



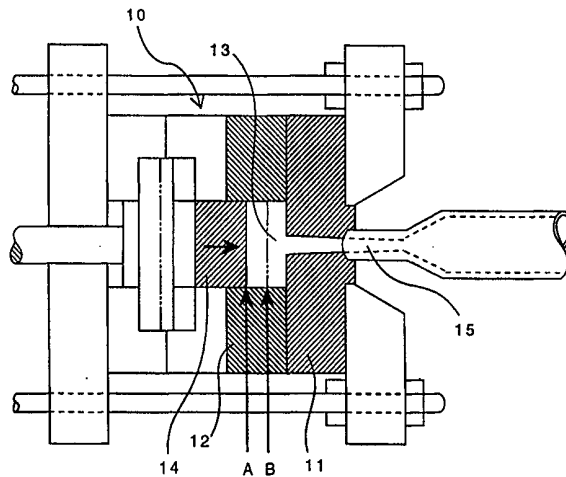
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B29C 45/00, 45/73</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/65659</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03142</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月14日(14.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/166739 1998年6月15日(15.06.98) JP 特願平11/124128 1999年4月30日(30.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(71) 出願人 (米国についてのみ) 本地雅子(HONJI, Masako)(JP/JP) 本地秀考(HONJI, Hidetaka)(JP/JP) 本地朝子(HONJI, Asako)(JP/JP) (本地邦彦 (死亡) の相続人) 〒350-2211 埼玉県鶴ヶ島市脚折町4-6-8 Saitama, (JP)</p>	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小宮良司爾(KOMIYA, Yoshichika)(JP/JP) 石割和夫(ISHIWARI, Kazuo)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 本地邦彦(HONJI, Kunihiko) (死亡)</p> <p>(74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: METHOD FOR MOLDING FLUORORESIN AND MOLDED ARTICLE

(54)発明の名称 フッ素樹脂の成形方法および成形品



(57) Abstract

A method for molding a fluoro-resin comprising feeding a fluoro-resin in a molten state into a mold and cooling to a solid, to produce a molded article of a fluoro-resin, characterized in that a fluoro-resin in a molten state is fed into a mold which is held at a temperature of a melting point of the fluoro-resin or higher. A fluoro-resin which has been gelled and then pulverized is preferably used. This method provides a method for molding a fluoro-resin which at least reduces the problems encountered by molding methods currently employed.

(57)要約

現状の成形方法を実施する場合より問題点を少なくとも軽減するフッ素樹脂の成形方法を提供する。

熔融状態のフッ素樹脂を金型へ供給して冷却・固化することによりフッ素樹脂の成形品を得るフッ素樹脂成形方法は、熔融状態のフッ素樹脂がその熔融温度以上の温度に保持された金型内に供給されることを特徴とする。好ましいフッ素樹脂は、ゲル化解砕したものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR キリシヤ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## フッ素樹脂の成形方法および成形品

5 技術分野

本発明は、新規なフッ素樹脂の成形方法およびその方法により形成される成形品に関する。

背景技術

10 フッ素樹脂は耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性などに優れており、代表的なエンジニアリングプラスチックの一つとして広く利用されている。しかしながら、フッ素樹脂は他の汎用の樹脂に比べて、熔融状態において熔融粘度が極めて高く、流動性が悪いため、押出成形または射出成形等により成形することは容易ではないと考えられてきた。特に、熔融粘度が $10^5$ ポアズ以上の超高分子量のフッ素

15 樹脂にはこのことが当て嵌まると考えられている。尚、本明細書にて使用する熔融粘度の測定方法に関しては、後で詳細に説明する。

代表的なフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、C-F結合エネルギーが $110 \sim 120$  kcal/molと大きく耐熱性、耐薬品性、非粘着性、摩耗特性および耐候性等の点で有用な樹脂である。PTFEの押出成形方法としては、ラム押出およびペースト押出が用いられている。

20

ラム押出は、断面がダイの形状通りの押出バーを連続的に成形することに適しているが、ダイの形状と異なる成形品を得ることは困難である。ペースト押出にも同様のことが当て嵌まる。PTFEの粉末にナフサなどの助剤を加えて粉末を濡らすことによりPTFEの押し出しを助け、チューブや電線被覆の焼成体を連続的に成形することが行われているが、この方法もダイの断面形状と異なる成形品を得ることは困難である。

25

また、PTFE粉末のホットモールドイング法と呼ばれる加熱圧縮成形法も用いられている。この方法では、屈曲疲労強度の高い成形品が得られるが、成形品中に歪みが大きく残るのでアニールの必要がある。また、一度に多数の成形品を

得ることが困難であり、特殊な成形品を得る場合のみに限られている。

従って、所望のPTFE成形品を得るためには、PTFEの粉末を圧縮成形して予備成形品を作り、予備成形品を焼成して得られる成形品を切削加工することが一般的に行われている。しかしながら、この方法は作業効率が悪いので、作業効率が改善されたPTFEの成形法の開発が望まれている。

また、超高分子量のテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)およびエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)は、熔融粘度が $10^3 \sim 10^5$ ポアズの市販されているPFAおよびETFEに比べて、耐ストレスクラック性、耐衝撃性および機械的強度に優れている。しかしながら、このような超高分子量のPFAやETFEも、PTFEと同様に、押出成形または射出成形によって成形することが容易ではないと考えられる。

上述のように、フッ素樹脂の成形が一般的に容易ではないが、例えば射出成型法を改善しようとする試みが種々なされており、例えば、特開平6-234141号公報において、いわゆるフラッシュフロー成形によるフッ素樹脂の成形方法が提案されている。このような成形方法により、フッ素樹脂の形成方法は改善されたが、必ずしも満足できるものではない。

例えば、PTFEのようなフッ素樹脂を射出成形する場合には、例えば、ホッパーにおいてフッ素樹脂がブリッジを形成するため、スクリーにフッ素樹脂を連続的に供給するのが容易でないという問題や、また、フッ素樹脂を供給するスクリーでは樹脂が滑り易く、樹脂の送りがうまく行き難いというような問題点がある。これは、フィブリル化し易く、摩擦係数が小さいというフッ素樹脂固有の性質に基づくものと考えられる。

このような問題点は、機械的にブリッジを壊したり、滑りにくいスクリー形状を開発すること等により基本的には解決できるものではあるが、そのような解決策は必ずしも最良のものとは言えず、フッ素樹脂を一層効率的に成形できる新たな方法を提供することが未だに望まれている。

### 発明の開示

従って、本発明が解決しようとする課題は、超高分子量フッ素樹脂をも含む種々のフッ素樹脂の新たな成形方法であって、上述の問題点を、現状の成形方法を実施する場合より少なくとも軽減する成形方法、好ましくは一層効率的に解決する成形方法を提供し、好ましくは、ダイ押出またはラム押出により得られる成形品より複雑な形状の成形品を（より好ましくは切削加工のような二次加工の必要性を軽減または解消して）得ることを可能にすることにある。

第1の要旨において、本発明は、熔融状態のフッ素樹脂を金型へ供給して冷却・固化することによりフッ素樹脂の成形品を得る、フッ素樹脂成形方法であって、熔融状態のフッ素樹脂がその熔融温度以上の温度に保持された金型内に供給されることを特徴とする成形方法を提供する。

第2の要旨において、本発明は、熔融状態のフッ素樹脂を金型へ供給して冷却・固化することによりフッ素樹脂の成形品を得る、フッ素樹脂成形方法であって、成形に使用するフッ素樹脂として、フッ素樹脂を予めゲル化解砕したフッ素樹脂を用いる成形方法を提供する。本発明の第2の要旨の方法では、一般的に実施されている種々の成形と同様に、金型の温度はフッ素樹脂の熔融温度より低くてもよく、例えば（フッ素樹脂の熔融温度－50℃）以上であって、フッ素樹脂の分解開始温度より低くてよい。

しかしながら、本発明の第2の要旨において特に好ましい態様では、熔融状態のフッ素樹脂を金型へ供給して冷却・固化することによりフッ素樹脂の成形品を得るに際して、熔融状態のフッ素樹脂がその熔融温度以上の温度に保持された金型内に供給される。即ち、本発明の第2の要旨の方法は、第1の要旨の方法と組み合わせると特に効率的にフッ素樹脂を成形することが可能となる。

尚、本発明において、フッ素樹脂の熔融温度とは、フッ素樹脂のいわゆる融点であり、後述するように、示差走査熱量計によって測定される。

更に、本発明は、上述のような本発明の方法により形成されるフッ素樹脂の成形品を提供する。即ち、フッ素樹脂の成形において、金型の温度をその熔融温度以上として成形した場合に得られる成形品、ゲル化解砕したフッ素樹脂を用いて成形した場合に得られる成形品、また、金型の温度をその熔融温度以上とし、ゲ

ル化解砕したフッ素樹脂を用いて成形した場合に得られる成形品を提供する。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の方法に使用できる金型の模式的断面図である。

