



(10) 申请公布号 CN 116829643 A

(43) 申请公布日 2023.09.29

(21) 申请号 202280012445.4

(22) 申请日 2022.06.20

(30) 优先权数据

2021-102531 2021.06.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024519 2022.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270460 JA 2022.12.29

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 大塚丈 山内健司 松洼龙也

金子由实

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王永红

(51) Int.Cl.

C08L 33/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

(甲基)丙烯酸系树脂组合物、无机微粒分散浆料组合物以及无机微粒分散成形物

(57) 摘要

本发明提供在低温下具有优异的分解性、并且能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果的(甲基)丙烯酸系树脂组合物。另外,本发明提供使用该(甲基)丙烯酸系树脂组合物的无机微粒分散浆料组合物、无机微粒分散成形物。本发明涉及一种(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其含有(甲基)丙烯酸系树脂及有机溶剂,上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物满足下述(1)~(3)中的任一项,上述有机溶剂中所含的OH基的重量浓度为9.0重量%以上且28.0重量%以下。(1)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为12万以上且30万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A),上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)中所含的OH基的重量浓度为0.4重量%以上且2.0重量%以下。(2)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量超过30万且为50万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B),上述高分子量(甲基)丙烯酸

系树脂(B)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下。(3)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为0.5万以上且10万以下的低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C),上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下,上述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。

1. 一种(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其含有(甲基)丙烯酸系树脂及有机溶剂,所述(甲基)丙烯酸系树脂组合物满足下述(1)~(3)中的任一项,所述有机溶剂中所含的OH基的重量浓度为9.0重量%以上且28.0重量%以下,

(1) 所述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为12万以上且30万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A,

所述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A中所含的OH基的重量浓度为0.4重量%以上且2.0重量%以下;

(2) 所述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量超过30万且为50万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B,

所述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下;

(3) 所述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为0.5万以上且10万以下的低分子量(甲基)丙烯酸系树脂C,

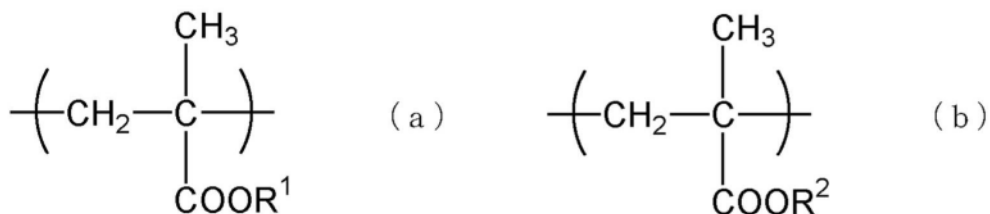
所述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂C中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下,

所述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1),并且含有重均分子量为0.5万以上且10万以下的低分子量(甲基)丙烯酸系树脂,所述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下,相对于高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A100重量份,所述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂的含量为0.1重量份以上且10重量份以下。

3. 根据权利要求1所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1)或(2),并且高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A或高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B在乙醇中的溶解度为10重量份以上/乙醇100重量份。

4. 根据权利要求1或3所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1)或(2),并且高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A或高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B相对于全部结构单元含有下述式(a)表示的结构单元79重量%以上且96重量%以下、下述式(b)表示的结构单元3.1重量%以上且17重量%以下,



式(a)中,R¹表示碳原子数1~8的直链状或支链状烷基,式(b)中,R²表示氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基。

5. 根据权利要求1、3或4所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1)或(2),并且有机溶剂中所含的OH基的重量浓度相对于高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A或高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B中所含的OH基的重量浓度之比、即有机溶剂中所含的OH基的重量浓度/高分子量(甲基)丙烯酸系树脂A或高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B中所含的OH基的重量浓度为

4.5以上且46.2以下。

6. 根据权利要求1、3、4或5所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(2),并且(甲基)丙烯酸系树脂仅由高分子量(甲基)丙烯酸系树脂B构成,

所述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。

7. 一种无机微粒分散浆料组合物,其含有权利要求1~6中任一项所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物、无机微粒及增塑剂。

8. 一种无机微粒分散成形物,其使用权利要求7所述的无机微粒分散浆料组合物而成。

(甲基)丙烯酸系树脂组合物、无机微粒分散浆料组合物以及 无机微粒分散成形物

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸系树脂组合物、无机微粒分散浆料组合物及无机微粒分散成形物。

背景技术

[0002] 使陶瓷粉末、玻璃粒子等无机微粒分散于粘合剂树脂而成的组合物被用于层叠陶瓷电容器等层叠电子部件的生产。

[0003] 这样的层叠陶瓷电容器通常使用如下所述的方法来制造。首先,在将粘合剂树脂溶解于有机溶剂而成的溶液中添加增塑剂、分散剂等添加剂后,加入陶瓷原料粉末,使用球磨机等均匀地进行混合而得到无机微粒分散浆料组合物。

[0004] 使用刮刀、逆转辊涂布机等将得到的无机微粒分散浆料组合物流延成形于经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、SUS板等支撑体表面,将有机溶剂等挥发成分蒸馏除去后,从支撑体剥离,得到陶瓷生片。

[0005] 接下来,在得到的陶瓷生片上通过丝网印刷等涂敷成为内部电极的导电糊,并将其重叠多片,进行加热及压接而得到层叠体。对得到的层叠体进行加热,进行将粘合剂树脂等成分热分解而除去的处理、所谓的脱脂处理后,进行烧成,由此得到具备内部电极的陶瓷烧成体。进一步地,在得到的陶瓷烧成体的端面涂布外部电极,进行烧成,由此完成层叠陶瓷电容器。

[0006] 近年,随着层叠陶瓷电容器的微细化,也进行着所使用的无机微粒的微细化。微细化的无机微粒容易在糊中凝聚,如果发生凝聚,则在脱脂工序及烧成工序中容易残留有空隙,或者在制成层叠陶瓷电容器时,无机微粒的分散性降低,其结果是,成为使制品的电特性降低的原因。

[0007] 作为粘合剂树脂,例如一般使用乙基纤维素、聚乙烯醇缩醛树脂(PVB)。例如,在专利文献1中公开了在使用这些粘合剂的构成中,使陶瓷粉末高效地分散的方法。具体而言,公开了:将钛酸钙等陶瓷粉末在乙醇等溶剂中进行一次破碎、然后添加聚乙烯醇缩丁醛树脂、乙基纤维素树脂等树脂的方法。

[0008] 另外,在专利文献2中公开了:除了聚乙烯醇缩丁醛、纤维素系高分子以外,还使用丙烯酸系树脂等作为粘合剂的方法。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2011-84433号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2020-109761号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 然而,专利文献1中记载的聚乙烯醇缩醛树脂的分解温度高,存在无法应用于期望低温烧成的用途、例如无法用于使用容易氧化的铜等金属、低熔点玻璃等的用途的问题。

[0015] 另外,在专利文献2中记载了使用丙烯酸系树脂,但是在使用平均粒径小于1 μ m的微小的无机微粒的情况下,存在分散性恶化的问题。此外,在专利文献2中记载的丙烯酸系树脂中,存在在需要高的烧成温度的脱脂中发生由氧化导致的劣化的问题。

[0016] 本发明的目的在于,提供在低温下具有优异的分解性、并且能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果的(甲基)丙烯酸系树脂组合物。另外,目的在于,提供使用该(甲基)丙烯酸系树脂组合物的无机微粒分散浆料组合物、无机微粒分散成形物。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本申请[1]涉及一种(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其含有(甲基)丙烯酸系树脂及有机溶剂,上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物满足下述(1)~(3)中的任一项,上述有机溶剂中所含的OH基的重量浓度为9.0重量%以上且28.0重量%以下。

[0019] (1)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为12万以上且30万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A),上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)中所含的OH基的重量浓度为0.4重量%以上且2.0重量%以下。

[0020] (2)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量超过30万且为50万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B),上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下。

[0021] (3)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为0.5万以上且10万以下的低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C),上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下,上述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。

[0022] 本申请[2]涉及本申请[1]的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1),并且含有重均分子量为0.5万以上且10万以下的低分子量(甲基)丙烯酸系树脂,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下,相对于高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)100重量份,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂的含量为0.1重量份以上且10重量份以下。

[0023] 本申请[3]涉及本申请[1]的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1)或(2),并且高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)或(B)在乙醇中的溶解度为10重量份以上/乙醇100重量份。

[0024] 本申请[4]涉及本申请[1]或[3]的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1)或(2),并且高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)或(B)相对于全部结构单元含有下述式(a)表示的结构单元79重量%以上且96重量%以下、下述式(b)表示的结构单元3.1重量%以上且17重量%以下。

[0025] [化学式1]



[0027] 式(a)中,R¹表示碳原子数1~8的直链状或支链状烷基,式(b)中,R²表示氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基。

