

## 明 細 書

発明の名称：スラリー組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、磁性体粉末の分散性及び分散安定性に優れるとともに、高い表面平滑性及び基材密着性を有するシートを作製可能なスラリー組成物に関する。

### 背景技術

[0002] ポリビニルアセタール樹脂は、強靱性、造膜性、顔料等の無機粉体、有機粉体の分散性、塗布面への接着性等に優れていることから、例えば、積層セラミックコンデンサを構成するセラミックグリーンシートや導電ペースト、インク、塗料、焼き付け用エナメル、ウォッシュプライマー等の用途に利用されている。

[0003] なかでも、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される。

まず、ポリビニルブチラール樹脂等のバインダー樹脂にセラミック原料粉末を加え、均一に混合することでスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物を、離型処理した支持体面に塗工する。これに加熱等を行うことで溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。次いで、得られたセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール樹脂等をバインダー樹脂として含有する導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製する。更に、脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

[0004] このようなバインダー樹脂について、特許文献1には、ポリビニルアルコール中に残存する酢酸ナトリウムから酢酸を生成し、得られた酢酸を触媒として、上記ポリビニルアルコールをアセタール化したポリビニルアセタール樹脂

脂を用いることで、周辺機器の金属腐食を防止できることが開示されている。

また、特許文献2には、特定の変性ポリビニルアルコールをアセトアルデヒド及びブチルアルデヒドによりアセタール化したポリビニルアセタール樹脂を用いることで、得られるシートの柔軟性及び熱融着性を高めることができることが開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3043106号公報

特許文献2：特許第3110146号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、フェライト類等の磁性体粉末は分散性に劣り、特許文献1及び2に記載のポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いた場合、スラリー組成物中で磁性体粉末が十分に分散しなかったり、経時で沈降が生じたりする等、分散性及び分散安定性に劣るという問題がある。また、このようなスラリー組成物を用いた場合、得られるシートの表面平滑性が悪く、また、基材密着力が小さいため、成形シートを加工する際に不具合が生じやすいという問題がある。

[0007] 本発明は、磁性体粉末の分散性及び分散安定性に優れるとともに、高い表面平滑性及び基材密着性を有するシートを作製可能なスラリー組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ポリビニルアセタール樹脂、磁性体粉末及びNaイオンを含有し、Naイオンの含有量が、ポリビニルアセタール樹脂に対して1000～3000 $\mu\text{g/g}$ であるスラリー組成物である。

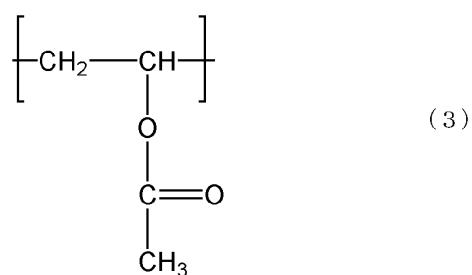
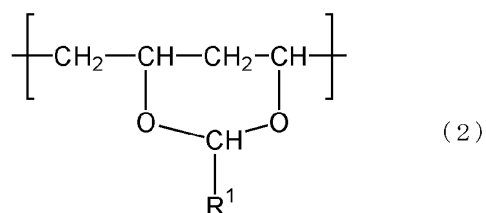
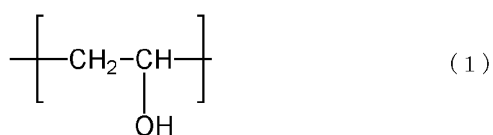
以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者は、鋭意検討の結果、バインダー樹脂としてポリビニルアセタール樹脂を用いるとともに、所定量のNaイオンを配合することで、磁性体粉末の分散性及び分散安定性を向上させることができ、高い表面平滑性と基材密着性とを有するシートを作製できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明のスラリー組成物は、ポリビニルアセタール樹脂を含有する。  
上記ポリビニルアセタール樹脂を含有することで、粉体の分散性、塗布面への接着性を向上させることができる。

