



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101772520 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200880101752. X

C08F 2/38(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 07

C08F 6/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 3/16(2006. 01)

2007-205577 2007. 08. 07 JP

G03G 9/08(2006. 01)

2007-291981 2007. 11. 09 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 02. 03

JP 特开 2007-140076 A, 2007. 06. 07, 说明书第 [0015]-[0019] 段.

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2002-97230 A, 2002. 04. 02, 说明书第 [0004]-[0005], [0009], [0012]-[0013] 段.

PCT/JP2008/064240 2008. 08. 07

JP 特开 2002-97230 A, 2002. 04. 02, 说明书第 [0004]-[0005], [0009], [0012]-[0013] 段.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1156468 A, 1997. 08. 06, 说明书第 3 页最后一段 - 第 7 页第 1 行.

W02009/020187 JA 2009. 02. 12

(73) 专利权人 大金工业株式会社

JP 特开 2006-63140 A, 2006. 03. 09, 说明书第 [0007], [0023] 段.

地址 日本大阪府

(72) 发明人 山中拓 津田畅彦 辻雅之

JP 特开平 10-17785 A, 1998. 01. 20, 说明书第 [0001], [0006] 段.

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

JP 特开平 5-194972 A, 1993. 08. 03, 说明书第 [0004] 段.

公司 11127

CN 1461313 A, 2003. 12. 10, 说明书第 3 页第 21 行 - 第 4 页第 16 行.

代理人 丁香兰 张志楠

审查员 乐文清

(51) Int. Cl.

C08F 14/26(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

C08F 2/26(2006. 01)

(54) 发明名称

NH₄或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基。

低分子量聚四氟乙烯水性分散液、低分子量聚四氟乙烯粉末和低分子量聚四氟乙烯的制造方法

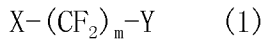
X-(CF₂)_m-Y (1)。

(57) 摘要

本发明提供一种低分子量聚四氟乙烯水性分散液,其含有容易除去的表面活性剂,并且分散稳定性好。本发明的低分子量 PTFE 水性分散液是含有四氟乙烯 [TFE] 单元或者含有 TFE 单元和能够与上述 TFE 单元共聚的改性单体单元的低分子量聚四氟乙烯 [PTFE] 的水性分散液,其特征在于,相对于水性分散液,含有 70ppm ~ 9000ppm 下述通式 (1) 所示的含氟化合物,并且低分子量 PTFE 的平均一次粒径为 100nm ~ 350nm,式 (1) 中,X 表示 H 或 F,m 表示 3 ~ 5 的整数,Y 表示 -SO₃M、-SO₄M、-SO₃R、-SO₄R、-COOM、-PO₃M₂、-PO₄M₂,其中,M 表示 H、

CN 101772520 B

1. 一种低分子量聚四氟乙烯水性分散液,其是含有四氟乙烯单元或者含有四氟乙烯单元以及能够与所述四氟乙烯单元共聚的改性单体单元的低分子量聚四氟乙烯的水性分散液,其特征在于,相对于水性分散液,含有 70ppm ~ 9000ppm 下述通式 (1) 所示的含氟化合物,并且低分子量聚四氟乙烯的平均一次粒径为 100nm ~ 350nm,

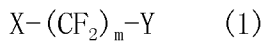


式 (1) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 3 ~ 5 的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$, 其中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,

其中,所述低分子量聚四氟乙烯的数均分子量为 60 万以下。

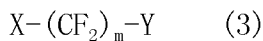
2. 一种低分子量聚四氟乙烯粉末,其是含有四氟乙烯单元或者含有四氟乙烯单元以及能够与所述四氟乙烯单元共聚的改性单体单元的低分子量聚四氟乙烯的粉末,其特征在于,

相对于所述低分子量聚四氟乙烯粉末,下述通式 (1) 所示的含氟化合物的含量为 100ppm 以下,并且不含下述通式 (3) 所示的含氟化合物,



式 (1) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 3 ~ 5 的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$, 其中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,

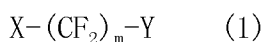
下述通式 (3)



式 (3) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 6 以上的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$, 其中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,

其中,所述低分子量聚四氟乙烯的数均分子量为 60 万以下。

3. 一种低分子量聚四氟乙烯的制造方法,其中,在链转移剂存在下,在水性介质中进行四氟乙烯的乳液聚合或者进行四氟乙烯和能够与所述四氟乙烯共聚的改性单体的乳液聚合,所述制造方法的特征在于,所述乳液聚合在下述通式 (1) 所示的含氟化合物的存在下进行,



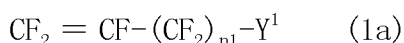
式 (1) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 3 ~ 5 的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$, 其中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,

其中,所述低分子量聚四氟乙烯的数均分子量为 60 万以下。

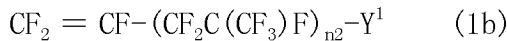
4. 如权利要求 3 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法,其中,所述乳液聚合在还具有能够进行自由基聚合反应的官能团和亲水基的反应性化合物的存在下进行。

5. 如权利要求 4 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法,其中,所述反应性化合物是具有不饱和键的化合物。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法,其中,所述反应性化合物是下式 (1a) 所示的全氟乙烯基烷基化合物、下式 (1b) 所示的全氟乙烯基烷基化合物、下式 (1c) 所示的全氟乙烯基醚化合物、下式 (1d) 所示的全氟乙烯基醚化合物或下式 (1e) 所示的氟烯丙基醚化合物:



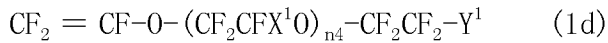
式 (1a) 中, n_1 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 表示 $-SO_3M^1$ 或 $-COOM^1$, M^1 表示 H、 NH_4 或碱金属;



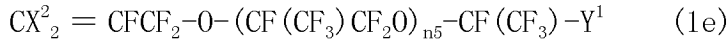
式 (1b) 中, n_2 表示 1 ~ 5 的整数, Y^1 与上述定义相同;



式 (1c) 中, X^1 表示 F 或 CF_3 , n_3 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 与上述定义相同;



式 (1d) 中, n_4 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 和 X^1 与上述定义相同;



式 (1e) 中, 各 X^2 相同, 表示 F 或 H, n_5 表示 0 或 1 ~ 10 的整数, Y^1 与上述定义相同。

7. 如权利要求 4 或 5 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法, 其中, 反应性化合物的量相当于水性介质的 100ppb ~ 200ppm。

8. 如权利要求 4 或 5 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法, 其中, 反应性化合物的量相当于水性介质的 100ppb ~ 10ppm。

9. 如权利要求 3 或 4 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法, 其中, 含氟化合物的量相当于水性介质的 100ppm ~ 10000ppm。

10. 如权利要求 3 或 4 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法, 其中, 能够与四氟乙烯共聚的改性单体是六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚或偏二氟乙烯。

11. 一种低分子量聚四氟乙烯水性分散液, 其特征在于, 其是通过权利要求 3、4、5、6、7、8、9 或 10 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法得到的。

