(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0129373
(43) 공개일자 2023년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08L 27/18* (2006.01) *B32B 15/082* (2006.01)
*C08J 3/20* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
*C08K 3/22* (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
*C08K 9/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08L 27/18* (2013.01)
*B32B 15/082* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7012159
(22) 출원일자(국제) 2021년12월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/048874
(87) 국제공개번호 WO 2022/149551
국제공개일자 2022년07월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-001123 2021년01월06일 일본(JP)
JP-P-2021-083690 2021년05월18일 일본(JP)

(71) 출원인
**에이지씨 가부시키가이샤**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
(72) 발명자
**후지오카 오사무**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 나이
**가사이 와타루**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **테트라플루오로에틸렌계 폴리머 조성물의 제조 방법, 조성물, 금속 피복 적층체 및 연신 시트**

## (57) 요 약

테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 분산 안정성이 우수한 조성물 및 그 제조 방법의 제공. 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자와 무기 산화물 입자를 혼합하여 혼합물로 하고, 또한 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자와 상기 혼합물을 혼합하는, 조성물의 제조 방법.

(52) CPC특허분류
***C08J 3/20*** (2013.01)
***C08J 5/18*** (2021.05)
***C08K 3/22*** (2013.01)
***C08K 3/36*** (2013.01)
***C08K 9/04*** (2013.01)
*C08L 2205/025* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자와 무기 산화물 입자를 혼합하여 혼합물로 하고, 또한 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자와 상기 혼합물을 혼합하는, 조성물의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자가 물에 분산된 분산액을 상기 혼합물과 혼합하는, 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 이, 주사슬 탄소수 $1 \times 10^6$ 개당, 10 ~ 5000 개의 카르보닐기 함유기를 갖는 폴리머인, 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 가 폴리테트라플루오로에틸렌인, 제조 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 산화규소인, 제조 방법.

### 청구항 6

카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 상기 무기 산화물 입자의 평균 입경이 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자의 평균 입경에 대해 1 ~ 1000 % 의 범위에 있고, 상기 무기 산화물 입자의 함유량이, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자와 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자와 상기 무기 산화물 입자의 합계 질량에 대해 5 ~ 75 질량% 인, 조성물.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

또한 방향족 폴리머를 포함하는, 조성물.

### 청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

또한 물을 포함하는, 조성물.

### 청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 가 폴리테트라플루오로에틸렌인, 조성물.

**청구항 10**

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 산화규소인, 조성물.

**청구항 11**

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 합계 질량에 대한 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 질량이 25 질량% 이상인, 조성물.

**청구항 12**

금속박과, 상기 금속박의 적어도 어느 일방의 표면에 형성된 폴리머층을 갖는 금속 피복 적층체로서, 상기 폴리머층이, 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 상기 무기 산화물 입자의 함유량이 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과 상기 폴리테트라플루오로에틸렌과 상기 무기 산화물 입자의 합계 질량에 대하여 5 ~ 75 질량% 인, 금속 피복 적층체.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 폴리머층이 또한 방향족 폴리머를 함유하는, 금속 피복 적층체.

**청구항 14**

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 폴리머층의 두께가 50 ㎛ 이상인, 금속 피복 적층체.

**청구항 15**

카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 상기 무기 산화물 입자의 함유량이 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과 상기 폴리테트라플루오로에틸렌과 상기 무기 산화물 입자의 합계 질량에 대해 5 ~ 75 질량% 인, 연신 처리된 연신 시트.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자 및 무기 산화물 입자를 포함하는 조성물의 제조 방법, 그 조성물 및 금속 피복 적층체 및 연신 시트에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 테트라플루오로에틸렌계 폴리머는, 저유전율 및 저유전 정접과 같은 전기 특성이 우수한 점에서, 최근에는 프린트 기판의 재료로서 주목받고 있다. 특허문헌 1 에는 복수 종의 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 무기 입자를 포함하는 조성물로부터 형성되는 성형물이, 고열전도율 또한 저유전 정접이고, 광범위한 유전율을 갖는, 고주파의 프린트 기판으로서 기재되어 있다.

### *선행기술문헌*

#### *특허문헌*

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2020-050860호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 그러나 특허문헌 1 에 기재된 조성물은, 성분간의 상호 작용이 충분하지 않아, 분산 안정성이 충분하지 않다.
그 때문에, 그것으로부터 형성된 성형물은, 무기 입자의 응집에 의해, 그 물성이 충분히 발현되기 어려울 뿐만 아니라, 무기 입자가 박락되기 쉽다는 과제가 있다.

[0005] 또한 상기 성형물과 다른 수지나 금속과의 접착성의 추가적인 향상과, 상기 성형물의 선팽창성의 추가적인 저감이, 프린트 기판 재료, 특히 고주파용의 리지드 프린트 기판 재료에 요구되고 있다.

[0006] 본 발명자들은, 분산 안정성이 우수하고, 또 다른 수지나 금속과의 접착성이 우수하고 선팽창률이 낮은 성형물을 형성할 수 있는, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 무기 산화물 입자를 포함하는 조성물, 그 제조 방법 및 그 조성물을 갖는 금속 피복 적층체를 알아내었다. 본 발명은, 이러한 조성물, 그 제조 방법 및 특히 리지드 프린트 기판 재료로서 유용한 금속 피복 적층체 및 연신 시트의 제공을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 하기의 양태를 갖는다.

[0008] [1] 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자와 무기 산화물 입자를 혼합하여 혼합물로 하고, 또한 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자와 상기 혼합물을 혼합하는, 조성물의 제조 방법.

[0009] [2] 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자가 물에 분산된 분산액을 상기 혼합물과 혼합하는, [1] 에 기재된 제조 방법.

[0010] [3] 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 이, 주사슬 탄소수 $1 \times 10^6$ 개당, 10 ~ 5000 개의 카르보닐기 함유기를 갖는 폴리머인, [1] 또는 [2] 에 기재된 제조 방법.

[0011] [4] 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 가 폴리테트라플루오로에틸렌인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0012] [5] 상기 무기 산화물이 산화규소인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0013] [6] 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 상기 무기 산화물 입자의 평균 입경이 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자의 평균 입경에 대해 1 ~ 1000 % 의 범위에 있고, 상기 무기 산화물 입자의 함유량이, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 의 입자와 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 입자와 상기 무기 산화물 입자의 합계 질량에 대해 5 ~ 75 질량% 인, 조성물.

[0014] [7] 또한 방향족 폴리머를 포함하는, [6] 에 기재된 조성물.

[0015] [8] 또한 물을 포함하는, [6] 또는 [7] 에 기재된 조성물.

[0016] [9] 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 가 폴리테트라플루오로에틸렌인, [6] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0017] [10] 상기 무기 산화물이 산화규소인, [6] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0018] [11] 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 합계 질량에 대한 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) 의 질량이 25 질량% 이상인, [6] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0019] [12] 금속박과, 상기 금속박의 적어도 어느 일방의 표면에 형성된 폴리머층을 갖는 금속 피복 적층체로서, 상기 폴리머층이, 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 상기 무기 산화물 입자의 함유량이 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과 상기 폴리테트라플루오로에틸렌과 상기 무기 산화물 입자의 합계 질량에 대

하여 5 ~ 75 질량% 인, 금속 피복 적층체.

[0020] [13] 상기 폴리머층이 또한 방향족 폴리머를 함유하는, [12] 에 기재된 금속 피복 적층체.

[0021] [14] 상기 폴리머층의 두께가 50 ㎛ 이상인, [12] 또는 [13] 에 기재된 금속 피복 적층체.

[0022] [15] 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 상기 무기 산화물 입자의 함유량이 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과 상기 폴리테트라플루오로에틸렌과 상기 무기 산화물 입자의 합계 질량에 대해 5 ~ 75 질량% 인, 연신 처리된 연신 시트.

## *발명의 효과*

[0023] 본 발명에 의하면, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자 및 무기 산화물 입자를 함유하고, 분산 안정성이 우수한 조성물 및 그 제조 방법이 제공된다. 이러한 조성물은, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 및 무기 산화물의 각각의 물성을 구비하고, 접착성과 저선팽창성이 우수하고, 성분의 박락이 억제된 성형물을 형성할 수 있다. 본 발명에 의하면, 프린트 기판 재료, 특히 리지드 프린트 기판 재료로서 유용한 금속 피복 적층체 및 연신 시트가 제공된다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0024] 이하의 용어는 이하의 의미를 갖는다.

[0025] 「테트라플루오로에틸렌계 폴리머」란, 테트라플루오로에틸렌 (이하, 「TFE」라고도 기재한다) 에 기초하는 단위를 함유하는 폴리머이다.

[0026] 「폴리머의 용융 온도 (융점)」는, 시차 주사 열량 측정 (DSC) 법으로 측정한 융해 피크의 최댓값에 대응하는 온도이다.

[0027] 「폴리머의 유리 전이점 (Tg)」은, 동적 점탄성 측정 (DMA) 법으로 폴리머를 분석하여 측정되는 값이다.

[0028] 「입자의 D50」은, 대상물의 평균 입경으로, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 입자의 체적 기준 누적 50 % 직경이다. 즉, 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포를 측정하고, 입자의 집단의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 50 % 가 되는 점의 입경이다.

[0029] 「입자의 D90」은, 「D50」과 동일하게 하여 구해지는 입자의 체적 기준 누적 90 % 직경이다.

[0030] 「액상물의 점도」는, B 형 점도계를 사용하여, 실온하 (25 ℃) 에서 회전수가 30 rpm 인 조건하에서 대상물에 대해 측정되는 값이다. 측정을 3 회 반복하고, 3 회분의 측정값의 평균값으로 한다.

[0031] 폴리머에 있어서의 「모노머에 기초하는 단위」란, 중합에 의해 모노머 1 분자로부터 직접 형성된 원자단, 및 생성된 폴리머를 처리함으로써 상기 원자단의 일부가 다른 구조로 변환되어 이루어지는 원자단을 의미한다. 이하, 모노머 a 에 기초하는 단위를, 간단히 「모노머 a 단위」라고도 기재한다.

[0032] 본 발명의 제조 방법 (이하, 본법이라고도 기재한다) 은, 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) (이하, 「F 폴리머 (1)」이라고도 기재한다) 의 입자 (이하, 「본 입자 (1)」이라고도 기재한다) 와 무기 산화물 입자 (이하, 「본 무기 입자」라고도 기재한다) 를 혼합하여 혼합물로 하고, 또한 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (1) 과는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (2) (이하, 「F 폴리머 (2)」라고도 기재한다) 의 입자 (이하, 「본 입자 (2)」라고도 기재한다) 와 상기 혼합물을 혼합하는, 조성물의 제조 방법이다. 이하, F 폴리머 (1) 과 F 폴리머 (2) 를 통합하여 「F 폴리머」라고도 기재한다.

[0033] 본법에 의하면, 분산 안정성이 우수한 조성물이 얻어진다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 그 작용 기구는 이하로 추정된다.