5 図 2 は、高周波誘導加熱により金型を加熱する本発明の成形方法の工程を順に金型の断面図にて模式的に示す図である。

図 3 は、本発明の方法を実施する場合に好適に使用できるプリプラ式射出成形機の模式的断面図である。

10 図 4 は、本発明の方法を実施する場合に好適に使用できる射出プレス成形法の工程を順に金型の断面図にて模式的に示す図である。

図 5 は、本発明の方法を実施する場合に好適に使用できるインライン式射出成形機の模式的断面図である。

図 6 は、本発明の実施例にて作製した成形品の模式図である。

尚、図面において引用番号は、以下の要素を示す：

- 15 1 0…金型、1 1…固定金型、1 2…移動金型、  
1 3…キャビティ、1 4…圧縮用プレート、1 5…ノズル、2 0…金型、  
2 1…キャビティ、2 3…キャビティ規定表面、2 4…高周波誘導加熱コイル、  
2 5…フッ素樹脂、2 6…成形品、3 0…プリプラ式射出成形機、  
3 1…ホッパー、3 2…シリンダー、3 3…スクリュー、  
20 3 4…射出用シリンダー、3 5…キャビティ、3 6…連絡通路、  
3 7…プランジャー、3 8…ノズル、4 0…固定金型、4 1…フッ素樹脂、  
4 2…可動金型、4 3…成形品、5 0…成形機、5 1…ホッパー、  
5 2…シリンダー、5 3…スクリュー、5 5…ノズル。

### 25 発明を実施するための形態

いずれの要旨の本発明においても、フッ素樹脂とは、フッ素原子がポリマー構造の一部分を構成する樹脂である。特に、上述のような従来の成形方法では成形の効率が悪いフッ素樹脂を、本発明では対象とするフッ素樹脂に含めることができる。具体的には、熔融粘度が少なくとも  $10^5$  ポアズであるものが含まれる。

フッ素樹脂の熔融粘度の上限は、熔融状態で金型にフッ素樹脂を供給できる限り、特に限定されるものではないが、例えば $10^{13}$ ポアズの熔融粘度を有するフッ素樹脂をも対象とすることができる。例えば、熔融粘度が $10^5 \sim 10^{13}$ ポアズ、好ましくは $10^5 \sim 10^{12}$ ポアズのフッ素樹脂を本発明の方法に使用することができる。

本発明の方法に使用できるフッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンもしくはビニリデンフルオライドの単独重合体またはそれらの2種以上からなる共重合体、あるいはテトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体、クロロフルオロエチレンとエチレンとの共重合体を例として挙げるることができる。

具体的には、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー）、FEP（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレンコポリマー）、ECTFE（エチレン／クロロトリフルオロエチレンコポリマー）等のポリマーが本発明の方法に使用できるフッ素樹脂に含まれる。中でも、PTFEが本発明の方法に特に好都合に使用できる。更に、これらのポリマーのいずれかの組み合わせ（例えばコンパウンドのような混合物）であってもよい。

この組み合わせが非相溶性である場合、本発明の熔融温度および分解開始温度は、組み合わせを構成する成分が有する熔融温度および分解開始温度の内のそれぞれ最も高いものおよび最も低いものをいう（尚、同じ成分が最も高い熔融温度および最も低い分解開始温度の双方を有しても、異なる2種の成分がそれぞれ最も高い熔融温度および最も低い分解開始温度を有してもよい）。この組み合わせが相溶性である場合、本発明の熔融温度および分解開始温度は、相溶物についての熔融温度および分解開始温度である。

本発明において用いることのできるPTFEには、例えば2重量%以下の共重合性単量体で変性されたテトラフルオロエチレンの共重合体（通常、粉末形態）

が含まれる。この変性に用いる共重合性単量体としては、炭素数3～6のパーフルオロアルケン（例えばヘキサフルオロプロピレン）、炭素数3～6のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）たとえばパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などがあげられる。これら変性共重合体は、PTFE単独重合体と同様に溶融粘度が高く、通常の方法では押出成形または射出成形することは容易ではない。

更に、本発明の方法に使用するフッ素樹脂には、超高分子量PFA（溶融粘度 $10^5 \sim 10^7$ ポアズ）および超高分子量ETFE（溶融粘度 $10^6 \sim 10^7$ ポアズ）も含まれる。

本発明において使用するフッ素樹脂は、本発明の方法に悪影響を及ぼさない限り（即ち、成形することが不可能とならない限り）、必要に応じて、他の成分、例えば添加剤および/または助剤等を適当量で含んでよい。そのような添加剤としては、充填剤（ガラス繊維、グラファイト、二硫化モリブデン、炭素繊維、ブロンズなど）、着色剤等を例示できる。

尚、PTFEのモールディングパウダーまたはファインパウダーのような微粉末の樹脂は、流動性が必ずしも十分でない場合があるので、本発明において使用するフッ素樹脂は、易流動性を有する粉末状（または粒状もしくは顆粒状）形態であるもの（いわゆる造粒品）がより好ましい。そのような樹脂を用いると、ホッパーに樹脂を投入したときにブリッジを形成し難く、スクリーに供給されることが促進されるので好都合である。

本発明の方法において使用するのが特に好ましいフッ素樹脂は、上述の本発明の方法において使用できる種々のフッ素樹脂を、予めゲル化解砕したもの（本明細書において、「ゲル化解砕フッ素樹脂」とも呼ぶ）である。本明細書において、予めゲル化解砕したものとは、微粉末または粉末状フッ素樹脂（以下、単に「粉末状フッ素樹脂」と呼ぶ。）をゲル化させて一体化した後、それを粉砕して得られるものを意味する。尚、一般的に市販されている、「モールディングパウダーまたはファインパウダー」と呼ばれる粉末状フッ素樹脂は、このゲル化解砕を適用できる粉末状フッ素樹脂である。

本明細書において、「ゲル化」とは、重合して得られた粉末状フッ素樹脂に、次のような熱処理を施すことを意味する：



不活性雰囲気または空気中において、（フッ素樹脂の熔融温度より約50℃低い温度）～（フッ素樹脂の分解開始温度）の範囲の温度、好ましくはフッ素樹脂の熔融温度以上かつその分解開始温度未満の温度、より好ましくは熔融温度より約20℃高い温度～熔融温度より約80℃高い温度の範囲内の温度に、重合後に初めて、所定時間（例えば1～5時間）曝し、その後、フッ素樹脂の熔融温度以下の温度に冷却する、好ましくは徐冷する熱処理。

従って、重合により得られたフッ素樹脂は、ゲル化以前には、上述のような高温における熱履歴を経していない。

「ゲル化」処理した粉末状フッ素樹脂の個々の粒子は、それぞれ粒子形状を維持しながらも全体としては弱い結合力で一体に結合しているため、これを成形機に供給するために、所定寸法を有する粒状物となるように粉砕する必要がある、本明細書では、この粉砕を「解砕」と呼ぶ。この解砕は、いずれの適当な手段で実施してもよく、例えば粉砕機を用いて実施できる。解砕する所定寸法は、成形品、成形機の条件等に応じて適宜決定できるが、一般的には、5mm以下の粒子寸法、例えば平均粒子寸径が1mm～3mmとなるように解砕すればよい。

尚、従来技術によりフッ素樹脂の成形品を製造する際に発生する切削屑（即ち、フッ素樹脂の圧縮成形により得られる予備成形品を焼成し、その後、予備成形品を切削する時に発生する、現在は廃棄している切削屑）は、上述のようなゲル化処理を実質的に受けているので、そのような切削屑を粉砕することによって、本発明に基づいてゲル化解砕フッ素樹脂として使用することができる（勿論、切削屑の寸法が上述のように小さい場合には、粉砕しなくてもゲル化解砕樹脂として使用できる）。また、本発明の効果を損なわない範囲で未焼成の粉末状フッ素樹脂（またはゲル化処理していない粉末状フッ素樹脂）をゲル化解砕フッ素樹脂と混合して使用することもできる。

このような「ゲル化解砕」により、フッ素樹脂は、それを成形する、特に射出成形するのに好ましい特性を有することになる。特に、一般的な射出成形機を使用する場合に従来から問題となっていたホッパー部分においてフッ素樹脂がブリッジを形成し易いという問題点や樹脂を供給するスクリーンで樹脂が滑りやすく、樹脂の送りがうまく行き難いという問題点が、同じ成形機を用いる場合であって

も、軽減され、好ましくは解消される。

上述の「ゲル化」処理によって、フッ素樹脂の物性の変化は種々生じていると推察されるが、少なくとも樹脂の見掛密度が増加する。換言すれば、このような密度の増加は、粉末状フッ素樹脂の粒子自体の密度が増加し、フッ素樹脂が「引き締まった」と表現できる。密度の増加は、ゲル化の条件、フッ素樹脂の種類およびグレード等に応じて異なるが、一般的には、ゲル化による粉末粒子自体の密度増加の結果としてフッ素樹脂の見掛密度が30～200%増える。

従って、本発明において、「ゲル化」したフッ素樹脂とは、ゲル化していないフッ素樹脂と比較した場合、成形機におけるブリッジの発生を減らすことができる、見掛密度が増えたフッ素樹脂であると定義できる。また、「ゲル化解砕フッ素樹脂」とは、そのようなゲル化したフッ素樹脂を、成形機に使用できるようにするために、粉砕することによって得られる粒状フッ素樹脂であると定義できる。加えて、ゲル化解砕したフッ素樹脂は、ゲル化していないフッ素樹脂と比較して成形機においてスクリーによる移動が容易であり、その結果、成形機のスクリー

