[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08J 3/14
C08J 3/16 C08L 27/18

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98807717.5

[43]公开日 2000年9月6日

[11]公开号 CN 1265688A

[22]申请日 1998.7.28 [21]申请号 98807717.5
[30]优先权
[32]1997.8.1 [33]JP [31]207890/1997
[86]国际申请 PCT/JP98/03344 1998.7.28
[87]国际公布 WO99/06475 日 1999.2.11
[85]进入国家阶段日期 2000.1.28
[71]申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 浅野道男 助川胜通 辻雅之

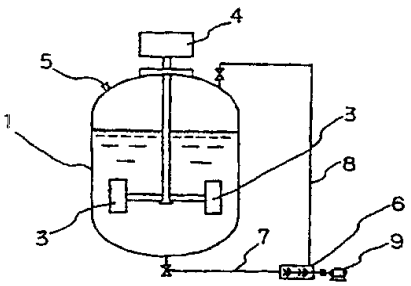
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陇永良

权利要求书3页 说明书29页 附图页数3页

[54]发明名称 聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法

[57]摘要

一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，作为有机液体，使用阻燃性且沸点为0～150℃的溴系有机溶剂、特别是1－溴丙烷。采用该制造方法，可以发挥出显示出特别优良的性能的、与氟利昂系有机液体相匹敌的造粒性能，而且可以安全且便宜地提供粉末特性优良的PTFE粒状粉末，还可以有助于降低臭氧层的破坏、防止地球温暖化。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，是在沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂的存在下将聚四氟乙烯粉末造粒。

2. 权利要求 1 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

3. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其特征在于，将聚四氟乙烯粉末在水中搅拌造粒时，在沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂的存在下搅拌造粒。

4. 权利要求 3 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

5. 权利要求 3 和 4 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，在填料的共存下，将聚四氟乙烯粉末造粒。

6. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其特征在于，将聚四氟乙烯粉末在水中搅拌造粒时，在沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂和表面活性剂的存在下搅拌造粒。

7. 权利要求 6 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

8. 权利要求 6 和 7 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，在填料的共存下，将聚四氟乙烯粉末造粒。

9. 权利要求 6～8 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，表面活性剂的用量，对于聚四氟乙烯粉末或聚四氟乙烯粉末与填料的合计量来说，为 0.01～5 重量%。

10. 权利要求 6 和 7 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，表面活性剂为非离子性表面活性剂和/或阴离子性表面活性剂。

11. 权利要求 10 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，非离子性表面活性剂为具有碳原子数 3～4 的由聚（氧亚烷基）单元构成的疏水性链段和由聚氧（乙烯）单元构成的亲水性链段的非离子性表面活性剂。

12. 权利要求 10 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，阴离子性表面活性剂为具有作为疏水性基团的全氟烷基或全氯氟烷基的含氟表面活性剂。

13. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其特征在于，将聚四氟乙烯粉末与填料一起在水中搅拌造粒时，不是将该粉末与填料预先混合，而是分别投入水中，在表面活性剂的存在下进行搅拌混合，形成浆液状态后，再在沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂的存在下进行搅拌造粒。

14. 权利要求 13 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

15. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其特征在于，将聚四氟乙烯粉末与填料一起在水中搅拌造粒时，将该粉末投入水中，在表面活性剂的存在下进行搅拌，形成浆液状态，向该浆液中添加填料进行混合，然后再在沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂的存在下进行搅拌造粒。

16. 权利要求 15 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

17. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其特征在于，将聚四氟乙烯粉末与填料一起在水中搅拌造粒时，不使聚合后的聚四氟乙烯含水粉末经过干燥工序而将其湿式粉碎后投入水中，在表面活性剂的存在下进行搅拌，形成浆液状态，向该浆液中添加填料进行混合，然后再在沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂的存在下进行搅拌造粒。

18. 权利要求 17 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

19. 权利要求 13～18 任一项中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，表面活性剂的用量，对于聚四氟乙烯粉末与填料的合计量来说，为 0.01～5 重量%。

20. 一种聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其特征在于，将聚四

氟乙烯粉末与填料在不存在水的条件下搅拌造粒时，用沸点为 0～150℃的阻燃性溴系有机溶剂将该粉末与填料的混合物润湿，使机械力发生作用。

21. 权利要求 20 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，溴系有机溶剂为 1－溴丙烷。

22. 权利要求 20 和 21 中所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，使机械力发生作用的方法为转动的方法。

23. 权利要求 1～22 中任一项所述的聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法，其中，聚四氟乙烯是由四氟乙烯 99～99.999 摩尔％与全氟乙烯基醚 1～0.001 摩尔％共聚获得的改性聚四氟乙烯。

说　明　书

聚四氟乙烯粒状粉末的制造方法

技术领域

本发明涉及聚四氟乙烯（PTFE）的粒状粉末的制造方法。

背景技术

由于悬浮聚合法获得的PTFE粉末的粒径在500 μm以上，一旦粉碎，就形成平均粒径不足100 μm的粉末，随后，为了提高粉末特性还要进行造粒，制成平均粒径150～500 μm的粒状粉末。

这种粒状粉末的制造方法（造粒法）很早以来就已被人们所知，大致上分为只使用水的方法、使用水和有机液体的方法、只使用有机液体的方法。

将水和有机液体并用的方法中，还有:

（1）将PTFE粉末在水中、在有机液体的存在下搅拌造粒的方法（称为“水中造粒法”。特公昭44－22619号、特公平3－39105号、特公昭48－37576号、特公昭49－17855号、特公昭60－21694号各公报）；

（2）将PTFE粉末在水中、在有机液体和表面活性剂的存在下搅拌造粒的方法（称为“乳化分散造粒法”。WO 97/11111号单行本）；

（3）将PTFE粉末和填料在水中搅拌造粒时，不使该粉末与填料预先混合而分别投入水中，在表面活性剂的存在下搅拌混合成浆液状态之后，或者只使PTFE粉末形成浆液状态之后添加填料，再在有机液体的存在下搅拌造粒的方法（称为“浆液混合造粒法”。WO 97/15611号单行本）。

另外，作为只使用有机液体的方法有，将PTFE粉末和填料在不存在水的情况下用有机液体湿润，使例如转动等机械力发生作用而造粒的方法（称为“转动造粒法”。特公昭44－22620号、特公昭45－9071号各公报）。

这些造粒法中使用的有机液体，一般认为只要能够润湿 PTFE 粉末表面的即可，而且已知还有在与水并用时，能够与水形成液－液界面的、表面张力在 36 dyn/cm 以下的有机液体。

作为其中特别有用的这种有机溶剂，过去一直使用全氟碳和氯氟碳等所谓氟利昂（フロン）系有机液体，但从防止破坏臭氧层等的环境安全性方面考虑，它们已被禁止使用。

因此，用于 PTFE 粉末造粒法的氟利昂代用品的开发很活跃，曾提出 1,1－二氯－2,2,2－三氟乙烷、1,1－二氯－1－氟乙烷、1,1－二氯－2,2,3,3,3－五氟丙烷、1,3－二氯－1,1,2,2,3－五氟丙烷等 HCFC 系溶剂；二氯甲烷、三氯乙烷、四氯乙烯等氯代烃系溶剂。

然而，这些溶剂的地球温暖化系数（GWP，100 年积分值）皆大于 100，正在确定排出量的限制，实际的使用处于困难的状况。

本发明就是鉴于这种问题而开发的。

发明的公开

本发明的特征在于，在上述各 PTFE 粒状粉末的制造方法中，使用大幅度地降低或者几乎完全避免破坏臭氧层和地球温暖化的阻燃性有机液体。

具体地说，本发明的特征在于，在 PTFE 粒状粉末的制造中，使用阻燃性的、沸点为 0～150℃的溴系有机溶剂。

本发明中使用的溴系有机溶剂，可以是单一成分，也可以是 2 种以上溶剂的混合物。溴系有机溶剂全体成分的沸点优选为 0～150℃，特别优选为 20～100℃，更加优选为 40～80℃。

