

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/128167 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/05 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01) (YUKI Sota); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044097 (74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外(T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号内神田中央ビル7階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2023年12月8日(08.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-200242 2022年12月15日(15.12.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 笠井 渉(KASAI Wataru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 文(ITO Aya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内 Tokyo (JP). 結城 創太
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR STORING DISPERSION LIQUID CONTAINER, AND DISPERSION LIQUID CONTAINER

(54) 発明の名称: 分散液収容体の保管方法、及び分散液収容体

(57) Abstract: The present invention provides: a method for storing a dispersion liquid container, in which degradation of a tetrafluoroethylene-based polymer and coloration of a dispersion liquid are suppressed and in which a dispersion liquid containing water and particles of a tetrafluoroethylene-based polymer is stored in a storage container; and said dispersion liquid container. In this method for storing a dispersion liquid container, a dispersion liquid containing particles of a tetrafluoroethylene-based polymer, a non-ionic surfactant and water is housed in a storage container so that the liquid density of the dispersion liquid is not less than 95.0% and less than 99.9% relative to the theoretical liquid density of the dispersion liquid, as calculated using a formula (1), the product of the gas phase volume ratio in the storage container and the gas-liquid interface area in the storage container is 10,000-60,000, and the dispersion liquid container is stored while maintaining a temperature of higher than 0 °C and not higher than 20 °C. Formula (1): Theoretical liquid density of dispersion liquid=(density of dispersoid × volume ratio of dispersoid)/(density of dispersoid × volume ratio of dispersoid+density of dispersion medium×volume ratio of dispersion medium)

(57) 要約: テトラフルオロエチレン系ポリマーの劣化及び分散液の着色が抑制された、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と水を含む分散液を収容容器に収容した分散液収容体の保管方法、及びかかる分散液収容体を提供する。テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子とノニオン性界面活性剤と水を含む分散液を、前記分散液の液密度を下記式(1)で算出される前記分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲として収容容器に収容して分散液収容体とし、前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積を10000以上60000以下の範囲かつ温度を0°C超20°C以下の範囲に保持して保管する、分散液収容体の保管方法。分散液の理論液密度=(分散質の密度×分散質の体積比率)/(分散質の密度×分散質の体積比率+分散媒の密度×分散媒の体積比率)・・・(1)

WO 2024/128167 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：分散液収容体の保管方法、及び分散液収容体

技術分野

[0001] 本発明は、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子を含む分散液の収容体の保管方法、及び分散液収容体に関する。

背景技術

[0002] 近年、通信機器における高速化、高周波化に対応するため、通信機器のプリント基板の絶縁層材料として低誘電率かつ低誘電正接であるテトラフルオロエチレン系ポリマーが注目されている。かかるポリマーを含む絶縁層を形成する材料として、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子を含む水性分散液が知られている。

かかる水性分散液は、それを使用する際に要する設備の汎用性や、塗工等の対象となる基材の選択性が高い反面、その液物性は不充分である場合が多く、液物性の改良が検討されている。

特許文献1には、特定粒径のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）微粒子の乳化重合液及び分散剤を所定量含み、その泡沫体積比率を特定量未満としたPTFE水性分散体が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2019-182956号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、水性分散液の長期保管という観点からは知見が乏しい。分散安定性に加え、分散液の色相変化や、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子等の分散質の劣化の進行により、長期保管後の分散液から得られる成形物の品質が安定し難いという課題があった。

本発明者らは、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と水を含む分散

液の液密度を特定範囲に調整して収容容器に収容し、かつ前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積を特定範囲に保持し特定温度で保管すると、テトラフルオロエチレン系ポリマーの劣化及び分散液の着色が抑制されることを知見した。そして、かかる保管方法で保管された分散液から形成されるポリマー層等の成形物は、テトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れ、その着色が少なく、発泡が抑制され表面外観にも優れることを見出し、本発明に至った。

本発明の目的は、テトラフルオロエチレン系ポリマーの劣化及び分散液の着色が抑制された、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と水を含む分散液を収容容器に収容した分散液収容体の保管方法、及び該分散液収容体の提供である。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子とノニオン性界面活性剤と水とを含む分散液を、前記分散液の液密度を下記式（1）で算出される前記分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲として収容容器に収容して分散液収容体とし、前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積を10000以上60000以下の範囲かつ温度を0℃超20℃以下の範囲に保持して保管する、分散液収容体の保管方法。

分散液の理論液密度 = (分散質の密度 × 分散質の体積比率) / (分散質の密度 × 分散質の体積比率 + 分散媒の密度 × 分散媒の体積比率) . . . (1)

[2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが熱溶解性であり、酸素含有極性基を含有する、[1]の保管方法。

[3] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の平均粒子径が1 μm以上10 μm未満である、[1]又は[2]の保管方法。

[4] 前記分散液における前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子

の含有量が25質量%以上である、[1]～[3]のいずれかの保管方法。

[5] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粉体と前記ノニオン系界面活性剤と前記水とを混合して前記分散液を調製する、[1]～[4]のいずれかの保管方法。

[6] 前記分散液における、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と前記ノニオン性界面活性剤と前記水との合計に対する、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子、前記ノニオン性界面活性剤、前記水のそれぞれの含有量が、この順に、35～70質量%、1～15質量%、15～64質量%である、[1]～[5]のいずれかの保管方法。

[7] 前記分散液における、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子に対する前記ノニオン性界面活性剤の含有量の質量比が、0.01～0.15である、[1]～[6]のいずれかの保管方法。

[8] 前記ノニオン性界面活性剤が、シリコーン系界面活性剤又はアセチレン系界面活性剤である、[1]～[7]のいずれかの保管方法。

[9] 前記ノニオン性界面活性剤のGriffin式から算出されるHLB値が、3～16である、[1]～[8]のいずれかの保管方法。

[10] 前記分散液中における溶存酸素量が、8～12ppmの範囲である、[1]～[9]のいずれかの保管方法。

[11] テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子とノニオン性界面活性剤と水とを含む分散液が収容容器に収容された分散液収容体であり、前記分散液の液密度が、下記式(1)で算出される前記分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲にあり、前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積が10000以上60000以下の範囲にある、分散液収容体。

分散液の理論液密度 = (分散質の密度 × 分散質の体積比率) / (分散質の密度 × 分散質の体積比率 + 分散媒の密度 × 分散媒の体積比率) …… (1)

[12] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが熱溶解性であり、酸素含有極性基を含有する、[11]の分散液収容体。

[13] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の平均粒子径が1 μm 以上10 μm 未満である、[11]又は[12]の分散液収容体。

[14] 前記分散液における、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と前記ノニオン性界面活性剤と前記水との合計に対する、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子、前記ノニオン性界面活性剤、前記水のそれぞれの含有量が、この順に、35～70質量%、1～15質量%、15～64質量%である、[11]～[13]のいずれかの分散液収容体。