の操作に関わる成形条件設定可能幅が広く、成形性が良好になる。

ゲル化したフッ素樹脂の方が、スクリーでの材料搬送が容易になる理由の一つとして、見掛上の粘度の低下が考えられる。粉末状フッ素樹脂は、ホッパーブリッジを発生し易いと同様の理由で、スクリー内でも結合して連続性を示し易く、その結果、強い絡み合いができた粉末状フッ素樹脂は、樹脂本来の高粘度の性質を示し、スクリーによる供給が難しい。これに比べ、ゲル化解砕したフッ素樹脂は、前述の熱履歴を経ているため、粒子内での結合力は強まっているが、粒子間の連続性（または結合）は示しづらくなっている。このため、スクリーによって加熱されても、粉末状フッ素樹脂に比べ連続性を示し難く、見掛上の粘度は低くなっているため、スクリーによる供給が容易になっている。

一つの可能性として、上述のようなゲル化したフッ素樹脂の粒子間の弱い結合、フッ素樹脂の引き締まりは、次のように考えることが可能である：

ゲル化解砕したフッ素樹脂は、その融点を超える温度においては熔融状態となるが、その場合でも、個々の粒子は粘度が高いために元の粒子形態を崩すことなく実質的に保持し、その結果、隣接する粒子同士は、実質的に点接触に近い状態

で接触したままである。尚、重合後、ゲル化前の熱履歴を経っていない粉末フッ素樹脂は、個々の粒子が球形に近い状態で、好ましくはゲル化時に実質的に無荷重で、融点を超えるため、ゲル化解砕したフッ素樹脂もその形態を残している。

従って、ゲル化処理の時に隣接している粒子同士は、相互に接触する面積が小さく、そのような接触部分において溶融したフッ素樹脂が融着して隣接する粒子同士が結合し、フッ素樹脂は全体として解砕が必要な程には一体化すると考えられる。接触面積が小さいため、この結合は強固なものではなく、最も弱い場合では、相当弱い力（例えば手で加えることができる力）によってでも結合を分離できる場合がある。

また、このような粒子間の結合は、フッ素樹脂が融点より低い温度に曝される場合であっても、例えば融点より約50℃低い温度～融点の範囲の温度においても、曝される時間が長くなったり、荷重が負荷されれば、粒子の表面同士が結合して同様に一体化する。

上述のゲル化の温度のような高温にフッ素樹脂を曝すと、粒子内のポリマー鎖の運動が盛んになって、粒子内でポリマー鎖が相互に絡み合っより小さく且つ密な構造となりやすく、その結果として、粒子が収縮するとともに、その密度が大きくなると考えられる。このことはフッ素樹脂の個々の粒子に着目すると、粒子の寸法が、ゲル化によって元の寸法より小さくなり、その分に対応して密度が大きくなったと考えることができる。

先にも説明したように、上述のゲル化解砕フッ素樹脂を用いて成形する場合、金型の温度は、フッ素樹脂の溶融温度以上の温度であっても、あるいは溶融温度より低い温度（但し、溶融温度より約50℃低い温度以上）であってもよい。しかしながら、好ましい金型の温度は、溶融温度～（フッ素樹脂の分解開始温度より50℃低い温度）の範囲である。より好ましい金型温度は、（溶融温度より50℃高い温度）～（溶融温度より100℃高い温度）の範囲である。従って、以下の説明では、金型の温度をフッ素樹脂の溶融温度以上の温度に加熱して成形する場合を主として説明するが、フッ素樹脂としてゲル化解砕フッ素樹脂を使用する場合は、金型の温度は溶融温度より低くてもよい。

本発明の方法に使用できる成形方法は、以下に図面を参照して説明するように、

射出成形および特に好ましくは金型に射出した後に若しくは同時に圧縮を加える射出圧縮成形方法である。このような成形方法は、自体周知の方法であり、本発明の方法は、そのような方法において、金型の温度および／またはゲル化碎フッ素樹脂を使用する点において実質的に異なり、これにより、従来の成形方法と比較した場合、成形を効率的に実施できる。

本明細書において用いるフッ素樹脂の溶融粘度とは、樹脂の製造後、溶融温度より約50℃低い温度以上のような温度における熱履歴を実質的に受けていないフッ素樹脂の粘度であり、特開平10-53624号公報（またはWO98/06762もしくはEP-A 0919575）及び特開平6-234141号公報に記載された方法に基づいて測定される溶融粘度を意味する。

フッ素樹脂の溶融粘度が $10^7 \sim 10^{13}$ （単位：ポアズ）程度であると予想される場合（樹脂の種類および他の物性等により当業者が溶融粘度を経験的に概略予想できる）は、次の方法により測定した粘度を意味する。

測定装置としてレオメトリクス社製粘弾性測定機RDS-2を使用し、380℃において剪断速度1.26 rad/sでの $\eta^*$ （動的粘度）を測定した値である。

フッ素樹脂の溶融粘度が $10^5 \sim 10^8$ （単位：ポアズ）程度である場合（樹脂の種類および他の物性等により当業者が溶融粘度を経験的に概略予想できる）は、キャピラリーフローテスト（株）島津製作所製）を用いて以下の表1の温度・荷重で測定される溶融粘度（単位：ポアズ）を意味する：

【表1】

フッ素樹脂	温度 (°C)	荷重 (kgf)
PFA	380	7
FEP	380	7
PCTFE	240	100
PVDF	230	7
ETFE	300	7
ECTFE	300	7

本発明において、金型の加熱温度は、成形に使用するフッ素樹脂の溶融温度以上である（勿論、ゲル化解砕フッ素樹脂の場合は、溶融温度より低くてもよい）が、成形品の品質に悪影響を及ぼす程に高くてはならない。成形品に悪影響を及ぼす温度は、目的とする成形品に応じて異なる。しかしながら、一般的には、金  
5 型の加熱温度は、（フッ素樹脂の溶融温度）～（フッ素樹脂の分解開始温度－50℃）が好ましく、フッ素樹脂の溶融温度より50℃～100℃高い温度がより好ましい。いずれの場合であっても、フッ素樹脂の分解開始温度を越えて金型を加熱するのは好ましくない。

本発明の方法において、使用する金型は、一般的に射出成形及び射出圧縮成形  
10 に使用される金型であって、所定温度に加熱できるものであれば特に限定されるものではない。例えば、図1に模式的に断面図で示すような金型を使用できる。この金型10は、固定金型11および移動金型12によりキャビティ13が規定され、このキャビティは圧縮用プレート14を矢印の方向に（位置Aから位置Bに向かって）移動させることによりその体積を変えることができるようになって  
15 いるのが好ましい。また、移動金型12がキャビティの体積を変えることができる構造であってもよい。

固定金型11には、射出成形機のノズル15を取り付けることができ、このノズルを介して溶融したフッ素樹脂がキャビティ13に供給される。キャビティ13を規定する金型11および12ならびにプレート14の表面は、成形すべきフ  
20 ッ素樹脂の溶融温度以上の所定温度に加熱される。

本発明の方法において、上述のような温度への金型の加熱は、いずれの方法により実施してもよい。即ち、樹脂を成形する場合に金型の加熱に一般的に用いられる方法（例えば金型に埋設したカートリッジヒーターを使用する方法）を使用  
25 できる。しかしながら、好ましい態様では、高周波誘導加熱を用いて金型、特にそのキャビティを規定する金型の表面部分のみを選択的に加熱する。

例えば、図2において金型の断面図にて模式的に示すように、金型20のキャビティ21を規定する表面23の形状と実質的に相補的な形状を有する高周波誘導加熱コイル24を準備し、これを金型のキャビティ内に配置し、コイルに電流を通して高周波誘導加熱により所定の金型温度（または若干の温度低下を考慮し

てそれより少し高い温度)に加熱する(図2(a)参照)。その後、コイル24を金型20から取り出す(図2(b)参照)。次に、金型を閉じて、金型の表面が所定温度に保持されている間に、熔融状態のフッ素樹脂25を成形機ノズル15を介して金型内に供給する(図2(c)参照)。その後、樹脂が冷却されて固

5 化して成形品26が形成されるのを待つ(図2(d)参照)。冷却後、金型を開いて成形品26を金型から取り出す(図2(e)参照)。

このように、高周波誘導加熱を用いる場合、金型の表面およびその直下の薄層部分のみ(図2の斜線部分に対応)が高温に急速に加熱され、それ以外の部分はそれほど加熱されないので、樹脂を供給した後の冷却が速やかに進行する。従っ

10 て、成形のサイクル時間を短縮できるという利点がある。

本発明の方法は、フッ素樹脂の熔融温度以上の温度を保持した状態の金型に、一般的な射出成形機を用いて熔融させた樹脂を供給することにより実施することができる。本発明の方法において、フッ素樹脂の熔融は、いずれの適当な方法で実施してもよいが、一般的に射出成形に際して用いられる熔融方法を適用してよ