12. 一种低分子量聚四氟乙烯, 其特征在于, 其是通过权利要求 3、4、5、6、7、8、9 或 10 所述的低分子量聚四氟乙烯的制造方法得到的。

13. 一种涂料, 其特征在于, 其含有权利要求 1 所述的低分子量聚四氟乙烯水性分散液、权利要求 2 所述的低分子量聚四氟乙烯粉末或者权利要求 12 所述的低分子量聚四氟乙烯。

14. 一种工程塑料, 其特征在于, 其含有权利要求 1 所述的低分子量聚四氟乙烯水性分散液、权利要求 2 所述的低分子量聚四氟乙烯粉末或者权利要求 12 所述的低分子量聚四氟乙烯。

15. 一种化妆品, 其特征在于, 其含有权利要求 1 所述的低分子量聚四氟乙烯水性分散液、权利要求 2 所述的低分子量聚四氟乙烯粉末或者权利要求 12 所述的低分子量聚四氟乙烯。

16. 一种脂膏, 其特征在于, 其含有权利要求 1 所述的低分子量聚四氟乙烯水性分散液、权利要求 2 所述的低分子量聚四氟乙烯粉末或者权利要求 12 所述的低分子量聚四氟乙烯。

17. 一种调色剂, 其特征在于, 其含有权利要求 1 所述的低分子量聚四氟乙烯水性分散液、权利要求 2 所述的低分子量聚四氟乙烯粉末或者权利要求 12 所述的低分子量聚四氟乙烯。

低分子量聚四氟乙烯水性分散液、低分子量聚四氟乙烯粉末和低分子量聚四氟乙烯的制造方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及低分子量聚四氟乙烯水性分散液、低分子量聚四氟乙烯粉末和低分子量聚四氟乙烯的制造方法。

【背景技术】

[0002] 分子量 60 万以下的低分子量聚四氟乙烯 [PTFE] 的化学稳定性优异,表面能量极低,并且不易发生原纤维化,所以其作为提高滑动性、涂膜表面的质感的添加剂而用于塑料、油墨、化妆品、涂料、脂膏等的制造。

[0003] 专利文献 1 记载了使用全氟-或 ω -氢-全氟烷基羧酸的铵盐或钠、钾等碱金属盐作为乳化剂来制造低分子量的四氟乙烯蜡。

[0004] 专利文献 2 记载了制造低分子量 PTFE 时使用下述通式所示的水溶性含氟分散剂:

[0005] $X(CF_2)_aCOOH$

[0006] 式中, X 表示氢原子、氟原子或氯原子, a 表示 6 ~ 12 的整数。

[0007] 【专利文献 1】日本特开昭 51-41085 号公报

[0008] 【专利文献 2】日本特开平 10-147617 号公报

【发明内容】

[0009] 但是,专利文献 1 和 2 没有记载使用碳原子数为 6 以下的化合物。碳原子数为 7 以上的表面活性剂在水中的溶解度小,所以存在去除该表面活性剂所需的成本大的问题。

[0010] 因为容易从生成聚合物中除去,所以制造低分子量 PTFE 的乳液聚合中使用的表面活性剂优选碳原子数少的表面活性剂。但是,碳原子数少的表面活性剂表面活性能力不足。

[0011] 鉴于上述现状,本发明的目的在于提供一种含有碳原子数少的表面活性剂且分散稳定性好的低分子量聚四氟乙烯水性分散液。

[0012] 本发明的目的还在于提供一种表面活性剂的含量极少的低分子量聚四氟乙烯粉末。

[0013] 本发明的目的还在于提供一种使用碳原子数少的表面活性剂来制造低分子量聚四氟乙烯的制造方法。

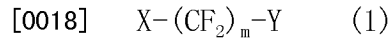
[0014] 本发明的技术方案是一种低分子量 PTFE 水性分散液,其是含有四氟乙烯 [TFE] 单元或者含有 TFE 单元以及能够与上述 TFE 单元共聚的改性单体单元的低分子量聚四氟乙烯 [PTFE] 的水性分散液,其特征在于,相对于水性分散液,含有 70ppm ~ 9000ppm 下述通式 (1) 所示的含氟化合物,并且低分子量 PTFE 的平均一次粒径为 100nm ~ 350nm,

[0015] $X-(CF_2)_m-Y$ (1)

[0016] 式 (1) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 3 ~ 5 的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、-

COOM、-PO₃M₂ 或 -PO₄M₂，其中，M 表示 H、NH₄ 或碱金属，R 表示碳原子数为 1～12 的烷基。

[0017] 本发明的技术方案是一种低分子量 PTFE 粉末，其是含有 TFE 单元或者含有 TFE 单元以及能够与上述 TFE 单元共聚的改性单体单元的低分子量 PTFE 的粉末，其特征在于，相对于低分子量聚四氟乙烯粉末，下述通式 (1) 所示的含氟化合物的含量为 100ppm 以下，并且该低分子量聚四氟乙烯粉末不含下述通式 (3) 所示的含氟化合物，

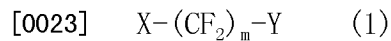


[0019] 式 (1) 中，X 表示 H 或 F，m 表示 3～5 的整数，Y 表示 -SO₃M、-SO₄M、-SO₃R、-SO₄R、-COOM、-PO₃M₂、-PO₄M₂，其中，M 表示 H、NH₄ 或碱金属，R 表示碳原子数为 1～12 的烷基，



[0021] 式 (3) 中，X 表示 H 或 F，m 表示 6 以上的整数，Y 表示 -SO₃M、-SO₄M、-SO₃R、-SO₄R、-COOM、-PO₃M₂、-PO₄M₂，其中，M 表示 H、NH₄ 或碱金属，R 表示碳原子数为 1～12 的烷基。

[0022] 本发明的技术方案是一种低分子量 PTFE 的制造方法，其在链转移剂存在下，在水性介质中进行 TFE 的乳液聚合或者进行 TFE 和能够与上述 TFE 共聚的改性单体的乳液聚合，其特征在于，上述乳液聚合在下述通式 (1) 所示的含氟化合物的存在下进行，



[0024] 式 (1) 中，X 表示 H 或 F，m 表示 3～5 的整数，Y 表示 -SO₃M、-SO₄M、-SO₃R、-SO₄R、-COOM、-PO₃M₂、-PO₄M₂，其中，M 表示 H、NH₄ 或碱金属，R 表示碳原子数为 1～12 的烷基。

[0025] 本发明的技术方案是一种低分子量 PTFE 水性分散液，其特征在于，其是通过上述制造方法得到的。

[0026] 本发明的技术方案是一种低分子量 PTFE，其特征在于，其是通过上述制造方法得到的。

[0027] 本发明的技术方案是涂料、工程塑料、化妆品、脂膏或者调色剂，其特征在于，它们含有上述低分子量 PTFE 水性分散液、上述低分子量 PTFE 粉末或者上述低分子量 PTFE。

[0028] 下面详细说明本发明。

[0029] 本发明的低分子量聚四氟乙烯 [PTFE] 水性分散液是含有四氟乙烯 [TFE] 单元或者含有 TFE 单元以及能够与上述 TFE 单元共聚的改性单体单元的低分子量 PTFE 的水性分散液，其特征在于，相对于水性分散液，含有 70ppm～9000ppm 后述的通式 (1) 所示的含氟化合物，并且低分子量 PTFE 的平均一次粒径为 100nm～350nm。

