(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-504185
(P2004-504185A)
(43)公表日　平成16年2月12日(2004.2.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
B29B 13/08	B29B 13/08		4F073
C08J 7/00	C08J 7/00	305	4F201
// B29K 27:12	C08J 7/00	CEW	
C08L 27:12	B29K 27:12		
	C08L 27:12		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 29 頁）

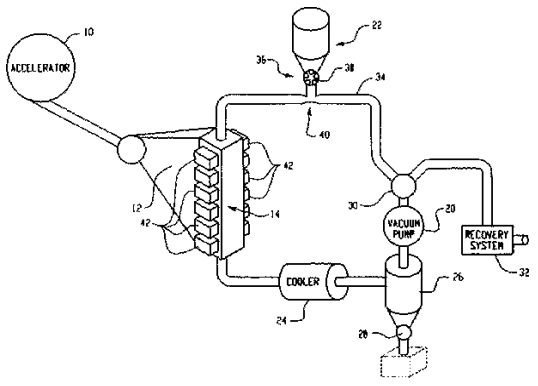
(21)出願番号　特願2002-513663(P2002-513663)
(86)(22)出願日　平成13年7月23日(2001.7.23)
(85)翻訳文提出日　平成15年1月24日(2003.1.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/023155
(87)国際公開番号　WO2002/007943
(87)国際公開日　平成14年1月31日(2002.1.31)
(31)優先権主張番号　09/624,310
(32)優先日　平成12年7月24日(2000.7.24)
(33)優先権主張国　米国(US)
(81)指定国　EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),JP

(71)出願人　502042506
ステリス　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　カリフォルニア　９２５９０，　テメクラ，　ビジネス　パークドライブ　４３４２５
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100062409
弁理士　安村　高明
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオロポリマー材料のための放射線処理の方法

(57)【要約】
放射線源（１０、１２）（特に、パルス加速電子ビーム）は、照射チャンバ（１４、５０）中に放射線のビームを当てる。照射チャンバは、酸素および酸素含有ガスを枯渇され、これらは、真空ポンプ（２０、５２）によって10^{-1}トル以上の真空を引かれている。粒子状のフルオロポリマー材料を、酸素を実質的に含まないガス中に流入させ（３６）、そして照射チャンバ中に運ぶ。加速された電子は、フルオロポリマー粒子中の化学結合を切断し、そしてこれらの粒子を荷電する。異なる極性の磁場（４２、６０）は、荷電された粒子を回転させ、その結果、これらは、異なる側から照射される。照射されたフルオロポリマー粒子は、冷却され（２４）、そしてこの形態から分離される（２６）。流入ガスは、連続サイクル中に、空気導管ライン（３４）中を再循環する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
フルオロポリマー材料を照射する方法であって、以下：
照射ゾーン（１４、５０）から酸素および酸素含有ガスを除去する工程であって、酸素および酸素含有ガスが枯渇された環境を作製する、工程；
フルオロポリマー材料を該照射ゾーン中に通過させる工程；
磁場および電磁場の少なくとも１つを該照射ゾーンにわたって適用する工程；および
該照射ゾーン中に加速電子ビームを断続的にパルスする工程であって、それによって、該フルオロポリマーに交互の照射および冷却期間を提供する、工程、
によって特徴付けられる、方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法であって、前記パルスする工程によってさらに特徴付けられ、該パルスする工程が、以下：
電子を加速すること；および
前記照射ゾーン中に該加速された電子を当てて、前記フルオロポリマー材料中の化学結合を切断し、そして該フルオロポリマー材料を荷電すること
を包含し、前記磁場および電磁場の少なくとも１つが、該荷電されたフルオロポリマー材料と相互作用し、該照射ゾーン中の該材料を攪拌する、
方法。
【請求項３】
請求項１および２のいずれか１項に記載の方法であって、前記除去する工程によってさらに特徴付けられ、該除去する工程が、以下：
前記照射ゾーンから空気および水蒸気を除去すること
を包含する、方法。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載の方法であって、前記除去する工程によってさらに特徴付けられ、該除去する工程が、前記照射ゾーン中に真空を引くことを包含する、方法。
【請求項５】
請求項４に記載の方法であって、前記真空が少なくとも10^{-1}トルであることによってさらに特徴付けられる、方法。
【請求項６】
請求項４に記載の方法であって、前記真空が少なくとも10^{-4}トルであることによってさらに特徴付けられる、方法。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の方法であって、前記照射されたポリマー材料を冷却する工程によってさらに特徴付けられる、方法。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の方法であって、以下：
酸素および酸素含有ガスが枯渇されているガス中に前記フルオロポリマー材料を流入させる工程、および該ガスおよび流入させたフルオロポリマー材料を前記照射ゾーン中に通過させる工程；
該流入させたフルオロポリマー材料を該照射ゾーン中に通過させた後、該ガスから該フルオロポリマー材料を分離する工程；および
該ガスを再循環して、さらなるフルオロポリマー材料を流入させる工程
によってさらに特徴付けられる、方法。
【請求項９】
請求項８に記載の方法であって、以下：
加速電子ビームをパルスする工程であって、前記フルオロポリマー材料を帯電させる、工程；
前記磁場および電磁場の少なくとも１つが、該帯電させた材料を磁気または静電気によっ

て回転させること；および
該方法が、該帯電させた回転している材料にさらなる電子パルスを照射する工程をさらに包含すること
によってさらに特徴付けられる、方法。
【請求項１０】
フルオロポリマー材料を照射するための装置であって、以下：
照射ゾーンを通してパルス電子ビームを生成するためのパルス電子加速器（１０、５８）であって、該照射ゾーン中にフルオロポリマー材料が位置付けられる、パルス電子加速器；
該照射ゾーンから酸素および酸素含有ガスを吸引するための、真空ポンプ（２０、５２）；
該フルオロポリマー材料を再び方向付けるための、該照射ゾーンに隣接して配置された、磁石（４２）および電磁コイルの少なくとも１つ、
によって特徴付けられる、装置。
【請求項１１】
請求項１０に記載の装置であって、以下：
前記照射ゾーンにフルオロポリマー材料を供給するための、フルオロポリマー材料の供給源（２２）
によってさらに特徴付けられる、装置。
【請求項１２】
請求項１０および１１のいずれか１項に記載の装置であって、以下：
前記照射ゾーン中で照射された前記材料を冷却するための、冷却器（２４、６２）
によってさらに特徴付けられる、装置。
【請求項１３】
請求項１０～１２のいずれか１項に記載の装置であって、以下：
前記電子を、前記照射ゾーンに当てられる電子ビームへと広げる、走査ホーン（１２、５６）
によってさらに特徴付けられる、装置。
【請求項１４】
請求項１０～１３のいずれか１項に記載の装置であって、
粒子状のフルオロポリマー材料を酸素枯渇ガスの流れの中に流入させるための、流入機構（３６）；
該流入させたフルオロポリマー材料を該流入機構から前記照射ゾーンへ運ぶための、空気導管；
該フルオロポリマー材料を該流入ガスから分離するための、該照射ゾーンの下流に配置された、分離器（２６）；
該分離器から該流入機構にガスを運び戻す、別の空気導管（３４）；および
該ガスを循環させるための、ポンプ（２０）
によってさらに特徴付けられる、装置。
【請求項１５】
請求項１４に記載の装置であって、
前記照射ゾーンと前記分離器との間に配置された、冷却器（２４）
によってさらに特徴付けられる、装置。
【請求項１６】
請求項１０～１５のいずれか１項に記載の装置であって、以下：
前記照射ゾーンに対して少なくとも10^{-1}トルの真空を引く、真空ポンプ（２０）
によってさらに特徴付けられる、装置。
【請求項１７】
請求項１０～１６のいずれか１項に記載の装置であって、以下：
前記照射ゾーンを前記電子ビーム中に移動させるための、コンベア（５４）

