

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6729659号
(P6729659)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 3/28 (2006.01) C O 8 J 3/28 C E W

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-200937 (P2018-200937)	(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社
(22) 出願日	平成30年10月25日(2018.10.25)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(62) 分割の表示	特願2017-151656 (P2017-151656) の分割	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
原出願日	平成29年8月4日(2017.8.4)	(72) 発明者	吉田 健 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会 社内
(65) 公開番号	特開2019-19335 (P2019-19335A)	(72) 発明者	吉田 裕俊 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会 社内
(43) 公開日	平成31年2月7日(2019.2.7)		
審査請求日	平成30年10月25日(2018.10.25)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-153857 (P2016-153857)		
(32) 優先日	平成28年8月4日(2016.8.4)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量ポリテトラフルオロエチレン粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

低分子量ポリテトラフルオロエチレンを含む粉末であって、
前記低分子量ポリテトラフルオロエチレンは、

$1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の 380 における複素粘度と、分子鎖末端に主鎖炭素数 10^6 個あたり5個以下のカルボキシル基と、炭化水素、クロロ化炭化水素、アルコール及びカルボン酸(但し、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸を除く)からなる群より選択される少なくとも1種に基づく構造とを有しており、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩のいずれをも実質的に含まない

ことを特徴とする粉末(但し、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{-O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{-})-\text{CF}_2-$ で表される Y 型架橋構造を有し、数平均分子量が $7,000 \sim 200,000$ で粒径が5ミクロンより小さいポリテトラフルオロエチレン微粉末を除く。)

【請求項2】

前記パーフルオロカルボン酸及びその塩の含有量が 25 ppb 未満である請求項1記載の粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低分子量ポリテトラフルオロエチレン粉末に関する。

【背景技術】

【0002】

分子量数千から数十万の低分子量ポリテトラフルオロエチレン（「ポリテトラフルオロエチレンワックス」や「ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダー」とも呼ばれる）は、化学的安定性に優れ、表面エネルギーが極めて低いことに加え、フィブリル化が生じにくいので、滑り性や塗膜表面の質感を向上させる添加剤として、プラスチック、インク、化粧品、塗料、グリース等の製造に用いられている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法としては、重合法、放射線分解法、熱分解法等が知られている。

10

【0004】

これらのうち、放射線分解法として、特許文献2には、ポリテトラフルオロエチレン粉末、予備成型品のあるいは成型品に少なくとも 5×10^5 レントゲンの電離性放射線を照射した後、粉碎することを特徴とする平均粒径が200ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン粉末の製造方法が記載されている。

【0005】

特許文献3には、所望サイズの粒子を有する砕けやすいポリテトラフルオロエチレン製品を得る方法であって、a)照射前の取り扱いの間中、ポリテトラフルオロエチレン出発材料を18.89（66°F）以下に維持し、b)該ポリテトラフルオロエチレン出発材料を18.89（66°F）以下で湿潤剤と混合して混合物を得、そしてc)該混合物の少なくとも一部に放射線を照射して、所望サイズの粒子を有するかまたは凝集することなく所望サイズの粒子に容易に粉碎できる、湿潤化ポリテトラフルオロエチレン製品を得る、ことを含んでなる上記方法が記載されている。

20

【0006】

特許文献4には、酸素成分とハロゲン化メタンの混合気体の存在下にポリテトラフルオロエチレン樹脂に対して電離性放射線を照射することを特徴とする、ポリテトラフルオロエチレン樹脂ワックスの製造方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-147617号公報

【特許文献2】特公昭47-19609号公報

【特許文献3】特許第4202595号公報

【特許文献4】特開昭48-78252号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来の条件で放射線を照射すると、短鎖のパーフルオロカルボン酸又はその塩が生成することが本発明者らによって見出された。短鎖のパーフルオロカルボン酸又はその塩には、自然界には存在せず分解され難い物質であり、更には、生物蓄積性が高いことが指摘されている炭素数が8のパーフルオロオクタン酸又はその塩、炭素数が9のパーフルオロノナン酸又はその塩、炭素数が10のパーフルオロデカン酸又はその塩が含まれている。

40

【0009】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩を生成させにくい低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、ポリテトラフルオロエチレンと、炭化水素、クロロ化炭化水素、アルコール及

50

びカルボン酸（但し、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸を除く）からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤と、不活性ガス（但し、上記添加剤を除く）及び酸素吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種と、を密閉容器に投入する工程（1）、及び、上記ポリテトラフルオロエチレンに放射線を照射して、380における複素粘度が $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である低分子量ポリテトラフルオロエチレンを得る工程（2）を含むことを特徴とする低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法である。

【0011】

上記不活性ガスは、酸素の含有量が5.0体積%以下であることが好ましい。

【0012】

工程（2）において、上記密閉容器内に実質的に酸素が存在しないことが好ましい。

【0013】

上記ポリテトラフルオロエチレンは、標準比重が2.130～2.230であることが好ましい。

【0014】

上記ポリテトラフルオロエチレン及び上記低分子量ポリテトラフルオロエチレンがいずれも粉末であることが好ましい。

【0015】

上記製造方法は、工程（1）の前に、更に、上記ポリテトラフルオロエチレンを、その一次融点以上に加熱することにより成形品を得る工程（3）を含み、上記成形品は、比重が 1.0 g/cm^3 以上であることも好ましい。

【0016】

本発明は、上記製造方法により得られる低分子量ポリテトラフルオロエチレンでもある。

【0017】

本発明は、低分子量ポリテトラフルオロエチレンを含む粉末であって、上記低分子量ポリテトラフルオロエチレンは、 $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の380における複素粘度、及び、分子鎖末端に主鎖炭素数 10^6 個あたり5個以下のカルボキシル基を有しており、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩のいずれをも実質的に含まないことを特徴とする粉末でもある。

