

(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
2022年7月14日(14.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/149551 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/20 (2006.01) *B32B 15/082* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048874

(22) 国際出願日: 2021年12月28日(28.12.2021)

(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 2021-001123 2021年1月6日(06.01.2021) JP
特願 2021-083690 2021年5月18日(18.05.2021) 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: 藤岡 蔵 (FUJIOKA Osamu); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 渉 (KASAI Wataru);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 Tokyo (JP).

(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,

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING TETRAFLUOROETHYLENE-BASED POLYMER COMPOSITION, COMPOSITION, METAL-CLAD LAMINATE, AND STRETCHED SHEET

(54) 発明の名称: テトラフルオロエチレン系ポリマー組成物の製造方法、組成物、金属張積層体および延伸シート

(57) **Abstract:** Provided are a composition comprising particles of a tetrafluoroethylene-based polymer and inorganic-oxide particles and having excellent dispersion stability and a method for producing the composition. The composition production method comprises mixing inorganic-oxide particles with particles of a tetrafluoroethylene-based polymer (1) having a carbonylated group and/or a hydroxylated group to give a mixture and mixing the mixture with particles of a tetrafluoroethylene-based polymer (2), which is different from the tetrafluoroethylene-based polymer (1).

(57) 要約: テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子および無機酸化物粒子を含有し、分散安定性に優れた組成物およびその製造方法の提供。カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー(1)の粒子と無機酸化物粒子とを混合して混合物とし、さらに前記テトラフルオロエチレン系ポリマー(1)とは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマー(2)の粒子と前記混合物とを混合する、組成物の製造方法。



WO 2022/149551 A1

明 細 書

発明の名称：

テトラフルオロエチレン系ポリマー組成物の製造方法、組成物、金属張積層体および延伸シート

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および無機酸化物粒子を含む組成物の製造方法、該組成物および金属張積層体および延伸シートに関する。

背景技術

[0002] テトラフルオロエチレン系ポリマーは、低誘電率および低誘電正接といった電気特性に優れていることから、近年ではプリント基板の材料として注目されている。特許文献1には複数種のテトラフルオロエチレン系ポリマーと無機粒子を含む組成物から形成される成形物が、高熱伝導率かつ低誘電正接であり、広範囲の誘電率を有する、高周波のプリント基板として記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-050860号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら特許文献1に記載の組成物は、成分間の相互作用が充分ではなく、分散安定性が充分ではない。そのため、それから形成された成形物は、無機粒子の凝集により、その物性が充分に発現し難いだけでなく、無機粒子が剥落し易いという課題がある。

また前記成形物と他の樹脂や金属との接着性の更なる向上と、前記成形物の線膨張性の更なる低減とが、プリント基板材料、特に、高周波用のリジッ

トプリント基板材料に求められている。

[0005] 本発明者らは、分散安定性に優れ、さらに他の樹脂や金属との接着性に優れ線膨張率の低い成形物を形成できる、テトラフルオロエチレン系ポリマーと無機酸化物粒子を含む組成物、その製造方法および該組成物を有する金属張積層体を見出した。本発明は、かかる組成物、その製造方法および特にリジットプリント基板材料として有用な金属張積層体および延伸シートの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー(1)の粒子と無機酸化物粒子とを混合して混合物とし、さらに前記テトラフルオロエチレン系ポリマー(1)とは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマー(2)の粒子と前記混合物とを混合する、組成物の製造方法。

[2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー(2)の粒子が水に分散した分散液を前記混合物と混合する、[1]に記載の製造方法。

[3] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー(1)が、主鎖炭素数 1×10^6 個あたり、 $10 \sim 5000$ 個のカルボニル基含有基を有するポリマーである、[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー(2)がポリテトラフルオロエチレンである、[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法。

[5] 前記無機酸化物が酸化ケイ素である、[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

[0007] [6] カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー(1)の粒子、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーとは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマー(2)の粒子および無機酸化物粒子を含有し、前記無機酸化物粒子の平均粒径が前記テトラフルオロエチレン系ポリマー(1)の粒子の平均粒径に対して1

～1000%の範囲にあり、前記無機酸化物粒子の含有量が、前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）の粒子と前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の粒子と前記無機酸化物粒子との合計質量に対して5～75質量%である、組成物。

[7] さらに芳香族ポリマーを含む、[6]に記載の組成物。

[8] さらに水を含む、[6]または[7]に記載の組成物。

[9] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）がポリテトラフルオロエチレンである、[6]～[8]のいずれかに記載の組成物。

[10] 前記無機酸化物が酸化ケイ素である、[6]～[9]のいずれかに記載の組成物。

[11] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）と前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）との合計質量に対する前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の質量が25質量%以上である、[6]～[10]のいずれかに記載の組成物。

[0008] [12] 金属箔と、前記金属箔の少なくともいずれか一方の表面に形成されたポリマー層とを有する金属張積層体であって、前記ポリマー層が、カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび無機酸化物粒子を含有し、前記無機酸化物粒子の含有量が前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）と前記ポリテトラフルオロエチレンと前記無機酸化物粒子との合計質量に対して5～75質量%である、金属張積層体。

[13] 前記ポリマー層がさらに芳香族ポリマーを含有する、[12]に記載の金属張積層体。

[14] 前記ポリマー層の厚さが50μm以上である、[12]または[13]に記載の金属張積層体。

[15] カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび無機酸化物粒子を含有し、前記無機酸化物粒子の含有量が前

記テトラフルオロエチレン系ポリマー（１）と前記ポリテトラフルオロエチレンと前記無機酸化物粒子との合計質量に対して前記無機酸化物粒子を５～７５質量％である、延伸処理された延伸シート。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子および無機酸化物粒子を含有し、分散安定性に優れた組成物およびその製造方法が提供される。かかる組成物は、テトラフルオロエチレン系ポリマーおよび無機酸化物のそれぞれの物性を具備し、接着性と低線膨張性に優れ、成分の剥落が抑制された成形物が形成できる。本発明によれば、プリント基板材料、特に、リジットプリント基板材料として有用な、金属張積層体および延伸シートが提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下の用語は、以下の意味を有する。

「テトラフルオロエチレン系ポリマー」とは、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）に基づく単位を含有するポリマーである。

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

「ポリマーのガラス転移点（T_g）」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。

「粒子のD₅₀」は、対象物の平均粒径であり、レーザー回折・散乱法によって求められる粒子の体積基準累積50％径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によって粒子の粒度分布を測定し、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％となる点の粒径である。

「粒子の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。

「液状物の粘度」は、B型粘度計を用いて、室温下（25℃）で回転数が30rpmの条件下で対象物について測定される値である。測定を3回繰り返す。

返し、3回分の測定値の平均値とする。

ポリマーにおける「モノマーに基づく単位」とは、重合によりモノマー1分子から直接形成された原子団、および生成したポリマーを処理することによって前記原子団の一部が別の構造に変換されてなる原子団を意味する。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。

[0011] 本発明の製造方法（以下、本法とも記す）は、カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）（以下、「Fポリマー（1）」とも記す。）の粒子（以下、「本粒子（1）」とも記す。）と無機酸化物粒子（以下、「本無機粒子」とも記す。）とを混合して混合物とし、さらに前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）とは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマー（2）（以下、「Fポリマー（2）」とも記す。）の粒子（以下、「本粒子（2）」とも記す。）と前記混合物とを混合する、組成物の製造方法である。以下、Fポリマー（1）とFポリマー（2）をまとめて「Fポリマー」とも記す。

本法によると、分散安定性に優れた組成物が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、その作用機構は以下と推定される。

[0012] テトラフルオロエチレン系ポリマーは剛直性に富み、他の成分との親和性が極めて低いポリマーであるため、分散液等の組成物を調製する際には、剪断により、その分散性を改良するのが一般的である。しかしながら、テトラフルオロエチレン系ポリマーは、剪断により、フィブリル化等の変質が起こり凝集して、組成物の分散安定性を低下させやすい。特にFポリマー（2）がポリテトラフルオロエチレンである場合や、組成物が液状組成物（分散液）、特に高極性である水を分散媒とする分散液である場合においては、かかる傾向が顕著となる。

そこで、本法においては、本粒子（1）と本無機粒子とを予め混合した後に、さらに本粒子（2）を混合して組成物を製造する。Fポリマー（1）は、所定の官能基を有し、分子集合体レベルで微小球晶をしやすい、その表面には微小な凹凸構造をしやすい。このため、本粒子（1）と本無機粒子の

混合に際して本粒子（１）の形質は損われず、その混合物は本粒子（１）と本無機粒子との疑似的な合着体を形成しているとも考えられる。かかる本無機粒子を含む硬い合着体が、本粒子（２）の混合に際する剪断力を緩衝し、Fポリマー（２）の変質を抑制させつつ、Fポリマー（２）と高度に親和するため、分散安定性に優れた、Fポリマー（１）、Fポリマー（２）および本無機粒子を含む組成物が得られたと考えられる。

