

(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
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/116461 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/28 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047265

(22) 国際出願日: 2019年12月3日(03.12.2019)

(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 2018-228362 2018年12月5日(05.12.2018) 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: 寺田 達也 (TERADA Tatsuya);
〒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).
細田 朋也 (HOSODA Tomoya); 〒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, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING MODIFIED PARTICLES, MODIFIED PARTICLES, FLUID DISPERSION, COMPOSITION, AND LAYERED BODY

(54) 発明の名称: 変性粒子の製造方法、変性粒子、分散液、組成物及び積層体

(57) **Abstract:** Provided are: a method for manufacturing modified particles that have outstanding dispersibility and that can suppress unevenness in the surface of a layer; modified particles that can form a thin layer with unevenness of the surface suppressed; a fluid dispersion and a composition; and a thinned layered body. In this method for manufacturing modified particles, modified particles are obtained by treating the surface of tetrafluoroethylene-based polymer mother particles with a volume-standard cumulative 50% diameter of 0.01–100 μm, and thereby introducing polar groups into the mother particles. It is preferable for this surface treatment to be a plasma treatment or a corona treatment.

(57) 要約: 分散性に優れ、層の表面の凹凸を抑制できる変性粒子の製造方法、表面の凹凸が抑制された薄型の層を形成できる変性粒子、分散液及び組成物、並びに薄型化された積層体の提供。本発明の変性粒子の製造方法は、体積基準累積50%径が0.01～100 μmのテトラフルオロエチレン系ポリマーの母粒子を表面処理することにより、該母粒子に極性基が導入された変性粒子を得る。前記表面処理は、プラズマ処理又はコロナ処理が好ましい。

WO 2020/116461 A1

明 細 書

発明の名称：

変性粒子の製造方法、変性粒子、分散液、組成物及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、所定の体積基準累積50%径を有するフルオロエチレン系ポリマーの母粒子に極性基が導入された変性粒子の製造方法、母粒子に極性基を導入してなる分散性に優れる変性粒子、かかる変性粒子を含む分散液及び組成物、並びに積層体に関する。

背景技術

[0002] 高周波信号の伝送用のプリント配線板には、その伝送特性を高めることを目的として、比誘電率及び誘電正接が小さい絶縁材料が用いられる。かかる絶縁材料として、フッ素樹脂が知られている。また、伝送特性が良好なプリント配線板を、基板と、基板に接する、フッ素樹脂を主成分とする樹脂パウダー（樹脂粒子）を含む樹脂層と、樹脂層に接する金属層とを有する金属積層体から、金属層をパターン回路に加工して製造する方法が提案されている（特許文献1参照）。

近年、電子機器をさらに小型にするために、プリント配線板には更なる薄型化が求められる傾向にある。プリント配線板を薄型化するためには、樹脂層の厚さも小さくする必要がある。

[0003] 樹脂層を形成する場合、樹脂粒子を分散させた分散液が使用される。この際、攪拌力の低い混合機を用いて分散液を調製すると、樹脂粒子の分散が不十分となって凝集体が発生する。かかる分散液では、樹脂層を薄くするのに従って、凝集体の形状が反映されて表面に凹凸が形成され易くなる。樹脂層の表面に凹凸が形成されると、樹脂層とパターン回路（金属層）との接着性が低下する。また、凹凸に沿うためパターン回路が長くなり、伝送特性が低下するおそれもある。

これに対して、樹脂粒子を分散液中に十分に分散させるために、比較的剪

断力の強い（攪拌能力の高い）攪拌機を用いるのは、工業的に不利となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／017801号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、分散性に優れ、層の表面の凹凸を抑制できる変性粒子の製造方法、表面の凹凸が抑制された薄型の層を形成できる変性粒子、分散液及び組成物、並びに薄型化された積層体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＞体積基準累積50％径が0.01～100 μ mのテトラフルオロエチレン系ポリマーの母粒子を表面処理することにより、該母粒子に極性基が導入された変性粒子を得る、変性粒子の製造方法。

＜2＞前記表面処理が、プラズマ処理又はコロナ処理である、前記＜2＞に記載の製造方法。

＜3＞アルゴンガス、ヘリウムガス及び酸素ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む雰囲気下、前記母粒子をプラズマ処理する、前記＜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が、該ポリマーに含まれる全単位に対して、テトラフルオロエチレンに基づく単位を99.5モル%以上含む、前記＜1＞～＜3＞のいずれか1項に記載の製造方法。

＜5＞前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、該ポリマーに含まれる全単位に対して、テトラフルオロエチレン以外のモノマーに基づく単位を0.5モル%超含む、前記＜1＞～＜3＞のいずれか1項に記載の製造方法。

＜6＞前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基、

ヒドロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ニトリル基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する、前記<1>~<5>のいずれか1項に記載の製造方法。

<7>前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、融点が260~320℃の熱溶融性ポリマーである、前記<1>~<6>のいずれか1項に記載の製造方法。

<8>体積基準累積50%径が0.01~100μmのテトラフルオロエチレン系ポリマーの母粒子を表面処理してなる変性粒子であって、

当該変性粒子は、前記母粒子に導入された極性基を有し、そのゼータ電位が前記母粒子のゼータ電位より小さい、変性粒子。

<9>前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ニトリル基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する、前記<8>に記載の変性粒子。

<10>前記母粒子のゼータ電位をXとし、前記表面処理直後における前記変性粒子のゼータ電位をY₀としたとき、Y₀/Xが1.3以上である、前記<8>又は<9>に記載の変性粒子。

<11>前記表面処理直後における前記変性粒子のゼータ電位をY₀とし、前記表面処理終了時から25℃で30日経過後の前記変性粒子のゼータ電位をY₃₀としたとき、Y₃₀/Y₀が0.8以上である、前記<8>~<10>のいずれか1項に記載の変性粒子。

<12>100gの当該変性粒子を、100gの水に分散させて分散液を調製し、25℃で30日経過後の前記分散液をJIS Z 8801-1:2006の200メッシュ篩に通過させたとき、該篩上に残留する残留物の量が5g以下である、前記<8>~<11>のいずれか1項に記載の変性粒子。

<13>前記<8>~<12>のいずれか1項に記載の変性粒子と液状媒体とを含み、前記変性粒子が前記液状媒体に分散した、分散液。

＜１４＞前記＜８＞～＜１２＞のいずれか１項に記載の変性粒子と前記テトラフルオロエチレン系ポリマーとは異なる他のポリマーとを含み、該他のポリマーに前記変性粒子が分散した、組成物。

＜１５＞基材と、該基材の表面に設けられ、前記＜８＞～＜１２＞のいずれか１項に記載の変性粒子から形成された層とを有する、積層体。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、分散性に優れ、層の表面の凹凸を抑制できる変性粒子を簡便に製造できる。また、本発明の変性粒子、分散液及び組成物によれば、表面の凹凸が抑制された薄型の層を形成できる。

かかる層を有する積層体は、薄型であり、表面の凹凸が抑制され、プリント配線板として使用する場合には、パターン回路と上記層との接着性が高く、伝送特性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下の用語の定義は、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

「熱溶融性のポリマー」とは、荷重４９Ｎの条件下、ポリマーの融点よりも２０℃以上高い温度において、ＭＦＲが０．０１～１０００ｇ／１０分となる状態が存在するポリマーを意味する。

「ポリマーの融点」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を意味する。

「ポリマーのＭＦＲ」は、ＪＩＳ Ｋ ７２１０－１：２０１４（対応国際規格ＩＳＯ １１３３－１：２０１１）に規定されるメルトマスフローレートである。

「粒子のＤ５０」は、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％となる点の粒子径（体積基準累積５０％径）である。

「粒子のＤ９０」は、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90%となる点の粒子径（体積基準累積90%径）である。

