



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219458 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100115956

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C08J3/11 (2006.01)**
C08L27/16 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 日本
2010/11/10 日本

2010-149717
2010-252376

(71)申請人：大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：石川卓司 ISHIKAWA, TAKUJI (JP)；田中溫子 TANAKA, ATSUKO (JP)；山中拓 YAMANAKA, TAKU (JP)；津田暢彥 TSUDA, NOBUHIKO (JP)；內田一暢 UCHIDA, KAZUNOBU (JP)；北原隆宏 KITAHARA, TAKAHIRO (JP)；深谷倫行 FUKATANI, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 63 頁

(54)名稱

含氟聚合物之有機溶膠組成物

(57)摘要

本發明係即使含有高含量之 PTFE 粒子者，也可提供安定的有機溶膠組成物。本發明係含有 PTFE 粒子(A)與聚合物(B)與有機溶劑(S)的有機溶膠，其中(1)聚合物(B)可溶於有機溶劑(S)，(2) PTFE 粒子(A)之含量為 PTFE 粒子(A)與聚合物(B)之合計量之 50 質量%以上，(3)PTFE 粒子(A)與聚合物(B)之合計固體成分濃度在 5 質量%的狀態下，48 小時後之 PTFE 粒子的沈降率為 60%以下的 PTFE 粒子之有機溶膠組成物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219458 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100115956

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C08J3/11 (2006.01)**
C08L27/16 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 日本
2010/11/10 日本

2010-149717
2010-252376

(71)申請人：大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：石川卓司 ISHIKAWA, TAKUJI (JP)；田中溫子 TANAKA, ATSUKO (JP)；山中拓 YAMANAKA, TAKU (JP)；津田暢彥 TSUDA, NOBUHIKO (JP)；內田一暢 UCHIDA, KAZUNOBU (JP)；北原隆宏 KITAHARA, TAKAHIRO (JP)；深谷倫行 FUKATANI, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 63 頁

(54)名稱

含氟聚合物之有機溶膠組成物

(57)摘要

本發明係即使含有高含量之 PTFE 粒子者，也可提供安定的有機溶膠組成物。本發明係含有 PTFE 粒子(A)與聚合物(B)與有機溶劑(S)的有機溶膠，其中(1)聚合物(B)可溶於有機溶劑(S)，(2) PTFE 粒子(A)之含量為 PTFE 粒子(A)與聚合物(B)之合計量之 50 質量%以上，(3)PTFE 粒子(A)與聚合物(B)之合計固體成分濃度在 5 質量%的狀態下，48 小時後之 PTFE 粒子的沈降率為 60%以下的 PTFE 粒子之有機溶膠組成物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關增大聚四氟乙烯（PTFE）粒子之含有比例的有機溶膠組成物。

【先前技術】

使細纖維（fibril）形成性之高分子量PTFE粒子分散於有機溶劑中的有機溶膠，可作為例如製造鋰電池等之蓄電裝置之電極時的電極合劑使用。

這種高分子量PTFE粒子之有機溶膠係當PTFE粒子之濃度變高時，成為安定性變得非常差，充其量僅有25質量%濃度者可得到安定。因此，嘗試將PTFE變性提供高濃度的有機溶膠。

其方向為提案使用以細纖維形成性之高分子量PTFE作為芯部，而殼部作為非細纖維形成性聚合物之芯-殼粒子的方法（專利文獻1~4）、具有聚氟烷基之丙烯酸系單體之極少量進行共聚合而變性的方法（專利文獻5）。

但是即使此等專利文獻所得之有機溶膠中之變性PTFE粒子的比例僅可得到30質量%。

此外，提案併用PTFE粒子與其他的氟樹脂。例如併用未變性PTFE與四氟乙烯（TFE）-六氟丙烯（HFP）之共聚合物（FEP）的方法（專利文獻6）、高分子量PTFE與FEP或PFA之混合物的水性分散體或有機溶膠（專利文獻7）與高分子量PTFE等之結晶質氟聚合物粒子與偏二氟乙烯（

VdF)系聚合物等之非晶質氟樹脂進行混合後的有機溶膠(專利文獻8)。

但是專利文獻6中,PTFE/FEP之比例僅為30/70(質量比),超過該值時會產生凝集。專利文獻7中,被調製成有機溶膠者僅為10質量%以下之未變性PTFE,此外,雖記載未變性PTFE與PFA為50/50(質量比)之混合物,但是僅能以水性分散體存在。

專利文獻8所記載的有機溶膠係以將PTFE粒子之乳膠與非晶質或結晶性較低之氟樹脂粒子的乳膠混合後進行凝析,乾燥後分散於有機溶劑的乳膠混合方法、或將PTFE粒子與非晶質氟樹脂粒子在乾燥狀態下乾式摻合,接著分散於有機溶劑的方法來製造。乾式摻合法可製造固體成分中之PTFE的比例超過50質量%的有機溶膠,但是因乾式摻合,PTFE粒子產生凝集或纖維化,使粒徑變大,無法以一次粒子的狀態存在,安定性差。此外,乳膠混合法仍是與以往同樣,2次粒子之發生比例變多,PTFE粒子之比例在20質量%以內沈降安定性優異。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]特開昭62-109846號公報

[專利文獻2]特開平2-158651號公報

[專利文獻3]特開平4-154842號公報

[專利文獻4]國際公開第96/012764號說明書

[專利文獻 5] 特開昭 63-284201 號公報

[專利文獻 6] 特公昭 48-27549 號公報

[專利文獻 7] 特開平 10-53682 號公報

[專利文獻 8] 特表 2008-527081 號公報

【發明內容】

[發明概要]

[發明欲解決的課題]

如此，以習知方法調製 PTFE 粒子之有機溶膠時，PTFE 粒子之含量超過 30 質量 % 時，PTFE 粒子產生凝集，有機溶膠形成不安定。又，即使 30 質量 % 以下之安定的 PTFE 有機溶膠，但是例如作為電極合劑用之漿料時，與電極活物質材料等進行剪切混合或再與補助黏結劑溶液混合時，無法避免 PTFE 粒子產生凝集或細纖維化的問題。

本發明的目的係即使含有高量之 PTFE 粒子者，也可提供安定的有機溶膠組成物。

[解決課題的手段]

換言之，本發明係有關一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子 (A)、聚合物 (B) 及有機溶劑 (S) 的有機溶膠組成物，

(1) 聚合物 (B) 可溶於有機溶劑 (S)，

(2) 聚四氟乙烯粒子 (A) 之含量為聚四氟乙烯粒子 (A) 與聚合物 (B) 之合計量之 50 質量 % 以上，

(3) 聚四氟乙烯粒子 (A) 與聚合物 (B) 之合計固形分濃度為 5 質量 % 的狀態下，48 小時後之聚四氟乙烯粒子之沉降率為 60 % 以下。

又，本發明係有關一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子 (A)、聚合物 (B) 及有機溶劑 (S) 的有機溶膠組成物，

(1) 聚合物 (B) 可溶於有機溶劑 (S)，

(2) 超音波衰減光譜之斜率為 +0.50 以上。

但是超音波衰減光譜係由對於固形分濃度為 12 質量 % 之有機溶膠組成物，使用超音波衰減法，以 3~100MHz 的頻率測定的衰減率而得。

又，本發明係有關一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子 (A)、聚合物 (B) 及有機溶劑 (S) 的有機溶膠組成物，

(1) 聚合物 (B) 可溶於有機溶劑 (S)，

(2) 飽和紅外線透過率之變化率為 5.0 % 以下者。

但是飽和紅外線透過率之變化率係由紅外光強度計算得到，該紅外光強度係對於固形分濃度為 5 質量 % 之有機溶膠組成物，在光路長為 2.2mm，離心力為 2300G，以 25℃ 一邊進行離心分離一邊進行測定而得到者。

又，本發明係有關一種不溶於有機溶劑 (S) 之氟系樹脂粒子 (X) 之有機溶膠組成物的製造方法，其特徵係含有：

混合不溶於有機溶劑 (S) 之氟系樹脂粒子 (X) 之水

性分散體與可溶於有機溶劑（S）之聚合物（B）之水性分散體的步驟（I）；

於所得之混合水性分散體中添加可溶於水之凝析用有機溶劑（D），使不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）及聚合物（B）凝析的步驟（II）；

將所得之不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）及聚合物（B）之含水凝析物（E）與液層分離的步驟（III）；

對所得之含水凝析物（E）與有機溶劑（S）進行混合、攪拌，使含水凝析物（E）分散的步驟（IV）；及

由所得之含水有機分散體（F）中除去水分的步驟（V）。

[發明效果]

本發明之PTFE有機溶膠組成物係安定含有PTFE粒子，本發明之PTFE有機溶膠組成物作為黏結劑形成塗膜時，具有可提高與基材之密著性的優異特性。

[實施發明的形態]

本發明之PTFE有機溶膠組成物，其係含有PTFE粒子（A）、聚合物（B）及有機溶劑（S）的有機溶膠組成物，

（1）聚合物（B）可溶於有機溶劑（S），

（2）PTFE粒子（A）之含量為PTFE粒子（A）與聚合

物 (B) 之合計量之 50 質量 % 以上 ,

(3) PTFE 粒子 (A) 與聚合物 (B) 之合計固形分濃度為 5 質量 % 的狀態下 , 48 小時後之 PTFE 粒子之沉降率為 60 % 以下。

以下詳述各成分及要件。

(A) PTFE 粒子

PTFE 係標準比重 (SSG) 為 2.130~2.230 者較佳 , 可為細纖維形成性者或非細纖維形成性者。

PTFE 無法熔融加工 , 且形成細纖維化 , 因此其分子量無法以凝膠滲透色譜 (GPC) 等通常之分子量測定法測定。因此 , 以往標準比重 (SSG) 作為分子量之基準來使用。標準比重係以 ASTM D 4895-89 規定 , 數值越小 , 表示分子量越大。例如專利文獻 6 所記載之未變性 PTFE 之標準比重為 2.20~2.29。

