



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112142994 A

(43)申请公布日 2020.12.29

(21)申请号 202010588888.0

C09J 127/18(2006.01)

(22)申请日 2020.06.24

C09J 11/08(2006.01)

(30)优先权数据

2019-119277 2019.06.27 JP

(71)申请人 三菱铅笔株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 铃木孝典 阿部宽史 佐藤厚志

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08J 3/11(2006.01)

C08L 27/18(2006.01)

C08L 33/08(2006.01)

C08L 29/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

聚四氟乙烯的非水系分散体

(57)摘要

提供如下的聚四氟乙烯的非水系分散体:即使不添加包含氟基的表面活性剂、分散剂,也为微粒径、低粘度、保存稳定性优异、适合于可以赋予电路板等固化物对粗糙化溶液的耐性、可以在树脂固化物上容易地形成电路基板的布线用等的铜镀层的电路板用组合物、电路板粘接剂用组合物等。聚四氟乙烯的非水系分散体的特征在于,至少含有:包含选自后述A组中的至少1种单体而合成的丙烯酸类树脂分散稳定剂;聚四氟乙烯;以及非水系溶剂,非水系分散体中的聚四氟乙烯颗粒的通过动态光散射法而测得的平均粒径(散射强度分布中的累积法解析的平均粒径)为1 μm以下。

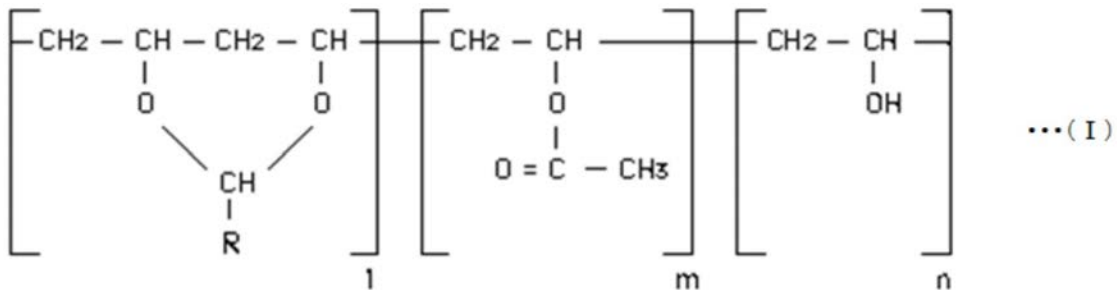
1. 一种聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,至少含有:包含选自下述A组中的至少1种单体而合成的丙烯酸类树脂分散稳定剂;聚四氟乙烯;以及非水系溶剂,非水系分散体中的聚四氟乙烯颗粒的通过动态光散射法而测得的平均粒径为1 μ m以下,所述平均粒径为散射强度分布中的累积法解析的平均粒径,

A组:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸-6-甲基庚酯。

2. 根据权利要求1所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,所述丙烯酸类树脂分散稳定剂的重均分子量M_w为5千以上且低于17万。

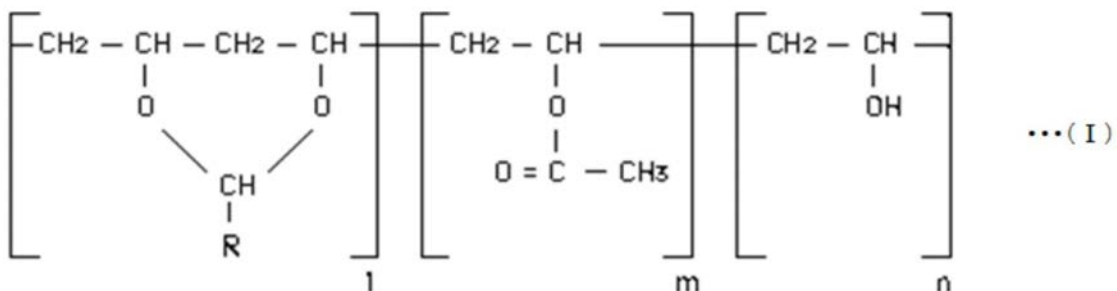
3. 根据权利要求1所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,所述非水系分散体中,聚四氟乙烯的含量为5~70质量%,丙烯酸类树脂分散稳定剂的含量相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~30质量%。

4. 根据权利要求1所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,所述非水系分散体中,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的下述式(I)所示的化合物,



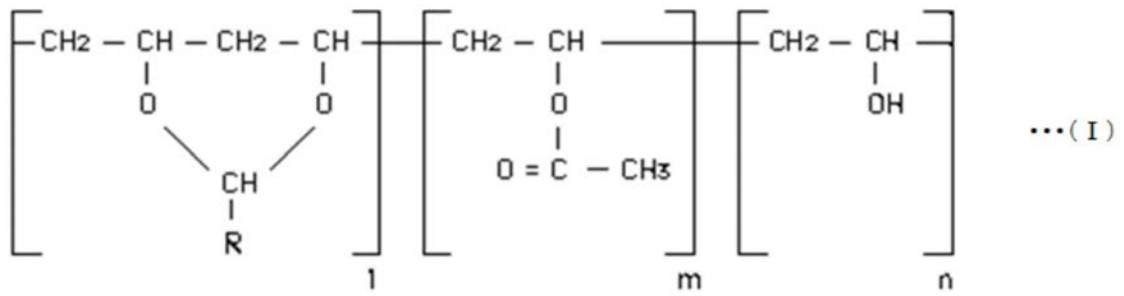
上述式(I)中,1、m、n为正整数。

5. 根据权利要求2所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,所述非水系分散体中,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的下述式(I)所示的化合物,



