



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I874654 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110117246

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl. : C09J153/00 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

H01G4/12 (2006.01)

H01G4/30 (2006.01)

(30)優先權：2020/05/20 日本

2020-088217

(71)申請人：日商東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：近藤智文 KONDO, TOSHIFUMI (JP)；中村賢一 NAKAMURA, KENICHI (JP)；神戶慎哉 KANBE, SHINYA (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

JP 2010-215712A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

漿料組成物、陶瓷胚片及積層陶瓷電容器之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種陶瓷胚片製造用黏合劑，其係含有嵌段共聚物；該嵌段共聚物，係將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基。本發明提供一種漿料組成物，其含有陶瓷胚片製造用黏合劑、及陶瓷粉體；該陶瓷胚片製造用黏合劑係含有將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基之嵌段共聚物。本發明亦提供一種陶瓷胚片，係使用該漿料組成物所形成。



公告本

113年11月14日 所提修正

I874654

【發明摘要】

【中文發明名稱】

漿料組成物、陶瓷胚片及積層陶瓷電容器之製造方法

【中文】

本發明提供一種陶瓷胚片製造用黏合劑，其係含有嵌段共聚物；該嵌段共聚物，係將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基。本發明提供一種漿料組成物，其含有陶瓷胚片製造用黏合劑、及陶瓷粉體；該陶瓷胚片製造用黏合劑係含有將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基之嵌段共聚物。本發明亦提供一種陶瓷胚片，係使用該漿料組成物所形成。

【指定代表圖】：無

【代表圖之符號簡單說明】：無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

漿料組成物、陶瓷胚片及積層陶瓷電容器之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於陶瓷胚片製造用黏合劑、漿料組成物、陶瓷胚片及積層陶瓷電容器之製造方法。

【先前技術】

【0002】 積層陶瓷電容器，一般為藉由將使用含有陶瓷粉體及黏合劑之漿料組成物所形成之陶瓷胚片（Ceramic green sheet）積層而製造。製造積層陶瓷電容器時，首先，於陶瓷胚片上印刷成為內部電極之金屬膏後積層胚片，並藉由加熱壓接而製造積層體。接著，藉由對積層體施予熱處理（脫脂處理），熱分解積層體中所含有之黏合劑樹脂，之後，進行高溫燒結。於如此得到的陶瓷燒結體形成外部電極，可得到積層陶瓷電容器。

【0003】 作為陶瓷胚片之黏合劑，一般可使用聚乙烯醇縮醛樹脂或(甲基)丙烯酸系樹脂（例如，參照專利文獻1及專利文獻2）。專利文獻1中，揭示一種含有特定組成之聚乙烯醇縮醛樹脂作為黏合劑之陶瓷胚片用漿料組成物。此外，專利文件2中，揭示一種含有特定組成之(甲基)丙烯酸系樹脂作為黏合劑之陶瓷胚片用漿料組成物。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0004】

〔專利文獻1〕日本特開 2006-089354 號公報

〔專利文獻2〕國際公開第 2018/235907 號

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0005】 使用聚乙烯醇縮醛樹脂作為黏合劑之情形，可得到相對高強度之陶瓷胚片，另一方面聚乙烯醇縮醛樹脂難以說是具有足夠高的熱分解性，且於脫脂處理後有產生黏合劑殘渣之疑慮。

【0006】 相對於此，雖然(甲基)丙烯酸系樹脂表現出良好的熱分解性，但得到的陶瓷胚片難以說是具有足夠高的強度。因此，在積層陶瓷電容器的製造步驟中，有因作用於陶瓷胚片之負荷，而於陶瓷胚片產生裂痕等之疑慮。如此之陶瓷胚片之裂痕，伴隨電子裝置的高性能化發展陶瓷胚片之薄膜化及多積層化，越容易發生。

【0007】 提高陶瓷胚片之強度之方法，可思及謀求黏合劑的高分子量化。然而，若使用高分子量之黏合劑，則有陶瓷胚片用漿料組成物為高黏度化，且對支撐體的塗佈性降低之疑慮。

【0008】 本發明，係有鑑於上述情事所成者，其主要目的在於提供一種陶瓷胚片製造用黏合劑，其係可在保持漿料組成物為低黏度的同時，得到高強度且熱分解性優異的陶瓷胚片。

〔技術手段〕

【0009】 本發明人們，為了解決上述課題而深入研究的結果，藉由使用特定的嵌段共聚物從而完成本發明。根據本發明提供以下手段。

【0010】

[1] 一種陶瓷胚片製造用黏合劑，其係含有嵌段共聚物之陶瓷胚片製造用黏合劑，其特徵係，前述嵌段共聚物，係將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基。

[2] 如[1]之陶瓷胚片製造用黏合劑，其中，前述嵌段共聚物，相對於全部結構單元，具有 70 質量%以上之源於(甲基)丙烯酸系單體之結構單元。

[3] 如[1]或[2]之陶瓷胚片製造用黏合劑，其中，前述嵌段共聚物，係具有源於芳香族乙烯基單體之結構單元、及源於含有醯亞胺基之乙烯基單體之結構單元。

[4] 如[1]~[3]中任一之陶瓷胚片製造用黏合劑，其中，前述嵌段共聚物，相對於全部結構單元，具有 5 質量%以上 70 質量%以下之源於甲基丙烯酸酯化合物之結構單元。

[5] 如[1]~[4]中任一之陶瓷胚片製造用黏合劑，其中，前述嵌段共聚物，係具有玻璃轉移溫度為 30°C以上之聚合物嵌段、及玻璃轉移溫度為未滿 30°C之聚合物嵌段。

【0011】

[6] 如[1]~[5]中任一之陶瓷胚片製造用黏合劑，其中，前述嵌段共聚物，相對於全部結構單元，具有 5 質量%以上 25 質量%以下之源於具有氫鍵性官能基之乙烯基單體之結構單元。

[7] 如[1]~[6]中任一之陶瓷胚片製造用黏合劑，其中，前述嵌段共聚物，以重量平均分子量（Mw）與數平均分子量（Mn）之比所表示之分子量分布（Mw/Mn）係 3.0 以下。

[8] 一種漿料組成物，其特徵係含有：上述[1]~[7]中任一之陶瓷胚片製造用黏合劑、及陶瓷粉體。

[9] 一種陶瓷胚片，其特徵係使用上述[8]之漿料組成物所形成。

[10] 一種積層陶瓷電容器之製造方法，其特徵係使用上述[9]之陶瓷胚片。

〔發明之效果〕

【0012】 根據本發明之陶瓷胚片製造用黏合劑，可在保持漿料組成物為低黏度的同時，得到高強度且熱分解性優異的陶瓷胚片。

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明進行詳細地說明。又，本說明書中，「(甲基)丙烯酸」，係意指丙烯酸及/或甲基丙烯酸；「(甲基)丙烯酸酯」，係意指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

【0014】 《陶瓷胚片製造用黏合劑》

本發明之陶瓷胚片製造用黏合劑，係用於成形陶瓷粉體以製造積層陶瓷胚片。本發明之陶瓷胚片製造用黏合劑，係含有嵌段共聚物（以下亦稱「嵌段共聚物（P）」）；該嵌段共聚物，係將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基。

【0015】 （乙烯基單體）

嵌段共聚物(P)，係具有源於乙烯基單體之結構單元。該乙烯基單體，可列舉(甲基)丙烯酸系單體、芳香族乙烯基單體、含有醯亞胺基之乙烯基單體等。

【0016】 又，本說明書中，「將源於乙烯基單體之結構單元作為主體」，係指嵌段共聚物(P)中之源於乙烯基單體之結構單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物(P)之全部結構單元，在80質量%以上，較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，特佳為99質量%以上。

【0017】 (甲基)丙烯酸系單體，可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯化合物、(甲基)丙烯酸之脂肪族環式酯化合物、(甲基)丙烯酸之芳香族酯化合物、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基化合物、(甲基)丙烯酸羥基烷基化合物、(二)烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯化合物、含有環氧基之(甲基)丙烯酸酯化合物、聚氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯化合物等。

