

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7673095号
(P7673095)

(45)発行日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(24)登録日 令和7年4月25日(2025.4.25)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 J 3/12 (2006.01)	C 0 8 J 3/12	A C E W
B 2 9 C 48/00 (2019.01)	B 2 9 C 48/00	
B 2 9 B 7/72 (2006.01)	B 2 9 B 7/72	
B 2 9 B 13/10 (2006.01)	B 2 9 B 13/10	
B 0 2 C 19/22 (2006.01)	B 0 2 C 19/22	
請求項の数 21 (全16頁)		

(21)出願番号	特願2022-572630(P2022-572630)	(73)特許権者	522169793 ゼウス カンパニー エルエルシー アメリカ合衆国 2 9 1 1 8 サウス カ ロライナ, オレンジバーグ, インダスト リアル プールパード 3 7 4 0
(86)(22)出願日	令和3年5月25日(2021.5.25)	(74)代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(65)公表番号	特表2023-527829(P2023-527829 A)	(74)代理人	100136799 弁理士 本田 亜希
(43)公表日	令和5年6月30日(2023.6.30)	(74)代理人	100128668 弁理士 齋藤 正巳
(86)国際出願番号	PCT/US2021/033993	(74)代理人	100189474 弁理士 田村 修
(87)国際公開番号	WO2021/242726	(72)発明者	バラード, ロバート エル. アメリカ合衆国 2 9 1 1 5 サウス カ
(87)国際公開日	令和3年12月2日(2021.12.2)		
審査請求日	令和4年11月25日(2022.11.25)		
(31)優先権主張番号	63/030,634		
(32)優先日	令和2年5月27日(2020.5.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	63/029,851		
(32)優先日	令和2年5月26日(2020.5.26)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱機械的に分解された P T F E からの微粒子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ(テトラフルオロエチレン)を含む微粒子であって、
前記微粒子が 2 0 μ m 以上 3 0 μ m 以下の D v 5 0、および I S O 9 2 7 7 の B E T 多点法で測定したときに少なくとも 2 . 9 m² / g の比表面積 (S S A) を示し；
前記微粒子が、 P T F E スクラップを空気および / または酸素の存在下で熱機械的に分解することおよび前記分解された P T F E の粒径を減少させることを含む方法により調製され、
前記方法は、照射を含まないことを特徴とする微粒子。

【請求項 2】

前記微粒子がポリ(テトラフルオロエチレン)種および変性ポリ(テトラフルオロエチレン)種から構成される、請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 3】

前記変性ポリ(テトラフルオロエチレン)種が、一つ以上の酸素原子、追加炭素原子、および / または追加水素原子によって修飾されたポリ(テトラフルオロエチレン)を含む、請求項 2 に記載の微粒子。

【請求項 4】

前記熱機械的分解が、熱機械的分解のために設計された装置に前記 P T F E を複数回通過させることを含む、請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 5】

前記粒径の減少が、粒径を減少させるために設計された装置に前記分解された P T F E を複数回通過させることを含む、請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 6】

前記熱機械的分解が押出機内で行われる、請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 7】

前記熱機械的分解が内部ミキサー内で行われる、請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 8】

前記 P T F E スクラップが焼結状態である、請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 9】

前記 P T F E スクラップが未焼結状態である、請求項 1 に記載の微粒子。

10

【請求項 10】

潤滑剤および顔料からなるグループから選択される製品であって、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の微粒子を含む製品。

【請求項 11】

P T F E を含む微粒子を提供する方法であって、

P T F E スクラップを提供すること；

空気および/または酸素の存在下で前記 P T F E スクラップを熱的および機械的に分解し、分解された P T F E を得ること；および

前記分解された P T F E の粒径を粉砕または摩砕によって減少させることを含み、照射を含まないことを特徴とする方法。

20

【請求項 12】

前記微粒子が S S A 対 D v 5 0 のプロット図上で $-0.05 \text{ m}^2 / \text{g} \cdot \mu\text{m}$ 以上の傾きと $4.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の y 切片を持つ直線を形成する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 P T F E スクラップが焼結形態である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 P T F E スクラップが未焼結状態である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記分解が押出機内または内部ミキサー内で行われる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

前記分解が、0.4 以上の酸素：窒素比を含む環境で行われる、請求項 11 に記載の方法。

30

【請求項 17】

前記分解工程を二回以上繰り返すことをさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】

前記粒径減少工程を二回以上繰り返すことをさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 19】

前記粒径減少工程の後に得られた微粉末を粒径に応じた画分に分離することをさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 20】

前記分離が、ふるい分けまたは空気分級機による処理を行って前記微粒子を得ることを含む、請求項 11 に記載の方法。

40

【請求項 21】

請求項 11 から 20 のいずれか一項に記載の方法により得られた微粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、一般にポリ(テトラフルオロエチレン)(P T F E)粒子とこのような粒子を製造する方法の分野に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)樹脂は、シート、プロファイル(profiles)、モノフィラメント、およびチューブなどの製品を製造するためのペースト押出処理に使用される。PTFEのペースト押出は一般的に複数の工程を含むが、例えば：(1)ペーストの調製または樹脂と潤滑剤の混合；(2)予備成形；(3)一つ以上のダイヘッドを介したペースト押出；(4)脱揮といった工程が含まれる。ペースト押出処理では、未焼結状態または焼結状態のPTFEスクラップが生成される。未焼結状態のスクラップには、予備成形の端部(「テール」)とダイヘッド内の円錐状の残留物(「コーン」)が含まれる。焼結状態のPTFEスクラップは、上記の全プロセスを経ており、起動時および停止時のトリムスクラップ、切替スクラップおよび規格外材料が含まれる。

10

【 発明の概要 】

【 0 0 0 3 】

このようなPTFEスクラップを利用して新製品を製造し、廃棄物を削減する方法を提供することが望ましい。特に、スクラップをPTFE微粒子に変換することは、そのような微粒子が例えば潤滑、ポリマー加工および印刷/塗装の分野で有用となり得ることから、付加価値製品を生産することができる方法の一つとして挙げられる。粉碎/微粒子製造用のPTFEスクラップの現在の調製方法は、まず材料を脆化させるためにガンマ、電子線、X線などの高エネルギー源を照射することを要する。切断、洗浄、乾燥、焼結、低温でのボールミル加工など様々な方法がある；オゾンと過酸化水素を組み合わせた紫外線の使用；過酸化水素と四塩化炭素と組み合わせた紫外線の使用および反応器内でのPTFE廃棄物の熱破壊などである。

