



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I855051 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：109111959

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 09 日

(51) Int. Cl. : **C09D127/18 (2006.01)** **C09D7/20 (2018.01)**
C08J3/09 (2006.01) **C08J7/04 (2020.01)**
H05K1/03 (2006.01) **H05K3/28 (2006.01)**

(30) 優先權：2019/04/11 日本 2019-075499

(71) 申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)
日本

(72) 發明人：山邊敦美 YAMABE, ATSUMI (JP)；細田朋也 HOSODA, TOMOYA (JP)；笠井涉 KASAI, WATARU (JP)；寺田達也 TERADA, TATSUYA (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201821517A

CN 108780678A

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

粉末分散液、粉末分散液之製造方法及附樹脂基板之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種消泡性及成膜性優異之粉末分散液及其製造方法、以及相關具備表面平坦性較高之聚合物層之附樹脂基板之製造方法。

本發明之粉末分散液含有四氟乙烯系聚合物之粉末、沸點為 80 ~ 260°C 之第 1 液體化合物、及第 2 液體化合物，該第 2 液體化合物與上述第 1 液體化合物不同，於將乙酸丁酯之蒸發速度設為 1 時之蒸發速度為 0.01 ~ 0.3，且沸點為 140 ~ 260°C。又，於本發明之粉末分散液之製造方法中，混合粉末與含有上述第 1 液體化合物及上述第 2 液體化合物之液狀組合物。



I855051

【發明摘要】

【中文發明名稱】

粉末分散液、粉末分散液之製造方法及附樹脂基板之製造方法

【中文】

本發明提供一種消泡性及成膜性優異之粉末分散液及其製造方法、以及相關具備表面平坦性較高之聚合物層之附樹脂基板之製造方法。

本發明之粉末分散液含有四氟乙烯系聚合物之粉末、沸點為80~260℃之第1液體化合物、及第2液體化合物，該第2液體化合物與上述第1液體化合物不同，於將乙酸丁酯之蒸發速度設為1時之蒸發速度為0.01~0.3，且沸點為140~260℃。又，於本發明之粉末分散液之製造方法中，混合粉末與含有上述第1液體化合物及上述第2液體化合物之液狀組合物。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

粉末分散液、粉末分散液之製造方法及附樹脂基板之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種粉末分散於至少兩種液體化合物而成之粉末分散液及其製造方法、以及使用該粉末分散液之附樹脂基板之製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚四氟乙烯(PTFE)等四氟乙烯系聚合物之耐化學品性、撥水撥油性、耐熱性、電特性等物性優異，利用其物性而用於各種產業用途。

其中，含有四氟乙烯系聚合物之粉末之粉末分散液若塗佈於各種基材之表面，則可賦予該表面氟烯烴系聚合物之物性，因此作為塗佈劑較有用(參照專利文獻1、2)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：國際公開2016/159102號說明書

專利文獻2：國際公開2018/016644號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 此種粉末分散液自提高製備時之效率性之觀點而言，除要求更優異之消泡性以外，亦要求形成塗膜時之成膜性之進一步提高。

本案發明者們進行銳意研究後，結果得知：使用蒸發速度相對較低

之液體化合物(溶劑)的粉末分散液之消泡性及成膜性優異。

[解決問題之技術手段]

【0005】 本發明具有下述態樣。

[1]一種粉末分散液，其含有四氟乙烯系聚合物之粉末、沸點為80～260℃之第1液體化合物、及第2液體化合物，上述第2液體化合物與第1液體化合物不同，於將乙酸丁酯之蒸發速度設為1時之蒸發速度為0.01～0.3，且沸點為140～260℃。

[2]如[1]之粉末分散液，其中上述粉末分散液所含上述第2液體化合物之質量相對於上述第1液體化合物之質量之比未達1。

[3]如[1]或[2]之粉末分散液，其中上述第1液體化合物為酮、酯、醯胺或芳香族烴。

[4]如[1]至[3]中任一項之粉末分散液，其中上述第2液體化合物為二異丁基酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、異佛爾酮、乙二醇單正丁醚、乙二醇單第三丁醚、乙酸-2-乙氧基乙酯、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯、丙二醇單丙醚、乙酸3-甲氧基丁酯、丙二醇單甲醚丙酸酯或二乙二醇單丁醚。

[5]如[1]至[4]中任一項之粉末分散液，其中上述第2液體化合物為4-羥基-4-甲基-2-戊酮、異佛爾酮、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯或乙酸3-甲氧基丁酯。

【0006】 [6]如[1]至[5]中任一項之粉末分散液，其中上述粉末之平均粒徑為40 μm以下。

[7]如[1]至[6]中任一項之粉末分散液，其中上述粉末分散液所含上述粉末之量為10質量%以上。

[8]如[1]至[7]中任一項之粉末分散液，其中上述四氟乙烯系聚合物為熔融溫度為140~320°C之熱熔融性聚合物。

[9]如[1]至[8]中任一項之粉末分散液，其中上述四氟乙烯系聚合物為具有基於四氟乙烯之單元及官能基之聚合物。

[10]如[9]之粉末分散液，其中上述聚合物為具有基於四氟乙烯之單元及基於具有官能基之單體之單元的聚合物。

【0007】 [11]如[1]至[10]中任一項之粉末分散液，其進而含有具有親水性基及疏水性基之分散劑，上述親水性基具有聚氧伸烷基或羥基，上述疏水性基具有全氟烷基、具有醚性氧原子之全氟烷基或全氟烯基。