【0018】

上記粉末は、上記パーフルオロカルボン酸及びその塩の含有量が25ppb未満であることが好ましい。

【発明の効果】

【0019】

本発明の製造方法は、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩を生成させにくい。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0021】

本発明の製造方法は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と、炭化水素、クロロ化炭化水素、アルコール及びカルボン酸（但し、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸を除く）からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤と、不活性ガス（但し、上記添加剤を除く）及び酸素吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種と、を密閉容器に投入する工程（1）、及び、上記PTFEに放射線を照射して、380における複素粘度が $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である低分子量PTFEを得る工程（2）を含むことを特徴とする。本発明の製造方法においては、上記不活性ガス及び酸素吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種の使用により、酸素濃度が低い雰囲気中で上記PTFEに放射線を照射することから、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸又はその塩が生成しにくい。また、通常、酸素濃度が低い雰囲気中で照射を行う

10

20

30

40

50

と低分子量 P T F E を得ることが容易ではないが、本発明の製造方法においては、上記添加剤の存在下に照射を行うことで、酸素濃度が低い雰囲気中であっても、低分子量 P T F E を得ることができる。

【 0 0 2 2 】

上記炭化水素は、炭素数が 1 ~ 2 0 の飽和炭化水素であることが好ましい。上記炭素数は、5 以上がより好ましく、また、1 5 以下がより好ましい。上記炭化水素としては、3 - メチルペンタン、n - ヘキサン、n - デカン等が挙げられる。なかでも、3 - メチルペンタン及び n - ヘキサンが好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記クロロ化炭化水素は、炭素数が 1 ~ 1 8 の飽和炭化水素のクロロ化物であることが好ましい。上記炭素数は、3 以上がより好ましく、また、1 6 以下がより好ましい。上記クロロ化炭化水素としては、クロロメタン、クロロエタン等が挙げられる。なかでも、クロロエタンが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

上記アルコールは、炭素数が 1 ~ 1 2 の一価の飽和アルコールであることが好ましい。上記炭素数は、1 以上がより好ましく、また、1 0 以下がより好ましい。上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。なかでも、エタノールが好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記カルボン酸は、炭素数が 1 ~ 1 3 の飽和モノカルボン酸であることが好ましい（但し、炭素数が 8 以上、1 4 以下のパーフルオロカルボン酸を除く）。上記炭素数は、2 以上がより好ましく、また、6 以下がより好ましい。上記カルボン酸としては、メタン酸、エタン酸、プロパン酸等が挙げられる。なかでも、メタン酸、エタン酸が好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

上記添加剤としては、炭化水素及びアルコールからなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

【 0 0 2 7 】

上記添加剤の投入量は、上記 P T F E に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、0 . 0 1 質量%以上がより好ましく、0 . 1 質量%以上が更に好ましく、また、5 質量%以下がより好ましく、3 質量%以下が更に好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

上記不活性ガスは、放射線照射による低分子量 P T F E の生成反応に対して不活性なガスであることが必要である。上記不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等を含むガスが挙げられる（但し、上記添加剤を除く）。なかでも、窒素を含むガスが好ましい。

【 0 0 2 9 】

上記不活性ガスは、酸素の含有量が 5 . 0 体積%以下であることが好ましく、3 . 0 体積%以下がより好ましく、1 . 0 体積%以下が更に好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。上記不活性ガス中の酸素の含有量が上記範囲内にあると、工程 (2) において上記 P T F E に放射線を照射した際に、炭素数が 8 以上、1 4 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩が一層生成しにくくなる。

40

上記酸素の含有量は、酸素検知紙により確認できる。

【 0 0 3 0 】

上記酸素吸着剤は、酸素を吸着する機能を有するものであれば特に限定されず、鉄系、亜鉛系、ヒドロサルファイト系等の無機系の酸素吸着剤、アスコルビン酸系、多価アルコール系、活性炭系等の有機系の酸素吸着剤等の、公知の酸素吸着剤を使用することができる。上記酸素吸着剤は、酸素との反応時に水分を必要とする水分依存型であっても、水分を必要としない自力反応型であってもよいが、自力反応型であることが好ましい。上記酸素吸着剤としては、鉄系の自力反応型酸素吸着剤、生石灰等が好ましく、なかでも、鉄系の自力反応型酸素吸着剤が好ましい。

【 0 0 3 1 】

50

上記酸素吸着剤の投入量は、上記密閉容器内の酸素濃度を後述する範囲内とすることができる量であることが好ましい。

【0032】

上記密閉容器とは、上記密閉容器内の酸素濃度を調整できるように密閉が可能な容器をいう。従って、上記不活性ガスを吸排気したり、上記密閉容器内のガスを排気したりするための配管が接続されていてもよく、放射線照射時には開放しない配管、蓋、バルブ、フランジ等が接続されていてもよい。また、その形状は特に限定されず、円柱状、角柱状、球状等であってよく、内容積可変な袋であってよい。また、その素材も特に限定されず、金属、ガラス、ポリマー等であってよい。上記密閉容器は、耐圧容器である必要はない。

【0033】

上記密閉容器内に上記の各物質を投入する方法としては、例えば、上記密閉容器内に上記 P T F E 及び上記添加剤を設置した後、上記密閉容器内を上記不活性ガスで満たす方法が挙げられる。また、上記酸素吸着剤を使用する場合は、空気中で上記密閉容器内に上記 P T F E、上記添加剤及び上記酸素吸着剤を設置した後、上記密閉容器を密閉する方法や、上記密閉容器内に上記 P T F E、上記添加剤及び上記酸素吸着剤を設置した後、上記密閉容器内を上記不活性ガスで満たす方法、上記密閉容器内に上記 P T F E、上記添加剤及び上記酸素吸着剤を設置した後、上記密閉容器内を真空引きする方法等が挙げられる。