上述式(I)中,1、m、n为正整数。

6. 根据权利要求3所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,所述非水系分散体中,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的下述式(I)所示的化合物,



上述式(I)中,1、m、n为正整数。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,所述聚四氟乙烯的非水系分散体用于电路板用组合物或电路板用粘接剂组合物。

聚四氟乙烯的非水系分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚四氟乙烯的非水系分散体,更详细而言,涉及:可以适合用于各种电子设备的基板材料中使用的电路板用组合物等的聚四氟乙烯的非水系分散体。

背景技术

[0002] 近年来,电子设备的高速化、高功能化等推进的同时,要求通信速度的高速化等。在该过程中,要求各种电子设备的基板材料的低介电常数化、低介质损耗角正切化,还要求基板材料中能使用的热固化树脂的低介电常数化、低介质损耗角正切化等。

[0003] 作为低介电常数、低介质损耗角正切的材料,树脂材料中具有最优异的特性的聚四氟乙烯(PTFE、相对介电常数2.1、介质损耗角正切0.0002)备受关注。

[0004] 一直以来,为了实现电子基板的低介电化等,已经进行了使PTFE微粉分散于树脂固化物中的研究。如果在环氧树脂等中添加使用通用的含有氟基的表面活性剂、分散剂制作的PTFE分散体,则存在固化物对粗糙化溶液的耐性弱,树脂变得破烂,变得难以在树脂固化物上形成电路基板的布线用等的铜镀层的课题等。

[0005] 另一方面,以往,作为PTFE的非水系分散体,例如提出了PTFE的油性溶剂系分散体、PTFE微粉的非水系分散体,所述PTFE的油性溶剂系分散体至少含有特定量的一次粒径为1 μ m以下的PTFE、和特定物性的氟系添加剂,使通过卡尔费歇尔法而测定的整体的水分量为20000ppm以下;所述PTFE微粉的非水系分散体至少含有特定量的PTFE微粉、和特定式所示的化合物,使通过卡尔费歇尔法而测定的整体的水分量为8000ppm以下。(基于本申请人的专利文献1、2)

[0006] 这些PTFE的非水系分散体为微粒径且低粘度、保存稳定性优异,添加至各种树脂材料时也可以均匀地进行混合,但添加至要求精密性等的电子基板等固化性树脂,在维持电子基板的低介电化等的基础上,还迫切期望固化物对粗糙化溶液的耐性的进一步的改善、适合于可以容易在树脂固化物上形成电路基板的布线用等的铜镀层的电路板用组合物、电路板粘接剂用组合物等的聚四氟乙烯的非水系分散体。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2015-199901号公报(权利要求书、实施例等)

[0010] 专利文献2:日本特开2017-66327号公报(权利要求书、实施例等)

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明是针对上述现有的课题和现状等想要消除其而作出的,其目的在于,提供:电特性(低介电常数和低介质损耗角正切)优异、且为微粒径、低粘度、保存稳定性优异、适合于可以赋予电路板等固化物对粗糙化溶液的耐性、可以在树脂固化物上容易地形成电路基板的布线用等的铜镀层的电路板用组合物、电路板粘接剂用组合物等的聚四氟乙

烯的非水系分散体。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等针对上述以往的课题等进行了深入研究,结果发现:通过至少含有包含特定单体而合成的特定的丙烯酸类树脂分散稳定剂、聚四氟乙烯和非水系溶剂的下述本第1发明至本第7发明,可以得到上述目的的聚四氟乙烯的非水系分散体,至此完成了本发明。

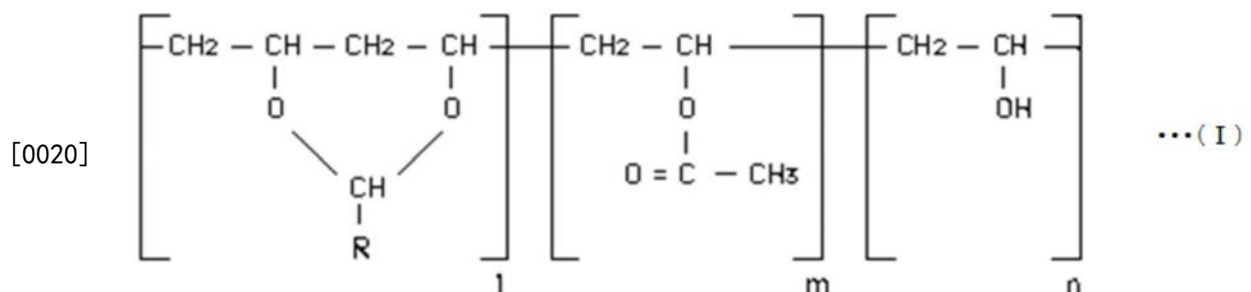
[0015] 即,本第1发明为一种聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,至少含有:包含选自下述A组中的至少1种单体而合成的丙烯酸类树脂分散稳定剂;聚四氟乙烯;以及非水系溶剂,非水系分散体中的聚四氟乙烯颗粒的通过动态光散射法而测得的平均粒径(散射强度分布中的累积法解析的平均粒径)为1 μ m以下。

[0016] A组:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸-6-甲基庚酯

[0017] 本第2发明为本第1发明所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,前述丙烯酸类树脂分散稳定剂的重均分子量Mw为5千以上且低于17万。

[0018] 本第3发明为本第1发明所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,前述非水系分散体中,聚四氟乙烯的含量为5~70质量%,丙烯酸类树脂分散稳定剂的含量相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~30质量%。

[0019] 本第4发明为本第1发明所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,前述非水系分散体中,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的下述式(I)所示的化合物。



