

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977274号
(P4977274)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 29/14 (2006.01) CO8L 29/14
CO8K 3/00 (2006.01) CO8K 3/00
CO8J 3/09 (2006.01) CO8J 3/09 CEX

請求項の数 6 (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-544311 (P2011-544311) (86) (22) 出願日 平成23年9月16日 (2011.9.16) (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/071213 (87) 国際公開番号 W02012/043273 (87) 国際公開日 平成24年4月5日 (2012.4.5) 審査請求日 平成24年2月9日 (2012.2.9) (31) 優先権主張番号 特願2010-219845 (P2010-219845) (32) 優先日 平成22年9月29日 (2010.9.29) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 (74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所 (72) 発明者 大月 健一 日本国滋賀県甲賀市水口町泉1259 積 水化学工業株式会社内</p> <p>審査官 川上 智昭</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラリー組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機粉末、ポリビニルアセタール樹脂及び有機溶剤を含有するスラリー組成物の製造方法であって、

無機粉末、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)及び無機分散用有機溶剤を添加、混合して無機分散液を作製する工程、ポリビニルアセタール樹脂(B)及び樹脂溶液用有機溶剤を添加、混合して樹脂溶液を作製する工程、及び、前記無機分散液に樹脂溶液を添加する工程を有し、

前記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)は、水酸基量が20~40モル%であるポリビニルアセタール樹脂(a1)と、水酸基量が28~60モル%であるポリビニルアセタール樹脂(a2)とを含有し、かつ、前記ポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)とが、下記(1)式の関係を有し、

前記ポリビニルアセタール樹脂(B)は、重合度が800~4200、水酸基量が22~42モル%であり、

前記無機分散液を作製する工程において、前記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を無機粉末100重量部に対して0.1~20重量部添加することを特徴とするスラリー組成物の製造方法。

【数1】

$$Y - X \geq 5 \quad (1)$$

式(1)中、Xはポリビニルアセタール樹脂(a1)の水酸基量(モル%)、Yはポリビ

ニルアセタール樹脂 (a 2) の水酸基量 (モル %) を表す。

【請求項 2】

ポリビニルアセタール樹脂 (a 1) は、重合度が 20 ~ 450 であることを特徴とする請求項 1 記載のスラリー組成物の製造方法。

【請求項 3】

ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) は、アニオン性基を有することを特徴とする請求項 1 記載のスラリー組成物の製造方法。

【請求項 4】

ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) は、重合度が 200 ~ 600 であることを特徴とする請求項 1 記載のスラリー組成物の製造方法。

10

【請求項 5】

無機分散用有機溶剤及び樹脂溶液用有機溶剤は、エタノール及びトルエンからなる混合溶媒であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載のスラリー組成物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のスラリー組成物の製造方法を用いて製造されることを特徴とするスラリー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、簡便な工程で優れた分散性を実現でき、長期に渡って高い分散性を維持することが可能なスラリー組成物を簡便な方法で製造できるスラリー組成物の製造方法に関する。また、該スラリー組成物の製造方法を用いて製造したスラリー組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアセタール樹脂は、強靱性、造膜性、顔料等の無機、有機粉体等の分散性、塗布面への接着性等に優れていることから、例えば、積層セラミックコンデンサを構成するセラミックグリーンシートや導電ペースト、インク、塗料、焼き付け用エナメル、ウォッシュプライマー等の用途に利用されている。

【0003】

なかでも、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される。まず、ポリビニルブチラル樹脂等のバインダー樹脂にセラミック原料粉末を加え、均一に混合することでスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物を、離型処理した支持体面に塗工する。これに加熱等を行うことで溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。次いで、得られたセラミックグリーンシート上に、エチルセルロース、ポリビニルブチラル樹脂等をバインダー樹脂として含有する導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製し、脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

30

【0004】

近年では、積層セラミックコンデンサに更なる小型化や高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されているが、このような積層セラミックコンデンサにおいては、セラミックグリーンシートの薄膜化が進んでおり、それに伴って用いられるセラミック粉末の粒子径も小さいものが求められている。

40

【0005】

一般に、スラリー組成物中にセラミック粉末等を分散させる方法としては、特許文献 1 に記載のように、一方が無機粉末、有機溶剤等からなる無機分散液を調製し、他方でバインダー樹脂を溶解させた樹脂溶液を調製した後、無機分散液と樹脂溶液とを混合する方法が用いられている。

しかしながら、このような方法では、混合液を長時間に渡って攪拌しなければ、セラミック粉末が十分に分散せず、攪拌に過大なエネルギーや時間を要するという問題があった。

50

また、スラリー組成物中のセラミック粉末の分散性を確保する方法として、特許文献2に記載されているように、分散剤を添加する方法も用いられている。しかしながら、このような方法では、バインダー樹脂との相溶性が悪いと逆に分散性を悪化させるという問題があった。

更に、積層セラミックコンデンサの製造では、セラミックスラリー組成物を作製した後、塗工するまでに数日間の保管期間が設けられる場合があり、長期的なスラリーの分散安定性が不十分であると、分散性低下によって、セラミックグリーンシートの強度が低下したり、表面の凹凸が大きくなったりして、得られる積層セラミックコンデンサの電気特性が低下するという問題が生じていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-139034号公報

【特許文献2】特開平6-325971号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記現状に鑑み、簡便な工程で優れた分散性を実現でき、長期に渡って高い分散性を維持することが可能なスラリー組成物の製造方法を提供することを目的とする。また、該スラリー組成物の製造方法を用いて製造したスラリー組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、無機粉末、ポリビニルアセタール樹脂及び有機溶剤を含有するスラリー組成物の製造方法であって、無機粉末、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)及び無機分散用有機溶剤を添加、混合して無機分散液を作製する工程、ポリビニルアセタール樹脂(B)及び樹脂溶液用有機溶剤を添加、混合して樹脂溶液を作製する工程、及び、前記無機分散液に樹脂溶液を添加する工程を有し、前記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)は、水酸基量が20~40モル%であるポリビニルアセタール樹脂(a1)と、水酸基量が28~60モル%であるポリビニルアセタール樹脂(a2)とを含有し、かつ、前記ポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)とが、下記(1)式の関係性を有し、前記ポリビニルアセタール樹脂(B)は、重合度が800~4200であり、前記無機分散液を作製する工程において、前記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を無機粉末100重量部に対して0.1~20重量部添加するスラリー組成物の製造方法である。

【数1】

$$Y - X \geq 5 \quad (1)$$

式(1)中、Xはポリビニルアセタール樹脂(a1)の水酸基量(モル%)、Yはポリビニルアセタール樹脂(a2)の水酸基量(モル%)を表す。

以下、本発明につき詳細に説明する。

【0009】

本発明者は、鋭意検討の結果、一方で無機粉末、無機分散用有機溶剤、分散剤等からなる無機分散液を調製し、他方でバインダー樹脂を溶解させた樹脂溶液を調製した後、無機分散液と樹脂溶液とを混合するスラリー組成物の製造方法において、分散剤として使用するポリビニルアセタール樹脂として、水酸基量が異なり、かつ、所定の関係を有する混合ポリビニルアセタール樹脂を用いることによって、無機粉末の分散性を大幅に改善することができ、長期に渡って高い分散性を維持することが可能なスラリー組成物が製造できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0010】

