

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3642003号
(P3642003)

(45) 発行日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(24) 登録日 平成17年2月4日(2005.2.4)

(51) Int. Cl.⁷

C08J 3/28

// C08L 27:18

F I

C08J 3/28 CEW

C08L 27:18

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-154408 (P2000-154408)
 (22) 出願日 平成12年5月22日(2000.5.22)
 (65) 公開番号 特開2001-329069 (P2001-329069A)
 (43) 公開日 平成13年11月27日(2001.11.27)
 審査請求日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(73) 特許権者 000005120
 日立電線株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目6番1号
 (72) 発明者 辰巳 有孝
 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日立電線株式会社内
 (72) 発明者 山本 康彰
 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社総合技術研究所内
 (72) 発明者 草野 広男
 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社総合技術研究所内
 (72) 発明者 浅井 孝康
 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日高工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体状架橋ポリテトラフルオロエチレンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

焼成したポリテトラフルオロエチレン粉体を、当該焼成したポリテトラフルオロエチレンの融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガス中に浮遊させて電離性放射線を照射し、架橋することを特徴とする粉体状架橋ポリテトラフルオロエチレンの製造方法。

【請求項2】

前記焼成したポリテトラフルオロエチレン粉体は、未焼成のポリテトラフルオロエチレン粉体をマット状に成形してから当該ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度で焼成し、続いてこの焼成マット状成形体を粉砕することにより得られたものである請求項1記載の粉体状架橋ポリテトラフルオロエチレンの製造方法。

【請求項3】

前記焼成したポリテトラフルオロエチレン粉体は、閉じた容器内で高速で循環している焼成したポリテトラフルオロエチレンの融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガス中に浮遊させる請求項1記載の粉体状架橋ポリテトラフルオロエチレンの架橋方法。

【請求項4】

焼成したポリテトラフルオロエチレンの融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガスを前記閉じた容器内に連続的に注入し、当該注入量とほぼ同量の低酸素雰囲気ガスを連続的に排出することにより、前記閉じた容器内で低酸素雰囲気ガスを高速循環させるようにした請求項3記載の粉体状架橋ポリテトラフルオロエチレンの架橋方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、耐摩耗性や耐クリープ性に優れた摺動部品、シール部品、パッキン、ガスケット、半導体製造用容器・治具等を実現できる架橋ポリテトラフルオロエチレン（以下「ポリテトラフルオロエチレン」を「 P T F E 」という）の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

P T F E は、低摩擦性、耐熱性、電気特性、耐薬品性及びクリーン性（非汚染性）に優れており、産業用、民生用の各種用途に広く利用されている。しかし、P T F E は摺動環境下や高温での圧縮環境下で、摩耗やクリープ変形が大きく、用途によっては使用できないケースがある。P T F E を、低酸素雰囲気ガス中において P T F E の融点以上の温度下で電離性放射線を照射して架橋すると、耐摩耗性、耐クリープ性、耐放射線性を向上できることが知られており、このような特徴を有する P T F E 成形体を得るための方法として、架橋処理した P T F E 粉体を単独あるいは他のポリマと混合して所定形状に圧縮成形する方法がある。

10

【 0 0 0 3 】

P T F E 粉体を架橋処理する方法としては、P T F E 粉体を、当該 P T F E の融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガス中に浮遊させて電離性放射線を照射する方法が本願出願人により提案されている（特願平 1 0 - 3 6 5 2 9 2 ）。

【 0 0 0 4 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、P T F E には 1 9 付近に変態点が存在し、この変態点温度以上では P T F E 粉体の集合体は僅かな圧力で綿状に固まり易くなり、上記した方法では、架橋反応が進行するまでの間に、照射容器内での気流の遅くなる箇所や、照射容器へ搬送する過程で P T F E が凝集し易いという問題がある。

【 0 0 0 5 】

従って、本発明の目的は、P T F E 粉体が凝集することなく容易に架橋処理を行うことができる粉体状架橋 P T F E の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