[0030] 在本发明的低分子量 PTFE 水性分散液中，相对于水性分散液，含氟化合物的含量为 70ppm～9000ppm，所以分散稳定性好。另外，上述含氟化合物是后述的通式 (1) 所示的化合物，所以容易除去，使用本发明的低分子量 PTFE 水性分散液作为添加剂的情况下，也没有因为该化合物的残留所导致的不良影响。

[0031] 水性分散液中的上述含氟化合物的含量优选为 350ppm 以上，并优选为 1800ppm 以下。

[0032] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液不含下述通式 (3) 所示的含氟化合物。



[0034] 式 (3) 中，X 表示 H 或 F，m 表示 6 以上的整数，Y 表示 -SO₃M、-SO₄M、-SO₃R、-SO₄R、-COOM、-PO₃M₂、-PO₄M₂，其中，M 表示 H、NH₄ 或碱金属，R 表示碳原子数为 1～12 的烷基。

[0035] 本说明书中，水性分散液中的含氟化合物的含量是通过下述的方法得到的值。

[0036] 在柱:ODS 120A(东曹)、展开液:乙腈/0.05M磷酸水溶液=60/40(vol/vol%)、流速:1.0ml/分钟、进样量:20 μ L、柱温度:40 $^{\circ}$ C、检测光:UV210nm的条件下,对0.5ppm、1.0ppm、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm、500ppm浓度的含氟化合物水溶液进行HPLC,根据含氟化合物浓度和含氟化合物的峰面积的关系,制成工作曲线。

[0037] 加入与作为测定对象的水性分散液相同容量的甲醇,混合均匀后,静置,在上述HPLC条件下测定上清部分所含有的含氟化合物量,基于上述工作曲线,根据得到的含氟化合物的峰面积确定水性分散液中的含氟化合物量。

[0038] 本发明的低分子量PTFE水性分散液中,低分子量PTFE的平均一次粒径为100nm~350nm。平均一次粒径如此小的低分子量PTFE的水性分散液用作添加剂的情况下,能够提高涂膜表面的质感,并且,吸油量也多,所以水性分散液容易向基体材料微细分散。

[0039] 低分子量PTFE的平均一次粒径优选为300nm以下。

[0040] 上述平均一次粒径是如下确定的:制作透过率与平均一次粒径的工作曲线,所述透过率是将低分子量PTFE浓度调整为0.22质量%后的水性分散液的单位长度上的550nm入射光的透过率,所述平均一次粒径是测定透射型电子显微镜照片中的定方向径而确定的;对作为测定对象的水性分散液测定上述透过率,基于上述工作曲线确定平均一次粒径。

[0041] 上述低分子量PTFE水性分散液可以适当地通过后述的低分子量PTFE的制造方法来制造。

[0042] 本发明的低分子量PTFE粉末是含有TFE单元或者含有TFE单元以及能与上述TFE单元共聚的改性单体单元的低分子量PTFE的粉末,其特征在于,基于低分子量聚四氟乙烯粉末,后述的通式(1)所示的含氟化合物的含量为100ppm以下。

[0043] 本发明的低分子量PTFE粉末中含氟化合物的含量为100ppm以下。上述含氟化合物的含量优选为5ppm以下。另外,在上述低分子量PTFE粉末中,通过进一步提高清洗和干燥工序的去除效率,容易将含氟化合物的含量控制在1ppm以下。即使与现有的粉末相比,也由于含氟化合物的含量极少,所以本发明的低分子量PTFE粉末可以直接用作添加剂,不必像现有技术那样考虑表面活性剂的含量。由于这样的理由,本发明的低分子量PTFE粉末优选尽可能不含含氟化合物。

[0044] 本发明的低分子量PTFE粉末不含下述通式(3)所示的含氟化合物。

[0045] $X-(CF_2)_m-Y$ (3)

[0046] 式(3)中,X表示H或F,m表示6以上的整数,Y表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$,其中,M表示H、 NH_4 或碱金属,R表示碳原子数为1~12的烷基。

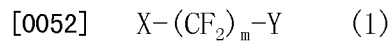
[0047] 本说明书中,粉末中的含氟化合物的含量是通过下述的测定方法得到的值。

[0048] 即,在3g粉末中加入30ml甲醇作为抽提溶剂,使用微波式溶剂抽提系统MARS 5(CEM社制造),在150 $^{\circ}$ C \times 60分钟的条件下进行抽提,使用Quattro micro API(Waters社制造),在柱:Atlantis dC18(Waters社制造)、展开液:乙腈/0.15%醋酸水溶液=45/55(vol/vol%)、流速:0.15ml/分钟、进样量:5 μ L、柱温度:40 $^{\circ}$ C的条件下对抽提后的甲醇溶液进行测定,根据得到的含氟化合物的峰面积,基于工作曲线,确定粉末中的含氟化合物浓度。

[0049] 上述工作曲线是在上述条件下对已知浓度的含氟化合物的甲醇溶液进行测定,并根据含氟化合物浓度与含氟化合物的峰面积的关系制成的。

[0050] 上述低分子量 PTFE 粉末可以通过对上述低分子量 PTFE 水性分散液进行沉析、干燥来良好地制造。

[0051] 本发明的低分子量 PTFE 的制造方法是通过在下述通式 (1) 所示的含氟化合物的存在下进行乳液聚合来制造低分子量聚四氟乙烯 [PTFE] 的方法, 其中,



[0053] 式 (1) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 3 ~ 5 的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$, 其中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基。此外, 1 分子中具有 2 个以上 M 的情况下, 各 M 可以相同也可以不同。

[0054] 本发明的制造方法在不存在下述通式 (3) 所示的含氟化合物的条件下进行。

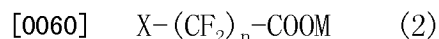


[0056] 式 (3) 中, X 表示 H 或 F, m 表示 6 以上的整数, Y 表示 $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_4R$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$, 其中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属, R 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基。

[0057] 烷基的碳原子数少的表面活性剂容易从生成聚合物中除去, 所以是优选的。但是, 碳原子数少的表面活性剂的表面活性能力不足, 存在难以进行 PTFE 的聚合的问题。本发明的低分子量 PTFE 的制造方法通过使用上述含氟化合物解决了该问题。

[0058] 即使与现有的乳液聚合中一直使用的全氟辛酸盐等碳原子数为 7 以上的表面活性剂相比, 上述含氟化合物的表面活性能力也并不逊色, 能够没有问题地进行乳液聚合。即使大量使用上述含氟化合物, 上述含氟化合物的去除、回收、再利用也是容易的, 所以成本方面也是有利的。另外, 能够在较大范围内控制粒径。

[0059] 上述含氟化合物更优选是下述通式 (2) 所示的含氟化合物, 进一步优选为 $C_5F_{11}COONH_4$ 。



[0061] 式 (2) 中, X 表示 H 或 F, n 表示 3 ~ 5 的整数, M 表示 H、 NH_4 或碱金属。

[0062] 上述含氟化合物优选添加相当于水性介质的 100ppm ~ 10000ppm 的量。上述含氟化合物的量比相当于水性介质的 100ppm 的量少时, 聚合初期的乳化颗粒的产生数量变少, 反应的进行减慢, 所以有时生产效率变差, 另外, 有时还不能得到乳液的稳定化效果。上述含氟化合物的量比相当于水性介质的 10000ppm 的量多时, 有时后处理工序变得困难。