[0028] 本申请[5]涉及本申请[1]、[3]或[4]的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(1)或(2),并且有机溶剂中所含的OH基的重量浓度相对于高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)或(B)中所含的OH基的重量浓度之比(有机溶剂中所含的OH基的重量浓度/高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)或(B)中所含的OH基的重量浓度)为4.5以上且46.2以下。

[0029] 本申请[6]涉及本申请[1]、[3]、[4]或[5]的(甲基)丙烯酸系树脂组合物,其满足(2),并且(甲基)丙烯酸系树脂仅由高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)构成,上述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。

[0030] 本申请[7]涉及一种无机微粒分散浆料组合物,其含有本申请[1]~[6]中任一项所述的(甲基)丙烯酸系树脂组合物、无机微粒及增塑剂。

[0031] 本申请[8]涉及一种无机微粒分散成形物,其使用本申请[7]的无机微粒分散浆料组合物而成。

[0032] 以下,对本发明进行详细叙述。

[0033] 本发明人等发现,通过将具有规定的重均分子量、OH基的重量浓度、S原子的重量浓度的(甲基)丙烯酸系树脂、与OH基的重量浓度为9.0重量%以上且28.0重量%以下的有机溶剂组合使用,从而粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果,进而完成了本发明。

[0034] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物含有(甲基)丙烯酸系树脂。

[0035] 上述(甲基)丙烯酸系树脂满足下述(1)~(3)中的任一项。

[0036] (1)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为12万以上且30万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A),上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)中所含的OH基的重量浓度为0.4重量%以上且2.0重量%以下。

[0037] (2)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量超过30万且为50万以下的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B),上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下。

[0038] (3)上述(甲基)丙烯酸系树脂含有重均分子量为0.5万以上且10万以下的低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C),上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下,上述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。通过满足上述构成,在制成无机微粒分散浆料组合物时,能够充分地提高无机微粒的分散性。另外,能够抑制无机微粒的凝聚。

[0039] <高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)>

[0040] 满足上述(1)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,上述(甲基)丙烯酸系树脂含有高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)。

- [0041] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)的重均分子量为12万以上且30万以下。
- [0042] 通过设为上述范围,在制成无机微粒分散浆料组合物时,能够充分地提高无机微粒的分散性。另外,能够抑制无机微粒的凝聚。
- [0043] 上述重均分子量优选为15万以上、更优选为18万以上,优选为25万以下、更优选为22万以下。
- [0044] 通过设为上述范围,在制成无机微粒分散浆料组合物时,变得具有充分的粘度,另外,还能提高印刷性。
- [0045] 另外,上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)优选为2以上,优选为8以下。
- [0046] 通过设为上述范围内,由于适度含有低聚合度的成分,所以无机微粒分散浆料组合物的粘度变成优选的范围,能够提高生产率。另外,能够使得到的无机微粒分散片的片强度适度。此外,能够充分地提高得到的陶瓷生片的表面平滑性。
- [0047] 上述Mw/Mn更优选为3以上,更优选为6以下。
- [0048] 需要说明的是,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)是基于聚苯乙烯换算的平均分子量,可以通过使用例如柱LF-804(昭和电工公司制)作为柱进行GPC测定而得到。
- [0049] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)中所含的OH基的重量浓度为0.4重量%以上且2.0重量%以下。
- [0050] 通过设为上述范围,粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。
- [0051] 上述OH基的重量浓度优选为0.5重量%以上、更优选为0.6重量%以上,优选为1.6重量%以下、更优选为1.4重量%以下。
- [0052] 上述OH基的重量浓度是指OH基的重量相对于高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)整体的重量的比例,可以基于下式而算出。
- [0053] 高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)中所含的OH基的重量浓度=[全部单体中所含的OH基的重量/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量)] \times 100
- [0054] <高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)>
- [0055] 满足上述(2)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,上述(甲基)丙烯酸系树脂含有高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)。
- [0056] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)的重均分子量超过30万且为50万以下。
- [0057] 通过设为上述范围,从而在制成无机微粒分散浆料组合物时,能够充分地提高无机微粒的分散性。另外,能够抑制无机微粒的凝聚。
- [0058] 上述重均分子量优选为32万以上、更优选为33万以上,优选为48万以下、更优选为45万以下。
- [0059] 通过设为上述范围,从而在制成无机微粒分散浆料组合物时,变得具有充分的粘度,另外,能够提高印刷性。
- [0060] 另外,上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)优选为2以上,优选为8以下。
- [0061] 通过设为上述范围内,由于适度地含有低聚合度的成分,所以无机微粒分散浆料组合物的粘度变成优选的范围,能够提高生产率。另外,能够使得到的无机微粒分散片的片

强度适度。此外,能够充分地提高得到的陶瓷生片的表面平滑性。

[0062] 上述Mw/Mn更优选为3以上,更优选为6以下。

[0063] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下。

[0064] 通过设为上述范围,从而粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

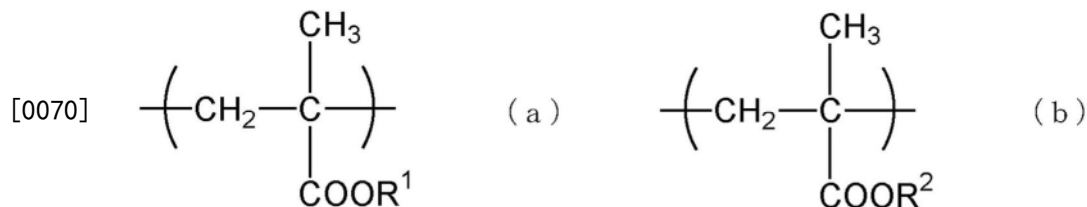
[0065] 上述OH基的重量浓度优选为1.5重量%以上、更优选为2重量%以上,优选为3.3重量%以下、更优选为3重量%以下。

[0066] 上述OH基的重量浓度是指OH基的重量相对于高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)整体的重量的比例,可以基于下式而算出。

[0067] 高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)中所含的OH基的重量浓度=[全部单体中所含的OH基的重量/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量)]×100

[0068] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)优选具有下述式(a)表示的结构单元,优选具有下述式(b)表示的结构单元。

[0069] [化学式2]



[0071] 式(a)中,R¹表示碳原子数1~8的直链状或支链状烷基,式(b)中,R²表示氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基。

[0072] 作为上述R¹,更优选碳原子数1~4的直链状或支链状烷基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等。

[0073] 作为上述R²,优选氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基,例如可举出:2-羟基乙基、2-羟基丙基、2-羟基丁基等。

[0074] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中的上述式(a)表示的结构单元的含量优选为79重量%以上,优选为96重量%以下。

[0075] 通过设为上述范围,能够充分地提高低温分解性。

[0076] 上述式(a)表示的结构单元的含量更优选为85重量%以上,更优选为95重量%以下。

[0077] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中的上述式(b)表示的结构单元的含量优选为3.1重量%以上,优选为17重量%以下。

[0078] 作为针对粘合剂树脂的溶剂,多使用乙醇,但通常丙烯酸系树脂与聚乙烯醇缩醛树脂相比在乙醇中的溶解性低,如果在一次破碎后添加丙烯酸系树脂,则存在无机微粒凝聚的问题,但通过设为上述范围,能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

[0079] 另外,能够进一步提高在乙醇中的溶解性。

[0080] 上述式(2)表示的结构单元的含量更优选为4重量%以上,更优选为15重量%以下。

[0081] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)优选具有来自具有碳原子数3~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0082] 通过具有上述链段,能够使低温分解性更优异。

[0083] 作为上述具有碳原子数3~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸异丁酯。

[0084] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中,来自具有碳原子数3~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为30重量%以上、更优选为40重量%以上,优选为95重量%以下、更优选为88重量%以下。

[0085] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)可以具有来自具有碳原子数1~2的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0086] 作为上述具有碳原子数1~2的烷基的(甲基)丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯。

[0087] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中,来自具有碳原子数1~2的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为0重量%以上、更优选为10重量%以上,优选为66.8重量%以下、更优选为46重量%以下。

[0088] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)可以具有来自具有碳原子数5~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0089] 作为上述具有碳原子数5~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。其中,优选为具有碳原子数6~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0090] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中,来自具有碳原子数5~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为0重量%以上、更优选为9重量%以上,优选为25重量%以下、更优选为20重量%以下。

[0091] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)可以具有来自具有碳原子数9以上的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0092] 作为上述具有碳原子数9以上的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸异月桂酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯等。

[0093] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)优选具有来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0094] 通过具有上述链段,粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

[0095] 作为上述具有氢原子中的至少1个被OH基取代的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,优选为OH基的重量的比例为10.5重量%以上的(甲基)丙烯酸酯,更优选为比例为11.5重量%以上的(甲基)丙烯酸酯,优选为比例为13.1重量%以下的(甲基)丙烯酸酯。

