

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-19930

(P2017-19930A)

(43) 公開日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int.Cl.
C08J 3/24 (2006.01)F I
C08J 3/24テーマコード (参考)
4 F 0 7 0

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-138826 (P2015-138826)	(71) 出願人	000005083
(22) 出願日	平成27年7月10日 (2015. 7. 10)		日立金属株式会社
			東京都港区港南一丁目2番70号
		(74) 代理人	100071526
			弁理士 平田 忠雄
		(74) 代理人	100099597
			弁理士 角田 賢二
		(74) 代理人	100119208
			弁理士 岩永 勇二
		(74) 代理人	100124235
			弁理士 中村 恵子
		(74) 代理人	100124246
			弁理士 遠藤 和光
		(74) 代理人	100128211
			弁理士 野見山 孝

最終頁に続く

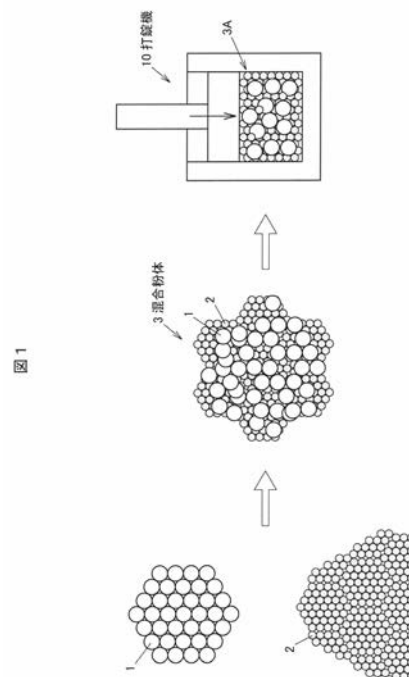
(54) 【発明の名称】 架橋フッ素樹脂粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】微小な粒径（例えば平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下）の架橋フッ素樹脂粉体を得ることが可能な架橋フッ素樹脂粉体の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法は、第1の粉体としてのフッ素樹脂粉体1と、フッ素樹脂粉体1の架橋処理条件下においてもフッ素樹脂粉体1に融着しない第2の粉体2とを混合して混合粉体3とした後、混合粉体3に対し架橋処理を行なう工程を備え、フッ素樹脂粉体1は、脆化处理を施した後、粉碎処理を行なって得られたものである。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の粉体としてのフッ素樹脂粉体と、前記フッ素樹脂粉体の架橋処理条件下においても前記フッ素樹脂粉体に融着しない第 2 の粉体とを混合して混合粉体とした後、前記混合粉体に対し架橋処理を行なう工程を備え、

前記フッ素樹脂粉体は、脆化处理を施した後、粉碎処理を行なって得られたものである架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 2】

前記フッ素樹脂粉体は、結晶化熱量が $40 \sim 50 \text{ J/g}$ である請求項 1 に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

10

【請求項 3】

前記架橋処理を行なう工程の後、前記第 1 の粉体と前記第 2 の粉体とを分離する工程を備えた請求項 1 又は請求項 2 に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 の粉体は、無機溶媒及び / 又は有機溶媒に溶解する性質を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 5】

前記第 2 の粉体は、磁性体である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 6】

前記第 2 の粉体は、前記第 1 の粉体の比重の 2 倍以上又は $1/2$ 以下の比重を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

20

【請求項 7】

前記第 2 の粉体は、前記第 1 の粉体の平均粒径よりも小さい平均粒径を有し、前記第 2 の粉体の前記第 1 の粉体に対する混合比（体積比）は、（前記第 2 の粉体 / 前記第 1 の粉体）= 2 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 の粉体は、前記第 1 の粉体の平均粒径よりも大きい平均粒径を有し、前記第 2 の粉体の前記第 1 の粉体に対する混合比（体積比）は、（前記第 2 の粉体 / 前記第 1 の粉体）= 2 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

30

【請求項 9】

前記混合粉体は、架橋処理が行なわれる前に錠剤状に成形される請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 10】

前記フッ素樹脂粉体は、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉体である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

40

【0001】

本発明は、架橋フッ素樹脂粉体の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

粉末状の架橋フッ素樹脂（架橋フッ素樹脂粉体）は、その優れた特性ゆえに、摺動体等の機械部品などの用途でその需要が増大している。

【0003】

このような架橋フッ素樹脂粉体の製造方法としては、未架橋のフッ素樹脂粉体をマット状又はシート状に成形した後、低酸素の雰囲気ガス中でそのフッ素樹脂の融点を若干上回る温度に加熱した状態で所定量の放射線を照射して架橋させ、その後、常温まで冷却して

