



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I586689 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：105131365

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08F214/26 (2006.01)

C08F216/14 (2006.01)

C08F2/24 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

C08J9/00 (2006.01)

B29C55/04 (2006.01)

B29K27/12 (2006.01)

B29K29/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/29 日本

2013-248706

(71)申請人：大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山中拓 YAMANAKA, TAKU (JP)；小野真誠 ONO, MAKOTO (JP)；安田幸平 YASUDA, KOHEI (JP)；山田雅彦 YAMADA, MASAHIKO (JP)；茶園伸一 CHAEN, SHINICHI (JP)；澤田又彦 SAWADA, YASUHIKO (JP)；平良隆博 TAIRA, TAKAHIRO (JP)；吉田裕俊 YOSHIDA, HIROTOSHI (JP)；加藤丈人 KATO, TAKETO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1898282A

CN 101287766A

CN 102356095A

WO 2013/027850A1

WO 2013/115278A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 50 頁

(54)名稱

改性聚四氟乙烯細粉及單軸拉伸多孔質體

(57)摘要

本發明以提供一種可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體之改性聚四氟乙烯細粉為目的。

本發明係一種改性聚四氟乙烯細粉，其特徵係具有非熔融二次加工性，標準比重為 2.155 以下，包含相對於全體單體單元為 0.015 莫耳%以上的來自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合單元，在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯至少與全氟(甲基乙烯基醚)進行乳化共聚合而得到，擠出壓力為 20.0MPa 以下。

發明摘要

※申請案號：105131365

※申請日：103 年 12 月 01 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

改性聚四氟乙烯細粉及單軸拉伸多孔質體

C08F 214/26 (2006.01)

216/14 (2006.01)

02/24 (2006.01)

C08J 03/12 (2006.01)

09/00 (2006.01)

B29C 55/04 (2006.01)

B29K 21/12 (2006.01)

29/00 (2006.01)

【中文】

● 本發明以提供一種可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體之改性聚四氟乙烯細粉為目的。

本發明係一種改性聚四氟乙烯細粉，其特徵係具有非熔融二次加工性，標準比重為 2.155 以下，包含相對於全體單體單元為 0.015 莫耳%以上的來自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合單元，在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯至少與全氟(甲基乙烯基醚)進行乳化共聚合而得到，擠出壓力為 20.0MPa 以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

改性聚四氟乙烯細粉及單軸拉伸多孔質體

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種改性聚四氟乙烯細粉及單軸拉伸多孔質體。

【先前技術】

[0002] 若將聚四氟乙烯細粉以糊料擠出成形而得到的成形體拉伸時，已知可得到空孔率為高的多孔質體。該聚四氟乙烯多孔質體係由節點(結節)與原纖(纖維)所形成，雖水蒸氣等之氣體會通過，但因為聚四氟乙烯的強力撥水性故水滴不會通過。該多孔質之拉伸體，在未燒成之狀態下可使用作為密封用材料，或燒成並作為強韌的連續拉伸薄片或管(tube)後，可應用於衣物類或分離膜。

[0003] 如此般的多孔質之拉伸體，在拉伸步驟、拉伸後的收卷步驟、層合步驟等中易於斷裂，或被使用作為衣料或分離膜之際也有易於斷裂之問題，故需要一種可製造具有高強度之多孔質之拉伸體的材料。

[0004] 例如專利文獻 1～2 中記載著一種具有特定的斷裂強度之高分子量的四氟乙烯均聚物。

[0005] 又，專利文獻 3～5 中記載著一種在特定的乳

化劑之存在下聚合而得到的聚四氟乙烯水性分散液。

[0006] 又，專利文獻 6～8 中記載著一種用全氟烷基乙烯(PFAE)改性的四氟乙烯系共聚物。

[0007] 又，專利文獻 9 中記載著一種藉由將四氟乙烯與全氟(甲基乙烯基醚)進行聚合而得到的拉伸體成形用非熔融加工性聚四氟乙烯細粉。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0008]

[專利文獻 1] 日本特開 2000-143727 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2002-201217 號公報

[專利文獻 3] 國際公開第 2007-046345 號

[專利文獻 4] 國際公開第 2009/001894 號

[專利文獻 5] 國際公開第 2010/113950 號

[專利文獻 6] 日本特開平 11-240917 號公報

[專利文獻 7] 國際公開第 2003/033555 號

[專利文獻 8] 國際公開第 2007/024762 號

[專利文獻 9] 日本專利第 4951970 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0009] 專利文獻 1～5 中雖記載著一種具有特定的斷裂強度之高分子量的四氟乙烯均聚物，但將如此般的均聚物拉伸而得到的拉伸體之強度無法稱得上充分。

[0010] 專利文獻 6~8 中所揭示著一種用全氟烷基乙烯(PFAE)改性的 PTFE 細粉，由於糊料擠出時的擠出壓力為高，壓延時將變得難以壓碎，故有所得到的成形體之均質性將變差之課題。又，專利文獻 9 中所揭示著一種用全氟(甲基乙烯基醚)改性的 PTFE 細粉，若全氟(甲基乙烯基醚)之含有量變多時，糊料擠出時的擠出壓力將為高，與用全氟烷基乙烯(PFAE)改性的 PTFE 細粉一樣會於壓延時將變得難以壓碎，故有所得到的成形體之均質性將變差之課題。

[0011] 本發明之目的係提供一種可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體之改性聚四氟乙烯細粉。

[解決課題之方法]

[0012] 本發明係一種改性聚四氟乙烯細粉，其特徵係具有非熔融二次加工性，標準比重為 2.155 以下，包含相對於全體單體單元為 0.015 莫耳%以上的來自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合單元，在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯至少與全氟(甲基乙烯基醚)進行乳化共聚合而得到，擠出壓力為 20.0MPa 以下。

[0013] 上述改性聚四氟乙烯細粉，其係以包含相對於全體單體單元為 0.025 莫耳%以上的來自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合單元為較佳。

[0014] 上述改性聚四氟乙烯細粉係以斷裂強度為 28N 以上為較佳，30N 以上為又較佳，32N 以上為更佳，

34N 以上為特佳，36N 以上為特別更佳。

[0015] 上述改性聚四氟乙烯細粉係以平均一次粒徑為 210nm 以上、300nm 以下為較佳。

[0016] 本發明又亦為一種單軸拉伸多孔質體，其特徵係由上述改性聚四氟乙烯細粉所形成。

[0017] 上述單軸拉伸多孔質體係以膜為較佳。又，上述單軸拉伸多孔質體係以管為較佳。進而上述單軸拉伸多孔質體係亦以纖維為較佳。

[發明的效果]

[0018] 本發明之改性聚四氟乙烯細粉係可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體。

【圖式簡單說明】

[0019]

[圖 1]表示實施例中所使用的輥拉伸裝置之概要的截面示意圖。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

[0020] 以下詳細地說明本發明。

[0021] 本發明之改性聚四氟乙烯(PTFE)細粉，其係由具有非熔融二次加工性，標準比重為 2.155 以下，包含相對於全體單體單元為 0.015 莫耳%以上的來自全氟(甲基

乙烯基醚)的聚合單元，在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯至少與全氟(甲基乙烯基醚)進行乳化共聚合而得到，擠出壓力為 20.0MPa 以下的 PTFE 所成。

本發明之改性聚四氟乙烯細粉係藉由在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯與全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)進行乳化共聚合，即使來自 PMVE 的聚合單元為多之情形，拉伸特性亦不會降低，又，使用非常普通的成形・拉伸設備，可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體。

[0022] 本發明之改性 PTFE 細粉係具有非熔融二次加工性。本說明書中，所謂上述非熔融二次加工性係指依據 ASTM D-1238 及 D-2116，無法在高於結晶化融點之溫度下測定熔融流動速率之性質，即在熔融溫度領域亦無法容易地流動的性質之意。

[0023] 本發明之改性 PTFE 細粉係標準比重(SSG)為 2.155 以下。由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故標準比重(SSG)係以 2.150 以下為又較佳，2.145 以下為更佳。