本發明使用之 PTFE 的標準比重較佳為 2.230 以下 , 更佳為 2.130~2.200。標準比重超過 2.230 時 , 換言之 , 成為低分子量時 , 不易形成細纖維化。標準比重小於 2.130 之高分子量的 PTFE , 雖然未失去高分子量 PTFE 本質上的細纖維形成性 , 但是製造困難且不實際。

又 , 細纖維形成性也有以另外觀點之 380°C 下的比熔融黏度 (ASTM 1238-52T) 進行評價的情形。本發明中 , 「非細纖維形成性」之基準係 380°C 下的比熔融黏度為 1×10^7 poise 以下 , 1×10^6 poise 以下。下限通常為 5×10^2 poise

又，細纖維形成性也有以另外的觀點之由熔融押出壓力進行評價的情形。此值較大時，評價為細纖維形成性高，此值較小時，評價為細纖維形成性低。本發明中，「非細纖維形成性」之基準係汽缸與模具之截面積比（reduction ratio）1600下之圓柱押出壓力為70MPa以下、60MPa以下及50MPa以下者在有機溶膠組成物製造時不易產生凝集，故較佳。下限通常為5MPa，但是可依用途或目的來適當選擇，無特別限定。

（A1）細纖維形成性PTFE

高分子量（通常SSG為2.230以下）之TFE的單獨聚合物，且未經變性者（以下也稱為「未變性PTFE」）為代表例。如上述，細纖維形成性之PTFE係目前為止以高含量納入有機溶膠中較困難的PTFE粒子。

（A2）非細纖維形成性PTFE

是否為非細纖維形成性可以上述基準來評價。具體而言，例如有專利文獻5等所記載之變性用單體為2質量%以下經共聚合的單體變性PTFE、低分子量（SSG大）PTFE、專利文獻1~4等所記載之細纖維形成性PTFE之芯與非細纖維形成性之樹脂的殼所構成的芯-殼複合粒子等。

本發明之有機溶膠組成物不論是細纖維形成性或非細纖維形成性，推測PTFE粒子係以一次粒子的狀態存在於有

機溶膠中。此外，「以一次粒子的狀態存在於有機溶膠中」並不是要求全部的PTFE粒子為一次粒子，而是PTFE粒子（A）之含量（PTFE粒子（A）與聚合物（B）之合計量中之PTFE粒子（A）的含量。以下相同）為50質量%以上的狀態下，安定存在於有機溶膠中即可（後述之「48小時後之PTFE粒子的沈降率為60質量%以下」），雖然不明確，但是表示幾乎無凝集的PTFE粒子（具有5 μ m以上之粒徑的PTFE粒子）。再以另外的方法敘述時，表示藉由光散射法測定粒徑，平均粒徑為5 μ m以下，更佳為1 μ m以下的組成物。此外，全PTFE粒子中之30質量%以上，又50質量%以上為一次粒子即可。

使用之PTFE水性分散體之PTFE粒子的平均一次粒徑在50~500nm的範圍時，從有機溶膠之安定性、再分散性良好的觀點較佳。更佳為50~400nm，更佳為100~350nm。

又，與他材混合時，PTFE粒子之平均一次粒徑較小者，從容易混合、均勻分散的觀點較佳，在50~400nm之範圍較佳。更佳為50~300nm，更佳為50~250nm。

具體而言，與天然黑鉛、人造黑鉛、活性碳等碳材料之混合或與如乙炔黑或導電碳黑（KETJEN BLACK）之導電性碳材料之混合、與鋰2次電池或鋰離子電容器等所使用之含有鋰過渡金屬複合氧化物或含有鋰之磷酸等之正極物質之混合等時，PTFE粒子之平均一次粒徑較小可調製更均勻的電極合劑漿料，故較佳，在50~400nm之範圍內較佳。更佳為50~300nm，更佳為50~250nm。

又，PTFE水性分散體中含有或不含分散安定劑，均可製造上述有機溶膠，也可使用下述市售的PTFE水性分散體。例如有由Dyneon, LLC之DYNEON（註冊商標）TF 5032 PTFE、DYNEON（註冊商標）TF 5033 PTFE、DYNEON（註冊商標）TF 5035 PTFE、或DYNEON（註冊商標）TF 5050 PTFE、及由E.I. du Pont de Nemours & Co.之鐵氟龍（註冊商標）（TEFLON）PTFE GRADE 30及鐵氟龍（註冊商標）（TEFLON）PTFE GRADE 307A、及由大金工業（股）之聚氟龍（註冊商標）D-1E、聚氟龍（註冊商標）D-210C等。

本發明之有機溶膠組成物係可以高含量安定含有目前為止不易以高含量含有於有機溶膠中的細纖維形成性的PTFE粒子。

本發明之有機溶膠組成物以不含有四氟乙烯（TFE）-六氟丙烯（HFP）共聚合物（FEP）較佳。

（B）聚合物

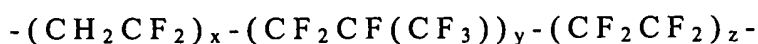
聚合物（B）只要是可溶解於有機溶膠組成物之1成分的有機溶劑（S）者時，即無特別限定，可為氟系之樹脂或橡膠（B1）或非氟系之樹脂或橡膠（B2），可配合有機溶劑（S）之種類、有機溶膠組成物之用途或製造條件來適當選擇。

氟系樹脂或橡膠（B1）例如有VdF系聚合物或含氟丙烯酸或甲基丙烯酸系聚合物系聚合物等。含有PTFE或FEP

等之全氟系聚合物係實質上不溶解於有機溶劑（S），因此不包含於聚合物（B）中。

聚合物（B）較佳為樹脂，更佳為氟系樹脂。其中，較佳為VdF系聚合物。VdF系聚合物可為VdF之單獨聚合物（PVdF）或VdF共聚合物。可與VdF共聚合的單體，例如有TFE、HFP、全氟（烷基乙烯基醚）（PAVE）、CTFE、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFRf}$ （Rf係碳數1~10之全氟烷基）等之1種或2種以上。

聚合物（B）更佳為VdF共聚合物。VdF共聚合物例如含有40莫耳%以上之VdF的共聚合物可溶解於非氟系有機溶劑，故較佳，特別是式：



（式中，x係40~85，y係0~10，z係1~60。但是 $x+y+z=100$ ）表示之共聚合物作為電極合劑用聚合物使用時，在耐氧化性、與集電體之密著性方面良好，故較佳。具體而言，較佳為選自VdF／TFE共聚合物、及TFE／HFP／VdF共聚合物所成群之至少1種的共聚合物。

含氟丙烯酸或甲基丙烯酸系聚合物，例如含有碳數4~8之全氟烷基之丙烯酸或甲基丙烯酸系聚合物，例如有 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ （n係整數1~4，Rf係碳數4~6之全氟烷基）與可共聚合之非氟系單體的共聚合物、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ （n係整數1~4，Rf係碳數4~6之全氟烷基）與可共聚合之非氟系單體的共聚合物等，與非氟系單體共聚合係在變得易溶解於非氟系有機溶劑或作為塗膜

時，與基材之密著性良好的方面，較佳。可共聚合之非氟系單體例如有甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、*n*-丙基丙烯酸酯、*n*-丙基甲基丙烯酸酯、異丙基丙烯酸酯、異丙基甲基丙烯酸酯、月桂基丙烯酸酯、硬脂基丙烯酸酯、苜基丙烯酸酯等之 α, β -乙烯性不飽和羧酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、3-羥基丙基甲基丙烯酸酯等之 α, β -乙烯性不飽和羧酸之羥基烷酯、二乙二醇甲基丙烯酸酯之 α, β -乙烯性不飽和羧酸之烷氧基烷酯、丙烯酸醯胺、羥甲基甲基丙烯酸醯胺等之 α, β -乙烯性不飽和羧酸醯胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、依康酸、馬來酸酐、馬來酸、富馬酸、巴豆酸等之 α, β -乙烯性不飽和羧酸、苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、乙烯基吡咯烷酮、烷基乙烯基醚、吡咯等。

非氟系樹脂或橡膠（B2）無特別限定，可配合有機溶劑（S）之種類、有機溶膠組成物之用途或製造條件來適當選擇。例如非氟系樹脂例如有聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、羧基甲基纖維素或其鹽、羧基乙基纖維素或其鹽、羧基丁基纖維素或其鹽、環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚環氧乙烷或其衍生物、聚甲基丙烯酸或其衍生物、聚丙烯酸或其衍生物等。作為電極合劑用聚合物係在塗佈後之乾燥・熱處理步驟，非氟樹脂可能殘存於塗佈膜時，較佳為耐熱性優異樹脂的聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺。此外，在塗佈後之乾燥・熱處理步驟可完全由塗佈膜中除去非氟樹脂時，

較佳為容易分解的樹脂，較佳為羧基甲基纖維素或其鹽、羧基乙基纖維素或其鹽、羧基丁基纖維素或其鹽、胺基甲酸酯樹脂、聚環氧乙烷或其衍生物、聚甲基丙烯酸或其衍生物、聚丙烯酸或其衍生物。

非氟系橡膠例如有 EPDM 橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠。作為電極合劑用聚合物係可能殘存於塗佈膜時，較佳為丙烯酸橡膠，可除去時，較佳為苯乙烯-丁二烯橡膠。

(S) 有機溶劑

構成本發明之有機溶膠組成物的有機溶劑 (S) 只要是可溶解聚合物 (B) 的有機溶劑時，即無特別限定，可配合聚合物 (B) 之種類、有機溶膠組成物之用途或製造條件來適當選擇。有機溶劑 (S) 係由氟系溶劑與非氟系有機溶劑 (C) 所構成。

聚合物 (B) 為含有氟原子的樹脂時，有機溶劑 (S) 特佳為氟系溶劑，而氟含有率較高的有機溶劑在可溶解聚合物 (B) 方面較佳。

氟系溶劑例如有含氟醚系溶媒、含氟酮系溶劑、含氟醇系溶劑、含氟醯胺系溶劑、含氟酯系溶劑、含氟脂肪族烴系溶劑、含氟芳香族烴系溶劑、含氟鹵化烴系溶劑。有機溶劑 (S) 之氟含有率較高的有機溶劑，例如有含氟醚系溶媒、含氟醇類、含氟脂肪族烴系溶劑、含氟鹵化烴系溶劑。此外，氟系溶劑可混合 2 種或 2 種以上來使用。此組