对附图的简单说明

图 1 为可以用于本发明实施方案 1～3 中的造粒装置的简略截面图。

图 2 为可以用于本发明实施方案 1～3 中的其它造粒装置的简略截面图。

图 3 为用于说明本发明实施方案 4 中使用的圆盘旋转式造粒机的截面模式图。

图 4 为用于说明本发明实施方案 4 中使用的圆盘旋转式造粒机的截面模式图。

图 5 为本发明中用于考察 PTFE 粒状粉末的流动性的装置的简略说明图。

实施发明的最佳方案

作为本发明中使用的阻燃性的、沸点为 0～150℃的溴系有机溶剂有，1－溴丙烷（沸点：71℃）、2－溴丙烷（沸点：59～60℃）、1,2－二溴丙烷（沸点：140～142℃）、1－溴－2－氟乙烷（沸点：71～72℃）、1－溴－3－氟丙烷（沸点：99～101℃）、1,2－二溴氟乙烷（沸点：122.5℃）、1,2－二溴－1,1－二氟乙烷（沸点：92～93℃）、二溴甲烷（沸点：97℃）等。其中，从对人体安全的角度考虑，优选 1－溴丙烷。该 1－溴丙烷对人体没有不良影响，而且，对于 PTFE 粉末的造粒所必须的性质，即润湿 PTFE 的性质优良，另外，与水并用时所要求的与水形成液－液界面的能力优良（表面张力 26 dyn/cm），工业上的易取得性也优良。

进一步地，也可以使沸点超出上述范围、只要满足阻燃性条件的其它有机液体与溴系有机溶剂并存。

在制造体系中存在的有机液体，优选其臭氧破坏系数（ODP）在 0.03 以下，且地球温暖化系数（GWP，100 年积分值）在 10 以下。

1－溴丙烷的臭氧破坏系数（ODP）为 0.021，地球温暖化系数（GWP，100 年积分值）约为 0.3，皆处于上述数值范围内，满足该必要条件。

以下说明使用 1－溴丙烷的场合。

（1）实施方案 1（水中造粒法）

本发明的实施方案 1 是关于这样一种 PTFE 粒状粉末的制造方法，其特征在于，将 PTFE 粉末在水中搅拌造粒时，在 1－溴丙烷的存在下搅拌造粒。

实施方案 1 的制造方法，也可以适用于 PTFE 粉末单独造粒或者与填料一起造粒的场合。

将 1－溴丙烷作为有机液体使用的本发明的水中造粒法，可以按照

以往公知的顺序实施。

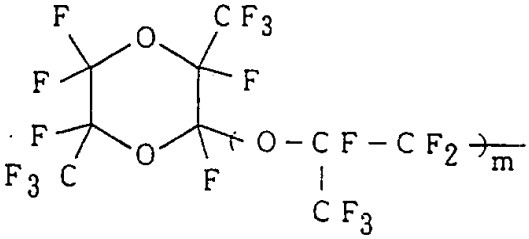
例如，将 PTFE 粉末，如果必要的话，与填料均匀混合，将该粉末在水和 1－溴丙烷的两相液体介质中搅拌混合。介质的温度通常为 10～80℃左右，优选为 55～75℃。搅拌条件对于所获 PTFE 造粒粉末的粉末特性等有影响，但本发明中采用以往公知的搅拌条件。这种以往的 PTFE 水中（湿式）造粒法，除了例如上述专利公报以外，特公昭 47－1549 号公报、特开昭 47－34938 号公报等中也有记载。

实施方案 1 中使用的 PTFE 粉末，优选将采用通常的悬浮聚合法获得的、由例如四氟乙烯（TFE）的均聚物、可与 TFE 共聚的单体与 TFE 的共聚物（改性 PTFE）等构成的粉末粉碎而成，该粉碎后的平均粒径在 200 μm 以下，优选在 100 μm 以下，特别优选在 50 μm 以下，其下限由粉碎装置和粉碎技术等来决定。

作为上述可与 TFE 共聚的单体，可以举出例如式（1）所示的全氟乙烯基醚等：

$$CF_2=CF-OR_f \qquad (I)$$

[式中，R_f 为碳原子数 1～10 的全氟烷基、碳原子数 4～9 的全氟（烷氧烷基）、式（II）所示的有机基团：



(II)

（式中，m 为 0 或 1～4 的整数）

或式（III）所示的有机基团：

$$CF_3CF_2CF_2\text{—}O\text{—}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}\text{—}CF_2\text{—}_n \qquad (III)$$

（式中，n 为 1～4 的整数）]。

全氟烷基的碳原子数为 1～10，优选为 1～5，通过使碳原子数为该范围内的数值，可以原封不动地保持所谓不能熔融成型的性质，而获得耐蠕变性、耐弯曲疲劳性、热加工性优良的效果。

作为这种全氟烷基，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，从耐蠕变性和单体成本的角度考虑，优选全氟丙基。

而且，通过使上述可与 TFE 共聚的单体的聚合比例在 1.0～0.001 摩尔％的范围内，可以原封不动地维持所谓不能熔融成型的性质而获得耐蠕变性优良的效果。特别优选 TFE 99～99.999 摩尔％与全氟乙烯基醚 1～0.001 摩尔％共聚获得的改性 PTFE。

实施方案 1 中使用的粒子是，用锤式粉碎机、具有带桨叶的转子的粉碎机、气流能量型粉碎机、冲击粉碎机等粉碎机，在例如水的存在下或在干燥状态下，将上述 PTFE 粉末粉碎至平均粒径在 200 μm 以下、优选在 100 μm 以下、特别优选 50 μm 以下而获得的粒子。

通过使该粒子的平均粒径处于上述范围内，可以得到造粒获得的粒状粉末的可操作性即粉末流动性和表观密度优良、而且获得的成型制品物性优良的效果。

实施方案 1 中，可以将上述 PTFE 粉末单独造粒，也可以与填料一起造粒，由此可以制造掺入填料的 PTFE 粒状粉末。

作为填料使用亲水性填料时，由于填料的亲水性而容易转移到水相中，难以与 PTFE 粉末均匀混合，即得不到全部所用填料与 PTFE 粉末混合的凝集粉末，存在着其一部分残留在处理水中的难点。该现象被称为填料的分离。

对于这一问题，采用预先对亲水性填料进行疏水化表面处理，使其表面活性降低、接近 PTFE 粉末粒子的表面活性、再进行水中搅拌的方法，或是采用在搅拌时向水性介质中添加具有这种作用的化合物再进行搅拌的方法等。

作为用于进行这种表面处理的化合物，已知的有：（a）具有氨基官能团的硅烷、具有苯基的硅烷和/或可溶性硅氧烷（特开昭 51－548 号公报、特开昭 51－549 号公报、特开平 4－218534 号公报）、（b）碳原子数 12～20 的烃的一元羧酸（特公昭 48－37576 号公报）、（c）脂肪族羧酸的铬配合物（特公昭 48－37576 号公报）、（d）硅氧烷（特

开昭 53－139660 号公报）等，另外还已知（e）用 PTFE 本身被覆亲水性填料的方法（特开昭 51－121417 号公报）。

作为用于进行亲水性填料表面处理的化合物，可以举出例如 γ－氨基丙基三乙氧基硅烷（$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$）、间位－或对位－氨基苯基三乙氧基硅烷（$H_2N-C_6H_4-Si(OC_2H_5)_3$）、γ－脲基丙基三乙氧基硅烷（$H_2NCONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$）、N－（β－氨乙基）－γ－氨基丙基三甲氧基硅烷（$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$）、N－（β－氨乙基）－γ－氨基－丙基甲基二甲氧基硅烷（$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$）等氨基硅烷偶合剂等。另外，除了这些化合物以外，还可以举出例如苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、对氯苯基三甲氧基硅烷、对溴甲基苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基硅烷二醇等有机硅烷化合物。

应予说明，填料具有疏水性的场合下，可以直接使用。

作为填料，可以举出例如玻璃纤维、石墨粉末、青铜粉末、金粉、银粉、铜粉、不锈钢粉末、不锈钢纤维、镍粉、镍纤维等金属纤维或金属粉末、二硫化钼粉末、氟化云母粉末、焦炭粉末、碳纤维、氮化硼粉末、碳黑等无机系纤维或无机系粉末、聚氧苯甲酰聚酯等的芳香族系耐热树脂粉末、聚酰亚胺粉末、四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）粉末、聚苯硫醚粉末等有机系粉末等 1 种或 2 种以上的填料，对它们没有限定。

使用 2 种以上填料时，优选例如玻璃纤维与石墨粉末、玻璃纤维与二硫化钼粉末、青铜粉末与二硫化钼粉末、青铜粉末与碳纤维、石墨粉末与焦炭粉末、石墨粉末与芳香族系耐热树脂粉末、碳纤维与芳香族系耐热树脂粉末等的组合。混合方法可以是湿式法，也可以是干式法。

