

(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
2023年11月23日(23.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/224050 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/05 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018338
- (22) 国際出願日: 2023年5月16日(16.05.2023)
- (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 2022-082297 2022年5月19日(19.05.2022) 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: 関川 賢太 (SEKIKAWA Kenta);
〒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). 伊藤 文 (ITO Aya); 〒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). 藤岡 蔵 (FUJIOKA Osamu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 結城 創太 (YUKI Sota); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 渉 (KASAI Wataru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号内神田中央ビル7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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSION, AND AQUEOUS DISPERSION

(54) 発明の名称: 水系分散液の製造方法及び水系分散液

(57) Abstract: Provided are: a method for producing an aqueous dispersion which contains a tetrafluoroethylene-based polymer and has excellent dispersion stability and handleability and from which a molded product having excellent physical properties, such as heat resistance and electrical characteristics (low linear expansion coefficient, low dielectric constant, and low dielectric loss tangent), in particular, an excellent surface appearance such as surface smoothness, can be formed; and the aqueous dispersion. This method for producing an aqueous dispersion comprises: mixing 100 parts by mass of tetrafluoroethylene-based polymer particles having an average particle diameter of 1-10 μm (exclusive of 10) with 5-20 parts by mass of a water-soluble solvent having a surface tension of 20-30 mN/m; and further mixing 80-200 parts by mass of an aqueous solution having a surface tension adjusted to the surface tension of the water-soluble solvent $\pm$ 10 mN/m.

(57) 要約: 耐熱性、電気特性(低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接)等の物性に優れ、特にその表面平滑性等の表面外観に優れる成形物を形成できる、分散安定性及び取扱い性に優れる、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む水系分散液の製造方法、及び係る水系分散液を提供する。平均粒子径が1 μm 以上10 μm 未満であるテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子100質量部と、表面張力が20~30 mN/mである水溶性溶媒5~20質量部とを混合し、さらに前記水溶性溶媒の表面張力 $\pm$ 10 mN/mに表面張力が調整された水溶液80~200質量部と混合する、水系分散液の製造方法。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：水系分散液の製造方法及び水系分散液

技術分野

[0001] 本発明は、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子を含む水系分散液の製造方法、及び水系分散液に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話等の移動体通信機器における高速化、高周波化に対応するため、通信機器のプリント基板の材料には高熱伝導、低線膨張係数、低誘電率かつ低誘電正接である材料が求められ、低誘電率かつ低誘電正接であるテトラフルオロエチレン系ポリマーが注目されている。かかるポリマーを含む絶縁層を形成する材料として、テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と液状分散媒とを含む分散液が知られている。

特許文献1には、平均粒子径0.1 μm 未満のテトラフルオロエチレン系ポリマーとイソプロパノール等の非水系溶剤を含む非水系分散液が提案されている。特許文献2には、分散後の体積平均粒子径が1～50 μm のポリテトラフルオロエチレン、及び水溶性増粘剤を所定量含む水系分散液が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019／163525号

特許文献2：特開2019－052211号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 水系分散液は、それを使用する際に要する設備の汎用性や、塗工等の対象となる基材の選択性が高い。しかし、テトラフルオロエチレン系ポリマーは表面張力が低いため、その粒子は水中分散性が低く、水系分散液が泡立ちやすくなり、塗工等の使用における水系分散液の取扱い性は充分とはいえない

。

かかる課題は、特許文献2のような平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子を用い、その水系分散液中の含有量が高くなると顕著になりやすい。また、かかる水系分散液から形成されるポリマー層等の成形物の表面に欠点が発生しやすく、その表面外観を損ないやすい。

本発明者らは、所定量の特定のテトラフルオロエチレン系ポリマーと所定量の特定の水溶性溶媒とを混合し、次いで所定量の所定の表面張力を有する水溶液と混合すると、粗大粒子の形成が抑制されて分散安定性に優れ、泡立ちが抑制され取扱いやすい水系分散液が得られることを知見した。

また、かかる水系分散液から形成されるポリマー層等の成形物は、テトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れ、特にその表面外観に優れることを見出し、本発明に至った。

本発明の目的は、分散安定性及び取扱い性に優れた水系分散液の製造方法、及び該水系分散液の提供である。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子100質量部と、表面張力が $20\sim 30\text{ mN/m}$ である水溶性溶媒5～20質量部とを混合し、さらに前記水溶性溶媒の表面張力 $\pm 10\text{ mN/m}$ に表面張力が調整された水溶液 $80\sim 200$ 質量部と混合する、水系分散液の製造方法。

[2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の比表面積が $1\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ である、[1]に記載の製造方法。

[3] 前記水溶性溶媒の沸点が 160°C 以下である、[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 前記水溶性溶媒が炭素数1～6のモノオールである、[1]～[3]のいずれか一項に記載の製造方法。

〔５〕 前記水溶液が、ノニオン性界面活性剤を含有する、〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の製造方法。

〔６〕 前記ノニオン性界面活性剤が、親水部位に水酸基を有する、〔５〕に記載の製造方法。

〔７〕 前記水溶性溶媒と前記水溶液の表面張力の差の絶対値が 5 mN/m 以下である、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の製造方法。

〔８〕 平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子 100 質量部と、表面張力が $20\sim30\text{ mN/m}$ である水溶性溶媒 $5\sim20$ 質量部と、ノニオン性界面活性剤と、水 $80\sim200$ 質量部とを含み、パーティクルカウンターで測定される粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子濃度が 100 個/ mL 未満である、水系分散液。

〔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を主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり $10\sim5000$ 個有するテトラフルオロエチレン系ポリマーである、〔８〕に記載の水系分散液。

〔１０〕 前記水溶性溶媒の沸点が 160°C 以下である、〔８〕または〔９〕に記載の水系分散液。

〔１１〕 前記水溶性溶媒が炭素数 $1\sim6$ のモノオールである、〔８〕～〔１０〕のいずれか一項に記載の水系分散液。

〔１２〕 前記ノニオン性界面活性剤を、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子 100 質量部に対し $1\sim15$ 質量部含む、〔８〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の水系分散液。

〔１３〕 前記ノニオン性界面活性剤が、親水部位に水酸基を有する、〔８〕～〔１２〕のいずれか一項に記載の水系分散液。

〔１４〕 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の含有量が 30 質量％超である、〔８〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の水系分散液。

〔１５〕 上記〔８〕～〔１４〕のいずれか一項に記載の水系分散液を基材の表面に配置し加熱して、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーを含むポリマー層を形成し、前記基材で構成される基材層と前記ポリマー層とをこの

