求1所述的改性聚四氟乙烯，其特征在于，所述式(1)所表示的单体是选自式(1-1)所表示的单体、或式(1-2)所表示的单体的单体：

式(1-1) $CH_2=CR^1\text{-}CO\text{-}O\text{-}R^3$

式(1-2) $CH_2=CR^1\text{-}O\text{-}CO\text{-}R^4$

R^1表示氢原子或烷基；R^3表示烷基；R^4表示烷基。

5.如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯，其被用于糊料挤出成形。

6.一种成形物，其特征在于，其是对权利要求1～5中任一项所述的改性聚四氟乙烯实施糊料挤出成形而获得的成形物。

7.一种拉伸多孔体的制造方法，其特征在于，对权利要求1～5中任一项所述的改性聚四氟乙烯实施糊料挤出、得到挤出珠链，拉伸所述挤出珠链、得到拉伸多孔体。

改性聚四氟乙烯、成形物、拉伸多孔体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性聚四氟乙烯、成形物、以及拉伸多孔体的制造方法。

背景技术

[0002] 聚四氟乙烯由于其优良的性质而被用于各种用途。

[0003] 其中，对于使用四氟乙烯和其它单体的改性聚四氟乙烯进行了各种研究(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2009/137736号

发明内容

[0007] 发明所要解决的技术问题

[0008] 近年，要求耐热性优良的改性聚四氟乙烯。

[0009] 另外，通常，在制造改性聚四氟乙烯时，使用氟类表面活性剂。但是，近年，从环境问题的观点出发，氟类表面活性剂的使用正受到限制。因此，希望能够不使用氟类表面活性剂地制造的改性聚四氟乙烯。

[0010] 本发明的目的在于提供耐热性优良的改性聚四氟乙烯。

[0011] 此外，本发明的目的还在于提供成形物、以及拉伸多孔体的制造方法。

[0012] 解决技术问题所采用的技术方案

[0013] 本发明人为了实现上述目的而进行认真研究，结果发现通过以下的构成可实现上述目的。

[0014] (1)一种改性聚四氟乙烯，其是包含具有基于四氟乙烯的单元的聚合物、和具有基于非氟类单体的单元的聚合物的改性聚四氟乙烯，

[0015] 其中，用以下的方法算出的吸热量比R在0.65以上。

[0016] 吸热量比R计算方法:使用没有加热到300℃以上的温度的经历的上述改性聚四氟乙烯，以升温速度20℃/分钟通过差示扫描量热仪进行测定，在得到的差示热曲线中，将比位于超过340℃的温度区域的吸热峰温度T_p℃低2.5℃的温度作为温度T_m℃，求出310℃～温度T_m℃的温度范围中的吸热量S_1以及温度T_m℃～360℃的温度范围中的吸热量S_2，将吸热量S_2与吸热量S_1之比作为吸热量比R算出。

[0017] (2)如(1)所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述吸热量比R为0.75～2.50。

[0018] (3)如(1)或(2)所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述改性聚四氟乙烯中的基于非氟类单体的单元的含有比例相对于上述改性聚四氟乙烯中的所有的基于单体的单元的含量为1～500ppm。

[0019] (4)如(1)～(3)中任一项所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述改性聚四氟乙烯不含氟类表面活性剂。

[0020] (5)如(4)所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述改性聚四氟乙烯是在不存在氟类表面活性剂的情况下聚合四氟乙烯而得的改性聚四氟乙烯。

[0021] (6)如(4)或(5)所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述改性聚四氟乙烯是在存在包含上述基于非氟类单体的单元的聚合物的水性介质中、聚合四氟乙烯而得的聚四氟乙烯。

[0022] (7)如(1)～(6)中任一项所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述非氟类单体是具有乙烯性不饱和基团的非氟类单体。

[0023] (8)如(1)～(7)中任一项所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述非氟类单体是式(1)所表示的单体。

[0024] 式(1)$CH_2=CR^1-L-R^2$

[0025] R^1表示氢原子或烷基。L表示单键、-CO-O-*、-O-CO-*或-O-。*表示与R^2的结合位置。R^2表示氢原子、烷基或腈基。

[0026] (9)如(8)所述的改性聚四氟乙烯，其中，上述式(1)所表示的单体是选自式(1-1)所表示的单体、式(1-2)所表示的单体、式(1-3)所表示的单体、以及式(1-4)所表示的单体的单体。

[0027] 式(1-1)$CH_2=CR^1-CO-O-R^3$

[0028] 式(1-2)$CH_2=CR^1-O-CO-R^4$

[0029] 式(1-3)$CH_2=CR^1-O-R^5$

[0030] 式(1-4)$CH_2=CR^1-R^6$

[0031] R^1表示氢原子或烷基。R^3表示氢原子或烷基。R^4表示烷基。R^5表示烷基。R^6表示腈基。

[0032] (10)如(1)～(9)中任一项所述的改性聚四氟乙烯，其用于糊料挤出成形。

[0033] (11)一种成形物，其是对(1)～(10)中任一项所述的改性聚四氟乙烯实施糊料挤出成形而获得的成形物。

[0034] (12)一种拉伸多孔体的制造方法，其中，对(1)～(10)中任一项所述的改性聚四氟乙烯实施糊料挤出、得到挤出珠链，拉伸上述挤出珠链、得到拉伸多孔体。

[0035] 发明的效果

[0036] 如果采用本发明，则可提供耐热性优良的改性聚四氟乙烯。

[0037] 此外，如果采用本发明，则可提供使用了上述改性聚四氟乙烯的成形物、以及拉伸多孔体的制造方法。

附图说明

[0038] 图1是本发明的改性聚四氟乙烯的基于差示扫描量热仪的测定结果的一例。

[0039] 图2是使用了实施例1的改性聚四氟乙烯的基于差示扫描量热仪的测定结果。

[0040] 图3是参考例1的差示热曲线。

[0041] 图4是参考例2的差示热曲线。

具体实施方式

[0042] 本发明中的术语的含义如下。

[0043] “单元”是指单体聚合而直接形成的、来源于1个单体分子的原子团的总称。相对于聚合物所含有的全部单元，各个单元的含量(质量%)可通过固态核磁共振谱(NMR)法分析

聚合物求出，也可由各单体的投入量推算。通常，由各单体的投入量计算的各单元的含量与实际的各单元的含量大致一致。

[0044] 作为本发明的改性聚四氟乙烯(以下，也称为“改性PTFE”。)的特征点之一，可例举包含具有基于四氟乙烯(以下，也称为“TFE”。)的单元(以后，也称为“TFE单元”)的聚合物、和具有基于非氟类单体(以下，也称为“单体A”。)的单元(以下，也称为“A单元”。)的聚合物，且通过差示扫描量热仪测定算出的吸热量比R在规定值以上这一点。

[0045] 另外，以下，也将具有A单元的聚合物称为“聚合物A”。

[0046] 〈改性PTFE〉

[0047] 本发明的改性PTFE包含具有TFE单元的聚合物、和具有A单元的聚合物。

[0048] 本发明的改性PTFE可以是具有TFE单元的聚合物和具有A单元的聚合物的混合物，而且也可以是包含具有TFE单元和A单元的共聚物的混合物。如后述的优选改性PTFE的制法所暗示的，本发明的改性PTFE不光仅由分别独立的具有TFE单元的聚合物和具有A单元的聚合物的聚合物混合物构成，推测有时还包含具有TFE单元和A单元的共聚物。