[15] 前記ノニオン性界面活性剤が、シリコーン系界面活性剤又はアセチレン系界面活性剤である、[11]～[14]のいずれかの分散液収容体。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、テトラフルオロエチレン系ポリマーの劣化及び分散液の着色が抑制された、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と水を含む分散液を収容容器に収容した分散液収容体の保管方法、及び該分散液収容体が得られる。かかる保管方法により保管した分散液からは、テトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れ、その着色が少なく、発泡が抑制され表面外観にも優れる塗膜等の成形物、具体的には、該分散液から形成されるポリマー層を有する積層体を形成できる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下の用語は、以下の意味を有する。

「平均粒子径（D50）」は、レーザー回折・散乱法によって求められる、粒子又はフィラーの体積基準累積50%径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

粒子又はフィラーのD50は、粒子を水中に分散させ、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-920測定器）を用いた

レーザー回折・散乱法により分析して求められる。

「平均粒子径（D90）」は、D50と同様にして求められる、粒子の体積基準累積90%径である。

粒子又はフィラーの比表面積は、ガス吸着（定容法）BET多点法で粒子を測定し算出される値であり、NOVA4200e（Quantachrome Instruments社製）を使用して求められる。

「熔融温度」は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定したポリマーの融解ピークの最大値に対応する温度である。

「ガラス転移点（Tg）」は、動的粘弾性測定（DMA）法でポリマーを分析して測定される値である。

「粘度」は、B型粘度計を用いて、25℃で回転数が30rpmの条件下で組成物を測定して求められる。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

「チキソ比」とは、組成物の、回転数が30rpmの条件で測定される粘度 η_1 を、回転数が60rpmの条件で測定される粘度 η_2 で除して算出される値である。それぞれの粘度の測定は、3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

界面活性剤の「HLB（Hydrophilic-Lipophilic Balance）値」は、Griffin法により、次の算出式（Griffin式）で定義される値である。

$$\text{HLB値} = 20 \times [\text{親水部の化学式量の総和}] / \text{分子量}$$

ポリマーにおける「単位」とは、モノマーの重合により形成された前記モノマーに基づく原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。以下、モノマーaに基づく単位を、単に「モノマーa単位」とも記す。

[0008] 本発明の保管方法（以下、「本法」とも記す。）は、テトラフルオロエチレン系ポリマー（以下、「Fポリマー」とも記す。）の粒子（以下、「F粒

子」とも記す。)とノニオン性界面活性剤と水とを含む分散液(以下、「本分散液」とも記す。)を、前記分散液の液密度を下記式(1)で算出される前記分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲として収容容器に収容して分散液収容体(以下、「本収容体」とも記す。)とし、前記収容容器内の気相体積割合(単位:体積%)と前記収容容器の気液界面面積(単位:cm²)との積を10000以上60000以下の範囲かつ温度を0℃超20℃以下の範囲に保持して保管する、分散液収容体の保管方法である。

分散液の理論液密度 = (分散質の密度 × 分散質の体積比率) / (分散質の密度 × 分散質の体積比率 + 分散媒の密度 × 分散媒の体積比率) . . . (1)

ここで、式中の「分散質」とは、後述する分散液の構成成分のうち、F粒子等の、分散媒に溶解せずに分散する成分を意味し、「分散媒」とは、水等の液状分散媒及び液状分散媒に溶解する成分を意味する。

[0009] 本法によれば、本分散液中のFポリマーの劣化、及び本分散液の着色が長期に亘り抑制できる。また、本法を適用した本分散液からは、Fポリマーに基づく耐熱性、電気特性(低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接)等の物性に優れ、その着色が少なく、発泡が抑制され、接着性及び表面外観にも優れる塗膜等の成形物、具体的には、該分散液から形成されるポリマー層を有する積層体を形成できる。なお、本明細書において「表面外観に優れる」とは、「表面の荒れが少ない」等の表面平滑性に優れること、又は「表面にスジ、クラックや欠点等がない」等の、視認又は分析機器で観察される外観に優れることのいずれをも包含する。

本法を適用した本分散液において、Fポリマーの劣化及び着色が長期に亘り抑制される理由は必ずしも明確ではないが、以下の様に考えられる。

[0010] 本分散液が含有するノニオン性界面活性剤は、F粒子に付着してその液中分散性を向上させるだけでなく、その一部は、本分散液を収容容器に収容して収容体とした際に、収容体中の気相部と本分散液の液相部との界面でラングミュア膜様の被膜も形成していると考えられる。その際、本分散液の理論

液密度と実際の液密度との関係が所定範囲にあると、本分散液が泡を僅かに取り込んで包含した状態にあるとも見做せる。さらに、本収容体での収容容器の気液界面面積と気相体積割合とが所定の関係を満たすと、ノニオン性界面活性剤が本収容体中における気液平衡をバランスさせやすいと考えられる。

かかる気液平衡バランスにより、本収容体中では本分散液中における溶存酸素量が一定し、酸素のラジカル化やイオン化による殺菌作用や漂白作用が高まりやすいと考えられ、長期保管しても本分散液の色相が安定するものと推測される。一方で、本法は保管を所定温度範囲の低温で行うため、酸素によるFポリマーの変質や劣化は抑制されやすくなると考えられる。その結果、本法では、Fポリマーの劣化及び着色が長期に亘り抑制されると推定される。

この傾向は、本分散液におけるFポリマーが熱溶融性であり、酸素含有極性基を含有する場合、F粒子の平均粒子径(D50)が1 μ m以上10 μ m未満である場合、本分散液におけるF粒子の含有量が25質量%以上である場合に顕著になりやすい。特に、前者の場合、長期保管後の本分散液から、それから形成される成形物の接着性が高まりやすくなりやすい。

また、本分散液におけるF粒子とノニオン性界面活性剤と水との合計に対する、F粒子、ノニオン性界面活性剤、水のそれぞれの含有量が所定範囲であり、本分散液中における溶存酸素量が所定範囲であると、本分散液のFポリマーの劣化及び着色が、長期保管後もより一層抑制されやすくなる。

[0011] 本分散液の構成成分であるFポリマーは、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）に基づく単位（以下、「TFE単位」とも記す。）を含むポリマーである。

Fポリマーは、熱溶融性であってもよく、非熱溶融性であってもよい。ここで、熱溶融性のポリマーとは、荷重49Nの条件下、溶融流れ速度が1～1000g/10分となる温度が存在するポリマーを意味する。

熱溶融性であるFポリマーの溶融温度は、180℃以上が好ましく、20

0℃以上がより好ましい。前記Fポリマーの溶融温度は、325℃以下が好ましく、320℃以下がより好ましい。この場合、本法を適用した本分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物が耐熱性に優れやすい。