於糊料擠出成形之際，就不但可抑制糊料擠出壓力之上升且成形性亦為優異觀點而言，上述標準比重(SSG)係以 2.130 以上為較佳。

作為不具有熔融成形加工性的聚四氟乙烯之分子量的指標，上述 SSG 為 ASTM D4895-89 所規定的 SSG。

[0024] 本發明之改性 PTFE 細粉係由包含相對於構成 PTFE 的全體單體單元為 0.015 莫耳%以上的來自 PMVE 的聚合單元的 PTFE 所成的。

由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故上述來自 PMVE 的聚合單元之含有量係以相對於全體單體單元為 0.025 莫耳%以上為又較佳。

上述來自 PMVE 的聚合單元之含有量的上限例如為 0.150 莫耳%。若超過 0.150 莫耳%時，則失去拉伸特性且於拉伸時將易於斷裂。

又，由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故以 0.100 莫耳%以下為較佳，0.050 莫耳%以下為又較佳。

[0025] 本發明之改性 PTFE 細粉係可包含來自除了 TFE 及 PMVE 以外的單體的聚合單元、亦可僅由來自 TFE 及 PMVE 的聚合物所成者，但以僅由來自 TFE 及 PMVE 的聚合物所成者為較佳。

作為除了 TFE 及 PMVE 以外的單體，可舉例例如：六氟丙烯〔HFP〕、氯三氟乙烯〔CTFE〕等之含氟烯烴；具有碳原子 1~5 個、特別是具有碳原子 1~3 個的烷基之氟(烷基乙烯基醚)；氟間二氧雜環戊烯等之環式的已氟化單體；全氟烷基乙烯； ω -氫化全氟烯烴等。

來自除了 TFE 及 PMVE 以外的單體的聚合物之含有量以 0.0001~0.300 莫耳%為較佳，0.010~0.100 莫耳%為又較佳。

[0026] 本發明之改性 PTFE 細粉係在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使 TFE 至少與 PMVE 進行乳化共聚合而得到。

LogPOW 越大的化合物令人擔憂對於環境的負荷，若考慮此者時，以使用 LogPOW 為 3.4 以下的化合物為較佳。以往藉由乳化聚合來製造含氟聚合物時，主要使用全氟辛酸銨〔PFOA〕來作為界面活性劑，因為 PFOA 的 LogPOW 為 3.5，故以替代成 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑為較佳。

另一方面，LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑存在有乳化能力差的問題。人們相信為了得到高斷裂強度的聚四氟乙烯，聚合時的水性分散液之安定性是重要的，實際上若使用乳化能力差的含氟界面活性劑時，則無法得到充分的斷裂強度。

因此，在國際公開第 2009/001894 號中記載著為了使水性分散液之安定性提昇而大量地使用 LogPOW 為小的含氟界面活性劑之方法。但，藉由該方法而得到的聚四氟乙烯其斷裂強度也不充分。

本發明之改性 PTFE 細粉係藉由在 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯至少與全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)進行乳化共聚合，即使來自 PMVE 的聚合單元之含有量變多，拉伸特性亦不會降低，可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體。

[0027] 上述含氟界面活性劑係 LogPOW 可為 2.5 以

上、亦可為 3.0 以上。

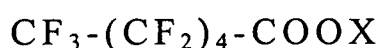
[0028] 上述 LogPOW 係 1-辛醇與水之分配係數，由 LogP(式中，P 係表示含有含氟界面活性劑的辛醇/水(1：1)混合液呈相分離之際時，辛醇中的含氟界面活性劑濃度/水中的含氟界面活性劑濃度比)所表示。

LogPOW 所表示之辛醇/水分配係數在管柱：TOSOH ODS-120T 管柱(ϕ 4.6mm×250mm)、溶離液：乙腈/0.6 質量 %HClO₄ 水=1/1(vol/vol%)、流速：1.0ml/分鐘、樣品量：300 μ L、管柱溫度：40℃、檢出光：UV210nm 的條件下，對於具有既知的辛醇/水分配係數之標準物質(庚酸、辛酸、壬酸及癸酸)進行 HPLC，並作成各溶出時間與既知的辛醇/水分配係數之檢量線，基於該檢量線來算出試樣液中 HPLC 的溶出時間。

[0029] 上述作為 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑係以含氟陰離子性界面活性劑為較佳，可使用美國專利申請公開第 2007/0015864 號說明書、美國專利申請公開第 2007/0015865 號說明書、美國專利申請公開第 2007/0015866 號說明書、美國專利申請公開第 2007/0276103 號說明書、美國專利申請公開第 2007/0117914 號說明書、美國專利申請公開第 2007/142541 號說明書、美國專利申請公開第 2008/0015319 號說明書、美國專利第 3250808 號說明書、美國專利第 3271341 號說明書、日本特開 2003-119204 號公報、國際公開第 2005/042593 號、國際公開第

2008/060461 號、國際公開第 2007/046377 號、國際公開第 2007/119526 號、國際公開第 2007/046482 號、國際公開第 2007/046345 號中所記載者。

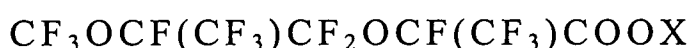
[0030] 作為 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑係以選擇由一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬)、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、及、一般式：



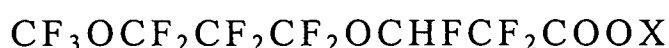
(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)

所成的群之至少 1 種的含氟界面活性劑為較佳。

[0031] 作為 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑係可舉例一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)等。

[0032] 若上述含氟界面活性劑為鹽時，作為形成該

鹽的反離子，可舉例鹼金屬離子或 NH_4^+ 等，作為鹼金屬離子可舉例例如 Na^+ 、 K^+ 等。

[0033] 作為 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑係可舉例： $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 等。

尚，上述乳化共聚合之詳細內容，在後述的改性 PTFE 細粉之製造方法中來說明。

[0034] 本發明之改性 PTFE 細粉係擠出壓力為 20.0MPa 以下。由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故擠出壓力係以 19.0MPa 以下為較佳，18.0MPa 以下為又較佳。

擠出壓力的下限並無特別限定，例如為 12.0MPa。由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故擠出壓力係以 14.0MPa 以上為又較佳，15.0MPa 以上為更佳。

若擠出壓力過高時，不但擠出成形物將會變硬、且於後述壓延時將變得難以壓碎，而有降低壓延薄膜及單軸拉伸膜之均質性之傾向。

又，若使用擠出壓力低的 PTFE 時，雖有降低雙軸拉伸多孔質膜的強度之傾向，但令人驚訝的是本發明之改性細粉即便是於上述範圍內的擠出壓力仍將會具有優異的強度。

上述擠出壓力係依據日本特開 2002-201217 號公報之記載，並用下述方法所求得之值。

首先，在被放置室溫下 2 小時以上的 PTFE 細粉 100g 中，添加潤滑劑(商品名「Isopar H(註冊商標)」，Exxon 公司製)21.7g，並混合 3 分鐘後可得到 PTFE 細粉混合物。

之後，將所得到的 PTFE 細粉混合物在 25℃ 恆溫槽內放置 2 小時後，以壓縮比(模嘴的入口截面積與出口截面積之比)為 100、擠出速度 51cm/分鐘的條件下，在 25℃ 通過注孔(直徑 2.5mm、成形面(land)長 1.1cmm、導入角 30°)進行擠出糊料而得到珠粒。

上述擠出壓力係測定於擠出糊料之擠出負荷為呈平衡狀態時之負荷，並除以糊料擠出所使用的圓筒的截面積之值。

[0035] 本發明之改性 PTFE 細粉係由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故斷裂強度為 28N 以上為較佳。又較佳為 30N 以上，更佳為 32N 以上，特佳為 34N 以上，特別更佳為 36N 以上。

上述斷裂強度越高越佳，但斷裂強度的上限例如為 70N。

上述斷裂強度係依據日本特開 2002-201217 號公報之記載，用下述方法所求得之值。

首先，用下述方法進行擠出珠粒的拉伸試驗，並製作斷裂強度測定用的樣品。

將上述經由糊料擠出而得到的珠粒以 230℃ 乾燥 30 分鐘來除去潤滑劑。將乾燥後的珠粒切斷成適當的長度，以夾具間隔為 5.1cm 之方式來固定各末端，在空氣循環爐中加熱至 300℃。接著，以拉伸速度 100%/秒下將夾具分離直到總伸展相當於 2400%的分離距離為止來實施拉伸試驗。所謂『總伸展』係指對於拉伸試驗前的珠粒長度(100%)，經由拉伸所致使長度的增加。

