

明 細 書

発明の名称：

充填材入りフッ素樹脂シート、その製造方法およびガスケット

技術分野

[0001] 本発明は、充填材入りフッ素樹脂シート、その製造方法およびガスケットに関する。

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。

[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クリープ特性等を向上させたものがあり、ガスケット等に使用されている。

[0004] ガスケット用の素材として適した充填材入りフッ素樹脂シートは従来知られており、たとえば、特開 2 0 0 4 - 3 2 3 7 1 7 号公報（特許文献 1）には、膨潤性鉱物および充填材（膨潤性鉱物を除く。）を含有する、ガスケット用の素材に適した充填材入りフッ素樹脂シートが記載されている。

[0005] また、特開 2 0 0 7 - 2 5 3 5 1 9 号公報（特許文献 2）には、フッ素樹脂、充填材（タルク、クレーなど）および特定の溶剤を含有するシート形成用樹脂組成物を特定の条件下で圧延する工程を含むフッ素樹脂シートの製造方法が開示され、この製造方法により、高い応力緩和性および高い気密性が両立した、ガスケット材料に適した充填材入りフッ素樹脂シートが得られることが記載されている。

[0006] 一方、特定のモース硬度を有する充填材が配合されたフッ素樹脂材料も従来知られている。たとえば、特公平 6 - 7 4 8 1 0 号公報（特許文献 3）には、テトラフルオロエチレン樹脂を主成分として含み、酸化クロム、炭化ケイ素、酸化アルミニウム及びそれらの少なくとも一種の含有物からなる研磨

材から選ばれる少なくとも一種であって、且つモース硬度5以上、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 未満の粉末を0.5～10重量%含むしゅう動部材料が開示され、この特定の研磨剤によってPTFEの耐磨耗特性が改善されると記載されている。

- [0007] また、特開平8-239682号公報（特許文献4）には、モース硬度が9以上であり、かつ平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である無機微粒子を、0.003～0.3容量%配合したことを特徴とする、PTFEを含む合成樹脂をベースとした摺動部材組成物が開示され、各種の合成樹脂材料に対し、高いモース強度を有する無機微粒子を、微量添加することによって、相手材の損傷や摩擦の増加を来すことなく耐磨耗性に優れた合成樹脂摺動材料を得ることができる」と記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-323717号公報
特許文献2：特開2007-253519号公報
特許文献3：特公平6-74810号公報
特許文献4：特開平8-239682号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1および2などに記載された、充填材としてクレー、タルクなどを含む、従来の充填材入りフッ素樹脂シートからなるガスケットには、応力緩和性の点で、特に高温で使用した場合の応力緩和性の点でさらなる改善の余地があった。
- [0010] 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、応力緩和性、特に高温での応力緩和性に優れた充填材入りフッ素樹脂シート、その製造方法および充填材入りフッ素樹脂シートからなる応力緩和性に優れたガスケットを提供することを目的とする。

- [0011] なお、特許文献3および4には、フッ素樹脂（P T F E等）に高硬度の充填材を配合することによって、フッ素樹脂シートの応力緩和性を改善できることや、高硬度の充填材が配合されたフッ素樹脂をガスケット材料として用いることは、記載ないし示唆されていない。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、鋭意研究した結果、特定の充填材を含有するフッ素樹脂シートによって上記の問題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0013] 本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、フッ素樹脂と修正モース硬度が8以上の無機充填材とを、体積比でフッ素樹脂：無機充填材＝30～55：70～45（ただし、両者の合計は100である。）の割合で含有することを特徴としている。
- [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、修正モース硬度が8以上の無機充填材および加工助剤を含有し、フッ素樹脂と無機充填材との体積比（フッ素樹脂：無機充填材）が30～55：70～45（ただし、両者の合計は100である。）であるシート形成用樹脂組成物を圧延する工程を含むことを特徴としている。
- [0015] 前記無機充填材としては、ダイヤモンド、六方晶窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化タングステン、 α -アルミナ、炭化タンタル、熔融ジルコニア、ざくろ石、黄玉およびジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも1種の材料が挙げられる。
- [0016] 本発明のガスケットは、本発明の充填材入りフッ素樹脂シートからなることを特徴としている。

発明の効果

- [0017] 本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、応力緩和性、特に高温での応力緩和性に優れている。
- [0018] 本発明の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法によれば、応力緩和性、特に高温での応力緩和性に優れ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。

[0019] 本発明のガスケットは、応力緩和性、特に高温での応力緩和性に優れている。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0021] 〔充填材入りフッ素樹脂シート〕

本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、フッ素樹脂と修正モース硬度が 8 以上の無機充填材とを、体積比でフッ素樹脂：無機充填材＝30～55：70～45（ただし、両者の合計は100である。）の割合で含有することを特徴としている。

[0022] <フッ素樹脂>

前記フッ素樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）、変性PTFE、フッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂（ETFE）、三フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）、四フッ化エチレンー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ーパーフロロアルキル共重合樹脂（PFA）などが挙げられる。これらの中でも、押出成形、圧延などを行う際の加工性の面で、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）が好ましく、乳化重合によって得られたPTFEが特に好ましい。