15 い。例えば、フッ素樹脂の熔融は、成形機のシリンダーおよび/またはスクリューを加熱して、それらから熱を樹脂に伝えることにより、更に、スクリューとシリンダーとの間でフッ素樹脂が混練される時の剪断エネルギーによる発熱等を利用することにより、実施してよい。

特に、好ましい1つの態様では、図3に模式的に示すようないわゆるプリプラ

20 式射出成形機を使用する。

この成形機30は、ホッパー31から供給されたフッ素樹脂をシリンダー32および/またはスクリュー33により加熱しながら混練して可塑化して熔融させる。所定量の熔融した樹脂を、加熱/保温機能を有する射出用シリンダー34内の樹脂保持キャビティ35に供給して一旦そこに溜め、その後、スクリューとキャ

25 ビティとの間の連絡通路36を適当な手段で遮断し(例えばスクリューの先端部により通路を閉鎖することにより遮断する)、その後、射出用プランジャー37を用いてキャビティ35からノズル38を介して金型のキャビティ39内に熔融したフッ素樹脂を射出する。

このようなプリプラ式射出成形機は、フッ素樹脂の加熱・熔融はシリンダー3

2 および/またはスクリーュー 3 3 により行われ、成形すべき樹脂の計量は、スク  
リュー 3 3 によりキャビティ 3 5 に樹脂を供給することにより行われる。従って、  
スクリーューを回転させて計量する、スクリーューのみを有する射出成形機を用いる  
場合と比較すると、スクリーューの往復動が不要となり、樹脂温度の分布が均一に  
5 出来るという利点がある。

場合により、フッ素樹脂を金型内に供給した後、金型の可動要素（例えば図 1  
のプレート 1 4）を使用して、金型内の樹脂を圧縮して高圧を保持してよく、そ  
れにより、金型内に供給された樹脂が金型全体に確実に行きわたると共に、樹脂  
全体にわたって圧力が均等に伝達されるので、金型に対応する所定の形状を有し、  
10 密度が高くかつ均一な成形品を得ることができる。

尚、上述のプリプラ式射出成形機のように、溶融した樹脂を一旦キャビティ内  
に溜めて射出成形すべき樹脂の量を計る場合において、溶融樹脂供給側（例えば  
上述のプリプラ式射出成形機ではスクリーュー 3 3 側）より高い背圧をキャビティ  
3 5 に作用させた状態で保持し、キャビティ内に樹脂を供給するには加圧状態で  
15 樹脂を供給する必要があるようにするのが好ましい。これは、例えば、上述のプ  
リプラ式射出成形機を用いる場合では、射出用プランジャー 3 7 にある程度の圧  
力を作用させておくことにより実施できる。

このようにすると、フッ素樹脂の溶融・混練中に同伴される気体（例えば空  
気）が圧縮されて気体の占める体積が小さくなったり、スクリーュー後方に排出さ  
20 れるので、気体の存在による樹脂計量の誤差が抑制されるという利点がある。従  
って、本発明の 1 つの好ましい態様では、背圧が作用するキャビティ内にその背  
圧を上回る圧力でキャビティ内に溶融したフッ素樹脂を供給して一旦キャビティ  
内に保持し、そのキャビティから溶融したフッ素樹脂を金型内に供給する。

射出成形機としてプリプラ式以外に、プランジャー式およびインラインスクリ  
ュー式も本発明のフッ素樹脂の射出形成には適している。プランジャー式の場合、  
25 ピストンロッドの移動によりホッパー直下に計量のための空間を作り、その空間  
にフッ素樹脂を落とした後、ピストンロッドを前方に移動させ、フッ素樹脂を前  
方に送る。

この方法では、ピストンロッドは樹脂の射出のために前方に移動するが、その

時に樹脂供給をするので、供給のための圧力は射出圧力そのもので、一般的に200～600Kg/cm<sup>2</sup>と大きく、材料を送る力はインラインスクリー式に比べて大きい。また、フッ素樹脂の供給のための空間が大きく、ブリッジも発生し難い。

- 5       インラインスクリー式では、フッ素樹脂の供給はスクリー回転により連続的に供給ができ、均一可塑化が容易である。しかし、材料の送り力には摩擦が影響し、摩擦係数の小さなフッ素樹脂ではロスが大きく不利で且つ材料を落とし込む空間が小さいため、ブリッジが発生し易いので注意を要する。

- 本発明の別の態様では、本発明の方法を射出プレスを用いて成形を実施する。  
10       即ち、本発明の方法を射出圧縮成形法で実施する。この態様では、例えば金型の断面を模式的に示す図4のように、所定温度に保持された開いた固定金型40内に熔融したフッ素樹脂41を供給し（図4（a）参照）、その後、対の可動金型42により開いた金型を閉じて圧縮することにより樹脂を賦形し（図4（b）参照）、その後、対の型42を保持した状態で冷却する（図4（c）参照）。その後、金型を開いて成形品43を取り出す。  
15

- このような射出プレスの態様では、閉じた金型に樹脂を供給する通常の射出成形と異なり、熔融樹脂の金型への供給に際してより小さい射出圧ですみ、金型内において樹脂全体に均一に圧力が作用するので強度の局部的なムラの無い成形品43が得られる。また、固化する際に圧縮力が作用しているので、収縮による変形を最小限に押さえることができる。  
20

- 本発明の更に別の態様では、図5に模式的に示すようないわゆるインライン射出成形機を用いて、本発明の方法を実施する。図5に示す成形機50では、ホッパー51からフッ素樹脂をスクリー53によって輸送し、スクリーの先端部に輸送された樹脂を、スクリーによってノズル55を介して金型のキャビティ内に供給する構造になっている。スクリーの先端部においては、背圧が輸送された樹脂に作用した状態で、スクリーにより樹脂が輸送されてくる。  
25

      この場合において、金型は、射出されている樹脂の圧力がある閾値より大きくなると、射出前に予め形成されていたキャビティの体積が広がる構造のものであってもよく、この場合、キャビティ空間が広がり樹脂が充填し易く、且つ適切な



背圧があるため、空気が逃げやすいという利点がある。具体的には、樹脂を供給する前の状態では、金型は、図4(c)に示すような閉じたキャビティを規定し、その状態で樹脂を供給し、樹脂の射出圧力に応じて移動金型42が上向きに移動して開いて図4(b)に示すような状態となり、その後、開いた移動金型42を下向きに移動させて圧縮して成形品を得る構造である。

本発明の方法において、熔融したフッ素樹脂を金型内に所定量で供給する場合、いずれの速度で樹脂を供給してもよいが、可能な限度においてゆっくり樹脂を供給するのが好ましい。

好ましい態様では、熔融樹脂を金型内に供給するノズル38の出口における樹脂の供給速度を、 $10^7 \text{ sec}^{-1}$ 以下、好ましくは $10^4 \text{ sec}^{-1}$ 以下の剪断速度とする。尚、剪断速度は、ノズル断面が円形の場合、次の式により表される： $\gamma = 4Q / \pi R^3$ （式中、 $\gamma$ は剪断速度 ( $\text{sec}^{-1}$ )、 $Q$ は樹脂の射出量 ( $\text{cc} / \text{sec}$ )、 $R$ はノズル先端の内径（半径、 $\text{cm}$ ）を表す（瀬戸正二他著「射出成形」、株式会社プラスチック・エージ発行、1970年7月1日増訂第6版の38頁参照）。従って、所望の剪断速度は、ノズル先端の内径および射出量を適当に選ぶことによって得ることができる。

剪断速度が $10^4 \text{ sec}^{-1}$ 以上となると、熔融した樹脂が金型内に供給される時に、粒子状形態になり易い。そのような樹脂は、熔融温度以上に保持されている金型内においては、容易に合一するが、場合によっては、金型表面から離れた場所では、粒状形態のまま冷却されて固化することもあり得、その場合には、粒子の周囲に空隙が存在することになる。そのような場合、樹脂供給後の圧縮により、空隙を最小限に減らすことができる。

しかしながら、最も好ましいのは、金型内に樹脂を供給するに際して、そのような粒子が形成されないことである。この粒子形成を避けるためには、樹脂の供給速度をある程度小さくするのが好ましく、その臨界的な剪断速度が $10^4 \text{ sec}^{-1}$ である。勿論、使用する樹脂、熔融樹脂の温度により影響されるが、上述の速度が目安の臨界値である。より好ましい態様において、熔融樹脂を供給する場合の剪断速度は、 $1 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ である。また、樹脂をノズルから供給する場合に、剪断速度が過度に大きいと、樹脂に剪断応力が作用し、その結果、応

力による熱および機械的な作用により分子量が小さくなる恐れもある。このような観点からも、熔融樹脂をゆっくりと金型のキャビティ内に供給するのが好ましく、供給時の剪断速度は、例えば $10 \sim 10^2 \text{ s e c}^{-1}$ であってよい。