合可藉由氟系溶劑之物性來適當選擇。

氟系溶劑例如可選自碳原子數 4~10 之氟化烴、氫原子之一部份或全部被氟原子取代之具有至少 1 個以上的氧原子作為環構成原子的雜環化合物、及碳原子數 2~5 之氟烷基胺之至少 1 種氟系溶劑來使用。

(碳原子數 4~10 之氟化烴)

碳原子數 4~10 之氟化烴，具體而言，氫原子之一部份或全部被氟原子取代之 n-丁烷、異丁烷、n-戊烷、異戊烷、新戊烷、n-己烷、異己烷、3-甲基戊烷、新己烷、2,3-二甲基丁烷、n-庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、3-乙基戊烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、2,2,3-三甲基丁烷、n-辛烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、4-甲基庚烷、3-乙基己烷、2,2-二甲基己烷、2,3-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3,3-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、2-甲基-3-乙基戊烷、3-甲基-3-乙基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,3-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷、2,2,3,3-四甲基丁烷、n-壬烷、2-甲基辛烷、3-甲基辛烷、4-甲基辛烷、2,4-二甲基庚烷、2,5-二甲基庚烷、2,6-二甲基庚烷、2,6-二甲基庚烷、2,2,5-三甲基己烷、2,3,5-三甲基己烷、3,3-二乙基戊烷、n-癸烷、2-甲基壬烷、3-甲基壬烷、4-甲基壬烷、5-甲基壬烷、2,4-二甲基辛烷、2,5-二甲基辛烷、2,6-二甲基辛烷、2,7-二甲基辛烷、3,6-二甲基辛烷、4-

丙基庚烷、2,2,6-三甲基庚烷、2,4,6-三甲基庚烷、3,3,5-三甲基庚烷、3,4-二乙基己烷、2,2,3,4-四甲基己烷、3,3,4,4-四甲基己烷等。

(氫原子之一部份或全部被氟原子取代之具有至少1個以上的氧原子作為環構成原子的雜環化合物)

氫原子之一部份或全部被氟原子取代之具有至少1個以上的氧原子作為環構成原子的雜環化合物，具體而言，例如有四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、2-乙基四氫呋喃、2-丙基四氫呋喃、2-丁基四氫呋喃、四氫吡喃、2-甲基四氫吡喃、2-乙基四氫吡喃、2-丙基四氫吡喃、2-丁基四氫吡喃等之氫原子之一部份或全部被氟原子取代之雜環化合物。

(碳原子數2~5之氟烷基胺)

碳原子數2~5之氟烷基胺係氫原子之一部份或全部被氟原子取代之氟烷基胺。這種氟烷基胺具體例係氫原子之一部份或全部被氟原子取代之甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、戊胺、異戊胺、二戊胺、三戊胺、四戊胺、四己胺等。

(C) 非氟系有機溶劑

有機溶劑(S)較佳為非氟系有機溶劑(C)。非氟系

有機溶劑（C）只要是可溶解聚合物（B）的有機溶劑時，即無特別限定，可配合聚合物（B）之種類、有機溶膠組成物之用途或製造條件來適當選擇。例如有醚系溶媒、酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑、脂肪族烴系溶劑、芳香族烴系溶劑、鹵化烴系溶劑，從聚合物（B）之溶解性良好的觀點，較佳為選自由酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑及脂肪族烴系溶劑所成群之至少1種。

酮系溶劑例如有甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮等；醇系溶劑例如有甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、n-丁醇、s-丁醇、t-丁醇等；醯胺系溶劑例如有N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、二甲基乙醯胺（DMAC）、二甲基甲醯胺（DMF）等；酯系溶劑例如有乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯等；脂肪族烴系溶劑例如有己烷、石油醚等；芳香族烴系溶劑例如有苯、甲苯、二甲苯等；鹵化烴系溶劑例如有四氯化碳、三氯乙烯等。此外，單獨時不易溶解聚合物（B）的有機溶劑，例如有四氯化碳、三氯乙烯、二異丁酮，藉由少量添加油溶性的界面活性劑也可形成有機溶膠。此等可配合本發明之有機溶膠組成物之使用領域或目的來適當選擇。電池之電極製造用時，特佳為N-甲基-2-吡咯烷酮。此外，其他較佳者例如有二甲基乙醯胺。換言之，有機溶劑（S）較佳為N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙醯胺。更佳為N-甲基-2-吡咯烷酮。

本發明之有機溶膠組成物中，固體成分中之PTFE粒子（A）之含量無特別限定，較佳為20%以上，更佳為30%以上，更佳為40%以上，特佳為50質量%以上。以往，PTFE粒子為50質量%以上，且安定存在的有機溶膠仍未知。其中更佳之PTFE粒子之含量係60質量%以上，更佳為80質量%以上，又，從防止因有機溶膠製造時之攪拌的剪切力使PTFE之纖維化造成PTFE凝集的觀點，較佳為95質量%以下，更佳為80質量%以下。

本發明之有機溶膠組成物中之固體成分（PTFE粒子（A）與聚合物（B）之合計）之濃度可配合有機溶膠組成物之用途或製造條件來適當選擇，通常為1~40質量%，較佳為選自5~20質量%之範圍。

本發明之PTFE有機溶膠組成物必須係PTFE粒子（A）與聚合物（B）之合計固體成分濃度為5質量%的狀態下，48小時後之PTFE粒子之沈降率為60%以下。

其中，「48小時後之PTFE粒子之沈降率」係指PTFE粒子（A）與聚合物（B）之合計之固體成分濃度為5質量%的有機溶膠組成物8ml置入股份公司maruemu製、透明螺旋玻璃管No.3（容量10ml）中，使用BRANSONIC註冊商標B-521、BRANSON CLEANING EQUIPMENT COMPANY公司製之超音波洗淨器，進行超音波照射30分鐘後，靜置48小時後，取上澄液，測定該上澄液之固體成分濃度，接著依據下式算出PTFE粒子（A）之沈降率。但是上澄液中，聚合物（B）係假設為全部溶解於有機溶劑（S）者。

PTFE沈降率(%) = [{PTFE之初期濃度 - (靜置48小時後之上澄液的固體成分濃度 - 聚合物(B)之初期濃度) }] / PTFE之初期濃度 × 100

PTFE之初期濃度：由沈降率試驗用之有機溶膠組成物的固體成分濃度與藉由固體NMR測定之沈降率試驗用之有機溶膠組成物中的聚四氟乙烯粒子(A)與聚合物(B)之組成比計算，得到PTFE的初期濃度。

靜置48小時後之上澄液的固體成分濃度：採取靜置後之上澄液，以150℃加熱約3小時後，由經秤量之固體成分的質量，以上述水性分散體或有機溶膠之質量與固體成分之質量之比例計算得到。

聚合物(B)之初期濃度：由沈降率試驗用之有機溶膠組成物的固體成分濃度與藉由固體NMR測定之沈降率試驗用之有機溶膠組成物中的聚四氟乙烯粒子(A)與聚合物(B)之組成比計算得到聚合物(B)之初期濃度。

48小時後之PTFE粒子之沈降率較低者為佳，因此較佳為60%以下，更佳為50%以下。

本發明之PTFE粒子之有機溶膠組成物係含有聚四氟乙烯粒子(A)、聚合物(B)及有機溶劑(S)的有機溶膠組成物，

(1) 聚合物(B)可溶於有機溶劑(S)，

(2) 飽和紅外線透過率之變化率為5.0(%)以下者。

但是飽和紅外線透過率之變化率係針對固體成分濃度

為5質量%之有機溶膠組成物，由以光路長為2.2mm，離心力為2300G，一邊以25℃進行離心分離一邊測定之紅外光強度計算得到。

飽和紅外線透過率之變化率為5.0%以下時，分散安定性良好，未看見2次凝集之PTFE粒子沈澱，可繼續良好的貯藏狀態。

離心力為2300G的狀態進行離心分離時，PTFE粒子之分散安定性越低的有機溶膠組成物，其2次凝集的PTFE粒子越容易被離心分離。因此，分散安定性較低之有機溶膠組成物之飽和紅外線透過率的變化率變高。上述飽和紅外線透過率之變化率超過5.0%時，由有機溶膠組成物進行2次凝集的PTFE粒子可看見沈澱，造成貯藏安定性降低。紅外線透過率及飽和紅外線透過率之變化率之具體的計算方法如後述。

上述飽和紅外線透過率之變化率較低者為佳，更佳為4.0%以下，更佳為3.0%以下，更佳為2.0%以下。

本發明之聚四氟乙烯粒子的有機溶膠組成物係由離心分離開始至終了為止之紅外線透過率的平均變化率，較佳為6.0%/小時以下。紅外線透過率之平均變化率為6.0%/小時以下時，分散安定性良好，未看見2次凝集之PTFE粒子沈澱，可繼續良好的貯藏狀態。更佳為5.0%/小時以下，更佳為4.0%/小時以下。

紅外線透過率之平均變化率之具體的計算方法如後述。

有機溶膠中之PTFE粒子之分散狀態及粒子分布狀態係可以對有機溶膠進行離心分離處理時之紅外線透過率為尺度來掌握。以紅外線透過率作為尺度使用時，可用於對有機溶膠中之PTFE粒子之分散性以精度良好進行定量，此外，不需極端稀釋，可以固體成分1質量%以上之濃度的溶液評價，因此也可用於組成物之貯藏安定性之評價。

以下具體說明紅外線透過率之測定方法、飽和紅外線透過率之變化率之計算方法等。

（紅外線透過率之計算方法）

紅外線透過率係將波長870nm之紅外光（強度： I_0 ）入射於上述固體成分濃度為5質量%的有機溶膠組成物，然後測定透過該有機溶膠組成物之紅外光強度 I_1 ，所得之值（ $I_1 / I_0 \times 100$ ）。

具體而言，紅外線透過率係藉由下述方法計算得到。

首先，將本發明之聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物調製成合計固體成分濃度（聚四氟乙烯粒子（A）與聚合物（B））成為5重量%之有機溶膠組成物。