[0013] 本法におけるFポリマー（１）は、カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有する。

カルボニル基含有基は、カルボニル基（ $>C(O)$ ）を含む基である。カルボニル基含有基としては、カルボキシ基、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）およびカーボネート基（ $-OC(O)O-$ ）が好ましく、酸無水物残基がより好ましい。

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

[0014] Fポリマー（１）がカルボニル基含有基を有する場合、Fポリマーにおけるカルボニル基含有基の数は、主鎖炭素数 1×10^6 個あたり、 $10 \sim 5000$ 個が好ましく、 $50 \sim 4000$ 個がより好ましく、 $100 \sim 2000$ 個がさらに好ましい。この場合、Fポリマー（１）が本無機粒子またはFポリマー（２）と相互作用しやすく、組成物が加工性や安定性に優れやすい。なお、Fポリマーにおけるカルボニル基含有基の数は、ポリマーの組成または国際公開第2020/145133号に記載の方法によって定量できる。

[0015] Fポリマー（１）がカルボニル基含有基を有する場合、カルボニル基含有基はポリマーが含有する単位に含まれていてもよく、ポリマー主鎖の末端基に含まれていてもよい。後者のポリマーとしては、重合開始剤、連鎖移動剤等に由来する末端基としてカルボニル基含有基を有するポリマーや、プラズマ処理、電離線処理や放射線処理によって調製された、カルボニル基含有基

を有するポリマーが挙げられる。

[0016] Fポリマー(1)のフッ素含有量は、70~76質量%であるのが好ましい。かかるフッ素含有量が高いFポリマー(1)は、Fポリマー(1)の電気物性等の物性に優れる反面、極性が低いため、凝集しやすい。そのため例えば分散液を調製した際に、その分散性が低下しやすい。本法によれば、かかる分散液においても、全体のFポリマー(1)の物性が損なわれず、分散性に優れた組成物が得られる。また、組成物から形成される成形物からの本無機粒子の剥落も抑制され、低線膨張性に優れた成形物が得られる。

[0017] Fポリマー(1)の溶融温度は200℃以上が好ましく、260℃以上がより好ましい。Fポリマー(1)の溶融温度は、325℃以下が好ましく、320℃以下がより好ましい。Fポリマー(1)の溶融温度は、260℃以上325℃以下が特に好ましい。

Fポリマー(1)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(1)のガラス転移点は、150℃以下が好ましく、125℃がより好ましい。

[0018] Fポリマー(1)としては、TFE単位およびエチレン単位を含むポリマー、TFE単位とペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(以下、PAVEとも記す)に基づく単位(以下、PAVE単位とも記す)を含むポリマー(以下、PFAとも記す)、および、TFEとヘキサフルオロプロピレン単位を含むコポリマー(以下、FEPとも記す)が好ましく、PFAおよびFEPがより好ましく、PFAがさらに好ましい。これらのポリマーには、さらに他のモノマーに基づく単位が含まれていてもよい。

PAVEとしては、 $CF_2=CFOCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_3$ および $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (以下、PPVEとも記す)が好ましく、PPVEがより好ましい。

[0019] Fポリマー(1)は、TFE単位および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単位およ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むポリマーで

あるのがより好ましく、全単位に対して、これらの単位をこの順に、90～99モル%、0.5～9.97モル%、0.01～3モル%、含むポリマーであるのがさらに好ましい。かかるポリマーを含有した場合、本無機粒子との接着性に優れやすい。また、組成物から形成される成形物が緻密になり低線膨張性に優れやすい。

カルボニル基含有基を有するモノマーとしては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸および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。）が好ましい。

かかるFポリマー（1）の具体例としては、国際公開第2018/16644号に記載されるポリマーが挙げられる。

[0020] 本粒子（1）は、Fポリマー（1）を含有する粒子であり、粒子中のFポリマー（1）の量は、80質量%以上であるのが好ましく、100質量%であるのがより好ましい。

本粒子（1）のD50は、20 μ m以下が好ましく、10 μ m以下がより好ましく、5 μ m以下がさらに好ましい。本粒子（1）のD50は、0.1 μ m以上が好ましく、0.5 μ m以上がより好ましい。また、本粒子（1）のD90は、50 μ m以下であるのがより好ましい。本粒子（1）のD50およびD90が、かかる範囲にあれば、その表面積が大きくなり、本粒子（1）の分散性が一層改良されやすい。

[0021] 本粒子（1）は、Fポリマーと異なるポリマーを含有してもよい。

Fポリマーと異なるポリマーの具体例としては、芳香族ポリエステル、芳香族ポリイミド、芳香族ポリマレイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリマレイミド等の耐熱性樹脂が挙げられる。

[0022] 本無機粒子は、組成物から得られる成形物の物性を向上させるために使用される無機酸化物の粒子であり、その種類は、成形物の目的に応じて適宜選択される。本無機粒子は、焼成されたセラミックス粒子であってもよい。

例えば、成形物の誘電率を向上させる目的の場合には、高誘電率の無機酸

化物粒子が用いられる。高誘電率の無機酸化物粒子の25℃における誘電率は、10以上、好ましくは25以上、より好ましくは50以上である。

かかる無機酸化物粒子としては、ペロブスカイト型強誘電体粒子およびビスマス層状ペロブスカイト型強誘電体粒子が好ましい。

ペロブスカイト型強誘電体としては、チタン酸バリウム、ジルコン酸チタン酸鉛、チタン酸鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタンが挙げられる。一方、ビスマス層状ペロブスカイト型強誘電体としては、タンタル酸ビスマスストロンチウム、ニオブ酸ビスマスストロンチウム、チタン酸ビスマスが挙げられる。

[0023] 例えば、成形物の誘電率および誘電正接、または線膨張率を低下させる目的の場合には、低誘電率および低誘電正接、または低線膨張率の無機酸化物粒子が用いられる。

かかる無機酸化物粒子としては、酸化ベリリウム粒子（ベリリア粒子）、酸化ケイ素粒子（シリカ粒子）、ウォラストナイト粒子およびメタ珪酸マグネシウム粒子（ステアタイト粒子）が好ましい。

[0024] 例えば、成形物の熱伝導性または耐擦傷性を向上させる目的の場合には、金属酸化物の粒子が用いられる。

金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化鉛、酸化鉄、酸化錫、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、五酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化ネオジウム、酸化セリウムおよび酸化ニオブが好ましく、酸化アルミニウムがより好ましい。これらの金属酸化物、特に、酸化アルミニウムは、熱伝導率が高い点で好ましい。

[0025] 本無機粒子としては、シリカ粒子およびメタ珪酸マグネシウム粒子が好ましく、シリカ粒子がより好ましい。

本無機粒子がシリカ粒子またはメタ珪酸マグネシウム粒子である場合、シリカまたはメタ珪酸マグネシウムの含有量は、80質量%以上が好ましく、95質量%がより好ましい。シリカまたはメタ珪酸マグネシウムの含有量は、100質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。

[0026] 本無機粒子の形状は、目的に応じて適宜選定され、球状、鱗片状、層状、平板状、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、角柱状が挙げられ、鱗片状または球状であるのが好ましく、球状であるのがより好ましい。球状の本無機粒子を使用すれば、組成物が分散性と安定性に優れやすく、組成物から形成される成形物が低線膨張性に優れやすい。

本無機粒子のD50は20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下がさらに好ましい。本粒子のD50は0.01 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がより好ましく、0.3 μm 以上が更に好ましい。

[0027] 前記無機粒子が球状である場合、略真球状であるのが好ましい。この場合、長径に対する短径の比は、0.5以上が好ましく、0.8以上がより好ましい。上記比は、1未満が好ましい。かかる高度な略真球状の本無機粒子を用いれば、組成物が安定性と分散性に優れやすい。また、組成物から形成される成形物が接着性と低線膨張性に優れやすい。

[0028] 本無機粒子は、その表面の少なくとも一部が表面処理されているのが好ましい。この場合、本粒子(1)と本無機粒子が複合粒子を形成しやすく、本法から得られる組成物が分散性と安定性に優れやすい。また、組成物から成形物を形成する際の加熱において、表面処理剤が熱分解してガスが発生して本無機粒子の流動が促され、成形物の均一性が向上しやすいと考えられる。

表面処理に用いられる表面処理剤としては、トリメチロールエタン、ペンタエリストール、プロピレングリコール等の多価アルコール、ステアリン酸、ラウリン酸等の飽和脂肪酸およびそれらのエステル、アルカノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン、パラフィンワックス、シランカップリング剤、シリコーン、ポリシロキサンが挙げられ、シランカップリング剤が好ましい。

[0029] シランカップリング剤としては、官能基を有するシランカップリング剤が好ましく、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシ

ラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、フェニルアミノシランおよび3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランがより好ましい。

