

(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2016-166301

(P2016-166301A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

F 1

C08J 3/24

CEW

テーマコード(参考)

4 F 0 7 O

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2015-47180 (P2015-47180)

(22) 出願日

平成27年3月10日 (2015.3.10)

(71) 出願人 000005083

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

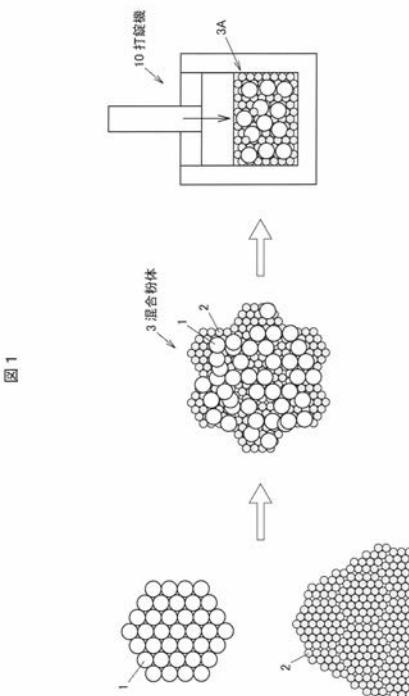
(54) 【発明の名称】架橋フッ素樹脂粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】微小な粒径(例えば平均粒径20μm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た架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 2】

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に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

【請求項 3】

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又は請求項2に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。 10

【請求項 4】

前記第2の粉体は、磁性体である請求項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 5】

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 6】

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1~5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1~5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 8】

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1~7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 9】

前記フッ素樹脂粉体は、平均粒径15μm以下の粉体である請求項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。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【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。 40

【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、常温まで冷却してから架橋フッ素樹脂シートを粉碎器で粉碎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】**

10

20

30

40

50

【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、粉碎加工が難しく、特に微粉碎することは困難である。

【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 μm 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 μm 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。

10

【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。

【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た架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

20

[2] 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]に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[3] 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]又は前記[2]に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[4] 前記第2の粉体は、磁性体である前記[1]又は前記[2]に記載の架橋フッ素樹脂粉体の製造方法。

[5] 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]又は前記[2]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]～[5]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。

30

[7] 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]～[5]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。

[8] 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]～[7]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] 前記フッ素樹脂粉体は、平均粒径 15 μm 以下の粉体である前記[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。

40

【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 μm 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。

50

【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】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。

10

【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-パーカ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。

20

【0016】

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20μm以下の架橋フッ素樹脂粉体が得たければ、平均粒径20μm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20μm以下ののみならず、15μm以下のフッ素樹脂粉体や、さらには10μm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1μm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。

30

【0017】

(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。

40

【0018】

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1Aの平均粒子径が大きくなるのを抑制できる。

【0019】

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

50

ましい。

【0020】

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、フッ化水素酸等に溶解するシリカ粉が好適である。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

（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。

【0024】

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。

【0025】

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。

【0026】

例えば、第1の粉体1として平均粒径3μmのPTFE粉体を用い、第2の粉体2として平均粒径1μmの塩を使用した場合を例に、図4を参照して説明する。

【0027】

図4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。

【0028】

図4(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。

【0029】

図4(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。

【0030】

図4(b)に示す実施形態の場合の方が図4(a)に示す実施形態の場合よりも、フッ素樹脂粉体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。

【0031】

10

20

30

40

50

(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3A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。

【0032】

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)1mm以下程度とすることが好ましい。

10

【0033】

(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。

【0034】

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。

【0035】

錠剤状の混合粉体3A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3Bが得られる。

20

【0036】

架橋処理条件としては、無酸素雰囲気又は500ppm以下程度の低酸素雰囲気で、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0.1kGy~10MGy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。

【0037】

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。

30

【0038】

(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1Aが得られる。

【0039】

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)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3Bのみを拡大して示した。)

40

【0040】

水20を入れた容器21に錠剤状の架橋混合粉体3Bを投入すると、第2の粉体2が徐々に水に溶解し(図3の上図)、最終的に水溶液20A中に架橋フッ素樹脂粉体1Aのみが残る(図3の中央図)。水溶液20Aから架橋フッ素樹脂粉体1Aを取り出し、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)。

【0041】

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

50

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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。

【0045】

〔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。

【0046】

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】

【0047】

第1の粉体1として平均粒径3μmのPTFE粉体(株式会社セイシン企業製、商品名:TFW-3000F)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。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。

【0048】

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=1:3.6となるように、PTFE粉体1質量部及び塩1.8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)。

【0049】

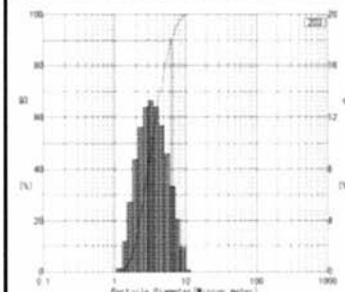
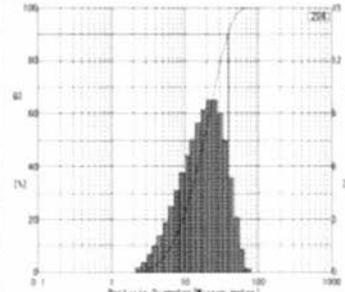
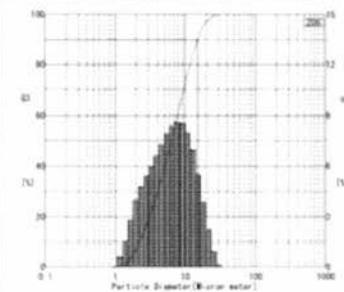
実施例2では、第1の粉体1(PTFE粉体)と第2の粉体2(塩)の混合比(体積比)が前者:後者=1:8となるように、PTFE粉体1質量部及び塩4質量部を混合して混合粉体とし、錠剤状に成形した後、架橋処理を行なった(340、無酸素雰囲気、電子線照射量100kGy)。

