



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105793300 B

(45)授权公告日 2018.01.05

(21)申请号 201480064966.X

平良隆博 吉田裕俊 加藤丈人

(22)申请日 2014.12.01

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105793300 A

代理人 庞东成 孟伟青

(43)申请公布日 2016.07.20

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
2013-248706 2013.11.29 JP

C08F 214/26(2006.01)

B29C 55/04(2006.01)

C08F 216/14(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.27

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/081771 2014.12.01

CN 104884476 A, 2015.09.02,

CN 101287766 A, 2008.10.15,

JP H05279579 A, 1993.10.26,

CN 1875035 A, 2006.12.06,

CN 1898282 A, 2007.01.17,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/080289 JA 2015.06.04

钱知勉.“聚四氟乙烯的数均分子量Mn”.《有机氟工业》.2002,(第14期),第19-22页.

(73)专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市

审查员 杜超

(72)发明人 山中拓 小野真诚 安田幸平
山田雅彦 茶圆伸一 泽田又彦

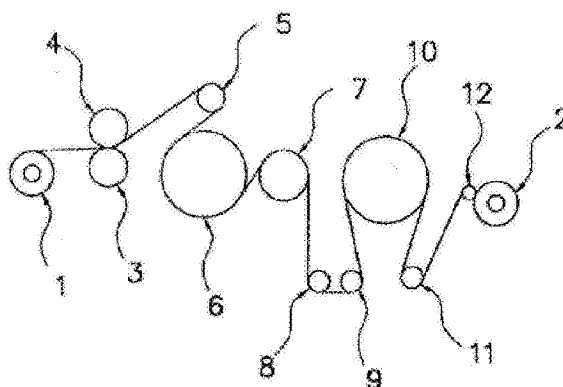
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

改性聚四氟乙烯细粉和单向拉伸多孔质体

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种改性聚四氟乙烯细粉,其可得到强度高、孔径小且均质性优异的拉伸体。本发明涉及一种改性聚四氟乙烯细粉,其特征在于,其具有非熔融二次加工性,标准比重为2.155以下,包含相对于全部单体单元为0.015摩尔%以上的来自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合单元,该改性聚四氟乙烯细粉是通过在LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使四氟乙烯和至少全氟(甲基乙烯基醚)进行乳液共聚而得到的,挤出压力为20.0MPa以下。



1. 一种改性聚四氟乙烯细粉,其特征在于,其具有非熔融二次加工性,标准比重为2.155以下,包含相对于全部单体单元为0.015摩尔%以上0.150摩尔%以下的来自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合单元,该改性聚四氟乙烯细粉是通过在LogP_{OW}为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使四氟乙烯和至少全氟(甲基乙烯基醚)进行乳液共聚而得到的,挤出压力为20.0MPa以下。
2. 如权利要求1所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉包含相对于全部单体单元为0.025摩尔%以上的来自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合单元。
3. 如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉的断裂强度为28N以上。
4. 如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉的断裂强度为30N以上。
5. 如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉的断裂强度为32N以上。
6. 如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉的断裂强度为34N以上。
7. 如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉的断裂强度为36N以上。
8. 如权利要求1或2所述的改性聚四氟乙烯细粉,其中,该改性聚四氟乙烯细粉的平均一次粒径为210nm以上300nm以下。
9. 一种单向拉伸多孔质体,其特征在于,其由权利要求1、2、3、4、5、6、7或8所述的改性聚四氟乙烯细粉形成。
10. 如权利要求9所述的单向拉伸多孔质体,其中,该单向拉伸多孔质体为膜。
11. 如权利要求9所述的单向拉伸多孔质体,其中,该单向拉伸多孔质体为管。
12. 如权利要求9所述的单向拉伸多孔质体,其中,该单向拉伸多孔质体为纤维。

改性聚四氟乙烯细粉和单向拉伸多孔质体

技术领域

[0001] 本发明涉及改性聚四氟乙烯细粉和单向拉伸多孔质体。

背景技术

[0002] 若对将聚四氟乙烯细粉进行糊料挤出成型而得到的成型体进行拉伸,已知可得到空孔率高的多孔质体。该聚四氟乙烯多孔质体由结点(结节)和原纤维(纤维)形成,水蒸气等气体可通过,但由于聚四氟乙烯的防水性强,因而水滴不通过。该多孔质的拉伸体以未烧成的状态作为密封用材料使用,或者烧成后制成强韧的连续拉伸片或管,应用于衣服或分离膜。

[0003] 这种多孔质的拉伸体存在下述问题:在拉伸工序、拉伸后的卷取工序、层积工序等中容易断裂;或在作为衣料或分离膜使用时也容易断裂,因而要求能够制作具有高强度的多孔质的拉伸体的材料。

[0004] 例如,专利文献1~2中记载了一种具有特定断裂强度的高分子量的四氟乙烯均聚物。

[0005] 另外,专利文献3~5中记载了一种在特定乳化剂的存在下聚合而得到的聚四氟乙烯水性分散液。

[0006] 另外,专利文献6~8中记载了一种经全氟烷基乙烯(PFAE)改性的四氟乙烯系共聚物。

[0007] 另外,专利文献9中记载了通过将四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)聚合而得到的拉伸体成型用非熔融加工性聚四氟乙烯细粉。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2000-143727号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2002-201217号公报

[0012] 专利文献3:国际公开第2007-046345号

[0013] 专利文献4:国际公开第2009/001894号

[0014] 专利文献5:国际公开第2010/113950号

[0015] 专利文献6:日本特开平11-240917号公报

[0016] 专利文献7:国际公开第2003/033555号

[0017] 专利文献8:国际公开第2007/024762号

[0018] 专利文献9:日本专利第4951970号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 专利文献1~5中记载了具有特定断裂强度的高分子量的四氟乙烯均聚物,对这样的均聚物进行拉伸而得到的拉伸体的强度不能说是充分的。

[0021] 对于专利文献6~8中公开的经全氟烷基乙烯(PFAE)改性的PTFE细粉来说,由于糊料挤出时的挤出压力高,因而在压延时难以压坏,具有所得到的成型体的均质性变差的问题。另外,对专利文献9中公开的经全氟(甲基乙烯基醚)改性的PTFE细粉来说,若全氟(甲基乙烯基醚)的含量增多,则糊料挤出时的挤出压力升高,与经全氟烷基乙烯(PFAE)改性的PTFE细粉同样地,在压延时难以压坏,具有所得到的成型体的均质性变差的问题。

[0022] 本发明的目的在于提供一种改性聚四氟乙烯细粉,其可得到强度高、孔径小且均质性优异的拉伸体。

[0023] 用于解决课题的方案

[0024] 本发明涉及一种改性聚四氟乙烯细粉,其特征在于,其具有非熔融二次加工性,标准比重为2.155以下,包含相对于全部单体单元为0.015摩尔%以上的来自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合单元,该改性聚四氟乙烯细粉是通过在LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使四氟乙烯和至少全氟(甲基乙烯基醚)进行乳液共聚而得到的,挤出压力为20.0MPa以下。

[0025] 上述改性聚四氟乙烯细粉优选包含相对于全部单体单元为0.025摩尔%以上的来自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合单元。

[0026] 上述改性聚四氟乙烯细粉的断裂强度优选为28N以上、更优选为30N以上、进一步优选为32N以上、特别优选为34N以上、特别更优选为36N以上。

[0027] 上述改性聚四氟乙烯细粉的平均一次粒径优选为210nm以上300nm以下。

[0028] 另外,本发明还涉及一种单向拉伸多孔质体,其特征在于,其由上述改性聚四氟乙烯细粉形成。

[0029] 上述单向拉伸多孔质体优选为膜。

[0030] 另外,上述单向拉伸多孔质体还优选为管。

[0031] 此外,上述单向拉伸多孔质体还优选为纤维。

[0032] 发明的效果

[0033] 本发明的改性聚四氟乙烯细粉可以得到强度高、孔径小且均质性优异的拉伸体。

附图说明

[0034] 图1是示出实施例中使用的辊拉伸装置的概要的截面示意图。

具体实施方式

[0035] 下面,详细说明本发明。

[0036] 本发明的改性聚四氟乙烯(PTFE)细粉含有PTFE,该PTFE具有非熔融二次加工性,标准比重为2.155以下,包含相对于全部单体单元为0.015摩尔%以上的来自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合单元,该PTFE是通过在LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使四氟乙烯和至少全氟(甲基乙烯基醚)进行乳液共聚而得到的,挤出压力为20.0MPa以下。

