

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5132153号
(P5132153)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012. 11. 16)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 9 C 55/06 (2006.01)
B 2 9 K 27/12 (2006.01)B 2 9 C 55/06
B 2 9 K 27:12

請求項の数 31 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-547588 (P2006-547588)	(73) 特許権者	500332814
(86) (22) 出願日	平成16年12月30日(2004. 12. 30)		ボストン サイエнтиフィック リミテッド
(65) 公表番号	特表2007-516880 (P2007-516880A)		バルバドス国 クライスト チャーチ ヘイスティングス ココナッツヒル #6
(43) 公表日	平成19年6月28日(2007. 6. 28)		ピー. オー. ボックス 1317
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/044020	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開番号	W02005/065918		弁理士 山本 秀策
(87) 国際公開日	平成17年7月21日(2005. 7. 21)	(74) 代理人	100062409
審査請求日	平成19年11月30日(2007. 11. 30)		弁理士 安村 高明
(31) 優先権主張番号	60/533, 096	(74) 代理人	100113413
(32) 優先日	平成15年12月30日(2003. 12. 30)		弁理士 森下 夏樹
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ルク ミハエル
前置審査			アメリカ合衆国 ミネソタ州 ホプキンス メイン ストリート 2088 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素重合体生成物の一軸延伸法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1方向にグリーンフッ素重合体生成物を延伸して第1延伸したフッ素重合体生成物を生成する工程と、

前記第1延伸したフッ素重合体生成物を前記第1方向に延伸する工程と、を含むフッ素重合体生成物の一軸延伸法であって、

延伸速度が前記グリーンフッ素重合体生成物の延伸と、前記第1延伸したフッ素重合体生成物の延伸との間で変更され、

前記グリーンフッ素重合体生成物を延伸する工程が第1延伸速度で行われ、前記第1延伸したフッ素重合体生成物を延伸する工程が第2延伸速度で行われ、該第1延伸速度が該第2延伸速度より大きい、方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法であって、前記延伸速度の変更に加え：

(i) 延伸量；および

(ii) 温度からなる群から選択される少なくとも1つの延伸パラメーターが、前記グリーンフッ素重合体生成物の延伸と、前記第1延伸したフッ素重合体生成物の延伸との間で変更される、方法。

【請求項 3】

前記第1延伸速度が35cm/秒である請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

前記第 2 延伸速度が 1 c m / 秒である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記グリーンフッ素重合体生成物を延伸する工程が、前記グリーンフッ素重合体生成物を 3 0 0 % 延伸する工程を含む請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を延伸する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を 1 5 0 0 % 延伸する工程を含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記グリーンフッ素重合体生成物を延伸する工程が、前記グリーンフッ素重合体生成物を 6 2 0 % 延伸する工程を含む請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記第 1 フッ素重合体生成物を延伸する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を 6 2 0 % 延伸する工程を含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記グリーンフッ素重合体生成物の総延伸率が 1 , 0 0 0 % ~ 1 0 , 0 0 0 % である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程をさらに含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 1 1】

20

前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程が、グリーンフッ素重合体生成物を延伸する工程の前に実行される請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記グリーンフッ素重合体生成物を摂氏 3 0 4 度（華氏 5 8 0 度）で加熱する工程を含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記グリーンフッ素重合体生成物を 4 ~ 2 0 分の範囲の所定時間加熱する工程を含む請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記グリーンフッ素重合体生成物を延伸する工程の間に行われる請求項 1 0 に記載の方法。

30

【請求項 1 5】

前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記グリーンフッ素重合体生成物の焼結温度より低い温度で前記グリーンフッ素重合体生成物を加熱する工程を含む請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程をさらに含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を延伸する工程の前に行われる請求項 1 6 に記載の方法。

40

【請求項 1 8】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を摂氏 1 7 6 度（華氏 3 5 0 度）で加熱する工程を含む請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を 4 ~ 2 0 分の範囲の所定時間加熱する工程を含む請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を延伸する工程の間に行われる請求項 1 6 に記載の方法。

50

【請求項 2 1】

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程が、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物の焼結温度より低い温度で前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を加熱する工程を含む請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記フッ素重合体生成物がポリテトラフルオロエチレンである請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記グリーンフッ素重合体がチューブ形状である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記グリーンフッ素重合体がシート形状である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記第 1 延伸したフッ素重合体を延伸する工程の前に、前記第 1 延伸したフッ素重合体が少なくとも 2 つに切断される請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記グリーンフッ素重合体が焼結されない請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記第 1 延伸したフッ素重合体が焼結されない請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記第 1 延伸速度が 5 0 c m / 秒以下である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記第 2 延伸速度が 5 0 c m / 秒以下である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 3 0】

フッ素重合体の押出成形物の 1 つ又は複数の特性を制御する方法であって、第 1 方向にグリーンフッ素重合体生成物を一軸延伸して第 1 延伸したフッ素重合体生成物を生成する工程と、