によってさらに特徴付けられる、装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

（発明の背景）

本発明は、フルオロポリマー材料を照射するための方法および装置に関する。本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、フッ化エチレンプロピレン（ＦＥＰ）およびクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）の照射と組み合わせた、それらの機械的特性を低下させるための特定の適用を見出す。しかし、本願はまた、化学的耐性、電気的特性、熱安定性、表面特性および他の特性を変更するための他のポリマー材料の放射線処理に適用可能であることが理解される。

【０００２】

最終的に、粉砕されたＰＴＦＥは、インクおよび潤滑剤への一般的な添加剤として使用される。しかし、ＰＴＦＥは、非常に強力な結合を有する、極めて強い材料である。微細な粉末に粉砕することは、極めて困難である。

【０００３】

粉砕プロセスを容易にするために、放射線が、ＰＴＥＦポリマー鎖中の化学結合を切断するために使用されてきた。ある技術では、テフロン（登録商標）材料を、コバルト６０（^{60}Ｃｏ）ボールト中の開口容器中に配置した。コバルト６０からのγ線は、結合を十分に弱める一定期間（通常は、数時間オーダー）の間、ＰＴＦＥを照射した。

【０００４】

別の技術では、ＰＴＦＥ材料を、顆粒、焼結シェービング（削り屑）、または他の薄い小片で、開口トレーに配置した。このトレーを、加速電子ビーム中にゆっくりと通過させ、このビームが、ＰＴＦＥ材料を照射する。生成物を掻き集めるかまたは攪拌し、再度電子ビーム中を通過させた。

【０００５】

これらの技術は、いくつかの欠点を有する。第１に、有意な量のフッ化水素（ＨＦ）ガスが、大気中に放出される。フッ化水素は、非常に腐食性であり、かつその環境下の作業者に毒性である。フルオレンを含む、他の毒性および腐食性のガスもまた、放出される。さらに、開口容器中でのＰＴＦＥの処理は、ＰＴＦＥの粉塵を環境中に放出し、これが、通路および他の表面上に落ちる。ＰＴＦＥは、極めて滑りやすい潤滑剤であり、これは、作業者に対して転倒および他の損傷の危険を生じる。さらに、環境中のＰＴＦＥの粉塵は、作業者に吸い込まれ得る。本発明は、上記の問題等を克服する、新規でかつ改善されたフルオロポリマー材料照射装置および方法を意図する。

【０００６】

（発明の要旨）

本発明の１つの局面に従って、フルオロポリマー材料を照射する方法が提供される。この方法は、照射ゾーンから酸素および酸素含有ガスを除去する工程であって、酸素および酸素含有ガスが枯渇された環境を作製する、工程、およびフルオロポリマー材料をこの照射ゾーン中に通過させる工程、を包含する。磁場および電磁場の少なくとも１つを、この照射ゾーンにわたって適用する。加速電子ビームを、この照射ゾーン中に断続的にパルスし、それによって、フルオロポリマーに交互の照射および冷却期間を提供する。

【０００７】

本発明の別の局面に従って、フルオロポリマー材料を照射するための装置を提供する。パルス電子加速器が、照射ゾーン中にパルス電子ビームを生成し、この照射ゾーンに、フルオロポリマー材料を位置付ける。真空ポンプが、照射ゾーンから酸素および酸素含有ガスを吸引する。磁場コイルおよび電磁場コイルの少なくとも１つを照射ゾーンに隣接して配置して、フルオロポリマー材料を再び方向付ける。

【０００８】

本発明の１つの利点は、これが、毒性および腐食性のガスの生成を減少することである。

【０００９】

本発明の別の利点は、これが、環境中への粉塵および毒性物質の拡散を、減少および実質的に排除することである。

【００１０】

本発明の別の利点は、作業者の安全性の改善にある。

【００１１】

本発明のなおさらなる利点および利益は、以下の好ましい実施形態の詳細な説明を読んで理解することによって当業者に明らかとなる。

【００１２】

（好ましい実施形態の詳細な説明）

粒子加速器１０は、電子を、好ましくは、１～１５ＭｅＶの範囲で加速する。電子のビームは、走査ホーン１２へと運ばれ、これは、電子ビームを細長い領域に広げる。照射処理チャンバ１４を、走査ホーンに直に隣接して取り付け、電子ビームを受けるようにする。好ましくは、その照射チャンバは、走査ホーンから散開された電子ビームの高さおよび幅と釣り合った高さと幅を有する。電子ビーム損失を最小にするために、その走査ホーンおよび照射チャンバを、薄い箔層（好ましくは、アルミ箔）によってのみ分離する。

【００１３】

その照射チャンバ１４を、照射チャンバから空気を排除する真空ポンプ２０と相互に連結する。好ましくは、その真空ポンプは、10^{-1}～10^{-3}トルのオーダーで真空を引く。その照射チャンバもまた、フルオロポリマー材料の供給源２２と連結する。好ましくは、そのフルオロポリマー材料は、粒子、削りくず、またはフレークの形態である。そのフルオロポリマー材料は、排気した処理チャンバ１４を通して制御された速度で移動する。好ましくは、その材料は、その照射チャンバ中で約１分の滞在時間を有する。衝突の際、その荷電した電子は、化学結合を壊すだけでなく、誘電フルオロポリマー粒子に電荷の衝撃を与える。