[0096] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)优选具有来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0097] 作为上述具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯。

[0098] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中,来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为3.1重量%以上、更优选为5.0重量%以上,优选为17.0重量%以下、更优选为12.2重量%以下。

[0099] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)优选具有来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数5以上的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0100] 作为上述具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数5以上的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸羟基戊酯、(甲基)丙烯酸羟基己酯、(甲基)丙烯酸羟基庚酯、(甲基)丙烯酸羟基辛酯等。

[0101] 除了来自上述(甲基)丙烯酸酯的链段以外,上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)还可以具有来自(甲基)丙烯酸的链段、来自具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯等其他(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0102] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)的玻璃化转变温度(T_g)优选为30℃以上且85℃以下。

[0103] 通过设为上述范围,能够减少增塑剂的添加量,另外,能够提高低温分解性。

[0104] 上述T_g更优选为32℃以上、进一步优选为42℃以上、更进一步优选为45℃以上、特别优选为50℃以上,更优选为80℃以下,进一步优选为75℃以下。

[0105] 需要说明的是,上述玻璃化转变温度(T_g)例如可以使用差示扫描量热计(DSC)等来测定。

[0106] 上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)在乙醇中的溶解度优选为10重量份以上/乙醇100重量份。

[0107] 通过设为上述范围,能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。另外,能够充分地提高在有机溶剂中的溶解度。

[0108] 上述在乙醇中的溶解度更优选为50重量份以上、进一步优选为100重量份以上。

[0109] 上述在乙醇中的溶解度是指,在25℃的环境下溶解于乙醇100重量份时,直至生成析出物为止所需的树脂的添加量。

[0110] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)的含量优选为5重量%以上、更优选为10重量%以上、进一步优选为30重量%以上,优选为70重量%以下、更优选为60重量%以下。

[0111] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)的含量优选为5重量%以上、更优选为10重量%以上、进一步优选为30重量%以上,优选为70重量%以下、更优选为60重量%以下。

[0112] 另外,满足上述(2)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,上述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度优选为250ppm以上,优选为20000ppm以下。

[0113] 通过设为上述范围,粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

[0114] 上述S原子的重量浓度更优选为400ppm以上,更优选为15000ppm以下。

[0115] 上述S原子的重量浓度是指S原子的重量相对于(甲基)丙烯酸系树脂的重量的比例,可以基于下式而算出。

[0116] (甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度=[链转移剂中所含的S原子的重量/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量+链转移剂的重量)] \times 100

[0117] 需要说明的是,在上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物含有多种(甲基)丙烯酸系树脂的情况下,上述S原子的重量浓度可以基于各(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度及各(甲基)丙烯酸系树脂的配合比例而算出。

[0118] 另外,上述S原子的重量浓度也可以通过ICP-AES(电感耦合等离子体发光分光分析法)而求出。

[0119] 制造上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)的方法没有特别限定。例如,可举出:在包含(甲基)丙烯酸酯等的原料单体混合物中添加有机溶剂等,制备单体混合液,进一步在得到的单体混合液中添加聚合引发剂、链转移剂,使上述原料单体进行共聚的方法。

[0120] 使其聚合的方法没有特别限定,可举出乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合、界面聚合、溶液聚合等。其中,优选溶液聚合。

[0121] 作为上述聚合引发剂,例如可举出:过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化氢对孟烷、过氧化氢二异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、过氧化二琥珀酸等。

[0122] 作为上述链转移剂,例如可举出:3-巯基-1,2-丙二醇、3-巯基-1-丙醇、3-巯基-2-丁醇、8-巯基-1-辛醇、巯基琥珀酸、巯基乙酸等。

[0123] <低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)>

[0124] 满足上述(3)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,上述(甲基)丙烯酸系树脂含有低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)。

[0125] 本说明书中,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的重均分子量为0.5万以上且10万以下。

[0126] 通过含有上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C),能够提高无机微粒的分散性。

[0127] 上述重均分子量更优选为0.6万以上、进一步优选为0.8万以上,更优选为9万以下、进一步优选为3万以下。

[0128] 另外,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)优选为1.3以上、更优选为2以上,优选为8以下。

[0129] 通过设为上述范围内,由于适度地含有低聚合度的成分,所以无机微粒分散浆料组合物的粘度成为优选的范围,能够提高生产率。另外,能够使得到的无机微粒分散片的片强度适度。此外,能够充分地提高得到的陶瓷生片的表面平滑性。

[0130] 上述Mw/Mn更优选为3以上,更优选为6以下。

[0131] 需要说明的是,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)是基于聚苯乙烯换算的平均分

子量,可以通过使用例如柱LF-804(昭和电工公司制)作为柱进行GPC测定而得到。

[0132] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中所含的OH基的重量浓度为1.3重量%以上且3.5重量%以下。

[0133] 通过设为上述范围,粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

[0134] 上述OH基的重量浓度优选为1.4重量%以上,优选为3.3重量%以下、更优选为3.2重量%以下。

[0135] 上述OH基的重量浓度是指OH基的重量相对于低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)整体的重量的比例,可以基于下式而算出。

[0136] 低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中所含的OH基的重量浓度=[(全部单体中所含的OH基的重量+链转移剂中所含的OH基的重量)/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量+链转移剂的重量)]×100

[0137] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)优选具有来自具有碳原子数3~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0138] 通过具有上述链段,能够使低温分解性更优异。

[0139] 作为上述具有碳原子数3~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸异丁酯。

[0140] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中,来自具有碳原子数3~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为38重量%以上、更优选为50重量%以上,优选为80重量%以下、更优选为75重量%以下。

[0141] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)可以具有来自具有碳原子数1~2的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0142] 作为上述具有碳原子数1~2的烷基的(甲基)丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯。

[0143] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中,来自具有碳原子数1~2的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为0重量%以上、更优选为7重量%以上,优选为33重量%以下、更优选为20.5重量%以下。

[0144] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)可以具有来自具有碳原子数5~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0145] 作为上述具有碳原子数5~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。其中,优选为具有碳原子数6~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0146] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中,来自具有碳原子数5~8的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为0重量%以上、更优选为10重量%以上,优选为40重量%以下、更优选为30重量%以下。

[0147] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)可以具有来自具有碳原子数9以上的直链

状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0148] 作为上述具有碳原子数9以上的直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸异月桂酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯等。

[0149] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)优选具有来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0150] 通过具有上述链段,粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

[0151] 作为上述具有氢原子中的至少1个被OH基取代的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,优选为OH基的重量的比例为10.5重量%以上的(甲基)丙烯酸酯,更优选为比例为11.5重量%以上的(甲基)丙烯酸酯,优选为比例为13.1重量%以下的(甲基)丙烯酸酯。

[0152] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)优选具有来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0153] 作为上述具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯。

[0154] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中,来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数2~4的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为7重量%以上、更优选为10重量%以上,优选为20重量%以下、更优选为16重量%以下。

[0155] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)优选具有来自具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数5以上的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0156] 作为上述具有氢原子中的至少1个被OH基取代的碳原子数5以上的直链状或支链状烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(甲基)丙烯酸羟基戊酯、(甲基)丙烯酸羟基己酯、(甲基)丙烯酸羟基庚酯、(甲基)丙烯酸羟基辛酯等。

[0157] 除了来自上述(甲基)丙烯酸酯的链段以外,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)还可以具有来自(甲基)丙烯酸的链段、来自具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯等其他(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0158] 另外,满足上述(3)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,上述(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度为250ppm以上且20000ppm以下。

[0159] 通过设为上述范围,粘合剂树脂在低温下也能够展现出非常优异的分解性,并且还能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。

[0160] 上述S原子的重量浓度优选为1500ppm以上、更优选为3000ppm以上,优选为18000ppm以下、更优选为10000ppm以下。

[0161] 上述S原子的重量浓度是指S原子的重量相对于(甲基)丙烯酸系树脂的重量的比例,可以基于下式而算出。

[0162] (甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度=[链转移剂中所含的S原子的重

量/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量+链转移剂的重量)] \times 100

[0163] 需要说明的是,在上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物含有多种(甲基)丙烯酸系树脂的情况下,上述S原子的重量浓度可以基于各(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度及各(甲基)丙烯酸系树脂的配合比例而算出。

[0164] 另外,上述S原子的重量浓度也可以通过ICP-AES(电感耦合等离子体发光分光分析法)而求出。

[0165] 上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的玻璃化转变温度(T_g)为30℃以上且60℃以下。

[0166] 通过设为上述范围,能够减少增塑剂的添加量,另外,能够提高低温分解性。

[0167] 上述T_g优选为32℃以上、更优选为42℃以上、进一步优选为45℃以上,优选为58℃以下、更优选为50℃以下。

[0168] 需要说明的是,上述玻璃化转变温度(T_g)例如可以使用差示扫描量热计(DSC)等来测定。

[0169] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的含量优选为0.006重量%以上、更优选为0.01重量%以上,优选为10重量%以下、更优选为8重量%以下。