[0030] 本無機粒子は、1種類の無機酸化物粒子を単独で用いてもよく、2種以上の無機酸化物粒子を併用してもよい。

本無機粒子の好適な具体例としては、シリカ粒子（アドマテックス社製の「アドマファイン（登録商標）」シリーズ等）、ジカプリン酸プロピレングリコール等のエステルで表面処理された酸化亜鉛粒子（堺化学工業株式会社製の「FINEX（登録商標）」シリーズ等）、球状溶融シリカ粒子（デンカ社製の「SFP（登録商標）」シリーズ等）、多価アルコールおよび無機物で被覆処理された酸化チタン粒子（石原産業社製の「タイペーク（登録商標）」シリーズ等）、アルキルシランで表面処理されたルチル型酸化チタン粒子（テイカ社製の「JMT（登録商標）」シリーズ等）、中空状シリカ粒子（太平洋セメント社製の「E-SPHERES」シリーズ、日鉄鉱業社製の「シリナックス」シリーズ、エマーソン・アンド・カミング社製「エココスファイヤー」シリーズ等）、タルク粒子（日本タルク社製の「SG」シリーズ等）、ステアタイト粒子（日本タルク社製の「BST」シリーズ等）が挙げられる。

[0031] Fポリマー（2）は前記Fポリマー（1）とは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマーであり、前記カルボニル基含有基および水酸基含有基を含まないテトラフルオロエチレン系ポリマーが好ましい。

[0032] Fポリマー（2）としては、非熱溶融性のポリテトラフルオロエチレン（以下、「非熱溶融性PTFE」とも記す。）がより好ましい。

非熱溶融性PTFEは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）であり、TFEのホモポリマーに加えて、極微量のPAVE、HFPE、FAE等のモノマーとTFEとのコポリマーである、所謂、変性PTFEも包含される。非熱溶融性PTFEにおけるTFE単位の割合は、全単位のうち、99

、5モル%以上が好ましく、99.9モル%以上がより好ましい。

[0033] 前記非熱溶融性PTFEは、フィブリル性を有するのが好ましい。フィブリル性を有する非熱溶融性PTFEとは、未焼成のポリマー粉末をペースト押出できるPTFEを意味し、下式(1)に基づいて算出される数平均分子量、 M_n 、が20万以上であるポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

$$M_n = 2.1 \times 10^{10} \times \Delta H_c^{-5.16} \dots (1)$$

式(1)中、 M_n は、PTFEの数平均分子量を、 ΔH_c は、示差走査熱量分析法により測定されるPTFEの結晶化熱量(c a l / g)を示す。

本粒子(2)は、Fポリマー(2)を含有する粒子であり、本粒子(2)中のFポリマー(2)の量は、80質量%以上であるのが好ましく、100質量%であるのがより好ましい。

本粒子(2)のD50は、20 μ m以下であるのが好ましく、5 μ m以下であるのがより好ましく、1 μ m以下であるのがさらに好ましい。本粒子(2)のD50は、0.1 μ m以上が好ましく、0.2 μ m以上がより好ましい。また、本粒子(2)のD90は、20 μ m以下であるのがより好ましい。本粒子(2)のD50およびD90が、かかる範囲にあれば、その表面積が大きくなり、本粒子の分散性が一層改良されやすい。

[0034] 本粒子(2)は、本粒子(1)と同様にFポリマーと異なるポリマーまたは無機物を含有してもよい。

Fポリマーと異なるポリマーおよび無機物の具体例としては、前記と同様の化合物が挙げられる。

[0035] 本法では、まず、本粒子(1)と本無機粒子を混合する。両者の混合は、通常、本粒子(1)の集合体である粉体(以下、「粉体(1)」とも記す。)と本無機粒子の集合体である粉体(以下、「本無機粉体」とも記す。)とを混合することにより行われる。

粉体を用いる混合の方法としては、粉体(1)と本無機粉体が均一に混合される方法であれば特に制限はない。粉体(1)と本無機粉体を一括で混合してもよいし、何れか一方を複数回に分けて添加しながら混合してもよいし

、連続で添加しながら混合してもよい。混合に用いる混合機は攪拌翼によるミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、揺動型混合機、振動型混合機等が挙げられる。

[0036] 粉体（１）と本無機粉体を混合した際に本粒子（１）をコアとし、このコアの表面に本無機粒子が付着している態様、または本無機粒子をコアとし、このコアの表面に本粒子（１）が付着している態様となるように混合するのが好ましい。

このような態様とするために本粒子（１）と本無機粒子とを衝突、凝集等するように混合して、両者が合着するようにするのが好ましい。

[0037] 本法における本粒子（１）と本無機粒子の混合は、また、液状媒体存在下で行うこともできる。また、本粒子（１）が液状媒体に分散している分散液等の分散液を用いて本粒子（１）と本無機粒子とを混合物行うこともできる。この場合、得られた混合物は液状媒体を含む混合物となる。この場合もまた、前記と同様に、本粒子（１）と本無機粒子とを衝突、凝集等するように混合して、両者が合着するようにするのが好ましい。

液状媒体存在下における混合の具体例としては、例えば、粉体（１）と本無機粉体と液状媒体との同時混合、粉体（１）と本無機粉体の混合物に液状媒体を混入する混合、本粒子（１）が液状媒体中に分散している分散液と本無機粉体との混合、等が挙げられる。

液状媒体としては水が好ましい。水は極性が高く、Fポリマーとの親和性に乏しいため、かかる混合物における本粒子（１）の分散性は低いと考えられたが、上述した作用機構により、分散安定性に優れた混合物が得られる。

[0038] 水を使用する場合、本粒子（１）と本無機粒子と水を含む混合物を混練するのが好ましく、粉体（１）と本無機粉体を混合後、さらに水を添加して混練するのがより好ましい。例えば、粉体（１）と本無機粉体とをタンブラーやヘンシェルミキサー等の各種混合機を用いてあらかじめ混合した後、その混合物に水を添加してさらに混練するのが好ましい。

[0039] 混練に際しては閉鎖系で混練するのが好ましい。

混練に際しては、攪拌槽と、一軸あるいは多軸の攪拌羽根を備えた混練機を使用するのが好ましい。攪拌羽根の数は、高い混練作用を得るためには二つ以上の攪拌羽根のものが好ましい。混練の方法はバッチ式、連続式いずれでもよい。

[0040] バッチ式混練に用いられる混練機としては、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーおよびプラネタリーミキサーが好ましく、プラネタリーミキサーがより好ましい。

連続式混練機としては、二軸型押出混練機や石臼型混練機が挙げられる。

[0041] 水存在下に前記混練を行った場合、本粒子（１）および本無機粒子を含有した液状状態にあるスラリー状またはゾル状の混合物が得られる。水が存在する場合、混合物中の水の量は、１０～７０質量％が好ましく、２０～５０質量％がより好ましい。

このようにして得られたスラリー状またはゾル状の混合物は粘性が高く、通常、半固体状である。その粘度は、通常、１００００ｍPa・s以上、場合により２５０００ｍPa・s以上となる。また粘度は、１０００００ｍPa・s以下が好ましく、８００００ｍPa・sがより好ましい。

[0042] 本法では、次いで、本粒子（１）と本無機粒子を含む前記混合物と本粒子（２）とを混合して組成物を得る。前記混合物と本粒子（２）との混合の方法および用いる混合機は本粒子（１）と本無機粒子を混合する際と同様である。本粒子（２）は、粉体として前記混合物と混合してもよく、あらかじめ液状媒体に分散させてなる分散液として前記混合物と混合してもよい。液状媒体としては、水が好ましい。

前記混合物と本粒子（２）とを混合する際、本粒子（２）の水分散液を用いて混合することが好ましい。本粒子（２）の水分散液を混合する場合、前記混合物は水を含有していてもよい。また本粒子（２）の水分散液を混合する場合、前記混合物と分散液とを混練するのが好ましい。混練の方法および混練機は前記と同様な方法と混練機が挙げられる。

水は極性が高く、Fポリマーとの親和性に乏しいため、かかる混合におい

ては本粒子（２）の分散性が低下すると考えられたが、上述した作用機構により、分散安定性に優れた組成物が得られる。

本粒子（２）を水に分散させた分散液を用いる場合、分散液中の水の量は、２０～８０質量％が好ましく、４０～７０質量％がより好ましい。

[0043] また前記混合物または本粒子（２）の少なくともいずれかが水を含む場合は、得られる組成物の分散性と分散安定性の観点から、超音波ホモジナイザー、ベントシェーカー、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、ダイノミル、ディスパーマット、ＳＣミル、スパイクミル、アジテーターミル等のメディアを使用する分散機、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラ分散機等のメディアを使用しない分散機を混練に用いるのが好ましく、メディアを使用した分散機を混練に用いるのがより好ましい。

[0044] 本法において、本粒子（１）、本粒子（２）および本無機粒子以外の第三成分を使用してもよい。第三成分はあらかじめ水等の液状媒体と混合して使用してもよい。第三成分は、本粒子（１）と本無機粒子を混合する際に使用して第三成分を含む混合物とすることができ、また本粒子（１）と本無機粒子を含む混合物と本粒子（２）を混合する際に使用して第三成分を含む組成物を製造することができる。

