

# 说明书

## 氟树脂片材

### 技术领域

5 本发明涉及氟树脂片材。

### 背景技术

向氟树脂中填充填充材料加工成为片状的片材，不仅保持着氟树脂所具有的耐药品性、耐热性，还通过赋予填充材料所固有的性能・特性，或者改善氟树脂的抗蠕变性的缺点，而多用于密封材料等。

10 作为这样的片材，本发明申请人在日本特开 2007-253519 号公报（专利文献 1）中，已公开了一种包含氟树脂、填充材料以及加工助剂的氟树脂片材的制造方法。作为该填充材料，可以列举粘土等。根据该制造方法，能够得到兼顾高回弹性和高密封性、且适于垫片材料的氟树脂片材。

15 然而，由于这种氟树脂片材容易成为压缩率小的硬片，在将该片材用作垫片等时，需要在高压紧力下才能得到规定的密封性。而且，如上所述，在片材坚硬的情况下，由于将该片材冲成所希望形状的垫片等的加工性差，仍有进一步改进的余地。

20 专利文献 1：日本特开 2007-253519 号公报

### 发明内容

本发明是鉴于上述问题而提出的，其目的在于提供一种氟树脂片材，该氟树脂片材在低压紧力下压缩率大，加工性好、且价格低廉。

25 本发明人为了解决上述问题进行了潜心研究，结果发现：由包含氟树脂、填充材料（不包括珍珠岩（PERLITE））、珍珠岩以及加工助剂的组合物制造得到的片材，价格低廉、压缩率大，在低压紧力下可以得到和现有产品同等或更好的密封性；将该片材冲成所希望形状的垫片等的加工性也良好，从而完成了本发明。

30 本发明的具体构成如下所示。

本发明的氟树脂片材，其特征在于：由含有（A）氟树脂、（B）填充材料（不包括珍珠岩）、（C）珍珠岩以及（D）加工助剂的用于片材形成的组合物制造得到。

相对于（A）氟树脂、（B）填充材料（不包括珍珠岩）以及（C）珍珠岩的总计 100 重量份，上述组合物中的（C）珍珠岩的含量优选为 4~20 重量份。

另外，在以下说明书中，提到的“填充材料”是指不包括珍珠岩的填充材料。

相对于（A）氟树脂、（B）填充材料（不包括珍珠岩）以及（C）珍珠岩的总计 100 重量份，上述组合物中的（D）加工助剂的含量优选为 5~50 重量份。

#### 发明效果

本发明的氟树脂片材，通过将（C）多孔结构珍珠岩、和除此以外的（B）填充材料，例如和粘土并用，能够价格低廉地制造得到。

根据本发明能够得到一种氟树脂片材，其冲成垫片等形状的二次加工性出色，且，低压紧力下压缩率大，即使在低压紧力下使用，也显示出良好的密封性。

#### 20 具体实施方式

以下进一步详细地说明本发明。

##### [氟树脂片材]

本发明的氟树脂片材的特征在于：由含有（A）氟树脂、（B）填充材料（不包括珍珠岩）、（C）珍珠岩以及（D）加工助剂的用于片材形成的组合物制造得到。

##### <（A）氟树脂>

作为上述（A）氟树脂，可以优选使用聚四氟乙烯树脂（PTFE）、改性 PTFE、聚偏氟乙烯树脂（PVDF）、四氟乙烯-乙烯共聚物树脂（ETFE）、三氟氯乙烯树脂（PCTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯乙烯共聚物树脂（FEP）以及四氟乙烯-全氟烷基共聚物树脂（PFA）等一直以来公知的氟树脂。其中，从进行挤出成形、轧制等时的加工性方面考

虑, 优选聚四氟乙烯树脂 (PTFE), 特别优选由乳液聚合得到的 PTFE 超细粉。由于 PTFE 超细粉具有在剪切力的作用下纤维化的性质, 在后述的搅拌・混合组合物中各组分的过程、以及形成片材的过程中, 可以得到由 (B) 填充材料以及 (C) 珍珠岩等构成的组合物、和/或片材,