前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を前記第 1 方向に延伸する工程と、を含み、

ここで、延伸速度が、前記グリーンフッ素重合体生成物の延伸と、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物の延伸との間で変更され、

前記特性が、ノード間距離、多孔率、ノード長、ノード幅、フィブリルの枝分かれ、フィブリルの軸方向への整列、壁厚、半径方向強度、縦強度、硬度、及び、これらの組合せからなる群から選択され、

前記グリーンフッ素重合体生成物を延伸する工程が第 1 延伸速度で行われ、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物を延伸する工程が第 2 延伸速度で行われ、該第 1 延伸速度が該第 2 延伸速度より大きい、方法。

【請求項 3 1】

請求項 3 0 に記載の方法であって、前記延伸速度の変更に加え：

(i i) 延伸量；および

(i i i) 温度からなる群から選択される少なくとも 1 つの延伸パラメーターが、前記グリーンフッ素重合体生成物の延伸と、前記第 1 延伸したフッ素重合体生成物の延伸との間で変更される方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本願は、2 0 0 3 年 1 2 月 3 0 日に出席した米国仮出願第 6 0 / 5 3 3 , 0 9 6 号の優先権を主張し、全ての内容は本願明細書に援用される。

【0 0 0 2】

本発明は、フッ素重合体生成物の延伸法に関し、特に、ポリテトラフルオロエチレン生成物の延伸法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

フッ素重合体生成物の成形方法は、ポリテトラフルオロエチレン（ P T F E ）生成物の押出成形等の公知技術である。一般的に、 P T F E は、潤滑剤と共に処理され、ピレットに成形された後ラム押出成形される。押出成形によって、「グリーン」 P T F E 生成物が形成される。周知のように潤滑剤を揮発してもよく、そして、「グリーン」 P T F E 生成物をフィブリル状態に延伸（延伸 P T F E、又は e P T F E と呼ばれる）し、その後、焼結温度より高い温度に加熱して、材料に融合させて安定した状態にしてもよい。図 1 は、一般的にフィブリル化した微細構造の一軸延伸した P T F E を示す顕微鏡写真である。図 1 の水平面において上から下方向に一樣に伸びている細長い形の暗い部分がノードである。フィブリルは、図 1 の平面内で左から右に伸び、ノードと相互接続している細い髪の毛のような構造である。一般的な一軸延伸した P T F E であるように、フィブリル状構造は延伸方向に沿って一樣に配列される。

10

【 0 0 0 4 】

従来技術においては、複数の工程で P T F E を延伸する技術が開発されてきたが、それらは異なる軸に沿って延伸する技術であった。例えば、 P T F E を縦方向に延伸し、次に、垂直横方向に延伸して、2 軸延伸 P T F E を成形することが知られてきた。1995 年 12 月 19 日に B a c i n o に交付した米国特許第 5 , 4 7 6 , 5 8 9 号明細書では、以下の順を含む方法が開示されている。

- 1 . P T F E テープの横方向に延伸
- 2 . P T F E テープの縦方向に 2 回延伸
- 3 . P T F E テープの横方向に再び延伸
- 4 . 最終生成物の焼結

20

【 0 0 0 5 】

さらに、1998 年 5 月 12 日に B a n a s 他に交付した米国特許第 5 , 7 4 9 , 8 8 0 号明細書においては、縦方向に P T F E チューブを延伸し、ステントをチューブ内に入れ、チューブを焼結し、そして、その組立体を半径方向に延伸することによって、チューブ内のノードの変形をもたらすことが開示されている。しかしながら、従来の複数工程に及ぶ延伸技術においては、一軸超高延伸のフッ素重合体、特に、一軸超高延伸 P T F E を得るように対応していない。

30

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、第 1 方向にグリーンフッ素重合体を延伸して、延伸したフッ素重合体生成物を作成する第 1 工程と、第 1 工程において延伸フッ素重合体生成物を第 1 方向と同じ方向にさらに延伸する工程を含むフッ素重合体生成物の一軸延伸法に関連する。本発明の成果として、同じ方向に連続して延伸する工程を用いることにより、超高延伸と様々な多孔質 / フィブリル構造が得られることが見出される。各延伸工程の延伸速度の選択、総延伸量、及びこれらの延伸工程の間における生成物の予備加熱及び切断等について様々な考慮がなされている。また、本発明は、種々のフッ素重合体を使用することができるが、特に、 P T F E の使用が好適である。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 7 】

「グリーン」生成物とは、未延伸の生成物、又は基本的に未延伸の生成物のことである。「グリーン」生成物は、例えば、生成物において張力を発生させる押出成形から取り出す際に、意図されないごく僅かの延伸を含む可能性があるが、いかなる点においても、「グリーン」生成物に対して、意図的な延伸は行われない。

【 0 0 0 8 】

以下の詳細な説明及び添付される図によって、本発明を十分に理解することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明は、グリーン状態のフッ素重合体生成物の一軸延伸法に関し、フッ素重合体の一