本発明では、無機粉末、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)及び無機分散用有機溶剤を添加、混合して無機分散液を作製する工程、ポリビニルアセタール樹脂(B)及び樹脂溶

10

20

30

40

50

液用有機溶剤を添加、混合して樹脂溶液を作製する工程、及び、上記無機分散液に樹脂溶液を添加する工程を有する。

本発明では、上記無機分散液を作製する工程において、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を分散剤として用いる。このように無機分散液を作製する工程において、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を分散剤として用いることで、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)が無機粉末の表面に付着し、その結果、無機粉末の分散性を高めることができる。その後、無機分散液に、ポリビニルアセタール樹脂(B)を含有する樹脂溶液を添加しても、先に付着した混合ポリビニルアセタール樹脂(A)の立体障害により、ポリビニルアセタール樹脂(B)は無機粉末に吸着しないことから、無機粉末の分散性を損なうことなく、例えば、グリーンシートにした場合等において得られるシートの強度を高くすることができる。

10

従って、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)の優れた分散性を阻害することなく、ポリビニルアセタール樹脂(B)が有する高強度も発現されることから、無機粉末の優れた分散性と、高い強度を有する膜状体が得られるという効果を兼ね備えたスラリー組成物を作製することができる。

これに対して、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)と、ポリビニルアセタール樹脂(B)とを同時に添加した場合は、ポリビニルアセタール樹脂(B)が無機粉末の表面に付着し、その結果、無機粉末の凝集が起こるため、無機粉末の分散性が大幅に低下する。

【0011】

上記無機分散液を作製する工程では、予め混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を無機分散用有機溶剤に混合し溶解させてから、無機粉末を添加することが好ましい。

20

なお、上記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)は、予め混合したものをを用いてもよく、無機粉末の添加時に混合してもよい。

【0012】

本発明では、無機分散液を作製する工程において、分散剤として混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を用いる。本発明では、分散剤としてバインダー樹脂と同種の混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を用いることで、従来のように分散剤添加による悪影響を考慮する必要がない。これは、分散剤とバインダー樹脂が同種であるため、相溶性が良好であり、分散剤とバインダー樹脂が分離することなく混ざり合うことができるためである。

なお、本明細書において、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)と、後述するポリビニルアセタール樹脂(B)とを特に区別する必要がない場合は、単にポリビニルアセタール樹脂ともいう。

30

【0013】

本発明では、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)が、ポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)という異なる性質のポリビニルアセタール樹脂を有することを特徴とする。

上記2種のポリビニルアセタール樹脂は、無機粉末の凝集体をほぐしやすくする性質と、無機粉末表面に付着しやすいという性質をそれぞれ有するため、これらの相乗効果によって無機粉末の分散性を飛躍的に改善することが可能となる。

また、本発明では、無機分散液が、結果的にポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)とを含む混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を含有するものとなればよい。従って、ポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)を同時に添加して混合ポリビニルアセタール樹脂(A)としてもよく、ポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)を別々に添加することで混合ポリビニルアセタール樹脂(A)としてもよい。

40

なお、ポリビニルアセタール樹脂(a1)とポリビニルアセタール樹脂(a2)別々に添加することで各々の効果がより顕著に現れやすくなる。

【0014】

上記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)は、ポリビニルアセタール樹脂(a1)を含有する。上記ポリビニルアセタール樹脂(a1)を含有することで、ポリビニルアセタール

50

樹脂 (a 1) が無機粉末表面へより速く浸透し、無機粉末の凝集体をほぐしやすくなる。

【 0 0 1 5 】

上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 1) の水酸基量の下限は 2 0 モル %、上限は 4 0 モル % である。上記水酸基量が 2 0 モル % 未満であると、無機粉末表面への親和性がほとんどなくなり無機粉末表面へ付着することがなく、分散性の向上に寄与せず、4 0 モル % を超えると、無機粉末表面への付着が過剰となり、無機粉末凝集体の表面のみに付着し、ほぐすことが困難となる。上記水酸基量の好ましい下限は 2 6 モル % であり、好ましい上限は 3 8 モル % である。

【 0 0 1 6 】

上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 1) の重合度の好ましい下限が 2 0、好ましい上限が 4 5 0 である。上記重合度が 2 0 未満であると、工業的に入手が難しくなることがある。上記重合度が 4 5 0 を超えると、ポリビニルアセタール樹脂 (a 1) 自身のかさ高さにより無機粉末表面に浸透しにくくなることがある。上記重合度のより好ましい下限は 1 0 0、より好ましい上限は 3 0 0 である。

10

【 0 0 1 7 】

上記混合ポリビニルアセタール樹脂 (A) は、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を含有する。上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を含有することで、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) がより強く無機粉末表面に付着し、長期保存安定が可能となる。

【 0 0 1 8 】

上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) の水酸基量の下限は 2 8 モル %、上限は 6 0 モル % である。上記水酸基量が 2 8 モル % 未満であると、無機粉末表面への親和性が不足し、付着量が不足し分散性の向上に寄与せず、6 0 モル % を超えると、溶剤への溶解性が不十分となり、分子が十分に拡がることができず無機粉末の表面に付着することができなくなることがある。上記水酸基量の好ましい下限は 4 2 モル % であり、好ましい上限は 5 5 モル % である。

20

【 0 0 1 9 】

上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) の重合度の好ましい下限が 2 0 0、好ましい上限が 6 0 0 である。上記重合度が 2 0 0 未満であると、かさ高さが不足し、無機粉末間の距離を適度に保つことが困難となることがある。上記重合度が 6 0 0 を超えると、凝集力が高くなりすぎて十分な分散性を発現することが困難となることがある。上記重合度のより

30

【 0 0 2 0 】

上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) は、アニオン性基を有することが好ましい。上記アニオン性基を有することで、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) が無機粉末の表面に付着しやすくなり、無機粉末の分散性を高めることができる。

【 0 0 2 1 】

上記アニオン性基としては、アニオン性の変性基であれば特に限定されず、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

上記アニオン性基の変性度の好ましい下限は 0 . 1 モル %、好ましい上限は 2 モル % である。

40

上記アニオン性基の変性度が 0 . 1 モル % 未満であると、無機粉末の表面に上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) が付着しにくくなり、分散性の向上に寄与しないことがあり、2 モル % を超えると、上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) 同士に引力相互作用が働き、無機粉末の表面に付着しにくくなることもある。上記変性度のより好ましい下限は 0 . 2 モル % であり、より好ましい上限は 1 モル % である。

なお、上記変性度は、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を D M S O - d ₆ (ジメチルスルホキサイド) に溶解させて、¹³C - N M R スペクトルを測定し、カルボキシ基が結合しているメチン基に由来するピーク面積と、アセタール化された部分のメチン基に由来するピーク面積とにより算出することができる。

50

【 0 0 2 3 】

上記混合ポリビニルアセタール樹脂 (A) を構成するポリビニルアセタール樹脂 (a 1) とポリビニルアセタール樹脂 (a 2) とは、下記 (1) 式の関係性を有する。