合計固體成分濃度為5重量%的有機溶膠組成物可藉由於本發明之有機溶膠組成物中添加有機溶劑（S）等來調製。

光路長為2.2mm之聚醯胺盒（cell）（日本rufuto公司製、型號：110-13429、光路長2.2mm聚醯胺盒）內置入合計固體成分濃度為5重量%之有機溶膠（試料）約0.3ml（

由盒底填充試料約 20mm) ，將該盒設置於可進行離心分離同時可測定紅外線透過率之分散安定性分析裝置 (日本 rufuto 公司製、商品名「Lumisizer611」) 中。

其後，進行離心分離同時由該盒底 (下部) 至 0~25 mm 的範圍內，測定合計固體成分濃度透過試料之紅外光強度 I_1 ，計算得到對於入射紅外光 (波長：870nm、強度： I_0) 之紅外線透過率 $[I_1 / I_0 \times 100]$ 。

紅外線透過率係由測定開始，以 10 秒間隔測定 400 次，合計 4000 秒。

離心分離係在 25℃ 下，提供 2300G 之離心力的狀態下進行。

(飽和紅外線透過率之變化率之計算方法)

飽和紅外線透過率之變化率係表示測定 4000 秒前後之紅外線透過率如何變化的變化率。以式子表示時，飽和紅外線透過率之變化率 (%) = (| 測定終了時之紅外線透過率 - 測定開始時之紅外線透過率 |) / 測定開始時之紅外線透過率 $\times 100$ 。

飽和紅外線透過率之變化率之計算時，紅外光強度係使用在盒 (cell) 之中央部 (由上述分散安定性分析裝置之旋轉中心的距離為 120mm 的位置) 所測定的值。

(紅外線透過率之平均變化率之計算方法)

紅外線透過率之平均變化率係以上述紅外光強度之測

定結果，分別製作由測定開始時至終了時之各測定時間內，分別製作在X軸上描繪距離旋轉中心之距離，在Y軸上描繪紅外線透過率的曲線，分別計算得到由試料之液面上部至下部之部分由測定開始時至終了時被包圍之部分的面積，再予以合計。此作為測定開始時至終了時之4000秒之赤外透過光量的變化量，以每1小時變化量計算所得之值作為紅外線透過率的平均變化率（%/小時）。

本發明之聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子（A）、聚合物（B）及有機溶劑（S）的有機溶膠組成物，

（1）聚合物（B）可溶於有機溶劑（S），

（2）超音波衰減光譜之斜率為+0.50以上者。

但是超音波衰減光譜係由對於固形分濃度為12質量%之有機溶膠組成物，使用超音波衰減法，以3~100MHz的頻率測定的衰減率而得者。

上述超音波衰減光譜之斜率為+0.5以上者時，分散安定性良好，不會看見經2次凝集之PTFE粒子產生沈澱，可繼續良好的貯藏狀態。

PTFE之1次粒子經凝集的2次粒子存在多數時，粒子分布變寬，低頻側之衰減率變大，因此超音波衰減光譜之斜率減少。而PTFE之2次粒子較少，1次粒子較多時，相對的，低頻側之衰減率下降，高頻側之衰減率變大，因此超音波衰減光譜之斜率增加。

超音波衰減光譜之斜率越高越佳，較佳為+0.55以上

，更佳為+0.60以上，更佳為+0.65以上。

超音波衰減法係將超音波照射於懸浮液時，該懸浮液中之粒子相對於溶劑，產生相對運動，但是測定因該運動所產生之音響能量之衰減率對振盪之音響能量，由其特性得到粒度分布的方法。超音波衰減法係測定濃厚溶液之平均粒徑、分布圖型的最佳的方法。此外，使用超音波衰減法之粒度分布測定裝置，例如有日本rufuto公司製的商品名DT-1200等。

上述超音波衰減法係測定室（chamber）上部注入測定用之懸浮液，基本上係在循環的狀態下進行，必要時，可變更循環速度。又，幾乎未發生沈降物之漿料時，停止循環，然後測定。

上述超音波衰減法係由設置於其中一方的振盪子，將3~100MHz之超音波照射於室（chamber）中之懸浮液，設置於另一方的振盪子接收此信號，複數設定之每個頻率測定超音波傳播於懸浮液中經衰減的比例（衰減率），得到衰減率曲線。此曲線稱為超音波衰減光譜。由此超音波衰減光譜之形狀、斜率計算分散狀態或粒子分布狀態，再行評價的方法。

上述超音波衰減法之具體的測定方法，可使用與「色材、75〔11〕，530-537（2002）武田真一著、岡山大學」所記載方法同樣測定。

具體而言，超音波衰減光譜之斜率係依據下述方法計算得到。

首先，調製合計固體成分濃度（聚四氟乙烯粒子（A）與聚合物（B））為12重量%的有機溶膠組成物（試料）。

合計固體成分濃度為12重量%之有機溶膠組成物，可藉由將有機溶劑（S）添加於本發明之有機溶膠組成物中等來調製。

其次，由超音波方式粒度分布測定裝置（例如日本rufuto公司製、商品名DT-1200）之測定室（chamber）上部注入試料，在3~100MHz之間，以下述設定之各頻率測定衰減率。

設定頻率為3.0MHz、3.7MHz、4.5MHz、5.6MHz、6.8MHz、8.4MHz、10.3MHz、12.7MHz、15.6MHz、19.2MHz、23.5MHz、28.9MHz、35.5MHz、43.7MHz、53.6MHz、81.0MHz、99.5MHz。

測定係使用經脫氣後的試料。脫氣操作係在可減壓之裝置中，將試料進行數次重複減壓-常壓後，可靜置數小時，或減壓下，將超音波接觸試料的狀態下或經攪拌脫氣後，靜置數小時。測定係進行複數次，在各測定點，與前次測定之誤差成爲5%以內時，測定終了，採用最終次的測定值。由各測定點之值，在x軸上描繪 \log_{10} （頻率（MHz）），在y軸上描繪衰減率（dB/cm/MHz）製作曲線。由此各測定點藉由最小2乘冪法計算得到1次之近似曲線（回歸直線），此直線之斜率值作爲超音波衰減光譜之斜率（dB/cm/(MHz)²）。

本發明之有機溶膠組成物，其固體成分中之PTFE粒子（A）之含量均無特別限定，較佳為20%以上，更佳為30%以上，更佳為40%以上，特佳為50質量%以上。

更佳之PTFE粒子之含量係60質量%以上，更佳為80質量%以上。又，從防止有機溶膠製造時之攪拌之剪切力造成因PTFE之纖維化產生PTFE凝集的觀點，較佳為95質量%以下，更佳為80質量%以下。

又，本發明之有機溶膠組成物中之固體成分（PTFE粒子（A）與聚合物（B）之合計）的濃度，可依據有機溶膠組成物之用途或製造條件來適當選擇，通常為1~40質量%，更佳為選自5~20質量%之範圍。本發明之任一的有機溶膠組成物中，PTFE粒子（A）、聚合物（B）、有機溶劑（S）係與上述相同。

本發明之有機溶膠組成物係超音波衰減光譜之斜率為+0.50以上，且飽和紅外線透過率之變化率為5.0%以下者較佳。

又，本發明之有機溶膠組成物係聚四氟乙烯粒子（A）與聚合物（B）之合計固體成分濃度在5質量%的狀態下，48小時後之聚四氟乙烯粒子之沈降率為60%以下較佳。

本發明之有機溶膠組成物，特別是用於鋰電池之電極製造時等，使用於不喜水分存在之領域及目的時，實質上無水較佳。具體而言，水分含量（例如可藉由Karl Fischer法測定）較佳為1000ppm以下，更佳為800ppm以下，更佳為500ppm以下，特佳為350ppm以下，最佳為100ppm

以下。

其次，舉本發明之有機溶膠組成物之各成分之組合之特佳的例，但是本發明不限於此等組合。

例 1

(A) PTFE 粒子

SSG : 2.130~2.200

變性之有無 : 無

細纖維形成性 : 無

(B) 聚合物

種類 : VdF系聚合物，特別是選自由PVdF、四氟乙烯／偏二氟乙烯共聚合物(VT)及TFE-HFP-VdF共聚合物(THV)所成群之至少1種的樹脂較佳。更佳為選自由VT及THV所成群之至少1種樹脂。

(C) 非氟系有機溶劑

種類 : 醯胺系溶劑，特別是NMP、DMAC

固體成分濃度 : 5~20質量%

水分含量 : 100ppm以下

本發明係有關不溶於有機溶劑(S)之氟系樹脂粒子(X)之有機溶膠組成物的製造方法。上述本發明之PTFE粒子(A)之有機溶膠組成物，較佳為藉由該製造方法所製造者。

本發明之製造方法係一種不溶於有機溶劑(S)之氟系樹脂粒子(X)之有機溶膠組成物的製造方法，其係含

有：

混合不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）之水性分散體與可溶於有機溶劑（S）之聚合物（B）之水性分散體的步驟（I）；

於所得之混合水性分散體中添加可溶於水之凝析用有機溶劑（D），使不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）及聚合物（B）凝析的步驟（II）；

將所得之不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）及聚合物（B）之含水凝析物（E）與液層分離的步驟（III）；

對所得之含水凝析物（E）與有機溶劑（S）進行混合、攪拌，使含水凝析物（E）分散的步驟（IV）；及

由所得之含水有機分散體（F）中除去水分的步驟（V）。

不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X），例如除PTFE粒子外，尚有四氟乙烯-六氟丙烯共聚合物（FEP）粒子、四氟乙烯-全氟（烷基乙烯基醚）共聚合物（PFA）粒子等。其中較佳為PTFE粒子。

以下，說明各步驟中，不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）之代表例使用PTFE粒子（A）的情形。