[0034] 테트라플루오로에틸렌계 폴리머는 강직성이 풍부하고, 다른 성분과의 친화성이 매우 낮은 폴리머이기 때문에, 분산액 등의 조성물을 조제할 때에는, 전단에 의해 그 분산성을 개량하는 것이 일반적이다. 그러나, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머는, 전단에 의해 피브릴화 등의 변질이 일어나 응집되어, 조성물의 분산 안정성을 저하시키기 쉽다. 특히 F 폴리머 (2) 가 폴리테트라플루오로에틸렌인 경우나, 조성물이 액상 조성물 (분산액), 특히 고극성인 물을 분산매로 하는 분산액인 경우에 있어서는, 이러한 경향이 현저해진다.

[0035] 그래서, 본법에 있어서는, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 미리 혼합한 후에, 추가로 본 입자 (2) 를 혼합하여 조성물을 제조한다. F 폴리머 (1) 은, 소정의 관능기를 갖고, 분자 집합체 레벨로 미소 구정 (球晶) 을 형성하기 쉽고, 그 표면에는 미소한 요철 구조를 갖기 쉽다. 이 때문에, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자의 혼합시에 본 입자 (1) 의 형질은 손상되지 않고, 그 혼합물은 본 입자 (1) 과 본 무기 입자의 의사적인 합착체를 형성하고 있는 것으로도 생각된다. 이러한 본 무기 입자를 포함하는 단단한 합착체가, 본 입자 (2) 의 혼합시의 전단력을 완충시키고, F 폴리머 (2) 의 변질을 억제시키면서, F 폴리머 (2) 와 고도로 친화되기 때문에, 분산 안정성이 우수한, F 폴리머 (1), F 폴리머 (2) 및 본 무기 입자를 포함하는 조성물이 얻어진 것으로 생각된다.

[0036] 본법에 있어서의 F 폴리머 (1) 은, 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기 중 적어도 어느 일방을 갖는다.

[0037] 카르보닐기 함유기는 카르보닐기 (>C(O)) 를 포함하는 기이다. 카르보닐기 함유기로는, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아미드기, 이소시아네이트기, 카르바메이트기 ($-OC(O)NH_2$), 산 무수물 잔기 (-C(O)OC(O)-), 이미드 잔기 (-C(O)NHC(O)- 등) 및 카르보네이트기 (-OC(O)O-) 가 바람직하고, 산 무수물 잔기가 보다 바람직하다.

[0038] 수산기 함유기로는, 알코올성 수산기를 함유하는 기가 바람직하고, $-CF_2CH_2OH$ 및 $-C(CF_3)_2OH$ 가 보다 바람직하다.

[0039] F 폴리머 (1) 이 카르보닐기 함유기를 갖는 경우, F 폴리머에 있어서의 카르보닐기 함유기의 수는, 주사슬 탄소수 $1 \times 10^6$ 개당, 10 ~ 5000 개가 바람직하고, 50 ~ 4000 개가 보다 바람직하고, 100 ~ 2000 개가 더욱 바람직하다. 이 경우, F 폴리머 (1) 이 본 무기 입자 또는 F 폴리머 (2) 와 상호 작용하기 쉽고, 조성물이 가공성이나 안정성이 우수하기 쉽다. 또한, F 폴리머에 있어서의 카르보닐기 함유기의 수는, 폴리머의 조성 또는 국제 공개 제2020/145133호에 기재된 방법에 의해 정량할 수 있다.

[0040] F 폴리머 (1) 이 카르보닐기 함유기를 갖는 경우, 카르보닐기 함유기는 폴리머가 함유하는 단위에 포함되어 있어도 되고, 폴리머 주사슬의 말단기에 포함되어 있어도 된다. 후자의 폴리머로는, 중합 개시제, 연쇄 이동제 등에서 유래하는 말단기로서 카르보닐기 함유기를 갖는 폴리머나, 플라즈마 처리, 전리선 처리나 방사선 처리에 의해 조제된, 카르보닐기 함유기를 갖는 폴리머를 들 수 있다.

[0041] F 폴리머 (1) 의 불소 함유량은 70 ~ 76 질량% 인 것이 바람직하다. 이러한 불소 함유량이 높은 F 폴리머 (1) 은, F 폴리머 (1) 의 전기 물성 등의 물성이 우수한 반면, 극성이 낮기 때문에, 응집되기 쉽다. 그 때문에 예를 들어 분산액을 조제했을 때에, 그 분산성이 저하되기 쉽다. 본법에 의하면, 이러한 분산액에 있어서도, 전체의 F 폴리머 (1) 의 물성이 손상되지 않고, 분산성이 우수한 조성물이 얻어진다. 또한, 조성물로 형성되는 성형물로부터의 본 무기 입자의 박락도 억제되어, 저선팽창성이 우수한 성형물이 얻어진다.

[0042] F 폴리머 (1) 의 융융 온도는 200 ℃ 이상이 바람직하고, 260 ℃ 이상이 보다 바람직하다. F 폴리머 (1) 의 융융 온도는, 325 ℃ 이하가 바람직하고, 320 ℃ 이하가 보다 바람직하다. F 폴리머 (1) 의 융융 온도는, 260 ℃ 이상 325 ℃ 이하가 특히 바람직하다.

[0043] F 폴리머 (1) 의 유리 전이점은, 50 ℃ 이상이 바람직하고, 75 ℃ 이상이 보다 바람직하다. F 폴리머 (1) 의 유리 전이점은, 150 ℃ 이하가 바람직하고, 125 ℃ 가 보다 바람직하다.

[0044] F 폴리머 (1) 로는, TFE 단위 및 에틸렌 단위를 포함하는 폴리머, TFE 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (이하, PAVE 라고도 기재한다) 에 기초하는 단위 (이하, PAVE 단위라고도 기재한다) 를 포함하는 폴리머 (이하, PFA 라고도 기재한다), 및 TFE 와 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 코폴리머 (이하, FEP 라고도 기재한다) 가 바람직하고, PFA 및 FEP가 보다 바람직하고, PFA 가 더욱 바람직하다. 이들 폴리머에는, 또 다른 코모노머에 기초하는 단위가 포함되어 있어도 된다.

[0045] PAVE 로는, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 및 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (이하, PPVE 라고도 기재한다) 이 바람직하고, PPVE 가 보다 바람직하다.

[0046] F 폴리머 (1) 은, TFE 단위 및 PAVE 단위를 포함하는, 카르보닐기 함유기를 갖는 폴리머인 것이 바람직하고, TFE 단위, PAVE 단위 및 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머인 것이 보다 바람직하고, 전체 단위에 대하여, 이들 단위를 이 순서로, 90 ~ 99 몰%, 0.5 ~ 9.97 몰%, 0.01 ~ 3 몰% 포함하는 폴리머인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 폴리머를 함유한 경우, 본 무기 입자와의 접착성이 우수하기 쉽다. 또한, 조성물로부터 형성되는 성형물이 치밀해져 저선팽창성이 우수하기 쉽다.

[0047] 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머로는, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 및 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 (이하, 「NAH」라고도 기재한다) 이 바람직하다.

[0048] 이러한 F 폴리머 (1) 의 구체예로는, 국제 공개 제2018/16644호에 기재되는 폴리머를 들 수 있다.

[0049] 본 입자 (1) 은, F 폴리머 (1) 을 함유하는 입자로, 입자 중의 F 폴리머 (1) 의 양은 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 100 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0050] 본 입자 (1) 의 D50 은, 20 ㎛ 이하가 바람직하고, 10 ㎛ 이하가 보다 바람직하고, 5 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 본 입자 (1) 의 D50 은, 0.1 ㎛ 이상이 바람직하고, 0.5 ㎛ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 본 입자 (1) 의 D90 은, 50 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 본 입자 (1) 의 D50 및 D90 이, 이러한 범위에 있으면, 그 표면적이 커져, 본 입자 (1) 의 분산성이 한층 개량되기 쉽다.

[0051] 본 입자 (1) 은, F 폴리머와 상이한 폴리머를 함유해도 된다.

[0052] F 폴리머와 상이한 폴리머의 구체예로는, 방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리말레이미드, 폴리아미드이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리말레이미드 등의 내열성 수지를 들 수 있다.

[0053] 본 무기 입자는, 조성물로부터 얻어지는 성형물의 물성을 향상시키기 위해서 사용되는 무기 산화물의 입자로, 그 종류는, 성형물의 목적에 따라 적절히 선택된다. 본 무기 입자는 소성된 세라믹스 입자여도 된다.

[0054] 예를 들어, 성형물의 유전율을 향상시킬 목적의 경우에는, 고유전율의 무기 산화물 입자가 사용된다. 고유전율의 무기 산화물 입자의 25 ℃ 에 있어서의 유전율은, 10 이상, 바람직하게는 25 이상, 보다 바람직하게는 50 이상이다.

[0055] 이러한 무기 산화물 입자로는, 페로브스카이트형 강유전체 입자 및 비스무트층상 페로브스카이트형 강유전체 입자가 바람직하다.

[0056] 페로브스카이트형 강유전체로는, 티탄산바륨, 지르콘산티탄산납, 티탄산납, 산화지르코늄, 산화티탄을 들 수 있다. 한편, 비스무트층상 페로브스카이트형 강유전체로는 탄탈산비스무트스트론튬, 니오브산비스무트스트론튬, 티탄산비스무트를 들 수 있다.

[0057] 예를 들어, 성형물의 유전율 및 유전 정접, 또는 선팽창률을 저하시킬 목적의 경우에는, 저유전율 및 저유전 정접, 또는 저선팽창률의 무기 산화물 입자가 사용된다.

[0058] 이러한 무기 산화물 입자로는, 산화베릴륨 입자 (베릴리아 입자), 산화규소 입자 (실리카 입자), 월라스토나이트 입자 및 메타규산마그네슘 입자 (스테아타이트 입자) 가 바람직하다.

[0059] 예를 들어, 성형물의 열전도성 또는 내찰상성을 향상시킬 목적의 경우에는, 금속 산화물의 입자가 사용된다.

[0060] 금속 산화물로는, 산화알루미늄, 산화납, 산화철, 산화주석, 산화마그네슘, 산화티탄, 산화아연, 오산화안티몬, 산화지르코늄, 산화란탄, 산화네오듐, 산화세륨 및 산화니오브가 바람직하고, 산화알루미늄이 보다 바람직하다. 이들 금속 산화물, 특히 산화알루미늄은 열전도율이 높은 점에서 바람직하다.

[0061] 본 무기 입자로는, 실리카 입자 및 메타규산마그네슘 입자가 바람직하고, 실리카 입자가 보다 바람직하다.

[0062] 본 무기 입자가 실리카 입자 또는 메타규산마그네슘 입자인 경우, 실리카 또는 메타규산마그네슘의 함유량은 80 질량% 이상이 바람직하고, 95 질량%가 보다 바람직하다. 실리카 또는 메타규산마그네슘의 함유량은, 100 질량% 이하가 바람직하고, 90 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0063] 본 무기 입자의 형상은 목적에 따라 적절히 선정되며, 구상, 인편상, 층상, 평판상, 엽편상, 행인상, 기둥상, 계관상, 등축상, 엽상, 운모상, 블록상, 평판상, 쐐기상, 로제트상, 망목상, 각주상을 들 수 있고, 인편상 또는 구상인 것이 바람직하고, 구상인 것이 보다 바람직하다. 구상의 본 무기 입자를 사용하면, 조성물이 분산성과 안정성이 우수하기 쉽고, 조성물로부터 형성되는 성형물이 저선팽창성이 우수하기 쉽다.