[12]如[1]至[11]中任一項之粉末分散液，其中上述粉末分散液於25°C時之黏度為1000 mPa·s以下。

[13]一種粉末分散液之製造方法，其係製造如上述[1]至[12]中任一項之粉末分散液之方法，其係混合上述粉末與含有上述第1液體化合物及上述第2液體化合物之液狀組合物，而獲得粉末分散液。

[14]一種附樹脂基板之製造方法，其將如上述[1]至[12]中任一項之粉末分散液塗佈於基板之表面，進行加熱，除去上述第1液體化合物及上述第2液體化合物，並焙燒上述四氟乙烯系聚合物，形成含有上述四氟乙烯系聚合物之聚合物層，獲得具備上述基板及上述聚合物層之附樹脂基板。

[15]如[14]之製造方法，其中上述聚合物層厚度未達20 μm。

[發明之效果]

【0008】 本發明之粉末分散液之消泡性及成膜性優異。根據本發明之粉末分散液之製造方法，可製造此種粉末分散液。根據本發明之附樹脂

基板之製造方法，可獲得具備表面平坦性較高之聚合物層之附樹脂基板。

【實施方式】

【0009】 以下用語具有以下含義。

「聚合物之熔融黏度」係基於ASTM D1238，使用流變儀及2Φ-8L之模具，向預先以測定溫度加熱5分鐘之聚合物之試樣(2 g)施加0.7 mPa之荷重，並保持測定溫度所測定之值。

「聚合物之熔融溫度」係對應於利用示差掃描熱測定(DSC)法所測定之溶解峰之最大之溫度。

「粉末之平均粒徑(D50)」係利用雷射繞射、散射法所求得之體積基準累積50%直徑。即，利用雷射繞射、散射法測定粒度分佈，將粒子集群之總體積設為100%，求得累積曲線，於該累積曲線上累積體積為50%之點之粒徑。

「粉末之D90」係利用雷射繞射、散射法所求得之體積基準累積90%直徑。即，利用雷射繞射、散射法測定粒度分佈，將粒子集群之總體積設為100%，求得累積曲線，於該累積曲線上累積體積為90%之點之粒徑。

粒子之D50及D90係使粒子分散於水中，利用使用雷射繞射、散射式粒度分佈測定裝置(堀場製作所公司製造，LA-920測定器)之雷射繞射、散射法進行分析而求得。

「粉末分散液之黏度」係使用B型黏度計，於室溫下(25℃)且轉速為30 rpm之條件下所測定之值。重複進行3次測定，設為3次測定值之平均值。

所謂「粉末分散液之觸變比」，意指於轉速為30 rpm之條件下所測定之黏度 η_1 除以於轉速為60 rpm之條件下所測定之黏度 η_2 所算出之值。各黏

度之測定分別重複進行3次，設為3次測定值之平均值。

「(甲基)丙烯酸酯」係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。

所謂構成聚合物之「單元」，意指藉由單體之聚合直接形成之基於上述單體1分子之原子團、及將上述原子團之一部分進行化學轉換所得之原子團之總稱。基於特定單體之單元有時於該單體名附加「單元」來表示。

【0010】 本發明之粉末分散液含有四氟乙烯系聚合物(以下亦記為「F聚合物」)之粉末、沸點為80~260°C之第1液體化合物及第2液體化合物，上述第2液體化合物與該第1液體化合物不同，於將乙酸丁酯之蒸發速度設為1時之蒸發速度為0.01~0.3，且沸點為140~260°C。

再者，以下將乙酸丁酯之蒸發速度設為1時之液體化合物之蒸發速度簡稱為「蒸發速度」。

該粉末分散液之消泡性及成膜性優異。其理由未必明確，考慮為如下原因。

【0011】 第2液體化合物係蒸發速度較低，且沸點較高之化合物，大體為具有疏水部及極性部之分子量較大之化合物。該第2液體化合物能夠與F聚合物及第1液體化合物兩者產生相互作用。因此，認為第2液體化合物本身作為粉末之分散劑發揮功能。又，於粉末分散液含有其他分散劑時，認為以提高利用上述分散劑所得之粉末之分散作用之方式發揮功能。結果推測：由於使作為粉末分散液整體之表面張力有效降低，故促進粉末之分散，抑制粉末分散液之起泡(表現良好消泡性)。

【0012】 又，第2液體化合物之蒸發速度較低，亦可稱為遲乾性溶劑。認為第1液體化合物賦予粉末分散液良好流動性，於塗膜(液狀覆膜)形成時促進形成厚度均勻之塗膜。另一方面，認為由於作為遲乾性溶劑之

第2液體化合物緩慢揮發，故防止因伴隨揮發之氣泡之急遽產生等所導致之塗膜之表面粗糙，提高塗膜之表面平坦性。又，亦認為第2液體化合物亦作為調平劑發揮功能，提高塗膜乾燥時之塗膜之平坦性(防止形成帶弧度之角部)。推測藉由該等之協同效應，粉末分散液發揮優異之成膜性。

尤其，認為F聚合物之粉末其粒子彼此之相互作用較弱，容易形成其等之間介存有第2液體化合物之狀態，因此若使用本發明之粉末分散液，則可更顯著地發揮上述效果。

【0013】 於本發明之附樹脂基板之製造方法中，將上述粉末分散液塗佈於基板之表面，進行加熱，除去第1液體化合物及第2液體化合物，並且焙燒F聚合物，形成含有F聚合物之聚合物層，獲得具備基板及聚合物層之附樹脂基板。