20

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

これらの方法は粒径を小さくすることができるが、バージンPTFEから得られる微粒子と比較して比表面積の低い粒子が生成される。PTFEスクラップを微粒子などの使用に適した材料に変換するためのさらなる方法を提供することは有利であろう。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本開示は、PTFE供給原料、例えばPTFEスクラップから得られる微粒子を提供する。このような微粒子は、顕著な比表面積(例えば、PTFEスクラップから調製された既知のPTFE微粒子よりも、所定の粒径について高い(hither))を示すことができる。本開示はさらに、そのようなPTFE微粒子を得る方法、およびそのようなPTFE微粒子を使用する方法を提供する。

30

【 0 0 0 6 】

本開示は、以下の実施形態を含むが、これに限定されない。

【 0 0 0 7 】

実施形態1：ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)を含む微粒子であって、前記微粒子が約20 μ m以上約30 μ m以下のDv50、およびISO 9277のBET多点法で測定したときに少なくとも約3.0m²/gの比表面積(SSA)を示し；前記微粒子が、PTFEスクラップを空気および/または酸素の存在下で熱機械的に分解することおよび前記分解されたPTFEの粒径を減少させることにより調製される微粒子。

40

【 0 0 0 8 】

実施形態2：前記微粒子が本質的にポリ(テトラフルオロエチレン)種および変性ポリ(テトラフルオロエチレン)種から構成される、実施形態1に記載の微粒子。

【 0 0 0 9 】

実施形態3：前記変性ポリ(テトラフルオロエチレン)種が、一つ以上の酸素原子、追加炭素原子、および/または追加水素原子によって修飾されたポリ(テトラフルオロエチレン)を含む、実施形態2に記載の微粒子。

【 0 0 1 0 】

実施形態4：前記PTFE微粒子が、照射を含まない方法によって調製される、実施形

50

態 1 から 3 のいずれか一形態に記載の微粒子。

【 0 0 1 1 】

実施形態 5 : 前記熱機械的分解が、熱機械的分解のために設計された装置に前記 P T F E を複数回通過させることを含む、実施形態 1 から 4 のいずれか一形態に記載の微粒子。

【 0 0 1 2 】

実施形態 6 : 前記粒径の減少が、粒径を減少させるために設計された装置に前記分解された P T F E を複数回通過させることを含む、実施形態 1 から 5 のいずれか一形態に記載の微粒子。

【 0 0 1 3 】

実施形態 7 : 前記熱機械的分解が押出機内で行われる、実施形態 1 から 6 のいずれか一形態に記載の微粒子。

10

【 0 0 1 4 】

実施形態 8 : 前記熱機械的分解が内部ミキサー内で行われる、実施形態 1 から 7 のいずれか一形態に記載の微粒子。

【 0 0 1 5 】

実施形態 9 : 前記 P T F E スクラップが焼結状態である、実施形態 1 から 8 のいずれか一形態に記載の微粒子。

【 0 0 1 6 】

実施形態 1 0 : 前記 P T F E スクラップが未焼結状態である、実施形態 1 から 8 のいずれか一形態に記載の微粒子。

20

【 0 0 1 7 】

実施形態 1 1 : 潤滑剤および顔料からなるグループから選択される製品であって、実施形態 1 から 1 0 のいずれか一形態に記載の微粒子を含む製品。

【 0 0 1 8 】

実施形態 1 2 : P T F E を含む微粒子を提供する方法であって、P T F E スクラップを提供すること ; 空気および / または酸素の存在下で前記 P T F E スクラップを熱的および機械的に分解し、分解された P T F E を得ること ; および前記分解された P T F E の粒径を粉砕または摩砕によって減少させることを含む方法。

【 0 0 1 9 】

実施形態 1 3 : 前記微粒子が S S A 対 D v 5 0 のプロット図上で少なくとも約 - 0 . 0 5 m² / g · μ m の傾きと少なくとも約 4 . 0 m² / g の y 切片を持つ直線を形成する、実施形態 1 2 に記載の方法。

30

【 0 0 2 0 】

実施形態 1 4 : 照射を含まない、実施形態 1 2 または 1 3 に記載の方法。

【 0 0 2 1 】

実施形態 1 5 : 前記 P T F E スクラップが焼結形態である、実施形態 1 2 から 1 4 のいずれか一形態に記載の方法。

【 0 0 2 2 】

実施形態 1 6 : 前記 P T F E スクラップが未焼結状態である、実施形態 1 2 から 1 4 のいずれか一形態に記載の方法。

40

【 0 0 2 3 】

実施形態 1 7 : 前記分解が押出機内または内部ミキサー内で行われる実施形態 1 2 から 1 6 のいずれか一形態に記載の方法。

【 0 0 2 4 】

実施形態 1 8 : 前記分解が、約 0 . 4 以上の酸素 : 窒素比を含む環境で行われる、実施形態 1 2 から 1 6 のいずれか一形態に記載の方法。

【 0 0 2 5 】

実施形態 1 9 : 前記分解工程を二回以上繰り返すことをさらに含む、実施形態 1 2 から 1 8 のいずれか一形態に記載の方法。

【 0 0 2 6 】

50

実施形態 20：前記粒径減少工程を二回以上繰り返すことをさらに含む、実施形態 12 から 19 のいずれか一形態に記載の方法。

【0027】

実施形態 21：前記粒径減少工程の後に得られた微粉末を粒径に応じた画分に分離することをさらに含む、実施形態 12 から 20 のいずれか一形態に記載の方法。

【0028】

実施形態 22：前記分離が、ふるい分けまたは空気分級機による処理を行って前記微粒子を得ることを含む、実施形態 12 から 21 のいずれか一形態に記載の方法。

【0029】

実施形態 23：実施形態 12 から 22 のいずれか一形態に記載の方法により得られた微粒子。

10

【0030】

本開示におけるこれらおよびその他の特徴、態様、および利点は、以下に簡単に説明する添付図面と共に、以下の詳細な説明を読むことによって明らかにされるであろう。本発明は、任意の二つ、三つ、四つ、またはそれ以上の上記実施形態の組み合わせと、本開示に記載されている任意の二つ、三つ、四つ、またはそれ以上の特徴または要素の組み合わせを含み、そのような特徴または要素が本明細書の特定の実施形態の説明において明示的に組み合わせられているかどうかは問わない。本開示は、文脈上明確にそうでないと記述されない限り、その種々の態様および実施形態のいずれにおいても、本発明中の全ての分離可能な特徴や要素が組み合わせ可能であることを意図したものとみなされるよう、全体的に読まれることを意図している。本発明の他の態様および利点は、以下により明らかにされるであろう。