50

軸延伸する連続工程を含む。図 2 は、本発明に関連するプロセス工程を示すフローチャートであり、選択的な工程も含む。

【 0 0 1 0 】

本明細書においては、例示目的で P T F E を参照して説明されるが、本発明に関する工程は、他のフッ素重合体を使用することができることが理解される。

【 0 0 1 1 】

図 2 のボックス A は初期成形プロセスを示す。グリーン P T F E を生成するいかなる方法を利用してよい。工程 1 0 ~ 1 6 において、グリーン P T F E を生成する一般的なプロセスを例示して説明するが、これに限定されない。公知技術として、P T F E 原料樹脂を潤滑剤と混合して押出成形を行い（工程 1 0 ）、P T F E 混合物をピレットに予備成形し（工程 1 2 ）、そのピレットを、チューブ又はシートのような好ましい形にラム押出成形してもよい（工程 1 4 ）。そして、潤滑剤を揮発して除去し、「ドライ」グリーン P T F E を得てもよい（工程 1 6 ）。

10

【 0 0 1 2 】

この時点において、ボックス B によって示される第 1 延伸工程で使用するグリーン P T F E が生成される。具体的には、工程 1 8 で示すように、グリーン P T F E に対して 1 回目の一軸延伸（第 1 延伸）が行われる。延伸方向は、P T F E が形成され、押出成形された方向と同じであることが好ましい。必須ではないが、工程 2 0 で示されるように、1 回目の延伸の前にグリーン P T F E を加熱することがさらに好ましい。加熱は、延伸工程 1 8 中など、他のプロセス工程中に行われてもよい。公知技術、好ましくは公知の延伸オープンを使って延伸を行ってもよい。

20

【 0 0 1 3 】

第 1 延伸した P T F E 生成物は、ボックス C で示される第 2 延伸工程が行われる。具体的には、工程 2 2 で説明されるように、工程 1 8 で行われた第 1 延伸と同じ方向に 2 回目の一軸延伸（第 2 延伸）が行われる。必須ではないが、この場合もやはり、第 2 延伸の前に予備加熱を行うことが好ましい（工程 2 4 ）。延伸工程 2 2 において第 1 延伸した P T F E 生成物を継続して加熱してもよいし、又は、延伸中のみ加熱してもよい。工程 1 8 及び / 又は工程 2 0 における加熱によって、第 1 延伸した P T F E 生成物の温度が工程 2 2 及び / 又は工程 2 4 における望ましい温度よりも高くなる場合は、十分な冷却期間を設け、工程 2 2 及び / 又は工程 2 4 において効果的な予備加熱を行なうことが好ましい。工程 2 2 及び / 又は工程 2 4 、ボックス B 内の任意の工程における温度より高い温度へ加熱するように、ボックス B の工程とボックス C の工程との間隔は任意とすることができる。

30

【 0 0 1 4 】

機器の制約、又は延伸量を制限する他の制約がある場合、工程 2 6 に示すように P T F E 生成物を延伸工程において切断してもよい。例えば、第 1 延伸及び切断後、工程 1 8 で得られた第 1 延伸した P T F E を切断した部分を工程 2 2 において延伸してもよい。

【 0 0 1 5 】

本明細書には示してはいないが、一軸延伸工程を追加することも可能である。全ての一軸延伸が完了すると、生成物は焼結され（工程 2 8 ）、延伸機器（例えば、延伸オープン）から取り出される（工程 3 0 ）。プロセスにおいて工程を追加してもよいことは、当業者に認識される。例えば、加工中の P T F E を、延伸工程 1 8 及び / 又は延伸工程 2 2 の前、中、又は後に内部的に加圧し、半径方向の延伸を促進してもよい。また、P T F E 生成物を延伸（工程 1 8 及び / 又は工程 2 2 ）中に回転させてもよい。さらに、プロセスの様々な工程において P T F E 生成物を加熱してもよく、プロセスの全工程において（同一温度であっても、異なる温度であっても）連続して加熱してもよい。しかも、必要に応じて、成形後に P T F E 生成物に対して様々な加工を施してもよい。（工程 3 2 ）。例えば、P T F E 生成物はチューブとして、そして切断してシートとして成形してもよい。その後、シートを一軸延伸、又は多軸延伸してもよい。成形後工程の前又は後に焼結（工程 2 8 ）してもよい。

