

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/248103 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/00 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019919
- (22) 国際出願日: 2024年5月30日(30.05.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-091849 2023年6月2日(02.06.2023) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 織岡 真理子 (ORIOKA Mariko);  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 香織 (ABE Kaori); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 大継 聡 (OTSUGU Satoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 田口 大輔 (TAGUCHI Daisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人志賀国際特許事務所 (SHIGA INTERNATIONAL PATENT OFFICE);  
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUOROCARBON RESIN MOLDED BODY

(54) 発明の名称: フッ素樹脂成形体

(57) Abstract: A fluorocarbon resin molded body obtained by compression-molding and firing a fluorocarbon resin composition containing a first fluorocarbon resin having a thermal history of being heated to equal to or higher than the melting point of the same and a second fluorocarbon resin not having thermal history of being heated to equal to or higher than the melting point of the same, wherein the first fluorocarbon resin is a non-melt-moldable fluorocarbon resin, the second fluorocarbon resin is a non-melt-moldable fluorocarbon resin produced by emulsion polymerization, the proportion of the first fluorocarbon resin with respect to the total mass of the first and second fluorocarbon resins is at least 40 mass%, and the glossiness at an incident angle of 60° of the molded body is at least 15%.

(57) 要約: 融点以上に加熱された熱履歴を有する第1のフッ素樹脂と、融点以上に加熱された熱履歴を有さない第2のフッ素樹脂とを含むフッ素樹脂組成物を、圧縮成形し焼成した成形体であって、前記第1のフッ素樹脂が非熔融成形性フッ素樹脂であり、前記第2のフッ素樹脂が乳化重合により製造された非熔融成形性フッ素樹脂であり、前記第1のフッ素樹脂と前記第2のフッ素樹脂の合計質量に対して、前記第1のフッ素樹脂の割合が40質量%以上であり、前記成形体の入射角60°における光沢度が15%以上である、フッ素樹脂成形体。



WO 2024/248103 A1

## 明 細 書

発明の名称：フッ素樹脂成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、フッ素樹脂成形体に関する。

本願は、2023年6月2日に日本に出願された特願2023-091849号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] テトラフルオロエチレン（TFE）を懸濁重合して得られたポリテトラフルオロエチレン樹脂（モールドイングパウダー）は、圧縮成形後、焼成することにより成形体とされている。焼成により得られた成形体は、切削加工等により所望の形状の成形品に加工される。

しかし、加工時に出る切削屑等の一度焼成されたポリテトラフルオロエチレン樹脂（焼成後PTFE）は硬く、粉碎後に圧縮しても一つに纏まらず、成形ができない。このため、再利用が困難であった。

[0003] 特許文献1には、焼成後PTFEの粉体と、TFEを乳化重合して得られたPTFE分散液（未焼成PTFEの分散液）を混合し、圧縮成形し焼成して成形体を製造すると、未焼成PTFEの混合割合が増加するにしたがって焼成後の気孔率が低下し、焼成後の引張強度が高くなることが記載されている。例えば、未焼成PTFEの混合割合が100%になると焼成後の気孔率が0%になった例が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6612001号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] フッ素樹脂成形体の用途によっては、圧縮強度、耐圧縮クリープ性が求められる場合がある。

しかし本発明者らの知見によれば、特許文献1の実施例のように焼成後の気孔率が低くても、圧縮試験においてボイドが発生し得る。ボイドが多く発生すると圧縮強度及び耐圧縮クリープ性が不十分となる。

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、融点以上に加熱された熱履歴を有するフッ素樹脂を用いたフッ素樹脂成形体であって、圧縮強度及び耐圧縮クリープ性が良好なフッ素樹脂成形体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 融点以上に加熱された熱履歴を有する第1のフッ素樹脂と、  
融点以上に加熱された熱履歴を有さない第2のフッ素樹脂とを含むフッ素樹脂組成物を、圧縮成形し焼成した成形体であって、  
前記第1のフッ素樹脂が非溶融成形性フッ素樹脂であり、  
前記第2のフッ素樹脂が乳化重合により製造された非溶融成形性フッ素樹脂であり、  
前記第1のフッ素樹脂と前記第2のフッ素樹脂の合計質量に対して、前記第1のフッ素樹脂の割合が40質量%以上であり、  
前記成形体の入射角60°における光沢度が15%以上である、フッ素樹脂成形体。

[2] 前記第1のフッ素樹脂と前記第2のフッ素樹脂の合計質量に対して、前記第1のフッ素樹脂の割合が50質量%以上である、[1]に記載のフッ素樹脂成形体。

[3] 前記第1のフッ素樹脂及び前記第2のフッ素樹脂は、それぞれ独立に、フッ素樹脂の総質量に対してテトラフルオロエチレン単位を99質量%以上含むフッ素樹脂である、[1]又は[2]に記載のフッ素樹脂成形体。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、融点以上に加熱された熱履歴を有するフッ素樹脂を用いたフッ素樹脂成形体であって、圧縮強度及び耐圧縮クリープ性が良好なフッ素樹脂成形体を得られる。

## 発明を実施するための形態

[0008] 以下の用語の定義は、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

「単量体に基づく単位」は、単量体1分子が重合して直接形成される原子団と、前記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。本明細書において、単量体に基づく単位を、単に、単量体単位とも記す。

「単量体」とは、重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物を意味する。

「融点」は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定した融解ピークの最大値に対応する温度を意味する。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

「平均粒子径」は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所社製、LA-920測定器）を用いて求めた個数基準の粒子径分布において、50%積算値（メディアン径、D50）を意味する。

「溶融成形可能」であるとは、溶融流動性を示すことを意味する。

「溶融流動性を示す」とは、荷重49Nの条件下、樹脂の融点よりも20℃以上高い温度において、溶融流れ速度が0.1～1000g/10分となる温度が存在することを意味する。

「溶融流れ速度」とは、JIS K 7210:1999（ISO 1133:1997）に規定されるメルトマスフローレート（MFR）を意味する。

「非溶融成形性」とは、前記溶融流動性を示さないことを意味する。

「標準比重（以下、「SSG」ともいう。）」は平均分子量の指標となる値であり、この値が大きいほど分子量が小さいことを意味する。ASTM D1457-91a、D4895-91aに準拠して測定することができる。

「光沢度」とは光沢の指標となる値であり、JIS Z 8741に準拠して測定した、入射角60°における鏡面光沢度の値である。

[0009] <非溶融成形性フッ素樹脂>

本発明のフッ素樹脂成形体は、フッ素樹脂 1（以下、「フッ素樹脂 1」ともいう。）とフッ素樹脂 2（以下、「フッ素樹脂 2」ともいう。）とを含むフッ素樹脂組成物を、圧縮成形し焼成した成形体である。

