

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7311790号
(P7311790)

(45)発行日 令和5年7月20日(2023.7.20)

(24)登録日 令和5年7月11日(2023.7.11)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 J 3/02 (2006.01) C 0 8 J 3/02 A C E W

請求項の数 2 (全13頁)

(21)出願番号	特願2020-501657(P2020-501657)	(73)特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(86)(22)出願日	平成31年2月7日(2019.2.7)	(74)代理人	110000914 弁理士法人W i s e P l u s
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/004352	(72)発明者	松本 春菜 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(87)国際公開番号	WO2019/163525	(72)発明者	村上 眞司 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(87)国際公開日	令和1年8月29日(2019.8.29)	審査官	石塚 寛和
審査請求日	令和2年8月19日(2020.8.19)		
(31)優先権主張番号	特願2018-31002(P2018-31002)		
(32)優先日	平成30年2月23日(2018.2.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系分散体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロポリマー及び非水系溶剤を含む非水系分散体であって、
前記フルオロポリマーの非水系分散体中の分散平均粒子径が1.0 μm未満であり、
前記フルオロポリマーの含有量が5～45質量%であり、
前記フルオロポリマーはパーフルオロポリマーであり、
前記パーフルオロポリマーはポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕、テトラフルオロエチレン〔TFE〕/ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕共重合体〔FEP〕、及び、
テトラフルオロエチレン〔TFE〕/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)〔PAVE〕共重合体〔PFA〕からなる群より選択される少なくとも1種であり、
前記PTFEの融点は324～333であり、
前記PFAの融点は280～322であり、
前記FEPの融点は150～320であり、
前記非水系溶剤は、表面張力が30mN/m以下であり、
界面活性剤の含有量がフルオロポリマーに対して0.1質量%未満であり、
前記界面活性剤は、分子内に疎水基と親水基を持ち、ミセルを形成する有機化合物であり、
離型剤又は増粘剤である
ことを特徴とする非水系分散体。

【請求項2】

24時間静置後の分離率が50%以下である請求項1記載の非水系分散体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、フルオロポリマーの非水系分散体に関する。

【背景技術】**【0002】**

フルオロポリマーは、非粘着性、耐熱性、低摩擦性、さらに特異な電気特性、帯電特性面から数々の用途に使用されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、少なくとも、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを5～60質量%、特定の構造を有する化合物をポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの質量に対して0.1～15質量%含み、カールフィッシャー法により測定した分散体全体の水分量が、8000ppm以下であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの非水系分散体が記載されている。

10

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【文献】特開2017-66327号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

20

【0005】

本開示では、界面活性剤を含まなくても、優れた安定性を有する非水系分散体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本開示は、フルオロポリマー及び非水系溶剤を含む非水系分散体であって、上記フルオロポリマーの非水系分散体中の分散平均粒子径が1.0μm未満であり、上記フルオロポリマーの含有量が5～45質量%であり、上記非水系溶剤は、表面張力が30mN/m以下であり、界面活性剤の含有量がフルオロポリマーに対して0.1質量%未満であることを特徴とする非水系分散体を提供する。

30

【0007】

本開示の非水系分散体は、24時間静置後の分離率が50%以下であることが好ましい。

【0008】

上記フルオロポリマーは、パーフルオロポリマーであることが好ましい。また、上記フルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及び、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0009】

本開示の非水系分散体は、離型剤、増粘剤又は潤滑剤であることが好ましい。

【発明の効果】

40

【0010】

本開示によれば、界面活性剤を含まなくても、優れた安定性を有する非水系分散体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

特許文献1に記載の非水系分散体は、特定の構造の化合物(界面活性剤)を含有させることで、保存安定性に優れた非水系分散体の製造を試みている。しかし、使用用途によっては、界面活性剤が残存することによって特性の低下が起るため、界面活性剤の使用量を低減させることが望ましい。

