



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0028327
(43) 공개일자 2024년03월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/18 (2006.01) *B32B 15/082* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 3/28* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01) *C08K 7/22* (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 27/18 (2013.01)
B32B 15/082 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7037153
- (22) 출원일자(국제) 2022년06월27일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년10월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/025558
- (87) 국제공개번호 WO 2023/276946
 국제공개일자 2023년01월05일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-109686 2021년06월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
- (72) 발명자
미츠나가 아츠미
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
에이지씨 가부시키키가이샤 나이
사토 다카시
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
에이지씨 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **조성물**

(57) 요약

테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자와 중공상인 입자와 소정의 무기 화합물의 입자를 소정의 비율로 포함하는, 분산성이 우수하고, 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한 성형물을 형성할 수 있는 조성물을 제공하는 것. 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 제 1 입자와, 중공상인 제 2 입자와, 에스펙트비가 1 초과인 무기 화합물의 제 3 입자를 포함하고, 상기 제 2 입자의 체적 농도에 대한 상기 제 1 입자의 체적 농도의 비가 1 초과이고, 또한 상기 제 2 입자의 체적 농도에 대한 상기 제 3 입자의 체적 농도의 비가 0.6 미만인, 조성물.

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/28 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
C08K 3/40 (2013.01)
C08K 7/22 (2013.01)
C08K 7/24 (2013.01)
C08K 9/06 (2013.01)
C08K 2003/385 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 제 1 입자와, 증공상인 제 2 입자와, 에스펙트비가 1 초과인 무기 화합물의 제 3 입자를 포함하고, 상기 제 2 입자의 체적 농도에 대한 상기 제 1 입자의 체적 농도의 비가 1 초과이고, 또한 상기 제 2 입자의 체적 농도에 대한 상기 제 3 입자의 체적 농도의 비가 0.6 미만인, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 입자, 상기 제 2 입자 및 상기 제 3 입자의 총 체적에 대한, 상기 제 1 입자의 체적 농도, 상기 제 2 입자의 체적 농도 및 상기 제 3 입자의 체적 농도가, 이 순서대로, 40 ~ 70 %, 20 ~ 50 %, 5 % 이상 30 % 미만인, 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 입자가, 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자이고, 또한 상기 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가, 용융 온도가 200 ~ 320 °C 인, 산소 함유 극성기를 갖는 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머인, 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 입자로서, 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자와 비열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자를 포함하는, 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 입자의 평균 입자경이, 0.01 μm 이상 10 μm 미만인, 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 입자가, 증공 실리카 입자 또는 증공 유리 입자인, 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 입자의 평균 입자경이, 1 ~ 100 μm 인, 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 3 입자가, 질화붕소 입자, 질화규소 입자 또는 질화알루미늄 입자인, 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 3 입자의 평균 입자경이, 1 ~ 50 μm 인, 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 3 입자가, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 입자인, 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 1 입자의 평균 입자경이, 상기 제 2 입자의 평균 입자경 및 상기 제 3 입자의 평균 입자경 중 어느 것보다 작은, 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 3 입자의 평균 입자경에 대한, 상기 제 2 입자의 평균 입자경의 비가, 0.5 ~ 3 인, 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
유전율이 2.8 이하이고, 또한 유전 정접이 0.0025 이하인 성형물을 얻기 위해 사용되는, 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 압출하여, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 상기 제 2 입자와 상기 제 3 입자를 포함하는 시트를 얻는, 시트의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을, 기재의 표면에 배치하고, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 상기 제 2 입자와 상기 제 3 입자를 포함하는 폴리머층을 형성하여, 상기 기재로 구성되는 기재층과 상기 폴리머층을 갖는 적층체를 얻는, 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 제 1 입자와, 중공상인 제 2 입자와, 에스펙트비가 1 초과인 무기 화합물의 제 3 입자를 포함하는, 소정의 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대 전화 등의 이동체 통신 기기에 있어서의 고속화, 고주파화에 대응하기 위해, 통신 기기의 프런트 기판의 재료에는 고열전도, 저선팅창 계수, 저유전율 또한 저유전 정접인 재료가 요구되고, 저유전율 또한 저유전 정접인 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가 주목받고 있다.

[0003] 보다 물성이 우수한 재료를 얻기 위해, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 다른 성분의 조성물이 검토되고 있다. 특허문헌 1 에는, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자와 질화붕소의 입자의 분체 조성물이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-224228호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 테트라플루오로에틸렌계 폴리머는 표면 장력이 낮고, 다른 성분과의 친화성이 낮다. 그 때문에, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 다른 성분을 포함하는 조성물로 형성되는 성형물에 있어서는, 각 성분의 물성이 충분히 발휘되지 않는 경우가 있다. 본 발명자들은, 선펡창 계수가 낮고, 전기 특성, 열전도성 및 접착성이 우수한 성형물을 형성할 수 있는 조성물, 특히 구체적으로는, 이들 물성을 구비하고, 유전 정점이 충분히 낮은 성형물을 형성할 수 있는 조성물이 얻어지기 어려운 점을 지견하였다.
- [0006] 본 발명자들은, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자와 중공상인 입자와 소정의 무기 화합물의 입자를 소정의 비율로 포함하는 조성물은 분산성이 우수하고, 그 성형물은 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정점이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수하고, 특히 유전 정점이 낮은 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.
- [0007] 본 발명의 목적은 이와 같은 조성물의 제공이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은, 하기의 양태를 갖는다.
- [0009] [1] 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 제 1 입자와, 중공상인 제 2 입자와, 애스펙트비가 1 초과인 무기 화합물의 제 3 입자를 포함하고, 상기 제 2 입자의 체적 농도에 대한 상기 제 1 입자의 체적 농도의 비가 1 초과이고, 또한 상기 제 2 입자의 체적 농도에 대한 상기 제 3 입자의 체적 농도의 비가 0.6 미만인, 조성물.
- [0010] [2] 상기 제 1 입자, 상기 제 2 입자 및 상기 제 3 입자의 총 체적에 대한, 상기 제 1 입자의 체적 농도, 상기 제 2 입자의 체적 농도 및 상기 제 3 입자의 체적 농도가, 이 순서대로, 40 ~ 70 %, 20 ~ 50 %, 5 % 이상 30 % 미만인, [1] 의 조성물.
- [0011] [3] 상기 제 1 입자가, 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자이고, 또한 상기 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가, 용융 온도가 200 ~ 320 °C 인, 산소 함유 극성기를 갖는 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머인, [1] 또는 [2] 의 조성물.
- [0012] [4] 상기 제 1 입자로서, 열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자와 비열용융성 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자를 포함하는, [1] ~ [3] 중 어느 하나의 조성물.
- [0013] [5] 상기 제 1 입자의 평균 입자경이, 0.01 μm 이상 10 μm 미만인, [1] ~ [4] 중 어느 하나의 조성물.
- [0014] [6] 상기 제 2 입자가, 중공 실리카 입자 또는 중공 유리 입자인, [1] ~ [5] 중 어느 하나의 조성물.
- [0015] [7] 상기 제 2 입자의 평균 입자경이, 1 ~ 100 μm 인, [1] ~ [6] 중 어느 하나의 조성물.
- [0016] [8] 상기 제 3 입자가, 질화붕소 입자, 질화규소 입자 또는 질화알루미늄 입자인, [1] ~ [7] 중 어느 하나의 조성물.
- [0017] [9] 상기 제 3 입자의 평균 입자경이, 1 ~ 50 μm 인, [1] ~ [8] 중 어느 하나의 조성물.
- [0018] [10] 상기 제 3 입자가, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 입자인, [1] ~ [9] 중 어느 하나의 조성물.
- [0019] [11] 상기 제 1 입자의 평균 입자경이, 상기 제 2 입자의 평균 입자경 및 상기 제 3 입자의 평균 입자경 중 어느 것보다 작은, [1] ~ [10] 중 어느 하나의 조성물.
- [0020] [12] 상기 제 3 입자의 평균 입자경에 대한, 상기 제 2 입자의 평균 입자경의 비가, 0.5 ~ 3 인, [1] ~ [11] 중 어느 하나의 조성물.
- [0021] [13] 유전율이 2.8 이하이고, 또한 유전 정점이 0.0025 이하인 성형물을 얻기 위해 사용되는, [1] ~ [12] 중 어느 하나의 조성물.
- [0022] [14] 상기 [1] ~ [13] 중 어느 하나의 조성물을 압출하여, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 상기 제 2 입자와 상기 제 3 입자를 포함하는 시트를 얻는, 시트의 제조 방법.
- [0023] [15] 상기 [1] ~ [13] 중 어느 하나의 조성물을 기재의 표면에 배치하고, 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머와 상기 제 2 입자와 상기 제 3 입자를 포함하는 폴리머층을 형성하여, 상기 기재로 구성되는 기재층과 상기 폴리머층을 갖는 적층체를 얻는, 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의하면, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 입자와, 중공상인 입자와, 소정의 무기 화합물의 입자를 포함하고, 분산성이 우수한 조성물이 제공된다. 이와 같은 조성물로부터는, 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한, 유전 정접이 특히 낮은 성형물을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하의 용어는 이하의 의미를 갖는다.
- [0026] 「평균 입자경 (D50)」은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는, 입자의 체적 기준 누적 50 % 직경이다. 즉, 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포를 측정하고, 입자의 집단의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 50 % 가 되는 점의 입자경이다.
- [0027] 입자의 D50 은, 입자를 수중에 분산시켜, 레이저 회절·산란식의 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소사 제조, LA-920 측정기) 를 사용한 레이저 회절·산란법에 의해 분석하여 구해진다.
- [0028] 「D90」은, 입자의 누적 체적 입경이고, 「D50」과 동일하게 하여 구해지는 입자의 체적 기준 누적 90 % 직경이다.
- [0029] 「용융 온도」는, 시차 주사 열량 측정 (DSC) 법으로 측정된 폴리머의 용해 피크의 최대값에 대응하는 온도이다.
- [0030] 「유리 전이점 (Tg)」은, 동적 점탄성 측정 (DMA) 법으로 폴리머를 분석하여 측정되는 값이다.
- [0031] 「점도」는, B 형 점도계를 사용하여, 25 ℃ 에서 회전수가 30 rpm 인 조건하에서 조성물을 측정하여 구해진다. 측정을 3 회 반복하고, 3 회분의 측정값의 평균값으로 한다.
- [0032] 「턱소비」란, 조성물의, 회전수가 30 rpm 인 조건에서 측정되는 점도 n_1 을, 회전수가 60 rpm 인 조건에서 측정되는 점도 n_2 로 나누어 산출되는 값이다. 각각의 점도의 측정은, 3 회 반복하고, 3 회분의 측정값의 평균값으로 한다.
- [0033] 폴리머에 있어서의 「단위」란, 모노머의 중합에 의해 형성된 상기 모노머 1 분자에 기초하는 원자단을 의미한다. 단위는, 중합 반응에 의해 직접 형성된 단위여도 되고, 폴리머를 처리함으로써 상기 단위의 일부가 다른 구조로 변환된 단위여도 된다. 이하, 모노머 a 에 기초하는 단위를, 간단히 「모노머 a 단위」라고도 기재한다.
- [0034] 본 발명의 조성물 (이하, 「본 조성물」이라고도 기재한다) 은, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (이하, 「F 폴리머」라고도 기재한다) 의 제 1 입자와, 중공상인 제 2 입자와, 에스펙트비가 1 초과인 무기 화합물의 제 3 입자를 포함한다. 제 2 입자의 체적 농도에 대한 제 1 입자의 체적 농도의 비는 1 초과이고, 제 2 입자의 체적 농도에 대한 제 3 입자의 체적 농도의 비는 0.6 미만이다.
- [0035] 본 조성물은 분산성이 우수하고, 본 조성물로부터는, F 폴리머와 제 2 입자와 제 3 입자의 물성을 고도로 구비하고, 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한, 유전 정접이 특히 낮은 성형물을 형성하기 쉽다. 그 이유는 반드시 명확한 것은 아니지만, 이하와 같이 생각된다.
- [0036] 중공상의 입자는, 내포하는 공기에 의해, 이와 같은 중공상의 입자를 포함하는 성형물의 유전율과 유전 정접을 저하시키는 반면, 파손되기 쉬워, 성형물에 있어서, 그 물성을 충분히 발현하기 어렵다. 그래서, 본 조성물에서는, 저경도이고 또한 저슬라이딩성인 F 폴리머의 입자 (제 1 입자) 의 체적 농도를 중공상의 입자 (제 2 입자) 의 체적 농도보다 높이고, 본 조성물 중에서 제 2 입자에 가해지는 응력을 제 1 입자에 의해 완충시켜, 제 2 입자의 파손을 억제하고 있다. 특히, 본 조성물을 가공하여 성형할 때에, 이와 같은 억제 효과는 현저해지기 쉽다.
- [0037] 또한, 본 조성물은, 에스펙트비가 1 초과인 무기 화합물의 입자 (제 3 입자) 를, 제 2 입자의 체적 농도에 대하여, 소정 미만의 비율로 포함하고 있다. 이와 같은 과소로 포함되는 제 3 입자는, 응집되기 어려워, 제 1 입자 및 제 2 입자와 균일하게 분산되기 쉬운 상태를 형성하고 있다고 생각된다. 또한, 본 조성물을 가공하여 성형할 때에, 과잉으로 포함되는 제 2 입자의 치밀한 충전이 진행되고, 이것이 성형물 중에서의 제 3 입자의 고도의 배향 배치를 촉진하고 있는, 바꾸어 말하면, 성형물 중에서 제 3 입자에 의한 열전도 패스의 형성을 촉진