填料为粉末时，平均粒径优选为 10～1000 μm，为纤维时，平均纤维长度优选为 10～1000 μm。

为了获得 PTFE 粉末与填料的混合物，可以用粉碎混合机、快速混合器、掺混机和混炼机等，将填料均匀混合到例如 200 μm 以下的 PTFE

粉末中，作为其混合比例，对于PTFE粉末100重量份（以下称为“份”）来说，优选上述填料为2.5～100份。

本发明中使用的有机液体为1－溴丙烷。但是，如果希望的话，也可以并用能够与水形成液－液界面、在水中作为液滴存在的其它的有机液体。作为其它的有机液体的具体例，可以使用例如1－丁醇、1－戊醇等醇类；乙醚、丙醚等醚类；甲乙酮、2－戊酮等酮类；戊烷、十二烷等脂肪族烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃；二氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烯、氯仿、氯苯、三氯三氟乙烷、一氟三氯甲烷、二氟四氯乙烷、1,1,1－三氯乙烷、1,1－二氯－2,2,3,3,3－五氟丙烷、1,3－二氟－1,1,2,2,3－五氟丙烷、1,1－二氯－2,2,2－三氟乙烷、1,1－二氯－1－氟乙烷等1－溴丙烷以外的卤代烃等。其中优选1－溴丙烷以外的卤代烃，特别优选1,1,1－三氯乙烷、1,1－二氯－2,2,3,3,3－五氟丙烷、1,3－二氯－1,1,2,2,3－五氟丙烷、1,1－二氯－2,2,2－三氟乙烷、1,1－二氯－1－氟乙烷等氯代烃和氟代烃等。这是因为它们是阻燃性的，而且满足氟利昂限制的要求等。这些其它的有机液体可以是1种，也可以将2种以上组合起来。其它的有机液体的用量为1－溴丙烷的50重量％以下。

作为上述1－溴丙烷（或1－溴丙烷与其它有机液体的合计量）的添加量，对于PTFE粉末重量或PTFE粉末与填料的合计量来说，为30～80重量％（以下称为“％”），优选为40～60％。

采用实施方案1的制法获得的PTFE粒状粉末和掺入填料的PTFE粉末，其粉末流动性优良，表观密度高，颗粒细。而且，使用该PTFE粒状粉末获得的成型制品，其机械强度大，绝缘破坏电压高，白色度高。

实施方案1中，在造粒时，如果并用搅拌和粉末的破碎，则可以达到获得表观密度更高、颗粒更细的造粒物的优良效果。

破碎可以采用将以前作为一次粒子的二次集合体生成的适当大小的造粒物部分破碎来降低二次粒径的手段，例如可以采用所谓用分散桨高速搅拌的方法来进行。

搅拌与破碎可以同时进行，也可以分别进行。

此处，粉末粒子的破碎装置，是指能够将以前作为一次粒子的二次集合体生成的适当大小的造粒物部分破碎而使其二次粒径降低的装置。

用附图举例说明实施方案 2 的制造方法中使用的造粒装置。即，图 1 和图 2 分别为该装置的简略纵截面图。图 1 中，1 为搅拌槽，在该搅拌槽 1 内，在其中央垂直地配置旋转轴 2，在该旋转轴的下端部分放射状地设置搅拌桨 3，而且上端部位连接到马达 4 上。5 为液态介质供给口。6 为破碎机，9 为马达，该破碎机 6 由输送管 7 和 8 分别连接到搅拌槽 1 的底部和上部。作为破碎机 6，可以使用这样一种装置，涡轮机桨叶状切刀在圆筒体的内部旋转，一边输送液态介质，一边破碎该介质中含有的掺入填料的 PTFE 粉末粒子，作为这种装置，适宜使用的是例如具有提供切断和冲击的切刀和定子的管道高速搅拌机（pipeline homomixer）（特殊机化工业（株）制）或粉碎机（（株）小松制作所制）等。于是，为了用它进行造粒，由液态介质供给口 5 向搅拌槽 1 内加入含有掺入填料的 PTFE 粉末的液态介质，用搅拌桨 3 搅拌，在搅拌的同时或是在搅拌之后，用输送管 7 将液态介质从搅拌槽 1 的底部抽出，使其通过破碎机 6，由此将形成时混入的大粒径粒子破碎，由输送管 8 返回到搅拌槽 1 内。通过同时进行或是依次进行或是交替进行这种在搅拌槽 1 内进行的搅拌造粒和在破碎机 6 中进行的大粒径粒子的破碎，可以获得粒度均匀的造粒物。而且，该场合下，即使不开动搅拌机，通过一边只用破碎机 6 破碎粒子，一边使液态介质循环，也可以获得同样的造粒粉末。其理由被认为是破碎机使液态介质循环而达到搅拌的效果。

图 2 为示出实施方案 1 的制法中可以采用的其它造粒装置的实施例的简略纵截面图，在搅拌槽 10 内并列设置破碎机 15（分散桨）和设置在旋转轴 11 上的搅拌桨 12。13 为旋转轴 11 用马达，16 为破碎机 15 用马达。搅拌桨 12 放射状且螺旋状地安装到旋转轴 11 下端部位的桨毂 14 上。因此，该场合下，一边用搅拌桨 12 搅拌槽内的水性介

质，一边将其中含有的掺入填料的 PTFE 粉末造粒，用破碎机 15 进行粒子的破碎。

制造掺入填料的 PTFE 粒状粉末的场合下，优选将上述那样调制的掺入填料的 PTFE 粉末的浆液加入造粒用搅拌槽内，进行搅拌造粒和破碎，但也可以根据不同场合，采用将掺入填料的 PTFE 粉末预先用少量的水润湿，在搅拌槽中与其余的液态介质混合的方法，或者采用预先将液态介质加入搅拌槽中，再向其中加入掺入填料的 PTFE 粉末进行搅拌的方法。

掺入填料的 PTFE 粉末的浆液经过搅拌的效果而被造粒，与此同时或者在造粒之后，将例如 2000 μm 以上的大粒子用破碎机破碎，最后形成不含超过 1000 μm 的粗粒子、平均粒径在 500 μm 以下的均匀粒度的粉末。

（2）实施方案 2（乳化分散造粒法）

本发明的实施方案 2 是关于这样一种 PTFE 粒状粉末的制造方法，其特征在于，将 PTFE 粉末在水中搅拌造粒时，在 1－溴丙烷和表面活性剂的存在下进行搅拌造粒。

实施方案 2 的制造方法，可以适用于 PTFE 粉末单独造粒，或者与填料一起造粒的场合。

应予说明，实施方案 2 中使用的 PTFE 粉末、其它的有机液体、填料、它们的添加量等，可以原封不动地使用实施方案 1 中所说明的各项。

实施方案 2 中，可以认为是在 1－溴丙烷的液滴中进行 PTFE 粉末的造粒，但认为是通过表面活性剂、特别是非离子性表面活性剂和/或阴离子性表面活性剂的作用，使该液滴形成更小、更接近球形的形状，因此可以获得平均粒径小、而且接近球形的粒子，而且粒状粉末的表观密度增大。

作为上述的非离子性表面活性剂，可以举出例如聚氧乙基胺氧化物类、烷基胺氧化物类、聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯脂肪酸酯类、脱水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯脱水山梨

糖醇脂肪酸酯类、甘油酯类、聚氧乙烯烷基胺、具有碳原子数3~4的由聚（氧亚烷基）单元构成的疏水性链段和由聚（氧乙烯）单元构成的亲水性链段的嵌段聚亚烷基二醇类、以及它们的衍生物等。

更具体地说，作为聚氧乙基胺氧化物类，可以举出二甲基氧乙基胺氧化物等。

作为烷基胺氧化物类，可以举出二甲基月桂基胺氧化物、二甲基油基胺氧化物等。

作为聚氧乙烯烷基醚类，可以举出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯山萮基醚等。

作为聚氧乙烯烷基苯基醚类，可以举出聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

作为聚氧乙烯脂肪酸酯类，可以举出聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯等。

作为脱水山梨糖醇脂肪酸酯类，可以举出脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯等。

作为聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类，可以举出聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯等。

作为甘油酯类，可以举出单肉豆蔻酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯等。

另外，作为它们的衍生物，可以举出例如聚氧乙烯烷基苯基－甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐等。