5 因此, 可以得到密封性、机械强度优异的氟树脂片材。

在使用 PTFE 作为上述 (A) 氟树脂的情况下, 上述氟树脂中可以含有少量除了上述 PTFE 之外的氟树脂, 例如 10 重量% (将氟树脂的总重量作为 100 重量%) 以下的量。

10 作为上述 (A) 氟树脂, 可以直接使用粉末状的氟树脂, 也可以使用将氟树脂微粒分散在水中得到的分散体。

#### < (B) 填充材料 >

15 作为上述 (B) 填充材料, 不包括下述的 (C) 珍珠岩, 可以根据目的使用石墨、碳黑、膨胀石墨、活性碳、碳纳米管等碳素类填充材料; 滑石、云母、粘土、碳酸钙、氧化镁、碳化硅、氧化铝、二氧化硅等无机填充材料; 或者 PPS 等树脂的粉体等。另外, 也可以使用由碳纤维、芳纶纤维、石棉等构成的纤维长度为 10mm 以下的纤维材料作为 (B) 填充材料。

20 根据本发明, 即使在 (A) 氟树脂的填充率低、(B) 填充材料的填充率高的情况下, 也可以得到压缩率大的氟树脂片材。上述 (A) 氟树脂和上述 (B) 填充材料 (不包括珍珠岩) 的重量比, 优选为 1: 0.1~3, 更优选为 1: 0.1~2。

如果以上述含量含有 (B) 填充材料, 则可以得到填充材料特性能够充分发挥的氟树脂片材。

#### < (C) 珍珠岩 >

25 上述 (C) 珍珠岩是二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 含量高的火山岩系岩石的发泡体, 其组成为二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$  70~80%)、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~20%) 以及  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  (共计 0~10%)。作为该火山岩系岩石, 可以列举珍珠岩、黑曜石以及松脂岩等, 在本发明中, 也可以使用上述任意岩石的发泡体, 特别优选多孔结构、吸油率优异的珍珠岩。

30 这样的 (C) 珍珠岩, 质量极轻, 绝热性优异, 价格低廉不可燃。因而, 可以得到适合在高温下使用的价格低廉的氟树脂片材。

另外，由于(C)珍珠岩的吸液性优异，在本发明中认为其可以吸收用于片材形成的组合物中的(D)加工助剂。因此，从用于片材形成的组合物形成片材时，在采用下述方法(I)的情况下，在轧制工序中，将(D)加工助剂浸渍・保持在珍珠岩中的大多数孔中。因而，在轧制

5 工序中，珍珠岩的孔结构不容易崩溃，在其后的干燥工序中，使(D)加工助剂挥发，所得到的片材在珍珠岩中保持空隙(孔)。因而，尤其可以得到压缩率大、在低压紧力下具有适当的密封性的氟树脂片材。

在用于片材形成的组合物中，相对于(A)氟树脂、(B)填充材料(不包括珍珠岩)以及(C)珍珠岩的总计((A)+(B)+(C)) 100

10 重量份，上述(C)珍珠岩的量优选为4~20重量份，更优选为5~8重量份。

另外，在得到的本发明的氟树脂片材中，相对于(A)+(B)+(C)=100重量份，(C)珍珠岩的量与上述相同。

而且，(C)珍珠岩的平均粒径(用激光粒度分布分析仪测定)优选为150 $\mu$ m以下，更优选为75~125 $\mu$ m。

15

如果按上述的量含有(C)珍珠岩，并且，该(C)珍珠岩的平均粒径在上述范围内的话，则可以得到仍维持高密封性、且压缩率大的氟树脂片材。

如果在用于片材形成的组合物中，相对于(A)氟树脂、(B)填充材料(不包括珍珠岩)以及(C)珍珠岩的总计100重量份，上述(C)珍珠岩的量为5~8重量份，则尤其可以得到具有低压缩率、高密封性、高拉伸强度以及低应力松弛性等性能的氟树脂片材，因而优选。

20

#### <(D)加工助剂>

作为上述(D)加工助剂，没有特别的限制，可以使用公知的加工

25 助剂，例如，石油烃类溶剂、乙醇类、水等。

作为石油烃类溶剂的市售品，例如可以列举埃克森美孚公司制造的 Isopar C(烃类有机溶剂，分馏温度：97~104℃)、Isopar G(烃类有机溶剂，分馏温度：158~175℃)以及 Isopar M(烃类有机溶剂，分馏温度：218~253℃)，作为具有正己烷、低苯环数、低含量芳香

