

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5456552号  
(P5456552)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月17日(2014.1.17)

(51) Int.Cl.

F 1

**C08F 220/00** (2006.01) **C08F 220/00**  
**C08F 8/44** (2006.01) **C08F 8/44**  
**C08F 290/06** (2006.01) **C08F 290/06**  
**C04B 35/632** (2006.01) **C04B 35/00** 108

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-96062 (P2010-96062)  
 (22) 出願日 平成22年4月19日 (2010.4.19)  
 (65) 公開番号 特開2011-225701 (P2011-225701A)  
 (43) 公開日 平成23年11月10日 (2011.11.10)  
 審査請求日 平成24年12月4日 (2012.12.4)

(73) 特許権者 591086407  
 東レコーテックス株式会社  
 京都府京都市南区吉祥院落合町15番地  
 (74) 代理人 100059225  
 弁理士 菊田 琢子  
 (74) 代理人 100076314  
 弁理士 菊田 正人  
 (74) 代理人 100112612  
 弁理士 中村 哲士  
 (74) 代理人 100112623  
 弁理士 富田 克幸  
 (72) 発明者 西村 直隆  
 京都府京都市南区吉祥院落合町15番地  
 東レコーテックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低吸湿性とアルカリ水溶解性を併せ持つポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下のモノマー( A )～( E )；  
 ( A )カルボキシル基含有ビニルモノマー、  
 ( B )ヒドロキシル基含有ビニルモノマー、  
 ( C )アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル、  
 ( D )(メタ)アクリル酸ジシクロペニタニル及び(メタ)アクリル酸ジシクロペニテニルオキシエチルの中から選択される1種又は2種のモノマー、及び  
 ( E )ポリオキシエチレン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを含むモノマー組成物を共重合したポリマーであって、

前記モノマー組成物が、( A )カルボキシル基含有ビニルモノマー 1～10重量%、  
 ( B )ヒドロキシル基含有ビニルモノマー 1～30重量%、( D )(メタ)アクリル酸ジシクロペニタニル及び(メタ)アクリル酸ジシクロペニテニルオキシエチルの中から選択される1種又は2種のモノマー 5～40重量%、( E )ポリオキシエチレン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー 5～40重量%、及び( C )アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル 残部からなるモノマー組成を有することを特徴とするポリマー。

## 【請求項 2】

乳化重合、転相重合、又は非水溶媒を用いた溶液重合で前記モノマー( A )～( E )を共重合させ、得られた共重合体を中和することにより、アルカリ水溶解性に転換させるこ

とにより得られたことを特徴とする、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のポリマー及び／又はその塩からなることを特徴とする、焼結工程を含む成型用バインダー。

【請求項4】

前記ポリマーの重量平均分子量が10万～200万であることを特徴とする、請求項3に記載の焼結工程を含む成型用バインダー。

【請求項5】

前記ポリマーのTgが-20～60であることを特徴とする、請求項3又は4に記載の焼結工程を含む成型用バインダー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック成型、焼成工程によるガラス・金属粉からの成型等、各種焼結工程を含む成型用のバインダーとして好適に用いられる、低吸湿性とアルカリ水溶解性を併せ持つポリマー及びこれを用いた焼結工程を含む成型用のバインダーに関する。

【背景技術】

【0002】

セラミックスを製造する方法は、顆粒加圧成型とグリーンシート（テープ）成型に大きく分かれるが、前者で用いられるセラミックバインダーは水系樹脂（水溶液、エマルジョン）が主流であり、後者では一般的にポリビニルブチラール樹脂等のポリマーを、トルエン、ブチルアルコール、ケトン、トリクロロエチレン等の有機溶媒で溶解する溶剤タイプが主流である。

20

【0003】

より詳細には、前者の顆粒加圧成型の場合はセラミックス原料微粉体をバインダー・分散剤・可塑剤等と混合して、ボールミル等で泥漿物（スラリー）に調製した後に噴霧乾燥を行って造粒し、顆粒状の原料を型に充填し、圧力を加えて、製品形状に近い形状に成型する方法である。この場合は焼結される前に焼結時の変形（収縮）を考慮して、最終形状に近い形に加工（切削加工）するが、その際に生成型品に力が加わる為に、吸湿性の大きなバインダーでは、吸湿による強度低下が観られ、これにより切削工程で不良品が発生するため、低吸湿性バインダーが要望されていた。