30

本発明は上記の目的を達成するため、焼成した P T F E 粉体を、当該焼成した P T F E の融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガス中に浮遊させて電離性放射線を照射し、架橋する粉体状架橋 P T F E の製造方法を提供する。P T F E の融点以上に加熱して焼成した P T F E 粉体は凝集しにくいいため、架橋処理を容易に行うことができるようになる。

【 0 0 0 7 】

【 発明の実施の形態 】

本発明において、焼成した P T F E 粉体を得る方法としては、P T F E 粉体をそのまま焼成する方法や、P T F E 粉体をマット状に成形してから当該 P T F E の融点以上の温度で焼成し、続いてこの焼成マット状成形体を粉砕する方法等があるが、P T F E 材料の取扱い性を考慮すると、後者の方法によるのが好ましい。

40

【 0 0 0 8 】

焼成した P T F E 粉体の架橋処理は、焼成 P T F E 粉体と低酸素雰囲気ガスを閉じた容器内に閉じ込め、焼成 P T F E 粉体の融点以上の温度に保った状態で電離性放射線を照射することにより行われる。この場合、P T F E 粉体の吸収線量に比例して P T F E 粉体が発熱し、過度の加熱によって分子主鎖の切断と分解を招くようになり、また、ふっ素ガスや種々のふっ化炭化水素が発生するようになるので、焼成 P T F E の融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガスを閉じた容器内に連続的に注入し、同時に注入量とほぼ同量の低酸素雰囲気ガスを連続的にフィルターを通して排出するようにすることが好ましい。なお、過度の加熱により分子主鎖の切断と分解が起こるのを防止するためにも、加熱温度は焼成 P T F E の融点よりも 1 0 ～ 3 0 高い範囲内に抑えることが好ましい。

50

【 0 0 0 9 】

本発明においては、電離性放射線としては、 γ 線や電子線等を使用できるが、 γ 線の場合、物体に対する透過能力が大きいため、粒子の大きさには実質上制限なくなるが、照射線量の制御や装置の取扱いが難しい等の理由により、電子線を利用することが好ましい。電子線は、加速電圧によって被照射物（P T F E）への浸透深さが決まり、例えば、加速電圧が800 kVである場合、かさ比重0.5のマット状焼成P T F Eへの浸透深さは約4 mmである（相対線量70%以上としたとき）。P T F Eの粗粒は雰囲気ガス的高速気流中で全方向にアットランダムに動くので、形状が球に近いとした場合、その最大粒径は電子線の浸透深さの2倍、つまり約8 mmまで許容されることになる。ただ、焼成後粉碎して得られる粉体の形状は複雑であり、また、気流中に浮遊させる必要があるため、1 mm程度以下にするのが望ましい。なお、電子線の照射線量は1 kGy ~ 10 MGy の範囲内が好ましい。

10

【 0 0 1 0 】

照射架橋後のP T F E粉体は、凝集により粗粒化するため、必要に応じて粉碎等により微粉化が行われる。焼成P T F E粉体を架橋処理したものでは微粉化が容易であるという特徴を有しているが、微粉化の程度は、あまり細かすぎると凝集しやすくなるので、平均粒径5 μ m以上が好ましい。

【 0 0 1 1 】

【 実施例 】

図1は、本発明の架橋P T F E粉体の製造方法の一実施例を示すフローチャートである。P T F E粉体をラム押出によりマット状に成形し、当該マット状成形体をP T F Eの融点以上の温度で焼成し、この焼成マット状成形体を粉碎して焼成P T F E粉体を得る。続いて、焼成P T F E粉体を容器内に投入し、高速で循環している焼成P T F Eの融点以上に加熱された低酸素雰囲気ガス中に浮遊させて電子線を照射して架橋P T F E粉体を得、その後所定の粒度に微粉碎して架橋P T F E微粉末を得る。

20

【 0 0 1 2 】

図2は、焼成P T F E粉体を製造する一実施例の説明図である。1はエアーシリンダ、2は押出ラム、3はホッパー、4はP T F E粉体、5は成形シリンダー、6はP T F Eマット状成形体、7は支持ロール、8は焼成室、9は雰囲気ガス発生装置、10は雰囲気ガスブロワー、11はガス加熱装置、12は焼成P T F E粉体、13は冷却室、14は冷却ブロワー、15はガス冷却装置、16は粉碎装置である。

