

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-13654

(P2008-13654A)

(43) 公開日 平成20年1月24日(2008.1.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 27/12 (2006.01)	CO8L 27/12	4FO71
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	4F204
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00	4J002
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEW	
B29C 43/46 (2006.01)	B29C 43/46	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-185789 (P2006-185789)	(71) 出願人	000229564 日本バルカー工業株式会社 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年7月5日(2006.7.5)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	黒河 真也 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地5-2 日本バルカー工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法および充填材入りフッ素樹脂シート

(57) 【要約】

【課題】高い応力緩和特性と高い気密特性とが両立した充填材入りフッ素樹脂シートおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】フッ素樹脂、粉末充填材および加工助剤を混合してシート形成用樹脂組成物を調製する工程、およびロール温度を40~80℃として該組成物を圧延する工程を含み、該粉末充填材の粒度分布において、粒子数が最大になるときの粒子径を d_p と表し、粒子径が $0.9 \sim 1.1 d_p$ である粒子の体積を V_A 、粒子径が $0.73 d_p$ 以下である粒子の体積を V_B 、粒子径が $1.37 d_p$ 以上である粒子の体積を V_C とすると、下記関係式(1)が満たされ、

$$V_A = b V_B + c V_C \cdots (1)$$

(1) $b = 3, 1/3, c = 1$ である。)該加工助剤が、分留温度が120℃以下である石油系炭化水素溶剤を30質量%以上(ただし、加工助剤の重量を100質量%とする。)含んでないことを特徴とする充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素樹脂、粉末充填材および加工助剤を混合してシート形成用樹脂組成物を調製する工程、および

ロール温度を 40 ~ 80 として該組成物を圧延する工程を含み、

該粉末充填材の粒度分布において、粒子数が最大になるときの粒子径を ϕ と表した場合に、粒子径が 0.9 ~ 1.1 ϕ である粒子の体積を V_A 、粒子径が 0.73 ϕ 以下である粒子の体積を V_B 、粒子径が 1.37 ϕ 以上である粒子の体積を V_C とすると、下記関係式 (1) が満たされ、

$$V_A = b V_B + c V_C \cdots (1)$$

10

(ただし、1 \leq b \leq 3、1/3 \leq c \leq 1 である。)

該加工助剤が、分留温度が 120 以下である石油系炭化水素溶剤を 30 質量%以上 (ただし、加工助剤の重量を 100 質量%とする。) 含んでなることを特徴とする充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法。

【請求項 2】

前記組成物中の前記フッ素樹脂と前記充填材との質量比が、フッ素樹脂：充填材 = 1 : 0.1 ~ 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法。

【請求項 3】

前記組成物中に前記加工助剤が、フッ素樹脂と充填材との合計 100 重量部に対して 5 ~ 50 重量部含まれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法。

20

【請求項 4】

前記圧延工程により調製された圧延シートをさらに圧延する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法によって製造された充填材入りフッ素樹脂シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法および充填材入りフッ素樹脂シートに関し、さらに詳しくはシール材などとして用いられる充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法および充填材入りフッ素樹脂シートに関する。

【背景技術】

【0002】

充填材入りフッ素樹脂シートは、フッ素樹脂に充填材を充填してシート状に加工したものであり、フッ素樹脂の持つ耐薬品性、耐熱性、非粘着性、低摩擦性に加えて、充填材の持つ固有の機能・特性を付加し、あるいはフッ素樹脂の欠点である、耐摩耗性や対クリープ性を改善することにより、シール材等に多く用いられている。

40

【0003】

シール材としては、フッ素樹脂に金属、黒鉛、無機充填材等を充填させて熱伝導率、耐摩耗性、クリープ特性等を向上させたものがあり、シート状ガスケットやグランドパッキンの編糸等に使用されている。

【0004】

米国特許第 3315020 号明細書 (特許文献 1) には、PTFE と充填材と加工助剤との混合物を押出成形した後に 1 対の圧延ロールを一度、あるいは複数度通過させ圧延して長尺シートを得る技術が開示されている。しかしこの技術を利用して充填材入りフッ素樹脂シートからなるシート状ガスケットを作成する場合、充填材の充填率を高くすると、応力緩和特性は優れる傾向にあるものの、気密性が低く、シール材として満足できるものが得

50

られない。

【0005】

一方、特開2004-323717号公報(特許文献2)には、フッ素樹脂、膨潤性鉱物、充填材および加工助剤を含む組成物を押出成形した後に圧延ロールを通過させてシート状に延伸してなる充填材入りフッ素樹脂シートが開示されている。この充填材入りフッ素樹脂シートは、フッ素樹脂の充填率が低く充填材の充填率が高い場合であっても、応力緩和率、引張り強さなどに優れている。