[0170] 另外,满足上述(1)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,优选的是,除了上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)以外,上述(甲基)丙烯酸系树脂还含有上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)。

[0171] 此外,通过含有上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C),能够进一步提高无机微粒的分散性。

[0172] 满足上述(1)的本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中,相对于上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)100重量份,上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的含量优选为0.1重量份以上,优选为10重量份以下。

[0173] 通过设为上述范围,能够进一步提高无机微粒的分散性。

[0174] 相对于上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂100重量份,低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的含量更优选为0.3重量份以上,更优选为7.5重量份以下。

[0175] 制造上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)的方法没有特别限定。例如,可举出:在包含(甲基)丙烯酸酯等的原料单体混合物中添加有机溶剂等,制备单体混合液,进一步在得到的单体混合液中添加聚合引发剂、链转移剂,使上述原料单体进行共聚的方法。

[0176] 使其聚合的方法没有特别限定,可举出乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合、界面聚合、溶液聚合等。其中,优选溶液聚合。

[0177] 作为上述聚合引发剂,例如可举出:过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化氢对孟烷、过氧化氢二异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、过氧化二琥珀酸等。

[0178] 作为上述链转移剂,例如可举出:3-巯基-1,2-丙二醇、3-巯基-1-丙醇、3-巯基-2-丁醇、8-巯基-1-辛醇、巯基琥珀酸、巯基乙酸等。

[0179] <有机溶剂>

[0180] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物含有有机溶剂。

- [0181] 上述有机溶剂中所含的OH基的重量浓度为9.0重量%以上且28.0重量%以下。
- [0182] 通过含有上述有机溶剂,能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。
- [0183] 上述OH基的重量浓度优选为11.0重量%以上、更优选为13.0重量%以上,优选为26.0重量%以下、更优选为24重量%以下、进一步优选为22.5重量%以下。
- [0184] 上述OH基的重量浓度是指OH基的重量相对于有机溶剂整体的重量的比例,可以基于下式而算出。
- [0185] 有机溶剂中所含的OH基的重量浓度 = (全部有机溶剂中所含的OH基的重量/全部有机溶剂的重量) × 100
- [0186] 上述有机溶剂中所含的OH基的重量浓度相对于上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)中所含的OH基的重量浓度之比(有机溶剂中所含的OH基的重量浓度/高分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度)优选为4.5以上,优选为46.2以下。
- [0187] 通过设为上述范围,能够进一步提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果。
- [0188] 上述比更优选为8.1以上、进一步优选为10以上,更优选为40以下、进一步优选为30以下、更进一步优选为25以下、特别优选为20以下。
- [0189] 上述有机溶剂含有具有OH基的有机溶剂。
- [0190] 作为上述具有OH基的有机溶剂,例如可举出:脂肪族醇、环状醇、脂环式醇等。
- [0191] 作为上述脂肪族醇,例如可举出:乙醇、丙醇、异丙醇、庚醇、辛醇、癸醇、十三烷醇、月桂醇、十四烷醇、鲸蜡醇、2-乙基-1-己醇、十八烷醇、十六碳烯醇、油醇、TEXANOL、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇等。
- [0192] 作为上述环状醇,例如可举出:甲酚、子丁香酚等。
- [0193] 作为上述脂环式醇,例如可举出:环己醇等环烷醇、萘品醇、二氢萘品醇等萘烯醇等。
- [0194] 其中,优选脂肪族醇,优选乙醇、异丙醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、TEXANOL。
- [0195] 上述具有OH基的有机溶剂的分子量优选为46以上、更优选为60以上,优选为220以下、更优选为160以下。
- [0196] 另外,上述具有OH基的有机溶剂的碳原子数优选为2以上、更优选为3以上,优选为12以下、更优选为10以下。
- [0197] 上述具有OH基的有机溶剂中所含的OH基的重量的比例优选为7.5重量%以上、更优选为15重量%以上、进一步优选为21重量%以上,优选为37重量%以下。
- [0198] 具有OH基的有机溶剂相对于上述有机溶剂整体的含量优选为29重量%以上、更优选为43重量%以上,优选为79重量%以下、更优选为61重量%以下。
- [0199] 上述有机溶剂可以含有除具有OH基的有机溶剂以外的其他有机溶剂。
- [0200] 作为上述其他有机溶剂,例如可举出:丙酮、甲乙酮、二丙酮、二异丁酮等酮类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丁酯、己酸甲基、己酸乙酯、己酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乙酸2-乙基己酯、丁酸2-乙基己酯等酯类等。
- [0201] 其中,优选甲苯、乙酸丁酯、甲乙酮。
- [0202] 上述其他有机溶剂相对于上述有机溶剂整体的含量优选为21重量%以上、更优选

为39重量%以上,优选为71重量%以下、更优选为57重量%以下。

[0203] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述有机溶剂的含量优选为20重量%以上、更优选为30重量%以上,优选为95重量%以下、更优选为70重量%以下、进一步优选为60重量%以下。

[0204] 相对于上述(甲基)丙烯酸系树脂100重量份,本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述有机溶剂的含量优选为25重量份以上、更优选为100重量份以上,优选为2000重量份以下、更优选为1500重量份以下。

[0205] 相对于上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)100重量份,本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述有机溶剂的含量优选为25重量份以上、更优选为42.9重量份以上,优选为1900重量份以下、更优选为233.3重量份以下、更优选为150重量份以下。

[0206] 相对于上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)100重量份,本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述有机溶剂的含量优选为25重量份以上、更优选为100重量份以上,优选为2000重量份以下、更优选为1500重量份以下。

[0207] 相对于上述低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)100重量份,本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中的上述有机溶剂的含量优选为25重量份以上、更优选为1000重量份以上,优选为1500000重量份以下、更优选为1000000重量份以下。

[0208] 上述有机溶剂的沸点优选为90~160℃。通过使上述沸点为90℃以上,不会过早蒸发,处理性优异。通过使上述沸点为160℃以下,能够提高无机微粒分散片的强度。

[0209] 制作本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物方法没有特别限定,例如可举出:将包含上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)、上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(B)、上述高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)中的至少1种的(甲基)丙烯酸系树脂、上述有机溶剂、根据需要添加的其他添加剂进行混合的方法。

[0210] 本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物低温分解性优异,而且无机微粒的分散性、凝聚抑制效果优异,因此,可以将无机微粒及增塑剂组合而适当地用作无机微粒分散浆料组合物。

[0211] 含有本发明的(甲基)丙烯酸系树脂组合物、无机微粒及增塑剂的无机微粒分散浆料组合物也是本发明之一。

[0212] <无机微粒>

[0213] 本发明的无机微粒分散浆料组合物含有无机微粒。

[0214] 上述无机微粒没有特别限定,例如可举出:玻璃粉末、陶瓷粉末、荧光体微粒、硅氧化物等、金属微粒等。

[0215] 上述玻璃粉末没有特别限定,例如可举出:氧化铋玻璃、硅酸盐玻璃、铅玻璃、锌玻璃、硼玻璃等玻璃粉末、CaO-Al₂O₃-SiO₂系、MgO-Al₂O₃-SiO₂系、LiO₂-Al₂O₃-SiO₂系等各种硅氧化物的玻璃粉末等。

[0216] 另外,作为上述玻璃粉末,也可以使用SnO-B₂O₃-P₂O₅-Al₂O₃混合物、PbO-B₂O₃-SiO₂混合物、BaO-ZnO-B₂O₃-SiO₂混合物、ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂混合物、Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-CuO混合物、Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃-Al₂O₃-SrO混合物、ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃混合物、Bi₂O₃-SiO₂混合物、P₂O₅-Na₂O-CaO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃混合物、P₂O₅-SnO混合物、P₂O₅-SnO-B₂O₃混合物、P₂O₅-SnO-SiO₂混合物、CuO-P₂O₅-RO混合物、SiO₂-B₂O₃-ZnO-Na₂O-Li₂O-NaF-V₂O₅混合物、P₂O₅-ZnO-SnO-R₂O-RO混合

物、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 混合物、 $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ 混合物、 $SiO_2-B_2O_3-ZnO-R_2O-RO$ 混合物、 $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-RO-R_2O$ 混合物、 $SrO-ZnO-P_2O_5$ 混合物、 $SrO-ZnO-P_2O_5$ 混合物、 $BaO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 混合物等玻璃粉末。需要说明的是，R是选自Zn、Ba、Ca、Mg、Sr、Sn、Ni、Fe及Mn中的元素。

[0217] 特别优选 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 混合物的玻璃粉末、不含铅的 $BaO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 混合物或 $ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 混合物等无铅玻璃粉末。

