



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101056906 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200580038883.4

(22) 申请日 2005.11.16

(30) 优先权数据

331587/2004 2004.11.16 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.05.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/021058 2005.11.16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/054612 JA 2006.05.26

(73) 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 平良隆博 吉本洋之 加藤丈人

泽田又彦

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 赵冬梅

(51) Int. Cl.

C08F 259/08 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

(56) 对比文件

比较例 1, 表 5-8.

US 6747108 B1, 2004.06.08, 第 2 栏第 62-67 行.

EP 0764668 B1, 1999.06.02, 比较例 1, 表 5-8.

审查员 苗文俊

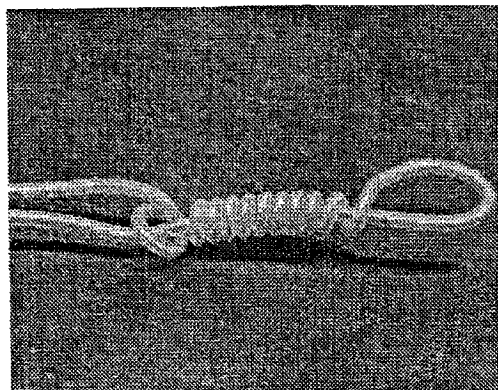
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

改性聚四氟乙烯细粉和改性聚四氟乙烯成型体

(57) 摘要

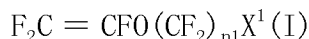
本发明提供了一种改性聚四氟乙烯细粉和改性聚四氟乙烯成型体。所述改性聚四氟乙烯细粉的挤出压力能够得到降低。本发明的改性聚四氟乙烯细粉的特征在于,其在缩小率为 1600 时的圆柱挤出压力为 50MPa 以下,且该改性聚四氟乙烯细粉的测定用成型体 (a) 的雾度为 60 以下。



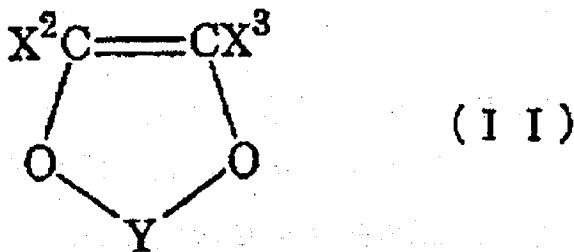
1. 一种改性聚四氟乙烯细粉,其含有粒子芯部和粒子壳部,

该改性聚四氟乙烯细粉的特征为,所述粒子芯部含有改性聚四氟乙烯 (i),所述粒子壳部含有改性聚四氟乙烯 (ii),所述改性聚四氟乙烯细粉基于 ASTM D 4895 使用挤出机测定的在缩小率为 1600 时的圆柱挤出压力为 50MPa 以下;

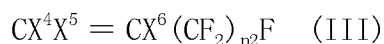
其中所述改性聚四氟乙烯 (i) 是通过将选自由下述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚)、下述通式 (II) 表示的乙烯基杂环化合物、和下述通式 (III) 表示的氟代烯烃组成的组中的至少一种物质共聚而得到的;



通式 (I) 中,  $X^1$  表示氢原子或氟原子,  $n1$  表示 1 ~ 6 的整数;



通式 (II) 中,  $X^2$  和  $X^3$  相同或不同,表示氢原子或氟原子,  $Y$  表示  $-CR^1R^2-$ ,  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同,表示氟原子、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基或碳原子数为 1 ~ 6 的氟代烷基;

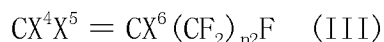


通式 (III) 中,  $X^4$ 、 $X^5$  和  $X^6$  表示氢原子或氟原子,并且至少一个表示氟原子,  $n2$  表示 1 ~ 5 的整数,

所述改性聚四氟乙烯 (ii) 的改性是通过使用链转移剂进行的改性、和 / 或通过共聚下述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚)或下述通式 (III) 表示的氟代烯烃进行的改性,



通式 (I) 中,  $X^1$  表示氢原子或氟原子,  $n1$  表示 1 ~ 6 的整数;



通式 (III) 中,  $X^4$ 、 $X^5$  和  $X^6$  表示氢原子或氟原子,并且至少一个表示氟原子,  $n2$  表示 1 ~ 5 的整数,

所述粒子芯部中来源于改性剂的改性剂单元占构成所述改性聚四氟乙烯细粉的全部一次粒子的 0.01 质量% ~ 0.5 质量%,

所述粒子壳部中来源于改性剂的改性剂单元占构成所述改性聚四氟乙烯细粉的全部一次粒子的 0.001 质量% ~ 0.5 质量%。

2. 如权利要求 1 所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,测定用成型体 a 的雾度为 60 以下。

3. 一种改性聚四氟乙烯成型体,其是通过使用改性聚四氟乙烯细粉进行成型加工而得到的,该改性聚四氟乙烯成型体的特征为,所述改性聚四氟乙烯细粉是权利要求 1 或 2 所述的改性聚四氟乙烯细粉。

4. 如权利要求 3 所述的改性聚四氟乙烯成型体,其中所述改性聚四氟乙烯成型体是管。

## 改性聚四氟乙烯细粉和改性聚四氟乙烯成型体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及改性聚四氟乙烯细粉和改性聚四氟乙烯成型体。

### 背景技术

[0002] 聚四氟乙烯 (PTFE) 由于具有优异的耐化学性、耐候性、机械强度等,其成型体被用于各种领域。

[0003] 作为 PTFE 的成型法,例如可举出将 PTFE 细粉进行浆料挤出成型的方法等挤出成型法。

[0004] 浆料挤出所使用的 PTFE 细粉优选在工业上具有优异的浆料挤出性的细粉,例如优选浆料挤出时挤出机的机筒截面积与模头出口截面积的比(缩小率 [RR, reduction ratio]) 大的细粉以及挤出压力低的细粉等。

[0005] 作为浆料挤出性得到了改善的 PTFE 细粉,例如有提案提出了下述物质:具有通过共聚特定的改性剂而成的粒子壳部且可在 RR 为 1600 时进行挤出的粒子状 TFE 树脂(例如参见专利文献 1);具有被氯三氟乙烯 [CTFE] 进行了不同比例的改性的粒子壳部和粒子最外壳部的改性四氟乙烯聚合物(例如参见专利文献 2)等。

[0006] 但是,上述粒子状 TFE 树脂存在挤出压力仍然很高、耐热性也不充分的问题,上述改性四氟乙烯聚合物存在挤出压力仍然很高的问题。

[0007] 另外,作为浆料挤出性得到了改善的 PTFE 细粉,有提案提出了下述物质:具有由经氟代烷基乙烯基醚化合物改性了的改性 PTPE 形成的粒子芯部和由经 CTFE 改性了的改性 PTFE 形成的粒子壳部且可在 RR 为 2000 时进行挤出的细粉(例如参见专利文献 3);粒子芯部具有通过共聚小于全部粒子的 0.5 重量%的氟代烷基乙烯而形成的改性 PTFE 且可在 RR 为 2000 时进行挤出的细粉(例如参见专利文献 4 和专利文献 5)等。但是,这些 PTFE 细粉存在耐热性和挤出压力均不充分的问题。

[0008] 作为浆料挤出性得到了改善的 PTFE 细粉,进而还有提案提出了如下得到的细粉:使具有特定结构的全氟烷基乙烯基醚和 TFE 共聚,在应聚合的 TFE 消耗掉至少 80%后,在反应体系中引入链转移剂,由此得到所述细粉(例如参见专利文献 6)。但是,这些 PTFE 细粉存在挤出压力不充分的问题。

[0009] 另外,根据用途,有时优选将 PTFE 细粉加工成透明性优异的管。对于由 PTFE 细粉得到的成型体的透明性,也有上述所述的现有技术文献(例如参见专利文献 3),但是其中并未明确记载具体的数据。

[0010] 专利文献 1:特公昭 37-4643 号公报

[0011] 专利文献 2:特开昭 51-36291 号公报

[0012] 专利文献 3:特开昭 63-56532 号公报

[0013] 专利文献 4:特开昭 60-42446 号公报

[0014] 专利文献 5:特开平 5-186532 号公报

[0015] 专利文献 6:国际申请 00/02935 号小册子

## 发明内容

[0016] 本发明是鉴于上述现状而提出的,其目的在于提供一种改性聚四氟乙烯细粉,该改性聚四氟乙烯细粉能加工为耐热性、耐化学性、透明性高的成型体且能降低挤出压力。