[0011] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、少なくとも下記式（１）で表される水酸基を有する構成単位、下記式（２）で表されるアセタール基を有する構成単位、及び、下記式（３）で表されるアセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。

[0012] [化1]



[0013] 上記式（２）中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

[0014] 上記式（２）中、R<sup>1</sup>が炭素数１～２０のアルキル基である場合、該アルキル

基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

- [0015] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記式（１）で表される水酸基を有する構成単位の含有量（以下、「水酸基量」ともいう）の好ましい下限は43モル%、より好ましい下限は45モル%、更に好ましい下限は50モル%、好ましい上限は78モル%、より好ましい上限は75モル%、更に好ましい上限は70モル%である。

上記水酸基量は、ポリビニルアセタール樹脂の主鎖を構成する全単量体単位に対する、上記式（１）で表される水酸基を有する構成単位の割合を表す。

上記水酸基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

- [0016] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記式（２）で表されるアセタール基を有する構成単位の含有量（以下、「アセタール基量」ともいう）の好ましい下限は1モル%、より好ましい下限は2モル%、更に好ましい下限は6モル%、好ましい上限は50モル%、より好ましい上限は45モル%、更に好ましい上限は40モル%である。

上記アセタール基量が上記範囲であると樹脂の強靱性を高めることができる。

上記アセタール基量は、ポリビニルアセタール樹脂の主鎖を構成する全単量体単位に対する、上記式（２）で表されるアセタール基を有する構成単位の割合を表す。

なお、本明細書において、上記アセタール基量の計算方法としては、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基をアセタール化して得られるものであることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール基量を計算する。

上記アセタール基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

- [0017] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記式(3)で表されるアセチル基を有する構成単位の含有量(以下、「アセチル基量」ともいう)の好ましい下限は1モル%、より好ましい下限は2モル%、更に好ましい下限は3モル%、特に好ましい下限は6モル%、好ましい上限は20モル%、より好ましい上限は18モル%、更に好ましい上限は15モル%である。

上記アセチル基量が上記範囲であると、樹脂の強靱性を高めることができる。

上記アセチル基量は、ポリビニルアセタール樹脂の主鎖を構成する全単量体単位に対する、上記式(3)で表されるアセチル基を有する構成単位の割合を表す。

上記アセチル基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

- [0018] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、酸変性基を有する構成単位を有していてもよい。

上記酸変性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、マレイン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、及び、それらの塩等が挙げられる。なかでも、カルボキシル基が好ましい。

上記変性ポリビニルアセタール樹脂が上記酸変性基を有する構成単位を有することにより、エポキシ樹脂との相溶性を向上させて、高い機械的強度を実現することができる。

- [0019] 上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する炭素に側鎖としての酸変性基が直接結合した構造であってもよく、主鎖を構成する炭素にアルキレン基を介して酸変性基が結合した構造であってもよい。

- [0020] 上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造であってもよく、主鎖を構成する炭素に酸変性基が1つ結合した立体構造であってもよい。また、主鎖を構成する隣り合う炭素に酸変性基が1つずつ結合した立体構造であってもよく、主鎖を構成する隣り合う炭素のどちらか一方のみに酸変性基が結合した立体構造であってもよい。

い。なかでも、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造、又は、主鎖を構成する隣り合う炭素に酸変性基が1つずつ結合した立体構造を有することが好ましい。更に、立体障害を大きくして、エポキシ樹脂との組み合わせにより得られる硬化物の網目構造を広くすることができ、その結果、得られる硬化物の柔軟性を向上させることができることから、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造であることが好ましい。

[0021] また、上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する炭素に酸変性基が同一方向に結合したイソタクチック配置である立体構造を有するものであってもよく、主鎖を構成する炭素に酸変性基が交互に反対側に結合したシンジオタクチック配置である立体構造を有するものであってもよい。更に、上記酸変性基がランダムに結合したアタクチック配置である立体構造を有するものであってもよい。

