(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119731214 A
(43)申请公布日 2025.03.28

(21)申请号 202380062442.6
(22)申请日 2023.12.08
(30)优先权数据
2023-007381 2023.01.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/043935 2023.12.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/154467 JA 2024.07.25
(71)申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 大冢丈 山内健司
(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 吴磊
(51)Int.Cl.
C08F 20/02(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 33/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

(甲基)丙烯酸系树脂粒子、载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于,提供一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其能够在发挥优异的低温分解性的同时,获得高强度的成形品,实现进一步的多层化及薄膜化,从而能够制造具有优异的特性的陶瓷层叠体。另外,其目的在于,提供包含该(甲基)丙烯酸系树脂粒子的载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法。本发明为一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其重均分子量为110万以上且500万以下,所述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的S原子的重量浓度为0.0020重量%以上且1.0000重量%以下。

CN 119731214 A

1.一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其重均分子量为110万以上且500万以下,

所述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的S原子的重量浓度为0.0020重量%以上且1.0000重量%以下。

2.根据权利要求1所述的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其中,

K原子的重量浓度为0.002重量%以上且1.000重量%以下。

3.根据权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其中,

OH基的重量浓度为0.00重量%以上且1.50重量%以下。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其平均粒径为0.1μm以上且1.0μm以下。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其中,

利用下式算出的酯取代基的平均碳数Cp为3~6:

(甲基)丙烯酸系树脂的酯取代基的平均碳数Cp=cp1×wp1+cp2×wp2+・・・+cpn×wpn

cpn:来自于构成(甲基)丙烯酸系树脂的各(甲基)丙烯酸酯的链段中的酯取代基的碳数;

wpn:(甲基)丙烯酸系树脂中的来自于各(甲基)丙烯酸酯的链段的重量分数。

6.一种载体组合物,其含有权利要求1~5中任一项所述的(甲基)丙烯酸系树脂粒子和包含有机溶剂的溶剂。

7.根据权利要求6所述的载体组合物,其中,

利用下式算出的有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs为3~7:

有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs=cs1×ws1+cs2×ws2+・・・+csn×wsn

csn:各有机溶剂中的酯取代基的碳数;

wsn:有机溶剂中的各有机溶剂的重量分数。

8.根据权利要求6或7所述的载体组合物,其中,

有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs与(甲基)丙烯酸系树脂粒子的酯取代基的平均碳数Cp的比Cs/Cp为0.3~3.0。

9.根据权利要求6~8中任一项所述的载体组合物,其中,

溶剂进一步含有100重量ppm以上且11500重量ppm以下的水。

10.一种浆料组合物,其含有权利要求6~9中任一项所述的载体组合物、无机粒子和分散剂。

11.一种电子部件的制造方法,其使用权利要求10所述的浆料组合物。

(甲基)丙烯酸系树脂粒子、载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸系树脂粒子、载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法。

背景技术

[0002] 层叠陶瓷电容器已知有具备将电介质层和内部电极交替地层叠多层而得的层叠体和以夹持层叠体的方式设置的一对外部电极的结构。外部电极通过在上述层叠体的表面上涂布外部电极用导电性糊剂、并进行烧结而形成。

[0003] 近年来,为了削减陶瓷烧成中花费的能量,要求使除去粘结剂树脂的脱脂工序低温化。另外,陶瓷部件的轻量化、高性能化的要求越来越高,要求在制造过程中使陶瓷生片薄膜化、进一步多层化。

[0004] 作为这样的陶瓷成形用粘结剂树脂,专利文献1中记载过一种将甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、具有羟基的甲基丙烯酸酯设为给定的比例进行共聚而得的甲基丙烯酸酯系共聚物。另外,通过使用这样的粘结剂树脂,能够发挥良好的成形性、脱脂性。

[0005] 另外,专利文献2中记载使用丙烯酸系树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩乙醛树脂、乙基纤维素树脂等作为粘结剂树脂,特别是记载为了实现片的薄层化而使用聚乙烯醇缩丁醛树脂或聚乙烯醇缩乙醛树脂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-167836号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2011-84433号公报

发明内容

[0010] 然而,像专利文献1中记载的那样的甲基丙烯酸酯系共聚物虽然能够在低温下脱脂,然而存在有树脂自身脆而无法薄膜化的问题。另外,虽然通过像专利文献2中记载的那样使用聚乙烯醇缩丁醛树脂能够实现薄膜化,然而存在有分解温度高、无法在低温下脱脂的问题。因此,要求有能够兼顾脱脂温度的低温化和薄膜化的粘结剂树脂。

[0011] 本发明的目的在于,提供一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其能够在发挥优异的低温分解性的同时,获得高强度的成形品,实现进一步的多层化及薄膜化,从而能够制造具有优异的特性的陶瓷层叠体。另外,目的在于,提供包含该(甲基)丙烯酸系树脂粒子的载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本公开(1)为一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其重均分子量为110万以上且500万以下,上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的S原子的重量浓度为0.0020重量%以上且1.0000重量%以下。

[0014] 本公开(2)涉及本公开(1)的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其中,K原子的重量浓度为0.002重量%以上且1.000重量%以下。

[0015] 本公开(3)涉及本公开(1)或(2)的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其中,OH基的重量浓度为0.00重量%以上且1.50重量%以下。

[0016] 本公开(4)涉及本公开(1)~(3)中的任一项的任意组合的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其平均粒径为0.1μm以上且1.0μm以下。

[0017] 本公开(5)涉及本公开(1)~(4)中的任一项的任意组合的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其中,利用下式算出的酯取代基的平均碳数Cp为3~6。

[0018] (甲基)丙烯酸系树脂的酯取代基的平均碳数Cp=cp1×wp1+cp2×wp2+・・・+cpn×wpn(cpn:来自于构成(甲基)丙烯酸系树脂的各(甲基)丙烯酸酯的链段中的酯取代基的碳数、wpn:(甲基)丙烯酸系树脂中的来自于各(甲基)丙烯酸酯的链段的重量分数)

[0019] 本公开(6)涉及一种载体组合物,其含有本公开(1)~(5)中任一项的(甲基)丙烯酸系树脂粒子和包含有机溶剂的溶剂。

[0020] 本公开(7)涉及本公开(6)的载体组合物,其中,利用下式算出的有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs为3~7。

[0021] 有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs=cs1×ws1+cs2×ws2+・・・+csn×wsn(csn:各有机溶剂中的酯取代基的碳数、wsn:有机溶剂中的各有机溶剂的重量分数)

[0022] 本公开(8)涉及本公开(6)或(7)的载体组合物,其中,有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs与(甲基)丙烯酸系树脂的酯取代基的平均碳数Cp的比(Cs/Cp)为0.3~3.0。

[0023] 本公开(9)涉及本公开(6)~(8)中的任一项的任意组合的载体组合物,其中,溶剂进一步含有100重量ppm以上且11500重量ppm以下的水。

[0024] 本公开(10)涉及一种浆料组合物,其含有本公开(6)~(9)中任一项的载体组合物、无机粒子和分散剂。

[0025] 本公开(11)涉及一种电子部件的制造方法,该制造方法使用本公开(10)的浆料组合物。

[0026] 以下对本发明进行详述。

[0027] 本发明人等发现,具有给定的重均分子量、S原子的重量浓度的(甲基)丙烯酸系树脂粒子发挥优异的低温分解性,另外,在作为无机粒子分散用的粘结剂使用的情况下能够获得高强度的成形品,能够实现进一步的多层化及薄膜化。另外发现,通过使用这样的(甲基)丙烯酸系树脂粒子,能够制造具有优异的特性的陶瓷层叠体,从而完成了本发明。