[0021] (上述式(I)中,1、m、n为正整数)

[0022] 本第5发明为本第2发明所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,前述非水系分散体中,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的上述式(I)所示的化合物。

[0023] 本第6发明为本第3发明所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,前述非水系分散体中,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的上述式(I)所示的化合物。

[0024] 本第7发明为本第1发明~本第6发明中任一项所述的聚四氟乙烯的非水系分散体,其特征在于,前述聚四氟乙烯的非水系分散体用于电路基板用组合物或电路基板用粘接剂组合物。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,可以提供:即使不添加包含氟基的表面活性剂、分散剂、也为微粒径、低粘度、保存稳定性优异、适合于可以赋予电路基板等固化物对粗糙化溶液的耐性、在树脂固化物上可以容易地形成电路基板的布线用等的铜镀层的电路基板用组合物、电路基板粘接剂用组合物等的聚四氟乙烯的非水系分散体。

具体实施方式

[0027] 以下中,对本发明的实施方式详细进行说明。

[0028] 本第1发明的聚四氟乙烯的非水系分散体的特征在于,至少含有:包含选自下述A组中的至少1种单体而合成的丙烯酸类树脂分散稳定剂;聚四氟乙烯;以及非水系溶剂,非水系分散体中的聚四氟乙烯颗粒的通过动态光散射法而测得的平均粒径(散射强度分布中的累积法解析的平均粒径)为1 μ m以下。

[0029] A组:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸-6-甲基庚酯

[0030] 需要说明的是,上述“(甲基)丙烯酸”的表述是指,“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”。

[0031] 〈丙烯酸类树脂分散稳定剂〉

[0032] 本发明的聚四氟乙烯的非水系分散体中使用的丙烯酸类树脂分散稳定剂是包含选自上述A组中的至少1种单体而合成的,发挥电特性优异的聚四氟乙烯的分散性优异的功能,且非水系分散体的保存稳定性优异,可以最大限度地赋予电路基板等固化物对粗糙化溶液的耐性,用于电路基板用组合物、电路基板用粘接剂组合物的情况下等,变得容易在树脂固化物上形成电路基板的布线用等的铜镀层。

[0033] 本发明中使用的丙烯酸类树脂分散稳定剂可以举出:1)选自上述A组中的单体的均聚物;2)从上述A组中选择2种以上的单体而合成的共聚物;以及,3)由选自上述A组中的至少1种与其他单体合成的共聚物等。

[0034] 作为本发明中使用的其他单体,例如可以举出:(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸山萘酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸丙基庚酯、(甲基)丙烯酸二氢环戊烷二乙酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯、琥珀酸-2-丙烯酰氧基乙酯、六氢邻苯二甲酸-2-丙烯酰氧基乙酯、邻苯二甲酸-2-丙烯酰氧基乙酯、邻苯二甲酸-2-丙烯酰氧基乙酯-2-羟基乙酯、新戊二醇-(甲基)丙烯酸酯-苯甲酸酯、2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸聚四亚甲基二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸-3-甲基-1,5-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸二羟甲基-三环癸烷酯、(甲基)丙烯

酸-2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸乙基卡必醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸-1H,1H,5H-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸-1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯等。

[0035] 优选的是,从PTFE的分散性的方面、保存稳定性的方面、对粗糙化溶液的耐性的方面等出发,优选从上述A组中选择2种以上、优选选择2种单体而合成的共聚物。

[0036] 作为选自上述A组中的单体的均聚物,例如可以举出甲基丙烯酸苄酯等。

[0037] 作为从上述A组中选择2种以上的单体而合成的共聚物,例如可以举出:(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯的共聚物、(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸环己酯的共聚物、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯与(甲基)丙烯酸环己酯的共聚物、(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸-6-甲基庚酯的共聚物等,特别优选理想的是,(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯的共聚物、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯与(甲基)丙烯酸环己酯的共聚物。

[0038] 作为选自上述A组中的单体与其他单体的共聚物,例如可以举出:(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸异丁酯的共聚物、(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸丁酯与(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯的共聚物等。

[0039] 本发明中使用的丙烯酸类树脂分散稳定剂是由上述1)~3)中列举的均聚物、共聚物构成的,其可以如下制造:通过用聚合引发剂等使上述1)单独单体进行聚合,从而可以制造;另外,以过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢等为聚合引发剂,以及进而形成组合使用了还原剂的聚合引发剂,进而使用根据需要的聚合性表面活性剂,使由上述2)、3)的组合构成的混合单体进行聚合等,从而可以制造。

[0040] 本发明中,构成丙烯酸类树脂分散稳定剂的聚合物成分中,对于选自上述A组中的单体的总计含量,从在PTFE的分散性、保存稳定性等功能的基础上,改善对粗糙化溶液的耐性,进而发挥本发明的效果的方面出发,理想的是,在聚合物构成中优选20质量%以上、进而优选50质量%以上~100质量%。

[0041] 特别优选的是,上述2)的聚合物(共聚物)中,优选从上述A组中选择2种而合成,各单体的质量比理想的是,1:9~9:1、更优选1:1。

[0042] 作为上述根据需要能使用的聚合性表面活性剂,只要为上述聚合中通常使用的聚合性表面活性剂就没有特别限制,例如,作为聚合性表面活性剂,为阴离子系或非离子系的聚合性表面活性剂,可以举出花王株式会社制的ラテムルS-180、ラテムルS-180A、ラテムルS-120A等中的至少1种。这些聚合性表面活性剂的用量相对于上述单体总量理想为0~50质量%、优选0.1~50质量%。