【0012】

50

従来、フルオロポリマーを含む分散体には界面活性剤を含有させることが当業者の技術常識であり、特許文献1のように界面活性剤の種類を変更する検討が行われていた。本発明者等が鋭意検討を重ねたところ、意外なことに、特定の非水系溶剤に特定の粒子径でフルオロポリマーを分散させることによって、界面活性剤を用いることなく優れた安定性の非水系分散体が得られることを見出し、本開示の非水系分散体の開発に成功した。

【0013】

以下、本開示の実施形態について説明する。

【0014】

本開示の非水系分散体は、フルオロポリマー及び非水系溶剤を含む。

【0015】

上記フルオロポリマーは、非水系分散体中の分散平均粒子径が1.0 μm未満である。上記分散平均粒子径は、0.8 μm以下が好ましく、0.5 μm以下がより好ましく、0.3 μm以下が更に好ましく、0.2 μm以下が特に好ましい。上記分散平均粒子径であることによって、本開示の非水系分散体は優れた安定性を有する。上記分散平均粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、0.01 μmであってよい。生産性の観点からは、0.01 μm以上が好ましく、0.05 μm以上がより好ましい。

上記分散平均粒子径は動的光散乱法にて測定する値である。具体的には、下記方法で測定することができる。

〔分散平均粒子径測定条件〕

フルオロポリマー濃度が約10%になるように同じ非水系溶媒で希釈し、BL-10（積水化学工業社製）を樹脂100質量部に対して20質量部添加し攪拌。さらに水で5倍に希釈し、動的光散乱法にて測定した。

【0016】

上記フルオロポリマーは、平均一次粒子径が1.0 μm未満であることが好ましい。平均一次粒子径は、0.8 μm以下が好ましく、0.5 μm以下がより好ましく、0.3 μm以下が更に好ましく、0.2 μm以下が特に好ましい。本開示の非水系分散体は、2次凝集した粒子を機械的せん断により分散させるが、平均一次粒子径が大き過ぎると、分散粒子径を十分に小さくすることが困難であり、非水系分散体の安定性が低下するおそれがある。安定性の観点からは平均一次粒子径は小さい方が好ましく、下限は特に限定されないが、例えば、0.01 μmであってよい。生産性の観点からは、0.01 μm以上が好ましく、0.05 μm以上がより好ましい。

上記平均一次粒子径は、フルオロポリマー濃度が約200 ppmになるようにイソプロパノール（IPA）で希釈し、測定セルに噴霧し、電子顕微鏡により20個の粒子の粒子径を測定して平均することで算出することができる。

【0017】

本開示の非水系分散体は、上記フルオロポリマーの含有量が5～45質量%である。上記含有量は、40質量%以下であることが好ましい。上記フルオロポリマーの含有量は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。

フルオロポリマーの含有量が上記範囲であることによって、フルオロポリマーに対する界面活性剤量が0.1質量%未満であるにも関わらず、優れた安定性が得られる。

【0018】

上記非水系溶剤は、表面張力が30 mN/m以下である。上記表面張力は、28 mN/m以下であることが好ましく、25 mN/m以下であることがより好ましい。表面張力の下限は特に限定されず、例えば、10 mN/mであってよい。汎用性の観点から、上記表面張力は、10 mN/m以上であることが好ましい。本開示の非水系分散体は、非水系溶剤の表面張力が上記範囲であることによって、界面活性剤を含有していなくても優れた安定性を有する。

上記表面張力は、例えば、表面張力計により測定することができる。より具体的には、表面張力計を用い、25 においてウィルヘルミー法で測定することができる。

【0019】

10

20

30

40

50

上記非水系溶剤としては、アルコール、エステル、ケトン、エーテル、炭化水素（例えば、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素）等が挙げられ、有機溶剤はフッ素化されていてもされていなくてもどちらでもよい。

上記非水系溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン；パーフルオロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル等のエステルなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

上記非水系溶剤としては、沸点が 40 ~ 250 であることが好ましく、より好ましい下限は 50 、より好ましい上限は 200 である。沸点が低すぎると、作業中に揮発が起こり組成変化のコントロールが難しくなるおそれがあり、蒸気による引火などの安全対策が必要となる。高すぎると、乾燥に時間がかかったり、乾燥時に熱による分散体への影響などが懸念される。