[0022] 上記酸変性基を有する構成単位が、主鎖を構成する炭素にアルキレン基を介して酸変性基が結合した構造を有する場合、上記アルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基であることが更に好ましい。

[0023] 上記炭素数1～10のアルキレン基としては、直鎖状アルキレン基、分岐鎖状アルキレン基、環状アルキレン基が挙げられる。

上記直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、ビニレン基、n-プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

上記分岐鎖状アルキレン基としては、メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等が挙げられる。

上記環状アルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

なかでも、直鎖状アルキレン基が好ましく、メチレン基、ビニレン基、n-

プロピレン基がより好ましく、メチレン基、ビニレン基が更に好ましい。

[0024] 上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度の好ましい下限は200、好ましい上限は5000である。上記平均重合度が上記範囲内であると、得られる塗膜の機械的強度を十分に高めることができる。

上記平均重合度のより好ましい下限は300、より好ましい上限は4500である。

[0025] 本発明のスラリー組成物における上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は、好ましい下限が20重量%、より好ましい下限が25重量%、好ましい上限が65重量%、より好ましい上限が60重量%である。

[0026] 上記ポリビニルアセタール樹脂を作製する方法としては、例えば、酢酸ビニル等の単量体を重合して得られたポリ酢酸ビニル樹脂を酸またはアルカリを添加してケン化し、精製すること等によりNaイオン含有量を調整したポリビニルアルコール樹脂をアセタール化する方法等が挙げられる。

[0027] 上記アセタール化は、公知の方法を用いることができ、水溶媒中、水と水との相溶性のある有機溶媒との混合溶媒中、あるいは有機溶媒中で行うことが好ましい。

上記水との相溶性のある有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤を用いることができる。

上記有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤、芳香族有機溶剤、脂肪族エステル系溶剤、ケトン系溶剤、低級パラフィン系溶剤、エーテル系溶剤、アミド系溶剤、アミン系溶剤等が挙げられる。

上記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等が挙げられる。

上記芳香族有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、安息香酸メチル等が挙げられる。

上記脂肪族エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エ

チル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が挙げられる。

上記ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等が挙げられる。

上記低級パラフィン系溶剤としては、ヘキサン、ペンタン、オクタン、シクロヘキサン、デカン等が挙げられる。

上記エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

上記アミド系溶剤としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルテセトアミド、N－メチルピロリドン、アセトアニリド等が挙げられる。

上記アミン系溶剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、n－ブチルアミン、ジn－ブチルアミン、トリn－ブチルアミン、アニリン、N－メチルアニリン、N，N－ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。

これらは、単体で用いることもできるし、2種以上の溶媒を混合で用いることもできる。これらのなかでも、樹脂に対する溶解性及び精製時の簡易性の観点から、エタノール、n－プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0028] 上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

上記酸触媒は特に限定されず、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いられてもよく、2種以上の化合物を併用してもよい。なかでも、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。

[0029] 上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数1～10の鎖状

脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセタール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド等が挙げられる。

上記脂肪族アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ヘプチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、アミルアルデヒド等が挙げられる。

上記芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピオンアルデヒド等の芳香族アルデヒド等が挙げられる。

また、パラアルデヒド、メタアルデヒド等の環状の多量体等を用いることができる。

これらのアルデヒドは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルデヒドとしては、なかでも、アセタール化反応性に優れ、生成する樹脂に十分な内部可塑効果をもたらし、結果として良好な柔軟性を付与することができるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、パラアルデヒドが好ましい。また、耐衝撃性及び金属との接着性に特に優れる接着剤組成物を得られることから、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、パラアルデヒドがより好ましい。

[0030] 上記アルデヒドの添加量としては、目的とするポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量にあわせて適宜設定することができる。特に、ポリビニルアルコール100モル%に対して、60～95モル%、好ましくは65～90