[0043] 对于以上述制法得到的丙烯酸类树脂分散稳定剂的重均分子量 M_w ,从PTFE的分散性方面、保存稳定性方面出发,理想的是,优选5千以上且低于17万、特别优选1万以上且10

万以下。

[0044] 需要说明的是,本发明中“重均分子量 M_w ”是指,以凝胶渗透色谱法测得的值。

[0045] 以上述制法得到的丙烯酸类树脂分散稳定剂发挥电特性优异的聚四氟乙烯的分散性优异的功能,且非水性分散体的保存稳定性优异,可以最大限度地赋予以往没有的电路基板等固化物对粗糙化溶液的耐性,用于电路基板组合物、电路基板用粘接剂组合物的情况等下,可以在树脂固化物上容易地形成电路基板的布线用等的铜镀层,用于电路基板用组合物、电路基板用粘接剂组合物的情况下,变得特别有用。

[0046] 该丙烯酸类树脂分散稳定剂的含量理想的是,相对于聚四氟乙烯的质量优选含有0.1~30质量%、更优选含有0.5~20质量%。

[0047] 通过使其含量为0.1质量%以上,从而可以发挥本发明的效果,另一方面,通过使其为30质量%以下,从而可以使PTFE良好地分散而不破坏保存稳定性。

[0048] 〈聚四氟乙烯〉

[0049] 本发明中使用的聚四氟乙烯(PTFE)特别是作为低相对介电常数、低介质损耗角正切的材料,在树脂材料中具有最优异的特性,通常通过乳液聚合法而得到,例如可以根据氟树脂手册(里川孝臣编、日刊工业新闻社发行)中记载的方法等通常使用的方法而得到。然后,通过前述乳液聚合得到的聚四氟乙烯聚集/干燥,以一次粒径聚集而成的二次颗粒作为微粉末(微粉)而被回收,可以使用通常使用的各种微粉末的制造方法。

[0050] 本发明中使用的聚四氟乙烯的微粉的一次粒径没有特别限定,通过激光衍射/散射法、动态光散射法、图像成像法等而测定的体积基准的平均粒径(50%体积粒径、中值粒径)优选 $1\mu\text{m}$ 以下,在非水系溶剂中更稳定地分散的方面,理想的是设为 $0.5\mu\text{m}$ 以下、进而理想的是设为 $0.3\mu\text{m}$ 以下,从而成为更均匀的分散体。

[0051] 该氟系树脂的微粉的一次粒径如果超过 $1\mu\text{m}$,则在非水系溶剂中变得容易沉降,存在变得难以稳定地分散的倾向。

[0052] 另外,上述平均粒径的下限值越低越良好,但从制造性、成本方面等出发,优选 $0.05\mu\text{m}$ 以上。

[0053] 需要说明的是,本发明中的聚四氟乙烯的微粉的一次粒径例如是指在聚四氟乙烯微粉的乳液聚合阶段测定的值(通过激光衍射/散射法、动态光散射法等而得到的值),经干燥形成粉体状态的聚四氟乙烯微粉的情况下,一次颗粒彼此的聚集力强,容易不易通过激光衍射/散射法、动态光散射法等测定一次粒径,因此,可以是指通过图像成像法而得到的值。作为测定装置,例如可以举出:基于FPAR-1000(大塚电子株式会社制)的动态光散射法;基于Microtrac(日机装株式会社制)的激光衍射/散射法;基于Mac view(Mountech Co., Ltd.制)的图像成像法等。

[0054] 作为能具体使用的聚四氟乙烯微粉,例如可以使用:Dyneon TF Micropowder TF-9201Z、Dyneon TF Micropowder TF-9207Z(均为3M公司制)、Nano FLON119N、FLUORO E(均为Shamrock company制)、TLP10F-1(CHEMOURS-MITSUI FLUOROPRODUCTS CO., LTD.制)、KTL-500F(株式会社喜多村制)、AlgoFlon L203F(SOLVAY公司制)等。

[0055] 这些聚四氟乙烯的含量理想的是,相对于非水系分散体总量,优选含有5~70质量%,更优选含有10~50质量%。

[0056] 其含量低于5质量%的情况下,非水系溶剂的量多,粘度极端降低,因此,聚四氟乙

烯的微粒变得容易沉降,或与树脂等材料混合时,有时产生非水系溶剂的量多所导致的不良情况、例如溶剂的去除变得需要时间等不优选的情况。另一方面,大至超过70质量%的情况下,聚四氟乙烯彼此变得容易聚集,极端难以将微粒的状态稳定地维持在具有流动性的状态,故不优选。

[0057] 〈非水系溶剂〉

[0058] 作为本发明中使用的非水系溶剂,可以举出选自如下溶剂组成的组中的1种非水系溶剂或包含2种以上的这些非水系溶剂者:例如,γ-丁内酯、丙酮、甲乙酮、己烷、庚烷、辛烷、2-庚酮、环庚酮、环己酮、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、甲基正戊基酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二乙醚、丙二醇单乙酸酯、二丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、环己基乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、二氧杂环己烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、苯甲醚、乙基苄醚、甲基苄醚、二苄醚、二苄醚、苄乙醚、丁基苄醚、苯、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、异丙基苯、甲苯、二甲苯、甲基异丙基苯、均三甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、甲基单缩水甘油醚、乙基单缩水甘油醚、丁基单缩水甘油醚、苯基单缩水甘油醚、甲基二缩水甘油醚、乙基二缩水甘油醚、丁基二缩水甘油醚、苯基二缩水甘油醚、甲基苯酚单缩水甘油醚、乙基苯酚单缩水甘油醚、丁基苯酚单缩水甘油醚、矿物油精、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、4-乙氧基吡啶、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、新戊二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、全氟碳、氢氟醚、氢氟氟烃、氢氟烃、全氟聚醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二氧戊环、各种硅油。

