



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202502950 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113120091

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08L27/18 (2006.01)

B29C67/04 (2017.01)

(30)優先權：2023/06/02 日本

2023-091849

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：織岡真理子 ORIOKA, MARIKO (JP)；阿部香織 ABE, KAORI (JP)；大繼聰

OTSUGU, SATOSHI (JP)；田口大輔 TAGUCHI, DAISUKE (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

氟樹脂成形體

(57)摘要

一種氟樹脂成形體，係將包含第 1 氟樹脂與第 2 氟樹脂之氟樹脂組成物進行壓縮成形並燒成者，且前述第 1 氟樹脂具有加熱至熔點以上之熱歷程，前述第 2 氟樹脂不具有加熱至熔點以上之熱歷程；前述第 1 氟樹脂為非熔融成形性氟樹脂；前述第 2 氟樹脂係藉由乳化聚合而製出之非熔融成形性氟樹脂；相對於前述第 1 氟樹脂與前述第 2 氟樹脂之合計質量，前述第 1 氟樹脂之比率為 40 質量%以上；並且，前述成形體在入射角 60°下之光澤度為 15%以上。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

氟樹脂成形體

【中文】

一種氟樹脂成形體，係將包含第 1 氟樹脂與第 2 氟樹脂之氟樹脂組成物進行壓縮成形並燒成者，且前述第 1 氟樹脂具有加熱至熔點以上之熱歷程，前述第 2 氟樹脂不具有加熱至熔點以上之熱歷程；前述第 1 氟樹脂為非熔融成形性氟樹脂；前述第 2 氟樹脂係藉由乳化聚合而製出之非熔融成形性氟樹脂；相對於前述第 1 氟樹脂與前述第 2 氟樹脂之合計質量，前述第 1 氟樹脂之比率為 40 質量%以上；並且，前述成形體在入射角 60°下之光澤度為 15% 以上。

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氟樹脂成形體

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種氟樹脂成形體。

本案係根據已於2023年6月2日於日本提申之特願2023-091849號主張優先權，並在此援引其內容。

【先前技術】

【0002】 將四氟乙烯(TFE)懸浮聚合而獲得之聚四氟乙烯樹脂(模製粉末)係在壓縮成形後，藉由燒成來做成成形體。藉由燒成所得之成形體可藉由切削加工等來加工成所期望之形狀的成形品。

然而，加工時出現之切削屑等業經燒成之聚四氟乙烯樹脂(燒成後PTFE)很硬，即使在粉碎後進行壓縮也無法統整成一個，而無法成形。因此，難以再利用。

【0003】 專利文獻1中記載了：將燒成後PTFE之粉體與TFE乳化聚合所得之PTFE分散液(未燒成PTFE之分散液)混合並進行壓縮成形再予以燒成而製造成形體時，隨著未燒成PTFE之混合比率增加，燒成後之氣孔率會降低，從而燒成後之拉伸強度會變高。例如，有一例記載了未燒成PTFE之混合比率若達100%，燒成後之氣孔率會達0%。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利第6612001號公報

【發明內容】

【0005】 發明欲解決之課題

依據氟樹脂成形體之用途，有時會要求壓縮強度、抗壓縮潛變性。

然而，根據本發明人等之見解，即使如專利文獻1之實施例所述燒成後之氣孔率低，在壓縮試驗中仍可能產生孔隙。若產生大量孔隙，壓縮強度及抗壓縮潛變性便會變得不充分。

本發明係有鑑於前述情事而成者，目的在於提供一種氟樹脂成形體，該氟樹脂成形體係使用具有加熱至熔點以上之熱歷程的氟樹脂者，且該氟樹脂成形體之壓縮強度及抗壓縮潛變性良好。

【0006】 用以解決課題之手段

本發明具有下述態樣。

[1]一種氟樹脂成形體，係將包含第1氟樹脂與第2氟樹脂之氟樹脂組成物進行壓縮成形並燒成者，且前述第1氟樹脂具有加熱至熔點以上之熱歷程，前述第2氟樹脂不具有加熱至熔點以上之熱歷程；

前述第1氟樹脂為非熔融成形性氟樹脂；

前述第2氟樹脂係藉由乳化聚合而製出之非熔融成形性氟樹脂；

相對於前述第1氟樹脂與前述第2氟樹脂之合計質量，前述第1氟樹脂之比率為40質量%以上；並且

前述成形體在入射角60°下之光澤度為15%以上。

[2]如[1]之氟樹脂成形體，其中相對於前述第1氟樹脂與前述第2氟樹脂之合計質量，前述第1氟樹脂之比率為50質量%以上。

[3]如[1]或[2]之氟樹脂成形體，其中前述第1氟樹脂及前述第2氟樹脂各自獨立為包含相對於氟樹脂之總質量在99質量%以上之四氟乙烯單元的氟樹脂。

【0007】 發明效果

根據本發明，可獲得一種氟樹脂成形體，該氟樹脂成形體係使用具有加熱至熔點以上之熱歷程的氟樹脂者，且該氟樹脂成形體之壓縮強度及抗壓縮潛變

性良好。

【實施方式】

【0008】 以下之用語定義適用涵蓋本說明書及申請專利範圍。

「以單體為主體之單元」係單體1分子經聚合而直接形成之原子團與將前述原子團之一部分進行化學轉換而獲得之原子團的總稱。本說明書中，以單體為主體之單元亦僅表記為單體單元。

「單體」意指具有聚合性碳-碳雙鍵之化合物。

「熔點」意指以示差掃描熱量測定(DSC)法測得之對應熔解峰最大值的溫度。

表示數值範圍之「~」意指將記載於其前後之數值作為下限值及上限值來包含。

「平均粒徑」意指在使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置(例如堀場製作所公司製，LA-920測定器)求得之以個數為基準之粒徑分布中之50%累積值(中值粒徑，D50)。