[0049] (具有TFE单元的聚合物)

[0050] 改性PTFE包含具有TFE单元的聚合物。

[0051] 改性PTFE通常作为主要成分包含具有TFE单元的聚合物。主要成分是指相对于改性PTFE，具有TFE单元的聚合物的含量在99.700质量％以上，优选99.900质量％以上。

[0052] (具有基于非氟类单体的单元的聚合物)

[0053] 非氟类单体是指不含有氟原子的单体。

[0054] 非氟类单体只要是在聚合时可成为聚合物的单元的化合物即可。例如，可例举具有聚合性基团的非氟类单体。

[0055] 具有聚合性基团的非氟类单体中的聚合性基团的数量优选1～3个，更优选1个。

[0056] 作为聚合性基团，优选乙烯性不饱和基团。更具体而言，可例举丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基醚基、乙烯基酯基、乙烯基、烯丙基，优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基酯基。

[0057] 作为单体A，优选式(1)所表示的单体。

[0058] 式(1)$CH_2=CR^1-L-R^2$

[0059] R^1表示氢原子或烷基。烷基的碳数优选1～3，更优选1。

[0060] L表示单键、-CO-O-*、-O-CO-*或-O-。*表示与R^2的结合位置。例如，在L为-CO-O-*的情况下，式(1)表示$CH_2=CR^1-CO-O-R^2$。

[0061] R^2表示氢原子、烷基或腈基。

[0062] 烷基的碳数优选1～10，更优选1～6，进一步优选1～4。

[0063] 烷基可以是链状，也可以是环状。在烷基是环状的情况下，对应于环烷基。

[0064] 作为单体A，优选选自式(1-1)所表示的单体、式(1-2)所表示的单体、式(1-3)所表示的单体、以及式(1-4)所表示的单体的单体。

[0065] 式(1-1)$CH_2=CR^1-CO-O-R^3$

[0066] 式(1-2)$CH_2=CR^1-O-CO-R^4$

[0067] 式(1-3)$CH_2=CR^1-O-R^5$

[0068] 式(1-4)$CH_2=CR^1-R^6$

[0069] R^1的定义如上所述。

[0070] R^3表示氢原子或烷基，优选碳数1～6的烷基。

[0071] R^4表示烷基，优选碳数1～3的烷基，更优选甲基。

[0072] R^5表示烷基，优选直链状烷基或环状烷基。

[0073] R^6表示腈基。

[0074] 作为单体A，例如可例举丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基乙烯基醚、环己基乙烯基醚。

[0075] 作为非氟单体，优选上述式(1-1)所表示的单体以及上述式(1-2)所表示的单体，特别优选由R^3为碳数1～6的烷基的上述式(1-1)所表示的单体。

[0076] 改性PTFE中的A单元的含有比例从改性PTFE的耐热性更优良的方面出发，相对于改性PTFE中的所有的基于单体的单元的含量，优选10～500质量ppm，更优选10～200质量ppm，进一步优选30～100质量ppm，更优选20～200质量ppm，进一步优选30～150质量ppm。

[0077] 上述改性PTFE中的所有的基于单体的单元是指改性PTFE中的TFE单元和A单元。因此，上述A单元的含有比例是指相对于改性PTFE中的TFE单元和A单元的合计量的A单元的含有比例。

[0078] 单体A可单独使用1种，也可2种以上组合使用。另外，在使用2种以上单体A的情况下，各个基于单体A的A单元的合计含量在上述范围即可。

[0079] 改性PTFE在不损害本发明的效果的范围中，也可包含TFE单元以及A单元以外的单元。

[0080] 另外，TFE单元以及A单元的合计含量相对于改性PTFE的全部单元，优选99.700质量％以上，更优选99.800质量％以上。上限可例举100质量％。

[0081] 用以下的方法算出的改性PTFE的吸热量比R在0.65以上。其中，从改性PTFE的耐热性更优良的方面出发，优选0.70以上，更优选0.75以上，进一步优选0.85以上，特别优选0.90以上。改性PTFE的吸热量比R通常在2.50以下，也可以在2.00以下，也可以在1.10以下。吸热量比R计算方法：使用没有加热到300℃以上的温度的经历的改性PTFE，以升温速度20℃/分钟通过差示扫描量热仪进行测定，在得到的差示热曲线中，将比位于超过340℃的温度区域的吸热峰温度T_p℃低2.5℃的温度作为温度T_m℃，求出310℃～温度T_m℃的温度范围中的吸热量S_1(mJ/mg)以及温度T_m℃～360℃的温度范围中的吸热量S_2(mJ/mg)，将吸热量S_2与吸热量S_1之比作为吸热量比R算出。

[0082] 更具体而言，上述计算方法中，作为差示扫描量热仪，使用Pyris 1DSC，珀金埃尔默公司(PERKIN ELMER社)制的差示扫描量热仪。

[0083] 作为测定的步骤，将没有加热到300℃以上的温度的经历的改性PTFE(10mg)在温度200℃下保持1分钟后，以上述升温速度升温至380℃，得到横轴表示温度、纵轴表示每单位时间的吸热量的差示热曲线(参照图1)。

[0084] 接着，得到的差示热曲线中，将比位于超过340℃的温度区域的吸热峰温度T_p℃低2.5℃的温度作为温度T_m℃。另外，如图1所示，改性PTFE的吸热峰容易在310～360℃的范围内出现。

[0085] 接着，求出310℃～温度T_m℃的温度范围中的吸热量S_1以及温度T_m℃～360℃的温度范围中的吸热量S_2，将吸热量S_2与吸热量S_1之比作为吸热量比R(吸热量S_2/吸热量S_1)算出。

[0086] 另外，求出吸热量时，连结得到的差示热曲线的310℃的点和360℃的点，绘制基线。

[0087] 上述吸热量S_1在由差示热曲线和基线形成的区域(被差示热曲线和基线包围的区域)中，相当于温度T_m℃以下的区域的面积。此外，吸热量S_2在由差示热曲线和基线形成的区域中，相当于温度T_m℃以上的区域的面积。

[0088] 如果对上述吸热量S_2和上述吸热量S_1进行比较，则可以说上述吸热量S_2表示较高分子量的聚合物的存在量，上述吸热量S_1表示较低分子量的聚合物的存在量。

[0089] 改性PTFE的标准比重(以下，也称为“SSG”。)为2.155～2.175。其中，从改性PTFE的断裂强度更优良的方面出发，优选2.155～2.170，更优选2.160～2.170。

[0090] SSG是分子量的指标，SSG越大，则分子量越小。

[0091] 上述SSG可通过制造改性PTFE时的聚合条件(聚合压力等)来调整。

[0092] 改性PTFE的SSG根据ASTM D4895-04进行测定。

[0093] 从操作等方面出发，改性PTFE的性状优选粒子状。

[0094] 改性PTFE粒子的平均一次粒径优选0.10～0.50μm，更优选0.15～0.30μm，进一步优选0.20～0.30μm。如果平均一次粒径在0.10μm以上，则可在低挤出压力下进行糊料挤出成形，容易得到表面上没有波浪形、表面平滑性优良的成形物。如果平均一次粒径在0.50μm以下，则由于挤出时的粒子间的空隙变少，因此挤出稳定性优良，作为结果，容易得到表面平滑性优良的成形物。