[0064] 본 무기 입자의 D50 은 20 ㎛ 이하가 바람직하고, 10 ㎛ 이하가 보다 바람직하고, 5 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 본 입자의 D50 은 0.01 ㎛ 이상이 바람직하고, 0.1 ㎛ 이상이 보다 바람직하고, 0.3 ㎛ 이상이 더욱 바람직하다.

[0065] 상기 무기 입자가 구상인 경우, 대략 진구상인 것이 바람직하다. 이 경우, 장경에 대한 단경의 비는, 0.5 이상이 바람직하고, 0.8 이상이 보다 바람직하다. 상기 비는, 1 미만이 바람직하다. 이러한 고도의 대

략 진구상의 본 무기 입자를 이용하면, 조성물이 안정성과 분산성이 우수하기 쉽다. 또한, 조성물로부터 형성되는 성형물이 접착성과 저선팽창성이 우수하기 쉽다.

[0066] 본 무기 입자는, 그 표면의 적어도 일부가 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자가 복합 입자를 형성하기 쉽고, 본법으로부터 얻어지는 조성물이 분산성과 안정성이 우수하기 쉽다. 또한, 조성물로부터 성형물을 형성할 때의 가열에 있어서, 표면 처리제가 열분해되고 가스가 발생하여 본 무기 입자의 유동이 촉진되어, 성형물의 균일성이 향상되기 쉬운 것으로 생각된다.

[0067] 표면 처리에 사용되는 표면 처리제로는, 트리메틸올에탄, 펜타에리스톨, 프로필렌글리콜 등의 다가 알코올, 스테아르산, 라우르산 등의 포화 지방산 및 그들의 에스테르, 알칸올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민 등의 아민, 파라핀 왁스, 실란 커플링제, 실리콘, 폴리실록산을 들 수 있으며, 실란 커플링제가 바람직하다.

[0068] 실란 커플링제로는, 관능기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하고, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 페닐아미노실란 및 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란이 보다 바람직하다.

[0069] 본 무기 입자는 1 종류의 무기 산화물 입자를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 무기 산화물 입자를 병용해도 된다.

[0070] 본 무기 입자의 적합한 구체예로는, 실리카 입자 (아도마텍스사 제조의 「아도마파인 (등록상표)」 시리즈 등), 디카프르산프로필렌글리콜 등의 에스테르로 표면 처리된 산화아연 입자 (사카이 화학 공업 주식회사 제조의 「FINEX (등록상표)」 시리즈 등), 구상 용융 실리카 입자 (덴카사 제조의 「SFP (등록상표)」 시리즈 등), 다가 알코올 및 무기물로 피복 처리된 산화티탄 입자 (이시하라 산업사 제조의 「타이페이크 (등록상표)」 시리즈 등), 알킬실란으로 표면 처리된 루틸형 산화티탄 입자 (테이카사 제조의 「JMT (등록상표)」 시리즈 등), 중공상 실리카 입자 (타이헤이요 시멘트사 제조의 「E-SPHERES」 시리즈, 닛테츠 광업사 제조의 「시리낙스」 시리즈, 에머슨 · 앤드 · 카밍사 제조의 「에코스피어」 시리즈 등), 탤크 입자 (닛폰 탤크사 제조의 「SG」 시리즈 등), 스테아타이트 입자 (닛폰 탤크사 제조의 「BST」 시리즈 등) 등을 들 수 있다.

[0071] F 폴리머 (2) 는 상기 F 폴리머 (1) 과는 상이한 테트라플루오로에틸렌계 폴리머로, 상기 카르보닐기 함유기 및 수산기 함유기를 포함하지 않는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가 바람직하다.

[0072] F 폴리머 (2) 로는, 비열용융성의 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하, 「비열용융성 PTFE」 라고도 기재한다) 이 보다 바람직하다.

[0073] 비열용융성 PTFE 는, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 이고, TFE 의 호모폴리머에 더하여, 극미량의 PAVE, HFP, FAE 등의 코모노머와 TFE 의 코폴리머인, 소위, 변성 PTFE 도 포함된다. 비열 용융성 PTFE 에 있어서의 TFE 단위의 비율은, 전체 단위 중, 99.5 몰% 이상이 바람직하고, 99.9 몰% 이상이 보다 바람직하다.

[0074] 상기 비열용융성 PTFE 는 피브릴성을 갖는 것이 바람직하다. 피브릴성을 갖는 비열용융성 PTFE 란, 미소성의 폴리머 분말을 페이스트 압출할 수 있는 PTFE 를 의미하고, 하기 식 (1) 에 기초하여 산출되는 수 평균 분자량, Mn 이 20 만 이상인 폴리테트라플루오로에틸렌이 바람직하다.

[0075] $$Mn = 2.1\times10^{10}\times\Delta Hc^{-5.16} \quad \cdots \quad (1)$$

[0076] 식 (1) 중, Mn 은, PTFE 의 수 평균 분자량을, ΔHc 는, 시차 주사 열량 분석법에 의해 측정되는 PTFE 의 결정화 열량 (cal/g) 을 나타낸다.

[0077] 본 입자 (2) 는 F 폴리머 (2) 를 함유하는 입자이고, 본 입자 (2) 중의 F 폴리머 (2) 의 양은, 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 100 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0078] 본 입자 (2) 의 D50 은, 20 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 5 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 입자 (2) 의 D50 은, 0.1 ㎛ 이상이 바람직하고, 0.2 ㎛ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 본 입자 (2) 의 D90 은 20 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 본 입자 (2) 의 D50 및 D90 이 이러한 범위에 있으면, 그 표면적이 커져, 본 입자의 분산성이 한층 개량되기 쉽다.

[0079] 본 입자 (2) 는, 본 입자 (1) 과 동일하게 F 폴리머와 상이한 폴리머 또는 무기물을 함유해도 된다.

[0080] F 폴리머와 상이한 폴리머 및 무기물의 구체예로는, 상기와 동일한 화합물을 들 수 있다.

[0081] 본법에서는, 먼저, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 혼합한다. 양자의 혼합은, 통상적으로, 본 입자 (1) 의

집합체인 분체 (이하, 「분체 (1)」이라고도 기재한다) 와 본 무기 입자의 집합체인 분체 (이하, 「본 무기 분체」라고도 기재한다) 를 혼합함으로써 실시된다.

[0082] 분체를 사용하는 혼합 방법으로는, 분체 (1) 과 본 무기 분체가 균일하게 혼합되는 방법이면 특별히 제한은 없다. 분체 (1) 과 본 무기 분체를 일괄로 혼합해도 되고, 어느 일방을 복수 회로 나누어 첨가하면서 혼합해도 되고, 연속으로 첨가하면서 혼합해도 된다. 혼합에 사용하는 혼합기는 교반 날개에 의한 믹서, 헨셸 믹서, 리본 블렌더, 요동형 혼합기, 진동형 혼합기 등을 들 수 있다.

[0083] 분체 (1) 과 본 무기 분체를 혼합했을 때에 본 입자 (1) 을 코어로 하고, 이 코어의 표면에 본 무기 입자가 부착되어 있는 양태, 또는 본 무기 입자를 코어로 하고, 이 코어의 표면에 본 입자 (1) 이 부착되어 있는 양태가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.

[0084] 이와 같은 양태로 하기 위해서 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 충돌, 응집 등 하도록 혼합하여, 양자가 합착하도록 하는 것이 바람직하다.

[0085] 본법에 있어서의 본 입자 (1) 과 본 무기 입자의 혼합은, 또 액상 매체 존재하에서 실시할 수도 있다. 또, 본 입자 (1) 이 액상 매체에 분산되어 있는 분산액 등의 분산액을 사용하여 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 혼합할 수도 있다. 이 경우, 얻어진 혼합물은 액상 매체를 포함하는 혼합물이 된다. 이 경우도 또한, 상기와 마찬가지로, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 충돌, 응집 등 하도록 혼합하여, 양자가 합착하도록 하는 것이 바람직하다.

[0086] 액상 매체 존재하에 있어서의 혼합의 구체예로는, 예를 들어, 분체 (1) 과 본 무기 분체와 액상 매체의 동시 혼합, 분체 (1) 과 본 무기 분체의 혼합물에 액상 매체를 혼입하는 혼합, 본 입자 (1) 이 액상 매체 중에 분산되어 있는 분산액과 본 무기 분체의 혼합 등을 들 수 있다.

[0087] 액상 매체로는 물이 바람직하다. 물은 극성이 높고, F 폴리머와의 친화성이 부족하기 때문에, 이러한 혼합물에 있어서의 본 입자 (1) 의 분산성은 낮은 것으로 생각되었지만, 상기 서술한 작용 기구에 의해, 분산 안정성이 우수한 혼합물이 얻어진다.

[0088] 물을 사용하는 경우, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자와 물을 포함하는 혼합물을 혼련하는 것이 바람직하고, 분체 (1) 과 본 무기 분체를 혼합 후, 추가로 물을 첨가하여 혼련하는 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 분체 (1) 과 본 무기 분체를 텀블러나 헨셸 믹서 등의 각종 혼합기를 사용하여 미리 혼합한 후, 그 혼합물에 물을 첨가하여 추가로 혼련하는 것이 바람직하다.

[0089] 혼련시에는 폐쇄계로 혼련하는 것이 바람직하다.

[0090] 혼련시에는, 교반조와, 일축 혹은 다축의 교반 날개를 구비한 혼련기를 사용하는 것이 바람직하다. 교반 날개의 수는, 높은 혼련 작용을 얻기 위해서는 2 개 이상의 교반 날개인 것이 바람직하다. 혼련 방법은 배치식, 연속식 중 어느 것이어도 된다.

[0091] 배치식 혼련에 사용되는 혼련기로는, 헨셸 믹서, 가압 니더, 밴버리 믹서 및 플래너터리 믹서가 바람직하고, 플래너터리 믹서가 보다 바람직하다.

[0092] 연속식 혼련기로는, 2 축형 압출 혼련기나 석구형 혼련기를 들 수 있다.

[0093] 물 존재하에 상기 혼련을 실시한 경우, 본 입자 (1) 및 본 무기 입자를 함유한 액상 상태에 있는 슬러리상 또는 졸상의 혼합물이 얻어진다. 물이 존재하는 경우, 혼합물 중의 물의 양은 10 ~ 70 질량% 가 바람직하고, 20 ~ 50 질량% 가 보다 바람직하다.

[0094] 이와 같이 하여 얻어진 슬러리상 또는 졸상의 혼합물은 점성이 높고, 통상적으로 반고체상이다. 그 점도는, 통상적으로, 10000 mPa·s 이상, 경우에 따라 25000 mPa·s 이상이 된다. 또한 점도는, 100000 mPa·s 이하가 바람직하고, 80000 mPa·s 가 보다 바람직하다.