順で有する積層体を得る、積層体の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、分散安定性及び取扱い性に優れた水系分散液が得られる。かかる水系分散液からは、テトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れ、特にその表面外観に優れる、塗工層等の成形物を形成できる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下の用語は、以下の意味を有する。

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

粒子のD50は、粒子を水中に分散させ、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-920測定器）を用いたレーザー回折・散乱法により分析して求められる。

「平均粒子径（D90）」は、D50と同様にして求められる、粒子の体積基準累積90%径である。

粒子の比表面積は、ガス吸着（定容法）BET多点法で粒子を測定し算出される値であり、NOVA4200e（Quantachrome Instruments社製）を使用して求められる。

「溶融温度」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である。

「ガラス転移点（Tg）」は、動的粘弾性測定（DMA）法でポリマーを分析して測定される値である。

「粘度」は、B型粘度計を用いて、25℃で回転数が30rpmの条件下で組成物を測定して求められる。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

「チキソ比」とは、組成物の、回転数が30rpmの条件で測定される粘

度 η_1 を、回転数が60rpmの条件で測定される粘度 η_2 で除して算出される値である。それぞれの粘度の測定は、3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

溶媒又は溶液の「表面張力」は、表面張力計を用い、25℃にてウィルヘルミー法で測定した値である。

ポリマーにおける「単位」とは、モノマーの重合により形成された前記モノマーに基づく原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。以下、モノマーaに基づく単位を、単に「モノマーa単位」とも記す。

[0008] 本発明の製造方法（以下、「本法」とも記す。）は、平均粒子径が1 μ m以上10 μ m未満である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。）の粒子（以下、「F粒子」とも記す。）100質量部と、表面張力が20～30mN/mである水溶性溶媒5～20質量部とを混合し、さらに前記水溶性溶媒の表面張力 $\pm$ 10mN/mに表面張力が調整された水溶液80～200質量部と混合する、水系分散液の製造方法である。

[0009] 本法によれば、分散安定性及び取扱い性に優れた水系分散液が得られる。かかる水系分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物は、テトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れ、特にその表面外観に優れる。なお、本明細書において「表面外観に優れる」とは、「表面の荒れが少ない」等の表面平滑性に優れること、又は「表面にスジ、クラックや欠点等がない」等の、視認又は分析機器で観察される外観に優れることのいずれをも包含する。

本法により得られる水系分散液が分散安定性に優れ、泡立ちが抑制され取扱い性に優れる理由は必ずしも明確ではないが、以下の様に考えられる。

[0010] 平均粒子径（D50）が1～10 μ mであるF粒子の水系分散液においては、F粒子表面の濡れやすさとF粒子の凝集性をバランスよく調整するのが

困難で、液中での粗大粒子の形成による分散安定性低下や泡発生による取扱い性低下、及び水系分散液から形成される塗膜（ポリマー層）の外観不良や欠点発生が起きやすい。

本法では、D50が1～10 μ mであるF粒子を、特定の表面張力の水溶性溶媒の特定量と事前に混合する。このことにより、F粒子表面が濡れやすくF粒子の凝集体が解砕されやすくなり、少なくとも一部は解砕されて凝集が高度に解消した状態となると考えられる。続いて、前記水溶性溶媒の表面張力と近接する、特定の表面張力を有する水溶液を混合することで、F粒子が再凝集し難く均一に分散しやすい状態が形成されると推定される。また、特定量の前記水溶性溶媒の存在により水系分散液に泡破効果が付与され、泡の発生が抑制されたと考えられる。かかる傾向は、特定の官能基を有するFポリマー、所定の比表面積を有する特定のF粒子、及び前記水溶性溶媒として炭素数1～6のモノオールを用いるとより顕著になる。

その結果、粗大粒子の形成が抑制されて分散安定性に優れ、泡立ちが抑制され取扱いやすい水系分散液が得られたと考えられる。

[0011] 本発明におけるFポリマーは、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）に基づく単位（以下、「TFE単位」とも記す。）を含むポリマーである。

Fポリマーは、熱溶融性であってもよく、非熱溶融性であってもよい。ここで、熱溶融性のポリマーとは、荷重49Nの条件下、溶融流れ速度が1～1000g/10分となる温度が存在するポリマーを意味する。

熱溶融性であるFポリマーの溶融温度は、180℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。前記Fポリマーの溶融温度は、325℃以下が好ましく、320℃以下がより好ましい。この場合、本法により得られる水系分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物が耐熱性に優れやすい。

[0012] Fポリマーのガラス転移点は、50℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましい。Fポリマーのガラス転移点は、150℃以下が好ましく、125

℃以下がより好ましい。

Fポリマーのフッ素含有量は、70質量%以上が好ましく、72～76質量%がより好ましい。

Fポリマーの表面張力は、16～26 mN/mが好ましい。なお、Fポリマーの表面張力は、Fポリマーで作製された平板上に、JIS K 6768に規定されているぬれ張力試験用混合液（和光純薬社製）の液滴を載置して測定できる。

[0013] Fポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、TFE単位とエチレンに基づく単位とを含むポリマー（ETFE）、TFE単位とプロピレンに基づく単位とを含むポリマー、TFE単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）に基づく単位（PAVE単位）とを含むポリマー（PFA）、TFE単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく単位とを含むポリマー（FEP）が好ましく、PFA及びFEPがより好ましく、PFAがさらに好ましい。これらのポリマーは、さらに他のモノマーに基づく単位を含んでもよい。

PTFEとしては、低分子量PTFE、変性PTFEが挙げられる。

PAVEは、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （以下、「PPVE」とも記す。）が好ましく、PPVEがより好ましい。

[0014] Fポリマーは、酸素含有極性基を有するのが好ましく、水酸基含有基又はカルボニル基含有基を有するのがより好ましく、カルボニル基含有基を有するのがさらに好ましい。この場合、本法により得られる水系分散液は、分散安定性及び取扱い性に優れやすい。また、かかる水系分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物が、耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性や、その表面外観に優れやすい。

水酸基含有基は、アルコール性水酸基を含有する基が好ましく、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ がより好ましい。

カルボニル基含有基は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミ

ド基、イソシアネート基、カルバメート基 ($-\text{OC}(\text{O})\text{NH}_2$)、酸無水物残基 ($-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$)、イミド残基 ($-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ 等) 及びカーボネート基 ($-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$) が好ましく、酸無水物残基がより好ましい。