[0028] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的重均分子量(Mw)为110万以上且500万以下。若重均分子量为110万以上,则所得的树脂片的拉伸性能变高。若重均分子量为500万以下,则在所得的树脂片中不易产生(甲基)丙烯酸系树脂的未溶解物,拉伸性能变高。根据该结果,由于通过设为上述范围能够提高成形品的强度,因此能够制造经过进一步薄膜化的生片。

[0029] 上述重均分子量(Mw)优选为130万以上,更优选为150万以上,进一步优选为200万以上。另外,上述重均分子量(Mw)优选为450万以下,更优选为400万以下,进一步优选为350万以下。

[0030] 上述重均分子量(Mw)优选为130万~450万,更优选为150万~400万,进一步优选为200万~350万。

[0031] 另外,上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的数均分子量(Mn)优选为30万以上,更优选为60万以上,且优选为200万以下,更优选为150万以下。上述数均分子量(Mn)优选为30万～200万,更优选为60万～150万。

[0032] 此外,上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)为1以上,优选为5.0以下,更优选为4.0以下,进一步优选为3.5以下。上述Mw/Mn优选为1～5.0,更优选为1～4.0,进一步优选为1～3.5。若为上述范围,则不易在载体组合物中产生微细的未溶解物,能够充分地提高树脂片的强度,另外,能够防止在烧成后的陶瓷层叠体中产生空隙。

[0033] 需要说明的是,上述重均分子量(Mw)、上述数均分子量(Mn)是基于聚苯乙烯换算的平均分子量,可以通过使用例如色谱柱LF-804(昭和电工公司制)作为色谱柱进行GPC测定而得到。

[0034] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的S原子的重量浓度为0.0020重量%以上且1.0000重量%以下。

[0035] 通过设为上述范围,能够兼顾低温分解性和成形品的强度。

[0036] 上述S原子的重量浓度优选为0.0030重量%以上,更优选为0.0060重量%以上,进一步优选为0.0100重量%以上,且优选为0.9000重量%以下,更优选为0.1000重量%以下,进一步优选为0.0400重量%以下。上述S原子的重量浓度优选为0.0030～0.9000重量%,更优选为0.0060～0.1000重量%,进一步优选为0.0100～0.0400重量%。若为上述上限以下,则能够使低温分解性更加良好,若为上述下限以上,则能够将拉伸性能设为良好的范围而进一步提高成形品的强度。

[0037] 上述S原子的重量浓度意指相对于上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的重量而言的上述(甲基)丙烯酸系树脂结构中的S原子的重量的比例,可以基于以下的式子算出。

[0038] (甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的S原子的重量浓度＝[(全部单体中含有的S原子的重量＋全部链转移剂中含有的S原子的重量＋全部聚合引发剂中含有的S原子的重量)/(全部单体的重量＋全部链转移剂的重量＋全部聚合引发剂的重量)]×100

[0039] 另外,上述S原子的重量浓度也可以利用ICP-AES(电感耦合等离子体发光分光分析法)求出。

[0040] 关于上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的K原子的重量浓度,从成形品的强度的观点出发,优选为0.002重量%以上,且优选为1.000重量%以下。

[0041] 上述K原子的重量浓度更优选为0.010重量%以上,进一步优选为0.015重量%以上,且更优选为0.500重量%以下,进一步优选为0.030重量%以下。上述K原子的重量浓度优选为0.002～1.000重量%,更优选为0.010～0.500重量%,进一步优选为0.015～0.030重量%。若为上述上限以下,则能够使低温分解性更加良好,若为上述下限以上,则能够将拉伸性能设为良好的范围而进一步提高成形品的强度。

[0042] 上述K原子的重量浓度意指相对于上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的重量而言的上述(甲基)丙烯酸系树脂结构中的K原子的重量的比例,可以基于以下的式子算出。

[0043] (甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的K原子的重量浓度＝[(全部单体中含有的K原子的重量＋全部链转移剂中含有的K原子的重量＋全部聚合引发剂中含有的K原子的重量)/(全部单体的重量＋全部链转移剂的重量＋全部聚合引发剂的重量)]×100

[0044] 另外,上述K原子的重量浓度也可以使用原子吸光光度计测定。

[0045] 关于上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的OH基的重量浓度,从低温分解性的观点出发,优选为0.00重量%以上,且优选为1.50重量%以下,更优选为0.50重量%以下,进一步优选为0.25重量%以下。上述OH基的重量浓度优选为0.00~1.50重量%,更优选为0.00~0.50重量%,进一步优选为0.00~0.25重量%。

[0046] 上述OH基的重量浓度意指相对于上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的重量而言的上述(甲基)丙烯酸系树脂结构中的OH基的重量的比例,可以基于以下的式子算出。

[0047] (甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的OH基的重量浓度=[(全部单体中含有的OH基的重量+全部链转移剂中含有的OH基的重量+全部聚合引发剂中含有的OH基的重量)/(全部单体的重量+全部链转移剂的重量+全部聚合引发剂的重量)]×100

[0048] 另外,上述OH基的重量浓度也可以利用基于气相化学修饰法的ESCA分析来求出。

[0049] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的COOH基的重量浓度没有特别限定,然而从低温分解性的观点出发,优选不包含COOH基,COOH基的重量浓度为0重量%。

[0050] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的平均粒径优选为0.1μm以上,且优选为1.0μm以下。

[0051] 通过设为上述范围,能够进一步提高(甲基)丙烯酸系树脂粒子的溶解性。

[0052] 上述平均粒径更优选为0.2μm以上,进一步优选为0.3μm以上,且更优选为0.9μm以下,进一步优选为0.8μm以下。上述平均粒径优选为0.1~1.0μm,更优选为0.2~0.9μm,进一步优选为0.3~0.8μm。上述平均粒径例如可以通过利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定体积平均粒径来求出。

[0053] 需要说明的是,上述平均粒径可以利用聚合引发剂的种类和量来调整。例如,存在有若聚合引发剂的含量多则平均粒径变小、若聚合引发剂的含量少则平均粒径变大的趋势。另外,存在有例如若使用过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐则平均粒径变小的趋势。

[0054] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的粒径的CV值优选为15%以下,更优选为12%以下,进一步优选为10%以下,更进一步优选为8%以下。

[0055] 通过设为上述范围,能够进一步提高(甲基)丙烯酸系树脂粒子的溶解性。若溶解性提高则生产率提高,因未溶解树脂减少而使拉伸性能提高。

[0056] 下限没有特别限定,例如为0%。上述粒径的CV值优选为0~15%,更优选为0~12%,进一步优选为0~10%,更进一步优选为0~8%。

[0057] 可以使用扫描型电子显微镜观察(甲基)丙烯酸系树脂粒子,根据100个粒子的粒径的平均值和标准偏差来计算上述CV值。上述CV值存在有若使用过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐则变小的趋势。

[0058] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子优选含有来自于酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0059] 需要说明的是,若上述酯取代基的碳数为8以下,则表示(甲基)丙烯酸酯中的构成(甲基)丙烯酰基的碳以外的碳数合计为8以下。