[0063] 上述低分子量 PTFE 是数均分子量为 60 万以下的 TFE 聚合物。数均分子量超过 60 万的“高分子量 PTFE”表现出了 PTFE 特有的原纤维化特性 (例如参见日本特开平 10-147617 号公报)。高分子量 PTFE 的熔融粘度高, 是非熔融加工性的。高分子量 PTFE 用作添加剂时, 表现出了原纤维化特性, 所以 PTFE 颗粒之间容易发生沉析, 在基体材料中的分散性差。

[0064] 上述低分子量 PTFE 是 380℃ 的熔融粘度为 $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5$ (Pa · s) 的 TFE 聚合物。熔融粘度在上述范围内时, PTFE 的数均分子量会在上述范围内。

[0065] 上述熔融粘度是基于 ASTM D 1238, 使用流动试验仪 (岛津制作所制造) 和 2ϕ -8L 口模, 对预先经在 380℃ 加热 5 分钟的 2g 试样在 0.7MPa 的负荷下并保持在上述温度进行测定得到的值。上述数均分子量是由通过上述测定方法测定的熔融粘度计算出的值。

[0066] 上述低分子量 PTFE 优选是熔点为 324℃ ~ 333℃ 的 TFE 聚合物。

[0067] 上述低分子量 PTFE 可以是四氟乙烯均聚物 [TFE 均聚物], 也可以是改性聚四氟乙

烯 [改性 PTFE]。

[0068] 上述 TFE 均聚物是仅以四氟乙烯 [TFE] 为单体聚合得到的。上述改性 PTFE 是指使 TFE 和能够与 TFE 共聚的改性单体共聚得到的聚合物。

[0069] 作为上述改性 PTFE 中的改性单体,只要可以与 TFE 共聚,就没有特别限定,例如可以举出六氟丙烯 [HFP] 等全氟代烯烃;氯三氟乙烯 [CTFE] 等氯氟代烯烃;三氟乙烯、偏二氟乙烯 [VDF] 等含氢氟代烯烃;全氟乙烯基醚;全氟烷基乙烯;乙烯等。另外,所用的改性单体可以是 1 种,也可以是两种以上。

[0070] 对上述全氟乙烯基醚没有特别限定,例如可以举出下述通式 (I) 所示的全氟不饱和化合物等。

[0071] $CF_2 = CF-OR_f$ (I)

[0072] 式中, R_f 表示全氟有机基。

[0073] 本说明书中,上述“全氟有机基”是指键合在碳原子上的氢原子全部被氟原子取代的有机基。上述全氟有机基可以含有醚氧。

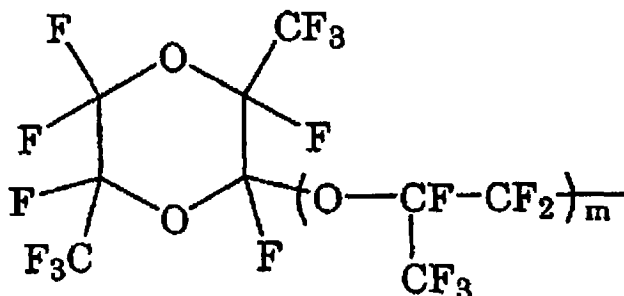
[0074] 作为上述全氟乙烯基醚,例如可以举出上述通式 (I) 中 R_f 表示碳原子数为 1 ~ 10 的全氟烷基的全氟(烷基乙烯基醚) [PAVE]。上述全氟烷基的碳原子数优选为 1 ~ 5。

[0075] 作为上述 PAVE 中的全氟烷基,例如可以举出全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等,并优选全氟烷基是全氟丙基的全氟丙基乙烯基醚 [PPVE]。

[0076] 作为上述全氟乙烯基醚,更优选上述通式 (I) 中的 R_f 是碳原子数为 4 ~ 9 的全氟(烷氧基烷基)基的全氟乙烯基醚、 R_f 是下式所示基团的全氟乙烯基醚、

[0077] 【化 1】

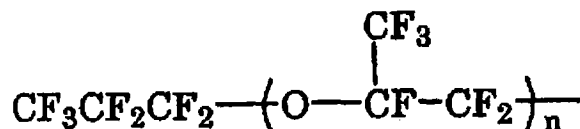
[0078]



[0079] (式中, m 表示 0 或 1 ~ 4 的整数)、 R_f 是下式所示基团的全氟乙烯基醚

[0080] 【化 2】

[0081]



[0082] (式中, n 表示 1 ~ 4 的整数。)

[0083] 对全氟烷基乙烯没有特别限定,例如可以举出全氟丁基乙烯 (PFBE)、全氟己基乙烯等。

[0084] 作为上述改性 PTFE 中的改性单体,优选 HFP、CTFE、VDF、PPVE、PFBE、乙烯。

[0085] 上述改性 PTFE 中,上述改性单体单元优选为全部单体单元的 1 质量%以下,更优选为 0.001 质量% ~ 1 质量%。本说明书中,上述“改性单体单元”是指改性 PTFE 的分子

结构中来源于改性单体的部分,“全部单体单元”是指改性 PTFE 的分子结构中来源于全部单体的部分。

[0086] 本发明的低分子量 PTFE 的制造方法中,在链转移剂的存在下在水性介质中进行乳液聚合。

[0087] 上述水性介质优选是经脱离子的高纯度的纯水。

[0088] 本发明中,上述链转移剂优选是选自氢、碳原子数为 1~3 的烃和碳原子数为 1~3 的卤化烃组成的组中的至少 1 种化合物。作为上述碳原子数为 1~3 的烃,例如可以举出甲烷、乙烷、丙烷,作为上述碳原子数为 1~3 的卤化烃,例如可以举出氯甲烷、氯乙烷等。上述链转移剂优选是乙烷或丙烷。

[0089] 链转移剂的添加量根据该链转移剂、反应温度、聚合压力或者聚合引发剂的添加量等聚合条件而不同,其最佳范围也不同,不能一概而定,但链转移剂的添加量优选为反应体系中存在的 TFE 的 0.1 摩尔%~20 摩尔%。上述添加量少于反应体系中存在的 TFE 的 0.1 摩尔%时,不能得到低分子量 PTFE 的乳化颗粒,有可能生成高分子量 PTFE。上述添加量大于 20 摩尔%时,于 380℃ 的熔融粘度有可能小于 100Pa·s,有时高温挥发成分多,不能用于例如向基体的分散工序中的温度大于 300℃ 那样的用途,用途受限。

[0090] 作为乳液聚合使用的聚合引发剂,通常是水溶性无机化合物的过氧化物或水溶性有机化合物的过氧化物,例如过硫酸铵、过硫酸镓等过硫酸盐或二琥珀酸过氧化物、二戊二酸过氧化物,这些过氧化物可以仅使用一种,也可以 2 种以上组合使用。低温区域的聚合优选使用氧化还原系引发剂。另外,在不损害分散体系的稳定性的范围内,还可以单独使用水不溶性的有机过氧化物、偶氮化合物中的任意一类或两类,或与水溶性无机化合物或者水溶性有机化合物的过氧化物同时使用水不溶性的有机过氧化物、偶氮化合物中的任意一类或两类。鉴于处理的简便性、成本等,优选过硫酸铵。