20

【0031】

本発明の実施形態の理解のために、添付図面を参照する。これらは必ずしも縮尺どおりに描かれておらず、参照番号は本発明の例示的な実施形態の構成要素を示している。図面はあくまで例示であり、発明を限定するものと解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】本開示のある実施形態による工程の一般的な概略図である。

【図 2】焼結状態の PTFE からの種々の微粒子の粒度分布のプロットである。

30

【図 3】Dv50 に対する焼結状態の PTFE 微粉末の比表面積のプロットである。塗りつぶされた円は本発明の微粉末を表し、白抜き円は本技術分野で既知である、表 2 に示されたグレードを表す。式はそれぞれの微粉末のグループに最も適合する直線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明についてより詳細に説明する。本発明は、しかしながら、多くの異なる形態で実施される可能性があり、ここに記載された実施形態に限定されると解釈すべきではない；むしろ、これらの実施形態は、本開示が完全となりかつ完成されるように、そして当業者に本発明の範囲を十分に伝えることができるように提供される。本明細書および特許請求の範囲で使用される単数形の「a」、「an」および「the」は、文脈上明確に記述しない限り、複数の指示対象を含む。

40

【0034】

本開示は、PTFE 粒子、例えば微粒子を提供する。本明細書で提供される PTFE 微粒子は、少なくとも部分的に、焼結状態の PTFE を照射することにより得られる PTFE 微粒子と比較して比較的高い表面積を有することによって特徴づけられる。このような PTFE 微粒子を提供するための方法、ならびにこのような PTFE 微粒子およびこのような PTFE 微粒子を含む製品を使用する方法もここに提供される。

【0035】

PTFE 微粒子を提供する方法の一実施形態の一般的な概略図を図 1 に示す。そこに示されているように、方法 10 は PTFE から始まり、造粒工程 12 を経て PTFE フレー

50

クを提供する。分解工程 14 で P T F E フレークを分解し、分解された P T F E を生成し、工程 16 で P T F E のサイズを微粉末に減少させ、最後に工程 18 で微粉末をさらに処理して P T F E 微粒子を生成する。いくつかの実施形態において、本明細書で提供される方法は、照射（例えば紫外線照射）を含まないものとして記述することができる。いくつかの実施形態において、当該方法は低温処理を含まないものとして記述することができる。いくつかの実施形態において、当該方法は反応器での熱破壊を含まないものとして記述することができる。いくつかの実施形態において、当該方法はオゾン、過酸化水素、または四塩化炭素の使用を含まないものとして記述することができる。本発明で開示される方法 10 の各工程の関連する特徴とパラメータを以下本明細書に概説する。

【0036】

方法 10 における原料（「P T F E」）は様々な材料から得ることができる。いくつかの実施形態において、P T F E はペースト押出処理から生まれる P T F E 「スクラップ」である。上述の通り、ペースト押出処理は一般に、P T F E 樹脂を一つ以上の潤滑剤と混合し、得られたペーストを予備成形し、得られたペーストを一つ以上のダイを通して押し出すことを含む；その後、得られた成形材料を脱揮させて焼結する。ペースト押出処理に適した微粉末 P T F E 樹脂を、例えば 300 を超える押出比（*reduction ratio*）で押し出すことができる。この目的のため適した樹脂の例としては、Daikin F205、F201、F201L、F208、および F207 樹脂、Dyneon T F 2071、T F 2072、および T F 2053 樹脂、Chemours Teflon 640XT X、641XT X、CFP 6000 X、62XT X、6C X、および 6CN X と Asahi Glass CD 090E、および CD 097E が挙げられるが、これらに限定されない。ここに記載されている製品および方法は、このような樹脂に限定されず、いかなる P T F E 樹脂も本開示の範囲内で合理的に使用することができる。本開示において、例えば、「P T F E」樹脂、「P T F E」スクラップ、「P T F E」フレーク、分解された「P T F E」、押し出された「P T F E」ならびに「P T F E」微粉末および微粒子（または「P T F E を含む」微粉末および微粒子）と記載されている場合、これらの材料は 100% の P T F E を含まない可能性があるが、これにかかわらず本開示に含まれることに留意されたい。例えば、ペースト押出に一般的に使用される P T F E 樹脂は、ホモポリマーでも非ホモポリマーでもよい（例えば、少量のコモノマーを含む変性樹脂はその転移温度の低さから一般的に使用されている）。これらのホモポリマーおよび非ホモポリマーの「P T F E 樹脂」の押出によるすべてのスクラップ材料は、本開示に従った使用に適しており、したがって、すべての「P T F E」への言及は、これらの材料を包含することを意図している。

【0037】

前述のように、ペースト押出処理で残ったスクラップは、例えば未焼結状態のもの（例えばテールまたは円錐状の残留物）または焼結状態のもの（例えば、起動工程および停止工程からのトリムスクラップ、切替スクラップおよび規格外材料）に分類できる。本発明で開示されている工程は、焼結状態または未焼結状態のスクラップ材料を採用することができる。

【0038】

工程 12 は、P T F E を処理して「フレーク」状態にすることを含む。このような処理は、いくつかの実施形態において、P T F E の造粒を含み得る。造粒の際の種々の方法および装置は既知であり、本明細書で提供される方法において適切に使用することができる。例えば、造粒機（例えば、M P G 造粒機）または粉碎ミル（例えば、ワイリーミル）を使用してフレーク状の P T F E を得ることができる。いくつかの実施形態において、そのような機器と共に、所望のフレークのサイズに応じて、異なる開口サイズのふるいを使用することができる（例えば 8 mm スクリーンまたは 6 mm スクリーン）。有利には、この工程においては約 8 mm 未満または約 6 mm 未満、例えば約 4 mm 以上約 6 mm 以下のフレークサイズが目標とされる。本明細書では、この段階での P T F E の形態を説明するために「フレーク」という用語が使用されていることに留意されたい；しかしながら、その