フッ素樹脂 1 及びフッ素樹脂 2 はいずれも非溶融成形性フッ素樹脂である。

フッ素樹脂 1 とフッ素樹脂 2 とは、互いに同じであってもよく、異なってもよい。

フッ素樹脂 1 及びフッ素樹脂 2 は、それぞれ独立して、1 種のフッ素樹脂を用いてもよく、2 種以上のフッ素樹脂を併用してもよい。2 種以上のフッ素樹脂を併用する場合、前記 2 種以上のフッ素樹脂の混合物が非溶融成形性であればよい。

[0010] フッ素樹脂 1 及びフッ素樹脂 2 としては、テトラフルオロエチレン単位（以下、「TFE 単位」ともいう。）を有する重合体が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体等が挙げられる。

[0011] フッ素樹脂 1 及びフッ素樹脂 2 は、それぞれ独立して、PTFEであることが好ましい。PTFEは、フッ素樹脂の総質量に対する TFE 単位の含有量が、99 質量%以上が好ましい。PTFEの総質量に対する TFE 単位の含有量は、99.5 質量%以上がより好ましく、100 質量%でもよい。

[0012] TFE 単位以外の単量体単位としては、上述のエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位、クロロトリフルオロエチレン単位、フッ化ビニリデン単位その他、ペルフルオロ（

2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、ペルフルオロ(4-メトキシ-1, 3-ジオキソール)、ペルフルオロアルキルエチレン等に基づく単量体単位が挙げられる。TFE単位以外の単量体単位は、1種でも2種以上でもよい。TFE単位以外の単量体単位を含むことにより、PTFEの結晶化がある程度抑制され、引張強度、引張伸度、耐絶縁破壊性、耐クリープ性等が向上する。

[0013] <フッ素樹脂1>

フッ素樹脂1は、融点以上に加熱された熱履歴を1回以上有する。フッ素樹脂1は、融点以上に加熱することにより製造された一次成形体から所望の形状の工業部品等の二次成形体に加工する際に発生する切削片や、不要となった二次成形体を粉砕することにより得ることができる。粉砕は、粉砕機などで行うことができる。粗粉砕した後、微細化しても良い。上記加熱とは、成形体の製造に必要な焼成による加熱が例示される。

融点以上に加熱されることにより、フッ素樹脂1の融点は、融点以上に加熱される前のフッ素樹脂1の融点より低下する。

なお、「融点以上に加熱された熱履歴を1回以上有する」ことは、示差走査熱量分析(DSC)により確認できる。

[0014] 融点以上に加熱される前のフッ素樹脂1の融点は360℃以下が好ましく、355℃以下がより好ましく、350℃以下がさらに好ましい。融点の下限値は特に限定されないが、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。融点は、100~360℃が好ましく、100~355℃がより好ましく、150~350℃がさらに好ましい。

融点が前記範囲内であると、得られる成形体の機械強度が向上しやすくなる。

[0015] フッ素樹脂1の融点は、335℃以下が好ましく、330℃以下がより好ましい。融点の下限値は特に限定されないが、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。融点は、100~335℃が好ましく、150~330℃がより好ましい。

融点が前記範囲内であると、得られる成形体の機械強度が向上しやすくなる。

[0016] フッ素樹脂 1 の嵩密度は、 $100\text{ g/L}$  以上が好ましく、 $105\text{ g/L}$  以上がより好ましく、 $110\text{ g/L}$  以上がさらに好ましい。嵩密度が前記下限値以上であると、成形体製造時の持ち込みエアが少なく脱気性に優れ、粉末粒子間の融着性が良好となりやすい。さらに、得られる成形体に空隙が残りやすく、成形体の均一性も向上しやすい。

[0017] フッ素樹脂 1 の平均粒子径は  $1\sim 500\text{ }\mu\text{m}$  が好ましく、 $5\sim 300\text{ }\mu\text{m}$  がより好ましく、 $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  がさらに好ましい。

フッ素樹脂 1 の平均粒子径が上記範囲内であると、フッ素樹脂成形体の均一性が向上する。

[0018] フッ素樹脂 1 は、例えば、懸濁重合によって得られた PTFE を含む成形材料を、融点以上に加熱する工程を有する方法で成形加工した成形体の破砕物であってもよい。

懸濁重合により得られた PTFE は、溶融粘度が極めて高く、例えば押出成形、射出成形のような一般的な熱可塑性樹脂の成形方法では成形できない非溶融成形性を示す。そのため、懸濁重合により製造した PTFE（以下、「モールドイングパウダー」ともいう。）を成形する場合には、モールドイングパウダーを金型に充填して圧縮成形し、ついで焼成する方法等が用いられる。

[0019] モールドイングパウダーを成形する方法は、具体的には、まず、常温でモールドイングパウダーを金型に充填して圧縮成形して予備成形体とした後、PTFE の融点以上に加熱して焼結させ、一次成形体とする。モールドイングパウダーは、必要に応じて造粒して造粒物として使用してもよい。なお、造粒の際、無機充填材や、その他の任意成分を配合してもよい。

その後、一次成形体に対して切削加工などの機械加工を施し、所望の形状の二次成形体に加工する。二次成形体としては、ガスケット、ライニング、絶縁性フィルム等の工業用部材、半導体産業において強酸、強アルカリを受

ける角槽等が挙げられる。

一次成形体を切削加工して二次成形体とする際に発生する切削片、端材（以下、「切削片等」ともいう）や、前記切削片等を粉砕した粉体、不要となった二次成形体を粉砕した粉体等の粉体を、フッ素樹脂 1 として使用できる。本明細書において、前記切削片等、前記粉体などを総称して「破砕物」という。二次成形体又は切削片等は粉砕機等で粉砕できる。粗粉砕した後、微細化してもよい。破砕物 1 個当たりの体積は、例えば  $50\text{ cm}^3$  以下である。

[0020] <フッ素樹脂 2>

フッ素樹脂 2 は乳化重合により製造された非溶融成形性フッ素樹脂であり、融点以上に加熱された熱履歴を有さない。

なお、「融点以上に加熱された熱履歴を有さない」ことは、示差走査熱量分析（DSC）により確認できる。

乳化重合法は、水を含む水性媒体中で単体を重合して、フッ素樹脂 2 の粒子を含む分散液（以下、「第 2 分散液」ともいう。）を得る重合法である。一般的には、水、重合開始剤、界面活性剤を含む反応液を攪拌しつつ、前記反応液中で単体を重合させる方法で乳化重合を行う。