10

【 0 0 2 1 】

上記非水系溶剤としては、非水系分散体の安定性及び取り扱いやすさの観点から、イソプロパノール、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、及び、メチルイソブチルケトンからなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記非水系溶剤は単独或いは 2 種以上の混合溶媒として用いることもできる。

20

上記非水系溶剤は、上記フルオロポリマーを溶解させないものが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本開示の非水系分散体は、界面活性剤の含有量がフルオロポリマーに対して 0 . 1 質量%未満である。上記界面活性剤の含有量は、フルオロポリマーに対して 0 . 0 1 質量%以下であることが好ましく、0 . 0 0 1 質量%以下であることがより好ましく、実質的に界面活性剤を含まないことが特に好ましい。

「実質的に界面活性剤を含まない」とは、例えば、溶媒を蒸発させた後の固形分を重溶媒に加え、溶液部分を NMR 測定や固形分の IR 測定でフルオロポリマー由来のピーク以外を検出できないことを意味する。

界面活性剤の含有量は、界面活性剤の種類・構造に応じて適切な方法を採用して測定すればよい。

30

【 0 0 2 4 】

本明細書において「界面活性剤」とは、分子内に疎水基と親水基を持つ有機化合物をいう。例えば、ミセルを形成する化合物であれば、界面活性剤とすることができる。

【 0 0 2 5 】

上記フルオロポリマーは、パーフルオロポリマーであることが好ましい。

パーフルオロポリマーは、フルオロポリマーの中でも分散媒への濡れ性が低く、界面活性剤無しに安定な分散体とするのが困難であるが、本開示の非水系分散体は、パーフルオロポリマーであっても、優れた安定性を示す。

本明細書において「パーフルオロポリマー」とは、パーフルオロモノマーに基づく重合単位を主とするポリマーであり、パーフルオロモノマー以外のモノマーに基づく重合単位を含んでもよい。例えば、パーフルオロモノマーに基づく重合単位が、全重合単位に対して 90 モル%以上であることが好ましく、95 モル%以上であることがより好ましい。

40

また、パーフルオロモノマーに基づく重合単位が、99 . 0 質量%以上であることも好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記パーフルオロポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン〔 P T F E 〕、テトラフルオロエチレン〔 T F E 〕/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)〔 P A V E 〕共重合体〔 P F A 〕、及び、T F E /ヘキサフルオロプロピレン〔 H F P 〕共重合体〔 F E P 〕からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

50

上記パーフルオロポリマーとしては、単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0027】

上記PTFEは、熔融流動性を有する低分子量のPTFEであってもよいし、非熔融加工性を有するPTFEであってもよいが、溶媒への分散が容易であることから、繊維化の起こらない非フィブリル形成性の低分子量PTFEが好ましい。

【0028】

上記低分子量PTFEは、380における熔融粘度が $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。本明細書において、「低分子量PTFE」とは、熔融粘度が上記の範囲内にあることを意味し、低分子量PTFEであれば非フィブリル形成性を有する。熔融粘度は、ASTM D 1238に準拠し、フローテスター及び2 - 8 Lのダイを用い、10 10
予め測定温度(380)で5分間加熱しておいた2gの試料を0.7MPaの荷重にて上記温度に保って測定することができる。

【0029】

上記低分子量PTFEは、融点が324~333であることが好ましい。上記融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて10 /分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

【0030】

上記低分子量PTFEは、高分子量PTFEに電子線又は放射線を照射することによって分解して得られるものであってもよいが、TFEの重合により直接得られたものであることが好ましい。上記低分子量PTFEの重合には、連鎖移動剤を用いてもよい。上記連鎖移動剤を用いることにより、得られる低分子量PTFEの分子量を調整することができる。 20

【0031】

上記PTFEは、テトラフルオロエチレン(TFE)単独重合体であってもよいし、TFEに基づくTFE単位とTFE以外のモノマー(以下、「変性モノマー」ともいう。)に基づく変性モノマー単位とからなるものであってもよい。