30

【0004】

一方、後者のグリーンシート（テープ）成型方法は、セラミックス原料微粉体を混合して、ボールミル等で泥漿物（スラリー）に調製し、脱泡後、ドクターブレード法やリバースコーラー法等で、ポリエステル等のフィルム上に一定の厚さに塗布し、これを加熱乾燥させ、得られたシートを積層して行く方法である。しかしながら、この方法では、溶剤タイプであれば、有機溶剤を使用するために、作業衛生上及び臭気による環境汚染の問題、さらに容器溶剤の乾燥時に発生する爆発事故等の危険性の問題がある。かかる背景から溶剤の代替として水系樹脂を使用することが提案されている。例えばポリビニルアルコール、水溶性アクリル酸エステル、水溶性ポリウレタン等の水溶性バインダーや、特に乾燥後のグリーンシートがアルカリ水溶解できる事により再利用可能な水系エマルジョンが開発されているが（特許文献1）、かかる水系バインダーを使用して得られたセラミックグリーンシートでは、水系バインダーがこれらの有機溶媒に溶解しないため、セラミックグリーンシートの積層体を製造することが困難であった。また改良された親水性基量を減量した有機溶媒に溶解可能な水系セラミックバインダーも開発されているが（特許文献2）、アルカリ水溶解性を持たせる為の親水性基（メタクリル酸ポリオキシエチレンアルキル、COOH基含有モノマー、OH基含有モノマー）によって、コーティング後の乾燥膜が吸湿するため強度が落ち、積層体が破損する欠点があり、改善が急務であった。

40

【0005】

また、これらの二方法の成型用バインダーポリマーは、共に、アルカリ水溶解性と低吸

50

湿性特性とが相反するという問題を有し、その解決が長年の課題となっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭60-180955号公報

【特許文献2】特開平9-175869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、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、低吸湿性でありながら、アルカリ水溶解性を持つポリマーであって、セラミック成型等の各種焼結工程を含む成型用バインダーとして好適に用いられるポリマー、及びそれを用いた成型用バインダーを提供することを目的とする。10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のポリマーは、上記の課題を解決するために、以下のモノマー(A)～(E)；  
(A)カルボキシル基含有ビニルモノマー、  
(B)ヒドロキシル基含有ビニルモノマー、  
(C)アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル、  
(D)(メタ)アクリル酸ジシクロペニタニル及び(メタ)アクリル酸ジシクロペニテ  
ニルオキシエチルの中から選択される1種又は2種のモノマー、及び  
(E)ポリオキシエチレン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー  
を含むモノマー組成物を共重合したものであって、上記モノマー組成物は、上記(A)カルボキシル基含有ビニルモノマー 1～10重量%、(B)ヒドロキシル基含有ビニルモノマー 1～30重量%、(D)(メタ)アクリル酸ジシクロペニタニル及び(メタ)アクリル酸ジシクロペニルオキシエチルの中から選択される1種又は2種のモノマー  
5～40重量%、(E)ポリオキシエチレン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー 5～40重量%、及び(C)アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル 残部(モノマー(A)～(E)の総量が100重量%となる配  
合量(重量%)からなるモノマー組成を有するものとする。2030

【0012】

上記本発明のポリマーは、乳化重合、転相重合、又は非水溶媒を用いた溶液重合で前記モノマー(A)～(E)を共重合させ、得られた共重合体を中和することにより、アルカリ水溶解性に転換させる製法により得ることができる。

【0013】

本発明の焼結工程を含む成型用のバインダーは、上記本発明のポリマー又はその塩からなるものとする。

【0014】

上記バインダーにおいて、上記ポリマーは重量平均分子量が10万～200万であることが好ましい。40

【0015】

また、上記バインダーにおいて、上記ポリマーはTgが-20～60 であることが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明のポリマーによれば、例えば、セラミックグリーンシートを成型する際に水系バインダーとして機能し、成型後に積層体を製造するときは有機溶媒に溶解して積層体の製造を可能にする上、低吸湿性であるため吸湿による強度低下を起こさず、かつ高度な脱脂性をもつセラミック成型用バインダーが得られる。このバインダーを用いて調製したセラミックグリーンシートは低吸湿性にて高いアルカリ水溶解性を併せもつものとなる。50

## 【0017】

また、顆粒加圧成型セラミックス製造方法においてバインダーとして使用した場合も、得られた生成型品も強度があり、吸湿による強度低下もなく、切削工程での破損を減少させることができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

