

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6901367号

(P6901367)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月21日(2021.6.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 220/18 (2006.01)

C O 8 F 220/18

C O 8 F 265/06 (2006.01)

C O 8 F 265/06

C O 4 B 38/06 (2006.01)

C O 4 B 38/06

B

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2017-190748 (P2017-190748)
 (22) 出願日 平成29年9月29日 (2017.9.29)
 (65) 公開番号 特開2019-65134 (P2019-65134A)
 (43) 公開日 平成31年4月25日 (2019.4.25)
 審査請求日 令和1年10月9日 (2019.10.9)

(73) 特許権者 000002440
 積水化成品工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
 (74) 代理人 100095832
 弁理士 細田 芳徳
 (72) 発明者 田中 浩平
 滋賀県甲賀市水口町泉1259番地 積水
 化成品工業株式会社内
 審査官 中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 造孔材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体5～99質量%と、(メタ)アクリル酸以外の末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体1～15質量%を含むビニル系単量体混合物(但し、(メタ)アクリロニトリル及び無機物を含むものを除く)の重合体を含有し、比重が0.9～1.3である、造孔材。

【請求項2】

前記ビニル系単量体混合物が多官能(メタ)アクリル単量体をさらに含有し、前記ビニル系単量体混合物中の多官能(メタ)アクリル単量体の含有量が0質量%を超え、70質量%以下である、請求項1に記載の造孔材。

【請求項3】

体積平均粒子径が0.01～100μmである、請求項1または2いずれかに記載の造孔材。

【請求項4】

前記体積平均粒子径のCV値が20%以下である、請求項3に記載の造孔材。

【請求項5】

前記末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体が芳香環構造を有しないものである、請求項1～4いずれかに記載の造孔材。

【請求項6】

セラミック組成物用である、請求項1～5いずれかに記載の造孔材。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、造孔材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品用セラミック素材などに孔を形成することのできるバインダーとして、水溶性バインダーが注目されている。例えば、積層セラミックチップコンデンサグリーンシートの分野において、溶剤系のバインダーを用いた方が高品質な積層セラミックコンデンサを作製でき、水溶性のバインダーは向かないことが通説であった。しかし、近年は水溶性バインダー特有の分散性が注目されており、実際に水溶性バインダーを使用した系で高品質なセラミックグリーンシートも出てきている。

10

【0003】

バインダーに使用される造孔材としては、例えば、表面に極性基が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の粒子であることを特徴とするセラミック組成物用造孔材が開示されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】特開第2003-327482号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1で具体的に開示される造孔材では、水溶性バインダーと混合すると、造孔材が液面付近に浮上して凝集してしまい、均一な孔を持つシートが得られないものであった。

【0006】

本発明の課題は、イオン交換水や水溶性バインダーなどに分散させたスラリー状態において、高い分散性や低起泡性を示す造孔材を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体5～99質量%と、（メタ）アクリル酸以外の末端カルボキシル基を有する（メタ）アクリル単量体1～15質量%とを含むビニル系単量体混合物の重合体を含有し、比重が0.9～1.3である、造孔材に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、イオン交換水や水溶性バインダーなどに分散させたスラリー状態において、高い分散性や低起泡性を示す造孔材を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の造孔材は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と、（メタ）アクリル酸以外の末端カルボキシル基を有する（メタ）アクリル単量体とを含むビニル系単量体混合物の重合体を含有する。なお、本明細書において（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を指す。

【0010】

（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～18である。具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル

50

、(メタ)アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ)アクリル酸 *i*s o-プロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *i*s o-ブチル、(メタ)アクリル酸 *t*er t-ブチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 オクチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 デシル、(メタ)アクリル酸 ラウリルなどが挙げられ、分散性及び低起泡性の観点から、好ましくは(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 *n*-プロピル、(メタ)アクリル酸 *i*s o-プロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *i*s o-ブチル、(メタ)アクリル酸 *t*er t-ブチルである。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、1種又は2種以上で使用する
10
ことができる。なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アクリル酸アルキルエステル又はメタアクリル酸アルキルエステルを意味する。

【0011】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の含有量は、ビニル系単量体混合物中、重合時のエマルジョン安定性の観点から、5~99質量%であり、好ましくは10~95質量%であり、さらに好ましくは30~90質量%である。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の含有量は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を2種以上で使用する
20
場合においては合計量を指す。

【0012】

末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体としては、少なくとも(メタ)アクリル酸以外のものが使用され、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸(HOMS)、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOAA)、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸などが挙げられ、分散性及び低起泡性の観点から、芳香環構造を有しないものが好ましく、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸が好ましい。末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体は、1種又は2種以上で
20
使用することができる。