（I）混合步驟

PTFE粒子（A）之水性分散體，較佳為以乳化聚合所得之PTFE之一次粒子（粒徑50~500nm）的水性分散體，

固體成分濃度較佳為10~40質量%的範圍。聚合物（B）之水性分散體，較佳為粒徑為50~500nm程度的水性分散體，固體成分濃度較佳為10~40質量%之範圍。

2種水性分散體之混合，除PTFE粒子（A）形成纖維化之強力攪拌外，可為通常的混合方法。

（II）凝析步驟

可溶於凝析步驟（II）所使用之水中的凝析用有機溶劑（D）可與有機溶劑（S）相同或相異。凝析用有機溶劑（D）例如有酮系溶劑、醇系溶劑等，其中酮系溶劑例如有丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮等；醇系溶劑例如有甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、n-丁醇、s-丁醇、t-丁醇等；沸點較低之有機溶劑較佳。

此外，使用有機溶劑（S）作為凝析用有機溶劑（D）時，凝析步驟（II）與分散步驟（IV）各自使用之具體的有機溶劑，可採用不同的有機溶劑。

較佳之凝析用有機溶劑（D），例如有酮系溶劑、醇系溶劑，其中從沸點較低，藉由蒸餾等除去容易的觀點，較佳為有丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮等之酮系溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、n-丁醇等醇系溶劑。

凝析用有機溶劑（D）之添加量只要是PTFE粒子（A）及聚合物（B）之實質上全量會凝析的量時，無特別限

定。例如相對於 PTFE 粒子 (A) 及聚合物 (B) 之水性分散體混合物 100 質量份，可為 10~1000 質量份程度。

又，凝析步驟 (II) 中，為了使下一分離步驟 (III) 容易進行，較佳為添加烴系溶劑 (G)。烴系溶劑 (G) 例如有苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷等較低沸點之烴系溶劑。添加量係相對於 PTFE 粒子 (A) 及聚合物 (B) 之水性分散體混合物 100 質量份，可為 1~100 質量份程度。

(III) 分離步驟

此分離步驟係僅將含水凝析物 (E) 與液狀成分 (凝析用有機溶劑 (D)、烴系溶劑、水等) 進行分離，回收固體成分 (含水凝析物 (E)) 而已。因此分離回收後的凝析物殘存水分，成為含水凝析物 (E)。

分離的方法無特別限定，如上述，未要求精度較高的分離，因此可採用通常的過濾方法、上澄液除去方法等。其中，過濾方法較簡便，故較佳。

(IV) 分散步驟

將所得之含水凝析物 (E) 分散於本發明之有機溶膠組成物之 1 成分之有機溶劑 (S)，可得到含水有機分散體 (F) 的步驟。分散方法除了不進行使 PTFE 粒子 (A) 形成纖維化之強力攪拌外，可為通常的分散混合方法。較佳之分散混合方法例如有機械攪拌法、超音波攪拌法等。

本發明係在分離步驟 (III) 與分散步驟 (IV) 之間，

不需要乾燥（含有水分，將液體乾燥除去）。此外，專利文獻8係將回收後的凝析物經一度乾燥後，分散於有機溶劑中，此方法係將PTFE一次粒子形成纖維化，或產生二次凝集，可得到高PTFE含量，且安定的有機溶膠組成物。

（V）水分除去步驟

水分除去步驟（V）係由含水有機分散體（F）中除去水分的步驟。使用於電池領域等不喜水分混入的領域時，進行水分除去步驟較佳。此步驟係藉由以往熟知的方法，除去水份到依用途或目的之水分含量為止。具體而言，例如有添加可與水共沸的有機溶劑（H）進行加熱，可將水分與有機溶劑（H）一同除去的方法，比水之沸點更高的有機溶劑（S）作為分散溶劑使用。將此蒸餾或濃縮除去水分的方法，吸收水分之可過濾的固體進行分散過濾，除去水分的方法等。

較佳之水分除去方法係添加可與水共沸之有機溶媒（H），進行加熱的方法。有機溶劑（H）例如有苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、乙基苯、丙基苯、異丙苯等之芳香族烴系溶劑；甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮等之酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯等酯系溶劑；1,4-二噁烷等醚系溶劑等，其添加量無特別限定，相對於分散步驟（IV）所得之溶液100質量份，可為1~50質量份程度。加熱溫度係藉由有機溶劑（H）與水之共沸點來適當選擇。

水分之除去程度，特別是使用於鋰電池或電容器之電極製造時等，使用於不喜水分存在之領域及目的時，較佳為實質上無水。具體而言，水分含量（例如可藉由 Karl Fischer法測定）較佳為1000ppm以下，更佳為800ppm以下，更佳為500ppm以下，特佳為350ppm以下，最佳為100ppm以下。

此外，可製造本發明之有機溶膠組成物的方法，例如有將PTFE粒子（A）之水性分散體與可溶於有機溶劑（S）之聚合物（B）的水性分散體經混合後，添加有機溶劑（S）與可與水共沸的有機溶劑（H），進行加熱蒸餾除去水分與有機溶劑（H）後，調製樹脂固體成分濃度的方法等。

本發明之有機溶膠組成物的製造方法中，上述有機溶劑（S）可與上述相同者。有機溶劑（S）較佳為非氟系有機溶劑（C）。

本發明之有機溶膠組成物之製造法係以PTFE粒子為代表進行說明，但是不僅有PTFE粒子，只要是實質上不溶於有機溶劑之全氟粒子時，同樣可使用，例如即使使用含有FEP粒子或PFA粒子等之水性分散體，也同樣可製造有機溶膠組成物。

本發明之有機溶膠組成物係以大量且安定的形態含有PTFE粒子，可用於廣泛領域之許多用途。

例如在電池領域係本發明之有機溶膠組成物分散於NMP中，因此可作為鋰二次電池或電雙層電容器之正極或

負極製作用之電極合劑漿料中之黏結劑成分，或作為對電極提供撥水性的混合劑使用。

在塗料領域，可作為提供滑性、耐污染性、耐腐蝕性、低折射率性等優異的塗膜的被覆材使用。

在樹脂成形領域係作為與熱可塑性、熱硬化性聚合物、彈性體摻合，改善其難燃性、滑動性、撥水、撥油性、耐污染性、耐腐蝕性、耐候性、電特性、黏度等的改質材，或可作為白色顏料使用。

例如有可用於樹脂添加劑、封閉劑、要求低介電率或降低介電損失之印刷基板材料、要求非黏著性之影印機或印表機等OA機器用皮帶、特別是轉印皮帶或轉印、定影皮帶。

【實施方式】

〔實施例〕

其次舉實施例說明本發明，但是本發明不限於此等實施例者。

實施例及比較例中之測定方法係採用以下的方法。

(1) 水性分散體或有機溶膠之固體成分濃度

在玻璃皿 (Schale) 中採取 10g 之 PTFE 等的水性分散體或有機溶膠，以 150°C 加熱約 3 小時後，由秤量後之固體成分的質量，以上述水性分散體或有機溶膠之質量與固體成分之質量之比例計算得到。

(2) 平均粒徑

將 PTFE 水性分散體調整成爲固體成分 0.15 質量 % 後，置入盒 (cell) 中，將入射 550nm 之光時之透過率與藉由透過型電子顯微鏡相片量測定方向徑計算得到之數平均一次粒徑之相關性，統整於校正曲線，由所得之校正曲線與對各試料進行測定之上述透過率來決定。

(3) 標準比重 [SSG]

依據 ASTM D 4895-89，藉由水中置換法進行測定。

(4) 聚合物熔點

藉由 DSC 裝置 (SEIKO 公司製) 測定試料 3mg，以 10℃ / 分鐘之昇溫速度升溫至熔點以上後，以同速度冷卻後，讀取以同速度昇溫之第二回 (second run) 的融解峰，作爲熔點。

(5) 藉由固體 NMR 之有機溶膠組成物中之聚四氟乙烯粒子 (A) 與聚合物 (B) 之組成比之測定

將有機溶膠組成物或有機溶膠組成物之調製時之分離步驟 (III) 所得之含水凝析物 (E)，以 120℃ 真空乾燥，所得之試料使用固體 NMR 裝置 (BRUKER 公司製) 測定，依據所得之光譜之來自 PTFE 與來自聚合物 (B) 之波峰面積比計算得到。

(6) 有機溶膠組成物之紅外線透過率之測定方法 (分散安定性)

光路長為 2.2mm 之聚醯胺盒 (cell) (日本 rufuto 公司製、型號：110-13429、光路長 2.2mm 聚醯胺盒) 內置入有機溶膠 0.3ml (由盒底填充試料約 20mm)，將該盒設置於分散安定性分析裝置 (日本 rufuto 公司製、商品名「Lumisizer611」) 中，進行離心分離，同時由該盒下部至 0~25mm 的範圍內，測定相對於紅外光 (強度： I_0) 之入射，透過懸浮液之紅外光強度 I_1 ，且每次測定均測定紅外線透過率 $[I_1 / I_0 \times 100]$ 。

離心分離係在 25℃ 下，以可提供 2300G 之離心力的轉速 (4000rpm) 進行，紅外線透過率係以 10 秒間隔測定 400 次。測定飽和紅外線透過率之變化率時，測定紅外光的位置係離旋轉中心的距離為 120mm，由光路長 2.2mm 之紅外線透過率，以式 (測定終了時之紅外線透過率 - 測定開始時之紅外線透過率) / 測定開始時之紅外線透過率 $\times 100$ (%) 計算得到。

紅外線透過率之平均變化率係藉由紅外光強度之測定結果，分別製作由測定開始時至終了時之各測定時間，在 X 軸上描繪距離旋轉中心之距離，在 Y 軸上描繪紅外線透過率的曲線，分別計算由試料之液面上部至下部之部分之測定開始時至終了時被包圍之部分的面積，再予以合計。此作為測定開始時至終了時之 4000 秒之赤外透過光量的變

化量，以每1小時變化量計算所得之值作為紅外線透過率的平均變化率（%/小時）。

（7）有機溶膠組成物之超音波衰減光譜之測定方法

採取下述實施例及比較例所調製之PTFE有機溶膠組成物之一部份，以NMP稀釋，使用超音波衰減法粒度分布測定裝置（日本rufuto公司製、商品名DT-1200）測定固體成分濃度為12質量%的有機溶膠，得到超音波衰減光譜。