5 本発明の方法では、シリンダーに充填されたフッ素樹脂は好ましくはフッ素樹脂の熔融温度以上かつ分解開始温度より低い温度で熔融されるのが好ましい。その結果、熔融状態でノズルから射出される場合であっても、ノズルにおける剪断に起因する温度上昇によるフッ素樹脂の分子量の著しい低下は生じない。例えば、このような条件で超高分子量PFA（熔融粘度 $10^5 \sim 10^7$ ポアズ）または超  
10 高分子量ETFE（熔融粘度 $10^6 \sim 10^7$ ポアズ）を射出成形すると、成形品の分子量の低下は少なく、通常のPFA（熔融粘度 $10^4 \sim 10^5$ ポアズ）またはETFE（熔融粘度 $10^3 \sim 10^4$ ポアズ）の成形品より耐熱性、摩擦摩耗性および繰返し屈曲疲労特性において、一層優れた成形品が得られる。

尚、本発明においてフッ素樹脂の熔融温度は、示差走査熱量計（パーキンエルマー（PERKIN ELMER）社製 DSC-7；second up）により測定される値  
15 （℃）である。また、フッ素樹脂の分解開始温度は、示差熱天秤計（（株）島津製作所製、TGA-50；昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空气中）により測定される値（℃）である。尚、ゲル化解砕フッ素樹脂を用いて成形する場合、金型温度の目安となる熔融温度および分解開始温度は、ゲル化する前のフッ素樹脂について測定される熔融温度および分解開始温度である。

20 本発明において、金型内に供給した熔融樹脂を冷却し、それにより固化させる、即ち、冷却・固化する。この冷却の程度は、樹脂が固化するのであれば、特に限定されるものではなく、目的とする成形品に応じて当業者であれば適宜に選択できる。例えばフッ素樹脂の熔融温度より $100^\circ\text{C}$ 低い温度まで、好ましくは室温まで冷却して金型を開いて成形品を取り出す。

25

#### 産業上の利用の可能性

本発明の方法では、金型温度がフッ素樹脂の熔融温度より高い温度であるので、金型内に射出された樹脂は、射出後であっても、熔融状態を保持しているため、樹脂が十分に溶着した状態で、複雑な形状であっても所望の形状を有する成形品

が得られる。そのため、本発明の方法によれば、超高分子量のフッ素樹脂も含めて、フッ素樹脂を容易に効率的に成形することができる。得られた成形品は、切削加工面が少ないため切削または高次のケバ立ちなどの問題がなく、高温薬液中での繰返し屈曲疲労特性、摩擦摩耗特性などが優れている。

5 本発明の方法は、射出成形機を用いて単一の射出成形工程で実質的に所望の成形品を得ることができるので、フッ素樹脂の加工コストを大幅に低下させることができる。また、フッ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、摩擦摩耗特性、耐侯性などに優れるため、本発明の方法により得られる成形品は、特にパッキン、フランジ、ガスケット、軸受、スリーブおよび薬液用バルブ、ポンプなどの摺動  
10 部品、シール部品などにおいて有用なものである。

更に、フッ素樹脂としてゲル化解砕したものを使用すると、成形機においてブリッジの発生が抑制され、また、スクリュウの操作に関して融通性が広がるため、より効率的な射出成形が可能となる。

## 15 実施例

### 実施例 1

図 1 に示した金型を装着した、図 3 に示す射出成形機を用いて顆粒状タイプの PTFE (商品名: ニューポリフロン TFE M-111 の水中造粒により得られた造粒品、熔融粘度:  $6 \times 10^9$  ポアズ、平均粒子径  $500 \mu\text{m}$ 、見掛密度:  
20  $0.90 \text{ g/cm}^3$ 、真密度:  $2.17 \text{ g/cm}^3$ 、熔融温度:  $324^\circ\text{C}$ 、分解開始温度:  $493^\circ\text{C}$ 、ダイキン工業 (株) 製) を射出成形した。

まず、スクリュウ 33 およびシリンダー 32 によりフッ素樹脂を混練熔融し、ノズル 15 (38) (内径  $5.0 \text{ mm}$ ) を有するシリンダーキャビティ 35 内に一旦充填した。射出用シリンダー 34 の温度を  $440^\circ\text{C}$  に加熱して熔融状態で保持  
25 した。この樹脂を、ノズル 15 から切断速度  $8 \times 10 \text{ sce}^{-1}$  で、内径  $40 \text{ mm}$  × 厚み  $20 \text{ mm}$  の金型のキャビティ 13 (キャビティ内の圧縮用プレート 14 の先端が位置 A にある状態) 内に 25 秒で射出し、熔融フッ素樹脂でキャビティ 13 内を充填した。

この射出時のキャビティ温度 (金型表面 23 の温度) は、金型全体をカート

リッジヒータで常時250℃に保った状態で、金型を開き、その表面（深さ0.2mm）を高周波誘導加熱装置24にて瞬間的に加熱して、350℃にしてあった。その後、金型を閉じ、上述のようにフッ素樹脂を射出し、175kgf/cm<sup>2</sup>の圧縮圧をかけてキャビティー内の圧縮用プレート14の先端を位置Bまで移動（キャビティー寸法：内径40mm×厚み13mm、圧縮割合35%）した。

フッ素樹脂から金型表面を介して金型内部に熱が伝導することにより、金型の表面の温度が短時間（約2分）で低下し、それにより樹脂を冷却固化させた。金型表面温度が250℃になった時点で金型を開いて成形品を取り出した。得られた成形品の外観は白化や融着不足がなく良好であり、その比重は2.2であった。

フッ素樹脂の特性及び射出成形条件等を以下の表2に示す。

なお、表2において、成形品の外観は白化がなく融着が良好なものを○で表現した。尚、キャビティー内の圧縮割合（%）は式： $\left\{ \frac{\text{（射出時のキャビティー容積）} - \text{（圧縮後のキャビティー容積）}}{\text{（射出時のキャビティー容積）}} \right\} \times 100$ により算出される。

## 実施例2

実施例1のPTFEに代えて、実施例2では超高分子量PFA（溶融粘度 $5 \times 10^5$ ポアズ）を使用した以外は、表2に示す条件にて実施例1を繰り返した。これらの結果も、併せて表2に示す。

【表 2】

	実施例No.	単位	1	2	
原料特性	フッ素樹脂の種類	—	PTFE	PFA	
	熔融粘度	poise	$6 \times 10^9$	$5 \times 10^5$	
	熔融温度	°C	324	304	
	分解開始温度	°C	493	459	
射出成形条件	成形機ノズル内径	mm	5.0	5.0	
	シリンダー温度	°C	440	440	
	剪断速度	sec <sup>-1</sup>	80	160	
	キャビティー 金型表面温度	樹脂供給時	°C	350	320
		成形品取出時	°C	250	200
	圧縮圧	kgf/cm <sup>2</sup>	175	100	
	キャビティー内圧縮割合	%	35	35	
	射出時間	秒	25	12	
成形品 外観	成形品の外観	—	○	○	
	成形品の比重	—	2.2	2.2	

### 実施例 3

以下の手順で、ゲル化解砕フッ素樹脂を製造した：

- 5 顆粒状 PTFE（商品名：ニューポリフロンTFE M-137、熔融粘度： $5 \times 10^9$  ポアズ、平均粒子径  $400 \mu\text{m}$ 、見掛密度： $0.80 \text{g/cm}^3$ 、真密度： $2.17 \text{g/cm}^3$ 、熔融温度： $323^\circ\text{C}$ 、分解開始温度： $493^\circ\text{C}$ 、ダイキン工業（株）製）をステンレススチール製バットに  $5 \text{cm}$  の厚さで敷き詰め、
- 10 オープンに入れて空気中で加熱した。加熱は、オープン温度を 2 時間で室温から  $365^\circ\text{C}$  まで昇温し、その温度で 2.5 時間保持し、その後、室温まで 4 時間で冷却した。

得られたフッ素樹脂の外観は、個々の粒子が元の形態を保持しながらも一体に融着したブロックの形態であった。このブロックを粉碎機（回転刃式）で解砕し、

平均粒子寸法が1 mmの粒状のゲル化解砕フッ素樹脂を得た。このゲル化解砕フッ素樹脂の見掛密度は、 $1.05 \text{ g/cm}^3$ であった。

5 得られたゲル化解砕フッ素樹脂を図5に示す射出成形機および図4に示すタイプの金型（但し、射出時に金型が開くタイプ）を用いて図6に模式的に示す成形品を作製した。成形条件および成形品の評価（表2の場合と同様）を以下の表3  
10 に示す。尚、樹脂の金型への充填時には、約 $50 \text{ kgf/cm}^2$ の背圧を金型に作用させてあり、充填初期においては金型に変化は生じないが、充填終期において樹脂圧が高くなるため、背圧に打ち勝って金型が10 mm開いた。その後、約 $200 \text{ kgf/cm}^2$ の圧縮圧を加え、金型温度が $250^\circ\text{C}$ 以下となって離型可能となるまで圧力を加えたままであった。

#### 実施例4

以下の手順で、ゲル化解砕フッ素樹脂を製造した：

15 粉末状PTFEとして商品名：ニューポリフロンTFE M-111（溶融粘度： $6 \times 10^9$ ポアズ、平均粒子径 $33 \mu\text{m}$ 、見掛密度： $0.35 \text{ g/cm}^3$ 、真密度： $2.17 \text{ g/cm}^3$ 、溶融温度： $324^\circ\text{C}$ 、分解開始温度： $493^\circ\text{C}$ 、ダイキン工業（株）製）を使用してステンレススチール製バットに5 cmの厚さで敷き詰め、オーブンに入れて空気中で加熱した。加熱は、オーブン温度を2  
20 時間で室温から $365^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度で2.5時間保持し、その後、室温まで4時間で冷却した。