[0095] 改性PTFE粒子的平均一次粒径例如相当于通过激光散射法粒径分布分析仪测定的D50。如后所述，在水性介质中制造改性PTFE的情况下，使用得到的改性PTFE的水性分散液，实施上述测定，得到改性PTFE的平均一次粒径。

[0096] 作为本发明的改性PTFE，从改性PTFE的断裂强度更优良的方面出发，优选用后述的制造方法而得的粒状的改性PTFE。

[0097] 改性PTFE的挤出压力从糊料挤出容易的方面出发，优选18.0～35.0MPa，更优选20.0～25.0MPa。

[0098] 挤出压力的测定如下。

[0099] 将在室温下放置了2小时以上的试样(改性PTFE)(100g)装入内容量500mL的玻璃瓶中，加入21.7g的润滑剂(ISOPAR H(注册商标)，埃克森公司(エクソン社)制)，混合3分钟，得到混合物。将得到的混合物在25℃恒温槽中放置2小时后，在压缩比(reduction ratio)(模具的入口截面积和出口截面积之比)100、挤出速度51cm/分钟的条件下，在25℃下通过直径2.5cm、槽长1.1cm、导入角30°的孔，将糊料挤出，得到挤出珠链(绳状物)。测定此时的挤出所需的压力，作为挤出压力(单位:MPa)。

[0100] 改性PTFE的断裂强度优选5.0N以上，更优选8.0N以上。改性PTFE的断裂强度通常在50N以下。

[0101] 断裂强度的测定如下。

[0102] 以与挤出压力的测定方法相同的方式得到挤出珠链，将其在230℃下干燥30分钟，

去除润滑剂。接着，将挤出珠链的长度切割成适当的长度，固定两个末端，以使夹钳间距为5.1cm，在空气循环炉中加热至300℃。接着，在拉伸速度100％/秒、拉伸倍数2400％的条件下拉伸，得到改性PTFE拉伸多孔体(以下，也称为拉伸珠链。)。

[0103] 对于共计3个从拉伸珠链的各末端而得的样品(夹钳的范围中如有颈状收缩则将其除外)、以及从拉伸珠链的中心部而得的样品，使用拉伸试验机(A&D株式会社(エイアンドディ社)制)分别测定拉伸断裂负荷力，将最小的值作为断裂强度。

[0104] 在用拉伸试验机的测定中，将样品夹持固定在5.0cm标距长的活动颚板，在室温(24℃)下，以300mm/分钟的速度驱动活动颚板，施加拉伸应力。

[0105] 改性PTFE的应力缓和时间从改性PTFE的耐热性更优良的方面出发，优选100秒以上，更优选110秒以上，进一步优选115秒以上。改性PTFE的应力缓和时间通常在700秒以下。

[0106] 应力缓和时间的测定如下。

[0107] 在夹钳间距3.8cm、拉伸速度1000％/秒、总拉伸2400％的条件下，以与断裂强度的测定相同的方式拉伸挤出珠链，将得到的该拉伸珠链的样品的两个末端固定在固定件上，求出放置在390℃的烘箱中时断裂所需的时间。

[0108] 上述改性PTFE的制造方法可采用公知的方法。其中，在公知的方法、尤其是使用乳液聚合法的公知的制造方法中，通常使用氟类表面活性剂。但是，如上所述，从环境问题的观点出发，优选在不使用氟类表面活性剂的情况下制造改性PTFE。

[0109] 本发明的改性PTFE优选在不使用氟类表面活性剂的情况下制造的改性PTFE，即，在不存在氟类表面活性剂的情况下聚合TFE而得的改性PTFE。

[0110] 而且，作为不包含氟类表面活性剂的本发明的改性PTFE，优选在存在包含A单元的聚合物、即聚合物A的水性介质中，通过聚合TFE而得的改性PTFE。

[0111] 存在上述聚合物A的水性介质优选在水性介质中聚合单体A而得的、存在聚合物A的水性介质。在水性介质中的单体A的聚合、以及在存在聚合物A的水性介质中的TFE的聚合的任意一种中，通过在不存在氟类表面活性剂的情况下进行聚合，可制造不包含氟类表面活性剂的改性PTFE。

[0112] 作为改性PTFE的制造方法的优选形态之一，可例举具有以下2个工序的形态。

[0113] 工序1：在水性介质中，进行单体A的聚合，得到包含聚合物A的水性介质的工序

[0114] 工序2：在存在聚合物A的水性介质中进行TFE的聚合，得到改性PTFE的工序

[0115] 以下，对各工序的步骤进行详述。

[0116] 〈工序1〉

[0117] 工序1是在水性介质中，进行单体A的聚合，得到包含聚合物A的水性介质的工序。

[0118] 以下，首先对工序1所使用的材料进行详述，之后，对工序1的步骤进行详述。

[0119] 单体A的定义如上所述。

[0120] (水性介质)

[0121] 作为水性介质，例如可例举水、水和水溶性有机溶剂的混合物。

[0122] 作为水溶性有机溶剂，例如可例举叔丁醇、丙二醇、二丙二醇。作为水性介质，优选仅为水。

[0123] (聚合引发剂)

[0124] 工序1中，也可以使用聚合引发剂。即，在聚合单体A时，也可以使用聚合引发剂。

[0125] 作为聚合引发剂，优选水溶性自由基引发剂、水溶性氧化还原类催化剂。

[0126] 作为水溶性自由基引发剂，优选过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐或过氧化二丁二酸、过氧化二戊二酸、过氧化氢叔丁基等水溶性有机过氧化物。

[0127] 作为水溶性氧化还原类催化剂，优选溴酸或其盐、氯酸或其盐、过硫酸或其盐、高锰酸或其盐、过氧化氢等氧化剂与亚硫酸或其盐、亚硫酸氢或其盐、硫代硫酸或其盐、有机酸等还原剂的组合。其中，更优选溴酸或其盐、和亚硫酸或其盐、亚硫酸铵的组合，高锰酸或其盐、高锰酸钾和草酸的组合。

[0128] 作为聚合引发剂，优选单独的过硫酸铵、或过硫酸盐和过氧化二丁二酸的混合体系，更优选单独的过硫酸铵、或过硫酸铵和过氧化二丁二酸的混合体系，进一步优选单独的过硫酸铵。

[0129] 聚合引发剂可单独使用1种，也可2种以上组合使用。

[0130] 另外，作为聚合引发剂的投入方法，可在开始聚合反应前将其全部量投入聚合体系中，也可连续或间断地添加到聚合体系中。

[0131] (工序的步骤)

[0132] 工序1中，在水性介质中进行单体A的聚合。具体而言，优选混合单体A和水性介质，在得到的混合液中进行单体A的聚合。

[0133] 优选单体A的使用量(投入量)以使A单元的含量相对于得到的改性PTFE的全部单元、在上述优选范围内的方式进行调整。

[0134] 另外，作为单体A的投入方法，优选在开始聚合反应之前，将其全部量投入聚合体系，在初期一次性添加。

[0135] 将单体A和水性介质混合而得的混合液中的单体A的含量相对于溶液总质量，优选0.0005～0.0080质量％，更优选0.0005～0.0030质量％。

[0136] 聚合引发剂的使用量相对于单体A的全部量，优选0.2～1000质量％，更优选0.2～500质量％。

[0137] 单体A的聚合温度优选10～95℃，更优选50～90℃。聚合时间优选5～400分钟，更优选5～300分钟。

[0138] 聚合时的压力条件优选减压条件或常压条件。

[0139] 此外，也可将聚合时的气氛设为TFE气氛，进行聚合。另外，通常，水性介质中的单体A的聚合比TFE的聚合更优先地进行。

[0140] 通过上述工序1，可得到聚合物A的粒子分散在水性介质中的、包含聚合物A的水性介质。在后述的工序2的TFE的聚合时，聚合物A的粒子不是乳化剂，但通过相对于水性介质以及聚合过程中的改性PTFE粒子双方的表面张力平衡，聚合物A的粒子存在于两者的交界处，推测有助于改性PTFE粒子的水性介质中的分散稳定化。由工序2而得的改性PTFE的粒子是包含聚合物A的粒子的粒子。