在3~100MHz之間，以下述設定之各頻率，使用上述DT-1200測定衰減率。設定之頻率為3.0MHz、3.7MHz、4.5MHz、5.6MHz、6.8MHz、8.4MHz、10.3MHz、12.7MHz、15.6MHz、19.2MHz、23.5MHz、28.9MHz、35.5MHz、43.7MHz、53.6MHz、81.0MHz、99.5MHz。測定係使用經脫氣後的試料進行複數次，在各測定點，與前次測定之誤差成爲5%以內時，測定終了，採用最終次的測定值。脫氣係在可減壓之裝置中，置入試料重複數次減壓-常壓後，靜置數小時。由各測定點之值，在x軸上描繪 \log_{10} （頻率（MHz）），在y軸上描繪衰減率（dB/cm/MHz）製作曲線。使用此各測定點之值，藉由最小2乘冪法計算得到1次之近似曲線（回歸直線），由此直線之斜率計算得到超音波衰減光譜之斜率。

調製例1（PTFE粒子之水性分散體之調製）

在內容積6L之附攪拌機之SUS製聚合槽中置入將乳化

劑 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 調整成 0.15 質量 % 濃度之純水 3500g 與粒狀石蠟 100g，然後密閉。進行真空氮取代後，將槽內進行真空吸引。然後，以 85°C、265rpm 攪拌，同時在槽內投入四氟乙烯 (TFE) 0.7MPaG。其次，以氮將溶解有二琥珀酸過氧化物 (DSP) 525mg 之水溶液 20g 壓入槽內。反應管之途中為了避免液體殘留，再以氮壓入水 20g，洗淨配管。然後，使 TFE 壓成爲 0.8MPa，攪拌保持 265rpm，內溫保持 85°C。DSP 導入 1 小時後，將過硫酸銨 (APS) 19mg 溶解於 20g 之純水中，使用氮將此壓入。反應管之途中為了避免液體殘留，再以氮壓入水 20g，洗淨配管。追加投入 TFE，使槽內壓力保持於 0.8MPa。追加單體成爲 1195g 之時點，停止攪拌，槽內吹入氣體，反應終了。槽內進行冷卻，將內容物回收於聚乙烯容器中，得到 PTFE (以下稱爲「PTFE-1」) 粒子之水性分散體。藉由乾燥質量法之水性分散體的固體成分濃度爲 31.4 質量 %。此外，水性分散體之平均一次粒徑爲 0.29 μm 。

爲了測定標準比重及熔點，因此將所得之 PTFE-1 粒子之水性分散體 500ml 以去離子水稀釋成固體成分濃度爲約 15 質量 %，添加硝酸 1ml，直到凝固爲止進行激烈攪拌、凝析，所得之凝集物以 145°C 乾燥 18 小時，得到 PTFE-1 粉末。使用所得之 PTFE-1 粉末，測得標準比重 [SSG] 爲 2.189。藉由 DSC 分析之熔點爲 326.9°C。

調製例 2 (TFE-六氟丙烯 (HFP) -VdF 共聚合物之水性分

散體之調製)

內容積 3L 之附攪拌機之 SUS 製聚合槽中置入 $F(CF_2)_5COONH_4$ 為 3300ppm，且 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 為 200ppm 濃度的純水後，進行密閉。真空氮取代後，槽內進行真空吸引，以針筒真空吸引相當於 400cc 之作爲鏈轉移劑之乙烷同時投入槽內。然後，以 70℃、450rpm 攪拌同時，將 VdF / TFE / HFP 組成比爲 50 / 38 / 12 莫耳 % 之混合氣體單體投入槽內直到 0.39MPaG 爲止。其後，將 10g 之水中溶解有 APS 之 137.2mg 的水溶液以氮壓入，開始反應。反應管之途中避免液體殘留。再以氮壓入水 10g。

追加投入 VdF / TFE / HFP 組成比爲 60 / 38 / 2 莫耳 % 之混合單體，保持槽內壓力。追加單體成爲 346g 的時點，降低攪拌速度，槽內吹入氣體，反應終了。使槽內冷卻，在容器中回收 1708g 之 VdF / TFE / HFP 共聚合物（以下稱爲「THV-1」）粒子的水性分散體。以乾燥質量法之水性分散體的固體成分濃度爲 20.4 質量 %。藉由 NMR 分析共聚合組成，得到 VdF / TFE / HFP = 59.0 / 38.9 / 2.1（莫耳 %），藉由 DSC 分析的熔點爲 145.9℃。

調製例 3（PTFE 粒子之水性分散體之調製）

在內容積 6L 之附攪拌機之 SUS 製聚合槽中置入將乳化劑 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 調整成 0.15 質量 % 濃度之純水 3500g 與粒狀石蠟 100g，然後密閉。以 265rpm 攪

拌同時重複數次真空-氮取代後，將槽內形成氮壓 0.3MPaG。其次使槽內成爲 85℃ 後，以氮將溶解有二琥珀酸過氧化物 (DSP) 722mg 之水溶液 20g 壓入槽內。爲了避免反應管之途中有液體殘留，再以氮壓入水 20g，洗淨配管。然後，攪拌保持 265rpm，內溫保持 85℃。DSP 導入 2 小時後，將槽內以四氟乙烯 (TFE) 取代後，投入 TFE 至 0.7MPaG 爲止。將過硫酸銨 (APS) 16mg 溶解於 20g 之純水中，使用氮將此壓入。反應管之途中爲了避免液體殘留，再以氮壓入水 20g，洗淨配管。追加投入 TFE，使槽內壓力保持於 0.8MPa。追加單體成爲 1195g 之時點，停止攪拌，槽內吹入氣體，反應終了。槽內進行冷卻，將內容物回收於聚乙烯容器中，得到 PTFE (以下稱爲「PTFE-2」) 粒子之水性分散體。藉由乾燥質量法之水性分散體的固體成分濃度爲 31.0 質量%。此外，水性分散體之平均一次粒徑爲 0.23 μ m。

爲了測定標準比重及熔點，因此將所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 500ml 以去離子水稀釋成固體成分濃度爲約 15 質量%，添加硝酸 1ml，直到凝固爲止進行激烈攪拌、凝析，所得之凝集物以 145℃ 乾燥 18 小時，得到 PTFE-2 粉末。使用所得之 PTFE-2 粉末，測得標準比重 [SSG] 爲 2.199。藉由 DSC 分析之熔點爲 327.1℃。

實施例 1 (PTFE-1 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 200mL 燒杯中秤取 PTFE 粒子 (A) : 調製例 1 所得之

PTFE-1 粒子之水性分散體 40.0g 與聚合物 (B) : 調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 61.5g 及己烷 16g 後, 以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 60g, 然後攪拌 3 分鐘。攪拌終了後, 以生成之凝析物與水為主成分的上澄液, 藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 150g, 攪拌 5 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中, 使用蒸發器除去水分, 得到 NMP 中有 PTFE-1 粒子均勻分散的有機溶膠 120g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 18.5 質量%, 以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-1 / THV-1 之質量比為 53 / 47。又, 將此有機溶膠靜置, 並以目視觀察, 結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 2 (PTFE-1 / THV-1 之有機溶膠之調製)

除了使用調製例 1 所得之 PTFE-1 粒子之水性分散體 40.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 41.0g 外, 與實施例 1 同樣調製有機溶膠, 得到 NMP 中有 PTFE-1 粒子均勻分散的有機溶膠 145g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 12.5 質量%。以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。又, 將此有機溶膠靜置, 並以目視觀察, 結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 3 (PTFE-1 / THV-1 之有機溶膠之調製)

除了使用調製例 1 所得之 PTFE-1 粒子之水性分散體

40.0g與調製例2所得之THV-1粒子之水性分散體15.4g外，與實施例1同樣調製有機溶膠，得到NMP中有PTFE-1粒子均勻分散的有機溶膠72g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為19.5質量%。以Karl Fischer法測定的水分濃度為100ppm以下。又，藉由固體NMR之測定之PTFE-1/THV-1的質量比為81/19。將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例4 (PTFE-1/THV-1之有機溶膠之調製)

除了使用調製例1所得之PTFE-1粒子之水性分散體40.0g與調製例2所得之THV-1粒子之水性分散體10.4g外，與實施例1同樣調製有機溶膠，得到NMP中有PTFE-1粒子均勻分散的有機溶膠50g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為27.1質量%。以Karl Fischer法測定的水分濃度為100ppm以下。將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例5 (PTFE-1/THV-1之有機溶膠之調製)

除了使用DMAC約150g取代NMP外，與實施例2同樣調製有機溶膠，得到DMAC中有PTFE-1粒子均勻分散的有機溶膠110g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為16.7質量%。以Karl Fischer法測定的水分濃度為100ppm以下。將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 6 (PTFE-2 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 200mL 燒杯中秤取調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 40.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 41.0g 及己烷 16g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 90g，然後攪拌 4 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加二甲基乙醯胺 (DMAC) 約 190g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 DMAC 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 158g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 12.0 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-2 / THV-1 之質量比為 61 / 39。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 7 (PTFE-2 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 200mL 燒杯中秤取調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 41.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 41.0g 及己烷 19g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 95g，然後攪拌 4 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加二甲基乙醯胺 (DMAC) 約 190g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，

得到 DMAC 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 162g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 12.0 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-2 / THV-1 之質量比為 60 / 40。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 8 (PTFE-2 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 200mL 燒杯中秤取調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 41.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 41.0g 及己烷 19g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 95g，然後攪拌 4 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 190g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 NMP 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 162g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 12.0 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-2 / THV-1 之質量比為 61 / 39。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

參考例 1 (PTFE-1 / THV-1 之有機溶膠之調製)

除了使用調製例 1 所得之 PTFE-1 粒子之水性分散體 10.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 61.5g 外，

與實施例1同樣調製有機溶膠，得到NMP中有PTFE-1粒子均勻分散的有機溶膠70g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為20.1質量%。以Karl Fischer法測定的水分濃度為100ppm以下。將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。由此結果得知，依據本發明之製造方法時，即使PTFE-1粒子之含量較低的情況，也可製造安定性優異的有機溶膠。