得られたフッ素樹脂の外観は、個々の粒子が元の形態を保持しながらも一体に融着したブロックの形態であった。このブロックを実施例3と同様に解砕し、平均粒子寸法が1 mmの粒状のゲル化解砕フッ素樹脂を得た。このゲル化解砕フッ素樹脂の見掛密度は、 $0.75 \text{ g/cm}^3$ であった。

25 実施例3と同様に、得られたゲル化解砕フッ素樹脂を用いて図6に模式的に示す成形品を作製した。成形条件および成形品の評価（表2の場合と同様）を以下の表3に示す。

#### 実施例5

以下の手順で、ゲル化解砕フッ素樹脂を製造した：

粉末状PTFE（商品名：ポリフロンTFE M-12、熔融粘度： $3 \times 10^{10}$ ポアズ、平均粒子径 $25 \mu\text{m}$ 、見掛密度： $0.29 \text{g}/\text{cm}^3$ 、真密度： $2.16 \text{g}/\text{cm}^3$ 、熔融温度： $328^\circ\text{C}$ 、分解開始温度： $493^\circ\text{C}$ 、ダイキン工業（株）製）をステンレススチール製バットに $5 \text{cm}$ の厚さで敷き詰め、オープンに入れて空気中で加熱した。加熱は、オープン温度を2時間で室温から $385^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度で3時間保持し、その後、室温まで5時間で冷却した。

得られたフッ素樹脂の外観は、個々の粒子が元の形態を保持しながらも一体に融着したブロックの形態であった。このブロックを実施例3と同様に解砕し、平均粒子寸法が $500 \mu\text{m}$ の粒状のゲル化解砕フッ素樹脂を得た。このゲル化解砕フッ素樹脂の見掛密度は、 $0.53 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

実施例3と同様に、得られたゲル化解砕フッ素樹脂を用いて図6に模式的に示す成形品を作製した。成形条件および成形品の評価（表2の場合と同様）は以下の表3に示すようであった。

【表 3】

	実施例No.	単位	3	4	5	
原料特性	フッ素樹脂の種類	—	ゲル化 PTFE	ゲル化 PTFE	ゲル化 PTFE	
	熔融粘度	poise	$5 \times 10^9$	$6 \times 10^9$	$3 \times 10^{10}$	
	熔融温度	°C	323	324	328	
	分解開始温度	°C	493	493	493	
射出成形条件	成形機ノズル内径	mm	5	5	5	
	シリンダー温度	°C	460	460	480	
	剪断速度	sec <sup>-1</sup>	$10^3$	$10^3$	$10^3$	
	キャビティー 金型表面温度	樹脂供給時	°C	350	380	420
		成形品取出時	°C	250	250	250
	圧縮圧	kgf/cm <sup>2</sup>	200	200	200	
	射出時間	秒	10	10	10	
成形品特性	成形品の外観	—	○	○	○	
	成形品の比重	—	2.17	2.17	2.16	

5 実施例1および2では、成形操作においてブリッジ形成が生じたが、機械的にブリッジを壊す（例えば棒で樹脂を押込む）ことにより、それに伴う実質的な問題は生じなかった。また、実施例3～5では、成形操作において問題は全く生じなかった。



## 請求の範囲

1. 熔融状態のフッ素樹脂を金型へ供給して冷却・固化することによりフッ素樹脂の成形品を得るフッ素樹脂成形方法であって、熔融状態のフッ素樹脂がその  
5 熔融温度以上の温度に保持された金型内に供給されることを特徴とする成形方法。
2. 金型は、フッ素樹脂の熔融温度より $0^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ 高い温度に保持されている請求項1記載の方法。
3. フッ素樹脂は、 $10^5$ ポアズ～ $10^{13}$ ポアズの熔融粘度を有する請求項1  
または2記載の方法。
- 10 4. フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/  
パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン/  
ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフ  
ッ化ビニリデン、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン/ク  
15 ロロトリフルオロエチレンコポリマーから選択される請求項1～3のいずれかに  
記載の方法。
5. 高周波誘導加熱により金型を加熱する請求項1～4のいずれかに記載の方  
法。
6. 成形は射出圧縮法により実施する請求項1～5のいずれかに記載の方法。
7. 成形はプリプラ式射出成形機を用いて実施する請求項1～6のいずれかに  
20 記載の方法。
8. 背圧が作用するキャビティ内にその背圧を上回る圧力でキャビティ内に溶  
融したフッ素樹脂を供給し、そのキャビティから熔融したフッ素樹脂を金型内に  
供給する請求項7に記載の方法。
9. 成形はプランジャー式射出成形機を用いて実施する請求項1～6のいずれ  
25 かに記載の方法。
10. 成形はインラインスクリュウ式射出成形機を用いて実施する請求項1～  
6のいずれかに記載の方法。
11. 熔融したフッ素樹脂は、 $10^4\text{ s e c}^{-1}$ 以下の剪断速度で金型内に供給  
する請求項1～10のいずれかに記載の方法。

12. フッ素樹脂は、ゲル化解砕フッ素樹脂である請求項1～11のいずれかに記載の方法。

5 13. 熔融状態のフッ素樹脂を金型へ供給して冷却・固化することによりフッ素樹脂の成形品を得るフッ素樹脂成形方法であつて、フッ素樹脂は、ゲル化解砕フッ素樹脂であることを特徴とする成形方法。

14. 金型は、(フッ素樹脂の熔融温度-50℃)～(フッ素樹脂の分解開始温度)に保持されている請求項13記載の方法。

15. フッ素樹脂は、 $10^5$ ポアズ～ $10^{13}$ ポアズの熔融粘度を有する請求項13または14記載の方法。

10 16. フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン/クロロトリフルオロエチレンコポリマーから選択される請求項13～15のいずれかに記載の方法。