藉由本發明所得之附樹脂基板之聚合物層由於使用本發明之粉末分散液而形成，故表面平坦性優異。

如上效果更明顯地表現於下述本發明之較佳態樣中。

【0014】 本發明中之粉末之D50較佳為40 μm 以下，更佳為20 μm 以下，特佳為8 μm 以下。粉末之D50較佳為0.01 μm 以上，更佳為0.1 μm 以上，特佳為1 μm 以上。又，粉末之D90較佳為80 μm 以下，進而較佳為50 μm 以下。該範圍之D50及D90之粉末之流動性及分散性良好，最易表現聚合物層之電特性(低介電常數等)或耐熱性。又，進一步提高粉末分散液之消泡性及成膜性。

粉末之疏填充鬆密度更佳為0.08~0.5 g/mL。粉末之密填充鬆密度更佳為0.1~0.8 g/mL。疏填充鬆密度或密填充鬆密度於上述範圍內時，粉末之處理性優異。

【0015】本發明中之粉末可含有F聚合物以外之樹脂，作為本發明中之粉末，較佳為以F聚合物作為主成分之粉末。粉末中之F聚合物之含量較佳為80質量%以上，更佳為100質量%。

作為上述樹脂，可列舉芳香族聚酯、聚醯胺醯亞胺、熱塑性聚醯亞胺、聚苯醚(Polyphenylene ether)、聚伸苯醚(polyphenylene oxide)。

【0016】本發明中之F聚合物係含有基於四氟乙烯(以下亦記為「TFE」)之單元之聚合物。F聚合物可為TFE之均聚物，亦可為TFE與能夠與TFE共聚之共聚單體之共聚物。

作為F聚合物，較佳為相對於構成聚合物之所有單元，含有90~100莫耳%TFE單元之F聚合物。又，F聚合物之氟含量較佳為70~76質量%，更佳為72~76質量%。

【0017】作為F聚合物，可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)、TFE與乙烯之共聚物(ETFE)、TFE與丙烯之共聚物、TFE與全氟(烷基乙烯基醚)(以下亦記為「PAVE」)之共聚物(PFA)、TFE與六氟丙烯(以下亦記為「HFP」)之共聚物(FEP)、TFE與氟烷基乙烯(以下亦記為「FAE」)之共聚物、TFE與三氟氯乙烯之共聚物。共聚物可進而含有基於其他共聚單體之單元。

再者，作為PTFE，可列舉具有原纖性之高分子量PTFE、低分子量PTFE、改性PTFE。又，低分子量PTFE或改性PTFE亦包含TFE及極微量之共聚單體(HFP、PAVE、FAE等)之共聚物。

【0018】作為F聚合物，較佳為具有TFE單元及官能基之F聚合物。作為官能基，較佳為含羰基之基、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸基。

官能基可含於F聚合物中之單元，亦可含於聚合物之主鏈之末端基。

又，亦可使用將F聚合物進行電漿處理或輻射處理所得之具有官能基之聚合物。

作為具有官能基之F聚合物，自粉末分散液中之粉末之分散性之觀點而言，較佳為含有TFE單元及具有官能基之單元之F聚合物。作為具有官能基之單元，較佳為具有上述官能基之單元。

作為具有官能基之單體，較佳為具有酸酐殘基之單體，更佳為伊康酸酐、檸康酸酐、5-降莖烯-2,3-二羧酸酐(別稱：雙環庚烯二甲酸酐；以下亦記為「NAH」)及順丁烯二酸酐。

【0019】 作為具有官能基之F聚合物之適宜具體例，可列舉具有如下單元之F聚合物：TFE單元；HFP單元、PAVE單元或FAE單元；及具有官能基之單元。

作為PAVE，可列舉 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下亦記為「PPVE」)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 。

作為FAE，可列舉 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 。

作為該聚合物F之具體例，可列舉相對於構成聚合物之所有單元，分別含有90~99莫耳%TFE單元、0.5~9.97莫耳%HFP單元、PAVE單元或FAE單元、0.01~3莫耳%具有官能基之單元的F聚合物。作為該聚合物F之具體例，可列舉國際公開第2018/16644號所記載之聚合物。

【0020】 F聚合物於380°C時之熔融黏度較佳為 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，更佳為 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

作為F聚合物，較佳為熱熔融性聚合物，更佳為具有較第1液體化合

物之沸點及第2液體化合物之沸點中之任一者更高之熔融溫度的熱熔融性聚合物。作為熱熔融性聚合物之熔融溫度，較佳為140~320°C，更佳為200~320°C，進而較佳為260~320°C。若使用該F聚合物，則易於形成表面平坦性更優異之聚合物層。

【0021】 本發明中之第1液體化合物及第2液體化合物皆為25°C液體化合物，可為水性溶劑，亦可為非水性溶劑。

作為第1液狀化合物，較佳為蒸發速度較高，且不瞬間揮發之化合物。第1液體化合物之蒸發速度較佳為高於第2液體化合物之蒸發速度。換言之，第1液體化合物較佳為具有超過0.3之蒸發速度。第1液狀化合物之沸點為80~260°C，較佳為100~250°C，更佳為120~240°C。於該範圍內，於將粉末分散液塗佈於基板之表面時，賦予粉末分散液良好流動性，於自粉末分散液加熱蒸餾去除液性成分(溶劑等)時，有效地進行第1液狀化合物之揮發。