作为具有疏水性链段和亲水性链段的嵌段聚亚烷基二醇类，优选例如式（IV）所示的化合物：

$$H-(OCH_2CH_2)_q-(A)_p-(CH_2CH_2O)_q-H \quad (IV)$$

（式中，A 为

$-CHCH_2O-$ （CH_3）　或　$-CH-CH_2CH_2O-$ （CH_3）

p 为 5～200 的整数，q 为 2～400 的整数）。其中，从易被 PTFE 树脂吸附的观点看，p 优选为 15～40，q 优选为 7～100。

作为它们当中优选的例子，为胺氧化物类、聚氧乙烯烷基苯基醚类和嵌段聚亚烷基二醇类，作为更优选的例子，为聚氧乙基胺氧化物和

$$H-(OCH_2CH_2)_{7\sim100}-(OCH(CH_3)CH_2)_{15\sim40}-(OCH_2CH_2)_{7\sim100}-OH$$

作为市售品，可以举出例如プロノン＃102、＃104、＃208（皆由日本油脂（株）制）。

作为上述非离子性表面活性剂的添加量，对于 PTFE 粉末（或者 PTFE 粉末与填料的合计量）来说，为 0.01～5%，优选为 0.1～0.3%。

在该范围内使用非离子性表面活性剂，可以获得几乎球形的、小粒径且粒度分布窄、粉末流动性优良、表观密度大的粒状粉末。

本发明中，作为表面活性剂，可以单独使用阴离子性表面活性剂，或者与非离子性表面活性剂并用。单独使用时，其用量对于 PTFE 粉末（或者 PTFE 粉末与填料的合计量）来说，为 0.01～5%，并用的场合下，其用量为 0.001～5%（并用的场合，非离子性表面活性剂用量与上述相同）。

作为阴离子性表面活性剂，可以使用例如高级脂肪酸及其盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基磷酸酯等已知的表面活性剂，作为特别优选的阴离子性表面活性剂，可以举出高级醇硫酸酯盐，例如月桂基硫酸钠、或者具有氟代烷基或氯氟代烷基的含氟羧酸系或含氟磺酸系的阴离子性表面活性剂，作为代表性化合物，可以

举出式（V）或者式（VI）示出的化合物：

$$X(CF_2CF_2)_n(CH_2)_mA \qquad (V)$$

$$X(CF_2CFCl)_n(CH_2)_mA \qquad (VI)$$

（式中，X为氢原子、氟原子或氯原子，n为3～10的整数，m为0或1～4的整数，A为羧基、磺酸基或是它们的碱金属或铵残基）。

特别是从避免成型制品着色的观点看，优选具有全氟烷基或全氯氟烷基的含氟阴离子性表面活性剂。作为市售品，可以举出例如全氟辛酸铵水溶液、大金工业（株）制的DS-101等。

作为实施方案2的PTFE粒状粉末的制造方法，可以原封不动地采用过去公知的乳化分散造粒法。作为具体的制造方法，可以举出例如下述的制法，但不限定于这些制造方法。

（不含填料的场合）

向带有锥形桨的200升造粒槽中加入120～150升离子交换水，将温度调节到20～28℃。

将预先粉碎成不足100 μm的PTFE粉末30 kg加入造粒槽中。

一边使锥形桨以400 rpm的转速旋转，一边添加规定量的表面活性剂，2～3分钟后，添加规定量的1－溴丙烷。

以400 rpm的转速继续搅拌5分钟，使1－溴丙烷和PTFE粉末溶合在一起。

将槽内的内容物通过槽外的流动混合器（line mixer）进行10分钟的外部循环。

花15～30分钟将造粒槽内的温度升至37～39℃。应予说明，该升温时间应根据目的造粒物的品质而适宜地改变。

再将造粒槽内的温度在37～39℃下维持15～60分钟，蒸馏除去1－溴丙烷有机液体。在此期间，使锥形桨的旋转数为400 rpm。应予说明，该维持时间应根据造粒物的目的品质而适宜地改变。

搅拌停止后，用150目的筛子，将造粒物与水分离。

使用箱型热风循环式干燥机，将分离的造粒物在165℃下干燥20

小时。

（含有填料的场合）

使用内容量75升的Henshell混合器，将填料和预先粉碎至200μm以下粒径的PTFE粉末的混合物11 kg预混合。

向放入离子交换水5.5～6升的、内容量10升的造粒槽中添加2 kg上述PTFE粉末与填料的混合物。

向其中添加1－溴丙烷450～1500毫升，接着，添加表面活性剂的5%水溶液4～200毫升。接着，在23～27℃的温度范围内，用锥形桨以600～900 rpm的搅拌速度进行5～10分钟的造粒。

应予说明，作为表面活性剂的添加时间，除了上述时间以外，还有例如在添加PTFE粉末与填料的混合物之前、在添加1－溴丙烷之前等，但从优先被液－液界面（即，1－溴丙烷与水的界面）吸附的观点看，优选的时间是从添加1－溴丙烷开始到开始造粒之间。

接着，用100 mmφ的分散桨，以1000～2000 rpm的搅拌速度搅拌2分钟。

接着，在23～27℃的温度范围内，用锥形桨以600～800 rpm的搅拌速度进行0～15分钟的整粒。

然后，继续搅拌，花15～30分钟将造粒槽内的温度升温到37.5～38.0℃的范围内，在该温度下保持0～60分钟。应予说明，填料为例如玻璃纤维、青铜粉末、金粉、银粉、铜粉、不锈钢粉末、不锈钢纤维、镍粉、镍纤维等金属纤维或金属粉末时，从填料分离的观点看，不进行该温度保持工序。

接着，停止搅拌，用150目的筛子将造粒物与水分离，在电炉内、在120～250℃下，将该造粒物干燥15～20小时，获得掺入填料的PTFE粒状粉末。

实施方案2中，与实施方案1同样地进行造粒时，通过并用搅拌和粉末的破碎，可以进一步提高表观密度，并使颗粒更细。

采用实施方案2的制造方法获得的（掺入填料的）PTFE粒状粉末，同时满足粉末特性优良、高表观密度、高颗粒细化度、窄粒度分布、

低带电量等所谓特性。而且，由该粒状粉末获得的成型制品的机械强度大，较没有掺入填料的成型制品的电绝缘性和白色度优良。

（3）实施方案 3（浆液混合造粒法）

本发明的实施方案 3 是关于浆液混合造粒法，可以采取以下 3 种方案。

（A）一种掺入填料的 PTFE 粒状粉末的制造方法，其特征在于，将悬浮聚合法获得的 PTFE 粉末与填料一起在水中搅拌造粒时，不是将该粉末与填料预先混合，而是分别投入水中，在表面活性剂的存在下进行搅拌混合，形成浆液状态后，再在 1－溴丙烷的存在下进行搅拌造粒（以下也称为“实施方案 3A）。

（B）一种掺入填料的 PTFE 粒状粉末的制造方法，其特征在于，将悬浮聚合法获得的 PTFE 粉末与填料一起在水中搅拌造粒时，将该粉末投入水中，在表面活性剂的存在下进行搅拌，形成浆液状态，向该浆液中添加填料进行混合，然后再在 1－溴丙烷的存在下进行搅拌造粒（以下也称为“实施方案 3B）。

（C）一种掺入填料的 PTFE 粒状粉末的制造方法，其特征在于，将悬浮聚合法获得的 PTFE 粉末与填料一起在水中搅拌造粒时，不使作为该粉末的 PTFE 含水粉末经过干燥工序而将其湿式粉碎后投入水中，在表面活性剂的存在下进行搅拌，形成浆液状态，向该浆液中添加填料进行混合，然后再在 1－溴丙烷的存在下进行搅拌造粒（以下也称为“实施方案 3C）。

实施方案 3A 中，不必将 PTFE 粉末与填料预先混合，作为投入到水中的方法，可以举出例如先投入 PTFE 粉末，或是先投入填料、或是将它们同时投入的方法等。

实施方案 3A 中，将 PTFE 粉末和填料投入到水中，添加表面活性剂之后进行搅拌，使 PTFE 粉末和填料被水润湿，继续搅拌，使 PTFE 粉末、填料和水形成均匀混合物的状态，即形成浆液状态。该浆液通常为粘度 10～1000 cps 的粘稠物。