乳化重合を終えた水性乳化液を第 2 分散液として用いてもよく、前記水性乳化液にノニオン性界面活性剤を配合して、保存安定性を向上させた水性分散液を第 2 分散液として用いてもよい。

[0021] フッ素樹脂成形体の着色を抑える観点からは、第 2 分散液中のフッ素樹脂 100 質量部に対して、ノニオン性界面活性剤の含有量は 2 質量部以下が好ましく、1 質量部以下がより好ましく、0.1 質量部以下がさらに好ましい。

ノニオン性界面活性剤の例については後述する。

[0022] フッ素樹脂 2 の融点は、 $360^\circ\text{C}$  以下が好ましく、 $355^\circ\text{C}$  以下がより好ましく、 $350^\circ\text{C}$  以下がさらに好ましい。融点の下限値は特に限定されないが、 $100^\circ\text{C}$  以上が好ましく、 $150^\circ\text{C}$  以上がより好ましい。融点は、 $100\sim 360^\circ\text{C}$  が好ましく、 $100\sim 350^\circ\text{C}$  がより好ましく、 $150\sim 35$

0°Cがさらに好ましい。

融点が前記範囲内であると、得られる成形体の機械強度が向上しやすくなる。

[0023] 第2分散液の総質量に対してフッ素樹脂2の含有量は、5～40質量%が好ましく、7～35質量%がより好ましく、10～30質量%がさらに好ましい。

[0024] 第2分散液に含まれるフッ素樹脂2の平均粒子径は、0.05～0.5 $\mu$ mが好ましく、0.08～0.45 $\mu$ mがより好ましく、0.10～0.35 $\mu$ mがさらに好ましい。平均粒子径が前記範囲内であると乳液安定性に優れる。

[0025] フッ素樹脂2は、乳化重合法で得られたPTFEを含むことが好ましい。

乳化重合でPTFEを製造する方法では、前記反応液中でTFEモノマーを単独重合して、又は前記反応液中でTFEモノマーとTFEモノマー以外の単量体と共重合して、PTFE粒子が分散媒中に分散した第2分散液を得る。

例えば水性媒体、重合開始剤、アニオン性含フッ素乳化剤、安定化助剤の存在下で、好ましくは0.5～3.0MPaに加圧して、TFEモノマーを好ましくは1～20時間かけて乳化重合させて第2分散液を得る。さらに前記ノニオン性界面活性剤を配合してもよい。

また、国際公開第2021/085470号、国際公開第2022/181662号等に記載した方法により、フッ素系界面活性剤を使用せずに分散液を得てもよい。

[0026] アニオン性含フッ素乳化剤の例については後述する。

TFEモノマーの乳化重合工程でのアニオン性含フッ素乳化剤の使用量は、生成するPTFEの100質量部に対して0.15～2.0質量部が好ましく、0.2～1.0質量部がより好ましく、0.2～0.5質量部がさらに好ましい。

[0027] 安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶

剤、シリコンオイル等が好ましく、パラフィンワックスがより好ましい。安定化助剤は、1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

パラフィンワックスは、室温において液体、半固体又は固体のいずれであってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。安定化助剤の使用量は、使用する水性媒体の100質量部に対して0.1～1.2質量部が好ましく、0.1～8質量部がより好ましい。

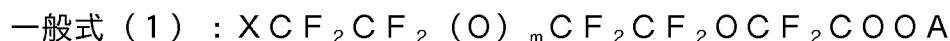
[0028] 重合開始剤としては、水溶性ラジカル開始剤や水溶性酸化還元系触媒等が好ましく採用される。水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；ジコハク酸パーオキシド、ビスグルタル酸パーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の水溶性有機過酸化物；が好ましい。重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。また油溶性開始剤も同様に使用できる。重合開始剤としては、ジコハク酸パーオキシドがより好ましい。

重合開始剤の使用量は、生成するPTFEの100質量部に対して0.01～0.20質量部が好ましく、0.01～0.15質量部がより好ましい。

[0029] 第2分散液に含まれるPTFEの標準比重(SSG)は、2.14以上2.22未満の場合には高分子量PTFE、SSGが2.22～2.4の場合には低分子量のPTFEと概念的に区分できる。低分子量であるとPTFEの物性が低下するため、SSGは2.14以上2.22未満が好ましく、2.14～2.21がより好ましい。

[0030] [アニオン性含フッ素乳化剤]

乳化重合に用いられるアニオン性含フッ素乳化剤としては、一般式(1)で表される含フッ素乳化剤(以下、「含フッ素乳化剤(1)」ともいう。)が例示できる。



(式中、Xは水素原子又はフッ素原子であり、Aは水素原子、アルカリ金属又はNH<sub>4</sub>であり、mは0又は1である。)

含フッ素乳化剤(1)は、PTFE粒子の重合安定化作用が良好である点で好ましい。

[0031] 上記Xは、重合の安定性の点で、フッ素原子が好ましい。

上記mは、重合の安定性及び第2分散液の機械的安定性が良好である点で、1が好ましい。

Aの具体例として、H、Li、Na、K、NH<sub>4</sub>等が挙げられる。含フッ素乳化剤(1)の水中への溶解性が良く、金属イオン成分が不純物として残留しにくい点で、NH<sub>4</sub>が好ましい。

含フッ素乳化剤(1)の特に好ましい例は、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>(以下、EEAという。)であり、EEAがより好ましい。

[0032] 含フッ素乳化剤(1)は、相当する非含フッ素カルボン酸又は部分フッ素化カルボン酸のエステルを用い、液相中でフッ素と反応させる液相フッ素化法、フッ化コバルトを用いるフッ素化法、又は電気化学的フッ素化法等の公知のフッ素化法によりフッ素化し、得られたフッ素化エステルのエステル結合を加水分解し、精製後にアンモニアで中和して製造できる。

[0033] [ノニオン性含フッ素乳化剤]

乳化重合で得られた水性乳化液に配合するノニオン性界面活性剤としては、一般式(2)表されるノニオン性界面活性剤(以下、「ノニオン性界面活性剤(2)」ともいう。)、及び一般式(3)で表されるノニオン性界面活性剤(以下、「ノニオン性界面活性剤(3)」ともいう。)が例示できる。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数8~18のアルキル基であり、Oは酸素原子、Dは5~20個のオキシエチレン基と1~2個のオキシプロピレン基からなるポリオキシアルキレン鎖である。)



(式中、 $R^2$ は炭素数6～18のアルキル基であり、Oは酸素原子、Eは1～3個のオキシブチレン基と5～20個のオキシエチレン基からなるポリオキシアルキレン鎖である。Gは水素原子又はメチル基である。)