又，自使粉末之流動性及粉末分散液之黏度良好地平衡之觀點而言，第1液狀化合物之20~25°C時之黏度較佳為5.0 mPa·s以下，更佳為4.0 mPa·s以下。上述黏度之下限通常為0.1 mPa·s。

【0022】 作為第1液狀化合物，較佳為酮、酯、醯胺、醇、亞砷、二醇醚及芳香族烴，更佳為酮、酯、醯胺及芳香族烴。若使用該第1液狀化合物，則易於提高粉末分散液之成膜性。再者，第1液狀化合物可併用2種以上。

作為第1液狀化合物之適宜具體例，可列舉甲基乙基酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、環己酮、環戊酮、甲苯、二甲苯、1,2,4-三甲基苯及1,2,3-三

甲基苯，更佳為甲基乙基酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮及環己酮。再者，該等化合物雖然亦存在其蒸發速度之具體數值不明者，但是明顯具有較下述第2液狀化合物更高之蒸發速度。

【0023】 第2液狀化合物係與上述第1液狀化合物不同之化合物，係蒸發速度相對較低之化合物。具體而言，第2液狀化合物之蒸發速度於將乙酸丁酯之蒸發速度設為1時為0.01~0.3，較佳為0.03~0.20，更佳為0.05~0.15。

又，第2液狀化合物之沸點為140~260°C，較佳為160~240°C，更佳為180~220°C。

若使用蒸發速度及沸點為上述範圍內之第2液狀化合物，則即使於加熱蒸餾去除第1液狀化合物後，亦有充分量之第2液狀化合物殘留於塗膜中，其後以適當速度進行加熱蒸餾去除。因此，第2液狀化合物可更好地發揮使聚合物層之表面平坦性提高之效果。

又，第1液狀化合物之沸點與第2液狀化合物之沸點之差較佳為±40°C以內，更佳為±30°C以內。

【0024】 作為該第2液狀化合物，可列舉二異丁基酮(蒸發速度：0.2，沸點：168°C)、4-羥基-4-甲基-2-戊酮(蒸發速度：0.15，沸點：168°C)、異佛爾酮(蒸發速度：0.026，沸點：215°C)、乙二醇單正丁醚(蒸發速度：0.08，沸點：170°C)、乙二醇單第三丁醚(蒸發速度：0.19，沸點：153°C)、乙酸2-乙氧基乙酯(蒸發速度：0.21，沸點：156°C)、3-甲氧基-3-甲基丁醇(蒸發速度：0.07，沸點：174°C)、乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯(蒸發速度：0.10，沸點：188°C)、丙二醇單丙醚(蒸發速度：0.22，沸點：150°C)、乙酸3-甲氧基丁酯(蒸發速度：0.14，沸點：171°C)、丙二

醇單甲醚丙酸酯(蒸發速度：0.19，沸點：160°C)、及二乙二醇單丁醚(蒸發速度：0.004，沸點：230°C)。再者，該等化合物可併用2種以上。

其中，作為第2液體化合物，較佳為4-羥基-4-甲基-2-戊酮、異佛爾酮、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯及乙酸3-甲氧基丁酯。

該等化合物亦可謂能夠作為界面活性劑(粉末之分散劑)、塑化劑發揮功能之化合物，易於使聚合物層之平坦性進一步提高。

【0025】 粉末分散液所含第2液體化合物之質量相對於第1液體化合物之質量之比(第2液體化合物之含量/第1液體化合物之含量)較佳為未達1，更佳為0.1~0.9，進而較佳為0.2~0.8。於如此以適當之量比含有第1液體化合物及第2液體化合物時，粉末分散液可均衡地發揮良好消泡性及優異成膜性。

【0026】 本發明之粉末分散液自使粉末之分散性進一步提高之觀點而言，較佳為進而含有分散劑。分散劑係具有親水性基及疏水性基之化合物，作為分散劑，較佳為氟系分散劑、矽酮系分散劑及乙炔系分散劑，更佳為氟系分散劑。又，作為分散劑，較佳為非離子性之分散劑。

作為上述親水性基，較佳為聚氧伸烷基及羥基。作為聚氧伸烷基，較佳為聚氧伸乙基及具有氧伸乙基與碳數為3以上之聚氧伸烷基之聚氧伸烷基。另一方面，疏水性基根據分散劑之種類進行適當選擇。於為氟系分散劑之情形時，作為疏水性基，較佳為全氟烷基、具有醚性氧原子之全氟烷基及全氟烯基。

於此情形時，分散劑對於各成分之親和性平衡，除易於進一步提高粉末分散液中之粉末之分散性以外，亦易於進一步提高其成膜性。

【0027】 作為氟系分散劑，較佳為氟單醇及氟聚醇，更佳為氟含量為10~50質量%且羥值為40~100 mgKOH/g之氟單醇，或氟含量為10~50質量%且羥值為10~35 mgKOH/g之氟聚醇。

作為氟單醇，可列舉 $F(CF_2)_6CH_2(OCH_2CH_2)_7-(OCH_2CH(CH_3))OH$ 、
 $F(CF_2)_6CH_2(OCH_2CH_2)_{12}-(OCH_2CH(CH_3))OH$ 、
 $F(CF_2)_6CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_7-(OCH_2CH(CH_3))OH$ 、
 $F(CF_2)_6CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{12}-(OCH_2CH(CH_3))OH$ 、
 $F(CF_2)_4CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_7-(OCH_2CH(CH_3))OH$ 、
 $F(CF_2)_4CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{12}-(OCH_2CH(CH_3))OH$ 。