F ポリマーが酸素含有極性基を有する場合、F ポリマーにおける酸素含有極性基の数は、主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり、 $10 \sim 5000$ 個が好ましく、 $100 \sim 3000$ 個がより好ましい。より具体的には、F ポリマーにおけるカルボニル基含有基の数は、主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり、 50 個以上がより好ましく、 100 個以上が更に好ましい。また、F ポリマーにおけるカルボニル基含有基の数は、 3000 個以下が好ましく、 100 個以下がより好ましい。この場合、上述した作用機構がより高度に発現しやすい。

なお、F ポリマーにおける酸素含有極性基の数は、ポリマーの組成又は国際公開第 $2020/145133$ 号に記載の方法によって定量できる。また、本明細書において、酸素含有極性基を有さない F ポリマーとは、F ポリマーにおける酸素含有極性基の数が主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり 10 個未満である F ポリマーである。

[0015] 酸素含有極性基は、F ポリマー中のモノマーに基づく単位に含まれていてもよく、F ポリマーの主鎖の末端基に含まれていてもよく、前者が好ましい。後者の態様としては、重合開始剤、連鎖移動剤等に由来する末端基として酸素含有極性基を有する F ポリマー、F ポリマーをプラズマ処理や電離線処理して得られる F ポリマーが挙げられる。

[0016] F ポリマーは、TFE 単位及び PAVE 単位を含む、カルボニル基含有基を有するポリマーであるのが好ましく、TFE 単位、PAVE 単位及びカルボニル基含有基を有するモノマーに基づく単位を含み、全単位に対して、これらの単位をこの順に、 $90 \sim 99$ モル%、 $0.99 \sim 9.97$ モル%、 $0.01 \sim 3$ モル% 含むポリマーであるのがさらに好ましい。かかる F ポリマーの具体例としては、国際公開第 $2018/16644$ 号に記載されるポリマーが挙げられる。

カルボニル基含有基を有するモノマーは、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及び5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（以下、「NAH」とも記す。）が好ましく、NAHがより好ましい。

[0017] 本発明において、F粒子のD50は $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満である。F粒子は、中実状の粒子であってもよく、非中空状の粒子であってもよい。F粒子は、nmオーダーの微粒子から形成された二次粒子であってもよい。F粒子のD50は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。F粒子のD50は、 $6\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

また、F粒子のD90は $8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $6\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。F粒子のD90が上記範囲以下であると、上述した作用機構がより発現しやすくなり、粗大粒子の数が少ない水系分散液が得られやすい。

[0018] F粒子の比表面積は、 $1\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $6\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

この場合、本法により得られる水系分散液が分散安定性と取扱い性に優れやすい。また、かかる水系分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物が、耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性や、その表面外観に優れやすい。

F粒子の比表面積が上記範囲内であると、F粒子表面が水溶性溶媒で濡れやすく、F粒子の凝集体が解砕されやすくなり、上述した作用機構がより発現しやすいと考えられる。

[0019] F粒子は、Fポリマーを含む粒子であり、Fポリマーからなるのが好ましい。

F粒子は、溶融温度が $200\sim 325^\circ\text{C}$ である、酸素含有極性基を有する熱溶融性Fポリマーの粒子であるのがより好ましい。この場合、上述した作用機構がより発現されてF粒子の凝集も抑制されやすい。

F粒子は、Fポリマー以外の樹脂や無機化合物を含んでいてもよく、FポリマーをコアとしFポリマー以外の樹脂又は無機化合物をシェルとするコア-シェル構造を形成していてもよく、FポリマーをシェルとしFポリマー以

外の樹脂又は無機化合物をコアとするコア-シェル構造を形成していてもよい。

ここで、F ポリマー以外の樹脂としては、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、マレイミドが挙げられ、無機化合物としては、シリカ、窒化ホウ素が挙げられる。

[0020] F 粒子は、1 種を用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

また、F 粒子は、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子と混合して用いてもよい。F 粒子として、溶融温度が 200～325℃である熱溶融性 F ポリマーの粒子が好ましく、溶融温度が 200～325℃であり、酸素含有極性基を有する熱溶融性 F ポリマーの粒子がより好ましく、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子として、非熱溶融性 PTFE の粒子が好ましい。この場合、熱溶融性 F ポリマーの粒子による凝集抑制作用と、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーのフィブリル化による保持作用とがバランスして、本法により得られる水系分散液の分散性が向上しやすい。また、それから形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物において、非熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーの電気特性が高度に発現されやすい。

[0021] 表面張力が 20～30 mN/m である水溶性溶媒としては、大気圧下、25℃にて液体である化合物であり、沸点が 160℃以下である化合物が好ましく、沸点が 120℃以下である化合物がより好ましい。かかる水溶性溶媒は、水と共沸することが好ましい。なお、本明細書において、水溶性溶媒とは、水に対する溶解度が 100 g/L 以上である溶媒を意味する。

水溶性溶媒は 1 種類を用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。2 種の水溶性溶媒を用いる場合、2 種の水溶性溶媒は、互いに相溶するのが好ましい。

前記水溶性溶媒としては、炭素数 1～6 のモノオールが好ましく、メタノール（23 mN/m）、エタノール（23 mN/m）、1-プロパノール（24 mN/m）、2-プロパノール（22 mN/m）、1-ブタノール（2

5 mN/m)、2-ブタノール (24 mN/m)、イソブタノール (23 mN/m)、1-メトキシ-2-プロパノール (26 mN/m)、2-プロポキシエタノール (27 mN/m)、1-プロポキシ-2-プロパノール (25 mN/m)、2-エトキシエタノール (26 mN/m) がより好ましく、エタノールがさらに好ましい。なお、括弧内の数値は各モノオールの表面張力である。

[0022] 本法では、前記水溶性溶媒の表面張力 ± 10 mN/mに表面張力が調整された水溶液（以下、「水溶液」とも記す。）を用いる。前記水溶性溶媒と水溶液の表面張力の差の絶対値は、5 mN/m以下であるのがより好ましい。また、水溶液の表面張力は、前記水溶性溶媒の表面張力以上であるのが好ましい。

かかる水溶液は、水に界面活性剤を含有させて調製するのが極めて好ましい。界面活性剤としてはノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0023] ノニオン性界面活性剤としては、グリコール系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤又はフッ素系界面活性剤が挙げられる。中でも、親水部位に水酸基を有するノニオン系界面活性剤が好ましく、親水部位としてポリオキシアルキレン構造を、疎水部位としてポリジメチルシロキサン構造を有する、ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサンがより好ましい。

ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサンは、主鎖にポリジメチルシロキサン単位 ($-(CH_3)_2SiO_{2/2}-$) を有してもいてもよく、側鎖にポリジメチルシロキサン単位を有してもいてもよく、主鎖及び側鎖の双方にポリジメチルシロキサン単位を有してもよい。ポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサンは、主鎖にジメチルシロキサンの単位を含み、側鎖にオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサン、又は、主鎖にジメチルシロキサンの単位を含み、主鎖末端にオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

また、ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサンに含まれるオキシアルキレン基は、1種のオキシアルキレン基のみからなってもよく、2種以上のオキシアルキレン基からなってもよい。後者の場合、異種のオキシアルキレン基は、ランダム状に連結していてもよく、ブロック状に連結してもよい。

[0024] ノニオン性界面活性剤の具体例としては、「フタージェント」シリーズ（ネオス社製）、「サーフロン」シリーズ（AGCセイミケミカル社製）、「メガファック」シリーズ（DIC社製）、「ユニダイン」シリーズ（ダイキン工業社製）、「BYK-347」、「BYK-349」、「BYK-378」、「BYK-3450」、「BYK-3451」、「BYK-3455」、「BYK-3456」（ビッケミー・ジャパン社製）、「KF-6011」、「KF-6043」（信越化学工業社製）、「Tergitol」シリーズ（ダウケミカル社製、「Tergitol TMN-100X」等。）が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

また、本法により得られる水系分散液100質量部に対するノニオン系界面活性剤の含有量が、1～15質量部の範囲となるようにノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましく、3～10質量部の範囲となるように用いるのがより好ましい。

[0025] 本法では、前記した水溶性溶媒及び水のほかに、他の分散媒を用いてもよい。かかる他の分散媒は、前記した水溶性溶媒及び水と混和するのが好ましい。他の分散媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、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,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシーN,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシーN,N-ジメチルプロパンアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド；アセトン、メチルエチルケトン等のケトンが挙げられる。

[0026] 本法では、F粒子100質量部と、表面張力が20～30mN/mである水溶性溶媒5～20質量部とを混合し、さらに前記水溶性溶媒の表面張力±10mN/mに表面張力が調整された水溶液80～200質量部と混合して、水系分散液を得る。

F粒子と前記水溶性溶媒との混合の方法は、一括混合でも複数回に分割してもよい。また、さらに前記水溶液を混合する方法も、一括混合でも複数回に分割してもよい。

また、本法で、後述する無機粒子、他の樹脂、添加剤等を必要に応じてさらに混合する場合、F粒子と前記水溶性溶媒との混合に際して混合してもよく、前記水溶液の添加に際して混合してもよい。

[0027] 本法により水系分散液を得るための混合の装置としては、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー及びプラネタリーミキサー等のブレードを備えた攪拌装置、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル及びアジテーターミル等のメディアを備えた粉碎装置、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー、アルティマイザー、超音波ホモジナイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー、薄膜旋回型高速ミキサー、自転公転攪拌機及びV型ミキサー等の他の機構を備えた分散装置が挙げられる。

[0028] 本法におけるF粒子と前記水溶性溶媒との混合は、プラネタリーミキサー又は自転公転攪拌機にて行うのが好ましい。プラネタリーミキサーは、互いに自転と公転を行う2軸の攪拌羽根を有する攪拌装置である。得られる混合物は、分散液状であってもよく、ペースト状（粘度が1000～100000mPa・sであるペースト等。）であってもよく、ウェットパウダー状（キャピログラフにより測定される粘度が10000～100000Pa・sであるウェットパウダー等。）であってもよい。

なお、キャピログラフにより測定される粘度とは、キャピラリー長が10mm、キャピラリー半径が1mmのキャピラリーを用いて、炉体径を9.5

5 mm、ロードセル容量を2 tとし、温度を25℃、剪断速度を1 s⁻¹として測定される値である。

[0029] 本発明は、平均粒子径（D₅₀）が1 μm以上10 μm未満であるF粒子100質量部と、表面張力が20～30 mN/mである水溶性溶媒5～20質量部と、ノニオン性界面活性剤と、水80～200質量部とを含み、パーティクルカウンターで測定される粒径50 μm以上の粒子濃度が100個/m³未満である、水系分散液（以下、「本分散液」とも記す。）を提供する。

本分散液におけるFポリマー、F粒子、水溶性溶媒、ノニオン性界面活性剤、必要に応じ含有する他の分散媒の詳細については、本法の説明にて上述したのと同様である。

[0030] 本分散液におけるF粒子の含有量は、30質量%超であるのが好ましく、35質量%以上であるのがより好ましい。F粒子の含有量は、75質量%以下であるのが好ましく、60質量%以下であるのがより好ましい。

本分散液における水溶性溶媒の含有量は、0.1質量%以上であるのが好ましく、1質量%以上であるのがより好ましい。水溶性溶媒の含有量は、10質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのが好ましい。また、本分散液における水溶性溶媒の含有量は、F粒子の含有量に対して、1～10質量%であるのが好ましい。

本分散液における水の含有量は、25質量%以上であるのが好ましく、40質量%以上であるのがより好ましい。水の含有量は、70質量%未満であるのが好ましく、65質量%以下であるのがより好ましい。また、本分散液における水の含有量は、F粒子の含有量に対して、60～180質量%であるのが好ましい。

[0031] 本分散液におけるノニオン性界面活性剤の含有量は、F粒子100質量部に対し1～15質量部であるのが好ましく、3～10質量部であるのがより好ましい。また、本分散液におけるノニオン性界面活性剤の含有量は、F粒子の含有量に対して、1～10質量%であるのが好ましい。

本分散液は特定の水溶性溶媒を特定量含有しており、F粒子の分散安定性の観点からノニオン性界面活性剤を多く含有する場合も、かかる水溶性溶媒が、抑泡作用や破泡作用のような消泡剤の役割を担っているとも考えられる。

[0032] 本分散液は、本法で製造されるのが好ましい。

かかる本分散液は分散安定性及び取扱い性に優れる。また本分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物は、Fポリマーに基づく耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れ、特にその表面外観に優れる。