30 族溶剂等特性的工业用溶剂，可以列举 Japan Energy Corp.公司制造的 CACTUS SOLVENT R5N 等。

该(D)加工助剂,在制造氟树脂片材时,在采用下述方法(I)的情况下,只要轧制工序后可以含有适量的加工助剂即可;具体而言,在用于片材形成的组合物中,相对于(A)氟树脂、(B)填充材料(不包括珍珠岩)以及(C)珍珠岩的总计100重量份,(D)加工助剂的量优选为5~50重量份,更优选为10~40重量份。如果按上述量使用(D)加工助剂的话,则配合原料可以容易地进行均匀混合·分散,而且由所得到的组合物制成的片材的加工性优异。另外,制造氟树脂片材时,在采用下述方法(I)的情况下,在后述的轧制工序的初期阶段,可以使氟树脂充分溶胀,而且,在后述的烧成工序之前,加工助剂没有完全挥发,因而可以得到含有适量的加工助剂的轧制后的片材。

从本质上说,用于片材形成的组合物只由上述(A)氟树脂、(B)填充材料、(C)珍珠岩以及(D)加工助剂组成。

在制备含有上述成分的用于片材形成的组合物时,只要将上述各成分按任意顺序一次性、或者每次少量分数次添加到容器中,搅拌·混合等即可。

上述搅拌·混合方法,没有特别的限制,只要对应想要制造的氟树脂片材的组成,配合(A)氟树脂、(B)填充材料、(C)珍珠岩以及(D)加工助剂,按任意顺序搅拌·混合即可。搅拌效率不佳时,可以多添加加工助剂,在搅拌结束后,通过过滤除去多余的加工助剂。

另外,搅拌·混合时的温度,优选不使加工助剂挥发,比轧制工序中的辊温低的温度。

#### [氟树脂片材的制造方法]

本发明的氟树脂片材的制造方法,只要能够从上述用于片材形成的组合物形成氟树脂片材,则没有特别的限制,可以采用现有公知的方法;优选的方法是,使上述用于片材形成的组合物预成形,将得到的预成形体在40~80℃的辊温下轧制,其后干燥、烧成(以下也称为方法(I))。