【００１４】

フルオロポリマー材料が照射チャンバを通過した後、それは照射プロセスの間に蓄積した熱を除去する冷却器２４を通過する。冷却は、生成されるガスの量を減少させる。すなわち、より高い温度、特に約１１０℃より上で、毒ガスが生成される割合は増大する。冷却し、かつ照射された材料は、分離器２６（例えば、サイクロン分離器）へと通り、そこでそれが堆積する。その分離器は、真空密閉バルブ（例えば、ロータリーポケットバルブ２８）を含み、これを通して、蓄積した照射されたフルオロポリマー材料が通過して、受けられ、そして適切にパッケージングされる。

【００１５】

好ましい実施形態に対してより詳細には、１つの位置にあるバルブ３０は、真空ポンプ２０の出口ポートを、フィルターおよび毒ガス回収システム３２を通して、大気に連結し、その間そのシステムは、好ましい圧力レベルへと下げられる。そのシステムが好ましい圧力レベルにまで引き下げられた後、バルブ３０は、ポンプ２０と、フルオロポリマー材料供給源２２へと伸びる空気戻し路３４とを連結して、閉鎖したループ空気路をなす。バルブ３０は、空気路において真空を維持するために断続的に作動され得る。流入機構３６は、その材料を低レベルの再循環ガスへと流入させる。流入機構は、例えば、フルオロポリマー材料を計量された割合でそのシステムの真空側に通過させる、回転ポケット真空バルブ３８を備え得る。ノズルまたはベンチュリ型配置４０は、その材料粒子を移動するガス中へと流入することを補助する。

【００１６】

その材料粒子が反応チャンバを通過する際にその材料粒子を攪拌（ａｇｉｔａｔｅ　ｏｒ　ｓｔｉｒ）するために、交互に極性が変わる一連の磁石４２が、照射チャンバの壁に並んでいる。各々の荷電したフルオロポリマー粒子が反対の極性領域に移動する場合、その電磁力は、その方向を反転させる。その磁石は、好ましくは、サマリウムコバルト永久磁石またはバリウム永久磁石のような強力な磁石である。あるいは、電気コイルが照射チャンバの側面に配置され、帯電した粒子を電場の変化により曲げ得る。攪拌はまた、チャン

バ１４中のバフルにより機械的に提供され得る。
【００１７】
種々の代替の技術もまた、材料を処理チャンバ１４を通して移動するために意図される。例えば、その材料は、機械的コンベア（例えば、ベルトまたはオーガー）でそのチャンバを通して移動され得る。別の例として、その粒子は、重力により落下し得る。さらに別の例として、その材料は、リボンまたはチューブへと成形され得、これらは、排気したチャンバを通して引かれる。多数の他の運搬技術が、当業者に明らかである。
【００１８】
図２を参照して、バッチ処理の実施形態において、粒子またはフレーク形態のフルオロポリマー材料を、環境に対して密閉された比較的平らな幅の広い容器５０中に置く。その容器は、真空をそこに引く真空ポンプ５２に連結される（これもまた好ましくは、10^{-1}トル以下のオーダーである）。排気した後、容器５０を、好ましくは、その真空ポンプから切断する。その排気した容器を、天井に取り付けられた走査ホーン５６の下に、コンベアを運ぶための平らなベルトまたは他のコンベアシステム５４上に配置する。その容器は、選択された線量が達成されるまで、そのビームを一回以上通過する。パルス粒子加速器５８は、再び、走査ホーンにより照準を当て目標にされた粒子を、容器５０内の材料を通して、加速する。極性が交互に変わる電気巻線または磁石６０を、容器５０中の粒子の攪拌のために走査ホーンに隣接して配置する。
【００１９】
必要に応じて、冷却システム６２をベルトの下に配置して、電子ビームによって加熱された材料を冷却する。好ましくは、その電子ビームは、１～５ＭｅＶの範囲のエネルギーを有する。その容器を、Ｔｅｆｌｏｎ粒子が約３０～１５０Ｍｒａｄの照射、より好ましくは、１００～１２０Ｍｒａｄの照射を受けるまで前後に動かす。これは、代表的には、約１分の総累積照射時間で達成され得る。
【００２０】
フルオロポリマー材料は、電子の酸化作用によってより小さい鎖および鎖セグメント（いくつかの短いC_2F_4鎖セグメントを含む）へと破壊される長いフルオロカーボン鎖を有する。照射チャンバの電離環境において、短い鎖のいくつかは、遊離のまたは反応性の炭素およびフッ素分子へと分解する。
【００２１】
$C_2F_2 >>> 2C + 2F$
同様に、周囲大気内の水蒸気もまた、電離される：
$H_2O + e^- = OH + H$
遊離の水素およびフッ素は、反応してフッ化水素を形成する：
$F + H = HF$
残りの炭素およびヒドロキシドラジカルは、反応して二酸化炭素および水素ガスを形成する。同様に、他のC_2F_4ラジカルは、空気からの酸素、および電離した水蒸気からの遊離の水素と直接反応し、$-CF_2COOH + HF$を形成する。有意な真空を引くことにより酸素および水蒸気を除去することにより、フッ化水素を形成する反応に関与するのに利用可能な酸素および水蒸気の量は、大きく減少し、フッ化水素の生成を大きく減少させる。
【００２２】
たとえ、少量のフッ化水素およびフッ素ガスがなお生成されたとしても、このようなガスは、システムを通して循環し続ける。これらのガスに起因する圧力の上昇は、酸素および水蒸気がそのシステムに導入されない限り、フッ化水素またはフッ素の生成を増大させない。あるいは、真空を維持する代わりに、そのシステムは、酸素および水蒸気を排気し、そして不活性ガスまたはフルオロポリマー材料と有害な相互作用をしてフッ化水素もしくは他の毒ガスを形成しない他のガスと交換され得る。
【００２３】
必要に応じて、照射の他の形態（ガンマ線およびより高エネルギーのＸ線を含む）が利用

され得る。しかし、エネルギーが電子ビームよりも低いので、ガンマ照射およびＸ線照射は、同程度の処理を達成するためにはより長い照射時間を必要とする。

【００２４】

電子ビームは、好ましくは、パルス化される。電子ビームをパルス化することは、処理される粒子に対して交互の照射と冷却期間を提供する。代表的には、その電子ビームは、走査ホーンを横切って前後に走査される。その走査はまた、間欠性の照射または交互の照射および冷却期間を提供する。代表的なｅビーム照射設定には、１～５ｋＡのパルス化ビーム電流および１０～５００ｎ秒のパルス時間を有する１．０～５．０ＭｅＶの電子ビームが含まれる。