[0012] Fポリマーのガラス転移点は、50℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましい。Fポリマーのガラス転移点は、150℃以下が好ましく、125℃以下がより好ましい。

Fポリマーのフッ素含有量は、70質量%以上が好ましく、72～76質量%がより好ましい。

Fポリマーの表面張力は、16～26mN/mが好ましい。なお、Fポリマーの表面張力は、Fポリマーで作製された平板上に、JIS K 6768に規定されているぬれ張力試験用混合液（和光純薬社製）の液滴を載置して測定できる。

[0013] Fポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、TFE単位とエチレンに基づく単位とを含むポリマー（ETFE）、TFE単位とプロピレンに基づく単位とを含むポリマー、TFE単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）に基づく単位（PAVE単位）とを含むポリマー（PFA）、TFE単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく単位とを含むポリマー（FEP）が好ましく、PFA及びFEPがより好ましく、PFAがさらに好ましい。これらのポリマーは、さらに他のモノマーに基づく単位を含んでもよい。

PTFEとしては、低分子量PTFE、変性PTFEが挙げられる。

PAVEは、 $CF_2=CFOCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 及び $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ （以下、「PPVE」とも記す。）が好ましく、PPVEがより好ましい。

[0014] Fポリマーは、酸素含有極性基を有するのが好ましく、水酸基含有基又はカルボニル基含有基を有するのがより好ましく、カルボニル基含有基を有するのがさらに好ましい。この場合、本法を適用した分散液は、分散安定性及び取扱い性に優れやすい。また、かかる分散液から形成される塗膜（ポリマ

一層)等の成形物が、耐熱性、電気特性(低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接)等の物性や、その表面外観に優れやすい。

水酸基含有基は、アルコール性水酸基を含有する基が好ましく、 $-CF_2CH_2OH$ 及び $-C(CF_3)_2OH$ がより好ましい。

カルボニル基含有基は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、イソシアネート基、カルバメート基($-OC(O)NH_2$)、酸無水物残基($-C(O)OC(O)-$)、イミド残基($-C(O)NHC(O)-$ 等)及びカーボネート基($-OC(O)O-$)が好ましく、酸無水物残基がより好ましい。

Fポリマーが酸素含有極性基を有する場合、Fポリマーにおける酸素含有極性基の数は、主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり、 $10 \sim 5000$ 個が好ましく、 $100 \sim 3000$ 個がより好ましい。なお、Fポリマーにおける酸素含有極性基の数は、ポリマーの組成又は国際公開第2020/145133号に記載の方法によって定量できる。

[0015] 酸素含有極性基は、Fポリマー中のモノマーに基づく単位に含まれていてもよく、Fポリマーの主鎖の末端基に含まれていてもよく、前者が好ましい。後者の態様としては、重合開始剤、連鎖移動剤等に由来する末端基として酸素含有極性基を有するFポリマー、Fポリマーをプラズマ処理や電離線処理して得られるFポリマーが挙げられる。

[0016] Fポリマーは、TFE単位及びPAVE単位を含む、カルボニル基含有基を有するポリマーであるのが好ましく、TFE単位、PAVE単位及びカルボニル基含有基を有するモノマーに基づく単位を含み、全単位に対して、これらの単位をこの順に、 $90 \sim 99$ モル%、 $0.99 \sim 9.97$ モル%、 $0.01 \sim 3$ モル%含むポリマーであるのがさらに好ましい。かかるFポリマーの具体例としては、国際公開第2018/016644号に記載されるポリマーが挙げられる。

カルボニル基含有基を有するモノマーは、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及び5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(以下、「NAH

」とも記す。)が好ましく、N A Hがより好ましい。

[0017] 本発明において、F粒子のD50は1 μ m以上10 μ m未満であるのが好ましい。F粒子は、中実状の粒子であってもよく、非中空状の粒子であってもよい。F粒子は、nmオーダーの微粒子から形成された二次粒子であってもよい。F粒子のD50は、1.0 μ m以上が好ましく、1.5 μ m以上がより好ましい。F粒子のD50は、6 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましい。

また、F粒子のD90は8 μ m以下が好ましく、6 μ m以下がより好ましい。F粒子のD90が上記範囲以下であると、粗大粒子の数が少なくなりやすく、上述した作用機構がより発現しやすくなりやすい。

[0018] F粒子の比表面積は、1~25 m²/gであるのが好ましく、6~15 m²/gがより好ましい。この場合、分散液が分散安定性と取扱い性に優れやすく、かかる分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物が、耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性や、その表面外観に優れやすい。

[0019] F粒子は、Fポリマーを含む粒子であり、Fポリマーからなるのが好ましい。

F粒子は、溶融温度が200~325℃である、酸素含有極性基を有する熱溶融性Fポリマーの粒子であるのがより好ましい。この場合、上述した作用機構がより発現されてF粒子の凝集も抑制されやすい。

F粒子は、Fポリマー以外の樹脂や無機化合物を含んでいてもよく、FポリマーをコアとしFポリマー以外の樹脂又は無機化合物をシェルとするコア-シェル構造を形成していてもよく、FポリマーをシェルとしFポリマー以外の樹脂又は無機化合物をコアとするコア-シェル構造を形成していてもよい。

ここで、Fポリマー以外の樹脂としては、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、マレイミドが挙げられ、無機化合物としては、シリカ、窒化ホウ素が挙げられる。

[0020] F粒子は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

また、F粒子は、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と混合して用いてもよい。F粒子として、溶融温度が200～325℃である熱溶融性Fポリマーの粒子が好ましく、溶融温度が200～325℃であり、酸素含有極性基を有する熱溶融性Fポリマーの粒子がより好ましく、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子として、非熱溶融性PTFEの粒子が好ましい。この場合、熱溶融性Fポリマーの粒子による凝集抑制作用と、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーのフィブリル化による保持作用とがバランスして、本法を適用する本分散液の分散性が向上しやすい。また、それから形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物において、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの電気特性が高度に発現されやすい。

[0021] 本分散液におけるF粒子の含有量は、25質量%以上であるのが好ましく、35質量%以上であるのがより好ましい。F粒子の含有量は、75質量%以下であるのが好ましく、70質量%以下であるのがより好ましい。

[0022] 本分散液の構成成分であるノニオン性界面活性剤としては、グリコール系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤が挙げられる。中でも、シリコーン系界面活性剤又はアセチレンジオール系界面活性剤が好ましい。

シリコーン系界面活性剤としては、親水部位としてポリオキシアルキレン構造を、疎水部位としてポリジメチルシロキサン構造を有する、ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサンがより好ましい。

ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサンは、主鎖にポリジメチルシロキサン単位（ $-(CH_3)_2SiO_{2/2}-$ ）を有してもいてもよく、側鎖にポリジメチルシロキサン単位を有してもいてもよく、主鎖及び側鎖の双方にポリジメチルシロキサン単位を有してもよい。ポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサンは、主鎖にジメチルシロキサンの単位を含み、側鎖にオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサ

ン、又は、主鎖にジメチルシロキサンの単位を含み、主鎖末端にオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

また、ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサンに含まれるオキシアルキレン基は、1種のオキシアルキレン基のみからなってもよく、2種以上のオキシアルキレン基からなってもよい。後者の場合、異種のオキシアルキレン基は、ランダム状に連結していてもよく、ブロック状に連結してもよい。

このようなシリコーン系界面活性剤としては、例えば「BYK-347」、「BYK-349」、「BYK-378」、「BYK-3450」、「BYK-3451」、「BYK-3455」、「BYK-3456」（ビックケミー・ジャパン社製）、「KF-6011」、「KF-6043」（信越化学工業社製）が挙げられる。

[0023] アセチレンジオール系界面活性剤は、分子中に炭素-炭素三重結合を有する界面活性剤であり、アセチレンジオール（同一分子内にアセチレン結合と2つの水酸基を有する）界面活性剤、アセチレンジオールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドが付加した界面活性剤が挙げられる。

このようなアセチレンジオール系界面活性剤としては、例えば、「サーフィノール（登録商標）」シリーズ、「オルフィン（登録商標）」シリーズ（いずれも日信化学工業社製）；「アセチレノール（登録商標）」シリーズ（川研ファインケミカル株式会社製）が挙げられる。

[0024] ノニオン系界面活性剤のGriffin式から算出されるHLB値が1から18であるのが好ましく、3以上であるのが好ましく、6以上であるのがより好ましく、10以上であるのがさらに好ましい。HLB値は、16以下であるのが好ましく、15以下であるのがより好ましい。ノニオン性界面活性剤のHLB値は、3~16であるのが好ましく、8~15であるのがより好ましく、10~15であるのがさらに好ましい。

ノニオン性界面活性剤のHLB値が前記範囲であると、本分散液における上述した作用機構が一層発現されやすく、長期保管後も本分散液の着色が抑制されやすい。また、本法を適用した本分散液から得られる塗膜等の成形物の着色が少なく、発泡が抑制され、接着性及び表面外観に優れやすい。さらに、長期保管後の本分散液の均一流動性が保持されやすく、保管容器からの回収性が向上しやすい。

ノニオン性界面活性剤は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0025] 本法においては、本分散液における、F粒子に対するノニオン性界面活性剤の含有量の質量比が、0.01~0.15であるのが好ましく、0.03~0.1の範囲がより好ましい。F粒子に対するノニオン性界面活性剤の含有量の質量比が前記した範囲であると、上記した作用機構がより発現されやすい。

[0026] 本分散液を構成する水は、分散媒としての役割を持つ。分散媒として、本法の効果を奏する範囲で、水以外の他の分散媒を少量含有していてもよい。かかる他の分散媒は水と混和するのが好ましく、アミド、ケトンおよびエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

アミドとしては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。

ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンが挙げられる。

エステルとしては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メ

チル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンが挙げられる。

これらは1種類を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0027] 本法において、本分散液における、F粒子とノニオン性界面活性剤と水との合計に対する、F粒子、ノニオン性界面活性剤、水のそれぞれの含有量は、この順に、35～70質量%、1～15質量%、15～64質量%であるのが好ましい。各構成成分の含有量が前記した範囲内であると、上記した作用機構がより発現されやすく、長期保管後も本分散液の着色が抑制されやすい。

[0028] 本法において、本分散液は、無機フィラーをさらに含有していてもよい。この場合、本分散液から形成される塗膜等の成形物が、電気特性と低線膨張性とに優れやすい。

無機フィラーの形状は、球状、針状（繊維状）、板状のいずれであってもよく、具体的には、球状、鱗片状、層状、葉片状、杏仁状、柱状、鶏冠状、等軸状、葉状、雲母状、ブロック状、平板状、楔状、ロゼット状、網目状、角柱状であってもよい。

無機フィラーとしては、例えば石英粉、シリカ、ウォラストナイト、タルク、窒化ケイ素、炭化ケイ素、雲母等のケイ素化合物；窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の窒素化合物；酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化銅、酸化鉄、酸化銀等の金属酸化物；炭素繊維；グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素同素体；銀、銅等の金属；が挙げられる。無機フィラーは、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

無機フィラーのD50は、0.1～50 μ mが好ましい。

無機フィラーの表面は、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。

本分散液が無機フィラーを含む場合、本分散液における無機フィラーの含有量は、1～25質量%が好ましい。

[0029] 本法において、本分散液は芳香族系ポリマーをさらに含有していてもよい。この場合、F粒子の分散安定性をより良好にできる観点から好ましい。かかる芳香族系ポリマーは、非中空状の粒子として含まれていてもよく、本分散液を構成する水、また必要に応じて含有する他の分散媒等の液状分散媒（以下、水、他の分散媒等を総称して「液状分散媒」とも記す。）に溶解又は分散して含まれていてもよい。

芳香族系ポリマーとしては、液晶性の芳香族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。中でも、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミック酸、芳香族ポリアミドイミド及び芳香族ポリアミドイミドの前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族イミドポリマーがより好ましい。

芳香族系ポリマーは、液状分散媒に溶解したワニスとして含まれるのが好ましい。

[0030] 芳香族イミドポリマーの具体例としては、「ユピアーAT」シリーズ（UBE社製）、「ネオプリム（登録商標）」シリーズ（三菱ガス化学社製）、「スピクセリア（登録商標）」シリーズ（ソマール社製）、「QPILON（登録商標）」シリーズ（ピーアイ技術研究所製）、「WINGO」シリーズ（ウィンゴテクノロジー社製）、「トーマイド（登録商標）」シリーズ（T&K TOKA社製）、「KPI-MX」シリーズ（河村産業社製）、「HPC-1000」、「HPC-2100D」（いずれも昭和電工マテリアルズ社製）が挙げられる。

本分散液が芳香族系ポリマーをさらに含む場合、F粒子に対する芳香族系ポリマーの含有量は、1～25質量%が好ましい。

[0031] 本分散液は、さらに、チキソ性付与剤、粘度調節剤、消泡剤、可塑剤、耐

候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、難燃剤等の各種添加剤を含有していてもよい。

[0032] 本法において、本分散液中における溶存酸素量は、8～12 ppmの範囲であるのが好ましい。溶存酸素量が前記した範囲であると、上記した作用機構における気液平衡バランスにより本収容体中での本分散液中の溶存酸素量が一定となりやすく、本発明の効果がより奏されやすい。

[0033] 本法において、本分散液の粘度は、10 mPa・s以上が好ましく、100 mPa・s以上がより好ましい。本分散液の粘度は、10000 mPa・s以下が好ましく、3000 mPa・s以下がより好ましい。この場合、本分散液は塗工性に優れ、任意の厚さを有する塗膜（ポリマー層）等の成形物を形成しやすい。また、かかる範囲の粘度範囲にある本分散液は、それから形成される成形物において、Fポリマーの物性が高度に発現しやすい。