モル%とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。

[0031] 本発明のスラリー組成物は、磁性体粉末を含有する。

上記磁性体粉末としては、例えば、金属粒子、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子等が挙げられる。

なお、磁性体粉末とは、磁性を帯びることが可能な物質をいい、一般的に反磁性体、常磁性体、又は強磁性体が挙げられる。磁性体粉末としては、強磁性体であることが好ましい。

[0032] 上記磁性体粉末として用いられる金属粒子としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、これらを含有する合金等からなるものが挙げられる。

上記合金としては、例えば、 $\text{Fe-Ni}$ 、 $\text{Fe-Co}$ 、 $\text{Fe-Cr}$ 、 $\text{Fe-Si}$ 、 $\text{Fe-Al}$ 、 $\text{Fe-Cr-Si}$ 、 $\text{Fe-Cr-Al}$ 、 $\text{Fe-Al-Si}$ 、 $\text{Fe-Pt}$ 等が挙げられる。

[0033] 上記金属酸化物としては、フェライトが好ましく、具体的には例えば、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cu-Zn}$ フェライト、 $\text{Ni-Zn}$ フェライト、 $\text{Mn-Zn}$ フェライト、 $\text{Ba}$ フェライト、 $\text{Ni-Cu-Zn}$ フェライト等を用いることができる。

[0034] 上記金属窒化物としては、例えば、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 等が挙げられる。

[0035] 上記磁性体粉末の形状としては、例えば、球状、楕円体、円盤、針状、棒状、扁平状、テトラポット状、多孔質状、ポーラス状等が挙げられる。なかでも、分散性等の観点から、球状が好ましい。

[0036] 上記磁性体粉末は、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。上記磁性体粉末をシランカップリング剤で表面処理することにより、上記磁性体粉末を多量に配合した場合でも磁性体粉末同士の凝集を抑制することができる。

[0037] 上記シランカップリング剤としては、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のメタクリルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピエトキシシラン等のメルカプトシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のアルキルシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0038] 上記磁性体粉末をシランカップリング剤で表面処理する方法としては、例えば、上記磁性体粉末が分散している溶液中で処理する湿式法、上記磁性体粉末を粉体のまま直接処理する乾式法、上記磁性体粉末が樹脂中に分散している樹脂組成物中で処理するインテグラルブレンド法等が挙げられる。なかでも、磁性体粉末の凝集を抑制する観点から、湿式法が好ましい。

[0039] 上記磁性体粉末の平均粒子径の好ましい下限は0.1  $\mu\text{m}$ 、好ましい上限は100  $\mu\text{m}$ である。

上記磁性体粉末の平均粒子径が上記範囲であると、基材密着性をより向上させることができる。

上記磁性体粉末の平均粒子径のより好ましい下限は $0.5\ \mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $70\ \mu\text{m}$ である。

上記平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置等により測定することができる。

[0040] 本発明のスラリー組成物における上記磁性体粉末の含有量は、好ましい下限が5重量%、より好ましい下限が10重量%、好ましい上限が40重量%、より好ましい上限が35重量%である。

[0041] 本発明のスラリー組成物は、Naイオンを含有する。

上記Naイオンの含有量は、ポリビニルアセタール樹脂に対して $1000\sim 3000\ \mu\text{g/g}$ である。

上記Naイオンを上記範囲で含むことにより、分散性に劣る磁性体粉末を用いた場合でも、高い分散性及び分散安定性を有するスラリー組成物とすることができ、得られるシートの表面平滑性、基材密着性を高めることができる。

上記Naイオンの含有量は、ポリビニルアセタール樹脂に対して $1000\ \mu\text{g/g}$ 以上であることが好ましく、 $1200\ \mu\text{g/g}$ 以上であることがより好ましく、 $3000\ \mu\text{g/g}$ 以下であることが好ましく、 $2800\ \mu\text{g/g}$ 以下であることがより好ましい。