[0091] 可以根据目标低分子量 PTFE 的熔融粘度,考虑其种类、合用的链转移剂的种类和添加量或者聚合温度、聚合压力等聚合条件,适当确定上述聚合引发剂的添加量。

[0092] 上述乳液聚合中,还可以添加稳定化剂。作为稳定化剂,优选固体石蜡(碳原子数为 16 以上的烃)、氟类油、氟类化合物、硅油等,其中尤其优选固体石蜡。固体石蜡的熔点通常优选为 40℃~65℃。通过在含有这样的稳定化剂的水性介质中进行乳液聚合,能够抑制聚合体系中生成的乳化颗粒之间的沉析,得到更稳定的乳化颗粒。

[0093] 从使低分子量 PTFE 更稳定地乳化方面出发,相对水性介质 100 质量份,上述固体石蜡优选为 0.1 质量份~12 质量份。相对 100 质量份水性介质,上述固体石蜡的含量的更优选的下限为 1 质量份,更优选的上限为 8 质量份。

[0094] 上述乳液聚合中,对聚合温度、聚合压力等聚合条件没有特别限定,可以根据所使用的 TFE 的量、改性单体的种类和量、生产率等适当选择。上述聚合温度优选为 5℃~100℃,更优选为 50℃~90℃。上述聚合压力优选为 0.1MPa~3.0MPa。

[0095] 上述乳液聚合可以通过分批操作、半分批操作和连续操作中的任一操作实施,并可以采用公知的聚合方法。上述乳液聚合中,改性单体、含氟化合物、链转移剂、聚合引发剂、稳定化剂等可以根据目标低分子量 PTFE 的产量、熔融粘度在聚合反应期间连续添加,也可以适当地追加。上述乳液聚合通常进行 0.5 小时~30 小时。

[0096] 可以通过在具有搅拌机的耐压反应容器中加入水性介质、链转移剂、单体以及必

要的稳定化剂等,并在调整温度和压力后,添加聚合引发剂,由此引发上述乳液聚合。上述乳液聚合可以一边向上述的水性介质中供给单体一边进行。上述乳液聚合中,作为上述单体,除了 TFE 之外,还可以像上述那样添加改性单体。

[0097] 本发明的低分子量 PTFE 的制造方法中,乳液聚合优选在除了含氟化合物之外还存在具有能够自由基聚合反应的官能团和亲水基的反应性化合物的条件下进行。

[0098] 通过合用含氟化合物和反应性化合物进行乳液聚合,能够提高得到的低分子量 PTFE 水性分散液的稳定性。另外,还可以增加体系中产生的低分子量 PTFE 乳化颗粒的数量,所以能够加快反应速度,提高生产率,扩大乳化颗粒的一次粒径的控制范围。

[0099] 合用含氟化合物和反应性化合物的情况下,通过控制反应性化合物的浓度,能够容易地控制低分子量 PTFE 乳化颗粒的数量及其一次粒径,因此是特别优选的。

[0100] 含氟化合物的价格高,所以从成本方面出发,优选减少其用量,然而通过与上述反应性化合物合用,即使减少含氟化合物的用量,也能稳定地得到水性分散液,能够减少乳液聚合的必要成本。另外,通过与含氟化合物合用,上述反应性化合物以很少的用量亦能够得到其效果。

[0101] 上述反应性化合物的水溶性高,所以未反应的反应性化合物即使残留在水性分散液中,其去除、回收、再利用也与上述含氟化合物相同地容易,通过将上述含氟化合物和反应性化合物合用,不会损害本发明的优点。

[0102] 上述反应性化合物在乳液聚合的过程裹入到生成聚合物中,但聚合体系中的反应性化合物的浓度本身较低,所以裹入聚合物中的量较少,所以不存在低分子量 PTFE 的耐热性降低或烧制后着色的问题。

[0103] 上述反应性化合物具有能自由基聚合反应的官能团和亲水基。

[0104] 作为上述反应性化合物中的亲水基,例如可以举出 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ (各式中, M 表示 H、 NH_4 或碱金属)。作为上述亲水基,尤其优选 $-\text{SO}_3\text{M}$ 和 $-\text{COOM}$ 。

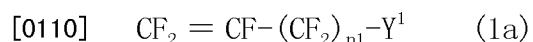
[0105] 作为上述反应性化合物中的“能自由基聚合反应的官能团”,例如可以举出乙烯基、烯丙基等具有不饱和键的基团。

[0106] 上述反应性化合物具有能自由基聚合反应的官能团,所以用于上述乳液聚合时,在聚合反应初期与含氟单体反应,形成具有来自反应性化合物的亲水基且稳定性高的颗粒。因此,在上述反应性化合物的存在下进行乳液聚合时,乳化颗粒数量变多。

[0107] 上述乳液聚合中可以存在 1 种上述反应性化合物,也可以存在 2 种以上上述反应性化合物。

[0108] 上述乳液聚合中,作为上述反应性化合物,可以使用具有不饱和键的化合物。

[0109] 作为上述反应性化合物之中具有不饱和键的化合物,可以举出下式 (1a) 所示的全氟乙烯基烷基化合物、下式 (1b) 所示的全氟乙烯基烷基化合物、下式 (1c) 所示的全氟乙烯基醚化合物、下式 (1d) 所示的全氟乙烯基醚化合物或下式 (1e) 所示的氟烯丙基醚化合物。



[0111] 式中, n_1 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 表示 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 或 $-\text{COOM}^1$, M^1 表示 H、 NH_4 或碱金属。

[0112] 上述式 (1a) 中,上述 n_1 优选为 5 以下的整数,更优选为 2 以下的整数。从得到适度的水溶性和表面活性的角度出发,上述 Y^1 优选是 $-\text{COOM}^1$; 从反应性化合物不易作为杂质

残留和提高得到的成型体的耐热性的角度出发, M^1 优选为 H 或 NH_4 。

[0113] 作为上述式 (1a) 所示的全氟乙烯基烷基化合物, 例如可以举出 $CF_2 = CFCF_2COOM^1$ (式中 M^1 与上述定义相同)。

[0114] $CF_2 = CF-(CF_2CF(CF_3))_{n_2}-Y^1$ (1b)

[0115] 式中, n_2 表示 1 ~ 5 的整数, Y^1 与上述定义相同。

[0116] 上述式 (1b) 中, 从乳化能力方面考虑, n_2 优选为 3 以下的整数; 从得到适度的水溶性和表面活性的方面出发, Y^1 优选为 $-COOM^1$; 从反应性化合物不易作为杂质残留和提高得到的成型体的耐热性的角度出发, M^1 优选为 H 或 NH_4 。

[0117] $CF_2 = CF-O-(CFX^1)_{n_3}-Y^1$ (1c)

[0118] 式中, X^1 表示 F 或 CF_3 , n_3 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 与上述定义相同。