10

20

30

40

50

形状は、フレーク状の形状に限定されず、例えば、実質的に球形、実質的に立方体状または不規則な粒子形状であり、または別の形状を示すこともある。いくつかの実施形態において、フレーク化された P T F E は実質的に同じサイズ / 形状の P T F E を含む ; 他の実施形態では、個々の P T F E 「フレーク」のサイズおよび / または形状は、所定の試料内で異なる可能性がある。

【 0 0 3 9 】

フレーク化された P T F E は分解工程 1 4 に供される。有利には、分解工程 1 4 は、機械的に誘発された熱処理による分解である熱機械的分解を含む。熱機械的分解は、通常、フレーク化された P T F E に熱と圧力を加えることを含む (これは、例えば押出および / または機械的混合によって実施することができる。)。熱機械的分解は、例えばポリマー内の開裂によって、所定の試料内の P T F E ポリマーの少なくとも一部を分解する。ポリマー内の開裂は、解重合、ランダム鎖切断、側基脱離、酸化、およびそれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない。本開示の文脈における熱機械的分解は、熱、せん断、および / または酸素によって誘発される P T F E ポリマーの分解を意味することを意図している。いくつかの実施形態において、分解は、例えば、ポリマー構造への酸素原子の導入および / または追加炭素原子および / または追加水素原子の導入を介して、所定の試料内の P T F E ポリマーの少なくとも一部の変性をもたらす。

【 0 0 4 0 】

熱機械的分解は、例えば、押出機内および / またはミキサー (例えば、内部ミキサーや連続ミキサー) 内で行うことができる。適切な内部ミキサーとしては、Farrel Corporation の Banbury F 6 2 0 または B M シリーズのミキサー、または Kobelco の Mixtron B B Tangential または Mixtron B B Intermeshing シリーズのミキサーが挙げられるが、これらに限定されない。適切な連続ミキサーとしては、Farrel P o m i n i 製の F C M および L C M シリーズの連続ミキサーが挙げられるが、これらに限定されない。押出機的设计、例えば、バレルのサイズ、押出機のサイズと設計や、バレルゾーンの温度、スクリー速度、スループットなどの動作条件は、酸素と窒素の比率に合わせて調整できる。いくつかの実施形態において、このようなパラメータを操作して、ポリマーの分解の速度 (r a t e) と程度に影響させる。

【 0 0 4 1 】

本開示による熱機械的分解に使用される押出機内の平均バレルゾーン温度は、特に制限されるものではなく、一般に、フレーク化された P T F E がバレル内を移動し、その後ダイを介して押し出されるよう十分に溶融することを確実にするのに十分な範囲内である。例えば、バレル内が約 2 0 0 以上約 4 0 0 以下の温度であることおよびダイの中が約 4 0 0 以上約 6 0 0 以下の温度であることが適切である。

【 0 0 4 2 】

本開示による熱機械的分解に使用される押出機内のスクリーの物理的および動作上の特徴も同様に特に限定されない。例えば、スクリーのサイズ (例えば L / D 比) や設計 (例えば幾何学形態 (g e o m e t r y)) はさまざまである。幅広いスクリーの直径、長さ、設計を採用することができる。従来のシングルスクリー押出機のほか、ツインスクリー押出機 (共回転式と逆回転式) も使用できる。スクリー設計は、いくつかの実施形態において、単純に、処理される樹脂が押出ダイに搬送される前に、適切に溶融され、均質化されることを確保するのに役立つことができる。押出機のスクリー速度とスループット、および押出機内の気流速度と圧力も、いくつかの実施形態において調整することができる。ダイのサイズと形状は、任意のダイのサイズと形状から選択できる ; 生成される押出成形物の目標サイズと形状は特に制限されない (所望の粒子を提供するためにさらに処理されるため)。ダイの温度は一般的にバレルの温度よりも高いが、これについても特に制限はない (例えば約 4 0 0 以上約 6 0 0 以下)。当業者は、適切な押出成形物が確実に生成されるように、例えば、高分子樹脂のレオロジーに基づいて、押出のための適切なパラメータを選択することに関連する考慮事項を認識するであろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態において、熱機械的分解は空気を含む大気内で少なくとも部分的に行われる；いくつかの実施形態において、熱機械的分解は酸素を含む大気中（また、いくつかの実施形態において、空気と酸素の両方を含み得る）で行われる。

【 0 0 4 4 】

いくつかの実施形態において、大気はさらに窒素を含む。酸素と窒素の比率は変えることができる。分解が押出機内で行われるいくつかの実施形態において、酸素／窒素混合物を圧力下で下流の押出機ポートに注入して、ポリマーの分解を助けることができる。本開示の実施形態に従って有利に使用される酸素の窒素に対する比率（体積／体積）は、約 0.27（空気中の平均比率）から約 90 までの範囲となり得る。ある実施形態では、熱機械的分解の行われる大気は、酸素と窒素を約 0.5 対約 4 の体積比で含む。いくつかの実施形態において、例えば、酸素の窒素に対する体積比が 0.27 よりも大きい環境、例えば、約 0.3 よりも大きい環境、約 0.4 よりも大きい環境、または約 0.5 よりも大きい環境における空気よりも酸素含有量の高い酸素／窒素混合物で分解を行うことが有利となり得る。

10

【 0 0 4 5 】

押出による熱機械的分解の後、押出成形物は冷却される。様々な方法が知られており、例えば、押出成形物を指定された時間、空気などで受動的に冷却することができる；ある温度に設定された水槽で冷やすことができる；または、送風機やファンの動作によって冷却することもできる。同様に、熱機械的分解がミキサーやその他の装置を介して行われる場合、分解された材料は通常、昇温されて冷却が必要となり、同様の方法に供することができる。

20

【 0 0 4 6 】

熱機械的分解の後、PTFE はその組成についてこの工程の前とは異なるものとなることを理解されるべきである。具体的には、材料内の高分子鎖の分子量が減少する（例えば鎖切断によって）；および他の種が材料内で形成される可能性がある。この文脈中において、「分解された PTFE」ならびにそれに続く「PTFE 微粉末」および「PTFE 微粒子」への言及は、分解時に材料内に存在するすべての種（いくつかの実施形態において、熱機械的分解工程を介して試料内で生成された変性ポリマー種を含む）を含むことを意図している。