ノニオン性界面活性剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてよい。

[0034] 第2分散液に含まれるノニオン性界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤(2)及びノニオン性界面活性剤(3)からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、2種以上を併用してもよい。ノニオン性界面活性剤(2)とノニオン性界面活性剤(3)を組み合わせてもよい。

[0035] なお、ノニオン性界面活性剤は一定の鎖長分布や異性体の混在する複数の分子の混合物であり、ポリオキシアルキレン鎖の鎖長は複数の分子における平均鎖長を表わす。ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン基とオキシプロピレン基の数は平均値である。また、ノニオン性界面活性剤を複数種混合して使用する場合にも、各々のノニオン性界面活性剤のオキシアルキレン基数の平均値が前記した範囲にあればよい。また、各数値は整数に限らない。

[0036] ノニオン性界面活性剤(2)において、 $R^1$ で示されるアルキル基の炭素数は8～18の範囲が好ましく、10～16がより好ましい。 $R^1$ の炭素数が上記範囲の下限値以上であると第2分散液の表面張力が低くなりやすく、ぬれ性を高めやすい。上限値以下であると第2分散液の保存安定性に優れる。

疎水基であるアルキル基が途中で枝分かれした分岐構造を有する場合、第2分散液のぬれ性をより高めやすい点で好ましい。分岐構造を有するアルキル基は、アルキル基の基部の炭素原子から5番目の炭素原子までの範囲で枝分かれがあるアルキル基が好ましく、アルキル基の基部の炭素原子から3番目の炭素原子までの範囲で枝分かれがあるアルキル基がより好ましい。また、枝分かれのある炭素原子は、第二級炭素原子でも第三級炭素原子でもよく、第二級炭素原子が好ましい。

分岐構造を有するアルキル基としては、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-$ 、

$C_9H_{19}CH(C_3H_7)-$ 、 $C_6H_{13}CH(C_6H_{13})-$ 等が例示できる。

[0037] ノニオン性界面活性剤(2)において、親水基であるDは5~20個のオキシエチレン基及び1~2個のオキシプロピレン基からなるポリオキシアルキレン鎖である。特に7~12個のオキシエチレン基及び1~2個のオキシプロピレン基からなるポリオキシアルキレン鎖であると、第2分散液の諸特性が好適となる。

Dがオキシプロピレン基を含むと消泡性が向上しやすい。オキシプロピレン基数が2以下であると、表面張力が低くなって濡れ性を高めやすく、重ね塗り時のはじきが生じ難い点で好ましい。

また、Dにおいて、オキシプロピレン基は、ポリオキシエチレン基とポリオキシエチレン基との間に存在してもよく、ポリオキシエチレン鎖末端に結合してもよい。ポリオキシエチレン鎖末端にオキシプロピレン基が結合していると消泡性を高めやすい。特にポリオキシエチレン鎖両末端のうちの分子末端側にオキシプロピレン基が結合していると消泡性をより高めやすい。

[0038] ノニオン性界面活性剤(2)において、1分子中の平均のオキシエチレン基数は5~20が好ましく、7~12の範囲がより好ましい。1分子中の平均のオキシエチレン基数が前記範囲の下限值以上であると良好な保存安定性が得られやすい。前記範囲の上限值以下であると良好なぬれ性が得られやすい。

ノニオン性界面活性剤(2)として、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8C_3H_6OH$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_9C_3H_6OH$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_2H$ 、 $C_{16}H_{27}O(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_2H$ 等の平均的分子構造をもつ市販のノニオン性界面活性剤を使用できる。

[0039] 第2分散液中のフッ素樹脂の100質量部に対して、ノニオン性界面活性剤(2)の含有量は2~12質量部が好ましく、4~12質量部がより好ましい。上記範囲の下限值以上であると良好な保存安定性が得られやすい。ノニオン性界面活性剤(2)の含有量が多いと厚く塗付する用途に適するが、上記範囲の上限值を超えても性能の向上は認められず、経済的理由から上記

範囲の上限値以下が好ましい。

[0040] ノニオン性界面活性剤(3)において、 $R^2$ で示されるアルキル基の炭素数は6~18の範囲が好ましく、8~16がより好ましく、10~14がさらに好ましい。前記アルキル基の炭素数が前記範囲の下限値以上であると、第2分散液の表面張力が低くなりやすく、ぬれ性を高めやすい。前記範囲の上限値以下であると第2分散液の保存安定性に優れる。アルキル基の炭素数が上記範囲内であると、ぬれ性が良く、保存安定性も良い。

[0041]  $R^2$ で示されるアルキル基が分岐構造を有すると、第2分散液のぬれ性をより高めやすい点で好ましい。枝分かれのある炭素原子は、第二級炭素原子でも第三級炭素原子でもよく、第二級炭素原子が好ましい。分岐構造を有するアルキル基としては、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-$ 、 $C_9H_{19}CH(C_3H_7)-$ 、 $C_6H_{13}CH(C_6H_{13})-$ 、 $CH(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2CH_2CH(CH(CH_3)_2)CH_2-$ 等が例示できる。

$R^2$ で示されるアルキル基は、そのアルキル基中の水素原子の10%以下が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、等のハロゲン元素で置換されていてもよい。また、アルキル基中に1~2個の不飽和結合が含まれてもよい。

[0042] 一般式(3)中のEは、1~3個のオキシブチレン基と5~20個のオキシエチレン基からなるポリオキシアルキレン鎖である。オキシブチレン基の基数は、1~2.5が好ましくは、1~2がより好ましい。上記範囲の下限値以上であると消泡性、ぬれ性及び粘度特性が良好となりやすい。上限値以下であると第2分散液の粘度上昇が抑えられ、良好な安定性が得られやすい。上記の範囲内であると、粘度、安定性、消泡性及びぬれ性等の特性が良好であり好ましい。

オキシブチレン基は、分岐したものであってもよいし、直鎖のものであってもよく、分岐したものが好ましい。

[0043] オキシブチレン基としては、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH_2CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-$ 等が例示できる。

なかでも、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ が好ましい。

オキシブチレン基の原料としては、種々のブチレンオキシドが挙げられ、具体例としては、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、メチルオキシタン等が挙げられる。

[0044] ノニオン性界面活性剤(3)において、ポリオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン基の基数は、5~20であり、6~15が好ましく、7~13がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると第2分散液の保存安定性が良好となりやすい。上限値以下であるとぬれ性が良好となりやすい。上記の範囲内であると、粘度、安定性、消泡性及びぬれ性等の特性が良好であり好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖中のオキシブチレン基は、ブロック構造であってもよいし、ランダム構造であってもよい。