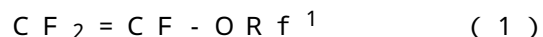
変性PTFEは、変性モノマー単位が全単量体単位の0.001~1.0質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.01~0.50質量%である。さらに好ましくは、0.02~0.30質量%である。

【0032】

上記変性モノマーとしては、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)等のパーフルオロオレフィン;クロロトリフルオロエチレン(CTFE)等のクロロフルオロオレフィン;トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン(VDF)等の水素含有フルオロオレフィン;フルオロアルキルビニルエーテル;フルオロアルキルエチレン;エチレン;ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル等が挙げられる。また、用いる変性モノマーは1種であってもよいし、複数種であってもよい。 30

【0033】

上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(1)



(式中、Rf¹は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマー等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。 40

上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式(1)において、Rf¹が炭素数1~10のパーフルオロアルキル基を表すものであるフルオロモノマーが挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1~5である。

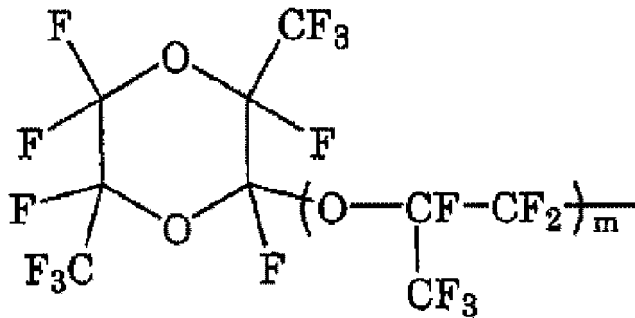
上記フルオロアルキルビニルエーテルにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であるパーフルオロ(プロピルビニルエー 50

テル)〔PPVE〕が好ましい。

上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、更に、上記一般式(1)において、 R^f が炭素数4~9のパーフルオロ(アルコシアルキル)基であるもの、 R^f が下記式：

【0034】

【化1】



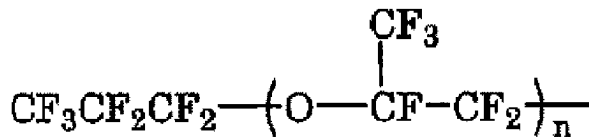
10

【0035】

(式中、 m は、0又は1~4の整数を表す。)で表される基であるもの、 R^f が下記式：

【0036】

【化2】



20

【0037】

(式中、 n は、1~4の整数を表す。)で表される基であるもの等が挙げられる。

上記フルオロアルキルエチレンとしては特に限定されず、(パーフルオロアルキル)エチレンが好ましく、例えば、(パーフルオロブチル)エチレン(PFBE)、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられる。

30

【0038】

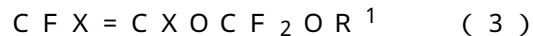
上記PFAは、TFE単位とパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づくPAVE単位とを有する共重合体である。

【0039】

上記PFAを構成するPAVEとしては、一般式(2)：



(式中、 Y^1 はF又は CF_3 を表し、 R^f は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を表す。 p は0~5の整数を表し、 q は0~5の整数を表す。)及び、一般式(3)：



(式中、 X は、同一又は異なり、F又は CF_3 を表し、 R^1 は、直鎖又は分岐した、炭素数が1~6のパーフルオロアルキル基、若しくは、炭素数が5又は6の環状パーフルオロアルキル基を表す。)

40

からなる群より選択される少なくとも1種を挙げる事ができる。

具体的には、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)〔PMVE〕、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)〔PEVE〕、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)〔PBVE〕等が挙げられる。

【0040】

なかでも、上記PAVEとしては、バルキーな側鎖を有するものが好ましく、具体的には、PPVEが好ましい。

【0041】

50

上記 P F A は、P A V E に基づく重合単位を全重合単位に対して 1 . 0 ~ 1 0 質量% 含むことが好ましい。

上記 P A V E に基づく重合単位の量は、全重合単位に対して、2 . 0 質量% 以上がより好ましく、3 . 5 質量% 以上が更に好ましく、4 . 0 質量% 以上が特に好ましく、8 . 0 質量% 以下がより好ましく、7 . 0 質量% 以下が更に好ましく、6 . 5 質量% 以下が特に好ましい。なお、上記 P A V E に基づく重合単位の量は、 ^{19}F -NMR 法により測定する。