「可熔融成形」意指顯示出熔融流動性。

「顯示出熔融流動性」意指在荷重49N之條件下，於比樹脂熔點高20°C以上之溫度下存在有熔融流速為0.1~1000g/10分鐘的溫度。

「熔融流速」意指JIS K 7210：1999(ISO 1133：1997)所規定之熔融質量流量(MFR)。

「非熔融成形性」意指不顯示前述熔融流動性。

「標準比重(以下亦稱為「SSG」)」係成為平均分子量之指標的值，該值愈大意指分子量愈小。可遵循ASTM D1457-91a、D4895-91a進行測定。

「光澤度」係成為光澤之指標的值，其係遵循JIS Z 8741測定之在入射角60°下之鏡面光澤度的值。

【0009】 <非熔融成形性氟樹脂>

本發明氟樹脂成形體係將包含氟樹脂1(以下亦稱為「氟樹脂1」)與氟樹脂2(以下亦稱為「氟樹脂2」)之氟樹脂組成物進行壓縮成形並燒成者。

氟樹脂1及氟樹脂2皆為非熔融成形性氟樹脂。

氟樹脂1與氟樹脂2可彼此相同，亦可互異。

氟樹脂1及氟樹脂2可各自獨立使用1種氟樹脂，亦可併用2種以上氟樹脂。併用2種以上氟樹脂時，前述2種以上氟樹脂之混合物若為非熔融成形性即可。

【0010】 氟樹脂1及氟樹脂2宜為具有四氟乙烯單元(以下亦稱為「TFE單元」)之聚合物，可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯-六氟丙烯共聚物及四氟乙烯-六氟丙烯-二氟亞乙烯共聚物等。

【0011】 氟樹脂1及氟樹脂2宜各自獨立為PTFE。PTFE中，相對於氟樹脂之總質量，TFE單元之含量宜為99質量%以上。相對於PTFE之總質量，TFE單元之含量較宜為99.5質量%以上，亦可為100質量%。

【0012】 TFE單元以外之單體單元除上述乙烯單元、六氟丙烯單元、全氟(烷基乙烯基醚)單元、三氟氯乙烯單元、二氟亞乙烯單元外，還可舉以全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧呢)、全氟(4-甲氧基-1,3-二氧呢)、全氟烷基乙烯等為主體之單體單元。TFE單元以外之單體單元可為1種亦可為2種以上。藉由包含TFE單元以外之單體單元，PTFE之結晶化會受某程度抑制，從而拉伸強度、拉伸伸度、耐絕緣崩潰性、抗潛變性等提升。

【0013】 <氟樹脂1>

氟樹脂1具有1次以上加熱至熔點以上之熱歷程。氟樹脂1可透過粉碎下述物質而獲得：從藉由加熱至熔點以上而製出之一次成形體加工成所期望形狀之工

業零件等二次成形體時產生的切削片、或不需要的二次成形體。粉碎可以粉碎機等進行。粗粉碎後，亦可進行微細化。上述加熱可例示藉由製造成形體所需之燒成進行的加熱。

藉由加熱至熔點以上，氟樹脂1之熔點會較加熱至熔點以上之前的氟樹脂1之熔點更降低。

此外，「具有1次以上加熱至熔點以上之熱歷程」可藉由示差掃描熱量分析(DSC)確認。

【0014】 加熱至熔點以上之前的氟樹脂1之熔點宜為360°C以下，較宜為355°C以下，更宜為350°C以下。熔點之下限值無特別限定，宜為100°C以上，較宜為150°C以上。熔點宜為100~360°C，較宜為100~355°C，更宜為150~350°C。

熔點若在前述範圍內，所得成形體之機械強度便容易提升。

【0015】 氟樹脂1之熔點宜為335°C以下，較宜為330°C以下。熔點之下限值無特別限定，宜為100°C以上，較宜為150°C以上。熔點宜為100~335°C，較宜為150~330°C。

熔點若在前述範圍內，所得成形體之機械強度便容易提升。

【0016】 氟樹脂1之總體密度宜為100g/L以上，較宜為105g/L以上，更宜為110g/L以上。總體密度若為前述下限值以上，製造成形體時帶入空氣少而除氣性優異，從而粉末粒子間之熔合性容易變良好。並且，於所得成形體中不易殘留空隙，且成形體之均一性亦容易提升。

【0017】 氟樹脂1之平均粒徑宜為1~500 μm ，較宜為5~300 μm ，更宜為5~100 μm 。

氟樹脂1之平均粒徑若在上述範圍內，氟樹脂成形體之均一性便會提升。

【0018】 氟樹脂1亦可為成形體之破碎物，該成形體係例如對包含藉由懸

浮聚合所得之PTFE的成形材料以具有加熱至熔點以上之步驟的方法進行成形加工而成者。

藉由懸浮聚合所得之PTFE的熔融黏度極高，在例如擠製成形、射出成形這種一般的熱塑性樹脂之成形方法中會顯示出無法成形之非熔融成形性。因此，在將藉由懸浮聚合而製出之PTFE(以下亦稱為「模製粉末」)予以成形時，可使用將模製粉末充填至模具中並進行壓縮成形繼而進行燒成的方法等。

【0019】 關於成形模製粉末之方法，具體而言，首先在常溫下將模製粉末充填至模具中並進行壓縮成形而做成預成形體後，加熱至PTFE之熔點以上使其燒結，而做成一次成形體。模製粉末亦可視需要進行造粒做成造粒物來使用。此外，造粒時，亦可摻混無機充填材或其他任意成分。

之後，對一次成形體施行切削加工等機械加工，加工成所期望之形狀的二次成形體。二次成形體可舉墊片、襯料、絕緣性膜等工業用構件、在半導體產業中用以承受強酸、強鹼之方形槽等。

在對一次成形體進行切削加工做成二次成形體時產生之切削片、餘材(以下亦稱為「切削片等」)或粉碎前述切削片等所得之粉體、粉碎不需要的二次成形體所得之粉體等粉體可作為氟樹脂1使用。在本說明書中，前述切削片等、前述粉體等統稱為「破碎物」。二次成形體或切削片等可以粉碎機等粉碎。粗粉碎後，亦可進行微細化。每個破碎物之體積例如為 50cm^3 以下。

【0020】 <氟樹脂2>

氟樹脂2係藉由乳化聚合而製出之非熔融成形性氟樹脂，其不具有加熱至熔點以上之熱歷程。

此外，「不具有加熱至熔點以上之熱歷程」可藉由示差掃描熱量分析(DSC)確認。

乳化合合法係一在含水之水性介質中將單體聚合而獲得包含氟樹脂2之粒

子的分散液(以下亦稱為「第2分散液」)的聚合法。一般而言，係以下述方法進行乳化聚合：將包含水、聚合引發劑、界面活性劑之反應液進行攪拌，並在前述反應液中使單體聚合。