[0059] 这些非水系溶剂中,优选根据各用途(电路基板用、电路基板粘接剂用等用途)等而变动,可以举出甲乙酮、环己酮、甲苯、二甲苯、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲醇、乙醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二氧戊环。

[0060] 本发明中使用的非水系溶剂优选基于卡尔费歇尔法的水分量成为8000ppm以下($0 \leq \text{水分量} \leq 8000\text{ppm}$)。

[0061] 本发明(包含后述的实施例等)中,基于卡尔费歇尔法的水分量的测定依据JIS K 0068:2001、利用MCU-610(京都电子工业株式会社制)而进行。

[0062] 根据使用的非水系溶剂的极性而考虑与水的相容性高者,但如果具有超过8000ppm的水分量,则显著妨碍聚四氟乙烯在非水系溶剂中的分散性,或妨碍后述的式(I)所示的化合物在非水系溶剂中的溶解性等,成为引起粘度上升、颗粒彼此聚集的因素。

[0063] 本发明中,通过使非水系溶剂中的水分量为8000ppm以下,从而可以形成为微粒径且低粘度、保存稳定性更优异的聚四氟乙烯的非水系分散体。理想的是,进而优选使非水系溶剂的水分量为5000ppm以下、更优选3000ppm以下、特别优选2500ppm以下。

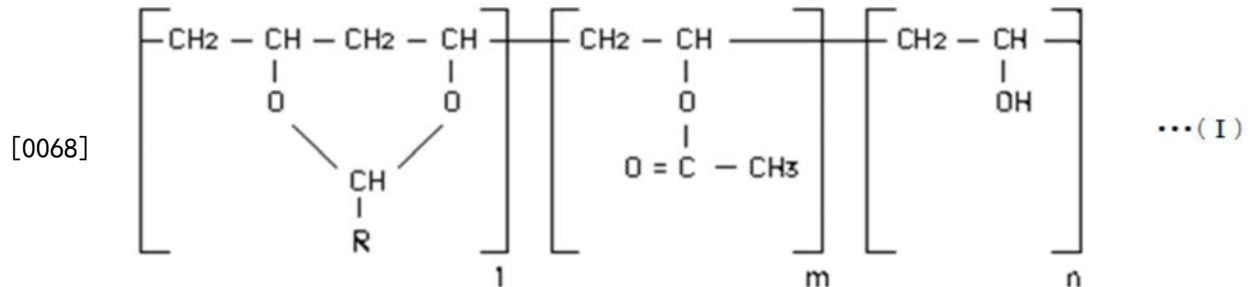
[0064] 本发明中使用的聚四氟乙烯的非水系分散体中,在不有损本发明的效果的范围内,也可以与丙烯酸类树脂分散稳定剂组合而使用其他表面活性剂、分散剂、后述的式(I)所示的化合物。

[0065] 例如无论氟系、非氟系,均可以举出:非离子系、阴离子系、阳离子系等的表面活性

剂、分散剂、非离子系、阴离子系、阳离子系等的高分子表面活性剂、高分子分散剂等,但可以不限于这些而使用。

[0066] 〈式(I)所示的化合物〉

[0067] 优选从更可发挥本发明的效果的方面出发,理想的是,包含相对于聚四氟乙烯的质量为0.1~15质量%的下述式(I)所示的化合物。



[0069] (上述式(I)中,1、m、n为正整数)

[0070] 上述(I)所示的化合物通过将聚四氟乙烯在非水系溶剂中以微粒形式与上述丙烯酸类树脂分散稳定剂的组合使用,可以更均匀地、且稳定地分散。其分子结构为由乙烯醇缩丁醛/乙酸乙烯酯/乙烯醇构成的三元聚合物,其是使聚乙烯醇(PVA)与丁基醛(BA)反应而成的,为具有丁缩醛基、乙酰基、羟基的结构,通过改变这些3种结构的比率(1、m、n的各比率),从而可以进一步控制在非水系溶剂中的溶解性、进一步在各种树脂材料中添加聚四氟乙烯的非水系分散体时的化学反应性。

[0071] 作为上述(I)所示的化合物,市售品中,可以使用积水化学工业株式会社制Slecbk B系列、K(KS)系列、SV系列、KURARAY CO.,LTD制Mowital系列等。

[0072] 具体而言,可以举出:积水化学工业株式会社制的商品名;Slecbk BM-1(羟基量:34摩尔%、缩丁醛化度65±3摩尔%、分子量:4万)、Slecbk BH-3(羟基量:34mol%、缩丁醛化度65±3摩尔%、分子量:11万)、Slecbk BH-6(羟基量:30mol%、缩丁醛化度69±3摩尔%、分子量:9.2万)、Slecbk BX-1(羟基量:33±3mol%、乙缩醛化度66摩尔%、分子量:10万)、Slecbk BX-5(羟基量:33±3mol%、乙缩醛化度66摩尔%、分子量:13万)、Slecbk BM-2(羟基量:31mol%、缩丁醛化度68±3摩尔%、分子量:5.2万)、Slecbk BM-5(羟基量:34mol%、缩丁醛化度65±3摩尔%、分子量:5.3万)、Slecbk BL-1(羟基量:36mol%、缩丁醛化度63±3摩尔%、分子量:1.9万)、Slecbk BL-1H(羟基量:30mol%、缩丁醛化度69±3摩尔%、分子量:2万)、Slecbk BL-2(羟基量:36mol%、缩丁醛化度63±3摩尔%、分子量:2.7)、Slecbk BL-2H(羟基量:29mol%、缩丁醛化度70±3摩尔%、分子量:2.8万)、Slecbk BL-10(羟基量:28mol%、缩丁醛化度71±3摩尔%、分子量:1.5万)、Slecbk KS-10(羟基量:25mol%、乙缩醛化度65±3摩尔%、分子量:1.7万)等、KURARAY CO.,LTD制的商品名;Mowital B145(羟基量:21~26.5摩尔%、乙缩醛化度67.5~75.2摩尔%)、Mowital B16H(羟基量:26.2~30.2摩尔%、乙缩醛化度66.9~73.1摩尔%、分子量:1~2万)等。