つまり、粒子のD50及びD90は、粒子の集合体であるパウダーの体積基準累積50%径及び体積基準累積90%径である。

「ゼータ電位」は、「pH7.0の蒸留水におけるゼータ電位」である。

「耐熱性樹脂」とは、融点が280℃以上の高分子化合物、又はJISC 4003:2010（IEC 60085:2007）で規定される最高連続使用温度が121℃以上の高分子化合物を意味する。

「モノマーに基づく単位」は、モノマー1分子が重合して直接形成される原子団と、この原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。本明細書において、モノマーに基づく単位を、単に「単位」とも記す。

[0009] 本発明の変性粒子の製造方法は、D50が0.01～100μmの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。）の母粒子を表面処理することにより、この母粒子に極性基が導入された変性粒子を得る方法である。

かかる変性粒子の製造方法により得られる変性粒子は、母粒子の表面に導入された多数の極性基を有するため、変性粒子を液状媒体に分散させて分散液を調製した際には、変性粒子の分散液中での分散性が高まる。なお、極性基は、母粒子の表面のみならず、表面から所定の深さの領域にも導入されると考えられる。

[0010] 本発明における母粒子は、Fポリマーを含んでいる。母粒子は、必要に応じてFポリマー以外の他の成分を含んでよい。

母粒子中に含まれるFポリマーの量は、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。かかる量でFポリマーを含む母粒子から得られる変性粒子を用いれば、変性粒子から形成される層（以下、「F層」とも記す。）は、その表面にパターン回路を形成してプリント配線板とした際の伝送特性が

向上する。F ポリマーは、1 種を単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

他の成分としては、F ポリマー以外の他のポリマー、誘電率や誘電正接が低い無機フィラー、ゴムが挙げられる。

他のポリマーとしては、F 層の電氣的信頼性を損なわない化合物が好ましく、F ポリマー以外の他のフッ素ポリマー（ポリテトラフルオロエチレン等）、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシドが挙げられる。

[0011] F ポリマーは、熱溶融性ポリマーであるのが好ましい。熱溶融性ポリマーの融点は、260～320℃が好ましく、280～320℃がより好ましく、295～315℃がさらに好ましく、295～310℃が特に好ましい。融点が上記下限値以上であれば、変性粒子（母粒子）の耐熱性が高まる。融点が上記上限値以下であれば、熱溶融性ポリマーがより溶融し易くなる。

熱溶融性ポリマーの融点は、該ポリマーを構成する単位の種類や割合、分子量等によって調整できる。例えば、テトラフルオロエチレンに基づく単位（以下、「TFE 単位」とも記す。）の割合が多くなるほど、熱溶融性ポリマーの融点が上昇する傾向がある。

[0012] 熱溶融ポリマーの融点よりも20℃以上高い温度におけるMFRは、0.01～1000g/10分が好ましく、0.05～1000g/10分がより好ましく、0.1～1000g/10分がより好ましく、0.5～100g/10分がさらに好ましく、1～30g/10分が特に好ましく、5～20g/10分が最も好ましい。MFRが上記下限値以上であれば、熱溶融性ポリマーがより溶融し易く、F 層の表面の平滑性や外観が良好になる。MFRが上記上限値以下であれば、F 層の機械的強度が高まる。

MFRは、熱溶融性ポリマーの分子量の目安であり、MFRが大きいと分子量が小さく、MFRが小さいと分子量が大きいことを示す。

熱溶融性ポリマーのMFRは、その製造条件によって調整できる。例えば、モノマーの重合時に重合時間を短縮すると、熱溶融性ポリマーのMFRが

大きくなる傾向がある。

[0013] Fポリマーの比誘電率は、2.5以下が好ましく、2.4以下がより好ましい。Fポリマーの比誘電率が低いほど、F層の伝送特性がさらに向上する。比誘電率の下限値は、通常2.0である。Fポリマーの比誘電率は、TFE単位の割合によって調整できる。

[0014] Fポリマーとしては、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）コポリマー、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレンーテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンークロロトリフルオロエチレンコポリマー、これらにカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ニトリル基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基（以下、「接着性基」とも記す。）が導入されたポリマー、変性ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。なお、熱溶融性を示すのであれば、Fポリマーとして、ポリテトラフルオロエチレンも使用できる。

[0015] 変性ポリテトラフルオロエチレンとしては、(i) テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）と極微量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ とのコポリマー、(ii) 上記(i)のコポリマーと、さらに極微量の接着性基を有するモノマー（以下、「接着性モノマー」とも記す。）とのコポリマー、(iii) TFEと、極微量の接着性モノマーとのコポリマー、(iv) プラズマ処理等により接着性基が導入されたポリテトラフルオロエチレン、(v) プラズマ処理等により接着性基が導入された上記(i)のコポリマーが挙げられる。

なお、変性ポリテトラフルオロエチレンは、このポリマーに含まれる全単位に対して、TFEに基づく単位を、99.5モル%以上含むのが好ましく、99.9モル%以上含むのがより好ましい。

[0016] 中でも、Fポリマーは、接着性基が導入されたポリマー（接着性基を有するポリマー）が好ましい。このFポリマーは反応性の高い接着性基を有する

。このため、かかるFポリマーを含む母粒子を表面処理すると、接着性基の種類によっては、接着性基が極性基に変換されるとともに、予期しなかったことではあるが、おそらく接着性基の存在により、本来反応性の低い主鎖部分にも極性基が導入されるようになる。

また、本発明者らは、導入された極性基が経時的に減少し難くなることも知見している。これは、母粒子の表面に導入された極性基が、母粒子内に多数存在する接着性基からの電氣的な反発力を受け、母粒子内に埋没するのが阻止されるためである考えられる。

[0017] Fポリマーに接着性基を導入する方法としては、(i)フッ素モノマーと接着性モノマーとを共重合する方法、(ii)Fポリマーに表面処理剤を接触させる方法が挙げられる。

表面処理剤としては、接着性基をFポリマーに導入できればよく、金属ナトリウムとナフタレンとの錯体等の金属ナトリウム溶液が挙げられる。

[0018] Fポリマーとしては、F層と他の層との接着性に優れる点から、接着性基を有する単位（以下、「接着性単位」とも記す。）とTFE単位とを有するフッ素コポリマー（以下、「コポリマーA」とも記す。）が好ましい。コポリマーAは、接着性単位及びTFE単位以外の他の単位を含んでもよい。

このコポリマーAは、このポリマーの全単位に対して、TFE単位以外の他の単位を0.5モル%超含むのが好ましい。

[0019] 接着性基としては、コポリマーAを含む原料（粒子、ペレット等）の機械的粉碎性、F層と金属層（金属箔）との接着性に優れる点から、カルボニル基含有基が好ましい。

カルボニル基含有基としては、炭素原子間にカルボニル基を有する炭化水素基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基、酸無水物残基、ポリフルオロアルコキシカルボニル基、脂肪酸残基が挙げられる。

カルボニル基含有基としては、コポリマーAを含む原料の機械的粉碎性、F層と金属層との接着性がさらに優れる点から、上記炭化水素基、カーボネ

ート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコシカルボニル基及び酸無水物残基からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、カルボキシ基及び酸無水物残基のうちの少なくとも一方がより好ましい。なお、カルボニル基含有基には、アミド基が含まれる。

上記炭化水素基としては、炭素数2～8のアルキレン基が挙げられる。なお、アルキレン基の炭素数は、カルボニル基を構成する炭素の数を含んでいない。

ハロホルミル基としては、 $-C(=O)-F$ 、 $-C(=O)Cl$ が挙げられる。

アルコシカルボニル基におけるアルコキシ基としては、メトキシ基又はエトキシ基が挙げられる。

接着性モノマーが有する接着性基は、1個でも2個以上でもよい。接着性モノマーが2個以上の接着性基を有する場合、2個以上の接着性基は、互いに同じでも異なってもよい。

[0020] 接着性モノマーとしては、カルボニル基含有基を有するモノマー、ヒドロキシ基を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマー、オキセタニル基を有するモノマー、アミノ基を有するモノマー、ニトリル基を有するモノマー、イソシアネート基を有するモノマーが挙げられる。接着性モノマーとしては、コポリマーAを含む原料の機械的粉碎性、F層と金属層との接着性に優れる点から、カルボニル基含有基を有するモノマーが好ましい。