30

【 0 0 4 7 】

分解された PTFE（例えば、押出成形物の状態）は、次に工程 16 を経て粒径が減少され、「微粉末」となる。「微粉末」とは、粒径が実質的に均一であっても、不均一であってもよい粉粒体を指すことを意図している。この工程での粒径の減少は、例えば、造粒工程 12 に関して上述したものと同一装置内で行うことができる。さらに、いくつかの実施形態において、ハンマーミルやジェットミル（低温ミルを含む）を適切に使用することができる。工程 16 における目標平均粒径または最大粒径は、いくつかの実施形態において、約 2 mm 以上約 8 mm 以下、例えば約 2 mm 以上約 6 mm 以下、約 2 mm 以上約 4 mm 以下、または約 4 mm 以上約 6 mm 以下である。ここでも、工程 16 で提供された微粉末の個々の粒子は、粒径／形状が実質的に均一であってもよいし、所定の試料内で変化してもよい。通常、この工程で得られる微粒子は、ある程度広い粒度分布を示す。

40

【 0 0 4 8 】

次に、微粉末を工程 18 によってさらに処理して PTFE 微粒子を得る。この工程では、一般に分類／ふるい分けが行われる。分類／ふるい分けは、狭い粒度分布の微粉末、すなわち「微粒子」を提供するように設計されている。工程 10 を介して提供される微粒子の平均粒径または最大粒径の目標値は、特に制限されない；得られる微粒子の所望の用途に応じて、そのような様々な粒径を目標値とすることができる。粒度分布の比較的狭い PTFE 微粒子の個々の分画を提供するのに適した装置の種類には、空気分級機や機械ふるいが含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 9 】

50

いくつかの実施形態において、工程 10 は、望ましい平均粒径と望ましい粒度分布を有する適切な粒子を提供する。いくつかの実施形態において、当該工程は、工程 10 の一つ以上の工程を通じて生産された材料のうち一つ以上を再処理することをさらに含み得る。例えば、いくつかの実施形態において、例えば P T F E フレークまたは分解された P T F E 押出成形物を、記載されている一つ以上の工程を通して複数回再処理することによって、より小さな微粒子を提供することができる。例えば、いくつかの実施形態において、工程 14 は、押出成形物を得て、その押出成形物を再粉砕し、その再粉砕された押出成形物を押出によって再び熱機械的分解に供することによって、複数回行うことができる。そのため、熱機械的分解工程は、目的の微粒子を得るために、1 回行うこともできるし、例えば、より小さな微粒子を得るために、工程全体で 2 回、3 回、またはさらにそれ以上任意に行うこともできる。

10

【0050】

工程 14 において目的となり、得られた微粒子の粒径は、例えば、微粒子が使用され得る用途に応じて変化させることができる（そのような用途の例は後述する）。いくつかの実施形態において、微粒子の粒径は試料の D_{v50} によって記述され、すなわち体積分布のメジアン径を表す。本明細書で提供される特定の微粒子の D_{v50} は、例えば約 $20 \mu\text{m}$ 以上、例えば約 $20 \mu\text{m}$ 以上約 $80 \mu\text{m}$ 以下、例えば約 $20 \mu\text{m}$ 以上約 $40 \mu\text{m}$ 以下、または例えば約 $20 \mu\text{m}$ 以上約 $30 \mu\text{m}$ 以下となり得る。粒度分布は一般的に体積百分率に基づいて評価される。

【0051】

本明細書で開示される方法を介して提供される P T F E 微粒子、特に上記のような P T F E の熱機械的分解によって得られる P T F E 微粒子は、P T F E を製造するためのテトラフルオロエチレンの重合を介して得られる同じ粒径および分布の微粒子といくつかの重要な点で異なる。前述のように、熱機械的分解は、鎖切断を通して微粒子の製造に使用される P T F E ポリマーの分子量を低下させる。さらに、開示される方法のいくつかの実施形態における分解反応によって、本明細書で提供される P T F E 微粒子のポリマー鎖に酸素、水素および炭素のうち一つ以上が加えられる。例えば、J. A. Conesa, R. Font 著、「Polytetrafluoroethylene Decomposition in Air and Nitrogen」、Polymer Eng. & Sci., 41, 2137, 2001 参照、なお全文を参照により本明細書に組み込むものとする。

20

30

【0052】

有利には、本明細書で提供される微粒子は、粒度分布、比表面積および下記のような形状パラメータといった特性によって特徴づけることができる。例えば：真円度、等価円面積、平滑度、等価楕円長さ/幅/面積、楕円率 (ellipticity)、矩形度、ポリゴン数 (polygon order)、内角、凸状 (convexity)、繊維幅/長さ、フェレ幅/長さ、アスペクト比、表面の均一性、不透明度、色および白色の画分 (white fraction) であり、それらを様々な適用範囲に適正化したものである。いくつかの実施形態において、等価円面積の平均直径は $25.1 \mu\text{m}$ 、標準偏差は $14.7 \mu\text{m}$ とすることができる。いくつかの実施形態において、真円度の平均値は 0.535 、標準偏差は 0.193 とすることができる。いくつかの実施形態において、平滑度の平均値は 0.602 、標準偏差は $0.138 \mu\text{m}$ とすることができる。いくつかの実施形態において、等価楕円面積幅の平均値は $28.1 \mu\text{m}$ 、等価楕円面積長さの平均値は 40.8 とすることができる。いくつかの実施形態において、楕円率の平均値は 0.675 、標準偏差は 0.141 とすることができる。いくつかの実施形態において、矩形度の平均値は 0.679 、標準偏差は 0.113 とすることができる。いくつかの実施形態において、ポリゴン数 (polygon order) の平均値は 6.1 、標準偏差は 1.1 とすることができる。いくつかの実施形態において、凸状 (convexity) の平均値は 0.984 、標準偏差は 0.061 とすることができる。いくつかの実施形態において、ポリゴン内角の平均値は 115 、標準偏差は 35 とすることができる。