【0028】 作為氟聚醇，可列舉含有基於氟(甲基)丙烯酸酯之單元、及基於聚氧伸烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯之單元的聚合物。再者，該聚合物為F聚合物以外之聚合物。

【0029】 作為前者之(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 、
 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_4F$ 、 $CH_2=CClC(O)OCH_2CH_2(CF_2)_4F$ 、
 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 、
 $CH_2=CH_3C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 。

【0030】 作為後者之(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉 $CH_2=C(CH_3)C(O)(OCH_2CH_2)_4OH$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)(OCH_2CH_2)_9OH$ 、
 $CH_2=C(CH_3)C(O)(OCH_2CH_2)_{23}OH$ 、
 $CH_2=C(CH_3)C(O)(OCH_2CH_2)_{66}OH$ 、
 $CH_2=C(CH_3)C(O)(OCH_2CH_2)_{90}OH$ 、
 $CH_2=C(CH_3)C(O)(OCH_2CH_2)_{120}OH$ 、 $CH_2=CHC(O)(OCH_2CH_2)_4OH$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_4\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_8\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_9\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{13}\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-$
 $(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-$
 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 。

【0031】 相對於粉末分散液之粉末之比率較佳為10質量%以上，更佳為20～50質量%。於此情形時，易於形成物性(尤其電特性)優異之聚合物層。

相對於粉末分散液之第1液狀化合物與第2液狀化合物之合計之比率(溶劑之比率)較佳為15～55質量%，更佳為25～50質量%。於此情形時，粉末分散液之塗佈性優異，且成膜性亦易於提高。

又，於粉末分散液含有分散劑時，相對於該粉末分散液之比率較佳為0.1～10質量%，更佳為0.5～5質量%。於此情形時，粉末分散液中之粉末之分散性進一步提高，聚合物層之物性易於進一步提高。

【0032】 進而，粉末分散液可於無損本發明之效果之範圍內含有其他材料。其他材料可溶解於粉末分散液，亦可不溶解。

該其他材料可為非硬化性樹脂，亦可為硬化性樹脂。

作為非硬化性樹脂，可列舉熱熔融性樹脂、非熔融性樹脂。作為熱熔融性樹脂，可列舉熱塑性聚醯亞胺。作為非熔融性樹脂，可列舉硬化性樹脂之硬化物。

【0033】 作為硬化性樹脂，可列舉具有反應性基之聚合物、具有反應性基之低聚物、低分子化合物、具有反應性基之低分子化合物。作為反

應性基，可列舉含羰基之基、羥基、胺基、環氧基。

作為硬化性樹脂，可列舉：環氧樹脂、熱硬化性聚醯亞胺、作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、硬化性丙烯酸樹脂、酚樹脂、硬化性聚酯樹脂、硬化性聚烯烴樹脂、改性聚苯醚樹脂、多官能氰酸酯樹脂、多官能順丁烯二醯亞胺-氰酸酯樹脂、多官能性順丁烯二醯亞胺樹脂、乙烯酯樹脂、脲樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、黑色素樹脂、胍胺樹脂、三聚氰胺-脲共縮合樹脂。

【0034】 作為環氧樹脂之具體例，可列舉萘型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、烷酚酚醛清漆型環氧樹脂、芳烷基型環氧樹脂、聯苯酚型環氧樹脂。

作為雙順丁烯二醯亞胺樹脂，可列舉日本專利特開平7-70315號公報所記載之樹脂組合物(BT樹脂)、國際公開第2013/008667號所記載之樹脂。

聚醯胺酸通常具有能夠與F聚合物所具有之上述官能基反應之反應性基。

作為形成聚醯胺酸之二胺、多元羧酸二酐，可列舉日本專利第5766125號公報之[0020]、日本專利第5766125號公報之[0019]、日本專利特開2012-145676號公報之[0055]、[0057]等所記載之化合物。

【0035】 作為熱熔融性樹脂，可列舉熱塑性聚醯亞胺等熱塑性樹脂、硬化性樹脂之熱熔融性之硬化物。

作為熱塑性樹脂，可列舉聚酯樹脂、聚烯烴樹脂、苯乙烯樹脂、聚

碳酸酯、熱塑性聚醯亞胺、聚芳酯、聚砜、聚芳砜、芳香族聚醯胺、芳香族聚醚醯胺、聚苯硫醚、聚芳醚酮、聚醯胺醯亞胺、液晶性聚酯、聚苯醚，較佳為熱塑性聚醯亞胺、液晶性聚酯及聚苯醚。

又，作為該其他材料，亦可列舉觸變性賦予劑、消泡劑、無機填料、反應性烷氧基矽烷、脫水劑、塑化劑、耐候劑、抗氧化劑、熱穩定劑、潤滑劑、抗靜電劑、增白劑、著色劑、導電劑、脫模劑、表面處理劑、黏度調節劑、阻燃劑。

【0036】 粉末分散液之25°C時之黏度較佳為1000 mPa·s以下，更佳為50~1000 mPa·s，進而較佳為100~500 mPa·s。於此情形時，粉末分散液不僅分散性優異，而且塗佈性或與不同種類之樹脂材料之清漆之相容性亦優異。又，根據本發明，易於製備(製造)如此相對較低黏度之粉末分散液。