本発明のポリマーの原料であるモノマー組成物を構成するモノマー（A）カルボキシリ含有ビニルモノマーの例としては、アクリル酸等のモノカルボン酸やマレイン酸等のジカルボン酸といった炭素数が3～4の不飽和カルボン酸が挙げられる。

## 【0019】

また、モノマー（B）ヒドロキシリ含有ビニルモノマーの例としては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸と炭素数2～4のヒドロキシアルコールとのエステルが挙げられる。

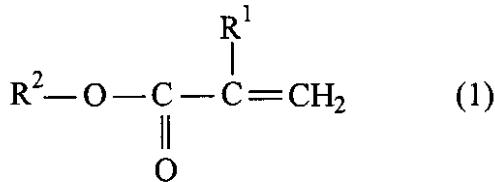
## 【0020】

また、モノマー（C）アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシリ、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシリ等が挙げられる。

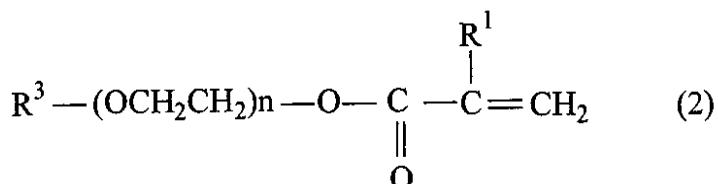
## 【0021】

また、モノマー（D）下記一般式（1）又は（2）で表されるモノマーの例としては（メタ）アクリル酸ジシクロペニタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペニテニルオキシエチル等が挙げられる。

## 【化1】



## 【化2】



## 【0022】

一般式（1）及び（2）中、R<sup>1</sup>はH又はCH<sub>3</sub>であり、nは1～3の数であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ脂環族炭化水素基である。R<sup>2</sup>はジシクロペニタニル等の炭素数9以上の飽和脂環族炭化水素基であることが好ましく、R<sup>3</sup>はジシクロペニテニル等の炭素数9以上の不飽和脂環族炭化水素基であることが好ましい。

## 【0023】

さらに、モノマー（E）ポリオキシエチレン構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系モノマーは反応性界面活性剤であり、例としては、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコールが挙げられ、ポリオキシエチレン単位の繰り返し数は5～25が好ましく、10～20がより好ましい。

## 【0024】

上記モノマー（A）～（E）を含むモノマー組成物を構成する各モノマー成分の割合は、モノマー（A）カルボキシリ含有ビニルモノマーの割合が全量の1～10重量%（以

10

20

30

40

50

下、%と略称する)が好ましく、より好ましくは2~4%とする。モノマー(A)の割合が1%未満ではグリーンシート又は顆粒生成型品のアルカリ水溶解性が低下し、10%を超えるとグリーンシート又は顆粒生成型品が硬くなりすぎて実用に適さなくなる。

【0025】

また、モノマー(B)ヒドロキシル基含有ビニルモノマーの割合は1~30%が好ましく、より好ましくは5~20%とする。モノマー(B)の割合が1%未満では、セラミック粉体の分散性が悪くなり、セラミックスラリーが増粘して作業性が低下し、30%を超えるとバインダーの溶剤溶解性が低下し、グリーンシートの積層性が悪化する。

【0026】

モノマー(D)一般式(1)又は(2)で表されるモノマーの割合は5~40%が好ましく、より好ましくは20~40%とする。モノマー(D)の割合が5%未満では乾燥後の生成型品の吸湿性が高くなり、保管時の吸湿により生成型品の強度を低下させる。また、40%を超えるとグリーンシートの場合硬くなり過ぎて実用に適さなくなる。

【0027】

モノマー(E)ポリオキシエチレン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの割合は5~40%が好ましく、より好ましくは10~30%とする。モノマー(E)の割合が5%未満ではエマルジョンの安定が不足し、40%を超えると強度が低下する傾向がある。

【0028】

モノマー(C)アルキル基の炭素数が1~8であるアクリル酸アルキルエステルの割合は上記モノマー(A)、(B)、(D)及び(E)の残部であるが、20~85%が好ましく、より好ましくは30~70%とする。モノマー(C)の割合が20~85%の範囲を外れると、強度が良好な生成型品(乾燥させたグリーンシート・加圧成型品)が得られない。