[0218] 上述陶瓷粉末没有特别限定，例如，可举出：氧化铝、铁氧体、氧化锆、锆石、锆酸钡、锆酸钙、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸锌、钛酸镧、钛酸钕、锆钛酸铅（日文：チタン酸ジルコン鉛）、氮化铝（日文：窒化アルミナ）、氮化硅、氮化硼、碳化硼、锡酸钡、锡酸钙、硅酸镁、莫来石、块滑石、堇青石、镁橄榄石等。

[0219] 另外，也可以使用ITO、FTO、氧化铌、氧化钒、氧化钨、锰酸锶镧（日文：ランタンストロンチウムマンガナイト）、镧锶钴铁氧体（日文：ランタンストロンチウムコバルトフェライト）、钇稳定化氧化锆、钆掺杂氧化铈、氧化镍、铬酸镧等。

[0220] 上述荧光体微粒没有特别限定，例如，作为荧光体物质，可以使用以往作为显示器用的荧光体物质所已知的蓝色荧光体物质、红色荧光体物质、绿色荧光体物质等。作为蓝色荧光体物质，例如可以使用 $MgAl_{10}O_{17}:Eu, Y_2SiO_5:Ce$ 系、 $CaWO_4:Pb$ 系、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 系、 $BaMgAl_{16}O_{27}:Eu$ 系、 $BaMg_2Al_{14}O_{23}:Eu$ 系、 $BaMg_2Al_{14}O_{27}:Eu$ 系、 $ZnS:(Ag, Cd)$ 系的物质。作为红色荧光体物质，例如可以使用 $Y_2O_3:Eu$ 系、 $Y_2SiO_5:Eu$ 系、 $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ 系、 $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 系、 $YBO_3:Eu$ 系、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 系、 $GdBO_3:Eu$ 系、 $ScBO_3:Eu$ 系、 $LuBO_3:Eu$ 系的物质。作为绿色荧光体物质，例如可以使用 $Zn_2SiO_4:Mn$ 系、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 系、 $SrAl_{13}O_{19}:Mn$ 系、 $CaAl_{12}O_{19}:Mn$ 系、 $YBO_3:Tb$ 系、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 系、 $LuBO_3:Tb$ 系、 $GdBO_3:Tb$ 系、 $ScBO_3:Tb$ 系、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4:Eu$ 系的物质。此外，也可以使用 $ZnO:Zn$ 系、 $ZnS:(Cu, Al)$ 系、 $ZnS:Ag$ 系、 $Y_2O_2S:Eu$ 系、 $ZnS:Zn$ 系、 $(Y, Cd)BO_3:Eu$ 系、 $BaMgAl_{12}O_{23}:Eu$ 系的物质。

[0221] 上述金属微粒没有特别限定，例如可举出：包含铁、铜、镍、钡、铂、金、银、铝、钨或它们的合金等的粉末等。

[0222] 另外，也可以优选使用与羧基、氨基、酰胺基等的吸附特性良好且容易氧化的铜、铁等金属。这些金属粉末可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0223] 另外，除了金属络合物以外，上述金属微粒还可以使用各种炭黑、碳纳米管等。

[0224] 上述无机微粒优选含有锂或钛。具体而言，例如，可举出： $LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系无机玻璃等低熔点玻璃、 $Li_2S-M_xS_y$ （ $M=B, Si, Ge, P$ ）等锂硫系玻璃、 $LiCeO_2$ 等锂钴复合氧化物、 $LiMnO_4$ 等锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物、锂钒复合氧化物、锂锆复合氧化物、锂钪复合氧化物、硅磷酸锂（ $Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$ ）、磷酸钛锂（ $LiTi_2(PO_4)_3$ ）、钛酸锂（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、磷酸锆锂（ $LiGe_2(PO_4)_3$ ）、 Li_2-SiS 系玻璃、 $Li_4GeS_4-Li_3PS_4$ 系玻璃、 $LiSiO_3$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 系玻璃、陶瓷、 Li_2O-SiO_2 、 $Li_2O-V_2O_5-SiO_2$ 、 $LiS-SiS_2-Li_4SiO_4$ 系玻璃、 $LiPON$ 等离子导电性氧化物、 $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3$ 、 Li_2O-GeO_2Ba 等氧化锂化合物、 $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 系玻璃、 $La_xLi_yTiO_z$ 系玻璃、 $Li_xGe_yP_zO_4$ 系玻璃、 $Li_7La_3Zr_{12}O_{12}$ 系玻璃、 $Li_vSi_wP_xS_yCl_z$ 系玻璃、 $LiNbO_3$ 等锂铌氧化物、 $Li-\beta$ -氧化铝等锂氧化铝化合物、 $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ 等锂锌氧化物等。

[0225] 作为本发明的无机微粒分散浆料组合物中的上述无机微粒的含量，没有特别限定，优选的下限为10重量%，优选的上限为90重量%。通过设为10重量%以上，而能够使其具有足够的粘度，具有优异的涂敷性，通过设为90重量%以下，而能够使无机微粒的分散性

优异。

[0226] <其他>

[0227] 本发明的无机微粒分散浆料组合物还含有增塑剂。

[0228] 作为上述增塑剂,例如可举出:己二酸二(丁氧基乙)酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯、三乙基乙二醇二丁基醚、三乙二醇双(2-乙基己酸酯)、三乙二醇二己酸酯、乙酰柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸二乙酯、乙酰柠檬酸二丁酯、癸二酸二丁酯、甘油三乙酸酯、乙酰氧基丙二酸二乙酯、乙氧基丙二酸二乙酯等。

[0229] 通过使用这些增塑剂,与使用通常的增塑剂的情况相比,能够降低增塑剂添加量(相对于粘合剂添加30重量%左右时,能够降低至25重量%以下,进一步能够降低至20重量%以下)。

[0230] 其中,优选使用在结构中不含苯环等芳香环的非芳香族的增塑剂,更优选含有来自己二酸、三乙二醇、柠檬酸或琥珀酸的成分。需要说明的是,具有芳香环的增塑剂燃烧而容易成为煤烟,因此不优选。

[0231] 另外,作为上述增塑剂,优选为具有乙基、丁基等碳原子数2以上的烷基的增塑剂,更优选为具有碳原子数4以上的烷基的增塑剂。

[0232] 关于上述增塑剂,通过含有碳原子数为2以上的烷基,能够抑制水分被增塑剂吸收,防止所得到的无机微粒分散片产生空隙、鼓起等不良情况。特别优选增塑剂的烷基位于分子末端。

[0233] 另外,上述增塑剂优选具有乙基等碳原子数为2的官能团、丁基等碳原子数为4的官能团、丁氧基乙基等官能团。上述官能团优选存在于末端分子链中。

[0234] 在末端分子链中具有乙基等碳原子数为2的官能团的增塑剂与来自甲基丙烯酸乙酯的链段的适合性(日文:相性)良好,末端分子具有丁基等碳原子数为4的官能团的增塑剂与来自甲基丙烯酸丁酯的链段的适合性良好。具有碳原子数为2或4的官能团的增塑剂与本发明的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂的适合性良好,能够优选地改善树脂的脆性。此外,丁氧基乙基与来自甲基丙烯酸乙酯的链段及来自甲基丙烯酸丁酯的链段这两者的组成的适合性良好,可以优选使用。

[0235] 上述增塑剂的碳:氧比优选为5:1~3:1。

[0236] 通过使碳:氧比为上述范围,能够提高增塑剂的燃烧性,防止产生残留碳。另外,能够提高与(甲基)丙烯酸系树脂的相容性,即使是少量的增塑剂也能够发挥增塑效果。

[0237] 另外,丙二醇骨架、三亚甲基二醇骨架的高沸点有机溶剂也只要含有碳原子数为4以上的烷基、且碳:氧比为5:1~3:1,就可以优选使用。

[0238] 上述增塑剂的沸点优选为240℃以上且小于390℃。通过使上述沸点为240℃以上,在干燥工序中容易蒸发,能够防止残留在成形体中。另外,通过使其小于390℃,能够防止产生残留碳。需要说明的是,上述沸点是指常压下的沸点。

[0239] 作为本发明的无机微粒分散浆料组合物中的上述增塑剂的含量,没有特别限定,优选的下限为0.1重量%,优选的上限为3.0重量%。通过设为上述范围内,能够减少增塑剂的烧成残渣。

[0240] 本发明的无机微粒分散浆料组合物中的上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物的含量没有特别限定,优选的下限为0.5重量%,优选的上限为10重量%。

[0241] 通过设为上述范围,即使在低温下进行烧成,也能够脱脂,另外,能够制成无机微粒的分散性及凝聚抑制效果优异的无机微粒分散浆料组合物。

[0242] 上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物的含量的更优选的下限为1重量%、更优选的上限为7重量%。

[0243] 本发明的无机微粒分散浆料组合物可以还含有表面活性剂等添加剂。

[0244] 上述表面活性剂没有特别限定,例如可举出:阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂。