[0060] 作为上述酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯,可以举出具有直链状、支链状或环状的烷基的(甲基)丙烯酸酯。

[0061] 作为上述具有直链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲

酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯等。

[0062] 作为上述具有支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。

[0063] 作为上述具有环状的烷基的(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0064] 另外,作为上述酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯,也可以使用(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸等具有羟基或羧基的(甲基)丙烯酸酯、具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0065] 作为上述具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯等。

[0066] 其中,优选具有直链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯、具有支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯。另外,更优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯。此外,优选具有直链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯与具有支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的组合。

[0067] 作为上述酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯,也可以使用酯取代基的碳数为1～4的(甲基)丙烯酸酯,也可以使用酯取代基的碳数为5～8的(甲基)丙烯酸酯。其中,优选酯取代基的碳数为1～4的(甲基)丙烯酸酯。

[0068] 另外,上述酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯优选不包含具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯。

[0069] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于上述酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为40重量%以上,更优选为60重量%以上,进一步优选为80重量%以上。上限没有特别限定,然而优选为100重量%以下,更优选为99重量%以下,进一步优选为98重量%以下。来自于上述酯取代基的碳数为8以下的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为40～100重量%,更优选为60～99重量%,进一步优选为80～98重量%。

[0070] 需要说明的是,上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的上述链段的含量可以基于制作构成(甲基)丙烯酸系树脂粒子的(甲基)丙烯酸系树脂时的原料当中相对于除去聚合引发剂、链转移剂以外的原料单体100重量份而言的各单体的比例算出。

[0071] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于上述酯取代基的碳数为8以下的具有支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为30重量%以上,更优选为35重量%以上,且优选为70重量%以下,更优选为60重量%以下。来自于上述酯取代基的碳数为8以下的具有支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为30～70重量%,更优选为35～60重量%。

[0072] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于上述酯取代基的碳数为1～4的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为40重量%以上,更优选为60重量%以上,进一步优选为80重量%以上。上限没有特别限定,然而例如为100重量%以下。来自于上述酯取代基的碳数为1～4的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为40～100重量%,更优选为60～100重量%,进一步优选为80～100重量%。

[0073] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于上述酯取代基的碳数为5～8的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为60重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为20重量%以下。下限没有特别限定,然而例如为0重量%以上。来自于上述酯取代基的碳数为5～

8的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为0～60重量%,更优选为0～40重量%,进一步优选为0～20重量%。

[0074] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于甲基丙烯酸甲酯的链段的含量优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,且优选为40重量%以下,更优选为30重量%以下。来自于上述甲基丙烯酸甲酯的链段的含量优选为5～40重量%,更优选为10～30重量%。

[0075] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于甲基丙烯酸乙酯的链段的含量优选为10重量%以上,更优选为20重量%以上,且优选为30重量%以下,更优选为25重量%以下。来自于上述甲基丙烯酸乙酯的链段的含量优选为10～30重量%,更优选为20～25重量%。

[0076] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于甲基丙烯酸正丁酯的链段的含量优选为25重量%以上,更优选为30重量%以上,且优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下。来自于上述甲基丙烯酸正丁酯的链段的含量优选为25～50重量%,更优选为30～40重量%。

[0077] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于甲基丙烯酸异丁酯的链段的含量优选为30重量%以上,更优选为35重量%以上,且优选为60重量%以下,更优选为50重量%以下。来自于上述甲基丙烯酸异丁酯的链段的含量优选为30～60重量%,更优选为35～50重量%。

[0078] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子也可以具有来自于酯取代基的碳数为9以上的(甲基)丙烯酸酯的链段。

[0079] 上述酯取代基的碳数更优选为10以上,且优选为30以下,更优选为20以下。上述酯取代基的碳数优选为9～30,更优选为10～20。

[0080] 作为上述酯取代基的碳数为9以上的(甲基)丙烯酸酯,可以举出具有直链状或支链状的碳数为9以上的烷基的(甲基)丙烯酸酯、聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0081] 作为上述具有直链状或支链状的碳数为9以上的烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(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。

[0082] 作为上述聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯,可以举出具有乙二醇单元、丙二醇单元、丁二醇单元等的聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0083] 另外,上述聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯可以在末端具有烷氧基,也可以在末端具有乙基已基。

[0084] 另外,上述聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯可以具有直链状的烷撑二醇单元,也可以具有支链状的烷撑二醇单元。

[0085] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于上述酯取代基的碳数为9以上的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为60重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为20重量%以下。下限没有特别限定,然而例如为0重量%以上。来自于上述酯取代基的碳数为9以上的(甲基)丙烯酸酯的链段的含量优选为0～60重量%,更优选为0～40重量%,进一步优选为0～20重量%。

[0086] 由于上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子中的来自于丙烯酸系单体的链段的含量有越少则越是提高低温分解性的优点,因此优选为5重量%以下,更优选为1重量%以下。下限没

有特别限定,然而例如为0重量%以上。来自于上述丙烯酸系单体的链段的含量优选为0～5重量%,更优选为0～1重量%,进一步优选为0重量%。

[0087] 需要说明的是,上述所谓丙烯酸系单体,意指丙烯酸及丙烯酸酯。

[0088] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的利用下式算出的酯取代基的平均碳数Cp优选为3以上,且优选为6以下。

[0089] 若上述平均碳数Cp为3以上,则所得的树脂片的断裂伸长度变得良好,拉伸性能提高。若上述平均碳数Cp为6以下,则屈服应力变高,拉伸性能提高。

[0090] 上述平均碳数Cp更优选为3.3以上,进一步优选为4.5以下。上述平均碳数Cp优选为3～6,更优选为3.3～4.5。

[0091] 酯取代基的平均碳数Cp＝cp1×wp1＋cp2×wp2＋・・・＋cpn×wpn(cpn:来自于构成(甲基)丙烯酸系树脂的各(甲基)丙烯酸酯的链段中的酯取代基的碳数、wpn:来自于构成(甲基)丙烯酸系树脂的各(甲基)丙烯酸酯的链段的重量分数)

[0092] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的玻璃化转变温度(Tg)优选为30℃以上,且优选为85℃以下。

[0093] 通过设为上述范围,能够减少增塑剂的添加量,另外,能够进一步提高低温分解性。

[0094] 上述Tg更优选为32℃以上,进一步优选为42℃以上,且更优选为80℃以下,进一步优选为75℃以下。上述Tg优选为30～85℃,更优选为32～80℃,进一步优选为42～75℃。

[0095] 需要说明的是,上述玻璃化转变温度(Tg)例如可以使用差示扫描量热计(DSC)等来测定。

[0096] 上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的从30℃以5℃/分钟进行加热时的90重量%分解温度优选为280℃以下,更优选为270℃以下,进一步优选为260℃以下。下限没有特别限定,为30℃以上,越低则越优选。上述90重量%分解温度优选为30～280℃,更优选为30～270℃,进一步优选为30～260℃。

[0097] 作为制造上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的方法,例如可以举出如下的方法,即,向包含(甲基)丙烯酸酯等的原料单体混合物中加入有机溶剂等而制备单体混合液,继而向所得的单体混合液中添加聚合引发剂、链转移剂,使上述原料单体共聚。

[0098] 聚合的方法没有特别限定,可以举出乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合、界面聚合、溶液聚合等。其中,优选乳液聚合。