[0045] オキシブチレン基は、ポリオキシアルキレン鎖中のどの部分に存在してもよいが、 $\text{R}^2-\text{O}-$ 基側からポリオキシアルキレン鎖の全長の70%までの範囲に存在することが好ましく、 $\text{R}^2-\text{O}-$ 基側からポリオキシアルキレン鎖の全長の50%までの範囲に存在することがより好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖の $\text{R}^2-\text{O}-$ 基に結合する部分は、オキシブチレン基であることが好ましく、1~2のオキシブチレン基からなるポリオキシブチレン鎖であることがより好ましい。また、ポリオキシアルキレン鎖のうちG基に結合する部分は、オキシエチレン基であることが好ましく、5~20のオキシエチレン基からなるポリオキシエチレン鎖であることがより好ましい。

これらの好ましい構造を有するポリオキシアルキレン鎖は、粘度や安定性や消泡性やぬれ性等の特性がより良好であり好ましい。

一般式(3)中のGは水素原子又はメチル基であり、水素原子が好ましい。

[0046] ノニオン性界面活性剤(3)は、公知の方法により、高級アルコールにブ



$\text{H}_3) \text{O} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} (\text{CH}_2)_2\text{CH} (\text{CH}_3) \text{O} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O} (\text{CH}_2)_2\text{CH} (\text{CH}_3) \text{O} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$ 等が例示できる。

[0048] 第2分散液がノニオン性界面活性剤(3)を含む場合、第2分散液中のフッ素樹脂の100質量部に対して、ノニオン性界面活性剤(3)の含有量は0.1~12質量部が好ましく、0.5~11質量部がより好ましく、1~10質量部がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると良好な保存安定性が得られやすい。加えて、フッ素樹脂塗膜にクラックが生じ難くなり、はじきが生じ難くなる。ノニオン性界面活性剤(3)の含有量が多いと厚く塗付する用途に適するが、上記範囲の上限値を超えても性能の向上は認められず、経済的理由から上記範囲の上限値以下が好ましい。

[0049] ノニオン性界面活性剤として、ノニオン性界面活性剤(2)及びノニオン性界面活性剤(3)を組み合わせる場合、ノニオン性界面活性剤全体の平均値として、ノニオン性界面活性剤1分子当りのオキシブチレン基数は0.5~2が好ましく、0.7~1.7がより好ましく、0.9~1.5がさらに好ましい。

ノニオン性界面活性剤(2)とノニオン性界面活性剤(3)とを、別々に添加してもよい。ノニオン性界面活性剤(3)と、ノニオン性界面活性剤(3)調製する際に副生したノニオン性界面活性剤(2)を含む混合物を用いてもよい。

[0050] 第2分散液は、フッ素樹脂粒子の分散媒として水を含有する。この水は、乳化重合で得られた水性乳化液に含まれる水であってもよいし、水性乳化液中の水とは別に用意した水であってもよい。

[0051] 第2分散液は、必要に応じてpH調整剤(例えばアンモニア等)、アニオン性界面活性剤、ポリエチレンオキサイド系増粘剤、ポリウレタン系増粘剤、チキソトロピ性付与剤、シリコーン系ぬれ性改良剤、フッ素系ぬれ性改良剤、防腐剤等の1種以上を含んでもよい。

[0052] さらに、水溶性有機溶剤、有機溶媒(例えばトルエン、キシレン等)、顔

料（例えば酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、コバルトブルー等）、硝子粉末、中空ガラスビーズ、着色剤（例えば、黒鉛粒子、シリカ粒子、雲母又は酸化チタン被覆雲母粉末等）の1種以上が配合されていてもよい。

[0053] <フッ素樹脂組成物>

フッ素樹脂組成物はフッ素樹脂1とフッ素樹脂2とを含む。さらに、フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2以外のその他の固形成分の1種以上を含んでもよい。

その他の固形成分としては、フッ素樹脂1の製造過程で用いられた固形成分、フッ素樹脂2の製造過程で用いられた固形成分、フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2の製造後に添加された固形成分が挙げられる。

具体例としては、無機充填材、顔料（例えば酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、コバルトブルー等）、着色剤（例えば、黒鉛粒子、シリカ粒子、雲母又は酸化チタン被覆雲母粉末等）、前記添加剤等が挙げられる。

無機充填材としては、強化繊維（ガラス繊維、カーボン繊維等）、硝子粉末、ブロンズ粉末、グラファイト粉末、中空ガラスビーズ等が挙げられる。

その他の固形成分の含有量は、フッ素樹脂組成物の固形成分の総質量に対して70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。ゼロでもよい。

[0054] 圧縮成形には粉末状のフッ素樹脂組成物が用いられる。粉末状のフッ素樹脂組成物の製造方法としては、以下の(1)～(4)の態様が例示され、(4)の態様が好ましい。

(1) 粉末状のフッ素樹脂1と粉末状のフッ素樹脂2を乾式で混合する。

(2) 粉末状のフッ素樹脂1と、フッ素樹脂2が分散した分散液を混合し、得られた混合物中の固体を粉末化する。

(3) フッ素樹脂1が分散した分散液と、粉末状のフッ素樹脂2を混合し、得られた混合物中の固体を粉末化する。

(4) フッ素樹脂1が分散した分散液と、フッ素樹脂2が分散した分散液を混合し、得られた混合物中の固体を粉末化する。

[0055] フッ素樹脂 1 が分散した分散液（以下、「第 1 分散液」ともいう。）としては、上述の製造方法で製造された粉末状のフッ素樹脂 1 を、水溶性有機溶媒に混合して得られる分散液が好ましい。水溶性有機溶媒としては、フッ素樹脂 1 及び水との混合性の観点から、非プロトン性水溶性有機溶媒及びアルコール類からなる群から選択される 1 種以上の水溶性有機溶媒が好ましい。アルコール類は、アミノ基、アルコキシ基を置換基として有していてもよい。

非プロトン性水溶性有機溶媒としては、アセトン、テトラヒドロフラン、又はアセトニトリルが好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、又は 1-メトキシ-2-プロパノールが好ましい。中でも水溶性有機溶媒としては、イソプロピルアルコールがより好ましい。水溶性有機溶媒は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0056] 第 1 分散液の総質量に対する、フッ素樹脂 1 の含有量は、3～70 質量% が好ましく、5～65 質量% がより好ましく、10～60 質量% がさらに好ましい。

[0057] フッ素樹脂 2 が分散した分散液としては、前記第 2 分散液が好ましい。粉末状のフッ素樹脂 2 を使用する場合は、第 2 分散液からろ過、乾燥等によりフッ素樹脂 2 を溶媒から分離して得られる粉末状のフッ素樹脂 2 を使用すればよい。