上記 P F A は、全重合単位に対して、T F E 及び P A V E に基づく重合単位の合計が 9 0 モル% 以上であることが好ましく、9 5 モル% 以上であることが更に好ましい。上記 P F A は、T F E 及び P A V E に基づく重合単位のみからなることも好ましい。

上記 P F A は H F P 単位を含まないものであってよい。

10

【0042】

上記 P F A は、融点が 2 8 0 ~ 3 2 2 であることが好ましい。

上記融点は、2 9 0 以上であることがより好ましく、3 1 5 以下であることがより好ましい。

上記融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて 1 0 / 分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

【0043】

上記 F E P は、T F E 単位及びヘキサフルオロプロピレンに基づく H F P 単位を含む。

【0044】

上記 F E P は、T F E 単位と H F P 単位との質量比 (T F E / H F P) が 7 0 ~ 9 9 / 1 ~ 3 0 (質量%) であることが好ましい。上記質量比 (T F E / H F P) は、8 0 ~ 9 7 / 3 ~ 2 0 (質量%) がより好ましい。

20

【0045】

上記 F E P は、T F E 単位及び H F P 単位に加え、更に P A V E 単位を含む T F E / H F P / P A V E 共重合体であることも好ましい。上記 F E P に含まれる P A V E 単位としては、上述した P F A を構成する P A V E 単位と同様のものを挙げるができる。なかでも、P P V E がより好ましい。

上記 F E P は、全重合単位に対して、T F E 、H F P 及び P A V E に基づく重合単位の合計が 9 0 モル% 以上であることが好ましく、9 5 モル% 以上であることが更に好ましい。

上記 F E P は、T F E 及び H F P に基づく重合単位のみからなってもよいし、T F E 、H F P 及び P A V E に基づく重合単位のみからなってもよい。

30

【0046】

上記 F E P が、T F E / H F P / P A V E 共重合体である場合、質量比 (T F E / H F P / P A V E) が 7 0 ~ 9 9 . 8 / 0 . 1 ~ 2 5 / 0 . 1 ~ 2 5 (質量%) であることが好ましい。上記範囲内であると、より耐熱性に優れる。

上記質量比 (T F E / H F P / P A V E) は、7 5 ~ 9 8 / 1 . 0 ~ 1 5 / 1 . 0 ~ 1 0 (質量%) であることがより好ましい。

上記 T F E / H F P / P A V E 共重合体は、H F P 単位及び P A V E 単位を合計で 1 質量% 以上含む。

【0047】

40

上記 T F E / H F P / P A V E 共重合体は、H F P 単位が全単量体単位の 2 5 質量% 以下であることが好ましい。H F P 単位の含有量が上述の範囲内であると、より耐熱性に優れる。H F P 単位の含有量は、2 0 質量% 以下がより好ましく、1 8 質量% 以下が更に好ましい。特に好ましくは 1 5 質量% 以下である。また、H F P 単位の含有量は、0 . 1 質量% 以上が好ましく、1 質量% 以上がより好ましい。特に好ましくは、2 質量% 以上である。なお、H F P 単位の含有量は、 ^{19}F -NMR 法により測定することができる。

【0048】

上記 T F E / H F P / P A V E 共重合体において、P A V E 単位の含有量は、2 0 質量% 以下がより好ましく、1 0 質量% 以下が更に好ましい。特に好ましくは 3 質量% 以下である。また、P A V E 単位の含有量は、0 . 1 質量% 以上が好ましく、1 質量% 以上がより

50

好ましい。なお、P A V E 単位の含有量は、 ^{19}F -NMR 法により測定することができる。

【0049】

上記F E Pは、更に、他のエチレン性単量体（ ）単位を含んでいてもよい。他のエチレン性単量体（ ）単位としては、T F E 単位及びH F P 単位、並びに、T F E / H F P / P A V E 共重合体の場合には、更にP A V E 単位と共重合可能な単量体単位であれば特に限定されず、例えば、フッ化ビニル〔V F〕、フッ化ビニリデン〔V d F〕、クロロトリフルオロエチレン〔C T F E〕等の含フッ素エチレン性単量体や、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル等の非フッ素化エチレン性単量体等が挙げられる。