[0119] 上述式 (1c) 中, 从水溶性方面考虑, 上述 n_3 优选为 5 以下的整数; 从得到适度的水溶性和表面活性的方面出发, 上述 Y^1 优选为 $-COOM^1$; 从分散稳定性变好的角度出发, 上述 M^1 优选为 H 或 NH_4 。

[0120] $CF_2 = CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n_4}-CF_2CF_2-Y^1$ (1d)

[0121] 式中, n_4 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 和 X^1 与上述定义相同。

[0122] 上述式 (1d) 中, 从表面活性能力方面考虑, 上述 X^1 优选为 $-CF_3$; 从水溶性方面考虑, 上述 n_4 优选为 5 以下的整数; 从得到适度的水溶性和表面活性的方面出发, 上述 Y^1 优选为 $-COOM^1$; 上述 M^1 优选为 H 或 NH_4 。

[0123] 作为上述式 (1d) 所示的全氟乙烯基醚化合物, 例如可以举出 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM^1$ (式中, M^1 表示 H、 NH_4 或碱金属)。

[0124] $CX^2_2 = CFCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n_5}-CF(CF_3)-Y^1$ (1e)

[0125] 式中, 各 X^2 相同, 表示 F 或 H。 n_5 表示 0 或 1 ~ 10 的整数。 Y^1 与上述定义相同。

[0126] 上述式 (1e) 中, 从乳化能力方面考虑, 上述 n_5 优选为 0 或 1 ~ 5 的整数, 更优选为 0、1 或 2, 进一步优选为 0 或 1。 从得到适度的水溶性和表面活性的方面出发, 上述 Y^1 优选为 $-COOM^1$; 从反应性化合物不易作为杂质残留和提高得到的成型体的耐热性的角度出发, 上述 M^1 优选为 H 或 NH_4 。

[0127] 作为上述式 (1e) 所示的氟化烯丙基醚化合物, 例如可以举出 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM^1$ (式中, M^1 与上述定义相同)。

[0128] 上述乳液聚合优选在存在相当于水性介质的 100ppb ~ 200ppm 的量的上述反应性化合物的条件下进行。 上述反应性化合物少于相当于水性介质的 100ppb 的量的情况下, 不易得到增加乳化颗粒数量等的效果; 上述反应性化合物大于相当于水性介质的 200ppm 的量的情况下, 有时得到的低分子量 PTFE 的耐热性等降低。

[0129] 上述反应性化合物的量更优选的下限为相当于水性介质的 500ppb 的量, 更优选的上限为相当于水性介质的 20ppm 的量, 进一步优选的上限为相当于水性介质的 10ppm 的量。

[0130] 本发明的制造方法中, 通过进行上述的乳液聚合, 能够得到低分子量 PTFE 的水性分散液 (乳液)。 上述水性分散液通常是低分子量 PTFE 的 $1\mu m$ 以下的乳化颗粒分散在水性介质中形成的。

[0131] 从分散稳定性方面考虑, 上述乳化颗粒的平均一次粒径优选为 100nm ~ 350nm, 更

优选为 100nm ~ 300nm。

[0132] 本发明的制造方法在上述反应性化合物的存在下进行乳液聚合时,也容易使上述乳化颗粒的平均一次粒径为 100nm ~ 220nm 的较小的粒径。本发明的制造方法中,可以如此地在 100nm ~ 350nm 的范围内容易地调整乳化颗粒的平均一次粒径,制成具有所期望的一次粒径的低分子量 PTFE 的乳化颗粒,在这点上,优选将上述含氟化合物和反应性化合物合用。所以,从这样的方面考虑,乳液聚合中的上述反应性化合物的配合量优选在上述的范围内确定。

[0133] 本说明书中,上述“平均一次粒径”是指聚合终止后未进行浓缩、稀释、提纯等处理的水性分散液(所谓刚聚合的水性分散液)中的低分子量 PTFE 的乳化颗粒的平均粒径。

[0134] 上述平均一次粒径是如下确定的:制成透过率和平均一次粒径的工作曲线,所述透过率是将低分子量 PTFE 浓度调整为 0.22 质量%后的水性分散液的单位长度上的 550nm 的入射光的透过率,所述平均一次粒径是测定透射型电子显微镜照片中的定方向径而确定的。对作为测定对象的水性分散液测定上述透过率,基于上述工作曲线确定平均一次粒径。

[0135] 通过进行上述的乳液聚合得到的水性分散液可以在刚完成聚合的状态下使低分子量 PTFE 的固体成分浓度通常达到 7 质量% ~ 35 质量%。考虑到生产率,上述固体成分浓度优选的下限为 10 质量%、更优选的下限为 15 质量%,更优选的上限为 30 质量%。上述固体成分浓度大于 35 质量%时,损害水性分散液的稳定性,一次颗粒之间的沉析变多,在反应釜内部的附着量增加,从而生产率有降低的趋势。

[0136] 本说明书中,低分子量 PTFE 的固体成分浓度是如下求得的:将测定对象在 150°C 干燥 3 小时,求出此时加热残余物的质量 (Zg) 相对该测定对象的质量 (Xg) 的比例,以该比例作为固体成分浓度。

[0137] 本发明的制造方法包括上述乳液聚合时,可以在上述乳液聚合后包括浓缩、稀释、提纯等后处理工序,也可以包括进行沉析等而加工成粉末的工序。对上述后处理工序和加工成粉末的工序中的操作以及其条件没有特别限定,可以实施现有公知的方法。

[0138] 并且,以通过上述的本发明的制造方法得到为特征的低分子量 PTFE 也是本发明之一。本发明的低分子量 PTFE 可以是任意的形状,例如水性分散液、粉末(微粉)。

[0139] 如上所述,本发明的低分子量 PTFE 在 380°C 的熔融粘度为 $7 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。上述熔融粘度优选为 $5 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0140] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液可以通过上述的乳液聚合直接得到的水性分散液,也可以是上述水性分散液经浓缩、稀释、提纯等后处理之后的水性分散液。对上述后处理没有特别限定,可以通过现有公知的方法进行。

[0141] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液可以是经相分离浓缩法(浊点浓缩法)、电浓缩法、超滤法等公知的浓缩方法浓缩的水性分散液。浓缩后的优选固体成分浓度为 20 质量% ~ 80 质量%。浓缩有时会损害水性分散液的稳定性,但这种情况下可以进一步添加分散稳定剂。作为上述分散稳定剂,例如可以举出聚氧烷基醚等非离子性表面活性剂,特别是聚氧乙烯烷基苯基醚(例如 ROHM AND HAAS 社制的 TRITON X-100(商品名))、聚氧乙烯异十三烷基醚(例如第一工业制药社制的 NoigenTDS80C(商品名))、LION 社制的 Leocol TD90D(商品名)、Clariant 社制的 GENAPOL X080(商品名))、聚氧乙烯基醚类,但不限于这些。

[0142] 上述分散稳定剂的总量优选为上述低分子 PTFE 水性分散液的固体成分的 0.5 质量%~20 质量%。少于 0.5 质量%时,有时分散稳定性差,大于 20 质量%时,得不到与分散稳定剂存在量相应的分散效果,不实用。上述分散稳定剂的更优选的下限为 2 质量%,更优选的上限为 12 质量%。