진하고 있다고도 생각된다.

- [0038] 그 결과, F 폴리머와 제 2 입자와 제 3 입자의 물성을 고도로 구비하고, 구체적으로는, 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한 성형물이 본 조성물로부터 얻어진 것으로 생각된다.
- [0039] 본 발명에 있어서의 F 폴리머는, 테트라플루오로에틸렌 (이하, 「TFE」라고도 기재한다) 에 기초하는 단위 (이하, 「TFE 단위」라고도 기재한다) 를 포함하는 폴리머이다. F 폴리머는, 열용융성이어도 되고, 비열용융성이어도 된다.
- [0040] 열용융성의 폴리머란, 하중 49 N 의 조건하, 용융 흐름 속도가 1 ~ 1000 g/10 분이 되는 온도가 존재하는 폴리머를 의미한다.
- [0041] 비열용융성의 폴리머란, 하중 49 N 의 조건하, 용융 흐름 속도가 1 ~ 1000 g/10 분이 되는 온도가 존재하지 않는 폴리머를 의미한다.
- [0042] 열용융성인 F 폴리머의 용융 온도는, 200 ℃ 이상이 바람직하고, 260 ℃ 이상이 더욱 바람직하다. 상기 F 폴리머의 용융 온도는, 325 ℃ 이하가 바람직하고, 320 ℃ 이하가 보다 바람직하다. 상기 F 폴리머의 용융 온도는 200 ~ 320 ℃ 가 바람직하다. 이 경우, 본 조성물이 가공성이 우수하기 쉽고, 또한 본 조성물로 형성되는 성형물이 내열성이 우수하기 쉽다.
- [0043] F 폴리머의 유리 전이점은, 50 ℃ 이상이 바람직하고, 75 ℃ 이상이 보다 바람직하다. F 폴리머의 유리 전이점은, 150 ℃ 이하가 바람직하고, 125 ℃ 이하가 보다 바람직하다.
- [0044] F 폴리머의 불소 함유량은, 70 질량% 이상이 바람직하고, 72 ~ 76 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0045] F 폴리머의 표면 장력은, 16 ~ 26 mN/m 이 바람직하다. 또한, F 폴리머의 표면 장력은, F 폴리머로 제작된 평판 상에, JIS K 6768 에 규정되어 있는 젖음 장력 시험용 혼합액 (와코 순약사 제조) 의 액적을 재치하여 측정할 수 있다.
- [0046] F 폴리머로는, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), TFE 단위와 에틸렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머, TFE 단위와 프로필렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머, TFE 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (PAVE) 에 기초하는 단위 (PAVE 단위) 를 포함하는 중합체 (PFA), TFE 단위와 헥사플루오로프로필렌에 기초하는 단위를 포함하는 중합체 (FEP) 가 바람직하고, PFA 및 FEP 가 보다 바람직하고, PFA 가 더욱 바람직하다. 이들 폴리머는, 추가로 다른 코모노머에 기초하는 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0047] PAVE 로는, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 및 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (이하, 「PPVE」라고도 기재한다) 가 바람직하고, PPVE 가 보다 바람직하다.
- [0048] F 폴리머는, 산소 함유 극성기를 갖는 것이 바람직하고, 수산기 함유기 또는 카르보닐기 함유기를 갖는 것이 보다 바람직하고, 카르보닐기 함유기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] 이 경우, 제 1 입자가, 제 2 입자 및 제 3 입자와 상호 작용하기 쉬워, 본 조성물이 분산성이 우수하기 쉽다. 또한, 본 조성물로부터, 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0050] 수산기 함유기로는, 알코올성 수산기를 포함하는 기가 바람직하고, $-CF_2CH_2OH$ 및 $-C(CF_3)_2OH$ 가 보다 바람직하다.
- [0051] 카르보닐기 함유기로는, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아미드기, 이소시아네이트기, 카르바메이트기 ($-OC(O)NH_2$), 산 무수물잔기 ($-C(O)OC(O)-$), 이미드잔기 ($-C(O)NHC(O)-$ 등) 및 카보네이트기 ($-OC(O)O-$) 가 바람직하고, 산 무수물잔기가 보다 바람직하다.
- [0052] F 폴리머가 산소 함유 극성기를 갖는 경우, F 폴리머에 있어서의 산소 함유 극성기의 수는, 주사슬의 탄소수 1×10^6 개당, 10 ~ 5000 개가 바람직하고, 100 ~ 3000 개가 보다 바람직하다. 또한, F 폴리머에 있어서의 산소 함유 극성기의 수는 폴리머의 조성 또는 국제 공개 제 2020/145133호에 기재된 방법에 의해 정량할 수 있다.
- [0053] 산소 함유 극성기는, F 폴리머 중의 모노머에 기초하는 단위에 포함되어 있어도 되고, F 폴리머의 주사슬의 말단에 포함되어 있어도 되며, 전자가 바람직하다. 후자의 양태로는, 중합 개시제, 연쇄 이동제 등에서 유

래하는 말단기로서 산소 함유 극성기를 갖는 F 폴리머, F 폴리머를 플라즈마 처리나 전리선 처리하여 얻어지는 F 폴리머를 들 수 있다.