[0037] 本发明的改性聚四氟乙烯细粉通过在LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)进行乳液共聚,从而即使在来自PMVE的聚合单元多的情况下拉伸特性也不降低,并且使用极其普通的成型/拉伸设备可以得到强度高、孔径小且均质性优异的拉伸体。

[0038] 本发明的改性PTFE细粉具有非熔融二次加工性。本说明书中,上述非熔融二次加工性是指,根据ASTM D-1238和D-2116,在高于结晶化熔点的温度下无法测定熔体流动速率的性质,即在熔融温度区域中也不容易流动的性质。

[0039] 本发明的改性PTFE细粉的标准比重(SSG)为2.155以下。由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而标准比重(SSG)更优选为2.150以下、进一步优选为2.145以下。

[0040] 从在进行糊料挤出成型时可抑制糊料挤出压力的上升、成型性也优异的方面考虑,上述标准比重(SSG)优选为2.130以上。

[0041] 上述SSG是作为不具有熔融成型加工性的聚四氟乙烯的分子量的指标在ASTM D4895-89中所规定的SSG。

[0042] 本发明的改性PTFE细粉含有PTFE,该PTFE包含相对于构成PTFE的全部单体单元为0.015摩尔%以上的来自PMVE的聚合单元。

[0043] 由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而上述来自PMVE的聚合单元的含量相对于全部单体单元更优选为0.025摩尔%以上。

[0044] 上述来自PMVE的聚合单元的含量上限例如为0.150摩尔%。若超过0.150摩尔%,则会失去拉伸特性,在拉伸时容易断裂。

[0045] 另外,由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而优选为0.100摩尔%以下、更优选为0.050摩尔%以下。

[0046] 本发明的改性PTFE细粉也可以包含来自TFE和PMVE以外的单体的聚合单元,也可以仅含有来自TFE和PMVE的聚合物,优选仅含有来自TFE和PMVE的聚合物。

[0047] 作为TFE和PMVE以外的单体,例如可以举出六氟丙烯[HFP]、三氟氯乙烯[CTFE]等含氟烯烃;具有碳原子为1~5个、特别是碳原子为1~3个的烷基的氟(烷基乙烯基醚);氟间二氧杂环戊烯等环式的氟化单体;全氟烷基乙烯; ω -氢化全氟烯烃等。

[0048] 来自TFE和PMVE以外的单体的聚合物的含量优选为0.0001摩尔%~0.300摩尔%、更优选为0.010摩尔%~0.100摩尔%。

[0049] 本发明的改性PTFE细粉是在LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使TFE和至少PMVE进行乳液共聚而得到的。

[0050] 关于LogPOW大的化合物,担心会对环境造成负担,考虑到这点,优选使用LogPOW为3.4以下的化合物。迄今为止,在利用乳液聚合的含氟聚合物的制造中,表面活性剂主要使用了全氟辛酸铵[PFOA],PFOA的LogPOW为3.5,因而优选替换成LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂。

[0051] 另一方面,LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂具有乳化能力差的问题。为了得到断裂强度高的聚四氟乙烯,相信聚合时的水性分散液的稳定性很重要,实际上使用乳化能力差的含氟表面活性剂时,无法得到充分的断裂强度。

[0052] 因此,国际公开第2009/001894号中记载了下述方法:为了提高水性分散液的稳定性,大量使用LogPOW小的含氟表面活性剂。但是,即使是通过该方法得到的聚四氟乙烯,断裂强度也不充分。

[0053] 本发明的改性PTFE细粉通过在LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂存在下使四氟乙烯和至少全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)进行乳液共聚,从而即使来自PMVE的聚合单元的含

量多,拉伸特性也不降低,可以得到强度高、孔径小且均质性优异的拉伸体。

[0054] 上述含氟表面活性剂的LogPOW可以为2.5以上,也可以为3.0以上。

[0055] 上述LogPOW是1-辛醇与水的分配系数,用LogP(式中,P表示含有含氟表面活性剂的辛醇/水(1:1)混合液发生相分离时辛醇中的含氟表面活性剂浓度/水中的含氟表面活性剂浓度比)表示。

[0056] LogPOW所表示的辛醇/水分配系数如下计算:在柱:TOSOH ODS-120T柱(ϕ 4.6mm \times 250mm)、洗脱液:乙腈/0.6质量% HClO_4 水=1/1(vol/vol%)、流速:1.0ml/分钟、样品量:300 μL 、柱温度:40 $^\circ\text{C}$ 、检测光:UV210nm的条件下,对具有已知的辛醇/水分配系数的标准物质(庚酸、辛酸、壬酸和癸酸)进行HPLC,制作各洗脱时间与已知的辛醇/水分配系数的校正曲线,基于该校正曲线,由试样液的HPLC的洗脱时间进行计算。

[0057] 作为上述LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂,优选含氟阴离子型表面活性剂,可以使用美国专利申请公开第2007/0015864号说明书、美国专利申请公开第2007/0015865号说明书、美国专利申请公开第2007/0015866号说明书、美国专利申请公开第2007/0276103号说明书、美国专利申请公开第2007/0117914号说明书、美国专利申请公开第2007/142541号说明书、美国专利申请公开第2008/0015319号说明书、美国专利第3250808号说明书、美国专利第3271341号说明书、日本特开2003-119204号公报、国际公开第2005/042593号、国际公开第2008/060461号、国际公开第2007/046377号、国际公开第2007/119526号、国际公开第2007/046482号、国际公开第2007/046345号中记载的含氟表面活性剂等。

[0058] 作为LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂,优选为选自由通式:

[0059] $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COOX}$

[0060] (式中,X表示氢原子、 NH_4 或碱金属。)、通式:

[0061] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOX}$

[0062] (式中,X表示氢原子、 NH_4 或碱金属原子。)、通式:

[0063] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOX}$

[0064] (式中,X表示氢原子、 NH_4 或碱金属原子。))以及通式:

[0065] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOX}$

[0066] (式中,X表示氢原子、 NH_4 或碱金属原子。))

[0067] 组成的组中的至少一种含氟表面活性剂。

[0068] 作为LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂,还可以举出通式:

[0069] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOX}$

[0070] (式中,X表示氢原子、 NH_4 或碱金属原子。)、通式:

[0071] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COOX}$

[0072] (式中,X表示氢原子、 NH_4 或碱金属原子。))

[0073] 等。

[0074] 上述含氟表面活性剂为盐的情况下,作为形成该盐的抗衡离子,可以举出碱金属离子或 NH_4^+ 等,作为碱金属离子,例如可以举出 Na^+ 、 K^+ 等。

[0075] 作为LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂,可以举出 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-$

COONH₄、CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COONH₄、CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COOH等。

[0076] 需要说明的是,上述乳液共聚的详细情况在后述的改性PTFE细粉的制造方法中进行说明。

[0077] 本发明的改性PTFE细粉的挤出压力为20.0MPa以下。由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而挤出压力优选为19.0MPa以下、更优选为18.0MPa以下。

[0078] 挤出压力的下限没有特别限定,例如为12.0MPa。由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而挤出压力更优选为14.0MPa以上、进一步优选为15.0MPa以上。

[0079] 若挤出压力过高,则挤出成型物变硬,在后述的压延时变得难以压坏,具有压延膜和单向拉伸膜的均质性降低的倾向。

[0080] 另外,若使用挤出压力低的PTFE,则具有双向拉伸多孔质膜的强度降低的倾向,但令人惊讶的是,本发明的改性细粉即使在上述范围的挤出压力下也具有优异的强度。