【 0 0 2 4 】

【 数 2 】

$$Y - X \geq 5 \quad (1)$$

式 (1) 中、X はポリビニルアセタール樹脂 (a 1) の水酸基量 (モル%)、Y はポリビニルアセタール樹脂 (a 2) の水酸基量 (モル%) を表す。

【 0 0 2 5 】

上記ポリビニルアセタール樹脂 (a 1) とポリビニルアセタール樹脂 (a 2) とが上記の関係を有することで、無機粉末表面への付着力の差が生じ、無機粉末の凝集体を効果的にほぐすだけでなく、その状態を保持することが可能となる。

10

【 0 0 2 6 】

上記混合ポリビニルアセタール樹脂 (A) を構成するポリビニルアセタール樹脂 (a 1) 及びポリビニルアセタール樹脂 (a 2) の混合比 (モル比) は、2 : 8 ~ 8 : 2 であることが好ましい。上記範囲内とすることで、ポリビニルアセタール樹脂 (a 1) 及びポリビニルアセタール樹脂 (a 2) の効果を十分に発揮することができる。

【 0 0 2 7 】

上記混合ポリビニルアセタール樹脂 (A) を構成するポリビニルアセタール樹脂 (a 1) 及びポリビニルアセタール樹脂 (a 2) は、アセトアルデヒドでアセタール化された部分とブチルアルデヒドでアセタール化された部分との割合が 30 / 70 ~ 95 / 5 であることが好ましい。上記アセトアルデヒドでアセタール化された部分は、アルデヒドに起因する炭化水素基の長さが短くなり、立体障害が低下するため、水酸基が無機粉末に吸着しやすくなることがある。そのため、アセトアルデヒドでアセタール化された部分を 30 / 70 以上とすることで、無機粉末の分散性が向上するとともに、長期間に渡って高い分散性を維持することができる。より好ましくは、アセトアルデヒドでアセタール化された部分とブチルアルデヒドでアセタール化された部分の割合が 40 / 60 ~ 80 / 20 である。

20

【 0 0 2 8 】

上記無機粉末としては特に限定されず、例えば、金属粉体、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

上記無機粉末として導電粉末を用いる場合、導電ペーストとして使用することができる。上記導電粉末としては十分な導電性を示すものであれば特に限定されず、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅、これらの合金等からなる粉末が挙げられる。これらの導電粉末は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 0 】

上記無機粉末としてセラミック粉末を用いる場合、セラミックペーストとして使用することができる。上記セラミック粉末としては特に限定されず、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネムライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等からなる粉末が挙げられる。なかでも、用いるセラミックグリーンシートに含有されるセラミック粉末と同一の成分からなることが好ましい。これらのセラミック粉末は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 3 1 】

上記無機粉末としてガラス粉末を用いる場合、ガラスペーストとして使用することができる。上記ガラス粉末としては特に限定されず、例えば、酸化鉛 - 酸化ホウ素 - 酸化ケイ素 - 酸化カルシウム系ガラス、酸化亜鉛 - 酸化ホウ素 - 酸化ケイ素系ガラス、酸化鉛 - 酸化亜鉛 - 酸化ホウ素 - 酸化ケイ素系ガラス等が挙げられる。これらのガラス粉末は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化アルミニウム等を併用してもよい。

50

【 0 0 3 2 】

上記無機粉末として磁性粉末を用いる場合、磁性材料ペーストとして使用することができる。上記磁性粉末としては特に限定されず、例えば、マンガン亜鉛フェライト、ニッケル亜鉛フェライト、銅亜鉛フェライト、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等のフェライト類、酸化クロム等の金属酸化物、コバルト等の金属磁性体、アモルファス磁性体等が挙げられる。これらの磁性粉末は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 3 】

上記無機分散液を作製する工程における上記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)の添加量の下限は無機粉末100重量部に対して0.1重量部、上限は20重量部である。上記混合ポリビニルアセタール樹脂(A)の添加量が0.1重量部未満であると、例えば、無機粉末の分散性が不十分となることがあり、20重量部を超えると、粘度が高くなりすぎて、取扱性が悪くなることがある。上記添加量の好ましい下限は0.6重量部であり、好ましい上限は15重量部である。さらに上記添加量のより好ましい下限は1重量部であり、より好ましい上限は10重量部である。特に、上記添加量を0.6重量部以上とすることで、混合ポリビニルアセタール樹脂(A)を十分に無機粉末の表面に吸着させることができるため、セラミックスラリー中の無機粉末をより微細に分散させることが可能となる。

10

【 0 0 3 4 】

上記無機分散液を作製する工程において、上記無機分散液の水分量は3重量%未満であることが好ましい。上記無機分散液の水分量が3重量%以上であると、長期間に渡って高い分散性を維持できないことがある。好ましくは1重量%未満である。

20

【 0 0 3 5 】

本発明では、次いで、ポリビニルアセタール樹脂(B)及び樹脂溶液用有機溶剤を添加、混合して樹脂溶液を作製する工程を行う。

本発明では、このように樹脂溶液を作製して、後工程において上記樹脂溶液を無機分散液に添加する工程を行うことで、無機粉末の凝集を防止して、無機粉末をより微細に分散させることが可能となる。

これに対して、ポリビニルアセタール樹脂(B)を樹脂溶液用有機溶剤に溶解しない場合、即ち、上記樹脂溶液を作製しない場合は、上記ポリビニルアセタール樹脂(B)が、かさ高くなり、複数の無機粉末を取り込みやすくなるため、無機粉末の凝集を招くこととなる。

30

【 0 0 3 6 】

上記ポリビニルアセタール樹脂(B)の重合度の下限が800、上限は4200である。上記重合度が800未満であると、グリーンシートに用いた場合にシート強度が不十分となり、上記重合度が4200を超えると、スラリー組成物の粘度が高くなりすぎて塗工が困難となる。上記重合度の好ましい下限は1200、好ましい上限は3500である。

【 0 0 3 7 】

上記ポリビニルアセタール樹脂(B)の水酸基量の好ましい下限は22モル%、好ましい上限は42モル%である。上記水酸基量が22モル%未満であると、該ポリビニルアセタール樹脂を含有するスラリーを用いてグリーンシートを作製する場合に、シート強度が不十分となることがあり、42モル%を超えると、無機粉末粒子の凝集を招くことがある。上記水酸基量のより好ましい下限は28モル%であり、より好ましい上限は40モル%である。

40

【 0 0 3 8 】

上記樹脂溶液を作製する工程における上記ポリビニルアセタール樹脂(B)の添加量の好ましい下限は無機粉末100重量部に対して5重量部、好ましい上限は20重量部である。上記ポリビニルアセタール樹脂(B)の添加量が5重量部未満であると、例えば、無機粉末の分散性が不十分となったり、乾燥後の塗膜の強度、柔軟性及び接着性等が不十分となることがあり、20重量部を超えると、粘度が高くなりすぎたり、塗工性が低下したり

50

して、取扱性が悪くなることがある。

特に強度の求められる薄層のセラミックグリーンシートにおいては、重合度の低い混合ポリビニルアセタール樹脂(A)に対して、重合度の高いポリビニルアセタール樹脂(B)を含有することで、十分な分散性とシート強度を有するセラミックグリーンシートを作製することができる。

【0039】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドでアセタール化してなるものである。

【0040】

上記ポリビニルアルコールは、例えば、ビニルエステルとエチレンの共重合体をケン化することにより得ることができる。上記ビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられる。なかでも、経済性の観点から酢酸ビニルが好適である。