【0018】 此等之具體例，可個別列舉，(甲基)丙烯酸烷基酯化合物：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸n-丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸n-丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸tert-丁酯、(甲基)丙烯酸n-戊酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸n-己酯、(甲基)丙烯酸n-辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、及(甲基)丙烯酸n-癸酯等；

(甲基)丙烯酸之脂肪族環式酯化合物：(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸tert-丁基環己酯、(甲基)丙烯酸環十二烷酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯及(甲基)丙烯酸二環戊二烯酯等；

(甲基)丙烯酸之芳香族酯化合物：(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄

酯、(甲基)丙烯酸苯氧甲酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧乙酯及(甲基)丙烯酸3-苯氧丙酯等；

(甲基)丙烯酸烷氧基烷基化合物：(甲基)丙烯酸甲氧甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧乙酯、(甲基)丙烯酸n-丙氧乙酯、(甲基)丙烯酸n-丁氧乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧丙酯、及(甲基)丙烯酸乙氧丙酯等；

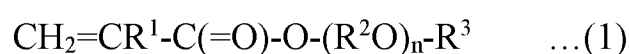
(甲基)丙烯酸羥基烷基化合物：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯及(甲基)丙烯酸4-羥丁酯等；

(二)烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯化合物：N-[2-(甲胺基)乙基](甲基)丙烯酸酯、N-[2-(二甲胺基)乙基](甲基)丙烯酸酯、N-[2-(乙胺基)乙基](甲基)丙烯酸酯及N-[2-(二乙胺基)乙基](甲基)丙烯酸酯等；

含有環氧基之(甲基)丙烯酸酯化合物：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、4-羥丁基(甲基)丙烯酸酯縮水甘油醚及3,4-環氧環己基甲基(甲基)丙烯酸酯等；

聚氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯化合物：聚氧伸乙基(甲基)丙烯酸酯、聚氧伸丙基(甲基)丙烯酸酯等。(甲基)丙烯酸系單體，可單獨使用此等之中之1種或組合使用2種以上。

【0019】 嵌段共聚物(P)之製造所使用之(甲基)丙烯酸系單體，在作為陶瓷胚片製造用之黏合劑使用之情形，以燒成時之熱分解性高且可減少黏合劑之殘渣之觀點而言，上述之中，較佳為下述式(1)所示之化合物。



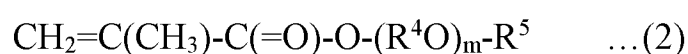
(式(1)中， R^1 為氫原子或甲基， R^2 為碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， R^3 為氫原子、碳數1~20之烷基、碳數3~20之環烷基、碳數6~20之芳基、

或碳數7~20之芳烷基。 n 為0~50之整數。 n 為2以上之情形，式中之複數之 R^2 ，可互為相同或相異。）

【0020】 以能更提高陶瓷粉體之分散穩定性之觀點而言，嵌段共聚物（P）之製造所使用之（甲基）丙烯酸系單體，較佳為含有（甲基）丙烯酸烷基酯化合物。此等之中特佳為選自（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸 n -丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸 n -丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸 $tert$ -丁酯、及（甲基）丙烯酸2-乙己酯所成群中至少1種。

【0021】 嵌段共聚物（P），較佳為將源於（甲基）丙烯酸系單體之結構單元（以下亦稱作「（甲基）丙烯酸單元」）作為主體之聚合物。嵌段共聚物（P）中之（甲基）丙烯酸單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，較佳為70質量%以上。藉由使嵌段共聚物（P）具有70質量%以上之（甲基）丙烯酸單元，以可形成燒成時之熱分解性優異之黏合劑樹脂之特點為合適。從如此之觀點而言，（甲基）丙烯酸單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，更佳為80質量%以上，進一步更佳為85質量%，特佳為87質量%。

【0022】 嵌段共聚物（P），較佳為具有源於甲基丙烯酸酯化合物之結構單元（以下亦稱作「甲基丙烯酸酯單元」）。藉由使嵌段共聚物（P）具有甲基丙烯酸酯單元，以更能提高黏合劑之熱分解性之特點為合適。甲基丙烯酸酯單元，較佳為源於下述式(2)所示之化合物之結構單元。



（式(2)中， R^4 為碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， R^5 為氫原子、碳數1~20之烷基、碳數3~20之環烷基、碳數6~20之芳基、或碳數7~20之芳烷基）

基。 m 為0~50之整數。 m 為2以上之情形，式中之複數之 R^4 ，可互為相同或相異。）

【0023】 上述式(2)所示之化合物之具體例，可列舉作為構成嵌段共聚物(P)之乙烯基單體示例之甲基丙烯酸烷基酯化合物、甲基丙烯酸之脂肪族環式酯化合物、甲基丙烯酸之芳香族酯化合物、甲基丙烯酸烷氧基烷基化合物、甲基丙烯酸羥基烷基化合物、聚氧伸烷基甲基丙烯酸酯化合物等。

【0024】 嵌段共聚物(P)所具有之甲基丙烯酸酯單元，上述之中，較佳為源於選自甲基丙烯酸烷基酯化合物、甲基丙烯酸烷氧基烷基化合物、甲基丙烯酸羥基烷基化合物、及聚氧伸烷基甲基丙烯酸酯化合物所成群中至少1種之結構單元，更佳為源於選自甲基丙烯酸烷基酯化合物、甲基丙烯酸烷氧基烷基化合物、及甲基丙烯酸羥基烷基化合物所成群中至少1種之結構單元。此等之中，特佳為嵌段共聚物(P)具有源於選自甲基丙烯酸烷基酯化合物及甲基丙烯酸烷氧基烷基化合物所成群中至少1種之結構單元。

【0025】 嵌段共聚物(P)中之甲基丙烯酸酯單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物(P)之全部結構單元，較佳為3質量%以上，更佳為5質量%以上，進一步更佳為10質量%以上。關於甲基丙烯酸酯單元之含有比例之上限，以可抑制陶瓷胚片之強度及柔軟性降低之觀點而言，相對於嵌段共聚物(P)之全部結構單元，較佳為70質量%以下，更佳65質量%以下，進一步更佳為60質量%以下。又，甲基丙烯酸酯化合物，可使用1種或組合使用2種以上。

【0026】 嵌段共聚物(P)，具有源於芳香族乙烯基單體之結構單元（以下亦稱作「芳香族乙烯基單元」、及源於含有醯亞胺基之乙烯基單體之

結構單元（以下亦稱作「含有醯亞胺基之乙烯基單元」）之情形，以更能提高使用嵌段共聚物（P）所製造之陶瓷胚片之強度之特點為合適。

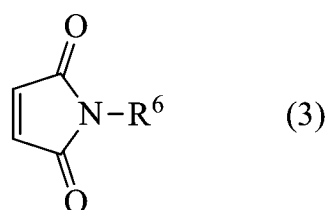
【0027】 芳香族乙烯基單體，係具有聚合性之碳—碳雙鍵鍵結於芳香環之結構之單體。芳香族乙烯基單體之具體例，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、*o*-甲基苯乙烯、*m*-甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、*o*-乙基苯乙烯、*m*-乙基苯乙烯、*p*-乙基苯乙烯、*p*-*n*-丁基苯乙烯、*p*-異丁基苯乙烯、*p*-*t*-丁基苯乙烯、*o*-甲氧基苯乙烯、*m*-甲氧基苯乙烯、*p*-甲氧基苯乙烯、*o*-氯苯乙烯、*m*-氯苯乙烯、*p*-氯苯乙烯、*p*-羥基苯乙烯、*m*-羥基苯乙烯、*o*-羥基苯乙烯、*p*-異丙烯基苯酚、*m*-異丙烯基苯酚、*o*-異丙烯基苯酚、*o*-乙基苯甲酸、*m*-乙基苯甲酸、*p*-乙基苯甲酸、及二乙基苯等之苯乙烯系單體，以及乙烯基萘等。芳香族乙烯基單體，較佳可使用苯乙烯單體。又，芳香族乙烯基單體，可使用此等之中之1種或2種以上。