上記Naイオンの含有量は、例えば、原子吸光測定法により測定することができる。

[0042] 上記スラリー組成物におけるNaイオンの含有量を調整する方法としては、例えば、バインダー樹脂であるポリビニルアセタール樹脂の原料となるポリビニルアセタール樹脂中に残存するNaイオンの含有量を調製する方法、アセタール化反応後の中和の後に精製する方法、アセタール化反応時や反応後にNaClを添加する方法等が挙げられる。

[0043] 本発明のスラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル樹

脂、エチルセルロース等のポリビニルアセタール樹脂以外の樹脂を含有していてもよい。

[0044] 更に、本発明のスラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

[0045] 本発明のスラリー組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、Naイオン含有量を調整した原料ポリビニルアルコールをアセタール化したポリビニルアセタール樹脂と、磁性体粉末と、有機溶剤等とを混合して脱泡する方法等が挙げられる。また、アセタール化後の精製やアセタール化反応時のNaClの添加等によりNaイオン含有量を調整したポリビニルアセタール樹脂と、磁性体粉末と、有機溶剤等とを混合して脱泡する方法等が挙げられる。

### 発明の効果

[0046] 本発明によれば、磁性体粉末の分散性及び分散安定性に優れるとともに、高い表面平滑性及び基材密着性を有するシートを作製可能なスラリー組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0047] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0048] (実施例1)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度300)500gを純水2500gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸10gを添加した後、液温を5℃に下げてアセトアルデヒド75gを添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。液温を65℃、5時間保持して反応を完了させ、水酸化ナトリウム水溶液40gを加えて中和反応を行った。その後、純水5000gを加え、攪拌した後、デカンテーションにより水5000gを除去した。更に、純水5000gを加え、攪拌した

後、デカンテーションにより水を除去する工程を合計3回繰り返した。その後イオン交換水を用いて樹脂の固形分率を20%に調整しNaClを3.6g添加し溶解させて、ポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂について、 $^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール基量、水酸基量、アセチル基量を測定したところ、結果は表1の通りであった。

また、Naイオンの含有量は、後述する原子吸光測定法により測定した。具体的には、ポリビニルアセタール樹脂を酸分解処理後、希釈調整し、VARIAN社製「AA240FS」を用いてフレイム法により測定した。その結果、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は、ポリビニルアセタール樹脂に対して $1200\mu\text{g/g}$ であった。

[0049]（スラリー組成物の作製）

得られたポリビニルアセタール樹脂50gに対して、イオン交換水21.4g、磁性体粉末としてフェライト28g、可塑剤としてグリセリン0.6gを添加し、プライミクス製ディスパーを用いて1200rpmで1.5時間攪拌後、シンキー社製泡取練太郎にて1000rpmで30分間脱泡し、スラリー組成物を作製した。なお、フェライトとしては、Ni-Cu-Znフェライト（形状：球状、平均粒子径： $30\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0050]（実施例2）

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ケン化度88モル%、平均重合度600のポリビニルアルコール樹脂を用い、NaClの添加量を6gに変更した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は $2000\mu\text{g/g}$ であった。

[0051] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0052]（実施例3）

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、NaClの添加量を8.4 gとした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2800  $\mu\text{g/g}$ であった。

[0053] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0054] (実施例4)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度88モル%、平均重合度4500のポリビニルアルコール樹脂を用い、固形分率を10%に調整しNaClを3.6 g添加した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は1200  $\mu\text{g/g}$ であった。

[0055] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0056] (実施例5)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度88モル%、平均重合度4500のポリビニルアルコール樹脂を用い、固形分率を10%に調整しNaClを8.4 g添加した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2800  $\mu\text{g/g}$ であった。