將經由上述拉伸條件所作成的拉伸珠粒切斷成適當的長度，夾在 5.0cm 的標記長度之可動夾爪中來固定，以 300mm/分鐘的速率驅動可動夾爪，使用拉伸試驗機在室溫下來測定斷裂強度，將由拉伸珠粒所得到的 3 個樣品，即自拉伸珠粒的各末端拉伸的 1 個(在夾具的範圍內若有頸狀收縮(neck-down)情形時除外)、及自該中心拉伸的 1 個之最小拉伸斷裂負荷(力)作為斷裂強度。

[0036] 本發明之改性 PTFE 細粉係由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故應力緩和時間為 100 秒以上，以 200 秒以上為較佳，300 秒以上為又較佳。

上述應力緩和時間係依據日本特開 2002-201217 號公報之記載，經由下述方法所測定之值。

除了變更夾具間隔為 3.8cm、拉伸速度為 1000%/秒以外，與上述拉伸試驗相同之方式來拉伸乾燥後的珠粒，並製作應力緩和時間測定用的樣品。尚，總伸展為 2400%。

將該樣品的兩邊的末端用固定具來固定，繃緊時全長 25cm。上述應力緩和時間係求出以將該樣品插入 390℃ 的烘箱中，並自插入烘箱中的時刻起至樣品斷裂為止所需要的時間。

[0037] 本發明之改性 PTFE 細粉，由於可得到更高強度、小孔徑且均質性為優異的拉伸體，故以平均一次粒徑為 210nm 以上、300nm 以下為較佳。

又，改性 PTFE 細粉之平均一次粒徑越大，於使用該粉末進行糊料擠出成形之際，不但可抑制糊料擠出壓力之上升且壓延性亦為優異。

平均一次粒徑係以 220nm 以上為又較佳。

上述平均一次粒徑係使用藉由聚合而得到的 PTFE 的水性分散液，對於將聚合物濃度調整至 0.22 質量%的水性分散液，針對 550nm 的投射光相對於該分散液的單位長度的透過率、和通過對透過型電子顯微鏡照片中的定方向徑進行測定而確定的平均一次粒徑來製作檢量線；然後對於作為測定對象的水性分散液測定上述透過率，基於上述檢量線來確定平均一次粒徑。

[0038] 本發明之改性 PTFE 細粉之平均粒徑係一般為 100~1000 μ m。由於可得到均質性更為優異的拉伸體，故平均粒徑係以 300~800 μ m 為較佳，400~700 μ m 為又較

佳。

上述改性 PTFE 細粉之平均粒徑係依據 JIS K6891 所測定之值。

[0039] 本發明之改性 PTFE 細粉一般係具有拉伸性、原纖性及非熔融二次加工性。

[0040] 本發明之改性 PTFE 細粉係亦可由具有核殼構造的 PTFE 所成的。作為具有核殼構造的聚四氟乙烯，可舉例例如：於粒子中包含高分子量的聚四氟乙烯的核心、與更低分子量的聚四氟乙烯的殼體的聚四氟乙烯。

作為如此般的聚四氟乙烯，可舉例例如日本特表 2005-527652 號公報所記載之聚四氟乙烯。

[0041] 本發明之改性 PTFE 細粉係特別適合作為多孔體的成形用材料。

本發明之改性 PTFE 細粉係可使用於例如藥液過濾器、空氣過濾器等之各種過濾器、或膜濾器、纖維、棒、管等。又，有用於可作為在纖維製品或醫療領域、半導體領域中所使用的製品之素材。

[0042] 於下述對於本發明之改性 PTFE 細粉之製造方法來進行說明。

本發明之改性 PTFE 細粉係可藉由包含：將 LogPOW 為 3.4 以下的含氟界面活性劑、水性介質、TFE 及 PMVE、以及因應所需的除了 TFE 及 PMVE 以外的單體投入聚合槽之步驟、在聚合槽中投入聚合起始劑並開始 TFE 及 PMVE、以及因應所需的除了 TFE 及 PMVE 以外的單體

之乳化共聚合之步驟、及使所得到的 PTFE 水性分散液中的 PTFE 凝集之步驟的製造方法來進行製造。

TFE、PMVE、因應所需所使用的除了 TFE 及 PMVE 以外的單體之供給，可以在聚合開始前一次性添加，也可以連續地或間歇地添加。

上述製造方法，一般係包含由使 PTFE 凝集後的 PTFE 水性分散液中回收改性 PTFE 細粉之步驟。

● [0043] 舉出更具體的例子來說明上述乳化共聚合。上述乳化共聚合係例如將水性介質及上述含氟界面活性劑裝入具備攪拌機的耐壓的反應容器中，脫氧後，裝入四氟乙烯〔TFE〕及 PMVE、因應所需的除了 TFE 及 PMVE 以外的單體，設定成既定的溫度，添加聚合起始劑後開始乳化共聚合，因為隨著反應的進行壓力會降低，將追加的 TFE、以及因應所需的 PMVE、TFE 及除了 PMVE 以外的單體連續地或間歇地追加供給以維持初期壓力，在供給既定量的 TFE 及微量共單體之時間點停止供給，並清除反應容器內的 TFE，將溫度恢復至室溫後結束反應。

● [0044] 上述乳化共聚合一般係在水性介質之存在下來進行。上述乳化共聚物中，含氟界面活性劑的量係相對於水性介質為 0.0001～10 質量%為較佳。

又較佳的下限為 0.1 質量%，又較佳的上限為 2 質量%，更佳的上限為 1 質量%。若過少時，分散力將有不充分之虞，若過多時，不但難以得到與添加量相應之效果，反而有聚合速度之降低或引起反應停止之虞。上述含氟界

面活性劑之量係可依據以 PTFE 的分子量等作為目的來適當決定。

又就抑制生產成本之觀點而言，較佳的上限為 0.5 質量%，更佳的上限為 0.3 質量%。即使 0.2 質量%以下，亦可得到安定的改性 PTFE 的水性分散液。

[0045] 上述水性介質係代表使聚合進行之介質且包含水的液體之意。上述水性介質係僅只水或只要包含水即可，並無特別限定，亦可包含水、與例如醇、醚、酮等之非含有氟之有機溶媒、及/或沸點為 40℃ 以下之含有氟之有機溶媒。

[0046] 作為上述乳化共聚合之聚合起始劑，可使用以往被用在 TFE 之聚合中者。

作為上述乳化共聚合之聚合起始劑，可使用自由基聚合起始劑、氧化還原聚合起始劑等。

上述聚合起始劑之量越少，就可得到 SSG 低的 PTFE 之點而言為較佳，但若太過於少時則聚合速度有變得過小之傾向，若太過於多時，則有生成 SSG 高的 PTFE 之傾向。

作為上述自由基聚合起始劑，可舉例例如：水溶性過氧化物，以過硫酸銨、過硫酸鉀等之過硫酸鹽、過氧化丁二醯等之水溶性有機過氧化物等為較佳，過硫酸銨或過氧化丁二醯為又較佳。

上述自由基聚合起始劑之使用量，係因應以聚合溫度作為目標的 SSG 來適當選擇，但通常相當於所使用的以

水性介質之質量之 1~100ppm 的量為較佳，相當於 1~20ppm 的量為又較佳，相當於 1~6ppm 的量為更佳。

作為上述聚合起始劑若使用自由基聚合起始劑時，在聚合中藉由添加亞硫酸銨等之過氧化物的分解劑，亦可調整反應系內的自由基濃度。

作為上述聚合起始劑若使用自由基聚合起始劑時，在聚合中藉由添加自由基捕捉劑，可容易地得到 SSG 低的 PTFE。

[0047] 作為上述自由基捕捉劑，可舉例例如：非取代酚、多元酚、芳香族羥基化合物、芳香族胺類、醌化合物等，其中以氫醌為較佳。

上述自由基捕捉劑，就可得到 SSG 低的 PTFE 之點而言，在聚合反應中所消耗的全部 TFE 的 50 質量%，以在聚合前進行添加為較佳。又較佳為 TFE 的 40 質量%，更佳為 30 質量%在聚合前進行添加。