[0081] 上述挤出压力是根据日本特开2002-201217号公报的记载、利用下述方法求出的值。

[0082] 首先,向在室温放置了2小时以上的PTFE细粉100g中添加润滑剂(商品名“Isopar H(注册商标)”、埃克森社制造)21.7g,混合3分钟而得到PTFE细粉混合物。

[0083] 其后,将所得到的PTFE细粉混合物在25℃恒温槽中放置2小时,之后在压缩比(模具的入口的截面积与出口的截面积之比)100、挤出速度51cm/分钟条件下,在25℃通过孔(直径2.5mm、成型段长度1.1cm、导入角30°),进行糊料挤出,得到条(beading)。

[0084] 关于上述挤出压力,测定在糊料挤出中挤出负荷达到平衡状态时的负荷,将其除以糊料挤出中使用的机筒的截面积,所得到的值为该挤出压力。

[0085] 对于本发明的改性PTFE细粉来说,由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而断裂强度优选为28N以上。更优选为30N以上、进一步优选为32N以上、特别优选为34N以上、特别更优选为36N以上。

[0086] 上述断裂强度越高越好,断裂强度的上限例如为70N。

[0087] 上述断裂强度是根据日本特开2002-201217号公报的记载、利用下述方法求出的值。

[0088] 首先,利用下述方法进行挤出条的拉伸试验,制作断裂强度测定用的样品。

[0089] 将由上述糊料挤出得到的条在230℃干燥30分钟,将润滑剂除去。将干燥后的条切断成适当的长度,按照夹头间为5.1cm的方式将各末端固定,在空气循环炉中加热至300℃。接下来,使夹头以拉伸速度100%/秒拉升至总伸长相当于2400%的分离距离,实施拉伸试验。“总伸长”是指相对于拉伸试验前的条长度(100%)的、拉伸所致的长度增加。

[0090] 将以上述拉伸条件制作的拉伸条切断成适当的长度,在标距长度5.0cm的活爪中夹持固定,以300mm/分钟的速度驱动活爪,利用拉伸试验机在室温测定断裂强度,将由拉伸条得到的3个样品、即从拉伸条的各末端得到的1个样品(在夹头的范围内若有缩颈则将其除去)、和从其中心得到的1个样品中的最小拉伸断裂负荷(力)作为断裂强度。

[0091] 对于本发明的改性PTFE细粉来说,由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而应力松弛时间为100秒以上、优选为200秒以上、更优选为300秒以上。

[0092] 上述应力松弛时间是根据日本特开2002-201217号公报的记载、利用下述方法测定的值。

[0093] 除了变更为夹头间隔3.8cm、拉伸速度1000%/秒以外,与上述拉伸试验同样地拉伸干燥后的条,制作出应力松弛时间测定用的样品。需要说明的是,总伸长为2400%。

[0094] 将该样品的两个末端用固定工具进行固定,使拉紧全长为25cm。将该样品插入390℃的烘箱中,上述应力松弛时间为从插入烘箱的时刻至样品断裂为止所需要的时间。

[0095] 对于本发明的改性PTFE细粉来说,由于可以得到强度更高、孔径小且均质性优异的拉伸体,因而平均一次粒径优选为210nm以上300nm以下。

[0096] 另外,改性PTFE细粉的平均一次粒径越大,则使用其粉末进行糊料挤出成型时越可抑制糊料挤出压力的上升,压延性也越优异。

[0097] 平均一次粒径更优选为220nm以上。

[0098] 上述平均一次粒径可以如下确定:使用由聚合得到的PTFE的水性分散液,制作550nm的投射光相对于将聚合物浓度调整为0.22质量%的水性分散液的单位长度的透过率、与测定透射型电子显微镜照片中的费雷特径(Feret diameter)而确定的平均一次粒径的校正曲线,对于作为测定对象的水性分散液测定上述透过率,基于上述校正曲线可以确定上述平均一次粒径。

[0099] 本发明的改性PTFE细粉的平均粒径通常为100 μm ~1000 μm 。由于可以得到均质性更优异的拉伸体,因而平均粒径优选为300 μm ~800 μm 、更优选为400 μm ~700 μm 。

[0100] 上述改性PTFE细粉的平均粒径是根据JIS K6891所测定的值。

[0101] 本发明的改性PTFE细粉通常具有拉伸性、原纤维性和非熔融二次加工性。

[0102] 本发明的改性PTFE细粉可以含有具有核壳结构的PTFE。作为具有核壳结构的聚四氟乙烯,例如可以举出在颗粒中包含高分子量的聚四氟乙烯的核、和分子量更低的聚四氟乙烯的壳的聚四氟乙烯。

[0103] 作为这样的改性聚四氟乙烯,例如可以举出日本特表2005-527652号公报中记载的聚四氟乙烯。

[0104] 本发明的改性PTFE细粉特别适合作为多孔体的成型用材料。

[0105] 本发明的改性PTFE细粉例如可以用于试剂过滤器、空气过滤器等各种过滤器、或膜、纤维、棒、管等。另外,作为纤维制品或医疗领域、半导体领域中使用的制品的材料也有用。

[0106] 下面,对本发明的改性PTFE细粉的制造方法进行说明。

[0107] 本发明的改性PTFE细粉可以通过包括下述工序的制造方法进行制造:将LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂、水性介质、TFE和PMVE、以及必要时的TFE和PMVE以外的单体投入聚合槽的工序;向聚合槽投入聚合引发剂而开始TFE和PMVE、以及必要时的TFE和PMVE以外的单体的乳液共聚的工序;和使所得到的PTFE水性分散液中的PTFE凝集的工序。

[0108] 关于TFE、PMVE、必要时使用的TFE和PMVE以外的单体的供给,可以在聚合开始前一次性添加,也可以连续或间歇地进行添加。

[0109] 上述制造方法通常包括从使PTFE凝集后的PTFE水性分散液中回收改性PTFE细粉的工序。

[0110] 举出更具体的例子对上述乳液共聚进行说明。在上述乳液共聚中,例如,向具备搅拌机的耐压反应容器中投入水性介质和上述含氟表面活性剂,脱氧后投入四氟乙烯[TFE]和PMVE、必要时的TFE和PMVE以外的单体,使其为规定的温度,添加聚合引发剂而引发乳液

共聚,随着反应的进行,压力降低,因而为了维持初期压力而连续或间歇地追加供给附加的 TFE、以及必要时的 PMVE、TFE 和 PMVE 以外的单体,在供给了规定量的 TFE 和微量共聚单体的时刻停止供给,对反应容器内的 TFE 进行清除,使温度恢复室温,终止反应。

[0111] 上述乳液共聚通常在水性介质的存在下进行。上述乳液共聚物中,含氟表面活性剂的量相对于水性介质优选为 0.0001 质量%~10 质量%。

[0112] 更优选的下限为 0.1 质量%、更优选的上限为 2 质量%、进一步优选的上限为 1 质量%。若过少,则分散力有可能不充分,若过多,则无法得到与添加量相符的效果,有可能反而发生聚合速度的降低或反应停止。上述含氟表面活性剂的量根据目标 PTFE 的分子量等适当决定。

[0113] 另外,从抑制生成成本的方面出发,优选的上限为 0.5 质量%、进一步优选的上限为 0.3 质量%。即使为 0.2 质量% 以下,也可以得到稳定的改性 PTFE 的水性分散液。

[0114] 上述水性介质是使聚合进行的介质,是指包含水的液体。上述水性介质仅为水、或者包含水即可,没有特别限定,可以包含水、和例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂、和/或沸点为 40℃ 以下的含氟有机溶剂。

[0115] 作为上述乳液共聚中的聚合引发剂,可以使用在 TFE 的聚合中以往使用的聚合引发剂。

[0116] 作为上述乳液共聚中的聚合引发剂,可以使用自由基聚合引发剂、氧化还原聚合引发剂等。

[0117] 上述聚合引发剂的量越少则可以得到 SSG 越低的 PTFE,从这点出发是优选的,但量过少时,具有聚合速度过小的倾向,量过多时,具有生成 SSG 高的 PTFE 的倾向。