[0023] 前記フッ素樹脂としてPTFEが用いられる場合には、前記フッ素樹脂に上述したPTFE以外のフッ素樹脂が、少量、たとえば10質量%（フッ素樹脂の合計量を100質量%とする。）以下の量で含まれていても良い。

[0024] 前記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ションを用い、これを後述する無機充填材と混合した後に水を除去しても良い。

[0025] 前記フッ素樹脂および後述する無機充填材は、体積比で、フッ素樹脂：無機充填材＝30～55：70～45、好ましくは40～55：60～45（ただし、両者の合計は100である。）の割合となる量で用いられる。体積比がこの範囲にある充填材入りフッ素樹脂シートは、高温での応力緩和性に

優れる。一方、無機充填材の割合が上記範囲よりも過小（フッ素樹脂の割合が上記範囲よりも過大）であると、無機充填材が高温でのフッ素樹脂の流動を抑制し難くなるため、フッ素樹脂シートの高温での応力緩和性が悪化する（応力緩和率が高くなる。）。

[0026] < 充填材 >

本発明においては、充填材として、修正モース硬度が8以上、好ましくは12以上の無機充填材が用いられる。本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、充填材としてこのような材料が用いられているため、高温での応力緩和性に優れる。

[0027] 前記無機充填材の具体例としては、ダイヤモンド（修正モース硬度＝15）、六方晶窒化ホウ素（修正モース硬度＝14）、炭化ホウ素（修正モース硬度＝14）、炭化ケイ素（修正モース硬度＝13）、窒化ケイ素（修正モース硬度＝12）、炭化タングステン（修正モース硬度＝12）、 α -アルミナ（修正モース硬度＝12）、炭化タantal（修正モース硬度＝11）、溶融ジルコニア（修正モース硬度＝11）、ざくろ石（修正モース硬度＝10）、黄玉（修正モース硬度＝9）およびジルコニア（修正モース硬度＝8）等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] 前記無機充填材の平均粒径は、好ましくは3～30 μm 、さらに好ましくは4～20 μm である。この平均粒径の値は、レーザー回折散乱法（測定範囲（粒子径）0.03～1000 μm ）で測定した場合の値である。

[0029] < 充填材入りフッ素樹脂シート >

このように構成された本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、応力緩和性、特に高温での応力緩和性に優れており、具体的には、200℃応力緩和率（JIS R3453に準拠、加熱温度のみ100℃から200℃に変更）は、好ましくは40%以下、さらに好ましくは、35%以下である。

[0030] 本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、応力緩和性、特に高温での応力緩和性に優れているので、ガスケットに用いることができ、本発明の充填材

入りフッ素樹脂シートからなるガスケットは、高温下（たとえば200℃以上）で長期に渡って使用できる。

[0031] 本発明のガスケットは、本発明の充填材入りフッ素樹脂シートを所望の形状に切り抜くことにより容易に製造できる。

[0032] 〔充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法〕

本発明の充填材入りフッ素樹脂シートは、充填材として上記の特定の材料を用いる点を除いて、従来公知の方法によって製造することができる。

[0033] 製造方法としては、圧延方式、スカイプ方式の製造方法が挙げられ、圧延方式の製造方法が好ましい。

[0034] 圧延方式の製造方法としては、前記フッ素樹脂および前記無機充填材ならびに分留温度が120℃以下である石油系炭化水素溶剤を30質量%以上（ただし、加工助剤質量を100質量%とする。）含む加工助剤を含有する原料組成物からなる押出成形体を、ロール温度を40～80℃として圧延する圧延工程を含む製造方法が挙げられ、この製造方法における加工助剤、製造条件等の詳細は特許文献2に記載されている。

[0035] 充填材入りフッ素樹脂シートの圧延方式の製造方法は、一般に、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>

攪拌工程では、フッ素樹脂、無機充填材、加工助剤を任意の順序で攪拌、混合し、シート形成用樹脂組成物を調製する。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] 前記フッ素樹脂および前記無機充填材の種類および配合割合は、製造しようとするフッ素樹脂シートの組成に対応するように設定すれば良い。

[0038] 前記加工助剤としては、従来公知の加工助剤、たとえば、石油系炭化水素溶剤、アルコール類、水などが挙げられる。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C、アイソパーG、アイソパーM（エクソンモービル（有））などが挙げられる。

[0039] <予備成形工程>

予備成形工程では、前記シート形成用樹脂組成物を押出成形し、プリフォーム（押出成形物）を製造する。

[0040] 押出成形には、従来公知の押出成形機を用いることができる。

[0041] 押出成形の際には、必要により、含まれる加工助剤などがあまり揮散しないような温度で加熱してもよい。

[0042] 押出成形物（プリフォーム）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。

[0043] 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。

[0044] <圧延工程>

予備成形工程に続く圧延工程では、プリフォームを、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。

[0045] 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（たとえば3～50回）繰り返すことが好ましい。圧延を繰り返すことにより、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。

[0046] 二軸ロールにより前記プリ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/秒としてプリフォームを圧延すればよい。

[0047] <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、フッ素樹脂の融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。