【0034】

工程(2)において、上記 P T F E への上記放射線の照射は、従来公知の方法及び条件により行うことができる。従来の照射条件で上記 P T F E に放射線を照射すると、上記 P T F E よりも複素粘度が低い上記低分子量 P T F E が生成すると同時に、炭素数が 8 以上、14 以下のパーフルオロカルボン酸又はその塩が生じるが、上記放射線の照射を、上記添加剤、並びに、上記不活性ガス及び上記酸素吸着剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の存在下に行うことにより、上記パーフルオロカルボン酸及びその塩の生成を抑制することができる。なお、工程(2)は、工程(1)の後に実施される工程である。

【0035】

工程(2)においては、上記密閉容器内に実質的に酸素が存在しないことが好ましい。「実質的に酸素が存在しない」とは、上記密閉容器内の雰囲気中の酸素濃度が 0.1 体積% 以下であることを意味する。

上記酸素濃度は、上記密閉容器内に設置した酸素検知剤の色調を調べることにより測定できる。

【0036】

上記密閉容器内に実質的に酸素が存在しない状態は、上記密閉容器に投入する上記不活性ガス及び上記酸素吸着剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の量を適宜調整することにより実現できる。

【0037】

上記放射線としては、電離性放射線であれば特に限定されず、電子線、紫外線、ガンマ線、X 線、中性子線、高エネルギーイオン等が挙げられるが、電子線又はガンマ線が好ましい。

【0038】

上記放射線の照射線量としては、1 ~ 2500 k G y が好ましく、1000 k G y 以下がより好ましく、750 k G y 以下が更に好ましい。また、10 k G y 以上がより好ましく、100 k G y 以上が更に好ましい。

【0039】

上記放射線の照射温度としては、5 以上、P T F E の融点以下であれば特に限定されない。融点近傍付近では P T F E の分子鎖が架橋することも知られており、低分子量 P T F E を得る上では、320 以下が好ましく、300 以下がより好ましく、260 以下が更に好ましい。経済的には常温で照射することが好ましい。

【0040】

本発明の製造方法は、工程(1)の前に、更に、上記 P T F E を、その一次融点以上に加

10

20

30

40

50

熱することにより成形品を得る工程(3)を含むこともできる。この場合、工程(3)で得られた成形品を工程(1)における上記PTFEとして使用することができる。

上記一次融点としては、300以上が好ましく、310以上がより好ましく、320以上が更に好ましい。

上記一次融点は、未焼成のPTFEを示差走査熱量計で測定した場合に、結晶融解曲線上に現れる吸熱カーブの最大ピーク温度を意味する。上記吸熱カーブは、示差走査熱量計を用いて、昇温速度10/分の条件で昇温させて得られたものである。

【0041】

工程(3)における上記成形品は、比重が 1.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 1.5 g/cm^3 以上であることがより好ましく、また、 2.5 g/cm^3 以下であることが好ましい。

10

上記比重は、水中置換法により測定することができる。

本発明の製造方法は、工程(3)の後に、更に、上記成形品を粉碎して、上記PTFEの粉末を得る工程を含むこともできる。上記成形品を粗く粉碎してから、更に小さく粉碎してもよい。

【0042】

本発明の製造方法は、工程(2)の後に、更に、上記低分子量PTFEを粉碎して、低分子量PTFEの粉末を得る工程を含むこともできる。

【0043】

上記粉碎の方法としては特に限定されないが、粉碎機で粉碎する方法が挙げられる。上記粉碎機には、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミル等の衝撃式や、回転刃と外周ステーターが凹凸による剪断力で粉碎するカッターミル等の摩砕式等がある。

20

【0044】

粉碎温度は-200以上、50未満であることが好ましい。冷凍粉碎では通常-200~-100であるが、室温付近の温度(10~30)で粉碎してもよい。冷凍粉碎では一般に液体窒素を使用するが、設備が膨大で粉碎コストも高くなる。工程が簡素となる点、粉碎コストを抑えることができる点で、10以上、50未満で粉碎することがより好ましく、10~40で粉碎することが更に好ましく、10~30で粉碎することが特に好ましい。

【0045】

上記粉碎の後、微粒子や繊維状粒子を気流分級により除去した後に、更に分級により粗粒子を除去してもよい。

30

【0046】

気流分級においては、粉碎された粒子が減圧空気により円柱状の分級室に送られ、室内の旋回気流により分散され、遠心力によって微粒子が分級される。微粒子は中央部からサイクロン及びバグフィルターへ回収される。分級室内には、粉碎粒子と空気が均一に旋回運動を行うために円錐状のコーン、ローター等の回転体が設置されている。

【0047】

分級コーンを使用する場合には、分級点の調節は二次エアの風量と分級コーン間の隙間を調節することにより行う。ローターを使用する場合には、ローターの回転数により分級室内の風量を調節する。

40

【0048】

粗粒子の除去方法としては、メッシュによる気流分級、振動篩、超音波篩等が挙げられるが、気流分級が好ましい。

【0049】

本発明の製造方法は、工程(2)の後に、更に、上記低分子量PTFEを熱処理する工程を含むこともできる。炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸又はその塩が発生してしまった場合でも、上記熱処理を実施することにより、当該パーフルオロカルボン酸及びその塩を上記低分子量PTFEから除去することができる。

【0050】

50

上記熱処理は、例えば、50～300の温度で行うことが好ましい。上記熱処理の温度は、70以上がより好ましく、90以上が更に好ましく、100以上が特に好ましく、230以下がより好ましく、200以下が更に好ましく、130以下が特に好ましい。

【0051】

上記熱処理の時間としては、特に限定されないが、10秒～5時間が好ましく、5分以上がより好ましく、10分以上が更に好ましく、4時間以下がより好ましく、3時間以下が更に好ましい。