カルボニル基含有基を有するモノマーとしては、酸無水物残基を有する環状モノマー、カルボキシ基を有するモノマー、ビニルエステル、(メタ)アクリレート、 $CF_2=CFOR^{f1}CO_2X^1$ （ただし、 R^{f1} は、炭素数1～10のペルフルオロアルキレン基、又は炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のペルフルオロアルキレン基であり、 X^1 は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。）が挙げられる。

[0021] 酸無水物残基を有する環状モノマーとしては、不飽和ジカルボン酸無水物（無水イタコン酸（以下、「IAH」とも記す。）、無水シトラコン酸（以

下、「CAH」とも記す。）、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（別称：無水ハイミック酸。以下、「NAH」ともいう。）、無水マレイン酸等が挙げられる。

カルボキシ基を有するモノマーとしては、不飽和ジカルボン酸（イタコン酸、シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、マレイン酸等）、不飽和モノカルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸等）が挙げられる。

ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニルが挙げられる。

（メタ）アクリレートとしては、（ポリフルオロアルキル）アクリレート、（ポリフルオロアルキル）メタクリレートが挙げられる。

[0022] カルボニル基含有基を有するモノマーとしては、変性粒子（母粒子）の熱安定性に優れ、F層と金属層との接着性をより向上させる点から、酸無水物残基を有する環状モノマーが好ましく、IAH、CAH又はNAHがより好ましい。IAH、CAH又はNAHを用いると、酸無水物残基を有するコポリマーAを容易に製造し易い。カルボニル基含有基を有するモノマーとしては、変性粒子から形成されるF層の接着性が高まり易い点から、NAHが特に好ましい。

[0023] ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、ヒドロキシ基を有するビニルエステル、ヒドロキシ基を有するビニルエーテル、ヒドロキシ基を有するアリルエーテル、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート、クロトン酸ヒドロキシエチル、アリルアルコールが挙げられる。

エポキシ基を有するモノマーとしては、不飽和グリシジルエーテル（アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル等）、不飽和グリシジルエステル（（メタ）アクリル酸グリシジル等）が挙げられる。

イソシアネート基を有するモノマーとしては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-（2-（メタ）アクリロイルオキシエト

キシ) エチルイソシアネート、1, 1-ビス((メタ) アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネートが挙げられる。

接着性モノマーは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0024] 接着性単位及びTFE単位以外の他の単位としては、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。)、ヘキサフルオロプロピレン(以下、「HFP」とも記す。)に基づく単位(以下、「HFP単位」とも記す。)、接着性モノマー、TFE、PAVE及びHFP以外の他のモノマーに基づく単位が挙げられる。

PAVEとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下、「PPVE」とも記す。)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ が挙げられ、PPVEが好ましい。

PAVEは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025] 他のモノマーとしては、他の含フッ素モノマー(ただし、接着性モノマー、TFE、PAVE及びHFPを除く。)、他の非含フッ素モノマー(ただし、接着性モノマーを除く。)が挙げられる。

他の含フッ素モノマーとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}3}\text{SO}_2\text{X}^3$ (ただし、 $\text{R}^{\text{f}3}$ は、炭素数1~10のペルフルオロアルキレン基、又は炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~10のペルフルオロアルキレン基であり、 X^3 はハロゲン原子又はヒドロキシ基である。)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$ (ただし、 p は1又は2である。)、 $\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ (ただし、 X^4 は水素原子又はフッ素原子であり、 q は2~10の整数であり、 X^5 は水素原子又はフッ素原子である。)、ペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキサラン)が挙げられる。他の含フッ素モノマーは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

い。

$\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ が挙げられ、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ が好ましい。

[0026] 他の非含フッ素モノマーとしては、エチレン、プロピレンが挙げられ、エチレンが好ましい。他のフッ素モノマーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

他のモノマーとして、他のフッ素モノマーと他の非フッ素モノマーとを併用してもよい。

コポリマーAは、主鎖の末端に結合する末端基として接着性基を有してもよい。末端基としての接着性基としては、アルコキシカルボニル基、カーボネート基、カルボキシ基、フルオロホルミル基、酸無水物残基、ヒドロキシ基が好ましい。なお、かかる接着性基は、コポリマーAの製造時に用いられる、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を適宜選定して導入できる。

[0027] コポリマーAにおける接着性単位の割合は、コポリマーAを構成する全単位のうち、0.002～3モル%が好ましく、0.01～1モル%がより好ましく、0.02～0.5モル%がさらに好ましい。接着性単位の割合が上記下限値以上であれば、表面処理により導入される極性基の量を十分に多くすることができ、組成物中での変性粒子の分散性及び他のポリマーとの間の密着性が高まり、よってF層と他の層（金属層等）との接着性がさらに向上する。接着性単位の割合が上記上限値以下であれば、変性粒子の耐熱性、色目等が良好になる。

コポリマーAにおいて、主鎖の炭素数10000個に対する接着性単位の割合は、150個以下が好ましく、50個以下がより好ましく、25個以下がさらに好ましく、15個以下が特に好ましい。上記接着性単位の割合は、0.1個以上が好ましく、0.5個以上がより好ましく、1個以上がさらに好ましい。このような割合で接着性単位を含むコポリマーAには、必要かつ

充分な量の極性基を導入できる。

[0028] コポリマーAとしては、変性粒子（母粒子）の耐熱性を高める点から、接着性単位とTFE単位とPAVE単位とを有するコポリマーA1、接着性単位とTFE単位とHFP単位とを有するコポリマーA2が好ましく、コポリマーA1がより好ましい。

コポリマーA1は、必要に応じてHFP単位及び他の単位のうちの少なくとも一方を有してもよい。すなわち、コポリマーA1は、接着性単位とTFE単位とPAVE単位とを有するコポリマーでもよく、接着性単位とTFE単位とPAVE単位とHFP単位とを有するコポリマーでもよく、接着性単位とTFE単位とPAVE単位と他の単位とを有するコポリマーでもよく、接着性単位とTFE単位とPAVE単位とHFP単位と他の単位とを有するコポリマーでもよい。

[0029] コポリマーA1としては、コポリマーA1を含む原料の機械的粉碎性、F層と金属層との接着性をさらに高める点から、カルボニル基含有基を有するモノマーに基づく単位とTFE単位とPAVE単位とを有するコポリマーが好ましく、酸無水物残基を有する環状モノマーに基づく単位とTFE単位とPAVE単位とを有するコポリマーがより好ましい。

コポリマーA1の好ましい具体例としては、TFE単位とPPVE単位とNAH単位とを有するコポリマー、TFE単位とPPVE単位とIAH単位とを有するコポリマー、TFE単位とPPVE単位とCAH単位とを有するコポリマーが挙げられる。

[0030] コポリマーA1におけるTFE単位の割合は、コポリマーA1を構成する全単位のうち、90～99.89モル%が好ましく、96～98.95モル%がより好ましい。この場合、F層の電気特性（低誘電率等）、耐熱性、耐薬品性等と、コポリマーA1の熱溶融性、耐ストレスクラック性等とをバランスさせ易い。

コポリマーA1におけるPAVE単位の割合は、コポリマーA1を構成する全単位のうち、0.1～9.99モル%が好ましく、1～9.95モル%

がより好ましい。この場合、コポリマー A 1 の熱溶融性を調整し易い。

コポリマー A 1 における接着性単位、T F E 単位及び P A V E 単位の合計は、90 モル%以上が好ましく、98 モル%以上がより好ましい。その上限値は、100 モル%である。