形成浆液状态之后，添加 1－溴丙烷进行搅拌，由此在 1－溴丙烷

的液滴中开始造粒，通过已经存在的表面活性剂的作用，该液滴能够保持更小且更接近球形的状态。

实施方案 3B 中，先将 PTFE 粉末投入水中，再投入表面活性剂，PTFE 被水润湿，进行搅拌，由此形成与水的均匀混合物。形成这种浆液状态之后，再投入填料进行搅拌，获得 PTFE 粉末、填料和水的均匀混合物（粘度 10～1000 cps 的粘稠物）。

添加填料后，可以与实施方案 3A 同样地进行浆液造粒。

实施方案 3C 中，如下述那样，不使 PTFE 含水粉末经过干燥工序，而将其湿式粉碎后投入水中，加入表面活性剂后开始搅拌，形成上述的浆液状态，与实施方案 3B 同样地添加填料，使 PTFE 粉末与填料均匀混合。

添加填料后，可以与实施方案 3A 同样地进行浆液造粒。

应予说明，实施方案 3 的任一方案中，皆可以预先将表面活性剂加入水中。

实施方案 3 中使用的 PTFE 粉末，与实施方案 1 中使用的 PTFE 粉末相同。该 PTFE 粉末干燥后的含水率通常在 0.1 重量％以下，优选在 0.02 重量％以下。

实施方案 3 中，作为 PTFE 粉末，除了干燥粉末以外，还可以使用 PTFE 含水粉末，可以举出例如将与上述 PTFE 粉末同样的由悬浮聚合法获得的、从聚合体系中取出的平均粒径 2～3 mm 的 PTFE 粗粒子，用例如管道高速搅拌机（pipeline homomixer）进行粗粉碎，形成平均粒径 200～1000 μm、含水率 5～30 重量％的 PTFE 含水粉末。接着，将该 PTFE 含水粉末投入下述的自由粉碎机中，将设有许多孔径 0.1～0.3 mm 的孔的筛网作为分级用多孔板，在动力 2.2 kW、处理量 1.0～100 kg/hr 的条件下进行湿式粉碎，获得平均粒径 20～100 μm、含水率 5～30 重量％的粉末，使用这种含水粉末的场合下，不再需要用于获得上述 PTFE 粉末的干燥工序。

实施方案 3C 中，PTFE 含水粉末的湿式粉碎，可以使用以湿状态、且以冲击力进行粉碎的形式的粉碎机来进行。已知这种粉碎机有各种

各样的形式，希望在上述湿式粉碎过程中，可以在粉碎的同时只将粉碎至所希望粒径的微细粉末连续地取出，因此，在选择用冲击锤施加冲击力类型的粉碎机时，希望冲击锤线速度尽可能大的粉碎机。

满足这种条件的粉碎机之一，可以举出例如奈良机械制作所（株）制造的“自由粉碎机（JIYUMILL）”。该粉碎机具有这样的结构：粉碎室呈扁平的圆柱形，在其对面的2个侧壁上嵌入许多截面为长方形乃至长椭圆形的棒状突起，在粉碎室的中央旋转的圆盘状转子与上述2个侧壁面平行地设置，在该转子的内外表面上嵌入许多与侧壁同样的棒状突起，以使其在转子旋转时，不与上述侧壁的棒状突起相撞。

上述PTFE含水粉末被供给到该粉碎机的中心部位，一边被转子旋转的离心力向外围方向驱赶，一边撞到侧壁和转子的棒状突起上，被该冲击力粉碎。在粉碎室的转子旋转方向的外围上设置环状的多孔板，只有比多孔板孔径小的粉碎了的粒子才能通过该孔而被取出到多孔板的外侧。该多孔板可以是金属等的丝网，也可以采用在金属等薄板上钻凿出许多孔的各种板。所获粒子的粒径随着该孔径而变化，孔径越小，所获粒子的粒径越小，但由于粒子被水湿润，实际上取出的粒子粒径比多孔板上开孔的孔径小很多。

上述的自由粉碎机，即使粉末为湿润状态也可以进行微粉碎，认为其理由之一在于，可以获得例如转子的线速度为100 m/s左右的高速的转子旋转速度。

应予说明，作为可以获得与上述自由粉碎机同等程度以上的线速度的锤式粉碎机，有例如细川ミクロン（株）制造的“コロプレックス”和“コントラプレックス”、日本ニューマチック（株）制造的“ファインミル”等。它们皆适于在干式条件下进行粉碎，一旦在水的共存下使用，则不是线速度降低，就是由于作为分级装置使用风力分级法，粉碎物润湿的场合下不能发挥风力分级的功能，会出现所谓比目的粒径大的粒子被分级、排出的现象。而且，作为基本上采用湿式粉碎的粉碎机，有胶体磨和磨碎机等剪切研磨机，但这些粉碎机由于极端的剪切力使PTFE粉末发生变质而不能使用。

应予说明，实施方案 3 中，在造粒时，与实施方案 2 同样，也可以并用搅拌和粉末的破碎。

应予说明，对于实施方案 3 中使用的其它有机液体、填料、表面活性剂、它们的添加量等，可以原封不动地使用实施方案 1 中所说明的各项。

作为实施方案 3A～3C 的具体例，可以举出例如以下的制造方法。

实施方案 3A

向内容量 10 升的造粒槽中加入 1～5 升离子交换水。向其中加入 PTFE 粉末 0.9～1.9 kg、接着加入填料 0.075～0.8 kg。

接着，加入表面活性剂的 5% 水溶液 4～200 毫升，用 100 mmϕ 的分散桨，以 2000～3000 rpm 的搅拌速度搅拌 2～5 分钟，形成浆液状态，再继续搅拌 5～10 分钟。

再添加 1－溴丙烷 450～1500 毫升，用 100 mmϕ 的分散桨，以 1000～2000 rpm 的搅拌速度搅拌 1～2 分钟，造粒。

接着，追加水 0.5～5 升，在 10～30℃ 的温度范围内，用锥形桨以 600～900 rpm 的搅拌速度整粒 0～30 分钟。

接着，花 15～60 分钟，将造粒槽内的温度升温至 37.5～38.0℃ 的范围内，在该温度下保持 0～60 分钟。

应予说明，填料为例如玻璃纤维、青铜粉末、金粉、银粉、铜粉、不锈钢粉末、不锈钢纤维、镍粉、镍纤维等金属纤维或金属粉末时，从填料的分离观点看，不进行该温度保持工序和上述 1－溴丙烷添加之后用分散桨混合的工序。

接着，停止搅拌，用 150 目的筛子将造粒物与水分离，在电炉内、在 165℃ 下将该造粒物干燥 16 小时，获得掺入填料的 PTFE 粒状粉末。

采用实施方案 3A 的制造方法，可以获得这样一种粒状粉末，它可同时满足例如高表观密度、高颗粒细化度、窄粒度分布、低带电量的所谓粉末特性，具有使成型制品表面平滑的所谓粉末物性和优良的机械强度、电绝缘性、白色度等所谓成型制品物性。特别是由于粒度分布窄，不需要象过去那样用筛子将小粒径粒子取出并将 PTFE 粉末与填

料预先混合的繁杂工序，是用过去的制造方法得不到的掺入填料的PTFE粒状粉末的制造方法。

实施方案3B

向内容量10升的造粒槽内加入1~5升离子交换水。向其中添加PTFE粉末0.9~1.9 kg。

接着，添加表面活性剂的5%水溶液4~200毫升，用100 mmφ的分散桨，以2000~3000 rpm的搅拌速度搅拌2~5分钟，形成浆液状态。

接着，添加填料0.075~0.8 kg，用100 mmφ的分散桨，以2000~4000 rpm的搅拌速度搅拌2~15分钟，进行混合。

再添加1-溴丙烷，从该操作以后直到获得掺入填料的PTFE粒状粉末的工序，与实施方案3A的方法相同。

采用实施方案3B的制造方法，可以获得这样一种粒状粉末，它可同时满足例如高表观密度、高颗粒细化度、窄粒度分布、低带电量的所谓粉末特性，具有使成型制品表面平滑的所谓粉末物性和优良的机械强度、电绝缘性、白色度的所谓成型制品物性。特别是由于粒度分布窄，不需要象过去那样用筛子将小粒径粒子取出并将PTFE粉末与填料预先混合的繁杂工序，是用过去的制造方法得不到的掺入填料的PTFE粒状粉末的制造方法。

实施方案3C

将从通常的悬浮聚合法的聚合体系中取出的平均粒径2~3 mm的PTFE粗粒子用管道高速搅拌机（pipeline homomixer）粗粉碎，获得平均粒径200~1000 μm、含水率5~30%的PTFE含水粉末。