【0052】

上記熱処理の方法は特に限定されないが、以下の熱処理装置を用いる方法が挙げられる。例えば、箱形乾燥器、バンド乾燥器、トンネル乾燥器、噴出流乾燥器、移動層乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥機、気流乾燥器、箱型乾燥器、円盤乾燥器、円筒型攪拌乾燥器、逆円錐型攪拌乾燥器、マイクロウェーブ装置、真空熱処理装置、箱型電気炉、熱風循環装置、フラッシュ乾燥機、振動乾燥機、ベルト乾燥機、押出乾燥機、スプレードライヤー等がある。

10

【0053】

上記熱処理は、いかなる雰囲気中で実施してもよいが、安全面、経済面の観点から、空气中で実施することが好ましい。

【0054】

上記熱処理は、例えば、上記低分子量PTFEを加熱炉内に設置して、加熱炉内を所望の温度まで上昇させた後、所望の時間放置することにより行うことができる。

20

【0055】

上記粉碎及び上記熱処理の両方を実施する場合は、上記粉碎を実施した後に上記熱処理を実施することが、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩の除去が容易である点で好ましい。この場合、上記熱処理の後に更に上記粉碎を行ってもよい。

【0056】

次に、本発明の製造方法において、放射線を照射するPTFE、及び、放射線を照射した後に得られる低分子量PTFEについて説明する。

【0057】

上記低分子量PTFEは、380における複素粘度が $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。本発明において、「低分子量」とは、上記複素粘度が上記の範囲内にあることを意味する。

30

【0058】

上記複素粘度は、後述の実施例で採用した方法により測定した値である。

【0059】

上記放射線を照射する上記PTFEは、標準比重(SSG)が2.130～2.230であることが好ましい。上記標準比重(SSG)はASTM D 4895に準拠し、測定した値である。

【0060】

上記PTFEは、上記低分子量PTFEよりも複素粘度が極めて高く、その正確な複素粘度を測定することは困難である。他方、低分子量PTFEの複素粘度は測定可能であるが、低分子量PTFEからは、標準比重の測定に使用可能な成形品を得ることが難しく、その正確な標準比重を測定することが困難である。従って、本発明では、放射線を照射する上記PTFEの分子量の指標として、標準比重を採用し、上記低分子量PTFEの分子量の指標として、複素粘度を採用する。なお、上記PTFE及び上記低分子量PTFEのいずれについても、直接に分子量を特定できる測定方法は知られていない。

40

【0061】

上記低分子量PTFEは、融点が324～336であることが好ましい。

【0062】

上記融点は、示差走査熱量計(DSC)を用い、事前に標準サンプルとして、インジウム

50

、鉛を用いて温度校正した上で、低分子量 P T F E 約 3 m g をアルミ製パン（クランプ容器）に入れ、2 0 0 m l / 分のエアークリスタル下で、2 5 0 ~ 3 8 0 の温度領域を 1 0 / 分で昇温させて行き、上記領域における融解熱量の極小点を融点とする。

【 0 0 6 3 】

本発明の製造方法において、上記 P T F E の形状は特に限定されず、粉末であってもよいし、上記 P T F E の成形品であってもよいし、上記 P T F E の成形品を切削加工した場合に生じる切削屑であってもよい。上記 P T F E が粉末であると、上記低分子量 P T F E の粉末を容易に得ることができる。

【 0 0 6 4 】

また、本発明の製造方法によって得られる低分子量 P T F E の形状は、特に限定されないが、粉末であることが好ましい。

10

【 0 0 6 5 】

本発明の製造方法によって得られる低分子量 P T F E が粉末である場合、比表面積が 0 . 5 ~ 2 0 m ² / g であることが好ましい。

低分子量 P T F E 粉末としては、比表面積が 0 . 5 m ² / g 以上、7 . 0 m ² / g 未満の比表面積の低いタイプと、比表面積が 7 . 0 m ² / g 以上、2 0 m ² / g 以下の比表面積の高いタイプがそれぞれ求められている。

比表面積の低いタイプの低分子量 P T F E 粉末は、例えば塗料等のマトリクス材料に容易に分散する利点がある一方、マトリクス材料への分散粒径が大きく、微分散に劣る。

比表面積の低いタイプの低分子量 P T F E 粉末の比表面積は、1 . 0 m ² / g 以上が好ましく、5 . 0 m ² / g 以下が好ましく、3 . 0 m ² / g 以下がより好ましい。マトリクス材料としては、プラスチック、インクその他、塗料等も好適に用いられる。

20

比表面積の高いタイプの低分子量 P T F E 粉末は、例えば塗料等のマトリクス材料に分散させた場合、マトリクス材料への分散粒径が小さく、塗膜表面の質感を向上させる等、表面を改質する効果が高く、吸油量も多くなるが、マトリクス材料への分散に必要な時間が長い等容易に分散しないおそれがあり、また、塗料等の粘度が上昇するおそれもある。

比表面積の高いタイプの低分子量 P T F E 粉末の比表面積は、8 . 0 m ² / g 以上が好ましく、1 5 m ² / g 以下が好ましく、1 3 m ² / g 以下がより好ましい。マトリクス材料としては、オイル、グリース、塗料その他、プラスチック等も好適に用いられる。

【 0 0 6 6 】

上記比表面積は、表面分析計（商品名：B E L S O R P - m i n i I I、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用い、キャリアガスとして窒素 3 0 %、ヘリウム 7 0 % の混合ガスを用い、冷却に液体窒素を用いて、B E T 法により測定する。