上述自由基捕捉劑，以相當於所使用的水性介質之質量之 0.1~20ppm 的量為較佳，相當於 3~10ppm 的量為又較佳。

[0048] 作為上述氧化還原聚合起始劑，可舉例：過錳酸鉀等之過錳酸鹽、過硫酸鹽、溴酸鹽、過氯酸鹽、過氧化氫等之氧化劑、與亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、草酸或琥珀酸等之有機酸、硫代硫酸鹽、氯化亞鐵、二亞胺等之還原劑之組合。上述氧化劑、還原劑皆可單獨使用 1 種或組合 2 種以上來使用。

其中，以過錳酸鉀與草酸之組合為較佳。

上述氧化還原聚合起始劑之使用量，可因應以所使用的氧化還原聚合起始劑之種類、聚合溫度作為目標的 SSG 來適當選擇，以相當於所使用的水性介質之質量之 1～100ppm 的量為較佳。

上述氧化還原聚合起始劑，係可藉由同時地添加上述氧化劑或還原劑來開始聚合反應、或可藉由預先添加上述氧化劑或還原劑之任何一種至槽內，再添加剩下另一種來開始聚合反應。

若上述氧化還原聚合起始劑係預先添加上述氧化劑或還原劑之任何一種至槽內，再添加剩下另一種來開始聚合時，以連續地或間歇地添加剩下一種為較佳。

若上述氧化還原聚合起始劑係連續地或間歇地添加剩下一種時，就可得到 SSG 低的 PTFE 之點而言，以緩慢地添加使速度減速為較佳，進而以在聚合途中中止為較佳，作為該添加中止時期，係聚合反應中所消耗的全部 TFE 的 80 質量%以發生聚合前為較佳。TFE 的 65 質量%以發生聚合前為又較佳，TFE 的 50 質量%以發生聚合前為更佳，30 質量%以發生聚合前為特佳。

若使用氧化還原聚合起始劑時，為了在無損氧化還原反應性的範圍內調整水性介質中的 pH，故以使用 pH 緩衝劑為宜。作為 pH 緩衝劑係可使用磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、碳酸氫鈉等之無機鹽類，以磷酸氫二鈉二水合物、磷酸氫二鈉十二水合物為較佳。

又，若使用氧化還原聚合起始劑之情形時，作為進行氧化還原反應之金屬離子可使用有複數的離子價的各種金屬。作為具體例係以鐵、銅、錳、鉻等之過渡金屬為較佳，特別以鐵為較佳。

[0049] 上述水性介質係代表使聚合進行之介質且包含水的液體之意。上述水性介質係僅只水或只要包含水即可，並無特別限定，亦可包含水、與例如醇、醚、酮等之非含有氟之有機溶媒、及/或沸點為 40℃ 以下之含有氟之有機溶媒。

[0050] 上述聚合係可在 0.05～5.0MPa 的壓力下來進行。較佳的壓力的範圍為 0.5～3.0MPa。

[0051] 上述聚合係可在 10～100℃ 的溫度下來進行。較佳的溫度的範圍為 50～90℃。

[0052] 在上述聚合中，因應目的進而亦可添加周知的安定劑、鏈轉移劑等。

[0053] 作為上述安定劑，可以舉出實質上在反應中為惰性、並且在上述反應條件下為液態的碳數為 12 以上的飽和烴基，其中以石蠟為較佳。作為石蠟在室溫下可為液體、半固體、固體，但以碳數 12 以上的飽和烴基為較佳。石蠟的融點一般以 40～65℃ 為較佳，50～65℃ 為又較佳。

又，作為除了飽和烴基以外的安定劑，可舉例氟油、氟溶劑、矽油等。此等可單獨或組合 2 種以上來使用。相對於水性介質 100 質量份，上述安定劑可以 1～10 質量份

來使用。

[0054] 作為上述鏈轉移劑，可使用周知種類例如：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等之飽和烴基；氯甲烷、二氯甲烷、二氟乙烷等之鹵化烴基類；甲醇、乙醇等之醇類；氫等。一般相對於所供給的 TFE 總量，上述鏈轉移劑的使用量為 1~1000ppm，較佳為 1~500ppm。

[0055] 又，為了在無損氧化還原反應性的範圍內調整水性介質中的 pH，故以使用 pH 緩衝劑為宜。作為 pH 緩衝劑係可使用磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、碳酸氫鈉等之無機鹽類，以磷酸氫二鈉二水合物、磷酸氫二鈉十二水合物為較佳。

又，若使用氧化還原聚合起始劑之情形時，作為進行氧化還原反應之金屬離子可使用有複數的離子價的各種金屬。作為具體例係以鐵、銅、錳、鉻等之過渡金屬為較佳，特別以鐵為較佳。

[0056] 為了減少在聚合中所產生的凝固物的量，相對於水性介質，上述聚合係可在 5~500ppm 的二羧酸之存在下來進行，此時，以在 10~200ppm 的二羧酸之存在下來進行為較佳。相對於水性介質，若上述二羧酸過於少時，有無法得到充分的效果之虞，若過於多時則有可能引發鏈轉移反應，使得到的聚合物成為低分子量之虞。上述二羧酸係以 150ppm 以下為較佳。上述二羧酸係可在聚合反應之開始前添加、也可在聚合途中添加。

[0057] 作為上述二羧酸係可以例如一般式：

HOOCRCOOH(式中，R 係表示碳數 1~5 的伸烷基)所表示者為較佳，丁二酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸為又較佳，丁二酸為更佳。

[0058] 在上述 PTFE 之聚合結束的時間點，可得到固形分濃度為 10~50 質量%的水性分散液。上述水性分散液係含有上述含氟界面活性劑、及聚四氟乙烯。聚四氟乙烯的平均一次粒徑為 150~500nm。

[0059] 上述製造方法係以包含將所得到的 PTFE 水性分散液中的 PTFE 凝集之步驟、回收凝集後所得到的 PTFE 之步驟、及乾燥回收的 PTFE 之乾燥步驟為較佳。

藉由使上述水性分散液中所含之聚四氟乙烯凝集而可得到 PTFE 細粉。

上述聚四氟乙烯之水性分散液中的 PTFE，經凝集、洗淨、乾燥後回收作為細粉，可使用於雙軸拉伸多孔質膜之製造。對於上述聚四氟乙烯的水性分散液進行凝集時，一般使用水將藉由聚合物乳膠等之聚合而得到的水性分散液稀釋成為 10~20 質量%的聚合物濃度並調整至 5~50℃，視情形，將 pH 調整成中性或鹼性後，在附有攪拌機的容器中，進行比反應中的攪拌更加劇烈的攪拌。使其凝集之溫度係可因應所使用的攪拌翼之形狀或尺寸、聚合物濃度、作為目的的細粉之平均粒徑來適當選擇。上述凝集係可在添加甲醇、丙酮等之水溶性有機化合物、硝酸鉀、碳酸銨等之無機鹽、或作為凝析劑的鹽酸、硫酸、硝酸等之無機酸等之同時進行攪拌。又，可使用串聯式攪拌

機等連續地進行上述凝集。

[0060] 凝集上述 PTFE 而得到的濕潤粉末之乾燥，一般將上述濕潤粉末保持在不太流動的狀態，較佳為在保持靜置的狀態下，同時使用真空、高周波、熱風等之方法來進行。粉末彼此的摩擦，特別是在高溫下的摩擦通常會給聚四氟乙烯細粉帶來不好的影響。這是因為，由此種的聚四氟乙烯所成的粒子具有即使受到較小的剪切力也會容易地發生原纖化，並失去原來的安定的粒子構造狀態之性質。上述乾燥可以在 $10\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，較佳為在 $120\sim 230^{\circ}\text{C}$ 的乾燥溫度下進行。

[0061] 本發明之單軸拉伸多孔質體係由上述改性 PTFE 細粉所形成的。由於上述特定的改性 PTFE 細粉所形成的，故使用非常普通的成形・拉伸設備，上述單軸拉伸多孔質體係高強度、小孔徑且均質性為優異。