[0099] 作为上述有机溶剂,例如可以举出甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸戊酯、丁酸己酯、异丙醇、甲基异丁基酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙二醇乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单异丁醚、三甲基戊二醇单异丁酸酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、萜品醇、萜品醇乙酸酯、二氢萜品醇、二氢萜品醇乙酸酯、Texanol、异佛尔酮、乳酸丁酯、邻苯二甲酸二辛脂、己二酸二辛脂、苄醇、苯基丙二醇、甲酚等。其中,优选乙酸丁酯、萜品醇、萜品醇乙酸酯、二氢萜品醇、二氢萜品醇乙酸酯、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单异丁醚、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、Texanol。另外,更优选乙酸丁酯、萜品醇、萜品醇乙酸酯、二氢萜品醇、二氢萜品醇乙酸酯。需要说明的是,这些有机溶剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0100] 作为上述聚合引发剂,例如可以举出过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化氢对薄荷烷、过氧化氢二异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、过氧化二琥珀酸等。另外,可以举出2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸盐水合物、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等咪唑系偶氮化合物的酸混合物、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮二[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、4,4'-偶氮二-4-氰基戊酸等水溶性偶氮化合物、过硫酸钾(过氧二硫酸钾)、过硫酸铵(过氧二硫酸铵)、过硫酸钠(过氧二硫酸钠)等含氧酸类、过氧化氢、过乙酸、过甲酸、过丙酸等过氧化物等。

[0101] 其中,优选使用含有S原子的聚合引发剂、含有K原子的聚合引发剂。另外,优选过硫酸钾、过硫酸铵、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺],更优选过硫酸钾、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]。

[0102] 上述聚合引发剂的添加量相对于原料单体100重量份优选为0.03重量份以上,且优选为4.0重量份以下,更优选为0.05重量份以上,且更优选为3.6重量份以下。上述聚合引发剂的添加量相对于原料单体100重量份优选为0.03～4.0重量份,更优选为0.05～3.6重量份。

[0103] 作为上述链转移剂,优选使用具有S原子的链转移剂,例如可以举出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、2-巯基苯并咪唑、巯基琥珀酸、巯基乙酸等。

[0104] 其中,优选使用3-巯基-1,2-丙二醇。

[0105] 上述链转移剂的添加量相对于原料单体100重量份优选为0.01重量份以上,更优选为0.02重量份以上,且优选为10.0重量份以下,更优选为5.0重量份以下。上述链转移剂的添加量相对于原料单体100重量份优选为0.01～10.0重量份,更优选为0.02～5.0重量份。

[0106] 聚合时的温度优选为50℃以上,更优选为60℃以上,且优选为90℃以下,更优选为80℃以下。上述聚合时的温度优选为50～90℃,更优选为60～80℃。

[0107] 可以使用上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子及包含有机溶剂的溶剂制作载体组合物。

[0108] 另外,含有上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子和包含有机溶剂的溶剂的载体组合物也是本发明之一。

[0109] 上述载体组合物中的上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的含量优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,且优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下。上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的含量优选为5～50重量%,更优选为10～40重量%。

[0110] 上述载体组合物含有有机溶剂。

[0111] 作为上述有机溶剂,例如可以举出脂肪族醇类、二醇类、萜烯醇类、芳香族醇类等醇类、芳香族烃类、酯类、酮类、N-甲基吡咯烷酮等。

[0112] 作为上述脂肪族醇类,可以举出乙醇、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。

[0113] 作为上述二醇类,可以举出乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单异丁醚、丁基卡必醇、乙二醇单乙醚乙酸酯、三甲基戊二醇单异丁酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、Texanol、乙二醇单苯醚、丙二醇单苯醚、乙二醇乙醚等。

[0114] 作为上述萜烯醇类,可以举出萜品醇、二氢萜品醇、萜品醇乙酸酯、二氢萜品醇乙酸酯等。

[0115] 作为上述芳香族醇类,可以举出苄醇等。

[0116] 作为上述芳香族烃类,可以举出甲苯等。

[0117] 作为上述酯类,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乙酸十二烷基酯、乙酸异戊酯、丁酸丁酯、乳酸丁酯、邻苯二甲酸二辛脂、己二酸二辛脂等。

[0118] 作为上述酮类,可以举出甲基异丁基酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮等。

[0119] 其中,优选酯类,更优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乙酸十二烷基酯,进一步优选乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯。

[0120] 上述有机溶剂的利用下式算出的酯取代基的平均碳数Cs优选为3以上,且优选为7以下。

[0121] 若为上述范围,则丙烯酸系树脂与有机溶剂的亲和性变高,能够提高拉伸性能。

[0122] 上述平均碳数Cs更优选为3.5以上,且更优选为4.5以下。上述Cs优选为3～7,更优选为3.5～4.5。

[0123] 有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs＝cs1×ws1＋cs2×ws2＋・・・＋csn×wsn(csn:各有机溶剂中的酯取代基的碳数、wsn:有机溶剂中的各有机溶剂的重量分数)

[0124] 关于上述载体组合物中的上述有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs与上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的酯取代基的平均碳数Cp的比(Cs/Cp),从成形品的强度的观点出发,优选为0.3以上,且优选为3.0以下。

[0125] 若为上述范围,则(甲基)丙烯酸系树脂粒子与有机溶剂的亲和性变高,能够提高拉伸性能。另外,若为上述范围,则(甲基)丙烯酸系树脂粒子与有机溶剂的亲和性变高,能够提高树脂的溶解性。

[0126] 上述Cs/Cp更优选为0.5以上,且更优选为1.5以下。上述Cs/Cp优选为0.3～3.0,更优选为0.5～1.5。

[0127] 上述载体组合物中的上述有机溶剂的含量没有特别限定,然而优选为65重量%以上,更优选为70重量%以上,且优选为90重量%以下,更优选为85重量%以下。上述有机溶剂的含量优选为65～90重量%,更优选为70～85重量%。

[0128] 在上述载体组合物中,优选溶剂进一步含有水。

[0129] 上述溶剂中的上述水的含量优选为100重量ppm以上,且优选为11500重量ppm以下。

[0130] 通过在上述范围中包含水,与分散剂的融合变好,低温分解性进一步提高。

[0131] 上述溶剂中的上述水的含量更优选为300重量ppm以上,进一步优选为400重量ppm以上,且更优选为1000重量ppm以下,进一步优选为700重量ppm以下。上述水的含量优选为100～11500重量ppm,更优选为300～1000重量ppm,进一步优选为400～700重量ppm。

[0132] 上述载体组合物中的上述水的含量优选为100重量ppm以上,且优选为10000重量ppm以下。上述水的含量优选为100～10000重量ppm。

[0133] 上述载体组合物中的上述溶剂的含量没有特别限定,然而优选为65重量%以上,更优选为70重量%以上,且优选为90重量%以下,更优选为85重量%以下。上述溶剂的含量优选为65~90重量%,更优选为70~85重量%。

[0134] 作为制造上述载体组合物的方法,例如可以举出向利用上述方法得到的(甲基)丙烯酸系树脂粒子中添加有机溶剂、水等并进行搅拌混合的方法。

[0135] 可以使用上述载体组合物、无机粒子及分散剂来制作浆料组合物。

[0136] 另外,含有上述载体组合物、无机粒子和分散剂的浆料组合物也是本发明之一。

[0137] 上述浆料组合物中的上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的含量优选为3重量%以上,优选为5重量%以上,且优选为10重量%以下,优选为8重量%以下。上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的含量优选为3~10重量%,更优选为5~8重量%。