比較例1（凍結凝析法之凝析）

混合調製例1所得之PTFE-1粒子之水性分散體5.9g與調製例2所得之THV-1粒子之水性分散體35.0g，得到含有PTFE-1粒子與THV-1粒子（20：80質量比）的混合水性分散體。將此混合水性分散體在冷凍庫中，以-20℃整夜貯藏、冷凍，將凍結後的混合物以室溫溶解，進行過濾分離固體粒子，再以與混合水性分散體之水等量之70℃的去離子水洗淨3次，使洗淨後的固體粒子以90℃、乾燥16小時，將PTFE-1粒子與THV-1粒子進行凝析分離。所得之乾燥混合物為橡膠質的白色固體。此乾燥混合物分散於NMP中，調製固體成分濃度20質量%的有機溶膠。以Karl Fischer法測得之水分濃度為350ppm。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。

比較例2（凍結凝析法之凝析）

除了使用在比較例 1 中將調製例 1 所得之 PTFE-1 粒子之水性分散體 20.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 30.8g 予以混合得到含有 PTFE-1 粒子與 THV-1 粒子（50：50 質量比）的混合水性分散體外，與比較例 1 同樣進行凍結凝析與乾燥，將所得之乾燥混合物（橡膠質之白色固體）分散於 NMP 中，調製固體成分濃度 20 質量%之有機溶膠，但是成爲非常黏膩的凝膠狀的液體。將此有機溶膠靜置，以目視觀察，在 10 日後未觀察到明確的分離層，但是觀察到可以目視識別之大小的粒子。

比較例 3（凍結凝析法之凝析）

除了使用在比較例 1 中將調製例 1 所得之 PTFE-1 粒子之水性分散體 30.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 11.0g 予以混合得到含有 PTFE-1 粒子與 THV-1 粒子（80：20 質量比）的混合水性分散體外，與比較例 1 同樣進行凍結凝析與乾燥，將所得之乾燥混合物（橡膠質之白色固體）分散於 NMP 中，調製固體成分濃度 20 質量%之有機溶膠，但是成爲非常黏膩的凝膠狀的液體。將此有機溶膠靜置，以目視觀察，在 10 日後未觀察到明確的分離層，但是觀察到可以目視識別之大小的粒子。

試驗例 1（分散貯藏安定性）

秤取實施例 1、3、比較例 2、3 各自調製之 PTFE 有機溶膠之一部份，以 NMP 稀釋調製固體成分濃度爲 2 質量%、5

質量%及10質量%的有機溶膠。對此等有機溶膠進行超音波照射30分鐘後，靜置48小時。此外，取各自的上澄液，測定各自之固體成分濃度，計算PTFE粒子之沈降率。結果如表1所示。

〔表1〕

	PTFE/THV (質量比)	初期固體成分濃度 (質量%)	上澄液中之固體成分濃度 (質量%)	PTFE沈降率 (%)
實施例1	50/50	2	1.73	27
		5	4.04	38
		10	—	—
實施例3	80/20	2	1.59	25
		5	3.43	39
		10	5.38	57
比較例2	50/50	2	1.18	82
		5	3.48	61
		10	5.92	82
比較例3	80/20	2	0.67	83
		5	1.01	100
		10	1.97	100

調製例4 (PVdF之水性分散體之調製)

內容積3L之攪拌機之SUS製聚合槽中置入 $F(CF_2)_5COONH_4$ 為3300ppm，且 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 為200ppm濃度的純水後密閉。槽內真空氮取代後，進行真空吸引，以針筒真空吸引相當於48cc之作爲鏈轉移劑之乙烷同時投入槽內。然後，以80℃、450rpm攪拌同時，將VdF氣體單體投入槽內直到1.4MPaG爲止。其後，將在10g之水中溶解有APS之205.8mg的水溶液以氮壓

入，開始反應。反應管之途中避免液體殘留。再以氮壓入水 10 g。

追加投入 VdF 氣體單體，保持槽內壓力。追加單體成爲 241 g 的時點，降低攪拌速度，槽內吹入氣體，反應終了。使槽內冷卻，在容器中回收 1595 g 之 PVdF 粒子的水性分散體。以乾燥重量法之水性分散體的固體成分濃度爲 15.8 質量%。藉由 NMR 分析共聚合組成，得到 VdF=100.0 (莫耳%)，藉由 DSC 分析的熔點爲 162.8℃。

實施例 9 (PTFE / PVdF 之有機溶膠之調製)

在 500 mL 燒杯中秤取 PTFE 粒子 (A)：調製例 3 所得之 PTFE 粒子之水性分散體 40.0 g 與聚合物 (B)：調製例 4 所得之 PVdF 粒子之水性分散體 79.5 g 及己烷 16 g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 95 g，然後攪拌 10 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水爲主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 250 g，攪拌 5 分鐘。將此移至 500 ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 NMP 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 164 g。測得此有機溶膠之固體成分濃度爲 14.4 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度爲 100 ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE / PVdF 之質量比爲 50 / 50。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

調製例 5 (TFE-VdF 共聚合物之水性分散體之調製)

在內容積 3L 之附攪拌機之 SUS 製聚合槽中置入 $F(CF_2)_5COONH_4$ 為 3300ppm，且 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 為 200ppm 濃度的純水後密閉。真空氮取代後，進行真空吸引，以針筒真空吸引相當於 400cc 之作爲鏈轉移劑之乙烷同時投入槽內。然後，以 70℃、450rpm 攪拌同時，將 VdF / TFE 組成比爲 67 / 33 莫耳 % 之混合氣體投入槽內直到 0.39MPaG 爲止。其後，將在 10g 之水中溶解有 APS 之 137.2mg 的水溶液以氮壓入，開始反應。反應管之途中避免液體殘留。再以氮壓入水 10g。

追加投入 VdF / TFE 組成比爲 67 / 33 莫耳 % 之混合單體，保持槽內壓力。追加單體成爲 346g 的時點，降低攪拌速度，槽內吹入氣體，反應終了。使槽內冷卻，在容器中回收 1708g 之 VdF / TFE 共聚合物（以下稱爲「TV-1」）粒子的水性分散體。以乾燥質量法之水性分散體的固體成分濃度爲 20.4 質量 %。藉由 NMR 分析共聚合組成，得到 VdF / TFE = 67.0 / 33.0（莫耳 %），藉由 DSC 分析的熔點爲 145.9℃。

實施例 10 (PTFE-2 / TV-1 之有機溶膠之調製)

在 500mL 燒杯中秤取 PTFE 粒子 (A)：調製例 3 所得之 PTFE 粒子之水性分散體 40.0g 與聚合物 (B)：調製例 5 所得之 TV-1 粒子之水性分散體 60.7g 及己烷 16g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 95g，然後攪拌 10 分

鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 250g，攪拌 5 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 NMP 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 164g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 14.4 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE / TV-1 之質量比為 50 / 50。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 11 (PTFE-2 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 500mL 燒杯中稱取調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 15.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 52.8g 及己烷 19g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 90g，然後攪拌 10 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 160g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 NMP 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 112g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 13.0 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-2 / THV-1 之質量比為 30 / 70。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 12 (PTFE-2 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 500mL 燒杯中秤取調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 20.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 45.3g 及己烷 19g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 90g，然後攪拌 10 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 160g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 NMP 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 113g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 13.0 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-2 / THV-1 之質量比為 40 / 60。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 13 (PTFE-2 / THV-1 之有機溶膠之調製)

在 500mL 燒杯中秤取調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 40.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 60.7g 及己烷 19g 後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮 105g，然後攪拌 10 分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加 NMP 約 250g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 NMP 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 176g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 12.5 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃

度為100ppm以下。藉由固體NMR之測定的PTFE-2 / THV-1之質量比為50 / 50。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 14 (PTFE-2 / THV-1之有機溶膠之調製)

在500mL燒杯中秤取調製例3所得之PTFE-2粒子之水性分散體50.0g與調製例2所得之THV-1粒子之水性分散體19.1g及己烷19g後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮80g，然後攪拌10分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含水凝析物中添加NMP約195g，攪拌30分鐘。將此移至500ml茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到NMP中有PTFE粒子均勻分散的有機溶膠132g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為14.0質量%，以Karl Fischer法測定的水分濃度為100ppm以下。藉由固體NMR之測定的PTFE-2 / THV-1之質量比為80 / 20。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過10日以上也未觀察到分離的層或粒子。

實施例 15 (PTFE-2 / THV-1之有機溶膠之調製)

在500mL燒杯中秤取調製例3所得之PTFE-2粒子之水性分散體40.0g與調製例2所得之THV-1粒子之水性分散體60.7g及己烷19g後，以電動攪拌裝置攪拌。攪拌的狀態下添加丙酮105g，然後攪拌10分鐘。攪拌終了後，以生成之凝析物與水為主成分的上澄液，藉由過濾分離。剩餘之含

水凝析物中添加 DMAC 約 250g，攪拌 30 分鐘。將此移至 500ml 茄型燒瓶中，使用蒸發器除去水分，得到 DMAC 中有 PTFE 粒子均勻分散的有機溶膠 176g。測得此有機溶膠之固體成分濃度為 13.3 質量%，以 Karl Fischer 法測定的水分濃度為 100ppm 以下。藉由固體 NMR 之測定的 PTFE-2 / THV-1 之質量比為 50 / 50。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，結果即使經過 10 日以上也未觀察到分離的層或粒子。

比較例 4（凍結凝析法之凝析）

混合調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 20.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 30.8g，得到含有 PTFE-2 粒子與 THV-1 粒子（50：50 質量比）的混合水性分散體。將此混合水性分散體在冷凍庫中，以 -20℃ 整夜貯藏、冷凍，將凍結後的混合物以室溫溶解，進行過濾分離固體粒子，再以與混合水性分散體之水等量之 70℃ 的去離子水洗淨 3 次，使洗淨後的固體粒子以 90℃、乾燥 16 小時，將 PTFE-2 粒子與 THV-1 粒子進行凝析、分離、乾燥。所得之乾燥混合物為橡膠質的白色固體。此乾燥混合物分散於 NMP 中，調製固體成分濃度 12 質量% 的有機溶膠。溶解係使用電動攪拌裝置，攪拌時間為 30 分鐘。以 Karl Fischer 法測得之水分濃度為 350ppm。又，將此有機溶膠靜置，並以目視觀察，在 10 日後觀察到明確的分離層，作成時觀察到許多可以目視識別之大小粒子的沈澱。