[0057] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0058] (実施例6)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度88モル%、平均重合度3000のポリビニルアルコール樹脂を用い、固形分率を10%に調整しNaClを6g添加した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0059] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0060] (実施例7)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度88モル%、平均重合度600のポリビニルアルコール樹脂を用い、アセトアルデヒドの添加量を150g、NaClの添加量を6gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0061] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0062] (実施例8)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度80モル%、平均重合度600のポリビニルアルコール樹脂を用い、アセトアルデヒドの添加量を5g、NaClの添加量を6gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0063] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

## [0064] (実施例 9)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度 80 モル%、平均重合度 600 のポリビニルアルコール樹脂を用い、NaCl の添加量を 6 g に変更とした以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表 1 の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存している Na イオンの含有量は  $2000 \mu\text{g/g}$  であった。

[0065] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリー組成物を得た。

## [0066] (実施例 10)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度 99.9 モル%、平均重合度 600 のポリビニルアルコール樹脂を用い、NaCl の添加量を 6 g に変更とした以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表 1 の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存している Na イオンの含有量は  $2000 \mu\text{g/g}$  であった。

[0067] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリー組成物を得た。

## [0068] (実施例 11)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度 88 モル%、平均重合度 3000 のポリビニルアルコール樹脂を用い、固形分率を 10% に調整し NaCl を 6 g 添加した以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表 1 の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存している Na イオンの含有量は  $2000 \mu\text{g/g}$  であった。

[0069] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリー組成物を得た。

## [0070] (実施例 12)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度88モル%、平均重合度5200のポリビニルアルコール樹脂を用い、固形分率を10%に調整しNaClを6g添加した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0071] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0072] (実施例13)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度78モル%、平均重合度600のポリビニルアルコール樹脂を用い、NaClの添加量を6gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0073] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0074] (実施例14)

磁性体粉末としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた以外は実施例2と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0075] (実施例15)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度88モル%、平均重合度600のポリビニルアルコール樹脂を用い、アセトアルデヒドに変えてn-ブチルアルデヒドを40g添加し、NaClの添加量を6gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0076] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0077] (実施例 1 6)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度 80.5 モル%、平均重合度 600 のポリビニルアルコール樹脂を用い、アセトアルデヒドの添加量を 2 g、NaCl の添加量を 6 g に変更とした以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表 1 の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存している Na イオンの含有量は 200  $\mu\text{g/g}$  であった。

[0078] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0079] (実施例 1 7)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度 95 モル%、平均重合度 600 のポリビニルアルコール樹脂を用い、アセトアルデヒドの添加量を 170 g、NaCl の添加量を 6 g に変更とした以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表 1 の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存している Na イオンの含有量は 200  $\mu\text{g/g}$  であった。

[0080] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0081] (実施例 1 8)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度 97 モル%、平均重合度 600 のポリビニルアルコール樹脂を用い、NaCl の添加量を 6 g に変更とした以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表 1 の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存し

ているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0082] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0083] (実施例19)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ケン化度85モル%、平均重合度600のポリビニルアルコール樹脂を用い、NaClの添加量を6gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は2000 $\mu$ g/gであった。

[0084] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0085] (実施例20)

磁性体粉末としてアルミニウム粉末を用いた以外は実施例2と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0086] (比較例1)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、NaClの添加量を9.6gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存しているNaイオンの含有量は3200 $\mu$ g/gであった。

[0087] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0088] (比較例2)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、NaClの添加量を2.4gに変更とした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量は表1の通りであった。また、ポリビニルアセタール樹脂中に残存

しているNaイオンの含有量 $800\mu\text{g/g}$ であった。

[0089] 得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてスラリー組成物を得た。

[0090] <評価>

実施例及び比較例で得られたスラリー組成物について以下の評価を行った。  
結果を表1に示した。

[0091] (1) スラリー評価

(1-1) 粒度分布

得られた水系炭素材料組成物を超音波分散機（エスエヌディ社製「US-303」）にて10分間攪拌した。その後、レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所社製「KA-910」）を用いて粒度分布測定を行い、D50粒子径を測定した。また、23℃で1週間放置した後のD50粒子径についても同様に測定した。更にD50粒子径の変化率を算出して以下の基準で評価した。