【特許文献1】米国特許第3315020号明細書

【特許文献2】特開2004-323717号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献2に記載の充填材入りフッ素樹脂シートにおいては、硬く粒子状をなした無機系充填材同士の間を埋めるバインダーとしてのフッ素樹脂が不足する傾向にあるため、シール性能の点でさらなる改善の余地があることがわかった。

【0007】

また、シートガセットの応力緩和特性を向上させるためには、シート中の各充填材粒子をできるだけ密に配置することが有効である。しかし、粒子径が均一な充填材のみを使用すると、充填材粒子間には一定の空隙が生じるため、充填材の高密度化な配置には限界がある。また、一般的に入手できる無機系充填材は、天然鉱物を粉碎、分級したものが一般的であるため、その粒子径はある範囲で分布しているが、ばらつきがあり、粒子径を極端に小さくするのが困難であることなどから、やはり高密度な充填には限界がある。

20

【0008】

本発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものであり、高い応力緩和性と高い気密性(シール性能)とが両立した充填材入りフッ素樹脂シートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは鋭意研究した結果、シート形成用樹脂組成物を調製する際に特定の粒度分布を有する粉末充填材を使用し、充填材入りフッ素樹脂シート製造の際の圧延工程において、加工助剤を徐々に揮発させることによって、高い応力緩和性と高い気密性とを両立した充填材入りフッ素樹脂シートを製造できることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0010】

本発明の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法は、

フッ素樹脂、粉末充填材および加工助剤を混合してシート形成用樹脂組成物を調製する工程、およびロール温度を40~80℃として該組成物を圧延する工程を含み、該粉末充填材の粒度分布において、粒子数が最大になるときの粒子径を d_m と表した場合に、粒子径が $0.9 \sim 1.1 d_m$ である粒子の体積を V_A 、粒子径が $0.73 d_m$ 以下である粒子の体積を V_B 、粒子径が $1.37 d_m$ 以上である粒子の体積を V_C とすると、下記関係式(1)が満たされ、

40

$$V_A = b V_B + c V_C \cdots (1)$$

(ただし、 $1 < b < 3$ 、 $1/3 < c < 1$ である。)

該加工助剤が、分留温度が120℃以下である石油系炭化水素溶剤を30質量%以上(ただし、加工助剤の重量を100質量%とする。)含んでなることを特徴としている。

【0011】

前記組成物中の前記フッ素樹脂と前記充填材との質量比は、フッ素樹脂：充填材 = 1 : 0.1~2であることが好ましい。

前記組成物中には、前記加工助剤がフッ素樹脂と充填材との合計100重量部に対して5~50重量部含まれることが好ましい。

50

【0012】

本発明の製造方法は、前記圧延工程により調製された圧延シートをさらに圧延する工程を含むことが好ましい。

本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、上記した本発明の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法により製造されることを特徴としている。

【発明の効果】

【0013】

本発明の製造方法によれば、フッ素樹脂の充填率が低く充填材の充填率が高いにもかかわらず、高い応力緩和特性と高い気密特性とを両立した充填材入りフッ素樹脂シートを製造することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法は、フッ素樹脂、粉末充填材および加工助剤を含有するシート形成用樹脂組成物を、ロール温度を40～80として圧延する工程を含み、粉末充填材が所定の粒度分布を有しており、該加工助剤が、分留温度が120以下である石油系炭化水素溶剤を30質量%以上（ただし、加工助剤の重量を100質量%とする。）含んでなることを特徴としている。

【0015】

〔シート形成用樹脂組成物〕

＜フッ素樹脂＞

20

フッ素樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）の他、変性PTFE、フッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂（ETFE）、三フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレンエチレン共重合樹脂（FEP）および四フッ化エチレン-パーフロロアルキル共重合樹脂（PFA）など、従来より公知のフッ素樹脂をいずれも好ましく用いることができる。これらの中でも、特に、乳化重合によって得られたPTFEを使用することが押出成形、圧延などを行う際の加工性の面で好ましい。

【0016】

フッ素樹脂としては、粉末状のものをそのまま用いても良く、水にフッ樹脂微粒子を分散させたディスパージョンを用いても良い。ディスパージョンを用いた場合においては、フッ素樹脂ディスパージョンに適量の水、充填材、加工助剤などを加えて攪拌するだけで充填材入りフッ素樹脂シート形成用組成物を得ることができ、該組成物を用いることにより、より効率的に充填材入りフッ素樹脂シートを得ることができる。