[0033] 本分散液は、無機粒子をさらに含有していてもよい。この場合、本分散液から形成される塗膜（ポリマー層）等の成形物が、電気特性と低線膨張性に優れやすい。

無機粒子の形状は、球状、針状（繊維状）、板状のいずれであってもよく、具体的には、球状、鱗片状、層状、葉片状、杏仁状、柱状、鶏冠状、等軸状、葉状、雲母状、ブロック状、平板状、楔状、ロゼット状、網目状、角柱状であってもよい。

無機粒子としては、例えば石英粉、シリカ、ウォラストナイト、タルク、窒化ケイ素、炭化ケイ素、雲母等のケイ素化合物；窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の窒素化合物；酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化銅、酸化鉄、酸化銀等の金属酸化物；炭素繊維；グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素同素体；銀、銅等の金属；が挙げられる。無機粒子は、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

無機粒子のD50は、0.1～50 μ mが好ましい。

無機粒子の表面は、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。

[0034] 無機粒子の好適な具体例としては、シリカ粒子（「アドマファイン（登録商標）」シリーズ（アドマテックス社製）、「SFP（登録商標）」シリーズ（デンカ社製）、「E-S P H E R E S」シリーズ（太平洋セメント社製

）等）、酸化亜鉛粒子（「FINE X（登録商標）」シリーズ（堺化学工業株式会社製）等）、酸化チタン粒子（「タイペーク（登録商標）」シリーズ（石原産業社製）、「JMT（登録商標）」シリーズ（テイカ社製）等）、タルク粒子（「SG」シリーズ（日本タルク社製）等）、ステアタイト粒子（「BST」シリーズ（日本タルク社製）等）、窒化ホウ素粒子（「HP4OMF」シリーズ、「HP4OJ」シリーズ（いずれも水島合金鉄社製）、「UHP」シリーズ（昭和電工社製）、「デンカボロンナイトライド」シリーズの「GP」、「HGP」グレード（デンカ社製）等）が挙げられる。

本分散液が無機粒子を含む場合、本分散液における無機粒子の含有量は、1～25質量％が好ましい。

[0035] 本分散液は、Fポリマーとは異なる他の樹脂をさらに含んでもよい。かかる他の樹脂は、本分散液に非中空状の粒子として含まれていてもよく、本分散液を構成する水溶性溶媒、水、他の分散媒等の液状分散媒（以下、「液状分散媒」とも記す。）に溶解又は分散して含まれていてもよい。

他の樹脂としては、液晶性の芳香族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。

他の樹脂としては、芳香族ポリマーが好ましく、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミック酸、芳香族ポリアミドイミド及び芳香族ポリアミドイミドの前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族イミドポリマーがより好ましい。芳香族ポリマーは本分散液中で、液状分散媒に溶解したワニスとして含まれるのが好ましい。

[0036] 芳香族イミドポリマーの具体例としては、「ユピアーAT」シリーズ（宇部興産社製）、「ネオプリム（登録商標）」シリーズ（三菱ガス化学社製）、「スピクセリア（登録商標）」シリーズ（ソマール社製）、「QPILON（登録商標）」シリーズ（ピーアイ技術研究所製）、「WINGO」シリーズ（ウィンゴーテクノロジー社製）、「トーマイド（登録商標）」シリ

ーズ（T & K TOKA社製）、「KPI-MX」シリーズ（河村産業社製）、「HPC-1000」、「HPC-2100D」（いずれも昭和電工マテリアルズ社製）が挙げられる。

本分散液が他の樹脂をさらに含む場合、F粒子に対する他の樹脂の含有量は、1～25量%が好ましい。

[0037] 本分散液は、さらに、チキソ性付与剤、粘度調節剤、消泡剤、脱水剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、難燃剤等の添加剤を含有してもよい。

[0038] 本分散液の粘度は、10 mPa・s以上が好ましく、100 mPa・s以上がより好ましい。本分散液の粘度は、10000 mPa・s以下が好ましく、3000 mPa・s以下がより好ましい。この場合、本分散液は塗工性に優れ、任意の厚さを有する塗膜（ポリマー層）等の成形物を形成しやすい。また、かかる範囲の粘度範囲にある本分散液は、それから形成される成形物において、Fポリマーの物性が高度に発現しやすい。

本分散液のチキソ比は、1.0～3.0が好ましい。この場合、本分散液は、塗工性及び均質性に優れ、より緻密な成形物を生成しやすい。

これらの液物性は、本分散液が、ポリビニルアルコール系高分子、ポリビニルピロリドン系高分子及び多糖類からなる群から選ばれる少なくとも1種のノニオン性の水溶性高分子を含む場合に向上しやすい。

[0039] ポリビニルアルコール系高分子は、部分的にアセチル化又は部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールであってもよい。

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

[0040] ノニオン性の水溶性高分子は、ノニオン性の多糖類が好ましく、ノニオン性のセルロース類がより好ましく、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキ

シエチルセルロース又はヒドロキシプロピルセルロースがさらに好ましい。

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

[0041] 本分散液のpHは、長期保管性を向上する観点から、8～10がより好ましい。かかる本分散液のpHは、pH調整剤（アミン、アンモニア、クエン酸等。）又はpH緩衝剤（トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、エチレンジアミン四酢酸、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等。）によって調整できる。

[0042] 本分散液から形成される成形物の誘電率は2.4以下であるのが好ましく、2.0以下であるのがより好ましい。また、誘電率は1.0超であるのが好ましい。成形物の誘電正接は、0.0022以下であるのが好ましく、0.0020以下であるのがより好ましい。また、誘電正接は、0.0010超であるのが好ましい。成形物の熱伝導率は、1W/m・K以上であるのが好ましく、3W/m・K以上がより好ましい。

[0043] 本分散液を例えばシート状に押出す等の成形方法に供すれば、Fポリマーを含む、シート等の成形物を形成できる。押出して得たシートは、さらにプレス成形、カレンダー成形等をして流延してもよい。シートは、さらに加熱して、液状分散媒を除去し、Fポリマーを焼成するのが好ましい。

[0044] 本分散液から形成されるシートの厚さは、1～1000μm以上が好ましい。

シートの誘電率、誘電正接及び熱伝導率の好適な範囲は、それぞれ、上述した成形物の誘電率、誘電正接及び熱伝導率の範囲と同様である。なお、シートにおける熱伝導率とは、シートの面内方向における熱伝導率を意味する。

シートの線膨張係数は、100ppm/°C以下が好ましく、80ppm/°C以下がより好ましい。シートの線膨張係数の下限は、30ppm/°Cであ

る。なお、線膨張係数は、J I S C 6 4 7 1 : 1 9 9 5 に規定される測定方法に従って、2 5 ℃以上2 6 0 ℃以下の範囲における、試験片の線膨張係数を測定した値を意味する。