[0138] 上述浆料组合物中的上述有机溶剂的含量优选为25重量%以上,优选为30重量%以上,且优选为70重量%以下,优选为60重量%以下。上述有机溶剂的含量优选为25~70重量%,更优选为30~60重量%。

[0139] 上述浆料组合物中的水的含量优选为30重量ppm以上,更优选为1000重量ppm以上,进一步优选为5000重量ppm以上,且优选为15000重量ppm以下,更优选为10000重量ppm以下,进一步优选为7000重量ppm以下。上述水的含量优选为30~15000重量ppm,更优选为1000~10000重量ppm,进一步优选为5000~7000重量ppm。

[0140] 上述浆料组合物中的上述溶剂的含量优选为25重量%以上,优选为30重量%以上,且优选为70重量%以下,优选为60重量%以下。上述溶剂的含量优选为25~70重量%,更优选为30~60重量%。

[0141] 上述浆料组合物含有无机粒子。

[0142] 上述无机粒子没有特别限定,例如可以举出玻璃粉末、陶瓷粉末、荧光体粒子、硅氧化物等、金属粒子等。

[0143] 上述玻璃粉末没有特别限定,例如可以举出氧化铋玻璃、硅酸盐玻璃、铅玻璃、锌玻璃、硼玻璃等的玻璃粉末、$CaO-Al_2O_3-SiO_2$系、$MgO-Al_2O_3-SiO_2$系、$LiO_2-Al_2O_3-SiO_2$系等各种硅氧化物的玻璃粉末等。

[0144] 另外,作为上述玻璃粉末,也可以使用$SnO-B_2O_3-P_2O_5-Al_2O_3$混合物、$PbO-B_2O_3-SiO_2$混合物、$BaO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$混合物、$ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$混合物、$Bi_2O_3-B_2O_3-BaO-CuO$混合物、$Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3-Al_2O_3-SrO$混合物、$ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3$混合物、$Bi_2O_3-SiO_2$混合物、$P_2O_5-Na_2O-CaO-BaO-Al_2O_3-B_2O_3$混合物、$P_2O_5-SnO$混合物、$P_2O_5-SnO-B_2O_3$混合物、$P_2O_5-SnO-SiO_2$混合物、$CuO-P_2O_5-RO$混合物、$SiO_2-B_2O_3-ZnO-Na_2O-Li_2O-NaF-V_2O_5$混合物、$P_2O_5-ZnO-SnO-R_2O-RO$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为选自Zn、Ba、Ca、Mg、Sr、Sn、Ni、Fe及Mn中的元素。

[0145] 特别优选$PbO-B_2O_3-SiO_2$混合物的玻璃粉末、不含有铅的$BaO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$混合物或$ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$混合物等无铅玻璃粉末。

[0146] 上述陶瓷粉末没有特别限定,例如可以举出氧化铝、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、氮化铝、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。

[0147] 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。

[0148] 上述荧光体粒子没有特别限定,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)系的荧光体物质。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系的荧光体物质。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、$Sr6Si_3O_3Cl_4$:Eu系的荧光体物质。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系的荧光体物质。

[0149] 上述金属粒子没有特别限定,例如可以举出包含铁、铜、镍、钯、铂、金、银、铝、钨、它们的合金等的粉末等。

[0150] 另外,也可以合适地使用与羧基、氨基、酰胺基等的吸附特性良好且容易氧化的铜、铁等金属。这些金属粒子可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0151] 另外,除了金属络合物以外,上述金属粒子还可以使用各种炭黑、碳纳米管等。

[0152] 上述无机粒子优选含有锂或钛。具体而言,例如可以举出LiO_2·Al_2O_3·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、锂铪复合氧化物、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($Li_4Ti_5O_{12}$)、$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$、$LiCoO_2$、磷酸锗锂($LiGe_2(PO_4)_3$)、$Li_2$-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、$Li_2O$-$P_2O_5$-$B_2O_3$、$Li_2O$-$GeO_2$Ba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、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$系玻璃、$Li_vSi_wP_xS_yCl_z$系玻璃、$LiNbO_3$等锂铌氧化物、Li-β-氧化铝等锂氧化铝化合物、$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$等锂锌氧化物等。

[0153] 上述无机粒子的平均粒径优选为0.01μm以上,且优选为5μm以下,更优选为0.05μm以上,且更优选为3μm以下,进一步优选为0.1μm以上,且进一步优选为1μm以下。上述无机粒子的平均粒径优选为0.01~5μm,更优选为0.05~3μm,进一步优选为0.1~1μm。

[0154] 上述平均粒径例如可以通过利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定体积平均粒径来求出。

[0155] 上述浆料组合物中的上述无机粒子的含量优选为30重量%以上,且优选为90重量%以下。若为上述范围,则具有充分的粘度,能够使之具有优异的涂布性,此外,能够使无机粒子的分散性优异。

[0156] 上述无机粒子的含量更优选为40重量%以上,且更优选为70重量%以下。上述无机粒子的含量优选为30~90重量%,更优选为40~70重量%。

[0157] 上述浆料组合物含有分散剂。

[0158] 作为上述分散剂,例如适合为脂肪酸、脂肪族胺、烷醇酰胺、磷酸酯。另外,也可以配合硅烷偶联剂等。

[0159] 作为上述脂肪酸没有特别限定,例如可以举出山嵛酸、硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、癸酸、辛酸、椰油脂肪酸等饱和脂肪酸;油酸、亚油酸、亚麻酸、山梨酸、牛油脂肪酸、蓖麻油氢化脂肪酸等不饱和脂肪酸等。其中,适合为月桂酸、硬脂酸、油酸等。

[0160] 作为上述脂肪族胺没有特别限定,例如可以举出月桂胺、肉豆蔻胺、鲸蜡胺、硬脂胺、油胺、烷基(椰子)胺、烷基(氢化牛油)胺、烷基(牛油)胺、烷基(大豆)胺等。

[0161] 作为上述烷醇酰胺没有特别限定,例如可以举出椰油脂肪酸二乙醇酰胺、牛油脂肪酸二乙醇酰胺、月桂酸二乙醇酰胺、油酸二乙醇酰胺等。

[0162] 作为上述磷酸酯没有特别限定,例如可以举出聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧乙烯烷基烯丙基醚磷酸酯。

[0163] 上述浆料组合物中的上述分散剂的含量优选为0.1重量%以上,更优选为0.15重量%以上,且优选为1.5重量%以下,优选为1.0重量%以下。上述分散剂的含量优选为0.1~1.5重量%,更优选为0.15~1.0重量%。

[0164] 上述浆料组合物可以进一步包含增塑剂、表面活性剂等添加剂。

[0165] 作为上述增塑剂,例如可以举出己二酸双(丁氧基乙基)酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯、三乙二醇二丁酯、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、三乙酸甘油酯、乙酰氧基丙二酸二乙酯、乙氧基丙二酸二乙酯等。