- [0054] 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머로는, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 및 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 (이하, 「NAH」라고도 기재한다) 이 바람직하고, NAH 가 보다 바람직하다.
- [0055] F 폴리머는, TFE 단위 및 PAVE 단위를 포함하는, 카르보닐기 함유기를 갖는 폴리머인 것이 바람직하고, TFE 단위, PAVE 단위 및 카르보닐기 함유기를 갖는 모노머에 기초하는 단위를 포함하고, 전체 단위에 대하여, 이들 단위를 이 순서대로 90 ~ 99 몰%, 0.99 ~ 9.97 몰%, 0.01 ~ 3 몰% 포함하는 폴리머인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 F 폴리머의 구체예로는, 국제공개 제2018/16644호에 기재되는 폴리머를 들 수 있다.
- [0056] 본 발명에 있어서의 제 1 입자는 F 폴리머의 입자이고, 비중공상의 입자이다. 제 1 입자는 펠릿상이어도 된다.
- [0057] 제 1 입자의 D50 은, 0.01 μm 이상이 바람직하고, 0.3 μm 이상이 보다 바람직하고, 1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 제 1 입자의 D50 은, 10 μm 미만이 바람직하고, 8 μm 미만이 보다 바람직하다. 이 경우, 본 조성물이 분산성과 가공성이 우수하기 쉽다. 또한, 본 조성물로부터, 선펡창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0058] 제 1 입자의 비표면적은, 1 ~ 25 m^2/g 이 바람직하다.
- [0059] 제 1 입자는, 열용융성 F 폴리머의 입자인 것이 바람직하고, 용융 온도가 200 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 인, 산소 함유 극성기를 갖는 열용융성 F 폴리머의 입자인 것이 보다 바람직하다.
- [0060] 이 경우, 상기 서술한 작용 기구에 있어서의 제 1 입자의 응력의 완충 작용이 높아지기 쉽다. 또한, 이종 입자간의 상호 작용이 높아지고, 각각의 입자의 응집도 억제되기 쉬워져, 본 조성물의 분산성이 향상되기 쉽다.
- [0061] 본 조성물은, 2 종 이상의 제 1 입자를 포함해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, F 폴리머가 상이한 2 종 이상의 제 1 입자를 포함하는 조성물, 후술하는 부성분의 유무나 부성분의 종류가 상이한 제 1 입자의 2 종 이상을 포함하는 조성물, D50 이 상이한 2 종 이상의 제 1 입자 분체에서 유래하는 제 1 입자를 포함하는 조성물 등을 들 수 있다. 본 조성물이 2 종 이상의 제 1 입자를 포함하는 양태로는, F 폴리머가 상이한 제 1 입자의 2 종 이상을 포함하는 조성물이 바람직하다.
- [0062] 본 조성물이 F 폴리머가 상이한 2 종 이상의 제 1 입자를 포함하는 조성물인 경우, 2 종 이상의 제 1 입자 중 적어도 1 종은 상기 열용융성 F 폴리머의 입자인 것이 바람직하다.
- [0063] 본 조성물이 2 종의 제 1 입자를 포함하는 경우, 본 조성물은 제 1 입자로서 열용융성 F 폴리머의 입자와 비열용융성 F 폴리머의 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 열용융성 F 폴리머의 입자에 의한 제 2 입자의 완충 작용 및 응집 억제 작용과, 비열용융성 F 폴리머의 피브릴화에 의한 제 2 입자 및 제 3 입자의 유지 작용이 균형을 이루어, 본 조성물의 분산성이 향상되기 쉽다. 또한, 그것으로부터 얻어지는 성형물에 있어서, 비열용융성 F 폴리머의 전기 특성이 고도로 발현되고, 특히 유전 정접이 낮은 성형물이 얻어지기 쉽다.
- [0064] 전자의 입자로는, 용융 온도가 200 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 인 열용융성 F 폴리머의 입자가 바람직하고, 용융 온도가 200 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 산소 함유 극성기를 갖는 열용융성 F 폴리머의 입자가 보다 바람직하다. 전자의 입자에 있어서, 산소 함유 극성기를 갖는 열용융성 F 폴리머의 바람직한 양태는, 상기 서술한 산소 함유 극성기를 갖는 F 폴리머에 있어서의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0065] 후자의 입자로는, 비열용융성 PTFE 의 입자가 바람직하다.
- [0066] 또한, 2 종의 제 1 입자의 총 체적에 대한 전자의 입자의 체적 농도는, 50 체적% 이하가 바람직하고, 25 체적% 이하가 보다 바람직하다. 또한, 상기 체적 농도는, 0.1 체적% 이상이 바람직하고, 1 체적% 이상이 보다 바람직하다.
- [0067] 또한, 전자의 입자의 D50 은 1 ~ 4 μm 이고, 또한, 후자의 입자의 D50 은 0.1 ~ 1 μm 인 것이 바람직하다.
- [0068] 제 1 입자는 F 폴리머를 포함하는 입자이고, F 폴리머로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0069] 제 1 입자는, F 폴리머 이외의 수지나 무기 화합물을 포함하고 있어도 되고, F 폴리머를 코어로 하고 F 폴리머 이외의 수지 또는 무기 화합물을 셸로 하는 코어-셸 구조를 형성하고 있어도 되고, F 폴리머를 셸로 하고 F 폴리머 이외의 수지 또는 무기 화합물을 코어로 하는 코어-셸 구조를 형성하고 있어도 된다.

- [0070] 여기서, F 폴리머 이외의 수지로는, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 말레이미드를 들 수 있고, 무기 화합물로는, 실리카, 질화붕소를 들 수 있다.
- [0071] 본 발명에 있어서의 제 2 입자는, 중공상의 입자이다. 본 조성물은, 2 종 이상의 제 2 입자를 포함하고 있어도 된다. 제 2 입자의 형상은, 구상, 침상 (섬유상), 판상 중 어느 것이어도 되고, 구상인 것이 바람직하다. 이 경우, 본 조성물이 분산성과 가공성이 우수하기 쉽다. 또한, 본 조성물로부터 전기 특성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0072] 구상인 제 2 입자는, 대략 진구상인 것이 바람직하다. 대략 진구상이란, 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의해 입자를 관찰했을 때, 장경에 대한 단경의 비가 0.7 이상인 입자가 차지하는 비율이 95 % 이상인 것을 의미한다.
- [0073] 제 2 입자는, 수지의 입자여도 되고, 무기물의 입자여도 되고, 무기물의 입자인 것이 바람직하다. 이 경우, 본 조성물로부터 전기 특성, 열전도율과 저선판창성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0074] 수지의 입자에 있어서의 수지로는, 내열성의 열가소성 수지 및 열경화성 수지 등의 경화성 수지의 경화물을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지나 경화성 수지의 구체예로는, 액정성의 방향족 폴리에스테르 등의 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 에폭시 수지, 말레이미드 수지, 우레탄 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리페닐렌술폰아이드 수지를 들 수 있다.
- [0075] 무기물의 입자에 있어서의 무기물로는, 탄소, 무기 질화물 및 무기 산화물을 들 수 있고, 탄소 섬유, 유리, 질화붕소, 질화알루미늄, 베릴리아, 실리카, 윌라스토나이트, 탭크, 산화세륨, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연 및 산화티탄이 바람직하다.
- [0076] 제 2 입자로는, 중공 유리 입자 및 중공 실리카 입자가 바람직하고, 중공 유리 입자가 보다 바람직하다. 이 경우, 본 조성물로부터 전기 특성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0077] 중공 유리 입자로는, 중공상의 붕규산 유리 입자 및 중공상의 소다석회 붕규산 유리 입자가 바람직하고, 중공상의 소다석회 붕규산 유리 입자가 보다 바람직하다.
- [0078] 중공 실리카 입자의 구체예로는, 「E-SPHERES」 시리즈 (타이헤이요 시멘트사 제조), 「실리낙스」 시리즈 (닛테츠 광업사 제조), 「에코코스푸이아」 시리즈 (에머슨·앤드·카밍사 제조) 를 들 수 있다.
- [0079] 중공 유리 입자의 구체예로는, 「글래스버블즈」 시리즈의 「S4630」, 「S3240-VS」, 「S60HS」, 「S32HS」, 「iM16K」, 「iM30K」 그레이드 (3M 사 제조) 를 들 수 있다.
- [0080] 제 2 입자의 D50 은, 1 μm 이상이 바람직하고, 3 μm 이상이 보다 바람직하고, 10 μm 이상이 더욱 바람직하다. 제 2 입자의 D50 은, 100 μm 이하가 바람직하고, 50 μm 이하가 보다 바람직하고, 20 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0081] 제 2 입자의 진밀도는, 0.2 ~ 1 g/cm^3 이 바람직하고, 0.3 ~ 0.8 g/cm^3 이 보다 바람직하다.
- [0082] 제 2 입자의 부피 밀도는, 0.1 ~ 0.5 g/cm^3 이 바람직하고, 0.2 ~ 0.4 g/cm^3 이 보다 바람직하다.
- [0083] 제 2 입자의 내압 강도는, 30 MPa 이상이 바람직하고, 100 MPa 이상이 보다 바람직하며, 150 MPa 이상이 더 바람직하다. 내압 강도의 상한은, 200 MPa 가 바람직하다. 또한, 내압 강도는, ASTM D 3102-78 에서 측정되는 내압 강도이고, 구체적으로는, 글리세린 중에 중공 입자를 적당량 넣고 가압하여, 중공 입자가 파쇄되어 체적이 10 % 감소한 압력을 내압 강도로 한다.
- [0084] 제 2 입자의 표면은, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다.
- [0085] 실란 커플링제는, 부분적으로 반응하고 있어도 되고, 폴리실록산 골격을 형성하고 있어도 된다.
- [0086] 실란 커플링제에 있어서의 가수분해성 실릴기로는, 모노알콕시실릴기, 디알콕시실릴기, 트리알콕시실릴기가 바람직하고, 트리알콕시실릴기가 보다 바람직하다. 가수분해성 실릴기는 가수분해되어 있어도 된다.
- [0087] 실란 커플링제에 있어서의 유기기로는, 비닐기, 에폭시기, 스티릴기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아미노기, 이소시아네이트기, 메르캡토기, 벤조트리아졸기, 산 무수물기 등을 갖는 1 개의 유기기를 들 수 있고, 비닐기, 에폭시기, 벤조트리아졸기, 페닐기 또는 우레이도기를 갖는 1 개의 유기기가 바람직하고, 에폭시

기를 갖는 1 개의 유기기가 보다 바람직하다. 실란 커플링제는, 상이한 종류의 유기기를 복수 갖고 있어도 되고, 동일한 종류의 유기기를 복수 갖고 있어도 된다.