可將已結束乳化聚合之水性乳化液作為第2分散液使用，亦可將於前述水性乳化液中摻混非離子性界面活性劑而使保存穩定性獲提升之水性分散液作為第2分散液使用。

【0021】 由抑制氟樹脂成形體著色的觀點來看，相對於第2分散液中之氟樹脂100質量份，非離子性界面活性劑之含量宜為2質量份以下，較宜為1質量份以下，更宜為0.1質量份以下。

關於非離子性界面活性劑之例將於後敘述。

【0022】 氟樹脂2之熔點宜為360°C以下，較宜為355°C以下，更宜為350°C以下。熔點之下限值無特別限定，宜為100°C以上，較宜為150°C以上。熔點宜為100~360°C，較宜為100~350°C，更宜為150~350°C。

熔點若在前述範圍內，所得成形體之機械強度便容易提升。

【0023】 相對於第2分散液之總質量，氟樹脂2之含量宜為5~40質量%，較宜為7~35質量%，更宜為10~30質量%。

【0024】 第2分散液中所含之氟樹脂2之平均粒徑宜為0.05~0.5 μm ，較宜為0.08~0.45 μm ，更宜為0.10~0.35 μm 。平均粒徑若在前述範圍內，乳液穩定性便優異。

【0025】 氟樹脂2宜包含以乳化聚合法所得之PTFE。

在以乳化聚合來製造PTFE之方法中，係在前述反應液中單獨聚合TFE單體，或在前述反應液中使TFE單體與TFE單體以外之單體進行共聚，而獲得於分散介質中分散有PTFE粒子之第2分散液。

例如在水性介質、聚合引發劑、陰離子性含氟乳化劑、穩定化助劑之存在

下，宜加壓至0.5~3.0MPa，並宜耗時1~20小時使TFE單體乳化聚合而獲得第2分散液。亦可進一步摻混前述非離子性界面活性劑。

又，亦可藉由國際公開第2021/085470號、國際公開第2022/181662號等中記載之方法，不使用氟系界面活性劑而獲得分散液。

【0026】 關於陰離子性含氟乳化劑之例將於後敘述。

相對於生成之PTFE 100質量份，在TFE單體之乳化聚合步驟中陰離子性含氟乳化劑之使用量宜為0.15~2.0質量份，較宜為0.2~1.0質量份，更宜為0.2~0.5質量份。

【0027】 穩定化助劑宜為石蠟、氟系油、氟系溶劑、聚矽氧油等，較宜為石蠟。穩定化助劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

石蠟在室溫下可為液體、半固體或固體中之任一者，宜為碳數12以上之飽和烴。石蠟之熔點宜為40~65°C，較宜為50~65°C。相對於使用之水性介質100質量份，穩定化助劑之使用量宜為0.1~12質量份，較宜為0.1~8質量份。

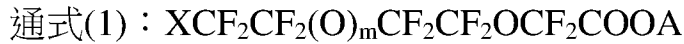
【0028】 聚合引發劑宜採用水溶性自由基引發劑或水溶性氧化還原系觸媒等。水溶性自由基引發劑宜為：過硫酸銨、過硫酸鉀等過硫酸鹽；過氧化二琥珀酸、過氧化雙戊二酸、三級丁基過氧化氫等水溶性有機過氧化物。聚合引發劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。又，油溶性引發劑亦可以相同方式使用。聚合引發劑較宜為過氧化二琥珀酸。

相對於生成之PTFE 100質量份，聚合引發劑之使用量宜為0.01~0.20質量份，較宜為0.01~0.15質量份。

【0029】 第2分散液中所含之PTFE之標準比重(SSG)為2.14以上且小於2.22時可概念上區分為高分子量PTFE，SSG為2.22~2.4時可概念上區分為低分子量之PTFE。若為低分子量，PTFE之物性便會降低，因此SSG宜為2.14以上且小於2.22，較宜為2.14~2.21。

【0030】 [陰離子性含氟乳化劑]

乳化聚合所使用之陰離子性含氟乳化劑可例示通式(1)所示含氟乳化劑(以下亦稱為「含氟乳化劑(1)」)。



(式中，X為氫原子或氟原子，A為氫原子、鹼金屬或 NH_4 ，m為0或1)。

含氟乳化劑(1)之PTFE粒子之聚合穩定化作用良好，以此點來看為佳。

【0031】 以聚合之穩定性這點來看，上述X宜為氟原子。

以聚合之穩定性及第2分散液之機械穩定性良好這方面來看，上述m宜為1。

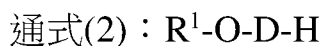
A之具體例可舉H、Li、Na、K、 NH_4 等。以含氟乳化劑(1)之溶解至水中之溶解性佳、且金屬離子成分不易作為不純物殘留這方面來看，宜為 NH_4 。

含氟乳化劑(1)之尤其理想之例為 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ (以下稱為EEA)，較宜為EEA。

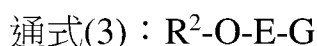
【0032】 含氟乳化劑(1)可使用合適之非含氟羧酸或部分氟化羧酸之酯並藉由公知之氟化法進行氟化後，將所得氟化酯之酯鍵水解，且於純化後以氨進行中和來製造，前述公知之氟化法有在液相中與氟反應之液相氟化法、使用氟化鈷之氟化法或電化學氟化法等。

【0033】 [非離子性含氟乳化劑]

摻混於以乳化聚合所得之水性乳化液中的非離子性界面活性劑可例示通式(2)所示非離子性界面活性劑(以下亦稱為「非離子性界面活性劑(2)」)及通式(3)所示非離子性界面活性劑(以下亦稱為「非離子性界面活性劑(3)」)。



(式中， R^1 為碳數8~18之烷基，O為氧原子，D為由5~20個氧伸乙基與1~2個氧伸丙基構成之聚氧伸烷基鏈)。



(式中， R^2 為碳數6~18之烷基，O為氧原子，E為由1~3個氧伸丁基與5~20個氧伸乙基構成之聚氧伸烷基鏈；G為氫原子或甲基)。

非離子性界面活性劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0034】第2分散液中所含之非離子性界面活性劑宜為選自於由非離子性界面活性劑(2)及非離子性界面活性劑(3)所構成群組中之1種以上，亦可併用2種以上。亦可組合非離子性界面活性劑(2)與非離子性界面活性劑(3)。