[0073] 它们可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0074] 上述(I)所示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯微粉优选0.1~15质量%。通过使该化合物的含量为0.1质量%以上,从而可以发挥与上述丙烯酸类树脂分散稳定剂的协同作用,通过使其为15质量%以下,从而可以高度发挥本发明的效果。

[0075] 进而,如果考虑电路用组合物中使用的环氧树脂、聚酰亚胺树脂前体材料等各种

热固化树脂材料中添加聚四氟乙烯的非水系分散体时的特性,则理想的是0.1~10质量%,进而理想的是0.1~5质量%、特别是最优选0.1~3质量%。

[0076] 作为本发明中使用的聚四氟乙烯的非水系分散体,只要成为至少含有包含选自上述A组中的至少1种单体而合成的丙烯酸类树脂分散稳定剂、聚四氟乙烯和非水系溶剂的非水系分散体就没有特别限定,例如至少使用一次粒径为1 μ m以下的聚四氟乙烯的微粉、上述丙烯酸类树脂分散稳定剂、非水系溶剂、以及优选进而式(I)所示的化合物等,从而可以制备等。

[0077] 本发明的聚四氟乙烯的非水系分散体,至少将包含选自上述A组中的至少1种单体而合成的丙烯酸类树脂分散稳定剂与聚四氟乙烯等在非水系溶剂中充分地进行混合,利用例如分散器、超声波分散机、行星搅拌机、三辊磨、球磨机、珠磨机、喷射磨、均化器等各种搅拌机、分散机进行混合分散,从而即使长期保存也可以得到稳定的目标分散体。

[0078] 这些各种搅拌机、分散机可以根据各种材料的种类、配混比率、上述搅拌混合后的非水系分散体的粘度等而选定最佳者。

[0079] 对于本发明的上述非水系分散体,分散后的状态的聚四氟乙烯的平均粒径(散射强度分布中的累积法解析的平均粒径)成为1 μ m以下。

[0080] 使用一次粒径为1 μ m以下的聚四氟乙烯的情况下,通常一次颗粒也聚集,以二次颗粒的形式成为粒径为1 μ m以上的微粉。使该聚四氟乙烯的微粉的二次颗粒分散使其成为1 μ m以下的粒径,从而使用例如分散器、超音波分散机、三辊磨、湿式球磨机、珠磨机、湿式喷射磨、高压均化器等分散机进行分散,由此,可以得到为低粘度、长期保存的情况下也可以得到稳定的分散体,进而也能实现与目标之一的电路板用组合物均匀的混合。

[0081] 本发明的聚四氟乙烯的非水系分散体优选基于卡尔费歇尔法的水分量为8000ppm以下($0 \leq \text{水分量} \leq 8000\text{ppm}$)

[0082] 除非水系溶剂中所含的水分之外,还考虑了聚四氟乙烯的微粉、丙烯酸类树脂分散稳定剂等材料本身中所含的水分、使聚四氟乙烯的微粉分散于非水系溶剂中的制造工序中的来自外部的水分的混入(空气中的水分、装置壁面的结露水等),但最终使聚四氟乙烯的微粉的非水系分散体的水分量为8000ppm以下,从而可以得到保存稳定性更优异的聚四氟乙烯的非水系分散体。理想的是,进而优选使非水系分散体的水分量为5000ppm以下、更优选3000ppm以下、特别优选2500ppm以下。

[0083] 需要说明的是,本发明(包含后述的实施例等)中,基于卡尔费歇尔法的水分量的测定依据JIS K 0068:2001、利用MCU-610(京都电子工业株式会社制)而进行。

[0084] 为了使非水系溶剂的水分量、以及聚四氟乙烯的非水系分散体的水分量为8000ppm以下,可以利用通常使用的非水系溶剂的脱水方法,例如可以使用分子筛等。另外,聚四氟乙烯、丙烯酸类树脂稳定化剂、上述(I)所示的化合物可以通过进行基于加热、减压等的脱水从而充分降低了水分量的状态而使用。

[0085] 进而,制作聚四氟乙烯的非水系分散体后,也可以使用分子筛、膜分离法等进行水分去除,但即使为上述方法以外,只要能降低非水系分散体的水分量就可以没有特别限定地使用。

[0086] 本发明中,使用上述非水系溶剂,但也可以与其他非水系溶剂组合而使用,也可以使用其他非水系溶剂,可以根据使用的用途(电路板用组合物的各种热固化树脂材料、粘

接剂)等而选择适合者。

[0087] 使用的非水系溶剂的含量成为上述氟系树脂的微粉、上述(I)所示的化合物等的余量。

[0088] 本发明的聚四氟乙烯的非水系分散体即使不添加包含氟基的表面活性剂、分散剂,也为微粒径、低粘度、保存稳定性优异,能适合用于可以赋予电路基板等固化物对粗糙化溶液的耐性、在树脂固化物上可以容易地形成电路基板的布线用等的铜镀层的电路基板用组合物、电路基板粘接剂用组合物等。