30

【 0 0 6 7 】

本発明の製造方法によって得られる低分子量 P T F E が粉末である場合、平均粒子径が 0 . 5 ~ 2 0 0 μ m であることが好ましく、2 0 μ m 以下がより好ましく、1 0 μ m 以下が更に好ましく、5 μ m 以下が特に好ましい。このように、平均粒子径が比較的小さい粉末であることで、例えば、塗料の添加剤として用いた場合等に、より優れた表面平滑性を有する塗膜を形成することができる。

【 0 0 6 8 】

上記平均粒子径は、日本電子株式会社製レーザー回折式粒度分布測定装置（H E L O S & R O D O S）を用いて、カスケードは使用せず、分散圧力 3 . 0 b a r で測定を行い、粒度分布積算の 5 0 % に対応する粒子径に等しいとする。

40

【 0 0 6 9 】

本発明の製造方法では、工程（2）を実施した後に、炭素数が 8 以上、1 4 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩をほとんど含まない低分子量 P T F E を得ることができる。本発明の製造方法により得られる低分子量 P T F E は、炭素数が 8 以上、1 4 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩の総量が質量基準で 5 0 p p b 以下であることが好ましく、2 5 p p b 未満であることがより好ましく、1 5 p p b 以下であることが更に好ましく、5 p p b 以下であることが特に好ましく、5 p p b 未満であることが最も好ましい。下

50

限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

【0070】

上記パーフルオロカルボン酸及びその塩の量は、液体クロマトグラフィーにより測定できる。

【0071】

また、本発明の製造方法により得られる低分子量 P T F E は、パーフルオロオクタン酸及びその塩をほとんど含まない点にも特徴がある。本発明の製造方法により得られる低分子量 P T F E は、パーフルオロオクタン酸及びその塩の量が質量基準で 25 p p b 未満であることが好ましく、10 p p b 以下であることがより好ましく、5 p p b 以下であることが更に好ましく、5 p p b 未満であることが特に好ましい。下限は特に限定されず、検出

10

【0072】

上記パーフルオロオクタン酸及びその塩の量は、液体クロマトグラフィーにより測定できる。

【0073】

本発明は、上述した製造方法により得られる低分子量 P T F E でもある。本発明の低分子量 P T F E は、炭素数が 8 以上、14 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩をほとんど含まない。本発明の低分子量 P T F E は、炭素数が 8 以上、14 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩の総量が質量基準で 50 p p b 以下であることが好ましく、25 p p b 未満であることがより好ましく、15 p p b 以下であることが更に好ましく、5 p p b

20

【0074】

本発明の低分子量 P T F E は、パーフルオロオクタン酸及びその塩の量が質量基準で 25 p p b 未満であることが好ましく、10 p p b 以下であることがより好ましく、5 p p b 以下であることが更に好ましく、5 p p b 未満であることが特に好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

【0075】

本発明の低分子量 P T F E の形状は、特に限定されないが、粉末であることが好ましい。

【0076】

本発明の低分子量 P T F E が粉末である場合、比表面積が $0.5 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

30

【0077】

本発明の低分子量 P T F E が粉末である場合、平均粒子径が $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。このように、平均粒子径が比較的小さい粉末であることで、例えば、塗料の添加剤として用いた場合等に、より優れた表面平滑性を有する塗膜を形成することができる。

【0078】

上記低分子量 P T F E は、分子鎖末端に主鎖炭素数 10^6 個あたり 5 個以下のカルボキシル基を有していることが好ましい。上記カルボキシル基は、主鎖炭素数 10^6 個あたり 4 個以下がより好ましく、3 個以下が更に好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

40

上記カルボキシル基の数は、後述の実施例で採用した方法により測定した値である。この測定方法による検出限界は 0.5 個である。

上記カルボキシル基は、例えば、上記 P T F E に酸素存在下で上記放射線を照射することにより、上記低分子量 P T F E の分子鎖末端に生じる。

【0079】

上記低分子量 P T F E の分子鎖末端には、上記 P T F E の重合反応において使用された重合開始剤又は連鎖移動剤の化学構造に由来する不安定末端基が生じていてもよい。上記不

50

安定末端基としては特に限定されず、例えば、 $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 等が挙げられる。

【0080】

上記低分子量PTFEは、不安定末端基の安定化を行ったものであってもよい。上記不安定末端基の安定化の方法としては特に限定されず、例えば、フッ素含有ガスに曝露することにより末端をトリフルオロメチル基〔 $-CF_3$ 〕に変化させる方法等が挙げられる。

【0081】

上記低分子量PTFEはまた、末端アミド化を行ったものであってもよい。上記末端アミド化の方法としては特に限定されず、例えば、特開平4-20507号公報に開示されているように、フッ素含有ガスに曝露する等して得られたフルオロカルボニル基〔 $-COF$ 〕をアンモニアガスと接触させる方法等が挙げられる。

10

【0082】

上記低分子量PTFEが上述の不安定末端基の安定化又は末端アミド化を行ったものであると、塗料、グリース、化粧品、メッキ液、トナー、プラスチック等の相手材への添加剤として用いる場合に、相手材となじみやすく、分散性を向上させることができる。

【0083】

上記PTFEは、テトラフルオロエチレン(TFE)単位のみからなるホモPTFEであってもよいし、TFE単位及びTFEと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位を含む変性PTFEであってもよい。本発明の製造方法において、ポリマーの組成は変化しないので、上記低分子量PTFEは、上記PTFEが有する組成をそのまま有する。

20

【0084】

上記変性PTFEにおいて、上記変性モノマー単位の含有量は、全単量体単位の0.001~1質量%であることが好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、また、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。本明細書において、上記変性モノマー単位とは、変性PTFEの分子構造の一部分であって変性モノマーに由来する部分を意味し、全単量体単位とは、変性PTFEの分子構造における全ての単量体に由来する部分を意味する。上記変性モノマー単位の含有量は、フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)等の公知の方法により求めることができる。