[0058] 前記（2）～（4）の態様の場合、前記混合物を攪拌してフッ素樹脂 1 及びフッ素樹脂 2 を凝集させた後、ろ過して凝集体と分散媒とを固液分離し、乾燥させることで、粉末状のフッ素樹脂組成物が得られる。

前記乾燥の前に、固液分離して得られた凝集体を洗浄してもよい。洗浄溶媒としては、水や水溶液が好ましい。凝集体が水溶性有機溶媒を含む場合、洗浄溶媒の pH を、水溶性有機溶媒を除去可能な pH に調整して用いることが好ましい。

前記凝集体の乾燥は、真空乾燥でもよいし常圧乾燥でもよい。フッ素樹脂

の融点以下の温度で6時間以上乾燥することが好ましい。

[0059] 前記混合物を攪拌して前記凝集体を得る凝集工程の条件によって、成形体の光沢度を調整できる。

例えば、凝集工程における混合物の温度を高くすると光沢度は低くなる傾向がある。また、凝集工程における攪拌強度を強くすると光沢度は高くなる傾向がある。攪拌強度は攪拌翼の回転数、攪拌翼の形状、邪魔板の数および形状によって調整できる。

これらの調整方法を組み合わせてもよい。

[0060] 前記(2)～(4)の態様の場合、混合物の総質量に対する、フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2の合計含有量は、10～50質量%が好ましく、12～45質量%がより好ましく、15～35質量%がさらに好ましい。フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2の合計含有量が前記範囲の下限値以上であると、フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2が凝集しやすくなり、固液分離しやすくなる。フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2の合計含有量が前記範囲の上限値以下であると、フッ素樹脂1及びフッ素樹脂2の混合が促進されやすい。

[0061] 前記(4)の態様の場合、混合物中の水100質量部に対する、水溶性有機溶媒の含有量は、1～150質量部が好ましく、3～140質量部がより好ましく、5～130質量部がさらに好ましい。

[0062] フッ素樹脂1とフッ素樹脂2の合計質量に対して、フッ素樹脂1の割合は40質量%以上であり、45質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、52質量%以上がさらに好ましく、55質量%以上が特に好ましい。前記フッ素樹脂1の割合が上記範囲の下限値以上であると、成形体の光沢度を15%以上に調整しやすい。上限は特に限定されず、例えば100質量%未満である。

[0063] <成形体>

本発明の成形体は、前記フッ素樹脂組成物を圧縮成形し、焼成する方法で得られる。具体的には、粉末状のフッ素樹脂組成物を金型に入れ、加圧することで圧縮成形して予備成形体を得、得られた予備成形体を焼成することに

よって一次成形体が得られる。一次成形体の形状は特に限定さない。例えば、円柱状、多角柱状等の塊状であってもよい。

[0064] 前記フッ素樹脂組成物を圧縮成形する際は、 $100\sim 350\text{ kg/cm}^2$ の圧力で加圧することが好ましい。

前記予備成形後の焼成温度は、 $360\sim 380^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0065] 得られた一次成形体を切削加工等により加工して所望の形状の二次成形体を製造してもよい。二次成形体の用途としては、シール、パッキン、ローラー、ソケット、継手等が例示できる。

[0066] 本発明のフッ素樹脂成形体は、前記一次成形体であってもよく、前記二次成形体であってもよい。

本発明のフッ素樹脂成形体の光沢度は $15\%$ 以上であり、 $18\%$ 以上が好ましく、 $20\%$ 以上がより好ましい。

光沢度が上記下限値以上であると、良好な圧縮強度及び耐圧縮クリープ性を得られる。光沢度の上限値は特に限定されない。

[0067] 成形体の光沢度が上記下限値以上であると良好な圧縮強度及び耐圧縮クリープ性を得られる理由は、光沢度がフッ素樹脂1とフッ素樹脂2の混合分散性に由来しているため、と考えられる。

[0068] 本発明のフッ素樹脂成形体の圧縮強度は、圧縮強度（ $1\%$ 変形）が $3\text{ MPa}$ 以上、かつ圧縮強度（ $10\%$ 変形）が $12\text{ MPa}$ 以上であることが好ましい。

より好ましくは、圧縮強度（ $1\%$ 変形）が $3.3\text{ MPa}$ 以上、かつ圧縮強度（ $10\%$ 変形）が $13\text{ MPa}$ 以上であり、さらに好ましくは、圧縮強度（ $1\%$ 変形）が $3.5\text{ MPa}$ 以上、かつ圧縮強度（ $10\%$ 変形）が $14\text{ MPa}$ 以上である。

圧縮強度の上限は特に限定されない。

本明細書における圧縮強度は、実施例に記載の測定方法で得られる値である。

[0069] 本発明のフッ素樹脂成形体の圧縮クリープ性は、圧縮クリープ（変形）が

15%以下、かつ圧縮クリープ（永久変形）が12%以下であることが好ましい。

より好ましくは、圧縮クリープ（変形）が13%以下、かつ圧縮クリープ（永久変形）が11%以下であり、さらに好ましくは、圧縮クリープ（変形）が10%以下、かつ圧縮クリープ（永久変形）が10%以下である。

圧縮クリープの下限は特に限定されない。

本明細書における圧縮クリープは、実施例に記載の測定方法で得られる値である。

## 実施例

[0070] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0071] <測定方法>

[融点]

走査型示差熱分析器（PERKIN ELMER社製、DSC 8500）を用いて、空気雰囲気下でフッ素樹脂を380℃まで10℃/分で加熱した際の吸熱ピークから求めた。なお、吸熱ピークが複数ある場合は、最も大きい吸熱ピークのピーク温度とした。

[0072] [平均粒子径]

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-920測定器）を用い、粉末状のフッ素樹脂を水中に分散させ、個数基準で粒度分布を測定して算出した。 [標準比重（SSG）]

ASTM D1457-91a、D4895-91aに準拠して測定した。

[0073] [光沢度]

フッ素樹脂組成物の345gを内径7.3mmの金型に入れ、320kg/cm<sup>2</sup>で加圧することで、予備成形体を得た。この予備成形体を380℃で2時間焼成して、フッ素樹脂成形体を得た。

光沢度は、得られたフッ素樹脂成形体をスカイブ加工して得られる厚さ0

、5 mmのシート状成形体を測定対象として評価を行った。

日本電色工業株式会社のPG-11Mを用い、JIS Z 8741に準拠し、入射角度60°の鏡面光沢度を測定した。

[0074] [圧縮強度]

試験片を以下に従い準備した。

フッ素樹脂組成物の6.5 gを内径12.95 mmの金型に入れ、320 kg/cm<sup>2</sup>で加圧し予備成形体を得た。この予備成形体を380℃で2時間焼成して、直径12.7 mm、高さ25.4 mmの試験片とした。