10

【0041】

上記ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン性不飽和単量体を共重合したものであってもよい。上記エチレン性不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチル

20

【0042】

上記ポリビニルアルコールは、上記ビニルエステルと α -オレフィンとを共重合した共重合体をケン化したものであってもよい。また、更に上記エチレン性不飽和単量体を共重合させ、エチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有するポリビニルアルコールとしてもよい。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と α -オレフィンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端ポリビニルアルコールも用いることができる。上記 α -オレフィンとしては特に限定されず、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシルエチレン、シクロヘキシルプロピレン等が挙げられる。

30

【0043】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール化度が40~80モル%であることが好ましい。上記アセタール化度が40モル%未満であると、有機溶剤への溶解性が低下するためスラリー組成物への使用が困難となる。上記アセタール化度が80モル%を超えると、

40

ポリビニルアセタール樹脂を工業上製造することが困難となる。好ましくは50~75モル%である。
なお、本明細書において、アセタール化度とは、ポリビニルアルコールの水酸基数のうち、ブチルアルデヒドでアセタール化された水酸基数の割合のことであり、アセタール化度の計算方法としては、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモル%を算出する。

【0044】

本発明では、次いで、上記無機分散液に樹脂溶液を添加する工程を行う。
これにより、スラリー組成物が得られる。

50

【0045】

なお、本発明のスラリー組成物の製造方法では、本発明の効果を損なわない範囲で、上記ポリビニルアセタール樹脂以外のポリビニルアセタール樹脂や、アクリル樹脂、エチルセルロース等の他の樹脂を含有していてもよい。しかし、このような場合、全バインダー樹脂に対する上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量が50重量%以上である必要がある。

【0046】

上記無機分散用有機溶剤及び樹脂溶液用有機溶剤としては特に限定されず、一般的にスラリー組成物に用いられる有機溶剤を使用することができるが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸メチル、ペンタン酸エチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酪酸2-エチルヘキシル等のエステル類、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、テルピネオールアセテート、ジヒドロテルピネオールアセテート等のテルピネオール及びその誘導体等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0047】

上記無機分散用有機溶剤及び樹脂溶液用有機溶剤としては、特にエタノール及びトルエンからなる混合溶媒を用いることが好ましい。上記混合溶媒を用いることによって、スラリー組成物の分散性を大幅に向上させることができる。これは、エタノールがポリビニルアセタール樹脂(B)の凝集防止に寄与するのに対して、トルエンが混合ポリビニルアセタール樹脂(A)の無機粉末表面への付着に寄与し、これらの相乗効果によってスラリー組成物の分散性が大幅に向上するためであると考えられる。

【0048】

上記混合溶媒を用いる場合における上記エタノールとトルエンとの混合比については、5:5~2:8とすることが好ましい。上記範囲内とすることで、スラリー組成物の分散性を大幅に向上させることが可能となる。

【0049】

上記無機分散液を作製する工程における上記無機分散用有機溶剤の添加量の好ましい下限は無機粉末100重量部に対して20重量部、好ましい上限は60重量部である。上記無機分散用有機溶剤の添加量が20重量部未満であると、無機分散液の粘度が高くなり、無機粉末の動きが制限され十分な分散性が得られないことがあり、60重量部を超えると、無機分散液の無機粉末濃度が低くなり、無機粉末同士の衝突回数が減るため十分な分散性が得られないことがある。

また、上記樹脂溶液を作製する工程における上記樹脂溶液用有機溶剤の添加量の好ましい下限は無機粉末100重量部に対して70重量部、好ましい上限は130重量部である。上記樹脂溶液用有機溶剤の添加量が70重量部未満であると、樹脂量が充分でないため、グリーンシートの強度が不十分になることがあり、130重量部を超えると、グリーンシート中の樹脂分が多く、焼成工程において残渣の量が多くなってしまふことがある。

【0050】

本発明のスラリー組成物の製造方法では、本発明の効果を損なわない範囲で、適宜、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0051】

本発明のスラリー組成物の製造方法を用いることにより、極めて高い分散性を実現でき、かつ、得られる膜状体が高い強度を有するスラリー組成物を製造することができる。このようなスラリー組成物もまた、本発明の1つである。

【発明の効果】

【0052】

本発明では、長期に渡って高い分散性を維持することが可能なスラリー組成物を簡便な方

10

20

30

40

50

法で製造できるスラリー組成物の製造方法を提供することができる。また、該スラリー組成物の製造方法を用いて製造したスラリー組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0053】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0054】

(ポリビニルアセタール樹脂(a1) [(a1-1)~(a1-9)]の合成)
重合度250、ケン化度99モル%のポリビニルアルコール350重量部を純水3000重量部に加え、90の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40に冷却し、
これに濃度35重量%の塩酸230重量部を添加した後、液温を0に下げてn-ブチルアルデヒド205重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を20、3時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂(a1-1)の白色粉末を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆(ジメチルスルホキシド)に溶解し、¹³C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)を用いてブチラール化度、水酸基量及びアセチル基量を測定したところ、ブチラール化度は69モル%、水酸基量は30モル%、アセチル基量は1モル%であった。

また、表1に示す条件とした以外は、ポリビニルアセタール樹脂(a1-1)と同様にし、ポリビニルアセタール樹脂(a1-2)~(a1-9)を合成した。

【0055】

10

20

【表 1】

名称	ポリビニルアルコール				使用量 (重量部)	n-ブチル アルデヒド 使用量 (重量部)	濃度35%塩酸 使用量 (重量部)	n-ブチルアルデヒド 投入温度 (°C)	析出後 維持温度 (°C)	析出後 維持時間 (時間)	ポリビニルアセタール樹脂(a1)			
	重合度	ケン化度 (モル%)	変性度 (モル%)	使用量 (重量部)							水酸基量 (モル%)	アセタール化度 (モル%)	アセチル基量 (モル%)	アニオン 変性度 (モル%)
a1-1	250	99	-	350	3000	212	230	0	20	3	30	69	1	-
a1-2	250	99	-	350	3000	245	300	0	20	3	21	78	1	-
a1-3	250	99	-	350	3000	260	300	0	20	3	19	80	1	-
a1-4	250	99	-	350	3000	184	230	0	20	3	39	60	1	-
a1-5	250	99	-	350	3000	178	230	0	20	3	41	58	1	-
a1-6	10	99	-	350	3000	212	230	0	35	3	30	69	1	-
a1-7	25	99	-	350	3000	212	200	0	20	3	30	69	1	-
a1-8	440	99	-	350	3000	212	230	2	20	3	30	69	1	-
a1-9	460	99	-	350	3000	212	230	2	35	3	30	69	1	-

【0056】

(ポリビニルアセタール樹脂(a2) [(a2-1)~(a2-10)]の合成)

重合度320、ケン化度99モル%のポリビニルアルコール350重量部を純水3000

10

20

30

40

50

重量部に加え、90 の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40 に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸230重量部を添加した後、液温を1 に下げてn-ブチルアルデヒド150重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を20 、3時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂(a2-1)の白色粉末を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆(ジメチルスルホキシド)に溶解し、¹³C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)を用いてブチラール化度、水酸基量及びアセチル基量を測定したところ、ブチラール化度は51モル%、水酸基量は48モル%、アセチル基量は1モル%であった。