【0013】

末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体の含有量は、ビニル系単量体混合物中、重合時のエマルジョン安定性の観点から、1~15質量%であり、好ましくは3~13質量%であり、さらに好ましくは5~10質量%である。末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体の含有量は、末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体を2種以上で使用する
30
場合においては合計量を指す。なお、ビニル系単量体混合物中に(メタ)アクリル酸が含まれていてもよいが、末端カルボキシル基を有する(メタ)アクリル単量体の含有量には計上しないものとする。

【0014】

ビニル系単量体混合物は、多官能(メタ)アクリル単量体をさらに含有することができる。

【0015】

多官能(メタ)アクリル単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート(EGDMA)、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの炭素数1~10の多価アルコールのジ(メタ)アクリレート；エチレンオキシドの付加モル数が2~50のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの付加モル数が2~50のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの炭
40
50

素数2～4のアルキレンオキシド基の付加モル数が2～50であるアルキルジ(メタ)アクリレート; エトキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのトリ(メタ)アクリレート; ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのテトラ(メタ)アクリレート; ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(モノヒドロキシ)ペンタ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのペンタ(メタ)アクリレート; ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。多官能(メタ)アクリル単量体は、1種又は2種以上で使用する事ができる。

10

【0016】

多官能(メタ)アクリル単量体の含有量は、ビニル系単量体混合物中、好ましくは0質量%を超え、70質量%以下であり、より好ましくは1～60質量%であり、さらに好ましくは5～40質量%である。多官能(メタ)アクリル単量体の含有量は、多官能(メタ)アクリル単量体を2種以上で使用する場合には合計量を指す。

【0017】

20

その他、ビニル系単量体混合物は、熱分解生成物の点から(メタ)アクリロニトリルや、熱分解後の残渣の点から、シリカなどの無機物を実質的に含まないことが好ましい。即ち、ビニル系単量体混合物中に(メタ)アクリロニトリル等を含有しないか、仮に含まれていても微量であることが好ましい。

【0018】

ビニル系単量体混合物の重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、シード重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合などの方法により製造することができる。

【0019】

シード重合法で製造する場合において、種粒子は、メチルメタクリレートなどのビニル系モノマー、 n -オクチルメルカプタンなどの分子量調整剤、過硫酸カリウムなどの重合開始剤などを用いて公知の方法で調製することができる。シード粒子としては、特に限定されるものではないが、体積平均粒子径0.01～40 μm が好ましく、真球状のものが好ましい。

30

【0020】

本発明の造孔材の比重は、分散性の観点から、0.9～1.3である。さらに、好ましくは1.0～1.2である。

粒子の比重は、ピクノメーターを用いて測定する。

【0021】

本発明の造孔材の体積平均粒子径は、分散安定性の観点から、好ましくは0.01～100 μm であり、より好ましくは0.1～80であり、さらに好ましくは1.0～50であり、孔の均一性の観点から、CV値が20%以下であることが好ましい。本明細書において体積平均粒子径及びCV値は1 μm 以上の場合はコールターMultisizerTM 3(ベックマン・コールター社製測定装置)、1 μm 未満の場合はレーザー回折・散乱方式粒度分布測定装置(ベックマン・コールター株式会社製「LS 13320」)及びユニバーサルリキッドサンプルモジュールによって行う。

40

【0022】

コールターMultisizerTM 3(ベックマン・コールター社製測定装置)により測定する場合において、測定は、ベックマン・コールター社発行のMultisizerTM 3ユーザーズマニュアルに従って校正されたアパチャーを用いて実施するものとする。

50

なお、測定に用いるアパチャーは、測定する粒子の大きさによって、適宜選択する。C u r r e n t（アパチャー電流）及びG a i n（ゲイン）は、選択したアパチャーのサイズによって、適宜設定する。例えば、50 μmのサイズを有するアパチャーを選択した場合、C u r r e n t（アパチャー電流）は−800、G a i n（ゲイン）は4と設定する。

測定用試料としては、粒子0.1gを0.1質量%ノニオン性界面活性剤水溶液10m l中にタッチミキサー（ヤマト科学社製、「T O U C H M I X E R M T − 3 1」）及び超音波洗浄器（ヴェルヴォークリーア社製、「U L T R A S O N I C C L E A N E R V S − 1 5 0」）を用いて分散させ、分散液としたものを使用する。測定中はビーカー内を気泡が入らない程度に緩く攪拌しておき、粒子を10万個測定した時点で測定を終了する。粒子の体積平均粒子径は、10万個の粒子の体積基準の粒度分布における算術平均である。