第三成分の例としては、紫外線吸収剤、Ｆポリマーとは異なるポリマー（以下、「他のポリマー」とも記す。）、界面活性剤、ｐＨ調整剤、ノニオン性の水溶性高分子等が挙げられる。

[0045] 紫外線吸収剤としては、フェノール性水酸基と含窒素複素環構造を有する紫外線吸収剤が好ましく、ヒドロキシベンゾフェノン構造を有する紫外線吸収剤、および、フェノール性水酸基とトリアジン構造またはベンゾトリアゾール構造とを有する紫外線吸収剤がより好ましい。後者の紫外線吸収剤は、ヒドロキシフェニルトリアジン構造またはヒドロキシフェニル構造に種々の置換基が置換した構造を有するのが好ましい。

[0046] 他のポリマーとしては、（メタ）アクリル系ポリマーおよび芳香族ポリマ

ーが挙げられる。(メタ)アクリル系ポリマーとは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリレートまたはメタクリレートに基づく単位を含むポリマーの総称である。

(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移点は30~120℃が好ましく、40~110℃がより好ましく、60~100℃がさらに好ましい。(メタ)アクリル系ポリマーは、ヒドロキシ基を有するのが好ましい。この場合、Fポリマー(1)またはFポリマー(2)との相互作用も向上しやすい。

[0047] (メタ)アクリル系ポリマーとしては、ヒドロキシ基を有するモノマーに基づく単位を含む(メタ)アクリレート系ポリマー、および、連鎖移動剤(アルカンチオール等)とメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールの存在下に(メタ)アクリレートを重合させて得られるポリマー鎖の末端にヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート系ポリマーが好ましい。

[0048] ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、モノグリシジルエーテルまたはグリシドールと(メタ)アクリル酸とを付加させて得られる(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0049] (メタ)アクリル系ポリマーは、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、i s o-ブチル(メタ)アクリレート、t e r t-ブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートおよびベンジル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリレートに基づく単位を含むのが好ましい。

[0050] 芳香族ポリマーとしては、芳香族イミド系ポリマーが好ましく、芳香族ポリイミド、ポリアミック酸またはその塩である芳香族ポリイミド前駆体、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアミドイミド前駆体、芳香族ポリエーテルイミドおよび芳香族ポリエーテルイミド前駆体が好ましく、芳香族ポリイ

ミド前駆体および芳香族ポリアミドイミドがより好ましい。これらの芳香族ポリマーは、カルボン酸基、フェノール性水酸基等の酸性基がさらに導入された変性芳香族ポリマーであってもよい。

[0051] 本法において水を使用する場合、芳香族ポリマーは、水溶性であるのが好ましい。水溶性の芳香族ポリマーは、その酸価や本法により得られる組成物の塩基性を調節することにより調製できる。例えば、芳香族ポリマーが芳香族ポリアミック酸であれば、芳香族ポリアミック酸と、アンモニア水または有機アミンを反応させたポリアミック酸塩とすることにより水溶性の芳香族ポリマーを調製できる。

具体的には、水溶性の芳香族ポリマーは、酸価が20～100mg/KOHであるのが好ましく、35～70mgKOH/gであるのがより好ましい。また、水溶性の芳香族ポリマーを用いた組成物の場合、組成物のpHは5～10であるのが好ましく、7～9であるのがより好ましい。芳香族ポリマーの酸価と得られる組成物のpHとが、かかる範囲にあれば、得られる組成物の分散安定性が向上するだけでなく、分散液から成形物を形成する際、芳香族ポリマーが高度に分散し、紫外線吸収性、柔軟性、密着性等の成形物の物性を向上させやすい。

芳香族ポリマーの具体例としては、「Ultem 1000F3SP」（SABIC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。

[0052] 本法において水を使用する場合、得られる液状組成物の分散安定性とハンドリング性とを向上させる観点から第三成分として界面活性剤を用いてもよい。

界面活性剤は、ノニオン性が好ましい。

界面活性剤の親水部位は、ポリオキシアルキレン鎖またはアルコール性水酸基を有するのが好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖は、2種以上のオキシアルキレン基から構成されていてもよい。後者の場合、種類の違うオキシアルキレン基は、ランダム状

に配置されていてもよく、ブロック状に配置されていてもよい。

オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基が好ましい。

[0053] 界面活性剤の疎水部位は、アセチレン基、ポリシロキサン基、ペルフルオロアルキル基またはペルフルオロアルケニル基を有するのが好ましい。換言すれば、界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤およびフッ素系界面活性剤が好ましく、シリコーン系界面活性剤がより好ましい。

シリコーン系界面活性剤としては、親水基としてポリオキシアルキレン鎖を、疎水基としてポリジメチルシロキサン構造を有する、オルガノポリシロキサンが好ましい。シリコーン系界面活性剤を使用する場合、液状組成物の長期保管安定性を向上する観点から、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系界面活性剤を併用してもよい。

[0054] 界面活性剤の具体例としては、「フタージェント」シリーズ（株式会社ネオス社製 フタージェントは登録商標）、「サーフロン」シリーズ（AGCセイミケミカル社製 サーフロンは登録商標）、「メガファック」シリーズ（DIC株式会社製 メガファックは登録商標）、「ユニダイン」シリーズ（ダイキン工業株式会社製 ユニダインは登録商標）、「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」（信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは市販品として入手でき、具体的には、「Tergitol TMN-100X」（ダウケミカル社製）、「Lutensol T08」、「Lutensol XL70」、「Lutensol XL80」、「Lutensol XL90」、「Lutensol XP80」、「Lutensol M5」（以上、BASF社製）、「ニューコール 1305」、「ニューコール 1308FA」、「ニューコール 1310」（以上、日本乳化剤社製）、「レオコール TDN-

90-80」、「レオコール SC-90」（以上、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製）が挙げられる。

界面活性剤を含有する場合、その液状組成物中の含有量は、1から15質量%が好ましい。この場合、成分間の親和性が増し、本法により得られる組成物の分散安定性がより向上しやすい。

[0055] また本法において水を使用する場合、得られる液状の組成物の長期保管後の安定性の観点から、液状の組成物のpHが5~10となるようにpH調整剤として塩基性化合物を用いてもよい。

塩基性化合物としては、アンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエチルアミン、トリアミルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリンが挙げられる。

この場合、さらにpH緩衝剤を添加して、液状の組成物のpHを安定させてもよい。pH緩衝剤としては、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、酢酸アンモニウムが挙げられる。

[0056] 本法において水を使用する場合、得られる液状の組成物は、さらにノニオン性の水溶性高分子を含んでいてもよい。この場合、得られる液状の組成物の分散安定性とレオロジー物性が一層向上しやすく、その造膜性が向上する傾向がある。その結果、本分散液から厚い成形物等をより形成しやすい。特に、水溶性高分子がノニオン性水酸基を有すれば、かかる傾向が顕著になるだけでなく、得られる成形物も向上しやすい。特に、水溶性高分子がノニオン性水酸基を有すれば、かかる傾向が顕著になるだけでなく、得られる成形物も向上しやすい。

ノニオン性の水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール系高分子、ポリビニルピロリドン系高分子および多糖類が好ましい。

[0057] ポリビニルアルコール系高分子は、部分的にアセチル化または部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールであってもよい。

多糖類としては、グリコーゲン類、アミクロペクチン類、デキストリン類、グルカン類、フルクタン類、キチン類、アミロース類、アガロース類、アミクロペクチン類、セルロース類が挙げられる。セルロース類としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが挙げられる。

[0058] ノニオン性の水溶性高分子としては、ノニオン性の多糖類がより好ましく、ノニオン性のセルロース類が特に好ましい。ノニオン性のセルロース類としては、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースが好ましい。

かかるノニオン性の多糖類の具体例としては、「サンローズ（登録商標）」シリーズ（日本製紙社製）、「メトローズ（登録商標）」シリーズ（信越化学工業社製）、「HEC CFグレード」（住友精化社製）が挙げられる。

[0059] 本法により得られる液状の組成物がノニオン性の水溶性高分子を含む場合、その量は液状の組成物全体の質量に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。また、前記量は、5質量%以下が好ましい。液状の組成物における本粒子（1）と本粒子（2）の合計質量に対する、前記水溶性高分子の質量の比は、0.01以上が好ましい。また、前比は0.1以下が好ましい。

[0060] 本法では本粒子（1）、本粒子（2）、本無機粒子および前記第三成分以外の成分を使用してもよい。他の成分としては、有機粒子、有機顔料、金属せっけん、潤滑剤、有機モノマー、重合度50以下の有機オリゴマー等の有機物、チキソ性付与剤、粘度調節剤、消泡剤、シランカップリング剤、脱水剤、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、表面処理剤、難燃剤等が挙げられる。