【0035】此外，非離子性界面活性劑為固定之鏈長分布或混合存在有異構物之複數個分子的混合物，聚氧伸烷基鏈之鏈長表示複數個分子之平均鏈長。聚氧伸烷基鏈中之氧伸乙基與氧伸丙基的數量為平均值。又，即使在混合複數種非離子性界面活性劑來使用時，各非離子性界面活性劑之氧伸烷基數的平均值若在前述範圍內即可。又，各數值不限於整數。

【0036】非離子性界面活性劑(2)中， R^1 所示烷基之碳數宜為8~18之範圍，較宜為10~16。 R^1 之碳數若為上述範圍之下限值以上，第2分散液之表面張力便容易變低，而容易提高潤濕性。若為上限值以下，則第2分散液之保存穩定性優異。

當屬疏水基之烷基在中途具有已分枝之支鏈結構時，更容易提高第2分散液之潤濕性，以此點來看為佳。具有支鏈結構之烷基宜為在烷基之基部的碳原子至第5個碳原子為止之範圍內具有分枝的烷基，較宜為在烷基之基部的碳原子至第3個碳原子為止之範圍內具有分枝的烷基。又，具有分枝之碳原子可為二級碳原子亦可為三級碳原子，宜為二級碳原子。

具有支鏈結構之烷基可例示 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-$ 、 $C_9H_{19}CH(C_3H_7)-$ 、 $C_6H_{13}CH(C_6H_{13})-$ 等。

【0037】在非離子性界面活性劑(2)中，屬親水基之D為由5~20個氧伸乙基及1~2個氧伸丙基構成之聚氧伸烷基鏈。尤其，若為由7~12個氧伸乙基及1~2個

氧伸丙基構成之聚氧伸烷基鏈，第2分散液之各種特性便適宜。

D若包含氧伸丙基，便容易提升消泡性。氧伸丙基數若為2以下，表面張力便會變低而容易提高潤濕性，從而不易發生疊塗時之皺縮，以此點來看為佳。

又，在D中，氧伸丙基可存在於聚氧伸乙基與聚氧伸乙基之間，亦可鍵結於聚氧伸乙基鏈末端。聚氧伸乙基鏈末端若鍵結有氧伸丙基，便容易提高消泡性。尤其，聚氧伸乙基鏈兩末端中之分子末端側若鍵結有氧伸丙基，便更容易提高消泡性。

【0038】 非離子性界面活性劑(2)中，1分子中之平均氧伸乙基數宜為5~20，較宜為7~12之範圍。1分子中之平均氧伸乙基數若為前述範圍之下限值以上，便可容易獲得良好的保存穩定性。若為前述範圍之上限值以下，則可容易獲得良好的潤濕性。

非離子性界面活性劑(2)可使用 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8C_3H_6OH$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_9C_3H_6OH$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_2H$ 、 $C_{16}H_{27}O(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_2H$ 等具有平均分子結構之市售非離子性界面活性劑。

【0039】 相對於第2分散液中之氟樹脂100質量份，非離子性界面活性劑(2)之含量宜為2~12質量份，較宜為4~12質量份。若為上述範圍之下限值以上，便可容易獲得良好的保存穩定性。非離子性界面活性劑(2)之含量若多，便適於厚塗之用途，惟即使超過上述範圍之上限值也未見到性能之提升，基於經濟面理由而宜為上述範圍之上限值以下。

【0040】 非離子性界面活性劑(3)中， R^2 所示烷基之碳數宜為6~18之範圍，較宜為8~16，更宜為10~14。前述烷基之碳數若為前述範圍之下限值以上，第2分散液之表面張力便容易變低，而容易提高潤濕性。若為前述範圍之上限值以下，則第2分散液之保存穩定性優異。烷基之碳數若在上述範圍內，潤濕性更佳，且保存穩定性亦佳。

【0041】 R^2 所示烷基若具有支鏈結構，便更容易提高第2分散液之潤濕性，以此點來看為佳。具有分枝之碳原子可為二級碳原子亦可為三級碳原子，宜為二級碳原子。具有支鏈結構之烷基可例示 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-$ 、 $C_9H_{19}CH(C_3H_7)-$ 、 $C_6H_{13}CH(C_6H_{13})-$ 、 $CH(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2CH_2CH(CH(CH_3)_2)CH_2-$ 等。

關於 R^2 所示烷基，該烷基中之氫原子的10%以下亦可被氟原子、氯原子、溴原子等鹵素元素取代。又，烷基中亦可包含1~2個不飽和鍵。

【0042】 通式(3)中之E為由1~3個氧伸丁基與5~20個氧伸乙基構成之聚氧伸烷基鏈。氧伸丁基之基數宜為1~2.5，較宜為1~2。若為上述範圍之下限值以上，消泡性、潤濕性及黏度特性便容易變良好。若為上限值以下，則可抑制第2分散液之黏度上升，而可容易獲得良好的穩定性。若在上述範圍內，黏度、穩定性、消泡性及潤濕性等特性便良好，而理想。

氧伸丁基可為有分枝者，亦可為直鏈者，宜為有分枝者。

【0043】 氧伸丁基可例示 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH_2CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-$ 等。

其中，又宜為 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-O-$ 、 $-CH_2CH_2-CH(CH_3)-O-$ 。

氧伸丁基之原料可舉各種氧化丁烯，具體例可舉1,2-氧化丁烯、2,3-氧化丁烯、四氫呋喃、甲基氧雜環丁烷等。

【0044】 非離子性界面活性劑(3)中，聚氧伸烷基鏈中之氧伸乙基之基數為5~20，宜為6~15，更宜為7~13。若為上述範圍之下限值以上，第2分散液之保存穩定性便容易變良好。若為上限值以下，則潤濕性容易變良好。若在上述範圍內，黏度、穩定性、消泡性及潤濕性等特性便良好，而理想。