【0050】

上記共重合体がT F E / H F P / P A V E / 他のエチレン性単量体（ ）共重合体である場合、質量比（T F E / H F P / P A V E / 他のエチレン性単量体（ ））は、70 ~ 98 / 0.1 ~ 25 / 0.1 ~ 25 / 0.1 ~ 10（質量%）であることが好ましく、70 ~ 98 / 0.1 ~ 25 / 0.1 ~ 20 / 0.1 ~ 5（質量%）であることがより好ましく、70 ~ 98 / 0.1 ~ 20 / 0.1 ~ 10 / 0.1 ~ 3（質量%）であることが更に好ましい。

上記T F E / H F P 共重合体は、T F E 単位以外の重合単位を合計で1質量%以上含む。

【0051】

上記F E Pは、融点が150 ~ 320 であることが好ましい。上記融点は、300 以下であることがより好ましく、280 以下であることが更に好ましい。

上記融点は、示差走査熱量計〔D S C〕を用いて10 / 分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

【0052】

上記P F A 及びF E Pは、メルトフローレート（M F R）が0.1 ~ 100 g / 10分であることが好ましく、0.1 ~ 80 g / 10分であることがより好ましく、1 ~ 60 g / 10分であることが更に好ましく、1 ~ 50 g / 10分であることが特に好ましい。

上記M F Rは、A S T M D 1 2 3 8 に準拠し、372 、5 k g 荷重下で内径2 m m、長さ8 m m のノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（g / 10分）である。

【0053】

上記P F A 及びF E Pは、熱分解開始温度（1%質量減温度）が360 以上であるものが好ましい。より好ましい下限は370 である。上記熱分解開始温度は、上記範囲内であれば、上限を例えば410 とすることができる。

上記熱分解開始温度は、加熱試験に供した共重合体の1質量%が分解する温度であり、示差熱・熱重量測定装置〔T G - D T A〕を用いて加熱試験に供した共重合体の質量が1質量%減少する時の温度を測定することにより得られる値である。

【0054】

上記フルオロポリマーは、例えば、その構成単位となるモノマーや、重合開始剤等の添加剤を適宜混合して、乳化重合により製造することができる。

【0055】

本開示の非水系分散体は、24時間静置後の分離率が50%以下であることが好ましい。

上記分離率は、40%以下であることがより好ましい。

分散体を平底の円柱形の容器に入れ、5分間振盪し、室温にて24時間静置したときの透明な上澄みの割合を分離率とし、定規で長さを測定し、以下のように計算した。

$$(\text{分離率} / \%) = (\text{上澄みの厚み} \text{ c m}) / (\text{全体の液面までの高さ} / \text{c m}) \times 100$$

【0056】

本開示の非水系分散体は、非水系溶剤及びフルオロポリマー以外にも、本開示の非水系分散体により奏される効果を損なわない範囲で、その他の添加剤等を含んでもよい。

その他の添加剤としては、用途に応じて適宜選択すればよいが、例えば、レベリング剤、木粉、石英砂、カーボンブラック、ダイヤモンド、トルマリン、ゲルマニウム、アルミナ、窒化珪素、蛍石、クレー、タルク、体質顔料、各種増量材、導電性フィラー、光輝材、

10

20

30

40

50

顔料、充填材、顔料分散剤、沈降防止剤、水分吸収剤、表面調整剤、チキソトロピー性付与剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、消泡剤、乾燥剤、ハジキ防止剤等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

本開示の非水系分散体は、例えば、フルオロポリマーの粉末（二次粒子）を非水系溶剤に添加し、解砕することで得ることができる。

上記解砕は、例えば、フルオロポリマーの粉末を添加した非水系溶剤に対して、超音波を照射する方法、ガラスビーズを加えてビーズミル処理を行う方法、ホモジナイザー等によって製造することができる。