【0029】

本発明のポリマーは、上記成分(A)~(E)のみを共重合させることによっても得られるが、本発明の目的を離れない範囲であれば、上記モノマーに加えて他の共重合可能なモノマーをさらに用いることもできる。共重合可能なモノマーの例としては、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等が挙げられる。

【0030】

本発明のポリマーの製造においては、上記モノマー混合物を乳化重合または転相重合等の生成物がエマルジョンとして得られる方法で製造するのが好ましい。

【0031】

共重合体の重量平均分子量Mwは10万~200万が好ましく、より好ましくは20万~100万の範囲、特に好ましくは25万~80万の範囲である。バインダー樹脂の重量平均分子量がかかる範囲であれば、焼成前の生成型品を、強度、伸度に優れたものとすることができる。重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィーにより、標準物質を用いて容易に測定できる。乳化重合による本発明のポリマーの製造は、公知の通常の手法にて容易に行うことができる。乳化剤としてはアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等が単独で、或いは2種類以上の併用で用いられる。

【0032】

重合時に使用する重合開始剤としては、過酢酸、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物系開始剤や、アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビスプロパンアミジン塩酸塩等のアゾ系開始剤の他、レドックス系開始剤が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0033】

また、重合時には分子量の制御のために連鎖移動剤を配合することができる。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン等の汎用のものが使用できる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

さらに、乳化重合や転相重合以外に、非水溶媒を用いた溶液重合により合成することもできる。

## 【0035】

このようにして得られた共重合体は、更にアンモニア、有機アミン等で中和してから使用することも可能であり、中和により混和安定性の良好なスラリーを得ることができる。使用できる有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンやトリメチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンまたはモルホリンが挙げられる。

## 【0036】

焼結工程を含む成型用バインダーとして使用する上記共重合体あるいは中和後の共重合体は、ガラス転移温度( $T_g$ )が-20 ~ +60 の範囲であることが好ましく、0 ~ 40 の範囲であることがより好ましい。 $T_g$ が60 を超えるとバインダー機能が低下するとともに柔軟な生成型品が得られず、-20 より低いと加圧成型であれば顆粒が粘着性の為粘接着し、またグリーンシートの生成型体の表面も粘着性となり、取扱い難くなるとともに、その強度も低下する傾向がある。このようなガラス転移温度を有する共重合体の調製に際しては、上記した範囲内で重合反応に供するモノマーの組み合わせや各モノマーの割合等、 $T_g$ に影響を及ぼす要因を適宜調整する必要がある。

## 【0037】

このガラス転移温度( $T_g$ )は以下のフォックス式に従って、バインダー樹脂を構成する各構成ポリマーの $T_g_n$ から計算できる。

## 【0038】

フォックス式： $100 / T_g = (W_n / T_{g_n})$

$T_g$ ：重合体の計算 $T_g$ （絶対温度）

$W_n$ ：モノマー $n$ の重量分率（%）

$T_{g_n}$ ：モノマー $n$ のホモポリマーのガラス転移温度（絶対温度）

## 【0039】

モノマー $n$ のホモポリマーの $T_g$ 値( $T_{g_n}$ )は、例えば、三菱レイヨン(株)などのモノマーメーカーの技術資料や高分子データハンドブック(培風館発行、高分子学会編(基礎編)、昭和61年1月初版)に記載されている。例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)：105、ポリメタクリル酸イソブチル(PIBMA)：48、ポリメタクリル酸ラウリル：-65、ポリメタクリル酸2-エトキシエチル：-31、ポリアクリロニトリル：100 などである。

## 【0040】

このようにして調製された本発明のポリマーを使用したグリーンシート用セラミック成型体は以下のようにして製造することができる。まず、セラミックス微粉体100重量部に対してバインダー中の固形分が好ましくは0.5 ~ 25.0重量部、より好ましくは1.0 ~ 15.0重量部となるようにバインダーを加え、更に必要に応じて、水、可塑剤、分散剤及び消泡剤等の成型助剤を適宜加える。

## 【0041】

セラミックス微粉体としては、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、フェライト、マンガン等の酸化物系または複合酸化物系セラミックス微粉体、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系セラミックス微粉体が挙げられる。

## 【0042】

可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類やフタル酸ジブチル等のフタル酸エステル等が挙げられる。

## 【0043】

10

20

30

40

50

分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸アンモニウム塩、アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0044】

