

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672429号
(P3672429)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005. 7. 20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005. 4. 28)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

C 0 8 J 3/12
C 0 8 J 3/28
C 0 8 J 5/16
// C 0 8 L 27:12

C 0 8 J 3/12 CEWA
C 0 8 J 3/28 CEW
C 0 8 J 5/16 CEW
C 0 8 L 27:12

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-13851
(22) 出願日 平成10年1月27日(1998. 1. 27)
(65) 公開番号 特開平10-316762
(43) 公開日 平成10年12月2日(1998. 12. 2)
審査請求日 平成15年2月21日(2003. 2. 21)
(31) 優先権主張番号 特願平9-62769
(32) 優先日 平成9年3月17日(1997. 3. 17)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005120
日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目6番1号
(73) 特許権者 000004097
日本原子力研究所
千葉県柏市末広町14番1号
(74) 代理人 100068021
弁理士 絹谷 信雄
(72) 発明者 柳生 秀樹
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社パワーシステム研究所内
(72) 発明者 山本 康彰
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社パワーシステム研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質ふっ素樹脂粉体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

融点が325 以下であり、結晶化熱量が40 J / g 以下である改質ふっ素樹脂からなることを特徴とする改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項 2】

前記改質ふっ素樹脂は、テトラフルオロエチレン系重合体からなる請求項 1 記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項 3】

前記改質ふっ素樹脂は、融点が305 以下であり、結晶化熱量が26 J / g 以下である請求項 1 記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項 4】

前記改質ふっ素樹脂は、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)系共重合体から

2

なる請求項 3 記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項 5】

前記改質ふっ素樹脂は、融点が275 以下であり、結晶化熱量が9 J / g 以下である請求項 1 記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項 6】

前記改質ふっ素樹脂は、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン系共重合体からなる請求項 5 記載の改質ふっ素樹脂粉体。

10 【請求項 7】

前記改質ふっ素樹脂は、ふっ素樹脂に酸素不存在下で、且つその融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量 1 k Gy ~ 10 MGy の範囲で照射したものである請求項 1 記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐磨耗性や耐クリープ性に優れた摺動部品、シール部品、パッキン、ガスケット、半導体製造用容器・治具等を実現できる改質ふっ素樹脂粉体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ふっ素樹脂は、低摩擦性、耐熱性、電気特性や耐薬品性に優れており、産業用、民生用の各種用途に広く利用されている。しかし、ふっ素樹脂は摺動環境下や高温での圧縮環境下で、摩擦やクリープ変形が大きく、使用できないケースがある。このため、ふっ素樹脂に充填剤を加えたことにより摩擦やクリープ変形を改善する対策がとられてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、充填剤を加える方法では、充填剤がふっ素樹脂固有の優れた性質を低下させるため、その利用範囲が制限されることが多く、必ずしも満足の行くものではなかった。

【0004】

従って、本発明の目的は、優れた耐摩擦性、耐クリープ性を有し、しかも、ふっ素樹脂本来の良好な特性を実現できる改質ふっ素樹脂粉体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の目的を達成するため、融点が325以下であり、結晶化熱量が40J/g以下である改質ふっ素樹脂からなる改質ふっ素樹脂粉体を提供することにある。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に使用されるふっ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン系重合体（以下PTFEという）、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）系共重合体（以下PFAという）、あるいはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体（以下FEPという）が挙げられる。

【0007】

上記PTFEの中には、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、（パーフルオロアルキル）エチレン、あるいはクロロトリフルオロエチレン等の共重合性モノマーに基づく重合単位を1モル%以下含有するものも含まれる。また、上記共重合体形式のふっ素樹脂の場合、その分子構造の中に少量の第3成分を含むことは有り得る。

【0008】

本発明においては、改質ふっ素樹脂の物性を融点が325以下であり、結晶化熱量が40J/g以下と規定しているが、融点及び結晶化熱量が上記値を越えると、耐

磨耗性や耐クリープ性が著しく低下するためである。なお、ふっ素樹脂がPFAのときは、融点が305以下、結晶化熱量が26J/g以下とすることが好ましく、FEPのときは融点が275以下、結晶化熱量が9J/g以下とすることが好ましい。

【0009】

本発明において、熱特性の評価には示差走査熱量計(DSC)を用い、50~360の間で10/minの昇・降温スピードにより昇温、降温を2サイクル繰り返し、2回目の昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク温度を融点とし、2回目の降温時の発熱ピークとベースラインに囲まれたピーク面積からJISK7122に準じ、結晶化熱量を求める。

【0010】

本発明の改質ふっ素樹脂は、ふっ素樹脂を酸素不存下で、且つその融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1kGy~10MGyの範囲で照射することにより製造することができる。この場合、改質ふっ素樹脂粉体は、シート、ブロック又はその他の形状のふっ素樹脂成形体に電離性放射線を照射した後機械的に粉碎したものであってもよく、又、ふっ素樹脂粉体に電離性放射線を照射し、必要に応じ照射後機械的に粉碎したものであってもよい。いずれの場合にも、照射後の粉体粒径は成形性、加工性、他樹脂への添加性等を考慮すると、1mm以下であることが好ましい。又、単独のふっ素樹脂に対して電離性放射線を照射してもよく、2種又は2種以上のふっ素樹脂混合物に電離性放射線を照射してもよい。