【００２５】

10^{-1}～10^{-3}トルの真空が好ましいが、より高い真空は、さらに低減した割合のフッ化水素およびフッ素ガス生成を達成する。

【００２６】

図３を参照して、曲線７０は、大気圧および種々の真空レベルでの、空気中ＭＧｙの照射線量当たりのミリグラムでのフッ素ガス生成の割合を例示する。曲線７２は、10^{-1}トルの真空レベルについて；曲線７４は、10^{-2}トルについて；曲線７６は10^{-4}トルについて；そして曲線７８は10^{-5}トルについて、フッ化水素の生成率対線量を例示する。10^{-1}トルが満足のいく結果をもたらすが、10^{-2}トルでの結果は、再び、有意に改善され、10^{-4}トル以下でのガス生成は、大きく改善されることに留意する。

【００２７】

本発明は、種々の要素および要素の配列、ならびに種々の工程および工程の順序の形態をとり得る。図面は、好ましい実施形態を例示する目的のためのみであり、本発明を限定すると解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、本発明に従うフルオロポリマー材料照射システムの略図である。

【図２】図２は、フルオロポリマー照射システムの代替的実施形態である。

【図３】図３は、大気圧下および10^{-1}～10^{-5}トルの真空下での、空気中のフッ素ガス発生率　対　放射線量のグラフである。

【図１】

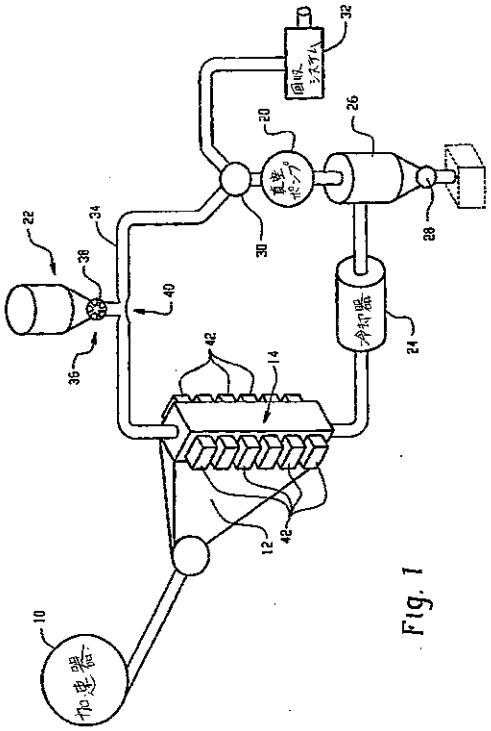


Fig. 1

【図２】

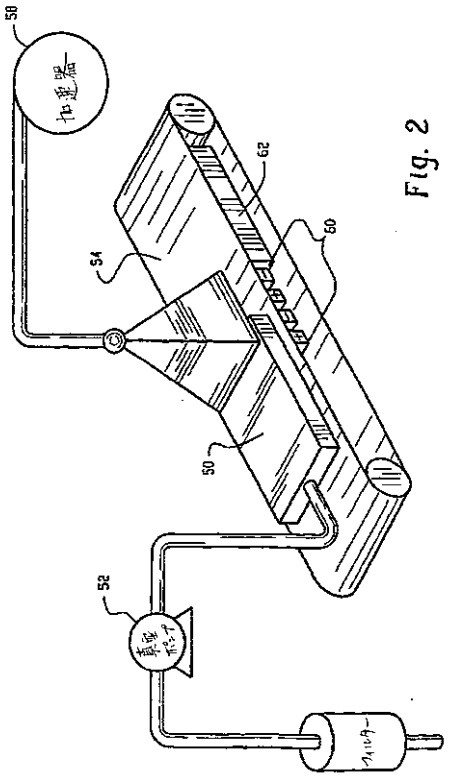


Fig. 2

【図３】

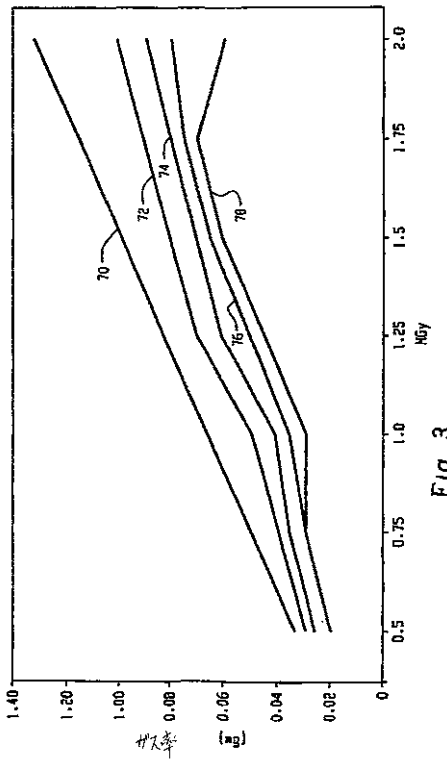


Fig. 3

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
31 January 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/07943 A2

(51) International Patent Classification⁷: B29B 13/08, C08J 3/28

(21) International Application Number: PCT/US01/23155

(22) International Filing Date: 23 July 2001 (23.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/624,310 24 July 2000 (24.07.2000) US

(71) Applicant: STERIS INC. [US/US]; 43425 Business Park Drive, Temecula, CA 92590 (US).

(72) Inventors: KORENEV, Sergey, Alexandrovich; 745 Court of Spruce, Apt. #4, Vernon Hills, IL 60061 (US). MASEFIELD, John; 76 B Roxilicus Road, Far Hills, NJ 07931 (US). KRIEBEL, Jerry; 674 Northwind Drive, Lake Villa, IL 60046 (US).

(74) Agents: KOCOVSKY, Thomas, E., Jr. et al.; Fay, Sharpe, Fagan, Minnich & McKee, LLP, 1100 Superior Avenue, 7th Floor, Cleveland, OH 44114-2518 (US).

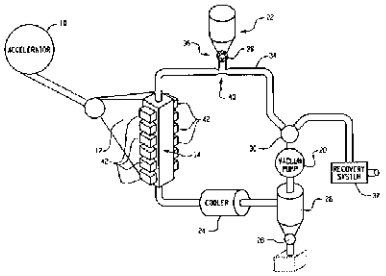
(81) Designated State *nationall*: JP

(84) Designated States *regionall*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title: METHOD OF RADIATION TREATMENT FOR FLUOROPOLYMER MATERIALS



(57) Abstract: A source of radiation (10, 12), particularly a pulsed accelerated electron beam, directs a beam of radiation through an irradiation chamber (14, 50). The irradiation chamber is depleted of oxygen and oxygen containing gases, such has being drawn to a vacuum of 10^{-3} or greater Torr by a vacuum pump (20, 52). Particulate fluoropolymer material is entrained (36) in substantially oxygen free gas and conveyed through the irradiation chamber. The accelerated electrons break chemical bonds in the fluoropolymer particles and electrostatically charge the particles. Magnetic fields (42, 60) of different polarity rotate the charged particles such that they are irradiated from different sides. The irradiated fluoropolymer particles are cooled (24) and separated (26) from the entraining gas. The entraining gas is recirculated through pneumatic line (34) for a continuous cycle. In an alternate batch processing embodiment, the fluoropolymer material is placed in the shallow container (50) which is sealed and evacuated. The container is conveyed through the pulsed electron beam.