また、表2に示す条件とした以外は、ポリビニルアセタール樹脂(a2-1)と同様にし

10

て、ポリビニルアセタール樹脂(a2-2)~(a2-10)を合成した。

【0057】

【表 2】

名称	ポリビニルアセタール樹脂(a2) 作製条件													
	ポリビニルアルコール				使用量 (重量部)	n-ブチル アルデヒド 使用量 (重量部)	濃度35%塩酸 使用量 (重量部)	n-ブチルアルデヒド 投入温度 (°C)	析出後 維持温度 (°C)	析出後 維持時間 (時間)	ポリビニルアセタール樹脂(a2)			
	重合度	ケン化度 (モル%)	変性度 (モル%)	使用量 (重量部)							水酸基量 (モル%)	アセタール化度 (モル%)	アセチル基量 (モル%)	アニオン 変性度 (モル%)
a2-1	320	99	-	350	3000	157	230	1	20	3	48	51	1	-
a2-2	320	99	-	350	3000	215	230	1	20	3	29	70	1	-
a2-3	320	99	-	350	3000	221	230	1	20	3	27	72	1	-
a2-4	320	99	-	350	3000	123	230	1	20	3	59	40	1	-
a2-5	320	99	-	350	3000	118	230	1	20	3	61	38	1	-
a2-6	320	99	1	350	3000	163	230	1	20	3	45	53	1	1
a2-7	180	99	-	350	3000	157	230	1	20	3	48	51	1	-
a2-8	210	99	-	350	3000	157	230	1	20	3	48	51	1	-
a2-9	590	99	-	350	3000	157	230	1	20	3	48	51	1	-
a2-10	610	99	-	350	3000	157	230	1	20	3	48	51	1	-

【0058】

(ポリビニルアセタール樹脂(B) [(B1) ~ (B12)] の合成)

10

20

30

40

50

重合度 1700、ケン化度 99 モル% のポリビニルアルコール 280 重量部を純水 3000 重量部に加え、90 の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 10 に冷却し、これに濃度 35 重量% の塩酸 200 重量部と n - ブチルアルデヒド 155 重量部とを添加し、液温を 1 に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を 40 、3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂 (B 1) の白色粉末を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂 (B 1) を DMSO - d₆ (ジメチルスルホキシド) に溶解し、¹ ³ C - NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いてブチラール化度、水酸基量及びアセチル基量を測定したところ、ブチラール化度は 66 モル%、水酸基量は 33 モル%、アセチル基量は 1 モル%であった。

また、表 3 に示す条件とした以外は、ポリビニルアセタール樹脂 (B 1) と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂 (B 2) ~ (B 12) を合成した。

【 0059 】

【 例 3 】

名称	ポリビニルアセタール樹脂(B) 作製条件										ポリビニルアセタール樹脂(B)			
	ポリビニルアールコール			純水 使用量 (重量部)	n-ブチル アルデヒド 使用量 (重量部)	濃度35% 塩酸使用量 (重量部)	n-ブチルアルデヒド 投入温度 (°C)	析出後 維持温度 (°C)	析出後 維持時間 (時間)	重合度	水酸基量 (モル%)	アセタール化度 (モル%)	アセチル基量 (モル%)	
	重合度	ケン化度 (モル%)	使用量 (重量部)											
B1	1700	99	280	3000	155	200	10	40	3	1700	33	66	1	
B2	850	99	280	3000	155	200	5	40	3	850	33	66	1	
B3	2000	99	280	3000	158	230	12	35	3	2000	32	67	1	
B4	4100	99	280	3000	155	220	14	40	3	4100	33	66	1	
B5	750	99	280	3000	155	200	10	40	3	750	33	66	1	
B6	4300	99	280	3000	155	200	10	40	3	4300	33	66	1	
B7	2000	99	280	3000	173	200	10	40	3	2000	27	72	1	
B8	1700	99	280	3000	168	200	10	40	3	1700	29	70	1	
B9	2000	99	280	3000	202	200	10	40	3	2000	23	76	1	
B10	1700	99	280	3000	230	200	10	40	3	1700	21	78	1	
B11	1700	99	280	3000	140	200	10	40	3	1700	41	58	1	
B12	1700	99	280	3000	135	200	10	40	3	1700	43	56	1	

【 0 0 6 0 】

(実施例 1)

(無機分散液の作製)

表 4 に示すポリビニルアセタール樹脂 (a 1) 0 . 5 重量部及びポリビニルアセタール樹脂 (a 2) 0 . 5 重量部を、トルエン 2 . 5 重量部とエタノール 2 . 5 重量部との混合溶剤に

10

20

30

40

50

加え、攪拌溶解した。次いで、100重量部のチタン酸バリウムの粉末（堺化学工業社製、BT01）を得られた溶液に添加し、直径2mmのセラミックボールを80ml加え、ボールミル（セイワ技研工業社製 BM-10）を用い、回転数60rpmで300分間攪拌することにより、無機分散液を作製した。

【0061】

（樹脂溶液の作製）

得られたポリビニルアセタール樹脂（B1）8重量部、DOP2重量部をエタノール45重量部とトルエン45重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解することにより、樹脂溶液を作製した。

【0062】

（スラリー組成物の作製）

得られた無機分散液に樹脂溶液を添加しボールミルにて回転数60rpmで180分間攪拌することにより、スラリー組成物を得た。

【0063】

（実施例2～27）

表4に示すポリビニルアセタール樹脂（a1）、ポリビニルアセタール樹脂（a2）、ポリビニルアセタール樹脂（B）及び有機溶剤を用いた以外は実施例1と同様にして、スラリー組成物を得た。

【0064】

（実施例28～30）

（無機分散液の作製）

表4に示すポリビニルアセタール樹脂（a1）0.5重量部を、トルエン25重量部とエタノール25重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解した。次いで、100重量部のチタン酸バリウムの粉末（堺化学工業社製、BT01）を得られた溶液に添加し、直径2mmのセラミックボールを80ml加え、ボールミル（セイワ技研工業社製 BM-10）を用い、回転数60rpmで180分間攪拌した。

その後、表4に示すポリビニルアセタール樹脂（a2）0.5重量部を、更に添加し、ボールミルにて回転数60rpmで120分間攪拌することにより、無機分散液を作製した以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