本分散液のチキソ比は、1.0～2.5が好ましい。この場合、本分散液は、塗工性及び均質性に優れ、より緻密な成形物を生成しやすい。

[0034] 本法において、本分散液のpHは、長期保管性を向上する観点から、8～10がより好ましい。かかる分散液のpHは、pH調整剤（アミン、アンモニア、クエン酸等。）又はpH緩衝剤（トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、エチレンジアミン四酢酸、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等。）によって調整できる。

[0035] 本分散液は、F粒子とノニオン性界面活性剤と水と、必要に応じて前記した他の分散媒、無機フィラー、芳香族系ポリマー、添加剤等を混合することで得られる。

本分散液は、F粒子とノニオン性界面活性剤と水を一括で混合して得てもよいし、別々に順次混合してもよいし、これらのマスターバッチを予め作成し、それと残りの成分を混合してもよい。混合の順は特に制限はなく、また混合の方法も一括混合でも複数回に分割して混合してもよい。

例えば、F粒子を水の一部に予め分散し、次いでノニオン性界面活性剤を添加して混合し、得られた混合物を残余の水に添加して本分散液を得るのが

、F粒子の分散安定性を向上しやすい観点から好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、そのまま又は水溶液として添加してもよい。また、前記した他の分散媒、無機フィラー、芳香族系ポリマー、添加剤等を必要に応じてさらに混合する場合、F粒子と水との混合に際して一括して混合してもよく、各成分を順次添加して混合してもよく、F粒子と水とノニオン性界面活性剤との前記混合物を水に添加するに際して混合してもよい。

[0036] また、本法を適用する本分散液は、Fポリマーの粉体とノニオン系界面活性剤と水とを混合して調製するのが好ましい。ここで、Fポリマーの粉体とは、F粒子の集合体であり、F粒子そのものの集合体であってもよく、F粒子の一部が凝集した集合体であってもよい。

Fポリマーの粉体は、TFE及び他の単量体を重合媒体中でラジカル重合させてFポリマーを製造し、重合媒体を除去して粒状Fポリマーを回収してジェットミル等で機械的粉碎処理を行い、さらに必要に応じ分級して得るのが好ましい。また、Fポリマーの粉体として、重合媒体中でラジカル重合させて得られた熱溶融性の含フッ素共重合体から形成された粉末である市販品の、PFA粉末（Fluon PFA P-62X、Fluon PFA P-63等。いずれもAGC社製。）やETFE粉末を使用してもよい。

[0037] 本分散液を得るための混合の装置としては、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー及びプラネタリーミキサー等のブレードを備えた攪拌装置、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマツト、SCミル、スパイクミル及びアジテーターミル等のメディアを備えた粉碎装置、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー、アルティマイザー、超音波ホモジナイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー、薄膜旋回型高速ミキサー、自転公転攪拌機及びV型ミキサー等の他の機構を備えた分散装置が挙げられる。

[0038] 本法では、本分散液の液密度を、下記式（1）で算出される分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲として収容容器に収容して、分散液収容体とする。

分散液の理論液密度 = (分散質の密度 × 分散質の体積比率) / (分散質の密度 × 分散質の体積比率 + 分散媒の密度 × 分散媒の体積比率) . . . (1)

本分散液の液密度を、理論液密度に対して上記した範囲に調節する手段としては、ホモディスパーによる攪拌処理、減圧脱泡器による脱泡処理、消泡剤による調泡処理等が挙げられる。なお、本分散液の液密度は、ゲーリュック形比重瓶を用い、後述する実施例に記載した手順で測定できる。

[0039] また、分散液収容体における、収容容器内の気相体積割合（単位：体積％）と収容容器の気液界面面積（単位： cm^2 ）との積が10000以上である。また、前記積は、60000以下であり、40000以下が好ましく、20000以下がより好ましい。

さらに、分散液収容体の温度を 0°C 超 20°C 以下の範囲に保持して保管する。

本分散液の液密度が前記範囲内であり、かつ前記した積の数値範囲が前記範囲内であると、上述した作用機構が顕著に発現しやすい。

[0040] 収容容器としては、化学品の保存及び移送用容器として通常用いられる、ドラム缶、ペール缶、一斗缶（18リットル缶）等の金属製容器を使用できる。

また、より高度な保管管理を行う観点から、収容容器として、本分散液と接する容器内側の材質が非金属である容器を用いてもよい。かかる容器は、耐水性及び耐薬品性に優れるポリオレフィン等の樹脂、セラミックス、ガラス等の単一層からなる容器であっても、これらを最内層とする積層容器であってもよい。

[0041] 本法を適用した本分散液から形成される成形物の誘電率は1.0超2.4以下であるのが好ましい。また成形物の誘電正接は、0.0010超0.0022以下であるのが好ましい。成形物の熱伝導率は、 $1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であるのが好ましい。

[0042] 本法を適用した本分散液を例えばシート状に押出す等の成形方法に供すれば、Fポリマーを含む、シート等の成形物を形成できる。押出して得たシー

トは、さらにプレス成形、カレンダー成形等をして流延してもよい。シートは、さらに加熱して、液状分散媒を除去し、Fポリマーを焼成するのが好ましい。

[0043] 本法を適用した本分散液から形成されるシートの厚さは、 $1\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましい。シートの誘電率、誘電正接及び熱伝導率の好適な範囲は、それぞれ、上述した成形物の誘電率、誘電正接及び熱伝導率の範囲と同様である。なお、シートにおける熱伝導率とは、シートの面内方向における熱伝導率を意味する。

シートの線膨張係数は、 $10\sim 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0044] かかるシートを基材に積層すれば積層体を形成できる。積層体の製造方法としては、前記基材上に本法を適用した本分散液を押出成形する方法、シートと前記基材とを熱圧着する方法等が挙げられる。

基材としては、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、それらの合金等の金属箔等の金属基板；ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド、液晶性ポリエステル、テトラフルオロエチレン系ポリマー等の耐熱性樹脂のフィルム；プリプレグ基板（繊維強化樹脂基板の前駆体）、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等のセラミックス基板；ガラス基板が挙げられる。

[0045] 基材の形状としては、平面状、曲面状、凹凸状が挙げられる。また、基材の形状は、箔状、板状、膜状、繊維状のいずれであってもよい。

基材の表面の十点平均粗さは、 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ が好ましい。

基材の表面は、シランカップリング剤により表面処理されていてもよい。

シートと基材との剥離強度は、 $10\sim 100\text{N}/\text{cm}$ 以上が好ましい。

[0046] また、本法を適用した本分散液を基材の表面に配置し加熱して、Fポリマーを含むポリマー層（以下、「F層」とも記す。）を形成すれば、基材で構成される基材層とF層とをこの順で有する積層体を得られる。