30

【 0 0 1 3 】

ホッパー3へ供給した未焼成のP T F E粉体4を、エアーシリンダ1で往復駆動される押出ラム2でもって成形シリンダー5に押し込み、P T F Eマット状成形体6を連続的に成形する。これによって、例えば、断面での厚さが20 mm、幅が200 mmであり、かさ比重が約0.5のP T F Eマット状成形体6が得られる。

【 0 0 1 4 】

P T F Eマット状成形体6は、焼成室8に連続的に送込まれる。焼成室8は複数の支持ロール7を備え、内部は雰囲気ガス発生装置9から供給される雰囲気ガスで満たされている。この雰囲気ガスは、雰囲気ガスブロワー10、加熱装置11を介して循環するようになり、これによって、P T F Eマット状成形体は370 ~ 380 の焼成温度に保持されるようになっている。

40

【 0 0 1 5 】

焼成されたP T F Eマット状成形体6は、複数の支持ロール7を備えた冷却室13に連続的に送込まれる。冷却室13内は、雰囲気ガス発生装置9から供給された雰囲気ガスで満たされている。この雰囲気ガスは冷却ブロワー14、ガス冷却装置15を介して循環するようになり、P T F Eマット状成形体は、冷却室13内で200 以下まで冷却されるようになっている。

【 0 0 1 6 】

焼成温度以上に加熱され、その後冷却されたP T F Eマット状成形体6は、粉碎装置16へ送込まれ、所定の粒径に粉碎され、焼成P T F E粉体となる。

50

【 0 0 1 7 】

図 3 は、架橋 P T F E 粉体を製造する一実施例の説明図である。17 は照射架橋装置本体、18 は底部円錐状円筒体、19 は蓋板、20 はインペラ駆動用モータ、21 は攪拌インペラ、22 は攪拌用羽根、23 は P T F E 粉体供給ポート、24 は P T F E 粉体抽出ポート、25 は貯蔵ホッパー下部バルブ、26 は P T F E 粉体貯蔵ホッパー、27 は第一サイクロン側面バルブ、28 は第一サイクロン分離機、29 は電子線照射窓、30 は温度センサー、31 は排ガス抽出ポート、32 は本体フィルタ、33 は本体フィルター部バルブ、34 は吸引ファン、35 は排ガス処理装置、36 は電気ヒータ、37 は断熱材、38 は貯蔵ホッパー側バルブ、39 は第二サイクロン分離機、40 は第二サイクロン側バルブ、41 はガス式 P T F E 粉体搬送装置、42 は第二サイクロン側フィルタ、43 は第二サイクロン上部バルブ、44 は貯蔵ホッパー側面バルブ、45 は低温雰囲気ガス供給装置、46 は高温雰囲気ガスバルブ、47 は高温雰囲気ガス供給装置、48 は第一サイクロンフィルタ、49 は第一サイクロン上部バルブ、50 は第一サイクロン下部バルブ、51 は電子線照射装置である。

10

【 0 0 1 8 】

照射架橋装置本体 17 の主要部分は、底部円錐状円筒体 18 の上部に蓋板 19 が取付けられた密閉容器である。その底部にはインペラ駆動用モータ 20 で高速回転される攪拌インペラ 21 が備えられ、攪拌インペラ 21 の上面には攪拌用羽根 22 が取付けられており、この攪拌用羽根 22 によって、雰囲気ガスと P T F E 粉体 12 の混合物が攪拌され、P T F E 粉体 12 が高速気流中に浮遊した状態となる。

20

【 0 0 1 9 】

底部円錐状円筒体 18 の側面には、未架橋の P T F E 粉体 12 の供給ポート 23 及び架橋 P T F E 粉体の抽出ポート 24 が取付けられており、供給ポート 23 は貯蔵ホッパー下部バルブ 25 を介して P T F E 粉体貯蔵ホッパー 26 と接続され、抽出ポート 24 は第一サイクロン側面バルブ 27 を介して第一サイクロン分離機 28 に接続されている。底部円錐状円筒体 18 の外面には電気ヒータ 36 が取付けられ、密閉容器外面は全体が断熱材 37 で覆われている。