WO 02/07943 A2

WO 02/07943 PCT/US01/23155

METHOD OF RADIATION TREATMENT FOR FLUOROPOLYMER MATERIALS

Background of the Invention

The present invention relates to a method and apparatus for irradiating fluoropolymer materials. It finds particular application in conjunction with the irradiation of polytetrafluoroethylene (PTFE), fluorinated ethylene propylene (FEP), and chlorotrifluoroethylene (CTFE) to degrade their mechanical properties. It is to be appreciated, however, that the present application is also applicable to the radiation treatment of other polymeric materials to alter chemical resistance, electrical properties, thermal stability, surface properties, and other characteristics.

Finally, milled PTFE is used as a common additive to inks and to lubricants. However, PTFE is an extremely tough material with very strong bonds. It is extremely difficult to mill into a fine powder.

In order to facilitate the milling process, radiation has been used to break chemical bonds in the PTFE polymer chains. In one technique, Teflon material was placed in open containers in a cobalt 60 (^{60}Co) vault. Gamma rays from the cobalt 60 irradiated the PTFE for a duration which weakened the bonds sufficiently, typically on the order of several hours.

In another technique, PTFE material, in granules, sintered shavings, or other thin, small pieces was placed in an open tray. The tray was passed slowly through an accelerated electron beam irradiating the PTFE material. The product was raked or stirred and passed through the electron beam again.

These techniques have several drawbacks. First, a significant quantity of hydrogen fluoride (HF) gas is released into the atmosphere. Hydrogen fluoride is highly

corrosive and toxic to workers in the environment. Other toxic and corrosive gases, including fluorene, are also released. Further, treatment of PTFE in open containers releases PTFE dust into the environment which settles on walkways and other surfaces. PTFE is an extremely slippery lubricant creating fall and other injury hazards to workers. Moreover, the PTFE dust in the environment can be breathed by the workers. The present invention contemplates a new and improved fluoropolymer material irradiations apparatus and method which overcomes the above referenced problems and others.

Summary of the Invention

In accordance with one aspect of the present invention, a method of irradiating fluoropolymer material is provided. The method includes removing oxygen and oxygen containing gases from an irradiation zone to create an oxygen and oxygen containing gas depleted environment and passing fluoropolymer material through the irradiation zone. At least one of magnetic and electromagnetic fields is applied across the irradiation zone. An accelerated electron beam is pulsed on and off through the irradiation zone, thereby providing alternate irradiation and cooling periods for the fluoropolymer.

In accordance with another aspect of the present invention, an apparatus for irradiating fluoropolymer materials is provided. A pulsed electron accelerator generates a pulsed electron beam through an irradiation zone, wherein is located fluoropolymer material. A vacuum pump draws down oxygen and oxygen containing gases from the irradiation zone. At least one of magnets and electromagnetic coils is disposed adjacent the irradiation zone for reorienting the fluoropolymer material.

One advantage of the present invention is that it reduces the generation of toxic and corrosive gases.

Another advantage of the present invention is that it reduces and substantially eliminates the

distribution of dust and toxic substances into the environment.

Another advantage of the present invention resides in improved worker safety.

Still further advantages and benefits of the present invention will become apparent to those of ordinary skill in the art upon reading and understanding the following detailed description of the preferred embodiments.

Brief Description of the Drawings

The invention may take form in various components and arrangements of components, and in various steps and arrangements of steps. The drawings are only for purposes of illustrating preferred embodiments and are not be construed as limiting the invention.

FIGURE 1 is a diagrammatic illustration of a fluoropolymer material irradiation system in accordance with the present invention;

FIGURE 2 is an alternate embodiment of a fluoropolymer irradiation system; and,

FIGURE 3 is a graphic illustration of fluorine gas evolution rate versus radiation dose in air at atmospheric pressure and at vacuums of 10^{-1} to 10^{-5} Torr.

Detailed Description of the Preferred Embodiments

A particle accelerator **10** accelerates electrons, preferably in the 1-15 MeV range. A beam of the electrons are conveyed to a scan horn **12** which fans the electron beam out over an elongated region. An irradiation treatment chamber **14** is mounted immediately contiguous to the scan horn to receive the electron beam. Preferably, the irradiation chamber has a height and width which are commensurate with height and width of the fanned electron beam from the scan horn. To minimize electron beam losses, the scan horn and irradiation chamber are separated only by a thin foil layer, preferably aluminum

foil.

The irradiation chamber 14 is interconnected with a vacuum pump 20 which removes air from the irradiation chamber. Preferably, the vacuum pump draws a vacuum on the order of 10^{-1} to 10^{-3} Torr. The irradiation chamber is also connected with a source 22 of fluoropolymer material. Preferably, the fluoropolymer material is in particulate, shaving, or flake form. The fluoropolymer material moves through the evacuated treatment chamber 14 at a controlled rate. Preferably, the material has a dwell time in the irradiation chamber of about one minute. On impact, the charged electrons not only break chemical bonds but also impact an electrical charge to the dielectric fluoropolymer particles.

After the fluoropolymer material has passed through the irradiation chamber, it passes through a cooler 24 which removes heat accumulated during the irradiation process. Cooling reduces the amount of gases generated. That is, at higher temperatures, particularly above about 110°C, the rate at which toxic gases are generated increases. The cooled and irradiated material passes to a separator 26, such as a cyclone separator, where it is deposited. The separator includes a vacuum sealed valve, such as a rotary pocket valve 28 through which accumulated irradiated fluoropolymer material is passed for receipt and appropriate packaging.

More specifically to the preferred embodiment, a valve 30 in one position connects an outlet port of the vacuum pump 20 through a filter and toxic gas recovery system 32 to the atmosphere while the system is drawn down to the preferred pressure level. After the system is drawn down to the preferred pressure level, the valve 30 connects the pump 20 to a pneumatic return path 34 extending to the fluoropolymer material source 22 to make a closed loop pneumatic path. The valve 30 can be operated intermittently to maintain the vacuum in the pneumatic path. An entraining mechanism 36 entrains the

material into the low level of recirculated gas. The entraining mechanism may include, for example, a rotary pocketed vacuum valve **38** for passing the fluoropolymer material at a metered rate into the vacuum side of the system. A nozzle or venturi type arrangement **40** assists in entraining the material particles into the moving gas.