【0065】

10

20

30

【 表 4 】

実施例	無機分散液					樹脂溶液					ホリニリアセラル樹脂の添加方法	
	無機粉末	ホリニリアセラル樹脂(a1)		ホリニリアセラル樹脂(a2)		Y-X	有機溶剤		有機溶剤			可塑剤(DOP)添加量(重量部)
		種類	添加量(重量部)	種類	添加量(重量部)		エタノール:トルエン	添加量(重量部)	エタノール:トルエン	添加量(重量部)		
実施例1	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	樹脂(A)及び(B)を別々に添加
実施例2	チタン酸/シリウム	a1-1	1	a2-1	1	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例3	チタン酸/シリウム	a1-1	5	a2-1	5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例4	チタン酸/シリウム	a1-1	0.2	a2-1	0.2	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例5	チタン酸/シリウム	a1-1	7	a2-1	7	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例6	チタン酸/シリウム	a1-1	0.7	a2-1	0.3	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例7	チタン酸/シリウム	a1-1	0.3	a2-1	0.7	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例8	チタン酸/シリウム	a1-2	0.5	a2-2	0.5	8	5:5	50	5:5	90	2	
実施例9	チタン酸/シリウム	a1-4	0.5	a2-4	0.5	20	5:5	50	5:5	90	2	
実施例10	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-6	0.5	15	5:5	50	5:5	90	2	
実施例11	チタン酸/シリウム	a1-2	0.5	a2-7	0.5	27	5:5	50	5:5	90	2	
実施例12	チタン酸/シリウム	a1-2	0.5	a2-8	0.5	27	5:5	50	5:5	90	2	
実施例13	チタン酸/シリウム	a1-4	0.5	a2-9	0.5	11	5:5	50	5:5	90	2	
実施例14	チタン酸/シリウム	a1-4	0.5	a2-10	0.5	11	5:5	50	5:5	90	2	
実施例15	チタン酸/シリウム	a1-2	0.5	a2-1	0.5	27	5:5	50	5:5	90	2	
実施例16	チタン酸/シリウム	a1-4	0.5	a2-1	0.5	11	5:5	50	5:5	90	2	
実施例17	チタン酸/シリウム	a1-6	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例18	チタン酸/シリウム	a1-7	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例19	チタン酸/シリウム	a1-8	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例20	チタン酸/シリウム	a1-9	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例21	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例22	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例23	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例24	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例25	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例26	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例27	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例28	チタン酸/シリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	5:5	90	2	
実施例29	チタン酸/シリウム	a1-2	0.5	a2-1	0.5	27	5:5	50	5:5	90	2	
実施例30	チタン酸/シリウム	a1-4	0.5	a2-1	0.5	11	5:5	50	5:5	90	2	

【 0 0 6 6 】

(比較例 1)

ポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を無機分散液に添加せず、表 5 に示すポリビニルアセタール樹脂 (B) 及び有機溶剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【0067】

(比較例 2 ~ 4)

ポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を無機分散液に添加せず、表 5 に示すポリビニルアセタール樹脂 (B) とともに樹脂溶液に溶解させた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【0068】

(比較例 5 ~ 7)

ポリビニルアセタール樹脂 (B) を有機溶剤に溶解せず、無機分散液に添加した以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【0069】

(比較例 8 ~ 21)

表 4 に示すポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2)、ポリビニルアセタール樹脂 (B)、及び、有機溶剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【0070】

(比較例 22)

ポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) に代えて、分散剤側鎖に炭化水素をグラフトしたポリアミン化合物 (クローダ社製「Hypermer KD-2」) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【0071】

10

20

【 表 5 】

	無機分散液						樹脂溶液						ポリビニルアセタール樹脂の添加方法			
	無機粉末	ポリビニルアセタール樹脂(a1)		ポリビニルアセタール樹脂(a2)		Y-X	有機溶剤		ポリビニルアセタール樹脂(B)		有機溶剤			可塑剤(DOP)添加量(重量部)		
		種類	添加量(重量部)	種類	添加量(重量部)		エタール:トルエン	添加量(重量部)	種類	添加量(重量部)	エタール:トルエン	添加量(重量部)				
比較例1	チタン酸バリウム	添加なし						-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2	-
比較例2	チタン酸バリウム	添加なし						-	5:5	50	a1-1	0.5	5:5	90	2	
		a2-1	0.5													
		B2	8													
比較例3	チタン酸バリウム	添加なし						-	5:5	50	a1-2	0.5	5:5	90	2	樹脂(A)及び(B)を同時に添加
		a2-1	0.5													
		B3	8													
比較例4	チタン酸バリウム	添加なし						-	5:5	50	a1-1	0.5	5:5	90	2	
		a2-2	0.5													
		B4	8													
比較例5	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例6	チタン酸バリウム	a1-2	0.5	a2-2	0.5	8	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例7	チタン酸バリウム	a1-2	0.5	a2-1	0.5	27	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例8	チタン酸バリウム	添加なし		a2-1	8	-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例9	チタン酸バリウム	添加なし		a2-1	8	-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例10	チタン酸バリウム	a1-1	8	添加なし			-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2		
比較例11	チタン酸バリウム	a1-1	8	添加なし			-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2		
比較例12	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-1	23	18	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例13	チタン酸バリウム	a1-1	23	a2-1	0.5	18	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例14	チタン酸バリウム	a1-3	0.5	a2-1	0.5	29	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例15	チタン酸バリウム	a1-5	0.5	a2-1	0.5	7	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例16	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-3	0.5	3	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例17	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-5	0.5	31	5:5	50	B1	8	5:5	90	2			
比較例18	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	B5	8	5:5	90	2			
比較例19	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	B6	8	5:5	90	2			
比較例20	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	B10	8	5:5	90	2			
比較例21	チタン酸バリウム	a1-1	0.5	a2-1	0.5	18	5:5	50	B12	8	5:5	90	2			
比較例22	チタン酸バリウム	KD-2	1	添加なし			-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2		樹脂(A)及び(B)を別々に添加

(評価)

得られたスラリー組成物について、以下の評価を行った。

(1) グリーンシートの評価

(グリーンシートの作製)

離型処理されたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に、乾燥後の膜厚が $20\ \mu\text{m}$ となるようにスラリー組成物を塗工、乾燥してセラミックグリーンシートを作製した。

【0073】

(1-1) 表面粗さ

上記で得られたセラミックグリーンシートについて、JIS B 0601 (1994) に基づいて表面粗さ R_a を測定し、セラミックスラリーの表面粗さを評価した。また、23 で一週間放置した後の表面粗さ R_a についても測定した。

一般に、スラリー組成物の分散性が高いほど、セラミックグリーンシートの表面粗さは小さくなる。

【0074】

$0.025\ \mu\text{m}$ 未満

$0.025\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.035\ \mu\text{m}$ 未満

$0.035\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.045\ \mu\text{m}$ 未満

× $0.045\ \mu\text{m}$ 以上

【0075】

(一週間後)

$0.030\ \mu\text{m}$ 未満

$0.030\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.040\ \mu\text{m}$ 未満

$0.040\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.050\ \mu\text{m}$ 未満

× $0.050\ \mu\text{m}$ 以上

【0076】

(1-2) 引張弾性率

JIS K 7113 に準拠して、AUTOGRAPH (島津製作所社製、「AGS-J」) を用い、引張速度 $20\ \text{mm/分}$ の条件にて引張弾性率 (MPa) の測定を行った。また、23 で一週間放置した後の引張弾性率 (MPa) についても測定した。

【0077】

$1600\ \text{MPa}$ 以上

$1400\ \text{MPa}$ 以上、 $1600\ \text{MPa}$ 未満

$1200\ \text{MPa}$ 以上、 $1400\ \text{MPa}$ 未満

× $1200\ \text{MPa}$ 未満

【0078】

(一週間後)

$1500\ \text{MPa}$ 以上

$1300\ \text{MPa}$ 以上、 $1500\ \text{MPa}$ 未満

$1100\ \text{MPa}$ 以上、 $1300\ \text{MPa}$ 未満

× $1100\ \text{MPa}$ 未満

【0079】

(2) 分散性評価

(分散性評価溶液の作製)