30

【0017】

＜充填材＞

粉末充填材としては、目的に応じて、黒鉛、カーボンブラック、膨張黒鉛、活性炭、カーボンナノチューブ等の炭素系充填材；タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、等の無機充填材；またはPPS等の樹脂の粉体；等が用いられる。

【0018】

40

充填材の平均粒子径は、通常0.1～100 μm 、好ましくは1～30 μm である。

なお平均粒子径とは、レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において、累積個数が50%となる際の粒子径（メジアン径）である。

【0019】

一般に粒子形状には球状、板状などがあるが、粒子形状が板状である充填材はシート形成用樹脂組成物をロール延伸する際に粉碎され薄片化し易いため、本発明で用いる充填材の粒子形状としては、球状が好ましい。

【0020】

本発明においては、該粉末充填材の粒度分布において、粒子数が最大になる際の粒子径を V_A と表した場合に、粒子径が0.9～1.1である粒子の体積の合計を V_A 、粒子

50

径が 0.73 以下である粒子の体積の合計を V_B 、粒子径が 1.37 以上である粒子の体積の合計を V_C とすると、下記関係式 (1) が満たされる。

【0021】

$$V_A = b V_B + c V_C \cdots (1)$$

(ただし、 $1 < b < 3$ 、 $1/3 < c < 1$ である。)

なお粒子数が最大となる粒子径が2つ以上存在する場合には、その中で最大の粒子径をとする。

【0022】

ここで、半径 R の球によって形成される充填構造において、各球の間には8配位の空間、6配位の空間または4配位の空間が生じる。なお、単純立方格子においては8配位の空間が生じ、体心立方格子においては6配位の空間が生じ、立方最密充填(面心立方格子)および六方最密充填においては6配位および4配位の空間が生じる。

10

【0023】

この8配位の空間には、半径 $0.732R$ ($(\sqrt{3}-1)R$) 以下の球を充填することができ、この6配位の空間には、半径 $0.414R$ ($(\sqrt{2}-1)R$) 以下の球を充填することができ、この4配位の空間には、半径 $0.225R$ ($((\sqrt{6}-2)/2)R$) 以下の球を充填することができる。

(<http://www.nda.ac.jp/cc/users/asanoa/lectures/ch1/ch1-06crystal.pdf>などを参照。)

よって、半径 R の球によって形成される充填構造(単位格子)中の空間には、半径 $0.732R$ 以下の球をさらに充填することができ、一方、半径 R の球は、半径 $1.37R$ ($= (1/0.732)R$) 以上の球が形成する充填構造(単位格子)中の空間に充填することができる。

20

【0024】

単位格子中での球の充填率(すなわち、単位格子中に占める球の体積の割合)、および球を除いた空間の割合は以下のとおりである。(<http://www.nda.ac.jp/cc/users/asanoa/lectures/ch1/ch1-06crystal.pdf>などを参照。)

【0025】

【表1】

	球の充填率	空間の割合 ($1 - (\text{球の充填率})$)	球の充填率 /空間の割合
立方最密充填(面心立方格子)	0.74	0.26	2.8
体心立方格子	0.68	0.32	2.1
単純立方格子	0.52	0.48	1.1

30

【0026】

このように、球が充填された単位格子において、球と残余の空間との体積比は、単位格子にもよるが $1.1 \sim 2.8$ の範囲にある。

したがって、充填材の粒子形状が球であると考えた場合、粒子数が最大になるときの粒子径を r と表し、粒子径が $0.9 \sim 1.1$ である粒子の体積(すなわち粒子径が $0.9 \sim 1.1$ である充填材粒子の体積の合計)を V_A 、粒子径が 0.73 以下である粒子の体積(すなわち粒子径が 0.73 以下である充填材粒子の体積の合計)を V_B 、粒子径が 1.37 以上($(1/0.73)$ 以上)である粒子の体積(すなわち粒子径が 1.37 以上である充填材粒子の体積の合計)を V_C としたときに、下記関係式(1)：

40

$$V_A = b V_B + c V_C \cdots (1)$$

において、 b が $1.1 \sim 2.8$ とほぼ同じ $1 \sim 3$ の範囲にあり、 c が $1/2.8 \sim 1/1.1$ とほぼ同じ $1/3 \sim 1$ の範囲にあれば、粒子径が 1.37 以上である粒子が形成する充填構造中の空間に、粒子径が r とほぼ同じ $0.9 \sim 1.1$ である充填材粒子を効率良く充填するとともに、粒子径が $0.9 \sim 1.1$ である充填材粒子の残余が形成する充填構造中の空間に、粒子径が 0.73 以下である充填材粒子を効率良く充填することが