【0011】

ふっ素樹脂を改質するときの電離性放射線の照射は、酸素不存のもとで行い、また、その照射線量は1kGy~10MGyの範囲内が望ましい。本発明においては、電離性放射線としては、 γ 線、電子線、X線、中性子線、あるいは高エネルギーイオン等が使用される。

【0012】

また、電離性放射線の照射を行うに際しては、ふっ素樹脂をその結晶融点以上に加熱しておくことが望ましい。すなわち、例えばふっ素樹脂としてPTFEを使用する場合には、この材料の結晶融点である327よりも高い温度にふっ素樹脂を加熱した状態で電離性放射線を照射することが望ましく、あるいはまた、PFAやFEPを適用する場合には、前者が310、後者が275に特定される結晶融点よりも高い温度に加熱して、放射線を照射することが望ましい。ふっ素樹脂をその結晶融点以上に加熱することは、ふっ素樹脂を構成する主鎖の分子運動を活発化させることになり、その結果、分子間の架橋反応を効率良く促進させることが可能となる。但し、過度の加熱は、逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、このような解重合現象の発生を抑制する意味合いから、加熱温度はふっ素樹脂の結晶融点よりも

10～30 高い範囲内に抑えるべきである。また、粉体を照射する場合、加熱温度を融点以上に上げることから、その上昇とともに、流動性が増し、照射後に粉砕することが困難になることから、加熱温度はふっ素樹脂の結晶融点より10～30 高い範囲内に抑えるべきである。

【0013】

上記改質ふっ素樹脂粉体を加圧成形（圧縮成形あるいはラム成形）することにより所望の成形品を製造することができる。この場合、単一の又は2種以上の改質ふっ素樹脂粉体で成形してもよく、又、これら改質ふっ素樹脂粉体と未改質の高分子材料又は無機材料の少なくとも一方を、改質ふっ素樹脂粉体の含有量が1～100重量%となる範囲で混合したものを成形してもよい。

【0014】

未改質の高分子材料としては、改質ふっ素樹脂粉体を使用されるふっ素樹脂同様耐熱性を有するものであることが好ましく、具体的にはテトラフルオロエチレン系重合体、あるい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）系共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン系共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体等の含む素共重合体、あるいはポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリアリ-レンスルフィド、芳香族ポリエステル等をあげることができる。

【0015】

無機材料は、機械的強度、耐熱性、耐摩耗性の改善や酸化防止、紫外線吸収、導電性の付与、着色等の目的で混合し、具体的には、ガラス、炭素、ニッケル、炭化ケイ素等の繊維、あるいは雲母、黒鉛、炭酸カルシウム等の粉末、あるいは銅、鉛、錫、モリブデン等の金属、これらの合金、酸化物、硫化物等の粉末、あるいはセラミックスの粉末、あるいはチタン酸カリウム等のウイスカといったものをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0016】

本発明による改質ふっ素樹脂粉体の用途としては、従来の方法では適用が困難な肉厚のブロックや複雑な形状の摺動部品、酸化性の強い薬品を入れる容器等、幅広い用途が期待できる。又、エンジンオイル、インクのような液状、グリース、ワックスのような半固体状、あるいは固体の高分子材料、各種塗料等に固体潤滑剤、非粘着剤として添加することにより、低摩擦、耐摩耗性、非粘着性、撥水性、油性等の諸特性を付与することが可能となる。

【0017】

より具体的には、汎用プラスチック、エンジニアリング

プラスチック、スーパーエンブラ等に添加して各種摺動部品に適用され、汎用ゴム、耐油ゴム、ふっ素ゴム等のエラストマーに添加して潤滑性ゴムの各種シール部品用途に適用される。インク等への添加による書体鮮明性、エンジンオイルへの添加による低粘度化を実現でき、各種樹脂、ゴム塗料、エナメル、ワニス等への添加による改質製品は、低摩擦、耐摩耗摺動部品として、粘着物質の非粘着、撥水、着氷防止等の塗装用として、機械、精密、輸送、情報通信、電気機械、化学プラント、食品、医薬機器等の用途に広く適用できる。

【0018】

【実施例】

〔実施例1、2〕

PTFEモールディングパウダー（商品名：G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm）に対し、0.1トル以下以下の真空下、350 の加熱温度のもとで電子線を照射線量100kGy（実施例1）、200KGy（実施例2）照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0019】

〔実施例3、4〕

PTFEモールディングパウダー（商品名：G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm）に対し、0.1トル以下以下の真空下、350 の加熱温度のもとで電子線を照射線量50kGy（実施例3）、300kGy（実施例4）照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のふっ素樹脂粉体（上記と同じPTFEモールディングパウダ）中に90重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を温度360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0020】

