

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月26日(26.03.2015)

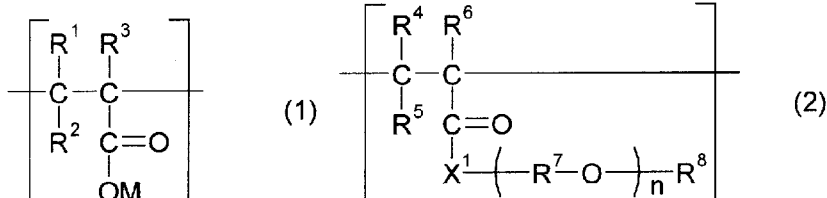


(10) 国際公開番号
WO 2015/041226 A1

- (51) 国際特許分類:
B01F 17/52 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
B01F 17/42 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074492
- (22) 国際出願日: 2014年9月17日(17.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-192586 2013年9月18日(18.09.2013) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社(KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田宏之(YOSHIDA Hiroyuki).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER DISPERSANT FOR INORGANIC PIGMENT

(54) 発明の名称: 無機顔料用高分子分散剤



(57) Abstract: Provided is a polymer dispersant for an inorganic pigment, with which it is possible to produce a ceramic sheet having excellent sheet detachability and inorganic pigment dispersability. One embodiment of the present invention relates to a polymer dispersant for an inorganic pigment used in a non-aqueous solvent, said polymer dispersant including a copolymer that contains, in total constituent units, 1 mass% to 45 mass% inclusive of a constituent unit (a) represented by formula (1), and 55 mass% to 99 mass% inclusive of a constituent unit (b) represented by formula (2).

(57) 要約: 無機顔料の分散性とシート剥離性に優れるセラミックシートを製造可能な無機顔料用高分子分散剤を提供する。一実施形態において、全構成単位中、式(1)で表される構成単位(a)を1質量%以上45質量%以下、及び、式(2)で表される構成単位(b)を55質量%以上99質量%以下含有する共重合体を含み、非水系溶媒中で用いる無機顔料用高分子分散剤に関する。

WO 2015/041226 A1

明 細 書

発明の名称：無機顔料用高分子分散剤

技術分野

[0001] 本発明は、無機顔料用高分子分散剤、それを用いた分散方法及びスラリー組成物に関する。

背景技術

[0002] 無機顔料を使うファインセラミック分野等においては、ナノスケールの微細構造を制御することで、小型化、高速化、低消費電力、高効率化、高容量化を実現する試みがなされている。

[0003] 特許文献1は、無機微粒子を含有する無機微粒子分散ペースト組成物に用いられるバインダー樹脂を開示する。

特許文献2は、酸基を有する構成単位及びマクロモノマーを有する構成単位等を含む3つの構成単位からなる無機顔料用高分子分散剤を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-144079号公報

特許文献2：WO2010/024186明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非水系における塩基性無機顔料のナノ分散技術への要求は高く、分散剤の性能のさらなる改善が求められている。積層セラミックコンデンサに用いられるグリーンシートに代表されるセラミックシートにおいても、シートの薄膜化に伴い、スラリー塗工後のセラミックシートの剥離性（以下、「シート剥離性」ともいう）等のハンドリング性の改善が求められている。特許文献1は、エチレンオキサイド繰り返し数が90であるポリエチレングリコール鎖を含有するメタクリル酸エステル共重合物をバインダー樹脂として使用することに言及している。しかしながら、同文献は、無機顔料用高分子分散剤

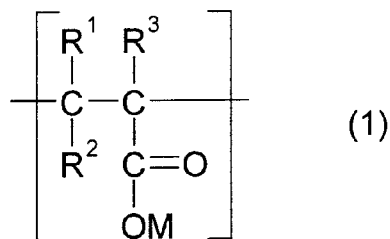
ではなく、無機顔料用バインダー樹脂に関し、無機顔料の分散には不十分であると考えられる。他方、特許文献2は、チタン酸バリウム粒子を高分散する分散剤として、平均付加モル数が2.3であるポリエチレングリコールを含有する高分子分散剤に言及している。しかしながら、シート剥離性にはさらなる向上の余地がある。

[0006] よって、本発明は、一態様において、無機顔料の分散性とシート剥離性に優れるセラミックシートを製造可能な無機顔料用高分子分散剤を提供する。

課題を解決するための手段

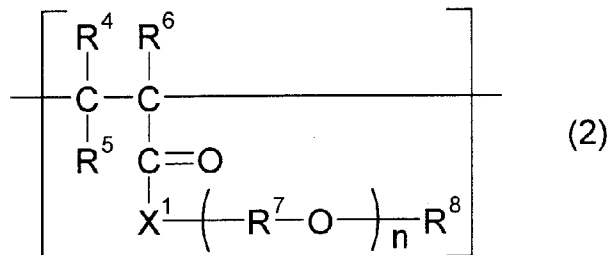
[0007] 本発明は、一態様において、全構成単位中、式(1)で表される構成単位(a)を1質量%以上4.5質量%以下、及び、式(2)で表される構成単位(b)を5.5質量%以上9.9質量%以下含有する共重合体(以下、「本発明の共重合体」ともいう)を含み、非水系溶媒中で用いる無機顔料用高分子分散剤(以下、「本発明の分散剤」ともいう)に関する。