50

から架橋フッ素樹脂シートを粉砕器で粉砕して所定粒径の架橋フッ素樹脂粉体を得る方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-321216号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、架橋後のフッ素樹脂は粘りが強くなっているため、従来の方法によれば、粉砕加工が難しく、特に微粉砕することは困難である。 10

【0006】

一方、架橋フッ素樹脂粉体の用途の多様化により、さらに微小な粒径(例えば平均粒径20 μ m以下)の架橋フッ素樹脂粉体が求められている。

【0007】

そこで、本発明の目的は、微小な粒径(例えば平均粒径20 μ m以下)の架橋フッ素樹脂粉体を得ることが可能な架橋フッ素樹脂粉体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】

【0008】

本発明は、上記目的を達成するために、下記の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法を提供する。 20

【0009】

[1]第1の粉体としてのフッ素樹脂粉体と、前記フッ素樹脂粉体の架橋処理条件下においても前記フッ素樹脂粉体に融着しない第2の粉体とを混合して混合粉体とした後、前記混合粉体に対し架橋処理を行なう工程を備え、前記フッ素樹脂粉体は、脆化处理を施した後、粉砕処理を行なって得られたものである架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[2]前記フッ素樹脂粉体は、結晶化熱量が40~50J/gである前記[1]に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[3]前記架橋処理を行なう工程の後、前記第1の粉体と前記第2の粉体とを分離する工程を備えた前記[1]又は前記[2]に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。 30

[4]前記第2の粉体は、無機溶媒及び/又は有機溶媒に溶解する性質を有する前記[1]~[3]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[5]前記第2の粉体は、磁性体である前記[1]~[3]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[6]前記第2の粉体は、前記第1の粉体の比重の2倍以上又は1/2以下の比重を有する前記[1]~[3]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[7]前記第2の粉体は、前記第1の粉体の平均粒径よりも小さい平均粒径を有し、前記第2の粉体の前記第1の粉体に対する混合比(体積比)は、(前記第2の粉体/前記第1の粉体)=2以上である前記[1]~[6]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。 40

[8]前記第2の粉体は、前記第1の粉体の平均粒径よりも大きい平均粒径を有し、前記第2の粉体の前記第1の粉体に対する混合比(体積比)は、(前記第2の粉体/前記第1の粉体)=2以上である前記[1]~[6]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[9]前記混合粉体は、架橋処理が行なわれる前に錠剤状に成形される前記[1]~[8]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[10]前記フッ素樹脂粉体は、平均粒径10 μ m以下の粉体である前記[1]~[9]のいずれか1つに記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、微小な粒径（例えば平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下）の架橋フッ素樹脂粉体を得ることが可能な架橋フッ素樹脂粉体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における混合工程及び成形工程を示す概略図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における架橋処理工程を示す概略図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における分離工程を示す概略図である。

【図4】図1の混合工程に使用される脆化处理後のフッ素樹脂粉体について結晶化熱量の最適範囲を導くための試験結果を示すグラフである。

【図5】本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における第1の粉体と第2の粉体の混合比を算出するための説明図であり、（a）は隣り合う第1の粉体を共通の第2の粉体で囲む場合であり、（b）は隣り合う第1の粉体を別々の第2の粉体で囲む場合である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図を参照しつつ、本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法を説明する。

【0013】

図1は、本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における混合工程及び成形工程を示す概略図である。

【0014】

本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法は、第1の粉体としてのフッ素樹脂粉体1と、フッ素樹脂粉体1の架橋処理条件下においてもフッ素樹脂粉体1に融着しない第2の粉体2とを混合して混合粉体3とした後、混合粉体3に対し架橋処理を行なう工程を備える。

【0015】

（第1の粉体）

第1の粉体としてのフッ素樹脂粉体1は、未架橋のフッ素樹脂粉体であり、フッ素樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、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-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、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（FEP）等を用いることができる。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を用いることが望ましい。2種以上を併用することもできる。

【0016】

フッ素樹脂粉体1は、脆化处理を施した後、粉碎処理を行なって粒径を小さくしたものである。

【0017】

脆化处理としては、例えば、フッ素樹脂粉体（平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ を超える原料）に γ 線、電子線、X線、中性子線、高エネルギーイオン等の電離性放射線を常温、大気圧下で照射することが挙げられる。中でも、 γ 線照射が望ましい。照射線量及び照射時間は、 $0.1\text{ kGy} \sim 10\text{ MGy}$ 、 $1 \sim 100$ 時間の範囲で適宜調整する。脆化处理後のフッ素樹脂粉体の結晶化熱量が $40 \sim 50\text{ J/g}$ となるように照射線量及び照射時間を調整することが、粉碎処理における良好な粉碎性と架橋処理後の優れた耐摩耗性とを両立できる点で望ましい。結晶化熱量は、JIS K 7121に準じて示差走査熱量計（DSC: Differential Scanning Calorimeter）により測定したものである。結晶化熱量が $40 \sim 50\text{ J/g}$ となるように調整することが最も好ましい。