次いで、得られた配合液をボールミル等で十分に混合して水性泥漿組成物とし、これをドクターブレードやリバースコーティングを使用してポリエステル等のキャリーフィルム上に均一に塗布し、加熱乾燥することによりセラミックスグリーンシートが製造される。セラミックスグリーンシートの積層体は、表面に有機溶媒を塗布したシートを重ねて圧着し、更に焼結等の工程を経て製造される。

【0045】

顆粒加圧成型の場合は、セラミックス微粉体をバインダー・分散剤・可塑剤等と混合して、ボールミル等で泥漿物（スラリー）に調製した後に噴霧乾燥を行って造粒し、顆粒状の原料を型に充填し、圧力を加えて、製品形状に近い形状に成型して生成型品を得る。この生成型品は焼結前に焼結時の変形（収縮）を考慮して、最終形状に近い形に加工（切削加工）する。セラミックス微粉体、分散剤、可塑剤等の原料は、上記グリーンシートの場合と同様のものを使用することができる。但し、この場合はセラミックス微粉体100重量部に対してバインダー中の固形分が好ましくは0.3～1.0重量部、より好ましくは0.5～5.0重量部となるようにバインダーを加える。

【実施例】

【0046】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【0047】

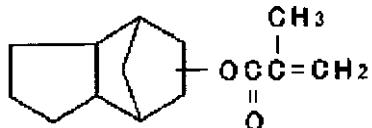
【実施例1】

攪拌器、環流冷却器、温度計、窒素導入管のついた反応器にイオン交換水150.0重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム（第一工業製薬（株）製、商品名アクアロンKH-10）5.0重量部、メタクリル酸4.0重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10重量部、メタクリル酸メチル11.0重量部、メタクリル酸ジシクロペニタニル20重量部、メタクリル酸n-ブチル25.0重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（日立化成工業（株）製、商品名ファンクリルFA-4000M）30.0重量部、及びn-ドデシルメルカプタン0.2重量部を仕込み、反応器を70℃に加温して、アゾビスシアノ吉草酸0.25重量部を添加して重合を開始させた。反応器を70℃に保ち、6時間後アゾビスシアノ吉草酸0.05重量部を追添加して、反応器を75℃に保ち、1時間攪拌して、共重合体のエマルジョン（ポリマー1）を得た。

【0048】

メタクリル酸ジシクロペニタニルの構造式は次の通りである。

【化3】



【0049】

【実施例2】

攪拌器、環流冷却器、温度計、窒素導入管のついた反応器にイオン交換水150.0重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム（第一工業製薬（株）製、商品名アクアロンKH-10）5.0重量部、メタクリル酸4.0重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10重量部、メタクリル酸メチル11.0重量部、メタク

10

20

30

40

50

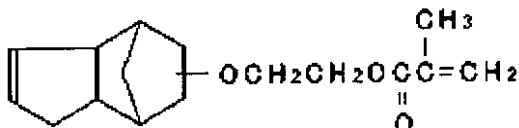
リル酸ジシクロペンテニルオキシエチル 20 重量部、メタクリル酸 n - プチル 25.0 重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（日立化成工業（株）製、商品名ファンクリル FA - 400M）30.0 重量部、及び n - ドデシルメルカプタン 0.2 重量部を仕込み、反応器を 70 に加温して、アゾビスシアノ吉草酸 0.25 重量部を添加して重合を開始させた。反応器を 70 に保ち、6 時間後アゾビスシアノ吉草酸 0.05 重量部を追添加して、反応器を 75 に保ち、1 時間攪拌して、共重合体のエマルジョン（ポリマー 2）を得た。

## 【0050】

メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチルの構造式は次の通りである。

## 【化4】

10



## 【0051】

## [実施例3]

20

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管のついた反応器に 2 - プロパノール 200 重量部を仕込み、窒素ガスを流して溶存酸素を除去し、60 に加温した。一方、メタクリル酸 4.0 重量部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 10 重量部、メタクリル酸メチル 11.0 重量部、メタクリル酸ジシクロペンタニル 20 重量部、メタクリル酸 n - プチル 25.0 重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール 30.0 重量部、及び n - ドデシルメルカプタン 0.2 重量部を仕込んだ滴下ロートとイオン交換水 20.0 重量部及び 2,2 - アゾビスアミジノプロパン塩酸塩 0.6 重量部を仕込んだ滴下ロートより 4 時間で各溶液を滴下し、共重合体溶液を得た。