[0143] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液可以通过经公知的提纯方法(诸如使其与阴离子交换树脂接触的方法、相分离浓缩法、电浓缩法、超滤法等)提纯而降低了含氟化合物的水性分散液。本发明的低分子量 PTFE 水性分散液还可以是对经提纯的低分子量 PTFE 水性分散液进一步浓缩后的水性分散液。

[0144] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液可以通过提纯使含氟化合物浓度为水性分散液的 50ppm 以下。上述含氟化合物浓度更优选为 10ppm 以下,进一步优选为 1ppm 以下。特别优选本发明的低分子量 PTFE 水性分散液不含含氟化合物。

[0145] 进行浓缩、提纯等后处理的低分子量 PTFE 水性分散液可以是合用上述含氟化合物和反应性化合物得到的水性分散液。

[0146] 从处理性等方面考虑,上述低分子量 PTFE 水性分散液的低分子量 PTFE 固体成分浓度优选为 20 质量%~80 质量%。具有上述范围内的固体成分浓度的水性分散液可以在进行上述的乳液聚合后通过进行浓缩来得到。

[0147] 本发明的低分子量 PTFE 粉末可以通过对上述的水性分散液进行沉析来得到。即,上述粉末的材料是经乳液聚合得到的水性分散液,所以不用进行粉碎等后处理就能得到粉末,并且能够控制表观密度和平均粒径。

[0148] 从处理性方面考虑,上述低分子量 PTFE 粉末的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时,表观密度小,所以容易飞扬,处理性差。平均粒径大于 $30\mu\text{m}$ 时,难以微细分散在基体材料中,在基体材料中容易出现块状的低分子量 PTFE。

[0149] 上述平均粒径与对应粒度分布积分的 50%的粒径相等,所述粒度分布积分是使用激光衍射式粒度分布测定装置(日本激光社制造)在压力 0.1MPa、测定时间 3 秒的条件下测定粒度分布而得到的,并不使用分级(cascade)。

[0150] 乳液聚合得到的低分子量 PTFE 粉末是由乳化颗粒沉析而形成的,所以乳液聚合得到的低分子量 PTFE 粉末的比表面积通常为 $6\text{m}^2/\text{g}\sim 15\text{m}^2/\text{g}$,大于悬浮聚合直接得到的低分子量 PTFE 粉末。比表面积大时,颗粒柔软,对表面改性的效果大,例如,使涂膜表面的质感提高,等等。并且,吸油量也增大,能够得到在基体材料中稳定的分散体。上述比表面积小于 $6\text{m}^2/\text{g}$ 时,有时向基体材料的微细分散差。上述低分子量 PTFE 粉末的比表面积优选为 $8\text{m}^2/\text{g}\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0151] 本说明书中,比表面积是如下测定的:使用表面分析计(商品名:MONOSORB、QUANTA CHLROME 社制造),以 30%氮气、70%氦气的混合气体作为载气,使用液氮冷却,通过 BET 法进行测定。

[0152] 作为上述低分子量 PTFE 的水性分散液的沉析方法,通过机械剪切力使乳化颗粒沉析,但为了减少沉析后的水相中残留的聚合物,优选向沉析前的水性分散液中添加硝酸、硫酸、硝酸铵等电解质作为沉析剂,电解质使用酸的情况下,优选沉析后用氢氧化钠、氢氧化钾等碱中和沉析后的水相和沉析颗粒。

[0153] 其后,为了除去含氟化合物,通常进一步用纯水重新对沉析颗粒进行清洗。为了提高去除效率,优选重复进行几次清洗。

[0154] 本发明的低分子量 PTFE 可以适合用作对成型材料、油墨、化妆品、涂料、脂膏、办公自动化机器用部件、调色剂改性的添加剂。作为上述成型材料,例如可以举出聚氧苯甲酰基聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯硫醚等工程塑料。

[0155] 本发明的低分子量 PTFE 可适合地用作成型材料的添加剂,例如提高复印辊的非粘合性/滑动特性或提高家具的表层片、汽车的仪表盘、家电制品的罩等工程塑料成型品的质感的用途;提高轻负荷轴承、齿轮、凸轮、按键电话机的按键、放映机、照相机部件、滑动件等产生机械摩擦的机械部件的滑动性、耐摩耗性的用途;工程塑料的加工助剂等。

[0156] 本发明的低分子量 PTFE 作为涂料的添加剂可以用于提高清漆或涂料的滑动性的目的。本发明的低分子量 PTFE 作为化妆品的添加剂可以用于提高粉底等化妆品的滑动性等目的。

[0157] 本发明的低分子量 PTFE 还适合提高蜡等的防油性或防水性的用途、提高脂膏、调色剂的滑动性的用途。这样的含有低分子量 PTFE 的成型材料(诸如工程塑料等)、涂料、化妆品、脂膏或调色剂也是本发明之一。

[0158] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液的分散稳定性好,并且即使用作添加剂,也不存在由表面活性剂带来的不良影响。而且,通过用作添加剂,能够提高涂膜表面的质感,能够容易地在基体材料中微细分散。

[0159] 本发明的低分子量 PTFE 粉末不含不容易除去的表面活性剂,所以即使直接用作添加剂,也不存在表面活性剂所带来的不良影响。

[0160] 本发明的低分子量 PTFE 的制造方法中,使用容易除去的表面活性剂,能够制造适合作为提高滑动性、涂膜表面的质感的添加剂的低分子量 PTFE。

【具体实施方式】

[0161] 下面举出实施例,更详细地说明本发明,但本发明不仅限于这些实施例。此外,没有特别说明的话,各实施例和比较例中的“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”。

[0162] 比较例 1

[0163] 向具有不锈钢制锚型搅拌桨和温度调节用套的内容积 6L 的不锈钢制高压釜中加入 3.3L 脱离子水和 5.0g 作为氟类表面活性剂的全氟辛酸铵 [APFO],密闭高压釜。通过重复进行几次氮气的压入、脱气,除去体系内的氧后,用四氟乙烯 [TFE] 压入 70mg 丙烷(作为链转移剂),使釜内压力为 0.10MPa。在 500rpm 的搅拌下,升高釜内温度,釜内温度达到 55℃后,再次压入 TFE,将釜内压力调整为 0.75MPa。

[0164] 用 TFE 将在 20ml 脱离子水中溶解有 850mg 作为聚合引发剂的过硫酸铵 [APS] 的水溶液压入釜内,使釜内压力为 0.80MPa。随着聚合引发剂的分解,釜内压力降低,所以连续供给 TFE,将釜内压力维持在 0.80±0.05MPa。反应中一直将釜内温度调节在 55±1℃,搅拌转速控制在 500rpm。TFE 的消耗量为 850g 时,停止搅拌,释放釜内压力到常压,接着用氮气置换气相,得到低分子量 PTFE 的水性分散液。

[0165] 向 3000g 上述低分子量 PTFE 水性分散液中加入 20g 硝酸,对其施加剧烈的机械剪切力,使其沉析,然后加入 20g 氢氧化钠水溶液(24 质量%)进行中和。进一步对得到的湿