[0141] 聚合物A的粒子的粒径优选0.1～100nm，更优选0.1～50nm。

[0142] 聚合物A的粒子由包含A单元的聚合物构成。

[0143] 聚合物A通常仅包含A单元，但也可以在不损害本发明的效果的范围包含基于氟类单体的单元。氟类单体是指具有氟原子的单体，例如可例举TFE。

[0144] 聚合物中的A单元的含量相对于聚合物的全部单元，优选90质量％以上，更优选95

质量%以上。作为上限，可例举100质量%。

[0145] 〈工序2〉

[0146] 工序2是在存在聚合物A的水性介质中进行TFE的聚合，得到改性PTFE的工序。

[0147] 以下，首先对工序2所使用的材料进行详述，之后，对工序2的步骤进行详述。

[0148] (聚合引发剂)

[0149] 工序2中，也可以使用聚合引发剂。即，在聚合TFE时，也可以使用聚合引发剂。

[0150] 作为使用的聚合引发剂，可例举工序1中说明的聚合引发剂。

[0151] 作为聚合引发剂，优选过硫酸盐和过氧化二丁二酸的混合体系，更优选过硫酸铵和过氧化二丁二酸的混合体系。

[0152] 聚合引发剂的使用量相对于供至聚合体系的TFE的全部量，优选0.10质量%以上，更优选0.10～1.5质量%，进一步优选0.20～1.0质量%。

[0153] (表面活性剂)

[0154] 工序2中，优选与聚合物A一起、使用非氟类表面活性剂。即，优选与聚合物A一起，在非氟类表面活性剂的存在下进行TFE的聚合。

[0155] 非氟类表面活性剂是指具有由不包含氟原子的有机基团构成的疏水部的表面活性剂。作为非氟类表面活性剂，优选在亲水部等疏水部以外的部分中也不包含氟原子。

[0156] 作为非氟类表面活性剂，优选烃类表面活性剂。烃类表面活性剂是指疏水部由烃构成的表面活性剂。作为烃类表面活性剂，可以是阴离子型、非离子型、阳离子型的任一种，优选烃类阴离子型表面活性剂。另外，上述烃中，也可以包含氧原子(-O-)。即，也可以是包含氧化烯基单元的烃。

[0157] 上述烃基中包含的碳原子的数量优选5～20。

[0158] 作为烃类阴离子型表面活性剂中的阴离子的抗衡阳离子，例如可例举H^+、Na^+、K^+、NH_4^+、$NH(EtOH)_3^+$。

[0159] 作为烃类阴离子型表面活性剂，例如可例举十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯月桂基醚硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠、月桂酸钠、月桂酸铵。

[0160] 烃类表面活性剂可单独使用1种，也可2种以上组合使用。

[0161] (水性介质)

[0162] 作为工序2中的包含聚合物A的水性介质，使用包含工序1所得的聚合物A的水性介质、或用水性介质稀释包含工序1所得的聚合物A的水性介质而得的包含聚合物A的水性介质。稀释用的水性介质可以是与工序1所使用的水性介质相同的水性介质，也可以是不同的水性介质。

[0163] (稳定化助剂)

[0164] 工序2中，也可以使用PTFE的乳液聚合中通常使用的稳定化助剂。由于稳定化助剂是不会对工序1中的单体A的聚合带来障碍的成分，因此可使其存在于工序1所使用的水性介质中，进行单体A的聚合，将得到的包含稳定化助剂的含聚合物A水性介质用于工序2。

[0165] 作为稳定化助剂，优选石蜡、氟类溶剂、硅油，更优选石蜡。作为石蜡，在室温下，可以是液体、半固体、固体。其中，优选碳数12以上的饱和烃。石蜡的熔点优选40～65℃，更优选50～65℃。

[0166] 稳定化助剂可单独使用1种，也可2种以上组合使用。

[0167] (其他)

[0168] 此外，工序2中，也可以在不损害本发明的效果的范围内，使用TFE以外的单体，从改性PTFE的各种特性更优良的方面出发，TFE的合计使用量相对于工序2所使用的单体的合计使用量，优选99.5质量％以上。工序2中作为单体更优选仅使用TFE。

[0169] (工序的步骤)

[0170] TFE通过常规方法被投入聚合体系(即，聚合反应容器)。具体而言，以使聚合压力达到规定的压力的方式将TFE连续或断续地投入到聚合体系中。

[0171] 在使用聚合引发剂的情况下，聚合引发剂可一次性添加到聚合体系中，也可以分开添加。

[0172] TFE的聚合温度优选10～95℃，更优选15～90℃。聚合压力优选0.5～4.0MPa，更优选0.6～3.5MPa。聚合时间优选90～520分钟，更优选90～450分钟。

[0173] 另外，工序1以及工序2也可以连续地在同一个聚合反应容器内进行。

[0174] 此外，本发明的制造方法中，可在工序1中形成聚合物A的粒子，也可以在工序1中单体A被完全消耗之前，实施工序2。

[0175] 通过上述步骤，可得到改性PTFE以粒子状分散的水性分散液(包含改性PTFE粒子的水性分散液)。水性分散液中的改性PTFE粒子的浓度优选10～45质量％，更优选15～45质量％，进一步优选20～43质量％。如果在上述范围内，则可使水性分散液中的改性PTFE粒子更容易凝固析出，且可抑制凝固析出液的白浊。

[0176] 改性PTFE粒子的平均一次粒径的优选范围如上所述。

[0177] 上述中对于实施工序1的形态进行了描述，但只要在水性介质中、在聚合物A的粒子的存在下能够进行TFE的聚合即可，也可以是其它方法。例如，也可以是将另外准备的聚合物A的粒子添加到水性介质中，之后，在该水性介质中进行TFE的聚合的方法。

[0178] <改性PTFE粉末>

[0179] 通过上述制造方法的步骤，可得到包含改性PTFE的水性分散液。

[0180] 另外，作为由包含改性PTFE粒子的水性分散液得到由改性PTFE粒子构成的改性PTFE粉末(改性PTFE细粉)的方法，例如可例举使改性PTFE粒子凝集的方法。

[0181] 具体而言，通过用水稀释等、以使包含改性PTFE粒子的水性分散液的改性PTFE的浓度达到8～25质量％，将水性分散液的温度调整为5～35℃后，剧烈搅拌水性分散液使改性PTFE粒子凝集。此时，也可根据需要调节pH。此外，也可在水性分散液中加入电解质或水溶性的有机溶剂等凝集助剂。

[0182] 之后，通过进行适度搅拌，将凝集的改性PTFE粒子从水分离，根据需要对得到的湿润粉末(湿细粉)进行造粒以及整粒，接着根据需要进行干燥。藉此得到改性PTFE粉末。