In order to agitate or stir the material particles as they pass through the reaction chamber, a series of magnets **42** of alternating polarity line the walls of the irradiation chamber. As each charged fluoropolymer particle moves into an opposite polarity region, the electromagnetic forces flip its orientation. The magnets are preferably strong magnets such as samarium cobalt or barium permanent magnets. Alternately, electrical coils can be placed on sides of the irradiation chamber to turn the electrostatically charged particles by electric field changes. Agitation can also be provided mechanically by baffles in the chamber **14**.

Various alternate techniques are also contemplated for moving the material through the treatment chamber **14**. For example, the material can be moved through the chamber with a mechanical conveyor, such as a belt or auger. As another example, the particles can fall by gravity. As yet another example, the material can be formed into ribbons or tubes that are pulled through the evacuated chamber. Numerous other conveying techniques will be apparent to those of ordinary skill in the art.

With reference to FIGURE 2, in a batch-processing embodiment, fluoropolymer material in particulate or flake form is placed in a relatively flat, wide container **50** which is sealed to the environment. The container is connected to a vacuum pump **52** which draws a vacuum therein, again preferably on the order of 10^{-1} Torr or less. After evacuation, the container **50** is preferably disconnected from the vacuum pump. The evacuated container is placed on a flat belt or other conveyer system **54** for carrying the conveyer below a ceiling

mounted scan horn **56**. The container is passed through the beam one or more times until a selected dose is achieved. A pulsed particle accelerator **58** again accelerates particles which are focused and aimed by the scan horn through the material in the container **50**. Electrical windings or magnets **60** of alternating polarity are disposed adjacent the scan horn for stirring or agitating particles in the container **50**.

Optionally, a cooling system **62** is placed below the belt to cool the material that has been heated by the electron beam. Preferably, the electron beam has an energy in the 1-5 MeV range. The container is moved back and forth until the Teflon particles have received about 30-150 Mrad of radiation, more preferably 100-120 Mrad. This can typically be achieved with a total cumulative radiation time of about one minute.

The fluoropolymer materials have long fluorocarbon chains which are broken by the oxidizing effect of the electrons into smaller chains and chain segments including some short C_2F_4 chain segments. In the ionizing environment of the irradiation chamber, some of the short chains degrade into free or reactable carbon and fluorine molecules.

$$C_2F_2 >>> 2C + 2F$$

Analogously, water vapor in environmental air is also ionized:

$$H_2O + e^- = OH + H$$

The free hydrogen and fluorine react to form hydrogen fluoride:

$$F + H = HF$$

The remaining carbon and hydroxide radicals react to form carbon dioxide and hydrogen gas. Analogously, other C_2F_4 radicals react directly with oxygen from the air and free hydrogen from ionized water vapor to form $-CF_2COOOH + HF$. By removing the oxygen and water vapor by drawing a significant vacuum, the amount of oxygen and water vapor available to engage in the reactions which form hydrogen

fluoride are greatly reduced, greatly reducing the generation of hydrogen fluoride.

Even if a small amount of hydrogen fluoride and fluorine gases are still generated, such gases continue to be circulated through the system. A rise in the pressure due to these gases does not increase the generation of hydrogen fluoride or fluorine, so long as oxygen and water vapor are not introduced into the system. Alternately, rather than maintaining a vacuum, the system can be evacuated of oxygen and water vapor and replaced with an inert gas or other gas which does not adversely interact with fluoropolymer materials to form hydrogen fluoride or other toxic gases.

Optionally, other forms of radiation can be utilized, including gamma rays and higher energy x-rays. However, being lower in energy than the electron beam, gamma and x-radiation will require longer irradiation times to achieve the same degree of treatment.

The electron beam is preferably pulsed. Pulsing the electron beam provides alternate irradiation and cooling periods for the treated particles. Typically, the electron beam is scanned back and forth across the scan horn. The scanning, again provides intermittent irradiation or alternating irradiation and cooling periods. Typical e-beam radiation settings include 1.0-5.0 MeV electron beam with a pulsed beam current of 1-5 kA and a pulse duration of 10-500 n sec.

Although a vacuum of 10^{-1} to 10^{-5} Torr is preferred, higher vacuums achieve a further reduced rate of hydrogen fluoride and fluorine gas generation.

With reference to FIGURE 3, curve **70** illustrates the rate of fluorine gas generation in milligrams per MGy of radiation dose in air at atmosphere pressure and at various vacuum levels. Curve **72** illustrates the generation rate of hydrogen fluoride versus dose for 10^{-1} Torr vacuum levels; curve **74** for 10^{-2} Torr; curve **76** for 10^{-4} Torr; and curve **78** for 10^{-5} Torr. It will be noted

that while 10^{-1} torr produces satisfactory results, results at 10^{-2} torr are again significantly improved with a gas generation at 10^{-4} torr or lower greatly improved.

Having thus described the preferred embodiments, the invention is now claimed to be:

1. A method of irradiating fluoropolymer material characterized by:

removing oxygen and oxygen containing gases from an irradiation zone (14, 50) to create an oxygen and oxygen containing gas depleted environment;

passing fluoropolymer material through the irradiation zone;

applying at least one of magnetic and electromagnetic fields across the irradiation zone; and

pulsing an accelerated electron beam on and off through the irradiation zone, thereby providing alternate irradiation and cooling periods for the fluoropolymer.

2. The method as set forth in claim 1, further characterized by the pulsing step including:

accelerating electrons; and

directing the accelerated electrons through the irradiation zone to break chemical bonds in and electrically charge the fluoropolymer material, the at least one of the magnetic and electromagnetic fields interacting with the charged fluoropolymer material to agitate the material in the irradiation zone.

3. The method as set forth in either one of preceding claims 1 and 2, further characterized by the removing step including:

removing air and water vapor from the irradiation zone.

4. The method as set forth in any one of preceding claims 1-3, further characterized by the removing step including drawing a vacuum in the irradiation zone.

5. The method as set forth in claim 4, further characterized by:
the vacuum being at least 10^{-1} Torr.

6. The method as set forth in claim 4, further characterized by:
the vacuum being at least 10^{-4} Torr.

7. The method as set forth in any one of preceding claims 1-6, further characterized by:
cooling the irradiated polymeric material.

8. The method as set forth in any one of preceding claims 1-7, further characterized by:
entraining the fluoropolymer material in a gas which is depleted of oxygen and oxygen-containing gases and passing the gas and entrained fluoropolymer material through the irradiation zone;
after passing the entrained fluoropolymer material through the irradiation zone, separating the fluoropolymer material from the gas; and
recirculating the gas to entrain more fluoropolymer material.