【0085】

上記変性モノマーとしては、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕等のパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔VDF〕等の水素含有フルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン；エチレン等が挙げられる。また、用いる変性モノマーは1種であってもよいし、複数種であってもよい。

30

【0086】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(1)



(式中、 R_f は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

40

【0087】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式(1)において、 R_f が炭素数1~10のパーフルオロアルキル基を表すものであるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)〔PAVE〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1~5である。

【0088】

上記PAVEにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基

50

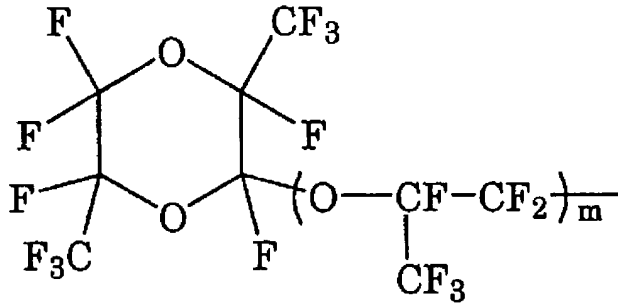
、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であるパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕が好ましい。

【0089】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、上記一般式（1）において、Rfが炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、Rfが下記式：

【0090】

【化1】



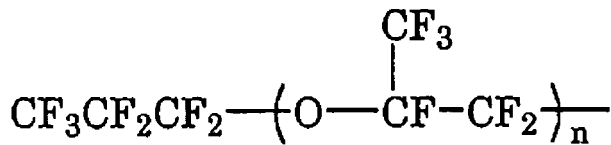
10

【0091】

（式中、mは、0又は1～4の整数を表す。）で表される基であるもの、Rfが下記式：

【0092】

【化2】



【0093】

（式中、nは、1～4の整数を表す。）で表される基であるもの等が挙げられる。

【0094】

パーフルオロアルキルエチレンとしては特に限定されず、例えば、（パーフルオロブチル）エチレン（PFBE）、（パーフルオロヘキシル）エチレン、（パーフルオロオクチル）エチレン等が挙げられる。

30

【0095】

上記変性PTFEにおける変性モノマーとしては、HFPE、CTFE、VDF、PPVE、PFBE及びエチレンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。より好ましくは、HFPE及びCTFEからなる群より選択される少なくとも1種である。

【0096】

本発明は、低分子量PTFEを含む粉末であって、上記低分子量PTFEは、 $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の380における複素粘度、及び、分子鎖末端に主鎖炭素数10⁶個あたり5個以下のカルボキシル基を有しており、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩のいずれをも実質的に含まないことを特徴とする粉末でもある。

40

【0097】

本発明の粉末は、炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩のいずれをも実質的に含まないものである。「炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩のいずれをも実質的に含まない」とは、好ましくは、上記粉末中の炭素数が8以上、14以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩の総量が質量基準で50ppb以下であることを意味する。上記総量は、25ppb未満であることがより好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、5ppb以下であることが特に好ましく、5ppb未満であることが最も好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であって

50

よい。

【0098】

本発明の粉末は、パーフルオロオクタン酸及びその塩の量が質量基準で25ppb未満であることが好ましく、10ppb以下であることがより好ましく、5ppb以下であることが更に好ましく、5ppb未満であることが特に好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

【0099】

本発明の粉末は、比表面積が $0.5 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【0100】

本発明の粉末は、平均粒子径が $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。このように、平均粒子径が比較的小さい粉末であることで、例えば、塗料の添加剤として用いた場合等に、より優れた表面平滑性を有する塗膜を形成することができる。

10

【0101】

本発明の粉末を構成する低分子量PTFEの組成、複素粘度、及び、分子鎖末端のカルボキシル基については、本発明の製造方法により得られる低分子量PTFEについて述べたのと同様である。

【0102】

本発明の粉末を構成する低分子量PTFEはまた、分子鎖末端に不安定末端基を有してもよく、当該不安定末端基の安定化を行ったものであってもよく、末端アミド化を行ったものであってもよい。これらの態様についても、本発明の製造方法により得られる低分子量PTFEについて述べたのと同様である。

20

【0103】

本発明の粉末は、例えば、上述した本発明の製造方法により、粉末形状の低分子量PTFEを製造することによって得ることができる。

【0104】

上記低分子量PTFE及び上記粉末は、成形材料、インク、化粧品、塗料、グリース、オフィスオートメーション機器用部材、トナーを改質する添加剤、めっき液への添加剤等として好適に使用することができる。上記成形材料としては、例えば、ポリオキシベンゾイルポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。上記低分子量PTFEは、特に、グリース用粘稠剤として好適である。

30

【0105】

上記低分子量PTFE及び上記粉末は、成形材料の添加剤として、例えば、コピーロールの非粘着性・摺動特性の向上、家具の表層シート、自動車のダッシュボード、家電製品のカバー等のエンジニアリングプラスチック成形品の質感を向上させる用途、軽荷重軸受、歯車、カム、プッシュホンのボタン、映写機、カメラ部品、摺動材等の機械的摩擦を生じる機械部品の滑り性や耐摩耗性を向上させる用途、エンジニアリングプラスチックの加工助剤等として好適に用いることができる。

【0106】

上記低分子量PTFE及び上記粉末は、塗料の添加剤として、ニスやペンキの滑り性向上の目的に用いることができる。上記低分子量PTFE及び上記粉末は、化粧品の添加剤として、ファンデーション等の化粧品の滑り性向上等の目的に用いることができる。