得られたスラリー組成物 0.1 重量部を、エタノール 5 重量部とトルエン 5 重量部の混合溶剤に添加し、超音波分散機 (エスエヌディ社製、「US-303」) にて 10 分間攪拌することにより、分散評価用溶液を作製した。

(分散性評価)

得られた分散評価用溶液について、レーザー回折式粒度分布計 (堀場製作所社製、LA-910) を用いて粒度分布測定を行い、最大粒子径ピークの位置、及び、平均分散径を測

10

20

30

40

50

定した。また、23 で一週間放置した後の最大粒子径ピークの位置、及び、平均分散径についても測定した。

【0080】

0.4 μm 未満

0.4 μm 以上、0.5 μm 未満

0.5 μm 以上、0.6 μm 未満

× 0.6 μm 以上

【0081】

(一週間後)

0.5 μm 未満

0.5 μm 以上、0.6 μm 未満

0.6 μm 以上、0.7 μm 未満

× 0.7 μm 以上

【0082】

【 表 6 】

	グリーンシートの評価						分散性評価							
	表面粗さRa (μm)	判定	1週間後 表面粗さRa (μm)	判定	引張弾性率 (MPa)	判定	1週間後 引張弾性率 (MPa)	判定	最大粒子径 ヒーク位置 (μm)	判定	平均値 (μm)	1週間後 最大粒子径 ヒーク位置 (μm)	1週間後 平均値 (μm)	判定
実施例1	0.020	◎	0.023	◎	1800	◎	1650	◎	0.38	◎	0.32	0.43	0.36	◎
実施例2	0.023	◎	0.026	◎	1770	◎	1620	◎	0.42	◎	0.34	0.48	0.39	◎
実施例3	0.028	○	0.032	○	1650	◎	1510	◎	0.54	○	0.46	0.62	0.52	○
実施例4	0.028	○	0.032	○	1670	◎	1530	◎	0.53	○	0.47	0.60	0.54	○
実施例5	0.024	◎	0.027	◎	1710	◎	1570	◎	0.45	◎	0.34	0.51	0.39	◎
実施例6	0.023	◎	0.026	◎	1750	◎	1610	◎	0.44	◎	0.37	0.50	0.42	◎
実施例7	0.022	◎	0.025	◎	1720	◎	1580	◎	0.47	◎	0.38	0.54	0.43	◎
実施例8	0.029	○	0.033	○	1660	◎	1520	◎	0.52	○	0.43	0.59	0.49	◎
実施例9	0.030	○	0.034	○	1610	◎	1480	○	0.54	○	0.42	0.62	0.48	◎
実施例10	0.023	◎	0.026	◎	1750	◎	1610	◎	0.44	◎	0.35	0.50	0.40	◎
実施例11	0.039	△	0.044	△	1390	△	1300	△	0.57	△	0.54	0.62	0.59	○
実施例12	0.027	○	0.031	○	1550	○	1420	○	0.57	○	0.43	0.65	0.49	○
実施例13	0.029	○	0.033	○	1510	○	1380	○	0.53	○	0.46	0.60	0.52	○
実施例14	0.038	△	0.043	△	1390	△	1300	△	0.58	△	0.56	0.78	0.59	○
実施例15	0.032	○	0.036	○	1550	○	1420	○	0.56	○	0.42	0.64	0.48	◎
実施例16	0.031	○	0.035	○	1510	○	1380	○	0.51	○	0.45	0.58	0.51	○
実施例17	0.042	△	0.048	△	1390	△	1300	△	0.64	△	0.58	0.73	0.59	○
実施例18	0.030	○	0.034	○	1620	◎	1490	○	0.51	○	0.46	0.58	0.52	○
実施例19	0.033	○	0.037	○	1590	○	1460	○	0.55	○	0.42	0.63	0.48	◎
実施例20	0.043	△	0.049	△	1380	△	1340	△	0.62	△	0.58	0.71	0.59	○
実施例21	0.031	○	0.035	○	1600	◎	1470	○	0.54	○	0.42	0.62	0.48	◎
実施例22	0.023	◎	0.026	◎	1890	◎	1730	◎	0.44	◎	0.38	0.50	0.43	◎
実施例23	0.024	◎	0.027	◎	1820	◎	1670	◎	0.46	◎	0.36	0.52	0.41	◎
実施例24	0.041	△	0.047	△	1350	△	1310	○	0.65	△	0.52	0.74	0.59	○
実施例25	0.029	○	0.033	○	1610	◎	1480	○	0.52	○	0.48	0.59	0.55	○
実施例26	0.039	△	0.044	△	1350	△	1300	○	0.64	△	0.55	0.73	0.59	○
実施例27	0.028	○	0.032	○	1650	◎	1510	◎	0.54	○	0.41	0.62	0.47	◎
実施例28	0.022	◎	0.024	◎	1840	◎	1640	◎	0.37	◎	0.32	0.42	0.35	◎
実施例29	0.029	○	0.032	○	1550	○	1440	○	0.47	○	0.41	0.52	0.49	◎
実施例30	0.028	○	0.033	○	1540	○	1410	○	0.46	○	0.43	0.53	0.51	○

【 0 0 8 3 】

【表 7】

	グリーンシートの評価						分散性評価							
	表面粗さRa (μm)	判定	1週間後 表面粗さRa (μm)	判定	引張弾性率 (MPa)	判定	1週間後 引張弾性率 (MPa)	判定	最大粒子径 ピーク位置 (μm)	平均値 (μm)	判定	1週間後 最大粒子径 ピーク位置 (μm)	1週間後 平均値 (μm)	判定
比較例1	0.160	×	0.281	×	820	×	620	×	2.58	2.35	×	3.11	2.70	×
比較例2	0.137	×	0.239	×	930	×	700	×	2.61	2.48	×	3.89	2.97	×
比較例3	0.097	×	0.169	×	860	×	650	×	1.56	1.42	×	2.48	1.91	×
比較例4	0.107	×	0.187	×	940	×	710	×	1.73	1.57	×	2.74	2.71	×
比較例5	0.113	×	0.201	×	910	×	720	×	1.72	1.65	×	2.82	2.56	×
比較例6	0.092	×	0.178	×	840	×	680	×	1.46	1.40	×	2.25	1.99	×
比較例7	0.123	×	0.192	×	900	×	740	×	1.53	1.46	×	2.04	1.94	×
比較例8	0.051	×	0.089	×	1180	×	890	×	0.82	0.75	×	1.31	1.28	×
比較例9	0.057	×	0.099	×	1200	△	910	×	0.92	0.84	×	1.47	1.44	×
比較例10	0.055	×	0.096	×	1080	×	820	×	0.88	0.80	×	1.43	1.38	×
比較例11	0.067	×	0.117	×	1040	×	790	×	1.08	0.99	×	1.73	1.70	×
比較例12	0.058	×	0.101	×	940	×	710	×	0.61	0.57	△	0.99	0.95	×
比較例13	0.052	×	0.091	×	980	×	740	×	0.84	0.77	×	1.34	1.32	×
比較例14	0.048	×	0.084	×	1320	△	1000	×	0.76	0.70	×	1.25	1.19	×
比較例15	0.043	△	0.075	×	1250	△	950	×	0.75	0.68	×	1.19	1.17	×
比較例16	0.044	△	0.077	×	1060	×	800	×	0.71	0.65	×	1.13	1.11	×
比較例17	0.049	×	0.085	×	1260	△	950	×	0.74	0.72	×	1.26	1.16	×
比較例18	0.043	△	0.075	×	1170	×	880	×	0.75	0.68	×	1.19	1.17	×
比較例19	0.053	×	0.092	×	1130	×	850	×	0.86	0.78	×	1.36	1.35	×
比較例20	0.044	△	0.077	×	1170	×	880	×	0.75	0.68	×	1.19	1.17	×
比較例21	0.053	×	0.092	×	1130	×	850	×	0.86	0.78	×	1.36	1.35	×
比較例22	0.149	×	0.260	×	770	×	580	×	2.39	2.18	×	3.81	3.76	×