聚氧伸烷基鏈中之氧伸丁基可為嵌段結構，亦可為無規結構。

【0045】 氧伸丁基亦可存在於聚氧伸烷基鏈中之任何部分，宜存在於從

R^2 -O-基側至聚氧伸烷基鏈之全長之70%為止的範圍，較宜存在於從 R^2 -O-基側至聚氧伸烷基鏈之全長之50%為止的範圍。

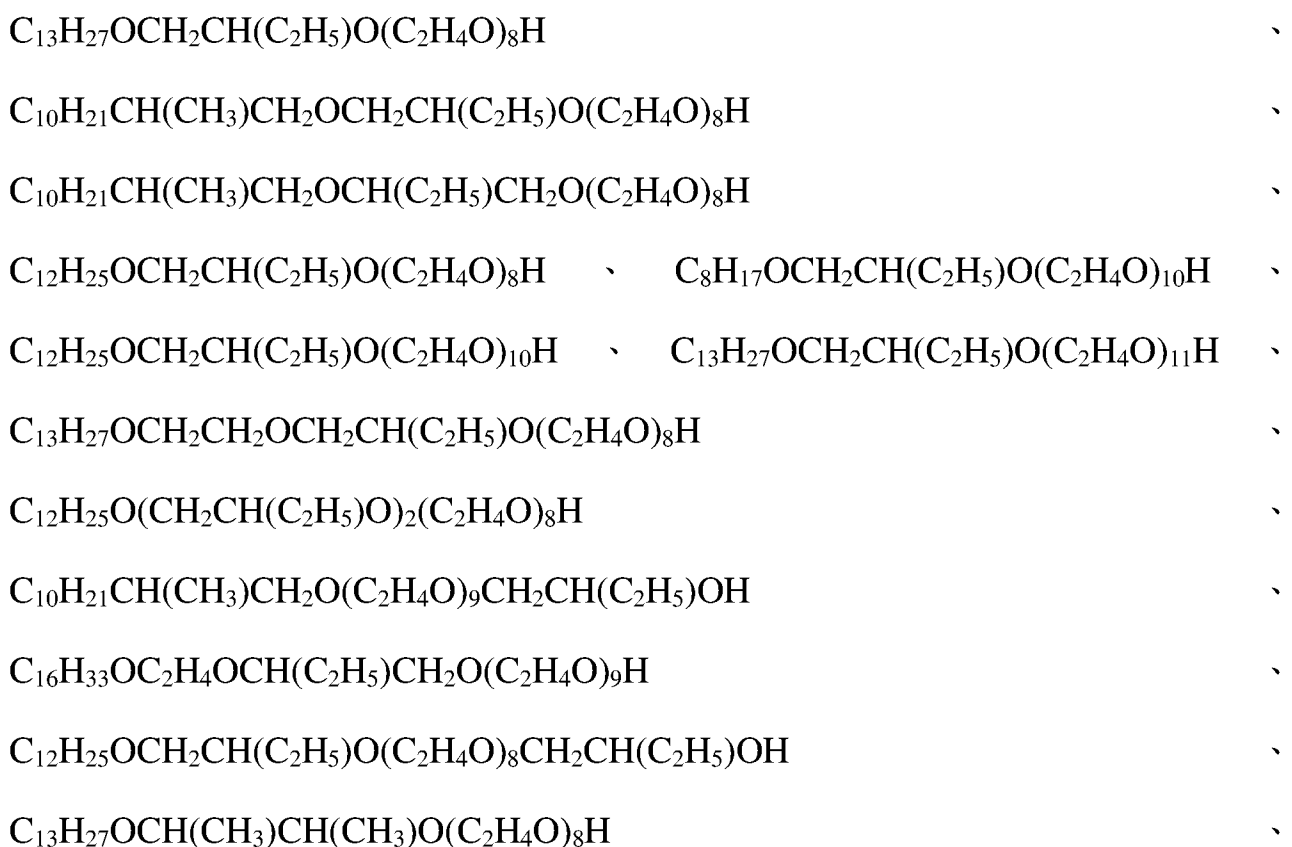
聚氧伸烷基鏈之鏈結於 R^2 -O-基的部分宜為氧伸丁基，較宜為由1~2個氧伸丁基構成之聚氧伸丁基鏈。又，聚氧伸烷基鏈中鏈結於G基的部分宜為氧伸乙基，較宜為由5~20個氧伸乙基構成之聚氧伸乙基鏈。

具有該等適宜結構之聚氧伸烷基鏈的黏度、穩定性、消泡性或潤濕性等特性較良好，而理想。

通式(3)中之G為氫原子或甲基，宜為氫原子。

【0046】非離子性界面活性劑(3)可藉由利用公知之方法使氧化丁烯及氧化乙烯對高級醇進行加成反應來獲得。氧化丁烯及氧化乙烯可混合並同時使其等反應，可先使氧化丁烯反應後再使氧化乙烯反應，亦可先使氧化乙烯反應後再使氧化丁烯反應。宜為先使氧化丁烯反應後再使氧化乙烯反應之方法。

【0047】非離子性界面活性劑(3)可例示：



$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$ 、
 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$ 、
 $C_{12}H_{25}OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$ 、 $C_8H_{17}OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_{10}H$ 、
 $C_{12}H_{25}OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_{10}H$ 、
 $C_{13}H_{27}OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_{11}H$ 、 $C_{13}H_{27}O(CH_2)_4O(C_2H_4O)_8H$ 、
 $C_{12}H_{25}O(CH_2)_4O(C_2H_4O)_8H$ 、 $C_8H_{17}O(CH_2)_4O(C_2H_4O)_{10}H$ 、
 $C_{12}H_{25}O(CH_2)_4O(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_{13}H_{27}O(CH_2)_4O(C_2H_4O)_{11}H$ 、
 $C_{13}H_{27}O(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$ 、
 $C_8H_{17}O(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_2H_4O)_{10}H$ 、
 $C_{13}H_{27}O(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_2H_4O)_{11}H$ 等。

【0048】 第2分散液包含非離子性界面活性劑(3)時，相對於第2分散液中之氟樹脂100質量份，非離子性界面活性劑(3)之含量宜為0.1~12質量份，較宜為0.5~11質量份，更宜為1~10質量份。若為上述範圍之下限值以上，便可容易獲得良好的保存穩定性。並且，於氟樹脂塗膜不易產生裂痕，而不易發生皺縮。非離子性界面活性劑(3)之含量若多，便適於厚塗之用途，惟即使超過上述範圍之上限值也未見到性能之提升，基於經濟面理由而宜為上述範圍之上限值以下。