[0089] 实施例

[0090] 以下中,对本发明,进而参照实施例、比较例等详细进行说明。需要说明的是,本发明不限于下述实施例等。

[0091] (制造例1~7:丙烯酸类树脂分散稳定剂的制造)

[0092] 根据下述制造例1~7,制造各丙烯酸类树脂分散稳定剂。

[0093] (制造例1)

[0094] 在2升的烧瓶上安装搅拌机、回流冷凝器、温度计、氮气导入管,并设置于热水槽中,投入丙二醇单甲醚乙酸酯(简称PGMEA)500g、2,2'-偶氮二(异丁腈)(简称AIBN)3g、作为A组的单体的甲基丙烯酸丁酯150g、和丙烯酸-2-乙基己酯150g,边导入氮气边使内温升温至80℃,然后使其反应30分钟,得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂1)。

[0095] 以凝胶渗透色谱法测定得到的共聚物的重均分子量(Mw)。

[0096] (制造例2)

[0097] 使反应时间为1小时,除此之外,与上述制造例1同样地得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂2)。

[0098] (制造例3)

[0099] 使反应时间为4小时,除此之外,与上述制造例1同样地得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂3)。

[0100] (制造例4)

[0101] 使反应时间为8小时,除此之外,与上述制造例1同样地得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂4)。

[0102] (制造例5)

[0103] 使反应时间为10小时,除此之外,与上述制造例1同样地得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂5)。

[0104] (制造例6)

[0105] 作为A组的单体,使用甲基丙烯酸丁酯150g、和甲基丙烯酸环己酯150g,除此之外,与上述制造例3同样地得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂6)。

[0106] (制造例7)

[0107] 作为A组的单体,使用丙烯酸-2-乙基己酯150g、和甲基丙烯酸环己酯150g,除此之外,与上述制造例3同样地得到丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂7)。

[0108] (实施例1~18和比较例1、2、参考例1)

[0109] 使用根据上述制造例1~7而制造的各丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂1~7),通过下述所示的各方法制备各聚四氟乙烯微粉的非水系分散体。实施例1~18和比较

例1、2、参考例1的配混组成如下述表1所示。

[0110] (实施例1)

[0111] 作为聚四氟乙烯微粉,使用平均粒径为0.2 μm 的粉末。使用丙烯酸类树脂分散稳定剂(分散稳定剂1)。另外,作为非水系溶剂,使用甲乙酮(MEK)。

[0112] 使用上述材料,以下述表1所示的配方制作聚四氟乙烯微粉的非水系分散体。制作时,使分散稳定剂1充分溶解于非水系溶剂中后,添加聚四氟乙烯微粉,进而进行搅拌混合。对于如上述得到的聚四氟乙烯微粉的混合液,用卧式的珠磨机,用直径0.3mm的氧化锆珠,进行分散。

[0113] 为了去除5 μm 以上的粗大颗粒,将得到的分散体进行过滤器过滤,得到聚四氟乙烯微粉的非水系分散体。

[0114] (实施例2)

[0115] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂2,除此之外,与利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0116] (实施例3)

[0117] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3,除此之外,与利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0118] (实施例4)

[0119] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂4,除此之外,与利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0120] (实施例5)

[0121] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂5,除此之外,与利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0122] (实施例6)

[0123] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂6,除此之外,与利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0124] (实施例7)

[0125] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂7,除此之外,与利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0126] (实施例8)

[0127] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3,添加聚四氟乙烯微粉0.4质量%等,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0128] (实施例9)

[0129] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3,添加聚四氟乙烯微粉7.2质量%等,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0130] (实施例10)

[0131] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3 0.3质量%,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0132] (实施例11)

[0133] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3 1.2质量%,除此之外,利用与

上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0134] (实施例12)

[0135] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3 12质量%,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0136] (实施例13)

[0137] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,使用分散稳定剂3 14质量,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0138] (实施例14)

[0139] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,添加分散稳定剂2 3质量%,添加分散稳定剂8 1质量%,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作分散体。

[0140] (实施例15)

[0141] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,添加分散稳定剂3 3质量%,添加分散稳定剂8 1质量%,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作分散体。

[0142] (实施例16)

[0143] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,添加分散稳定剂4 3质量%,添加分散稳定剂8 1质量%,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作分散体。

[0144] (实施例17)

[0145] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,添加分散稳定剂3 4质量%,添加分散稳定剂8 6质量%,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作分散体。

[0146] (实施例18)

[0147] 作为丙烯酸类树脂分散稳定剂,添加分散稳定剂3 4质量%,添加分散稳定剂8 8质量%,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作分散体。

[0148] (比较例1)

[0149] 不添加分散稳定剂,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0150] (比较例2)

[0151] 使用氟系分散稳定剂(分散稳定剂9),除此之外,利用与上述实施例1同样的方法制作分散体。

[0152] (参考例1)

[0153] 作为分散稳定剂,使用分散稳定剂8,除此之外,利用与实施例1同样的方法得到分散体。

[0154] 对于根据上述实施例1~18和比较例1、2、参考例1而得到的聚四氟乙烯微粉的非水系分散体,根据下述各评价方法,针对对粗糙化溶液的耐性(对树脂的湿润性)、分散体的流动性、在25℃下保存1个月后的再分散性,进行评价。

[0155] 另外,以基于FPAR-1000(大塚电子株式会社制)的动态光散射法测定得到的各聚四氟乙烯微粉的非水系分散体中的PTFE的平均粒径(散射强度分布中的累积法解析的平均粒径)。