40

50

いくつかの実施形態において、繊維幅の平均値は $21.8 \mu\text{m}$ 、繊維長さの平均値は 49.7 、繊維アスペクト比の平均値は 2.6 とすることができる。いくつかの実施形態において、フェレ幅の平均値は $30.3 \mu\text{m}$ 、フェレ長さの平均値は 43.5 、フェレアスペクト比の平均値は 2.5 とすることができる。いくつかの実施形態において、表面の均一性の平均値は 0.702 、標準偏差は 0.170 とすることができる。いくつかの実施形態において、不透明度の平均値は 0.481 、標準偏差は 0.047 とすることができる。いくつかの実施形態において、白色の画分 (white fraction) の平均値は 0.069 、標準偏差は 0.063 とすることができる。

【0053】

開示された工程から得られる PTFE 微粒子は、既知の方法 (PTFE の照射を含む) によって PTFE スクラップから調製された比較微粒子よりも、独自に高い単位質量あたりの比表面積 (SSA) を示す。比較となる照射による方法は、高エネルギー入力 (例えば、およそ 1 kJ/g 以上) を使用し、これは PTFE の表面特性に悪影響を与えていると考えられている。その結果、後続の粉碎操作中に形成された比較粒子の比表面積は所与の平均粒子径について低いものとなる。例えばダイキン 1-5F パージン PTFE 微粒子の平均直径は $4.0 \mu\text{m}$ 、比表面積 (SSA) は $11 \text{ m}^2/\text{g}$ である。焼結状態の PTFE を照射 / 粉碎することにより得られる Shamrock 製 GT 105 の平均直径は約 $3.5 \mu\text{m}$ であり類似するが、SSA は $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ に過ぎない。したがって、同量の充填では、1-5F と比較して GT 105 で生成される界面領域は少なくなる。本開示の微粒子は、より高い SSA を持ちながら、高エネルギー照射工程から得られる粒子と同様の粒度分布を持つことができる。

【0054】

いくつかの実施形態において、開示された PTFE 微粒子は、粉末の D_{v50} が約 $20 \mu\text{m}$ から約 $30 \mu\text{m}$ の間にある場合、約 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の SSA 値を示す。いくつかの実施形態において、開示された PTFE 微粒子は、粉末の D_{v50} が約 $20 \mu\text{m}$ から約 $24 \mu\text{m}$ の間、約 $20 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ の間、約 $20 \mu\text{m}$ から約 $26 \mu\text{m}$ の間、約 $20 \mu\text{m}$ から約 $27 \mu\text{m}$ の間、約 $20 \mu\text{m}$ から約 $28 \mu\text{m}$ の間、または約 $20 \mu\text{m}$ から約 $29 \mu\text{m}$ の間にある時、約 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の SSA 値を示す。このような SSA 値は、例えば、ISO 9277 の BET 多点法を介して測定することができる。いくつかの実施形態において、SSA 対 D_{v50} の値を互いにプロットすると、得られる直線の傾きは少なくとも約 $-0.05 \text{ m}^2/\text{g} \cdot \mu\text{m}$ であり、 y 切片は少なくとも約 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0055】

開示された PTFE 微粒子の、所望の高い比較 SSA 値は、様々な用途に特に適している。例えば、グリースやポリマー加工助剤を含むスリップ助剤や潤滑剤などの用途では、表面積の大きい、小さな粒子を使用することが有利である。この高い SSA は、油やグリースの潤滑性を向上させることおよび、ポリマー - 金属界面でのスリップの強化を促進してポリマー加工作業中の溶融不安定性の発生を遅らせることが期待できる。粒子の直径が小さいため、マトリックス樹脂の物理的性質への悪影響を最小限に抑えることができ、SSA が高いため、マトリックス内の微粒子の機能が向上する。さらに SSA は連続相内の分散相の最適充填密度 (optimum packing density) に影響する。I. Mehdipour、K. H. Khayat 著「Effect of particle-size distribution and specific surface area of different binder systems on packing density and flow characteristics of cement paste」、Cement and Concrete Composites、78、2017、120-131 に記載されているように、SSA が増加すると、充填密度は SSA の最適値まで増加する。なお、本文献は参照により本明細書に組み込まれる。したがって、高い SSA の値は、微粒子の高充填を必要とする製剤にとって好ましいものとなり得る。

10

20

30

40

50

【0056】

開示された微粒子のこの特徴は、例えば、微粒子表面への移動相の吸着を必要とする多くの用途において有益である。このような微粒子は、下記に示すものための添加剤を含む、多岐にわたる用途に有用となり得る。液体、ペーストまたは架橋可能な印刷インク；液体、粉体または架橋性コーティング；ポリマー加工助剤；グリースや潤滑剤、化粧品などのパーソナルケア製品。インクやコーティングのための美的調整剤としてだけでなく、顔料、粘度調整剤、スリップ促進剤、潤滑剤、光拡散剤、耐薬品性向上剤、耐摩耗添加剤、熱性能向上剤、ポリマー溶融表面安定剤としても作用する微粉末の機能性は、本発明の微粒子を他の用途で使用するをも可能にする。

【0057】

したがって、本開示は、開示されたSSA値を示すPTFEスクラップから調製された微粒子を組み込んだ様々な製品を提供する。本開示は、ここに記載された方法を介してPTFEスクラップから調製された微粒子を組み込んだ様々な製品をさらに提供する。このような製品には、インク/顔料（およびその美的調整剤）、コーティング、ポリマー加工助剤、粘度調整剤、スリップ促進剤（スリップ助剤）、潤滑剤、グリース、光拡散剤、耐薬品性向上剤、耐摩耗添加剤、熱性能向上剤、およびポリマー溶融表面安定剤が含まれるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、このような製品であって、PTFE微粒子の高充填を含むものであり、照射による方法で製造された比較PTFE微粒子を採用する場合に得られるよりも高いPTFE微粒子の充填を含むものを提供する。

【実施例】

【0058】

本発明の態様は、以下の例によってより完全に説明され、当該例は、本発明の特定の態様を説明するために示されており、その限定として解釈されるべきではない。

【0059】

(実施例1)

チューブ押出工程で発生したPTFE樹脂スクラップを焼結後に回収し切断し、ワイリーミルを用いて6mmスクリーンによって粉碎してフレーク状にした。これらのフレークをL/D=20/1のミキシングスクリュウを持つ63.5mmシングルスクリュウ押出機のホッパーに供給した。フィードスロートからスパイラルヘッドまでの区間のバレル温度は232、327、382とした。ヘッド温度を427と590に設定し、大気中の酸素：窒素比(0.27酸素：窒素)の下で押出を行った。押出成形物はダイヘッドから出される際に外気中で冷却された。スループット率は約7kg/時であった。