以下具体说明该方法(I)。

#### [方法(I)]

方法(I)依次包含预成形工序、轧制工序、干燥工序以及烧成工序。

<预成形工序>

预成形工序中，将上述用于片材形成的组合物挤出成形，制成预成形体（挤出成形物）。

该预成形体的形状没有特别的限制，但如果考虑到之后的片材形成效率、片材形状的均匀性等，则优选棒状或者带状。

在本发明的制造方法中，预成形工序优选在使加工助剂不挥发、比轧制工序中的辊温低的温度下进行。

<轧制工序>

在接着预成形工序的轧制工序中，使预成形体通过以双轴辊为代

表的轧制辊之间，轧制，成形为片状。

在本发明的制造方法中，该轧制工序是在 40~80℃的辊温下进行。

如果辊温在上述范围内，则（A）氟树脂的硬度稍稍下降，氟树脂

片材更容易致密化。而且，（D）加工助剂没有完全挥发。

如果在低于 40℃的温度下进行轧制工序，则具有加工助剂变得难

以挥发的倾向。另一方面，如果在超过 80℃的温度下进行轧制的话，

则上述（D）加工助剂过度挥发，具有无法形成含压缩率大的填充剂的

氟树脂片材的倾向。另外，由于上述（D）加工助剂过度挥发，轧制工

序初期时残留的加工助剂变少，因此具有无法使（A）氟树脂充分溶胀，

不能纤维化，所得到的氟树脂片材的强度差的倾向。此外，由于组合

物中的（D）加工助剂急剧气化，产生膨胀现象，则具有氟树脂片材的

密封性下降的倾向。

而且，在本发明的制造方法中，也包含将通过上述轧制工序制造

的轧制片材进一步轧制的工序，即反复进行多次（例如 3~50 次）轧

制工序。由于轧制工序后的片材中残留适量的加工助剂，优选将轧制

次数适当调整。另外，反复进行轧制工序时，每次反复轧制都使辊间

距更窄。

通过双轴辊，将上述预成形体轧制成片材时，例如，将辊间距设

定为 0.5~20mm，以辊表面移动速度（片材挤出速度）5~50mm/秒轧

制预成形体。

<干燥工序>

干燥工序中，通过将上述轧制后的片材在常温下放置，或者在小

于氟树脂的熔点的温度下加热，除去加工助剂。

#### <烧成工序>

- 烧成工序中，在氟树脂的熔点以上的温度下加热干燥后的片材，使其烧结。作为加热温度，如果考虑到必需均匀地烧成全部片材，以及在过度的高温下会产生氟系有害气体，则虽然根据氟树脂的种类不同而多少有些差异，但是，例如适当的是 340~370℃。

#### [氟树脂片材]

- 氟树脂片材如果是从上述用于片材形成的组合物制造得到，则没有特别的限制，优选采用上述方法 (I) 制造片材。该氟树脂片材价格低廉、且压缩率大；具体而言，压缩率优选为 7% 以上，进一步优选为 8% 以上，其上限值也可以为 15%；泄漏量（密封性试验，对于  $\phi 48 \times \phi 67 \times$  厚度 1.5mm 的试验片，在表面压力 19.6MPa、氮气内压 0.98MPa 的条件下）优选为  $7.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以下，进一步优选为  $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以下，其下限值也可以为  $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。

- 如上所述的本发明的氟树脂片材可以用在垫片中，由本发明的氟树脂片材制得的垫片，可以在高温下（例如 200℃ 以上）长期使用，即使在低压紧力下也可以得到高密封性的垫片。

通过将本发明的氟树脂片材冲成所希望的形状，可以容易地制造上述垫片。本发明的氟树脂片材，易于冲裁，加工性高。

20

#### [实施例]

以下通过实施例进一步对本发明进行详细说明，但是本发明并不限于这些实施例。

#### <试验方法>

- 由厚度 1.5mm 的片材制成试验片，如下所述进行密封性测定。

#### 泄漏量（密封性）

- 将冲成尺寸为  $\phi 48\text{mm} \times \phi 67\text{mm}$  的垫片试验片安装在  $\phi 100\text{mm} \times$  高度 50mm，表面粗糙度  $R_{\text{max}}=12\mu\text{m}$  的钢法兰之间，通过压缩试验机施加载荷使表面压力为 19.6MPa ( $200\text{kgf/cm}^2\text{G}$ )。从设置在法兰上的用于压力导入的贯通孔向垫片内径一侧通入氮气使内压为 0.98MPa ( $1.0\text{kgf/cm}^2\text{G}$ ) 后，封闭压力导入配管，保持 1 小时。用压力传感器

读取保持前后的压力变化，由压力下降值求出泄漏量。

### 应力松弛

基于 ASTM F38 B 法，测定 100℃ 及 200℃ 时的应力松弛率。

### 压缩率

- 5 基于 ASTM F36，测定压缩率。

### 拉伸强度

基于 JIS R3453，测定拉伸强度。

### [实施例 1]

- 10 将 PTFE (CD-1, 旭硝子公司制造) : 17.1kg、  
微粉末粘土 (XN-D325, 安徽雪纳非金属材料有限公司制造) :  
9.6kg、  
珍珠岩 (平均粒径 100 $\mu$ m, 青岛玉州化工有限公司制造) : 1.7kg、  
烃类有机溶剂 (Isopar G, 埃克森美孚公司制造) : 7.5kg  
15 用捏合机在室温下混合 15 分钟后，在室温 (25℃) 下放置 16 小时从而使其熟化，制成用于片材形成的组合物。  
在室温 (25℃) 下，用金属口 300mm $\times$ 20mm 的挤出机挤出该组合物，制成预成型体。  
在辊径 700mm、辊间距 20mm、辊速 6m/分钟、辊温 70℃ 的条件下，用双轴辊轧制该预成型体。该轧制后，立即以辊间距 10mm 再次轧制所得到的片材。接着，同样地以逐渐变窄的辊间距 8mm、6mm、4mm、2mm、1.5mm 轧制所得到的片材 5 次，得到厚度 1.5mm 的片材。  
在室温 (25℃) 下，将该片材放置 24 小时去除加工助剂后，在 350℃ 的电炉内烧成 3 小时，得到氟树脂片材。  
25 该氟树脂片材的泄漏量 (密封性) 为  $2.1 \times 10^{-5}$  (也写成  $=2.1E-05$ ) Pa $\cdot$ m<sup>3</sup>/s, 压缩率为 9%。