50

できる。

【0027】

実際の充填材においては、充填材粒子形状は真球ではなく、粒子径にもばらつきがあるが、上記のような特定の粒度分布を有する充填材を使用することによって、充填材粒子が一次凝集体において従来よりも高密度に充填されたフッ素樹脂シートを製造することができる。結果としてフッ素樹脂シートの応力緩和性および気密性が向上すると考えられる。

【0028】

本発明によれば、フッ素樹脂の充填率が低く充填材の充填率が高い場合であっても、高い応力緩和性と高い気密性とが両立した充填材入りフッ素樹脂シートを製造することができる。前記フッ素樹脂と前記充填材との質量比は1:0.1~2、好ましくは1:1~1.8とすることができる。

10

【0029】

<加工助剤>

前記フッ素樹脂シート形成用組成物中には、加工助剤が含まれる。

本発明で用いられる加工助剤は、分留温度が120以下である石油系炭化水素溶剤を30質量%以上、好ましくは50質量%以上含んでおり(ただし、加工助剤重量を100質量%とする。)、特に好ましくは、本質的に、分留温度が120以下である石油系炭化水素溶剤のみからなる。

【0030】

分留温度が120以下である石油系炭化水素溶剤としては、代表例としてパラフィン系溶剤などが挙げられ、市販品であれば、たとえばアイソパーC(炭化水素系有機溶剤、分留温度:97~104、エクソンモービル(有))などが挙げられる。

20

【0031】

従来の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法においては、加工助剤として、分留温度の高い(たとえば180~250)石油系炭化水素溶剤を用いるのが一般的であった。このような加工助剤は、圧延作業中に溶剤が揮発せず安定した圧延作業が行えるという点で汎用的ではあるが、後述する圧延工程でロール温度を上昇させても揮発し難い。

【0032】

加工助剤に含まれてもよい、分留温度が120以下である石油系炭化水素溶剤以外の成分としては、分留温度が120を超える石油系炭化水素溶剤などが挙げられる。分留温度が120を超える石油系炭化水素溶剤としては、市販品であればアイソパーG(炭化水素系有機溶剤、分留温度:158~175、エクソンモービル(有))などが挙げられる。

30

【0033】

この加工助剤は、シート形成用樹脂組成物中に、フッ素樹脂と充填材Aおよび充填材Bとの合計100重量部に対して5~50重量部、好ましくは10~30重量部含まれることが望ましい。加工助剤がこのような量で含まれていると、後述する圧延工程の初期段階で、フッ素樹脂を十分に膨潤させることができる。

【0034】

シート形成用樹脂組成物は、本質的には、上記したフッ素樹脂、充填材Aおよび充填材B、加工助剤のみからなる。

40

これらの成分が含まれたフッ素樹脂シート形成用樹脂組成物を調製するには、上記各成分を任意の順序で一度に、あるいは少量ずつ複数回に分けて容器内に添加し、攪拌・混合等すればよい。

【0035】

[フッ素樹脂シートの製造方法]

一般的な充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法は、攪拌工程、予備成形工程、圧延工程、乾燥工程、焼成工程をこの順序で含んでいる。

【0036】

<攪拌工程>

50

攪拌工程では、上述のように、フッ素樹脂、充填材 A および充填材 B、加工助剤を任意の順序で攪拌、混合する。攪拌効率が悪い場合には、加工助剤を多く添加し、攪拌終了後に余分な加工助剤を濾過により除去しても良い。

【0037】

< 予備成形工程 >

予備成形工程では、前記フッ素樹脂シート形成用樹脂組成物を押出成形し、プレフォーム（押出成形物）を製造する。

【0038】

押出成形物（プレフォーム）の形状は、特に限定されないが、その後のシート形成の効率、シート性状の均質性などを考慮すると、ロッド状またはリボン状が望ましい。

10

本発明の製造方法においては後述する圧延工程において加工助剤を徐々に揮発させるため、混合工程および予備成形工程は、温度を加工助剤が揮発しないよう、圧延工程におけるロール温度よりも低い温度下で行うことが好ましい。