【0028】 含有醯亞胺基之乙烯基單體，可列舉：馬來醯亞胺、*N*-取代馬來醯亞胺化合物等之馬來醯亞胺化合物；*N*-甲基衣康醯亞胺（itaconimide）、*N*-乙基衣康醯亞胺、*N*-丁基衣康醯亞胺、*N*-2-乙基己基衣康醯亞胺、*N*-環己基衣康醯亞胺等之衣康醯亞胺化合物；*N*-甲基檸康醯亞胺（citraconimide）、*N*-乙基檸康醯亞胺、*N*-丁基檸康醯亞胺、*N*-2-乙基己基檸康醯亞胺、*N*-環己基檸康醯亞胺等之檸康醯亞胺化合物；*N*-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)琥珀酸醯亞胺、*N*-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)馬來醯亞胺、*N*-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)鄰苯二甲酸醯亞胺、*N*-(4-(甲基)丙烯醯氧基丁基)鄰苯二甲酸醯亞胺等之(甲基)丙烯酸醯亞胺化合物等。此等之中，以表現出與苯乙烯系單體之高共聚性之觀點而言，較佳為馬來醯亞胺化合物。

【0029】 馬來醯亞胺化合物，較佳可使用馬來醯亞胺及N-取代馬來醯亞胺化合物。N-取代馬來醯亞胺化合物，可列舉：N-甲基馬來醯亞胺、N-乙基馬來醯亞胺、N-n-丙基馬來醯亞胺、N-異丙基馬來醯亞胺、N-n-丁基馬來醯亞胺、N-異丁基馬來醯亞胺、N-tert-丁基馬來醯亞胺、N-戊基馬來醯亞胺、N-己基馬來醯亞胺、N-庚基馬來醯亞胺、N-辛基馬來醯亞胺、N-月桂基馬來醯亞胺、N-硬脂基馬來醯亞胺等之N-烷基取代馬來醯亞胺化合物；N-環戊基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等之N-環烷基取代馬來醯亞胺化合物；N-苄基馬來醯亞胺等之N-芳烷基取代馬來醯亞胺化合物；N-苯基馬來醯亞胺、N-(4-羥基苯基)馬來醯亞胺、N-(4-乙醯苯基)馬來醯亞胺、N-(4-甲氧基苯基)馬來醯亞胺、N-(4-乙氧基苯基)馬來醯亞胺、N-(4-氯苯基)馬來醯亞胺、N-(4-溴苯基)馬來醯亞胺等之N-芳基取代馬來醯亞胺化合物等。又，含有醯亞胺之乙烯基單體，可使用此等之中之1種或2種以上。

【0030】 嵌段共聚物(P)之製造所使用之含有醯亞胺之乙烯基單體，上述之中，較佳為下述式(3)所示之化合物。

〔化1〕



(式(3)中， R^6 表示氫原子、碳數1~3之烷基、環己基、苯基、或者於苯基之任意位置之羥基、碳數1~2之烷氧基、乙醯基或鍵結鹵素原子之取代苯基。)

【0031】 嵌段共聚物(P)具有芳香族乙烯基單元之情形，芳香族乙

烯基單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，較佳為0.5質量%以上，更佳為1質量%以上，進一步更佳為2質量%以上。關於芳香族乙烯基單元之上限，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，較佳為20質量%以下，更佳為15質量%以下，進一步更佳為10質量%以下。

【0032】 嵌段共聚物（P）具有含有醯亞胺之乙烯基單元之情形，含有醯亞胺之乙烯基單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，較佳為0.5質量%以上，更佳為1質量%以上，進一步更佳為2質量%以上。關於含有醯亞胺之乙烯基單元之上限，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，較佳為30質量%以下，更佳為25質量%以下，進一步更佳為20質量%以下。此外，於嵌段共聚物（P）之製造時，併用芳香族乙烯基單體及含有醯亞胺之乙烯基單體之情形，相對於含有醯亞胺之乙烯基1莫耳，芳香族乙烯基單體之使用比例，較佳為0.01~20莫耳，更佳為0.1~10莫耳，進一步更佳為0.2~5莫耳。

【0033】 嵌段共聚物（P），只要不妨礙本發明所生之功效，亦可具有源於(甲基)丙烯酸系單體、芳香族乙烯基單體及含有醯亞胺之乙烯基單體以外之乙烯基單體（以下亦稱作「其他乙烯基單體」）之結構單元。其他乙烯基單體，可列舉例如：(甲基)丙烯醯胺、tert-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺等之(甲基)丙烯醯胺化合物；乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等。嵌段共聚物（P）中之源於其他乙烯基單體之結構單元之含有比例，係相對於嵌段共聚物（P）之全部結構單元，較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下，進一步更佳為1質量%以下，特佳為0.5質量%以下。

【0034】 （氫鍵性官能基）

嵌段共聚物(P)，係具有氫鍵性官能基。嵌段共聚物(P)具有氫鍵性官能基，可列舉例如：羥基、胺基(包含1級胺基、2級胺基及3級胺基)、羧基、醯胺基、硫醇基、磺醯基等。此等之中，以對陶瓷粉體之吸附性高、且能提高陶瓷粉體之分散穩定性之觀點而言，較佳為羥基、胺基及羧基，特佳為羥基。

【0035】 以容易調整嵌段共聚物(P)之氫鍵性官能基量之觀點、以及容易製造具有氫鍵性官能基之嵌段共聚物之觀點而言，嵌段共聚物(P)，較佳為使用具有氫鍵性官能基之乙烯基單體(以下亦稱「含有氫鍵性基之乙烯基單體」)而製造。含有氫鍵性基之乙烯基單體，較佳為具有羥基，其具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯及(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷基化合物；聚伸烷基二醇(聚乙二醇、聚丙二醇等)之單(甲基)丙烯酸酯化合物；p-羥基苯乙烯、m-羥基苯乙烯、o-羥基苯乙烯、p-異丙烯基苯酚、m-異丙烯基苯酚及o-異丙烯基苯酚等之羥基苯乙烯化合物；N-(4-羥基苯基)馬來醯亞胺等之羥基取代馬來醯亞胺化合物等。含有氫鍵性基之乙烯基單體，上述之中，特佳為使用(甲基)丙烯酸羥基烷基化合物。

【0036】 嵌段共聚物(P)中，源於含有氫鍵性基之乙烯基單體之結構單元之含有比例，從充分地提高無機粒子之分散穩定性之觀點而言，相對於嵌段共聚物(P)之全部結構單元，較佳為5質量%以上，更佳為7質量%以上，進一步更佳為8質量%以上。關於源於含有氫鍵性基之乙烯基單體之結構單元之含有比例之上限，從確保對漿料組成物之溶劑成分之溶解性之

觀點而言，相對於嵌段共聚物(P)之全部結構單元，較佳為25質量%以下，更佳為20質量%以下，進一步更佳為15質量%以下。又，含有氫鍵性基之乙烯基單體，可僅使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0037】 嵌段共聚物(P)，係將(甲基)丙烯酸單元作為主體之聚合物，且實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構。在此，本說明書中，「實質上不具有聚乙烯醇縮醛結構」，意指嵌段共聚物(P)未表現出源於聚乙烯醇縮醛結構之特性。但是，嵌段共聚物(P)，在不妨礙本發明之功效的程度可容許具有微量之聚乙烯醇縮醛結構。具體而言，嵌段共聚物(P)中之聚乙烯醇縮醛結構之比例，代表性地為2質量%以下，較佳為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，進一步更佳為0.1質量%以下，特佳為不具有聚乙烯醇縮醛結構。

【0038】 (嵌段共聚物(P)之結構)

嵌段共聚物(P)，只要具有2個以上之聚合物嵌段，則並未特別限定1分子內之聚合物嵌段之數量或排列順序等。嵌段共聚物(P)之具體例，可列舉例如：由聚合物嵌段(A)及聚合物嵌段(B)所構成之(AB)二嵌段體、由聚合物嵌段(A)/ 聚合物嵌段(B)/ 聚合物嵌段(A)所構成之(ABA)三嵌段體、由聚合物嵌段(A)及聚合物嵌段(B)及聚合物嵌段(C)所構成之(ABC)三嵌段體等。此外，嵌段共聚物(P)，亦可為具有4個以上聚合物嵌段之聚嵌段共聚物。此等之中，以能有效率地製造陶瓷粉體之分散穩定性高且黏度足夠低的漿料組成物之觀點而言，嵌段共聚物(P)每1分子之聚合物嵌段之數量，較佳為2個以上7個以下，更佳為2個以上5個以下，進一步更佳為2個或3個。