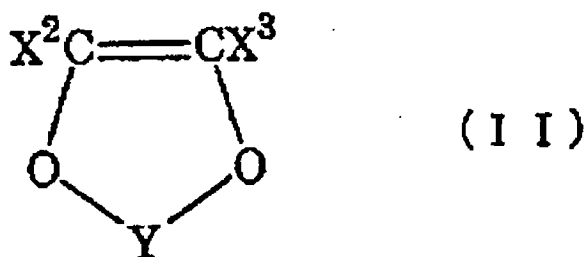
[0017] 本发明涉及一种改性聚四氟乙烯细粉,其特征为,该改性聚四氟乙烯细粉在缩小率为 1600 时的圆柱挤出压力为 50MPa 以下,其测定用成型体 a 的雾度为 60 以下(本说明书中以下适当地称为“改性 PTFE 细粉(A)”)。

[0018] 本发明涉及一种改性聚四氟乙烯细粉,其含有粒子芯部和粒子壳部,该改性聚四氟乙烯细粉的特征为,所述粒子芯部含有改性聚四氟乙烯(i),所述粒子壳部含有改性聚四氟乙烯(ii),所述改性聚四氟乙烯细粉在缩小率为 1600 时的圆柱挤出压力为 50MPa 以下;其中所述改性聚四氟乙烯(i)是通过将选自下述通式(I)表示的氟代(烷基乙烯基醚)、下述通式(II)表示的乙烯基杂环化合物、和下述通式(III)表示的氟代烯烃组成的组中的至少一种物质共聚而得到的(本说明书中,以下适当地称为“改性 PTFE 细粉(B)”)。

[0019]  $F_2C = CF_0(CF_2)_{n1}X^1$  (I)

[0020] 通式(I)中,  $X^1$  表示氢原子或氟原子,  $n1$  表示 1~6 的整数;

[0021]



[0022] 通式(II)中,  $X^2$  和  $X^3$  相同或不同,表示氢原子或氟原子,  $Y$  表示  $-CR^1R^2-$ ,  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同,表示氟原子、碳原子数为 1~6 的烷基或碳原子数为 1~6 的氟代烷基;

[0023]  $CX^4X^5 = CX^6(CF_2)_{n2}F$  (III)

[0024] 通式(III)中,  $X^4$ 、 $X^5$  和  $X^6$  表示氢原子或氟原子,并且至少一个表示氟原子,  $n2$  表示 1~5 的整数。

[0025] 本发明涉及一种改性聚四氟乙烯成型体,该改性聚四氟乙烯成型体通过使用改性聚四氟乙烯细粉进行成型加工而得到,该改性聚四氟乙烯成型体的特征为,所述改性聚四氟乙烯细粉是所述改性 PTFE 细粉(A)或所述改性 PTFE 细粉(B)。

[0026] 下面,详细说明本发明。

[0027] 本说明书中,不附带(A)和(B)的“改性 PTFE 细粉”的用语表示的是包括上述改性 PTFE 细粉(A)和上述改性 PTFE 细粉(B)这两者而不进行特别区分的概念。

[0028] 本发明的改性 PTFE 细粉是含有改性 PTFE 的细粉。所述改性 PTFE 细粉可以通过后述的乳液聚合而得到。

[0029] 本发明的改性 PTFE 细粉(A)在缩小率 [RR] 为 1600 时的圆柱挤出压力为 50MPa 以下。

[0030] 在上述的 RR 为 1600 时的圆柱挤出压力优选为 45MPa 以下,更优选为 40MPa 以下,如果挤出压力在上述范围内,即使为 25MPa 以上,也不会妨碍工业应用。

[0031] 本说明书中,上述“圆柱挤出压力”是按如下得到的值:相对于 100 质量份改性聚

四氟乙烯粉末添加 17 质量份作为挤出助剂的烃油（商品名 Isopar G, Exxon 化学社制），于室温（ $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ；本说明书下述相同）进行挤出，测定此时缩小率为 1600 时的挤出压力的值。

[0032] RR 为 1600 时的圆柱挤出压力如果在上述范围内，则即使在 RR 为 3000 以上的条件下，成型也良好，可以成型为细电线、管等，即使在生产率的方面也是有利的。

[0033] 上述改性 PTFE 细粉 (A) 由于在 RR 为 1600 时具有上述范围内的圆柱挤出压力，所以成型性优异，该优异的成型性特别是在挤出成型中可以充分地得到发挥。

[0034] 本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 具有上述范围内的圆柱挤出压力，并且其测定用成型体 a 的雾度为 60 以下。

[0035] 上述雾度更优选为 55 以下，进一步优选为 53 以下，只要在上述范围内，雾度可以为 40 以上。

[0036] 上述测定用成型体 a 是如下制得的：用内径为 50mm $\Phi$  的模具，以压力为 20MPa、保持时间为 5 分钟的条件于室温将改性 PTFE 细粉 (A) 压缩成型，随后于  $380^\circ\text{C}$  加热烧制 1 小时以得到圆柱状成型体，然后将其切成厚 0.5mm 的片，用热风循环烘箱于  $380^\circ\text{C}$  加热烧制 5 分钟，快速冷却至室温，从而制成测定用成型体 a。

[0037] 本说明书中，所述雾度是使用直读式雾度计（东洋精机制作所社制）基于 ASTM D 1003 对测定用成型体 a 进行测定得到的值。

[0038] 对于上述改性 PTFE 细粉 (A) 来说，由于其测定用成型体 a 具有上述范围内的雾度，所以透明性优异，在用途方面适宜用于形成必须具有透明性的成型体。

[0039] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 来说，优选其具有上述范围内的圆柱挤出压力和雾度，同时其测定用成型体 b 的拉伸强度（以下有时称为“生坯强度 (green strength)”）为 1.8MPa 以上。

[0040] 上述拉伸强度更优选的下限为 2MPa，例如即使拉伸强度为 5MPa 以下，也不会妨碍工业应用。

[0041] 上述测定用成型体 b 是如下制得的：于室温将 50.00g 改性 PTFE 细粉 (A) 和 10.25g 挤出助剂（烃油，商品名 Isopar G, Exxon 化学社制）的混合物填充到挤出机的机筒内，保持 1 分钟后，立刻于室温向机筒施加 5.7MPa 的负荷，以 20mm/分的柱塞速度 (ram velocity) 从模孔挤出上述混合物，将得到的成型体进行切割，得到直径为 0.63mm 的圆柱状成型体，进一步以长为 80mm 进行切割，从而得到测定用成型体 b。

[0042] 上述拉伸强度是如下得到的：使用万能精密材料试验机 (autograph, 岛津制作所制)，以 200mm/分的拉伸速度对测定用成型体 b 进行拉伸，测定其最大点强度为所述拉伸强度。

[0043] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 来说，若其测定用成型体 b 具有上述范围内的拉伸强度，则即使对于长轴的成型体也容易进行挤出成型，并且即使在浆料挤出时该细粉也具有优异的耐裂性。

[0044] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 来说，优选其具有上述范围内的圆柱挤出压力和雾度，同时基于 ASTM D 4895 求出的热不稳定指数 (TII) 为 6 以下。

[0045] 上述 TII 更优选的上限为 3，进一步优选的上限为 1。

[0046] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 来说，其 TII 在上述范围内时，具有极其优异的

耐热性。

[0047] 上述 TII 可由下式求得。

[0048]  $TII = (ESG - SSG) \times 1000$

[0049] 上式中, ESG 是对 12g PTFE 特定形状成型品于 380°C 处理 6 小时后所得的成型品基于 ASTM D 4895 测定的比重, SSG 是对 12g 上述 PTFE 特定形状成型品于 380°C 处理 0.5 小时后所得成型品测定的标准比重。

[0050] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 来说, 当其具有后述的本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 的构成时, 容易表现出上述各特性。

[0051] 本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 例如可通过后述的改性 PTFE 细粉的制造方法进行制造。

[0052] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 含有粒子芯部和粒子壳部。

[0053] 构成上述改性 PTFE 细粉 (B) 的改性 PTFE 在用于获得该改性 PTFE 的聚合反应介质中形成一次粒子。上述一次粒子也称为聚合后的聚合物粒子, 在凝析等后工序中凝集形成二次粒子。本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 实质上是二次粒子的集合体。