## 【0052】

次にこの共重合体にアンモニアを加え中和し、イオン交換水 400.0 重量部を加えた後、減圧下で 2 - プロパノールを留去し、イオン交換水を追加してポリマー分 25 % の水性エマルジョン（ポリマー 3）を得た。

30

## 【0053】

## [実施例4]

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管のついた反応器に 2 - プロパノール 200.0 重量部を仕込み、窒素ガスを流して溶存酸素を除去し、60 に加温した。一方、メタクリル酸 4.0 重量部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 10 重量部、メタクリル酸メチル 11.0 重量部、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル 20 重量部、メタクリル酸 n - プチル 25.0 重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール 30.0 重量部、及び n - ドデシルメルカプタン 0.2 重量部を仕込んだ滴下ロートとイオン交換水 20.0 重量部及び 2,2 - アゾビスアミジノプロパン塩酸塩 0.6 重量部を仕込んだ滴下ロートより 4 時間で各溶液を滴下し、共重合体溶液を得た。

40

## 【0054】

次にこの共重合体にアンモニアを加え中和し、イオン交換水 400.0 重量部を加えた後、減圧下で 2 - プロパノールを留去し、イオン交換水を追加してポリマー分 25 % の水性エマルジョン（ポリマー 4）を得た。

## 【0055】

## [比較例1]

攪拌器、環流冷却器、温度計、窒素導入管のついた反応器にイオン交換水 150.0 重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム（第一工業製薬（株）製、商品名アクアロン KH - 10）5.0 重量部、メタクリル酸 4.0 重量部、メタ

50

クリル酸 2 - ヒドロキシエチル 10 重量部、メタクリル酸メチル 31.0 重量部、メタクリル酸 n - ブチル 25.0 重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（日立化成工業（株）製、商品名ファンクリル FA - 400M）30.0 重量部、及び n - ドデシルメルカプタン 0.2 重量部を仕込み、反応器を 70 に加温して、アゾビスシアノ吉草酸 0.25 重量部を添加して重合を開始させた。反応器を 70 に保ち、6 時間後アゾビスシアノ吉草酸 0.05 重量部を追添加して、反応器を 75 に保ち、1 時間攪拌して、共重合体のエマルジョン（ポリマー 5）を得た。

## 【0056】

## [比較例 2]

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管のついた反応器に 2 - プロパノール 200 重量部を仕込み、窒素ガスを流して溶存酸素を除去し、60 に加温した。一方、メタクリル酸 4.0 重量部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 10 重量部、メタクリル酸メチル 31.0 重量部、メタクリル酸 n - ブチル 25.0 重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール 30.0 重量部、及び n - ドデシルメルカプタン 0.2 重量部を仕込んだ滴下ロートとイオン交換水 20.0 重量部及び 2,2 - アゾビスアミジノプロパン塩酸塩 0.6 重量部を仕込んだ滴下ロートより 4 時間で各溶液を滴下し、共重合体溶液を得た。

## 【0057】

次にこの共重合体にアンモニアを加え中和し、イオン交換水 400.0 重量部を加えた後、減圧下で 2 - プロパノールを留去し、イオン交換水を追加してポリマー分 25% の水性エマルジョン（ポリマー 6）を得た。

## 【0058】

## [比較例 3]

攪拌器、環流冷却器、温度計、窒素導入管のついた反応器にイオン交換水 150.0 重量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム（第一工業製薬（株）製、商品名アクアロン KH - 10）5.0 重量部、メタクリル酸 11.0 重量部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 10 重量部、メタクリル酸メチル 24.0 重量部、メタクリル酸 n - ブチル 25.0 重量部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（日立化成工業（株）製、商品名ファンクリル FA - 400M）30.0 重量部、及び n - ドデシルメルカプタン 0.2 重量部を仕込み、反応器を 70 に加温して、アゾビスシアノ吉草酸 0.25 重量部を添加して重合を開始させた。反応器を 70 に保ち、6 時間後アゾビスシアノ吉草酸 0.05 重量部を追添加して、反応器を 75 に保ち、1 時間攪拌して、共重合体のエマルジョン（ポリマー 7）を得た。