【0018】

10

20

30

40

50

結晶化熱量の上記好ましい範囲を導いた根拠の一例を図4に示す。図4は、図1の混合工程に使用される脆化处理後のフッ素樹脂粉体について結晶化熱量の最適範囲を導くための試験結果を示すグラフである。

【0019】

図4のグラフにおける横軸は架橋処理前の脆化处理を施したPTFE粉体の結晶化熱量を示し、左の縦軸は架橋処理後のPTFE粉体の結晶化熱量を示し、右の縦軸は架橋処理前のPTFE粉体の脆化处理及び粉碎処理後の平均粒径を示す。但し、横軸で23 J/gにおけるプロットは、脆化处理を施していないPTFE粉体についてのプロットである。また、脆化处理は、常温、大気圧下、10 kGyのγ線を1～100時間、照射することにより行ない、架橋処理は、340℃、無酸素雰囲気、電子線照射量100 kGyにて行なった。横軸で右に行くほど照射時間が長く、粉体はより脆化されている。粉碎処理は、PTFE粉体をジェットミル（セイシン製、商品名：STJ-200）にて2～4 kg/時間で、微粉碎した。結晶化熱量は、DSCにより測定した。なお、PTFE粉体以外のフッ素樹脂粉体を用いても図4とほぼ同様の傾向を示す結果が得られた。

【0020】

粉碎処理後の平均粒径が約10 μm以下となる結晶化熱量40 J/g以上、かつ、架橋処理後の結晶化熱量が約35 J/g以下となる結晶化熱量50 J/g以下となる図4に示すXの範囲となるように脆化处理を行なうことで、粉碎処理における良好な粉碎性と架橋処理後の優れた耐摩耗性とを最も良く両立できる。粉碎処理後の平均粒径が約15 μm以下となる結晶化熱量34 J/g以上、かつ、架橋処理後の結晶化熱量が約40 J/g以下となる結晶化熱量56 J/g以下となるように脆化处理を行なうこととしても、粉碎処理における良好な粉碎性と架橋処理後の優れた耐摩耗性とをある程度、両立できる。また、粉碎処理後の平均粒径が約12 μm以下となる結晶化熱量37 J/g以上、かつ、架橋処理後の結晶化熱量が約37 J/g以下となる結晶化熱量53 J/g以下となるように脆化处理を行なうこととしてもよい。

【0021】

脆化处理後の粉碎処理は、例えば、衝撃（ジェットミル法）やせん断（臼式法）により行なうことができる。粉碎処理は、これ以上、小径にはできなくなるまで続ける。フッ素樹脂粉体は、脆化处理により粉碎されやすくなっているため、粉碎処理により、好ましくは、平均粒径3～15 μmに、より好ましくは、平均粒径3～12 μmに、さらに好ましくは、平均粒径3～10 μmに微粉碎される。得られるフッ素樹脂粉体の平均粒径は、脆化处理条件によりほぼ決まる。

【0022】

フッ素樹脂粉体1は、最終的に得たい粒径以下の粒径を有する粉体を使用することが望ましい。例えば、平均粒径20 μm以下の架橋フッ素樹脂粉体を得たければ、平均粒径20 μm以下のフッ素樹脂粉体を用いる。本実施の形態においては、平均粒径20 μm以下のみならず、平均粒径15 μm以下のフッ素樹脂粉体や、さらには平均粒径10 μm以下のフッ素樹脂粉体であっても適用できる。下限は特に限定されるものではないが、例えば、平均粒径1 μm以上のフッ素樹脂粉体を用いることができる。架橋処理後、平均粒径が多少、大きくなる場合が多いので、最終的に得たい平均粒径よりも小さい平均粒径のフッ素樹脂粉体を原料として使用することが望ましい。なお、本実施の形態において、平均粒径とは、粒径の累積分布において50%となる点の粒子径を言う。

【0023】

（第2の粉体）

第2の粉体2は、フッ素樹脂粉体1の架橋処理条件下においてもフッ素樹脂粉体1に融着しない特性を有する。これにより、後述する分離工程において、フッ素樹脂粉体1と第2の粉体2とを容易に分離することが可能となる。具体的には、架橋温度でも安定でフッ素樹脂粉体1に融着しない耐熱性、及び架橋の際の放射線下でも安定でフッ素樹脂粉体1に融着・架橋しない耐放射線性を有する。