40

【 0 0 1 6 】

50

上述のプロセスによって、使用する固有のプロセスパラメータに応じて様々なフィブリル状 P T F E 構造体を得ることができる。図 3 ~ 8 において、本発明によって得られる 6 種類の延伸した P T F E の構造は、様々なノードやフィブリルの形状及び密度に応じて示される（一組の同じ番号の図は、同じ構造を示し、「a」は 100 倍の拡大図で、「b」は 500 倍の拡大図である）。図 3 は、比較的小さいノードと、長いノード間距離（I N D）（ノード間隔）と、枝分かれしたフィブリルを有する構造を示す。図 4 の構造は、図 3 の構造と同様ではあるが、より小さいノードを有する。図 5 は、小さいノードと大きい I N D を有する構造を示すが、フィブリルは軸方向に整列しており、枝分かれしていない。図 6 は、軸方向に整列したフィブリルと大きい I N D を有する構造を示すが、ノードのサイズは大きい。図 7 と図 8 は、比較的小さい I N D と、小さいノードと、軸方向に整列したフィブリルを有する最も高密度な構造を示す。図 8 の構造は、若干長いフィブリル長（即ち若干大きい I N D）によって、多孔率が大きい図 7 の構造より高密度である。以下で説明されるように、本発明のプロセスにおける種々のパラメータを変更して、小さいノード、大きいノード、I N D、フィブリルの枝分かれ等の所望の構造特性を得ることができるのは、当業者には理解される。

【0017】

以下の表は、本発明のプロセスにおいて使用し、得られる構造の物理的特性に作用するパラメーター一覧である。

【表 1】

プロセス変数	作用
1.生成物を作るために使用される PTFE 樹脂と潤滑剤の混合率	PTFE 生成物の均質性を決定する
2.グリーンチューブの壁厚	延伸量を制限する
3.押し出し機の押出コーンの設計	原料押出成形における圧延(reduction)率によって、PTFE 生成物の効果が変わる
4.揮発後のグリーンチューブにおける潤滑剤の残存率	チューブは乾燥しすぎると、破損に対して壊れやすく脆弱となる
5.延伸工程における予備加熱温度	延伸工程における PTFE 構造体の熱容量によって、分子構造の可動性が変わる
6.延伸工程における予備加熱間隔	予備加熱までの滞留時間が長ければ長いほど、延伸工程における PTFE の予備加熱温度が得られる
7.延伸工程における延伸率	高延伸工程は、隙間の多い構造(即ち、多孔率の大きい構造)となる
8.延伸工程における延伸速度	延伸速度に応じて、様々なノードとフィブリル構造、故障モードが引き起こされる
9.延伸工程における加熱温度	延伸中の加熱は PTFE の熱容量に作用し、即ち、延伸工程における加熱温度は呼び加熱温度に等しくなる
10.延伸工程後の滞留温度	延伸工程間での加熱は、不要な焼結を引き起こすため望ましくない
11.延伸工程後の加熱間隔	延伸工程間での加熱は、不要な焼結を引き起こすため望ましくない
12.延伸工程間の冷却時間	後続の延伸工程において最大の加熱効果を得るように、後続の延伸工程の加熱の温度より低く冷却することが望ましい
13.延伸工程間の焼結	後続の延伸の前に低焼結を行い、ノードとフィブリルパターンを調節する

【0018】

表 1 は、本発明のプロセスに作用するように変更可能なパラメータを網羅するリストを示していないことは理解される。例えば、PTFE 原料樹脂の組成（例えば、樹脂グレード、製造業者）は、得られる P T F E 構造体に作用する場合がある。

【実施例】

【0019】

本発明のプロセスを使用して様々な試験を行った。以下に説明する実施例1～6において、本発明に関し、以下のパラメータを有する押出成形チューブを使用した。

グリーンチューブ壁厚：240 μm

グリーンチューブ内径：6.32 mm

グリーンチューブ壁厚の標準偏差：9.3 μm

PTFE樹脂：ICI CD-123

ラム押出機：マンドリル 0.248 mm、圧延率(reduction) 137

潤滑剤：Isopar G

揮発プロセス：摂氏51.7度(華氏125度)で120分間乾燥したグリーンチューブ

延伸オープン：MMIIオープン

【0020】

種々の延伸率、延伸速度、予備加熱温度、及び予備加熱間隔において実施例1～6を行なった。表2及び表3は得られた構造属性を示す。

【0021】

<実施例1>

PTFEグリーンチューブに対して延伸工程を2回行ない、総延伸率が6,300%となるように、第1延伸工程の延伸率は300%、第2延伸工程の延伸率は1,500%とした。第1延伸工程において、摂氏304度(華氏580度)で4分間予備加熱を行い、35 cm/秒の速度で延伸を行なった。一方、第2延伸工程において、摂氏176度(華氏350度)で4分間予備加熱を行い、1 cm/秒の速度で延伸を行なった。図3は、得られた構造の外側表面から撮った顕微鏡写真である。得られた構造は、80～100 μm のINDと約40 μm のノード長を有する。

【0022】

<実施例2>

PTFEグリーンチューブに対して延伸工程を2回行ない、総延伸率が5,084%となるように、第1延伸工程の延伸率は620%、第2延伸工程の延伸率は620%とした。第1延伸工程において、摂氏176度(華氏350度)で20分間予備加熱を行い、35 cm/秒の速度で延伸を行なった。一方、第2延伸工程において、摂氏304度(華氏580度)で4分間予備加熱を行い、1 cm/秒の速度で延伸を行なった。図4は、得られた構造の外側表面から撮った顕微鏡写真である。得られた構造は、80～100 μm のINDと40 μm より小さいノード長を有する。