接着，将该PTFE含水粉末加入上述自由粉碎机中，将设有许多孔径0.1~0.3 mm的孔的筛网作为分级用多孔板，在动力2.2 kW、处理量1.0~100 kg/hr的条件下进行湿式粉碎，获得平均粒径20~100 μm、含水率5~30%的粉末，从将该粉末1.575~2.6 kg添加到离子交换水中的工序以后、直到获得本发明的掺入填料的PTFE粒状粉末的工序，与实施方案3B的方法相同。

采用实施方案 3B 的制造方法，可以获得这样一种粒状粉末，它可同时满足例如高表观密度、高颗粒细化度、窄粒度分布、低带电量的所谓粉末特性，具有使成型制品表面平滑的所谓粉末物性和优良的机械强度、电绝缘性、白色度的所谓成型制品物性。特别是由于粒度分布窄，不需要象过去那样用筛子将小粒径粒子取出并将 PTFE 粉末与填料预先混合的繁杂工序，是用过去的制造方法得不到的掺入填料的 PTFE 粒状粉末的制造方法。

（4）实施方案 4（转动造粒法）

本发明的实施方案 4 是关于这样一种 PTFE 粒状粉末的制造方法，其特征在于，将 PTFE 粉末与填料在不存在水的条件下搅拌造粒时，用 1－溴丙烷将该粉末与填料的混合物润湿，使机械力发生作用。

实施方案 4 的特征在于，在不存在水的条件下，用 1－溴丙烷使该粉末与填料的混合物湿润。此处所说的湿润，是指 PTFE 粉末和填料用 1－溴丙烷润湿的状态。湿润状态也根据填料的种类与用量等而变化，通常情况下，1－溴丙烷的添加量，对于 PTFE 粉末和填料的混合粉末 100 份来说，为 20～100 份，优选为 30～60 份。

能够在该实施方案 4 中使用的 PTFE 粉末、填料、它们的混合比，可以采用实施方案 1 中说明的各项。

实施方案 4 中，使机械力作用于用 1－溴丙烷湿润的 PTFE 粉末与填料的混合粉末上。作为使机械力发生作用的方法，优选例如转动的方法。

实施方案 4 中所说的转动，是指一边使 PTFE 粒子之间相互摩擦粘合，或者一边使该粒子与造粒机内的壁面接触，一边旋转、移动。作为用于转动 PTFE 粉末进行造粒的造粒机，可以举出例如圆盘旋转式造粒机、V 型掺合机、C 型掺合机、倾斜圆盘和侧面旋转式造粒机等。

图 3 和图 4 为用于说明能够用于实施方案 4 中的圆盘旋转式造粒机的截面模式图。

图 3 中，21 为圆盘旋转式造粒机，由具有旋转圆盘 22、侧板 23 和切碎机叶片 25 的粉碎机 24 构成。侧板 23 由垂直于旋转圆盘 22 的

部分 B 和以角度θ向内侧倾斜的锥形部位 C 构成。A 为底部的直径。通过充分平衡地设计这些构成，可以平稳地形成 PTFE 粉末流 26。作为这种造粒机，已知例如深江工业（株）制造的高速混合机 FS-10 型。

粉碎机 24 的位置和大小，对于与上述 PTFE 粉末的混合、转动、造粒有很大的影响，该切碎机叶片 25 的位置，与旋转圆盘 22 以接近的状态距离 2～3 mm，沿着容器分散的粉末皆碰撞到切碎机叶片 25 上，可以将造粒时产生的结块粉碎。

而且，注入液体进行造粒的场合下，造粒之后的粉末粒径根据粉碎机 24 的旋转次数而定，因此，使用变压器进行无级变速。

旋转圆盘 22 的旋转数即使恒速旋转也没有问题，如图 4 那样，只要成为使粉末流 26 形成最佳状态的适当的旋转数即可。

应予说明，图 4 中，21～26 与上述相同，27 表示 PTFE 粉末。

旋转圆盘 22 的线速度根据上述粉末的种类而不同，大约 5～10 m/秒较合适。

作为实施方案 4 的 PTFE 粒状粉末的制造方法，可以举出例如以下的制法。

向上述圆盘旋转式造粒机（内容量 10 升）中加入 PTFE 粉末 1000 g，一边使旋转圆盘以 600～800 rpm 的转速旋转并使粉碎机以 4000～4600 rpm 的转速旋转，一边花 5～10 分钟进行均匀混合。

接着，在保持上述旋转数的状态下，花 2～5 分钟添加 0.3～1 重量％的特定的非离子性表面活性剂的水溶液 400～1500 ml，再花 0.5～3 分钟使该水溶液溶合在一起。

接着，使上述圆盘的旋转数为 50～800 rpm，使粉碎机的旋转数为 50～200 rpm，再花 10～30 分钟用蒸汽加热夹套，由此将内容物加热至 70～75℃的温度范围内，转动 0～20 分钟，造粒。经过这样的造粒，使粒状粉末的表观密度增大，该粉末中的粒子形状为球形。

接着，取出内容物，在电炉内，在 165℃下干燥 16 小时，获得 PTFE 粒状粉末。

在实施方案 4 中，获得例如高流动性且具有高表观密度的所谓粉

末物性和成型制品物性的粒状粉末。

以下，基于实施例说明本发明的制造方法，但本发明不受这些实施例的限定。

应予说明，本发明中获得的PTFE粒状粉末的各物性的测定方法如下。

表观密度：按照JIS K 6891－5.3进行测定。

粉碎后的平均粒径（一次粒子的粒径）

湿筛法：使用JIS标准筛20目（筛孔840 μm）、250目（筛孔62 μm）、270目（筛孔53 μm）、325目（筛孔44 μm）以及400目（筛孔37 μm）。首先，将20目筛子重叠到250目筛子上。将5 g粉末试样装到20目筛子上，使用淋浴式喷雾器，以约3升/m^2的比例，喷淋四氯化碳约30秒，由此冲到下方筛子上。如果试样被完全冲下去，取下上方的筛子，将下方筛子各处喷雾约4分钟。然后，将下方筛子空气干燥，测定该筛子上保留的干燥粉末的重量。使用20目筛子与其它3个目数小的筛子之一，分别使用5 g新的粉末试样重复进行该一连串的操作。为了获得累计百分率，将各筛子上保留的粉末重量乘上20，接着将这些数值在对数概率纸上对筛孔作图。用直线将这些点连接起来，读出相当于累计重量百分率值50（d_{50}）和84（d_{34}）的粒径，按下述公式计算湿筛尺寸（d_{ws}）（wet sieve size）而求得。

$$\mathrm{Log_e}\ d_{WS} = \log_e\ d_{50} - \frac{1}{2}\ (\log_e\ \frac{d_{34}}{d_{50}}\ )^2$$

流动性：按照特开平3－259925号公报中所记载的方法测定。

即，作为测定装置，如图5（与特开平3－259925号公报中记载的图3相对应）所示，使用支持台42上支持的上下漏斗31和32，使其中心线一致。上部漏斗31的入口33的直径为74 mm，出口34的直径为12 mm，从入口33到出口34的高度为123 mm，出口34处有隔板35，可以由它来适宜地保持其中的粉末和使其落下。下部漏斗32的入口36的直径为76 mm，出口37的直径为12 mm，从入口36到出口37

的高度为 120 mm，在与上部漏斗同样的出口 37 处设有隔板 38。调节上部漏斗与下部漏斗的距离，以使各隔板之间为 15 cm。应予说明，图 5 中，39 和 40 分别为各漏斗的出口盖，41 为承接落下粉末的托盘。

流动性的测定是将被测定粉末约 200 g 在调温至 23.5～24.5℃的室内放置 4 小时以上，用 10 目筛（筛孔 1680 微米）筛分，然后在相同温度下进行。

（I）首先，将容量 30 cc 的玻璃杯正好 1 杯的被测定粉末加入上部漏斗 31，然后立即拔出隔板 35，使粉末落向下部漏斗。没有落下时用金属丝捅落。从粉末完全落到下部漏斗 32 中起放置 15±2 秒后，拔出下部漏斗的隔板 38，观察粉末是否从出口 37 跌落下来，将此时在 8 秒以内全部跌落的场合判定为落下。