[0045] かかるシートを基材に積層すれば積層体を形成できる。積層体の製造方法としては、前記基材上に本分散液を押出成形する方法、シートと前記基材とを熱圧着する方法等が挙げられる。

基材としては、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、それらの合金等の金属箔等の金属基板；ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド、液晶性ポリエステル、テトラフルオロエチレン系ポリマー等の耐熱性樹脂のフィルム；プリプレグ基板（繊維強化樹脂基板の前駆体）、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等のセラミックス基板；ガラス基板が挙げられる。

[0046] 基材の形状としては、平面状、曲面状、凹凸状が挙げられる。また、基材の形状は、箔状、板状、膜状、繊維状のいずれであってもよい。

基材の表面の十点平均粗さは、0. 0 1 ~ 0. 0 5 μ m が好ましい。

基材の表面は、シランカップリング剤により表面処理されていてもよく、プラズマ処理されていてもよい。かかるシランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等の官能基を有するシランカップリング剤が好ましい。

シートと基材との剥離強度は、1 0 ~ 1 0 0 N / c m 以上が好ましい。

[0047] また、本分散液を基材の表面に配置し加熱して、F ポリマーを含むポリマー層（以下、「F 層」とも記す。）を形成すれば、基材で構成される基材層とF 層とをこの順で有する積層体を得られる。

F 層は、本分散液を基材の表面に配置し、加熱して液状分散媒を除去し、

さらに加熱してFポリマーを焼成して形成するのが好ましい。かかる積層体から基材を分離すれば、Fポリマーを含むシートを得られる。

基材としては、上述のシートと積層できる基材と同様のものが挙げられ、その好適態様も同様である。

[0048] 本分散液の配置の方法としては、塗布法、液滴吐出法、浸漬法が挙げられ、ロールコート法、ナイフコート法、バーコート法、ダイコート法又はスプレー法が好ましい。

液状分散媒の除去に際する加熱は、100～200℃にて、0.1～30分間で行うのが好ましい。この際の加熱において液状分散媒は、完全に除去する必要はなく、F粒子のパッキングにより形成される層が自立膜を維持できる程度まで除去すればよい。また、加熱に際しては、空気を吹き付け、風乾によって液状分散媒の除去を促してもよい。

[0049] Fポリマーの焼成に際する加熱は、Fポリマーの焼成温度以上の温度にて行うのが好ましく、360～400℃にて、0.1～30分間行うのがより好ましい。

それぞれの加熱における加熱装置としては、オーブン、通風乾燥炉が挙げられる。装置における熱源は、接触式の熱源（熱風、熱板等）であってもよく、非接触式の熱源（赤外線等）であってもよい。

また、それぞれの加熱は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。

また、それぞれの加熱における雰囲気は、空気雰囲気、不活性ガス（ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等）雰囲気のいずれであってもよい。

[0050] F層は、本分散液の配置、加熱の工程を経て形成される。これら工程は1回ずつ行ってもよく、2回以上繰り返してもよい。例えば、基材の表面に本分散液を配置し加熱してF層を形成し、さらに前記F層の表面に本分散液を配置し加熱して2層目のF層を形成してもよい。また、基材の表面に本分散液を配置し加熱して液状分散媒を除去した段階で、さらにその表面に本分散

液を配置し加熱してF層を形成してもよい。

本分散液は、基材の一方の表面にのみ配置してもよく、基材の両面に配置してもよい。前者の場合、基材層と、かかる基材層の片方の表面にF層を有する積層体を得られ、後者の場合、基材層と、かかる基材層の両方の表面にF層を有する積層体を得られる。

[0051] 積層体の好適な具体例としては、金属箔と、その金属箔の少なくとも一方の表面にF層を有する金属張積層体、ポリイミドフィルムと、そのポリイミドフィルムの両方の表面にF層を有する多層フィルムが挙げられる。

F層の厚さ、誘電率、誘電正接、熱伝導率、線膨張係数、F層と基材層との剥離強度の好適範囲は、上述の本分散液から形成されるシートにおける、厚さ、誘電率、誘電正接、熱伝導率、線膨張係数、シートと基材との剥離強度の好適範囲と同様である。

[0052] 本分散液は、絶縁性、耐熱性、対腐食性、耐薬品性、耐水性、耐衝撃性、熱伝導性を付与するための材料として有用である。

本分散液は、具体的には、プリント配線板、熱インターフェース材、パワーモジュール用基板、モーター等の動力装置で使用されるコイル、車載エンジン、熱交換器、バイアル瓶、注射筒（シリンジ）、アンプル、医療用ワイヤー、リチウムイオン電池等の二次電池、リチウム電池等の一次電池、ラジカル電池、太陽電池、燃料電池、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、キャパシタ、コンデンサ（アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等）、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、電極のバインダー、電極のセパレーター、電極（正極、負極）に使用できる。

また、本分散液は部品を接着する接着剤としても有用である。具体的には、本分散液は、セラミックス部品の接着、金属部品の接着、半導体素子やモジュール部品の基板におけるICチップや抵抗、コンデンサ等の電子部品の接着、回路基板と放熱板の接着、LEDチップの基板への接着に使用できる。

[0053] 本分散液から形成されるシート等の成形物、及び積層体は、アンテナ部品、プリント基板、航空機用部品、自動車用部品、スポーツ用具、食品工業用品、放熱部品等として有用である。

具体的には、電線被覆材（航空機用電線等）、電気自動車等のモーター等に使用されるエナメル線被覆材、電気絶縁性テープ、石油掘削用絶縁テープ、石油輸送ホース、水素タンク、プリント基板用材料、分離膜（精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、透析膜、気体分離膜等）、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、家電製品等のカバー、摺動部材（荷重軸受、ヨー軸受、すべり軸、バルブ、ベアリング、ブッシュ、シール、スラストワッシャ、ウェアリング、ピストン、スライドスイッチ、歯車、カム、ベルトコンベア、食品搬送用ベルト等）、テンションロープ、ウェアパッド、ウェアストリップ、チューブランプ、試験ソケット、ウェハーガイド、遠心ポンプの摩耗部品、薬品及び水供給ポンプ、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、ラケットのガット、ダイス、便器、コンテナ被覆材、パワーデバイス用実装放熱基板、無線通信デバイスの放熱部材、トランジスタ、サイリスタ、整流器、トランス、パワーMOS FET、CPU、放熱フィン、金属放熱板、風車や風力発電設備や航空機等のブレード、パソコンやディスプレイの筐体、電子デバイス材料、自動車の内外装、低酸素下で加熱処理する加工機や真空オーブン、プラズマ処理装置などのシール材、スパッタや各種ドライエッチング装置等の処理ユニット内の放熱部品、電磁波シールドとして有用である。