[0031] コポリマー A 2 は、必要に応じて P A V E 単位及び他のモノマー単位のうちの少なくとも一方を有してもよい。すなわち、フッ素コポリマー A 2 は、接着性単位と T F E 単位と H F P 単位とを有するコポリマーでもよく、接着性単位と T F E 単位と H F P 単位と P A V E 単位とを有するコポリマーでもよく、接着性単位と T F E 単位と H F P 単位と他のモノマー単位とを有するコポリマーでもよく、接着性単位と T F E 単位と H F P 単位と P A V E 単位と他の単位とを有するコポリマーでもよい。

[0032] コポリマー A 2 としては、コポリマー A 2 を含む原料の機械的粉碎性、F 層と金属層との接着性をさらに高める点から、カルボニル基含有基を有するモノマーに基づく単位と T F E 単位と H F P 単位とを有するコポリマーが好ましく、酸無水物残基を有する環状モノマーに基づく単位と T F E 単位と H F P 単位とを有するコポリマーがより好ましい。

コポリマー A 2 の好ましい具体例としては、T F E 単位と H F P 単位と N A H 単位とを有するコポリマー、T F E 単位と H F P 単位と I A H 単位とを有するコポリマー、T F E 単位と H F P 単位と C A H 単位とを有するコポリマーが挙げられる。

[0033] コポリマー A 2 における T F E 単位の割合は、コポリマー A 2 を構成する全単位のうち、90～99.89 モル%が好ましく、92～96 モル%がより好ましい。この場合、F 層の電気特性（低誘電率等）、耐熱性、耐薬品性等と、コポリマー A 2 の熱溶融性、耐ストレスクラック性等とをバランスさせ易い。

コポリマー A 2 における H F P 単位の割合は、コポリマー A 2 を構成する全単位のうち、0.1～9.99 モル%が好ましく、2～8 モル%がより好ましい。H F P 単位の割合が上記範囲内であれば、コポリマー A 2 の熱溶融

性がより高まる。

コポリマーA2における接着性単位、TFE単位及びHFP単位の合計での割合は、90モル%以上が好ましく、98モル%以上がより好ましい。その上限値は、100モル%である。

コポリマーAにおける各単位の割合は、溶融核磁気共鳴（NMR）分析等のNMR分析、フッ素含有量分析、赤外吸収スペクトル分析によって求められる。例えば、特開2007-314720号公報に記載のように、赤外吸収スペクトル分析等の方法を用いて、コポリマーAを構成する全単位中の接着性単位の割合（モル%）が求められる。

[0034] コポリマーAの製造方法としては、（i）接着性モノマー及びTFEと、必要に応じてPAVE、FEP、他のモノマーとを重合させる方法、（ii）熱分解により接着性基を生成する官能基を有する単位とTFE単位とを有するフッ素コポリマーを加熱し、官能基を熱分解して接着性基（例えばカルボキシ基）を生成させる方法、（iii）TFE単位を有するフッ素コポリマーに、接着性モノマーをグラフト重合する方法が挙げられ、上記（i）の方法が好ましい。

重合方法（塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等）は、特に限定されず、適宜設定できる。また、重合において使用する、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤の量と種類も適宜設定できる。

また、重合条件（温度、圧力、時間等）も、使用するモノマーの種類に応じて、適宜設定できる。

[0035] 母粒子のD50は、0.01～100 μ mである。D50の下限は、0.1 μ mが好ましく、0.5 μ mがより好ましく、0.8 μ mがさらに好ましい。

D50の上限は、30 μ mが好ましく、6 μ mがより好ましく、3 μ mがさらに好ましく、2.7 μ mが特に好ましく、2.5 μ mが最も好ましい。母粒子のD50が上記下限値以上であれば、得られた変性粒子を液状媒体に分散させたときに凝集し難く、分散液中及びF層中での分散性に優れる。母

粒子のD50が上記上限値以下であれば、F層を薄くしても表面の凹凸を抑制できる。また、変性粒子のF層への充填率を高くでき、F層の伝送特性も向上する。

母粒子のD90は、2.0～150 μ mが好ましく、2.5～4 μ mがより好ましく、2.7～3.9 μ mがさらに好ましく、2.9～3.9 μ mが特に好ましい。母粒子のD90が上記下限値以上であれば、得られた変性粒子を液状媒体に分散させたときに凝集し難く、分散液中及びF層中での分散性に優れる。母粒子のD90が上記上限値以下であれば、F層の表面の凹凸が抑えられる。

なお、本発明の変性粒子のD50及びD90は、母粒子のD50及びD90と実質的に等しい。

[0036] 母粒子は、市販の粒子を使用してもよく、下記の方法によって製造した粒子を使用してもよい。

母粒子の製造方法としては、(i)溶液重合法、懸濁重合法又は乳化重合法によってFポリマーを得て、有機溶媒又は水性媒体を除去して粒子を得た後、必要に応じて粒子を機械的粉砕処理により粉砕し、分級する方法、(ii)Fポリマー、必要に応じて他の成分を溶融混練し、混練物を機械的粉砕処理により粉砕し、必要に応じて粉砕物を分級する方法が挙げられる。

機械的粉砕処理は、原料に対して破砕（解砕）するのに十分な剪断力及び破砕力のうちの少なくとも一方を作用させ得る粉砕機を用いて、原料を粉砕する処理である。

粉砕機としては、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル、ビーズミル、ターボミルが挙げられ、ジェットミル、ビーズミル、ピンミルが好ましく、ジェットミルがより好ましい。これらの方法によれば、少ない機械的粉砕処理の回数で目的とするD50の母粒子を得易く、よって、最終的に得られる母粒子の生産効率がより向上する。

[0037] ジェットミルとしては、粒子同士又は粒子と衝突体（ターゲット）とを衝突させて粉砕する衝突型、循環する気流中に配された複数の粉砕ノズルで形

成される粉砕ゾーン中で粒子の相互衝突によって粉砕する旋回気流型及びループ型、流動層の中で粒子同士の衝突や摩擦によって粉砕する流動層型、超音速型等が挙げられる。

衝突型、旋回気流型、ループ型及び流動層型のジェットミルについては、日本粉体工業技術協会編、「先端粉砕技術と応用」、有限会社エヌジーティ、162頁に詳細が記載されている。

衝突型のジェットミルとしては、圧縮空気等の流体をノズルから吐出させ、ジェットミル中で形成される高速乱気流中で粒子を相互衝突させて粉砕する粉砕機、高速の気流で粒子を搬送し、衝突体に衝突させて粉砕する粉砕機が挙げられる。

[0038] ジェットミルの市販品としては、クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ジェット・オー・ミル、A-Oジェットミル、サニタリーAOM、コジェット、シングルトラックジェットミル、スーパーSTJミル（いずれもセイシン企業社製）；カレントジェットミル（日清エンジニアリング社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；超音速ジェット粉砕機PJM型、超音速ジェット粉砕機CPY型、超音速ジェット粉砕機LJ-3型、超音速ジェット粉砕機I型（いずれも日本ニューマチック工業社製）；カウンタージェットミル、マイクロジェットT型、スパイラルジェットミル、ミクロンジェットMJQ（いずれもホソカワミクロン社製）；流動床ジェットミル（日本コークス工業社製）；ナノグラインディングミル（徳寿工作所社製）が挙げられる。

ジェットミルとしては、母粒子の生産性に優れる点から、シングルトラックジェットミルが好ましい。

[0039] ジェットミルにおける粉砕圧力は、0.5～2MPaが好ましく、0.6～0.9MPaがより好ましい。粉砕圧力が上記下限値以上であれば、少ない機械的粉砕処理の回数で、目的とするD50の母粒子を得易い。粉砕圧力が上記上限値以下であれば、原料の粉砕性に優れる。

ジェットミルにおける処理速度は、5～80kg/hが好ましく、8～

50 kg/h r がより好ましい。処理速度が上記下限値以上であれば、母粒子の生産性が向上する。処理速度が上記上限値以下であれば、比較的粒径の大きい粒子（以下、「粗大粒子」とも記す。）の母粒子への混入が少なくなる。