[0048] <焼成工程>

焼成工程では、乾燥後シートをツツ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、過度の高温ではツツ素系有害ガスが発生することとを考慮すると、ツツ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。

実施例

[0049] 以下、本発明の製造方法を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0050] <試験方法>

応力緩和性：

厚さ1.5mmのシートから試験片を作成し、この試験片について加熱温度を10.0℃から20.0℃に変更した点を除いてJIS R3453に準拠して応力緩和率を測定した。

[0051] [実施例1]

PTFEフアインパウダー(CD-1、旭硝子(株)製、密度：2.2g/cm³) 1,000g、炭化ケイ素(#1200、昭和電工(株)製、修正モース硬度：13、平均粒径：約10μm、密度：3.2g/cm³) 1,450g、フアインパーC(炭化水素系有機溶剤、分留温度：97～104℃、エクスモーター(有) 250g、およびフアインパーG(炭化水素系有機溶剤、分留温度：158～175℃、エクスモーター(有) 250g

をニーダーで5分間混合した後、室温(25℃)で16時間放置することにより熟成させ、シート形成用組成物を調製した。

[0052] この組成物を、室温(25℃)で、口金300mm×20mmの押出機で押し出し、フアインパーを作成した。

[0053] このフアインパーを、ロール径700mm、ロール間隔20mm、ロール

速度 6 m/分、ロール温度 40 °C の条件下で二軸ロールにより圧延した。この圧延の直後に、得られたシートを、ロール間隔を 10 mm として再度圧延した。さらに、この圧延の直後に、得られたシートを、ロール間隔を 5 mm として再度圧延した。最後に、この圧延の直後に、得られたシートを、ロール間隔を 1.5 mm として再度圧延し、厚さ 1.5 mm のシートが得られた。

[0054] このシートを室温 (25 °C) で 24 時間放置し溶剤を除去した後、電気炉内で 350 °C で 3 時間焼成し、シートガasketを得た。

[0055] このシートガasketの応力緩和率は 29 % であった。

[0056] [実施例 2]

炭化ケイ素に替えて、 α -アルミナ (A-42、昭和電工 (株) 製、修正モース硬度 : 12、平均粒径 : 約 4 μ m、密度 : 3.9 g/cm³) を 1,770 g 用いた以外は実施例 1 と同様の方法でシートガasketを製造した。このシートガasketの応力緩和率は 31 % であった。

[0057] [比較例 1]

炭化ケイ素に替えて、クレー (NK-300、昭和 KDE (株) 製、修正モース硬度 : 2.5、平均粒径 : 10 μ m、密度 : 2.6 g/cm³) を 1,180 g 用いた以外は実施例 1 と同様の方法でシートガasketを製造した。このシートガasketの応力緩和率は 50 % であった。

[0058] [比較例 2]

炭化ケイ素に替えて、タルク (K-1、日本タルク (株) 製、修正モース硬度 : 1、平均粒径 : 7 μ m、密度 : 2.8 g/cm³) を 1,270 g 用いた以外は実施例 1 と同様の方法でシートガasketを製造した。このシートガasketの応力緩和率は 58 % であった。

[0059] [比較例 3]

α -アルミナ 1,770 g に替えて、 α -アルミナを 1,090 g 用いた以外は実施例 1 と同様の方法でシートガasketを製造した。

[0060] このシートガasketの応力緩和率は 51 % であった。

[0061] [表1]

表 1

項目			単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
PTFE		CD-1	g	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
無機充填材	炭化ケイ素	#1200	g	1,450				
	α アルミナ	A-42	g		1,770			1,090
	クレー	NK-300	g			1,180		
	タルク	K-1	g				1,270	
PTFE体積比率 (PTFEと充填材との合計を100体積%とする。)			体積%	50	50	50	50	62
助剤	アイソパーC		g	125	125	125	125	125
	アイソパーG		g	125	125	125	125	125
厚さ			mm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
応力緩和率			%	29	31	50	58	51

請求の範囲

- [請求項1] フッ素樹脂と修正モース硬度が8以上の無機充填材とを、体積比でフッ素樹脂：無機充填材＝30～55：70～45（ただし、両者の合計は100である。）の割合で含有することを特徴とする充填材入りフッ素樹脂シート。
- [請求項2] 前記無機充填材が、ダイヤモンド、六方晶窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化タングステン、 α -アルミナ、炭化タンタル、熔融ジルコニア、ざくろ石、黄玉およびジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からな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。
- [請求項3] 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からなるガセット。
- [請求項4] フッ素樹脂、修正モース硬度が8以上の無機充填材および加工助剤を含有し、フッ素樹脂と無機充填材との体積比（フッ素樹脂：無機充填材）が30～55：70～45（ただし、両者の合計は100である。）であるシート形成用樹脂組成物を圧延する工程を含む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5] 前記無機充填材が、ダイヤモンド、六方晶窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化タングステン、 α -アルミナ、炭化タンタル、熔融ジルコニア、ざくろ石、黄玉およびジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることを特徴とする請求項4に記載の充填材入りフッ素樹脂シートの製造方法。