【0084】

(実施例31~32)

無機粉末としてチタン酸バリウムに代えて、窒化アルミニウム粉を用い、表8に示すポリビニルアセタール樹脂(a1)、ポリビニルアセタール樹脂(a2)、ポリビニルアセタール樹脂(B)及び有機溶剤を用いた以外は実施例1と同様にして、スラリー組成物を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

(実施例 3 3 ~ 3 4)

無機粉末としてチタン酸バリウムに代えて、Ni - Zn系フェライト粉を用い、表 8 に示すポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2)、ポリビニルアセタール樹脂 (B) 及び有機溶剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【 0 0 8 6 】

(比較例 2 3)

無機粉末としてチタン酸バリウムに代えて、窒化アルミニウム粉を用い、ポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を添加せず、表 8 に示すポリビニルアセタール樹脂 (B) 及び有機溶剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

10

【 0 0 8 7 】

(比較例 2 4)

無機粉末としてチタン酸バリウムに代えて、Ni - Zn系フェライト粉を用い、ポリビニルアセタール樹脂 (a 1)、ポリビニルアセタール樹脂 (a 2) を添加せず、表 8 に示すポリビニルアセタール樹脂 (B) 及び有機溶剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スラリー組成物を得た。

【 0 0 8 8 】

【 表 8 】

	無機分散液						樹脂溶液				
	無機粉末	ポリビニルアセタール樹脂(a1)		X-Y	有機溶剤		ポリビニルアセタール樹脂(B)		有機溶剤		可塑剤(DOP)添加量(重量部)
		種類	添加量(重量部)		エタール:トルエン	添加量(重量部)	種類	添加量(重量部)	エタール:トルエン	添加量(重量部)	
実施例31	窒化アルミニウム	a1-1	0.5	18	5:5	50	B1	8	5:5	90	2
実施例32	窒化アルミニウム	a1-2	0.5	27	5:5	50	B1	8	5:5	90	2
実施例33	Ni-Znフェライト	a1-1	0.5	18	5:5	50	B1	8	5:5	90	2
実施例34	Ni-Znフェライト	a1-2	0.5	27	5:5	50	B1	8	5:5	90	2
比較例23	窒化アルミニウム	添加なし		-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2
比較例24	Ni-Znフェライト	添加なし		-	5:5	50	B1	8	5:5	90	2

10

20

30

40

【 0 0 8 9 】

(評価)

得られたスラリー組成物について、以下の評価を行った。

(1) グリーンシートの評価

(グリーンシートの作製)

50

離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、乾燥後の膜厚が20 μm となるようにスラリー組成物を塗工、乾燥してセラミックグリーンシートを作製した。

【0090】

（1-1）表面粗さ

上記で得られたセラミックグリーンシートについて、JIS B 0601（1994）に基づいて表面粗さRaを測定し、セラミックスラリーの表面粗さを評価した。また、23で一週間放置した後の表面粗さRaについても測定した。

一般に、スラリー組成物の分散性が高いほど、セラミックグリーンシートの表面粗さは小さくなる。

10

【0091】

0.2 μm 未満

0.2 μm 以上、0.3 μm 未満

0.3 μm 以上、0.4 μm 未満

× 0.4 μm 以上

【0092】

（一週間後）

0.25 μm 未満

0.25 μm 以上、0.35 μm 未満

0.35 μm 以上、0.45 μm 未満

× 0.45 μm 以上

20

【0093】

（1-2）引張弾性率

JIS K 7113に準拠して、AUTOGRAPH（島津製作所社製、「AGS-J」）を用い、引張速度20mm/分の条件にて引張弾性率（MPa）の測定を行った。また、23で一週間放置した後の引張弾性率（MPa）についても測定した。

【0094】

1500MPa以上

1200MPa以上、1500MPa未満

900MPa以上、1200MPa未満

× 900MPa未満

30

【0095】

（一週間後）

1450MPa以上

1150MPa以上、1450MPa未満

850MPa以上、1150MPa未満

× 850MPa未満

【0096】

（2）分散性評価

（分散性評価溶液の作製）

得られたスラリー組成物0.1重量部を、エタノール5重量部とトルエン5重量部の混合溶剤に添加し、超音波分散機（エスエヌディ社製、「US-303」）にて10分間攪拌することにより、分散性評価用溶液を作製した。

（分散性評価）

得られた分散性評価用溶液について、レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所社製、LA-910）を用いて粒度分布測定を行い、最大粒子径ピークの位置、及び、平均分散径を測定した。また、23で一週間放置した後の最大粒子径ピークの位置、及び、平均分散径についても測定した。

40

【0097】

2 μm 未満

50

2 μm 以上、3 μm 未滿
3 μm 以上、4 μm 未滿
× 4 μm 以上
【 0 0 9 8 】
(一週間後)
2 . 5 μm 未滿
2 . 5 μm 以上、3 . 5 μm 未滿
3 . 5 μm 以上、4 . 5 μm 未滿
× 4 . 5 μm 以上
【 0 0 9 9 】

【表 9】

	グリーンシートの評価						分散性評価							
	表面粗さRa (μm)	判定	1週間後 表面粗さRa (μm)	判定	引張弾性率 (MPa)	判定	1週間後 引張弾性率 (MPa)	判定	最大粒子径 ヒック位置 (μm)	平均値 (μm)	判定	1週間後 最大粒子径 ヒック位置 (μm)	1週間後 平均値 (μm)	判定
実施例31	0.181	◎	0.193	◎	1510	◎	1460	◎	2.02	1.98	◎	2.34	2.29	◎
実施例32	0.192	◎	0.202	◎	1560	◎	1530	◎	1.95	2.02	○	2.21	2.23	◎
実施例33	0.201	○	0.219	◎	1620	◎	1570	◎	2.05	1.95	◎	2.43	2.49	◎
実施例34	0.211	○	0.224	◎	1590	◎	1500	◎	2.43	2.49	○	2.48	2.53	○
比較例23	0.66	×	0.88	×	890	×	790	×	10.1	12.1	×	15.4	15.9	×
比較例24	0.69	×	0.89	×	820	×	730	×	12.1	13.4	×	16.5	17.0	×

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明によれば、簡便な工程で優れた分散性を実現でき、長期に渡って高い分散性を維持することが可能なスラリー組成物の製造方法を提供することができる。また、該スラリー

10

20

30

40

50

組成物の製造方法を用いて製造したスラリー組成物を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-104878(JP,A)
特開2002-348178(JP,A)
特開平10-067567(JP,A)
国際公開第2004/101465(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L29/14, C08J3/09, C04B35/00,
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
JSTPatM