機械的粉碎処理の回数は、目的とする D 50 の母粒子が得られる回数であればよい。機械的粉碎処理の回数は、母粒子の生産性の点からは、少ない方が好ましく、1 回がより好ましい。

[0040] 分級は、粗大粒子及び粒径が小さ過ぎる粒子（以下、「微小粒子」とも記す。）のうちの少なくとも一方を除去する処理である。

分級方法としては、篩い分け、風力分級が挙げられ、操作性又は分級精度の点から、風力分級が好ましい。風力分級に用いる分級機としては、生産性又は分級精度の点から、精密気流分級機が好ましい。

分級には、分級機を備えるジェットミル装置を用いる等して、粒子の機械的粉碎処理から連続して行ってもよい。

[0041] 以上のようにして得られた母粒子を表面処理することにより、母粒子の少なくとも表面に極性基を導入して変性粒子を得る。

表面処理としては、プラズマ処理、コロナ処理、グロー放電処理、スパッタリング処理が挙げられる。なお、極性基としては、カルボキシ基、カルボキシレート基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、アミノ基が挙げられる。

表面処理としては、分散性に優れた変性粒子が得られ易く、F 層の表面の凹凸を抑制し易い点から、プラズマ処理又はコロナ処理が好ましく、プラズマ処理がより好ましい。特に、プラズマ処理によれば、母粒子に導入される極性基の量を十分に多くすることができる。

[0042] プラズマ処理に用いるプラズマ照射装置は、高周波誘導方式、容量結合型電極方式、コロナ放電電極－プラズマジェット方式、平行平板型、リモートプラズマ型、大気圧プラズマ型、ICP 型高密度プラズマ型を採用した装置が挙げられる。

プラズマ処理に使用するガスとしては、導入すべき極性基の種類に応じて

選択され、水素ガス、酸素ガス、窒素ガス、希ガス（アルゴンガス、ヘリウムガス）、アンモニアガスが挙げられる。分散性に優れた変性粒子が得られ易く、F層の表面の凹凸を抑制し易い点から、アルゴンガス、ヘリウムガス及び酸素ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むガスが好ましい。また、これらのガスを用いれば、極性基として、酸素原子を含有する基を導入し易くなる。

プラズマ処理においては、電極間ギャップ、装置の出力等を調節して発生する電子のエネルギー（1～10 eV程度）を制御し、処理時間を設定する。

プラズマ処理の処理時間は、0.1～60分が好ましく、1～40分がより好ましく、2分～30分がさらに好ましい。

[0043] このようにして得られた変性粒子は、Fポリマーを含み、D50が0.01～100 μm の母粒子に導入された極性基を有している。そして、極性基の導入により、変性粒子のゼータ電位は、母粒子のゼータ電位より小さくなっている。

ゼータ電位が小さくなることで、変性粒子は、液状媒体への分散性が高まる。また、分散液や組成物中で凝集し難いため、F層中に変性粒子が単分散され、F層を薄くしても表面の凹凸が抑制される。変性粒子は分散性に優れるため、機械的攪拌による液状媒体への分散が容易である。加えて、Fポリマーを得る際の重合プロセスを変更する必要もなく、工業的に有利である。

[0044] ここで、母粒子のゼータ電位をX [mV]とし、表面処理直後における変性粒子のゼータ電位をY₀ [mV]としたとき、Y₀/Xは、1.3以上が好ましく、1.3～3がより好ましく、1.5～2.5がさらに好ましい。Y₀/Xが上記下限値以上であれば、変性粒子の液状媒体への分散性がより向上する。なお、Y₀/Xが上記上限値を超えて大きくなっても、それ以上の効果の増大は見込めない。

[0045] 前述したように、導入された極性基は、母粒子内への埋没が抑制されているため、分散液を長期にわたって安定して保存することもできる。

この抑制の程度は、ゼータ電位の変動の程度によって表せる。具体的には、表面処理終了時から25℃で30日経過後の変性粒子のゼータ電位を Y_{30} [mV]としたとき、 Y_{30}/Y_0 は、0.8以上が好ましく、0.85以上がより好ましく、0.9以上がさらに好ましい。 Y_{30}/Y_0 が上記範囲内の変動であれば、極性基の母粒子内への埋没が十分に少ないとみなせる。なお、 Y_{30}/Y_0 の上限値は1である。

[0046] また、極性基が母粒子内に埋没してしまうと、変性粒子のゼータ電位が上昇（0 mVに近づく方向に変動）し、変性粒子が凝集するようになる。このため、上記抑制の程度は、変性粒子の凝集の程度によっても表せる。具体的には、100 gの変性粒子を、100 gの水に分散させて分散液を調製し、25℃で30日経過後の分散液をJIS Z 8801-1:2006の200メッシュ篩に通過させたとき、篩上に残留する残留物の量が5 g以下が好ましく、3 g以下がより好ましい。残留物の量が上記範囲内であれば、極性基の母粒子内への埋没が十分に少ないとみなせる。

[0047] 本発明の分散液は、上記変性粒子と液状媒体とを含み、変性粒子が液状媒体に分散している、また、本発明の分散液は、必要に応じて界面活性剤、消泡剤及び無機フィラーのうちの少なくとも1種を含んでもよい。

かかる分散液は、上記成分を混合及び攪拌して得られる。

分散に用いる分散機としては、ホモキサー、高速攪拌機、超音波分散機、ホモジナイザー、湿式ボールミル、ビーズミル、湿式ジェットミルが挙げられる。

[0048] 液状媒体としては、水、アルコール（メタノール、エタノール等）、含窒素化合物（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-メチル-2-ピロリドン等）、含硫黄化合物（ジメチルスルホキシド等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジオキサン等）、エステル（乳酸エチル、酢酸エチル等）、ケトン（メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等）、グリコールエーテル（エチレングリコールモノイソプロピルエーテル等）、セロソルブ（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）が挙げら

れる。液状媒体は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。なお、液状媒体は、Fポリマーと反応しないか、反応性が乏しいのが好ましい。

[0049] 界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられる。中でも、界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

消泡剤としては、シリコーン系やフルオロシリコーン系のエマルジョン型、自己乳化型、オイル型、オイルコンパウンド型、溶液型、粉末型、固形型が挙げられる。なお、消泡剤は、用いる液状媒体に応じて適宜選択すればよい。特に、非水系溶剤の液状媒体の場合は、液状媒体とFポリマーとの界面よりも、液状媒体と空気との界面に消泡剤を存在させるために、親水性や水溶性のシリコーン系消泡剤の使用が好ましい。消泡剤は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0050] 無機フィラーとしては、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルーン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラファイト、炭素繊維、ガラスバルーン、炭素バルーン、木粉、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。無機フィラーは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

無機フィラーは、多孔質でも、非多孔質（緻密質）でもよい。

無機フィラーは、分散液への分散性の向上の点から、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の表面処理剤による表面処理が施されても

よい。

[0051] 分散液中に含まれる液状媒体の量は、変性粒子100質量部に対して、1～1000質量部が好ましく、10～500質量部がより好ましく、30～250質量部がさらに好ましい。液状媒体の量が上記範囲内であれば、製膜時における分散液の塗布性が良好となる。また、液状媒体の量が上記上限値以下であれば、液状媒体の使用量が少ないため、液状媒体の除去に影響を受けるF層の外観不良が生じ難い。

[0052] 分散液が界面活性剤を含む場合、分散液中に含まれる界面活性剤の量は、変性粒子100質量部に対して、1～30質量部が好ましく、3～20質量部がより好ましく、5～10質量部がさらに好ましい。界面活性剤の量が上記下限値以上であれば、変性粒子の優れた分散性が得られ易い。界面活性剤の量が上記上限値以下であれば、変性粒子による特性（伝送特性等）を阻害し難い。