F層は、本法を適用した本分散液を基材の表面に配置し、加熱して液状分

散媒を除去し、さらに加熱してFポリマーを焼成して形成するのが好ましい。かかる積層体から基材を分離すれば、Fポリマーを含むシートを得られる。

基材としては、上述のシートと積層できる基材と同様のものが挙げられ、その好適態様も同様である。

[0047] 本法を適用した本分散液の配置の方法としては、塗布法、液滴吐出法、浸漬法が挙げられ、ロールコート法、ナイフコート法、バーコート法、ダイコート法又はスプレー法が好ましい。液状分散媒の除去に際する加熱は、100～200℃にて、0.1～30分間で行うのが好ましい。

Fポリマーの焼成に際する加熱は、Fポリマーの焼成温度以上の温度にて行うのが好ましく、360～400℃にて、0.1～30分間行うのがより好ましい。

それぞれの加熱における加熱装置としては、オーブン、通風乾燥炉が挙げられる。装置における熱源は、接触式の熱源（熱風、熱板等）であってもよく、非接触式の熱源（赤外線等）であってもよい。

また、それぞれの加熱は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。

また、それぞれの加熱における雰囲気は、空気雰囲気、不活性ガス（ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等）雰囲気のいずれであってもよい。

[0048] F層は、本法を適用した本分散液の配置、加熱の工程を経て形成される。これら工程は1回ずつ行ってもよく、2回以上繰り返してもよい。例えば、基材の表面に、本法を適用した本分散液を配置し、加熱してF層を形成し、さらに前記F層の表面に本法を適用した本分散液を配置し加熱して2層目のF層を形成してもよい。また、基材の表面に、本法を適用した本分散液を配置し、加熱して液状分散媒を除去した段階で、さらにその表面に本法を適用した本分散液を配置し、加熱してF層を形成してもよい。

本法を適用した本分散液は、基材の一方の表面にのみ配置してもよく、基

材の両面に配置してもよい。前者の場合、基材層と、かかる基材層の片方の表面にF層を有する積層体が得られ、後者の場合、基材層と、かかる基材層の両方の表面にF層を有する積層体が得られる。

[0049] 積層体の好適な具体例としては、金属箔と、その金属箔の少なくとも一方の表面にF層を有する金属張積層体、ポリイミドフィルムと、そのポリイミドフィルムの両方の表面にF層を有する多層フィルムが挙げられる。

F層の誘電率、誘電正接、熱伝導率、線膨張係数、F層と基材層との剥離強度の好適範囲は、上述の本分散液から形成されるシートにおける、誘電率、誘電正接、熱伝導率、線膨張係数、シートと基材との剥離強度の好適範囲と同様である。

[0050] 本法を適用した本分散液は、絶縁性、耐熱性、対腐食性、耐薬品性、耐水性、耐衝撃性、熱伝導性を付与するための材料として有用である。

本法を適用した本分散液は、具体的には、プリント配線板、熱インターフェース材、パワーモジュール用基板、モーター等の動力装置で使用されるコイル、車載エンジン、熱交換器、バイアル瓶、注射筒（シリンジ）、アンブル、医療用ワイヤー、リチウムイオン電池等の二次電池、リチウム電池等の一次電池、ラジカル電池、太陽電池、燃料電池、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、キャパシタ、コンデンサ（アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等）、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、電極のバインダー、電極のセパレーター、電極（正極、負極）に使用できる。

また、本法を適用した本分散液は部品を接着する接着剤としても有用である。具体的には、本法を適用した本分散液は、セラミックス部品の接着、金属部品の接着、半導体素子やモジュール部品の基板におけるICチップや抵抗、コンデンサ等の電子部品の接着、回路基板と放熱板の接着、LEDチップの基板への接着に使用できる。

[0051] 本法を適用した本分散液から形成されるシート等の成形物、及び積層体は、アンテナ部品、プリント基板、航空機用部品、自動車用部品、スポーツ用

具、食品工業用品、放熱部品等として有用である。

具体的には、電線被覆材（航空機用電線等）、電気自動車等のモーター等に使用されるエナメル線被覆材、電気絶縁性テープ、石油掘削用絶縁テープ、石油輸送ホース、水素タンク、プリント基板用材料、分離膜（精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、透析膜、気体分離膜等）、電極バインダー（リチウム二次電池用、燃料電池用等）、コピーロール、家具、自動車ダッシュボード、家電製品等のカバー、摺動部材（荷重軸受、ヨー軸受、すべり軸、バルブ、ベアリング、ブッシュ、シール、スラストワッシャ、ウェアリング、ピストン、スライドスイッチ、歯車、カム、ベルトコンベア、食品搬送用ベルト等）、テンションロープ、ウェアパッド、ウェアストリップ、チューブランプ、試験ソケット、ウェハーガイド、遠心ポンプの摩耗部品、薬品及び水供給ポンプ、工具（シャベル、やすり、きり、のこぎり等）、ボイラー、ホッパー、パイプ、オーブン、焼き型、シュート、ラケットのガット、ダイス、便器、コンテナ被覆材、パワーデバイス用実装放熱基板、無線通信デバイスの放熱部材、トランジスタ、サイリスタ、整流器、トランス、パワーMOS FET、CPU、放熱フィン、金属放熱板、風車や風力発電設備や航空機等のブレード、パソコンやディスプレイの筐体、電子デバイス材料、自動車の内外装、低酸素下で加熱処理する加工機や真空オーブン、プラズマ処理装置などのシール材、スパッタや各種ドライエッチング装置等の処理ユニット内の放熱部品、電磁波シールドとして有用である。

[0052] 本法を適用した本分散液から形成されるシート等の成形物、及び積層体は、フレキシブルプリント配線基板、リジッドプリント配線基板等の電子基板材料、保護フィルムや放熱基板、特に自動車向けの放熱基板として有用である。

[0053] また、本法を適用した本分散液は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、炭化ケイ素、それらの合金等の軽金属からなるバッテリー又はキャパシタのハウジングを貫通するフィードスルーをFポリマーで被覆するためのコーティング剤としても使用できる。

かかるフィードスルーとしては、ハウジングが開口部を備え、前記開口部を封止するガラス材料で貫通する導体を備えたフィードスルーが挙げられる。

ガラス材料は、ガラスセラミックス材料であってもよく、具体的には、特開表2018-502417号公報に記載される材料が挙げられる。

導体としては、バッテリー又はキャパシタの電極材料に適した材料が挙げられ、例えば、バッテリーのカソードであれば、銅、銅合金が挙げられる。導体は、ハウジングの内側と外側とで異種の材質からなってもよい。