【 0 0 2 0 】

蓋板 19 には、Ti 箔よりなる電子線照射窓 29、温度センサ 30 及び排出ガス抽出ポート 31 が取付けられている。排出ガス抽出ポート 31 は、本体フィルタ 32、本体フィルター部バルブ 33 及び吸引ファン 34 を介して排ガス処理装置 35 に接続されている。

30

【 0 0 2 1 】

P T F E 粉体貯蔵ホッパー 26 の上部には、貯蔵ホッパー側バルブ 38 を介して第二サイクロン分離機 39 が取付けられており、第二サイクロン分離機 39 は、第二サイクロン側バルブ 40 を介してガス式 P T F E 粉体搬送装置 41 に接続されている。第二サイクロン分離機 39 の上部は、第二サイクロン側フィルタ 42 及び第二サイクロン側バルブ 43 を経て吸引ファン 34 及び排ガス処理装置 35 に接続されている。P T F E 粉体貯蔵ホッパー 26 には、貯蔵ホッパー側面バルブ 44 を介して温度調整機能付の低温雰囲気ガス供給装置 45 が接続されている。この低温雰囲気ガス供給装置 45 からのガスは、ガス式 P T F E 粉体搬送装置 41 にも供給されるようになっている。P T F E 粉体供給ポート 23 には、高温雰囲気ガスバルブ 46 を介して高温雰囲気ガス供給装置 47 が接続されている。

40

【 0 0 2 2 】

第一サイクロン分離機 28 の上部は、第一サイクロンフィルタ 48 及び第一サイクロン上部バルブ 49 を経て吸引ファン 34 及び排ガス処理装置 35 に接続されている。第一サイクロン分離機 28 の下部には架橋 P T F E 粉体を排出する下面側バルブ 50 が取付けられている。

【 0 0 2 3 】

図 4 は、図 3 の A - A 断面矢視図である。攪拌インペラ 21 の上面には攪拌用羽根 22 が取付けられており、底部円錐状円筒体 18 の外面全体は断熱材 37 で覆われている。

【 0 0 2 4 】

50

図5は、図3のB-B断面矢視図である。電子線照射窓29の周辺の蓋板19は断熱材37で覆われており、蓋板19には温度センサー30及び排出ガス抽出ポート31が設けられている。

【0025】

図3に示した装置でもってPTFE粉体を架橋処理する手順を以下に説明する。

【0026】

▲1▼ 第一サイクロン側面バルブ27、第二サイクロン側バルブ40、高温雰囲気ガスバルブ46及び第一サイクロン上部バルブ49を閉じる。

【0027】

▲2▼ 上記▲1▼で閉じたバルブ以外の全バルブを開け、吸引ファン34を作動させ、更に低温雰囲気ガス供給装置45より雰囲気ガスを系内に充満させることにより、空気を一掃させ、その後全てのバルブを閉じる。 10

【0028】

▲3▼ 貯蔵ホッパー側バルブ38、第二サイクロン側バルブ40及び第二サイクロン上部バルブ43を開け、吸引ファン34を作動させた状態でガス式PTFE粉体搬送装置41で所定量の未架橋PTFE粉体12をサイクロン分離機39を通してPTFE粉体貯蔵ホッパー26へ送り、その後第二サイクロン上部バルブ43を閉じる。

【0029】

▲4▼ 貯蔵ホッパー下部バルブ25、本体フィルタ部バルブ33及び貯蔵ホッパー側面バルブ44を開け、これによって未架橋PTFE粉体12を低温雰囲気ガスと共に底部円錐状円筒体18の容器内部に投入し、その後上記各バルブ25、33、44を閉じる。 20