[0118] 作为上述自由基聚合引发剂,例如可以举出水溶性过氧化物,优选过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐、过氧化丁二酰等水溶性有机过氧化物等,更优选过硫酸铵或过氧化丁二酰。

[0119] 上述自由基聚合引发剂的用量可以根据聚合温度和目标 SSG 适宜选择,优选与通常使用的水性介质的质量的 1ppm~100ppm 相当的量,更优选与通常使用的水性介质的质量的 1ppm~20ppm 相当的量,进一步优选与通常使用的水性介质的质量的 1ppm~6ppm 相当的量。

[0120] 使用自由基聚合引发剂作为上述聚合引发剂的情况下,通过在聚合中添加亚硫酸铵等过氧化物的分解剂,也可以调整体系内的自由基浓度。

[0121] 使用自由基聚合引发剂作为上述聚合引发剂的情况下,通过在聚合中添加自由基捕获剂,可以容易地得到 SSG 低的 PTFE。

[0122] 作为上述自由基捕获剂,例如可以举出非取代苯酚、多元酚、芳香族羟基化合物、芳香族胺类、醌化合物等,其中优选氢醌。

[0123] 从得到 SSG 低的 PTFE 的方面出发,上述自由基捕获剂优选在聚合反应中消耗的全部 TFE 的 50 质量% 被聚合前进行添加。更优选在 TFE 的 40 质量%、进一步优选在 30 质量% 被聚合前进行添加。

[0124] 上述自由基捕获剂优选为与所用的水性介质的质量的 0.1ppm~20ppm 相当的量,更优选为与 3ppm~10ppm 相当的量。

[0125] 作为上述氧化还原聚合引发剂,可以举出高锰酸钾等高锰酸盐、过硫酸盐、溴酸

盐、氯酸盐、过氧化氢等氧化剂、与亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、草酸或琥珀酸等有机酸、硫代硫酸盐、氯化亚铁、二亚胺等还原剂的组合。上述氧化剂、还原剂均可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0126] 其中,优选高锰酸钾与草酸的组合。

[0127] 上述氧化还原聚合引发剂的用量可以根据所用的氧化还原聚合引发剂的种类、聚合温度、目标SSG来适宜选择,优选为与所用的水性介质的质量的1ppm~100ppm相当的量。

[0128] 上述氧化还原聚合引发剂可以通过同时添加上述氧化剂或还原剂而引发聚合反应,也可以通过预先将上述氧化剂或还原剂中的任意一者添加到槽内,并添加剩余的一者,从而引发聚合反应。

[0129] 关于上述氧化还原聚合引发剂,预先将上述氧化剂或还原剂中的任意一者添加到槽内,并添加剩余的一者而引发聚合的情况下,优选连续或断续地添加剩余的一者。

[0130] 关于上述氧化还原聚合引发剂,在连续或断续地添加剩余的一者的情况下,从得到SSG低的PTFE的方面出发,优选慢慢地降低添加的速度,进而优选在聚合途中中止,作为该添加中止时期,优选聚合反应中消耗的全部TFE的80质量%被聚合前。更优选TFE的65质量%被聚合前,进一步优选TFE的50质量%被聚合前,特别优选30质量%被聚合前。

[0131] 在使用氧化还原聚合引发剂的情况下,为了将水性介质中的pH调整为不损害氧化还原反应性的范围,优选使用pH缓冲剂。作为pH缓冲剂,可以使用磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、碳酸钠等无机盐类,优选磷酸氢二钠二水合物、磷酸氢二钠十二水合物。

[0132] 另外,作为使用氧化还原聚合引发剂时的发生氧化还原反应的金属离子,可以使用具有多个离子价的各种金属。作为具体例,优选铁、铜、锰、铬等过渡金属,特别优选铁。

[0133] 上述水性介质是使聚合进行的介质,是指包含水的液体。上述水性介质仅为水、或者包含水即可,没有特别限定,可以包含水、和例如醇、醚、酮等非含氟有机溶剂、和/或沸点为40℃以下的含氟有机溶剂。

[0134] 上述聚合可以在0.05MPa~5.0MPa的压力下进行。优选的压力范围为0.5MPa~3.0MPa。

[0135] 上述聚合可以在10℃~100℃的温度进行。优选的温度范围为50℃~90℃。

[0136] 在上述聚合中,可以进一步根据目的添加公知的稳定剂、链转移剂等。

[0137] 作为上述稳定剂,可以举出实质上对反应为非活性、在上述反应条件下为液态的碳原子数为12以上的饱和烃,其中优选固体石蜡。作为固体石蜡,在室温下可以为液体、半固体或固体,优选碳原子数为12以上的饱和烃。固体石蜡的熔点通常为40℃~65℃、更优选为50℃~65℃。

[0138] 另外,作为饱和烃以外的稳定剂,可以举出氟系油、氟系溶剂、硅油等。它们可以单独使用或将2种以上组合使用。上述稳定剂可以相对于水性介质100质量份以1质量份~10质量份使用。

[0139] 作为上述链转移剂,可以使用公知的物质,例如可以举出甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等饱和烃、氯甲烷、二氯甲烷、二氟乙烷等卤代烃类、甲醇、乙醇等醇类、氢等。上述链转移剂的用量通常相对于所供给的TFE总量为1ppm~1000ppm、优选为1ppm~500ppm。

[0140] 另外,为了将水性介质中的pH调整为不损害氧化还原反应性的范围,优选使用pH缓冲剂。作为pH缓冲剂,可以使用磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、碳酸钠等无机盐类,优选磷酸氢

二钠二水合物、磷酸氢二钠十二水合物。

[0141] 另外,作为使用氧化还原聚合引发剂时的发生氧化还原反应的金属离子,可以使用具有多个离子价的各种金属。作为具体例,优选铁、铜、锰、铬等过渡金属,特别优选铁。

[0142] 关于上述聚合,为了减少聚合中产生的凝固物的量,可以在相对于水性介质为5ppm~500ppm的二羧酸的存在下进行,该情况下,优选在10ppm~200ppm的二羧酸的存在下进行。上述二羧酸相对于水性介质过少时,有可能无法得到充分的效果,过多时,会发生链转移反应,所得到的聚合物有可能成为低分子量的物质。上述二羧酸更优选为150ppm以下。上述二羧酸可以在聚合反应的开始前添加,也可以在聚合途中添加。

[0143] 作为上述二羧酸,例如优选通式:HOOCRCOOH(式中,R表示碳原子数为1~5的亚烷基。)所表示的物质,更优选琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸,进一步优选琥珀酸。

[0144] 在上述PTFE的聚合终止的时刻,可以得到固体成分浓度为10质量%~50质量%的水性分散液。上述水性分散液含有上述含氟表面活性剂以及聚四氟乙烯。聚四氟乙烯的平均一次粒径为150nm~500nm。

[0145] 上述制造方法优选包括:使所得到的PTFE水性分散液中的PTFE凝集的工序;将凝集而得到的PTFE回收的工序;以及将回收的PTFE干燥的干燥工序。

[0146] 通过使上述水性分散液所含有的聚四氟乙烯凝集,得到PTFE细粉。

[0147] 上述聚四氟乙烯的水性分散液中的PTFE经过凝集、清洗、干燥而以细粉的形式进行回收,可以用于双向拉伸多孔质膜的制造中。在对上述聚四氟乙烯的水性分散液进行凝集的情况下,通常,用水将通过聚合物乳液等的聚合而得到的水性分散液稀释成10质量%~20质量%的聚合物浓度,并调整为5℃~50℃,根据情况将pH调整为中性或碱性后,在带搅拌机的容器中进行比反应中的搅拌更剧烈的搅拌。凝集的温度可以根据所用的搅拌桨的形状或尺寸、聚合物浓度、目标细粉的平均粒径而适宜选择。关于上述凝集,可以将甲醇、丙酮等水溶性有机化合物、硝酸钾、碳酸铵等无机盐、盐酸、硫酸、硝酸等无机酸等作为沉析剂,一边添加一边进行搅拌。另外,上述凝集可以使用液体连续搅拌机等连续地进行。