[0008] [化1]



[式(1)中、R¹、R²、及びR³は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、Mは水素原子又は陽イオンを示す。]

[化2]



[式(2)中、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁸は同一又は異なり、水素原子、メチル基

又はエチル基を示し、 R^7 は炭素数2以上4以下の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 X^1 は酸素原子又はNHを示し、 n は $-R^7-O-$ 基の平均付加モル数であって50を超え140以下の数を示す。]

[0009] 本発明は、その他の態様において、本発明の無機顔料用高分子分散剤を用いて塩基性無機顔料を分散する方法に関する。

[0010] 本発明はさらに、その他の態様において、非水系溶媒、塩基性無機顔料、及び本発明の無機顔料用高分子分散剤を含有するスラリー組成物（以下、「本発明のスラリー組成物」ともいう）に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の無機顔料用高分子分散剤は、一又は複数の実施形態において、無機顔料粒子を非水系溶媒中で高分散しつつ、かつ該分散剤を含有するスラリー組成物から形成されたセラミックシートを離型フィルムから剥離する際の剥離力が低減できるという効果を奏しうる。これにより、一又は複数の実施形態において、本発明は、セラミックシートのハンドリングを容易にする効果を奏しうる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者は、式(1)で表される酸基を有する構成単位(a)及び式(2)で表される構成単位(b)を含有する共重合体において、各構成単位を所定の割合で存在させることにより、非水系溶媒中において無機顔料の良好な分散性を実現できること、及び、シート剥離性を向上できることを見出した。本開示において、「無機顔料の良好な分散性を実現する」とは、一又は複数の実施形態において、無機顔料を一次粒子径の状態又はそれに近い状態で分散でき、さらにバインダー樹脂を添加しても、良好な分散性が維持できることをいう。本開示において、「シート剥離性の向上」とは、一又は複数の実施形態において、無機顔料と高分子分散剤とを含むスラリー組成物から形成されたセラミックシートを離型フィルムから剥離する際の剥離力が低減されることをいう。

[0013] 非水系溶媒中の無機顔料の良好な分散性を実現できるメカニズムの詳細は

不明であるが以下のことが推定される。まず、本発明の分散剤中の共重合体の構成単位（a）が主として無機顔料表面へ強く吸着することで、該共重合体が無機顔料表面から脱離することが抑制され、共重合体が無機顔料表面を被覆することができる。そして、該共重合体の構成単位（b）が、主として無機顔料粒子間に強い立体的斥力をもたらすため、無機顔料粒子同士の凝集やその後のバインダー樹脂との相互作用を軽減できるために、分散性が向上すると考えられる。

シート剥離性を向上できるメカニズムの詳細は不明であるが以下のことが推定される。すなわち、該共重合体の構成単位（b）が有する長鎖アルキレンオキシド基が、疎水性の高い離型フィルムとの界面に作用することによって、セラミックシートと離型フィルムとの相互作用が弱められる。これにより、シート剥離性が改善し、セラミックシートのハンドリング性も向上すると考えられる。

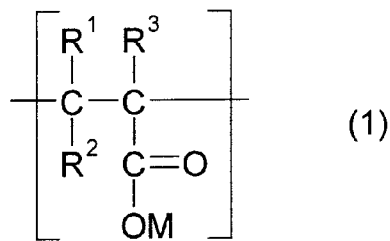
但し、これらは推定であって、本発明は、これらメカニズムに限定されない。

[0014] 本発明の分散剤は、一又は複数の実施形態において、本発明の共重合体からなる。本発明の分散剤は、一又は複数の実施形態において、本発明の共重合体を含み、さらにその他の成分を含みうる。その他の成分は、限定されない一又は複数の実施形態において、溶媒、可塑剤、帯電防止剤、バインダー樹脂等が挙げられる。

[0015] [構成単位（a）]

本発明の共重合体における構成単位（a）は、式（1）で表される構成単位である。構成単位（a）は中和可能な酸性基を有するものであり、無機顔料表面へ強く吸着することで、共重合体が無機顔料表面から脱離することを抑制する働きを有すると考えられる。

[化3]



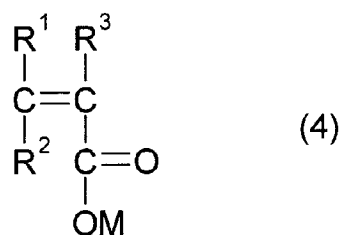
式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 M は水素原子又は陽イオンを示す。