[0156] 得到的非水系分散体的基于卡尔费歇尔法的水分量的测定利用MCU-610(京都电子工业株式会社制)而进行。

[0157] 将这些结果示于下述表1。

[0158] (对粗糙化溶液的耐性的评价方法)

[0159] 首先,以以下的方法制作添加有各聚四氟乙烯微粉的非水系分散体的环氧树脂固化物。将双酚A型环氧树脂(DIC株式会社:EPICLON 850-S) 5.0g、固化剂(三菱化学株式会社:ST12) 2.5g、和聚四氟乙烯微粉量40质量%的聚四氟乙烯微粉的非水系分散体2.1g进行混合并搅拌。在不锈钢板上滴加该混合液,在70℃环境下放置7天,使其干燥、固化。

[0160] 在60℃下,使得到的添加有聚四氟乙烯微粉的非水系分散体的环氧树脂固化物浸渍于溶胀液(Atotech Japan K K制“Swelling Dip Securigant P”、含二乙二醇单丁醚的氢氧化钠水溶液) 10分钟,接着,在80℃下,浸渍于氧化剂(Atotech Japan K K制“Concentrate compact CP”、高锰酸钾浓度约6质量%、氢氧化钠浓度约4质量%的水溶液) 20分钟,最后在40℃下,浸渍于中和液(Atotech Japan K K制“Reduction Solution Securigant P”、硫酸羟胺水溶液) 5分钟。之后,在80℃下干燥30分钟。由得到的树脂固化物的状态,利用基于SEM的外观评价,以下述评价基准进行评价。

[0161] 评价基准:

[0162] ○:在粗糙化溶液中仅固化物的表面变粗糙的程度的状态。

[0163] ×:在粗糙化溶液中截至固化物的内部被侵蚀、破烂的状态。

[0164] (分散体的流动性的评价方法)

[0165] 根据将得到的各聚四氟乙烯微粉的非水系分散体用滴管滴加至PET薄膜上时的分散体的铺展、以及从瓶内的静置状态急剧地倾斜90度时的分散体的运动状态,以目视按照下述评价基准进行评价。

[0166] 评价基准:

[0167] ◎:顺利地流动。

[0168] ○:流动。

[0169] △:具有结构粘性。

[0170] ×:基本不流动。

[0171] (再分散性的评价方法)

[0172] 将得到的各聚四氟乙烯微粉的非水系分散体放入带盖的玻璃容器(30ml、以下同样),以下述评价基准评价在25℃下保存1个月后的再分散性。

[0173] 评价基准:

[0174] ◎:容易地再分散。

[0175] ○:再分散。

[0176] △:虽然可流动,但可见粒状物。

[0177] ×:难以再分散。

[0178] [表1]

[0179]

	(总量100质量%)																		
	实例																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
聚四氟乙烯(一次颗粒平均粒径0.2 μm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
分散稳定剂1 重均分子量(Mw):0.3万	4																		
分散稳定剂2 重均分子量(Mw):0.7万		4																	
分散稳定剂3 重均分子量(Mw):7.1万			4					0.4	7.2	0.3	1.2	12	14		3		4	4	
分散稳定剂4 重均分子量(Mw):16.1万				4												3			
分散稳定剂5 重均分子量(Mw):18.5万					4														
分散稳定剂6 重均分子量(Mw):6.8万						4													
分散稳定剂7 重均分子量(Mw):6.3万							4												
分散稳定剂8 式(I)所示的化合物A *1														1	1	1	6	8	
分散稳定剂9 氟系分散剂 *2																			
非水系溶剂: 甲基酮(MEK)	58	58	58	58	58	58	58	59.6	52.8	59.7	58.8	48	46	56	56	58	50	48	
对粗糙化溶液的耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分散体中的聚四氟乙烯的平均粒径(μm)	0.78	0.25	0.24	0.25	0.45	0.25	0.26	0.35	0.44	0.90	0.25	0.24	0.42	0.23	0.23	0.24	0.25	0.32	
分散体的水分量(ppm)	902	915	898	902	907	895	890	905	860	858	878	934	940	920	908	911	985	992	
分散体的流动性	○	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	△	△	⊙	○	△	⊙	⊙	⊙	○	△	
在25℃下保存1个月后的再分散性	△	⊙	⊙	⊙	△	⊙	⊙	⊙	△	△	⊙	⊙	△	⊙	⊙	⊙	○	△	
*1 Slecok BL-10[缩丁醛(PVB)树脂、和水化学工业株式会社制、羟基28摩尔%、缩丁醛化度71±3摩尔%、分子量1.5万]																			
*2 Megaface F-563;DIC株式会社制、包含氟基/亲油性基团的低聚物、有效成分100wt%																			

[0180] 由上述表1表明,对于为本发明的范围内的实施例1~18,有对粗糙化溶液的耐性,在分散体的流动性、保存稳定性、再分散性上也优异。另一方面,对于成为本发明的范围外的比较例1,无法使聚四氟乙烯微粉分散稳定化。另外,比较例2的结果虽然是分散体的流动

性优异,但对粗糙化溶液的耐性差。

[0181] 产业上的可利用性

[0182] 本发明的聚四氟乙烯的非水系分散体即使不添加包含氟基的表面活性剂、分散剂,也为微粒径、低粘度、保存稳定性优异,能适合用于可以赋予电路基板等固化物对粗糙化溶液的耐性、可以在树脂固化物上容易地形成电路基板的布线用等的铜镀层的电路基板用组合物、电路基板粘接剂用组合物等。