[0054] 构成上述改性 PTFE 细粉 (B) 的二次粒子的集合体可以是完成聚合反应后的聚合反应介质进行凝析并干燥而得到的粉末, 也可以是将该粉末粉碎以调整粒径等而得到的粉碎品。

[0055] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (B), 上述“粒子芯部”和“粒子壳部”是针对构成上述二次粒子或粉碎品的一次粒子的结构而言的。

[0056] 虽然认为构成本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 的一次粒子具有由粒子芯部和粒子壳部所形成的层结构, 但粒子芯部和粒子壳部两者之间不必一定具有明确的界限, 在粒子芯部和粒子壳部间的界限附近可以混合存在构成粒子芯部的后述的改性 PTFE (i) 和构成粒子壳部的后述的改性 PTFE (ii)。

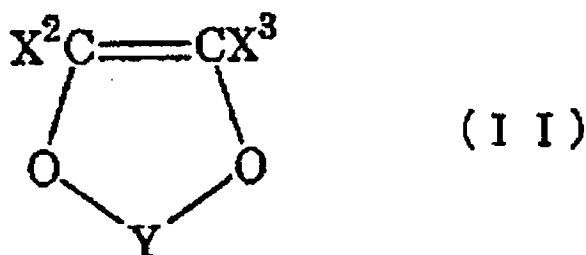
[0057] 对于本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 来说, 在降低挤出压力的方面, 优选粒子芯部占该粒子芯部和粒子壳部合计的 85 ~ 95 质量%, 更优选的下限为 87 质量%, 进一步优选的上限为 93 质量%。上述粒子芯部和粒子壳部的合计包括不一定必须明确的上面所述的两个部分的界限和该界限附近。

[0058] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 的粒子芯部优选含有改性聚四氟乙烯 [ 改性 PTFE ] (i), 所述改性聚四氟乙烯 (i) 是通过将选自下述通式 (I) 表示的氟代 ( 烷基乙烯基醚 )、下述通式 (II) 表示的乙烯基杂环化合物、和下述通式 (III) 表示的氟代烯烃组成的组中的至少一种物质共聚而得到的。

[0059]  $F_2C = CF_0(CF_2)_{n1}X^1$  (I)

[0060] ( 式中,  $X^1$  表示氢原子或氟原子,  $n1$  表示 1 ~ 6 的整数。 )

[0061]



[0062] (式中,  $X^2$  和  $X^3$  相同或不同, 表示氢原子或氟原子,  $Y$  表示  $-CR^1R^2-$ ,  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 表示氟原子、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基或碳原子数为 1 ~ 6 的氟代烷基。)

[0063]  $CX^4X^5 = CX^6(CF_2)_{n2}F$  (III)

[0064] (式中,  $X^4$ 、 $X^5$  和  $X^6$  表示氢原子或氟原子, 并且至少一个表示氟原子。  $n_2$  表示 1 ~ 5 的整数。)

[0065] 本说明书, 不附带 (i) 和 (ii) 的“改性聚四氟乙烯”[改性 PTFE] 的用语表示的是包括上述改性 PTFE (i) 和上述改性 PTFE (ii) 这两者而不进行特别区分的概念。

[0066] 作为上述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚), 优选其中的  $n_1$  为 1 ~ 4, 更优选  $n_1$  为 3 以下。

[0067] 另外, 作为上述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚), 优选其中的  $X^1$  为氟原子的全氟代(烷基乙烯基醚)。

[0068] 上述全氟代(烷基乙烯基醚)可举出例如, 全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)[PPVE]、全氟(丁基乙烯基醚)(PBVE)等。

[0069] 作为上述通式 (II) 表示的乙烯基杂环化合物, 例如优选其中的  $X^2$  和  $X^3$  为氟原子, 并优选其中的  $R^1$  和  $R^2$  是碳原子数为 1 ~ 6 的氟代烷基。

[0070] 作为上述通式 (II) 表示的乙烯基杂环化合物, 优选  $X^2$  和  $X^3$  为氟原子、 $R^1$  和  $R^2$  为全氟甲基的全氟-2,2-二甲基-1,3-二噁唑(PDD)。

[0071] 上述通式 (III) 表示的氟代烯烃优选为 HFP。

[0072] 本说明书中, 构成改性 PTFE 的除四氟乙烯(TFE)以外的单体有时被称为“改性剂”。

[0073] 作为上述粒子芯部中的改性剂, 优选为上述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚), 其中更优选为上述通式 (I) 中的  $X^1$  表示氟原子且  $n_2$  表示 1 ~ 3 的整数的氟代(烷基乙烯基醚), 进一步优选为全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。

[0074] 上述改性 PTFE (i) 优选为通过共聚上述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚)和上述通式 (III) 表示的氟代烯烃而得到的 TFE 三元共聚物等使用了两种改性剂而得到的改性 PTFE (i)。作为使用两种改性剂得到的改性 PTFE (i), 可举出例如通过共聚 PPVE 和 HFP 而得到的 TFE 三元共聚物等。

[0075] 上述粒子芯部中来源于改性剂的改性剂单元根据所用改性剂的种类不同而各异, 在提高透明性的方面, 优选改性剂单元占构成改性 PTFE 细粉 (B) 的全部一次粒子的 0.01 质量% ~ 0.5 质量%, 更优选的下限为 0.02 质量%, 进一步优选的下限为 0.08 质量%, 更优选的上限为 0.2 质量%。

[0076] 上述粒子芯部中使用 PPVE 作为共聚单体时, 优选上述粒子芯部中来源于改性剂的改性剂单元占构成改性 PTFE 细粉 (B) 的全部一次粒子的 0.01 质量% ~ 0.5 质量%, 更优选的下限为 0.02 质量%, 更优选的上限为 0.2 质量%。

[0077] 本说明书中, “改性剂单元”是改性 PTFE 分子结构上的一部分, 是指用作改性剂的共聚单体所衍生的重复单元。例如在使用 PPVE 作为改性剂时, 上述改性剂单元可以用  $-[CF_2-CF(-OC_3F_7)]-$  表示, 在使用 HFP 作为改性剂时, 改性剂单元可以用  $-[CF_2-CF(-CF_3)]-$  表示。

[0078] 在改性 PTFE (i) 具有两种以上的改性剂单元时,上述改性剂单元表示各改性剂单元的总和。

[0079] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 中的粒子壳部含有改性聚四氟乙烯(改性 PTFE) (ii)。

[0080] 改性 PTFE (ii) 是在不损害四氟乙烯均聚物的特性的条件下进行改性而得到的四氟乙烯聚合物。

[0081] 本说明书中,上述改性 PTFE (ii) 的改性可以是基于与改性剂(其为可与 TFE 共聚的单体)进行共聚的改性,可以是基于聚合时添加链转移剂的改性,也可以是采用了这两种方式的改性。

[0082] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 的粒子壳部中,改性 PTFE (ii) 的改性优选是通过使用链转移剂而进行的改性和/或通过共聚下述通式 (I) 表示的氟代(烷基乙烯基醚)或下述通式 (III) 表示的氟代烯烃而进行的改性。

[0083]  $F_2C = CFO(CF_2)_{n1}X^1$  (I)

[0084] (式中, $X^1$  表示氢原子或氟原子, $n1$  表示 1 ~ 6 的整数。)

[0085]  $CX^4X^5 = CX^6(CF_2)_{n2}F$  (III)

[0086] (式中, $X^4$ 、 $X^5$  和  $X^6$  表示氢原子或氟原子,并且至少一个表示氟原子。 $n2$  表示 1 ~ 5 的整数。)

[0087] 在上述粒子壳部中,作为用于改性的链转移剂,只要是降低构成粒子壳部的改性 PTFE (ii) 分子量的物质,就没有特殊限定,例如可举出水溶性醇、烃和氟代烃等非过氧化有机化合物;过氧化二琥珀酸 (DSP) 等水溶性有机过氧化物;和/或过硫酸铵 (APS)、过硫酸钾 (KPS) 等过硫酸盐形成的链转移剂等。