中でも、非水系分散体中の分散平均粒子径を $1.0 \mu\text{m}$ 未満にする観点から、上記ビーズミル処理を行う方法が好ましい。

【 0 0 5 8 】

フルオロポリマーが低分子量 P T F E である場合、その粉末の比表面積は、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは、 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。上記比表面積は、上記範囲であればよいが、例えば、上限を $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ とすることができる。

上記比表面積は、表面分析計（商品名：MONOSORB、QUANTA CHROME 社製）を用い、キャリアガスとして窒素 30%、ヘリウム 70% の混合ガスを用い、冷却に液体窒素を用いて、BET 法により測定するものである。

【 0 0 5 9 】

上記フルオロポリマーの粉末は、平均粒子径（D50）が $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $50 \mu\text{m}$ 以下である。

上記平均粒子径は、レーザー回折式乾式粒度分布測定装置によるレーザー回折法で、分散圧 3 bar で測定して得られた D50 の値である。

【 0 0 6 0 】

本開示の非水系分散体は、界面活性剤を含まなくても優れた安定性を有するため、種々の用途に採用できる。特に、離型剤、オイル等の増粘剤又は潤滑剤として特に好適である。

【 0 0 6 1 】

本開示の非水系分散体は、潤滑剤として特に好ましい。潤滑剤は、相手材の表面に塗布して潤滑性を向上させるために使用されるが、用途によっては、界面活性剤が残存することにより特性の低下が起こることより、潤滑剤に含まれる界面活性剤の残留をできる限り低減することが好ましい。本開示の非水系分散体は、界面活性剤を含まないか、含んでいてもごく微量であるため、相手材表面への残留を低減することができる。本開示の非水系分散体は界面活性剤の残留が影響しやすい半導体製造分野等で使用される際に、特に有用である。

【 0 0 6 2 】

本開示の非水系分散体は、離型剤としても好ましい。離型剤は、成形型の内面に塗布し、溶剤を乾燥し除去して使用されるが、上記成形型によって得られる成形品に界面活性剤が付着することを抑制するため、離型剤に含まれる界面活性剤の残留をできる限り低減することが好ましい。本開示の非水系分散体は、界面活性剤を含まないか、含んでいてもごく微量であるため、用いた成形型により得られる成形品への界面活性剤の付着を抑制することができる。本開示の非水系分散体は界面活性剤の残留が影響しやすい半導体製造分野等で特に有用である。

【実施例】

【 0 0 6 3 】

つぎに本開示の非水系分散体を実施例をあげて説明するが、本開示の非水系分散体はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

実施例及び比較例の各数値は以下の方法により測定した。

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

(平均粒子径 (D50))

レーザー回折式乾式粒度分布測定装置 (マツボ社製) によるレーザー回折法で、分散圧 3 bar で測定した。

【0066】

(平均一次粒子径)

実施例及び比較例で使用するフルオロポリマーの原料粉末を IPA に分散させ、この分散体を 200 ppm 程度まで希釈し、測定セルに噴霧後、IPA を乾燥除去し、電子顕微鏡 (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) による TEM 測定を行った。

【0067】

(分散平均粒子径)

実施例及び比較例で作製された非水系分散体のフルオロポリマー濃度が約 10% になるように同じ非水系溶媒で希釈し、BL-10 (積水化学工業社製) を樹脂 100 質量部に対して 20 質量部添加し攪拌した。さらに水で 5 倍に希釈し、マイクロトラック (日機装株式会社製) による動的光散乱法にて測定した。

【0068】

(分離率)

実施例及び比較例で作製された非水系分散体を平底の円柱形の容器に入れ、5 分間振盪し、室温にて 24 時間静置したときの透明な上澄みの割合を分離率とし、定規で長さを測定し、以下のように計算した。

(分離率 / %) = (上澄みの厚み / cm) / (全体の液面までの高さ / cm) × 100

【0069】

(分散)

3 筒式サンドグラインダー (アイメックス社製) によりビーズミル処理を行った。

【0070】

(実施例 1)