9. The method as set forth in claim 8, further characterized by:
the step of pulsing an accelerated electron beam electrostatically charging the fluoropolymer material:
the at least one of magnetic and electromagnetic fields rotating the charged material magnetically or electrostatically; and
the method further including:
irradiating the charged rotating material with additional pulses of electrons.

10. An apparatus for irradiating fluoropolymer materials characterized by:

a pulsed electron accelerator **(10, 58)** for generating a pulsed electron beam through an irradiation zone, wherein is located fluoropolymer material;

a vacuum pump **(20, 52)** for drawing down oxygen and oxygen containing gases from the irradiation zone;

at least one of magnets **(42)** and electromagnetic coils disposed adjacent the irradiation zone for reorienting the fluoropolymer material.

11. The apparatus as set forth in claim 10, further characterized by:

a source **(22)** of fluoropolymer material for supplying fluoropolymer material to the irradiation zone.

12. The apparatus as set forth in either one of preceding claims 10 and 11, further characterized by:

a cooler **(24, 62)** for cooling the material which has been irradiated in the irradiation zone.

13. The apparatus as set forth in any one of preceding claims 10-12, further characterized by:

a scan horn **(12, 56)** which fans the electrons into an electron beam directed into the irradiation zone.

14. The apparatus as set forth in any one of preceding claims 10-13, further characterized by:

an entraining mechanism **(36)** for entraining particulate fluoropolymer material into a stream of oxygen depleted gas;

a pneumatic conduit for conveying the entrained fluoropolymer material from the entraining mechanism to the irradiation zone;

a separator **(26)** disposed downstream from the irradiation zone for separating the fluoropolymer material from the entraining gas;

another pneumatic conduit **(34)** which conveys gas from the separator back to the entraining mechanism; and

a pump (20) for circulating the gas.

15. The apparatus as set forth in claim 14, further characterized by:

a chiller (24) disposed between the irradiation zone and the separator.

16. The apparatus as set forth in any one of preceding claims 10-15, further characterized by:

the vacuum pump (20) drawing a vacuum of at least 10^{-1} Torr on the irradiation zone.

17. The apparatus as set forth in any one of preceding claims 10-16, further characterized by:

a conveyor (54) for conveying the irradiation zone through the electron beam.