- [0088] 실란 커플링제는, 트리알콕시실릴기와, 벤조트리아졸기 또는 에폭시기를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 트리알콕시실릴기와, 에폭시기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0089] 실란 커플링제로는, 벤조트리아졸기와 트리메톡시실릴기를 각각 주사슬의 양 말단에 갖는 화합물, 주사슬에 3 개의 에폭시기를 갖고 측사슬에 복수의 트리에톡시실릴기를 갖는 화합물, 주사슬에 실록산 구조를 갖고 주사슬의 양방 말단에 아미노기를 갖는 화합물, 주사슬에 부타디엔 구조를 갖고 측사슬에 산 무수물기와 트리메톡시실릴기를 1 개씩 갖는 화합물, 주사슬에 알콕시실록산 구조를 갖고 측사슬에 복수의 에폭시기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0090] 실란 커플링제로는, 구체적으로는, 비닐트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필숙신산 무수물, N-2-(아미노메틸)-8-아미노옥틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0091] 실란 커플링제의 구체적인 제품으로는, 「KBM-573」, 「KBM-403」, 「KBM-903」, 「KBE-903」, 「KBM-1403」, 「X-12-967C」, 「X-12-1214A」, 「X-12-984S」, 「X-12-1271A」, 「KBP-90」, 「KBM-6803」, 「X-12-1287A」, 「KBM-402」, 「KBE-402」, 「KBE-403」, 「KR-516」 「KBM-303」, 「KBM-4803」, 「KBM-3063」, 「KBM-13」 (이상, 신에츠 화학공업 주식회사 제조) 을 들 수 있다.
- [0092] 제 2 입자를 실란 커플링제로 표면 처리하는 방법으로는, 실란 커플링제를 포함하는 용액과, 제 2 입자를 혼합 처리하고, 건조시키는 방법을 들 수 있다. 혼합 처리에 있어서는, 상기 용액과 상기 제 2 입자의 혼합물을 가열 또는 가수하여, 실란 커플링제의 반응을 촉진시켜도 된다. 또한, 반응 촉매에 의해, 실란 커플링제의 반응을 가속시켜도 된다. 또한, 건조 후, 실란 커플링제로 표면 처리된 제 2 입자를 해쇄해도 되고, 분급해도 된다.
- [0093] 중공 실리카 입자 또는 중공 유리 입자인 제 2 입자는, 알칼리성 용액으로 침지하거나, 또는 상기 알칼리성 용액에 의해 세정함으로써, 표면에 있어서의 나트륨 함유량을 저감시키는 것이 바람직하다. 알칼리성 용액으로는 수산화암모늄 수용액을 들 수 있다.
- [0094] 중공 실리카 입자 또는 중공 유리 입자인 제 2 입자의, 표면에 있어서의 나트륨 산화물 함유량은, 1 ~ 4 질량 % 가 바람직하다. 또한, 상기 함유량은, XPS 표면 분석에 의해 구해진다. 이 경우, 제 2 입자가 제 1 입자나 제 3 입자와 상호 작용하기 쉬워, 본 조성물이 분산성과 가공성이 우수하기 쉽다. 또한, 본 조성물로부터 전기 특성이 우수한, 특히 유전 정접이 낮은 성형물을 얻기 쉽다.
- [0095] 중공 실리카 입자 또는 중공 유리 입자인 제 2 입자는, 알칼리성 용액으로 침지 또는 세정한 후에 실란 커플링제로 표면 처리하는 것이 바람직하다. 이 경우, 제 2 입자가 제 1 입자나 제 3 입자와 상호 작용하기 쉽다.
- [0096] 제 2 입자는, 고온 처리하여 물을 제거하는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 조성물로 형성되는 성형물의 함유량을 저하시킬 수 있고, 전기 특성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0097] 고온 처리의 온도로는 500 ~ 1000 ℃ 가 바람직하다.
- [0098] 본 발명에 있어서의 제 3 입자는, 에스펙트비가 1 초과인 무기물의 입자이고, 비중공상의 입자이다. 본 조성물은, 2 종 이상의 제 3 입자를 포함하고 있어도 된다.
- [0099] 제 3 입자의 형상은, 구상, 침상 (섬유상), 판상 중 어느 것이어도 되고, 구체적으로는, 구상, 인편상, 층상, 엽편상, 행인상, 주상, 계관상, 등축상, 엽상, 운모상, 블록상, 평판상, 썬기상, 로제트상, 망목상, 각주상 중 어느 것이어도 되고, 인편상인 것이 바람직하다. 이 경우, 본 조성물로 형성되는 성형물 중에서 제 3 입자가 열전도 패스를 형성하기 쉽고, 성형물이 열전도율과 저선펡창성이 우수하기 쉽다.
- [0100] 제 3 입자의 에스펙트비는, 1 초과이고, 2 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하다. 에스펙트비는, 10000 이하가 바람직하다.
- [0101] 제 3 입자에 있어서의 무기물로는, 상기 서술한 제 2 입자에 있어서의 무기물과 동일한 것을 들 수 있다.

구체적으로는, 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄, 실리카, 산화아연, 산화티탄, 탭크, 스테아타이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 제 3 입자로는, 질화붕소 입자, 질화규소 입자 및 질화알루미늄 입자가 바람직하고, 질화붕소 입자가 보다 바람직하고, 육방정 질화붕소가 더욱 바람직하다.

- [0102] 제 3 입자가 인편상의 질화붕소 입자인 경우, 본 조성물 및 본 조성물로 형성되는 성형물 중에서 카드 하우스 구조를 취하기 쉬워져, 열전도 패스를 형성한다고 생각된다. 그 결과, 본 조성물이 분산성이 우수하고, 또한, 성형물이 열전도율과 저선팅창성이 우수하기 쉬워 바람직하다.
- [0103] 제 3 입자의 D50 은, 1 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 바람직하다. 제 3 입자의 D50 은, 50 μm 이하가 바람직하고, 20 μm 이하가 보다 바람직하고, 10 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0104] 본 조성물은, D50 이 상이한 2 종 이상의 제 3 입자 분체에서 유래하는 제 3 입자를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 본 조성물은, D50 이 10 ~ 50 μm 인 제 3 입자 분체에서 유래하는 조대 입자와, D50 이 0.5 ~ 4 μm 인 제 3 입자 분체에서 유래하는 미세 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 본 조성물이 제 3 입자로서 조대 입자와 미세 입자를 포함함으로써, 조대 입자 사이에 미세 입자를 충전할 수 있고, 이로써 본 조성물로 형성되는 성형물에 있어서의 제 3 입자의 충전율을 올릴 수 있다. 본 조성물이 제 3 입자로서 조대 입자와 미세 입자를 포함하는 경우, 조대 입자의 배합 비율은 제 3 입자 전체량에 대해 70 % 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 75 % 이상이다. 조대 입자 비율이 이 범위이면 성형물에 있어서의 제 3 입자가 치밀하게 충전되는 경향이 있다.
- [0105] 제 3 입자의 표면은, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로는, 제 2 입자의 표면 처리에 사용해도 되는 실란 커플링제와 동일한 것을 들 수 있고, 그 바람직한 범위나 처리 방법도 동일하다.
- [0106] 실리카 입자의 구체예로는, 「아드마파인」 시리즈 (아드마텍스사 제조), 「SFP」 시리즈 (덴카사 제조) 를 들 수 있다.
- [0107] 산화아연 입자의 구체예로는, 「FINEX」 시리즈 (사카이 화학 공업 주식회사 제조) 를 들 수 있다.
- [0108] 산화티탄 입자의 구체예로는, 「타이페이크」 시리즈 (이시하라 산업사 제조), 「JMT」 시리즈 (테이카사 제조) 를 들 수 있다.
- [0109] 탭크 입자의 구체예로는, 「SG」 시리즈 (닛폰 탭크사 제조) 를 들 수 있다.
- [0110] 스테아타이트 입자의 구체예로는, 「BST」 시리즈 (닛폰 탭크사 제조) 를 들 수 있다.
- [0111] 질화붕소 입자의 구체예로는, 「UHP」 시리즈 (쇼와 전공사 제조), 「덴카보론나이트라이드」 시리즈의 「GP」, 「HGP」 그레이트 (덴카사 제조) 를 들 수 있다.
- [0112] 질화규소 필터의 구체예로는, 「덴카 질화규소」 시리즈 (덴카사 제조), 「UBE 질화규소」 시리즈 (UBE 사 제조) 를 들 수 있다.
- [0113] 질화알루미늄 필터의 구체예로는, 「고순도 질화알루미늄」 시리즈 (토쿠야마사), 「토알 텍필러 TFZ」 시리즈 (토요 알루미늄사 제조) 를 들 수 있다.
- [0114] 제 1 입자의 D50 은, 제 2 입자의 D50 및 제 3 입자의 D50 중 어느 것보다 작은 것이 바람직하다. 제 2 입자의 D50 에 대한 제 1 입자의 D50 의 비는, 0.8 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하다. 상기 비는, 0.05 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하다.
- [0115] 제 3 입자의 D50 에 대한 제 1 입자의 D50 의 비는, 0.8 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하다. 상기 비는, 0.1 이상이 바람직하고, 0.2 이상이 보다 바람직하다.
- [0116] 제 3 입자의 D50 에 대한 제 2 입자의 평균 입자径의 비는, 3 이하가 바람직하고, 2.5 이하가 보다 바람직하다. 상기 비는, 0.5 이상이 바람직하고, 1 이상이 보다 바람직하고, 1.5 이상이 더욱 바람직하다.
- [0117] 본 조성물에 있어서의 제 1 입자, 제 2 입자, 제 3 입자의 총 체적에 대한, 제 1 입자의 체적 농도는 40 % 이상이 바람직하고, 50 % 이상이 보다 바람직하다. 제 1 입자의 체적 농도는 70 % 이하가 바람직하다.
- [0118] 본 조성물에 있어서의 제 1 입자, 제 2 입자, 제 3 입자의 총 체적에 대한, 제 2 입자의 체적 농도는 20 % 이상이 바람직하고, 30 % 이상이 보다 바람직하다. 제 2 입자의 체적 농도는 50 % 이하가 바람직하고, 40

% 이하가 보다 바람직하다.