[0062] 本發明之單軸拉伸多孔質體係可適合利用於密封材料、纖維或纖維原料、精密過濾過濾器等。

[0063] 本發明之單軸拉伸多孔質體係以膜為較佳。本發明之單軸拉伸多孔質體若為膜時，依目的・用途可適當調整膜厚度。該膜厚並無特別限定，但以 $5\mu\text{m}$ 以上為較佳。又較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以上。若膜厚過薄時，機械性強度有降低之虞。又，膜厚的上限並無特別限定，例如為 1mm 。

[0064] 本發明之單軸拉伸多孔質體係亦以管為較佳。如此般的管係可適合利用作為空氣過濾器、藥液過濾

器等之各種精密過濾過濾器之濾材等。又，可作為有用在半導體領域、醫療領域、電化學領域、密封材領域、空氣過濾領域、給氣/換氣/內壓調整領域、液過濾領域、水處理領域、一般消耗材領域等中所使用的製品之素材。如此般的管係可經由以往周知的方法來製造。

[0065] 本發明之單軸拉伸多孔質體若為管時，依目的，用途可適當調整管厚度。該膜厚並無特別限定，但以 $5\mu\text{m}$ 以上為較佳。又較佳為 $50\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $100\mu\text{m}$ 以上。膜厚若過薄時，機械性強度有降低之虞。又，膜厚的上限並無特別限定，例如為 5mm 。

[0066] 本發明之單軸拉伸多孔質體係亦以纖維為較佳。如此般的纖維係可被使用作為衣物類、遮蓋膜等之織布、袋式過濾器等。如此般的纖維係可經由以往周知的方法來製造。

[0067] 本發明之單軸拉伸多孔質體若為膜(單軸拉伸多孔質膜)時，係可包含將改性 PTFE 細粉糊料擠出後可得到棒狀或薄片狀的糊料擠出物之糊料擠出步驟、將棒狀或薄片狀的糊料擠出物壓延後可得到薄片狀的壓延薄膜(或壓延薄片)之壓延步驟、從壓延薄膜除去液狀潤滑劑後可得到未燒成壓延薄膜之乾燥步驟、因應所需將未燒成壓延薄膜半燒成後可得到半燒成壓延薄膜之步驟、將所得到的未燒成壓延薄膜或半燒成壓延薄膜往縱向(MD)拉伸後可得到單軸拉伸多孔質體之單軸拉伸步驟、進而因應所需將所得到的單軸拉伸多孔質體(單軸拉伸膜)至少以二次融點

以上的溫度來熱處理之半燒成步驟、或以一次融點以上的溫度來熱處理之燒成步驟的製造方法來製造。尚，上述縱向(MD)係為長邊方向，意即與糊料擠出方向為相同方向。

[0068] 上述製造方法係以包含在糊料擠出步驟之前，於改性 PTFE 細粉中添加溶劑油、白油等之液狀潤滑劑並與液狀潤滑劑混合而得到 PTFE 細粉之步驟為較佳。上述液狀潤滑劑之添加量，雖依後述之糊料擠出條件等而定，但相對於改性 PTFE 細粉 100 質量份，以 14~34 質量份為較佳。

[0069] 上述糊料擠出步驟係使用具有特定徑的模嘴、或具備薄片形狀的模嘴的擠出機而可得到棒狀或薄片狀的糊料擠出物為較佳。

上述糊料擠出步驟中，擠出壓力只要因應所使用的擠出機、或擠出速度等來適當設定即可。

[0070] 上述糊料擠出步驟，由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質膜，故擠出溫度以 5~100℃ 為較佳。又較佳為 30~80℃。

[0071] 上述糊料擠出步驟係以將 PTFE 細粉預成形後可得到預成形體，並將該預成形體放入擠出機後擠出而得到棒狀的糊料擠出物為較佳。

[0072] 上述壓延步驟係壓延溫度以 5~100℃ 為較佳，30~80℃ 為又較佳。

上述壓延後之未燒成 PTFE 的厚度一般為 20~

500 μm ，較佳為 50～400 μm 。

[0073] 上述乾燥步驟係可在常溫下進行、亦可加熱後進行。若使用如上述般的液狀潤滑劑時，可藉由乾燥來除去液狀潤滑劑。乾燥溫度係依液狀潤滑劑之種類等而定，但以 70～280℃ 為較佳，100～250℃ 為又較佳。

[0074] 上述壓延係藉由使用壓延輥等之方法、帶加壓等來進行。

[0075] 因應所需，上述製造方法係包含將 PTFE 未燒成體半燒成後可得到 PTFE 半燒成體之步驟。

上述半燒成係以 PTFE 的一次融點以下、且二次融點以上的溫度來加熱。

上述一次融點係代表用示差掃描熱量計來測定未燒成的 PTFE 時，結晶融解曲線上所表現的吸熱曲線之最大波峰溫度之意。

上述二次融點係代表用示差掃描熱量計來測定加熱至一次融點以上的溫度(例如 360℃)的 PTFE 時，結晶融解曲線上所表現的吸熱曲線之最大波峰溫度之意。

本說明書中，上述吸熱曲線係使用示差掃描熱量計以昇溫速度 10℃/分鐘的條件使其昇溫後而得到的。

[0076] 上述單軸拉伸步驟由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質膜，故拉伸倍率以 2～50 倍為較佳，5～30 倍為又較佳。

[0077] 上述單軸拉伸步驟由於得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質膜，故拉伸溫度以常溫

～未滿一次融點為較佳，200～330℃為又較佳，250～300℃為更佳。

[0078] 上述單軸拉伸步驟由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質膜，故拉伸速度以 5～2000%/秒為較佳，7～1000%/秒為又較佳，10～700%/秒為更佳。

[0079] 作為進行單軸拉伸之方法並無特別限定。工業上而言可舉例輥拉伸、熱板拉伸等。

[0080] 本發明之單軸拉伸多孔質體若為管(單軸拉伸多孔質管)時，係可包含將改性 PTFE 細粉糊料擠出後可得到管狀的糊料擠出物之糊料擠出步驟、從管狀的糊料擠出物將液狀潤滑劑乾燥後可得到未燒成管之乾燥步驟、因應所需將未燒成管半燒成後可得到半燒成管之步驟、將所得到的未燒成管或半燒成管往縱向(MD)拉伸後可得到單軸拉伸多孔質體之單軸拉伸步驟、進而因應所需，將所得到的單軸拉伸多孔質體(單軸拉伸管)至少以二次融點以上的溫度來熱處理之半燒成步驟、或以一次融點以上的溫度來熱處理之燒成步驟之製造方法來進行製造。尚，上述縱向(MD)係為長邊方向，意即與糊料擠出方向為相同方向。

[0081] 上述製造方法係以包含在糊料擠出步驟之前，於改性 PTFE 細粉中添加溶劑油、白油等之液狀潤滑劑並與液狀潤滑劑混合而得到 PTFE 細粉之步驟為較佳。

上述液狀潤滑劑之添加量，雖依後述之糊料擠出條件等而定，但相對於改性 PTFE 細粉 100 質量份，以 14～34

質量份為較佳。

[0082] 上述糊料擠出步驟係以使用具有特定徑的模嘴、與具有較模嘴小的徑的芯銷的擠出機而得到管狀的糊料擠出物為較佳。

上述糊料擠出步驟中，擠出壓力只要因應所使用的擠出機、或擠出速度等來適當設定即可。

[0083] 上述糊料擠出步驟由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質管，故擠出溫度以 5 ~ 100℃ 為較佳。又較佳為 30 ~ 80℃。

[0084] 上述糊料擠出步驟係以將 PTFE 細粉預成形後可得到預成形體，並將該預成形體放入擠出機後擠出而得到管狀的糊料擠出物為較佳。

[0085] 上述乾燥步驟係可在常溫下進行、亦可加熱後進行。若使用如上述般的液狀潤滑劑時，可藉由乾燥來除去液狀潤滑劑。乾燥溫度係依液狀潤滑劑之種類等而定，但以 70 ~ 280℃ 為較佳，100 ~ 250℃ 為又較佳。