[0095] 본법에서는, 이어서, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 포함하는 상기 혼합물과 본 입자 (2) 를 혼합하여 조성물을 얻는다. 상기 혼합물과 본 입자 (2) 의 혼합 방법 및 사용하는 혼합기는 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 혼합할 때와 동일하다. 본 입자 (2) 는, 분체로서 상기 혼합물과 혼합해도 되고, 미리 액상 매체에 분산시켜 이루어지는 분산액으로서 상기 혼합물과 혼합해도 된다. 액상 매체로는, 물이 바람직하다.

[0096] 상기 혼합물과 본 입자 (2) 를 혼합할 때, 본 입자 (2) 의 수분산액을 사용하여 혼합하는 것이 바람직하다.

본 입자 (2) 의 수분산액을 혼합하는 경우, 상기 혼합물은 물을 함유하고 있어도 된다. 또 본 입자 (2) 의 수분산액을 혼합하는 경우, 상기 혼합물과 분산액을 혼련하는 것이 바람직하다. 혼련 방법 및 혼련기는 상기와 동일한 방법과 혼련기를 들 수 있다.

[0097] 물은 극성이 높고, F 폴리머와의 친화성이 부족하기 때문에, 이러한 혼합에 있어서는 본 입자 (2) 의 분산성이 저하되는 것으로 생각되었지만, 상기 서술한 작용 기구에 의해, 분산 안정성이 우수한 조성물이 얻어진다.

[0098] 본 입자 (2) 를 물에 분산시킨 분산액을 사용하는 경우, 분산액 중의 물의 양은, 20 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 40 ~ 70 질량% 가 보다 바람직하다.

[0099] 또 상기 혼합물 또는 본 입자 (2) 의 적어도 어느 것이 물을 포함하는 경우에는, 얻어지는 조성물의 분산성과 분산 안정성의 관점에서, 초음파 호모게나이저 페인트 쉐이커, 볼 밀, 아트리터, 바스켓 밀, 샌드 밀, 샌드 그라인더, 다이노 밀, 디스퍼 매트, SC 밀, 스파이크 밀, 아지테이터 밀 등의 미디어를 사용하는 분산기, 초음파 호모게나이저, 나노마이저, 디졸버, 디스퍼, 고속 임펠러 분산기 등의 미디어를 사용하지 않는 분산기를 혼련에 사용하는 것이 바람직하고, 미디어를 사용한 분산기를 혼련에 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0100] 본법에 있어서, 본 입자 (1), 본 입자 (2) 및 본 무기 입자 이외의 제 3 성분을 사용해도 된다. 제 3 성분은 미리 물 등의 액상 매체와 혼합하여 사용해도 된다. 제 3 성분은, 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 혼합할 때에 사용하여 제 3 성분을 포함하는 혼합물로 할 수 있고, 또 본 입자 (1) 과 본 무기 입자를 포함하는 혼합물과 본 입자 (2) 를 혼합할 때에 사용하여 제 3 성분을 포함하는 조성물을 제조할 수 있다.

[0101] 제 3 성분의 예로는, 자외선 흡수제, F 폴리머와는 상이한 폴리머 (이하, 「다른 폴리머」라고도 기재한다), 계면 활성제, pH 조정제, 논이온성의 수용성 고분자 등을 들 수 있다.

[0102] 자외선 흡수제로는, 페놀성 수산기와 함질소 복소 고리 구조를 갖는 자외선 흡수제가 바람직하고, 하이드록시벤조페논 구조를 갖는 자외선 흡수제, 및 페놀성 수산기와 트리아진 구조 또는 벤조트리아졸 구조를 갖는 자외선 흡수제가 보다 바람직하다. 후자의 자외선 흡수제는, 하이드록시페닐트리아진 구조 또는 하이드록시페닐 구조에 다양한 치환기가 치환된 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0103] 다른 폴리머로는, (메트)아크릴계 폴리머 및 방향족 폴리머를 들 수 있다. (메트)아크릴계 폴리머란, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머의 총칭이다.

[0104] (메트)아크릴계 폴리머의 유리 전이점은 30 ~ 120 ℃ 가 바람직하고, 40 ~ 110 ℃ 가 보다 바람직하고, 60 ~ 100 ℃ 가 더욱 바람직하다. (메트)아크릴계 폴리머는, 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, F 폴리머 (1) 또는 F 폴리머 (2) 와의 상호 작용도 향상되기 쉽다.

[0105] (메트)아크릴계 폴리머로는, 하이드록시기를 갖는 모노머에 기초하는 단위를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 폴리머, 및 연쇄 이동제 (알칸티올 등) 와 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올의 존재하에 (메트)아크릴레이트를 중합시켜 얻어지는 폴리머 사슬의 말단에 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 폴리머가 바람직하다.

[0106] 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트로는, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 모노글리시딜에테르 또는 글리시돌과 (메트)아크릴산을 부가시켜 얻어지는 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0107] (메트)아크릴계 폴리머는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 및 벤질(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 (메트)아크릴레이트에 기초하는 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0108] 방향족 폴리머로는, 방향족 이미드계 폴리머가 바람직하고, 방향족 폴리이미드, 폴리아믹산 또는 그 염인 방향족 폴리이미드 전구체, 방향족 폴리아미드이미드, 방향족 폴리아미드이미드 전구체, 방향족 폴리에테르이미드 및 방향족 폴리에테르이미드 전구체가 바람직하고, 방향족 폴리이미드 전구체 및 방향족 폴리아미드이미드가 보다 바람직하다. 이들 방향족 폴리머는, 카르복실산기, 페놀성 수산기 등의 산성기가 추가로 도입된 변성 방향족 폴리머여도 된다.

[0109] 본법에 있어서 물을 사용하는 경우, 방향족 폴리머는, 수용성인 것이 바람직하다. 수용성의 방향족 폴리머는, 그 산가나 본법에 의해 얻어지는 조성물의 염기성도를 조절함으로써 조제할 수 있다. 예를 들면, 방향

족 폴리머가 방향족 폴리아믹산이면, 방향족 폴리아믹산과, 암모니아수 또는 유기 아민을 반응시킨 폴리아믹산 염으로 함으로써 수용성의 방향족 폴리머를 조제할 수 있다.

[0110] 구체적으로는, 수용성의 방향족 폴리머는, 산가가 20 ~ 100 mg/KOH 인 것이 바람직하고, 35 ~ 70 mgKOH/g 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 수용성의 방향족 폴리머를 사용한 조성물의 경우, 조성물의 pH 는 5 ~ 10 인 것이 바람직하고, 7 ~ 9 인 것이 보다 바람직하다. 방향족 폴리머의 산가와 얻어지는 조성물의 pH 가 이러한 범위에 있으면, 얻어지는 조성물의 분산 안정성이 향상될 뿐만 아니라, 분산액으로부터 성형물을 형성할 때, 방향족 폴리머가 고도로 분산되어, 자외선 흡수성, 유연성, 밀착성 등의 성형물의 물성을 향상시키기 쉽다.

[0111] 방향족 폴리머의 구체예로는, 「Ultem 1000F3SP」(SABIC 사 제조), 「HPC-1000」, 「HPC-2100D」(모두 쇼와 전공 머티리얼즈사 제조) 를 들 수 있다.

[0112] 본법에 있어서 물을 사용하는 경우, 얻어지는 액상 조성물의 분산 안정성과 핸들링성을 향상시키는 관점에서 제 3 성분으로서 계면 활성제를 사용해도 된다.

[0113] 계면 활성제는, 논이온성이 바람직하다.

[0114] 계면 활성제의 친수 부위는, 폴리옥시알킬렌 사슬 또는 알코올성 수산기를 갖는 것이 바람직하다.

[0115] 폴리옥시알킬렌 사슬는, 2 종 이상의 옥시알킬렌기로 구성되어 있어도 된다. 후자의 경우, 종류가 다른 옥시알킬렌기는, 랜덤상으로 배치되어 있어도 되고, 블록상으로 배치되어 있어도 된다.

[0116] 옥시알킬렌기로는, 옥시에틸렌기가 바람직하다.

[0117] 계면 활성제의 소수 부위는, 아세틸렌기, 폴리실록산기, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알케닐기를 갖는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 계면 활성제로는, 폴리옥시알킬렌알킬에테르계 계면 활성제, 아세틸렌계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 및 불소계 계면 활성제가 바람직하고, 실리콘계 계면 활성제가 보다 바람직하다.

[0118] 실리콘계 계면 활성제로는, 친수기로서 폴리옥시알킬렌 사슬을, 소수기로서 폴리디메틸실록산 구조를 갖는, 오르가노폴리실록산이 바람직하다. 실리콘계 계면 활성제를 사용하는 경우, 액상 조성물의 장기 보관 안정성을 향상시키는 관점에서, 폴리옥시알킬렌알킬에테르계 계면 활성제를 병용해도 된다.

[0119] 계면 활성제의 구체예로는, 「프터젠트」시리즈 (주식회사 네오스사 제조 프터젠트는 등록상표), 「서플론」시리즈 (AGC 세이미 케미컬사 제조 서플론은 등록상표), 「메가팍」시리즈 (DIC 주식회사 제조 메가팍은 등록상표), 「유니다인」시리즈 (다이킨 공업 주식회사 제조 유니다인은 등록상표), 「BYK-347」, 「BYK-349」, 「BYK-378」, 「BYK-3450」, 「BYK-3451」, 「BYK-3455」, 「BYK-3456」(빅케미·재팬사 제조), 「KF-6011」, 「KF-6043」(신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 을 들 수 있다.

[0120] 폴리옥시알킬렌알킬에테르는 시판품으로서 입수할 수 있고, 구체적으로는, 「Tergitol TMN-100X」(다우 케미컬사 제조), 「Lutensol TO8」, 「Lutensol XL70」, 「Lutensol XL80」, 「Lutensol XL90」, 「Lutensol XP80」, 「Lutensol M5」(이상, BASF 사 제조), 「뉴콜 1305」, 「뉴콜 1308FA」, 「뉴콜 1310」(이상, 니혼 유화제사 제조), 「레오콜 TDN-90-80」, 「레오콜 SC-90」(이상, 라이온·스페셜티·케미컬즈사 제조) 을 들 수 있다.

[0121] 계면 활성제를 함유하는 경우, 그 액상 조성물 중의 함유량은, 1 내지 15 질량% 가 바람직하다. 이 경우, 성분간의 친화성이 증가하여, 본법에 의해 얻어지는 조성물의 분산 안정성이 보다 향상되기 쉽다.

[0122] 또한 본법에 있어서 물을 사용하는 경우, 얻어지는 액상의 조성물의 장기 보관 후의 안정성의 관점에서, 액상의 조성물의 pH 가 5 ~ 10 이 되도록 pH 조정제로서 염기성 화합물을 사용해도 된다.

[0123] 염기성 화합물로는, 암모니아, 디메틸아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리프로판올아민, 트리에틸아민, 트리아밀아민, 피리딘, N-메틸모르폴린을 들 수 있다.

[0124] 이 경우, 추가로 pH 완충제를 첨가하여, 액상의 조성물의 pH 를 안정시켜도 된다. pH 완충제로는, 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄, 에틸렌디아민사아세트산, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 아세트산암모늄을 들 수 있다.