40

【0107】

上記低分子量PTFE及び上記粉末は、更に、ワックス等の撥油性又は撥水性を向上させる用途や、グリースやトナーの滑り性を向上させる用途にも好適である。

【0108】

上記低分子量PTFE及び上記粉末は、二次電池や燃料電池の電極バインダー、電極バインダーの硬度調整剤、電極表面の撥水処理剤等としても使用できる。

【0109】

50

上記低分子量 P T F E 又は上記粉末と潤滑油とを使用してグリースを調製することもできる。上記グリースは、上記低分子量 P T F E 又は上記粉末と潤滑油とを含有することを特徴とすることから、潤滑油中に上記低分子量 P T F E 又は上記粉末が均一かつ安定に分散しており、耐荷重性、電気絶縁性、低吸湿性等の特性に優れている。

【0110】

上記潤滑油（基油）は、鉱物油であっても、合成油であってもよい。上記潤滑油（基油）としては、例えば、パラフィン系やナフテン系の鉱物油、合成炭化水素油、エステル油、フッ素オイル、シリコンオイルのような合成油等が挙げられる。耐熱性の観点からはフッ素オイルが好ましく、上記フッ素オイルとしては、パーフルオロポリエーテルオイル、三フッ化塩化エチレンの低重合体等が挙げられる。三フッ化塩化エチレンの低重合体は、重量平均分子量が 500 ~ 1200 であってもよい。

10

【0111】

上記グリースは、更に、増稠剤を含むものであってもよい。上記増稠剤としては、金属石けん、複合金属石けん、ベントナイト、フタロシアニン、シリカゲル、ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物、イミド化合物等が挙げられる。上記金属石けんとしては、例えばナトリウム石けん、カルシウム石けん、アルミニウム石けん、リチウム石けん等が挙げられる。また上記ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物及びウレタン化合物としては、例えばジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、その他のポリウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物又はこれらの混合物等が挙げられる。

20

【0112】

上記グリースは、上記低分子量 P T F E 又は上記粉末を 0.1 ~ 50 質量% 含むことが好ましく、0.5 質量% 以上含むことがより好ましく、30 質量% 以下含むことがより好ましい。上記低分子量 P T F E 又は上記粉末の量が多すぎると、グリースが硬くなりすぎて、十分な潤滑性を発揮できないおそれがあり、上記低分子量 P T F E 又は上記粉末の量が少なすぎると、シール性が発揮できないおそれがある。

【0113】

上記グリースは、固体潤滑剤、極圧剤、酸化防止剤、油性剤、さび止め剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤等を含むこともできる。

【実施例】

30

【0114】

次に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0115】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

【0116】

複素粘度

内径 8 mm の円筒状の金型に約 0.3 g の粉末状の P T F E を充填し、加圧することで、試料としての円盤状の成形体（直径 8 mm、厚み約 3 mm）を得た。

上記試料を Anton Paar 社の「レオメーター MCR 500」の直径 10 mm のパラレルプレート試験台に挟んだ。試料を挟んだまま、380 で 5 分間維持した。その後、プレート間距離を 1.5 mm に調整し、測定時の変形量 15%、剪断速度が 0.01 (1/s) の振動モードで、380 における複素粘度を測定した。

40

なお、パラレルプレートの場合、測定時の変形量とは、試料厚みに対するパラレルプレートの最外周の振動振幅の比率である。

【0117】

末端カルボキシル基数

特開平 4 - 20507 号公報記載の末端基の分析方法に準拠し、以下の測定を行った。

低分子量 P T F E 粉末をハンドプレスにて予備成形し、およそ 0.1 mm 厚みのフィルムを作製した。作製したフィルムについて赤外吸収スペクトル分析した。P T F E にフッ素

50

ガスを接触させて作製した末端を完全フッ素化 P T F E の赤外吸収スペクトル分析も行い、両者の差スペクトルから次式により末端カルボキシル基の個数を算出した。

末端カルボキシル基の個数 (炭素数 10^6 個あたり) = $(l \times K) / t$

l : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚み (mm)

カルボキシル基の吸収周波数は 3560 cm^{-1} 、補正係数は 440 とする。

【0118】

パーフルオロオクタン酸及びその塩の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) を用い、パーフルオロオクタン酸及びその塩の含有量の測定を行った。測定粉末 1 g にアセトニトリル 5 ml を加え、60 分間の超音波処理を行い、パーフルオロオクタン酸を抽出した。得られた液相について、MRM (Multiple Reaction Monitoring) 法を用いて測定した。移動相としてアセトニトリル (A) と酢酸アンモニウム水溶液 (20 mmol/L) (B) を、濃度勾配 ($A/B = 40/60 - 2 \text{ min} - 80/20 - 1 \text{ min}$) で送液した。分離カラム (ACQUITY UPLC BEH C18 $1.7 \mu\text{m}$) を使用し、カラム温度は 40°C 、注入量は $5 \mu\text{L}$ とした。イオン化法は ESI (Electrospray ionization) Negative を使用し、コーン電圧は 25 V に設定し、プリカーサーイオン分子量/プロダクトイオン分子量は $413/369$ を測定した。パーフルオロオクタン酸及びその塩の含有量は外部標準法を用い、算出した。この測定における検出限界は 5 ppb である。