[0086] 上述單軸拉伸步驟由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質管，故以拉伸倍率較 1 倍大且較 50 倍小為較佳，較 1 倍大且較 30 倍小為又較佳。

[0087] 上述單軸拉伸步驟由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質管，故以拉伸溫度為常溫 ~ 未滿一次融點為較佳，200 ~ 330℃ 為又較佳，250 ~ 300℃ 為更佳。

[0088] 上述單軸拉伸步驟由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質管，故拉伸速度以 1 ~ 2000%/秒為較佳，3 ~ 1000%/秒為又較佳，5 ~ 700%/秒為更佳。

[0089] 作為進行單軸拉伸之方法並無特別限定。通常可舉例輥拉伸、熱板拉伸、分批拉伸等。

[0090] 上述製造方法由於可得到高強度、小孔徑且均質性為優異的單軸拉伸多孔質管，故以在雙軸拉伸步驟之後包含熱固定之步驟為較佳。熱固定的溫度係以 300 ~ 420℃ 為較佳，350 ~ 400℃ 為又較佳。

[實施例]

[0091] 實施例中，各物性之測定係依以下方法來進行。

[0092]

(1) 聚合物濃度

在送風乾燥機中以 150℃、30 分鐘的條件下，將聚四氟乙烯水性分散液 1g 進行乾燥，將相對於水性分散液的質量(1g)之加熱殘留成分的質量之比例以百分比表示，並將該以百分比表示之數值作為聚合物固形分濃度。

[0093]

(2) 平均一次粒徑

利用水將聚四氟乙烯水性分散液稀釋至固形分濃度成為 0.15 質量%為止，測定 550nm 的投射光之對於所得到

的稀釋乳膠的單位長度的透過率、和通過對透過型電子顯微鏡照片中的定方向徑進行測定而確定的數量基準長度平均粒徑，並製作檢量線。使用該檢量線，由各試樣的 550nm 的投射光之實測透過率來決定平均一次粒徑。

[0094]

(3)微量共單體之含量

在高溫下使非熔融加工性 PTFE 細粉熔融後進行 F^{19} -NMR 測定，由來自於所得到之微量共單體中的官能基的信號來算出。

例如經由本案實施例所使用的 PMVE 之含有量，係以 360°C 來進行 F^{19} -NMR 測定，並基於以下之公式來算出。

$$\text{微量共單體含有量 (mol\%)} = (4B/3)/(A+(B/3)) \times 100$$

(A=在 -118ppm 附近所表現的 CF_2 信號與 CF 信號之合計、B=在 -52ppm 附近所表現的來自 PMVE 的 CF_3 信號之積分值)

[0095]

(4)標準比重〔SSG〕

依據 ASTM D-4895-89 來製作試樣，藉由水取代法來測定所得到的試樣之比重。

[0096]

(5)RR100 之擠出壓力

依據日本特開 2002-201217 號公報之記載，在室溫下放置 2 小時的 PTFE 細粉 100g 中，添加潤滑劑(商品名「Isopar H(註冊商標)」，Exxon 公司製)21.7g 並混合 3 分

鐘後可得到 PTFE 細粉混合物。

將所得到的 PTFE 細粉混合物在 25℃ 恆溫槽內放置 2 小時後，以壓縮比(模嘴的入口截面積與出口截面積之比)為 100、擠出速度 51cm/分鐘的條件下，在 25℃ 通過注孔(直徑 2.5mm、成形面(land)長 1.1cmm、導入角 30°)進行糊料擠出而得到珠粒。

上述擠出壓力係測定於擠出糊料之擠出負荷為呈平衡狀態時之負荷，並除以糊料擠出所使用的圓筒的截面積之值。

[0097]

(6)斷裂強度

依據日本特開 2002-201217 號公報之記載，首先，用下述方法來進行擠出珠粒的拉伸試驗，並製作斷裂強度測定用的樣品。

將上述經由糊料擠出而得到的珠粒以 230℃ 乾燥 30 分鐘來除去潤滑劑。將乾燥後的珠粒切斷成適當的長度，以夾具間隔為 5.1cm 之方式來固定各末端，在空氣循環爐中加熱至 300℃。接著，以拉伸速度 100%/秒下將夾具分離直至總伸展相當於 2400%的分離距離為止來實施拉伸試驗。所謂『總伸展』係指對於拉伸試驗前的珠粒長度(100%)，經由拉伸所致使長度的增加。

將經由上述拉伸條件所作成的拉伸珠粒切斷成適當的長度，夾在 5.0cm 的標記長度之可動夾爪中來固定，以 300mm/分鐘的速率驅動可動夾爪，使用拉伸試驗機在室

溫下來測定斷裂強度，將由拉伸珠粒所得到的 3 個樣品，即自拉伸珠粒的各末端拉伸的 1 個(在夾具的範圍內若有頸狀收縮(neck-down)情形時除外)、及自該中心拉伸的 1 個之最小拉伸斷裂負荷(力)作為斷裂強度。

[0098]

(7)應力緩和時間

依據日本特開 2002-201217 號公報之記載，除了變更夾具間隔為 3.8cm、拉伸速度為 1000%/秒以外，與上述拉伸試驗相同之方式來拉伸乾燥後的珠粒，並製作應力緩和時間測定用的樣品。尚，總伸展為 2400%。

將該樣品的兩邊的末端用固定具來固定，繃緊時全長 25cm。應力緩和時間係求出以將該樣品插入 390℃ 的烘箱中，並自插入烘箱中的時刻起至樣品斷裂為止所需要的時間。

[0099]

(8)壓延性評估

相對於 PTFE 的細粉每 100 重量份，分別加入烴基油 28 重量份、及 32 重量份(出光興產股份有限公司製「IP solvent2028」)作為擠出助劑進行混合，並靜置 12 小時。

接著，在 100 ϕ mm 的預成形機中投入上述細粉與擠出助劑的混合物，並以壓力 3MPa 來壓縮可得到預成形體。接著，將上述預成形體裝入到預先將內徑 16mm ϕ 的模嘴設於內徑 100mm 的擠出機中，進行糊料擠出並可得到 PTFE 成形體。

進而將所得到的 PTFE 成形體藉由研光輥成形(壓延)成為薄膜狀並可得到壓延薄膜。

通過熱風乾燥爐來蒸發除去烴基油，可得到平均厚度約 100 μ m 的帶狀的壓延薄膜。

進行壓延薄膜之外觀評估。壓延薄膜之外觀評估基準係如以下般。

◎：均勻

○：均勻(一部分不均勻)

△：不均勻較多

×：存在部分的斷裂或龜裂等之缺點

[0100]

(9)單軸拉伸評估

使用圖 1 所示之具備複數的輥的拉伸裝置，以溫度 250℃ 的條件下，將所得到的壓延薄膜往縱向拉伸 15 倍，並可得到單軸拉伸膜。

進行單軸拉伸膜之外觀評估。單軸拉伸膜之外觀評估基準係如以下般。

○：均勻

△：存在部分的斷裂或龜裂等之缺點

×：存在整體的斷裂或龜裂等之缺點

[0101]

(10)單軸拉伸膜之強度

由單軸拉伸多孔質膜裁切出 5 個試樣。各試樣具有縱向(長邊方向，意即糊料擠出方向)為 15.0cm、橫向(寬度

方向，意即與糊料擠出方向成直角方向)為 2.0cm 的尺寸。對 5 個試樣進行縱向的拉伸強度測定，並可求得 5 個試樣分別所展現的最大荷重。

接著，5 個試樣所展現的最大荷重的值之中，去除最大的值與最小的值，算出剩下的 3 個值之平均值來作為單軸拉伸膜之強度。

尚，上述拉伸強度測定係使用具備 50N 荷重單元的拉伸試驗機，以夾頭長度設為 5.0cm、十字頭速度設為 300mm/分鐘來進行。

[0102]