[0054] 本分散液から形成されるシート等の成形物、及び積層体は、フレキシブルプリント配線基板、リジッドプリント配線基板等の電子基板材料、保護フィルムや放熱基板、特に自動車向けの放熱基板として有用である。

実施例

[0055] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

1. 各成分の準備

[F ポリマー]

F 粒子 1 : T F E 単位、N A H 単位及び P P V E 単位を、この順に 9 7 . 9 モル%、0 . 1 モル%、2 . 0 モル% 含み、カルボニル基含有基を主鎖炭素数 1×10^6 個あたり 1 0 0 0 個有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（溶融温度 : 3 0 0 °C）の粒子（D 5 0 : 2 . 0 μ m、比表面積 : 7 m² / g）

F 粒子 2 : T F E 単位及び P P V E 単位を、この順に 9 7 . 5 モル%、2 . 5 モル% 含み、酸素含有極性基を有さないポリマー（溶融温度 : 3 0 0 °C）からなる粒子（D 5 0 : 2 . 5 μ m、比表面積 : 1 0 m² / g）

[水溶性溶媒]

エタノール（表面張力 2 3 m N / m）

1 - メトキシ - 2 - プロパノール（表面張力 2 6 m N / m）

[界面活性剤]

界面活性剤 1 : 主鎖にポリシロキサン鎖を有し、側鎖にポリエチレンオキシド基を有するノニオン性界面活性剤

[0056] 2. 水系分散液の製造例

[例 1]

1 0 0 質量部の F 粒子 1 に 5 質量部のエタノールを加え、自転公転攪拌機（シンキー社製、商品名「あわとり練太郎（登録商標） ARE - 3 1 0」；以下同様。）を用いて 2 0 0 0 r p m で 2 分混練し混練物を得た。

この混練物に、9 5 質量部の水と 5 質量部の界面活性剤 1 を混合して得た水溶液（表面張力 : 2 6 m N / m）をさらに添加して、自転公転攪拌機を用いて 2 0 0 0 r p m で 1 0 分攪拌し、分散液 1 を得た。

[例 2]

F 粒子 1 を F 粒子 2 に変更した以外は例 1 と同様にして、分散液 2 を得た。

[例 3]

100質量部のF粒子2に10質量部のエタノールを加え、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで2分混練し混練物を得た。

この混練物に、90質量部の水と5質量部の界面活性剤1を混合して得た水溶液（表面張力：23mN/m）をさらに添加して、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで10分攪拌し、分散液3を得た。

[0057] [例4]

100質量部のF粒子2に20質量部のエタノールを加え、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで2分混練し混練物を得た。

この混練物に、80質量部の水と5質量部の界面活性剤1を混合して得た水溶液（表面張力：20mN/m）をさらに添加して、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで10分攪拌し、分散液4を得た。

[例5]

100質量部のF粒子2に5質量部のエタノールを加え、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで2分混練し混練物を得た。

この混練物に、120質量部の水と5質量部の界面活性剤1を混合して得た水溶液（表面張力：29mN/m）をさらに添加して、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで10分攪拌し、分散液5を得た。

[0058] [例6]

100質量部のF粒子2に10質量部の1-メトキシ-2-プロパノールを加え、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで2分混練し混練物を得た。

この混練物に、90質量部の水と5質量部の界面活性剤1を混合して得た水溶液（表面張力：24mN/m）をさらに添加して、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで10分攪拌し、分散液6を得た。

[例7]

100質量部のF粒子2に、90質量部の水と5質量部の界面活性剤1を混合して得た水溶液（表面張力：23mN/m）を添加して、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで10分攪拌し、分散液7を得た。

[例 8]

100質量部のF粒子2に30質量部のエタノールを加え、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで2分混練し混練物を得た。

この混練物に、70質量部の水と5質量部の界面活性剤1を混合して得水溶液（表面張力：18mN/m）をさらに添加して、自転公転攪拌機を用いて2000rpmで10分攪拌し、分散液8を得た。

[0059] 3. 評価

3-1. 水系分散液中の粗大粒子数

各分散液を1.44ml分取し、250倍に希釈した後、全量を個数カウント式粒度分布測定器（日本インテグリス社製「AccuSizer（登録商標） A7000APS」、LE400センサー使用）に通して50μm以上の粗大粒子数を計測し、以下の基準で評価した。

<評価基準>

○：60個/ml以下

△：100個/ml以下

×：100個/ml超

[0060] 3-2. 水系分散液の発泡性

各分散液を50ml分取して100mlの透明容器に入れ、透明容器を上下に10回振盪した後、10分間静置した。10分後の発泡の状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

<評価基準>

○：泡は確認されない

△：泡は確認されるが、消泡処理により容易に消泡可能

×：泡が確認され、消泡処理による消泡が困難

[0061] 3-3. 水系分散液の分散安定性

各分散液を50ml分取して100mlの透明容器に入れ、25℃にて1週間静置した後の分散液の状態を確認し、以下の基準で評価した。

<評価基準>

○：沈降成分が認められない

△：沈降成分が認められるが、振盪により再分散可能

×：ハードケーキ状の均衡成分が認められ、再分散が困難である。

[0062] 3-4. 塗膜面の評価

ガラス基板の表面に、アプリケーションャーを用いて各分散液を塗工し、150℃で10分乾燥炉に通して乾燥させて、厚さ20μmの塗膜を形成した。

その後、塗膜面の12.6mm²の面積を光学式表面性状測定機（走査型白色干渉計、Zygo社製「NewView（登録商標）7300」）を用いて下記測定条件で観察し、0.01mm²以上の凝集の個数をカウントして、以下の基準で評価した。

<測定条件>

倍率：1.4×0.5倍

スキャンピッチ：100μm

解析サイズ：12.6mm²

フィルタータイプ：Spline

フィルター：Low Pass high frequency 1μm

タイプ：Gaussian Spline Fixed

<評価基準>

○：50個未満

×：50個以上

以上の結果をまとめて表1に示す。

[0063] [表1]