【0024】

10

20

30

40

50

架橋処理時に第 2 の粉体 2 が存在することにより、フッ素樹脂粉体 1 の粒子同士が融着や架橋するのを抑制できるため、架橋後の架橋フッ素樹脂粉体 1 A の平均粒子径が大きくなるのを抑制できる。

【 0 0 2 5 】

第 2 の粉体 2 としては、例えば、無機溶媒及び / 又は有機溶媒に溶解する性質を有する粉体、磁性粉体、第 1 の粉体 1 の比重の 2 倍以上又は 1 / 2 以下の比重を有する粉体が好ましい。

【 0 0 2 6 】

無機溶媒及び / 又は有機溶媒に溶解する性質を有する粉体としては、例えば、水やアルコール等に溶解する塩粒（以下、塩と表記する）や硫酸ナトリウム、フッ化水素酸等に溶解するシリカ粉が好適である。

10

【 0 0 2 7 】

磁性粉体（強磁性粉体）としては、例えば、フェライト粉や鉄粉が好適である。

【 0 0 2 8 】

第 1 の粉体 1 の比重の 2 倍以上又は 1 / 2 以下の比重を有する粉体としては、例えば、鉄粉や塩が好適である。

【 0 0 2 9 】

（混合工程）

本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法においては、まず、図 1（左図、中央図）に示されるように、第 1 の粉体としてのフッ素樹脂粉体 1 と、第 2 の粉体 2 とを混合して混合粉体 3 とする。

20

【 0 0 3 0 】

混合状態としては、フッ素樹脂粉体 1 の個々の粒子の周囲を第 2 の粉体 2 が囲み、フッ素樹脂粉体 1 の粒子同士が出来る限り接しないようにすることが望ましい。

【 0 0 3 1 】

そのために、第 2 の粉体 2 が第 1 の粉体 1 の平均粒径よりも小さい平均粒径を有する場合には、第 2 の粉体 2 の第 1 の粉体 1 に対する混合比（体積比）を（第 2 の粉体 / 第 1 の粉体）= 2 以上とすることが望ましく、4 以上とすることがより望ましい。一方、第 2 の粉体 2 が第 1 の粉体 1 の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する場合には、第 2 の粉体 2 の第 1 の粉体 1 に対する混合比（体積比）は、（第 2 の粉体 / 第 1 の粉体）= 2 以上とすることが望ましく、8 以上とすることがより望ましい。

30

【 0 0 3 2 】

例えば、第 1 の粉体 1 として平均粒径 3 μm の P T F E 粉体を用い、第 2 の粉体 2 として平均粒径 1 μm の塩を使用した場合を例に、図 5 を参照して説明する。

【 0 0 3 3 】

図 5 は、本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における第 1 の粉体と第 2 の粉体の混合比を算出するための説明図である。図中の点線の 4 角形は、混合粉体の 1 ユニットを示す。

【 0 0 3 4 】

図 5（a）は隣り合う第 1 の粉体を共通の第 2 の粉体で囲む場合であり、この場合において立方体充填モデルで考えると、体積比は、第 1 の粉体 1：第 2 の粉体 = 1：3.6 となる。したがって、個々の第 1 の粉体の全周が第 2 の粉体で囲まれる理想形態とするには、第 2 の粉体を第 1 の粉体 1 の 3.6 倍以上（体積比）となるように混合する。

40

【 0 0 3 5 】

図 5（b）は隣り合う第 1 の粉体を別々の第 2 の粉体で囲む場合であり、この場合において立方体充填モデルで考えると、体積比は、第 1 の粉体 1：第 2 の粉体 = 1：8 となる。したがって、個々の第 1 の粉体の全周が第 2 の粉体で囲まれる理想形態とするには、第 2 の粉体を第 1 の粉体 1 の 8 倍以上（体積比）となるように混合する。

【 0 0 3 6 】

図 5（b）に示す実施形態の場合の方が図 5（a）に示す実施形態の場合よりも、フッ

50

素樹脂粉体 1 の粒子同士が架橋時に融着・架橋する割合が少なくできるので、使用原料の平均粒径に近い平均粒径の架橋フッ素樹脂粉体を得たい場合には、第 2 の粉体を第 1 の粉体 1 の 8 倍以上（体積比）となるように混合すると良い。一方、生産効率を優先させる場合には、第 2 の粉体を第 1 の粉体 1 の 3 ～ 4 倍程度（体積比）となるように混合すると良い。

【 0 0 3 7 】

（成形工程）

続いて、図 1（右図）に示されるように、打錠機 10 を用いて、架橋処理が行なわれる前に混合粉体 3 を錠剤状に成形することが好ましい。錠剤状の混合粉体 3 A とすることにより、粉体の取り扱いが簡便となり、架橋装置に連続的に投入できるため、生産性が上がる。成形方法は特に限定されない。造粒機などを使用しても良い。