【0039】 嵌段共聚物(P)具有之至少2個之聚合物嵌段，可為全部的嵌段皆具有氫鍵性官能基，亦可為2個以上之聚合物嵌段之中僅一部分之嵌

段具有氫鍵性官能基。從充分地提高陶瓷粉體之分散穩定性之觀點而言，嵌段共聚物（P）具有之至少2個之聚合物嵌段，較佳為滿足下述之〔i〕或〔ii〕。

〔i〕 2 個以上之聚合物嵌段之中，一部分的嵌段係具有氫鍵性官能基，剩餘的嵌段不具有氫鍵性官能基。

〔ii〕 2 個以上之聚合物嵌段具有氫鍵性官能基，且源於含有氫鍵性基之乙烯基單體之結構單元之含有比例在聚合物嵌段間相異。

【0040】 嵌段共聚物（P）之各聚合物嵌段，係將源於乙烯基單體之結構單元作為主體。1個較佳的態樣，係嵌段共聚物（P），具有玻璃轉移溫度（ T_g ） 30°C 以上之聚合物嵌段（以下亦稱「硬鏈段（hard segment）」）、及 T_g 未滿 30°C 之聚合物嵌段（以下亦稱「軟鏈段（soft segment）」）。根據該態樣，嵌段共聚物（P），可藉由微相分離結構之形成等而得到能夠形成偽交聯結構之聚合物。此外，藉由使用如此之嵌段共聚物（P）所製造之陶瓷胚片，以能維持漿料為低黏度的同時提高裂斷能（breaking energy）、並可謀求機械特性之提升的特點為合適。

【0041】 硬鏈段之 T_g ，較佳為 50°C 以上，更佳為 75°C 以上，進一步更佳為 100°C 以上。此外，基於作為原料之單體之限制等，硬鏈段之 T_g 一般為 250°C 以下。硬鏈段之 T_g 之範圍，較佳為 50°C 以上 250°C 以下，更佳為 75°C 以上 250°C 以下，進一步更佳為 100°C 以上 250°C 以下。本說明書中，聚合物嵌段之玻璃轉移溫度（ T_g ），係如後述之實施例所記載，藉由Fox之式算得的值。

【0042】 軟鏈段之 T_g ，較佳為 25°C 以下，更佳為 20°C 以下，進一步更

佳為10°C以下。此外，軟鏈段之T_g，較佳為-50°C以上，更佳為-30°C以上，進一步更佳為-20°C以上。軟鏈段之T_g之範圍，較佳為-50°C以上且未滿30°C，更佳為-30°C以上且未滿30°C，進一步更佳為-20°C以上且未滿30°C。

【0043】 嵌段共聚物（P）中之硬鏈段之質量比，從藉由微相分離結構之形成等而能夠形成偽交聯結構之觀點而言，較佳為3質量%以上，更佳為5質量%以上，進一步更佳為10質量%以上。此外，關於該質量比之上限，為了抑制漿料組成物之黏度之上升、及為了抑制陶瓷胚片之柔軟性之降低，較佳為50質量%以下，更佳為35質量%以下，進一步更佳為20質量%以下。又，嵌段共聚物（P）中之硬鏈段之質量比，係由製造嵌段共聚物（P）時之各嵌段之投入比（以下亦稱作「投入嵌段比」。單位：質量比）、及各單體之聚合率（%）算得的值。

【0044】 嵌段共聚物（P）具有硬鏈段及軟鏈段之情形，硬鏈段較佳為包含具有芳香族乙烯基單元及含有醯亞胺之乙烯基單元之聚合物嵌段。藉由具有芳香族乙烯基單元及含有醯亞胺之乙烯基單元之聚合物嵌段，以可形成玻璃轉移溫度充分地高的鏈段（segment），且可簡便地製造藉由微相分離結構之形成等而能夠形成偽交聯結構之聚合物的特點為佳。該聚合物嵌段，較佳為具有芳香族乙烯基單元、及源於馬來醯亞胺化合物之結構單元之聚合物嵌段，更佳為具有源於苯乙烯單體之結構單元、及源於馬來醯亞胺之結構單元之聚合物嵌段。該聚合物嵌段中，芳香族乙烯基單元及含有醯亞胺基之乙烯基單元之合計之含有比例，較佳為40質量%以上，更佳為50質量%以上，進一步更佳為55質量%以上。

【0045】 嵌段共聚物（P）之嵌段結構之較佳態樣，可列舉下述之〔

1〕及〔2〕之態樣。

〔1〕嵌段共聚物，其係含有將(甲基)丙烯酸單元作為主體之第1嵌段、以及將(甲基)丙烯酸單元作為主體且單體組成與第1嵌段相異之第2嵌段。

〔2〕嵌段共聚物，其係含有將(甲基)丙烯酸單元作為主體之聚合物嵌段、以及具有芳香族乙烯基單元及含有醯亞胺基之乙烯基單元之聚合物嵌段。

【0046】 上述〔1〕之情形，更具體而言，可列舉下述〔1-1〕及〔1-2〕之態樣。

〔1-1〕嵌段共聚物，其係含有將(甲基)丙烯酸單元作為主體之第1嵌段、及將(甲基)丙烯酸單元作為主體之第2嵌段，且第1嵌段及第2嵌段中之一者具有氫鍵性官能基，另一者不具有氫鍵性官能基。

〔1-2〕嵌段共聚物，其係含有將(甲基)丙烯酸單元作為主體之第1嵌段、及將(甲基)丙烯酸單元作為主體之第2嵌段，且第1嵌段及第2嵌段皆具有氫鍵性官能基，並且源於含有氫鍵性基之乙烯基單體之結構單元之含有比例在聚合物嵌段間相異。

【0047】 上述〔2〕之情形，更具體而言，可列舉下述〔2-1〕及〔2-2〕之態樣。

〔2-1〕嵌段共聚物，其係含有將(甲基)丙烯酸單元作為主體之聚合物嵌段、以及具有芳香族乙烯基單元及含有醯亞胺基之乙烯基單元之聚合物嵌段，且此等聚合物嵌段中之一者具有氫鍵性官能基，另一者不具有氫鍵性官能基。

〔2-2〕嵌段共聚物，其係含有將(甲基)丙烯酸單元作為主體之聚合物嵌段、以及具有芳香族乙烯基單元及含有醯亞胺基之乙烯基單元之聚合物嵌

段，且此等聚合物嵌段皆具有氫鍵性官能基，並且源於含有氫鍵性基之乙烯基單體之結構單元之含有比例在聚合物嵌段間相異。

【0048】 對嵌段共聚物(P)，藉由凝膠滲透層析儀(GPC)測量之聚乙烯換算之數平均分子量(Mn)，較佳為10,000~500,000之範圍。若Mn為10,000以上，則以可充分地提高使用嵌段共聚物(P)所製造之陶瓷胚片之強度之特點為佳。此外，若Mn為500,000以下，則以可抑制漿料組成物之黏度變得過高，且可充分地確保塗佈性及處理性之特點為佳。嵌段共聚物(P)之Mn，更佳為20,000以上，進一步更佳為30,000以上，特佳為50,000以上。此外，嵌段共聚物(P)之Mn，更佳為300,000以下，進一步更佳為250,000以下，特佳為150,000以下。

【0049】 對嵌段共聚物(P)，藉由凝膠滲透層析儀(GPC)測量之聚乙烯換算之重量平均分子量(Mw)，較佳為30,000~700,000之範圍。嵌段共聚物(P)之Mw，更佳為40,000以上，進一步更佳為50,000以上，特佳為70,000以上。此外，嵌段共聚物(P)之Mw，更佳為500,000以下，進一步更佳為300,000以下，特佳為250,000以下。