[0125] 본법에 있어서 물을 사용하는 경우, 얻어지는 액상의 조성물은, 추가로 논이온성의 수용성 고분자를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 얻어지는 액상의 조성물의 분산 안정성과 레올로지 물성이 한층 향상되기 쉬워, 그 조막성이 향상되는 경향이 있다. 그 결과, 본 분산액으로부터 두꺼운 성형물 등을 보다 형성하기 쉽다.

특히, 수용성 고분자가 논이온성 수산기를 가지면, 이러한 경향이 현저해질 뿐만 아니라, 얻어지는 성형물도 향상되기 쉽다. 특히, 수용성 고분자가 논이온성 수산기를 가지면, 이러한 경향이 현저해질 뿐만 아니라, 얻어지는 성형물도 향상되기 쉽다.

[0126] 논이온성의 수용성 고분자로는, 폴리비닐알코올계 고분자, 폴리비닐피롤리돈계 고분자 및 다당류가 바람직하다.

[0127] 폴리비닐알코올계 고분자는, 부분적으로 아세틸화 또는 부분적으로 아세탈화된 폴리비닐알코올이어도 된다.

[0128] 다당류로는, 글리코겐류, 아밀로펙틴류, 덱스트린류, 글루칸류, 프럭탄류, 키틴류, 아밀로오스류, 아가로오스류, 셀룰로오스류를 들 수 있다. 셀룰로오스류로는, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스를 들 수 있다.

[0129] 논이온성의 수용성 고분자로는, 논이온성의 다당류가 보다 바람직하고, 논이온성의 셀룰로오스류가 특히 바람직하다. 논이온성의 셀룰로오스류로는, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스가 바람직하다.

[0130] 이러한 논이온성의 다당류의 구체예로는, 「산로즈 (등록상표)」 시리즈 (니혼 제지사 제조), 「메트로즈 (등록상표)」 시리즈 (신에츠 화학 공업사 제조), 「HEC CF 그레이드」 (스미토모 정화사 제조) 를 들 수 있다.

[0131] 본법에 의해 얻어지는 액상의 조성물이 논이온성의 수용성 고분자를 포함하는 경우, 그 양은 액상의 조성물 전체의 질량에 대하여, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 양은, 5 질량% 이하가 바람직하다. 액상의 조성물에 있어서의 본 입자 (1) 과 본 입자 (2) 의 합계 질량에 대한, 상기 수용성 고분자의 질량의 비는, 0.01 이상이 바람직하다. 또한, 전비 (前比) 는 0.1 이하가 바람직하다.

[0132] 본법에서는 본 입자 (1), 본 입자 (2), 본 무기 입자 및 상기 제 3 성분 이외의 성분을 사용해도 된다. 다른 성분으로는, 유기 입자, 유기 안료, 금속 비누, 윤활제, 유기 모노머, 중합도 50 이하의 유기 올리고머 등의 유기물, 틱소성 부여제, 점도 조절제, 소포제, 실란 커플링제, 탈수제, 가소제, 내후제, 산화 방지제, 열안정제, 활제, 대전 방지제, 증백제, 착색제, 도전제, 이형제, 표면 처리제, 난연제 등을 들 수 있다.

[0133] 본 발명의 조성물 (이하, 「본 조성물」 이라고도 기재한다) 은, 본 입자 (1), 본 입자 (2) 및 본 무기 입자를 함유하고, 본 무기 입자의 평균 입경이 본 입자 (1) 의 평균 입경의 1 ~ 1000 % 의 범위에 있고, 본 무기 입자의 함유량이, 본 입자 (1) 과 본 입자 (2) 와 본 무기 입자의 합계 질량에 대해 5 ~ 75 질량% 인 조성물이다. 본 조성물은 상기 본법으로 제조된 조성물인 것이 바람직하다.

[0134] 본 입자 (1), 본 입자 (2) 및 본 무기 입자의 종류, 평균 입경에 대해서는 상기한 바와 같다.

[0135] 단 본 조성물에 있어서, 본 무기 입자의 평균 입경은 본 입자 (1) 의 평균 입경의 1 ~ 1000 % 의 범위이고, 바람직하게는 5 ~ 300 % 의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 % 의 범위에 있다.

[0136] 보다 바람직한 구체적인 양태로는, 본 입자 (1) 의 D50 이 0.1 ~ 20 ㎛ 이고, 본 무기 입자의 D50 이 0.01 ~ 20 ㎛ 이고, 또한 본 무기 입자의 평균 입경이 본 입자 (1) 의 평균 입경의 20 ~ 100 % 의 범위인 양태를 들 수 있다.

[0137] 본 조성물 중의 본 입자 (1) 의 함유량은, 본 입자 (1) 과 본 입자 (2) 와 본 무기 입자의 합계 질량에 대하여, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하다. 본 입자 (1) 의 함유량은, 60 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0138] 본 조성물 중의 본 입자 (2) 의 함유량은, 본 입자 (1) 과 본 입자 (2) 와 본 무기 입자의 합계 질량에 대하여, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하다. 본 입자 (2) 의 함유량은, 60 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0139] 또, 본 조성물 중의 F 폴리머 (2) 의 함유량은, F 폴리머 (1) 과 F 폴리머 (2) 의 합계 질량에 대해 25 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 이상이 보다 바람직하다. 본 조성물 중의 F 폴리머 (2) 의 함유량은, F 폴리머 (1) 과 F 폴리머 (2) 의 합계 질량에 대해, 90 질량% 이하가 바람직하고, 80 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0140] 본 조성물 중의 본 무기 입자의 함유량은, 본 입자 (1) 과 본 입자 (2) 와 본 무기 입자의 합계 질량에 대하여, 40 질량% 이상이 바람직하고, 또 70 질량% 이하가 바람직하다.

[0141] 본 조성물이 물 등의 액상 매체를 포함하는 경우, 액상의 본 조성물 (이하, 「본 액상 조성물」이라고도 기재한다) 중의 액상 매체 이외의 성분 (이하, 「고형분」이라고 기재한다) 은, 상기 본 입자 (1), 본 입자 (2) 와 본 무기 입자를 함유한다. 또한, 본 액상 조성물 중의 고형분에는, 상기 본 입자 (1), 본 입자 (2) 및 본 무기 입자 이외의 본 액상 조성물 중의 다른 성분도 포함된다. 본 액상 조성물로부터 두꺼운 성형물이 얻어지기 쉽다는 관점에서, 본 액상 조성물에 있어서의 고형분 농도는 20 질량% 이상이 바람직하고, 40 질량% 가 보다 바람직하다. 또 본 액상 조성물의 분산성의 관점에서, 고형분 농도는 80 질량% 이하가 바람직하고, 60 질량% 이하가 보다 바람직하다. 고형분에는 상기 본 입자 (1), 본 입자 (2) 와 본 무기 입자 이외의 성분을 포함해도 되고, 고형분 중의 상기 본 입자 (1), 본 입자 (2) 와 본 무기 입자의 합계량은, 고형분의 전체 질량에 대하여, 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0142] 본 액상 조성물 중의 다른 성분의 구체예로는, 상기 서술한 제 3 성분을 들 수 있고, 보다 바람직한 구체예로는, 상기 서술한 이유에 의해, 방향족 폴리이미드를 들 수 있고, 특히, 방향족 폴리이미드 전구체 및 방향족 폴리아미드이미드 전구체가 바람직하다.

[0143] 본 액상 조성물의 점도는, 50 mPa·s 이상이 바람직하고, 75 mPa·s 이상이 보다 바람직하고, 100 mPa·s 이상이 더욱 바람직하다. 본 액상 조성물의 점도는, 10000 mPa·s 미만이 바람직하고, 5000 mPa·s 이하가 보다 바람직하고, 1000 mPa·s 이하가 더욱 바람직하다. 이러한 점도를 갖는 본 액상 조성물은 도공성과 균질성이 우수하다.

[0144] 또한, 본 액상 조성물의 틱소비는 1.0 내지 2.2 가 바람직하다. 이러한 틱소비를 갖는 본 액상 조성물은 도공성과 균질성이 우수하다. 또한, 틱소비는 회전수가 30 rpm 의 조건에서 측정되는 본 액상 조성물의 점도를, 회전수가 60 rpm 의 조건에서 측정되는 본 액상 조성물의 점도로 나누어 산출된다.

[0145] 본 액상 조성물로부터 얻어지는 성형물의 성분 분포의 균일성의 저하나 공극의 억제의 관점에서, 본 액상 조성물 중의 포말 체적 비율은, 10 % 미만이 바람직하고, 5 % 미만이 보다 바람직하다. 포말 체적 비율은 0 % 이상이 바람직하다.

[0146] 또한, 포말 체적 비율은, 표준 대기압 또한 20 ℃ 에 있어서의 본 액상 조성물의 체적 ($V_N$) 과, 그것을 0.003 MPa 까지 감압했을 때의 기포를 합한 체적 ($V_V$) 을 측정하고, 이하의 산출식으로 구해지는 값이다.

[0147] 포말 체적 비율 [%] = $100 \times (V_V - V_N)/V_N$ 이다.

[0148] 본 액상 조성물은 장기의 보관 안정성이 우수한 것이 바람직하고, 장기 보관 후의 분산율이 60 % 이상인 것이 바람직하다.

[0149] 「장기 보관 후의 분산율」이란, 20 mL 의 본 액상 조성물을 내용적 30 mL 의 바이알에 넣고, 25 ℃ 에서 30 일간 밀폐 보관했을 때, 밀폐 보관 후의 바이알 중의 본 액상 조성물 전체의 높이와 분산층의 높이로부터, 이하의 식에 의해 산출되는 값이다. 또한, 밀폐 보관 후에 분산층이 확인되지 않고, 상태에 변화가 없는 경우에는, 본 액상 조성물 전체의 높이에 변화가 없는 것으로 하고, 분산율은 100 % 로 한다. 분산율이 클수록 분산 안정성이 우수하다.

[0150] 분산율 (%) = (분산층의 높이)/(본 액상 조성물 전체의 높이) × 100

[0151] 본 조성물 및 본 액상 조성물은 상기 본법으로 얻을 수 있다. 본법에 있어서 본 입자 (1), 본 입자 (2) 및 본 무기 입자 및 필요에 따라 물 등의 액상 매체를 소정량 사용함으로써, 상기 본 조성물 및 본 액상 조성물을 얻을 수 있다.

[0152] 또한, 상기 제 3 성분 또는 상기 다른 성분을 본법으로 적절히 사용함으로써, 이들 성분을 포함하는 본 조성물 및 본 액상 조성물을 얻을 수 있다.

[0153] 본 조성물이 물 등의 액상 매체를 포함하지 않는 경우, 본 조성물은 분체상이다. 분체상의 본 조성물은, 분체 도료 등으로서 도막 형성에 사용할 수 있다. 또한, 분체상의 본 조성물을 필요에 따라 상기 제 3 성분이나 상기 다른 성분과 함께 용융 혼련하고, 얻어지는 용융 혼련물을 성형 재료로서 사용할 수도 있다. 또한, 분체상의 본 조성물은, 용융 압출 성형에 의해, 펠릿상, 입상 등의 성형 재료로 할 수도 있다.