（II）重复 3 次与上述同样的测定，看是否落下，3 次中有 2 次以上跌落的场合判定为流动性“良好”，1 次也没落下的场合判定为“不良”。3 次中仅有 1 次跌落的场合，再进行 2 次相同的测定，该 2 次都落下的场合最终将该粉末的流动性判定为“良好”，此外的场合判定为流动性“不良”。

（III）对于采用以上的测定判定为流动性“良好”的粉末，将以下相同的、容量 30 cc 的玻璃杯 2 杯的粉末加入上部漏斗中，与上述同样地进行测定，结果为流动性“良好”时，逐渐增加粉末的杯数，直到变为“不良”，最高测定到 8 杯为止。进行各次测定时，可以重复使用上次测定中从下部漏斗流出的粉末。

（IV）以上的测定中，PTFE 粉末的用量越多，跌落越难。

因此，将流动性变为“不良”时的杯数减去 1 的数值定为该粉末的“流动性”。

粒状粉末的平均粒径和粒度分布 A：将 10 目、20 目、32 目、48 目、60 目和 80 目（英寸目）的标准筛从上到下依次重叠，在 10 目筛子上装上 PTFE 粒状粉末，振动筛子，使 PTFE 粒状粉末逐渐细小地向下方落下，求出各筛子上残留的 PTFE 粒状粉末以％表示的比例，然后在对数概率纸上，标出与各筛子的网眼（横轴）相对应的残留比例的

累计百分比（纵轴），用直线将这些点连接起来，在该直线上求出比例为 50％的粒径，将该数值作为平均粒径。另外，将分别残存在 10 目、20 目、32 目、48 目、60 目和 80 目筛子上的粒状粉末的重量％作为粒度分布 A。

粒度分布 B：为直径为平均粒径 0.7～1.3 倍的粒子占全部粒子的重量比例，由将平均粒径乘上 0.7 倍或 1.3 倍的数值计算出来，在累计曲线中找到该点，由此求出重量比例。

拉伸强度（以下也称为 TS）和伸长度（以下也称为 EL）：在内径 100 mm 的模具中充填 25 g 粉末，用约 30 秒钟缓缓地施加压力，直到最终压力达到约 500 kg/cm^2，再将该压力保持 2 分钟，制成预成型体。从模具中取出预成型体，将该预成型体放入保持在 365℃下的电炉中，焙烧 3 小时后取出，获得烧结体。从该烧结体上按 JIS 3 号哑铃形冲出样条，按照 JIS K 6891-5.8 的标准，使用总荷重 500 kg 的自动记录仪，以 200 mm/分的拉伸速度进行拉伸，测定断裂时的应力和伸长度。

Z 值（白色度）：将造粒粉末 200 g 充填到直径 50 mm 的模具中，以 500 kg/cm^2 的成型压力保持 5 分钟，以 50℃/hr 的升温速度将获得的预成型制品（直径约 50 mm，厚 50 mm）从室温升温至 365℃，在 365℃下保持 5.5 小时后，以 50℃/hr 的速度冷却，获得成型制品，在从其端部起约 25 mm（中心部分）处，用车床横向切割，按照国际照明委员会制定的 XYZ 系的 Z 值测定法，测定截下来的部分中心部的 Z 值。

绝缘破坏电压：切削 Z 值测定方法中成型的成型块，制成厚度 0.1 mm 的薄片，按照 JIS K 6891 的标准，测定该薄片的绝缘破坏电压。

实施例 1

向内容量 10 升的造粒槽内加入 6.5 升离子交换水，接着加入粉碎后平均粒径为 120 μm 的 PTFE 粉末（大金工业（株）制造的ポリフロン M-111，改性 PTFE）1.5 kg。接着，添加 1－溴丙烷 850 ml，然后用锥形桨以 800 rpm 的速度搅拌（在 25±2℃下搅拌 5 分钟），造粒。

再用 100 mmφ 的分散桨以 2000 rpm 的速度继续搅拌 2 分钟，将粒

径较大的粒子破碎，制成 500 μm 以下的造粒粉末，接着用锥形桨以 800 rpm 的速度搅拌（在 25±2℃下搅拌 10 分钟），整粒。

一边继续搅拌，一边花 30 分钟升温至 68℃，然后停止搅拌，用 150 目的筛子收集造粒粉末。

将获得的粒状粉末在电炉中进行干燥（在 165℃下干燥 16.5 小时）。

采用上述方法考察所获 PTFE 粒状粉末的表观密度、流动性、粒度分布 A 和平均粒径、粒度分布 B。结果示于表 1 中。

比较例 1

代替实施例 1 中的 1-溴丙烷，使用二氯甲烷 900 ml，使温度升高到 38℃，除此之外，同样地进行造粒，与实施例 1 同样地评价 PTFE 粒状粉末。

结果示于表 1 中。

表 1

		实施例 1	比较例 1
制造条件	有机液体	1-溴丙烷	二氯甲烷
	PTFE/有机液体比（kg/ml）	1.5/850	1.5/900
	表面活性剂	-	-
	填料（重量份） （对 PTFE 100 重量份）	-	-
PTFE粒状粉末的性状	表观密度（g/cm^3）	0.761	0.752
	流动性	5.5	3.0
	粒度分布 A（%）		
	10 on	0.0	1.9
	20 on	9.1	43.9
	32 on	42.2	15.8
	48 on	18.8	9.6
	60 on	3.5	5.7
	80 on	6.1	0.0
	80 pass	18.8	23.1
	平均粒径（μm）	513	750
	粒度分布 B（%）	33.9	22.0
成型制品的物性	机械特性		
	TS（kgf/cm^2）	347	339
	EL（%）	392	389
	绝缘破坏电压（V）	9.1	6.2
	Z 值	102	101

应予说明，表中的粒度分布 A 栏的“10 on”表示在 10 目筛子上残存的粒子比例，“20 on”表示在 20 目筛子上残存的粒子比例，“32 on”表示在 32 目筛子上残存的粒子比例，“48 on”表示在 48 目筛子上残存的粒子比例，“60 on”表示在 60 目筛子上残存的粒子比例，

"80 on"表示在80目筛子上残存的粒子比例，"80 pass"表示通过80目筛子的粒子比例。

实施例2

向内容量10升的造粒槽内加入6.5升离子交换水，接着加入粉碎后平均粒径为120 μm的PTFE粉末（大金工业（株）制造的ポリフロン M-111）1.5 kg。接着，添加非离子性表面活性剂プロノン#102（日本油脂（株）制。丙二醇的环氧乙烷嵌段共聚物（聚氧丙烯链段的分子量为1250，聚氧乙烯链段的分子量为250）的20%水溶液75 ml，再添加1-溴丙烷850 ml，然后用锥形桨以800 rpm的速度搅拌（在25±2℃下搅拌10分钟），造粒。

再用100 mmφ的分散桨以2000 rpm的速度继续搅拌2分钟，将粒径较大的粒子破碎，制成500 μm以下的造粒粉末，接着用锥形桨以800 rpm的速度搅拌（在25±2℃下搅拌10分钟），整粒。

一边继续搅拌，一边花30分钟升温至68℃，然后停止搅拌，用150目筛子收集造粒粉末。

将获得的粒状粉末在电炉中进行干燥（在165℃下干燥16.5小时）。

采用上述方法考察所获PTFE粒状粉末的表观密度、流动性、粒度分布A和平均粒径、粒度分布B。结果示于表2中。

比较例2

代替实施例2中的1-溴丙烷，使用二氯甲烷900 ml，使温度升高到38℃，除此之外，同样地进行造粒，与实施例1同样地评价PTFE粒状粉末。

结果示于表2中。

表 2

		实施例 2	比较例 2
制造条件	有机液体	1－溴丙烷	二氯甲烷
	PTFE/有机液体比（kg/ml）	1.5/850	1.5/900
	表面活性剂	プロノン＃102	プロノン＃102
	填料（重量份）（对 PTFE 100 重量份）	－	－
PTFE 粒状粉末的性状	表观密度（g/cm^3）	0.784	0.768
	流动性	8.0	3.5
	粒度分布 A（%）		
	10 on	0.0	0.0
	20 on	1.8	5.9
	32 on	25.0	41.9
	48 on	36.9	29.3
	60 on	9.7	4.9
	80 on	10.7	5.1
	80 pass	14.8	11.6
	平均粒径（μm）	374	485
	粒度分布 B（%）	41.8	39.6
成型制品的物性	机械特性		
	TS（kgf/cm^2）	371	350
	EL（%）	383	382
	绝缘破坏电压（V）	8.7	7.6
	Z 值	100	99