[0148] 关于将上述PTFE凝集而得到的湿润粉末的干燥,通常,在使上述湿润粉末不怎么流动的状态下,优选在保持静置的状态的同时,利用真空、高频、热风等手段进行。粉末彼此的、特别是高温下的摩擦通常会对聚四氟乙烯细粉产生不优选的影响。这是因为,含有这种聚四氟乙烯的颗粒即使因很小的剪切力也会简单地发生原纤维化,具有丧失原本的稳定的颗粒结构状态的性质。上述干燥可以在10℃~250℃、优选在120℃~230℃的干燥温度下进行。

[0149] 本发明的单向拉伸多孔质体由上述改性PTFE细粉形成。上述单向拉伸多孔质体由于由上述特定的改性PTFE细粉形成,因而使用极其普通的成型/拉伸设备,强度高、孔径小且均质性优异。

[0150] 本发明的单向拉伸多孔质体可以适合用作密封材料、纤维或纤维原料、微孔过滤器等。

[0151] 本发明的单向拉伸多孔质体优选为膜。本发明的单向拉伸多孔质体为膜时,可以根据目的和用途适当调整膜厚度。其膜厚没有特别限定,优选为5μm以上。更优选为10μm以上、进一步优选为20μm以上。膜厚过薄时,机械强度有可能降低。另外,膜厚的上限没有特别限定,例如为1mm。

[0152] 本发明的单向拉伸多孔质体还优选为管。这种管可以适合用作空气过滤器、试剂过滤器等各种微孔过滤器的滤材等。另外,作为在半导体领域、医疗领域、电化学领域、密封材料领域、空气过滤领域、进气/换气/内压调整领域、液体过滤领域、水处理领域、一般消耗材料领域等中使用的制品的材料也有用。这种管可以利用现有公知的方法进行制造。

[0153] 本发明的单向拉伸多孔质体为管时,可以根据目的和用途适当调整管厚度。其膜厚没有特别限定,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上。更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $100\mu\text{m}$ 以上。膜厚过薄时,机械强度有可能降低。另外,膜厚的上限没有特别限定,例如为 5mm 。

[0154] 本发明的单向拉伸多孔质体还优选为纤维。这种纤维被用作衣服、帐篷膜等的织布、袋式过滤器等。这种纤维可以利用现有公知的方法进行制造。

[0155] 本发明的单向拉伸多孔质体为膜(单向拉伸多孔质膜)的情况下,可以通过下述制造方法进行制造,该制造方法包括:对改性PTFE细粉进行糊料挤出而得到棒状或片状的糊料挤出物的糊料挤出工序;对棒状或片状的糊料挤出物进行压延而得到片状的压延膜(或压延片)的压延工序;从压延膜除去液态润滑剂而得到未烧成压延膜的干燥工序;根据需要对未烧成压延膜进行半烧成而得到半烧成压延膜的工序;对所得到的未烧成压延膜或半烧成压延膜进行纵向(MD)拉伸而得到单向拉伸多孔质体的单向拉伸工序;进而根据需要对所得到的单向拉伸多孔质体(单向拉伸膜)在至少二次熔点以上的温度进行热处理的半烧成工序、或在一次熔点以上的温度进行热处理的烧成工序。需要说明的是,上述纵向(MD)是与长度方向、即糊料挤出方向相同的方向。

[0156] 上述制造方法优选在糊料挤出工序前包括下述工序:在改性PTFE细粉中添加溶剂油、白油等液态润滑剂,得到与液态润滑剂混合而成的PTFE细粉。上述液态润滑剂的添加量还因后述的糊料挤出条件等而异,但相对于改性PTFE细粉100质量份优选为14质量份~34质量份。

[0157] 上述糊料挤出工序优选利用具备具有特定直径的模具、或片材形状的模具的挤出机,得到棒状或片状的糊料挤出物。

[0158] 在上述糊料挤出工序中,挤出压力根据所用的挤出机、或挤出速度等适宜设定即可。

[0159] 对于上述糊料挤出工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质膜,因而挤出温度优选为 $5^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。更优选为 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

[0160] 上述糊料挤出工序优选的是,对PTFE细粉进行预成型而得到预成型体,将该预成型体放入挤出机进行挤出,得到棒状的糊料挤出物。

[0161] 上述压延工序的压延温度优选为 $5^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

[0162] 上述压延后的未烧成PTFE的厚度通常为 $20\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、优选为 $50\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 。

[0163] 上述干燥工序可以在常温下进行,也可以加热进行。如上所述使用液态润滑剂的情况下,可以通过进行干燥来除去液态润滑剂。干燥温度因液态润滑剂的种类等而异,优选为 $70^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

[0164] 上述压延可以通过利用压延辊等的方法、带式压力机等来进行。

[0165] 上述制造方法包括根据需要对PTFE未烧成体进行半烧成而得到PTFE半烧成体的工序。

[0166] 上述半烧成在PTFE的一次熔点以下且二次熔点以上的温度进行加热。

[0167] 上述一次熔点是指,在利用差示扫描量热计对未烧成的PTFE进行测定时,在结晶熔解曲线上出现的吸热曲线的最大峰温度。

[0168] 上述二次熔点是指,在利用差示扫描量热计对加热至一次熔点以上的温度(例如360℃)的PTFE进行测定时,在结晶熔解曲线上出现的吸热曲线的最大峰温度。

[0169] 本说明书中,上述吸热曲线是利用差示扫描量热计以升温速度10℃/分钟的条件进行升温而得到的。

[0170] 对于上述单向拉伸工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质膜,因而拉伸倍率优选为2倍~50倍、更优选为5倍~30倍。

[0171] 对于上述单向拉伸工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质膜,因而拉伸温度优选为常温~小于一次熔点、更优选为200℃~330℃、进一步优选为250℃~300℃。

[0172] 对于上述单向拉伸工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质膜,因而拉伸速度优选为5%/秒~2000%/秒、更优选为7%/秒~1000%/秒、进一步优选为10%/秒~700%/秒。

[0173] 作为进行单向拉伸的方法,没有特别限定。工业上可以举出辊拉伸、热板拉伸等。

[0174] 本发明的单向拉伸多孔质体为管(单向拉伸多孔质管)的情况下,可以通过下述制造方法进行制造,该制造方法包括:对改性PTFE细粉进行糊料挤出而得到管状的糊料挤出物的糊料挤出工序;从管状的糊料挤出物中干燥出液态润滑剂而得到未烧成管的干燥工序;根据需要对未烧成管进行半烧成而得到半烧成管的工序;对所得到的未烧成管或半烧成管进行纵向(MD)拉伸而得到单向拉伸多孔质体的单向拉伸工序;进而根据需要对所得到的单向拉伸多孔质体(单向拉伸管)在至少二次熔点以上的温度进行热处理的半烧成工序、或在一次熔点以上的温度进行热处理的烧成工序。需要说明的是,上述纵向(MD)是与长度方向、即糊料挤出方向相同的方向。

[0175] 上述制造方法优选在糊料挤出工序前包括下述工序:在改性PTFE细粉中添加溶剂油、白油等液态润滑剂,得到与液态润滑剂混合而成的PTFE细粉。

[0176] 上述液态润滑剂的添加量还因后述的糊料挤出条件等而异,但相对于改性PTFE细粉100质量份优选为14质量份~34质量份。

[0177] 上述糊料挤出工序优选利用具备具有特定直径的模具、和具有比模具更小的直径的芯销的挤出机,得到管状的糊料挤出物。

[0178] 在上述糊料挤出工序中,挤出压力根据所用的挤出机、或挤出速度等适宜设定即可。

[0179] 对于上述糊料挤出工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质管,因而挤出温度优选为5℃~100℃。更优选为30℃~80℃。