[0061] 本発明の組成物（以下、「本組成物」とも記す。）は、本粒子（1）、本粒子（2）および本無機粒子を含有し、本無機粒子の平均粒径が本粒子（1）の平均粒径の1～1000%の範囲にあり、本無機粒子の含有量が、本粒

子（１）と本粒子（２）と本無機粒子との合計質量に対して５～７５質量％である、組成物である。本組成物は、前記本法で製造された組成物であることが好ましい。

本粒子（１）、本粒子（２）および本無機粒子の種類、平均粒径については前記のとおりである。

ただし本組成物において、本無機粒子の平均粒径は本粒子（１）の平均粒径の１～１０００％の範囲であり、好ましくは５～３００％の範囲にあり、より好ましくは１０～１００％の範囲にある。

より好適な具体的な態様としては、本粒子（１）のD50が０．１～２０μmであり、本無機粒子のD50が０．０１～２０μmであり、かつ、本無機粒子の平均粒径が本粒子（１）の平均粒径の２０～１００％の範囲である態様が挙げられる。

[0062] 本組成物中の本粒子（１）の含有量は、本粒子（１）と本粒子（２）と本無機粒子との合計質量に対して、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。本粒子（１）の含有量は、６０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

本組成物中の本粒子（２）の含有量は、本粒子（１）と本粒子（２）と本無機粒子との合計質量に対して、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。本粒子（２）の含有量は、６０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

[0063] また、本組成物中のFポリマー（２）の含有量は、Fポリマー（１）とFポリマー（２）の合計質量に対して、２５質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。本組成物中のFポリマー（２）の含有量は、Fポリマー（１）とFポリマー（２）の合計質量に対して、９０質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましい。

本組成物中の本無機粒子の含有量は、本粒子（１）と本粒子（２）と本無機粒子の合計質量に対して、４０質量％以上が好ましく、また７０質量％以下が好ましい。

[0064] 本組成物が水等の液状媒体を含む場合、液状の本組成物（以下、「本液状組成物」とも記す。）中の液状媒体以外の成分（以下、「固形分」と記す。）は、上記本粒子（１）、本粒子（２）と本無機粒子を含有する。なお、本液状組成物中の固形分には、上記本粒子（１）、本粒子（２）および本無機粒子以外の本液状組成物中の他の成分も含まれる。本液状組成物から厚い成形物が得られやすいとの観点から、本液状組成物における固形分濃度は２０質量％以上が好ましく、４０質量％がより好ましい。また本液状組成物の分散性の観点から、固形分濃度は８０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましい。固形分には上記本粒子（１）、本粒子（２）と本無機粒子以外の成分を含んでもよく、固形分中の上記本粒子（１）、本粒子（２）と本無機粒子の合計量は、固形分の全質量に対して、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。

[0065] 本液状組成物中の他の成分の具体例としては、上述した第三成分が挙げられ、より好適な具体例としては、上述した理由により、芳香族ポリイミドが挙げられ、特に、芳香族ポリイミド前駆体および芳香族ポリアミドイミド前駆体が好ましい。

[0066] 本液状組成物の粘度は、５０ｍPa・s以上が好ましく、７５ｍPa・s以上がより好ましく、１００ｍPa・s以上がさらに好ましい。本液状組成物の粘度は、１００００ｍPa・s未満が好ましく、５０００ｍPa・s以下がより好ましく、１０００ｍPa・s以下がさらに好ましい。かかる粘度を有する本液状組成物は塗工性と均質性に優れる。

また、本液状組成物のチキソ比は、１．０から２．２が好ましい。かかるチキソ比を有する本液状組成物は塗工性と均質性に優れる。なお、チキソ比は、回転数が３０rpmの条件で測定される本液状組成物の粘度を、回転数が６０rpmの条件で測定される本液状組成物の粘度で除して算出される。

本液状組成物から得られる成形物の成分分布の均一性の低下や空隙の抑制の観点から、本液状組成物中の泡沫体積比率は、１０％未満が好ましく、５％未満がより好ましい。泡沫体積比率は、０％以上が好ましい。

なお、泡沫体積比率は、標準大気圧かつ20℃における本液状組成物の体積 (V_N) と、それを0.003MPaまで減圧した際の泡を合わせた体積 (V_V) とを測定し、以下の算出式で求められる値である。

泡沫体積比率 [%] = $100 \times (V_V - V_N) / V_N$ である。

[0067] 本液状組成物は長期の保管安定性に優れるのが好ましく、長期保管後の分散率が60%以上であるのが好ましい。

「長期保管後の分散率」とは、20mLの本液状組成物を内容積30mLのバイアルに入れ、25℃にて30日間密閉保管した際、密閉保管後の、バイアル中の本液状組成物全体の高さから分散層の高さから、以下の式により算出される値である。なお、密閉保管後に分散層が確認されず、状態に変化がない場合には、本液状組成物全体の高さに変化がないとして、分散率は100%とする。分散率が大きいほど分散安定性に優れる。

分散率 (%) = (分散層の高さ) / (本液状組成物全体の高さ) × 100

[0068] 本組成物および本液状組成物は前記本法で得ることができる。本法において本粒子(1)、本粒子(2)および本無機粒子、および必要に応じて水等の液状媒体を所定量使用することで、前記本組成物および本液状組成物を得ることができる。

また前記第三成分または前記他の成分を本法で適宜使用することで、これら成分を含む本組成物および本液状組成物を得ることができる。

[0069] 本組成物が水等の液状媒体を含まない場合、本組成物は、粉体状である。粉体状の本組成物は、粉体塗料等として塗膜形成に用いることができる。また、粉体状の本組成物を必要に応じて前記第三成分や前記他の成分とともに溶融混練して、得られる溶融混練物を成形材料として使用することもできる。さらに、粉体状の本組成物は、溶融押出成形により、ペレット状、粒状等の成形材料とすることもできる。

粉体状の本組成物やそれから得られる上記成形材料を溶融成形すれば、前記Fポリマー(1)、Fポリマー(2)および本無機粒子を含む、フィルム等の成形物が得られる。溶融成形としては、押出成形または射出成形が挙げ

られ、押出成形が好ましい。押出成形は単軸スクリー押出機、多軸スクリー押出機等を用いて行うことができる。

[0070] 本組成物からは、Fポリマー（１）、Fポリマー（２）および本無機粒子を含むポリマー層と、基材とを有する積層体を形成できる。本組成物が水等の液状媒体を含まない場合の積層体の製造方法としては、前記押出機として共押出機を用い、基材の原料とともに本組成物や本組成物から得られた成形材料を押出成形する方法、前記基材上に本組成物や本組成物から得られた成形材料を押出成形する方法、本組成物や本組成物から得られた成形材料の押出成形物と前記基材とを熱圧着する方法が挙げられる。基材としては、後述の本液状組成物から形成される積層体における基材と同様のものが挙げられる。また、上記ポリマー層の好適な態様として、後述するF層が挙げられる。

[0071] 本液状組成物の場合、本液状組成物を、基材の表面に塗布し、加熱して、Fポリマー（１）、Fポリマー（２）および本無機粒子とを含むポリマー層を形成すれば、基材とポリマー層とを有する積層体が製造できる。積層体の好適な態様としては、金属箔とその少なくとも一方の表面に形成されたポリマー層とを有する金属張積層体、樹脂フィルムとその少なくとも一方の表面に形成されたポリマー層とを有する多層フィルムが挙げられる。ポリマー層は後述するF層が好ましい。

[0072] 金属張積層体における金属箔は、銅箔であるのが好ましい。かかる金属張積層体は、プリント基板材料として特に有用である。金属箔は、低粗化金属箔であってもよく、たとえば表面の十点平均粗さは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の金属箔であってもよい。

多層フィルムにおける樹脂フィルムは、ポリアミドフィルムであるのが好ましい。かかる多層フィルムは、電線被覆材料、プリント基板材料として有用である。

[0073] 上記積層体の製造においては、基材の表面の少なくとも片面にポリマー層が形成されればよく、基材の片面のみにポリマー層が形成されてもよく、基

材の両面にポリマー層が形成されてもよい。基材の表面は、シランカップリング剤等により表面処理されていてもよい。本液状組成物の塗布に際しては、スプレー法、ロールコート法、スピコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、グラビアオフセット法、ナイフコート法、キスコート法、バーコート法、ダイコート法、ファウンテンメイヤーバー法、スロットダイコート法の塗布方法を使用できる。

[0074] ポリマー層は、加熱により水を除去した後に、さらに加熱によりポリマーを焼成して形成した層（以下、「F層」とも記す）が好ましい。水を除去する工程で空気を吹き付けるのが好ましい。

[0075] 水を除去後、基材をFポリマーが焼成する温度領域に加熱して形成するのが好ましく、例えば300～400℃の範囲でポリマーを焼成するのが好ましい。F層は、Fポリマー（1）またはFポリマー（2）の少なくともいずれかの焼成物を含むのが好ましい。