10

【 0 0 3 8 】

本実施の形態における錠剤状には、医薬品でよく見られる錠剤の形態（円柱状、円盤状、ラグビーボール状）のみならず、錠剤の中央に穴が開いたトローチ状（リング状）や角柱状も含まれる。上部から放射線照射する場合、厚みが大きすぎると架橋処理に時間がかかるため、厚さ（高さ）1 mm 以下程度とすることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

（架橋処理工程）

その後、例えば図 2 に示されるような架橋装置を用いて、混合粉体 3 に対し架橋処理を行なう。

20

【 0 0 4 0 】

図 2 は、本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における架橋処理工程を示す概略図である。

【 0 0 4 1 】

錠剤状の混合粉体 3 A は、ベルトコンベア 11 で電子線照射装置 12 を有する作業容器 13 内へ次々と運びこまれ、電子線を照射された後、ベルトコンベア 11 で作業容器 13 外へ搬出される。これにより、錠剤状の架橋混合粉体 3 B が得られる。

【 0 0 4 2 】

架橋処理条件としては、無酸素雰囲気又は 500 ppm 以下程度の低酸素雰囲気、フッ素樹脂粉体 1 の融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量 0.1 kGy ～ 10 MGy の範囲で照射することが望ましい。電離性放射線としては、 γ 線、電子線、X 線、中性子線、高エネルギーイオン等が使用できるが、電子線が好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

例えば、フッ素樹脂として PTFE を使用する場合には、この材料の結晶融点である 327 よりも高い温度にフッ素樹脂粉体 1 を加熱した状態で電離性放射線を照射することが望ましい。また、PFA や FEP を使用する場合には、前者が 300 ～ 315、後者が 260 ～ 275 に特定される結晶融点よりも高い温度に加熱して、放射線を照射することが望ましい。但し、過度の加熱は、逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、加熱温度はフッ素樹脂の結晶融点よりも 10 ～ 30 高い範囲内に抑えるべきである。

【 0 0 4 4 】

（分離工程）

架橋処理工程の後、第 1 の粉体 1 と第 2 の粉体 2 とを分離する工程を経ることにより、架橋フッ素樹脂粉体 1 A が得られる。

40

【 0 0 4 5 】

図 3 は、本発明の実施の形態に係る架橋フッ素樹脂粉体の製造方法における分離工程を示す概略図であり、第 2 の粉体 2 として無機溶媒及び / 又は有機溶媒に溶解する性質を有する粉体（例えば、塩や、硫酸ナトリウム）を用いた場合の実施形態を示す。分かりやすくするため、1 つの錠剤状の架橋混合粉体 3 B のみを拡大して示した。

【 0 0 4 6 】

水 20 を入れた容器 21 に錠剤状の架橋混合粉体 3 B を投入すると、第 2 の粉体 2 が徐

50

々に水に溶解する（図3の上図及び中央図）。次に本水溶液を濾過器22に掛けて濾過すると、第2の粉体2は水溶液中に溶けているので、濾過器22を通過し容器23へ排出され、濾過器22には最終的に架橋フッ素樹脂粉体1Aのみが残る（図3の下図）。最後に架橋フッ素樹脂粉体に付着している水分を乾燥することで所望の平均粒径を有する架橋フッ素樹脂粉体1Aを得ることができる（図3の下図）。

【0047】

フッ素樹脂粉体の粒子同士が一部、融着・架橋することで、所望の平均粒径よりも大きな粒径になってしまっている場合には、粉碎することで所望の平均粒径を有する架橋フッ素樹脂粉体1Aを得ることができる。この場合、フッ素樹脂粉体の粒子同士の一部が融着・架橋しているとしても、架橋時に第2の粉体2が障壁として機能していたことにより、第2の粉体2を存在させずに架橋させた場合に比べて微粉碎しやすい状態の架橋フッ素樹脂粉体1Aが得られているため、微粉碎が可能である。

10

【0048】

第2の粉体2として磁性粉体（例えば、フェライト粉）を用いた場合には、磁石等を用いて、錠剤状の架橋混合粉体3Bから第2の粉体2を分離でき、架橋フッ素樹脂粉体1Aを得ることができる。

【0049】

第2の粉体2として第1の粉体1の比重の2倍以上又は1/2以下の比重を有する粉体を用いた場合には、風力分離や振動分離等の方法により、或いは、乾式比重選別装置などを用いて、錠剤状の架橋混合粉体3Bから第2の粉体2を分離でき、架橋フッ素樹脂粉体1Aを得ることができる。