[0180] 上述糊料挤出工序优选的是,对PTFE细粉进行预成型而得到预成型体,将该预成型体放入挤出机进行挤出,得到管状的糊料挤出物。

[0181] 上述干燥工序可以在常温下进行,也可以加热进行。如上所述使用液态润滑剂的情况下,可以通过进行干燥来除去液态润滑剂。干燥温度因液态润滑剂的种类等而异,优选为70℃~280℃、更优选为100℃~250℃。

[0182] 对于上述单向拉伸工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉

伸多孔质管,因而拉伸倍率优选大于1倍且小于50倍,更优选大于1倍且小于30倍。

[0183] 对于上述单向拉伸工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质管,因而拉伸温度优选为常温~小于一次熔点、更优选为200℃~330℃、进一步优选为250℃~300℃。

[0184] 对于上述单向拉伸工序来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质管,因而拉伸速度优选为1%/秒~2000%/秒、更优选为3%/秒~1000%/秒、进一步优选为5%/秒~700%/秒。

[0185] 作为进行单向拉伸的方法,没有特别限定。通常可以举出辊拉伸、热板拉伸、分批拉伸等。

[0186] 对于上述制造方法来说,由于可得到强度高、孔径小且均质性优异的单向拉伸多孔质管,因而优选在双向拉伸工序后包括进行热固定的工序。热固定的温度优选为300℃~420℃、更优选为350℃~400℃。

[0187] 实施例

[0188] 在实施例中,各物性的测定通过以下的方法进行。

[0189] (1) 聚合物浓度

[0190] 对于聚四氟乙烯水性分散液1g,在鼓风干燥机中在150℃、30分钟的条件下进行干燥,用百分数表示加热残余物的质量相对于水性分散液的质量(1g)的比例,将该数值作为聚合物固体成分浓度。

[0191] (2) 平均一次粒径

[0192] 将聚四氟乙烯水性分散液用水稀释至固体成分浓度达到0.15质量%为止,测定550nm的投射光相对于所得到的稀释乳液的单位长度的透过率、与利用透射型电子显微镜照片测定费雷特径而确定的数量基准长度平均粒径,制作校正曲线。使用该校正曲线,由各试样的550nm的投射光的实测透过率来确定平均一次粒径。

[0193] (3) 微量共聚单体的含量

[0194] 使非熔融加工性PTFE细粉在高温下熔融,进行F¹⁹-NMR测定,由所得到的微量共聚单体中的官能团来源的信号进行计算。

[0195] 例如,关于本申请实施例中使用的PMVE的含量,在360℃进行F¹⁹-NMR测定,根据下式进行计算。

[0196] 微量共聚单体含量(mol%) = $(4B/3) / (A + (B/3)) \times 100$

[0197] (A=在-118ppm附近出现的CF₂信号与CF信号的合计、B=在-52ppm附近出现的来自PMVE的CF₃信号的积分值)

[0198] (4) 标准比重[SSG]

[0199] 根据ASTM D-4895-89制作试样,通过水置换法测定所得到的试样的比重。

[0200] (5) RR100的挤出压力

[0201] 根据日本特开2002-201217号公报的记载,向在室温放置了2小时以上的PTFE细粉100g中添加润滑剂(商品名“Isopar H(注册商标)”、埃克森社制造)21.7g,混合3分钟而得到PTFE细粉混合物。

[0202] 将所得到的PTFE细粉混合物在25℃恒温槽中放置2小时,之后在压缩比(模具的入口的截面积与出口的截面积之比)100、挤出速度51cm/分钟的条件,在25℃通过孔(直径

2.5mm、成型段长度1.1cm、导入角30°),进行糊料挤出,得到条。

[0203] 关于上述挤出压力,测定在糊料挤出中挤出负荷达到平衡状态时的负荷,将其除以糊料挤出中使用的机筒的截面积,所得到的值为该挤出压力。

[0204] (6) 断裂强度

[0205] 根据日本特开2002-201217号公报的记载,首先,利用下述方法进行挤出条的拉伸试验,制作断裂强度测定用的样品。

[0206] 将由上述糊料挤出得到的条在230℃干燥30分钟,将润滑剂除去。将干燥后的条切断成适当的长度,按照夹头间为5.1cm的方式将各末端固定,在空气循环炉中加热至300℃。接下来,使夹头以拉伸速度100%/秒拉开至总伸长相当于2400%的分离距离,实施拉伸试验。“总伸长”是指相对于拉伸试验前的条长度(100%)的、拉伸所致的长度增加。

[0207] 将以上述拉伸条件制作的拉伸条切断成适当的长度,在标距长度5.0cm的活爪中夹持固定,以300mm/分钟的速度驱动活爪,利用拉伸试验机在室温测定断裂强度,将由拉伸条得到的3个样品、即从拉伸条的各末端得到的1个样品(在夹头的范围内若有缩颈则将其除去)、和从其中心得到的1个样品中的最小拉伸断裂负荷(力)作为断裂强度。

[0208] (7) 应力松弛时间

[0209] 根据日本特开2002-201217号公报的记载,除了变更为夹头间隔3.8cm、拉伸速度1000%/秒以外,与上述拉伸试验同样地拉伸干燥后的条,制作出应力松弛时间测定用的样品。需要说明的是,总伸长为2400%。

[0210] 将该样品的两个末端用固定工具进行固定,使拉紧全长为25cm。将该样品插入390℃的烘箱中,应力松弛时间作为从插入烘箱的时刻至样品断裂为止所需要的时间求出。

[0211] (8) 压延性评价

[0212] 相对于PTFE的细粉100重量份,分别加入作为挤出助剂的烃油(出光兴产株式会社制造的“IP溶剂2028”)28重量份、和32重量份并进行混合,静置12小时。

[0213] 接着,向100φmm的预成型机中投入上述细粉和挤出助剂的混合物,以压力3MPa进行压缩,得到预成型品。接着,在预先具备内径16mmφ模具的内径100mm挤出机中,放入上述预成型品进行糊料挤出,得到PTFE成型体。

[0214] 进而,对于所得到的PTFE成型体,利用压延辊成型(压延)成膜状,得到压延膜。

[0215] 通过热风干燥炉将烃油蒸发除去,得到平均厚度约100μm的带状的压延膜。

[0216] 对压延膜的外观进行评价。压延膜的外观评价基准如下。

[0217] ◎:均匀

[0218] ○:均匀(部分不均)

[0219] △:不均多

[0220] ×:部分存在断裂或龟裂等缺陷

[0221] (9) 单向拉伸评价

[0222] 使用图1所示的具备多个辊的拉伸装置,将所得到的压延膜在温度250℃的条件下在纵向拉伸15倍,得到单向拉伸膜。

[0223] 进行单向拉伸膜的外观评价。单向拉伸膜的外观评价基准如下。

[0224] ○:均匀

[0225] △:部分存在断裂或龟裂等缺陷

[0226] ×:整体存在断裂或龟裂等缺陷

[0227] (10) 单向拉伸膜的强度

[0228] 从单向拉伸多孔质膜切割出5个试样。各试样在纵向(长度方向、即糊料挤出方向)具有15.0cm的尺寸,在横向(宽度方向、即与糊料挤出方向为直角方向)具有2.0cm的尺寸。对于5个试样进行纵向的拉伸强度测定,求出5个试样分别示出的最大负荷。