[0154] 분체상의 본 조성물이나 그것으로부터 얻어지는 상기 성형 재료를 용융 성형하면, 상기 F 폴리머 (1), F 폴리머 (2) 및 본 무기 입자를 포함하는, 필름 등의 성형물이 얻어진다. 용융 성형으로는, 압출 성형 또는 사출 성

형을 들 수 있고, 압출 성형이 바람직하다. 압출 성형은 단축 스크루 압출기, 다축 스크루 압출기 등을 사용하여 실시할 수 있다.

[0155] 본 조성물로부터는, F 폴리머 (1), F 폴리머 (2) 및 본 무기 입자를 포함하는 폴리머층과, 기재를 갖는 적층체를 형성할 수 있다. 본 조성물이 물 등의 액상 매체를 포함하지 않는 경우의 적층체의 제조 방법으로는, 상기 압출기로서 공압출기를 사용하여, 기재의 원료와 함께 본 조성물이나 본 조성물로부터 얻어진 성형 재료를 압출 성형하는 방법, 상기 기재 상에 본 조성물이나 본 조성물로부터 얻어진 성형 재료를 압출 성형하는 방법, 본 조성물이나 본 조성물로부터 얻어진 성형 재료의 압출 성형물과 상기 기재를 열압착하는 방법을 들 수 있다.
기재로는, 후술하는 본 액상 조성물로부터 형성되는 적층체에 있어서의 기재와 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리머층의 적합한 양태로서, 후술하는 F 층을 들 수 있다.

[0156] 본 액상 조성물의 경우, 본 액상 조성물을 기재의 표면에 도포하고, 가열하여, F 폴리머 (1), F 폴리머 (2) 및 본 무기 입자를 포함하는 폴리머층을 형성하면, 기재와 폴리머층을 갖는 적층체를 제조할 수 있다. 적층체의 바람직한 양태로는, 금속박과 그 적어도 일방의 표면에 형성된 폴리머층을 갖는 금속 피복 적층체, 수지 필름과 그 적어도 일방의 표면에 형성된 폴리머층을 갖는 다층 필름을 들 수 있다. 폴리머층은 후술하는 F 층이 바람직하다.

[0157] 금속 피복 적층체에 있어서의 금속박은, 구리박인 것이 바람직하다. 이러한 금속 피복 적층체는, 프린트 기판 재료로서 특히 유용하다. 금속박은 저조화 금속박이어도 되고, 예를 들면 표면의 10 점 평균 조도는 0.01 ~ 0.1 ㎛ 의 금속박이어도 된다.

[0158] 다층 필름에 있어서의 수지 필름은, 폴리이미드 필름인 것이 바람직하다. 이러한 다층 필름은, 전선 피복 재료, 프린트 기판 재료로서 유용하다.

[0159] 상기 적층체의 제조에 있어서는, 기재의 표면의 적어도 편면에 폴리머층이 형성되면 되고, 기재의 편면에만 폴리머층이 형성되어도 되고, 기재의 양면에 폴리머층이 형성되어도 된다. 기재의 표면은, 실란 커플링제 등에 의해 표면 처리되어 있어도 된다. 본 액상 조성물의 도포시에는, 스프레이법, 롤 코트법, 스핀 코트법, 그라비아 코트법, 마이크로 그라비아 코트법, 그라비아 오프셋법, 나이프 코트법, 키스 코트법, 바 코트법, 다이 코트법, 파운틴 메이어 바법, 슬롯 다이 코트법의 도포 방법을 사용할 수 있다.

[0160] 폴리머층은, 가열에 의해 물을 제거한 후에, 다시 가열에 의해 폴리머를 소성하여 형성한 층 (이하, 「F 층」이라고도 기재한다) 이 바람직하다. 물을 제거하는 공정에서 공기를 분사하는 것이 바람직하다.

[0161] 물을 제거 후, 기재를 F 폴리머가 소성하는 온도 영역으로 가열하여 형성하는 것이 바람직하고, 예를 들어 300 ~ 400 ℃ 의 범위에서 폴리머를 소성하는 것이 바람직하다. F 층은, F 폴리머 (1) 또는 F 폴리머 (2) 의 적어도 어느 것의 소성물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0162] F 층은, 상기 서술한 바와 같이 본 액상 조성물의 도포, 건조, 소성의 공정을 거쳐 형성된다. 이들 공정은 1 회여도 되고 2 회 이상이어도 된다. 예를 들어, 상기 본 액상 조성물을 도포하고, 가열에 의해 물을 제거하여 도막을 형성한다. 형성한 도막 상에 또 상기 본 액상 조성물을 도포하여 가열에 의해 물 등의 액상 매체를 제거하고, 다시 가열에 의해 폴리머를 소성하여 형성해도 된다. 평활성이 우수한 두꺼운 막을 얻기 쉬운 관점에서, 본 액상 조성물의 도포, 건조, 소성의 공정을 복수 회 실시해도 된다.

[0163] F 층의 두께는, 0.1 ㎛ 이상이 바람직하고, 1 ㎛ 이상이 보다 바람직하다. 두께의 상한은 200 ㎛ 이다. 이 범위에 있어서, 내크랙성이 우수한 F 층을 용이하게 형성할 수 있다.

[0164] F 층과 기재층의 박리 강도는, 10 N/cm 이상이 바람직하고, 15 N/cm 이상이 보다 바람직하다. 상기 박리 강도는, 100 N/cm 이하가 바람직하다. 본 액상 조성물을 사용하면, F 층에 있어서의 F 폴리머의 물성을 손상시키지 않고, 이러한 적층체를 용이하게 형성할 수 있다.

[0165] F 층의 공극률은, 5 % 이하가 바람직하고, 4 % 이하가 보다 바람직하다. 공극률은, 0.01 % 이상이 바람직하고, 0.1 % 이상이 보다 바람직하다. 또한, 공극률은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여 관찰되는 성형물의 단면에 있어서의 SEM 사진으로부터, 화상 처리로 F 층의 공극 부분을 판정하고, 공극 부분이 차지하는 면적을 F 층의 면적으로 나눈 비율 (%) 이다. 공극 부분이 차지하는 면적은 공극 부분을 원형과 근사하여 구해진다.

[0166] 기재의 재질로는, 구리, 니켈, 알루미늄, 티탄, 및 이들의 합금 등의 금속, 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리알릴술폰, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리페닐렌술파이드, 폴리알릴에테르케톤, 폴리아미드이미

드, 액정성 폴리에스테르, 액정성 폴리에스테르아미드 등의 내열성 수지, 유리를 들 수 있다. 기재의 형상으로는, 평면상, 곡면상, 요철상을 들 수 있고, 또한, 박상, 판상, 막상, 섬유상의 어느 것이어도 된다. 기재로는, 금속박 등의 금속 기판, 내열성 수지 필름, 내열성 수지 시트, 섬유 강화 수지 기판, 섬유 강화 수지 기판의 전구체인 프리프레그 시트, 유리 필름, 유리 시트 등을 들 수 있다.

[0167] 적층체의 구체예로는, 금속박과, 그 금속박의 적어도 일방의 표면에 F 층을 갖는 금속 피복 적층체, 폴리이미드 필름과, 그 폴리이미드 필름의 양방의 표면에 F 층을 갖는 다층 필름을 들 수 있다. 이들 적층체는, 전기 특성 등의 여러 물성이 우수하여, 프린트 기판 재료 등으로서 바람직하다. 구체적으로는, 이러한 적층체는, 플렉시블 프린트 기재나 리지드 프린트 기재의 제조에 사용할 수 있다.

[0168] 적층체의 일 양태로는, 프리프레그/F 층/금속박의 적층체를 들 수 있다. 기재로는, 유리 클로스에 상기 내열성 수지 또는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머를 함침시켜 얻어지는, 유리 클로스의 표면에 폴리머층을 갖는 프리프레그가 바람직하다. 폴리머층은 복수의 폴리머층으로 형성되어 있어도 되고, 이러한 경우, 각 폴리머층은 서로 상이한 폴리머로 형성되는 것이 바람직하다. 프리프레그와 금속박 사이에 F 층을 가지면, 프리프레그와 금속박이 박리되기 어려워 바람직하다.

[0169] 이러한 적층체는, 프린트 배선판의 절연층, 열 인터페이스재, 파워 모듈용 기판, 모터 등의 동력 장치에서 사용되는 코일에 함침시키고, 건조시켜, 열전도성 내열 피복층을 형성하는 용도나, 차재 엔진에 있어서의, 세라믹스 부품이나 금속 부품끼리를 접착하는 용도, 열교환기나, 그것을 구성하는 핀 또는 관에 내부식성을 부여하는 용도, 유리 용기 내외를 코팅하는 용도에도 사용할 수 있다. 특히 내충격성을 부여하기 위한 코팅에 바람직하다. F 층과 기재의 적층체는, 안테나 부품, 프린트 기판, 항공기용 부품, 자동차용 부품, 스포츠 용구, 식품 공업 용품, 방열 부품, 도료, 화장품 등으로서 유용하다. 프린트 기판에 있어서는, 전자 부품이 고밀도로 실장된 프린트 기판의 온도 상승을 방지하기 때문에, 종래의 유리 에폭시판을 대신하는 새로운 프린트 기판 재료로도 사용할 수 있다.

[0170] 구체적으로는, 항공기용 전선 등의 전선 피복재, 전기 자동차 등의 모터 등에 사용되는 에나멜선 피복재, 전기 절연성 테이프, 석유 굴삭용 절연 테이프, 프린트 기판용 재료, 정밀 여과막, 한외 여과막, 역침투막, 이온 교환막, 투석막 및 기체 분리막 등의 분리막, 리튬 이차 전지용, 연료 전지용 등의 전극 바인더, 카피 롤, 가구, 자동차 대시보드, 가전 제품 등의 커버, 하중 베어링, 미끄럼축, 밸브, 베어링, 부시, 시일, 스러스트 와셔, 웨어링, 피스톤, 슬라이드 스위치, 기어, 캠, 벨트 컨베이어 및 식품 반송용 벨트 등의 슬라이딩 부재, 웨어 패드, 웨어 스트립, 튜브 램프, 시험 소켓, 웨이퍼 가이드, 원심 펌프의 마모 부품, 탄화수소·약품 및 물 공급 펌프, 셔블, 줄, 송곳, 톱 등의 공구, 보일러, 파이프, 오븐, 구이틀, 슈트, 다이스, 변기, 컨테이너 피복재, 파워 디바이스, 트랜지스터, 사이리스터, 정류기, 트랜스, 파워 MOS FET, CPU, 방열 핀, 금속 방열판으로서 유용하다.

[0171] 보다 구체적으로는, 퍼스널 컴퓨터나 디스플레이의 케이싱, 전자 디바이스 재료, 자동차의 내외장 등, 저산소하에서 가열 처리하는 가공기나 진공 오븐, 플라즈마 처리 장치 등의 시일재나, 스퍼터나 각종 드라이 에칭 장치 등의 처리 유닛 내의 방열 부품으로서 유용하다.