20

【0050】

第1の粉体1と第2の粉体2とを分離する必要がない場合には、本工程は省略できる。

【0051】

〔本発明の実施の形態の効果〕

本発明の実施の形態によれば、従来困難であった微小な粒径（平均粒径20μm以下、特に平均粒径10μm以下）の架橋フッ素樹脂粉体を得ることが可能な架橋フッ素樹脂粉体の製造方法を提供することができる。また、本実施の形態によれば、大粒径から微小粒径まで種々の粒径の架橋フッ素樹脂粉体を製造することが可能である。

30

【0052】

本発明の実施の形態（特に結晶化熱量が40～50J/gのフッ素樹脂粉体を使用する場合）によれば、微小な粒径であり、かつ耐摩耗性に優れた架橋フッ素樹脂粉体を得ることが可能な架橋フッ素樹脂粉体の製造方法を提供することができる。

【0053】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0054】

第1の粉体1として平均粒径3.4μmのPTFE粉体（株式会社セイシン企業製、商品名：TFW-3000F）（参考例1、2、比較例1）及び結晶化熱量45J/g、平均粒径6.5μmのPTFE粉体（実施例1）を用い、第2の粉体2として平均粒径1μmの塩を使用して、上記本発明の実施の形態に従い、架橋フッ素樹脂粉体を製造した。なお、実施例1のPTFE粉体は、平均粒径25μmのPTFE粉体（株式会社セイシン企業製、商品名：TFW-500）に対してγ線を100kGy、10時間照射した後、ジェットミルにて微粉碎することにより得たものである。また、塩は、市販の食塩（食塩事業センター製）を1μmまで乾式粉碎法（ハンマーミルを使用したが、ジェットミル等を使用してもよい）で粉碎した物を使用した。

40

【0055】

参考例1では、第1の粉体1（PTFE粉体）と第2の粉体2（塩）の混合比（体積比）が前者：後者＝1：3.6となるように、PTFE粉体1質量部及び塩1.8質量部を

50

混合して混合粉体とし、錠剤状に成形した後、架橋処理を行なった（３４０、無酸素雰囲気、電子線照射量１００ｋＧｙ）。

【００５６】

参考例２では、第１の粉体１（ＰＴＦＥ粉体）と第２の粉体２（塩）の混合比（体積比）が前者：後者＝１：８となるように、ＰＴＦＥ粉体１質量部及び塩４質量部を混合して混合粉体とし、錠剤状に成形した後、架橋処理を行なった（３４０、無酸素雰囲気、電子線照射量１００ｋＧｙ）。

【００５７】

実施例１では、第１の粉体１（ＰＴＦＥ粉体）と第２の粉体２（塩）の混合比（体積比）が前者：後者＝１：１２となるように、ＰＴＦＥ粉体１質量部及び塩６質量部を混合して混合粉体とし、錠剤状に成形した後、架橋処理を行なった（３４０、無酸素雰囲気、電子線照射量１００ｋＧｙ）。

10

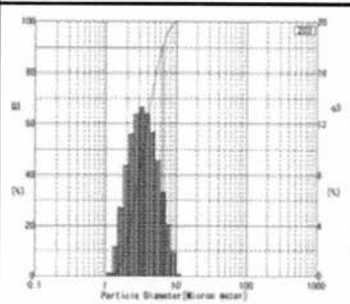
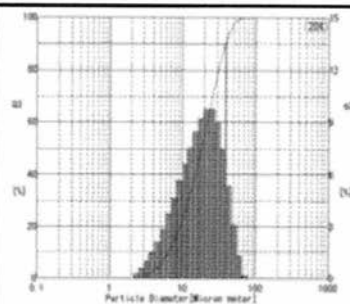
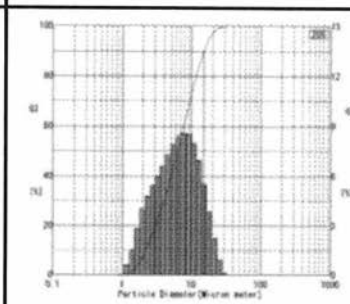
【００５８】

架橋後、錠剤状の混合粉体をアルコールに投入し、第２の粉体２（塩）をアルコールに溶解させ、架橋フッ素樹脂粉体がアルコール溶液中に分散された状態で架橋フッ素樹脂粉体の粒径分布をＳＥＩＳＨＩＮ ＬＭＳ－３０により測定した。原料のＰＴＦＥ粉体についても同様に測定した。結果を表１～２に示す。表１～２中、Ｄ（１０％）は粒径の累積分布において１０％となる点の粒子径、Ｄ（５０％）は粒径の累積分布において５０％となる点の粒子径（平均粒径）、Ｄ（９０％）は粒径の累積分布において９０％となる点の粒子径を示す。