フルオロポリマーとして、平均粒子径 (D50) が 2.5 μm、平均一次粒子径が 70 nm、融点が 225 の TFE/HFP 共重合体 (FEP1) の粉末 20 質量%と、非水系溶剤として表面張力 20 mN/m (25) のイソプロピルアルコール [IPA] 80 wt% とをビーズミル (アイメックス社製) を用いて、2 mm 径のガラスビーズ 460 g で 1000 rpm, 30 分間処理し、フルオロポリマー分散体を得た。得られた分散体は、120 メッシュの SUS 製金網で濾過をしてガラスビーズと分離した。

【0071】

(実施例 2)

フルオロポリマーとして、平均粒子径 (D50) が 5 μm、平均一次粒子径が 140 nm のポリテトラフルオロエチレン [PTFE] の粉末であるポリフロン PTFE ルブロン L-5 (ダイキン工業 (株) 製) を用いたことを除き、上記実施例 1 と同様の方法にて分散体を作製した。

【0072】

(実施例 3)

非水系溶剤として表面張力 25 mN/m (20) のメチルエチルケトン [MEK] としたことを除き、実施例 1 と同様の方法にて分散体を作製した。

【0073】

(実施例 4)

固形分 10% としたことを除き、実施例 1 と同様の方法にて分散体を作製した。

【0074】

(実施例 5)

固形分 40% としたことを除き、実施例 1 と同様の方法にて分散体を作製した。

【0075】

(比較例 1)

フルオロポリマーとして、平均粒子径 (D50) 50 μm、平均一次粒子径が 4 μm (4

10

20

30

40

50

000 nm)、融点が258 のFEP(FEP2)の粉末としたことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を得た。

比較例1で得られた分散体は分散安定性が悪く、動的光散乱法では測定できなかった。そのため、表1の平均分散粒子径の欄には上述の電子顕微鏡(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)により測定した一次粒子径を記載した。

【0076】

(比較例2)

非水系溶剤としてN-メチルピロリドン[NMP]としたことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

比較例2のように表面張力の高い溶剤はフルオロポリマー粉末となじまず、溶剤の上にフルオロポリマー粉末が浮いた状態になった。そのため、ビーズミルを用いる処理でフルオロポリマー粉末自体が粉碎されず、分散粒子径が大きくなっていた。

【0077】

(比較例3)

固形分50%としたことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体の作製を試みたが、溶剤が少なすぎて調製できなかった。

【0078】

10

20

30

40

50

【表 1】

	フルオロポリマー	フルオロポリマーの 平均一次粒子径 (D50) / nm	固形分 / %	非水系溶剤	溶剤の表面張力 mN / m	フルオロポリマーに対するの 界面活性剤の量 / wt%	分離率 / %	分散平均粒子径(D50) / nm
実施例 1	FEP1	70	20	IPA	20 (25 °C)	0	9	155
実施例 2	PTFE	140	20	IPA	20 (25 °C)	0	8	142
実施例 3	FEP1	70	20	MEK	25 (20 °C)	0	18	178
実施例 4	FEP1	70	10	IPA	20 (25 °C)	0	33	280
実施例 5	FEP1	70	40	IPA	20 (25 °C)	0	0	327
比較例 1	FEP2	4000	20	IPA	20 (25 °C)	0	56	4000
比較例 2	FEP1	70	20	NMP	41 (25 °C)	0	100	4961
比較例 3	FEP1	70	50	IPA	20 (25 °C)	0	—	—

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第03631140 (US, A)
特開2015-078374 (JP, A)
特開2009-078562 (JP, A)
国際公開第2009/020187 (WO, A1)
特開昭63-286435 (JP, A)
特開2017-088861 (JP, A)
特開2009-001767 (JP, A)
特開2003-340902 (JP, A)
特開2011-008298 (JP, A)
特開2007-119769 (JP, A)
特開2008-088306 (JP, A)
特開2008-239882 (JP, A)
特表2010-539252 (JP, A)
特許第5488560 (JP, B1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 3/00 - 3/28、99/00
C08L 1/01 - 101/14