[0166] 上述表面活性剂没有特别限定,例如可以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。

[0167] 作为上述非离子系表面活性剂没有特别限定,然而优选为HLB值为10以上且20以下的非离子系表面活性剂。此处,所谓HLB值,是作为表示表面活性剂的亲水性、亲油性的指标使用的值,提出过几种计算方法,例如,对于酯系的表面活性剂而言有如下等定义,即,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,适合为具有在脂肪链加成亚烷基醚而成的聚氧化乙烯的非离子系表面活性剂,具体而言例如可以合适地使用聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚等。需要说明的是,上述非离子系表面活性剂虽然热分解性良好,然而若大量添加则有无机粒子分散浆料组合物的热分解性降低的情况,因此含量的优选的上限为5重量%。

[0168] 上述浆料组合物的粘度没有特别限定,然而在25℃使用B型粘度计测定时的粘度优选为200mPa·s以上,更优选为500mPa·s以上,且优选为100000mPa·s以下,更优选为50000mPa·s以下。上述粘度优选为200~100000mPa·s,更优选为500~50000mPa·s。

[0169] 通过设为上述范围,在利用模涂印刷法等进行涂布后,所得的无机粒子分散片能够维持给定的形状。另外,能够防止模头的涂出痕迹不消失等不佳状况,使印刷性优异。

[0170] 制作上述浆料组合物的方法没有特别限定,可以举出以往公知的搅拌方法,具体而言,例如可以举出将上述载体组合物、上述无机粒子、上述分散剂及根据需要添加的追加的溶剂、增塑剂等其他成分利用三辊磨机等搅拌的方法等。上述浆料组合物的构成成分的添加顺序可以适当地设定。

[0171] 通过使用上述浆料组合物可以制作电子部件。

[0172] 另外,使用上述浆料组合物的电子部件的制造方法也是本发明之一。

[0173] 作为上述电子部件,可以举出芯片贴装糊剂(ACP)、芯片贴装膜(ACF)、TSV、TGV用通孔电极、触控面板、RFID、传感器基板的各种电路、各种芯片接合剂、MEMS器件的密封剂、太阳能电池、层叠陶瓷电容器、LTCC、硅电容器、全固态电池等的电极材料等。另外,在上述电极电路用途以外,也可以用于抗菌构件、电磁波屏蔽、催化剂、荧光材料等。

[0174] 例如,将上述浆料组合物涂布于实施了单面脱模处理的支承膜上,使有机溶剂干燥,进行成形,由此可以制造无机粒子分散成形物。

[0175] 上述无机粒子分散成形物的形状没有特别限定,然而例如可以设为片等形状。

[0176] 作为上述无机粒子分散成形物的制造方法,例如可以举出将上述浆料组合物利用辊涂机、模涂机、挤压涂布机、帘式涂布机等涂布方式在支承膜上均匀地形成涂膜的方法等。

[0177] 例如,在上述无机粒子分散成形物为片状的情况下,制造上述无机粒子分散成形物时使用的支承膜优选为在具有耐热性及耐溶剂性的同时具有挠曲性的树脂膜。通过使支承膜具有挠曲性,可以利用辊涂机、刮刀涂布机等在支承膜的表面涂布无机粒子分散浆料组合物,可以将所得的无机粒子分散片形成膜以卷绕成卷筒状的状态保存、供给。

[0178] 作为形成上述支承膜的树脂,例如可以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。

[0179] 上述支承膜的厚度例如优选为10～100μm。

[0180] 另外,优选对支承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承膜的剥离操作。

[0181] 通过涂布上述浆料组合物并进行干燥,可以制造无机粒子分散成形物。

[0182] 另外,通过将上述浆料组合物、无机粒子分散成形物用于外部电极用导电性糊剂,可以制造作为电子部件的层叠陶瓷电容器。

[0183] 作为制造上述层叠陶瓷电容器的方法,可以举出具有在上述无机粒子分散成形物印刷导电性糊剂并进行干燥而制作电介质片的工序、以及层叠上述电介质片的工序的制造方法。

[0184] 上述导电性糊剂含有导电粉末。

[0185] 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,例如可以举出镍、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,也可以并用2种以上。

[0186] 印刷上述导电性糊剂的方法没有特别限定,例如可以举出丝网印刷法、模涂印刷法、胶版印刷法、凹版印刷法、喷墨印刷法等。

[0187] 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性糊剂的电介质片层叠而制作生的陶瓷层叠体,其后,在温度300～1500℃的还原气氛下实施烧成处理,由此得到多个部件素体。

[0188] 然后,在这些各部件素体的两个端面利用浸渍法涂布包含上述(甲基)丙烯酸系树脂粒子的外部电极用导电性糊剂,然后,将其在100～200℃干燥后,在还原气氛下、在300～800℃进行烧成处理,在部件素体的两个端部形成外部电极。

[0189] 然后,对外部电极实施电镀,在外部电极上依次形成Cu皮膜、Ni皮膜、及Sn皮膜,由此得到层叠陶瓷电容器。

[0190] 发明效果

[0191] 根据本发明,能够提供一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子,其能够在发挥优异的低温分解性的同时,获得高强度的成形品,实现进一步的多层化及薄膜化,从而能够制造具有优异的特性的陶瓷层叠体。另外,能够提供包含该(甲基)丙烯酸系树脂粒子的载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法。

具体实施方式

[0192] 以下举出实施例而对本发明进一步详细说明,然而本发明并不仅限定于这些实施例。

[0193] (实施例1～18、比较例1～4)

[0194] ((甲基)丙烯酸系树脂粒子的制作)

[0195] 准备具备搅拌机、冷凝器、温度计、水浴以及氮气导入口的2L可分离烧瓶,向2L可分离烧瓶中以达到表1所示的配合的方式投入单体合计100重量份。继而,混合水900重量份,得到单体混合液。

[0196] 需要说明的是,使用如下的化合物作为单体。

[0197] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0198] EMA:甲基丙烯酸乙酯

[0199] nBMA:甲基丙烯酸正丁酯

[0200] iBMA:甲基丙烯酸异丁酯

[0201] 2EHMA:甲基丙烯酸2-乙基己酯

[0202] HEMA:甲基丙烯酸羟乙酯

[0203] LMA:甲基丙烯酸正月桂酯

[0204] 对所得的单体混合液使用氮气进行20分钟鼓泡,由此除去溶解氧后,将可分离烧瓶体系内用氮气置换,一边进行搅拌一边升温至水浴达到80℃为止。其后,以达到表1所示的添加量的方式加入链转移剂及聚合引发剂并引发聚合。

[0205] 从引发聚合起7小时后,冷却到室温而使聚合结束。其后在100℃的烘箱中使所得的树脂溶液干燥而去除水。由此,得到(甲基)丙烯酸系树脂粒子。

[0206] 需要说明的是,使用如下的化合物作为链转移剂及聚合引发剂。

[0207] <链转移剂>

[0208] CT-1:3-巯基-1,2-丙二醇

[0209] <聚合引发剂>

[0210] KPS:过硫酸钾(富士胶片和光纯药公司制)

[0211] VA-086:2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺](富士胶片和光纯药公司制)

[0212] (无机粒子分散用载体组合物的制作)

[0213] 向所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子10重量份中加入表3所示的配合的溶剂90重量份,搅拌至均匀为止,得到无机粒子分散用载体组合物。

[0214] (无机粒子分散浆料组合物的制作)