## 【0059】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 にて得たポリマー 1 ~ 7 について、次の方法にてセラミックスグリーンシート及び顆粒加圧成形品を作成した。

## 【0060】

## &lt;セラミックスグリーンシート作成方法&gt;

適当量のイオン交換水に易焼結アルミナ（昭和電工（株）製、商品名 AL - 45）100 重量部、分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（東亜合成（株）製、商品名 Aron A 6114）0.5 重量部、及びポリマー 1 ~ 7 をその固形分が 10 重量部になるようにボールミル中で混合し、減圧下に水を留去して水分を調整し、粘度が 5000 cP の均一な水性泥漿組成物を作成し、これを厚さが 0.7 mm になるように、ドクターブレードでポリエステルフィルム上に塗布した後、45 で 1 時間、次いで 80 で 1 時間乾燥して、乾燥後の厚さが約 0.5 mm のセラミックスグリーンシートを得た。

## 【0061】

## &lt;セラミックスグリーンシートによる生成型品（切削工程・焼結工程前）の作成方法&gt;

適当量のイオン交換水に易焼結アルミナ（昭和電工（株）製、商品名 AL - 160SG - 3）100 重量部、分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（東亜合成（株）製、商品名 Aron A 6114）0.5 重量部、ポバール 3 重量部、ポリエチレングリコ-

10

20

30

40

50

ル 2 重量部及びポリマー 1 ~ 7 をその固形分が 5 重量部になるようにボールミル中で混合した後、スプレードライによる噴霧乾燥を行い、顆粒を作成した。この顆粒を成型器に入れて加圧し、生成型品を得た。

【 0 0 6 2 】

上記生シートにつき、テープ表面平滑性、成型性、アルカリ水溶解性、有機溶媒溶解性、吸湿性、引っ張り強度、伸び率、脱脂性、積層性の試験を行った。また、顆粒加圧成型による生成型品については、吸湿性、密度、3点曲げ強度を測定した。各試験方法及び評価基準は以下の通りである。

【 0 0 6 3 】

< テープ表面平滑性の評価方法 >

生シートを用いて、以下の基準に従い目視にて判定した。

：良好（凹凸、亀裂の無い状態）

×：不良（凹凸または亀裂がみられる状態）

【 0 0 6 4 】

< 成型性の評価方法 >

セラミックグリーンシートをポリエステルフィルムから剥がした際にシートの形状が良好であるか否かを観察した。

：ひび割れのないシートが得られた

×：ひび割れが生じた

【 0 0 6 5 】

< アルカリ水溶解性の評価方法 >

セラミックグリーンシートの小片を 1 % アンモニア水中で振とうし、バインダーの溶解により液が混濁するか否かを観察した。

：混濁した

×：混濁しなかった

【 0 0 6 6 】

< 有機溶媒溶解性の評価方法 >

セラミックグリーンシートの小片をトルエン中で振とうし、バインダーの溶解により液が混濁するか否かを観察した。

：混濁した

×：混濁しなかった

【 0 0 6 7 】

< 脱脂性の評価方法 >

熱分析器 ( T G - D T A ) の測定条件を昇温速度 2 / 分、空気雰囲気下に設定して、樹脂の重量減少率が 9 5 % を超える温度（熱分解温度）及び試料容器底部残渣の状態を目視にて判断した（ 5 0 0 まで加熱）。

：残渣がなく完全に分解した

×：残渣があった

【 0 0 6 8 】

< 積層性の評価方法 >

生テープを 3 枚重ねて、 5 0 で加圧（ 1 5 0 k g / c m <sup>2</sup> ）後の層間剥離を指触判断した。

：密着していた

×：層間脆化又は亀裂が発生していた

【 0 0 6 9 】

< 吸湿性評価方法 >

調製したグリーンシートを 3 0 、湿度 9 0 % の恒温槽（夏場の温度・湿度設定）に放置し、1 時間、2 時間、3 時間経過後の重量変化から吸湿率を計算し、ポリマー毎に比較した。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

吸湿率 = 吸湿した水分量 / ポリマー乾燥重量

【0071】

<強度 / 伸び >

調製したグリーンシートを引張強度試験（（株）島津製作所製、AGS-5KNG、試料サイズ：10mm × 70mm × 0.3mm、引っ張り速度：5mm/分）に供した。吸湿性測定試験前の試料と吸湿性測定恒温槽3時間後の試料とにつき、以下の基準で評価した。