【0049】 組合非離子性界面活性劑(2)及非離子性界面活性劑(3)作為非離子性界面活性劑來使用時，以非離子性界面活性劑整體之平均值計，非離子性界面活性劑每分子之氧伸丁基數宜為0.5~2，較宜為0.7~1.7，更宜為0.9~1.5。

可個別添加非離子性界面活性劑(2)與非離子性界面活性劑(3)。亦可使用包含非離子性界面活性劑(3)與調製非離子性界面活性劑(3)時副生成之非離子性界面活性劑(2)的混合物。

【0050】 第2分散液含有水作為氟樹脂粒子之分散介質。該水可為在乳化

聚合中所得之水性乳化液中所含之水，亦可為水性乳化液中之水之外另外準備之水。

【0051】 第2分散液亦可視需要含有pH調整劑(例如氨等)、陰離子性界面活性劑、聚氧化乙烯系增稠劑、聚胺甲酸酯系增稠劑、觸變性賦予劑、聚矽氧系潤濕性改良劑、氟系潤濕性改良劑、防腐劑等中之1種以上。

【0052】 並且，亦可摻混有水溶性有機溶劑、有機溶劑(例如甲苯、二甲苯等)、顏料(例如氧化鈦、氧化鐵、碳黑、鈷藍等)、玻璃粉末、中空玻璃珠、著色劑(例如石墨粒子、二氧化矽粒子、雲母或被覆有氧化鈦之雲母粉末等)中之1種以上。

【0053】 <氟樹脂組成物>

氟樹脂組成物包含氟樹脂1與氟樹脂2。並且，亦可包含氟樹脂1及氟樹脂2以外之1種以上其他固體成分。

其他固體成分可舉氟樹脂1之製造過程中所使用之固體成分、氟樹脂2之製造過程中所使用之固體成分、於氟樹脂1及氟樹脂2之製造後所添加之固體成分。

具體例可舉無機充填材、顏料(例如氧化鈦、氧化鐵、碳黑、鈷藍等)、著色劑(例如石墨粒子、二氧化矽粒子、雲母或被覆有氧化鈦之雲母粉末等)、前述添加劑等。

無機充填材可舉強化纖維(玻璃纖維、碳纖維等)、玻璃粉末、青銅粉末、石墨粉末、中空玻璃珠等。

相對於氟樹脂組成物之固體成分之總質量，其他固體成分之含量宜為70質量%以下，較宜為60質量%以下，更宜為50質量%以下。亦可為零。

【0054】 壓縮成形可使用粉末狀氟樹脂組成物。粉末狀氟樹脂組成物之製造方法可例示以下(1)~(4)之態樣，宜為(4)之態樣。

(1)以乾式混合粉末狀氟樹脂1與粉末狀氟樹脂2。

(2)混合粉末狀氟樹脂1與分散有氟樹脂2之分散液，並將所得混合物中之固體予以粉末化。

(3)混合分散有氟樹脂1之分散液與粉末狀氟樹脂2，並將所得混合物中之固體予以粉末化。

(4)混合分散有氟樹脂1之分散液與分散有氟樹脂2之分散液，並將所得混合物中之固體予以粉末化。

【0055】 分散有氟樹脂1之分散液(以下亦稱為「第1分散液」)宜為將以上述製造方法製出之粉末狀氟樹脂1混合於水溶性有機溶劑中而獲得之分散液。由與氟樹脂1及水之混合性的觀點來看，水溶性有機溶劑宜為選自於由非質子性水溶性有機溶劑及醇類所構成群組中之1種以上水溶性有機溶劑。醇類亦可具有胺基、烷氧基作為取代基。

非質子性水溶性有機溶劑宜為丙酮、四氫呋喃或乙腈。醇類宜為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇或1-甲氧基-2-丙醇。其中，水溶性有機溶劑又較宜為異丙醇。水溶性有機溶劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0056】 相對於第1分散液之總質量，氟樹脂1之含量宜為3~70質量%，較宜為5~65質量%，更宜為10~60質量%。

【0057】 分散有氟樹脂2之分散液宜為前述第2分散液。使用粉末狀氟樹脂2時，若係使用藉由過濾、乾燥等從第2分散液將氟樹脂2從溶劑分離所得之粉末狀氟樹脂2即可。

【0058】 為前述(2)~(4)之態樣時，攪拌前述混合物使氟樹脂1及氟樹脂2凝集後，進行過濾使凝集體與分散介質固液分離並予以乾燥，藉此可獲得粉末狀氟樹脂組成物。

亦可於前述乾燥前，將固液分離所得之凝集體洗淨。洗淨溶劑宜為水或水溶液。凝集體包含水溶性有機溶劑時，宜將洗淨溶劑之pH調整成可去除水溶性

有機溶劑之pH來使用。

前述凝集體之乾燥可為真空乾燥，亦可為常壓乾燥。宜在氟樹脂之熔點以下的溫度下乾燥6小時以上。

【0059】可藉由攪拌前述混合物而獲得前述凝集體之凝集步驟的條件來調整成形體之光澤度。

例如，若提高凝集步驟中之混合物的溫度，光澤度便有變低之傾向。又，若增強凝集步驟中之攪拌強度，則光澤度有變高之傾向。攪拌強度可藉由攪拌葉片之旋轉數、攪拌葉片之形狀、擋板之數量及形狀來調整。

亦可組合該等調整方法。

【0060】為前述(2)~(4)之態樣時，相對於混合物之總質量，氟樹脂1及氟樹脂2之合計含量宜為10~50質量%，較宜為12~45質量%，更宜為15~35質量%。氟樹脂1及氟樹脂2之合計含量若為前述範圍之下限值以上，氟樹脂1及氟樹脂2便容易凝集，從而容易固液分離。氟樹脂1及氟樹脂2之合計含量若為前述範圍之上限值以下，則容易促進氟樹脂1及氟樹脂2混合。

【0061】為前述(4)之態樣時，相對於混合物中之水100質量份，水溶性有機溶劑之含量宜為1~150質量份，較宜為3~140質量份，更宜為5~130質量份。

【0062】相對於氟樹脂1與氟樹脂2之合計質量，氟樹脂1之比率為40質量%以上，宜為45質量%以上，較宜為50質量%以上，更宜為52質量%以上，尤宜為55質量%以上。前述氟樹脂1之比率若為上述範圍之下限值以上，便容易將成形體之光澤度調整成15%以上。上限無特別限定，例如小於100質量%。