【0050】 嵌段共聚物(P)中，以重量平均分子量(Mw)與數平均分子量(Mn)之比所表示之分子量分布(Mw/Mn)，以可抑制含有嵌段共聚物(P)之漿料組成物之黏度變得過高之觀點而言，較佳為3.0以下。此外，Mw/Mn為3.0以下之情形，由於使漿料組成物之黏度大幅上升之高分子量成分少，且可充分地降低漿料組成物之黏度，因此可謀求嵌段共聚物(P)之高分子量化。因此，可提高使用漿料組成物所得到之陶瓷胚片之強度。Mw/Mn，更佳為2.8以下，進一步更佳為2.5以下，特佳為2.2以下。Mw/Mn

之下限值，從製造容易性之觀點而言較佳為1.1以上。

【0051】 <嵌段共聚物(P)之製造>

嵌段共聚物(P)，以能夠得到分子量分布足夠小的嵌段共聚物(P)之觀點而言，較佳為藉由活性自由基聚合法聚合上述單體而製造。例如溶液聚合法之情形，藉由將有機溶劑及單體投入至反應器，並添加聚合控制劑及自由基聚合起始劑，較佳為進行加熱而共聚合，從而可得到目標之嵌段共聚物(P)。各原料之投入方法，可為將所有原料一次全部地投入之批次式初期一次性投入，亦可為將至少一部分的原料連續地供給至反應器中之半連續投入，亦可為將所有原料連續供給，並同時地從反應器連續地提取生成物之連續聚合方式。

【0052】 於嵌段共聚物(P)之製造時，活性自由基聚合法，可採用習知的聚合法。使用之活性自由基聚合法之具體例，可列舉：交換鏈轉移機制之活性自由基聚合法、鏈解離機制之活性自由基聚合法、原子轉移機制之活性自由基聚合法等。此等之具體例，個別可列舉，交換鏈轉移機制之活性自由基聚合法：可逆加成-斷裂鏈轉移聚合法(RAFT法)、碘轉移聚合法、使用有機碲化合物之聚合法(TERP法)、使用有機銻化合物之聚合法(SBRP法)、使用有機鉍化合物之聚合法(BIRP法)等；鏈解離機制之活性自由基聚合法：氮氧自由基法(NMP法)等；原子轉移機制：原子轉移自由基聚合法(ATRP法)等。此等之中，從可適用於最廣範圍的乙烯基單體，且聚合之控制性優異之觀點而言，較佳為交換鏈轉移機制之活性自由基聚合法；從實施的簡便性之觀點而言，特佳為RAFT法。

【0053】 RAFT法，係聚合控制劑(RAFT劑)及自由基(free radical)

聚合起始劑之存在下，經由可逆的鏈轉移反應而進行聚合。RAFT劑，可使用二硫酯化合物、黃原酸酯化合物、三硫代碳酸酯化合物及二硫代胺甲酸酯化合物等之習知的各種RAFT劑。RAFT劑，可使用僅1處具有活性點之單官能型之化合物，亦可使用2處以上具有活性點之多官能型之化合物。於製造A-(BA) n 型結構、B-(AB) n 型結構、或(AB) m -C-(BA) n 型結構之嵌段共聚物(其中， n 及 m 為1以上之整數)之情形，以易於有效率地得到該嵌段共聚物之觀點而言，較佳為使用2官能型之RAFT劑。RAFT劑之使用量，因應目標之嵌段共聚物之數平均分子量(M_n)進行適當調整。

【0054】 藉由RAFT法聚合時所使用之聚合起始劑，可使用偶氮化合物、有機過氧化物及過硫酸鹽等習知的自由基聚合起始劑。此等之中，以易於安全處理，且不易發生自由基聚合時之副反應之觀點而言，較佳為偶氮化合物。偶氮化合物之具體例，可列舉：2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)等。自由基聚合起始劑，可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0055】 自由基聚合起始劑之使用量，並無特別限制，從得到分子量分布更小的聚合物之觀點而言，相對於RAFT劑1質量份，較佳為1質量份以下，更佳為0.8質量份以下。從穩定地進行聚合反應之觀點而言，關於自由基聚合起始劑之使用量之下限，係相對於RAFT劑1質量份，較佳為0.01質量份以上，更佳為0.05質量份以上。相對於RAFT劑1質量份之自由基聚合起始劑之使用量，較佳為0.01~1質量份，更佳為0.05~0.8質量份。

【0056】 藉由RAFT法之聚合反應中，反應溫度，較佳為40°C以上100°C以下，更佳為45°C以上90°C以下，進一步更佳為50°C以上80°C以下。若反應溫度為40°C以上，則以能順暢地進行聚合反應之特點為佳，若反應溫度為100°C以下，則以能抑制副反應的同時，可緩和對能夠使用的起始劑及溶劑之限制之特點為佳。反應時間，可因應使用的單體等而適當設定，較佳為1小時以上48小時以下，更佳為3小時以上24小時以下。聚合反應，亦可視需要在鏈轉移劑（例如，碳數2~20之烷基硫醇化合物等）之存在下實施。

【0057】 例如，藉由RAFT聚合得到由聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)所構成之二嵌段共聚物之情形，具體的聚合方法，可列舉藉由使用單官能型之RAFT劑依序聚合各嵌段，從而製造目標之二嵌段共聚物之方法。此方法中，首先，第1聚合步驟，係在單官能型之RAFT劑及自由基聚合起始劑之存在下，聚合單體而得到聚合物嵌段(A)。接著，第2聚合步驟，係在聚合物嵌段(A)之存在下，聚合單體而得到聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)。如此可得到嵌段數為2個之嵌段共聚物（P）。此外，藉由重複上述聚合步驟，可製造嵌段數為3個以上之嵌段共聚物（P）。例如，藉由第1聚合步驟及第2製造步驟得到聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)後，藉由在聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)之存在下聚合單體，可得到由聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)—聚合物嵌段(C)所構成之三嵌段共聚物，或者由聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)—聚合物嵌段(A)所構成之三嵌段共聚物。

【0058】 此外，嵌段數為5個之嵌段共聚物，藉由RAFT聚合而得到由聚合物嵌段(A)—聚合物嵌段(B)—聚合物嵌段(C)—聚合物嵌段(B)—聚合物嵌段(A)所構成之五嵌段共聚物之情形，其製造方法，除了使用如上述之單官

能型之RAFT劑依序聚合各嵌段之方法以外，可列舉藉由使用二官能型之RAFT劑進行三階段之聚合，從而製造目標之五嵌段共聚物之方法。此方法中，首先，第1聚合步驟，係在二官能型之RAFT劑（例如：1,4-雙(n-十二烷基硫烷基硫代羰基硫烷基甲基)苯、S,S-二苄基三硫代碳酸酯等）以及自由基聚合起始劑之存在下，聚合單體而得到聚合物嵌段(A)。接著，第2聚合步驟，係藉由在聚合物嵌段(A)之存在下，聚合單體，從而得到聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)。進一步，第3聚合步驟，係藉由在聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)之存在下，聚合單體，從而得到由聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(C)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)所構成之五嵌段共聚物。藉由使用二官能型之RAFT劑之方法，以可達成製造步驟之簡略化，且可提升生產效率之特點為合適。

【0059】 於嵌段共聚物(P)之製造時，可於活性自由基聚合中使用習知的聚合溶劑。具體而言，可列舉：苯、甲苯、二甲苯及苯甲醚等之芳香族化合物；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及乙酸丁酯等之酯化合物；丙酮及甲乙酮等之酮化合物；二甲基甲醯胺、乙腈、二甲亞砷、乙醇、水等。藉由溶液聚合法製造嵌段共聚物(P)之情形，溶解於聚合溶劑之嵌段共聚物(P)，可藉由再沉澱法等之習知的脫溶劑方法、及加熱處理等之乾燥方法而單獨分離。此外，亦可不使用聚合溶液而在塊狀聚合等之態樣進行。

【0060】 《漿料組成物》

本發明之漿料組成物，係陶瓷胚片之製造所使用之聚合物組成物，其包含嵌段共聚物(P)、及陶瓷粉體。陶瓷粉體，可使用構成陶瓷電容器之介電層之材料之習知物，例如，可列舉：鈦酸鋇、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、