A：変化率が30%未満であった。

B：変化率が30%以上、60%未満であった。

C：変化率が60%以上、100%未満であった。

D：変化率が100%以上であった。

粒度分布の変化率が少ないと分散性と貯蔵安定性に優れているといえる。

[0092] (1-2) 沈降試験

得られた水系炭素材料組成物の固形分率を測定後、株式会社コクサン社製、遠心機H-18Fを用いて、3000rpmで30分遠心分離を行い、上澄み90体積%を採取して固形分率を測定することにより遠心分離前との固形分率の変化率を算出して、沈降特性を以下の基準で評価した。

A：遠心分離前後で変化率が95%以上であった。

B：遠心分離前後で変化率が95%未満90%以上であった。

C：遠心分離前後で変化率が90%未満85%以上であった。

D：遠心分離前後で変化率が85%未満であった。

沈降特性が良好であると貯蔵安定性に優れているといえる。

[0093] (2) シート評価

(磁性体シートの作製)

離型処理されたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に得られたスラリー組成物を乾燥後の膜厚が  $20\text{ }\mu\text{m}$  となるように塗工し、乾燥して PET フィルムから剥離して磁性体シートを作製した。

[0094] (2-1) 平均表面粗さ  $R_a$

得られた磁性体シートについて、JIS B 0601 (1994) に基づいて平均表面粗さ  $R_a$  を測定し、以下の基準で評価した。

A :  $R_a$  が  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  未満であった。

B :  $R_a$  が  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$  未満であった。

C :  $R_a$  が  $0.6\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$  未満であった。

D :  $R_a$  が  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  超であった。

表面粗さ  $R_a$  が低い値であると円滑性や接着性に優れているといえる。

[0095] (2-2) シート強度

得られた磁性体シートについて、JIS K 7113 に準拠して、引張試験機 (島津製作所社製、AUTOGRAPH AGS-J) を用い、引張速度  $20\text{ mm/分}$  の条件にて破断点伸度 (%) を測定し、以下の基準で評価した。

A : 破断点伸度が  $25\%$  以上  $45\%$  以下であった。

B : 破断点伸度が  $15\%$  以上  $25\%$  未満、又は、 $45\%$  超  $50\%$  以下であった。

C : 破断点伸度が  $10\%$  以上  $15\%$  未満、又は、 $50\%$  超  $55\%$  以下であった。

D : 破断点伸度が  $10\%$  未満、又は、 $55\%$  超であった。

[0096] (2-3) 接着性

フロートガラス上に得られたスラリー組成物を乾燥後の膜厚が  $20\text{ }\mu\text{m}$  となるように塗工し、乾燥させて接着性測定用サンプルを作製した。

得られた測定用サンプルについて、J I S K 5 4 0 0 の碁盤目試験を用いて接着性を以下の基準で評価した。

A : どの格子の目もはがれがなかった。

B : カットの交差点に小さな剥がれあり、格子の目のはがれは全体の10%未満であった。

C : カットの線に沿って部分的にはがれており、格子の目のはがれは全体の10%以上30%未満であった。

D : カットの線に沿って部分的又は全面的にはがれており、格子の目のはがれは全体の30%以上であった。

[0097]