[0088] 所述链转移剂只要具有非过氧化有机化合物、水溶性有机过氧化物和过硫酸盐中至少一种物质即可。

[0089] 所述链转移剂中,可以分别使用一种或两种以上的非过氧化有机化合物、水溶性有机过氧化物和过硫酸盐。

[0090] 在反应体系内的分散性和均一性良好的方面,上述链转移剂优选含有选自碳原子数为 1 ~ 4 的水溶性醇、碳原子数为 1 ~ 4 的烃和碳原子数为 1 ~ 4 的氟代烃等组成的组中的至少一种物质,更优选含有选自甲烷、乙烷、正丁烷、异丁烷、甲醇、HFC-134a、HFC-32、DSP、APS 和 KPS 组成的组中的至少一种物质,进一步优选含有选自甲醇和/或异丁烷。

[0091] 对于上述粒子壳部的改性中所用的作为共聚单体的改性剂,优选上述通式 (III) 表示的氟代烯烃。

[0092] 作为上述氟代烯烃,可以举出碳原子数为 2 ~ 4 的全氟烯烃、碳原子数为 2 ~ 4 的含氢氟代烯烃。

[0093] 作为上述氟代烯烃,优选全氟烯烃,其中优选六氟丙烯 (HFP)。

[0094] 上述粒子壳部中用作共聚单体的改性剂所衍生的改性剂单元依据所用的改性剂的种类不同而不同,在提高生坯强度的方面优选改性剂单元占构成改性 PTFE 细粉 (B) 的全部一次粒子的 0.001 质量% ~ 0.5 质量%,更优选的下限是 0.005 质量%,更优选的上限是 0.2 质量%,进一步优选的上限是 0.10 质量%。上述粒子壳部使用 HFP 作为共聚单体时,优选其占构成改性 PTFE 细粉 (B) 的全部一次粒子的 0.001 质量% ~ 0.3 质量%,更优选的下

限是 0.005 质量%，更优选的上限是 0.15 质量%。

[0095] 在降低后述的挤出压力方面，通过使用链转移剂或共聚改性剂的任意一种方式均能充分进行上述改性 PTFE (ii) 的改性，但在提高对后述的测定用成型体 b 进行测定而得到的拉伸强度方面，优选通过共聚改性剂和使用链转移剂这两种方式来进行改性。

[0096] 若使用上述通式 (I) 表示的氟代（烷基乙烯基醚）、特别是使用 PPVE 作为构成粒子芯部的改性 PTFE (i) 的改性剂，则上述改性 PTFE (ii) 的改性中优选使用甲醇、异丁烷、DSP 和 / 或 APS 作为链转移剂，并同时使用 HFP 和 / 或 PPVE 作为改性剂进行共聚，上述改性 PTFE (ii) 的改性中更优选使用甲醇和 HFP。

[0097] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 由具有上述结构的粒子芯部和粒子壳部的一次粒子形成，且在缩小率 (RR) 为 1600 时的圆柱挤出压力为 50MPa 以下。

[0098] 如本发明的改性 PTFE 细粉 (A) 中的上述描述所述，上述圆柱挤出压力优选的上限为 45MPa，更优选的上限为 40MPa，并且圆柱挤出压力也可以为 25MPa 以上。

[0099] 上述的测定用成型体 a 的雾度为 60 以下的本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 可以很容易地获得。

[0100] 与 TFE 均聚物不同，在上述改性 PTFE 细粉 (B) 中，至少其粒子芯部中在主链上结合有侧链或氟以外的原子，因而认为其结晶性得到降低、产生光散射的微晶少、能加工成具有高透明性的成型体。

[0101] 上述雾度优选的上限为 55，更优选的上限为 53，优选的下限为 35，并且雾度为 40 以上较好。

[0102] 另外，上述的测定用成型体 b 的拉伸强度为 1.8MPa 以上的本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 可以很容易地获得。上述拉伸强度若在上述范围内，例则如可以为 4MPa 以下，也可以为 3MPa 以下。

[0103] 基于 ASTM D 4895 所求出的热不稳定指数 (TII) 为 6 以下的本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 可以很容易地获得。上述 TII 优选的上限是 3，更优选的上限是 1，优选的下限是 -4，更优选的下限是 0。

[0104] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 可以具有上述范围内的圆柱挤出压力，同时其测定用被覆电线 a 基于 MIL-C-17 测得的芯线密着强度可为 1.5kgf 以上。

[0105] 上述测定用被覆电线 a 是如下制得的被覆电线：(1) 相对于 2kg 改性 PTFE 细粉混合 16 质量% (381g) 挤出助剂 (Isopar G)，于常温熟化 12 小时，然后过 10 目 SUS 金属丝网，用预成型机（田端机械工业社制）进行预成型；(2) 用  $\phi$ 50mm 的电线成型机（田端机械工业社制）将所得预成型体进行挤出；然后进行 (3) 干燥和 (4) 烧制，冷却后得到被覆层厚度为 0.58mm 的被覆电线。

[0106] 上述 (1) ~ (4) 中的各种条件与后述的实施例记载的相同。

[0107] 对于上述改性 PTFE 细粉 (B)，由于其上述测定用被覆电线 a 具有上述范围内的芯线密着强度，因而适于用作各种被覆电线的材料。

[0108] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 可以制成即使在高温下耐裂性也优异的成型体，例如可以制成下述成型体：将上述测定用被覆电线 a 制成 U 字型，弯曲一端在另一端上卷绕 10 圈，从而形成自卷绕耐热试件，将其在 335℃ 下放置 2 小时，然后取出置于常温冷却，此时所得成型体不产生裂纹。

[0109] 本说明书中,上述自卷绕耐热试件是用后述的实施例记载的方法制成的。

[0110] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 在其粒子芯部含有通过共聚 2 种改性剂而形成的 TFE 三元共聚物时,则特别可以制成 12GHz 时的介质损耗正切为  $2.0 \times 10^{-4}$  以下、优选为  $1.72 \times 10^{-4}$  以下的改性 PTFE 细粉。

[0111] 本说明书中,上述“介质损耗正切”是使用空腔谐振器于 20 ~ 25°C 的温度下针对膜状样品测定共振频率和电场强度的变化而得到的值。使用空腔谐振器进行测定时,共振频率会低于 12GHz,但是本说明书中所得介质损耗正切的值是用无负荷的频率的值来表示。上述膜状样品是如下得到的:将改性 PTFE 细粉压缩成型为直径 50mm 的圆柱状,自该圆柱切出薄膜,于 380°C 烧制 5 分钟,以 60°C / 分钟的冷却速度慢慢冷却到 250°C,于 250°C 保持 5 分钟,然后冷却到常温,从而得到膜状样品。

[0112] 12GHz 时的介质损耗正切如果在上述范围内,则在微波区域 (3GHz ~ 30GHz) 或 UHF 超高频 (小于 3GHz) 区域作为同轴电缆等传输制品介电材料,可以实现良好的传输特性。

[0113] 对于上述改性 PTFE 细粉 (B),当其粒子芯部的改性 PTFE (i) 具有上述的优选范围内的改性剂单元量时,则能够易于表现出上述范围内的介质损耗正切。

[0114] 本发明的改性 PTFE 细粉 (B) 由于具有上述构成,因而可以制成挤出压力低的成型体、优选制成还具有优异的透明性、生坯强度、由 TII 表现的耐热性等的成型体。

[0115] 上述改性 PTFE 细粉 (B) 发挥出如此优异效果的机制并不清楚,但如上所述,由于粒子芯部含有由上述特定的改性剂改性的改性 PTFE (i)、粒子壳部含有具有上述改性 PTFE (ii) 的一次粒子,因而认为所述芯 / 壳结构使挤出压力得到降低,并且该粒子芯部的结构主要是赋予 PTFE 细粉以透明性和由 TII 表示的耐热性,该粒子壳部的结构主要是使挤出压力充分得到降低和使生坯强度得到提高。不过,也有人认为是构成上述改性 PTFE 细粉 (B) 的一次粒子具有芯 / 壳结构、粒子芯部含有上述特定的改性 PTFE、以及粒子壳部含有上述特定的改性 PTFE 协同发挥出上述的优异效果。

[0116] 本发明的改性 PTFE 细粉例如可以如下制得:进行聚合反应以得到改性 PTFE,将所得改性 PTFE 水性分散液凝析后进行干燥,从而制得改性 PTFE 细粉。