【0060】

ヘッドから出た押出成形物は室温まで冷却された後、容易に砕けやすくなった。色は白色であった。押出成形物は容器に集められ、ワイリーミル内で4mmスクリーンを通して粉碎された。

【0061】

その後、粉碎された材料は、さらに粒径を減少させるためHosokawa Micro 15 ACM-EA Air-Classifying Mill用の供給原料として使用された。動作条件の概要を以下に示す。

【0062】

- ・ホッパーギャップ：4mm
- ・ローター速度：7000RPM
- ・分級速度：2000RPM
- ・気流：600CFM
- ・ジェット圧：4バール

粒度分布(PSD)はMalvern Panalyticalのマスターサイザー 3000 Particle Size Analyzerを使用して得られ、比表面積はMicromeriticsのトライスター II Plus Surface Area Analyzerを使用してISO 9277のBET法を使用して測定された。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

得られた微粒子の特性を下記表 1 にまとめる。D v 5 0 は、体積分布のメジアン径を表す。体積百分率による粒度分布を図 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

(実施例 2)

実施例 1 の材料は、同じ動作条件で H o s o k a w a M i c r o 1 5 S t a n d a r d A C M 用の供給原料として使用された。得られた微粒子の性質を同様に表 1 にまとめ、粒度分布を図 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

(実施例 3)

実施例 1 の押出成形物を容器に集め、ワイリーミル内で 6 mm スクリーンを通して粉碎した。この材料は H o s o k a w a M i c r o 1 5 S t a n d a r d A C M 用の供給原料として使用された。この例で使用された分級速度は 3 0 0 0 R P M であった。得られた微粒子の性質を同様に表 1 にまとめ、粒度分布を図 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

(実施例 4)

実施例 1 に記載の熱機械的分解手順は、P T F E スクラップのフレークと共に 1 0 L / 分で押出機のフィードスロートに導入された 4 0 % の酸素と 6 0 % の窒素 (v / v) の気体の混合において使用された。押出条件は基本的に実施例 1 で説明したものと同様であった。しかし、この押出成形物は実施例 1 の押出成形物よりもはるかにしろいことがわかった。押出成形物の色は、実施例 1 で生成されたものよりも明るい白色であることがわかった。

【 0 0 6 7 】

本実施例の目的は、より高度に分解され(すなわち、よりしろい)、そのため標準的な装置での粉碎と分級により適した押出成形物を得ることであった(より大きな粒径の用途も存在するため、本実施例では粒径が小さいことは目的とならなかった)。押出機内部のガス組成の違いが、より小さな粒径の粒子を調製する可能性を妨げるとは考えられていない。この材料は粒径減少のため、ハンマーミルやジェットミル (J e t P u l v e r i z e r C o m p a n y) 用の供給原料として使用された。出力物は、4 3 % (w / w) の出力物が開口部を通過する 1 5 0 μ m 標準試験ふるいでふるい分けられた。1 5 0 μ m 未満 (s u b - 1 5 0 μ m) の画分を実施例 1 に示す方法で分析した。得られた微粒子の特性を表 1 にまとめ、粒度分布を図 2 に示す。理論的な制限を意図したものではないが、本実施例で分解を行った酸素 / 窒素比が低いために、より高い酸素 / 窒素比で分解して得られた生成物と比較して所望の規格外の生成物 (すなわち、粒径が大きく、S S A が低い) が得られたと考えられる。

【 0 0 6 8 】

(比較例 1)

G T 1 0 5 は、焼結状態の P T F E スクラップ材料の照射によって得られる S h a m r o c k T e c h n o l o g i e s の P T F E 微粒子のグレードである (S h a m r o c k G T 1 0 5 T D S 、 2 0 1 6 年 6 月 1 日 発行) 。これらの比較微粒子は、実施例 1 に示す方法で分析された。比較微粒子の特性を表 1 にまとめ、粒度分布を図 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

(比較例 2)

G T 1 3 0 は、焼結状態の P T F E スクラップ材料の照射によって得られる S h a m r o c k T e c h n o l o g i e s の P T F E 微粒子のグレードである (S h a m r o c k G T 1 3 0 T D S 、 2 0 1 6 年 6 月 1 日 発行) 。これらの比較微粒子は、実施例 1 に示す方法で分析された。比較微粒子の特性を表 1 にまとめ、粒度分布を図 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 P T F E 微粒子の特性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
D_{v50} 、 μm	22.9	23.5	28.8	60.7	3.4	29.6
SSA、 m^2/g	3.029	3.067	2.901	1.103	2.774	0.954

10

【0071】

表 1 のデータは、本明細書で提供される方法による P T F E スクラップの熱機械的分解から得られる微粒子の S S A が、P T F E スクラップの照射により得られた微粒子の S S A よりも、同程度の D_{v50} の値において、著しく、驚くほど大きいことを示している。例えば、実施例 3 と比較例 2 の S S A の大きな違いに留意されたい。

【0072】

表 2 は、現在市販されている、焼結ポリマーから得られる微粒子化した P T F E のいくつかのグレードをまとめたものである。表に示されたグレードのうち S S A が 3.0 を超えるとされたものはない。

【0073】

20

【表 2】

表 2 焼結状態 P T F E スクラップからの微粒子化された P T F E のグレード

製造元	グレード	粒径	SSA
FluoroChemie	TPD-505H	$\approx 5.5 \mu\text{m}$	$\approx 2.0 \text{m}^2/\text{g}$
	TPD-515H	$\approx 15 \mu\text{m}$	$\approx 2.0 \text{m}^2/\text{g}$
Shamrock	Fluoro GT 105	$3.4 \mu\text{m}$	$2.8 \text{m}^2/\text{g}$
	Fluoro GT 130	$30 \mu\text{m}$	$1.0 \text{m}^2/\text{g}$
	MicroFLON T-801	$35-55 \mu\text{m}$	$1.0-3.0 \text{m}^2/\text{g}$
	MicroFLON T-803HT	$20-25 \mu\text{m}$	$1.0-3.0 \text{m}^2/\text{g}$
	MicroFLON T-807	$10-12 \mu\text{m}$	$1.0-3.0 \text{m}^2/\text{g}$