強度... : 20kg/cm<sup>2</sup>以上、: 5~20kg/cm<sup>2</sup>、×: 5kg/cm<sup>2</sup>未満

伸び... : 30%以上、: 10~30%、×: 10%未満

10

【0072】

<顆粒加圧成型による生成型品の密度 >

顆粒加圧圧力 (t/cm<sup>2</sup>) が 0.5、0.8、1.5 の 3 水準について、アルキメデス法による密度測定を行った。評価判断基準は、縦軸に密度 (g/cm<sup>3</sup>)、横軸に成型圧力 (t/cm<sup>2</sup>) をとり、この 3 点のグラフを描き、圧力 0.8 の時の密度を読み取り、この数字が 2.26 以上であれば、2.24 以上 2.26 未満であれば、2.24 未満を × とした。

【0073】

<加圧 0.8 t/cm<sup>2</sup> での顆粒加圧成型による生成型品の 3 点曲げ強度 >

セラミックス曲げ試験装置（（株）島津製作所製）を用い、JIS R 1601（ファインセラミックスの曲げ試験方法）に従い 3 点曲げ強度 (MPa) を測定し、1.7 以上を、1.7 未満を × とした。30、湿度 90% の恒温槽 3 時間放置前後において、それぞれ測定を行った。

20

【0074】

表 1 に示されるように、本発明の実施例に係るポリマー 1~4 は吸湿性能が小さいため、生成型品の吸湿による強度の低下が少なく、成型用バインダーとしての永年の課題を解決し、グリーンシート成型にも顆粒加圧成型にも好適に用いられるものである。

【0075】

【表1】

ポリマーNo.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
モノマーA	メタクリル酸	4	4	4	4	4	4	11
モノマーB	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	10	10	10	10	10	10	10
モノマーC	メタクリル酸メチル	11	11	11	11	31	31	24
	メタクリル酸n-ブチル	25	25	25	25	25	25	25
モノマーD	メタクリル酸 ジシクロベンタニル	20	—	20	—	—	—	—
	メタクリル酸 ジシクロベンテニル オキシエチル	—	20	—	20	—	—	—
モノマーE	メタクリル酸 メトキシポリエチレン グリコール	30	30	30	30	30	30	30
備考				アンモニア 中和塩	アンモニア 中和塩		アンモニア 中和塩	
重量平均分子量(万)		71	68	60	65	70	48	50
T <sub>g</sub> (°C)		21	15	21	15	14	14	15
グリーン シート 物性	テープ表面平滑性	○	○	○	○	○	○	○
	成型性	○	○	○	○	○	○	○
	アルカリ水溶解性	○	○	○	○	○	○	○
	有機溶媒溶解性	○	○	○	○	○	○	×
	脱脂性	○	○	○	○	○	○	○
	積層性	○	○	○	○	○	○	×
グリーン シート 吸湿性	1時間後吸湿率(%)	0.12	0.11	0.15	0.10	0.29	0.37	0.41
	2時間後吸湿率(%)	0.15	0.16	0.22	0.18	0.85	0.92	0.92
	3時間後吸湿率(%)	0.18	0.20	0.25	0.31	2.56	2.78	2.86
グリーン シート 引張強度	強度	○	○	○	○	○	△	○
	伸び	○	○	○	○	△	○	×
	吸湿試料強度	○	○	○	○	×	×	×
	吸湿試料伸び	○	○	○	○	×	×	×
顆粒加圧 生成型品 吸湿性	1時間後吸湿率(%)	0.25	0.35	0.26	0.35	0.65	0.71	0.73
	2時間後吸湿率(%)	0.35	0.45	0.41	0.43	1.45	1.52	1.41
	3時間後吸湿率(%)	0.42	0.50	0.45	0.49	2.89	2.98	3.03
顆粒加圧 生成型品 物性	密度	○	○	○	○	○	○	○
	3点曲げ強度 吸湿前	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	×	×	×

## 【産業上の利用可能性】

## 【0076】

本発明のポリマーは、各種セラミック成型、ガラス・金属粉からの成型等、各種焼結工程を含む成型用バインダーとして好適に用いられる。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 博恭

京都府京都市南区吉祥院落合町15番地 東レコードックス株式会社内

(72)発明者 纏纏 貴之

京都府京都市南区吉祥院落合町15番地 東レコードックス株式会社内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開2000-044640 (JP, A)

特開2006-308973 (JP, A)

特開昭60-155567 (JP, A)

特開2000-336232 (JP, A)

国際公開第2008/032675 (WO, A1)

国際公開第2008/117836 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F20/00-20/40

C08F220/00-220/40

C08F290/06

C08F8/44

C04B35/632