[0054] 本発明はまた、本分散液が収容容器に収容され、本分散液の液密度が、前記式(1)で算出される本分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲にあり、前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積が10000以上60000以下の範囲にある、分散液収容体を提供する。この分散液収容体を0℃超20℃以下の範囲に保持して保管することで、本分散液中のFポリマーの劣化が少なく、また本分散液の着色が長期に亘り抑制される。

かかる分散液収容体における、本分散液の構成成分であるFポリマー、F粒子、ノニオン性界面活性剤、F粒子とノニオン性界面活性剤と水の含有量の割合、必要に応じ含有してもよい無機フィラー、芳香族系ポリマー、各種添加剤の詳細、また収容容器については、本法の説明にて上述したのと同様である。

[0055] 以上、本法及び分散液収容体について説明したが、本発明は、前述した実施形態の構成に限定されない。例えば、本法及び分散液収容体は、上記実施形態の構成において、他の任意の構成を追加してもよいし、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてもよい。

実施例

[0056] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

1. 各成分の準備

[Fポリマーの粒子]

F粒子1：TFE単位、NAH単位及びPPVE単位を、この順に97.9モル%、0.1モル%、2.0モル%含み、カルボニル基含有基を主鎖炭素数 1×10^6 個あたり1000個有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（溶融温度：300℃）の粒子（D50：2.0 μm 、密度：2.13 g/cm^3 ）

F粒子2：TFE単位及びPPVE単位を、この順に97.5モル%、2.5モル%含み、酸素含有極性基を有さないテトラフルオロエチレン系ポリマー（溶融温度：300℃）からなる粒子（D50：2.0 μm 、密度：2.13 g/cm^3 ）

[界面活性剤]

剤1：主鎖にポリシロキサン鎖を有し、側鎖にポリエチレンオキシド基を有するノニオン性のシリコーン系界面活性剤（HLB値=13）

剤2：ノニオン性のアセチレンジオール系界面活性剤（HLB値=8、日信化学工業株式会社製、製品名：サーフィノール440）

剤3：ノニオン性のアセチレンジオール系活性剤（HLB値=4、日信化学工業株式会社製、製品名：サーフィノール104A）

[0057] 2. 分散液の製造例

<分散液1>

F粒子1の95質量部と、界面活性剤1の5質量部と、水の100質量部を容器に入れ、ホモディスパーにて1000rpmで攪拌し、分散液1を得た。

<分散液2>

F粒子2の95質量部と、界面活性剤1の5質量部と、水の100質量部を容器に入れ、ホモディスパーにて1000rpmで攪拌し、分散液2を得た。

<分散液3>

F粒子1の95質量部と、界面活性剤2の5質量部と、水の100質量部

を容器に入れ、ホモディスペーにて1000rpmで攪拌し、分散液3を得た。

[0058] 3. 分散液収容体の保管方法

収容容器として以下の2種を用いた。

容器A：内容量20L、内径30cmの市販のペール缶

容器B：内容量20L、内径60cmの市販のペール缶

[例1]

分散液1をホモディスペーにて100rpmで攪拌しながら静置して脱泡し、液密度が 1.336 g/cm^3 となるところで攪拌をとめた。分散液の理論液密度は 1.338 g/cm^3 であり、液密度/理論液密度は99.8%であった。

なお、液密度は、ゲーリュサック形比重瓶（内容積50mL、柴田科学社製）を用い、乾燥洗浄した比重瓶の質量を測定（ W_0 ）し、次いで分散液1を比重瓶に満たしてその質量を測定（ W_1 ）して、下式により求めた。

$$\text{液密度 (g/cm}^3\text{)} = (W_1 - W_0) / 50$$

得られた分散液1を、容器内の気相体積割合が20体積%となるように入れて密栓し、5℃の冷蔵庫に保管した。ここで、容器A内の気液界面面積は容器Aの底面積と等しくなり、容器A内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積は14130となる。

[0059] [例2] ~ [例7]

保管に用いた分散液の種類、保管に際して調整した液密度、保管容器の種類、及び保管温度を表1に示すとおり変化させた以外は、例1と同様にして、各分散液を保管した。

[0060] 3. 分散液の評価

3-1. 平均溶存酸素量

各例で保管した各分散液の平均溶存酸素量は、光学式溶存酸素計「DOP-01」（オートマチック・システムリサーチ社）を用いて、ppmの単位で測定を行った。24時間おきに測定を行い、6か月間の保管期間の値を平

均して算出した。

[0061] 3-2. 成形物（塗膜）の色相

6か月保管後の各分散液を、ポリイミドの表面に、バーコーターを用いて、上記で得た分散液1を塗布して、液状被膜を形成した。次いで、この液状被膜が形成されたポリイミドフィルムを、120℃にて1分間、乾燥炉に通し、加熱により乾燥させて、乾燥被膜を得た。その後、窒素オーブン中で、乾燥被膜を350℃にて5分間加熱し、ポリイミドフィルムの表面にF粒子の熔融焼成物を含むポリマー層（厚さ25μm）を有する積層体を製造した。

得られた積層体からポリマー層を分離し、カラーメーターSM-T（スガ試験機社製）を用いてイエローインデックス（YI）を測定し、以下の基準で評価した。

<評価基準>

○：YI<0.3

×：0.3≦YI

[0062] 3-3. 成形物（塗膜）の表面外観

6か月保管後の各分散液を、JIS K 5600-1-4：2004に準拠するタイプの1冷間圧延鋼板（厚み1mm）にスプレー塗工し、120℃で熱風乾燥した後、350℃で30分焼成を行って塗膜を得た。得られた塗膜の発泡の有無を目視で確認した。

<評価基準>

○：塗膜に発泡がない

×：塗膜が発泡している

以上の結果を、纏めて表1に示す。

例1及び例2の評価結果から、本発明の保管方法によって、分散液の色相変化（着色）が抑制されるだけでなく、発泡が抑制され表面外観にも優れた塗膜を得られることが確認された。

[0063]

[表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
分散液種	分散液1	分散液2	分散液1	分散液1	分散液1	分散液1	分散液1
容器種	A	B	B	A	A	A	A
液密度／理論液密度(%)	99.8	99.8	99.8	99.8	92	>99.9	99.8
気液界面面積(S:cm ²)	706.5	2826	2826	706.5	706.5	706.5	706.5
容器内気相体積割合(V:%)	20	5	25	10	20	20	20
積(S×V)	14130	14130	70650	7065	14130	14130	14130
保管時液温	5℃	5℃	5℃	5℃	5℃	5℃	25℃
平均溶存酸素量(ppm)	8	8	13	5	13	5	5
ポリマー層のYI	○	○	×	○	×	○	○
塗膜外観(発泡有無)	○	○	○	×	○	×	×

[0064] [例8]