实施例 3

向内容量 10 升的造粒槽内加入 1.5 升离子交换水，再依次添加粉碎后平均粒径为 120 μm 的 PTFE 粉末（大金工业（株）制造的ポリフロン M-111）1.275 kg（干燥基准）和预先用氨基硅烷偶合剂进行疏

水处理的玻璃纤维（日本电气硝子（株）制造的 EPG 40M-10A，平均直径 12 μm，平均纤维长度 80 μm）0.225 kg。

接着，添加作为特定非离子性表面活性剂的聚丙二醇的环氧乙烷嵌段共聚物（日本油脂（株）制プロノン＃102）5 重量％水溶液 90 ml。

接着，用 100 mmφ的分散桨以 3000 rpm 的搅拌速度搅拌 2 分钟，PTFE 粉末和填料被水润湿，形成粘度 10～1000 cps 的粘稠浆液状态，再在该状态下搅拌 3 分钟混合。

接着，添加 1－溴丙烷 700 ml，然后用锥形桨以 800 rpm 的速度搅拌（在 25±2℃下搅拌 5 分钟），造粒。

再用 100 mmφ的分散桨以 2000 rpm 的搅拌速度继续搅拌 2 分钟，将粒径较大的粒子破碎，制成 500 μm 以下的造粒粉末。

接着，追加 4.5 升水，用锥形桨以 800 rpm 的速度搅拌，在 25℃±2℃下整粒 15 分钟。

接着，花 20 分钟将槽内温度升温至 38℃，停止搅拌，用 150 目筛子将造粒物与水分离，将获得的造粒物在电炉内、在 165℃下干燥 16 小时，获得本发明的掺入填料的 PTFE 粒状粉末。与实施例 1 同样地评价该 PTFE 粒状粉末。

结果示于表 3 中。

比较例 3

代替实施例 3 中的 1－溴丙烷 700 ml，使用二氯甲烷 750 ml，除此之外，同样地进行造粒，与实施例 1 同样地评价 PTFE 粒状粉末。

结果示于表 3 中。

表 3

		实施例 3	比较例 3
制造条件	有机液体	1－溴丙烷	二氯甲烷
	PTFE/有机液体比（kg/ml）	1.5/850	1.5/900
	表面活性剂	プロノン＃102	プロノン＃102
	填料（重量份）	玻璃纤维	玻璃纤维
	（对 PTFE 100 重量份）	（20）	（20）
PTFE粒状粉末的性状	表观密度（g/cm^3）	0.84	0.80
	流动性	8.0	8.0
	粒度分布 A（％）		
	10 on	0.2	0.4
	20 on	1.0	1.6
	32 on	38.6	40.6
	48 on	54.6	51.0
	60 on	4.2	3.8
	80 on	1.2	2.0
	80 pass	0.2	0.6
	平均粒径（μm）	460	480
	粒度分布 B（％）	59.6	56.8
成型制品的物性	机械特性		
	TS（kgf/cm^2）	213	208
	EL（％）	320	318

产业上的利用可能性

根据本发明，作为有机液体，使用阻燃性且沸点为 0～150℃的溴系有机溶剂，特别是 1－溴丙烷，在各种 PTFE 粒状粉末的制造方法中，可以发挥出显示出特别优良的性能的、与氟利昂系有机液体相匹敌的造粒性能，而且可以安全且便宜地提供粉末特性优良的 PTFE 粒状粉末，还可以有助于降低臭氧层的破坏、防止地球温暖化。

说 明 书 附 图

图 1

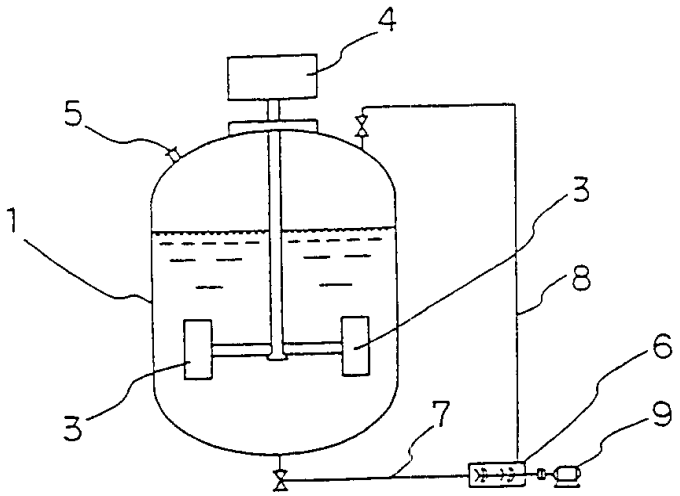
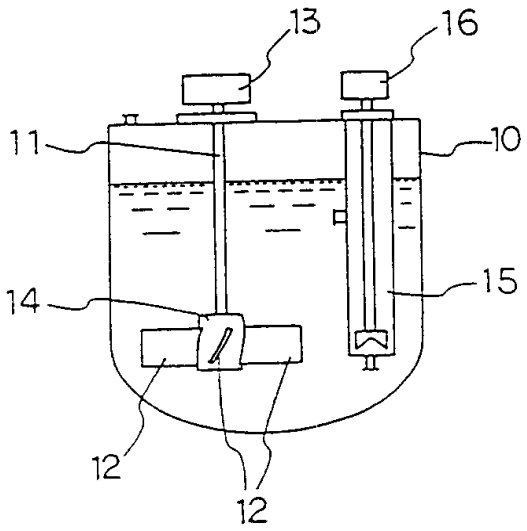


图 2



00-01-28

图 3

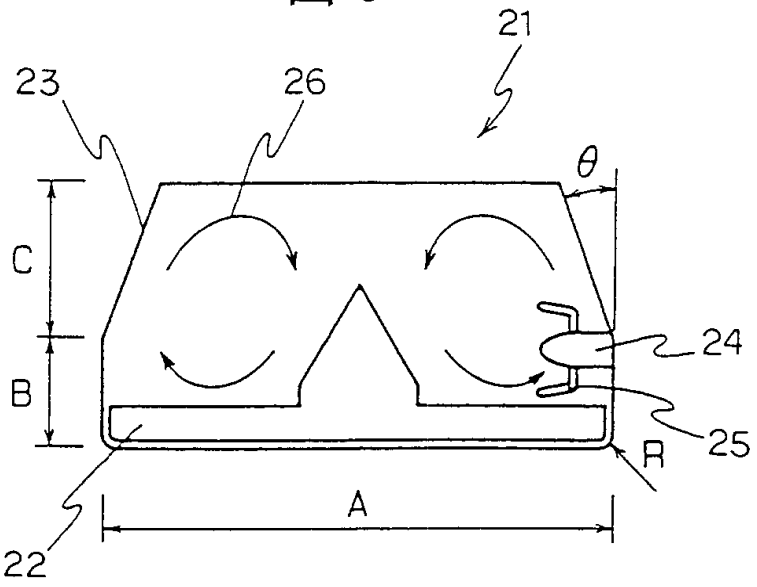


图 4

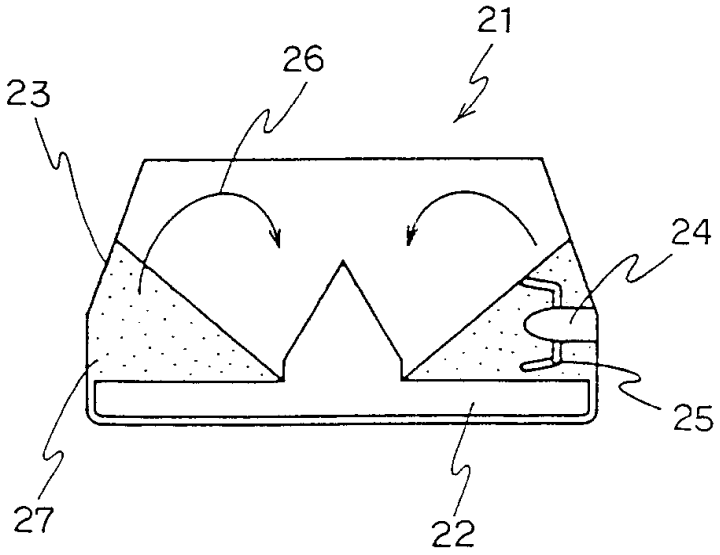


图 5