- [0119] 본 조성물에 있어서의 제 1 입자, 제 2 입자, 제 3 입자의 총 체적에 대한, 제 3 입자의 체적 농도는 5 % 이상이 바람직하고, 10 % 이상이 보다 바람직하다. 제 3 입자의 체적 농도는 30 % 미만이 바람직하고, 20 % 이하가 보다 바람직하다.
- [0120] 본 조성물에 있어서의 제 1 입자, 제 2 입자, 제 3 입자의 총 체적에 대한, 제 1 입자의 체적 농도, 제 2 입자의 체적 농도, 및 제 3 입자의 체적 농도는, 이 순서대로, 40 ~ 70 %, 20 ~ 50 %, 5 % 이상 30 % 미만인 것이 바람직하다.
- [0121] 본 조성물에 있어서의 제 2 입자의 체적 농도에 대한 제 1 입자의 체적 농도의 비는, 1 초과이고, 1.2 이상이 바람직하다. 상기 비는, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다.
- [0122] 본 조성물에 있어서의 제 1 입자의 체적 농도에 대한 제 3 입자의 체적 농도의 비는, 0.5 이하가 바람직하고, 0.4 이하가 보다 바람직하다. 상기 비는, 0.05 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하다.
- [0123] 본 조성물에 있어서의 제 2 입자의 체적 농도에 대한 제 3 입자의 체적 농도의 비는, 0.6 미만이고, 0.5 이하가 바람직하다. 상기 비는, 0.1 이상이 바람직하고, 0.3 이상이 보다 바람직하다.
- [0124] 체적 농도나, 체적 농도의 비가 이와 같은 범위인 경우, 상기 서술한 작용 기구에 의해 본 조성물이 분산성이 우수하기 쉽다. 또한, 본 조성물로부터 선풍창 계수, 유전율 및 유전 정접이 낮고, 열전도성 및 접착성이 우수한 성형물을 얻기 쉽다.
- [0125] 본 조성물은, 추가로 F 폴리머와는 상이한 수지를 포함해도 된다. 이와 같은 다른 수지는, 본 조성물에 비중공상의 입자로서 포함되어 있어도 되고, 본 조성물이 후술하는 액상 분산매를 포함하는 경우, 액상 분산매에 용해 또는 분산되어 포함되어 있어도 된다.
- [0126] 다른 수지로는, 열가소성 수지 및 열경화성 수지 등의 경화성 수지를 들 수 있다. 상기 열가소성 수지나 경화성 수지의 구체예로는, 액정성의 방향족 폴리에스테르 등의 폴리에스테르 수지, 이미드 수지, 에폭시 수지, 말레이미드 수지, 우레탄 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리페닐렌술폰아이드 수지를 들 수 있다.
- [0127] 다른 수지로는, 방향족 폴리머가 바람직하고, 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리아미산, 방향족 폴리아미드이미드 및 방향족 폴리아미드이미드의 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 이미드 폴리머가 보다 바람직하다. 방향족 폴리머는 본 조성물 중에서, 액상 분산매에 용해된 바니시로서 포함되는 것이 바람직하다.
- [0128] 방향족 이미드 폴리머의 구체예로는, 「유피아 AT」 시리즈 (우베 흥산사 제조), 「네오프림 (등록상표)」 시리즈 (미츠비시 가스 화학사 제조), 「스피크세리아 (등록상표)」 시리즈 (소말사 제조), 「Q-PILON (등록상표)」 시리즈 (피아이 기술 연구소 제조), 「WINGO」 시리즈 (원고 테크노로지사 제조), 「토마이드 (등록상표)」 시리즈 (T&K TOKA 사 제조), 「KPI-MX」 시리즈 (카와무라 산업사 제조), 「HPC-1000」, 「HPC-2100D」 (모두 쇼와 전공 머티리얼즈사 제조) 을 들 수 있다.
- [0129] 다른 수지를 포함하는 본 조성물에 있어서, 제 1 입자, 제 2 입자 및 제 3 입자의 총 체적에 대한, 다른 수지의 체적 농도는, 0.1 체적% 이상이 바람직하고, 1 체적% 이상이 보다 바람직하다. 상기 체적 농도는, 15 체적% 이하가 바람직하고, 10 체적% 이하가 보다 바람직하다.
- [0130] 본 조성물은 분상이어도 되고, 추가로 액상 분산매를 포함하여 액상이어도 된다.
- [0131] 액상 분산매로는, 대기압하, 25 °C 에서 액체인 화합물이고, 비점이 50 ~ 240 °C 인 화합물이 바람직하다. 본 조성물은 2 종 이상의 액상 분산매를 포함하고 있어도 된다. 2 종의 액상 분산매를 포함하고 있는 경우, 2 종의 액상 분산매는, 서로 상용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 액상 분산매는, 물, 아미드, 케톤 및 에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물이 바람직하다.
- [0133] 아미드로는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸프로판아미드, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, N,N-디에틸포름아미드, 헥사메틸포스포릭트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다.
- [0134] 케톤으로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸n-펜틸케톤,

메틸이소펜틸케톤, 2-헵타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논을 들 수 있다.

- [0135] 에스테르로는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤을 들 수 있다.
- [0136] 본 조성물이 액상 분산매를 포함하는 경우, 액상 분산매의 함유량은, 40 체적% 이상이 바람직하고, 60 체적% 이상이 보다 바람직하다. 액상 분산매의 함유량은, 90 체적% 이하가 바람직하고, 80 체적% 이하가 보다 바람직하다.
- [0137] 본 조성물이 액상 분산매를 포함하는 경우, 본 조성물에 있어서의 고형분 농도는, 20 체적% 이상이 바람직하고, 40 체적% 이상이 보다 바람직하다. 고형분 농도는, 80 체적% 이하가 바람직하고, 70 체적% 이하가 보다 바람직하다. 또한, 고형분이란 본 조성물로 형성되는 성형물에 있어서 고형분을 형성하는 물질의 총량을 의미한다. 구체적으로는, 제 1 입자, 제 2 입자 및 제 3 입자는 고형분이고, 본 조성물이 다른 수지를 포함하는 경우에는, 다른 수지도 고형분이고, 이들 성분의 총 체적 농도가 본 조성물에 있어서의 고형분 농도가 된다.
- [0138] 본 조성물이 액상 분산매를 포함하는 경우, 본 조성물은, 제 1 입자, 제 2 입자 및 제 3 입자의 분산 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 추가로 논이온성 계면 활성제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0139] 논이온성 계면 활성제로는, 글리콜계 계면 활성제, 아세틸렌계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 및 불소계 계면 활성제가 바람직하고, 실리콘계 계면 활성제가 보다 바람직하다. 논이온성 계면 활성제는, 2 종 이상을 사용해도 된다. 2 종의 논이온성 계면 활성제를 포함하고 있는 경우의 논이온성 계면 활성제는, 실리콘계 계면 활성제와 글리콜계 계면 활성제인 것이 바람직하다.
- [0140] 논이온성 계면 활성제의 구체예로는, 「프타젠트」 시리즈 (네오스사 제조), 「서프론」 시리즈 (AGC 세이미 케미컬사 제조), 「메가팍」 시리즈 (DIC 사 제조), 「유니다인」 시리즈 (다이킨 공업사 제조), 「BYK-347」, 「BYK-349」, 「BYK-378」, 「BYK-3450」, 「BYK-3451」, 「BYK-3455」, 「BYK-3456」 (빅케미·재팬사 제조), 「KF-6011」, 「KF-6043」 (신에즈 화학 공업사 제조), 「Tergitol」 시리즈 (다우 케미컬사 제조, 「Tergitol TMN-100 X」 등) 를 들 수 있다.
- [0141] 본 조성물이 논이온성 계면 활성제를 함유하는 경우, 본 조성물 중의 논이온성 계면 활성제의 함유량은, 1 ~ 15 체적% 가 바람직하다.
- [0142] 본 조성물은, 추가로 실란 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 제 1 입자, 제 2 입자 및 제 3 입자의 결합력이 향상되어, 본 조성물로부터 입자의 가루 떨어짐이 억제된 성형물을 형성하기 쉽다.
- [0143] 실란 커플링제로는, 제 2 입자의 표면 처리에 사용해도 되는 실란 커플링제와 동일한 것을 들 수 있고, 그 바람직한 범위도 동일하다.
- [0144] 본 조성물이 실란 커플링제를 포함하는 경우, 본 조성물 중의 실란 커플링제의 함유량은, 1 ~ 10 체적% 가 바람직하다.
- [0145] 본 조성물은, 또한, 틱소성 부여제, 점도 조절제, 소포제, 탈수제, 가소제, 내후제, 산화 방지제, 열안정제, 황제, 대전 방지제, 증백제, 착색제, 도전제, 이형제, 표면 처리제, 난연제, 도전성 필러를 비롯한 각종 필러 등의 첨가제를 함유해도 된다.
- [0146] 본 조성물이 액상 분산매를 포함하여 액상인 경우, 그 점도는, 10 mPa·s 이상이 바람직하고, 100 mPa·s 이상이 보다 바람직하다. 본 조성물의 점도는, 10000 mPa·s 이하가 바람직하고, 3000 mPa·s 이하가 보다 바람직하다.
- [0147] 본 조성물이 액상 분산매를 포함하여 액상인 경우, 그 틱소비는 1.0 ~ 3.0 이 바람직하다.
- [0148] 본 조성물이 액상 분산매로서 물을 포함하는 경우, 그 pH 는, 장기 보관성을 향상시키는 관점에서, 8 ~ 10 이 보다 바람직하다. 이와 같은 본 조성물의 pH는, pH 조정제 (아민, 암모니아, 시트르산 등) 또는 pH 완충제 (트리스(하이드록시메틸)아미노메탄, 에틸렌디아민사아세트산, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 아세트산암모늄 등) 에 의해 조절할 수 있다.
- [0149] 본 조성물은, 제 1 입자와 제 2 입자 및 제 3 입자와, 필요에 따라 다른 수지, 액상 분산매, 계면 활성제, 실란

커플링제, 첨가제 등을 혼합함으로써 얻어진다.