30

【0074】

値の範囲ではなく、粒径と S S A の離散値を特定する表 2 の微粒子を比較例 1 および比較例 2 の微粒子と組み合わせ、本開示による方法に従って提供された微粒子と共に図 3 において S S A 対 D_{v50} のグラフにプロットする。

【0075】

図 3 は、本開示に従って提供される微粉末の S S A が、焼結状態の P T F E を照射することによって得られる、当該技術分野で知られている比較微粒子から予想される線の右側にシフトした線上にあることを示している。観測された当該シフトは、本明細書で概説した方法に従って調製された微粒子が、 D_{v50} の任意の値についてより高い S S A を持つことを意味する。

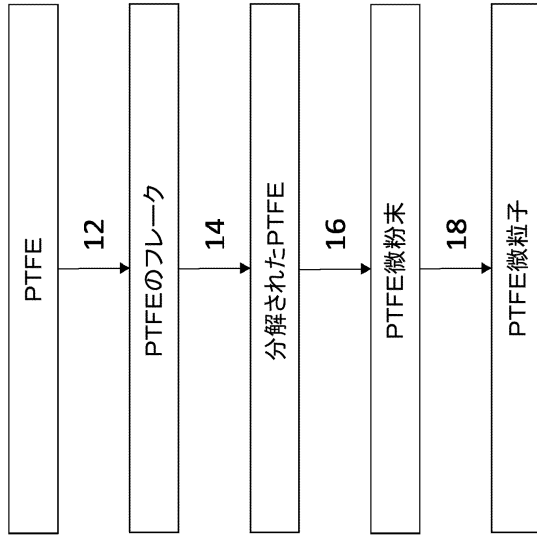
40

【0076】

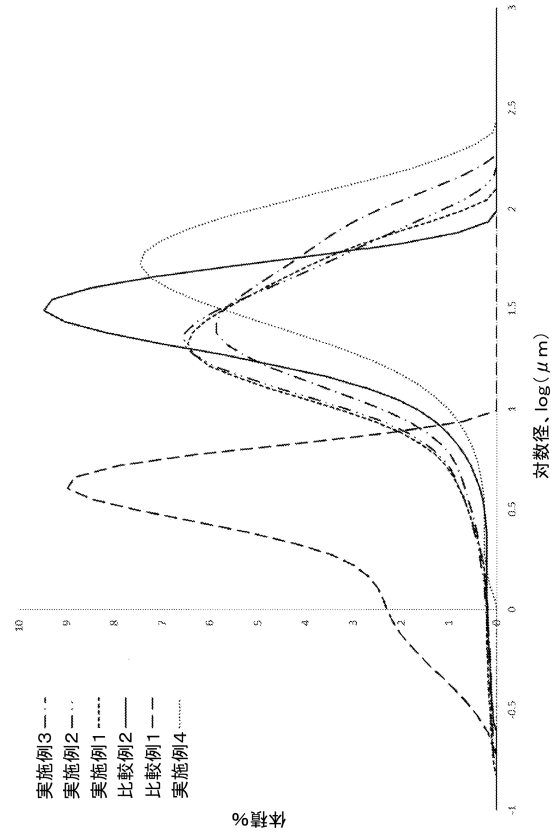
本発明の多くの改良および他の実施形態は、前述の説明で提供された教示の利点を有する、本発明が関係する技術の当業者には思い浮かぶであろう。したがって、本発明は、開示された特定の実施形態に限定されるものではなく、改良及び他の実施形態は、添付の特許請求の範囲に含まれることを意図していると理解されるべきである。ここでは特定の用語を使用するが、限定目的ではなく、一般的かつ記述的な意味でのみ使用される。

50

【図面】
【図 1】
10



【図 2】



10

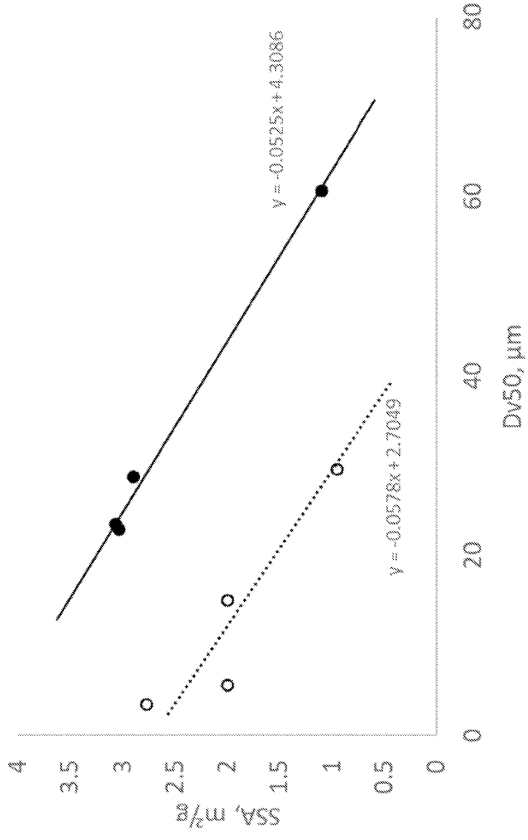
20

30

40

50

【 3 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

ロライナ, オレンジバーグ, マグノリア ストリート 620

(72)発明者 クーパー, パトリック

アメリカ合衆国 29115 サウス カロライナ, オレンジバーグ, マグノリア ストリート 620

(72)発明者 ターヴィレ, ダグラス リー

アメリカ合衆国 29115 サウス カロライナ, オレンジバーグ, マグノリア ストリート 620

審査官 脇田 寛泰

(56)参考文献

特開2000-290409(JP, A)

特開平04-020534(JP, A)

特開平08-229307(JP, A)

特開2003-082106(JP, A)

特表2006-509072(JP, A)

特開平4-20534(JP, A)

特開平7-304925(JP, A)

特開2003-2979(JP, A)

特開2002-97364(JP, A)

国際公開第2019/098202(WO, A1)

国際公開第2018/066433(WO, A1)

国際公開第2014/123075(WO, A1)

特開2022-159204(JP, A)

特開2018-24868(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B02C9/00-11/08

19/00-25/00

B29B7/00-11/14

13/00-15/06

B29C31/00-31/10

37/00-37/04

48/00-48/96

71/00-71/02

C08J3/00-3/28

99/00

C10M101/00-177/00