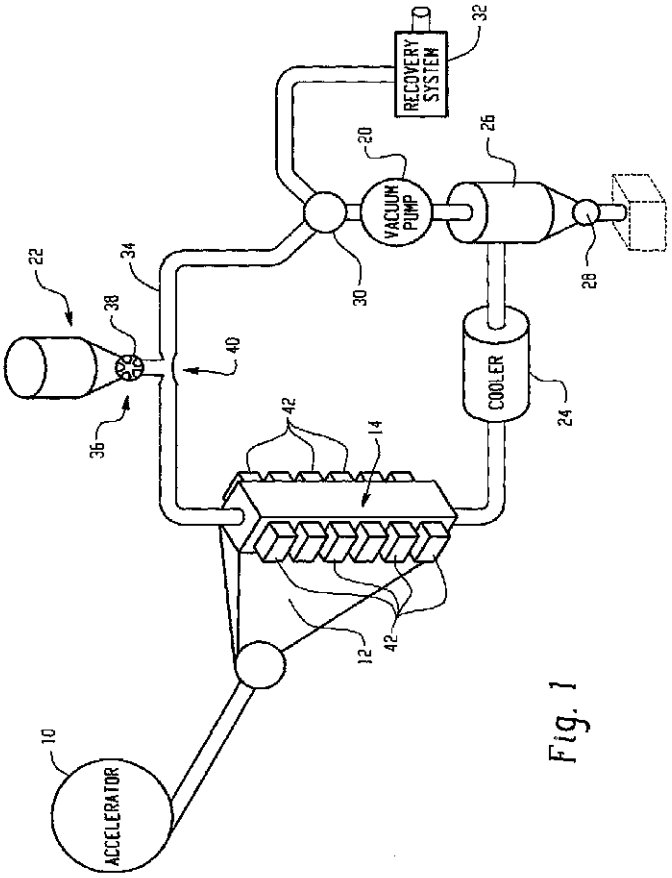

RECOVERY SYSTEM
32
20
VACUUM PUMP
26
22
34
38
40
30
28
COOLER
24
36
42
14
12
42
10
ACCELERATOR

Fig. 1

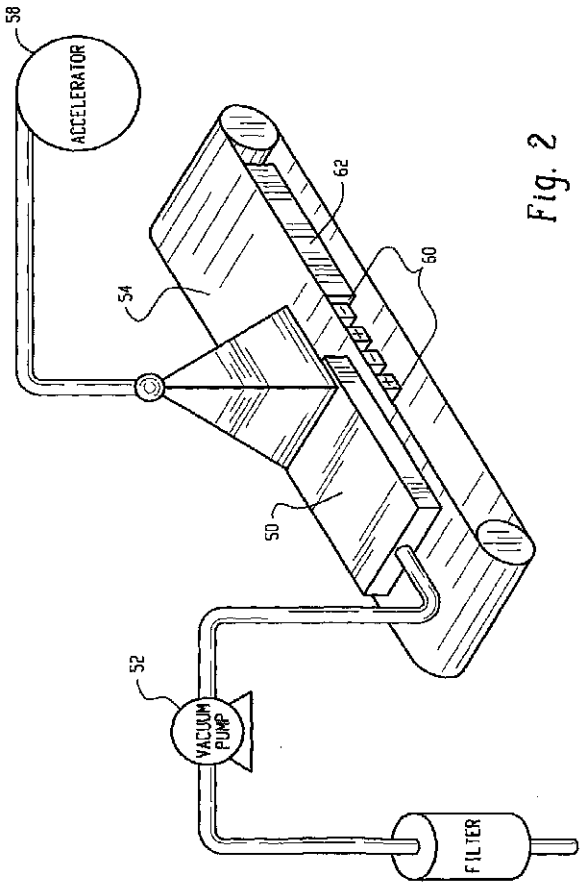


Fig. 2

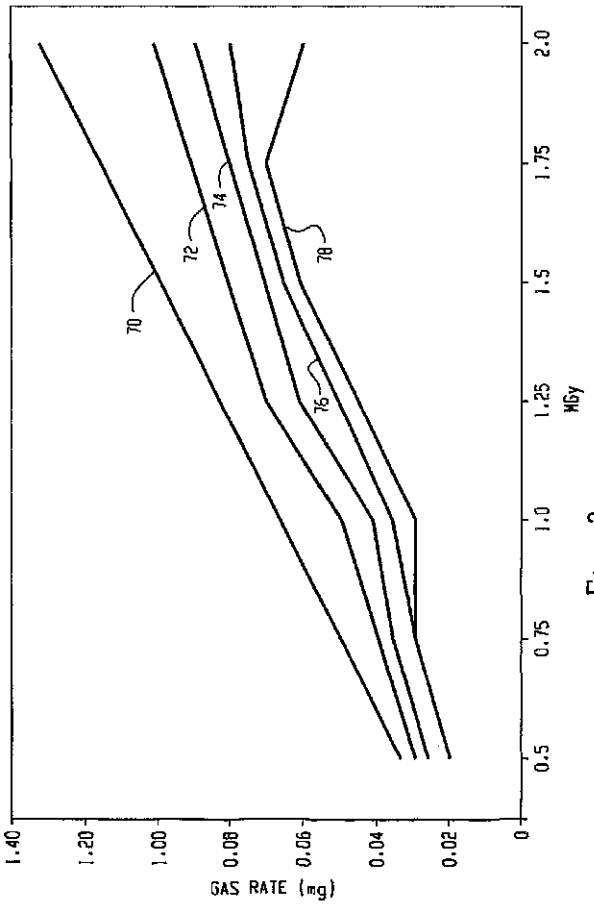

70
72
74
76
78
0.5
0.75
1.0
1.25
1.5
1.75
2.0
MGy
1.40
1.20
1.00
0.08
0.06
0.04
0.02
0
GAS RATE (mg)

Fig. 3

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
31 January 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/07943 A3

(51) International Patent Classification⁷: B29B 13/08, C08J 3/28

(21) International Application Number: PCT/US01/23155

(22) International Filing Date: 23 July 2001 (23.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/624,310 24 July 2000 (24.07.2000) US

(71) Applicant: STERIS INC. [US/US]; 43425 Business Park Drive, Temecula, CA 92590 (US).

(72) Inventors: KORENEV, Sergey, Alexandrovich; 745 Court of Spruce, Apt. #4, Vernon Hills, IL 60061 (US). MASEFIELD, John; 76 B Roxiticus Road, Far Hills, NJ 07931 (US). KRIEBEL, Jerry; 674 Northwind Drive, Lake Villa, IL 60046 (US).

(74) Agents: KOCOVSKY, Thomas, E., Jr. et al.; Fay, Sharpe, Fagan, Minnich & McKee, LLP, 1100 Superior Avenue, 7th Floor, Cleveland, OH 44114-2518 (US).

(81) Designated State (national): JP.

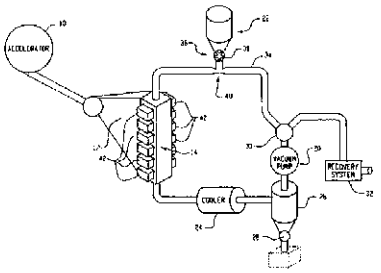
(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:
4 April 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD OF RADIATION TREATMENT FOR FLUOROPOLYMER MATERIALS



(57) Abstract: A source of radiation (10, 12), particularly a pulsed accelerated electron beam, directs a beam of radiation through an irradiation chamber (14, 50). The irradiation chamber is depleted of oxygen and oxygen containing gases, such has being drawn to a vacuum of 10^{-1} or greater Torr by a vacuum pump (20, 52). Particulate fluoropolymer material is entrained (36) in substantially oxygen free gas and conveyed through the irradiation chamber. The accelerated electrons break chemical bonds in the fluoropolymer particles and electrostatically charge the particles. Magnetic fields (42, 60) of different polarity rotate the charged particles such that they are irradiated from different sides. The irradiated fluoropolymer particles are cooled (24) and separated (26) from the entraining gas. The entraining gas is recirculated through pneumatic line (34) for a conditinous cycle. In an alternate batch processing embodiment, the fluoropolymer material is placed in the shallow container (50) which is sealed and evacuated. The container is conveyed through the pulsed electron beam.

WO 02/07943 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/23155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29B13/08 C08J3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29B B29C C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 339 111 A (SHAMROCK CHEMICAL CORP) 2 November 1989 (1989-11-02) see the whole document ---	1-8, 10-17
A	US 5 968 997 A (NEUBERG WILLIAM B ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) see the whole document ---	1,7, 10-12,17
A	US 5 882 737 A (ECKHOFF PAUL S) 16 March 1999 (1999-03-16) see the whole document ---	1,7, 10-13
A	US 5 296 113 A (LUNIEWSKI ROBERT S) 22 March 1994 (1994-03-22) see the whole document ---	1,2,10, 11
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document 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	Date of mailing of the international search report
7 February 2002	14/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fageot, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/23155

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 801 095 A (HITACHI CABLE ;RAYTECH CORP (JP); ASAHI GLASS CO LTD (JP)) 15 October 1997 (1997-10-15) page 2, line 25 - line 36 page 2, line 54 - line 58 page 3, line 22 - line 26	1,3-5, 10,16
A	US 5 444 103 A (TABATA YONEHO ET AL) 22 August 1995 (1995-08-22) column 2, line 7 - line 23 column 2, line 44 - line 49	1,3-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 01/23155

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0339111	A	02-11-1989	EP	0339111 A1	02-11-1989
			DE	3879931 D1	06-05-1993
			DE	3879931 T2	22-07-1993
			GB	2119385 A ,B	16-11-1983
US 5968997	A	19-10-1999	AU	1928900 A	26-06-2000
			BR	9916082 A	04-09-2001
			EP	1137657 A1	04-10-2001
			WO	0034300 A1	15-06-2000
US 5882737	A	16-03-1999	US	6096379 A	01-08-2000
US 5296113	A	22-03-1994	US	5149727 A	22-09-1992
EP 0801095	A	15-10-1997	JP	9278907 A	28-10-1997
			CN	1164541 A ,B	12-11-1997
			EP	0801095 A1	15-10-1997
			US	5985949 A	16-11-1999
US 5444103	A	22-08-1995	JP	6116423 A	26-04-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 コレネブ, セルゲイ アレクサンドロビッチ
アメリカ合衆国 イリノイ ６００６１, バーノン ヒルズ, コート オブ スプルース ７４５, アパートメント ナンバー４
(72)発明者 メイズフィールド, ジョン
アメリカ合衆国 ニュージャージー ０７９３１, ファー ヒルズ, ロクシティカス ロード ７６ ビー
(72)発明者 クリーベル, ジェリー
アメリカ合衆国 イリノイ ６００４６, レイク ビラ, ノースウィンド ドライブ ６７４

Ｆターム(参考) 4F073 BA15 CA42 CA43 CA61 HA03 HA06
4F201 AA16 AR02 BA04 BC01 BC03 BC12 BC15 BN35 BN36 BN37
BN41 BQ04 BQ21