[0183] 上述干燥在湿润粉末不怎么流动的状态下，优选在静置的状态下进行。作为干燥方法，例如可例举真空干燥、高频干燥、热风干燥。

[0184] 干燥温度优选10～300℃，更优选100～250℃。

[0185] 其中，未干燥的改性PTFE粉末的干燥优选在包含氨的气氛下进行。此处，包含氨的气氛是指氨气可与未干燥的改性PTFE粉末接触的气氛。例如，是指包含氨气的气氛，或在包含未干燥的改性PTFE粉末的水分中溶解氨或产生氨的化合物、通过加热等产生氨气的气氛

等。

[0186] 作为产生氨的化合物，例如可例举铵盐、尿素。这些化合物通过加热进行分解，产生氨气。

[0187] 如果在包含氨的气氛下干燥未干燥的改性PTFE粉末，则不损害物性，降低改性PTFE粉末的糊料挤出压力。

[0188] <成形物>

[0189] 上述的改性PTFE可适用于糊料挤出成形用。

[0190] 对改性PTFE(尤其，改性PTFE粉末)进行糊料挤出成形，得到所希望的成形品。

[0191] 糊料挤出成形是指将改性PTFE粉末与润滑剂混合，使改性PTFE粉末具有流动性，将其挤出成形，例如成形为膜、管的成形物的方法。

[0192] 润滑剂的混合比例可适当选定，以使改性PTFE粉末具有流动性，例如，在将改性PTFE粉末和润滑剂的合计量作为100质量％的情况下，优选10～30质量％，更优选15～20质量％。

[0193] 作为润滑剂，例如优选石脑油或干点在100℃以上的石油类烃。

[0194] 混合物中，可以以着色为目的添加颜料等添加剂，也可以以赋予强度以及导电性等为目的添加各种填充剂。

[0195] 作为成形物的形状，例如可例举管状、片材状、膜状、纤维状。作为用途，例如可例举管、电线的被覆、密封材料、多孔膜、滤器。

[0196] 此外，对改性PTFE粉末进行糊料挤出、得到挤出珠链，拉伸挤出珠链，得到改性PTFE的拉伸多孔体。作为拉伸条件，例如可例举5～1000％/秒的速度、500％以上的拉伸倍数。

[0197] 作为由拉伸多孔体构成的物品的形状，例如可例举管状、片材状、膜状、纤维状。

[0198] 实施例

[0199] 以下，通过实施例及比较例对本发明进行进一步详细说明，但本发明并不局限于这些实施例。

[0200] 各种测定方法以及评价方法如下所述。

[0201] (A)改性PTFE粒子的平均一次粒径(nm)(以下，也称为“PPS”。)

[0202] 将改性PTFE粒子的水性分散液作为试样，使用激光散射法粒径分布分析仪(堀场制作所株式会社(堀場製作所社)制，商品名“LA-920”)测定。

[0203] (B)标准比重(SSG)

[0204] 根据ASTM D4895-04测定。

[0205] 称量12.0g的试样(改性PTFE粉末)，在内径28.6mm的圆筒模具中以34.5MPa的压力保持2分钟。将其装入290℃的烘箱以120℃/小时升温。然后，在380℃下保持30分钟后以60℃/小时降温，在294℃下保持24分钟。在23℃的干燥器中将试样保持12小时后，测定23℃下的试样的相对于水的比重值，将此作为标准比重。SSG的值越小，则分子量越大。

[0206] (C)挤出压力的测定

[0207] 将在室温下放置了2小时以上的改性PTFE粉末(100g)装入内容量500mL的玻璃瓶中，加入21.7g的润滑剂(ISOPAR H(注册商标)，埃克森公司制)，混合3分钟，得到混合物。将得到的混合物在25℃恒温槽中放置2小时后，在压缩比(模具的入口截面积和出口截面积之

比)100、挤出速度51cm/分钟的条件下,在25℃下通过直径2.5cm、槽长1.1cm、导入角30°的孔,进行糊料挤出,得到挤出珠链(绳状物)。测定此时的挤出所需的压力,作为挤出压力(单位:MPa)。

[0208] (D)断裂强度的测定

[0209] 以与挤出压力的测定相同的方式得到挤出珠链,将其在230℃下干燥30分钟,去除润滑剂。接着,将挤出珠链的长度切割成适当的长度,固定两个末端,以使夹钳间距为5.1cm,在空气循环炉中加热至300℃。接着,在拉伸速度100%/秒、拉伸倍数2400%的条件下拉伸,得到改性PTFE拉伸多孔体(以下,也称为拉伸珠链。)。

[0210] 对于共计3个从拉伸珠链的各末端而得的样品(夹钳的范围中如有颈状收缩则将其除外)、以及从拉伸珠链的中心部而得的样品,使用拉伸试验机(A&D株式会社制)分别测定拉伸断裂负荷力,将最小的值作为断裂强度。

[0211] 在用拉伸试验机的测定中,将样品夹持固定在5.0cm标距长的活动颚板,在室温(24℃)下,以300mm/分钟的速度驱动活动颚板,施加拉伸应力。

[0212] (E)应力缓和时间的测定

[0213] 在夹钳间距3.8cm、拉伸速度1000%/秒、总拉伸2400%的条件下,以与断裂强度的测定相同的方式拉伸挤出珠链,制作测定应力缓和时间用的样品。该样品的两个末端固定在固定件上,拉紧,将全长设为25cm。将应力缓和时间作为将该试样放置在390℃的炉中时断裂所需的时间求出。

[0214] (F)吸热量比R的测定

[0215] 事前,作为标准样品,使用用铟、锌进行了温度校正的差示扫描量热仪(Pyris 1DSC,珀金埃尔默公司制)来测定。将没有加热到300℃以上的温度的经历的改性PTFE标准化,以使样品量达到10.0mg,在初期温度200℃下保持1分钟后,以升温速度20℃/分钟升温至380℃,得到差示热曲线。将340℃以上的吸热峰温度T_p℃减去2.5℃作为T_m℃,求出310℃～温度T_m℃的温度范围中的吸热量S_1以及温度T_m℃～360℃的温度范围中的吸热量S_2,将吸热量S_2与吸热量S_1之比作为吸热量比R算出。

[0216] 另外,计算上述吸热量时,连结得到的差示热曲线上的310℃的点和360℃的点,绘制基线。

[0217] (实施例1)

[0218] 在100L的不锈钢制高压釜投入石蜡(1500g)、去离子水(60L)。对高压釜进行氮取代后,进行减压,在高压釜内投入甲基丙烯酸正丁酯(1g)和去离子水(0.5L)。另外,投入甲基丙烯酸正丁酯,以使基于甲基丙烯酸正丁酯的单元的含量相对于得到的改性PTFE的全部单元为48质量ppm。

[0219] 接着,将高压釜内设为大气压以下的状态,一边搅拌高压釜内的溶液一边升温至75℃。之后,将把作为聚合引发剂的过硫酸铵(0.11g)溶解于去离子水(1L)后的溶液注入高压釜内,使甲基丙烯酸正丁酯聚合。

[0220] 10分后,用TFE加压至1.96MPa,将把过硫酸铵(0.54g)以及过氧化二丁二酸(浓度80质量%,其余为水)(53g)溶解于约70℃的温水(1L)后的溶液注入高压釜内。1379秒后,高压釜内的内压降低至1.89MPa。另外,上述聚合引发剂(过硫酸铵以及过氧化二丁二酸)的使用量相对于TFE的全部使用量,为0.26质量%。