【0039】

< 圧延工程 >

予備成形工程に続く圧延工程では、プレフォームを、二軸ロールに代表される圧延ロール間を通過させてシート状に圧延、成形する。従来技術においては、圧延工程は非加熱下で、具体的には室温付近の 10 ~ 30 程度の温度下で行われており、しかも加工助剤としては分留温度の高い（たとえば 180 ~ 250 ）石油系炭化水素溶剤が一般的に用いられていたため、この圧延工程では加工助剤はほとんど揮発することはなかった。

20

【0040】

この加工助剤は、フッ素樹脂を膨潤させ、繊維化し易くさせるために用いられる。攪拌工程、予備成形工程、圧延工程においてシート形成用樹脂組成物に付加される圧縮力、せん断力によって一部のフッ素樹脂が繊維化することにより、フッ素樹脂シートには、マトリクス複雑化によるシート強度、応力緩和特性が付与される。しかし、圧延されるフッ素樹脂シートの内部でフッ素樹脂が膨潤していると、このシートは柔かく変形しやすいため、二軸ロール等による圧縮を受けても平面方向への変形が優先して起こってしまい、シート内部の緻密化は起こりにくいと考えられる。なお、シート内部の緻密化とは、溶剤の揮発により生じた組成物内部の空孔が圧延によって埋まることをいう。

【0041】

本発明の製造方法においては、この圧延工程は、ロール温度を 40 ~ 80 として行われ、しかも、分留温度が低い（120 以下）石油系炭化水素溶剤を多く含む加工助剤が用いられたため、二軸ロール等による圧延を実施する間に、シート形成用樹脂組成物中の（プレフォーム中の）加工助剤が徐々に揮発、除去される。したがって、圧延工程の初期段階では、加工助剤が多く存在するためにフッ素樹脂を膨潤させ繊維化させることができ、しかも圧延工程の後期段階では、加工助材の残存量が少ないことから、加工助剤の揮発に基づくシート内部での新たな空孔の形成が少ないため、シートの平面方向への変形に優先させてシート内部の緻密化を進めることができると考えられる。

30

【0042】

また、比較的高い温度下で圧延が行われるため、フッ素樹脂の硬度がやや低下し、フッ素樹脂シートをより緻密化しやすくなる。

40

一方、圧延工程を 40 よりも低い温度で行うと、加工助剤が揮発し難くなる傾向にある。また、80 を越える温度で圧延を行うと、加工助剤が過度に揮発してしまい、圧延工程初期の時点で残存する加工助剤が少なくなるため、フッ素樹脂を十分に膨潤させ、繊維化させることができず、得られる充填材入りフッ素樹脂シートの強度が劣る傾向にある。また、組成物中の加工助剤が急激に気化することにより膨れ現象が生じ、充填材入りフッ素樹脂シートの気密性も低下する傾向にある。

【0043】

また、本発明の製造方法では、前記圧延工程により調製された圧延シートをさらに圧延する工程を含むこと、すなわち圧延工程を複数回繰り返すことが好ましい。圧延を繰り返

50

すことにより、フッ素樹脂シート内部をさらに緻密化することができる。なお圧延工程を繰り返す場合には、圧延を繰り返すごとにロール間隔を狭くする。

【0044】

二軸ロールにより前記プレフォームを圧延してシート形成する際には、たとえばロール間距離を0.5～20mmにセットし、ロール表面移動速度(シート押出速度)を5～50mm/秒としてプレフォームを圧延すればよい。

【0045】

<乾燥工程>

乾燥工程では、前記の圧延されたシートを常温で放置するか、フッ素樹脂の沸点以下の温度で加熱することにより、加工助剤を除去する。

10

【0046】

<焼成工程>

焼成工程では、乾燥後シートをフッ素樹脂の融点以上の温度で加熱、焼結させる。加熱温度としては、シート全体を均一に焼成する必要があることと、過度の高温ではフッ素系有害ガスが発生することとを考慮すると、フッ素樹脂の種類によっても多少異なるが、たとえば340～370が適当である。

【0047】

[充填材入りフッ素樹脂シート]

このような本発明の製造方法によって、充填材入りフッ素樹脂シートが製造される。この充填材入りフッ素樹脂シートは、応力緩和性と気密性とが共に高い。

20

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 隆寛

奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地5 - 2 日本バルカー工業株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA06 AA07 AA71 AB03 AB18 AB21 AB26 AH19 BA01 BB06
BB07 BB13 BC01 BC12
4F204 AA16 AB07 AB11 AC03 AG01 FA06 FB02 FF01 FJ08 FQ31
4J002 AE05X BD12W BD13W BD14W BD15W DA016 DA026 DA036 DE076 DE236
DJ036 DJ046 DJ056 FD016 GJ02