F層は、上述のとおり本液状組成物の塗布、乾燥、焼成の工程を経て形成される。これら工程は1回でも2回以上でもよい。例えば、上記本液状組成物を塗布し、加熱により水を除去して塗膜を形成する。形成した塗膜の上にさらに上記本液状組成物を塗布して加熱により水等の液状媒体を除去し、さらに加熱によりポリマーを焼成して形成してもよい。平滑性に優れた厚い膜を得やすい観点から、本液状組成物の塗布、乾燥、焼成の工程を複数回行ってもよい。

[0076] F層の厚さは、0.1μm以上が好ましく、1μm以上がより好ましい。厚さの上限は、200μmである。この範囲において、耐クラック性に優れたF層を容易に形成できる。

F層と基材層との剥離強度は、10N/cm以上が好ましく、15N/cm以上がより好ましい。上記剥離強度は、100N/cm以下が好ましい。本液状組成物を用いれば、F層におけるFポリマーの物性を損なわずに、かかる積層体を容易に形成できる。

F層の空隙率は、5%以下が好ましく、4%以下がより好ましい。空隙率

は、0.01%以上が好ましく、0.1%以上がより好ましい。なお、空隙率は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察される成形物の断面におけるSEM写真から、画像処理にてF層の空隙部分を判定し、空隙部分が占める面積をF層の面積で除した割合（%）である。空隙部分が占める面積は空隙部分を円形と近似して求められる。

[0077] 基材の材質としては、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、およびこれらの合金等の金属、ポリイミド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアリルスルホン、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、液晶性ポリエステルアミド等の耐熱性樹脂、ガラスが挙げられる。基材の形状としては、平面状、曲面状、凹凸状が挙げられ、さらに、箔状、板状、膜状、繊維状のいずれであってもよい。基材としては、金属箔等の金属基板、耐熱性樹脂フィルム、耐熱性樹脂シート、繊維強化樹脂基板、繊維強化樹脂基板の前駆体であるプリプレグシート、ガラスフィルム、ガラスシート等が挙げられる。

積層体の具体例としては、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。これらの積層体は、電気特性等の諸物性に優れており、プリント基板材料等として好適である。具体的には、かかる積層体は、フレキシブルプリント基板やリジッドプリント基板の製造に使用できる。

[0078] 積層体の一態様としては、プリプレグ／F層／金属箔の積層体が挙げられる。基材としては、ガラスクロスに上記耐熱性樹脂またはテトラフルオロエチレン系ポリマーを含浸して得られる、ガラスクロスの表面にポリマー層を有するプリプレグが好ましい。ポリマー層は複数のポリマー層から形成されていてもよく、かかる場合、各ポリマー層は互いに異なるポリマーから形成されるのが好ましい。プリプレグと金属箔の間にF層を有すると、プリプレグと金属箔が剥離し難く好ましい。

[0079] かかる積層体は、プリント配線板の絶縁層、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に含浸し、乾燥して、熱伝導性耐熱被覆層を形成する用途や、車載エンジンにおける、セラミックス部品や金属部品同士を接着する用途、熱交換器や、それを構成するフィンまたは管に耐腐蝕性を付与する用途、ガラス容器内外をコーティングする用途にも使用できる。特に耐衝撃性を付与する為のコーティングに好適である。F層と基材との積層体は、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、塗料、化粧品等として有用である。プリント基板においては、電子部品が高密度に実装されたプリント基板の温度上昇を防ぐため、従来のガラスエポキシ板に替わる新たなプリント基板材料としても使用できる。

[0080] 具体的には、航空機用電線等の電線被覆材、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、プリント基板用材料、精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、透析膜および気体分離膜等の分離膜、リチウム二次電池用、燃料電池用等の電極バインダー、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、荷重軸受、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、ベルトコンベアおよび食品搬送用ベルト等の摺動部材、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、炭化水素・薬品および水供給ポンプ、シャベル、やすり、きり、のこぎり等の工具、ボイラー、ホッパー、パイプ、オーブン、焼き型、シュート、ダイス、便器、コンテナ被覆材、パワーデバイス、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、金属放熱板として有用である。

より具体的には、パソコンやディスプレイの筐体、電子デバイス材料、自動車の内外装等、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や、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として有用である。

[0081] 本液状組成物を、織布に含浸させ、加熱により乾燥させれば、Fポリマーと本無機粒子が織布に含浸された含浸織布が得られる。含浸織布は、織布がF層で被覆された被覆織布とも言える。織布は、ガラス繊維織布、カーボン繊維織布、アラミド繊維織布または金属繊維織布が好ましく、ガラス繊維織布またはカーボン繊維織布がより好ましい。織布は、F層との密着接着性を高める観点から、シランカップリング剤で処理されていてもよい。本織布における、Fポリマーの総含有量は、30～80質量%が好ましい。本液状組成物を織布に含浸させる方法は、本液状組成物に織布を浸漬する方法、本液状組成物を織布に塗布する方法が挙げられる。

[0082] 織布の乾燥に際しては、Fポリマーを焼成させてもよい。Fポリマーを焼成させる方法は、織布を300～400℃の雰囲気にある通風乾燥炉に通す方法が挙げられる。なお、織布の乾燥とFポリマーの焼成とは、一段階で実施してもよい。本織布は、F層と織布との密着性（接着性）が高い、表面の平滑性が高い、歪がすくない等の特性に優れている。かかる本織布と金属箔とを熱圧着させれば、剥離強度が高く、反りにくい金属張積層体を得られ、プリント基板材料として好適に使用できる。

[0083] また、本織布の製造において、本液状組成物を含浸させた織布を、基材の表面に塗布し、加熱させ乾燥させることにより、Fポリマーと本無機粒子と織布とを含む含浸織布層を形成して、基材と含浸織布層とが、この順に積層された積層体を製造してもよい。その態様も、特に限定されず、槽、配管、容器等の部材の内壁面の一部または全部に本液状組成物を含浸させた織布を塗布し、上記部材を回転させながら加熱すれば、部材の内壁面の一部または全部に含浸織布層を形成できる。この製造方法は、槽、配管、容器等の部材の内壁面のライニング方法としても有用である。

[0084] 本液状組成物は分散安定性に優れており、多孔質または繊維状の材料中に、効率的に含浸できる。かかる多孔質または繊維状の材料としては、上述した織布以外の材料、具体的には、板状、柱状または繊維状の材料も挙げられ

る。これらの材料は、硬化性樹脂、シランカップリング剤等で予め前処理されていてもよく、無機酸化物粒子等がさらに充填されていてもよい。また、これらの材料は、撚り合わせて、糸、ケーブル、ワイヤーを形成していてもよい。撚り合わせに際しては、ポリエチレン等の他のポリマーからなる介在層を配置してもよい。かかる材料に本液状組成物を含浸させて成形物を製造する態様としては、硬化性樹脂またはその硬化物が担持された繊維状の材料に本液状組成物を含浸させる態様が挙げられ

[0085] 繊維状の材料としては、炭素繊維、アラミド繊維、炭化珪素繊維等の高強度かつ低伸度の繊維が挙げられる。硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましい。かかる態様の具体例としては、熱硬化性樹脂が担持された炭素繊維を撚り合わせたケーブルに本液状組成物を含浸させ、さらに加熱してFポリマーを焼成させて形成される複合ケーブルが挙げられる。かかる複合ケーブルは、大型構造物用、グラウンドアンカー用、石油掘削用、クレーン用、索道用、エレベーター用、農林水産用、玉掛索用のケーブルとして有用である。

[0086] 前記積層体の好ましい一態様としては、金属箔と、前記金属箔の少なくともいずれか一方の表面に形成された前記ポリマー層とを有する金属張積層体であって、前記ポリマー層が、Fポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび本無機粒子を含有し、本無機粒子の含有量がFポリマー（1）とポリテトラフルオロエチレンと本無機粒子との合計質量（以下、「総質量」と記す。）に対して5～75質量%である、金属張積層体（以下、「本積層体」とも記す。）が挙げられる。

かかる本積層体は、Fポリマー（1）の含有により、ポリマー層と金属箔との密着性が高くなるばかりでなく、ポリマー層中のポリテトラフルオロエチレンと本無機粒子の均一性が高くなる傾向にあり、電気特性と反りにくさや柔軟性等機の機械的物性を具備しており、プリント基板材料として有用である。

[0087] この傾向は、Fポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび本無

機粒子それぞれの含有量の関係が下記に示す範囲にある場合に、より向上しやすい。

すなわち前記ポリマー層中のFポリマー（1）の含有量は、総質量に対して、10質量%以上がより好ましい。Fポリマー（1）の含有量は、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。

[0088] ポリマー層中のポリテトラフルオロエチレンの含有量は、上記総質量に対して、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。ポリテトラフルオロエチレンの含有量は、60質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

ポリマー層中の本無機粒子の含有量は、上記総質量に対して、5質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましい。本無機粒子の含有量は、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。