[0215] 相对于所得的无机粒子分散用载体组合物以成为表4所示的配合的方式加入溶剂、分散剂、无机粒子,用高速搅拌机进行混炼,得到无机粒子分散浆料组合物。

[0216] 溶剂以原样不变的比率使用了无机粒子分散用载体组合物的制作中使用的溶剂。

[0217] 需要说明的是,使用如下的化合物作为分散剂、无机粒子。

[0218] <分散剂>

[0219] Nopcosparse 092(三洋化成公司制)

[0220] <无机粒子>

[0221] 钛酸钡(BT-02、堺化学工业公司制、平均粒径0.2μm)

[0222] <评价>

[0223] 对实施例及比较例中得到的(甲基)丙烯酸系树脂粒子、无机粒子分散浆料组合物进行以下的评价。将结果表示于表2、3、5中。

[0224] (1)酯取代基的平均碳数Cp、Cs

[0225] 利用以下的方法,算出(甲基)丙烯酸系树脂粒子的酯取代基的平均碳数Cp、有机溶剂的酯取代基的平均碳数Cs。

[0226] 平均碳数Cp=cp1×wp1+cp2×wp2+・・・+cpn×wpn(cpn:来自于构成(甲基)丙烯酸系树脂的各(甲基)丙烯酸酯的链段中的酯取代基的碳数、wpn:(甲基)丙烯酸系树脂中的来自于各(甲基)丙烯酸酯的链段的重量分数)

[0227] 平均碳数Cs=cs1×ws1+cs2×ws2+・・・+csn×wsn(csn:各有机溶剂中的酯取代基的碳数、wsn:有机溶剂中的各有机溶剂的重量分数)

[0228] (2)S原子的重量浓度、K原子的重量浓度、OH基的重量浓度

[0229] 利用以下的方法,算出(甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的S原子的重量浓度、OH基的重量浓度、COOH基的重量浓度、K原子的重量浓度。

[0230] (甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的S原子的重量浓度=[(全部单体中含有的S原子的重量+全部链转移剂中含有的S原子的重量+全部聚合引发剂中含有的S原子的重量)/(全部单体的重量+全部链转移剂的重量+全部聚合引发剂的重量)]×100

[0231] (甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的K原子的重量浓度=[(全部单体中含有的K原子的重量+全部链转移剂中含有的K原子的重量+全部聚合引发剂中含有的K原子的重量)/(全部单体的重量+全部链转移剂的重量+全部聚合引发剂的重量)]×100

[0232] (甲基)丙烯酸系树脂粒子中含有的OH基的重量浓度=[(全部单体中含有的OH基的重量+全部链转移剂中含有的OH基的重量+全部聚合引发剂中含有的OH基的重量)/(全部单体的重量+全部链转移剂的重量+全部聚合引发剂的重量)]×100

[0233] (3)粒径

[0234] 将所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子向激光衍射/散射式粒径分布测定装置(堀场制作所公司制、LA-950)供给而测定出(甲基)丙烯酸系树脂粒子的体积平均粒径。

[0235] (4)CV值

[0236] 对所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子使用扫描型电子显微镜(日立高新技术公司制“Regulus8220”)进行观察,测定100个粒子的粒径,根据粒径的平均值D[μm]和粒径的标准偏差σ使用下式计算CV值。

[0237] 粒径的CV值[%]=σ/D×100

[0238] (5)玻璃化转变温度(Tg)

[0239] 对所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子使用差示扫描量热计(DSC)测定出玻璃化转变温度(Tg)。

[0240] (6)平均分子量

[0241] 对所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子使用LF-804(SHOKO公司制)作为色谱柱,利用凝胶渗透色谱法测定出基于聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)。

[0242] (7)低温分解性(TGDTA)

[0243] 将所得的无机粒子分散浆料组合物填充于TG-DTA的铂盘中,从30℃以5℃/min在氮气气氛下升温,使溶剂蒸发,使树脂、分散剂热分解。其后,测定出90重量%脱脂完结的(重量显示为40.4重量%的)时间(分钟)。

[0244] (8)拉伸试验

[0245] 将所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子溶解于乙酸丁酯中,将所得的树脂溶液使用涂布器涂布于进行了脱模处理的PET膜,在100℃鼓风烘箱中干燥10分钟,由此制作出厚度20μm的树脂片。使用方格纸作为覆盖膜,用剪刀制作出宽1cm的条状的试验片。

[0246] 对所得的试验片在23℃、50RH条件下使用Autograph AG-IS(岛津制作所公司制)以夹盘间距离3cm、拉伸速度10mm/min进行拉伸试验,确认应力-应变特性(屈服应力、断裂伸长度、拉伸性能(屈服应力×断裂伸长度))。

[0247] (9)薄膜化试验

[0248] 将所得的无机粒子分散浆料组合物使用涂布器涂布于进行了脱模处理的PET膜,在100℃鼓风烘箱中干燥10分钟,由此以使干燥后的厚度为1.0μm、2.0μm、3.0μm、4.0μm、5.0μm、6.0μm、7.0μm、8.0μm、9.0μm、10.0μm的方式制作出生片。确认从PET膜剥下生片时是否破裂,将没有破裂的样品当中厚度为最小值的样品作为评价结果。

[0249] (10)溶解性试验

[0250] 向所得的(甲基)丙烯酸系树脂粒子10重量份中加入表2所示的配合的溶剂90重量份,一边搅拌一边加热到50℃,继续搅拌至树脂粒子溶解而使溶液变得均匀为止。测定出开始搅拌后到结束的时间。

[表1]

[0251]

	(甲基)丙烯酸系树脂粒子									
	单体(重量份)							链转移剂(重量份)	聚合引发剂(重量份)	
	MMA	EMA	nBMA	iBMA	2EHMA	HEMA	LMA	CT-1	KPS	VA-086
酯取代基的碳数	1	2	4	4	8	2	12	-	-	-
S原子的比例（重量%）	0	0	0	0	0	0	0	29.65	23.72	0
K原子的比例（重量%）	0	0	0	0	0	0	0	0	28.93	0
OH基的比例（重量%）	0	0	0	0	0	13.07	0	31.44	0	11.80
实施例1	50	50	0	0	0	0	0	0.01	0	0.5
实施例2	50	50	0	0	0	0	0	3.5	0	0.5
实施例3	50	50	0	0	0	0	0	0	0.01	0
实施例4	50	50	0	0	0	0	0	0	3.5	0
实施例5	50	49.9	0	0	0	0.1	0	0	0.1	0
实施例6	50	38.6	0	0	0	11.4	0	0	0.1	0
实施例7	20	20	60	0	0	0	0	0	0.1	0
实施例8	0	0	30	20	50	0	0	0	0.1	0
实施例9	0	0	0	0	0	0	100	0	0.1	0
实施例10	50	38.6	0	0	0	11.4	0	0	0.1	0
实施例11	0	20	70	0	10	0	0	0	0.1	0
实施例12	0	20	70	0	10	0	0	0	0.1	0
实施例13	0	20	70	0	10	0	0	0	0.1	0
实施例14	0	20	70	0	10	0	0	0	0.1	0
实施例15	0	20	70	0	10	0	0	0	0.1	0
实施例16	0	20	70	0	10	0	0	0.02	0.09	0
实施例17	0	20	30	40	10	0	0	0.02	0.09	0
实施例18	20	20	60	0	0	0	0	0	3.7	0
比较例1	50	50	0	0	0	0	0	1	3.5	0
比较例2	50	50	0	0	0	0	0	0.005	0	1
比较例3	50	50	0	0	0	0	0	0.01	0	0.3
比较例4	50	50	0	0	0	0	0	3.5	0	1