分散液番号	1	2	3	4	5	6	7	8
粗大粒子個数	○	○	○	△	○	○	×	×
発泡性	○	○	○	△	△	○	×	×
分散安定性	○	△	△	△	△	○	×	×
塗膜面	○	○	○	○	○	○	×	×

[0064] 4. 積層体の製造例

長尺のポリイミドフィルム（P I A d v a n c e d M a t e r i a l s社製「F G - 1 0 0」：厚さ $25\mu\text{m}$ ）の表面に、バーコーターを用いて分散液1を塗布して、液状被膜を形成した。次いで、この液状被膜が形成されたポリイミドフィルムを、 120°C にて5分間、乾燥炉に通し、加熱により乾燥させて、乾燥被膜を得た。その後、窒素オーブン中で、ドライ膜を 380°C にて3分間、加熱した。この処理をポリイミドフィルムのもう一方の表面にも施して、ポリイミドフィルムと、その両面の表面にF粒子1の熔融焼成物を含むポリマー層（厚さ $12\mu\text{m}$ ）とを有する積層体1を製造した。

産業上の利用可能性

- [0065] 本法により得られる水系分散液は分散安定性及び取扱い性に優れる。また、Fポリマーの物性を高度に発現し、特にその表面外観に優れる、塗工層等の成形物を形成できる。
- [0066] なお、2022年5月19日に出願された日本特許出願2022-082297号の明細書、特許請求の範囲、図面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] 平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満であるテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子 100 質量部と、表面張力が $20\sim 30\text{mN}/\text{m}$ である水溶性溶媒 $5\sim 20$ 質量部とを混合し、さらに前記水溶性溶媒の表面張力 $\pm 10\text{mN}/\text{m}$ に表面張力が調整された水溶液 $80\sim 200$ 質量部と混合する、水系分散液の製造方法。
- [請求項2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の比表面積が $1\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記水溶性溶媒の沸点が 160°C 以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記水溶性溶媒が炭素数 $1\sim 6$ のモノオールである、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記水溶液が、ノニオン性界面活性剤を含有する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記ノニオン性界面活性剤が、親水部位に水酸基を有する、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記水溶性溶媒と前記水溶液の表面張力の差の絶対値が $5\text{mN}/\text{m}$ 以下である、請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満であるテトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子 100 質量部と、表面張力が $20\sim 30\text{mN}/\text{m}$ である水溶性溶媒 $5\sim 20$ 質量部と、ノニオン性界面活性剤と、水 $80\sim 200$ 質量部とを含み、パーティクルカウンターで測定される粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以上の粒子濃度が 100 個/ m l 未満である、水系分散液。
- [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を主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり $10\sim 5000$ 個有するテトラフルオロエチレン系ポリマーである、請求項8に記載の水系分散液。
- [請求項10] 前記水溶性溶媒の沸点が 160°C 以下である、請求項8に記載の水

系分散液。

- [請求項11] 前記水溶性溶媒が炭素数 1 ～ 6 のモノオールである、請求項 8 に記載の水系分散液。
- [請求項12] 前記ノニオン性界面活性剤を、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子 1 0 0 質量部に対し 1 ～ 1 5 質量部含む、請求項 8 に記載の水系分散液。
- [請求項13] 前記ノニオン性界面活性剤が、親水部位に水酸基を有する、請求項 8 に記載の水系分散液。
- [請求項14] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの粒子の含有量が 3 0 質量 % 超である、請求項 8 に記載の水系分散液。
- [請求項15] 請求項 8 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の水系分散液を基材の表面に配置し加熱して、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーを含むポリマー層を形成し、前記基材で構成される基材層と前記ポリマー層とをこの順で有する積層体を得る、積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 3/05*(2006.01)i; *C08K 5/05*(2006.01)i; *C08L 27/18*(2006.01)i

FI: C08J3/05 CEW; C08K5/05; 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; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08J7/04-7/06; C09D1/00-10/00; 101/00-201/10

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2021-178898 A (AGC INC.) 18 November 2021 (2021-11-18) whole document	1-15
A	JP 3321805 B2 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 September 2002 (2002-09-09) whole document	1-15
A	JP 6-346017 A (DU PONT MITSUI FLUOROCHEM. CO., LTD.) 20 December 1994 (1994-12-20) whole document	1-15
A	JP 61-204253 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 10 September 1986 (1986-09-10) whole document	1-15
A	WO 2002/046302 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 13 June 2002 (2002-06-13) whole document	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

02 August 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/018338

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-178898	A	18 November 2021	(Family: none)	
JP	3321805	B2	09 September 2002	US 5879746 A	
				whole document	
				WO 1994/005729 A1	
				EP 614941 A1	
				DE 69317405 C	
JP	6-346017	A	20 December 1994	US 5502097 A	
				whole document	
				WO 1994/029395 A1	
				EP 738304 A1	
				DE 69410295 C	
JP	61-204253	A	10 September 1986	EP 193963 A2	
				whole document	
				DE 3682086 A	
WO	2002/046302	A1	13 June 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/05(2006.01)i; C08K 5/05(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i FI: C08J3/05 CEW; C08K5/05; 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; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08J7/04-7/06; C09D1/00-10/00; 101/00-201/10										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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								
A	JP 2021-178898 A（AGC株式会社）18.11.2021（2021 - 11 - 18） 文献全体	1-15								
A	JP 3321805 B2（ダイキン工業株式会社）09.09.2002（2002 - 09 - 09） 文献全体	1-15								
A	JP 6-346017 A（三井・デュボンフロロケミカル株式会社）20.12.1994（1994 - 12 - 20） 文献全体	1-15								
A	JP 61-204253 A（ダイキン工業株式会社）10.09.1986（1986 - 09 - 10） 文献全体	1-15								
A	WO 2002/046302 A1（ダイキン工業株式会社）13.06.2002（2002 - 06 - 13） 文献全体	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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 02.08.2023		国際調査報告の発送日 15.08.2023								
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） 大村 博一 4F 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430								

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/JP2023/018338

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-178898	A	18.11.2021	(ファミリーなし)	
JP	3321805	B2	09.09.2002	US 5879746	A
				文献全体	
				WO 1994/005729	A1
				EP 614941	A1
				DE 69317405	C
JP	6-346017	A	20.12.1994	US 5502097	A
				文献全体	
				WO 1994/029395	A1
				EP 738304	A1
				DE 69410295	C
JP	61-204253	A	10.09.1986	EP 193963	A2
				文献全体	
				DE 3682086	A
WO	2002/046302	A1	13.06.2002	(ファミリーなし)	