氧化鋅、矽酸鋁、氮化矽等之介電體粉體。漿料組成物中之嵌段共聚物(P)之含有量，係相對於陶瓷粉體100質量份，較佳為1~70質量份，更佳為3~50質量份。

【0061】 上述漿料組成物中，視需要可加入溶劑。溶劑，較佳可使用有機溶劑，可列舉例如：甲苯、二甲苯、甲基環己烷、松油醇等之烴類；乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇等之醇類；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮等之酮類；乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚等之醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等之酯類等。溶劑，可單獨使用1種或組合使用2種以上。漿料組成物中之溶劑之含有量，係相對於陶瓷粉體100質量份，較佳為10~500質量份，更佳為30~200質量份。

【0062】 漿料組成物中，除了嵌段共聚物(P)、陶瓷粉體及溶劑以外，亦可加入例如：可塑劑、分散劑、調平劑(leveling agent)、消泡劑等之習知的添加劑。此等之加入比例，在不損及本發明之效果之範圍內，可因應各添加劑適當設定。漿料組成物之調製，例如，可藉由將陶瓷粉體連同黏合劑及視需要之溶劑等使用珠磨機混合而進行。

【0063】 漿料組成物之黏度，較佳為80mPa·s以上，更佳為100mPa·s以上。藉由使漿料黏度為80mPa·s以上，可於在支撐體上塗佈漿料組成物時確保薄膜形狀。關於漿料黏度之上限，從確保塗佈性之觀點而言，較佳為3000mPa·s以下，更佳為2000mPa·s以下。又，漿料組成物之黏度，係使用B型黏度計，將轉子旋轉速度設定為6rpm在25°C下測量之值。

【0064】 《陶瓷胚片及積層陶瓷電容器》

本發明之陶瓷胚片，使用含有嵌段共聚物(P)及陶瓷粉體之漿料組成

物製造。此外，藉由積層所得到的陶瓷胚片，可製造由上述之漿料組成物形成介電層之積層陶瓷電容器。製造陶瓷胚片及積層陶瓷電容器之方法並無特別限定，可藉由習知的方法進行。

【0065】 具體而言，首先，將含有嵌段共聚物（P）及陶瓷粉體之漿料組成物，塗佈於脫模處理過之PET等之支撐體上。接著，藉由乾燥處理從支撐體上之漿料組成物除去揮發成分而成膜，並得到陶瓷胚片。於該陶瓷胚片上，印刷作為內部電極之金屬膏並乾燥，並從支撐體剝離附電極之陶瓷胚片。藉由將此複數枚積層並加熱壓接而製造積層體，並將積層體切成指定的形狀而得到陶瓷胚晶片。藉由熱處理得到的陶瓷胚晶片進行脫脂（黏合劑之熱分解）後，在高溫燒結陶瓷。如此得到積層陶瓷電容器。

〔實施例〕

【0066】 以下，藉由實施例具體地說明本發明，但本發明並非限定於此等之實施例。又，以下之「份」及「%」只要沒有特別說明，則各別意指「質量份」及「質量%」。以製造例及比較製造例得到的聚合物之分析方法如下所述。

【0067】 <分子量測量>

在以下之條件對所得之聚合物進行凝膠滲透層析法（GPC）測定，得到藉由聚苯乙烯換算之數平均分子量（Mn）及重量平均分子量（Mw）。此外，由所得之Mn及Mw之值算得分子量分布（Mw/Mn）。

○測定條件

管柱：東曹股份有限公司製TSKgel SuperMultiporeHZ-M×4根

溶劑：四氫呋喃

溫度：40°C

檢測器：RI

流速：600 μ L/min

【0068】 <玻璃轉移溫度（T_g）>

聚合物嵌段之玻璃轉移溫度（T_g），係基於構成聚合物嵌段之各單體之均聚物之玻璃轉移溫度，由下述數式(4)所示之Fox之式算得。

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \cdots + (W_n/T_{gn}) \quad \dots(4)$$

又，數式(4)，係T_g之算得對象之聚合物為由單體1、單體2、...及單體n(n為整數)所構成之共聚合物之情形之算式。數式(4)中，W₁、W₂、...及W_n，係表示聚合物嵌段中之各單體之質量分數；T_{g1}、T_{g2}、...及T_{gn}，係表示各單體之均聚物之玻璃轉移溫度（單位：K）。

【0069】 1.嵌段共聚合物之製造

<製造例1> 聚合物A之製造

・第1聚合步驟（聚合物嵌段（A）之製造）

於安裝有攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之燒瓶中，投入丙烯酸甲酯（以下亦稱作「MA」）19.5份、丙烯酸n-丁酯（以下亦稱作「BA」）10.5份、丙烯酸2-羥基乙酯（以下亦稱作「HEA」）70份、2-[(2-羧乙基)硫代羰基]硫烷基}丙酸（以下亦稱作「CBSTSP」）1.60份、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)（以下亦稱作「ABN-E」）0.14份、及乙腈184份，以氮氣鼓泡充分脫氣，且於70°C之恆溫槽開始聚合。5小時後，冷卻至室溫停止聚合。以氣相

層析法（GC）測定測量殘存單體量，算得單體聚合率及嵌段組成的結果，各單體聚合率為MA38%、BA33%、HEA42%，嵌段組成如表2所示。又，嵌段組成，係由單體聚合率算得（以下亦同）。以GPC測定（聚苯乙烯換算）測量聚合物之分子量之結果，Mn為5,600、Mw為6,100、Mw/Mn為1.08。

【0070】 · 第2聚合步驟（聚合物嵌段（B）之製造）

接著，投入MA 90份、BA 210份、甲基丙烯酸甲酯（以下亦稱作「MMA」）300份、ABN-E 1.20份、及乙腈280份，以氮氣鼓泡充分脫氣，且於80℃之恆溫槽再度開始聚合。5小時後，冷卻至室溫停止聚合，得到含有嵌段共聚物（將此作為「聚合物A」）之溶液。以氣相層析法（GC）測定測量殘存單體量，算得單體聚合率及嵌段組成的結果，各單體聚合率為MA（第1聚合步驟殘存份及第2聚合步驟追加份）88%、BA（第1聚合步驟殘存份及第2聚合步驟追加份）87%、MMA>99%、HEA（第1聚合步驟殘存份）90%，嵌段組成如表2所示。以GPC測定（聚苯乙烯換算）測量嵌段共聚物之分子量之結果，Mn為60,000、Mw為114,800、Mw/Mn為1.91。

【0071】 藉由將得到的聚合溶液由甲醇/水混合溶劑再沉澱提純、真空乾燥，得到嵌段共聚物A。得到的嵌段共聚物A之分子量，以GPC測定（聚苯乙烯換算），Mn為67,100、Mw為119,700、Mw/Mn為1.78。又，於表1一併表示投入嵌段比（質量%）。製造例1中，由第1聚合步驟及第2聚合步驟所得之聚合物具有之各嵌段之比例，使聚合物嵌段（A）：聚合物嵌段（B）=14：86（質量比）而設定各聚合步驟中之單體投入量。

【0072】 <製造例2、5~7及比較製造例1、2> 聚合物B、E~G、I、J之製造

除了將投入燒瓶內之原料之種類及投入量如表1所記載而變更，且適當調整聚合溫度以外，進行與製造例1相同的操作，得到嵌段共聚物之聚合物B、E~G、I、J。聚合物B、E~G、I、J中之嵌段組成及分子量之分析結果表示於表2。

【0073】 <製造例3> 聚合物C之製造

・第1聚合步驟（聚合物嵌段（A）之製造）

於安裝有攪拌機、溫度計、回流冷卻器及氮氣導入管之燒瓶中，投入N-苯基馬來醯亞胺（以下亦稱作「PhMI」）61.5份、苯乙烯（以下亦稱作「St」）38.5份、CBSTSP 2.29份、ABN-E 0.15份、及乙腈268份，以氮氣鼓泡充分脫氣，且於70°C之恆溫槽開始聚合。5小時後，冷卻至室溫停止聚合。以氣相層析法（GC）測定測量殘存單體量，算得單體聚合率及嵌段組成的結果，各單體聚合率為PhMI>98%、St>98%，嵌段組成如表2所示。以GPC測定（聚苯乙烯換算）測量聚合物之分子量之結果，Mn為7,900、Mw為9,200、Mw/Mn為1.17。