[表2]

[0252]

	(甲基)丙烯酸系树脂粒子								
	酯取代基的平均碳数 Cp	S原子的重量浓度（重量%）	K原子的重量浓度（重量%）	OH基的重量浓度（重量%）	粒径（μm）	CV值（%）	Tg（℃）	Mw（万）	Mn（万）	Mw/Mn
实施例1	1.5	0.0030	0	0.062	1.00	15.0	85	500	100	5.0
实施例2	1.5	0.9979	0	1.115	1.00	14.3	85	110	30	3.7
实施例3	1.5	0.0024	0.0029	0	0.50	10.5	85	300	100	3.0
实施例4	1.5	0.8023	0.9783	0	0.10	9.5	85	300	100	3.0
实施例5	1.5	0.0237	0.0289	0.013	0.30	7.3	85	300	100	3.0
实施例6	1.5	0.0237	0.0289	1.489	0.30	7.3	83	300	100	3.0
实施例7	3	0.0237	0.0289	0	0.30	7.2	44	300	200	1.5
实施例8	6	0.0237	0.0289	0	0.30	7.3	10	300	200	1.5
实施例9	12	0.0237	0.0289	0	0.30	7.1	-65	300	200	1.5
实施例10	1.5	0.0237	0.0289	1.489	0.30	7.1	8	300	200	1.5
实施例11	4	0.0237	0.0289	0	0.30	7.1	30	300	75	4.0
实施例12	4	0.0237	0.0289	0	0.30	7.2	30	300	75	4.0
实施例13	4	0.0237	0.0289	0	0.30	7.0	30	300	75	4.0
实施例14	4	0.0237	0.0289	0	0.30	7.2	30	300	75	4.0
实施例15	4	0.0237	0.0289	0	0.30	7.0	30	300	75	4.0
实施例16	4	0.0273	0.0260	0.006	0.30	6.9	30	300	150	2.0
实施例17	4	0.0273	0.0260	0.006	0.30	6.9	34	300	100	3.0
实施例18	3	0.8465	1.0322	0	0.10	7.2	44	300	100	3.0
比较例1	1.5	1.0783	0.9689	0.301	0.10	9.6	85	200	40	5.0
比较例2	1.5	0.0015	0	0.118	0.80	15.5	85	300	50	6.0
比较例3	1.5	0.0030	0	0.038	1.00	15.2	85	550	100	5.5
比较例4	1.5	0.9931	0	1.166	0.80	15.3	85	100	20	5.0

[表3]

[0253]

	溶剂								
	有机溶剂（重量%）							水（重量份）	含量（重量份）
	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸丁酯	乙酸己酯	乙酸十二烷基酯	酯取代基的平均碳数 Cs	含量（重量份）		
实施例1	0	0	50	0	50	8	90	0	90
实施例2	0	0	50	0	50	8	90	0	90
实施例3	0	0	50	0	50	8	90	0	90
实施例4	0	0	50	0	50	8	90	0	90
实施例5	0	0	50	0	50	8	90	0	90
实施例6	0	0	50	0	50	8	90	0	90
实施例7	0	0	0	0	100	12	90	0	90
实施例8	100	0	0	0	0	1	90	0	90
实施例9	0	50	50	0	0	3	90	0	90
实施例10	0	0	0	83.5	16.5	6.99	90	0	90
实施例11	80	20	0	0	0	1.2	90	0	90
实施例12	0	0	0	0	100	12	90	0	90
实施例13	0	0	0	0	100	12	89	1	90
实施例14	0	0	0	0	100	12	89.99	0.01	90
实施例15	0	0	0	0	100	12	89.5	0.5	90
实施例16	0	25	50	25	0	4	89.98	0.02	90
实施例17	0	25	50	25	0	4	89.98	0.02	90
实施例18	0	0	0	0	100	12	90	0	90
比较例1	0	0	50	0	50	8	90	0	90
比较例2	0	0	50	0	50	8	90	0	90
比较例3	0	0	50	0	50	8	90	0	90
比较例4	0	0	50	0	50	8	90	0	90

[表4]

[0254]

	无机粒子分散用载体组合物			无机粒子分散浆料组合物			
	(甲基)丙烯酸系树脂粒子	溶剂	Cs/Cp	(甲基)丙烯酸系树脂粒子（重量%）	溶剂（重量%）	分散剂（重量%）	无机粒子（重量%）
	含量（重量份）	含量（重量份）					
实施例1	10	90	5.33	4	55	1	40
实施例2	10	90	5.33	4	55	1	40
实施例3	10	90	5.33	4	55	1	40
实施例4	10	90	5.33	4	55	1	40
实施例5	10	90	5.33	4	55	1	40
实施例6	10	90	5.33	4	55	1	40
实施例7	10	90	4.00	4	55	1	40
实施例8	10	90	0.17	4	55	1	40
实施例9	10	90	0.25	4	55	1	40
实施例10	10	90	4.66	4	55	1	40
实施例11	10	90	0.30	4	55	1	40
实施例12	10	90	3.00	4	55	1	40
实施例13	10	90	3.00	4	55	1	40
实施例14	10	90	3.00	4	55	1	40
实施例15	10	90	3.00	4	55	1	40
实施例16	10	90	1.00	4	55	1	40
实施例17	10	90	1.00	4	55	1	40
实施例18	10	90	4.00	4	55	1	40
比较例1	10	90	5.33	4	55	1	40
比较例2	10	90	5.33	4	55	1	40
比较例3	10	90	5.33	4	55	1	40
比较例4	10	90	5.33	4	55	1	40

[表5]

[0255]

	TGDTA	拉伸试验			薄膜化	溶解性
	分解时间（分钟）	屈服应力（N／mm^2）	断裂伸长度（%）	拉伸性能（屈服应力×断裂伸长度）	厚度（μm）	溶解时间（分钟）
实施例1	59	50	62	3100	8	80
实施例2	59	49	68	3332	8	83
实施例3	58	50	75	3750	7	82
实施例4	58	51	79	4029	6	81
实施例5	57	52	85	4420	5	80
实施例6	57	54	93	5022	5	80
实施例7	56	44	126	5544	4	70
实施例8	55	45	134	6030	4	70
实施例9	54	33	190	6270	3	67
实施例10	54	52	80	4160	3	73
实施例11	53	49	154	7546	3	66
实施例12	52	50	159	7950	3	64
实施例13	51	51	165	8415	2	63
实施例14	50	53	171	9063	2	64
实施例15	50	54	177	9558	2	63
实施例16	50	55	180	9900	1	60
实施例17	48	55	181	9955	1	60
实施例18	59	44	126	5544	4	70
比较例1	75	50	62	3100	9	72
比较例2	59	37	50	1850	10	80
比较例3	59	38	50	1900	10	95
比较例4	59	30	55	1650	10	82

[0256] 产业上的可利用性

[0257] 根据本发明，能够提供一种(甲基)丙烯酸系树脂粒子，其能够在发挥优异的低温分解性的同时获得高强度的成形品，实现进一步的多层化及薄膜化，从而能够制造具有优异的特性的陶瓷层叠体。另外，能够提供包含该(甲基)丙烯酸系树脂粒子的载体组合物、浆料组合物及电子部件的制造方法。