- [0150] 본 조성물은, 제 1 입자와 제 2 입자 및 제 3 입자를 일괄적으로 혼합하여 얻어도 되고, 따로 따로 순차 혼합해도 되고, 이들 마스터 배치를 미리 작성하고, 그것과 나머지 성분을 혼합해도 된다. 혼합의 순서는 특별히 제한은 없고, 또한 혼합의 방법도 일괄 혼합이어도 되고, 복수 회로 분할하여 혼합해도 된다.
- [0151] 본 조성물을 얻기 위한 혼합 장치로는, 웬셀 믹서, 가압 니더, 뱅버리 믹서 및 플래너터리 믹서 등의 블레이드를 구비한 교반 장치, 볼 밀, 애트라이터, 바스켓 밀, 샌드 밀, 샌드 그라인더, 다이노 밀, 디스퍼 매트, SC 밀, 스파이크 밀 및 아지테이터 밀 등의 미디어를 구비한 분쇄 장치, 마이크로 플루이다이저, 나노마이저, 알티마이저, 초음파 호모게나이저, 디졸버, 디스퍼, 고속 임펠러, 박막 선회형 고속 믹서, 자전 공전 교반기 및 V형 믹서 등의 다른 기구를 구비한 분산 장치를 들 수 있다.
- [0152] 액상 분산매를 포함하는 본 조성물의 바람직한 제조 방법으로는, 제 1 입자와 액상 분산매의 일부를 미리 혼련하여 혼련물을 얻고, 또한 상기 혼련물을 잔여의 액상 분산매에 첨가하여 본 조성물을 얻는 제조 방법을 들 수 있다. 혼련과 첨가시에 사용하는 액상 분산매는, 동종의 액상 분산매여도 되고, 이종의 액상 분산매여도 된다. 제 2 입자, 제 3 입자나, 상이한 수지, 계면 활성제, 실란 커플링제, 첨가제는, 혼련시에 혼합해도 되고, 혼련물을 액상 분산매에 첨가할 때에 혼합해도 된다.
- [0153] 혼련에 의한 얻어지는 혼련물은, 페이스트상 (점도가 1000 ~ 100000 mPa·s 인 페이스트 등) 이어도 되고, 웨트 파우더상 (캐필로 그래프에 의해 측정되는 점도가 10000 ~ 100000 Pa·s 인 웨트 파우더 등) 이어도 된다.
- [0154] 또한, 캐필로 그래프에 의해 측정되는 점도란, 캐필러리 길이가 10 mm, 캐필러리 반경이 1 mm 인 캐필러리를 사용하여, 노체 직경을 9.55 mm, 로드 셀 용량을 2 t 로 하고, 온도를 25 ℃, 전단 속도를 1 s⁻¹ 로 하여 측정되는 값이다.
- [0155] 혼련에 있어서의 혼합은, 플래너터리 믹서로 실시하는 것이 바람직하다. 플래너터리 믹서는, 서로 자전과 공전을 실시하는 2 축의 교반 블레이드를 갖는 교반 장치이다.
- [0156] 첨가에 있어서의 혼합은, 박막 선회형 고속 믹서로 실시하는 것이 바람직하다. 박막 선회형 고속 믹서는, 원통형의 교반조의 내벽면에, 제 1 입자와 액상 분산매를 박막상으로 전개하고 선회시켜, 원심력을 작용시키면서 혼합하는 교반 장치이다.
- [0157] 본 조성물로부터는, 상기 서술한 작용 기구에 의해, 유전율이 2.8 이하이고, 또한 유전 정접이 0.0025 이하인 성형물을 얻기 쉽다. 성형물의 유전율은 2.4 이하인 것이 바람직하고, 2.0 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 유전율은 1.0 초과인 것이 바람직하다. 성형물의 유전 정접은, 0.0022 이하인 것이 바람직하고, 0.0020 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 유전 정접은, 0.0010 초과인 것이 바람직하다.
- [0158] 본 조성물을 압출 등의 성형 방법에 제공하면, 시트 등의 성형물이 얻어진다.
- [0159] 본 조성물이 액상 분산매를 포함하여 액상인 경우, 본 조성물을 시트상으로 압출하는 것이 바람직하다. 압출하여 얻은 시트는, 추가로 프레스 성형, 캘린더 성형 등을 하여 유연해도 된다. 시트는, 더욱 가열하여, 액상 분산매를 제거하고, F 폴리머를 소성하는 것이 바람직하다.
- [0160] 본 조성물이 분상인 경우, 본 조성물을 용융 압출 성형하는 것이 바람직하다. 압출 성형은 단축 스크루 압출기, 다축 스크루 압출기 등을 사용하여 실시할 수 있다.
- [0161] 또한, 본 조성물을 사출 성형하여 성형물을 얻어도 된다.
- [0162] 성형물의 형성시에는, 본 조성물을 직접, 용융 압출 성형 또는 사출 성형해도 되고, 본 조성물을 용융 혼련하여 펠릿으로 하고, 펠릿을 용융 압출 성형 또는 사출 성형하여 시트 등의 성형물을 얻어도 된다.
- [0163] 본 조성물로부터 얻어지는 시트의 두께는, 25 μm 이상이 바람직하고, 30 μm 이상이 보다 바람직하고, 40 μm 이상이 더욱 바람직하다. 시트의 두께는 200 μm 이하가 바람직하다.
- [0164] 시트의 유전율 및 유전 정접의 바람직한 범위는, 각각, 상기 서술한 성형물의 유전율 및 유전 정접의 범위와 동일하다.
- [0165] 시트의 선팽창 계수는, 100 ppm/℃ 이하가 바람직하고, 80 ppm/℃ 이하가 보다 바람직하다. 시트의 선팽창 계수의 하한은, 30 ppm/℃ 이다. 또한, 선팽창 계수는, JIS C 6471:1995 에 규정되는 측정 방법에 따라,

25 °C 이상 260 °C 이하의 범위에 있어서의, 시험편의 선팅창 계수를 측정된 값을 의미한다.

- [0166] 시트의 면내 방향에 있어서의 열전도율은 1.0 W/m·K 이상이 바람직하고, 3.0 W/m·K 이상이 보다 바람직하다. 시트 열전도율의 상한은, 20 W/m·K 이다.
- [0167] 이와 같은 시트를 기재에 적층하면 적층체를 형성할 수 있다. 적층체의 제조 방법으로는, 상기 압출기로서 공압출기를 사용하여, 기재의 원료와 함께 본 조성물을 압출 성형하는 방법, 상기 기재 상에 본 조성물을 압출 성형하는 방법, 시트와 상기 기재를 열압착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0168] 기재로는, 금속 기관 (구리, 니켈, 알루미늄, 티탄, 그들의 합금 등의 금속박 등), 내열성 수지 필름 (폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리페닐렌술폰과이드, 폴리알릴에테르케톤, 폴리아미드이미드, 액정성 폴리에스테르, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 등의 내열성 수지 필름), 프리프레그 기관 (섬유 강화 수지 기관의 전구체), 세라믹스 기관 (탄화규소, 질화알루미늄, 질화규소 등의 세라믹스 기관), 유리 기관을 들 수 있다.
- [0169] 기재의 형상으로는, 평면상, 곡면상, 요철상을 들 수 있다. 또한, 기재의 형상은, 박상, 판상, 막상, 섬유상 중 어느 것이어도 된다.
- [0170] 기재의 표면의 10 점 평균 조도는 0.01 ~ 0.05 μm 가 바람직하다.
- [0171] 기재의 표면은, 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있어도 되고, 플라즈마 처리되어 있어도 된다. 이러한 실란 커플링제로는, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-글리시도시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 관능기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.
- [0172] 시트와 기재의 박리 강도는, 10 N/cm 이상이 바람직하고, 15 N/cm 이상이 보다 바람직하다. 상기 박리 강도는, 100 N/cm 이하가 바람직하다.
- [0173] 본 조성물을 기재의 표면에 배치하고, F 폴리머와 제 2 입자와 제 3 입자를 포함하는 폴리머층을 형성하면, 기재로 구성되는 기재층과 폴리머층을 갖는 적층체를 얻을 수 있다.
- [0174] 폴리머층은, 액상 분산매를 포함하는 본 조성물을 기재의 표면에 배치하고, 가열하여 분산매를 제거하고, 또한 가열하여 F 폴리머를 소성하여 형성하는 것이 바람직하다.
- [0175] 기재로는, 상기 서술한 시트와 적층할 수 있는 기재와 동일한 것을 들 수 있고, 그 바람직한 양태도 동일하다.
- [0176] 본 조성물의 배치의 방법으로는, 도포법, 액적 도출법, 침지법을 들 수 있고, 롤 코트법, 나이프 코트법, 바 코트법, 다이 코트법 또는 스프레이법이 바람직하다.
- [0177] 액상 분산매의 제거시의 가열은, 100 ~ 200 °C 에서, 0.1 ~ 30 분간으로 실시하는 것이 바람직하다. 이때의 가열에 있어서 액상 분산매는 완전히 제거할 필요는 없고, 제 1 입자, 제 2 입자 및 제 3 입자의 패키지에 의해 형성되는 층이 자립막을 유지할 수 있을 정도까지 제거하면 된다. 또한, 가열시에는, 공기를 분사하여, 풍간에 의해 액상 분산매의 제거를 촉진해도 된다.
- [0178] F 폴리머의 소성시의 가열은, F 폴리머의 소성 온도 이상의 온도에서 실시하는 것이 바람직하고, 360 ~ 400 °C 에서, 0.1 ~ 30 분간 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0179] 각각의 가열에 있어서의 가열 장치로는, 오븐, 통풍 건조로를 들 수 있다. 장치에 있어서의 열원은, 접촉식의 열원 (열풍, 열판 등) 이어도 되고, 비접촉식의 열원 (적외선 등) 이어도 된다.
- [0180] 또한, 각각의 가열은, 상압하에서 실시해도 되고, 감압하에서 실시해도 된다.
- [0181] 또한, 각각의 가열에 있어서의 분위기는, 공기 분위기, 불활성 가스 (헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 질소 가스 등) 분위기 중 어느 것이어도 된다.
- [0182] 폴리머층은, 본 조성물의 배치, 가열의 공정을 거쳐 형성된다. 이들 공정은 1 회씩 실시해도 되고, 2 회 이상 반복해도 된다. 예를 들어, 기재의 표면에 본 조성물을 배치하고 가열하여 폴리머층을 형성하고, 또한 상기 폴리머층의 표면에 본 조성물을 배치하고 가열하여 2 층째의 폴리머층을 형성해도 된다. 또한, 기재의 표면에 본 조성물을 배치하고 가열하여 액상 분산매를 제거한 단계에서, 추가로 그 표면에 본 조성물을 배치하고 가열하여 폴리머층을 형성해도 된다.
- [0183] 본 조성물은 기재의 일방의 표면에만 배치해도 되고, 기재의 양면에 배치해도 된다. 전자의 경우,