[0089] またポリマー層中のFポリマー（1）とポリテトラフルオロエチレンの合計質量に対して、ポリマー層中のポリテトラフルオロエチレンの質量は50質量%以上が好ましく、50質量%超がより好ましい。ポリマー層中のFポリマー（1）とポリテトラフルオロエチレンの合計質量に対して、ポリマー層中のポリテトラフルオロエチレンの質量は90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0090] 本積層体中のポリマー層の厚さは50 μm 以上が好ましく、100 μm 以上がより好ましい。上記厚さの上限は1000 μm である。上述した傾向により、かかる厚いポリマー層を有する金属張積層体は、本無機粒子の含有により反りにくいため、特にリジットプリント基板材料として有用である。

[0091] 本積層体中のポリマー層は、さらに芳香族ポリマーを含有するのが好ましく、芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドアミドを含有するのがより好ましい。この場合、芳香族ポリマーによるバインダー効果によって、成分間の緻密性と、金属箔とポリマー層の密着性が高まり、ポリマー層からの成分の粉落ちと本積層体の反りが一層抑制されやすい。さらに、芳香族ポリマーによる紫外線吸収能によってポリマー層のUV吸収性が向上し、本積層体

のUVレーザー加工性が高まりやすい。そのため、かかる本積層体は、厚いポリマー層を有するリジットプリント基板として、特に有用である。

[0092] また、本組成物を用いて前記のとおり押出成形後、延伸処理して延伸シートを形成してもよいし、前記本積層体の金属箔を除去して得られるポリマー層を延伸処理に供して延伸シートを形成してもよい。かかる延伸シートは、Fポリマー（2）がポリテトラフルオロエチレンである場合の本組成物をシート状に成形し、さらに延伸処理して形成してもよい。かかる延伸シートは、Fポリマー（1）の作用により、本無機粒子が強固に担持された、延伸ポリテトラフルオロエチレンの多孔質性、機械的強度等の物性を備えたシートである。かかる延伸シートも接着性が高く線膨張率が低い、電気特性に優れたプリント基板材料として有用である。

[0093] かかる延伸シートの好ましい一態様としては、Fポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび本無機粒子を含有し、本無機粒子の含有量がFポリマー（1）とリテトラフルオロエチレンと本無機粒子との合計質量に対して5～75質量%である、延伸処理された延伸シート（以下、「本延伸シート」とも記す。）が挙げられる。

本延伸シートにおけるFポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび本無機粒子それぞれの含有量の関係は、本積層体におけるそれぞれの含有量の関係と同様である。

また、延伸における装置としては二軸延伸装置が挙げられ、延伸条件としては5～1000%/秒の速度にて延伸倍率を200%以上とする条件が挙げられる。

[0094] 上述のとおり本法によればFポリマーの粒子および本無機粒子を含有し、安定性および分散性に優れた組成物の製造方法および該組成物が提供される。また電気特性と反りにくさや柔軟性等機械的物性を具備した、プリント基板材料として有用である本組成物を有する本積層体および本延伸シートが提供される。

[0095] 以上、本法、本組成物、本積層体および本延伸シートについて説明したが

、本発明は、上述した実施形態の構成に限定されない。

例えば、本法は、上記実施形態の構成において、他の任意の工程を追加で有してもよいし、同様の作用を生じる任意の工程と置換されていてよい。また本組成物、本積層体および本延伸シート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よい。

実施例

[0096] 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. 各成分および各部材の準備

[F ポリマー]

粉体A：TFE単位、NAH単位および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個有し、融解温度が300℃のFポリマー（1）からなり、D50が2.1 μm の粒子からなる粉体

分散液B：非熱溶融性のPTFEのFポリマー（2）からなるD50が0.3 μm のPTFE粒子が水に分散している水分散液であって、PTFE粒子を60質量%含む水分散液（AGC社製、「品番AD-911E」）

粉体C：TFE単位およびPPVE単位を、この順に98.5モル%、1.5モル%含む、カルボニル基含有基を有さない、融解温度が300℃のFポリマーからなり、D50が2.4 μm の粒子からなる粉体

[無機酸化物]

粉体G：フェニルアミノシランで表面処理されている、D50が0.5 μm の球状シリカからなる粉体

[イミド系樹脂のワニス]

ワニスA：芳香族ポリアミドイミドの前駆体（PAI。酸価：50mg KOH/g）を含む水ワニス

[界面活性剤]

界面活性剤 A：主鎖にジメチルシロキサン単位を側鎖にオキシエチ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

[水溶性高分子]

水溶性高分子 A：ノニオン性の多糖類であるヒドロキシエチルセルロース

水溶性高分子 B：アニオン性の多糖類であるカルボキシメチルセルロース

[0097] 2. 液状組成物の製造例（その 1）

（例 1 - 1）

粉体 A と粉体 G とをドライブレンドして混合物を得た。プラネタリーミキサーに、前記混合物と水と界面活性剤 A とを投入し、混練して、粉体 A の粒子（18.5 質量部）、粉体 G の粒子（60 質量部）、界面活性剤 A（1 質量部）、水（40 質量部）を含む粘度が 28000 mPa・s の混合物を得た。

ポットに、上記混合物を投入し、続いて分散液 B およびワニス A の混合物と水とを複数回に分けて添加して攪拌し、全体として F ポリマー（1）の粒子（18.5 質量部）、PTFE 粒子（20 質量部）、球状シリカ粒子（60 質量部）、PAI（1.5 質量部）、界面活性剤（1 質量部）、水（100 質量部）を含む粘度が 400 mPa・s の液状組成物 P を得た。得られた液状組成物 P の長期保管後の分散率は 60% 以上であり、分散率測定後の再分散性も良好であった。

[0098] （例 1 - 2）

粉体 A と粉体 G と水と界面活性剤 A とを個別にプラネタリーミキサーに投入する以外は、例 1 - 1 と同様にして、混合物を得て、それから液状組成物 Q を調製した。液状組成物 Q の粘度は 600 mPa・s であり、液状組成物 Q の長期保管後の分散率は 60% 以上であったが、分散率測定後の再分散性が低下していた。

[0099] （例 1 - 3）

粉体 A を粉体 C に変更する以外は例 1 - 1 と同様にして液状組成物 R を得た。液状組成物 R の長期保管後の分散率は 60% 未満であった。また、分散

率測定後に、液状組成物Rを再分散させるのは困難であった。

[0100] (例1-4)

粉体A、分散液B、ワニスA、界面活性剤Aおよび水を混合して、Fポリマー(1)の粒子(18.5質量部)、PTFE粒子(20質量部)、PAI(1.5質量部)、界面活性剤(1質量部)および水(100質量部)を含む液状の混合物とした。この混合物に、粉体G(60質量部)を添加して液状組成物の調製を試みたが、その際、粉体Gの添加につれて組成物が増粘し、その分散安定性が低下して、全体として水(100質量部)を含む、粘度が1000 mPa・s以下の液状組成物を直接形成できなかった。

[0101] 3. 積層体の製造例

長尺の銅箔(厚さ: 18 μm)の表面に、バーコーターを用いて、前記例1-1で製造した液状組成物Pを塗布し、ウェット膜を形成した。次いで、このウェット膜が形成された銅箔を、110℃にて5分間、乾燥炉に通し、加熱により乾燥させて、ドライ膜を得た。その後、窒素ガス雰囲気の中で、ドライ膜を380℃にて3分間、加熱した。これにより、銅箔と、その表面にFポリマー(1)、PTFE、球状シリカ粒子およびPAIを含む、成形物としての厚さが100 μmであるポリマー層を有する積層体1を製造した。

[0102] 積層体1の銅箔を塩化第二鉄水溶液でエッチングにより除去して単独のポリマー層を作製し、SPDR(スプリットポスト誘電体共振、測定周波数: 10 GHz。以下同様。)法にて測定した誘電正接は、0.0010以下であった。

積層体1の銅箔を塩化第二鉄水溶液でエッチングにより除去して単独のポリマー層を作製し、180 mm角の四角い試験片を切り出した。切り出した試験片をJIS C 6471:1995に規定される測定方法にしたがって、25℃以上260℃以下の範囲において測定した。試験片の線膨張係数は、30 ppm/℃以下であった。

[0103] 積層体1から長さが100 mm、幅が10 mmの矩形状の試験片を切り出

した。試験片の長さ方向の一端から50mmの位置を固定し、引張り速度50mm/分、長さ方向の片端から試験片に対して90°で、銅箔とポリマー層とを剥離させた。剥離させた時の最大荷重を剥離強度(N/cm)とした。剥離強度は、10N/cm以上であった。また、無機酸化物粒子1はポリマー層1中で強固に担持されており、粉落ちしなかった。

[0104] なお、液状組成物Pを液状組成物Rに変更して、成形物としての厚さが100μmであるポリマー層を有する積層体を製造した場合には、ポリマー層からの粉落ちが激しく、平滑なポリマー層を有する積層体が得られなかった。