[0117] 构成上述改性 PTFE 细粉的改性 PTFE 的制造方法优选为包含下述工序 (1) 和工序 (2) 的四氟乙烯聚合物的制造方法,其中,在工序 (1) 中,在聚合反应初期,将选自上述通式 (I) 表示的氟代 (烷基乙烯基醚)、通式 (II) 表示的乙烯基杂环化合物、和上述通式 (III) 表示的氟代烯烃组成的组中的至少一种物质加入反应体系中,进行聚合反应;在工序 (2) 中,在上述工序 (1) 后,将链转移剂、和 / 或上述通式 (I) 表示的氟代 (烷基乙烯基醚) 或上述通式 (III) 表示的氟代烯烃引入反应体系中。

[0118] 对于上述工序 (1),优选聚合反应进行至包含该工序 (1) 和工序 (2) 的四氟乙烯聚合物的制造工序整体所用的 TFE 的转化率达到 85 ~ 95%。

[0119] 本说明书中,上述“转化率”指的是:在相当于目的 TFE 单元量的 TFE 量中,从聚合开始的时刻到聚合中途的某一时间点为止在聚合中所消耗的 TFE 量所占的比例。

[0120] 上述工序 (1) 和上述工序 (2) 中,四氟乙烯聚合物的制造方法可以根据所使用的改性剂的种类、目的改性 PTFE 的组成和收率等来设定适宜的反应条件进行制造。

[0121] 上述四氟乙烯聚合物的制造方法可以在作为乳化剂的水溶性分散剂的存在下于

水性介质中进行。作为上述乳化剂,可以使用含卤素的乳化剂、烃系乳化剂等。

[0122] 上述水性介质是含水的介质。上述水性介质除含有水外,也可以含有具有极性的有机溶剂。

[0123] 作为上述具有极性的有机溶剂,可举出例如,N-甲基吡咯烷酮 [NMP] 等含氮溶剂;丙酮等酮类;乙酸乙酯等酯类;二甘醇二甲醚、四氢呋喃 (THF) 等极性醚类;碳酸二亚乙酯 (diethylene carbonate) 等碳酸酯类等,这些溶剂可以使用 1 种或 2 种以上混合使用。

[0124] 作为上述水溶性分散剂,可以使用非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂的任意表面活性剂,其中,优选阴离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。

[0125] 上述水溶性的分散剂可以为上述水性介质的 0.02 质量%~0.3 质量%。

[0126] 上述四氟乙烯聚合物的制造方法可以通过使用例如过硫酸铵 (APS) 等过硫酸盐、二琥珀酸过氧化物 (DSP) 等水溶性有机过氧化物等聚合引发剂来进行,另外,这些聚合引发剂可以使用 1 种或两种以上组合使用。其中,由于 APS、DSP 等还具有上述的链转移剂的作用,所以是优选的。

[0127] 上述四氟乙烯聚合物的制造方法优选以聚合引发剂相对于 100 质量份水性介质为 0.0001 质量份~0.02 质量份的量来进行。

[0128] 上述四氟乙烯聚合物的制造方法可以以聚合温度为 10℃~95℃来进行,但是当使用过硫酸盐或水溶性有机过氧化物作为聚合引发剂时,优选以 60℃~90℃实施上述四氟乙烯聚合物的制造方法。

[0129] 通常在 0.5MPa~3.9MPa、优选 0.6MPa~3Mpa 的压力下实施上述四氟乙烯聚合物的制造方法。

[0130] 另外,在实施上述四氟乙烯聚合物的制造方法时,可以在聚合初期,特别是 TFE 的转化率达到总体的 15%以下的范围之前以 0.5MPa 以下的压力进行反应,其后,保持在超过 0.5MPa 的压力进行反应;或是,在芯部的形成中途使反应压力降为例如 0.1MPa 以下,再供给 TFE 以规定的压力进行反应。

[0131] 由上述 TFE 的聚合反应得到的改性 PTFE 水性分散液是改性 PTFE 形成的一次粒子分散在上述水性介质中形成的分散体。上述一次粒子是没有经历凝析等后续工序的完成了聚合的分散质。

[0132] 改性 PTFE 水性分散液中,固体成分的量通常为 20 质量%~40 质量%。

[0133] 上述凝析可根据目前公知的方法来进行,可以适宜地添加水溶性有机化合物、含有碱性化合物的无机盐等作为凝析促进剂。另外,进行上述凝析时,可以在凝析前或凝析中添加颜料从而提供着色,或者添加填充剂以提供导电性、改善机械性质。

[0134] 上述干燥工序通常在 100℃~250℃的温度下进行。上述干燥优选在 5~24 小时间进行。

[0135] 上述干燥工序中,如果干燥温度高,则粉体的流动性提高,并且所得改性 PTFE 细粉的浆料挤出压力有时增大,因此有必要特别注意温度的设定。

[0136] 本发明的改性 PTFE 成型体是使用改性 PTFE 细粉通过成型加工得到的改性 PTFE 成型体,上述改性 PTFE 细粉是作为本发明的改性 PTFE 细粉的物质。

[0137] 上述成型加工没有特殊限定,通常采用浆料挤出进行加工。

[0138] 根据所希望的成型体的形状、用途等设定适宜条件进行上述浆料挤出,例如可以通过如下方式进行浆料挤出:混合挤出助剂,熟化约 1~24 小时,以 0.5MPa~2.0MPa 的压力进行预成型,然后以 2~100MPa 的挤出压力进行挤出,于 360℃~450℃进行烧制。

[0139] 本发明的改性 PTFE 成型体例如可以适于在飞机、汽车、医疗器械、精密仪器等中用作要求耐热性或耐化学性的印刷基板、电线被覆材料、管等,其中优选用作要求芯线密着强度等的电线被覆材料、医疗用管。

[0140] 作为上述电线被覆材料,例如适于用作被覆铜线等芯线的被覆材料。作为具有芯线和上述电线被覆材料的被覆电线,优选耐热电线、同轴电缆等,更优选耐热电线。

[0141] 本发明的改性 PTFE 细粉由于具有上述的构成,所以浆料挤出性能良好,能加工成透明性、耐热性、耐化学性等优异的成型体。

[0142] 本发明的改性 PTFE 成型体由于具有上述构成,所以透明性、耐热性、耐化学性等优异。

### 附图说明

[0143] 图 1 是表示使用测定用被覆电线 a 所形成的自卷绕耐热试件的照片。

### 具体实施方式

[0144] 下面通过实施例和比较例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例和比较例。

[0145] 本发明的实施例和比较例中,采用以下方法进行测定。

[0146] (1) 聚合物浓度

[0147] 取 10g 改性聚四氟乙烯 [改性 PTFE] 水性分散液置于培养皿中,于 150℃加热约 3 小时后,称重,由固体成分的重量计算出上述改性 PTFE 水性分散液的重量和固体成分的重量之间的比例作为聚合物浓度。

[0148] (2) 平均粒径

[0149] 将改性 PTFE 水性分散液调整为固体成分为 0.15 质量%,放入吸收池 (cell) 中,射入 550nm 的光,求出透光率,另外由透光型电子显微镜照片测定规定方向的粒径并计算出数均一次粒径,将射入 550nm 的光时的透光率与数均一次粒径的相关关系归纳为标准曲线,通过所得标准曲线和对各样品测定得到的上述透光率,确定平均粒径。

[0150] (3) 芯部比例

[0151] 计算出聚合开始后、追加改性剂前消耗的单体量和聚合反应全过程消耗的单体量间的质量比,作为芯部比例。

[0152] (4) 芯部-壳部改性量

[0153] 聚合开始后,在立刻要追加改性剂前取出样品,进行核磁共振波谱的测定,从而求出芯部改性量。接着,对最终得到的四氟乙烯聚合物测定整体的改性量,通过与芯部改性量的关系测定壳部改性量。

[0154] (5) 标准比重 [SSG]

[0155] 根据 ASTM D 4895-89,基于水中置换法测定标准比重。

[0156] (6) 热不稳定指数 [TII]

[0157] 基于 ASTM D 4895-89 进行测定。

[0158] (7) 烧制前的拉伸强度 (生坯强度)

[0159] 使用万能精密材料试验机 (岛津制作所制), 在室温以 200mm/ 分的拉伸速度对测定用成型体 b 进行拉伸, 测定其最大点强度。另外, 测定用成型体 b 是如下制得的: 将 50.00g 改性 PTFE 粉末和 10.25g 挤出助剂 (商品名 Isopar G, Exxon 化学社制) 在玻璃瓶中混合, 于室温 ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 熟化 1 小时, 在压力为 2MPa 的条件下于室温将所得混合物填充于挤出机的机筒内并保持 1 分钟后, 立刻向插入机筒的柱塞施加 5.7MPa 的负荷, 以 20mm/ 分的柱塞速度从模孔挤出原料混合物, 进行成型, 得到直径为 0.63mm、长为 80mm 的圆柱状成型体。