15

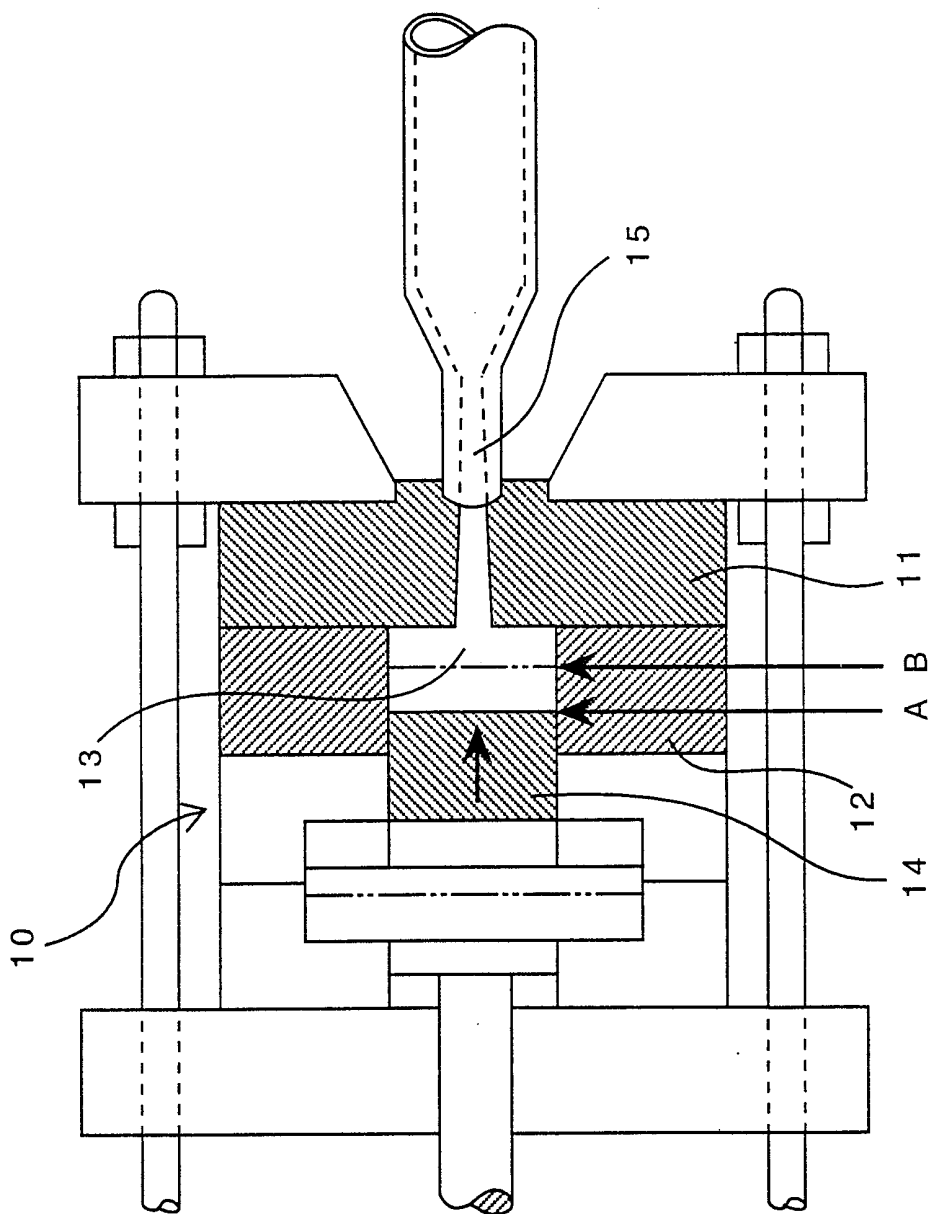
17. 成形は射出圧縮法により実施する請求項13～16のいずれかに記載の方法。

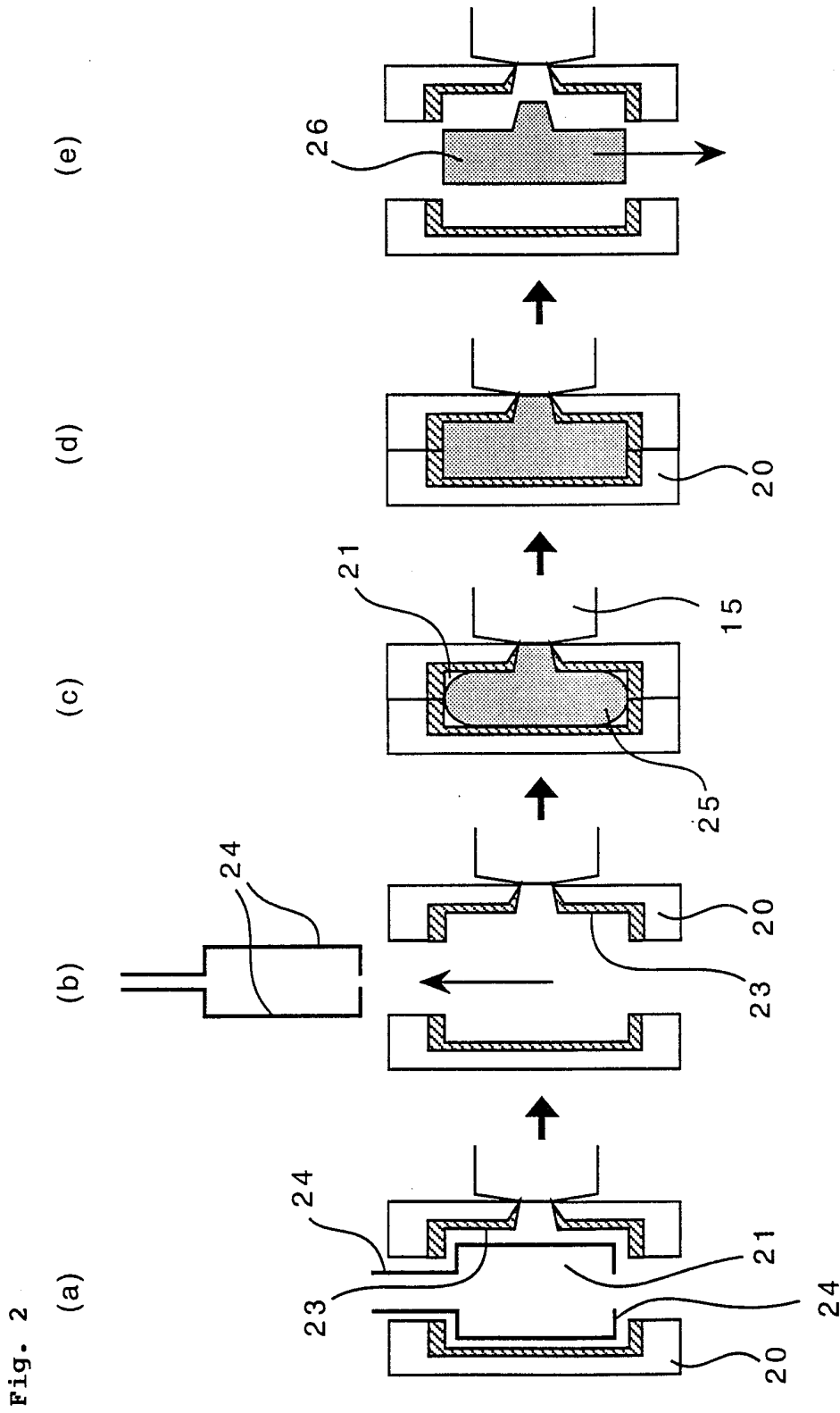
18. 熔融したフッ素樹脂は、 $10^7 \text{ sec}^{-1}$ 以下の剪断速度で金型内に供給する請求項13～17のいずれかに記載の方法。