[0221] 接着，添加TFE，以使高压釜内的内压保持在1.96MPa，使TFE的聚合进行。添加1kgTFE后，把十二烷基硫酸钠(44g)溶解于去离子水(3L)的溶液，一边用流量计确认供给的TFE量，一边进行十二烷基硫酸钠的供给，以使十二烷基硫酸钠相对于供给的TFE1kg为1.5～1.6g。

[0222] 在TFE的添加量达到21kg时终止反应，将高压釜中的TFE向大气释放。聚合时间为226分钟。

[0223] 冷却得到的改性PTFE的水性分散液，去除上清液的石蜡。水性分散液的固体成分浓度(改性PTFE的浓度)为约23质量％。此外，水性分散液中的改性PTFE的平均一次粒径是260nm。

[0224] 用纯水将水性分散液稀释为固体成分浓度10质量％，调整为20℃，进行搅拌，使改性PTFE粒子凝集，取得改性PTFE粉末。接着，在250℃下干燥该改性PTFE粉末。

[0225] 得到的改性PTFE粉末的SSG为2.162。挤出压力为21.6MPa。断裂强度为21.1N。应力缓和时间为180秒。此外，吸热量比R为1.06，峰温度T_p为345℃(参照图2)。

[0226] (实施例2)

[0227] 除了实施将高压釜内用TFE升压至0.15MPa、一边搅拌高压釜内的溶液一边升温至75℃的处理来代替将高压釜内设为大气压以下的状态、一边搅拌高压釜内的溶液一边升温至75℃的处理以外，根据与上述(实施例1)相同的步骤，得到改性PTFE的水性分散液。

[0228] 各种评价汇总示于表1。

[0229] (实施例3)

[0230] 除了投入甲基丙烯酸正丁酯，以使基于甲基丙烯酸正丁酯的单元的含量相对于得到的改性PTFE的全部单元达到56质量ppm，将TFE的使用量从21kg变更为18kg以外，根据与实施例1相同的步骤，得到改性PTFE粉末。

[0231] 各种评价汇总示于表1。

[0232] (实施例4)

[0233] 除了将甲基丙烯酸正丁酯变更为乙酸乙烯酯以外，根据与实施例3相同的步骤，得到改性PTFE粉末。

[0234] 各种评价汇总示于表1。

[0235] (实施例5)

[0236] 除了投入甲基丙烯酸正丁酯，以使基于甲基丙烯酸正丁酯的单元的含量相对于得到的改性PTFE的全部单元达到83质量ppm，将TFE的使用量从21kg变更为12kg以外，根据与实施例1相同的步骤，得到改性PTFE粉末。

[0237] 各种评价汇总示于表1。

[0238] (实施例6)

[0239] 除了将甲基丙烯酸正丁酯变更为乙酸乙烯酯以外，根据与实施例5相同的步骤，得到改性PTFE粉末。

[0240] 各种评价汇总示于表1。

[0241] (实施例7)

[0242] 除了将甲基丙烯酸正丁酯变更为丙烯酸，投入丙烯酸，以使基于丙烯酸的单元的含量相对于得到的改性PTFE的全部单元达到100质量ppm，将TFE的使用量从21kg变更为

10kg以外，根据与实施例1相同的步骤，得到改性PTFE粉末。

[0243] 各种评价汇总示于表1。

[0244] (实施例8)

[0245] 用纯水将实施例2的改性PTFE的水性乳化液稀释为浓度10质量％，调整为20℃，进行搅拌使其凝集时，相对于凝集槽内的改性PTFE投入5质量％的碳酸铵，进行凝集。接着，测定得到的未干燥改性PTFE细粉的含水率，基于该值，在干燥用盘上同时盛放未干燥改性PTFE细粉、和相对于改性PTFE为5质量％的碳酸铵水溶液(碳酸铵浓度:20质量％)，在285℃下干燥得到的干燥用盘。

[0246] 使用得到的试样，进行断裂强度以及应力缓和时间的测定。断裂强度为28.2N。应力缓和时间为176秒。

[0247] (比较例1)

[0248] 除了将甲基丙烯酸正丁酯变更为乙烯基磺酸以外，根据与实施例5相同的步骤，得到改性PTFE粉末。

[0249] 各种评价汇总示于表1。

[0250] 表1中，“BMA”表示甲基丙烯酸正丁酯，“VAc”表示乙酸乙烯酯，“AA”表示丙烯酸，“VSa”表示乙烯基磺酸。

[0251] “含量(质量ppm)”表示相对于得到的改性PTFE的全部单元的A单元的含量。

[0252] “固体成分(质量％)”表示水性分散液的固体成分浓度(改性PTFE的浓度)。

[0253] [表1]

[0254]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1
单体A	种类	BMA	BMA	BMA	VAc	BMA	VAc	AA	VSa
	含量(质量ppm)	48	48	56	56	83	83	100	83
TFE聚合条件	聚合时间(min.)	226	214	171	170	116	115	148	149
	TFE供给量(kg)	21	21	18	18	12	12	10	12
各种评价	固体成分(质量％)	23.3	23.5	20.7	21.4	15.4	15.4	12.9	15.7
	平均一次粒径(μm)	0.26	0.26	0.24	0.29	0.20	0.24	0.24	0.17
	吸热量比R	1.06	1.01	0.92	0.99	0.76	0.83	0.81	0.64
	峰温度(T_p)	345	344	344	344	343	344	345	343
	标准比重	2.162	2.163	2.164	2.163	2.169	2.167	2.167	2.176
	挤出压力(MPa)	21.6	22.9	23.3	21.9	24.0	23.0	23.9	25.7
	断裂强度(N)	21.1	20.8	18.8	17.3	8.7	19.9	16.8	不能拉伸
	应力缓和时间(秒)	180	174	157	150	119	120	144	99

[0255] 如表1所示，本发明的改性PTFE的作为耐热性的指标的应力缓和时间长，耐热性优良。

[0256] (参考例1以及2)

[0257] 另外，使用实施例1的改性PTFE，除了将升温速度20℃/分钟变更为升温速度10℃/分钟以外，通过与上述相同的操作，得到差示热曲线(参考例1：参照图3)。得到的差示热曲线中，340℃以上的从吸热峰到基线为止的高度h2与340℃以下的从吸热峰到基线为止的高度h1之比(h2/h1)为1.22。

[0258] 此外，使用比较例1的改性PTFE，除了将升温速度20℃/分钟变更为升温速度10℃/分钟以外，通过与上述相同的操作，得到差示热曲线(参考例2：参照图4)。得到的差示热曲线中，上述比(h2/h1)为1.09。

[0259] h2越大，则物性越好。

[0260] 这里引用2017年9月28日提出申请的日本专利申请2017-187578号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