圧縮強度は、テンシロン万能材料試験機（オリエンテック社製RTF-1350）を用い、ASTM D695に準拠し測定した。

圧縮強度（1%変形）は、ひずみが1%となるときの圧縮応力を示す。この値が大きいほど圧縮強度に優れることを示す。

圧縮強度（10%変形）はひずみが10%となるときの圧縮応力を示す。この値が大きいほど圧縮強度に優れることを示す。

[0075] [圧縮クリープ性]

試験片を以下に従い準備した。

フッ素樹脂組成物の6.5 gを内径12.95 mmの金型に入れ、320 kg/cm<sup>2</sup>で加圧し予備成形体を得た。この予備成形体を380℃で2時間焼成して、直径12.7 mm高さ12.7 mmの試験片に加工した。

圧縮クリープ性は、クリープテスター（安田精機製作所製 145-SV-3）を用い、ASTM D621に準拠し測定した。具体的には、試験片を24℃において13.7 MPaの荷重を加え10秒後のひずみを初期変形とみなした。24時間後に再度ひずみを測定し、下記式より圧縮クリープ（変形）を計算した。この値が小さいほど圧縮クリープ性に優れることを示す。

圧縮クリープ（変形） = (24時間後における高さの変化量 [mm] - 初期変形 [mm]) / 測定前試験片高さ [mm] × 100

圧縮クリープ（永久変形）は、下記式より、上記試験終了から24時間後

の試験片寸法より測定した。この値が小さいほど圧縮クリープ性に優れることを示す。

圧縮クリープ（永久変形）＝負荷終了24時間後試験片高さ [mm] / 測定前試験片高さ [mm] × 100

[0076] 以下の例1は実施例、例2、3は比較例である。

[0077] <例1>

以下の方法で、粉末状のフッ素樹脂1を製造した。

懸濁重合により得られた未焼成のPTFEホモポリマーからなる粉末（モールドイングパウダー、加熱前融点343℃）を予備成形し焼成して成形体を得た。得られた成形体を粉砕して、平均粒子径40μm以下のPTFEを得た。得られたPTFEの融点は329℃、嵩密度は394g/Lであった。

得られたPTFEは、荷重49Nの条件下、樹脂の融点よりも20℃以上高い温度において、溶融流れ速度が0.1～1000g/10分となる温度が存在せず、非溶融成形性であった。

[0078] 以下の方法で、フッ素樹脂2の分散液（第2分散液）を製造した。

アニオン性含フッ素乳化剤（1）として、EEAを使用した。邪魔板、攪拌機を備えた、100Lのステンレス製オートクレーブに、EEAの36g、パラフィンワックス（融点55℃）の555g、脱イオン水の61.3リットルを仕込んだ。オートクレーブ内部を窒素置換後、減圧にしたのちTFEモノマーを導入し、攪拌しながら62℃まで昇温した。さらに内圧が1.765MPaになるまでTFEモノマーを圧入し、ジコハク酸パーオキシド（濃度80質量%、残りは水分）の26.3gを約70℃の温水の1リットルに溶解して注入した。

[0079] 約3分後にオートクレーブ内圧が1.716MPaまで低下したため、内圧を1.765MPaに保つようにTFEモノマーを圧入し重合を進行させた。重合途中にEEAを温水に溶解してEEAとして合計53gを2回に分けて注入した。オートクレーブ温度を徐々に72℃まで上げ、TFEモノマ

一の圧入量が22kgになったところで反応を終了させ、オートクレーブ中のTFEを大気放出した。重合時間は105分間であった。冷却後、上部に固化したパラフィンワックスを除去し、第2分散液を得た。

[0080] 第2分散液の総質量に対するPTFEの含有量は約25.0質量%であり、PTFEの100質量部に対してEEAの含有量は0.40質量部であった。第2分散液中のPTFE粒子の平均粒子径は0.26 $\mu$ mであった。PTFEの標準比重(SSG)は2.21であった。得られたPTFEの融点は337 $^{\circ}$ Cであった。

得られたPTFEは、荷重49Nの条件下、樹脂の融点よりも20 $^{\circ}$ C以上高い温度において、溶融流れ速度が0.1~1000g/10分となる温度が存在せず、非溶融成形性であった。

[0081] 以下の方法で、粉末状のフッ素樹脂組成物を製造した。

予め、上記で得た粉末状のフッ素樹脂1 (PTFE) 200gと、イソプロパノール (IPA) 200gとを混合して、第1分散液を調製した。

邪魔版、攪拌機を備えた、8Lのステンレス製槽に、上記で得た第2分散液を798gと水を802g入れ、25 $^{\circ}$ C常圧下で攪拌した後、上記第1分散液を加えて混合物を得た。

第1分散液の総質量に対して、フッ素樹脂1は50.0質量%であった。

第2分散液中のPTFEと、フッ素樹脂1の粉末 (PTFE) の質量比は1:1であった。

第1分散液中のIPAと第2分散液中の水との質量比は12:88であった。前記混合物の総質量に対して、フッ素樹脂 (PTFE) の合計の含有量は20.0質量%であった。

[0082] 続いて凝集工程を行った。すなわち、25 $^{\circ}$ C常圧下で攪拌機を用いて、前記混合物を680rpmで10分間攪拌し、混合物中の固形分を凝集させた。その後、ふるいを用いてろ過をし、凝集体と溶媒とを分離した。凝集体を多量の水で洗浄した後、バットに入れ、25 $^{\circ}$ Cで8時間以上真空乾燥をし、200 $^{\circ}$ Cで10時間以上乾燥させることで、粉末状のフッ素樹脂組成物を得

た。

得られたフッ素樹脂組成物に含まれるフッ素樹脂1とフッ素樹脂2の合計質量に対して、フッ素樹脂1の割合は50質量%であった。

[0083] 得られたフッ素樹脂組成物を所定形状の金型に入れ、 $320\text{ kg/cm}^2$ で加圧することで、予備成形体を得た。この予備成形体を $380^\circ\text{C}$ で2時間焼成して、例1のフッ素樹脂成形体（一次成形体）を得た。

[0084] 上記の方法でフッ素樹脂成形体の光沢度、圧縮強度及び圧縮クリープ性を評価した。結果を表1に示す（以下、同様）。

[0085] <参考例1>

例1において、フッ素樹脂組成物の代わりに、例1で用いたモールディングパウダー（懸濁重合により得られた未焼成のPTFEホモポリマーからなる粉末）を用いた。それ以外は、例1と同様にしてフッ素樹脂成形体（一次成形体）を製造し、評価した。