[0160] (8) 挤出压力

[0161] 基于 ASTM D 4895, 使用挤出机测定缩小率为 1600 时的挤出压力。首先, 在玻璃瓶中混合 50.00g 改性 PTFE 粉末和 10.25g 作为挤出助剂的烃油 (商品名 Isopar G, Exxon 化学社制), 于室温 ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 熟化 1 小时。

[0162] 其次, 在挤出机的机筒中填充上述混合物, 于室温保持 1 分钟后, 立刻向插入机筒的柱塞施加 5.7MPa 的负荷, 于室温立即以 20mm/ 分的柱塞速度从模孔挤出原料混合物。用挤出操作的压力达到平衡状态时的荷重 (N) 除以机筒截面积, 以所得值为挤出压力 (MPa)。

[0163] (9) 雾度

[0164] 基于 ASTM D 1003, 使用直读式雾度计 (东洋精机制作所社制) 对测定用样品 a 进行测定。测定用样品 a 是如下制得的: 用内径为 50mm  $\Phi$  的模具, 于室温以压力为 20MPa、保持时间为 5 分钟的条件进行压缩成型, 随后, 于  $380^\circ\text{C}$  加热烧制 1 小时, 从所得圆柱状成型体上进行切割, 得到厚为 0.5mm 的片, 将该片用热风循环烘箱于  $380^\circ\text{C}$  加热烧制 5 分钟, 快速冷却至室温, 从而制成测定用样品 a。

[0165] (9) 芯线密着强度

[0166] 基于 MIL-C-17, 对测定用被覆电线 a 进行测定。

[0167] 上述测定用被覆电线 a 是如下制得的: (i) 在 2kg 改性 PTFE 细粉中混合 16 质量% (381g) 挤出助剂 (Isopar G), 于常温熟化 12 小时后, 过 10 目 SUS 金属丝网, 用预成型机 (田端机械工业社制) 进行预成型; (ii) 用  $\Phi 50\text{mm}$  的电线成型机 (田端机械工业社制) 将所得预成型体进行挤出; 然后进行 (iii) 干燥和 (iv) 烧制, 冷却后得到被覆层厚度为 0.58mm 的被覆电线。

[0168] 另外, (i) 的预成型是以柱塞速度为 100mm/ 分、压力为 3MPa 的条件于常温环境下进行 10 分钟成型。(ii) 预成型体的挤出是使用 AWG 为 24 且外径为 0.511mm 的镀镍铜线作为芯线、以柱塞速度为 13mm/ 分、芯线速度为 10m/ 分的条件进行挤出。另外, (iii) 干燥是将由 (ii) 工序得到的挤出物通过设定为  $160^\circ\text{C}$  的卷轴 (capstan) 后, 通过设定为  $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $280^\circ\text{C}$  梯度的干燥箱来进行干燥, (iv) 烧制是以 10m/ 分钟的速度通过设定为从  $280^\circ\text{C}$  到  $400^\circ\text{C}$  的梯度的烘干炉来进行烧制。

[0169] (10) 自卷绕耐热性

[0170] 将自卷绕耐热试件在  $335^\circ\text{C}$  放置 2 小时后, 取出置于常温冷却, 目视观察, 记录此时卷绕部分 (下述测定用被覆电线 a1 的相应部分) 所产生的裂纹个数。

[0171] 上述自卷绕耐热试件是如下试件: 将上述测定用被覆电线 a 沿芯线方向以任意位

置 p1 为弯曲点弯曲成 U 字型, 上述测定用被覆电线 a 以上述位置 p1 为界分为一方为测定用被覆电线 a1、另一方为测定用被覆电线 a2, 此时, 使上述测定用被覆电线 a1 中的距上述位置 p1 的长度为 50mm 的位置 p2 与上述测定用被覆电线 a2 相接触, 从上述接触位置将上述测定用被覆电线 a1 在上述测定用被覆电线 a2 上卷绕 10 圈, 当卷绕上述第 10 圈时, 将上述测定用被覆电线 a1 系在上述测定用被覆电线 a2 上进行固定, 从而得到自卷绕耐热试件。上述卷绕如图 1 照片所示, 使第 n 圈的绕圈与绕第 (n-1) 圈的测定用被覆电线 a1 部分接触, 来进行卷绕。

#### [0172] 实施例 1

[0173] 在带有不锈钢 (SUS316) 制锚型搅拌器和温度调节用套管 (jacket) 的不锈钢 (SUS316) 制高压釜 (内容积为 6L) 中加入 3580g 去离子水、94.1g 石蜡和 3.58g 作为分散剂的全氟辛酸铵。其次, 将高压釜加热到 70°C, 同时对体系内用氮气置换 3 次, 用四氟乙烯 (TFE) 气体置换 2 次, 以除去氧。然后, 利用 TFE 气体将内部压力调整为 0.73MPa, 以 280rpm 的速度进行搅拌, 内部温度保持在 70°C。

[0174] 其次, 加入 2.9g 作为初期导入改性剂的全氟丙基乙烯基醚 (PPVE), 接着注入溶解在 20g 去离子水中的 322mg 过氧化琥珀酸 (DSP) 和溶解在 20g 去离子水中的 13.4mg 过硫酸铵 (APS), 将高压釜的内压设定为 0.78MPa。

[0175] 在反应所消耗的 TFE 达到 1490g (转化率为 90%) 的时刻, 加入 14.2g 作为追加改性剂的六氟丙烯 [HFP], 继续进行反应。

[0176] 在反应的整个过程中, 随着反应的进行, 高压釜的内压降低, 因而连续供给 TFE 以保持 0.78MPa 的恒定压力。使搅拌速度和反应温度保持恒定, 搅拌速度为 280rpm、反应温度为 70°C。

[0177] 反应所消耗的 TFE 达到 1735g 的时刻, 终止 TFE 的供给, 停止搅拌。放出高压釜内的气体成为常压, 然后取出内容物, 终止反应。

[0178] 所得改性 PTFE 水性分散液的固体成分为 29.5 质量%, 平均一次粒径为 0.22 μm。

[0179] 用去离子水将所得改性 PTFE 水性分散液稀释到固体成分浓度约为 15 质量%, 剧烈搅拌直至凝固, 从而进行凝析, 所得凝集物于 145°C 干燥 18 小时, 得到改性 PTFE 粉末。

[0180] 使用所得改性 PTFE 粉末测定改性 PTFE 中的 PPVE 和 HFP 含量, 分别为 0.165 质量%、0.05 质量%。另外, 上述改性 PTFE 的标准比重 (SSG) 为 2.168。

[0181] 进而, 对上述改性 PTFE 粉末测定热不稳定指数、挤出压力和生坯强度, 并制作成型体, 测定雾度。

#### [0182] 实施例 2

[0183] 将初期导入改性剂变换为全氟-2,2-二甲基-1,3-二噁唑 [PDD], 并改变初期导入改性剂和追加改性剂的添加量, 在添加追加改性剂的同时加入 7.4 毫升作为链转移剂的异丁烷, 除此以外, 与实施例 1 同样地进行改性 PTFE 粉末的制造, 并进行各种测定。

#### [0184] 实施例 3

[0185] 在具有不锈钢 (SUS316) 制锚型搅拌器和温度调节用套管的不锈钢 (SUS316) 制高压釜 (内容积为 6L) 中加入 3580g 去离子水、94.1g 石蜡和 0.72g 作为分散剂的全氟辛酸铵。其次, 将高压釜加热到 70°C, 同时对体系内用氮气置换 3 次, 用 TFE 气体置换 2 次, 以除去氧。然后, 利用 TFE 气体将内部压力设定为 0.73MPa, 以 280rpm 的速度进行搅拌, 内部温

度保持在 70℃。

[0186] 其次,加入 2.2g 作为初期导入改性剂的 PPVE,接着注入溶解在 20g 去离子水中的 322mg DSP 和溶解在 20g 去离子水中的 13.4mg APS,将高压釜的内压设定为 0.78MPa。

[0187] 添加聚合引发剂后,在反应所消耗的 TFE 达到 230g(转化率为 20%)的时刻,加入 4.54g 全氟辛酸铵,然后供给 TFE 直至内压达到 0.78MPa,以 280rpm 的速度再次开始搅拌,继续进行反应。