[0245] 作为上述非离子系表面活性剂,没有特别限定,优选为HLB值为10以上且20以下的非离子系表面活性剂。这里,HLB值被用作表示表面活性剂的亲水性、亲油性的指标,提出了几种计算方法,例如有如下之类的定义:对于酯系的表面活性剂,将皂化值设为S,将构成表面活性剂的脂肪酸的酸值设为A,将HLB值设为 $20(1-S/A)$ 。具体而言,优选为具有在脂肪链上加成有亚烷基醚的聚环氧乙烷的非离子系表面活性剂,具体而言,例如优选使用聚氧乙炔月桂基醚、聚氧乙炔鲸蜡基醚等。需要说明的是,上述非离子系表面活性剂的热分解性良好,但如果大量添加,则有时无机微粒分散浆料组合物的热分解性降低,因此含量的优选上限为5重量%。

[0246] 本发明的无机微粒分散浆料组合物的粘度没有特别限定,在20℃下使用B型粘度计将探针转速设定为5rpm进行测定时的粘度的优选下限为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选的上限为 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0247] 通过将上述粘度设为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上,从而在利用模涂印刷法等进行涂敷后,所得到的无机微粒分散片能够维持规定的形状。另外,通过使上述粘度为 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,能够防止模的涂痕不消失等不良情况,而使印刷性优异。

[0248] 制作本发明的无机微粒分散浆料组合物的方法没有特别限定,可举出现有公知的搅拌方法,具体而言,例如可举出:将上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物、上述无机微粒、上述有机溶剂及根据需要添加的增塑剂等其他成分用三辊机等进行搅拌的方法等。上述无机微粒分散浆料组合物的构成成分的添加顺序可以适当设定。

[0249] 通过将本发明的无机微粒分散浆料组合物涂敷于实施了单面脱模处理的支撑膜上,使有机溶剂干燥,并进行成形,从而能够制造无机微粒分散成形物。这样的无机微粒分散成形物也是本发明之一。

[0250] 本发明的无机微粒分散成形物的形状没有特别限定,例如可以制成片等形状。

[0251] 作为本发明的无机微粒分散成形物的制造方法,例如可举出:利用辊涂机、模涂机、挤压涂布机、帘涂机等涂敷方式将本发明的无机微粒分散浆料组合物在支撑膜上均匀地形成涂膜的方法等。

[0252] 需要说明的是,在制造无机微粒分散成形物的情况下,优选将聚合液直接作为无机微粒分散浆料组合物,不使高分子量(甲基)丙烯酸系树脂干燥地加工成无机微粒分散成形物。

[0253] 这是因为如果使高分子量(甲基)丙烯酸系树脂干燥,则再次溶液化时,会产生被称为颗粒的未干燥粒子,这样的颗粒即便通过使用滤心式过滤器等的过滤也难以除去,对无机微粒分散成形物的强度造成不良影响。

[0254] 例如,在本发明的无机微粒分散成形物为片状的情况下,制造本发明的无机微粒

分散成形物时使用的支撑膜优选为具有耐热性及耐溶剂性并且具有挠性的树脂膜。通过使支撑膜具有挠性,从而能够通过辊涂机、刮刀涂布机等将无机微粒分散浆料组合物涂布于支撑膜的表面,并能够将所得到的无机微粒分散片形成膜以卷绕成卷状的状态保存、供给。

[0255] 作为形成上述支撑膜的树脂,例如可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚氟乙烯等含氟树脂、尼龙、纤维素等。

[0256] 上述支撑膜的厚度例如优选为20~100 μm 。

[0257] 另外,优选对支撑膜的表面实施脱模处理,由此,在转印工序中,能够容易地进行支撑膜的剥离操作。

[0258] 通过涂敷本发明的无机微粒分散浆料组合物并进行干燥,能够制造无机微粒分散成形物。

[0259] 另外,可以通过将本发明的无机微粒分散浆料组合物、无机微粒分散成形物用于电介质生片、电极糊而制造层叠陶瓷电容器。另外,通过使用本发明的无机微粒分散浆料组合物、无机微粒分散成形物,从而能够制造磁性材料。

[0260] 作为制造上述层叠陶瓷电容器的方法,可举出:具有通过在本发明的无机微粒分散成形物上印刷导电糊并进行干燥而制作电介质片的工序、以及将上述电介质片层叠的工序的制造方法。

[0261] 上述导电糊含有导电粉末。

[0262] 上述导电粉末的材质只要是具有导电性的材质,就没有特别限定,例如可举出:镍、钯、铂、金、银、铜、钼、锡及它们的合金等。这些导电粉末可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0263] 对上述导电糊进行印刷的方法没有特别限定,例如可举出:丝网印刷法、模涂印刷法、胶印印刷法、凹版印刷法、喷墨印刷法等。

[0264] 在上述层叠陶瓷电容器的制造方法中,通过将印刷有上述导电糊的电介质片层叠,从而得到层叠陶瓷电容器。

[0265] 发明效果

[0266] 根据本发明,可以提供在低温下具有优异的分解性、并且能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果的(甲基)丙烯酸系树脂组合物。另外,可以提供使用该(甲基)丙烯酸系树脂组合物的无机微粒分散浆料组合物、无机微粒分散成形物。

具体实施方式

[0267] 以下列举实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0268] (制造例1~28、高分子量(甲基)丙烯酸系树脂的制作)

[0269] 准备具备搅拌机、冷却器、温度计、热水浴和氮气导入口的2L可分离式烧瓶,在2L可分离式烧瓶中,以成为表1所示的配合的方式投入单体合计100重量份。进一步,混合作为有机溶剂的乙酸丁酯50重量份,得到单体混合液。

[0270] 需要说明的是,作为单体,使用以下的单体。

[0271] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0272] EMA:甲基丙烯酸乙酯

[0273] nBMA:甲基丙烯酸正丁酯

- [0274] iBMA:甲基丙烯酸异丁酯
- [0275] 2EHMA:甲基丙烯酸2-乙基己酯
- [0276] HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯
- [0277] HPMA:甲基丙烯酸2-羟基丙酯
- [0278] HBMA:甲基丙烯酸2-羟基丁酯
- [0279] 使用氮气对所得到的单体混合液进行20分钟鼓泡,由此除去溶解氧后,将可分离式烧瓶体系内用氮气置换,一边搅拌一边升温至热水浴沸腾。以成为表1所示的添加量的方式添加聚合引发剂及链转移剂。
- [0280] 在聚合开始起7小时后,冷却至室温,结束聚合。然后,在130℃的烘箱中使得到的树脂溶液干燥,将有机溶剂除去。由此,得到高分子量(甲基)丙烯酸系树脂。
- [0281] 需要说明的是,作为聚合引发剂及链转移剂,使用以下的物质。
- [0282] <聚合引发剂>
- [0283] 过氧化特戊酸叔丁酯
- [0284] <链转移剂>
- [0285] CT-1:3-巯基-1,2-丙二醇
- [0286] CT-2:3-巯基-1-丙醇
- [0287] CT-3:3-巯基-2-丁醇
- [0288] CT-4:8-巯基-1-辛醇
- [0289] CT-5:巯基琥珀酸
- [0290] [表1]

[0291]