[0229] 接着,将5个试样所示出的最大负荷的值中的最大值和最小值除去,计算出剩余3个值的平均值,作为单向拉伸膜的强度。

[0230] 需要说明的是,上述拉伸强度测定中,使用具备50N测力传感器的拉伸试验机,使夹头长度为5.0cm、十字头速度为300mm/分钟来进行测定。

[0231] (11) 单向拉伸管的强度

[0232] 在PTFE细粉100重量份中混合作为烃系试剂的Isopar G 20.5份,静置12小时。接着,向90φmm的预成型机中投入上述细粉和挤出助剂的混合物,以压力3MPa进行压缩,得到预成型品。接着,向预先具备内径为16.6mmφ的截面为圆形的模具和外径为14.6mmφ的芯销的内径90mmφ的挤出机中放入上述预成型品,进行糊料挤出,得到管状的PTFE成型体。将所得到的管状的PTFE成型体在电炉中干燥1小时后,在300℃的炉内在管长度方向拉伸4倍。将所得到的拉伸后的管切开,在管的长度方向用ASTM D1708微型哑铃进行冲切,对于所得到的样品,使用具备50N测力传感器的拉伸试验机,使夹头长度为5.0cm、十字头速度为200mm/分钟来进行测定。

[0233] (12) 单向拉伸管的平均孔径

[0234] 根据ASTM F-316-86测定中流量平均孔径(MFP),作为平均孔径。

[0235] 实施例1

[0236] 在具备不锈钢(SUS316)制锚型搅拌桨和温度调节用夹套、容量为6升的不锈钢(SUS316)制高压釜中投入去离子水3560ml、固体石蜡104g和作为含氟表面活性剂的 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ (表面活性剂A) 5.4g,一边加热至70℃一边用氮气对体系内进行3次置换,用TFE气体对体系内进行2次置换,除去氧。其后,用TFE气体使槽内压力为0.60MPa,以250rpm进行搅拌,将槽内温度保持为70℃。

[0237] 接着,用TFE压入全氟甲基乙烯基醚(PMVE) 0.30g,使高压釜的槽内压力为0.70MPa。

[0238] 接着,用TFE压入在去离子水20ml中溶解了过硫酸铵15.4mg的水溶液,使高压釜的槽内压力为0.78MPa,引发聚合反应。

[0239] 伴随着聚合反应的进行,槽内压力降低,为了使高压釜的槽内压力时常保持为 0.78 ± 0.05 MPa,连续地供给TFE。另外,将槽内温度维持为70℃、搅拌速度维持为250rpm。

[0240] 在TFE的消耗量达到429g的时刻(相对于TFE的全部聚合量1225g,为35.0质量%),用TFE压入在去离子水20ml中溶解了作为自由基补充剂的对苯二酚14.32mg(相对于水性介质为4.0ppm)的水溶液。

[0241] 聚合在之后也继续,在TFE的消耗量达到1225g的时刻,停止搅拌和单体供给,立即释放高压釜内的气体至常压,终止反应,得到改性PTFE的水性分散液。聚合槽内的聚合物凝固物为痕量程度。

[0242] 接着,向具备搅拌桨和挡板、容量为6升的沉析槽中投入用去离子水稀释的PTFE

水性分散液,开始搅拌。此时,将硝酸投入沉析槽内。在聚合物粉末与水分离后,停止搅拌。滤出所得到的湿润粉末,重新用去离子水进行水洗。利用设定为210℃的热风循环式干燥机进行干燥18小时,从而得到改性PTFE细粉。

[0243] 实施例2

[0244] 除了将PMVE的投料量变更为0.45g以外,与实施例1同样地得到改性PTFE细粉。

[0245] 比较例1

[0246] 按照日本专利第4951970号公报的实施例5中记载的方法,使用全氟辛酸铵(APFO)作为含氟表面活性剂,得到改性PTFE水性分散液。

[0247] 对于所得到的改性PTFE的水性分散液,与实施例1同样地进行沉析、水洗、干燥,得到改性PTFE细粉。需要说明的是,湿润粉末的干燥在210℃进行。

[0248] 比较例2

[0249] 除了将湿润粉末的干燥温度变更为160℃以外,与比较例1同样地得到改性PTFE细粉。

[0250] 比较例3

[0251] 除了将含氟表面活性剂变更为APFO(投料量5.4g)以外,与实施例2同样地得到改性PTFE细粉。

[0252] 对于实施例1和2、比较例1~3中得到的改性PTFE水性分散液、以及改性PTFE细粉,进行了各种测定和评价。

[0253] 测定、评价结果列于表1。

[0254] 在含氟表面活性剂使用了全氟辛酸铵的比较例1~3中,所得到的改性细粉的断裂强度均超过30N,但挤出压力超过20MPa,压延膜中部分存在断裂等缺陷,外观差,压延性差。另一方面,在使用了LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的实施例1、2中,所得到的改性细粉的挤出压力均为19MPa以下,断裂强度均超过30N。压延膜和单向拉伸膜的外观也优异,单向拉伸膜的强度也高。

[0255] 实施例3

[0256] 除了将PMVE的投料量变更为0.60g以外,与实施例1同样地得到改性PTFE细粉。

[0257] 实施例4

[0258] 除了将实施例3中得到的湿润粉末的干燥温度变更为180℃以外,与实施例3同样地得到改性PTFE细粉。

[0259] 实施例5

[0260] 除了将实施例3中得到的湿润粉末的干燥温度变更为160℃以外,与实施例3同样地得到改性PTFE细粉。

[0261] 实施例6

[0262] 除了将PMVE的投料量变更为0.75g、将湿润粉末的干燥温度变更为180℃以外,与实施例1同样地得到改性PTFE细粉。

[0263] 实施例7

[0264] 除了将PMVE的投料量变更为1.00g以外,与实施例6同样地得到改性PTFE细粉。

[0265] 实施例8

[0266] 除了将PMVE的投料量变更为2.00g以外,与实施例6同样地得到改性PTFE细粉。

[0267] 比较例4

[0268] 除了将含氟表面活性剂变更为APFO(投料量5.4g)以外,与实施例3同样地得到改性PTFE细粉。

[0269] 比较例5

[0270] 按照日本专利第4951970号公报的比较例1中记载的方法,使用APFO作为含氟表面活性剂,得到改性PTFE水性分散液。对于所得到的改性PTFE的水性分散液,与实施例1同样地进行沉析、水洗、干燥,得到改性PTFE细粉。需要说明的是,湿润粉末的干燥在210℃进行。

[0271] 比较例6

[0272] 除了将湿润粉末的干燥温度变更为160℃以外,与比较例5同样地得到改性PTFE细粉。

[0273] 比较例7

[0274] 按照日本专利第4951970号公报的比较例2中记载的方法,使用APFO作为含氟表面活性剂,得到改性PTFE水性分散液。对于所得到的改性PTFE的水性分散液,与实施例1同样地进行沉析、水洗、干燥,得到改性PTFE细粉。需要说明的是,湿润粉末的干燥在210℃进行。

[0275] 比较例8

[0276] 除了将湿润粉末的干燥温度变更为160℃以外,与比较例7同样地得到改性PTFE细粉。

[0277] 对于实施例3~8、比较例4~8中得到的改性PTFE水性分散液、以及改性PTFE细粉,进行了各种测定和评价。测定、评价结果列于表2和3。

[0278] 在含氟表面活性剂使用了全氟辛酸铵的比较例4~8中,所得到的改性细粉均在拉伸时断裂。

[0279] 另一方面,在使用了LogPOW为3.4以下的含氟表面活性剂 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的实施例3~8中,所得到的改性细粉在拉伸时未断裂,得到了拉伸体。挤出压力均为19MPa以下,断裂强度超过30N。压延膜和单向拉伸膜的外观也优异,单向拉伸膜的强度也高。

[0280] 比较例9

[0281] 除了将PMVE的投料量变更为3.60g以外,与实施例1同样地得到改性PTFE细粉。

[0282] 比较例10

[0283] 除了将PMVE的投料量变更为0.11g以外,与实施例1同样地得到改性PTFE细粉。

[0284] 比较例11

[0285] 按照国际公开第2010/113950号的实施例2中记载的方法,得到均聚PTFE的水性分散液和均聚PTFE细粉。

[0286] 对于比较例9~11中得到的改性PTFE水性分散液和改性PTFE细粉,进行了各种测定和评价。

[0287] 测定、评价结果列于表4。

[0288] 在PMVE的含量高的比较例9中,所得到的改性细粉均在拉伸时断裂。

[0289] 在PMVE的含量低的比较例10中,挤出压力为18MPa以下,但断裂强度小于28N。压延膜和单向拉伸膜的外观优异,但单向拉伸膜的强度低,不能令人满意。