〔実施例5〕

PFA（商品名：P-63P、旭硝子社製）に対し、0.1トル以下以下の真空下、315 の加熱温度のもとで電子線を線量100KGy照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕して改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のPFA（上記と同じPFA）中に90重量%含まれるように添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を温度360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0021】

〔実施例6〕

FEP（商品名：N-20、ダイキン工業製）に対し、

0.1トール以下の真空下、280 の加熱温度のもとで電子線を線量100kGy照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕して改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のFEP(上記と同じFEP)中に90重量%含まれるように添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を温度360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0022】

〔比較例1〕

実施例1で使用したPTFEモールディングパウダー(電子線未照射のもの)を温度360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0023】

〔比較例2~5〕

PTFEモールディングパウダー(商品名:G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm)に対し、空气中で350の加熱温度のもとで電子線を照射線量10kGy(比較例2)、50kGy(比較例3)、100kGy(比較例4)、500kGy(比較例5)照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0024】

〔比較例6~9〕

PTFEモールディングパウダー(商品名:G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm)に対し、0.1トール以下の真空中で常温(25)のもとで電子線を照射線量10kGy(比較例6)、50kGy(比較例7)、100kGy(比較例8)、500kGy(比較例9)照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0025】

〔比較例10〕

実施例5で使用したPFA(電子線未照射のもの)を温度360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0026】

〔比較例11〕

実施例6で使用したFEP(電子線未照射のもの)を温度360、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、縦50mm、横50mm、厚さ10mmのブロックを得た。

【0027】

実施例1~6及び比較例1~11によって得た成形ブロックを対象にして行った摩擦係数および磨耗係数の測定試験結果を表1示した。又、実施例3及び比較例1については、圧縮クリープを測定し、その結果を併せて表1

10

【0028】

試験にはスラスト型摩擦磨耗試験装置を使用し、JISK7218に準じ、SUS304製の円筒状リング(外径25.6mm、内径20.6mm)により実施例1~6及び比較例1~11のそれぞれの被試験体に対して2.5kg/cm²の圧力を加え、速度0.5m/secの条件のもとで行った。このときの圧力と速度の乗数値PV値は、1.25kg・m/cm²・secであった。

【0029】

20

そして試験時間2時間後の被試験体の重量減少を測定した後、この被試験体の減少重量を減少容量に換算し、これを円筒状リングの接触面積で除して磨耗深さを算出した。磨耗係数K(m・sec/MPa/m/hr×10⁻⁶)は、 $W = KPV T$ の磨耗の関係式により求めた。なお、式中Wは磨耗深さ(m)、Pは荷重(MPa)、Vは速度(m/sec)、Tは時間(hr)である。

【0030】

30

圧縮クリープの測定は、基本的にはASTMD621-64に準拠して行ない、縦10mm、横10mm、高さ5mmの角状試料を200の雰囲気中に2時間置き予熱し、予熱後70kg/cm²の荷重を24時間かけ、その後荷重を取り去ると共に試料を取り出し、室温に24時間放置後、試料の厚さを測定し、次式から圧縮クリープを求めた。

【0031】

圧縮クリープ = $(L - L_t) \times 100 / L$

L: 試験前の室温での試料厚さ(mm)

L_t: 試験終了後、室温で24時間放置後の試料厚さ(mm)

40

なお、圧縮クリープは試料の3点について求め、平均値を表1に示した。

【0032】

【表1】

例	融点 (°C)	結晶化熱量 (J/g)	磨耗係数	圧縮クリープ
実施例 1	323.8	34.2	1.6	—
実施例 2	321.0	34.3	0.2	—
実施例 3	303.5	26.5	0.2	8
実施例 4	288.3	25.3	0.3	—
実施例 5	295.0	24.0	2.0	—
実施例 6	273.0	7.0	4.0	—
比較例 1	330.2	21.1	56	26
比較例 2	333.4	52.7	67	—
比較例 3	329.8	53.2	69	—
比較例 4	328.3	54.8	83	—
比較例 5	328.1	57.8	98	—
比較例 6	332.9	41.3	48	—
比較例 7	330.9	43.3	64	—
比較例 8	327.1	47.6	72	—
比較例 9	328.5	49.8	83	—
比較例 10	310.0	28.0	30	—
比較例 11	276.0	10.0	30	—

【0033】

【発明の効果】

以上説明してきた本発明によれば、実施例と比較例との
40 対比からも明らかなように、ふっ素樹脂の耐磨耗性、耐

クリープ性を向上することが可能となり、このことは、
ふっ素樹脂の応用範囲を広げる上で大きく貢献するもの

フロントページの続き

- (72)発明者 草野 広男
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社パワーシステム研究所内
- (72)発明者 瀬口 忠男
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 笠井 昇
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 池田 重利
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- 審査官 森川 聡
- (56)参考文献 特開平09-316266(JP,A)
特開平09-278907(JP,A)
- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08J 3/12
C08J 3/28
C08J 5/16