【0023】

<実施例3>

PTFEグリーンチューブに対して延伸工程を2回行ない、総延伸率が6,300%となるように、第1延伸工程の延伸率は300%、第2延伸工程の延伸率は1,500%とした。第1延伸工程において、摂氏176度(華氏350度)で4分間予備加熱を含み、35 cm/秒の速度で延伸を行なった。一方、第2延伸工程において、摂氏304度(華氏580度)で20分間予備加熱を行い、1 cm/秒の速度で行なった。図5は、得られた構造の外側表面から撮った顕微鏡写真である。得られた構造は、約230 μm のINDと約7.9 μm のノード長を有する。

【0024】

<実施例4>

PTFEグリーンチューブに対して延伸工程を2回行ない、総延伸率が5,084%となるように、第1延伸工程の延伸率は620%、第2延伸工程の延伸率は620%とした。第1延伸工程において、摂氏176度(華氏350度)で4分間予備加熱を含み、1 cm/秒の速度で延伸を行なった。一方、第2延伸工程において、摂氏176度(華氏350度)で4分間予備加熱を行い、1 cm/秒の速度で行なった。図6は、得られた構造の

外側表面から撮った顕微鏡写真である。得られた構造は、約 60 μm の I N D と約 80 μm のノード長を有する。

【 0 0 2 5 】

< 実施例 5 >

P T F E グリーンチューブに対して延伸工程を 2 回行ない、総延伸率が 6 , 3 0 0 % となるように、第 1 延伸工程の延伸率は 3 0 0 %、第 2 延伸工程の延伸率は 1 , 5 0 0 % とした。第 1 延伸工程において、摂氏 1 7 6 度 (華氏 3 5 0 度) で 2 0 分間予備加熱を行い、3 5 c m / 秒の速度で延伸を行なった。一方、第 2 延伸工程において、摂氏 1 7 6 度 (華氏 3 5 0 度) で 4 分間予備加熱を行い、3 5 c m / 秒の速度で延伸を行なった。図 7 は、得られた構造の外側表面から撮った顕微鏡写真である。得られた構造は、約 40 μm の I N D と約 10 μm のノード長を有する。

【 0 0 2 6 】

< 実施例 6 >

P T F E グリーンチューブに対して延伸工程を 2 回行ない、総延伸率が 6 , 3 0 0 % となるように、第 1 延伸工程の延伸率は 3 0 0 %、第 2 延伸工程の延伸率は 1 , 5 0 0 % とした。第 1 延伸工程において、摂氏 1 7 6 度 (華氏 3 5 0 度) で 4 分間予備加熱を行い、1 c m / 秒の速度で行なった。一方、第 2 延伸工程において、摂氏 3 0 4 度 (華氏 5 8 0 度) で 4 分間予備加熱を行い、3 5 c m / 秒の速度で延伸を行なった。図 8 は、得られた構造の外側表面から撮った顕微鏡写真である。得られた構造は、約 15 μm の I N D と約 3 . 9 の μm のノード長を有する。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

軸方向の平均属性

実施例	最終壁厚 (μm)	最大負荷 (kg)	最大応力 (kg)	最大歪度 (%)	切断応力 (kg/mm ²)	切断時の歪度 (%)	硬度 (kg /mm ²)	ヤング率 (kg /mm ²)
1	38.20	2.01	2.77	15.80	2.40	36.15	0.86	46.98
2	54.00	2.25	2.19	14.78	1.82	32.29	0.60	32.25
3	41.80	1.53	1.92	12.55	1.70	24.64	0.38	37.81
4	48.80	1.63	1.76	14.22	1.67	20.18	0.29	28.93
5	48.00	1.94	2.13	32.87	1.41	65.88	1.19	23.92
6	37.80	2.59	3.62	18.86	2.35	48.11	1.52	59.72

【 0 0 2 8 】

【表 3】

半径方向の平均属性

実施例	壁厚 (μm)	最大負荷 (g)	最大応力 (g/mm ²)	最大歪度 (%)	切断負荷 (g)	切断応力 (g/mm ²)	切断時の歪度 (%)	硬度 (g/mm ²)	ヤング率 (g/mm ²)
1	38.20	65.90	69.01	803.20	65.02	68.08	834.53	322.93	13.77
2	54.00	87.28	64.65	1127.00	86.72	64.24	1136.64	427.19	9.92
3	41.80	62.31	59.63	675.80	61.77	59.11	675.51	235.69	15.54
4	48.80	49.14	40.28	388.80	47.48	38.92	406.09	88.28	15.86
5	48.00	83.71	69.76	510.30	83.32	69.43	516.67	218.17	13.15
6	37.80	108.70	115.03	1200.00	108.07	114.36	1199.67	714.92	12.32