20

【００５９】

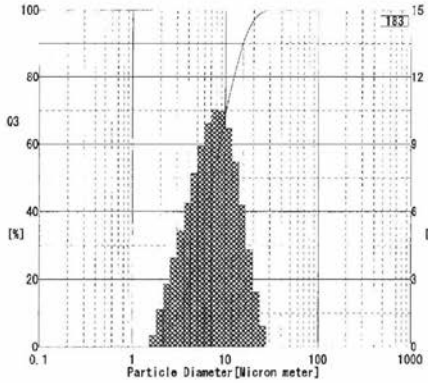
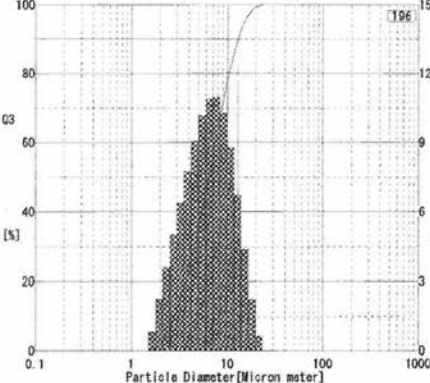
【表１】

	ＰＴＦＥ（原料）	参考例１	参考例２
Ｄ（１０％）	１．９ μm	６．５ μm	２．２ μm
Ｄ（５０％）	３．４ μm	１８．３ μm	６．４ μm
Ｄ（９０％）	６．４ μm	３８．８ μm	１５．１ μm
粒径分布			

30

【００６０】

【表 2】

	P T F E (原料)	実施例 1
結晶化熱量	4 7 J / g	3 3 . 5 J / g
D (1 0 %)	2 . 9 μ m	3 . 1 μ m
D (5 0 %)	6 . 5 μ m	7 . 4 μ m
D (9 0 %)	1 2 . 9 μ m	1 5 . 5 μ m
粒径 分布		

10

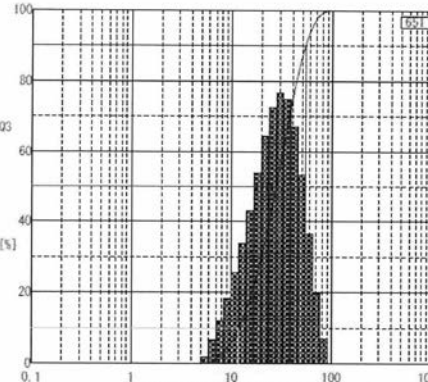
20

【 0 0 6 1 】

第 2 の粉体を混合せずに、第 1 の粉体 1 (P T F E 粉体) のみを錠剤状に成形した後、架橋処理を行った (3 4 0 、無酸素雰囲気、電子線照射量 1 0 0 k G y) 比較例 1 では、第 1 の粉体同士が溶融一体化してしまうので、粉体は得られない。一体化した溶融物を粉碎加工した一例を表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 3】

	比較例 1
D (1 0 %)	1 2 . 0 μ m
D (5 0 %)	2 7 . 8 μ m
D (9 0 %)	5 4 . 0 μ m
粒径 分布	

30

40

【 0 0 6 3 】

表 1 ~ 3 より分かる通り、参考例 1 , 2 及び実施例 1 では、微小な粒径 (平均粒径 2 0 μ m 以下) の架橋フッ素樹脂粉体 that 得られたが、比較例 1 では、参考例と同じ P T F E 粉体を用いたにもかかわらず、平均粒径 2 0 μ m を超える架橋フッ素樹脂粉体となった。ま

50

た、比較例 1 の架橋フッ素樹脂粉体は、さらに小さな粒径に微粉碎することが参考例及び実施例の架橋フッ素樹脂粉体に比べて困難であった。

【 0 0 6 4 】

なお、本発明は、上記実施の形態及び実施例に限定されず種々に変形実施が可能である。

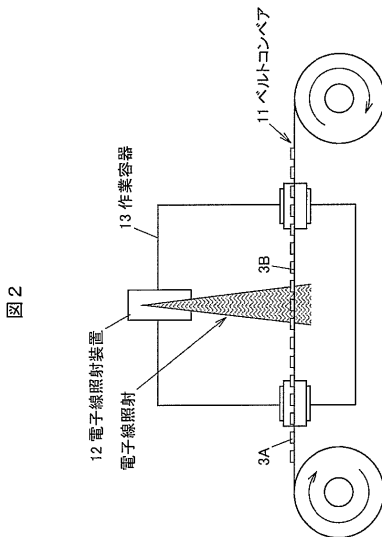
【 符号の説明 】

【 0 0 6 5 】

- 1 : 第 1 の粉体 (フッ素樹脂粉体) 、 1 A : 架橋フッ素樹脂粉体
 2 : 第 2 の粉体、 3 : 混合粉体
 3 A : 錠剤状の混合粉体、 3 B : 錠剤状の架橋混合粉体
 1 0 : 打錠機
 1 1 : ベルトコンベア、 1 2 : 電子線照射装置、 1 3 : 作業容器
 2 0 : 水、 2 0 A : 水溶液、 2 1、 2 3 : 容器、 2 2 : 濾過器