【0074】 ・第2聚合步驟（聚合物嵌段（B）之製造）

接著，投入MA 114份、BA 266份、MMA 328份、ABN-E 1.40份、及乙腈267份，以氮氣鼓泡充分脫氣，且於80°C之恆溫槽再度開始聚合。5小時後，冷卻至室溫停止聚合。以氣相層析法（GC）測定測量殘存單體量，算得單體聚合率及嵌段組成的結果，各單體聚合率為MA 85%、BA 85%、MMA>99%，嵌段組成如表2所示。以GPC測定（聚苯乙烯換算）測量嵌段共聚物之分子量之結果，Mn為46,300、Mw為82,600、Mw/Mn為1.78。

【0075】 ・第3聚合步驟（聚合物嵌段（C）之製造）

接著，投入MA 7.41份、BA 17.3份、HEA 115份、ABN-E 0.46份、及乙腈236份，以氮氣鼓泡充分脫氣，且於70°C之恆溫槽再度開始聚合。5小時後，冷卻至室溫停止聚合，得到含有嵌段共聚物（將此作為「聚合物C」）之溶液。以氣相層析法（GC）測定測量殘存單體量，算得單體聚合率及嵌段組成的結果，各單體聚合率為MA（第2聚合步驟殘存份及第3聚合步驟追加份）83%、BA（第2聚合步驟殘存份及第3聚合步驟追加份）76%、HEA>87%，嵌段組成如表2所示。以GPC測定（聚苯乙烯換算）測量嵌段共聚物之分子量之結果，Mn為55,400、Mw為119,200、Mw/Mn為2.15。

【0076】 藉由將得到的聚合溶液由甲醇/水混合溶劑再沉澱提純、真空乾燥，得到聚合物C。得到的聚合物C之分子量，以GPC測定（聚苯乙烯換算），Mn為70,300、Mw為132,100、Mw/Mn為1.88。

【0077】 <製造例4、8> 聚合物D、H之製造

除了將投入燒瓶內之原料之種類及投入量如表1所記載而變更，且適當調整聚合溫度以外，進行與製造例3相同的操作，得到嵌段共聚物之聚合物D、H。聚合物D、H中之嵌段組成及分子量之分析結果表示於表2。

【0078】 [表1]

製造例・比較製造例 No.		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	比較製造例1	比較製造例2
聚合物 No.		聚合物A	聚合物B	聚合物C	聚合物D	聚合物E	聚合物F	聚合物G	聚合物H	聚合物I	聚合物J
投入成分比 (質量%)	聚合物成分(A)	14	20	10	10	20	90	14	10	14	14
	聚合物成分(B)	86	80	75	75	80	10	86	80	86	86
	聚合物成分(C)			15	15				10		
第1 聚合 步驟	單體	MA	19.5				65.0	19.5		19.5	19.5
		BA	10.5				35.0	10.5		10.5	10.5
		EA								70.0	70.0
		HEA	70.0			50.0		70.0			
		Pt-MI		50.0					61.5		
	控制劑	St		30.8	61.5	30.8			38.5		
				19.2	38.5	19.2					
		CBSTSP	1.00	1.14	2.08	1.14	0.25	1.00		1.00	1.00
		DBTTG							2.61		
		ABN-E	0.14	0.11	0.10	0.11	0.08	0.14	0.17	0.20	0.14
第2 聚合 步驟	單體	MA	184	268	268	184	100	232	314	184	184
		BA	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		MMA	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		HEA	90.0	80.0	114	442	260	390	520	390	90.0
			210	140	266	266	140	210	280	210	210
	起始劑 溶劑		300	328							300
							11.1				
		ABN-E	1.20	0.85	0.45	0.28	0.04	0.41	0.48	0.33	1.21
			280	147	268	223	11	339	283	465	280
		聚合溫度(℃)	80	80	70	70	70	70	70	70	80
第3 聚合 步驟	單體	MA	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		BA			7.41	7.41					
		HEA			17.3	17.3					
					115	115			100		
		ABN-E			0.46	0.50			0.28		
	起始劑 溶劑				236	236			66		
		聚合溫度(℃)			70	70			70		
					5	5			5		
		聚合時間(h)									

【0079】 [表2]

製造例・比較製造例 No.		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	比較製造例1	比較製造例2
聚合物 No.		聚合物A	聚合物B	聚合物C	聚合物D	聚合物E	聚合物F	聚合物G	聚合物H	聚合物I	聚合物J
第1 聚合 步驟	分子量										
	Mn	5,600	11,600	7,900	6,500	11,400	85,800	3,800	8,300	11,400	10,200
	Mw	6,100	13,300	9,200	7,300	12,900	117,300	4,100	10,600	12,600	11,100
	Mw/Mn	1.08	1.14	1.17	1.14	1.13	1.37	1.09	1.28	1.11	1.09
	MA	18					65	20		20	20
第2 聚合 步驟	聚合物嵌段(A)之組成(質量%)										
	BA	9					35	9		10	10
	EA									70	70
	HEA	73	31			31		71			
	PhMI		42	63	62	42			63		
第3 聚合 步驟	嵌段共聚物之分子量										
	Mn	60,000	53,100	46,300	60,300	92,300	89,200	111,600	82,000	100,400	50,300
	Mw	114,800	89,300	82,600	95,300	156,400	162,300	168,900	100,800	160,200	100,600
	Mw/Mn	1.91	1.68	1.78	1.39	1.69	1.82	1.51	1.23	1.60	1.94
	MA	14	17	15	62	60	29	60	65	63	14
第4 嵌段 共聚物	聚合物嵌段(B)之組成(質量%)										
	BA	31	30	35	38	33	14	32	35	34	31
	EA									3	4
	MMA	49	47	50							51
	HEA	6	6			7	57	8			
第5 嵌段 共聚物	嵌段共聚物之分子量										
	Mn			55,400	73,200				82,100		
	Mw			119,200	137,000				119,800		
	Mw/Mn			2.15	1.87				1.46		
	MA			13	22				21		
第6 嵌段 共聚物	聚合物嵌段(C)之組成(質量%)										
	BA			26	20				11		
	HEA			61	58				68		
	MA	15	15	13	48	51	60	58	53	58	15
	BA	29	25	29	30	28	32	31	28	31	29
第7 嵌段 共聚物	嵌段共聚物之組成(質量%)										
	EA									11	10
	MMA	46	39	36							46
	HEA	10	10	11	11	10	8	11	9		
	PhMI		7	7	7	7			6		
第8 嵌段 共聚物	嵌段共聚物之組成(質量%)										
	St		4	4	4	4			4		
	Mn	67,100	58,100	70,300	90,500	104,300	120,000	114,500	90,000	111,500	50,600
	Mw	119,700	94,000	132,100	147,900	164,100	172,400	176,500	127,200	180,600	105,600
	Mw/Mn	1.78	1.62	1.88	1.62	1.57	1.44	1.54	1.37	1.62	1.87

【0080】 表1及表2所示之化合物（單體、控制劑、起始劑、溶劑）之詳細如下所示。又，對於各單體，於括弧內表示由該單體生成之均聚物之T_g。均聚物之T_g，引用自國立開發研究法人 物質・材料研究機構 物質・材料資料庫（<https://polymer.nims.go.jp/>）。N-苯基馬來醯亞胺均聚物之T_g，係使用N-苯基馬來醯亞胺/苯乙烯交替共聚物（62.4/37.6wt%）之T_g（221°C）與苯乙烯均聚物之T_g（98°C）藉由Fox之式算得之值。

MA：丙烯酸甲酯（10°C）

BA：丙烯酸 n-丁酯（-48°C）

EA：丙烯酸乙酯（-21°C）

MMA：甲基丙烯酸甲酯（108°C）

HEA：丙烯酸 2-羥基乙酯（-15°C）

PhMI：N-苯基馬來醯亞胺（344°C）

St：苯乙烯（98°C）

ABN-E：2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)

CBSTSP：2-{[(2-羧乙基)硫代羰基]硫烷基}丙酸

DBTTC：S,S-二苄基三硫代碳酸酯

【0081】 2.評價

<實施例 1~8 及比較例 1、2>

將在上述製造之各嵌段共聚物（聚合物A~J）作為黏合劑樹脂使用，調製漿料組成物。此外，使用調製之漿料組成物製造陶瓷胚片並評價。漿料組成物之調製方法、以及實施例及比較例之評價項目如以下所示。