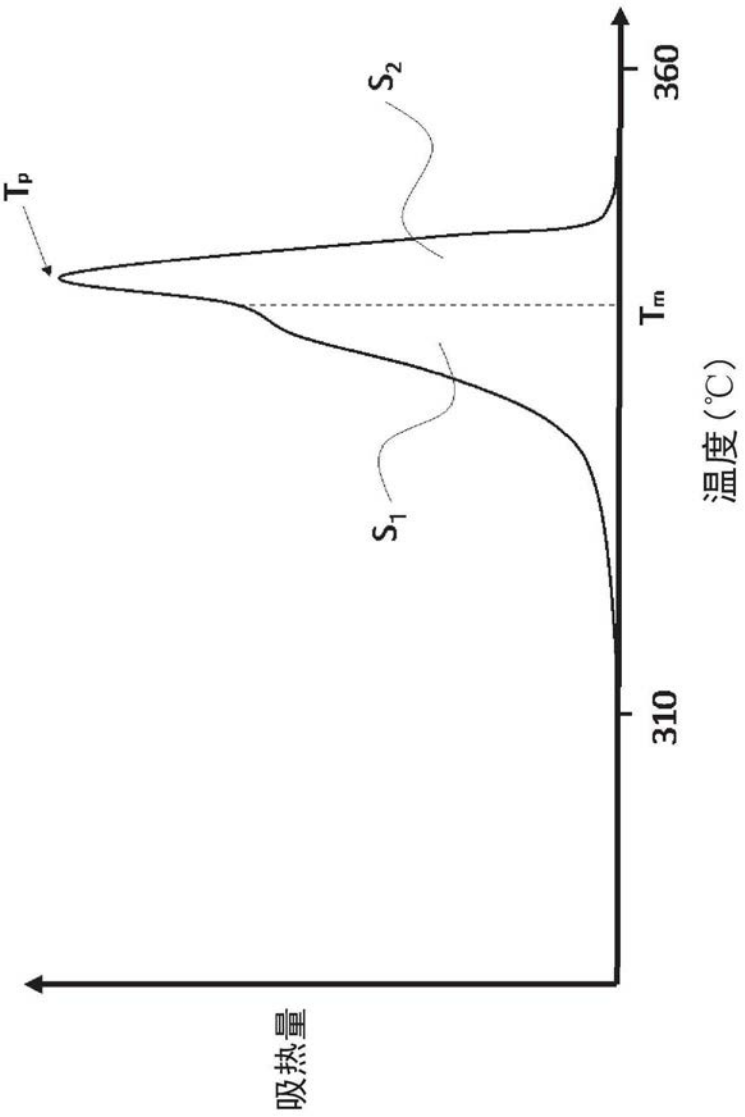


图1

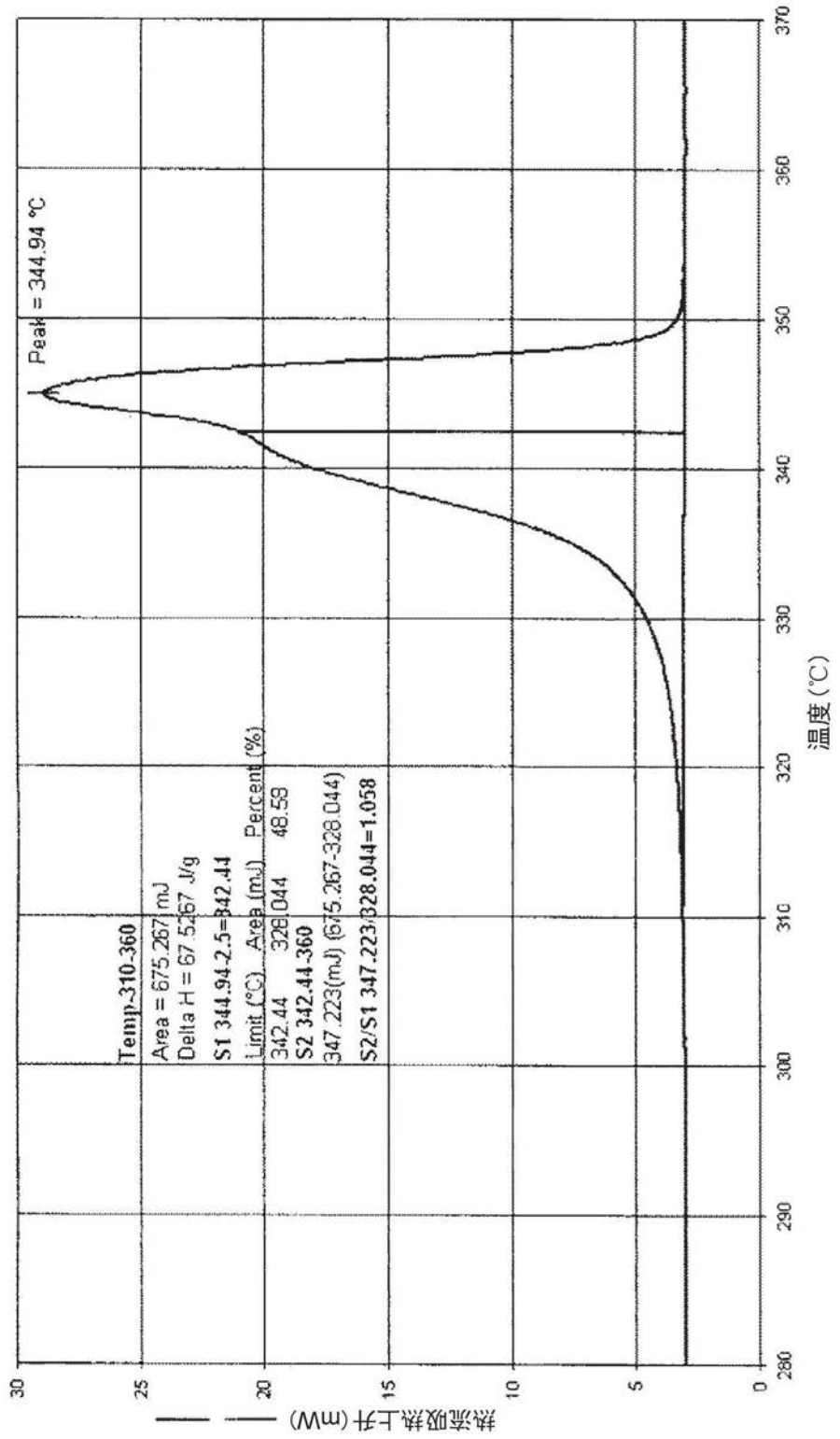

Peak = 344.94 °C
Temp-310-360
Area = 675.267 mJ
Delta H = 67.5267 J/g
S1 344.94-2.5=342.44
Limit (°C) Area (mJ) Percent (%)
342.44 328.044 48.59
S2 342.44-360
347.223(mJ) (675.267-328.044)
S2/S1 347.223/328.044=1.058
热流吸热上升 (mW)
温度 (°C)
30
25
20
15
10
5
0
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370