[0172] 본 액상 조성물을 직포에 함침시키고, 가열에 의해 건조시키면, F 폴리머와 본 무기 입자가 직포에 함침된 함침 직포가 얻어진다. 함침 직포는, 직포가 F 층으로 피복된 피복 직포라고도 할 수 있다. 직포는, 유리 섬유 직포, 카본 섬유 직포, 아라미드 섬유 직포 또는 금속 섬유 직포가 바람직하고, 유리 섬유 직포 또는 카본 섬유 직포가 보다 바람직하다. 직포는, F 층과의 밀착 접착성을 높이는 관점에서, 실란 커플링제로 처리되어 있어도 된다. 본 직포에 있어서의, F 폴리머의 총 함유량은, 30 ~ 80 질량% 가 바람직하다. 본 액상 조성물을 직포에 함침시키는 방법은, 본 액상 조성물에 직포를 침지하는 방법, 본 액상 조성물을 직포에 도포하는 방법을 들 수 있다.

[0173] 직포의 건조시에는, F 폴리머를 소성시켜도 된다. F 폴리머를 소성시키는 방법은, 직포를 300 ~ 400 ℃ 의 분위기에 있는 통풍 건조로에 통과시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 직포의 건조와 F 폴리머의 소성은, 1 단계로 실시해도 된다. 본 직포는, F 층과 직포의 밀착성 (접착성) 이 높고, 표면의 평활성이 높고, 변형이 적은 등의 특성이 우수하다. 이러한 본 직포와 금속박을 열 압착시키면, 박리 강도가 높고, 휘기 어려운 금속 피복 적층체가 얻어져, 프린트 기판 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0174] 또한, 본 직포의 제조에 있어서, 본 액상 조성물을 함침시킨 직포를, 기재의 표면에 도포하고, 가열시켜 건조시킴으로써, F 폴리머와 본 무기 입자와 직포를 포함하는 함침 직포층을 형성하여, 기재와 함침 직포층이, 이 순

서로 적층된 적층체를 제조해도 된다. 그 양태도, 특별히 한정되지 않고, 조, 배관, 용기 등의 부재의 내벽면의 일부 또는 전부에 본 액상 조성물을 함침시킨 직포를 도포하고, 상기 부재를 회전시키면서 가열하면, 부재의 내벽면의 일부 또는 전부에 함침 직포층을 형성할 수 있다. 이 제조 방법은, 조, 배관, 용기 등의 부재의 내벽면의 라이닝 방법으로도 유용하다.

[0175] 본 액상 조성물은 분산 안정성이 우수하고, 다공질 또는 섬유상의 재료 중에 효율적으로 함침시킬 수 있다. 이러한 다공질 또는 섬유상의 재료로는, 상기 서술한 직포 이외의 재료, 구체적으로는, 판상, 기둥상 또는 섬유상의 재료도 들 수 있다. 이들 재료는, 경화성 수지, 실란 커플링제 등으로 미리 전처리되어 있어도 되고, 무기 산화물 입자 등이 추가로 충전되어 있어도 된다. 또한, 이들 재료는, 서로 꼬아, 실, 케이블, 와이어를 형성하고 있어도 된다. 서로 꼬을 때에는, 폴리에틸렌 등의 다른 폴리머로 이루어지는 개재층을 배치해도 된다. 이러한 재료에 본 액상 조성물을 함침시켜 성형물을 제조하는 양태로는, 경화성 수지 또는 그 경화물이 담지된 섬유상의 재료에 본 액상 조성물을 함침시키는 양태를 들 수 있다

[0176] 섬유상의 재료로는, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 탄화규소 섬유 등의 고강도 또한 저신도의 섬유를 들 수 있다. 경화성 수지로는, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 열경화성 폴리우레탄 수지 등의 열경화성 수지가 바람직하다. 이러한 양태의 구체예로는, 열경화성 수지가 담지된 탄소 섬유를 서로 꼬은 케이블에 본 액상 조성물을 함침시키고, 또한 가열하여 F 폴리머를 소성시켜 형성되는 복합 케이블을 들 수 있다. 이러한 복합 케이블은, 대형 구조물용, 그라운드 앵커용, 석유 굴삭용, 크레인용, 삭도용, 엘리베이터용, 농림 수산용, 와이어 로프용의 케이블로서 유용하다.

[0177] 상기 적층체의 바람직한 일 양태로는, 금속박과, 상기 금속박의 적어도 어느 일방의 표면에 형성된 상기 폴리머층을 갖는 금속 피복 적층체로서, 상기 폴리머층이, F 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 본 무기 입자를 함유하고, 본 무기 입자의 함유량이 F 폴리머 (1) 과 폴리테트라플루오로에틸렌과 본 무기 입자의 합계 질량 (이하, 「총 질량」이라고 기재한다) 에 대하여 5 ~ 75 질량% 인, 금속 피복 적층체 (이하, 「본 적층체」라고도 기재한다) 를 들 수 있다.

[0178] 이러한 본 적층체는, F 폴리머 (1) 의 함유에 의해, 폴리머층과 금속박의 밀착성이 높아질 뿐만 아니라, 폴리머층 중의 폴리테트라플루오로에틸렌과 본 무기 입자의 균일성이 높아지는 경향이 있고, 전기 특성과 휘기 어려움이나 유연성 등의 기계적 물성을 구비하고 있어, 프린트 기판 재료로서 유용하다.

[0179] 이 경향은, F 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 본 무기 입자 각각의 함유량의 관계가 하기에 나타내는 범위에 있는 경우에, 보다 향상되기 쉽다.

[0180] 즉 상기 폴리머층 중의 F 폴리머 (1) 의 함유량은, 총 질량에 대하여, 10 질량% 이상이 보다 바람직하다. F 폴리머 (1) 의 함유량은, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 20 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0181] 폴리머층 중의 폴리테트라플루오로에틸렌의 함유량은, 상기 총 질량에 대하여, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하다. 폴리테트라플루오로에틸렌의 함유량은, 60 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0182] 폴리머층 중의 본 무기 입자의 함유량은, 상기 총 질량에 대하여, 5 질량% 이상이 바람직하고, 40 질량% 이상이 보다 바람직하다. 본 무기 입자의 함유량은, 80 질량% 이하가 바람직하고, 70 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0183] 또 폴리머층 중의 F 폴리머 (1) 과 폴리테트라플루오로에틸렌의 합계 질량에 대해, 폴리머층 중의 폴리테트라플루오로에틸렌의 질량은 50 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 초과가 보다 바람직하다. 폴리머층 중의 F 폴리머 (1) 과 폴리테트라플루오로에틸렌의 합계 질량에 대해, 폴리머층 중의 폴리테트라플루오로에틸렌의 질량은 90 질량% 이하가 바람직하고, 80 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0184] 본 적층체 중의 폴리머층의 두께는 50 ㎛ 이상이 바람직하고, 100 ㎛ 이상이 보다 바람직하다. 상기 두께의 상한은 1000 ㎛ 이다. 상기 서술한 경향에 의해, 이러한 두꺼운 폴리머층을 갖는 금속 피복 적층체는, 본 무기 입자의 함유에 의해 휘기 어렵기 때문에, 특히 리지드 프린트 기판 재료로서 유용하다.

[0185] 본 적층체 중의 폴리머층은, 또한 방향족 폴리머를 함유하는 것이 바람직하고, 방향족 폴리아미드 또는 방향족 폴리이미드아미드를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 방향족 폴리머에 의한 바인더 효과에 의해, 성분간의 치밀성과, 금속박과 폴리머층의 밀착성이 높아져, 폴리머층으로부터의 성분의 분말 떨어짐과 본 적층체의 휨이 한층 억제되기 쉽다. 또한, 방향족 폴리머에 의한 자외선 흡수능에 의해 폴리머층의 UV 흡수성이

향상되어, 본 적층체의 UV 레이저 가공성이 높아지기 쉽다. 그 때문에, 이러한 본 적층체는, 두꺼운 폴리머층을 갖는 리지드 프린트 기판으로서 특히 유용하다.

[0186] 또한, 본 조성물을 이용하여 상기와 같이 압출 성형 후, 연신 처리하여 연신 시트를 형성해도 되고, 상기 본 적층체의 금속박을 제거하여 얻어지는 폴리머층을 연신 처리에 제공하여 연신 시트를 형성해도 된다. 이러한 연신 시트는, F 폴리머 (2) 가 폴리테트라플루오로에틸렌인 경우의 본 조성물을 시트상으로 성형하고, 또한 연신 처리하여 형성해도 된다. 이러한 연신 시트는 F 폴리머 (1) 작용에 의해, 본 무기 입자가 강고하게 담지된, 연신 폴리테트라플루오로에틸렌의 다공질성, 기계적 강도 등의 물성을 구비한 시트이다. 이러한 연신 시트도 접착성이 높고 선팽창률이 낮은, 전기 특성이 우수한 프린트 기판 재료로서 유용하다.

[0187] 이러한 연신 시트의 바람직한 일 양태로는, F 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 본 무기 입자를 함유하고, 본 무기 입자의 함유량이 F 폴리머 (1) 과 폴리테트라플루오로에틸렌과 본 무기 입자의 합계 질량에 대하여 5 ~ 75 질량% 인, 연신 처리된 연신 시트 (이하, 「본 연신 시트」라고도 기재한다) 를 들 수 있다.

[0188] 본 연신 시트에 있어서의 F 폴리머 (1), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 본 무기 입자 각각의 함유량의 관계는, 본 적층체에 있어서의 각각의 함유량의 관계와 동일하다.

[0189] 또한, 연신에 있어서의 장치로는 2 축 연신 장치를 들 수 있고, 연신 조건으로는 5 ~ 1000 %/초의 속도로 연신 배율을 200 % 이상으로 하는 조건을 들 수 있다.

[0190] 상기 서술한 바와 같이 본법에 의하면 F 폴리머의 입자 및 본 무기 입자를 함유하고, 안정성 및 분산성이 우수한 조성물의 제조 방법 및 그 조성물이 제공된다. 또한 전기 특성과 휘기 어려움이나 유연성 등의 기계적 물성을 구비한, 프린트 기판 재료로서 유용한 본 조성물을 갖는 본 적층체 및 본 연신 시트가 제공된다.

[0191] 이상, 본법, 본 조성물, 본 적층체 및 본 연신 시트에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 상기 서술한 실시형태의 구성에 한정되지 않는다.

[0192] 예를 들어, 본법은, 상기 실시형태의 구성에 있어서, 다른 임의의 공정을 추가로 가져도 되고, 동일한 작용을 일으키는 임의의 공정과 치환되어 있어도 된다. 또한 본 조성물, 본 적층체 및 본 연신 시트는 상기 실시형태의 구성에 있어서, 다른 임의의 구성을 추가해도 되고, 동일한 기능을 발휘하는 임의의 구성과 치환되어 있어도 된다.