【0119】

炭素数が 8 以上、14 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) を用い、炭素数が 8 以上 14 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩を測定した。溶液はパーフルオロオクタン酸の測定にて抽出した液相を使用し、MRM 法を用いて測定した。測定条件はパーフルオロオクタン酸の測定条件から、濃度勾配を変更し ($A/B = 10/90 - 1.5 \text{ min} - 90/10 - 3.5 \text{ min}$)、プリカーサーイオン分子量/プロダクトイオン分子量は、パーフルオロオクタン酸 (炭素数 8) は $413/369$ 、パーフルオロノナン酸 (炭素数 9) は $463/419$ 、パーフルオロデカン酸 (炭素数 10) は $513/469$ を測定した。炭素数 8 以上 14 以下のパーフルオロカルボン酸の合計量は、上記測定より得られたパーフルオロオクタン酸の含有量 (X) から下記式を用いて算出した。この測定における検出限界は 5 ppb である。

$$(A_{C8} + A_{C9} + A_{C10}) / A_{C8} \times X$$

A_{C8} : パーフルオロオクタン酸のピーク面積

A_{C9} : パーフルオロノナン酸のピーク面積

A_{C10} : パーフルオロデカン酸のピーク面積

X : MRM 法を用いた測定結果から外部標準法を用いて算出したパーフルオロオクタン酸の含有量

【0120】

密閉容器内の酸素濃度

密閉容器内に同封した酸素検知紙の色調が青色から桃色に変化することで、酸素濃度が 0.1 体積% 以下 (酸素不在) であることを確認した。

【0121】

実施例 1

バリアナイロン製の袋に P T F E ファインパウダー (ASTM D 4895 に準拠し、測定した標準比重: 2.175) を 100 g 計量し、添加剤としてエタノール 2.34 g を添加した。

更に、酸素吸着剤として鉄系自力反応型酸素吸着剤 (三菱ガス化学社製の酸素検知紙一体型タイプエージェレス) を同封し、バリアナイロン製の袋をヒートシールにて、密封した。

酸素検知紙により酸素不在であることを確認した後に、袋内の P T F E ファインパウダーに室温にてコバルト - 6 0 線を 1 5 0 k G y 照射し、低分子量 P T F E 粉末を得た。得られた低分子量 P T F E 粉末の各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

実施例 2

添加剤として、エタノールの代わりに n - ヘキサン 1 . 9 5 g を添加した以外は実施例 1 と同様にして、低分子量 P T F E 粉末を得た。

得られた低分子量 P T F E 粉末について、実施例 1 と同様に各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 3 】

実施例 3

添加剤として、エタノールの代わりに 3 - メチルペンタン 1 . 9 8 g を添加した以外は実施例 1 と同様にして、低分子量 P T F E 粉末を得た。

得られた低分子量 P T F E 粉末について、実施例 1 と同様に各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

比較例 1

エタノールを添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、低分子量 P T F E 粉末を得た。

得られた低分子量 P T F E 粉末について、実施例 1 と同様に各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

比較例 2

実施例 1 と同様のバリアナイロン製の袋に、実施例 1 と同じ P T F E ファインパウダーのみを 1 0 0 g 計量し、ヒートシールを用いて、密封した。

袋内の P T F E ファインパウダーに室温にてコバルト - 6 0 線を 1 5 0 k G y 照射し、低分子量 P T F E 粉末を得た。

得られた低分子量 P T F E 粉末について、実施例 1 と同様に各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

実施例 4

実施例 1 と同様のバリアナイロン製の袋に、実施例 1 と同じ P T F E ファインパウダーを 1 0 0 g 計量し、添加剤としてエタノール 2 . 3 4 g を添加した。次いで、袋内を窒素ガスで 1 0 回置換し、袋内を窒素雰囲気にした後、ヒートシールを用いて、密封した。置換に用いた不活性ガス中の酸素濃度は 5 0 p p m であった。

袋内に予め設置しておいた酸素検知紙により、袋内が酸素不在であることを確認した後に、袋内の P T F E ファインパウダーに室温にてコバルト - 6 0 線を 1 5 0 k G y 照射し、低分子量 P T F E 粉末を得た。

得られた低分子量 P T F E 粉末について、実施例 1 と同様に各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

参考例 1

国際公開第 2 0 0 9 / 0 2 0 1 8 7 号の実施例 2 に従い、連鎖移動剤存在下で乳化重合を行い、低分子量 P T F E 粉末を得た。得られた低分子量 P T F E 粉末について、赤外分光法にて末端カルボキシル基数を求めたところ、主鎖炭素数 $1 0^6$ 個あたり 7 個であった。

【 0 1 2 8 】

参考例 2

連鎖移動剤として添加したエタンの量を 0 . 2 2 g とした以外は、特開平 8 - 3 3 9 8 0 9 号公報の調製例 2 に従い、連鎖移動剤存在下で乳化重合を行い、低分子量 P T F E 粉末を得た。得られた低分子量 P T F E 粉末について、赤外分光法にて末端カルボキシル基数

10

20

30

40

50

を求めたところ、主鎖炭素数 10^6 個あたり 15 個であった。

【 0 1 2 9 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	実施例 4
添加剤	エタノール	n-ヘキサン	3-メチルペンタン	-	-	エタノール
脱酸素方法	酸素吸着剤	酸素吸着剤	酸素吸着剤	酸素吸着剤	-	窒素置換
PFCの含有量 (ppb)	<5	<5	<5	<5	335	<5
PFOAの含有量 (ppb)	<5	<5	<5	<5	106	<5
380°Cにおける複素粘度 (Pa・s)	6.3×10^5	5.2×10^5	4.0×10^5	8.0×10^5	1.9×10^5	6.6×10^5
末端カルボキシル基 (個)	2.9	2.0	2.4	2.5	36.2	2.3

【 0 1 3 0 】

なお、表中の略号は以下の通りである。

10

20

30

40

50

P F C : 炭素数が 8 以上、 1 4 以下のパーフルオロカルボン酸及びその塩

P F O A : パーフルオロオクタン酸及びその塩

フロントページの続き

- (72)発明者 羽儀 圭祐
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 辻 雅之
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 加藤 丈人
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 田中 勇次
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 山中 拓
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 河原 一也
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 助川 勝通
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 細川 和孝
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 飛弾 浩一

- (56)参考文献 特開昭63-146908(JP,A)
特表2001-513579(JP,A)
特開昭48-078252(JP,A)
特表2005-523964(JP,A)
特開2006-063140(JP,A)
特開2009-001745(JP,A)
特開平10-147617(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28