【 0 0 2 9 】

試験結果において、一般的に特定のプロセスパラメータの変化が最終生成物の様々な特性と関連性があることが観察された。第 2 延伸の延伸速度が、延伸した最終 P T F E 生成物の物理的特性に関連する最大効果を及ぼすことが見出された。特に、最終生成物の半径方向の強度及び硬度と第 2 延伸の延伸速度は正の相関関係である。つまり、本発明のプロ

セスにおいて、第2延伸の高い延伸速度が適用されると、PTFE生成物の半径方向の硬度と軸方向の硬度は大きくなる。例えば、実施例1において、第2延伸の延伸速度が1 cm / 秒であるとき、半径方向の平均負荷は最大で65.90 g、及び軸方向の平均硬度は0.86 kg / mm²であった。一方、実施例5において、第2延伸の延伸速度が35 cm / 秒であるとき、半径方向の平均負荷は最大で83.71 g、そして軸方向の平均硬度は1.19 kg / mm²であった。さらに、最終生成物のINDは第2延伸の延伸速度の増加に反して減少する（即ち、負の相関関係がある）。例えば、実施例1では、INDは80 ~ 100 μmで第2延伸の延伸速度は1 cm / 秒であるが、実施例5では、INDは40 μm以下で、第2延伸速度は35 cm / 秒である。以下の表は、生成物の特性、及びそれらの特性と正又は負の相関関係があると特定されたプロセスパラメータを示す。

10

【表4】

プロセスパラメータ	最終生成物の特性との関係
第2延伸速度	半径方向の硬度と軸方向の硬度と正の相関関係
第2延伸速度	INDと負の相関関係
第1予熱加熱間隔	壁厚と正の相関関係
第2予熱加熱間隔	壁厚と正の相関関係
第1工程と第2工程の延伸率の差	壁厚と負の相関関係(例えば、延伸率の差が大きくなると、壁厚は大きくなり、負の相関関係が生じる)

【0030】

同様に、特定の様々なプロセスパラメータは、最終延伸生成物の物理特性に対して相互作用効果を与えることが見出された。例えば、第1予備加熱又は第2予備加熱を行なった第1延伸工程と第2延伸工程における延伸率の差が増加すると、壁厚が増加するという正の相関関係がある。このような相互作用パラメータを表5に示す。

20

【表5】

プロセスパラメータ	最終生成物の特性との関係
1. 第1延伸工程と第2延伸工程間の延伸率の差、及び2. 第1予備加熱間隔	壁厚の増加と正の相関関係
1. 第1延伸工程と第2延伸工程間の延伸率の差、及び2. 第2予備加熱間隔	壁厚の増加と正の相関関係
1. 第1延伸の延伸速度、及び2. 第1予備加熱間隔	観測されるノードの多孔率及びフィブリル構造(具体的に、フィブリル構造の枝分かれ)と正の相関関係
1. 第1と第2拡張段階の拡張段階比率間の差、及び2. 第2予熱時間間隔	観察されるノードの多孔率及びフィブリル構造(具体的に、フィブリルの嵩密度)と正の相関関係

30

【0031】

特定の範囲が好ましいが、様々なプロセスパラメータを使用することはすでに認識されている。総延伸率においては、種々の延伸工程から総延伸率及び最終延伸率が1,000% ~ 10,000%のPTFE生成物を得る（即ち、得られたPTFE構造体が、最初のグリーン状態から1,000% ~ 10,000%に延伸する）ことが望まれる。実施例1、3、5、及び6に示されるように、延伸率が300%の第1延伸工程（工程18）と、延伸率が1,500%の第2延伸工程（工程22）において、6,300%の総延伸を達成することが見出された。また、実施例2及び実施例4に示されるように、延伸率が620%の第1延伸工程（工程18）と、延伸率が620%の第2延伸工程（工程22）において、5,084%の総延伸を達成する。各延伸工程では、生成物を1% ~ 800%の延伸率で延伸する。様々な延伸工程を経た結果の総延伸率は、各工程における延伸率よりも著しく大きいことが有益である。様々な延伸の組み合わせを使うことができることは、当業者には充分理解される。

40

【0032】

前記で示したように、本発明を実行するに際し、延伸の延伸速度は重要な要素である。延伸工程（工程18又は工程22）の延伸速度は、約50 cm / 秒以下の範囲であることが望ましい。延伸工程（工程18及び22）の延伸速度は、異なってもよく、第1延

50

伸工程（工程１８）の延伸速度は、第２延伸工程（工程２２）の延伸速度よりも大きいことがさらに好ましく、より均質的な延伸を行うことができる。例えば、第１延伸工程（工程１８）の延伸速度を約３５ｃｍ／秒とし、第２延伸工程（工程２２）の延伸速度を約１ｃｍ／秒とすることができるが、これに限定されない。また、延伸の延伸速度を第１延伸工程においてに一定の状態にする必要はなく、第１延伸工程中に（例えば、速くから遅く、又は遅くから速く）変化させてもよい。