分散液が消泡剤を含有する場合、分散液中に含まれる消泡剤の量は、変性粒子の量に依存して変動し、分散液の総質量に対して、有効成分として1質量%以下が好ましい。

[0053] 分散液が無機フィラーを含む場合、分散液中に含まれる無機フィラーの量は、変性粒子100質量部に対して、0.1～300質量部が好ましく、1～200質量部がより好ましく、3～150質量部がさらに好ましく、5～100質量部が特に好ましく、10～60質量部が最も好ましい。無機フィラーの量が多いほど、F層の線膨張係数（CTE）が低くなり、F層の加熱時の寸法安定性が高い。さらには加熱プロセスにおけるF層の寸法変化が小さく、成形安定性に優れる。

[0054] 本発明の組成物は、上記変性粒子と、Fポリマーと異なる他のポリマーとを含み、この他のポリマーに変性粒子が分散している。

他のポリマーとしては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、感光性樹脂が挙げられる。なお、他のポリマーとしては、非フッ素樹脂が好ましい。

[0055] 熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート

、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリカプロラクトン、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、半芳香族ポリアミド、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、アクリロニトリルスチレンーブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ブタジエンーすチレン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンージエンゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、アクリルゴム、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーフェニルマレイミド共重合体、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミドが挙げられる。熱可塑性樹脂は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0056] 熱可塑性樹脂の融点は、280℃以上が好ましい。熱可塑性樹脂の融点が280℃以上であれば、組成物で構成されるF層が、はんだリフローに相当する雰囲気曝されたときに、熱による膨れ（発泡）を抑制できる。

熱硬化性樹脂としては、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル、フッ素樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

熱硬化性樹脂としては、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリフェニレンエーテルが好ましく、ポリイミド及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物は、プリント配線板に好適に用いられる。

感光性樹脂としては、レジスト材料等に用いられる樹脂、具体的にはアクリル樹脂が挙げられる。また、感光性樹脂には、感光性を付与した熱硬化性樹脂も使用できる。かかる感光性樹脂の具体例としては、反応性基（エポキ

シ基等)にメタクリル酸、アクリル酸等を反応させることにより導入されたメタクリロイル基、アクリロイル基等を有する熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0057] 組成物は、必要に応じて他のポリマー及び変性粒子以外の他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、液状媒体、誘電率や誘電正接が低い無機フィラー、界面活性剤、消泡剤が挙げられる。

液状媒体、界面活性剤、消泡剤、無機フィラーには、分散液で挙げたのと同じものを使用できる。なお、液状媒体は、Fポリマー及び他のポリマーと反応しないか、反応性が乏しいのが好ましい。

[0058] 組成物中に含まれる変性粒子の量は、他のポリマー100質量部に対して、5～500質量部が好ましく、20～300質量部がより好ましい。この場合、組成物の電気特性とF層の機械的強度とが高まる。

組成物を液状組成物とする場合、液状組成物中に含まれる固形分の合計量は、30～80質量%が好ましく、45～65質量%がより好ましい。この場合、F層を形成する際の液状組成物の塗布性が良好となる。

組成物が界面活性剤を含む場合、液状組成物中に含まれる界面活性剤の量は、変性粒子100質量部に対して、1～30質量部が好ましく、5～10質量部がより好ましい。この場合、変性粒子の液状組成物中での分散性と、F層の特性（伝送特性等）とがバランスし易い。

液状組成物が消泡剤を含む場合、液状組成物中に含まれる消泡剤の量は、1質量%以下が好ましい。

組成物が無機フィラーを含む場合、組成物中に含まれる無機フィラーの量は、他のポリマー100質量部に対して、0.1～100質量部が好ましく、0.1～60質量部がより好ましい。

[0059] 本発明の組成物は、(i)他のポリマーである熱可塑性樹脂と変性粒子とを混合し、熔融混練する方法、(ii)他のポリマーである熱硬化性樹脂を含むワニスに、変性粒子を分散させる方法、(iii)他のポリマーである熱硬化性樹脂を含むワニスと、変性粒子を含む分散液とを混合する方法が挙げられ

る。

本発明の組成物の用途としては、後述する積層体におけるF層が挙げられる。他の用途としては、層間絶縁膜、ソルダーレジスト、カバーレイフィルムの基材フィルムが挙げられる。

以上説明したように、組成物は、D50が0.01~100 μ mの変性粒子、すなわち平均粒径が十分に小さい変性粒子を含む。このため、薄型のF層を形成できる。さらに、変性粒子の他のポリマーへの分散性が良好である。

[0060] 本発明の積層体は、基材と、基材の表面に設けられたF層とを有する。すなわち、積層体は、基材の一方の面のみにF層を積層した構成でも、基材の双方の面にF層を積層した構成でもよい。

積層体の反りを抑制する点、又は電氣的信頼性に優れる両面金属積層板を得る点では、後者の積層体が好ましい。この場合、2つのF層の組成及び厚さは同じでも異なってもよい。積層体の反りを抑制する点では、2つのF層の組成及び厚さは同じであるのが好ましい。

[0061] F層は、本発明の組成物で構成されている。したがって、F層は、本発明の変性粒子を含む。このため、上述したような効果を発揮する。

F層の厚さは、積層体をプリント配線板に使用する場合、その薄型化及び電気特性のバランスの点から、0.5~300 μ mが好ましく、3~200 μ mがより好ましく、10~150 μ mがさらに好ましい。

F層の比誘電率は、2~3.5が好ましく、2~3がより好ましい。この場合、低誘電率が求められるプリント配線板等に積層体を好適に使用でき、そのF層の電気特性及び接着性の双方が優れる。

[0062] 基材としては、耐熱性樹脂フィルム、繊維強化樹脂板、耐熱性樹脂フィルム層を有する積層フィルム、繊維強化樹脂層を有する積層フィルムが挙げられる。積層体をフレキシブルプリント配線板の基板として使用する場合、基材としては、耐熱性樹脂フィルムが好ましい。

耐熱性樹脂フィルムは、1種以上の耐熱性樹脂を含むフィルムであり、単

層フィルムでも、多層フィルムでもよい。

耐熱性樹脂としては、ポリイミド（芳香族ポリイミド等）、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアリルスルホン（ポリエーテルスルホン等）、芳香族ポリアミド、芳香族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、液晶ポリエステルが挙げられる。

耐熱性樹脂フィルムとしては、ポリイミドフィルムが好ましい。ポリイミドフィルムは、ポリイミドから構成されるフィルムである。ポリイミドフィルムは、必要に応じてポリイミド以外の他の成分を含んでいてもよい。

[0063] 耐熱性樹脂フィルムの厚さは、積層体をプリント配線板に使用する場合、その薄型化及び機械的強度のバランスの点から、0.5～100 μm が好ましく、1～50 μm がより好ましく、3～25 μm がさらに好ましい。

耐熱性樹脂フィルムは、耐熱性樹脂又は耐熱性樹脂を含む樹脂組成物を、公知の成形方法（キャスト法、押出成形法、インフレーション成形法等）によってフィルム状に成形する方法で製造できる。耐熱性樹脂フィルムは、市販品でもよい。

耐熱性樹脂フィルムの表面は、表面処理が施されてもよい。表面処理方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理が挙げられる。

[0064] 本発明の積層体は、基材として金属層を有する金属積層板としても使用できる。この場合、金属積層板は、F層の金属層と反対側の面に設けられた基板をさらに有してもよい。

すなわち、金属積層板の層構成としては、金属層／F層、金属層／F層／金属層、基板／F層／金属層、金属層／F層／基板／F層／金属層が挙げられる。ここで、「金属層／F層」とは、金属層とF層とがこの順に積層された構成を示し、他の層構成も同様である。

[0065] 金属層を構成する金属としては、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウム、アルミニウム合金が挙げられる。

金属層としては、金属箔からなる層、金属蒸着膜が挙げられる。

金属箔としては、圧延銅箔、電解銅箔が挙げられる。金属箔の表面には、防錆層（クロメート等の酸化物皮膜等）、耐熱層等が形成されてもよい。また、F層との密着性を向上させるために、金属箔の表面にカップリング剤処理等を施してもよい。