(11)單軸拉伸管之強度

在 PTFE 細粉 100 重量份中，混合烴基系藥劑之 Isopar G20.5 份，並靜置 12 小時。接著，在 90 ϕ mm 的預成形機中，投入上述細粉與擠出助劑的混合物，並以壓力 3MPa 來壓縮可得到預成形體。接著，預先在具備內徑 16.6mm ϕ 的截面為圓形的模嘴與外徑為 14.6mm ϕ 的芯銷之內徑 90mm ϕ 的擠出機中，裝入上述預成形體後進行糊料擠出，並可得到管狀的 PTFE 成形體。將所得到的管狀的 PTFE 成形體用電氣爐使其乾燥 1 小時後，在 300℃ 的爐內往管長邊方向拉伸 4 倍。切開所得到的拉伸後的管，用 ASTM D1708 微啞鈴對管的長邊方向沖切而得到樣品，將該樣品使用具備 50N 荷重單元的拉伸試驗機，以夾頭長度設為 5.0cm、十字頭速度設為 200mm/分鐘來進行測定。

[0103]

(12)單軸拉伸管之平均孔徑

依據 ASTM F-316-86 來測定中流量平均孔徑(MFP)並作為平均孔徑。

[0104]

實施例 1

在具備不鏽鋼(SUS316)製錨型攪拌翼與溫度調節用夾套、且內容量為 6 公升的不鏽鋼(SUS316)製高壓釜中，裝入脫離子水 3560ml、石蠟 104g 及作為含氟界面活性劑之 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ (界面活性劑 A)5.4g，加溫至 70℃ 同時將系內進行氮氣 3 次、TFE 氣體 2 次取代進而除去氧。之後，利用 TFE 氣體使槽內壓力成為 0.60MPa 以 250rpm 進行攪拌，並將槽內溫度保持在 70℃。

[0105] 接著，利用 TFE 壓入全氟甲基乙烯基醚(PMVE)0.30g，並將高壓釜的槽內壓力設為 0.70MPa。

接著，將過硫酸銨 15.4mg 溶解於脫離子水 20ml 中所得到的水溶液，利用 TFE 壓入，將高壓釜的槽內壓力設為 0.78MPa，並開始聚合反應。

隨著聚合反應之進行而槽內壓力為降低，但連續地供給 TFE 以使高壓釜的槽內壓力經常保持在 $0.78 \pm 0.05\text{MPa}$ 內。又，將槽內溫度維持在 70℃、攪拌速度在 250rpm。

在 TFE 的消耗量到達 429g 的時刻(相對於 TFE 之全聚合量 1225g 而言為 35.0 質量%)，將作為自由基補足劑

之氫醌 14.32mg(相對於水性介質而言為 4.0ppm)溶解於脫離子水 20ml 中所得到的水溶液，利用 TFE 壓入。

之後亦繼續聚合、且在 TFE 的消耗量到達 1225g 的時刻，停止攪拌及單體供給，並立即放出高壓釜內的氣體直至為常壓來使反應結束，可得到改性 PTFE 的水性分散液。聚合槽內的聚合物凝固物為呈痕量程度。

[0106] 接著，在具備攪拌翼與擋板、且內容量為用 6 公升的裝入用脫離子水所稀釋的 PTFE 水性分散液，並開始攪拌。此時，將硝酸裝入凝析槽內。聚合物粉末與水分離後，停止攪拌。將所得到的濕潤粉末過濾分離，並重新用脫離子水來進行水洗。藉由經設定為 210℃ 的熱風循環式乾燥機使其乾燥 18 小時，可得到改性 PTFE 細粉。

[0107]

實施例 2

除了將 PMVE 的裝入量變更成 0.45g 以外，與實施例 1 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0108]

比較例 1

依據日本專利第 4951970 號公報之實施例 5 所記載之方法，使用作為含氟界面活性劑之全氟辛酸銨(APFO)後可得到改性 PTFE 水性分散液。

將所得到的改性 PTFE 的水性分散液與實施例 1 相同之方式來進行凝析、水洗、乾燥，可得到改性 PTFE 細粉。尚，濕潤粉末的乾燥係以 210℃ 來進行。

[0109]

比較例 2

除了將濕潤粉末的乾燥溫度變更成 160℃ 以外，與比較例 1 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0110]

比較例 3

除了將含氟界面活性劑變更成 APFO(裝入量 5.4g)以外，與實施例 2 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0111] 對於實施例 1 及 2、比較例 1~3 所得到的改性 PTFE 水性分散液、及改性 PTFE 細粉進行各種測定及評估。將測定、評估結果表示於表 1。

[0112] 作為含氟界面活性劑為使用全氟辛酸銨的比較例 1~3，所得到的改性細粉的斷裂強度雖皆超過 30N，但擠出壓力超過 20MPa，於壓延薄膜中存在部分的斷裂等之缺點、且外觀差、壓延性為不佳。另一方面，使用 LogPOW 為 3.4 以下之含氟界面活性劑

$\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的實施例 1、2，所得到的改性細粉之擠出壓力皆為 19MPa 以下、斷裂強度亦皆超過 30N。不但壓延薄膜、及單軸拉伸膜之外觀皆為優異、且單軸拉伸膜之強度亦高。

[0113]

實施例 3

除了將 PMVE 的裝入量變更成 0.60g 以外，與實施例 1 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0114]

實施例 4

除了將實施例 3 所得到的濕潤粉末的乾燥溫度變更成 180℃ 以外，與實施例 3 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0115]

實施例 5

除了將實施例 3 所得到的濕潤粉末的乾燥溫度變更成 160℃ 以外，與實施例 3 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0116]

實施例 6

除了將 PMVE 的裝入量變更成 0.75g、濕潤粉末的乾燥溫度變更 180℃ 以外，與實施例 1 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0117]

實施例 7

除了將 PMVE 的裝入量變更成 1.00g 以外，與實施例 6 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0118]

實施例 8

除了將 PMVE 的裝入量變更成 2.00g 以外，與實施例 6 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0119]

比較例 4

除了將含氟界面活性劑變更成 APFO(裝入量 5.4g)以外，與實施例 3 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0120]

比較例 5

依據日本專利第 4951970 號公報之比較例 1 所記載之方法，使用作為含氟界面活性劑之 APFO 可得到改性 PTFE 水性分散液。將所得到的改性 PTFE 的水性分散液與實施例 1 相同之方式來進行凝析、水洗、乾燥，可得到改性 PTFE 細粉。尚，濕潤粉末的乾燥係以 210℃ 來進行。

[0121]

比較例 6

除了將濕潤粉末的乾燥溫度變更成 160℃ 以外，與比較例 5 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0122]

比較例 7

依據日本專利第 4951970 號公報之比較例 2 所記載之方法，使用作為含氟界面活性劑之 APFO 可得到改性 PTFE 水性分散液。將所得到的改性 PTFE 的水性分散液與實施例 1 相同之方式來進行凝析、水洗、乾燥，可得到改性 PTFE 細粉。尚，濕潤粉末的乾燥係以 210℃ 來進行。

[0123]

比較例 8

除了將濕潤粉末的乾燥溫度變更成 160℃ 以外，與比較例 7 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0124] 對於實施例 3～8、比較例 4～8 所得到的改性 PTFE 水性分散液、及改性 PTFE 細粉進行各種測定及評估。將測定、評估結果表示於表 2 及 3。

作為含氟界面活性劑為使用全氟辛酸銨的比較例 4～8，所得到的改性細粉於拉伸時皆為斷裂。

另一方面，使用 LogPOW 為 3.4 以下之含氟界面活性劑 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的實施例 3～8，所得到的改性細粉於拉伸時不但無斷裂且可得到拉伸體。擠出壓力皆為 19MPa 以下、且斷裂強度超過 30N。不但壓延薄膜、及單軸拉伸膜之外觀皆為優異、且單軸拉伸膜之強度亦高。

[0125]

比較例 9

除了將 PMVE 的裝入量變更成 3.60g 以外，與實施例 1 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0126]

比較例 10

除了將 PMVE 的裝入量變更成 0.11g 以外，與實施例 1 相同之方式可得到改性 PTFE 細粉。

[0127]