【0030】

▲5▼ インペラ駆動モータ20を起動し、攪拌インペラ21を高速回転させることによりPTFE粉体をガス気流中に浮遊させる。

【0031】

▲6▼ 高温雰囲気ガスバルブ46を開けて高温雰囲気ガスを注入しながら電気ヒータ36で容器内部を加熱する。温度センサー30で検出した温度が所定の値(焼成PTFEの融点以上)に達したら電気ヒータ36をオフにし、電子線照射装置51を作動させて電子線照射窓29を介してPTFE粉体に電子線を照射する。この過程で、新鮮な高温雰囲気ガスの連続的注入と連続的排出を行いながら内部の温度を一定に保つと共に生成ガスを除去 30

【0032】

▲7▼ 予め定めた時間電子線を照射したら、高温雰囲気ガスバルブ46を閉じる。

【0033】

▲8▼ 貯蔵ホッパー下部バルブ25、第一サイクロン側面バルブ27、貯蔵ホッパー側面バルブ44、第一サイクロン上部バルブ49及び第一サイクロン下部バルブ50を開け、低温雰囲気ガスを注入しながら架橋PTFE粉体を容器の外に排出する。排出が完了したら上記バルブを閉じ、インペラ駆動用モータを停止させる。

【0034】

▲9▼ 上記▲1▼～▲8▼の操作を繰り返すことにより架橋PTFE粉体を量産できる 40

【0035】

上記のようにして製造された架橋PTFE粉体を通常のプラスチック用微粉砕機を用いて微粉化することにより、成形加工用の架橋PTFE粉末が得られる。

【0036】

上記した本発明の粉体状架橋PTFEの製造方法の一実施例によれば、PTFE粉体の凝集が起こらなくなるため、焼成、架橋、粉砕の3工程を粉体自動搬送装置で連結でき、原料となるPTFE粉体を一旦投入すると、架橋PTFE粉体を自動的に製造することができ、高品質で低コスト、且つ高能率に粉体状架橋PTFEを製造することが可能である。

【0037】

【発明の効果】

以上説明してきた本発明によれば、高品質の粉体状 P T F E を低コストで、且つ高能率に生産でき、工業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の粉体状架橋 P T F E の製造方法の一実施例のフローチャート。