【0063】 <成形體>

本發明成形體係以將前述氟樹脂組成物進行壓縮成形並燒成之方法來獲得。具體而言，係將粉末狀氟樹脂組成物放入模具中，藉由加壓進行壓縮成形而獲得預成形體，並將所得預成形體予以燒成，藉此獲得一次成形體。一次成

形體之形狀無特別限定。亦可為例如圓柱狀、多角柱狀等塊狀。

【0064】將前述氟樹脂組成物進行壓縮成形時，宜在 $100\sim 350\text{kg/cm}^2$ 之壓力下進行加壓。

前述預成形後之燒成溫度宜為 $360\sim 380^\circ\text{C}$ 。

【0065】亦可藉由切削加工等對所得一次成形體進行加工，來製造所期望之形狀的二次成形體。二次成形體之用途可例示密封件、襯墊、滾筒、插座、接頭等。

【0066】本發明氟樹脂成形體可為前述一次成形體，亦可為前述二次成形體。

本發明氟樹脂成形體之光澤度為15%以上，宜為18%以上，較宜為20%以上。

光澤度若為上述下限值以上，便可獲得良好的壓縮強度及抗壓縮潛變性。光澤度之上限值無特別限定。

【0067】關於成形體之光澤度若為上述下限值以上便可獲得良好的壓縮強度及抗壓縮潛變性的理由，吾等認為係因為光澤度乃源自氟樹脂1與氟樹脂2之混合分散性。

【0068】本發明氟樹脂成形體之壓縮強度宜為：壓縮強度(1%變形)為3MPa以上，且壓縮強度(10%變形)為12MPa以上。

較宜為：壓縮強度(1%變形)為3.3MPa以上，且壓縮強度(10%變形)為13MPa以上；更宜為：壓縮強度(1%變形)為3.5MPa以上，且壓縮強度(10%變形)為14MPa以上。

壓縮強度之上限無特別限定。

本說明書中之壓縮強度係藉由實施例中記載之測定方法所得之值。

【0069】本發明氟樹脂成形體之壓縮潛變性宜為：壓縮潛變(變形)為15%以下，且壓縮潛變(永久變形)為12%以下。

較宜為：壓縮潛變(變形)為13%以下，且壓縮潛變(永久變形)為11%以下；
更宜為：壓縮潛變(變形)為10%以下，且壓縮潛變(永久變形)為10%以下。

壓縮潛變之下限無特別限定。

本說明書中之壓縮潛變係藉由實施例中記載之測定方法所得之值。

【0070】 實施例

以下使用實施例進一步詳細說明本發明，惟本發明不受該等實施例所限。

【0071】 <測定方法>

[熔點]

使用掃描型示差熱分析器(PERKIN ELMER公司製，DSC 8500)，從在空氣環境下以10°C/分鐘將氟樹脂加熱至380°C時的吸熱峰求得。此外，當有複數個吸熱峰時，係採用最大吸熱峰之峰值溫度。

【0072】 [平均粒徑]

使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置(堀場製作所公司製，LA-920測定器)，使粉末狀氟樹脂分散於水中後以個數基準測定粒度分布來算出。[標準比重(SSG)]

遵循ASTM D1457-91a、D4895-91a進行測定。

【0073】 [光澤度]

將345g之氟樹脂組成物放入內徑7.3mm之模具中，以320kg/cm²進行加壓，藉此獲得預成形體。將該預成形體在380°C下燒成2小時，而獲得氟樹脂成形體。

光澤度係以對所得氟樹脂成形體進行刮削(skiving)加工而得之厚度0.5mm的片狀成形體為測定對象進行評估。

使用日本電色工業股份公司之PG-IIM，遵循JIS Z 8741測定入射角度60°之鏡面光澤度。

【0074】 [壓縮強度]

依以下準備試驗片。

將6.5g之氟樹脂組成物放入內徑12.95mm之模具中，以320kg/cm²進行加壓而獲得預成形體。將該預成形體在380°C下燒成2小時，做成直徑12.7mm、高度25.4mm之試驗片。

壓縮強度係使用TENSILON萬能材料試驗機(Orientec公司製RTF—1350)，遵循ASTM D695進行測定。

壓縮強度(1%變形)係表示應變達1%時之壓縮應力。該值愈大表示壓縮強度愈優異。

壓縮強度(10%變形)係表示應變達10%時之壓縮應力。該值愈大表示壓縮強度愈優異。

【0075】 [壓縮潛變性]

依以下準備試驗片。

將6.5g之氟樹脂組成物放入內徑12.95mm之模具中，以320kg/cm²進行加壓而獲得預成形體。將該預成形體在380°C下燒成2小時，加工成直徑12.7mm、高度12.7mm之試驗片。

壓縮潛變性係使用CREEP TESTER(安田精機製作所製145-SV-3)，遵循ASTM D621進行測定。具體而言，係在24°C下對試驗片施加13.7MPa之荷重，並將10秒後之應變視作初始變形。於24小時後再次測定應變，藉由下述式計算壓縮潛變(變形)。該值愈小表示壓縮潛變性愈優異。

壓縮潛變(變形)=(24小時後之高度的變化量[mm]-初始變形[mm])/測定前試驗片高度[mm]×100

壓縮潛變(永久變形)係藉由下述式，利用從上述試驗結束起24小時後之試驗片尺寸來測定。該值愈小表示壓縮潛變性愈優異。

壓縮潛變(永久變形)=負荷結束24小時後試驗片高度[mm]/測定前試驗片高

度[mm]×100

【0076】 以下之例1為實施例，例2、3為比較例。

【0077】 <例1>

利用以下方法製出粉末狀氟樹脂1。

將由藉由懸浮聚合所得之未燒成PTFE均聚物構成的粉末(模製粉末，加熱前熔點343°C)進行預成形並燒成，而獲得成形體。將所得成形體粉碎而獲得平均粒徑40μm以下之PTFE。所得PTFE之熔點為329°C，總體密度為394g/L。