润状态的粉末进行过滤,再用 1800g 纯水水洗。重复 3 次该水洗操作后,用 160℃的热风循环式干燥机干燥 18 小时,由此得到低分子量 PTFE 的粉末。

[0166] 实施例 1

[0167] 使用 5.0g 全氟己酸铵盐 [APFH] 代替 APFO 加入到体系中,除此之外,与比较例 1 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与比较例 1 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 粉末。

[0168] 在上述水性分散液中添加所含的聚合物的质量的 6.0 质量%的 TDS-80C(第一工业制药)作为非离子系表面活性剂,并用氨水将 pH 调整为 9.0 后,控制在常压、65℃静置,使水分蒸发,浓缩至 PTFE 的固体成分为 60 质量%。浓缩后的水性分散液中的 PTFE 一次颗粒的平均粒径与浓缩前的水性分散液中的相同。

[0169] 实施例 2

[0170] 将 APFH 的加入量改为 10.0g,除此以外,与实施例 1 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与实施例 1 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 的粉末。

[0171] 实施例 3

[0172] 实施时,聚合温度为 85℃、加入的丙烷为 35mg,除此以外,与实施例 1 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与实施例 1 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 的粉末。

[0173] 实施例 4

[0174] 向体系中加入 66mg $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ (反应性化合物 A)的 50%水溶液,除此以外,与实施例 1 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与实施例 1 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 的粉末。

[0175] 在上述水性分散液中添加所含的聚合物的质量的 6.0 质量%的 TDS-80C(第一工业制药)作为非离子系表面活性剂,并用氨水将 pH 调整为 9.0 后,控制在常压、65℃静置,使水分蒸发,浓缩至 PTFE 的固体成分为 60 质量%。浓缩后的水性分散液中的 PTFE 一次颗粒的平均粒径与浓缩前的水性分散液中的相同。

[0176] 实施例 5

[0177] 将反应性化合物 A 的 50%水溶液的加入量改为 33mg,除此以外,与实施例 4 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与实施例 4 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 的粉末。

[0178] 实施例 6

[0179] 将反应性化合物 A 的 50%水溶液的加入量改为 6.6mg,除此以外,与实施例 4 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与实施例 4 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 的粉末。

[0180] 实施例 7

[0181] 将 APFH 的加入量改为 1.7g,除此以外,与实施例 5 同样地得到低分子量 PTFE 的水性分散液。对上述水性分散液进行与实施例 4 相同的沉析、清洗、干燥工序,得到目标低分子量 PTFE 的粉末。

[0182] 对各实施例和比较例 1 中得到的低分子量 PTFE 的水性分散液进行下述 (1) ~ (2)

的物性评价,对各实施例和比较例中得到的粉末进行下述(3)~(8)的物性评价。

[0183] (1) 水性分散液中的固体成分浓度(P%)

[0184] 将水性分散液(Xg)在150℃加热3小时,得到加热残余物(Zg),基于加热残余物(Zg),用式: $P = Z/X \times 100(\%)$ 确定固体成分浓度。

[0185] (2) 平均一次粒径

[0186] 制作透过率和平均一次粒径的工作曲线,所述透过率是将聚合物浓度调整为0.22质量%后的水性分散液的单位长度上的550nm的入射光的透过率,所述平均一次粒径是测定透射型电子显微镜照片中的定方向径而确定的,对作为测定对象的水性分散液测定上述透过率,基于上述工作曲线确定平均一次粒径。

[0187] (3) 表观密度

[0188] 基于JIS K 6891进行测定。

[0189] (4) 平均粒径

[0190] 平均粒径与对应粒度分布积分的50%的值相等,所述粒度分布积分是使用激光衍射式粒度分布测定装置(日本电子社制造)在压力0.1MPa、测定时间3秒的条件下测定粒度分布而得到的,并不使用分级。

[0191] (5) 熔融粘度

[0192] 基于ASTM D 1238,使用流动试验仪(岛津制作所制造)和2φ-8L口模,将预先经在380℃加热5分钟的2g试样在0.7MPa的负荷下保持在上述温度进行测定。

[0193] (6) 熔点

[0194] 使用精工电子纳米科技(SII NanoTechnology)社制的示差扫描热量测定机RDC220(DSC),事先使用铟、铅作为标准试样进行温度校正后,将约3mg低分子量PTFE粉末放入铝制盘(卷边容器),在200ml/分钟的空气流下,以10℃/分钟在250℃~380℃的温度区域升温,将上述区域中的溶解热量的极小点作为熔点。

[0195] (7) 比表面积

[0196] 根据BET法,使用表面分析计(商品名:MONQSORB、QUANTACHROME社制造)进行测定。此外,载气使用30%氮气、70%氦气的混合气体,冷却使用液氮。

[0197] (8) 粉末中的含氟化合物浓度

[0198] 使用Quattro micro API(Waters社制造),在柱:Atlantis dC18(Waters社制造)、展开液:乙腈/0.15%醋酸水溶液=45/55(vol/vol%)、流速:0.15ml/分钟、进样量:5μL、柱温度:40℃、监测质量:m/z=313>269或者m/z=413>369的条件下,对已知浓度的含氟化合物的甲醇溶液进行测定,根据含氟化合物浓度和含氟化合物的峰面积的关系制作工作曲线。

[0199] 向3g粉末加入30ml甲醇作为抽提溶剂,使用微波式溶剂抽提系统MARS5(CEM社制造),在150℃×60分钟的条件下抽提,在上述测定条件下对抽提后的甲醇溶液进行测定,基于上述工作曲线,根据得到的含氟化合物的峰面积确定粉末中的含氟化合物浓度。上述粉末中的含氟化合物浓度的检测下限为0.01ppm。

[0200] 上述的结果见表1。

[0201]

【表 1】

	比较例 1	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
含氟化合物/加入量 (g)	APFO/5.0	APFH/5.0	APFH/10.0	APFH/5.0	APFH/5.0	APFH/5.0	APFH/5.0	APFH/1.7
反应性化合物A加入量 (ppm)	—	—	—	—	10	5	1	5
反应时间 (h)	3.5	4.5	4.0	1.5	3.6	3.7	4.3	4.2
固体成分浓度(质量%)	20.4	20.0	20.4	20.4	20.5	20.4	20.3	20.0
平均一次粒径 (nm)	180	220	190	190	130	180	210	180
表观密度 (g/cc)	0.36	0.34	0.36	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35
平均粒径 (μm)	5	4	5	5	5	5	5	5
熔融粘度 (Pa · s)	17000	15000	18000	7500	16000	16000	16000	14000
熔点 (°C)	329	329	329	328	328	329	329	329
比表面积 (m ² /g)	10.5	8.5	10.0	10.0	13.0	11.5	8.5	11.0
粉末中的含氟化合物浓度 (ppm)	12.47	0.13	0.17	0.13	0.11	0.11	0.17	0.10

[0202] 由上述的结果可知,与比较例 1 相同,各实施例也可得到含有低分子量 PTFE 的乳化颗粒的水性分散液。

[0203] 【产业上的可利用性】

[0204] 本发明的低分子量 PTFE 水性分散液和低分子量 PTFE 粉末适合用作对成型材料、油墨、化妆品、涂料、脂膏、办公自动化机器用部件、调色剂改性的添加剂。本发明的制造方法能够用于特别适合作为提高滑动性、涂膜表面的质感的添加剂的低分子量 PTFE 的制造。