【0050】

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に示す。表1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。

【0051】

【表1】

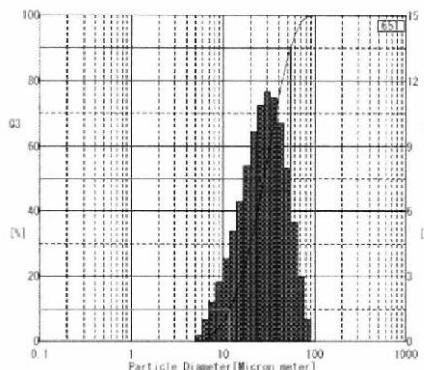
	P T F E (原料)	実施例1	実施例2
D (10%)	1. 9 μm	6. 5 μm	2. 2 μm
D (50%)	3. 4 μm	18. 3 μm	6. 4 μm
D (90%)	6. 4 μm	38. 8 μm	15. 1 μm
粒径分布	  		

【0052】

一方、第2の粉体2(塩)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、架橋処理を行なった(340、無酸素雰囲気、電子線照射量100kGy)比較例1について、実施例同様に粒径分布を測定した結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

	比較例1
D (10%)	12. 0 μm
D (50%)	27. 8 μm
D (90%)	54. 0 μm
粒径分布	

【0054】

表1,2より分かる通り、本発明の実施形態に係る実施例1,2では、微小な粒径(平均粒径20 μm 以下)の架橋フッ素樹脂粉体が得られたが、比較例1では、実施例と同じP T F E粉体を用いたにもかかわらず、平均粒径20 μm を超える架橋フッ素樹脂粉体となった。また、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実施例の架橋フッ素樹脂粉体に比べて困難であった。

【0055】

10

20

30

40

50

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】

【0056】

1：第1の粉体（フッ素樹脂粉体）、1A：架橋フッ素樹脂粉体

2：第2の粉体、3：混合粉体

3A：錠剤状の混合粉体、3B：錠剤状の架橋混合粉体

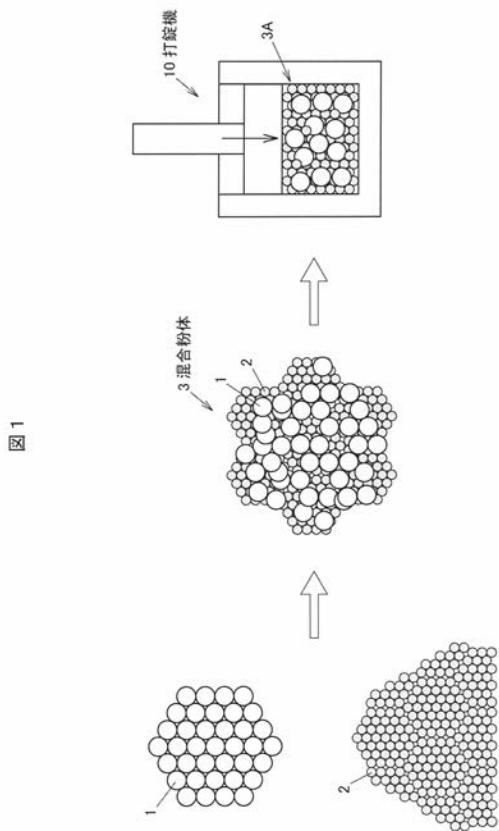
10：打錠機

11：ベルトコンベア、12：電子線照射装置、13：作業容器

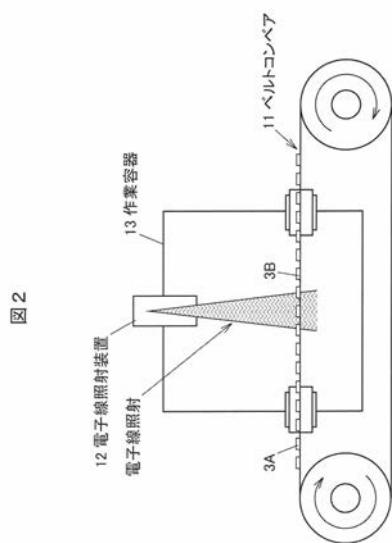
20：水、20A：水溶液、21：容器

10

【図1】

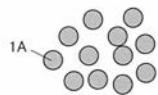
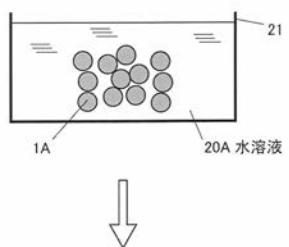
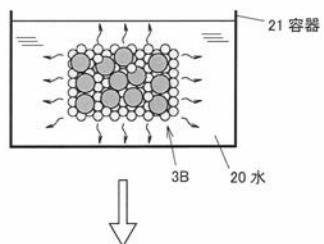


【図2】



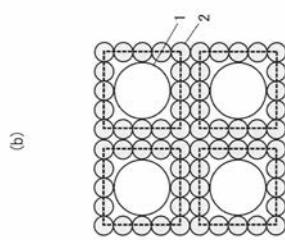
【図3】

図3

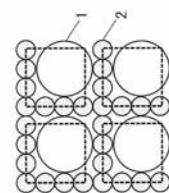


【図4】

図4



(a)



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 大蔵 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

(72)発明者 西尾 友幸

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 GC03 GC06 HA04 HB04 HB06 HB08