粒子径の変動係数（C V値）を、以下の数式によって算出する。

粒子径の変動係数＝（粒子の体積基準の粒度分布の標準偏差

÷粒子の体積平均粒子径）×100

【0023】

また、レーザー回折・散乱方式粒度分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製「L S 1 3 3 2 0」）及びユニバーサルリキッドサンプルモジュールによって行う場合、具体的には、粒子分散液0.1gを0.1重量%ノニオン性界面活性剤水溶液10m l中にタッチミキサー（ヤマト科学株式会社製、「T O U C H M I X E R M T − 3 1」）及び超音波洗浄器（株式会社ヴェルヴォークリーア製、「U L T R A S O N I C C L E A N E R V S − 1 5 0」）を用いて分散させ、分散液としたものを使用する。

測定は、ユニバーサルリキッドサンプルモジュール中でポンプ循環を行うことによって上記粒子を分散させた状態、かつ、超音波ユニット（U L M U L T R A S O N I C M O D U L E）を起動させた状態で行い、粒子の体積平均粒子径（体積基準の粒度分布における算術平均径）を算出する。測定条件を下記に示す。

なお、粒子の屈折率については、粒子を構成する重合体の屈折率を入力し測定を実施する。例えば、粒子を構成する重合体がポリメタクリル酸メチル又はポリメタクリル酸エチルである場合には、既知である屈折率1.495を入力し、粒子を構成する重合体がポリスチレンである場合には、既知である屈折率1.595を入力する。

媒体＝水

媒体の屈折率＝1.333

固体の屈折率＝粒子の屈折率（既知の屈折率）

P I D S 相対濃度：40～55%程度

【0024】

本発明の造孔材は、残存モノマー量が1.0%以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.3%以下であることによって、起泡性をさらに抑制することができる。

【0025】

本発明の造孔材は、分散性、低起泡性に優れるため、セラミック組成物用造孔材、金属用造孔材などとして好適に使用することができる。

【実施例】

【0026】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0027】

実施例1

ビーカー内にて、メチルメタクリレート14質量部にn-オクチルメルカプタン0.14質量部を混合した油相を作成した。先程とは異なるビーカーにて、イオン交換水78質量部と過硫酸カリウム0.2質量部を用意し、先程の油相を混合して70℃にて12時間ソープフリー重合を行った。得られた粒子の体積平均径は0.45 μmであった。この粒

10

20

30

40

50

子を種粒子Aとする。

次に新たなビーカーに、メチルメタクリレート9質量部とn-オクチルメルカプタン0.09質量部を混合した油層を作成した。先程とは異なるビーカーにて、イオン交換水80質量部と先程調整した種粒子Aスラリー6.25質量部と過硫酸カリウム0.045質量部を用意し、先程の油層を混合して70℃で12時間重合を行った。得られた粒子の体積平均粒子径は1.00μmであった。この粒子を種粒子Bとする。

次に新たなビーカーに、ビニル系単量体混合物としてメチルメタクリレート60質量部、エチレングリコールジメタクリレート30質量部、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸10質量部を添加し、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.6質量部とベンゾイルパーオキサイド0.4質量部を混合した。得られた混合物と、イオン交換水100質量部にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5質量部を加えたものを混合し、TKホモミキサー(プライミクス社製)により8000rpmで10分間処理することで、乳化液を得た。

この乳化液に先程得られた種粒子B4質量部を攪拌しながら加えた。3時間の攪拌の後、分散安定剤として、ポリビニルアルコール0.03質量部を溶解したイオン交換水200質量部を投入し、60℃で6時間攪拌しながら重合させ、その後105℃にて3時間反応させた。得られた粒子を濾過した後、12倍量のイオン交換水で洗浄し、60℃のオーブンにて乾燥して、粒度分布がシャープな粒子を得た。前記粒子の体積平均粒子径は4.2μm、CV値が8.9%、比重が1.2、残存モノマー(メタクリル酸メチル)量は0.02%であった。

【0028】

実施例2～7、10、比較例1～6

表1に記載の条件でシード粒子の作成を行い、ビニル系単量体混合物の組成を表2、3に記載のものとした以外は実施例1と同様にして調製した。

【0029】

実施例8

表1に記載の条件で種粒子の作成を行い、種粒子とビニル系単量体混合物の組成を表2に記載のものとし、分散安定剤として用いるポリビニルアルコールを0.05質量部とした以外は実施例1と同様にして調製した。

【0030】

実施例9

表1に記載の条件で種粒子の作成を行い、種粒子とビニル系単量体混合物の組成を表2に記載のものとし、分散安定剤として用いるポリビニルアルコールを使用せず、フッソファノールLO-529(東邦化学株式会社製)0.017質量部とラピゾールA-80(日油株式会社製)0.017質量部とした以外は実施例1と同様にして調製した。

【0031】

表1～3で使用した成分の詳細を示す。

MMA：メチルメタクリレート

n-OM：n-オクチルメルカプタン

NaSS：p-スチレンスルホン酸ナトリウム

AIBN：2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)