[0188] 在反应所消耗的 TFE 达到 1490g(转化率为 90%)的时刻,加入 7.1g 作为追加改性剂的 HFP、7.4ml 作为链转移剂的异丁烷,继续进行反应。

[0189] 在反应的整个过程中,随着反应的进行,TFE 的内压降低,因而连续供给 TFE 以保持 0.78MPa 的恒定压力。使搅拌速度和反应温度保持恒定,搅拌速度为 280rpm、反应温度为 70℃。

[0190] 反应所消耗的 TFE 达到 1735g 的时刻,终止 TFE 的供给,停止搅拌。放出高压釜内的气体成为常压,然后取出内容物,终止反应。

[0191] 所得改性 PTFE 水性分散液的固体成分为 31.5 质量%,平均一次粒径为 0.24 μm。

[0192] 用去离子水将所得改性 PTFE 水性分散液稀释到固体成分浓度约为 15 质量%,剧烈搅拌直至凝固,从而进行凝析,所得凝集物于 145℃干燥 18 小时,得到改性 PTFE 粉末。

[0193] 测定所得改性 PTFE 中的 PPVE 和 HFP 含量,分别为 0.103 质量%、0.03 质量%。另外,上述改性 PTFE 的标准比重(SSG)为 2.173。

[0194] 另外,对上述改性 PTFE 粉末测定热不稳定指数、挤出压力、生坯强度和雾度。

[0195] 实施例 4

[0196] 如表 1 所示改变追加改性剂的种类和量,除此以外,与实施例 3 同样地制造改性 PTFE 粉末,进行各种测定。

[0197] 实施例 5 ~ 6

[0198] 添加引发剂 APS(实施例 5)或 DSP(实施例 6)代替链转移剂,除此以外,与实施例 4 同样地进行改性 PTFE 粉末的制造,并进行各种测定。

[0199] 实施例 7

[0200] 如表 1 所示改变追加改性剂的种类和量,除此以外与实施例 4 同样地进行改性 PTFE 粉末的制造,并进行各种测定。

[0201] 各实施例的测定结果如表 1 所示。

[0202] 表 1

[0203]

		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
改性剂 (添加量 g)	芯部	PPVE(2.9)	PDD(25)	PPVE(2.2)	PPVE(2.2)	PPVE(2.2)	PPVE(2.2)	PPVE(2.2)
	壳部	HFP(14.2)	HFP(3.55)	HFP(7.1)	HFP(3.55)	HFP(3.55)	HFP(3.55)	PPVE (2.2)
改性量 (质量%)	芯部	0.165	0.100	0.103	0.108	0.103	0.096	0.090
	壳部	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.039
链转移剂 (添加量)		-	异丁烷 (7.4ml)	异丁烷 (7.4ml)	甲醇 (0.5 克)	APS (50ppm)	DSP (400ppm)	甲醇 (0.5 克)
平均粒径( $\mu\text{m}$ )		0.22	0.25	0.24	0.25	0.24	0.21	0.23
标准比重		2.168	2.156	2.173	2.171	2.171	2.171	2.171
热不稳定指数		1	5	0	0	-2	-1	-3
挤出压力(MPa)		41.0	37.3	39.5	33.9	36.4	37.8	36.7
生坯强度(MPa)		-	2.22	2.11	1.97	2.15	1.91	2.19
雾度		52	58	58	51	50	58	57

[0204] 表 1 中, 实施例 5 和实施例 6 所记载的链转移剂的添加量是相对于 3580g 去离子水的比例。由各实施例得到的改性 PTFE 粉末均具有较高的生坯强度, 成型时的挤出压力均较低。特别是, 添加 HFP 作为追加改性剂、添加甲醇作为链转移剂的实施例 4 的改性 PTFE 粉末的挤出压力较低。并且, 对各改性 PTFE 粉末所测定的雾度也显示为较低的数值。添加 HFP 作为追加改性剂的实施例 4 和实施例 5 的各改性 PTFE 粉末的雾度较低。

[0205] 实施例 8

[0206] 在带有不锈钢 (SUS316) 制锚型搅拌器和温度调节用套管的不锈钢 (SUS316) 制高压釜 (内容积为 6L) 中加入 3580g 去离子水、94.1g 石蜡和 3.58g 作为分散剂的全氟辛酸铵。其次, 将高压釜加热到 70°C, 同时对体系内用氮气置换 3 次, 用四氟乙烯 (TFE) 气体置换 2 次, 以除去氧。然后, 利用 TFE 气体将内部压力设定为 0.73MPa, 以 280rpm 的速度进行搅拌, 内部温度保持在 70°C。

[0207] 其次, 加入 0.85g 全氟丙基乙烯基醚 [PPVE] 和 0.34g 六氟丙烯 [HFP] 作为初期导入改性剂, 接着注入溶解在 20g 去离子水中的 322mg 过氧化琥珀酸 (DSP) 和溶解在 20g 去离子水中的 13.4mg 过硫酸铵 (APS), 将高压釜的内压设定为 0.78MPa。

[0208] 在反应所消耗的 TFE 达到 1490g (转化率为 90%) 的时刻, 加入 3.5g 作为追加改性剂的六氟丙烯 [HFP] 和 0.4g 作为链转移剂的甲醇, 继续进行反应。

[0209] 在反应的整个过程中, 随着反应的进行, 高压釜的内压降低, 因而连续供给 TFE 以保持 0.78MPa 的恒定压力。使搅拌速度和反应温度保持恒定, 搅拌速度为 280rpm、反应温度为 70°C。

[0210] 反应所消耗的 TFE 达到 1735g 的时刻, 终止 TFE 的供给, 停止搅拌。放出高压釜内的气体成为常压, 然后取出内容物, 终止反应。

[0211] 所得改性 PTFE 水性分散液的固体成分为 31.5 质量%, 平均一次粒径为 0.24  $\mu\text{m}$ 。

[0212] 用去离子水将所得改性 PTFE 水性分散液稀释到固体成分浓度约为 15 质量%，剧烈搅拌直至凝固，从而进行凝析，所得凝集物于 145℃干燥 18 小时，得到改性 PTFE 细粉。

[0213] 测定粒子芯部的 PPVE 和 HFP 含量，分别为表 2 中所示的值。另外，上述改性 PTFE 的标准比重 (SSG) 为 2.180。

[0214] 进而，对上述改性 PTFE 细粉测定热不稳定指数、挤出压力、生坯强度和雾度，并制作测定用被覆电线 a，测定芯线密着强度和自卷绕耐热性。

[0215] 实施例 9

[0216] 在带有不锈钢 (SUS316) 制锚型搅拌器和温度调节用套管的不锈钢 (SUS316) 制高压釜 (内容积为 6L) 中加入 3580g 去离子水、94.1g 石蜡和 0.72g 作为分散剂的全氟辛酸铵。其次，将高压釜加热到 70℃，同时对体系内用氮气置换 3 次，用四氟乙烯 (TFE) 气体置换 2 次，以除去氧。然后，利用 TFE 气体将内部压力设定为 0.73MPa，以 280rpm 的速度进行搅拌，内部温度保持在 70℃。

[0217] 其次，加入 1.0g 全氟丙基乙烯基醚 [PPVE] 和 0.34g 六氟丙烯 [HFP] 作为初期导入改性剂，接着注入溶解在 20g 去离子水中的 220mg 过氧化琥珀酸 (DSP) 和溶解在 20g 去离子水中的 13.4mg 过硫酸铵 (APS)，将高压釜的内压设定为 0.78MPa。

[0218] 添加聚合引发剂后，在反应所消耗的 TFE 达到 230g (转化率为 20%) 的时刻，加入 4.54g 全氟辛酸铵，然后供给 TFE 直至内压达到 0.78MPa，以 280rpm 的速度再次开始搅拌，继续进行反应。

[0219] 在反应所消耗的 TFE 达到 1490g (转化率为 90%) 的时刻，加入 3.5g 作为追加改性剂的六氟丙烯 [HFP]、0.3g 作为链转移剂的甲醇，继续进行反应。

[0220] 在反应的整个过程中，随着反应的进行，高压釜的内压降低，所以连续供给 TFE 以保持 0.78MPa 的恒定压力。使搅拌速度和反应温度保持恒定，搅拌速度为 280rpm、反应温度为 70℃。