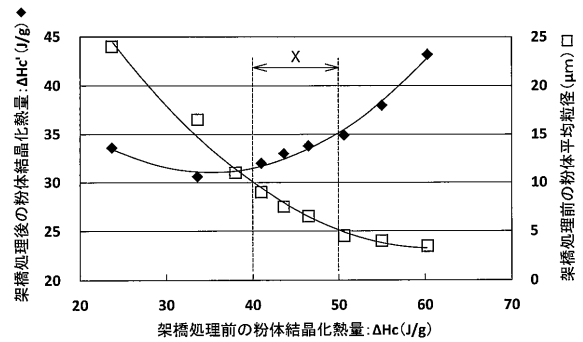
10

【 図 2 】



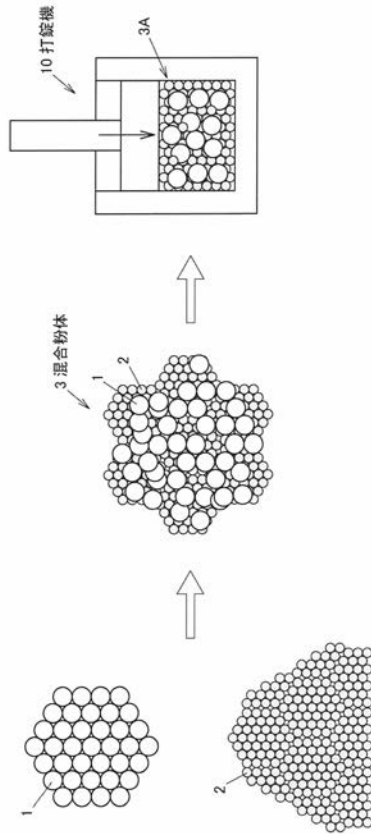
【 図 4 】

図 4



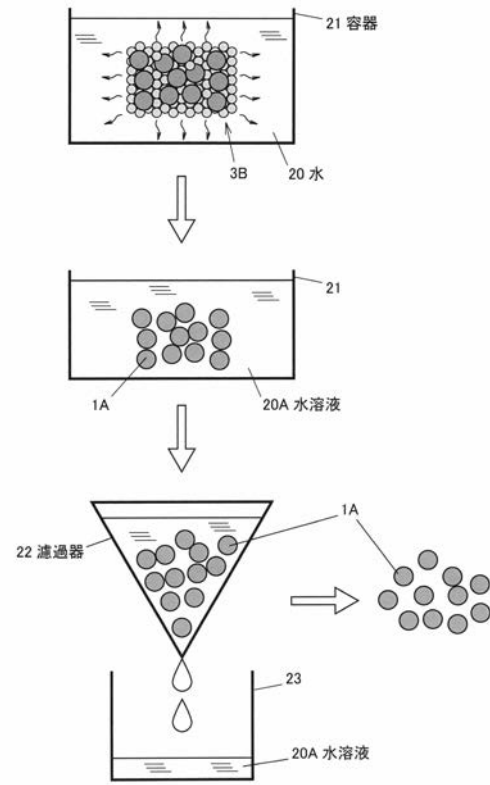
【 図 1 】

図 1



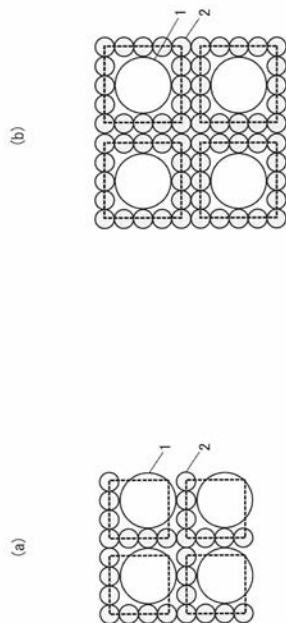
【 図 3 】

図 3



【 図 5 】

図 5



フロントページの続き

(74)代理人 100145171

弁理士 伊藤 浩行

(72)発明者 大園 和正

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 日立金属株式会社内

(72)発明者 草野 広男

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 日立金属株式会社内

F ターム(参考) 4F070 AA24 AC18 AE30 GA04 GC01