[表1]

| スラリー組成物  |              |              |            |              |         |                    |      |                                |      |       |                |            |        |      | 評価    |   |  |  |
|----------|--------------|--------------|------------|--------------|---------|--------------------|------|--------------------------------|------|-------|----------------|------------|--------|------|-------|---|--|--|
| ポリアクリル樹脂 |              |              |            |              |         |                    |      |                                |      | 磁性体粉末 |                |            | スラリー評価 |      | シート評価 |   |  |  |
| 平均重合度    | アクリル基量 (wt%) | アクリル基量 (wt%) | 水酸基量 (wt%) | アクリル基量 (wt%) | 含有量 (g) | Naイオン含有量 (μg/樹脂1g) | 種類   | 添加量 (g)                        | 粒度分布 | 沈降試験  | 平均表面粗さ Ra (μm) | シート強度      |        | 接着性  |       |   |  |  |
|          |              |              |            |              |         |                    |      |                                |      |       |                | 破断点伸び度 (%) |        |      |       |   |  |  |
| 実施例1     | 300          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 1200 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.894      | C      | 23.4 | B     | C |  |  |
| 実施例2     | 600          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.395      | B      | 29.9 | A     | B |  |  |
| 実施例3     | 300          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2800 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | B              | 0.757      | C      | 40.4 | A     | B |  |  |
| 実施例4     | 4500         | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 1200 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | C     | C              | 0.887      | C      | 38.6 | A     | B |  |  |
| 実施例5     | 4500         | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2800 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | C     | C              | 0.863      | C      | 46.9 | B     | A |  |  |
| 実施例6     | 3000         | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | B     | B              | 0.542      | B      | 32.3 | A     | B |  |  |
| 実施例7     | 600          | 45.0         | -          | 43.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.896      | C      | 47.3 | B     | A |  |  |
| 実施例8     | 600          | 2.0          | -          | 78.0         | 20.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.246      | A      | 16.5 | B     | C |  |  |
| 実施例9     | 600          | 29.0         | -          | 51.0         | 20.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.446      | B      | 37.2 | A     | B |  |  |
| 実施例10    | 600          | 29.0         | -          | 70.9         | 0.1     | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.496      | B      | 12.3 | C     | C |  |  |
| 実施例11    | 3000         | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | B     | B              | 0.555      | B      | 42.8 | B     | B |  |  |
| 実施例12    | 5200         | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | C     | C              | 1.150      | C      | 53.7 | C     | B |  |  |
| 実施例13    | 600          | 29.0         | -          | 49.0         | 22.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 1.089      | C      | 54.5 | C     | B |  |  |
| 実施例14    | 600          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | 28   | A     | A              | 0.498      | B      | 31.0 | A     | B |  |  |
| 実施例15    | 600          | -            | 6.0        | 82.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | B     | B              | 0.478      | B      | 40.2 | A     | B |  |  |
| 実施例16    | 600          | 0.5          | -          | 80.0         | 19.5    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | B     | B              | 0.346      | B      | 10.1 | C     | C |  |  |
| 実施例17    | 600          | 55.0         | -          | 40.0         | 5.0     | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | B     | B              | 0.962      | C      | 50.2 | C     | C |  |  |
| 実施例18    | 600          | 29.0         | -          | 68.0         | 3.0     | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.480      | B      | 17.2 | B     | B |  |  |
| 実施例19    | 600          | 29.0         | -          | 56.0         | 15.0    | 50                 | 2000 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | A     | A              | 0.382      | B      | 31.3 | A     | B |  |  |
| 実施例20    | 600          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 2000 | アルミニウム粉末                       | 28   | C     | C              | 0.918      | C      | 51.3 | C     | C |  |  |
| 比較例1     | 600          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 3200 | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | D     | D              | 1.204      | D      | 56.3 | D     | D |  |  |
| 比較例2     | 600          | 29.0         | -          | 59.0         | 12.0    | 50                 | 800  | Ni-Cu-Znフェライト                  | 28   | D     | D              | 1.571      | D      | 6.6  | D     | D |  |  |

### 産業上の利用可能性

[0098] 本発明によれば、磁性体粉末の分散性及び分散安定性に優れるとともに、高い表面平滑性及び基材密着性を有するシートを作製可能なスラリー組成物を提供することができる。