[0221] 反应所消耗的 TFE 达到 1735g 的时刻，终止 TFE 的供给，停止搅拌。放出高压釜内的气体成为常压，然后取出内容物，终止反应。

[0222] 所得改性 PTFE 水性分散液的固体成分为 31.2 质量%，平均一次粒径为 0.23 μm。

[0223] 用去离子水将所得改性 PTFE 水性分散液稀释到固体成分浓度约为 15 质量%，剧烈搅拌直至凝固，从而进行凝析，所得凝集物于 145℃干燥 18 小时，得到改性 PTFE 粉末。

[0224] 测定粒子芯部的 PPVE 和 HFP 含量，分别为表 2 中所示的值。另外，上述改性 PTFE 的标准比重 (SSG) 为 2.175。

[0225] 进而，对上述改性 PTFE 细粉测定热不稳定指数、挤出压力、生坯强度和雾度，并制作测定用被覆电线 a，测定芯线密着强度和自卷绕耐热性。

[0226] 实施例 10

[0227] 如表 2 所示，改变追加改性剂的种类和添加量，除此以外，与实施例 8 同样地制造改性 PTFE 细粉，并进行各种测定。

[0228] 实施例 8 ~ 10 的各测定结果示于表 2。

[0229] 表 2

		实施例 8	实施例 9	实施例 10
改性剂 (添加量 g)	(芯部)改性剂 1	PPVE(0.85g)	PPVE(1.0g)	PPVE(0.85g)
	(芯部)改性剂 2	HFP(0.34g)	HFP(0.34g)	HFP(0.34g)
	壳部	HFP(3.5g)	HFP(3.5g)	PPVE(0.5g)
改性量 (质量%)	(芯部)改性剂 1	0.037	0.032	0.035
	(芯部)改性剂 2	0.01	0.01	0.01
	壳部	0.03	0.03	0.05
链转移剂(添加量)		甲醇(0.4g)	甲醇(0.3g)	甲醇(0.4g)
平均粒径( $\mu\text{m}$ )		0.24	0.23	0.23
标准比重		2.180	2.175	2.170
热不稳定指数		3	2	2
挤出压力(MPa)		34.3	32.5	38.7
生坯强度(MPa)		2.0	1.9	2.5
雾度		57	58	50
芯线密着强度(kgf)		1.7	1.6	1.6
自卷绕耐热性		0	0	0

[0230] 实施例 8 ~ 10 的改性 PTFE 细粉的热不稳定指数、挤出压力、生坯强度和雾度均为优选的值。并且,实施例 8 ~ 10 中,芯线密着强度和自卷绕耐热性也优异。

[0231] 比较例 1

[0232] 基于 W000/02935 号公报中的实施例 2 所记载的方法进行乳液聚合,从而制备具有 PPVE 单元的 TFE 聚合物所形成的 TFE 聚合物粉末。

[0233] 使用所得 TFE 聚合物粉末,测定 TFE 聚合物中的 PPVE 含量,其含量为 0.106 质量%。另外,上述 TFE 聚合物粉末的标准比重 (SSG) 为 2.177。

[0234] 进而,对上述 TFE 聚合物粉末测定热不稳定指数、挤出压力和雾度。

[0235] 比较例 2

[0236] 基于特公昭 56-26242 号公报中的实施例 7 所记载的方法,制备芯部和壳部两部分具有 CTFE 单元的双层结构的 TFE 聚合物所形成的 TFE 聚合物粉末。使用所得 TFE 聚合物粉末,测定 TFE 聚合物中的 CTFE 含量,其含量为 0.770 质量%。

[0237] 进而,对上述 TFE 聚合物粉末测定挤出压力和雾度。

[0238] 比较例 3 ~ 4

[0239] 基于特开昭 63-56532 号公报中的实施例 4(用作比较例 3)和实施例 8(用作比较例 4)所记载的方法,制备芯部具有 PPVE 单元、壳部具有 CTFE 单元的双层结构的 TFE 聚合物所形成的 TFE 聚合物粉末。

[0241] 使用上述 TFE 聚合物粉末测定 PPVE 单元和 CTFE 单元。

[0242] 进而,对上述 TFE 聚合物粉末测定挤出压力和雾度。

[0243] 比较例 5

[0244] 基于特开平 8-26102 号公报中的实施例 2 所记载的方法,制备芯部具有全氟(丁基乙烯基醚)[PBVE]单元、壳部具有 HFP 单元的双层结构的 TFE 聚合物所形成的 TFE 聚合物粉末。

[0245] 使用所得 TFE 聚合物粉末,测定 PBVE 单元和 HFP 单元。

[0246] 进而,对上述 TFE 聚合物粉末测定挤出压力和雾度。

[0247] 各比较例的结果示于表 3。

[0248] 表 3

[0249]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
改性剂 (添加量)	芯部	PPVE(2.5g)	-	PPVE(0.3g)	PPVE(0.5g)	PBVE
	壳部		CTFE (0.5 摩尔)	CTFE	CTFE(6.0g)	HFP
改性量 (质量%)	芯部	0.110	-	0.020	0.030	0.030
	壳部		0.770	0.050	0.245	0.031
芯部比例		0.85	0.85	0.95	0.91	0.80
标准比重		2.177	-	2.177	2.180	2.190
热不稳定指数		0	-	4	25	-4
挤出压力(MPa)		60.0	48.5	-	-	56.2
生坯强度(MPa)		-	-	-	-	-
雾度		52	80	72	71	66

[0250] (注)未明确说明改性量的是没有测定。

[0251] 由于通过各比较例所得到的 TFE 聚合物粉末的挤出压力高,因而认为将这样的粉末进行成型而得到的成型体的生坯强度也高。并且由于各比较例中测定的雾度高,因而可知与由本申请实施例的改性 PTFE 粉末所得到的成型体相比,由各比较例的 TFE 聚合物所得到的成型体的透明性差。

[0252] 产业上的可利用性

[0253] 本发明的改性 PTFE 细粉由于具有上述构成,所以浆料挤出性能良好,能加工成透明性、耐热性、耐化学性等优异的成型体。

[0254] 本发明的改性 PTFE 成型体由于具有上述的构成,所以透明性、耐热性、耐化学性等优异,适于用作例如在飞机、汽车、医疗器械、精密仪器等中使用的电线被覆材料、管等。

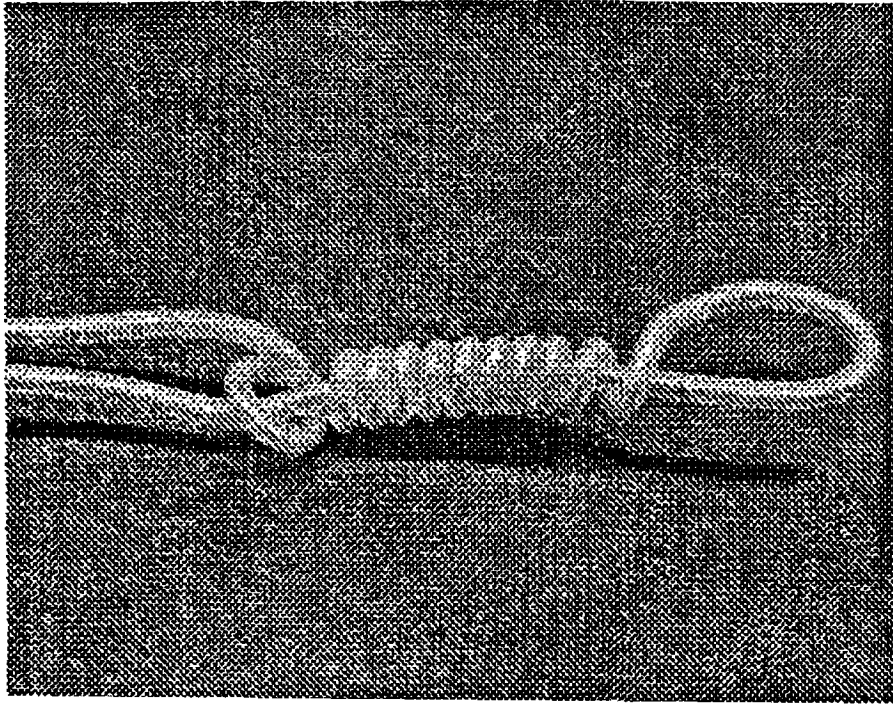


图 1