[0290] 在为未投入微量共聚单体而聚合的均聚PTFE的比较例11中,断裂强度超过35N,是

优异的,但压延膜和单向拉伸膜中部分存在断裂等缺陷。单向拉伸膜的强度低,不能令人满意。

[0291] 使用实施例3中得到的改性PTFE细粉和比较例11中得到的均聚PTFE细粉,测定单向拉伸管的强度和平均孔径。

[0292] 测定结果列于表5。

[0293] 对实施例3中得到的改性PTFE细粉进行成型而得到的单向拉伸管与对比较例11中得到的均聚PTFE细粉进行成型而得到的单向拉伸管相比,强度高,平均孔径小。

[0294]

【表 1】

项目	单位	实施例1 表面活性剂A	实施例2 表面活性剂A	比较例1 APFO	比较例2 APFO	比较例3 APFO
含氟表面活性剂	—	25.2	25.4	25.0	—	25.3
聚合物浓度	质量%	—	—	—	—	—
平均一次粒径	nm	246	235	230	—	221
微量共聚单体	—	PMVE	—	PMVE	PMVE	PMVE
微量共聚单体的含量	摩尔%	0.015	0.022	0.018	—	0.022
标准比重(SSG)	—	2.148	2.147	2.148	—	2.147
RR100挤出压力	MPa	18.0	18.2	22.8	20.3	22.8
断裂强度	N	34.8	36.8	39.9	35.4	30.6
应力松弛时间	秒	460	440	460	440	160
助剂量	—	◎	○	×	×	×
28重量份	—	○	○	—	—	—
压延膜的外观	—	—	—	—	—	—
单向拉伸膜的外观	—	—	—	—	—	—
单向拉伸膜的强度	MPa	71.5	75.7	—	—	—
压延膜的外观	—	◎	○	×	△	×
单向拉伸膜的外观	—	○	○	—	△	—
单向拉伸膜的强度	MPa	53.7	57.0	—	43.7	—

[0295]

【表 2】

项目	单位	实施例3 表面活性剂A	实施例4 表面活性剂A	实施例5 表面活性剂A	实施例6 表面活性剂A	实施例7 表面活性剂A	实施例8 表面活性剂A
含氟表面活性剂	—	—	—	—	—	—	—
聚合物浓度	质量%	25.4	—	—	25.4	25.2	25.2
平均一次粒径	nm	234	—	—	234	232	229
微量共聚单体	—	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE
微量共聚单体的含量	摩尔%	0.028	—	—	0.035	0.046	0.091
标准比重(SSG)	—	2.145	—	—	2.144	2.140	2.136
RR100挤出压力	MPa	18.5	17.0	16.3	17.5	17.8	18.5
断裂强度	N	37.8	33.4	30.6	32.0	31.4	30.4
应力松弛时间	秒	420	400	390	380	370	330
助剂量	—	○	◎	◎	◎	◎	○
28重量份	—	○	○	○	○	○	○
助剂量	MPa	80.3	70.1	64.2	68.2	65.9	65.7
32重量份	—	○	◎	◎	◎	◎	○
助剂量	—	○	○	○	○	○	○
助剂量	MPa	60.5	54.8	50.8	52.0	51.7	50.2
助剂量	MPa	60.5	54.8	50.8	52.0	51.7	50.2

[0296]

【表3】

项目	单位	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
含氟表面活性剂	—	APFO	APFO	APFO	APFO	APFO
聚合物浓度	质量%	25.2	25.0	—	25.0	—
平均一次粒径	nm	220	218	—	220	—
微量共聚单体	—	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE
微量共聚单体的含量	摩尔%	0.027	0.036	—	0.069	—
标准比重(SSG)	—	2.145	2.142	—	2.137	—
RR100挤出压力	MPa	22.8	23.2	20.6	23.5	21.2
断裂强度	N	拉伸时断裂	拉伸时断裂	拉伸时断裂	拉伸时断裂	拉伸时断裂
应力松弛时间	秒	—	—	—	—	—
助剂量 28重量份	压延膜的外观	—	—	—	—	—
	单向拉伸膜的外观	—	—	—	—	—
	单向拉伸膜的强度	—	—	—	—	—
助剂量 32重量份	压延膜的外观	—	—	—	—	—
	单向拉伸膜的外观	—	—	—	—	—
	单向拉伸膜的强度	—	—	—	—	—

[0297]

【表4】

项目	单位	比较例9	比较例10	比较例11
含氟表面活性剂	—	表面活性剂A	表面活性剂A	表面活性剂A
聚合物浓度	质量%	25.3	25.2	30.9
平均一次粒径	nm	218	273	339
微量共聚单体	—	PMVE	PMVE	—
微量共聚单体的含量	摩尔%	0.18	0.005	—
标准比重(SSG)	—	2.135	2.151	2.152
RR100挤出压力	MPa	21.3	17.0	19.1
断裂强度	N	拉伸时断裂	27.7	35.2
应力松弛时间	秒	—	460	680
助剂量 28重量份	压延膜的外观	—	◎	×
	单向拉伸膜的外观	—	○	—
	单向拉伸膜的强度	MPa	—	57.1
助剂量 32重量份	压延膜的外观	—	◎	△
	单向拉伸膜的外观	—	○	△
	单向拉伸膜的强度	MPa	—	45.6

[0298] 【表5】

[0300]

项目	单位	实施例3	比较例11
单向拉伸管的强度	MPa	14.6	10.1
单向拉伸管的平均孔径	μm	1.22	2.64

[0301] 工业实用性

[0302] 本发明的改性PTFE细粉对于形成单向拉伸多孔质膜等多孔质体有用。

[0303] 符号说明

[0304] 1:压延膜的卷出辊

[0305] 2:卷取辊

[0306] 3、4、5、8、9、10、11、12:辊

[0307] 6、7:热辊

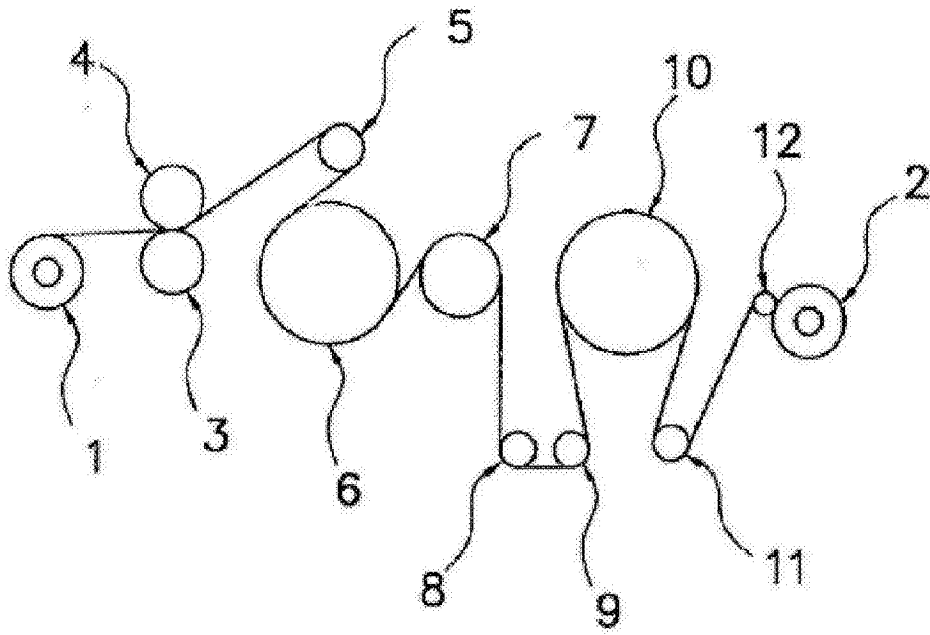


图1