【００３３】

加熱に関しては、３つの主要な要素が関係している。即ち、加熱のタイミング、持続時間、及び温度である。前記で述べたように、加熱は、本発明のプロセス中の様々なタイミングで行われてもよいが、延伸前に予備加熱を行うことが最も好ましい。加熱は、任意の継続時間行ってもよいが、各予備加熱工程（工程２０及び工程２４）において、後続する延伸工程の前に、約４～２０分間行なうことが好ましい。加熱時間を決める最大の要素は、所望の温度を得るのに必要とする時間ということである。加熱処理を長く行うほど、ＰＴＦＥ生成物に均一に作用する所望の温度に達する。また、温度において、予備加熱温度を材料の焼結温度（例：ＰＴＦＥに関しては摂氏３４８度（華氏６６０度））より低く保つことが好ましく、第１予備加熱工程（工程２０）の予備加熱温度を第２予備加熱工程（工程２４）より高くすることがさらに好ましい。例えば、ＰＴＦＥにおいて、第１予備加熱工程は摂氏約３０４度（華氏約５８０度）で行ってもよく、第２予備加熱工程（工程２４）は摂氏約１７６度（華氏約３５０度）の温度で行ってもよい。一般的に、摂氏１７６～３０４度（華氏３５０～５８０度）の範囲の温度を適用することによって焼結を避けることになるが、予備加熱を任意の温度で行ってもよい。所望のノードとフィブリル構造を得るために多少の焼結が求められ、より高い温度を適用することができる。予備加熱工程（工程２０及び工程２４）以外の加熱に関しては、前記と同じ基準が適用される。

【００３４】

本発明は、いくつかの実施例によって好適な実施形態に関連して説明されているが、本願請求項に定義されるように本発明の精神と範囲から逸脱せずに、様々な変更を行えることが当業者には理解される。

【図面の簡単な説明】

【００３５】

【図１】一般的な一軸延伸ＰＴＦＥ構造体の顕微鏡写真である。

【図２】本発明に関するプロセスのフローチャートを示す。

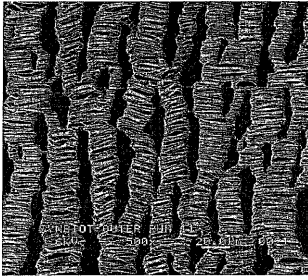
【図３～８】本発明に従って形成した種々の延伸ＰＴＦＥ構造体の顕微鏡写真である。「a」は、１００倍の拡大図であり、「b」は、「a」と同じ構造の５００倍の拡大図である。

【符号の説明】

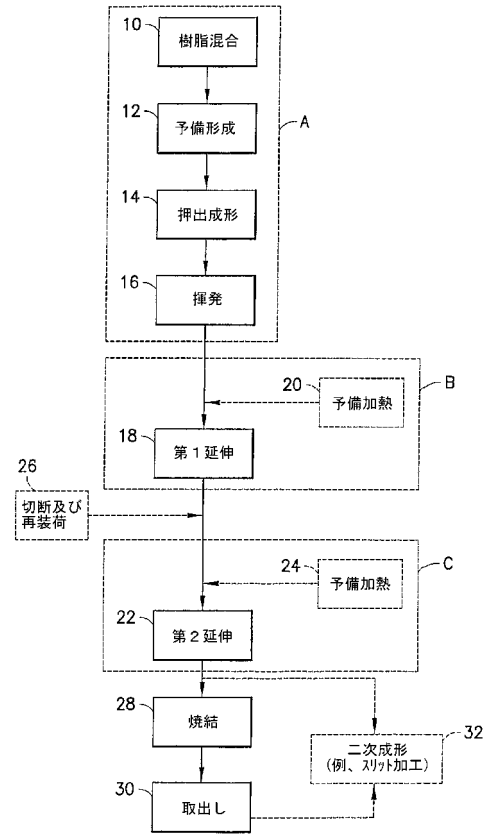
【００３６】

- | | |
|----|----------------|
| １０ | 樹脂混合 |
| １２ | 予備成形 |
| １４ | 押出成形 |
| １６ | 揮発 |
| １８ | 第１延伸 |
| ２０ | 予備加熱 |
| ２２ | 第２延伸 |
| ２４ | 予備加熱 |
| ２６ | 切断及び再装荷 |
| ２８ | 焼結 |
| ３０ | 取り外し |
| ３２ | 二次成形（スリット加工など） |