金属層の厚さは、金属積層板の用途において十分な機能が発揮できる大きさであればよい。

[0066] 積層体（金属積層板）は、（i）本発明の組成物である液状組成物を基材（金属箔）の表面に塗布し、乾燥によって液状媒体を除去し、必要に応じて他のポリマーを硬化させる方法、（ii）F層（樹脂フィルム）と基材（金属箔）とを熱プレス法等によって圧着する方法、（iii）F層の表面に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって、金属を蒸着する方法が挙げられる。

[0067] さらに、金属積層板は、エッチングにより金属層をパターン回路（所定のパターンを有する形状）に加工することでプリント配線板としても使用できる。

かかるプリント配線板では、パターン回路とF層との界面の凹凸が抑えられる。その結果、パターン回路とF層との接着性に優れるとともに、伝送特性に優れる。

プリント配線板においては、パターン回路上に、層間絶縁膜とパターン回路とがこの順で積層されてもよい。層間絶縁膜は、本発明の組成物を用いて形成してもよい。

プリント配線板においては、パターン回路上に、ソルダーレジストが積層されてもよい。ソルダーレジストは、本発明の組成物を用いて形成してもよい。

[0068] プリント配線板の表面には、カバーレイフィルムが積層されてもよい。カバーレイフィルムは、基材フィルムと、基材フィルムの表面に形成された接着剤層とから構成される。カバーレイフィルムの基材フィルムは、本発明の

組成物を用いて形成してもよい。

プリント配線板は、パターン回路上に、本発明の組成物を用いた層間絶縁膜（接着剤層）とカバーレイフィルムとしてのポリイミドフィルムとがこの順で積層されてもよい。

[0069] 以上、本発明の変性粒子の製造方法、変性粒子、分散液、組成物及び積層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、本発明の変性粒子、分散液、組成物及び積層体は、前述した実施形態に構成において、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。

また、本発明の変性粒子の製造方法は、上記実施形態に構成において、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。

実施例

[0070] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

F ポリマーの融点及びMFRと、母粒子のD50及びD90とは、次のようにして測定した。

F ポリマーの融点は、セイコーインスツル社製の示差走査熱量計（DSC-7020）を用いて測定した。F ポリマーの昇温速度は、10℃/分とした。

F ポリマーのMFRは、テクノセブン社製のメルトインデクサーを用いて、372℃、49N荷重下で、直径2mm、長さ8mmのノズルから10分間（単位時間）に流出するF ポリマーの質量（g）を測定して求めた。

母粒子のD50及びD90は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-920測定器）を用い、粒子を水中に分散させ、粒度分布を測定して算出した。

[0071] [例1] 母粒子の製造例

[例 1 - 1]

NAH、TFE及びPPVEを用いて、国際公開第2016/017801号の段落[0123]に記載の手順に従って、Fポリマー1からなる原料粒子A1を製造した。

Fポリマー1中に含まれるNAH単位、TFE単位及びPPVE単位の割合（モル％）は、この順に0.1、97.9、2.0であった。また、Fポリマー1の融点は300℃であり、MFRは17.6g/10分であった。

ジェットミル（セイシン企業社製、シングルトラックジェットミル STJ-400型）を用いて、原料粒子A1を粉砕圧力0.65MPa、処理速度10kg/hrの条件で一次粉砕して、粉砕粒子（D50：2.9μm、D90：10.0μm）を得た。この粉砕粒子をジェットミルに再度投入し、粉砕圧力0.65MPa、処理速度10kg/hrの条件で二次粉砕して、母粒子1（D50：1.7μm、D90：3.9μm）を得た。

[0072] [例 1 - 2]

ジェットミル（セイシン企業社製、シングルトラックジェットミル FS-4型）を用いて、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE。AGC社製、品番：L169J）からなる原料粒子A2を、粉砕圧力0.5MPa、処理速度1kg/hrの条件で1次粉砕及び2次粉砕して、母粒子2（D50：3.0μm、D90：8.5μm）を得た。

[例 1 - 3（比較例）]

原料粒子A1を、ジェットミル（セイシン企業社製、シングルトラックジェットミル FS-4型）を用いて、粉砕圧力0.5MPa、処理速度3kg/hrの条件で1次粉砕及び2次粉砕して、母粒子3（D50：6.5μm、D90：11.5μm）を得た。

[0073] [例 2] 変性粒子の製造例

[例 2 - 1]

プラズマ処理装置（YAMATO社製、PDC210）を用いて、母粒子1をプラズマ処理して、変性粒子1を得た。なお、プラズマ処理の条件は、

R F 出力を 3 0 0 W、電極間ギャップを 2 0 c m、導入ガスをアルゴンガス、導入ガス流量を 2 0 c m³/分、圧力を 1 3 P a、処理時間を 3 0 分とした。

[例 2 - 2 ~ 2 - 8]

母粒子の種類とプラズマ処理に使用する導入ガスの種類とを、表 1 に示すように変更した以外は、例 2 - 1 と同様にして、変性粒子 2 ~ 8 をそれぞれ得た。

[0074] [表1]

例	変性粒子 番号	母粒子				プラズマ処理 導入ガス
		番号	ポリマー種	D50 [μm]	D90 [μm]	
2-1	1	1	Fホリマ-1	1.7	3.9	Ar
2-2	2					He
2-3	3					O ₂
2-4	4					※1
2-5	5					H ₂
2-6	6	2	PTFE	3.0	8.5	Ar
2-7	7					H ₂ O
2-8	8	3	Fホリマ-1	6.5	11.5	Ar

※1 Ar(50体積%)とO₂(50体積%)との混合ガス

[0075] [例3] 変性粒子の分散性及びゼータ電位の評価例

変性粒子の分散性及びゼータ電位を、以下の方法にて評価した結果を、まとめて表 2 に示す。

<分散性>

1 0 0 g の変性粒子を 1 0 0 g の水に分散させた分散液を、2 5 °C で 3 0 日放置した後、J I S Z 8 8 0 1 - 1 : 2 0 0 6 の 2 0 0 メッシュ篩に通過させて、篩上に残留する残留物を回収した。回収された残留物の質量を測定し、下記基準に従って評価した。

1 : 残留物の質量が 5 g 超である。

2 : 残留物の質量が 3 g 超、5 g 以下である。

3 : 残留物の質量が 3 g 以下である。

[0076] <ゼータ電位>

母粒子と、プラズマ処理直後及び25℃で30日間経過後の変性粒子とについて、ゼータ電位測定装置（大塚電子社製、ELS-8000）を用いてゼータ電位を測定し、 Y_0/X 値と Y_{30}/Y_0 値とを求めた結果を、まとめて表2に示す。

なお、 Y_0/X 値は、母粒子のゼータ電位値に対するプラズマ処理直後の変性粒子のゼータ電位値の比であり、 Y_{30}/Y_0 値は、プラズマ処理直後の変性粒子のゼータ電位値に対するプラズマ処理後30日が経過した変性粒子のゼータ電位値の比である。

[0077] [表2]

測定粒子	母粒子				分散液 分散性	Y_0/X 値	Y_{30}/Y_0 値
	番号	ポリマー種	D50 [μm]	D90 [μm]			
変性粒子1	1	Fポリマ-1	1.7	3.9	3	1.9	0.86
変性粒子2					3	1.6	0.81
変性粒子3					3	1.5	0.84
変性粒子4					3	2.0	0.88
変性粒子5					3	2.0	0.85
変性粒子6	2	PTFE	3.0	8.5	2	1.4	0.71
変性粒子7					2	1.3	0.74
変性粒子8	3	Fポリマ-1	6.5	11.5	1	1.2	0.80

[0078] [例3] 積層体の製造例

[例3-1]