기재층과, 이와 같은 기재층의 편방의 표면에 폴리머층을 갖는 적층체가 얻어지고, 후자의 경우, 기재층과, 이와 같은 기재층의 양방의 표면에 폴리머층을 갖는 적층체가 얻어진다.

[0184] 적층체의 바람직한 구체예로는, 금속박과, 그 금속박의 적어도 일방의 표면에 폴리머층을 갖는 금속 피복 적층체, 폴리이미드 필름과, 그 폴리이미드 필름의 양방의 표면에 폴리머층을 갖는 다층 필름을 들 수 있다.

[0185] 폴리머층의 두께, 유전율, 유전 정접, 선팅창 계수, 면내 방향에 있어서의 열전도율, 폴리머층과 기재층의 박리 강도의 바람직한 범위는, 상기 서술한 본 조성물로부터 얻어지는 시트에 있어서의, 두께, 유전율, 유전 정접, 선팅창 계수, 면내 방향에 있어서의 열전도율, 시트와 기재의 박리 강도의 바람직한 범위와 동일하다.

[0186] 본 조성물은, 절연성, 내열성, 내부식성, 내약품성, 내수성, 내충격성, 열전도성을 부여하기 위한 재료로서 유용하다.

[0187] 본 조성물은, 구체적으로는, 프린트 배선판, 열인터페이스재, 파워 모듈용 기관, 모터 등의 동력 장치에서 사용되는 코일, 차재 엔진, 열교환기, 바이알병, 주사통 (시린지), 애플, 의료용 와이어, 리튬 이온 전지 등의 2 차 전지, 리튬 전지 등의 1 차 전지, 라디칼 전지, 태양 전지, 연료 전지, 리튬 이온 커패시터, 하이브리드 커패시터, 커패시터, 콘덴서 (알루미늄 전해 콘덴서, 탄탈 전해 콘덴서 등), 일렉트로크로믹 소자, 전기 화학 스위칭 소자, 전극의 바인더, 전극의 세퍼레이터, 전극 (정극, 부극) 에 사용할 수 있다.

[0188] 또한, 본 조성물은 부품을 접착하는 접착제로서도 유용하다. 구체적으로는, 본 조성물은, 세라믹스 부품의 접착, 금속 부품의 접착, 반도체 소자나 모듈 부품의 기관에 있어서의 IC 칩이나 저항, 콘덴서 등의 전자 부품의 접착, 회로 기관과 방열판의 접착, LED 칩의 기관으로의 접착에 사용할 수 있다.

[0189] 또, 추가로 도전성 필러를 포함하는 본 조성물은, 도전성이 요구되는 용도, 예를 들어, 프린트드·일렉트로닉스의 분야에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 프린트 기관, 센서 전극 등에 있어서의 통전 소자의 제조에 사용할 수 있다.

[0190] 본 조성물로 형성되는 성형물, 시트 및 적층체는, 안테나 부품, 프린트 기관, 항공기용 부품, 자동차용 부품, 스포츠 용구, 식품공업 용품, 방열 부품, 도료, 화장품 등으로서 유용하다.

[0191] 구체적으로는, 전선 피복재 (항공기용 전선 등), 전기 자동차 등의 모터 등에 사용되는 에나멜선 피복재, 전기 절연성 테이프, 석유 굴착용 절연 테이프, 석유 수송 호스, 수소 탱크, 프린트 기관용 재료, 분리막 (정밀 여과막, 한외 여과막, 역침투막, 이온 교환막, 투석막, 기체 분리막 등), 전극 바인더 (리튬 이차 전지용, 연료 전지용 등), 카피 롤, 가구, 자동차 대시보드, 가전 제품 등의 커버, 슬라이딩 부재 (하중 베어링, 요 베어링, 미끄럼축, 벨브, 베어링, 부시, 시일, 트러스트 와셔, 웨어 링, 피스톤, 슬라이드 스위치, 기어, 캠, 벨트 컨베이어, 식품 반송용 벨트 등), 텐션 로프, 웨어 패드, 웨어 스트립, 튜브 램프, 시험 소켓, 웨이퍼 가이드, 원심 펌프의 마모 부품, 약품 및 물 공급 펌프, 공구 (셔블, 줄, 송곳, 톱 등), 보일러, 호퍼, 파이프, 오븐, 베이킹 몰드, 슈트, 라켓의 가트, 다이스, 변기, 컨테이너 피복재, 파워 디바이스용 실장 방열 기관, 무선 통신 디바이스의 방열 부재, 트랜지스터, 사이리스터, 정류기, 트랜스, 파워 MOS FET, CPU, 방열 핀, 금속 방열판, 풍차나 풍력 발전 설비나 항공기 등의 블레이드, 퍼스널 컴퓨터나 디스플레이의 케이싱, 전자 디바이스 재료, 자동차의 내외장, 저산소하에서 가열 처리하는 가공기나 진공 오븐, 플라즈마 처리 장치 등의 시일재, 스퍼터나 각종 드라이 에칭 장치 등의 처리 유닛 내의 방열 부품, 전자파 실드로서 유용하다.

[0192] 본 조성물로 형성되는 성형물, 시트 및 적층체는, 플렉시블 프린트 배선 기관, 리지드 프린트 배선 기관 등의 전자 기관 재료, 보호 필름이나 방열 기관, 특히 자동차용 방열 기관으로서 유용하다.

[0193] 방열 부재로서, 본 조성물로 형성되는 성형물, 시트 및 적층체를 사용할 때에는, 성형물, 시트 또는 적층체를 대상으로 하는 기관에 직접 첩합해도 되고, 실리콘계 접착층 등의 접착층을 개재하여 대상으로 하는 기관에 첩합해도 된다.

[0194] 실시예

[0195] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0196] 1. 각 성분의 준비

[0197] [제 1 입자]

[0198] 입자 1 : TFE 단위, NAH 단위 및 PPVE 단위를, 이 순서대로 97.9 몰%, 0.1 몰%, 2.0 몰% 포함하고, 카르보

닐기 함유기를 주사슬 탄소수 1×10^6 개당 1000 개 갖는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (용융 온도 : 300 °C) 의 입자 (D50 : 2.1 μm , 비중공상)