【図 1】

FIG.1
PRIOR ART

【図 2】



【図 3 a】

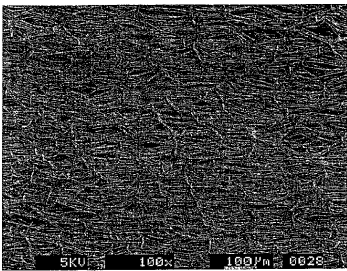


FIG.3a

【図 3 b】

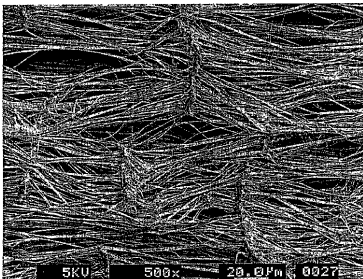


FIG.3b

【図 4 a】

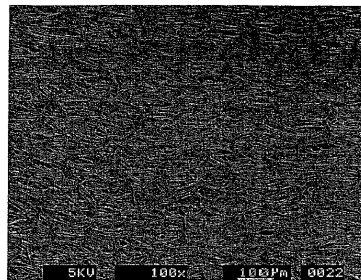


FIG.4a

【図 4 b】

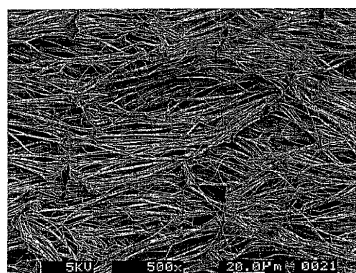


FIG.4b

【図 5 a】

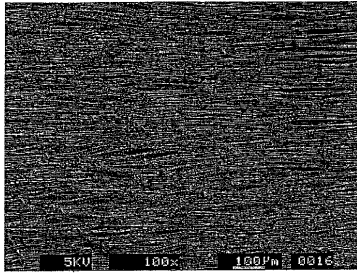


FIG.5a

【図 5 b】

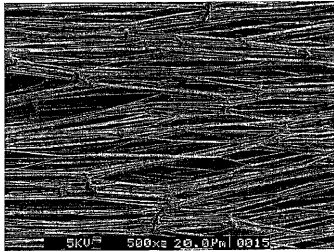


FIG.5b

【図 6 a】

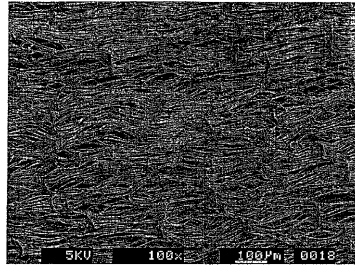


FIG.6a

【図 6 b】

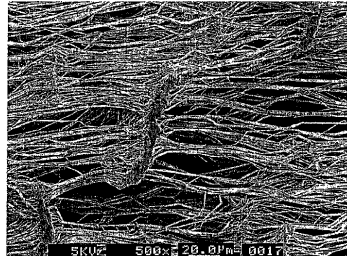


FIG.6b

【図 7 a】

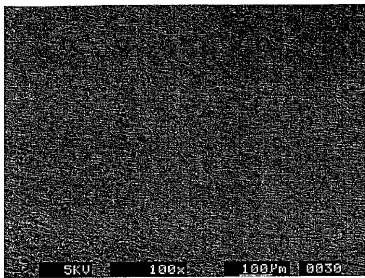


FIG.7a

【図 7 b】

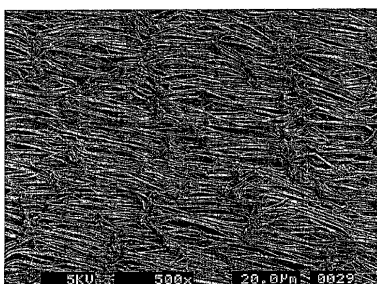


FIG.7b

【図 8 a】

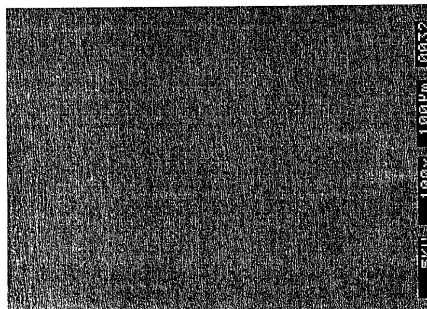


FIG.8a

【図 8 b】

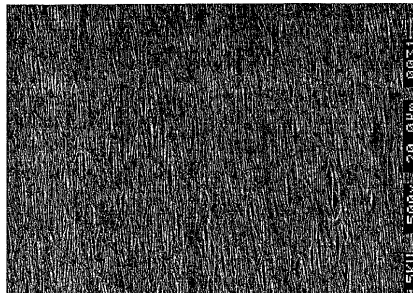


FIG.8b

フロントページの続き

(72)発明者 シューエル ジェフ

アメリカ合衆国 ミネソタ州 ブルックリン ブルックデイル ドライブ ノース 3652

(72)発明者 ヒル ジェイソン

アメリカ合衆国 ミネソタ州 ブルックリン パーク ドルー アヴェニュー ノース 7333

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開平07-196831(JP,A)

特開平03-017136(JP,A)

特開昭50-022881(JP,A)

特開平10-323923(JP,A)

特表平11-511707(JP,A)

特開昭64-078823(JP,A)

特表平06-511268(JP,A)

特開2002-035558(JP,A)

特表平10-505378(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 55/00-55/30

C08J 9/00- 9/42