### [实施例 2]

- 30 除了按以下的表 1 所示改变实施例 1 中所用的用于片材形成的组合物的配合组成，辊温变为 80℃ 以外，用和实施例 1 同样的方法制造氟树脂片材。

该氟树脂片材的泄漏量（密封性）为  $1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，压缩率为 10%。

### [实施例 3]

5 除了按以下的表 1 所示改变实施例 1 中所用的用于片材形成的组合物，在室温（25℃）下，用外径 300mm、内径 260mm 的环状口型挤出机挤出，制成预成型体之外，用和实施例 1 同样的方法制造氟树脂片材。

该氟树脂片材的泄漏量（密封性）为  $6.2 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，压缩率为 10 9%。

### [实施例 4]

除了按以下的表 1 所示改变实施例 3 中所用的用于片材形成的组合物之外，用和实施例 3 同样的方法制造氟树脂片材。

15 该氟树脂片材的泄漏量（密封性）为  $5.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，压缩率为 10%。

### [比较例 1]

除了按以下的表 1 所示改变实施例 1 中所用的用于片材形成的组合物之外，用和实施例 1 同样的方法制造氟树脂片材。

20 该氟树脂片材的泄漏量（密封性）为  $1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，压缩率为 6%。

### [比较例 2]

25 除了按以下的表 1 所示改变实施例 1 中所用的用于片材形成的组合物之外，用和实施例 1 同样的方法制造氟树脂片材。

该氟树脂片材的泄漏量（密封性）为  $1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，压缩率为 4%。

表 1

| 项目                       | 单位                   | 实施例<br>1 | 实施例<br>2 | 实施例<br>3 | 实施例<br>4 | 比较例<br>1 | 比较例<br>2 |
|--------------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| CD-1                     | kg                   | 17.1     | 17.1     | 15.6     | 15.6     | 13.3     | 17.1     |
| XN-D325                  | kg                   | 9.6      | 9.1      | 9.4      | 7.7      | 15       | 11.3     |
| 珍珠岩（平均粒径<br>100 $\mu$ m） | kg                   | 1.7      | 2.27     | 3.4      | 5.1      | 0        | 0        |
| Isopar G                 | kg                   | 7.5      | 9.4      | 8        | 9.4      | 8.6      | 7.5      |
| 密封试验 不涂布密封胶              | Pa·m <sup>3</sup> /S | 2.10E-05 | 1.1E-04  | 6.20E-04 | 5.3E-04  | 1.1E-04  | 1.1E-04  |
| 压缩率                      | %                    | 9        | 10       | 9        | 10       | 6        | 4        |
| 拉伸强度                     | MPa                  | 18       | 15.6     | 13       | 10       | 17.7     | 15.6     |
| 应力松弛 100℃                | %                    | 28       | 33       | 34       | 30       | 29       | 37       |
| 应力松弛 200℃                | %                    | 46       | 55       | 51       | 50       | 48       | 66       |

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种氟树脂片材，其特征在于：

由含有（A）氟树脂、（B）不包括珍珠岩的填充材料、（C）珍珠岩以及（D）加工助剂的用于片材形成的组合物制造得到。

5

2. 根据权利要求 1 所述的氟树脂片材，其特征在于：

相对于（A）氟树脂、（B）不包括珍珠岩的填充材料以及（C）珍珠岩的总计 100 重量份，所述组合物中的（C）珍珠岩的含量为 4~20 重量份。

10

3. 根据权利要求 1 所述的氟树脂片材，其特征在于：

相对于（A）氟树脂、（B）不包括珍珠岩的填充材料以及（C）珍珠岩的总计 100 重量份，所述组合物中的（D）加工助剂的含量为 5~50 重量份。