图2

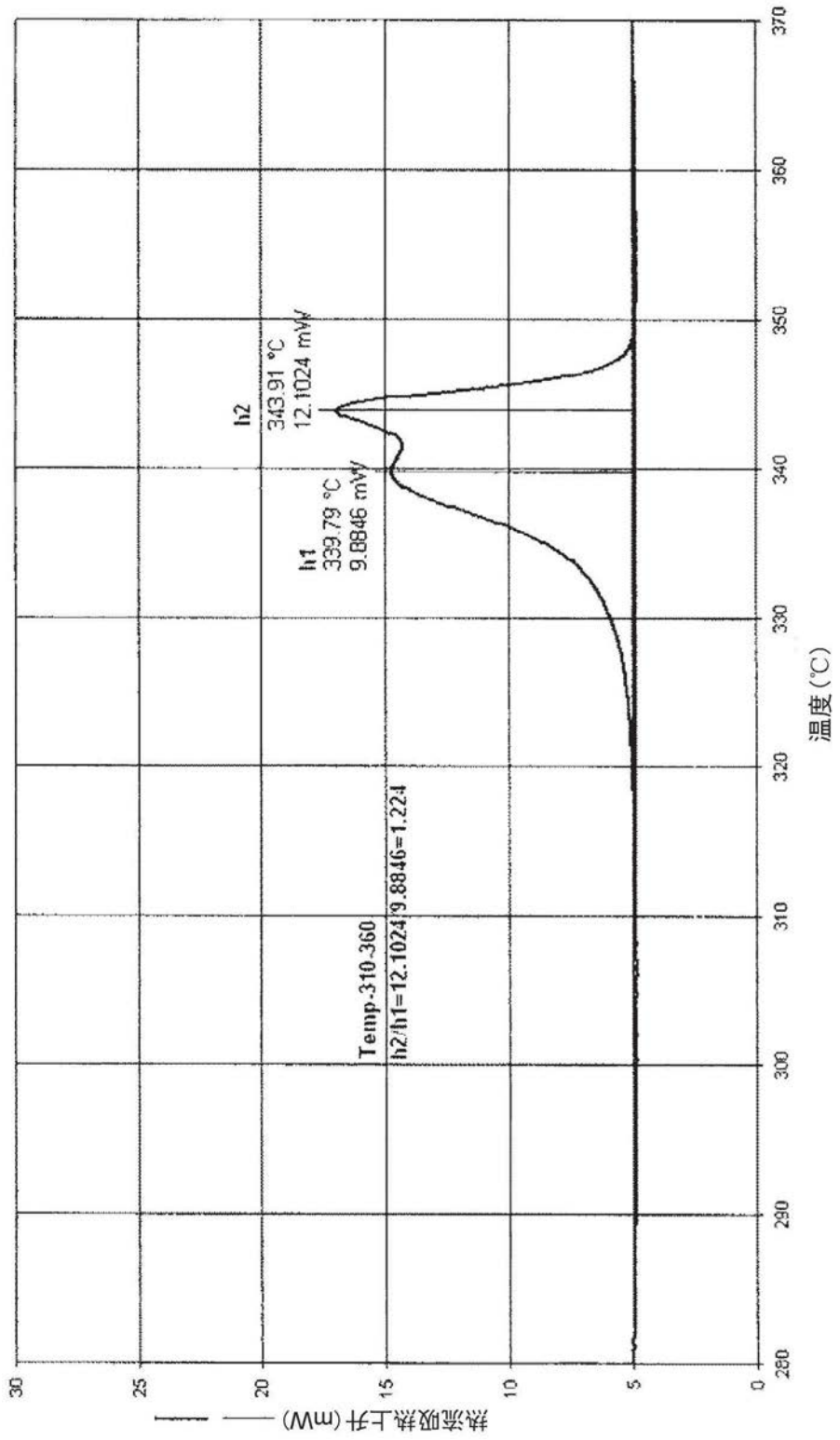

h2
343.91 °C
12.1024 mW
h1
339.79 °C
9.8846 mW
Temp-310-360
h2/h1=12.1024/9.8846=1.224
热流吸热上升(mW)
温度(°C)
30
25
20
15
10
5
0
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370

图3

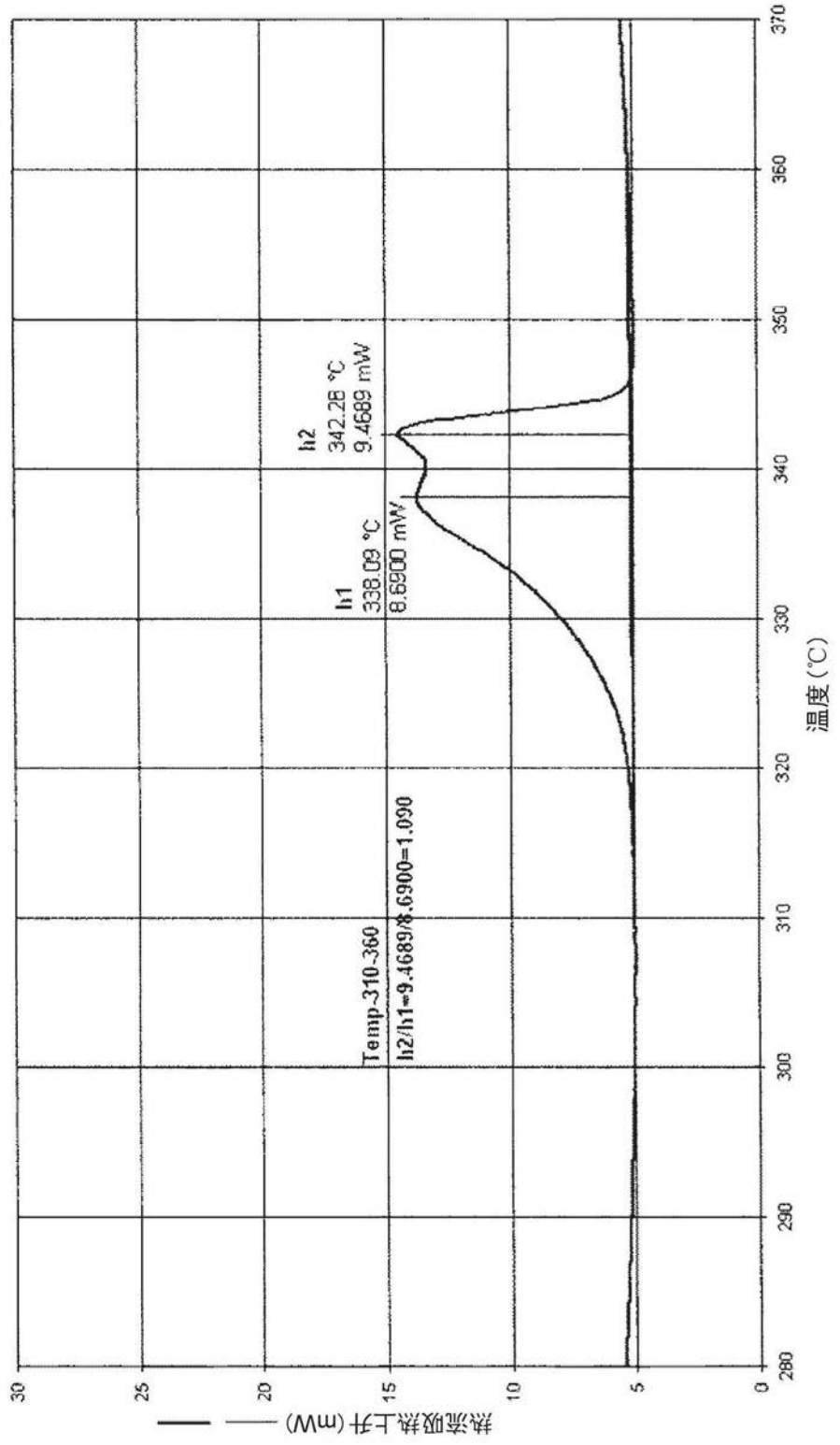

h2
342.28 ℃
9.4689 mW
h1
338.09 ℃
8.6900 mW
Temp-310-360
h2/h1=9.4689/8.6900=1.090
热流吸热上升(mW)
温度(℃)
30
25
20
15
10
5
0
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370

图4