- [0199] 입자 2 : 비열용융성의 폴리테트라플루오로에틸렌의 입자 (D50 : 0.3 μm , 비중공상)
- [0200] 입자 3 : TFE 단위 및 PPVE 단위를, 이 순서대로 98.7 몰%, 1.3 몰% 포함하고, 산소 함유 극성기를 갖지 않는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (용융 온도 : 305 °C) 의 입자 (D50 : 1.8 μm , 비중공상).
- [0201] [제 2 입자]
- [0202] 입자 4 : 비닐트리메톡시실란으로 표면 처리되어 있는 소다석회 붕규산 유리 입자 (D50 : 16 μm , 내압 강도 : 180 MPa, 구상이며 대략 진구상 또한 중공상)
- [0203] [제 3 입자]
- [0204] 입자 5 : 에폭시기 함유 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 질화붕소 입자 (D50 : 7 μm , 인편상 또한 비중공상, 에스펙트비 : 5 이상)
- [0205] [액상 분산매]
- [0206] NMP : N-메틸-2-피롤리돈
- [0207] [그 밖의 수치]
- [0208] 바니시 1 : 열가소성 방향족 폴리이미드 (PI1) 의 NMP 바니시
- [0209] 2. 조성물의 제조예
- [0210] [예 1]
- [0211] 포트에, 바니시 1 과 NMP 를 투입하여 혼합하였다. 또한 포트에, 입자 1 과 입자 4, 입자 5 의 분체 혼합물을 투입하여 혼합하고, 혼합물을 조제하였다. 이 혼합물을 플래너터리 믹서 중에서 혼련하고 나서 취출하여, 입자 1, 입자 4, 입자 5, PI1 및 NMP 를, 50 : 33 : 17 : 5 : 30 의 체적비로 포함하는 연분 (練粉) 1 을 얻었다. 연분 1 은, 웨트 파우더상이었다.
- [0212] 연분 1 에, NMP 를 복수 회로 나누어 첨가하면서, 플래너터리 믹서로 2000 rpm 으로 탈포하면서 교반하였다. 또한 NMP 를, 복수 회로 나누어 첨가하고 교반하여, 액상의 조성물을 조제하고, 입자 1, 입자 4, 입자 5, PI1 및 NMP 를, 50 : 33 : 17 : 5 : 110 의 체적비로 포함하는 조성물 1 을 얻었다. 조성물 1 의 점도는, 400 mPa · s 였다.
- [0213] [예 2]
- [0214] 입자 1 을, 입자 1 과 입자 2 로 변경한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 입자 1, 입자 2, 입자 4, 입자 5, PI1 및 NMP 를, 20 : 30 : 33 : 17 : 5 : 110 의 체적비로 포함하는 조성물 2 를 얻었다. 조성물 1 의 점도는, 500 mPa · s 였다.
- [0215] [예 3]
- [0216] 입자 1 을, 입자 3 으로 변경한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 입자 3, 입자 4, 입자 5, PI1 및 NMP 를, 이 순서대로, 50 : 33 : 17 : 5 : 110 의 체적비로 포함하는 조성물 3 을 얻었다. 조성물 3 의 점도는, 500 mPa · s 였다.
- [0217] [예 4]
- [0218] 입자 1 을, 입자 3 으로 변경하고, 추가로 입자 4 의 양을 변경한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 입자 3, 입자 4, 입자 5, PI1 및 NMP 를, 이 순서대로, 50 : 50 : 17 : 5 : 110 의 체적비로 포함하는 조성물 4 를 얻었다. 조성물 4 의 점도는, 900 mPa · s 였다.
- [0219] [예 5]
- [0220] 입자 1 을, 입자 3 으로 변경하고, 추가로 입자 4 의 양을 변경한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 입자 3, 입자 4, 입자 5, PI1 및 NMP 를, 이 순서대로, 50 : 25 : 17 : 5 : 110 의 체적비로 포함하는 조성물 5 를 얻었다. 조성물 5 의 점도는, 300 mPa · s 였다.

[0221] 각각의 조성물에 있어서의, 입자간의 각 비, 각 입자의 체적 농도, 및 고형분 농도를, 표 1 에 정리하여 나타낸다.

표 1

조성물 번호	1	2	3	4	5
비A ^{※1} [vol%/vol%]	1.5	1.5	1.5	1.0	2.0
비B ^{※2} [vol%/vol%]	0.5	0.5	0.5	0.3	0.7
제 1 농도 ^{※3} [vol%]	50	50	50	43	54
제 2 농도 ^{※4} [vol%]	33	33	33	43	27
제 3 농도 ^{※5} [vol%]	17	17	17	14	19
고형분 농도 [vol%]	49	49	49	53	59

※1 : 「비 A」는, 제 2 입자의 체적 농도에 대한 제 1 입자의 체적 농도의 비를 나타낸다.
 ※2 : 「비 B」는, 제 2 입자의 체적 농도에 대한 제 3 입자의 체적 농도의 비를 나타낸다.
 ※3 : 「제 1 농도」는, 제 1 ~ 제 3 입자의 총 체적에 있어서의 제 1 입자의 체적 농도를 나타낸다.
 ※4 : 「제 2 농도」는, 제 1 ~ 제 3 입자의 총 체적에 있어서의 제 2 입자의 체적 농도를 나타낸다.
 ※5 : 「제 3 농도」는, 제 1 ~ 제 3 입자의 총 체적에 있어서의 제 3 입자의 체적 농도를 나타낸다.

[0222]

[0223] 3. 적층체의 제조

[0224] 두께가 18 μm 인 장척의 동박의 표면에, 바 코터를 사용하여 조성물 1 을 도포하고, 웨트막을 형성하였다. 이어서, 이 웨트막이 형성된 동박을, 110 °C 에서 5 분간, 건조로에 통과시키고 건조시켜 드라이막을 형성하였다. 그 후, 드라이막을 갖는 동박을, 질소 오븐 중에서, 380 °C 에서 3 분간, 가열하였다. 이로써, 동박과, 그 표면에, 입자 1 의 용융 소성물, 입자 4, 입자 5 및 PI1 을 포함하는, 두께가 100 μm 인 폴리머층을 갖는 적층체 1 을 제조하였다.

[0225] 적층체 1 과 동일하게 하여, 조성물 2 ~ 5 로부터, 적층체 2 ~ 5 를 제조하였다.

[0226] 4. 평가

[0227] 4-1. 조성물의 분산성 안정성의 평가

[0228] 각각의 조성물을 용기 중에 25 °C 에서 보관 보존 후, 그 분산성을 육안으로 확인하고, 하기의 기준에 따라서 분산 안정성을 평가하였다.

[0229] [평가 기준]

[0230] ○ : 응집물이 시인되지 않는다.

[0231] △ : 용기 바닥부에도 응집물이 침전되어 있는 것이 시인된다. 전단을 가하여 교반하면 균일하게 재분산된다.

[0232] × : 용기 바닥부에도 응집물이 침전되어 있는 것이 시인된다. 전단을 가하여 교반해도 재분산이 곤란하다.

[0233] 4-2. 적층체의 박리 강도의 평가

[0234] 각각의 적층체로부터 직사각형상 (길이 100 mm, 폭 10 mm) 의 시험편을 잘라냈다. 그리고, 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치를 고정시키고, 인장 속도 50 mm/분, 길이 방향의 편단으로부터 시험편에 대해 90° 로, 동박과 폴리머층을 박리시켰다.

[0235] 그리고, 이 때에 가해지는 최대 하중을 박리 강도 (N/cm) 로서 측정하고, 이하의 기준에 따라서 평가하였다.

[0236] [평가 기준]

[0237] ○ : 15 N/cm 이상

[0238] △ : 10 N/cm 이상 15 N/cm 미만

[0239] × : 10 N/cm 미만

- [0240] 4-3. 적층체의 선풍창 계수의 평가
- [0241] 각각의 적층체에 대하여, 적층체의 동박을 염화제 2 철 수용액으로 에칭에 의해 제거하여 단독의 폴리머층인 시트를 제작하였다. 제작한 시트로부터 가로세로 180 mm 의 사각 시험편을 잘라내고, JIS C 6471 : 1995 에 규정되는 측정 방법에 따라서, 25 °C 이상 260 °C 이하의 범위에 있어서의, 시험편의 선풍창 계수 (ppm/°C) 를 측정하고, 이하의 기준에 따라서 평가하였다.
- [0242] [평가 기준]
- [0243] ○ : 80 ppm/°C 이하
- [0244] △ : 80 ppm/°C 초과 100 ppm/°C 이하
- [0245] × : 100 ppm/°C 초과
- [0246] 4-4. 적층체의 전기 특성의 평가
- [0247] 4-3 과 동일하게 하여 얻은 각각의 시트의 중심부로부터 가로세로 5 cm × 10 cm 의 시험편을 잘라내고, SPDR (스플릿 포스트 유전체 공진) 법으로, 시트의 유전율과 유전 정접 (측정 주파수 : 10 GHz) 을 측정하고, 하기의 기준에 따라서 평가하였다.
- [0248] [유전율의 평가 기준]
- [0249] ○ : 2.4 이하
- [0250] △ : 2.4 초과 2.8 이하
- [0251] × : 2.8 초과
- [0252] [유전 정접의 평가 기준]
- [0253] ○ : 0.0020 이하
- [0254] △ : 0.0020 초과 0.0025 이하
- [0255] × : 0.0025 초과
- [0256] 4-5. 적층체의 열전도율의 평가
- [0257] 4-3 과 동일하게 하여 얻은 각각의 시트의 중심부로부터 가로세로 10 mm × 10 mm 의 시험편을 잘라내고, 그 면 내 방향에 있어서의 열전도율 (W/m·K) 을 측정하고, 하기의 기준에 따라서 평가하였다.
- [0258] [평가 기준]
- [0259] ○ : 3 W/m·K 이상
- [0260] △ : 1 W/m·K 이상 13 W/m·K 미만
- [0261] × : 1 W/m·K 미만
- [0262] 이상의 결과를 정리하여 표 2 에 나타낸다.

표 2

조성물 또는 적층체 번호	1	2	3	4	5
분산 안정성	○	○	△	×	△
박리 강도	○	○	△	×	△
선풍창 계수	○	○	△	×	×
유전율	○	○	△	△	×
유전 정접	△	○	△	△	×
열 전도율	○	○	△	×	×

[0263]

산업상 이용가능성

- [0265] 상기 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 조성물은 분산 안정성이 우수하고, 본 조성물로 형성한 적층체는, F 폴리머, 제 2 입자 및 제 3 입자의 물성을 고도로 발현하고 있고, 박리 강도, 저선팅창성, 전기 특성, 열전도성이 우수하였다.
- [0266] 또한, 2021년 06월 30일에 출원된 일본 특허출원 2021-109686호의 명세서, 특허 청구범위 및 요약서의 전내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.