制造例	高分子量(甲基)丙烯酸系树脂(A)及(B)													S原子的重量浓度(ppm)	Tg(°C)	Mw(万)	Mw/Mn	在乙醇中的溶解度(重量份/乙醇100重量份)	
	单体(重量份)										链转移剂(重量份)	聚合引发剂(重量份)	OH基的重量浓度(重量%)						
	MMA	EMA	nBMA	iBMA	2EHMA	HEMA	HPMA	HBMA	CT-4	CT-4									
制造例1	A-1	56.8	10	-	30	-	3.2	-	-	-	-	3	-	0.4	0	80.3	20	4.0	10
制造例2	A-2	36	-	16.5	30	-	-	17.5	-	-	-	3	-	2	0	56.5	18	3.8	10
制造例3	A-3	25	-	9	40	9	8	5	4	-	-	5	-	2	0	48.1	12	2.0	20
制造例4	A-4	-	36.8	20	40	-	3.2	-	-	-	-	1	-	0.4	0	48	30	8.0	20
制造例5	A-5	-	43.5	-	40	-	-	16.5	-	-	-	3	-	1.9	0	51.2	22	4.3	20
制造例6	A-6	36	10	-	50	-	4	-	-	-	-	3	-	0.5	0	68.6	17	2.5	40
制造例7	A-7	-	16	-	50	20	-	14	-	-	-	4	-	1.6	0	33.8	15	2.4	40
制造例8	A-8	-	10	-	60	24.5	-	-	5.5	-	-	2	-	0.6	0	30.2	25	6.0	60
制造例9	A-9	-	43.5	-	40	-	-	16.5	-	-	-	3	-	1.9	0	51.2	22	4.3	20
制造例10	A-10	36	10	-	50	-	4	-	-	-	-	3	-	0.5	0	68.6	17	2.5	40
制造例11	A-11	-	16	-	50	20	-	14	-	-	-	4	-	1.6	0	33.8	15	2.4	40
制造例12	A-12	-	10	-	60	24.5	-	-	5.5	-	-	2	-	0.6	0	30.2	25	5.0	60
制造例13	A-13	-	-	-	87.8	-	-	12.2	-	-	-	3	-	1.4	0	45.1	22	4.1	100
制造例14	A-14	-	-	-	94.6	-	1	2.2	2.2	-	-	3	-	0.6	0	46.3	18	3.8	170
制造例15	A-15	-	-	-	87.8	-	-	12.2	-	-	-	3	-	1.4	0	45.1	22	4.3	100
制造例16	A-16	-	-	-	94.6	-	1	2.2	2.2	-	-	3	-	0.6	0	46.3	18	3.5	170
制造例17	A-17	-	-	-	94.6	-	1	2.2	2.2	-	-	3	-	0.6	0	46.3	18	2.9	170
制造例18	A-18	7	-	-	80	-	-	-	13	-	-	0.5	0.25	1.4	492	44.1	12	2.0	90
制造例19	A-19	-	-	50.5	30	-	-	19.5	-	-	-	1	-	2.2	0	29.1	30	8.0	10
制造例20	A-20	56.8	10	-	30	-	3.2	-	-	-	-	3	-	0.4	0	80.3	20	3.5	10
制造例21	A-21	36	-	16.5	30	-	-	17.5	-	-	-	3	-	2	0	56.5	23	4.0	10
制造例22	A-22	25	-	9	40	9	8	5	4	-	-	5	-	2	0	48.1	12	2.0	20
制造例23	A-23	-	36.8	20	40	-	3.2	-	-	-	-	1	-	0.4	0	48	30	8.0	20
制造例24	B-1	-	-	-	60	20	20	-	-	-	-	0.2	0.25	2.6	492	40.9	50	8.0	60
制造例25	B-2	-	-	-	60	20	20	-	-	-	-	0.4	0.25	2.6	492	40.9	35	7.2	60
制造例26	B-3	-	-	-	60	20	20	-	-	-	-	0.8	0.05	2.6	99	40.9	32	6.5	60
制造例27	B-4	-	-	-	60	20	20	-	-	-	-	0.1	2.5	2.8	4809	40.9	33	6.1	60
制造例28	B-5	-	-	56.8	40	-	3.2	-	-	-	-	0.8	-	0.4	0	31.7	32	8.3	20

[0292] (制造例29~62、低分子量(甲基)丙烯酸系树脂及其他(甲基)丙烯酸系树脂的制

[0293] 准备具备搅拌机、冷却器、温度计、热水浴和氮气导入口的2L可分离式烧瓶。在2L可分离式烧瓶中,以成为表2所示的配合的方式投入单体合计100重量份。进一步混合作为有机溶剂的乙酸丁酯50重量份,得到单体混合液。

[0294] 需要说明的是,作为单体,使用与在制造例1~28中举出的单体同样的单体。

[0295] 使用氮气对所得到的单体混合液进行20分钟鼓泡,由此除去溶解氧后,将可分离式烧瓶体系内用氮气置换,一边搅拌一边升温至热水浴沸腾。以成为表2所示的种类及添加量的方式添加聚合引发剂及链转移剂。

[0296] 在聚合开始起7小时后,冷却至室温,结束聚合。然后,在130℃的烘箱中使得到的树脂溶液干燥,将有机溶剂除去。由此,得到低分子量(甲基)丙烯酸系树脂。

[0297] 需要说明的是,作为聚合引发剂及链转移剂,使用与在制造例1~28中举出的聚合引发剂及链转移剂同样的聚合引发剂及链转移剂。

[0298] [表2]

[0299]

制造例/制造例	单体 (重量份)											低分子量(甲基)丙烯酸系树脂(C)及其他					在乙醇中的溶解度 (重量份/乙醇 100重量份)				
	MMA					EMA					聚合引发剂 (重量份)	OH基的 重量浓度 (重量%)	S原子的 重量浓度 (ppm)	Tg (°C)	Mw (万)	Mw/Mn					
	EMA	nBMA	IBMA	2EHMA	HEMA	HPMA	HBMA	CT-1	CT-2	CT-3								CT-4	CT-5		
制造例 29	C-1	-	45	40	5	10	-	-	-	3	0.1	-	-	-	296	33.4	9	8.0	20		
制造例 30	C-2	-	30	45	5	9.5	10.5	-	-	2	1.9	-	-	8	3.5	19468	35.3	0.6	1.3	30	
制造例 31	C-3	33	-	50	10	-	-	7	0.5	0.5	2.5	-	-	-	1.3	9864	55.9	10	7.8	40	
制造例 32	C-4	20.5	-	50	10	19.5	-	-	3	-	-	-	6	-	3.2	17057	55.1	0.5	1.4	40	
制造例 33	C-5	-	45	40	5	10	-	-	3	0.1	-	-	-	-	1.3	296	33.4	9	7.5	20	
制造例 34	C-6	-	30	45	5	9.5	10.5	-	2	1.9	-	-	8	-	3.5	19468	35.3	0.6	1.3	30	
制造例 35	C-7	33	-	50	10	-	-	7	0.5	0.5	2.5	-	-	-	1.3	9864	55.9	10	7.2	40	
制造例 36	C-8	20.5	-	50	10	19.5	-	-	3	-	-	-	6	-	3.2	17057	55.1	0.5	1.4	40	
制造例 37	C-9	-	45	40	5	10	-	-	3	0.1	-	-	-	-	1.3	296	33.4	9	7.4	20	
制造例 38	C-10	-	30	45	5	9.5	10.5	-	2	1.9	-	-	8	-	3.5	19468	35.3	0.6	1.4	30	
制造例 39	C-11	33	-	50	10	-	-	7	0.5	0.5	2.5	-	-	-	1.3	9864	55.9	10	7.2	40	
制造例 40	C-12	20.5	-	50	10	19.5	-	-	2.5	-	-	-	6	-	3.2	17978	55.1	0.5	1.3	40	
制造例 41	C-13	-	20	55	15	10	-	-	2.8	-	-	-	0.8	-	0.2	1.4	3172	36.5	3	4.2	50
制造例 42	C-14	-	54	30	5	11	-	-	3	-	-	-	6	-	2.7	17057	33.5	0.8	2.2	48	
制造例 43	C-15	7	-	80	-	-	-	13	2.8	0.5	-	-	-	-	0.2	1.5	1892	44.1	3	4.5	90
制造例 44	C-16	-	60	20	20	20	-	-	3	-	-	-	2.5	-	2.7	4809	40.9	1.5	2.7	50	
制造例 45	C-17	-	60	20	20	20	-	-	3	-	-	-	2.5	-	2.7	4809	40.9	1.5	2.7	60	
制造例 46	C-18	-	45	40	5	10	-	-	3	0.1	-	-	-	-	1.3	296	33.4	9	8.0	20	
制造例 47	C-19	-	30	45	5	9.5	10.5	-	2	1.9	-	-	8	-	3.5	19468	35.3	0.6	1.5	30	
制造例 48	C-20	33	-	50	10	-	-	7	0.5	0.5	2.5	-	-	-	1.3	9864	55.9	10	8.0	40	
制造例 49	C-21	20.5	-	50	10	19.5	-	-	3	-	-	-	6	-	3.2	17057	55.1	0.5	1.3	40	
制造例 50	C-22	7	-	80	-	-	-	13	2.8	0.5	-	-	-	-	0.2	1.5	1892	44.1	3	4.3	90
制造例 51	C-23	-	60	20	20	20	-	-	3	-	-	-	2.5	-	2.7	4809	40.9	1.5	2.5	50	
制造例 52	C-24	-	60	20	20	20	-	-	3	-	-	-	2.5	-	2.7	4809	40.9	1.5	2.5	60	
制造例 53	C-25	57.6	10	10	20	-	2.4	-	-	5	-	-	-	-	0.3	0	77	10	2	5	5
制造例 54	C-26	-	-	40	43	8	5	4	5.5	-	-	-	-	-	2	0	17.8	8	2	20	20
制造例 55	D-1	-	32	40	20	8	-	-	1	0.1	-	-	-	-	1.1	296	31.1	11	7.6	20	20
制造例 56	D-2	-	-	38	40	11	11	-	3	1.9	-	-	8	-	3.7	19468	30	0.4	1.3	18	18
制造例 57	D-3	-	32	40	20	8	-	-	1	0.1	-	-	-	-	1.1	296	31.1	11	7.6	20	20
制造例 58	D-4	-	-	38	40	11	11	-	3	1.9	-	-	8	-	3.7	19468	30	0.4	1.3	18	18
制造例 59	D-5	-	32	40	20	8	-	-	1	0.1	-	-	-	-	1.1	296	31.1	11	7.6	20	20
制造例 60	D-6	-	-	38	40	11	11	-	3	1.9	-	-	8	-	3.7	19468	30	0.4	1.3	18	18
制造例 61	D-7	-	32	40	20	8	-	-	1	0.1	-	-	-	-	1.1	296	31.1	11	7.6	20	20
制造例 62	D-8	-	-	38	40	11	11	-	3	1.9	-	-	8	-	3.7	19468	30	0.4	1.3	18	18