[0105] 4. 液状組成物の製造例（その2）

（例2-1）

粉体Aと粉体Gとをドライブレンドして混合物を得た。プラネタリーミキサーに、前記混合物と水と水溶性高分子Aと界面活性剤Aとを投入し、混練して、粉体Aの粒子（18.5質量部）、粉体Gの粒子（60質量部）、水溶性高分子A（1質量部）、界面活性剤A（1質量部）、水（40質量部）を含む混合物を得た。

ポットに、上記混合物を投入し、続いて分散液BおよびワニスAの混合物と水とを複数回に分けて添加して攪拌し、全体としてFポリマー（1）の粒子（18.5質量部）、PTFE粒子（20質量部）、球状シリカ粒子（60質量部）、PAI（1.5質量部）、水溶性高分子（1質量部）、界面活性剤（1質量部）、水（100質量部）を含む粘度が500mPa・sの液状組成物Sを得た。液状組成物Sの長期保管後の分散率は60%以上であり、分散率測定後の再分散性も良好であった。

[0106] （例2-2）

水溶性高分子Aを水溶性高分子Bに変更する以外は、例1-1と同様にして、混合物を得て、それから液状組成物Tを調製した。

5. 積層体の評価例

上記「3. 積層体の製造例」において、液状組成物Pを液状組成物Sに変

更する以外は同様にして積層体2を、液状組成物Pを液状組成物Tに変更する以外は同様にして積層体3をそれぞれ得た。積層体2の銅箔を塩化第二鉄水溶液でエッチングにより除去して作成した単独のポリマー層の誘電正接は0.0010以下であり、積層体3から作成した単独のポリマー層の誘電正接は0.0010超であった。

[0107] さらに上記「3. 積層体の製造例」における液状組成物の塗布量を調製し、1回あたりのポリマー層形成プロセスで形成できるポリマー層の厚さを、液状組成物P、液状組成物Sおよび液状組成物Tについて評価した結果、液状組成物S、液状組成物T、液状組成物Pの順にポリマー層の厚さが大きくなった。

産業上の利用可能性

[0108] 上記結果から明らかなように、本法で作成した液状組成物は分散性と安定性に優れており、基材に塗布して得られたポリマー層は、電気的特性と低線膨張性に優れていた。またポリマー層と基材とが密着性に優れ、無機酸化物粒子はF層中に強固に担持されていた。したがって本法により得られた組成物を用いた積層体は成分分布の均一性に優れ、無機酸化物粒子の性質を高度に発現すると考えられる。また、層の界面で空隙が生じることがなく、耐水性の低下が抑制されると考えられる。かかる積層体は電気特性と反りにくさや柔軟性等機械的物性を具備し、プリント基板材料として有用であると考えられる。

なお、2021年01月06日に出願された日本特許出願2021-001123号および2021年05月18日に出願された日本特許出願2021-083690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] カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）の粒子と無機酸化物粒子とを混合して混合物とし、さらに前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）とは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の粒子と前記混合物とを混合する、組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の粒子が水に分散した分散液を前記混合物と混合する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）が、主鎖炭素数 1×10^6 個あたり、10～5000個のカルボニル基含有基を有するポリマーである、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）がポリテトラフルオロエチレンである、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記無機酸化物が酸化ケイ素である、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）の粒子、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーとは異なるテトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の粒子および無機酸化物粒子を含有し、前記無機酸化物粒子の平均粒径が前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）の粒子の平均粒径に対して1～1000%の範囲にあり、前記無機酸化物粒子の含有量が、前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）の粒子と前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の粒子と前記無機酸化物粒子との合計質量に対して5～75質量%である、組成物。
- [請求項7] さらに芳香族ポリマーを含む、請求項6に記載の組成物。
- [請求項8] さらに水を含む、請求項6または7に記載の組成物。
- [請求項9] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）がポリテトラフルオロエチレンである、請求項6～8のいずれか1項に記載の組成物。

- [請求項10] 前記無機酸化物が酸化ケイ素である、請求項6～9のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項11] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）と前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）との合計質量に対する前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（2）の質量が25質量%以上である、請求項6～10のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項12] 金属箔と、前記金属箔の少なくともいずれか一方の表面に形成されたポリマー層とを有する金属張積層体であって、前記ポリマー層が、カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび無機酸化物粒子を含有し、前記無機酸化物粒子の含有量が前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）と前記ポリテトラフルオロエチレンと前記無機酸化物粒子との合計質量に対して5～75質量%である、金属張積層体。
- [請求項13] 前記ポリマー層がさらに芳香族ポリマーを含有する、請求項12に記載の金属張積層体。
- [請求項14] 前記ポリマー層の厚さが50 μ m以上である、請求項12または13に記載の金属張積層体。
- [請求項15] カルボニル基含有基および水酸基含有基の少なくともいずれか一方を有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（1）、ポリテトラフルオロエチレンおよび無機酸化物粒子を含有し、前記無機酸化物粒子の含有量が前記テトラフルオロエチレン系ポリマー（1）と前記ポリテトラフルオロエチレンと前記無機酸化物粒子との合計質量に対して前記無機酸化物粒子を5～75質量%である、延伸処理された延伸シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 3/20</i> (2006.01)i; <i>C08K 9/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/082</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/22</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i FI: C08J3/20 A CEW; C08K3/22; C08L101/00; C08K3/36; B32B15/082 B; C08J5/18; C08K9/04		
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) C08J3/00-3/28; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B32B1/00-43/00		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	JP 2020-180245 A (AGC INC.) 05 November 2020 (2020-11-05) claims 1, 6, 9, paragraphs [0018], [0021]-[0023], [0028], [0029], [0035], [0036], [0038], [0046], [0059], [0061]-[0063], table 1	6-8, 10-15
Y		6-15
A		1-5
Y	WO 2020/116461 A1 (AGC INC.) 11 June 2020 (2020-06-11) claims 8-9, 14, paragraphs [0048], [0051], [0054], [0055], [0057]-[0064]	6-15
A		1-5
A	JP 2016-065217 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 April 2016 (2016-04-28) claim 1, paragraphs [0057], [0062], [0066]	1-15
A	WO 2020/090607 A1 (AGC INC.) 07 May 2020 (2020-05-07) claim 1, paragraphs [0064]-[0068]	1-15
A	WO 2020/145133 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) claims 1-5, paragraphs [0086], [0091]	1-15
<input checked="" 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 "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 22 February 2022		Date of mailing of the international search report 08 March 2022
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

International application No.

PCT/JP2021/048874

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2021-121675 A (AGC INC.) 26 August 2021 (2021-08-26) claims 1-4, paragraphs [0002], [0070], [0166]	6-15
P, A		1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/048874

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-180245	A	05 November 2020	(Family: none)	
WO	2020/116461	A1	11 June 2020	(Family: none)	
JP	2016-065217	A	28 April 2016	(Family: none)	
WO	2020/090607	A1	07 May 2020	(Family: none)	
WO	2020/145133	A1	16 July 2020	CN	112585007 A
				KR	10-2021-0041053 A
JP	2021-121675	A	26 August 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/20(2006.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C08J3/20 A CEW; C08K3/22; C08L101/00; C08K3/36; B32B15/082 B; C08J5/18; C08K9/04		
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）） C08J3/00-3/28; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B32B1/00-43/00 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利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
X	JP 2020-180245 A (AGC株式会社) 05.11.2020 (2020-11-05) 請求項1、6、9、[0018]、[0021] - [0023]、[0028] - [0029]、[0035] - [0036]、[0038]、[0046]、 [0059]、[0061] - [0063]、表1	6-8, 10-15
Y		6-15
A		1-5
Y	WO 2020/116461 A1 (AGC株式会社) 11.06.2020 (2020-06-11) 請求項8-9、14、[0048]、[0051]、[0054] - [005 5]、[0057] - [0064]	6-15
A		1-5
A	JP 2016-065217 A (旭硝子株式会社) 28.04.2016 (2016-04-28) 請求項1、[0057]、[0062]、[0066]	1-15
A	WO 2020/090607 A1 (AGC株式会社) 07.05.2020 (2020-05-07) 請求項1、[0064] - [0068]	1-15
<input checked="" 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、一般的な技術水準を示すもの “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 22.02.2022		国際調査報告の発送日 08.03.2022
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） 橋本 有佳 4F 4805 電話番号 03-3581-1101 内線 3428

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 2020/145133 A1 (ダイキン工業株式会社) 16.07.2020 (2020 - 07 - 16) 請求項 1 - 5、 [0086]、 [0091]	1-15
P, X	JP 2021-121675 A (AGC株式会社) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26) 請求項 1 - 4、 [0002]、 [0070]、 [0166]	6-15
P, A		1-5

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/JP2021/048874

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-180245 A	05.11.2020	(ファミリーなし)	
WO 2020/116461 A1	11.06.2020	(ファミリーなし)	
JP 2016-065217 A	28.04.2016	(ファミリーなし)	
WO 2020/090607 A1	07.05.2020	(ファミリーなし)	
WO 2020/145133 A1	16.07.2020	CN 112585007 A	
		KR 10-2021-0041053 A	
JP 2021-121675 A	26.08.2021	(ファミリーなし)	