【図 2】本発明の粉体状架橋 P T F E の製造方法の一実施例における焼成 P T F E の製造方法の説明図。

【図 3】本発明の粉体状架橋 P T F E の製造方法の一実施例における架橋 P T F E の製造方法の説明図。

【図 4】図 3 の A - A 断面矢視図。

10

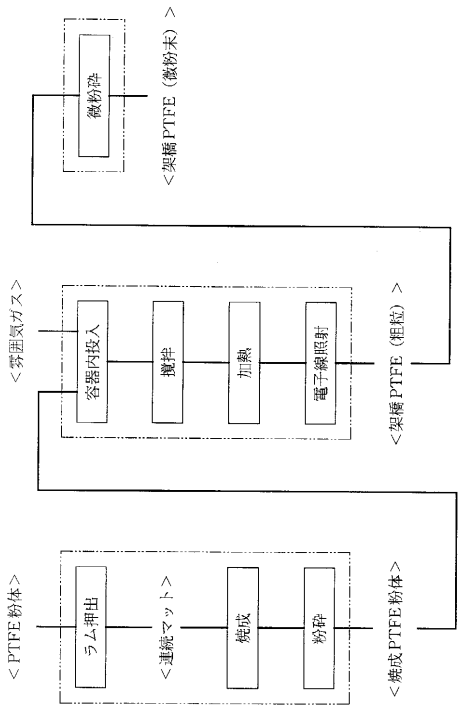
【図 5】図 3 の B - B 断面矢視図。

【符号の説明】

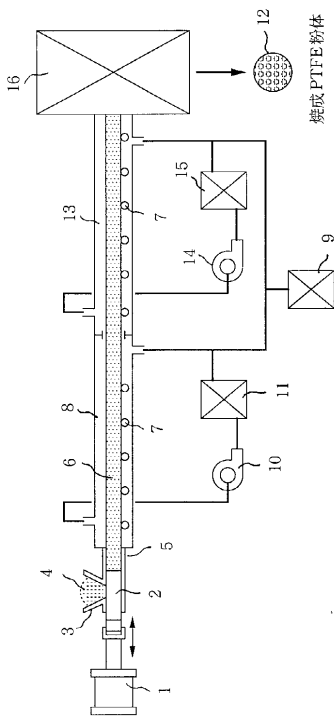
1	エアーシリンダ	
2	押出ラム	
3	ホッパー	
4	P T F E 粉体	
5	成形シリンダー	
6	P T F E マット状成形体	
7	支持ロール	
8	焼成室	20
9	雰囲気ガス発生装置	
10	雰囲気ガスブロー	
11	ガス加熱装置	
12	焼成 P T F E 粉体	
13	冷却室	
14	冷却ブロー	
15	ガス冷却装置	
16	粉碎装置	
17	照射架橋装置本体	
18	底部円錐状円筒体	30
19	蓋板	
20	インペラ駆動用モータ	
21	攪拌インペラ	
22	攪拌用羽根	
23	P T F E 粉体供給ポート	
24	P T F E 粉体抽出ポート	
25	貯蔵ホッパー下部バルブ	
26	P T F E 粉体貯蔵ホッパー	
27	第一サイクロン側面バルブ	
28	第一サイクロン分離機	40
29	電子線照射窓	
30	温度センサー	
31	排ガス抽出ポート	
32	本体フィルタ	
33	本体フィルター部バルブ	
34	吸引ファン	
35	排ガス処理装置	
36	電気ヒータ	
37	断熱材	
38	貯蔵ホッパー側バルブ	50

- 3 9 第二サイクロン分離機
- 4 0 第二サイクロン側バルブ
- 4 1 ガス式 P T F E 粉体搬送装置
- 4 2 第二サイクロン側フィルタ
- 4 3 第二サイクロン上部バルブ
- 4 4 貯蔵ホッパー側面バルブ
- 4 5 低温雰囲気ガス供給装置
- 4 6 高温雰囲気ガスバルブ
- 4 7 高温雰囲気ガス供給装置
- 4 8 第一サイクロンフィルタ
- 4 9 第一サイクロン上部バルブ
- 5 0 第一サイクロン下部バルブ
- 5 1 電子線照射装置

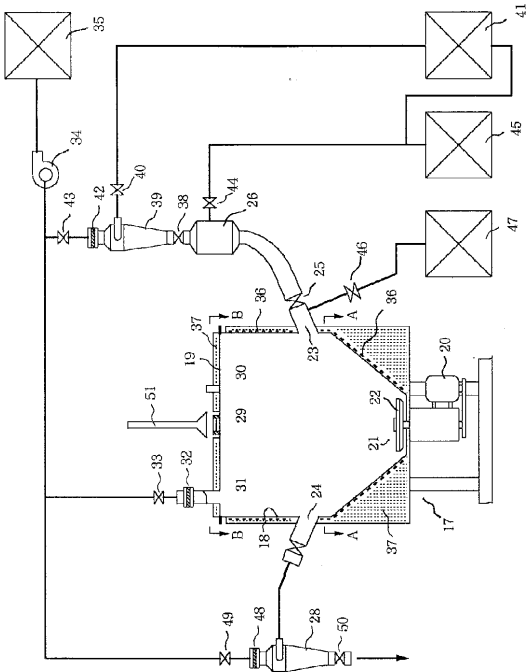
【 図 1 】



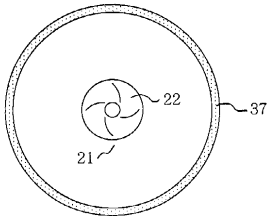
【 図 2 】



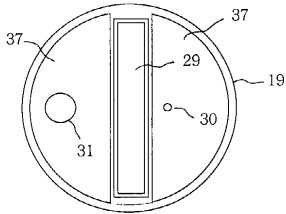
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 根元 重則

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日高工場内

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開2001-240682(JP,A)

特開2000-178362(JP,A)

特開平11-116624(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08J 3/12

C08J 3/24- 3/28