[0300] (实施例1~29、比较例1~8)

[0301] (1)树脂组合物的制作

[0302] 以成为如表4所示的配合的方式将有机溶剂混合,得到混合溶剂。以成为表3所示的配合的方式将(甲基)丙烯酸系树脂、混合溶剂混合,得到(甲基)丙烯酸系树脂组合物。

[0303] 需要说明的是,作为有机溶剂,使用以下的有机溶剂。

[0304] 甲苯

[0305] 乙酸乙酯

[0306] 甲乙酮

[0307] 乙醇

[0308] 异丙醇

[0309] 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPG)

[0310] 新戊二醇(NPG)

[0311] TEXANOL

[0312] (2)无机微粒分散浆料组合物的制作

[0313] 以成为表3的配合的方式在得到的(甲基)丙烯酸系树脂组合物中添加陶瓷粉末、增塑剂,利用高速搅拌机进行混炼,制作无机微粒分散浆料组合物。

[0314] 需要说明的是,作为陶瓷粉末而使用了的铜粉末(藤野金属公司制、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$)、玻璃料(AGC公司制、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$),作为增塑剂而使用了己二酸二(丁氧基乙)酯。

[0315] <评价>

[0316] 对实施例及比较例中得到的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂、低分子量(甲基)丙烯酸系树脂、无机微粒分散浆料组合物进行以下的评价。将结果示于表1~3。

[0317] (1)重均分子量测定

[0318] 对于得到的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂及低分子量(甲基)丙烯酸系树脂,使用LF-804(SHOKO公司制)作为柱,通过凝胶渗透色谱测定基于聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)。

[0319] (2)OH基的重量浓度的计算

[0320] 通过以下的方法计算出高分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度、低分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度、有机溶剂中所含的OH基的重量浓度。

[0321] 高分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度:[全部单体中所含的OH基的重量/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量)] $\times 100$

[0322] 低分子量(甲基)丙烯酸系树脂中所含的OH基的重量浓度:[(全部单体中所含的OH基的重量+链转移剂中所含的OH基的重量)/(全部单体的重量+链转移剂的重量+聚合引发剂的重量)] $\times 100$

[0323] 有机溶剂中所含的OH基的重量浓度:(全部有机溶剂中所含的OH基的重量/全部有机溶剂的重量) $\times 100$

[0324] (3)S原子的重量浓度的计算

[0325] 通过以下的方法计算出(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度。

[0326] (甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度=[链转移剂中所含的S原子的重

量/(全部单体的重量+聚合引发剂的重量+链转移剂的重量)] \times 100

[0327] 需要说明的是,在上述(甲基)丙烯酸系树脂组合物含有多种(甲基)丙烯酸系树脂的情况下,上述S原子的重量浓度基于各(甲基)丙烯酸系树脂中所含的S原子的重量浓度及各(甲基)丙烯酸系树脂的配合比例而算出。

[0328] (4)在乙醇中的溶解度的测定

[0329] 在25℃的环境下,相对于乙醇100重量份,使得到的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂每次少量地溶解,将产生析出物为止所需的高分子量(甲基)丙烯酸系树脂的添加量作为在乙醇中的溶解度。

[0330] (5)低温分解性(TGDTA特性)

[0331] 将得到的无机微粒分散浆料组合物填充于TG-DTA的铂盘中,从30℃起以5℃/min进行升温,使溶剂蒸发,使树脂、增塑剂热分解。然后,测定重量显示52.1重量%(90重量%脱脂结束)的时间。

[0332] (6)过滤性

[0333] 采取所得到的无机微粒分散浆料组合物2ml至2.5ml的注射器,在注射器的前端安装外径0.81mm内径0.51mm长度38mm的注射针,测定施加5kgf的力时,浆料组合物从注射针的尖部全部导出为止的时间。

[0334] 如果浆料组合物从注射针的尖部全部导出为止的时间短,则可以认为过滤性优异,在过滤性优异的情况下,可以认为无机微粒的凝聚抑制效果高。

[0335] (7)表面粗糙度

[0336] 使用丝网印刷机、和丝网版、印刷玻璃基板,在温度23℃、湿度50%的环境下进行无机微粒分散浆料组合物的印刷,在100℃30分钟的条件在送风烘箱中进行溶剂干燥。使用得到的印刷图案,通过表面粗糙度计(Surfcom、东京精密公司制)对10个部位进行测定。

[0337] 需要说明的是,作为丝网印刷机、丝网版、印刷玻璃基板,使用以下的产品。

[0338] 丝网印刷机(MT-320TV、Micro Tec公司制)

[0339] 丝网版(Tokyo Process Service公司制、ST500、乳剂2 μ m、2012图案、丝网框320mm \times 320mm)

[0340] 印刷玻璃基板(钠玻璃、150mm \times 150mm、厚度1.5mm)

[0341] 如果表面粗糙度小,则可以认为无机微粒的分散性优异。

[0342] (8)乙醇清洗性

[0343] 相对于无机微粒分散浆料组合物10重量份,添加乙醇100重量份,照射超声波。测定树脂完全溶解于乙醇为止的时间。

[0344] [表3]

	溶剂 (重量 %)								
	甲苯	乙酸乙酯	甲乙酮	乙醇	异丙醇	BEPG	NPG	TEXANOL	OH基的重量浓度 (重量 %)
实施例 1	59.2	-	-	15	-	25.8	-	-	11.0
实施例 2	-	68.3	-	15	-	-	16.7	-	11.0
实施例 3	18.5	-	32	20	-	-	9.5	20	12.0
实施例 4	-	-	21	20	-	-	-	59	12.0
实施例 5	26.5	45.4	-	5	9.6	-	13.5	-	9.0
实施例 6	69.6	-	-	5	25.4	-	-	-	9.0
实施例 7	-	70.5	-	10	-	-	19.5	-	10.0
实施例 8	13.9	-	39	10	-	20	7.1	10	11.0
实施例 9	-	-	57	25	-	18	-	-	13.0
实施例 10	64	-	-	30	-	-	6	-	13.0
实施例 11	-	-	57	25	-	18	-	-	13.0
实施例 12	64	-	-	30	-	-	6	-	13.0
实施例 13	-	15	30	35	-	-	-	20	14.5
实施例 14	19	20	-	60	-	-	1	-	22.5
实施例 15	-	15	30	35	-	-	-	20	14.5
实施例 16	19	20	-	60	-	-	1	-	22.5
实施例 17	25	-	-	75	-	-	-	-	27.7
实施例 18	59.2	-	-	15	-	25.8	-	-	11.0
实施例 19	-	68.3	-	15	-	-	16.7	-	11.0
实施例 20	18.5	-	32	20	-	-	9.5	20	12.0
实施例 21	-	-	21	20	-	-	-	59	12.0
实施例 22	-	15	30	35	-	-	-	20	14.5
实施例 23	19	20	-	60	-	-	1	-	22.5
实施例 24	25	-	-	75	-	-	-	-	27.7
实施例 25	-	15	30	35	-	-	-	20	14.5
实施例 26	19	20	-	60	-	-	1	-	22.5
实施例 27	25	-	-	75	-	-	-	-	27.7
实施例 28	19	20	-	60	-	-	1	-	22.5
实施例 29	25	-	-	75	-	-	-	-	27.7
比较例 1	26.5	45.4	-	5	9.6	-	13.5	-	9.0
比较例 2	69.6	-	-	5	25.4	-	-	-	9.0
比较例 3	-	70.5	-	10	-	-	19.5	-	10.0
比较例 4	13.9	-	39	10	-	20	7.1	10	11.0
比较例 5	50	50	-	-	-	-	-	-	0.0
比较例 6	-	-	50	-	-	-	-	-	3.9
比较例 7	73	-	-	4	23	-	-	-	8.0
比较例 8	3.5	-	-	20	22	25.5	29	-	28.5

[0347]

[0348] 产业上的可利用性

[0349] 根据本发明,可以提供在低温下具有优异的分解性、并且能够提高无机微粒的分散性、凝聚抑制效果的(甲基)丙烯酸系树脂组合物。另外,可以提供使用该(甲基)丙烯酸系树脂组合物的无机微粒分散浆料组合物、无机微粒分散成形物。