[0086] <例2>

例1において、フッ素樹脂組成物の代わりに、フッ素樹脂1の粉末を用いた。それ以外は、例1と同様にしてフッ素樹脂成形体の製造を試みたが、フッ素樹脂粒子どうしの結着性が充分でなく成形体を得られなかった。そのため光沢度、圧縮強度及び圧縮クリープ性試験は行わなかった。

[0087] <例3>

例1において、フッ素樹脂組成物の代わりに、フッ素樹脂2の粉末を用いた。

すなわち、粉末状のフッ素樹脂組成物を製造する際に、第1分散液を用いず、第2分散液中のフッ素樹脂2を凝集させ、ろ過し、得られた凝集体を $25^\circ\text{C}$ で8時間以上真空乾燥をし、 $200^\circ\text{C}$ で10時間以上乾燥させることで、粉末状のフッ素樹脂2を得た。

それ以外は、例1と同様にしてフッ素樹脂成形体を製造した。得られたフッ素樹脂成形体を圧縮試験で圧縮すると多数のボイドが発生した。

[0088]

[表1]

			参考例1	例1	例2	例3	
フッ素樹脂 組成物	第1のフッ素樹脂	[質量部]	0	50	100	0	
	第2のフッ素樹脂	[質量部]	0	50	0	100	
懸濁重合PTFE (参考)		[質量部]	100	0	0	0	
フッ素樹脂 成形体	圧縮強度	1%変形	[MPa]	4.2	5.0	成形体を得ることができず 測定不可	ポイドが多い
		10%変形	[MPa]	16	18		
	耐圧縮 クリープ性	変形	[%]	9.3	7.6		
		永久変形	[%]	6.0	6.9		
	光沢度	60°	[%]	32.7	22.2		

[0089] 表1の結果に示されるように、例1のフッ素樹脂成形体は光沢度が15%以上であり、懸濁重合PTFEの焼成物を粉砕したフッ素樹脂1を原料に含むにもかかわらず、未焼成の懸濁重合PTFEを原料とした参考例1のフッ素樹脂成形体と、同程度の圧縮強度及び圧縮クリープ性を示した。

## 請求の範囲

- [請求項1] 融点以上に加熱された熱履歴を有する第1のフッ素樹脂と、  
融点以上に加熱された熱履歴を有さない第2のフッ素樹脂とを含む  
フッ素樹脂組成物を、圧縮成形し焼成した成形体であって、  
前記第1のフッ素樹脂が非溶融成形性フッ素樹脂であり、  
前記第2のフッ素樹脂が乳化重合により製造された非溶融成形性フ  
ッ素樹脂であり、  
前記第1のフッ素樹脂と前記第2のフッ素樹脂の合計質量に対して  
、前記第1のフッ素樹脂の割合が40質量%以上であり、  
前記成形体の入射角60°における光沢度が15%以上である、フ  
ッ素樹脂成形体。
- [請求項2] 前記第1のフッ素樹脂及び前記第2のフッ素樹脂は、それぞれ独立  
に、フッ素樹脂の総質量に対してテトラフルオロエチレン単位を99  
質量%以上含むフッ素樹脂である、請求項1に記載のフッ素樹脂成形  
体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019919

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08J 5/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 27/18</i> (2006.01)i FI: C08J5/00 CEW; C08L27/18  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J5/00; C08L27/18; B29C43/00; B29K27/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/211092 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) whole document, in particular, claims, examples	1-2
X	WO 2022/211094 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) whole document, in particular, claims, examples	1-2
A	WO 2022/211093 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) whole document	1-2
A	JP 2011-171104 A (YAMAKATSU LABO KK) 01 September 2011 (2011-09-01) whole document	1-2
A	JP 2022-159202 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 October 2022 (2022-10-17) whole document	1-2
A	WO 2019/244433 A1 (BLANC BIJOU CO., LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) whole document	1-2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>05 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 August 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/019919**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/211092	A1	06 October 2022	US 2024/0026142 A1 whole document, in particular, claims, examples EP 4317220 A1 CN 117043262 A KR 10-2023-0145445 A TW 202305052 A	
WO	2022/211094	A1	06 October 2022	US 2024/0026141 A1 whole document, in particular, claims, examples EP 4317221 A1 CN 117043264 A KR 10-2023-0146631 A TW 202305054 A	
WO	2022/211093	A1	06 October 2022	US 2024/0026043 A1 whole document EP 4317308 A1 CN 117136213 A KR 10-2023-0160917 A TW 202305053 A	
JP	2011-171104	A	01 September 2011	(Family: none)	
JP	2022-159202	A	17 October 2022	US 2024/0018349 A1 whole document WO 2022/211072 A1 EP 4317219 A1 TW 202302750 A CN 117043263 A KR 10-2023-0146633 A	
WO	2019/244433	A1	26 December 2019	US 2021/0362378 A1 whole document JP 6612001 B1 CN 112543700 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/00(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i FI: C08J5/00 CEW; C08L27/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J5/00; C08L27/18; B29C43/00; B29K27/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/211092 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-2
X	WO 2022/211094 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-2
A	WO 2022/211093 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 文献全体	1-2
A	JP 2011-171104 A (有限会社ヤマカツラボ) 01.09.2011 (2011-09-01) 文献全体	1-2
A	JP 2022-159202 A (ダイキン工業株式会社) 17.10.2022 (2022-10-17) 文献全体	1-2
A	WO 2019/244433 A1 (BLANC BIJOU株式会社) 26.12.2019 (2019-12-26) 文献全体	1-2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 05.08.2024	国際調査報告の発送日 13.08.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大村 博一 4F 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/019919

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/211092 A1	06.10.2022	US 2024/0026142 A1 文献全体、特に特許請求の 範囲、実施例 EP 4317220 A1 CN 117043262 A KR 10-2023-0145445 A TW 202305052 A	
WO 2022/211094 A1	06.10.2022	US 2024/0026141 A1 文献全体、特に特許請求の 範囲、実施例 EP 4317221 A1 CN 117043264 A KR 10-2023-0146631 A TW 202305054 A	
WO 2022/211093 A1	06.10.2022	US 2024/0026043 A1 文献全体 EP 4317308 A1 CN 117136213 A KR 10-2023-0160917 A TW 202305053 A	
JP 2011-171104 A	01.09.2011	(ファミリーなし)	
JP 2022-159202 A	17.10.2022	US 2024/0018349 A1 文献全体 WO 2022/211072 A1 EP 4317219 A1 TW 202302750 A CN 117043263 A KR 10-2023-0146633 A	
WO 2019/244433 A1	26.12.2019	US 2021/0362378 A1 文献全体 JP 6612001 B1 CN 112543700 A	