所得PTFE在荷重49N之條件下，於比樹脂熔點高20°C以上之溫度下不存在熔融流速為0.1~1000g/10分鐘的溫度，屬於非熔融成形性。

【0078】 利用以下方法製出氟樹脂2之分散液(第2分散液)。

使用EEA作為陰離子性含氟乳化劑(1)。於具備有擋板、攪拌機之100L的不鏽鋼製高壓釜中饋入36g之EEA、555g之石蠟(熔點55°C)及61.3公升之去離子水。將高壓釜內部進行氮置換後，使其減壓然後導入TFE單體，一邊攪拌一邊升溫至62°C。進一步壓入TFE單體直到內壓達1.765MPa為止，將26.3g之過氧化二琥珀酸(濃度80質量%，其餘為水分)溶解於約70°C之1公升溫水中並注入。

【0079】 因約3分鐘後高壓釜內壓下降至1.716MPa，故壓入TFE單體以使內壓保持在1.765MPa並進行聚合。於聚合中途將EEA溶解於溫水中，以EEA計合計53g並分成2次注入。將高壓釜溫度緩慢地提高至72°C，並在TFE單體之壓入量達22kg後結束反應，將高壓釜中之TFE釋放至大氣中。聚合時間為105分鐘。冷卻後，去除已固化於上部之石蠟，而獲得第2分散液。

【0080】 相對於第2分散液之總質量，PTFE之含量為約25.0質量%，且相對於PTFE 100質量份，EEA之含量為0.40質量份。第2分散液中之PTFE粒子之平均粒徑為0.26μm。PTFE之標準比重(SSG)為2.21。所得PTFE之熔點為337°C。

所得PTFE在荷重49N之條件下，於比樹脂熔點高20°C以上之溫度下不存在熔融流速為0.1~1000g/10分鐘的溫度，屬於非熔融成形性。

【0081】 利用以下方法製出粉末狀氟樹脂組成物。

預先將200g之上述所得粉末狀氟樹脂1(PTFE)與200g之異丙醇(IPA)混合，而調製出第1分散液。

於具備有擋板、攪拌機之8L之不鏽鋼製槽中放入798g之上述所得第2分散液與802g之水，在25°C常壓下進行攪拌後，加入上述第1分散液而獲得混合物。

相對於第1分散液之總質量，氟樹脂1為50.0質量%。

第2分散液中之PTFE與氟樹脂1之粉末(PTFE)的質量比為1：1。

第1分散液中之IPA與第2分散液中之水的質量比為12：88。相對於前述混合物之總質量，氟樹脂(PTFE)之合計含量為20.0質量%。

【0082】 接著進行凝集步驟。亦即，在25°C常壓下使用攪拌機，將前述混合物以680rpm攪拌10分鐘，使混合物中之固體成分凝集。之後，使用篩進行過濾，分離出凝集體與溶劑。將凝集體以大量的水洗淨後放入缸槽中，在25°C下進行真空乾燥8小時以上並在200°C下使其乾燥10小時以上，藉此獲得粉末狀氟樹脂組成物。

相對於所得氟樹脂組成物中所含之氟樹脂1與氟樹脂2之合計質量，氟樹脂1之比率為50質量%。

【0083】 將所得氟樹脂組成物放入預定形狀之模具中，以320kg/cm²進行加壓，藉此獲得預成形體。將該預成形體在380°C下燒成2小時，而獲得例1之氟樹脂成形體(一次成形體)。

【0084】 以上述方法評估氟樹脂成形體之光澤度、壓縮強度及壓縮潛變性。將結果列示於表1(以下相同)。

【0085】 <參考例1>

例1中，使用例1中使用之模製粉末(由藉由懸浮聚合所得之未燒成之P1103或聚物構成的粉末)來取代氫樹脂1或物。除此之外，以與例1相同方式進行而製造氫樹脂1成形體(一次成形體)，並進行評估。

[(0086)] <例2>

例1中，使用氫樹脂1之粉末來取代氫樹脂1或物。除此之外，以與例1相同方式嘗試製造氫樹脂1成形體，但氫樹脂1粒子彼此之黏着性不足而無法獲得成形體。因此，未進行光澤度、壓縮強度及壓縮潛變性試驗。

[(0087)] <例3>

例1中，使用氫樹脂2之粉末來取代氫樹脂1或物。

亦即，在製造粉末狀氫樹脂1或物時，不使用第1分散液，而使第2分散液中之氫樹脂2凝集並進行過濾，將所得凝集體在25°C下進行真空乾燥8小時以上並在200°C下使其乾燥10小時以上，藉此獲得粉末狀氫樹脂2。

除此之外，以與例1相同方式進行而製出氫樹脂1成形體。將所得氫樹脂1成形體在壓縮試驗中進行壓縮後，產生了多數個孔隙。

[(0088)] [表1]

			參考例1	例1	例2	例3
氫樹脂1 或物	第1氫樹脂	[質量份]	0	50	100	0
	第2氫樹脂	[質量份]	0	50	0	100
懸浮聚合P1103 (參考)			[質量份]	100	0	0
氫樹脂1 成形體	壓縮強度	1%變形	[MPa]	4.2	5.0	無法獲得 成形體 而無法測定
		10%變形	[MPa]	16	18	
	抗壓縮 潛變性	變形	[%]	9.3	7.6	
		永久變形	[%]	6.0	6.9	
光澤度	60°	[%]	32.7	22.2	孔隙多	

[(0089)] 如表1之結果所示，例1之氫樹脂1成形體的光澤度為15%以上，且儘管將粉碎懸浮聚合P1103之燒成物所得之氫樹脂1包含於原料中，仍展現出與

以未燒成之懸浮聚合PTFE為原料之參考例1之氟樹脂成形體相同程度的壓縮強度及壓縮潛變性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氟樹脂成形體，係將包含第1氟樹脂與第2氟樹脂之氟樹脂組成物進行壓縮成形並燒成者，且前述第1氟樹脂具有加熱至熔點以上之熱歷程，前述第2氟樹脂不具有加熱至熔點以上之熱歷程；

前述第1氟樹脂為非熔融成形性氟樹脂；

前述第2氟樹脂係藉由乳化聚合而製出之非熔融成形性氟樹脂；

相對於前述第1氟樹脂與前述第2氟樹脂之合計質量，前述第1氟樹脂之比率為40質量%以上；並且

前述成形體在入射角60°下之光澤度為15%以上。

【請求項2】 如請求項1之氟樹脂成形體，其中前述第1氟樹脂及前述第2氟樹脂各自獨立為包含相對於氟樹脂之總質量在99質量%以上之四氟乙烯單元的氟樹脂。