20 19. 熔融したフッ素樹脂は、 $10^4 \text{ sec}^{-1}$ 以下の剪断速度で金型内に供給する請求項13～18のいずれかに記載の方法。

20. 請求項1～19のいずれかに記載の方法により形成されるフッ素樹脂成形品。

Fig. 1





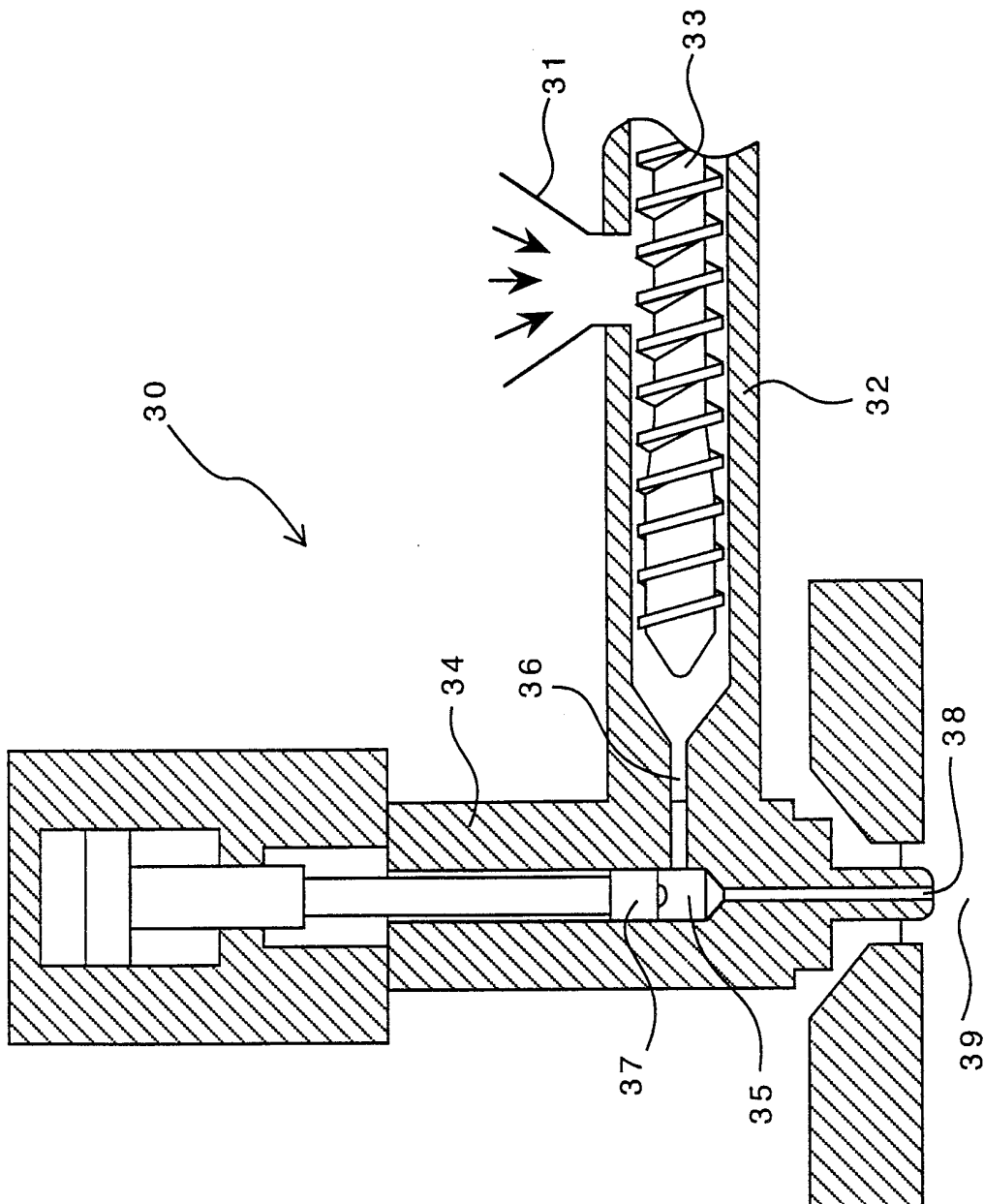


Fig. 3

Fig. 4

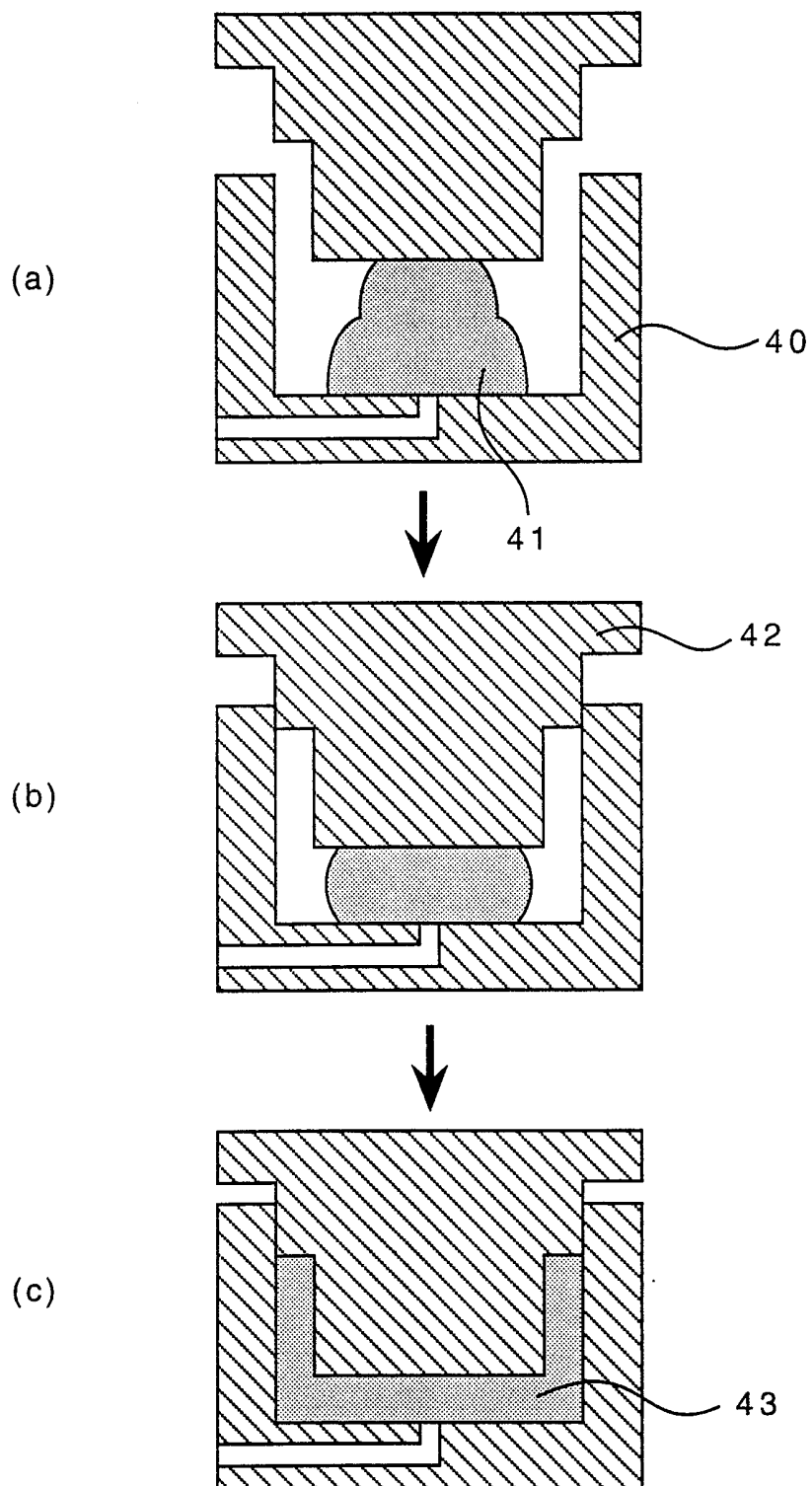


Fig. 5

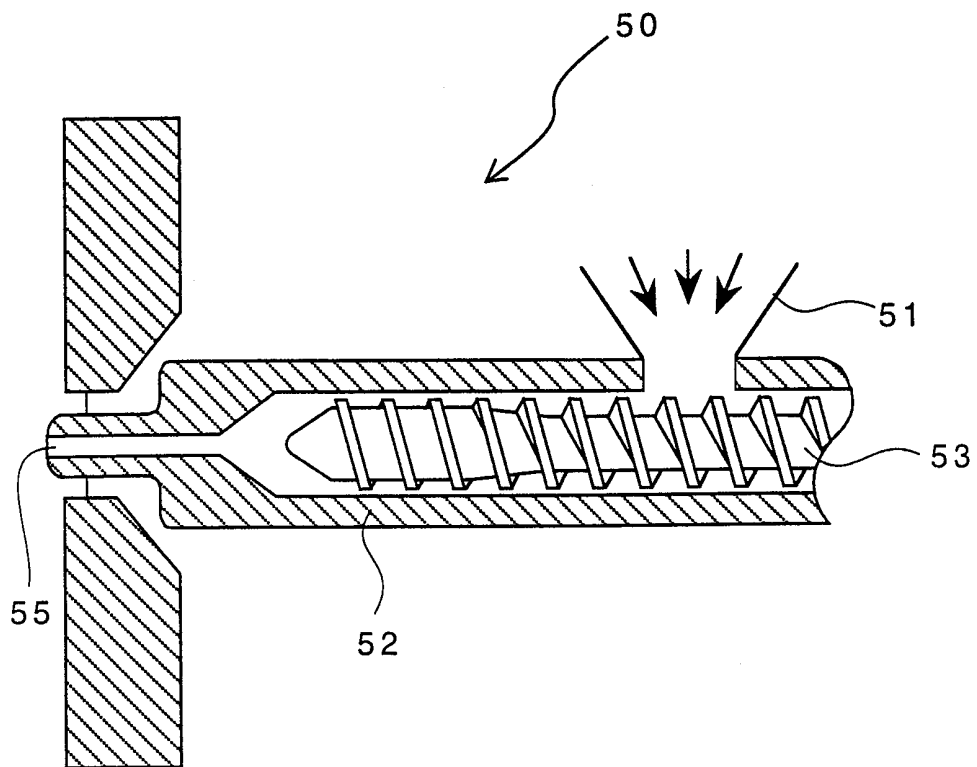
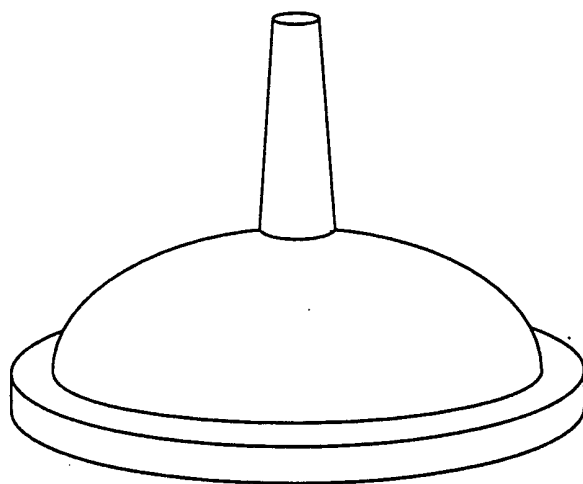


Fig. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/03142

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> B29C45/00, B29C45/73  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> B29C45/00-45/84  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG), 「fluoro, melt」		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 6-270221, A (Komatsu Ltd.), 27 September, 1994 (27. 09. 94), Claims ; Par. No. [0001] ; drawings (Family: none)	1-12 13-20
A	JP, 6-234141, A (Daikin Industries, Ltd.), 23 August, 1994 (23. 08. 94) (Family: none)	1-20
A	JP, 57-169335, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 9 October, 1982 (09. 10. 82) (Family: none)	1-20
A	JP, 59-120433, A (Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 12 July, 1984 (12. 07. 84) (Family: none)	1-20
A	JP, 33-5837, B1 (SES Societe Danbesuchiman Korekuchifu), 31 July, 1958 (31. 07. 58) (Family: none)	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 7 September, 1999 (07. 09. 99)		Date of mailing of the international search report 21 September, 1999 (21. 09. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer   Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl <sup>6</sup> B29C45/00, B29C45/73	
B. 調査を行った分野	
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl <sup>6</sup> B29C45/00-45/84	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの	
日本国公開実用新案公報 1971-1999年      日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年      日本国実用新案登録公報 1996-1999年	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)	
WPI (DIALOG), 「fluoro, melt」	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示
X A	JP, 6-270221, A (株式会社小松製作所), 27. 9月. 1994 (27. 09. 94), 特許請求の範囲, 項目【0001】及び図面 (ファミリーなし)
A	JP, 6-234141, A (ダイキン工業株式会社), 23. 8月. 1994 (23. 08. 94) (ファミリーなし)
A	JP, 57-169335, A (三井石油化学工業株式会社), 19. 10月. 1982 (19. 10. 82) (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1-12 13-20
	1-20
	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07. 09. 99	21.09.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加藤友也 電話番号 03-3581-1101 内線 3430
	4F 8824

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-120433, A (三井フロロケミカル株式会社), 12. 7月. 1984 (12. 07. 84) (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 33-5837, B1 (エス、イー、エス、ソシエテ、ダン ベスチスマン、コレクチフ), 31. 7月. 1958 (31. 0 7. 58) (ファミリーなし)	1-20