MAA：メタクリル酸

n-BMA：n-ブチルメタクリレート

HOMS：2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸(共栄社化学製「ライトエステルHOMS」)

HOAA：2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸(共栄社化学製「ライトアクリレート」)

HOB：2-ヒドロキシブチルメタクリレート(共栄社化学製「ライトエステルHOB(N)」)

St：スチレンモノマー

E G D M A : エチレングリコールジメタクリレート

5 0 P E P - 3 0 0 : ポリ (エチレングリコール-プロピレングリコール) モノメタクリレート (日油製「ブレンマー (登録商標) 5 0 P E P - 3 0 0」)

【0032】

(純水との混合試験)

底部に攪拌子を置いた200mlのビーカーにイオン交換水80mlを投入した。各実施例、比較例の造孔材0.8gを水面に浮かべ、300rpmにて30分間攪拌を実施した後の、イオン交換水への分散性及び起泡性を以下の基準により評価した。結果を表2、3に示す。

<分散性の評価基準>

10

◎：粒子投入後、すぐさま一次粒子に分散した。

○：粒子投入後、30分以内に一次粒子に分散した。

△：粒子投入後、30分経過しても凝集粒子が見られた。

×：粒子投入後、水面に粒子が浮かんで沈まなかった。

<起泡性の評価基準>

◎：粒子投入後、すぐさま水面から気泡がなくなった。

○：粒子投入後、30分以内に水面から気泡がなくなった。

△：粒子投入後、30分経過しても水面に僅かに気泡が存在していた。

×：粒子投入後、気泡が水面から全く消えなかった。

【0033】

20

表 1

		質量部				
		種粒子A	種粒子B	種粒子C	種粒子D	種粒子E
ビニル系単量体	MMA	14	9	14	14	30
	n-OM	0.14	0.09	0.14	0.14	0.6
	NaSS	-	-	-	-	0.21
種粒子		-	種粒子A 6.25	種粒子B 2.86	種粒子C 1.54	-
分散剤	ポリビニルアルコール	-	-	-	0.8	-
	ポリビニルピロリドン	-	-	0.48	-	-
開始剤	過硫酸カリウム	0.2	0.045	-	-	0.15
	AIBN	-	-	0.14	0.14	-
粒子径(μm)		0.45	1.00	2.5	7.05	0.20

【表 2】

表2

式ニ

質量部											
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ビニル系 単量体	MMA	60	90	65	90	65	-	30	60	65	30
	MAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	n-BMA	-	-	-	-	-	60	30	-	-	-
	HOMS	10	5	-	10	5	5	10	10	5	10
	HOAA	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
	HOB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	St	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	EGDMA	30	5	30	-	30	30	30	30	30	60
	50PEP-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	種粒子	B	B	A	C	B	B	B	D	E	B
粒子径(μm)	4.2	4.0	2.2	8.1	4.0	3.9	3.8	27	0.8	4.2	
CV値(%)	8.9	10.2	13.4	8.7	7.9	10.9	10.5	12.9	13.1	9.1	
比重	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
分散性	○	○	△	○	○	△	△	○	○	○	
起泡性	◎	◎~○	○	◎	◎~○	○	○	○	◎	◎~○	◎

【表 3】

表3		質量部					
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ビニル系 単量体	MMA	70	-	60	60	60	-
	MAA	-	10	10	-	-	-
	n-BMA	-	-	-	-	-	-
	HOMS	-	-	-	-	-	10
	HOAA	-	-	-	-	-	-
	HOB	-	-	-	10	-	-
	St	-	60	-	-	-	60
	EGDMA	30	30	30	30	30	30
	50PEP-300	-	-	-	-	10	-
	種粒子	B	B	B	B	B	B
	粒子径(μm)	4.1	3.8	3.8	4.1	4.2	3.9
	CV値(%)	7.6	12.1	11.1	8.1	9.8	11.8
	比重	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1
	分散性	×	×	×	△	△	△
	起泡性	△	△	○	△	△	△

【0036】

各実施例から、本発明の造孔材は、分散性及び低起泡性に優れていたことが分かる。一方、ビニル系単量体混合物中に（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体を含まない比較例 2、6 や、末端カルボキシル基を有する（メタ）アクリル単量体を含まない比較例 1、4、5 の造孔材は、分散性、低起泡性のいずれも低い評価であった。また、末端カルボキシル基を有する（メタ）アクリル単量体としてメタクリル酸のみを含有する比較例 3 の造孔材は、分散性について低い評価であった。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の造孔材は、セラミック組成物用造孔材、金属用造孔材などとして好適に使用することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-327482 (JP, A)
特開2012-136713 (JP, A)
国際公開第2002/072671 (WO, A1)
特開2010-043187 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 38/00
C08F 265/00
C08F 220/00
C08F 2/00