比較例 5（凍結凝析法之凝析）

除了使用在比較例 4 中將調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 30.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 11.0g 予以混合得到含有 PTFE-1 粒子與 THV-1 粒子（80：20 質量比）的混合水性分散體外，與比較例 4 同樣進行凍結凝析與乾燥，將所得之乾燥混合物（橡膠質之白色固體）分散於 NMP 中，調製固體成分濃度 12 質量%之有機溶膠，但是作成時產生相分離，無法得到均勻的分散體。

比較例 6（凍結凝析法之凝析）

除了使用在比較例 4 中將調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 20.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 30.8g 予以混合得到含有 PTFE-2 粒子與 THV-1 粒子（50：50 質量比）的混合水性分散體外，與比較例 4 同樣進行凍結凝析與乾燥，將所得之乾燥混合物（橡膠質之白色固體）分散於 DMAC 中，調製固體成分濃度 12 質量%之有機溶膠，但是成爲非常黏膩的凝膠狀的液體。將此有機溶膠靜置，以目視觀察，在 10 日後觀察到分離層。

作成時觀察到許多可以目視識別之大小粒子的沈澱。

比較例 7（凍結凝析法之凝析）

除了使用在比較例 4 中將調製例 3 所得之 PTFE-2 粒子之水性分散體 20.0g 與調製例 2 所得之 THV-1 粒子之水性分散體 45.3g 予以混合得到含有 PTFE-2 粒子與 THV-1 粒子（40：

60質量比)的混合水性分散體外，與比較例4同樣進行凍結凝析與乾燥，將所得之乾燥混合物(橡膠質之白色固體)分散於DMAC中，調製固體成分濃度12質量%之有機溶膠，但是成爲非常黏膩的凝膠狀的液體。將此有機溶膠靜置，以目視觀察，在10日後觀察到分離層。作成時觀察到許多以目視識別之大小粒子的沈澱。

比較例8(凍結凝析法之凝析)

除了使用在比較例4中將調製例3所得之PTFE-2粒子之水性分散體15.0g與調製例2所得之THV-1粒子之水性分散體52.8g予以混合得到含有PTFE-2粒子與THV-1粒子(30:70質量比)的混合水性分散體外，與比較例4同樣進行凍結凝析與乾燥，將所得之乾燥混合物(橡膠質之白色固體)分散於DMAC中，調製固體成分濃度12質量%之有機溶膠，但是成爲非常黏膩的凝膠狀的液體。將此有機溶膠靜置，以目視觀察，在10日後觀察到分離層。作成時觀察到許多以目視識別之大小粒子的沈澱。

試驗例2

秤取實施例11~13、比較例4、7、8各自調製之PTFE有機溶膠之一部份，以NMP稀釋調製固體成分濃度爲5質量%的有機溶膠。對此等有機溶膠之試驗使用分散安定性分析裝置(日本rufuto公司製、商品名「Lumisizer611」)如上述進行。結果如表2所示。

試驗例 3

秤取實施例 11~14、比較例 4、7、8 各自調製之 PTFE 有機溶膠之一部份，以 NMP 稀釋調製固體成分濃度為 12 質量 % 的有機溶膠。對此等有機溶膠之試驗使用超音波衰減法粒度分布測定裝置（日本 rufuto 公司製、商品名 DT-1200）如上述進行。結果如表 3 所示。

〔表 2〕

	PTFE/THV (質量比)	飽和紅外線透過率之 變化率 (%)	紅外線透過率之平均 變化率 (%/小時)
實施例 11	30/70	2.3	2.7
實施例 12	40/60	1.3	3.8
實施例 13	50/50	2.5	5.9
比較例 8	30/70	4	6.2
比較例 7	40/60	2.6	12.8
比較例 4	50/50	10.5	30.2

〔表 3〕

	PTFE/THV (質量比)	超音波衰減光譜之斜率
實施例 11	30/70	0.52
實施例 12	40/60	0.59
實施例 13	50/50	0.67
實施例 14	80/20	0.93
比較例 8	30/70	0.4
比較例 7	40/60	0.44
比較例 4	50/50	0.49

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100115956

C08J 3/11 (2006.01)

※申請日：100年05月06日

※IPC分類：

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含氟聚合物之有機溶膠組成物

二、中文發明摘要：

本發明係即使含有高含量之PTFE粒子者，也可提供安定的有機溶膠組成物。

本發明係含有PTFE粒子(A)與聚合物(B)與有機溶劑(S)的有機溶膠，其中(1)聚合物(B)可溶於有機溶劑(S)，(2)PTFE粒子(A)之含量為PTFE粒子(A)與聚合物(B)之合計量之50質量%以上，(3)PTFE粒子(A)與聚合物(B)之合計固體成分濃度在5質量%的狀態下，48小時後之PTFE粒子的沈降率為60%以下的PTFE粒子之有機溶膠組成物。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子（A）、聚合物（B）及有機溶劑（S）的有機溶膠組成物，

於（1）聚合物（B）可溶於有機溶劑（S），

（2）聚四氟乙烯粒子（A）之含量為聚四氟乙烯粒子（A）與聚合物（B）之合計量之50質量%以上，

（3）於聚四氟乙烯粒子（A）與聚合物（B）之合計固形分濃度為5質量%的狀態下，48小時後之聚四氟乙烯粒子之沉降率為60%以下。

2.一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子（A）、聚合物（B）及有機溶劑（S）的有機溶膠組成物，

（1）聚合物（B）可溶於有機溶劑（S），

（2）超音波衰減光譜之斜率為+0.50以上，

但是超音波衰減光譜係由對於固形分濃度為12質量%之有機溶膠組成物，使用超音波衰減法，以3~100MHz的頻率測定的衰減率而得。

3.一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係含有聚四氟乙烯粒子（A）、聚合物（B）及有機溶劑（S）的有機溶膠組成物，

（1）聚合物（B）可溶於有機溶劑（S），

（2）飽和紅外線透過率之變化率為5.0%以下者，

但是飽和紅外線透過率之變化率係由紅外光強度計算

得到，該紅外光強度係對於固形分濃度為5質量%之有機溶膠組成物，在光路長為2.2mm，離心力為2300G，以25℃一邊進行離心分離一邊進行測定而得到者。

4.如申請專利範圍第3項之聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其中自離心分離開始至結束為止之紅外線透過率的平均變化率係6.0%/小時以下。

5.如申請專利範圍第2~4項中任一項之有機溶膠組成物，其中聚四氟乙烯粒子(A)之含量為聚四氟乙烯粒子(A)與聚合物(B)之合計量的30質量%以上。

6.如申請專利範圍第2~5項中任一項之有機溶膠組成物，其中聚四氟乙烯粒子(A)之含量為聚四氟乙烯粒子(A)與聚合物(B)之合計量的50質量%以上。

7.如申請專利範圍第1~6項中任一項之有機溶膠組成物，其中聚四氟乙烯粒子(A)為標準比重2.130~2.230的聚四氟乙烯粒子。

8.如申請專利範圍第1~7項中任一項之有機溶膠組成物，其中聚四氟乙烯粒子(A)為未改質的高分子量聚四氟乙烯粒子。

9.如申請專利範圍第1~8項中任一項之有機溶膠組成物，其中有機溶劑(S)為非氟系有機溶劑(C)。

10.如申請專利範圍第1~9項中任一項之有機溶膠組成物，其中有機溶劑(S)為N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙醯胺。

11.如申請專利範圍第1~10項中任一項之有機溶膠組

成物，其中聚四氟乙烯粒子（A）之含量為聚四氟乙烯粒子（A）與聚合物（B）之合計量的95質量%以下。

12.如申請專利範圍第1~11項中任一項之有機溶膠組成物，其中

可溶於有機溶劑（S）的聚合物（B）為偏氟乙烯之單獨聚合物或共聚合物。

13.如申請專利範圍第1~12項中任一項之有機溶膠組成物，其係作為鋰電池之電極或電容器用之電極的黏結劑使用。

14.一種不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）之有機溶膠組成物的製造方法，其特徵係含有：

混合不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）之水性分散體與可溶於有機溶劑（S）之聚合物（B）之水性分散體的步驟（I）；

於所得之混合水性分散體中添加可溶於水之凝析用有機溶劑（D），使不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）及聚合物（B）凝析的步驟（II）；

將所得之不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）及聚合物（B）之含水凝析物（E）與液層分離的步驟（III）；

對所得之含水凝析物（E）與有機溶劑（S）進行混合、攪拌，使含水凝析物（E）分散的步驟（IV）；及

由所得之含水有機分散體（F）中除去水分的步驟（V）。

15.如申請專利範圍第14項之製造方法，其中不溶於有機溶劑（S）之氟系樹脂粒子（X）為聚四氟乙烯粒子。

16.如申請專利範圍第14或15項之製造方法，其中凝析步驟（II）中使用之可溶於水的凝析用有機溶劑（D）為酮系溶劑或醇系溶劑。

17.如申請專利範圍第14~16項中任一項之製造方法，其中凝析步驟（II）中，再添加烴系溶劑（G）。

18.如申請專利範圍第14~17項中任一項之製造方法，其中分離步驟（III）中之分離處理為過濾處理。

19.如申請專利範圍第14~18項中任一項之製造方法，其中於水分除去步驟（V）中，使可與水共沸的有機溶劑（H）共存。

20.如申請專利範圍第14~19項中任一項之製造方法，其中有機溶劑（S）為非氟系有機溶劑（C）。

21.如申請專利範圍第14~20項中任一項之製造方法，其中有機溶劑（S）為N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙醯胺。

22.如申請專利範圍第14~21項中任一項之製造方法，其中可溶於有機溶劑（S）的聚合物（B）為偏氟乙烯之單獨聚合物或共聚合物。

23.一種聚四氟乙烯粒子之有機溶膠組成物，其係以申請專利範圍第14~22項中任一項之製造方法所製造。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無