【0082】 <漿料組成物之調製>

將作為陶瓷粉體之粒子徑 $0.1\mu\text{m}$ 鈦酸鋇（堺化學工業股份有限公司製「BT-01」）100份、分散劑（日油股份有限公司製「malialim SC-0505K」）1份，以及作為溶劑之甲苯56份及乙醇14份，連同粒子徑 0.1mm 之氧化鋯珠100份，使用珠磨機（Imex股份有限公司製「Easy Nano RMB」）以500rpm攪拌5小時後，濾出氧化鋯珠，調製鈦酸鋇分散液。對該分散液171份，加入黏合劑樹脂10份、以及於表3所記載之量之甲苯及乙醇後，使用自轉公轉攪拌機以2000rpm攪拌5分鐘，調製漿料組成物。

【0083】 <黏合劑樹脂之熱分解性>

關於黏合劑樹脂之熱分解性，使用各黏合劑樹脂作為樣品，並將樣品升溫至指定溫度，評價在達到 500°C 之時間點之質量殘留率。具體而言，使用熱分析裝置（日立high tech science股份有限公司製TGDTA6300），將樣品5~8mg，在氮氣流下從 30°C 至 600°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之升溫速度升溫並測量此期間之質量變化，求得在達到 500°C 之時間點之質量殘留率。

【0084】 <漿料組成物之黏度測量>

將在上述得到的漿料組成物調整成 25°C 後，使用B型黏度計，測量轉子旋轉速度6rpm之黏度。

【0085】 <陶瓷胚片之拉伸物性>

將在上述得到的漿料組成物，使乾燥後之胚片厚度為 $100\mu\text{m}$ ，使用可變式塗佈器塗工於脫模處理過之PET薄膜上，藉由在通風乾燥機內進行 $100^{\circ}\text{C}\times 15$ 分鐘之乾燥，而製作陶瓷胚片。從製作之陶瓷胚片切出 $4\text{cm}\times 1\text{cm}$ 之試驗片，並用拉伸試驗機以拉伸速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 測量在常態（ 25°C ）下之陶瓷胚片之拉伸物性，且求得斷裂時之伸長量（%）、最大強度（MPa）及抗張

積（斷裂時之伸長量（%）×最大強度（MPa））。

【0086】 聚合物A~J之各嵌段比及各嵌段之T_g、以及實施例1~8及比較例1、2之評價結果表示於表3。

【0087】 [表3]

實施例-比較例 No.		實施例A	實施例B	實施例C	實施例D	實施例E	實施例F	實施例G	實施例H	比較例I	比較例J
黏合劑 樹脂	聚合物 No.	AB型	AB型	ABC型	ABC型	AB型	AB型	AB型	ABCBA型	AB型	AB型
	條段結構										
	條段比 (質量%)	6.2	5.4	0.5	0.4	4.8	85.3	4.0	9.9	11.6	9.8
		93.8	94.6	7.3	70.0	95.2	14.7	96.0	76.7	98.4	90.2
				18.2	19.6				13.4		
黏合劑 樹脂	T _g	14	11.0	222	220	11.0	13	14	222	18	18
		22	2	2	-15	-14	-14	-13	-13	-14	24
				-22	-18				-14		
	條段共聚物之分子重	87.00	58.00	70.300	90.500	104.300	120.000	114.500	93.000	111.500	58.800
		119.100	94.000	132.100	147.000	164.100	172.400	176.500	127.200	180.600	105.600
黏合劑 樹脂	M _w /M _n	1.78	1.62	1.88	1.62	1.57	1.44	1.54	1.37	1.62	1.87
	相對於全結構單元之 為於含有無活性官能基乙基單體 之結構單元(質量%)	10	10	11	11	10	8	10	9	0	0
	相對於全結構單元之 為於甲基丙烯酸酯衍生物 之結構單元(質量%)	46	39	36	0	0	0	0	0	0	46
	1,4-酸單分散度	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	黏合劑樹脂 含量	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
評估結果	懸浮性	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	稠度(組合物)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	500℃質量殘留率(%)	0.00	0.4	0.36	0.64	2.85	1.69	2.23	1.75	1.89	0.22
	黏度(η _{sp} /c, 25℃)	4.75	300	1080	1200	350	400	1050	475	3020	3145
	最大強度(MPa)	11	38	22	11	19	8.5	28	12	7.0	0.80
評估結果	最大強度(MPa)	5.2	6.5	7.6	2.5	2.8	1.3	1.9	1.8	0.6	1.5
	抗張強	5.7	24.7	16.9	2.78	5.4	11	5.3	2	4.2	1.2

【0088】 如表3所示，含有嵌段共聚物（P）之實施例1~8之漿料組成物，顯示漿料黏度為低至1200mPa·s以下的值。此外，得到的陶瓷胚片，顯示強度為高至1.3MPa以上、斷裂伸長量及抗張積亦為足夠高的值。尤其，實施例1、2、5、6、8中，可得到漿料黏度為低至500mPa·s以下，且強度、斷裂伸長量及抗張積高的陶瓷胚片。此外，實施例2~5中，顯示抗張積高至150MPa·%以上，且韌性優異。進一步，於嵌段共聚物（P）中導入甲基丙烯酸酯化合物之實施例1~3中，黏合劑樹脂之熱分解性亦為良好。

【0089】 相對於此，代替嵌段共聚物（P），使用不具有氫鍵性官能基之(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物之比較例1、2中，顯示漿料組成物之黏度為高至3000mPa·s以上的值。此外，得到的陶瓷胚片之強度及抗張積，係比實施例1~8低的值。

【0090】 從以上的結果而言，明顯可知藉由使用嵌段共聚物（P），可在保持漿料組成物為低黏度的同時，製造高強度且熱分解性優異的陶瓷胚片。

【0091】 本發明係依循實施例而撰寫，但應理解本發明並非限定於該實施例。本發明亦包含各種變形例或均等範圍內的變形。此外，各種的組合或形態，甚至，包含其等之單一要素、其上位概念、或其下位概念之其他組合或形態，亦涵蓋於本發明之範圍或技術思想。

【0092】 本申請基於2020年5月20日所申請之日本專利申請號2020-088217號，於此引用其等之記載內容。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種漿料組成物，其特徵係含有：陶瓷胚片製造用黏合劑、及陶瓷粉體，
該陶瓷胚片製造用黏合劑係含有嵌段共聚物，
該嵌段共聚物，係將源於乙烯基單體之結構單元作為主體，實質上不具有聚
乙烯醇縮醛結構，且具有氫鍵性官能基；
該嵌段共聚物，相對於全部結構單元，具有 7 質量%以上 25 質量%以下之
源於具有氫鍵性官能基之乙烯基單體之結構單元。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之漿料組成物，其中，該嵌段共聚物，相對於全部結構單
元，具有 70 質量%以上之源於(甲基)丙烯酸系單體之結構單元。

【請求項 3】

如請求項 1 或 2 所述之漿料組成物，其中，該嵌段共聚物，係具有源於芳
香族乙烯基單體之結構單元、及源於含有醯亞胺基之乙烯基單體之結構單
元。

【請求項 4】

如請求項 1 或 2 所述之漿料組成物，其中，該嵌段共聚物，相對於全部結
構單元，具有 5 質量%以上 70 質量%以下之源於甲基丙烯酸酯化合物之結
構單元。

【請求項 5】

如請求項 1 或 2 所述之漿料組成物，其中，該嵌段共聚物，係具有玻璃轉
移溫度為 30°C以上之聚合物嵌段、及玻璃轉移溫度為未滿 30°C之聚合物嵌

段。

【請求項 6】

如請求項 1 或 2 所述之漿料組成物，其中，該嵌段共聚物，以重量平均分子量（Mw）與數平均分子量（Mn）之比所表示之分子量分布（Mw/Mn）係 3.0 以下。

【請求項 7】

一種陶瓷胚片，其特徵係使用如請求項 1 至 6 中任一項所述之漿料組成物所形成。

【請求項 8】

一種積層陶瓷電容器之製造方法，其特徵係使用如請求項 7 所述之陶瓷胚片。