表面処理直後の変性粒子1と、表面処理から14日経過後の変性粒子1のそれぞれを用いて、次のようにして積層体を製造した。

まず、300gの変性粒子1と、30gのノニオン性界面活性剤（ネオス社製、フタージェント710FL）と、330gのN-メチル-2-ピロリドンとを、横型ボールミルポットに投入した後、15mm径のジルコニアボールを充填して、分散処理することにより分散液1を得た。この分散液1を1日静置した後、ラボスターラー（ヤマト科学社製、LT-500）を用いて5分攪拌した。

次に、熱硬化性変性ポリイミドワニス（ピーアイ研究所社製、溶媒：N-

メチルピロリドン、固形分：15質量％）と分散液1とを、熱硬化性変性ポリイミドとFポリマー1とが質量比で80：20となるように混合して液状組成物1を得た。

液状組成物1を厚さ12 μ mの銅箔の表面に塗布し、窒素雰囲気下において150℃で10分間乾燥し、260℃で10分加熱した後、25℃まで冷却して厚さ10 μ mのFポリマー1を含むポリマー層を有する積層体（片面銅張積層板）を得た。

[例3-2～3-10]

変性粒子1のかわりに、変性粒子2～8及び母粒子1～2を用いた以外は、例3-1と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。なお、母粒子を使用した積層体の製造例においては、製造直後の母粒子を用いた。

[0079] 得られた積層体のポリマー層の表面平滑性を、以下の方法にて評価した結果を、まとめて表3に示す。

<表面平滑性>

積層体のポリマー層表面を目視で観察し、下記基準に従って評価した。

- 1：筋ムラや粗大粒子によって表面に凹凸が形成されており、光沢がない。
- 2：粗大粒子による表面の荒れにより、光沢がない。
- 3：粗大粒子による表面の荒れがわずかに見られるが、光沢がある。
- 4：表面が平坦であり、光沢がある。

[0080]

[表3]

例	使用粒子	種類	粒子			表面平滑性 経過日数	
			ポリマー種	D50 [μm]	D90 [μm]	直後	14日
3-1	変性粒子1	母粒子1	Fホリマ-1	1.7	3.9	4	4
3-2	変性粒子2					4	3
3-3	変性粒子3					4	3
3-4	変性粒子4					4	4
3-5	変性粒子5					4	4
3-6	変性粒子6	母粒子2	PTFE	3.0	8.5	3	2
3-7	変性粒子7					3	2
3-8	変性粒子8	母粒子3	Fホリマ-1	6.5	11.5	2	1
3-9	母粒子1	母粒子1	Fホリマ-1	1.7	3.9	3	-
3-10	母粒子2	母粒子2	PTFE	3.0	8.5	1	-

[0081] 本発明の変性粒子は、プリント配線板においてパターン回路に接する樹脂層に使用して、プリント配線板の伝送特性を改善するのに有用である。また、本発明の分散液及び組成物は、フィルム、含浸物（プリプレグ等）等が備える樹脂層の製造に使用でき、離型性、電気特性、撥水撥油性、耐薬品性、耐候性、耐熱性、滑り性、耐摩耗性等が要求される用途の成形品の製造にも使用できる。かかる組成物で構成される樹脂層は、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、塗料、化粧品等として有用であり、具体的には、パワーモジュールの絶縁層、電線被覆材（航空機用電線等）、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、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、家電製品のカバー、摺動部材（荷重軸受、すべり軸、バルブ、ベアリング、歯車、カム、ベルトコンベア、食品搬送用ベルト等）、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、ダイス、便器、コンテナ被覆材として有用である。

なお、2018年12月5日に出願された日本特許出願2018-228362号の明細書、特許請求の範囲及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] 体積基準累積50%径が0.01～100 μ mのテトラフルオロエチレン系ポリマーの母粒子を表面処理することにより、該母粒子に極性基が導入された変性粒子を得る、変性粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記表面処理が、プラズマ処理又はコロナ処理である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] アルゴンガス、ヘリウムガス及び酸素ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む雰囲気下、前記母粒子をプラズマ処理する、請求項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が、該ポリマーに含まれる全単位に対して、テトラフルオロエチレンに基づく単位を99.5モル%以上含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、該ポリマーに含まれる全単位に対して、テトラフルオロエチレン以外のモノマーに基づく単位を0.5モル%超含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ニトリル基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、融点が260～320℃の熱溶融性ポリマーである、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 体積基準累積50%径が0.01～100 μ mのテトラフルオロエチレン系ポリマーの母粒子を表面処理してなる変性粒子であって、
当該変性粒子は、前記母粒子に導入された極性基を有し、そのゼータ電位が前記母粒子のゼータ電位より小さい、変性粒子。
- [請求項9] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基、

ヒドロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ニトリル基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する、請求項8に記載の変性粒子。

[請求項10] 前記母粒子のゼータ電位を X とし、前記表面処理直後における前記変性粒子のゼータ電位を Y_0 としたとき、 Y_0/X が1.3以上である、請求項8又は9に記載の変性粒子。

[請求項11] 前記表面処理直後における前記変性粒子のゼータ電位を Y_0 とし、前記表面処理終了時から25℃で30日経過後の前記変性粒子のゼータ電位を Y_{30} としたとき、 Y_{30}/Y_0 が0.8以上である、請求項8～10のいずれか1項に記載の変性粒子。

[請求項12] 100gの当該変性粒子を、100gの水に分散させて分散液を調製し、25℃で30日経過後の前記分散液をJIS Z 8801-1:2006の200メッシュ篩に通過させたとき、該篩上に残留する残留物の量が5g以下である、請求項8～11のいずれか1項に記載の変性粒子。

[請求項13] 請求項8～12のいずれか1項に記載の変性粒子と液状媒体とを含み、前記変性粒子が前記液状媒体に分散した、分散液。

[請求項14] 請求項8～12のいずれか1項に記載の変性粒子と前記テトラフルオロエチレン系ポリマーとは異なる他のポリマーとを含み、該他のポリマーに前記変性粒子が分散した、組成物。

[請求項15] 基材と、該基材の表面に設けられ、請求項8～12のいずれか1項に記載の変性粒子から形成された層とを有する、積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/28 (2006.01) i; C08L 27/18 (2006.01) i
FI: C08J3/28 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)

C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2004-323593 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 18.11.2004 (2004-11-18) claims, paragraphs [0013], [0021]-[0033], tables 1-3, examples 1-3	1-15
X	JP 2013-14663 A (FUJII ELECTRIC CO., LTD.) 24.01.2013 (2013-01-24) claims, paragraphs [0039], [0049]-[0055], example 1	1-2, 4, 6, 8-15 3, 5, 7
A		
A	JP 2007-510027 A (LEIBNIZ-INSTITUT FUER POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V) 19.04.2007 (2007-04-19) entire text, all drawings	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
25 February 2020 (25.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2019/047265

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-323593 A	18 Nov. 2004	(Family: none)	
JP 2013-14663 A	24 Jan. 2013	(Family: none)	
JP 2007-510027 A	19 Apr. 2007	US 2009/0105436 A1 entire text, all drawings EP 1689797 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/28(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i FI: C08J3/28 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）） C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	JP 2004-323593 A（株式会社豊田自動織機）18.11.2004（2004-11-18） [特許請求の範囲]、[0013]、[0021] - [0033]、[表1] - [表3]、実施例1-3	1-15
X	JP 2013-14663 A（富士電機株式会社）24.01.2013（2013-01-24） [特許請求の範囲]、[0039]、[0049] - [0055]、実施例1	1-2, 4, 6, 8-15
A		3, 5, 7
A	JP 2007-510027 A（ライプニッツ-インスティテュート フュア ポリマーフォル シュング ドレスデン エーファウ）19.04.2007（2007-04-19） 全文、全図	1-15
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 “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 25.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
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） 石塚 寛和 4F 1203 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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/JP2019/047265

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-323593	A	18.11.2004	(ファミリーなし)	
JP	2013-14663	A	24.01.2013	(ファミリーなし)	
JP	2007-510027	A	19.04.2007	US 2009/0105436 A1	
				全文、全図	
				EP 1689797 A1	