例1の分散液収容体（分散液収容体1）の分散液1における剤1を剤2に変更した分散液収容体2を、分散液収容体1における剤1を剤3に変更した分散液収容体3をそれぞれ調製し、分散液収容体1～3を4カ月保管した。長期保管後のそれぞれの分散液収容体に定量送液ポンプを装着し、別容器への移液試験を実施した結果、分散液収容体1において最も均一定量的な移液が可能であり、分散液収容体2では移液ライン中での液詰まりが発生する傾向が、分散液収容体3では移液初期の分散液の組成が安定しない傾向が認められた。

産業上の利用可能性

[0065] 本法によれば、Fポリマーを含む水系分散液を長期に亘って保存した後も、Fポリマーの劣化及び分散液の着色が抑制される。本法を適用した分散液からは、Fポリマーの物性を高度に発現し、その着色が少なく、接着性及び表面外観にも優れる塗膜等の成形物、具体的には該分散液から形成されるポリマー層を有する積層体を形成できる。

[0066] なお、2022年12月15日に出願された日本特許出願2022-200242号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子とノニオン性界面活性剤と水とを含む分散液を、前記分散液の液密度を下記式（1）で算出される前記分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲として収容容器に収容して分散液収容体とし、前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積を10000以上60000以下の範囲かつ温度を0℃超20℃以下の範囲に保持して保管する、分散液収容体の保管方法。
- 分散液の理論液密度＝（分散質の密度×分散質の体積比率）／（分散質の密度×分散質の体積比率＋分散媒の密度×分散媒の体積比率）
．．．（1）
- [請求項2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが熱溶融性であり、酸素含有極性基を含有する、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項3] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の平均粒子径が1 μm以上10 μm未満である、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項4] 前記分散液における前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の含有量が25質量%以上である、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項5] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粉体と前記ノニオン系界面活性剤と前記水とを混合して前記分散液を調製する、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項6] 前記分散液における、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と前記ノニオン性界面活性剤と前記水との合計に対する、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子、前記ノニオン性界面活性剤、前記水のそれぞれの含有量が、この順に、35～70質量%、1～15質量%、15～64質量%である、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項7] 前記分散液における、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子に対する前記ノニオン性界面活性剤の含有量の質量比が、0.01～0.15である、請求項1に記載の保管方法。

- [請求項8] 前記ノニオン性界面活性剤が、シリコーン系界面活性剤又はアセチレン系界面活性剤である、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項9] 前記ノニオン性界面活性剤のGriffin式から算出されるHLB値が、3～16である、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項10] 前記分散液中における溶存酸素量が、8～12ppmの範囲である、請求項1に記載の保管方法。
- [請求項11] テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子とノニオン性界面活性剤と水とを含む分散液が収容容器に収容された分散液収容体であり、前記分散液の液密度が、下記式(1)で算出される前記分散液の理論液密度に対して95.0%以上99.9%未満の範囲にあり、前記収容容器内の気相体積割合と前記収容容器の気液界面面積との積が10000以上60000以下の範囲にある、分散液収容体。
- $$\text{分散液の理論液密度} = (\text{分散質の密度} \times \text{分散質の体積比率}) / (\text{分散質の密度} \times \text{分散質の体積比率} + \text{分散媒の密度} \times \text{分散媒の体積比率}) \dots (1)$$
- [請求項12] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが熱溶融性であり、酸素含有極性基を含有する、請求項11に記載の分散液収容体。
- [請求項13] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の平均粒子径が1 μ m以上10 μ m未満である、請求項11に記載の分散液収容体。
- [請求項14] 前記分散液における、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と前記ノニオン性界面活性剤と前記水との合計に対する、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子、前記ノニオン性界面活性剤、前記水のそれぞれの含有量が、この順に、35～70質量%、1～15質量%、15～64質量%である、請求項11に記載の分散液収容体。
- [請求項15] 前記ノニオン性界面活性剤が、シリコーン系界面活性剤又はアセチレン系界面活性剤である、請求項11に記載の分散液収容体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 3/05</i> (2006.01)i; <i>C08L 27/18</i> (2006.01)i FI: C08J3/05 CEW; C08L27/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J3/05; C08L27/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/138483 A1 (AGC INC.) 30 June 2022 (2022-06-30) entire text	1-15
A	WO 2022/050253 A1 (AGC INC.) 10 March 2022 (2022-03-10) entire text	1-15
A	WO 2020/250919 A1 (AGC INC.) 17 December 2020 (2020-12-17) entire text	1-15
A	WO 2011/046186 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 21 April 2011 (2011-04-21) entire text	1-15
A	WO 2017/122700 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 20 July 2017 (2017-07-20) entire text	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 February 2024		Date of mailing of the international search report 05 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/044097

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/138483	A1	30 June 2022	EP 4268981 A1 entire text	
				CN 116761681 A	
				KR 10-2023-0122650 A	
				TW 202233734 A	
WO	2022/050253	A1	10 March 2022	US 2023/0227684 A1 entire text	
				EP 4209347 A1	
				CN 116034031 A	
				KR 10-2023-0061353 A	
				TW 202212503 A	
WO	2020/250919	A1	17 December 2020	TW 202111027 A entire text	
WO	2011/046186	A1	21 April 2011	US 2012/0157570 A1 entire text	
				EP 2489692 A1	
				CN 102575017 A	
				RU 2012120435 A	
WO	2017/122700	A1	20 July 2017	CN 108603002 A	
				TW 201736405 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/05(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i FI: C08J3/05 CEW; C08L27/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J3/05; C08L27/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/138483 A1 (AGC株式会社) 30.06.2022 (2022 - 06 - 30) 文献全体	1-15
A	WO 2022/050253 A1 (AGC株式会社) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 文献全体	1-15
A	WO 2020/250919 A1 (AGC株式会社) 17.12.2020 (2020 - 12 - 17) 文献全体	1-15
A	WO 2011/046186 A1 (旭硝子株式会社) 21.04.2011 (2011 - 04 - 21) 文献全体	1-15
A	WO 2017/122700 A1 (旭硝子株式会社) 20.07.2017 (2017 - 07 - 20) 文献全体	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21.02.2024	国際調査報告の発送日 05.03.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大村 博一 4F 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044097

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/138483	A1	30.06.2022	EP	4268981	A1	
				文献全体			
				CN	116761681	A	
				KR	10-2023-0122650	A	
				TW	202233734	A	

WO	2022/050253	A1	10.03.2022	US	2023/0227684	A1	
				文献全体			
				EP	4209347	A1	
				CN	116034031	A	
				KR	10-2023-0061353	A	
				TW	202212503	A	

WO	2020/250919	A1	17.12.2020	TW	202111027	A	
				文献全体			

WO	2011/046186	A1	21.04.2011	US	2012/0157570	A1	
				文献全体			
				EP	2489692	A1	
				CN	102575017	A	
				RU	2012120435	A	

WO	2017/122700	A1	20.07.2017	CN	108603002	A	
				TW	201736405	A	