比較例 11

依據國際公開第 2010/113950 號之實施例 2 所記載之方法，可得到均質 PTFE 的水性分散液、及均質 PTFE 細粉。

[0128] 對於比較例 9~11 所得到的改性 PTFE 水性分散液、及改性 PTFE 細粉進行各種測定及評估。

將測定、評估結果表示於表 4。

PMVE 的含量高的比較例 9，所得到的改性細粉於拉伸時皆為斷裂。

PMVE 的含量低的比較例 10，雖擠出壓力為 18MPa 以下，但斷裂強度為未滿 28N。壓延薄膜、及單軸拉伸膜之外觀為優異，但因單軸拉伸膜之強度低而無法滿足。

不裝入微量共單體來做聚合的均質 PTFE 之比較例 11，斷裂強度超過 35N 為優異，但於壓延薄膜、及單軸拉伸膜中存在部分的斷裂等之缺點。因單軸拉伸膜之強度低而無法滿足。

[0129] 使用實施例 3 所得到的改性 PTFE 細粉及比較例 11 所得到的均質 PTFE 細粉，並測定單軸拉伸管之強度及平均孔徑。

將測定結果表示於表 5。

相較於比較例 11 所得到的均質 PTFE 細粉所成形的單軸拉伸管，實施例 3 所得到的改性 PTFE 細粉所成形的單軸拉伸管之強度為高、且平均孔徑較小。

[0130]

[表1]

項目	單位	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
含氟界面活性劑	-	界面活性劑A	界面活性劑A	APFO	APFO	APFO
聚合物濃度	質量%	25.2	25.4	25.0	-	25.3
平均一次粒徑	nm	246	235	230	-	221
微量共單體	-	PMVE	-	PMVE	PMVE	PMVE
微量共單體之含量	莫耳%	0.015	0.022	0.018	-	0.022
標準比重 (SSG)	-	2.148	2.147	2.148	-	2.147
RR100擠出壓力	MPa	18.0	18.2	22.8	20.3	22.8
斷裂強度	N	34.8	36.8	39.9	35.4	30.6
應力緩和時間	秒	460	440	460	440	160
助劑量 28重量份	壓延薄膜之外觀	◎	○	×	×	×
	單軸拉伸膜之外觀	○	○	-	-	-
	單軸拉伸膜之強度	71.5	75.7	-	-	-
助劑量 32重量份	壓延薄膜之外觀	◎	○	×	△	×
	單軸拉伸膜之外觀	○	○	-	△	-
	單軸拉伸膜之強度	53.7	57.0	-	43.7	-

[0131]

[表2]

項目	單位	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8
含氟界面活性劑	-	界面活性劑A	界面活性劑A	界面活性劑A	界面活性劑A	界面活性劑A	界面活性劑A
聚合物濃度	質量%	25.4	-	-	25.4	25.2	25.2
平均一次粒徑	nm	234	-	-	234	232	229
微量共單體	-	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE
微量共單體之含量	莫耳%	0.028	-	-	0.035	0.046	0.091
標準比重 (SSG)	-	2.145	-	-	2.144	2.140	2.136
RR100擠出壓力	MPa	18.5	17.0	16.3	17.5	17.8	18.5
斷裂強度	N	37.8	33.4	30.6	32.0	31.4	30.4
應力緩和時間	秒	420	400	390	380	370	330
助劑量 28重量份	壓延薄膜之外觀	○	◎	◎	◎	◎	○
	單軸拉伸膜之外觀	○	○	○	○	○	○
	單軸拉伸膜之強度	80.3	70.1	64.2	68.2	65.9	65.7
助劑量 32重量份	壓延薄膜之外觀	○	◎	◎	◎	◎	○
	單軸拉伸膜之外觀	○	○	○	○	○	○
	單軸拉伸膜之強度	60.5	54.8	50.8	52.0	51.7	50.2

[0132]

[表3]

項目	單位	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
含氟界面活性劑	-	APFO	APFO	APFO	APFO	APFO
聚合物濃度	質量%	25.2	25.0	-	25.0	-
平均一次粒徑	nm	220	218	-	220	-
微量共單體	-	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE	PMVE
微量共單體之含量	莫耳%	0.027	0.036	-	0.069	-
標準比重 (SSG)	-	2.145	2.142	-	2.137	-
RR100擠出壓力	MPa	22.8	23.2	20.6	23.5	21.2
斷裂強度	N	拉伸時斷裂	拉伸時斷裂	拉伸時斷裂	拉伸時斷裂	拉伸時斷裂
應力緩和時間	秒	-	-	-	-	-
助劑量 28重量份	壓延薄膜之外觀	-	-	-	-	-
	單軸拉伸膜之外觀	-	-	-	-	-
	單軸拉伸膜之強度	-	-	-	-	-
助劑量 32重量份	壓延薄膜之外觀	-	-	-	-	-
	單軸拉伸膜之外觀	-	-	-	-	-
	單軸拉伸膜之強度	-	-	-	-	-

[0133]

[表4]

項目	單位	比較例9	比較例10	比較例11
含氟界面活性劑	-	界面活性劑A	界面活性劑A	界面活性劑A
聚合物濃度	質量%	25.3	25.2	30.9
平均一次粒徑	nm	218	273	339
微量共單體	-	PMVE	PMVE	-
微量共單體之含量	莫耳%	0.18	0.005	-
標準比重 (SSG)	-	2.135	2.151	2.152
RR100擠出壓力	MPa	21.3	17.0	19.1
斷裂強度	N	拉伸時斷裂	27.7	35.2
應力緩和時間	秒	-	460	680
助劑量 28重量份	壓延薄膜之外觀	-	◎	×
	單軸拉伸膜之外觀	-	○	-
	單軸拉伸膜之強度	MPa	57.1	-
助劑量 32重量份	壓延薄膜之外觀	-	◎	△
	單軸拉伸膜之外觀	-	○	△
	單軸拉伸膜之強度	MPa	45.6	47.5

[0134]

[表5]

項目	單位	實施例3	比較例11
單軸拉伸管之強度	MPa	14.6	10.1
單軸拉伸管之平均孔徑	μm	1.22	2.64

[產業利用性]

[0135] 本發明之改性 PTFE 細粉係有益於形成單軸拉伸多孔質膜等之多孔質體。

【符號說明】

[0136]

1：壓延薄膜的開卷輥

2：收卷輥

3、4、5、8、9、10、11、12：輥

6、7：加熱輥

申請專利範圍

1.一種改性聚四氟乙烯細粉，其特徵係

具有非熔融二次加工性，

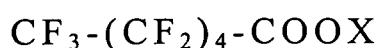
標準比重為 2.155 以下，

包含相對於全體單體單元為 0.015 莫耳%以上且 0.150 莫耳%以下的來自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合單元，

在含氟界面活性劑的存在下，使四氟乙烯至少與全氟(甲基乙烯基醚)進行乳化共聚合而得到，

擠出壓力為 20.0MPa 以下，

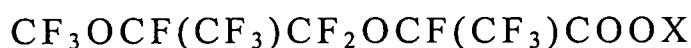
前述含氟界面活性劑為選擇由一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬)、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、一般式：



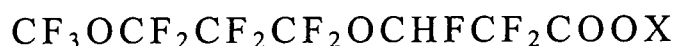
(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)、及、一般式：



(式中，X 表示氫原子、 NH_4 或鹼金屬原子)

所成的群之至少 1 種的含氟界面活性劑。

2.如請求項 1 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，含氟界面活性劑為選擇由 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、

$\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COOH}$ 、

$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、及、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 所成的群之至少 1 種。

3.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其係包含相對於全體單體單元為 0.025 莫耳 % 以上的來自全氟(甲基乙烯基醚)的聚合單元。

4.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，斷裂強度為 28N 以上。

5.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，斷裂強度為 30N 以上。

6.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，斷裂強度為 32N 以上。

7.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，斷裂強度為 34N 以上。

8.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，斷

裂強度為 36N 以上。

9.如請求項 1 或 2 之改性聚四氟乙烯細粉，其中，平均一次粒徑為 210nm 以上、300nm 以下。

10.一種單軸拉伸多孔質體，其特徵係由請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 之改性聚四氟乙烯細粉所形成。

11.如請求項 10 之單軸拉伸多孔質體，其係膜。

12.如請求項 10 之單軸拉伸多孔質體，其係管。

13.如請求項 10 之單軸拉伸多孔質體，其係纖維。

圖 式

圖 1