又，粉末分散液之觸變比(η_1/η_2)較佳為1~2.5，更佳為1.2~2。於此情形時，粉末分散液不僅分散性優異，而且聚合物層之均質性亦易於提高。

【0037】 本發明之粉末分散液可混合上述粉末、第1液體化合物及第2液體化合物進行製造。可一起混合粉末、第1液體化合物及第2液體化合物，亦可將該等以任意組合依次混合。本發明之粉末分散液較佳為預先混合第1液體化合物及第2液體化合物，獲得含有該等之液狀組合物後，將粉末混合於該液狀組合物而進行製備。即，作為本發明之粉末分散液之製造方法，較佳為混合粉末、與含有第1液體化合物及第2液體化合物之液狀組合物之方法。以此順序，混合粉末、第1液體化合物及第2液體化合物，則粉末分散液不易起泡。

【0038】 作為本發明之附樹脂基板之製造方法中之基板，較佳為金屬箔，更佳為壓延銅箔、電解銅箔等銅箔。於金屬箔之表面，可設有防銹層(鉻酸鹽等氧化物皮膜等)、耐熱層、粗化處理層、矽烷偶合劑處理層。

金屬箔之表面之十點平均粗糙度較佳為 $0.2\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 。於此情形時，金屬箔與聚合物層之剝離強度(密接性)易於提高。

粉末分散液向基板表面之塗佈可藉由噴霧法、輥塗法、旋轉塗佈法、凹版塗佈法、微凹版塗佈法、凹版膠版法、刮塗法、接觸塗佈法、棒式塗佈法、模嘴塗佈法、噴注式梅爾棒(fountain meyer bar)法、狹縫式模嘴塗佈法等方法進行實施。

【0039】 藉由將粉末分散液塗佈於基板表面，於基板表面形成粉末分散液之膜。繼而藉由加熱至第1液體化合物及第2液體化合物之沸點以上，自粉末分散液之膜除去第1液體化合物及第2液體化合物，進而藉由加熱至F聚合物之焙燒溫度，形成含有經焙燒之F聚合物之聚合物層。

用以使液體化合物揮發除去之溫度較佳為未達F聚合物之熔融溫度，F聚合物之焙燒溫度較佳為F聚合物之熔融溫度以上。由於液體化合物之沸點與F聚合物之熔融溫度通常不同，故加熱較佳為以至少2階段之溫度進行。再者，F聚合物之焙燒溫度取決於F聚合物之熔融溫度，較佳為 400°C 以下。

作為加熱之方法，可列舉使用烘箱之方法、使用通風乾燥爐之方法、照射紅外線等熱線之方法。

加熱可於常壓下及減壓下之任一狀態下進行。

又，作為加熱環境，可為氧化性氣體環境(氧氣等)、還原性氣體環境(氫氣等)、惰性氣體環境(氮氣、氬氣、氫氣、氦氣等)中之任一者。

【0040】 根據本發明之附樹脂基板之製造方法，可獲得具有基板及聚合物層之2層結構之附樹脂基板，上述聚合物層相接於基板之一表面。又，亦可使用所獲得之2層結構之附樹脂基板，重複本發明之製造方法，藉此獲得於基板之兩個表面具有聚合物層之3層結構之附樹脂基板。

藉由本發明所得之附樹脂基板之聚合物層之厚度較佳為未達20 μm ，更佳為未達10 μm ，特佳為0.1~8 μm 。根據本發明，即使為該較薄聚合物層，亦可以較高表面平坦性形成。

藉由本發明所得之附樹脂基板之聚合物層與基板之剝離強度亦較高。該剝離強度較佳為7 N/cm以上，更佳為10 N/cm以上，進而較佳為13 N/cm以上。

【0041】 又，藉由本發明所得之附樹脂基板可將其聚合物層表面作為積層面，與其他基板積層，而製成具有3層以上之層結構之積層體。作為此種積層體，例如可列舉：具有基板/聚合物層/其他基板之層結構之積層體、具有基板/聚合物層/其他基板/聚合物層/基板之層結構之積層體。作為其他基板，可列舉金屬箔或樹脂板等。

【0042】 藉由本發明所得之附樹脂基板或上述積層體具備由F聚合物之粉末形成之聚合物層，因此耐熱性、電特性、耐化學品性(耐蝕刻性)等物性優異，作為軟性印刷配線基板、剛性印刷配線基板等印刷配線基板材料有用。

例如，若附樹脂基板之基板或上述積層體之其他基板為金屬箔，則可藉由對該金屬箔進行蝕刻處理而加工成特定圖案之金屬導體配線(傳輸電路)之方法、或將金屬箔以電鍍法(半加成法、改良型半加成法等)加工成金屬導體配線之方法，而製造印刷配線基板。

【0043】 該印刷配線基板依序具有金屬導體配線及聚合物層。作為該結構，可列舉金屬導體配線/聚合物層、金屬導體配線/聚合物層/金屬導體配線。

印刷配線基板中，於金屬導體配線上形成層間絕緣膜，亦可於層間絕緣膜上進而形成金屬導體配線。層間絕緣膜亦可藉由上述粉末分散液形成。又，亦可於金屬導體配線上積層阻焊劑或覆蓋層膜。阻焊劑或覆蓋層膜亦可藉由上述粉末分散液形成。