[0193] 실시예

[0194] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0195] 1. 각 성분 및 각 부재의 준비

[0196] [F 폴리머]

[0197] 분체 A : TFE 단위, NAH 단위 및 PPVE 단위를, 이 순서로 97.9 몰%, 0.1 몰%, 2.0 몰% 포함하고, 카르보닐기 함유기를 주사슬 탄소수 $1 \times 10^6$ 개당 1000 개 가지며, 용융 온도가 300 ℃ 인 F 폴리머 (1) 로 이루어지고, D50 이 2.1 ㎛ 의 입자로 이루어지는 분체

[0198] 분산액 B : 비열용융성 PTFE 의 F 폴리머 (2) 로 이루어지는 D50 이 0.3 ㎛ 의 PTFE 입자가 물에 분산되어 있는 수분산액으로서, PTFE 입자를 60 질량% 포함하는 수분산액 (AGC 사 제조, 「품번 AD-911E」)

[0199] 분체 C : TFE 단위 및 PPVE 단위를, 이 순서로 98.5 몰%, 1.5 몰% 포함하고, 카르보닐기 함유기를 갖지 않으며, 용융 온도가 300 ℃ 인 F 폴리머로 이루어지고, D50 이 2.4 ㎛ 의 입자로 이루어지는 분체

[0200] [무기 산화물]

[0201] 분체 G : 페닐아미노실란으로 표면 처리되어 있는, D50 이 0.5 ㎛ 의 구상 실리카로 이루어지는 분체

[0202] [이미드계 수지의 바니시]

[0203] 바니시 A : 방향족 폴리아미드이미드의 전구체 (PAI. 산가 : 50 mgKOH/g) 를 포함하는 물 바니시

[0204] [계면 활성제]

[0205] 계면 활성제 A : 주사슬에 디메틸실록산 단위를 측사슬에 옥시에틸렌기를 갖는 폴리옥시알킬렌 변성 폴리디메틸실록산

[0206] [수용성 고분자]

[0207] 수용성 고분자 A : 논이온성의 다당류인 하이드록시에틸셀룰로오스

[0208] 수용성 고분자 B : 아니온성의 다당류인 카르복시메틸셀룰로오스

[0209] 2. 액상 조성물의 제조예 (그 1)

[0210] (예 1-1)

[0211] 분체 A 와 분체 G 를 드라이 블렌드하여 혼합물을 얻었다. 플래너터리 믹서에, 상기 혼합물과 물과 계면 활성제 A 를 투입하고, 혼련하여, 분체 A 의 입자 (18.5 질량부), 분체 G 의 입자 (60 질량부), 계면 활성제 A (1 질량부), 물 (40 질량부) 을 포함하는 점도가 28000 mPa·s 인 혼합물을 얻었다.

[0212] 포트에, 상기 혼합물을 투입하고, 계속해서 분산액 B 및 바니시 A 의 혼합물과 물을 복수 회로 나누어 첨가하여 교반하고, 전체로서 F 폴리머 (1) 의 입자 (18.5 질량부), PTFE 입자 (20 질량부), 구상 실리카 입자 (60 질량부), PAI (1.5 질량부), 계면 활성제 (1 질량부), 물 (100 질량부) 을 포함하는 점도가 400 mPa·s 인 액상 조성물 P 를 얻었다. 얻어진 액상 조성물 P 의 장기 보관 후의 분산율은 60 % 이상이며, 분산율 측정 후의 재분산성도 양호하였다.

[0213] (예 1-2)

[0214] 분체 A 와 분체 G 와 물과 계면 활성제 A 를 개별로 플래너터리 믹서에 투입하는 것 이외에는, 예 1-1 과 동일하게 하여, 혼합물을 얻고, 그것으로부터 액상 조성물 Q 를 조제하였다. 액상 조성물 Q 의 점도는 600 mPa·s 이며, 액상 조성물 Q 의 장기 보관 후의 분산율은 60 % 이상이었지만, 분산율 측정 후의 재분산성이 저하되었다.

[0215] (예 1-3)

[0216] 분체 A 를 분체 C 로 변경하는 것 이외에는 예 1-1 과 동일하게 하여 액상 조성물 R 을 얻었다. 액상 조성물 R 의 장기 보관 후의 분산율은 60 % 미만이었다. 또한, 분산율 측정 후에, 액상 조성물 R 을 재분산시키는 것은 곤란하였다.

[0217] (예 1-4)

[0218] 분체 A, 분산액 B, 바니시 A, 계면 활성제 A 및 물을 혼합하여, F 폴리머 (1) 의 입자 (18.5 질량부), PTFE 입자 (20 질량부), PAI (1.5 질량부), 계면 활성제 (1 질량부) 및 물 (100 질량부) 을 포함하는 액상의 혼합물로 하였다. 이 혼합물에, 분체 G (60 질량부) 를 첨가하여 액상 조성물의 조제를 시도했지만, 그 때, 분체 G 의 첨가에 따라 조성물이 증점되고, 그 분산 안정성이 저하되어, 전체로서 물 (100 질량부) 을 포함하는, 점도가 1000 mPa·s 이하인 액상 조성물을 직접 형성할 수 없었다.

[0219] 3. 적층체의 제조예

[0220] 장척의 구리박 (두께 : 18 ㎛) 의 표면에, 바 코터를 사용하여, 상기 예 1-1 에서 제조한 액상 조성물 P 를 도포하여, 웨트막을 형성하였다. 이어서, 이 웨트막이 형성된 구리박을, 110 ℃ 에서 5 분간, 건조로에 통과시키고, 가열에 의해 건조시켜, 드라이막을 얻었다. 그 후, 질소 가스 분위기의 오븐 중에서, 드라이막을 380 ℃ 에서 3 분간, 가열하였다. 이로써, 구리박과, 그 표면에 F 폴리머 (1), PTFE, 구상 실리카 입자 및 PAI 를 포함하는, 성형물로서의 두께가 100 ㎛ 인 폴리머층을 갖는 적층체 1 을 제조하였다.

[0221] 적층체 1 의 구리박을 염화제이철 수용액으로 에칭에 의해 제거하여 단독의 폴리머층을 제작하고, SPDR (스플릿 포스트 유전체 공진, 측정 주파수 : 10 GHz. 이하 동일.) 법으로 측정한 유전 정접은, 0.0010 이하였다.

[0222] 적층체 1 의 구리박을 염화제이철 수용액으로 에칭에 의해 제거하여 단독의 폴리머층을 제작하고, 가로세로 180 mm 의 네모난 시험편을 잘라내었다. 잘라낸 시험편을 JIS C 6471 : 1995 에 규정되는 측정 방법에 따라, 25 ℃ 이상 260 ℃ 이하의 범위에 있어서 측정하였다. 시험편의 선팽창 계수는, 30 ppm/℃ 이하였다.

[0223] 적층체 1 로부터 길이가 100 mm, 폭이 10 mm 인 직사각형상의 시험편을 잘라내었다. 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치를 고정하고, 인장 속도 50 mm/분, 길이 방향의 편단으로부터 시험편에 대하여 90° 로, 구리박과 폴리머층을 박리시켰다. 박리시켰을 때의 최대 하중을 박리 강도 (N/cm) 로 하였다. 박리 강도는 10 N/cm 이상이었다. 또한, 무기 산화물 입자 1 는 폴리머층 1 중에서 강고하게 담지되어 있어, 분

말이 떨어지지 않았다.

[0224] 한편, 액상 조성물 P 를 액상 조성물 R 로 변경하여, 성형물로서의 두께가 100 ㎛ 인 폴리머층을 갖는 적층체를 제조한 경우에는, 폴리머층으로부터의 분말 떨어짐이 심하여, 평활한 폴리머층을 갖는 적층체가 얻어지지 않았다.

[0225] 4. 액상 조성물의 제조예 (그 2)

[0226] (예 2-1)

[0227] 분체 A 와 분체 G 를 드라이 블렌드하여 혼합물을 얻었다. 플래너터리 믹서에, 상기 혼합물과 물과 수용성 고분자 A 와 계면 활성제 A 를 투입하고, 혼련하여, 분체 A 의 입자 (18.5 질량부), 분체 G 의 입자 (60 질량부), 수용성 고분자 A (1 질량부), 계면 활성제 A (1 질량부), 물 (40 질량부) 을 포함하는 혼합물을 얻었다.

[0228] 포트에, 상기 혼합물을 투입하고, 계속해서 분산액 B 및 바니시 A 의 혼합물과 물을 복수 회로 나누어 첨가하여 교반하고, 전체로서 F 폴리머 (1) 의 입자 (18.5 질량부), PTFE 입자 (20 질량부), 구상 실리카 입자 (60 질량부), PAI (1.5 질량부), 수용성 고분자 (1 질량부), 계면 활성제 (1 질량부), 물 (100 질량부) 을 포함하는 점도가 500 mPa·s 인 액상 조성물 S 를 얻었다. 액상 조성물 S 의 장기 보관 후의 분산율은 60 % 이상이며, 분산율 측정 후의 재분산성도 양호하였다.

[0229] (예 2-2)

[0230] 수용성 고분자 A 를 수용성 고분자 B 로 변경하는 것 이외에는, 예 1-1 과 동일하게 하여, 혼합물을 얻고, 그것으로부터 액상 조성물 T 를 조제하였다.

[0231] 5. 적층체의 평가예

[0232] 상기 「3. 적층체의 제조예」에 있어서, 액상 조성물 P 를 액상 조성물 S 로 변경하는 것 이외에는 동일하게 하여 적층체 2 를, 액상 조성물 P 를 액상 조성물 T 로 변경하는 것 이외에는 동일하게 하여 적층체 3 을 각각 얻었다. 적층체 2 의 구리박을 염화제이철 수용액으로 에칭에 의해 제거하여 제조한 단독의 폴리머층의 유전 정접은 0.0010 이하이고, 적층체 3 으로부터 제조한 단독의 폴리머층의 유전 정접은 0.0010 초과였다.

[0233] 또한 상기 「3. 적층체의 제조예」에 있어서의 액상 조성물의 도포량을 조제하고, 1 회당 폴리머층 형성 프로세스로 형성할 수 있는 폴리머층의 두께를, 액상 조성물 P, 액상 조성물 S 및 액상 조성물 T 에 대하여 평가한 결과, 액상 조성물 S, 액상 조성물 T, 액상 조성물 P 의 순으로 폴리머층의 두께가 커졌다.

## *산업상 이용가능성*

[0235] 상기 결과로부터 명백한 바와 같이, 본법으로 제조한 액상 조성물은 분산성과 안정성이 우수하고, 기재에 도포하여 얻어진 폴리머층은, 전기적 특성과 저선팽창성이 우수하였다. 또한 폴리머층과 기재가 밀착성이 우수하고, 무기 산화물 입자는 F 층 중에 강고하게 담지되었다. 따라서 본법에 의해 얻어진 조성물을 사용한 적층체는 성분 분포의 균일성이 우수하고, 무기 산화물 입자의 성질을 고도로 발현하는 것으로 생각된다. 또, 층의 계면에서 공극이 발생하지 않아, 내수성의 저하가 억제되는 것으로 생각된다. 이러한 적층체는 전기 특성과 휘기 어려움이나 유연성 등의 기계적 물성을 구비하여, 프린트 기판 재료로서 유용한 것으로 생각된다.

[0236] 또한, 2021년 1월 6일에 출원된 일본 특허출원 2021-001123호 및 2021년 5월 18일에 출원된 일본 특허출원 2021-083690호의 명세서, 특허 청구의 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.