【0044】 作為印刷配線基板之具體態樣，可列舉使上述層結構多層化之多層印刷配線基板。

作為多層印刷配線基板之適宜態樣，可列舉多層印刷配線基板之最外層為聚合物層，且具有1個以上金屬導體配線/聚合物層之層結構之態樣。

該態樣之多層印刷配線基板之最外層之耐熱性優異，即便由於加工時之加熱，例如回流焊步驟之300℃之加熱，亦不易產生異常。

【0045】 若將本發明之聚合物分散液含浸於織布，進而加熱織布，焙燒粉末，則可獲得被覆有粉末之焙燒物之被覆織布。

織布係耐受加熱之耐熱性織布，作為織布，較佳為玻璃纖維織布、碳纖維織布、芳香族聚醯胺纖維織布及金屬纖維織布，更佳為玻璃纖維織布及碳纖維織布，自電絕緣性之觀點而言，進而較佳為由JIS R 3410：2006所規定之電絕緣用E玻璃紗線構成之平織之玻璃纖維織布。織布自提高與焙燒物之密接著性之觀點而言，可利用矽烷偶合劑進行處理。

【0046】 作為使本發明之粉末分散液含浸於織布之方法，可列舉將織布浸漬於粉末分散液中之方法、或將粉末分散液塗佈於織布之方法。本

發明之粉末分散液由於含有與其他材料之接著性優異之F聚合物，故即使浸漬次數或塗佈次數較少，亦可獲得織布與F聚合物牢固地接著，且聚合物含量較高之被覆織布。

使織布加熱之方法可根據粉末分散液所含之液性成分之種類酌情決定，通常採用於80~260°C之環境下乾燥，進而於300~400°C之環境下使粉末焙燒之方法。

【0047】 所得之被覆織布由於焙燒物含有F聚合物，故焙燒物與織布之密接接著性較高，表面平坦性較高，變形較少等特性優異。使該織布與金屬箔熱壓接合所得之積層體由於剝離強度較高，不易翹曲，故可較好地用作印刷基板材料。

又，若將包含織布之本發明之粉末分散液塗佈於基材之表面，進行加熱，則可形成包含粉末之焙燒物及織布之被覆織布層，亦可製造依序積層有基材及被覆織布層之積層體。

【0048】 以上對本發明之粉末分散液、粉末分散液之製造方法及附樹脂基板之製造方法進行說明，但本發明並非限定於上述實施形態之結構。

例如，本發明之粉末分散液可於上述實施形態之結構中追加具有其他任意結構，亦可與產生相同作用之任意結構置換。

又，本發明之粉末分散液之製造方法及附樹脂基板之製造方法可分別於上述實施形態之結構中，追加具有其他任意步驟，亦可與產生相同作用之任意步驟置換。

[實施例]

【0049】 以下藉由實施例對本發明詳細地進行說明，但本發明並非

限定於該等。

1.各成分之準備

[F聚合物]

F聚合物1：依次含有98.0莫耳%、0.1莫耳%、1.9莫耳%之TFE單元、NAH單元及PPVE單元之共聚物(熔融溫度：300°C，380°C時之熔融黏度： 3×10^5 Pa·s)

F聚合物2：依次含有97.5莫耳%、2.5莫耳%之TFE單元及PPVE單元之共聚物(熔融溫度305°C，380°C時之熔融黏度： 3×10^5 Pa·s)

[粉末]

粉末1：D50為1.8 μm，D90為5.2 μm之含有F聚合物1之粉末

粉末2：D50為18.8 μm，D90為52.3 μm之含有F聚合物2之粉末

[分散劑]

氟系分散劑1：依次含有81莫耳%、19莫耳%之基於 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 之單元及基於 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ 之單元，氟含量為35質量%且經值為19 mgKOH/g之聚合物

【0050】 2.粉末分散液之製造

(例1)

首先，準備含有氟系分散劑1及乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯(蒸發速度：0.10，沸點：188°C)之分散劑溶液。再者，使分散劑溶液中所含之氟系分散劑1之量為33質量%。

其次，混合該分散劑溶液與N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP；沸點：202°C，黏度(20°C)：1.89 mPa·s)，製備液狀組合物。

繼而，將該液狀組合物及粉末1加入坩堝中後，向坩堝內加入氧化鋯球。之後，以150 rpm轉動坩堝1小時，使粉末1分散於液狀組合物，獲得粉末分散液1(黏度：120 mPa·s)。

再者，使粉末分散液1中所含之粉末1之量為40質量%，使氟系分散劑1之量為5質量%，使乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯之量為10質量%，使NMP之量為45質量%。

【0051】 (例2(比較例))

除使用NMP代替乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯以外，與例1同樣地獲得粉末分散液2(黏度：100 mPa·s)。

再者，使粉末分散液2中所含之粉末1之量為40質量%，使氟系分散劑1之量為5質量%，使NMP之量為55質量%。

【0052】 (例3)

除使用粉末2代替粉末1以外，與例1同樣地獲得粉末分散液3(黏度：180 mPa·s)。

【0053】 (例4(比較例))

除使用三乙二醇單丁醚(蒸發速度：未達0.01，沸點：271°C)代替乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯以外，與例3同樣地獲得粉末分散液4(黏度：1500 mPa·s)。

【0054】 (例5(比較例))

除使用乙二醇單乙醚(蒸發速度：0.38，沸點：136°C)代替乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯以外，與例3同樣地獲得粉末分散液5(黏度：800 mPa·s)。

【0055】 (例6(比較例))

除使用NMP代替乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯以外，與例3同樣地獲得粉末分散液6(黏度：80 mPa·s)。

再者，使粉末分散液6中所含之粉末2之量為40質量%，使氟系分散劑1之量為5質量%，使NMP之量為55質量%。

【0056】 3.評估

3-1.消泡性之評估

於製備(製造)粉末分散液時，確認直至起泡消失之時間，依照以下基準進行評估。

[評估基準]

○：未達3小時

△：3小時以上且未達6小時

×：6小時以上

【0057】 3-2.成膜性之評估

首先，藉由反向凹版法卷對卷地將粉末分散液塗佈於厚度為18 μm之銅箔(基板)之表面，形成液狀覆膜。

其次，將形成有該液狀覆膜之銅箔置於120°C之乾燥爐5分鐘，藉由加熱使其乾燥。其後，於氫氣環境下之遠紅外線烘箱中，將乾燥覆膜以380°C加熱3分鐘。

藉此，製造於銅箔之表面形成有聚合物層之附樹脂銅箔。再者，聚合物層之厚度為4 μm。

【0058】 繼而，藉由酸溶液自所得之附樹脂銅箔除去所有銅箔，獲得聚合物層單一體。

繼而，於螢光燈下以目視對該聚合物層之中央部進行觀察，並且利

用光干涉顯微鏡對聚合物層表面之中央部及端部進行觀察，對厚度之不均(平坦性是否良好)依照以下基準進行評估。

[評估基準]

○：於螢光燈下未觀察到聚合物層之厚度不均，利用光干涉顯微鏡所觀察到之聚合物層表面之中央部與端部之膜厚差為10%以下。

△：於螢光燈下未觀察到聚合物層之厚度不均，利用光干涉顯微鏡所觀察到之聚合物層表面之中央部與端部之膜厚差超過10%。

×：於螢光燈下觀察到聚合物層之厚度不均，利用光干涉顯微鏡所觀察到之聚合物層表面之中央部與端部之膜厚差超過10%。

【0059】 以上結果示於表1。

[表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
消泡性	○	×	△	△	×	×
成膜性	○	△	○	-	×	×

例1及例3之粉末分散液之消泡性及成膜性兩者皆良好。相對於此，例2及例4～例6之粉末分散液之消泡性及成膜性中之至少一者為不良。又，使用例4之粉末分散液，以「3-2.成膜性之評估」之條件所形成之塗膜乾燥不充分，無法評估。

[產業上之可利用性]

【0060】 本發明之粉末分散液可用於膜、含浸物(預浸料等)、積層體(附樹脂銅箔等附樹脂基板)等之製造，可用於要求脫模性、電特性、撥水撥油性、耐化學品性、耐候性、耐熱性、滑動性、耐磨性等之用途。又，附樹脂基板可加工成天線零件、印刷配線板、功率半導體之絕緣層、飛機用零件、汽車用零件等而使用。

再者，將於2019年04月11日提出申請之日本專利申請2019-075499

號之說明書、申請專利範圍及摘要之所有內容引用於本文，作為本發明之說明書之內容而引入。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種粉末分散液，其含有四氟乙烯系聚合物之粉末、沸點為80~260℃之第1液體化合物、及第2液體化合物，該第2液體化合物與上述第1液體化合物不同，於將乙酸丁酯之蒸發速度設為1時之蒸發速度為0.01~0.3，且沸點為140~260℃，其中

上述粉末分散液所含上述第2液體化合物之質量相對於上述第1液體化合物之質量之比未達1，

上述第1液體化合物為酮、酯、醯胺或芳香族烴，

上述第2液體化合物為二異丁基酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、異佛爾酮、乙二醇單正丁醚、乙二醇單第三丁醚、乙酸-2-乙氧基乙酯、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯、丙二醇單丙醚、乙酸3-甲氧基丁酯、丙二醇單甲醚丙酸酯或二乙二醇單丁醚，

上述粉末之平均粒徑為40 μm以下，

上述粉末分散液所含上述粉末之量為10質量%以上，且

上述四氟乙烯系聚合物為熔融溫度為140~320℃之熱熔融性聚合物。

【請求項2】

如請求項1之粉末分散液，其中上述第2液體化合物為4-羥基-4-甲基-2-戊酮、異佛爾酮、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙酸3-甲氧基3-甲基丁酯或乙酸3-甲氧基丁酯。

【請求項3】

如請求項1或2之粉末分散液，其中上述四氟乙烯系聚合物係具有基

於四氟乙烯之單元及官能基之聚合物。

【請求項4】

如請求項3之粉末分散液，其中上述聚合物係具有基於四氟乙烯之單元及基於具有官能基之單體之單元的聚合物。

【請求項5】

如請求項1或2之粉末分散液，其進而含有具有親水性基及疏水性基之分散劑，上述親水性基具有聚氧伸烷基或羥基，上述疏水性基具有全氟烷基、具有醚性氧原子之全氟烷基或全氟烯基。

【請求項6】

如請求項1或2之粉末分散液，其中上述粉末分散液於25°C時之黏度為1000 mPa·s以下。

【請求項7】

一種粉末分散液之製造方法，其係製造如請求項1至6中任一項之粉末分散液之方法，其係混合上述粉末與含有上述第1液體化合物及上述第2液體化合物之液狀組合物，而獲得粉末分散液。

【請求項8】

一種附樹脂基板之製造方法，其將如請求項1至6中任一項之粉末分散液塗佈於基板之表面，進行加熱，除去上述第1液體化合物及上述第2液體化合物，並且焙燒上述四氟乙烯系聚合物，形成含有上述四氟乙烯系聚合物之聚合物層，獲得具備上述基板及上述聚合物層之附樹脂基板。

【請求項9】

如請求項8之製造方法，其中上述聚合物層之厚度未達20 μm。