[0016] 無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点並びに共重合体への構成単位(a)の導入の容易性の観点から、 R^1 及び R^2 は、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子であり、 R^3 は、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくはメチル基である。 M の陽イオンとしては、一又は複数の実施形態において、アンモニウム、有機アンモニウム等が挙げられる。 M は、上述と同様の観点から、好ましくは水素原子である。

[0017] 構成単位(a)としては、カルボキシ基を有するモノマー(以下、「モノマー(a)」ともいう)由来の構成単位や、重合後にカルボキシ基を導入して得られる構成単位等が挙げられ、製造容易性の観点から、好ましくはモノマー(a)由来の構成単位である。構成単位(a)は、製造容易性の観点から、好ましくは、構成単位(b)を形成するモノマーと共重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーに由来する、構成単位である。

[0018] モノマー(a)としては、無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点から、好ましくは式(4)で表されるモノマーである。

[化4]



式(4)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 M は水素原子又は陽イオンを示す。

[0019] 式(4)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び M は、一又は複数の実施形態において、上述の構成単位(a)と同様である。

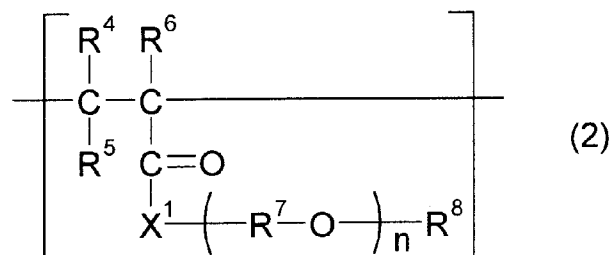
[0020] モノマー(a)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等が挙げられ、無機顔料の分散性向上、及び共重合体への構成単位(a)の導入の容易性の観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸、より好ましくはメタクリル酸である。本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種を意味する。

[0021] 本発明の共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(a)の割合は、無機顔料への吸着率を高くし、無機顔料の分散性を向上する点から、1質量%以上であり、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、同様の観点から、45質量%以下であって、好ましくは35質量%以下、より好ましくは24質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である。

[0022] [構成単位(b)]

本発明の共重合体における構成単位(b)は、式(2)で表される構成単位である。構成単位(b)は非イオン性であり、無機顔料粒子間に強い立体的斥力をもたらし、無機顔料粒子同士の凝集を抑制するとともに、セラミックシートと離型フィルムとの相互作用を低減し、剥離性を向上させる効果を発現すると考えられる。

[化5]



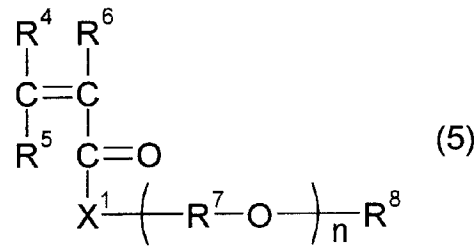
[0023] 式(2)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^8 は同一又は異なり、水素原子、メチル基

又はエチル基を示し、 R^7 は炭素数2以上4以下の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 X^1 は酸素原子又はNHを示し、 n は $-R^7-O-$ 基の平均付加モル数であって50を超え140以下の数を示す。無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点並びに共重合体への構成単位(b)の導入の容易性の観点から、 R^4 及び R^5 は好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子であり、 R^6 は、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくはメチル基であり、 R^7 は好ましくはエチレン基又はプロピレン基、より好ましくはエチレン基であり、 R^8 は、好ましくはメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基であり、 X^1 は好ましくは酸素原子である。無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点から、 n は50を超え、好ましくは51以上、より好ましくは58以上、更に好ましくは72以上、更により好ましくは88以上、更により好ましくは110以上であり、製造容易性の観点から、 n は140以下であり、好ましくは130以下である。

[0024] 構成単位(b)としては、非イオン性基を有するモノマー(以下、「モノマー(b)」ともいう)由来の構成単位や、重合後に非イオン性基を導入して得られる構成単位等が挙げられ、製造容易性の観点から、好ましくはモノマー(b)由来の構成単位である。非イオン性基としては、例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基が挙げられる。構成単位(b)は、製造容易性の観点から、好ましくは、構成単位(a)を形成するモノマーと共重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーに由来する、構成単位である。

[0025] モノマー(b)としては、無機顔料の分散性向上、分散の安定性及びシート剥離性の向上の観点から、好ましくは式(5)で表されるモノマーである。

[化6]



[0026] 式(5)中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、X¹、及びnは、一又は複数の実施形態において、上述の構成単位(b)と同様である。

[0027] モノマー(b)としては、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、エトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、3-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらの中でも、無機顔料の分散性向上、分散の安定性及びシート剥離性の観点から、好ましくはメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、より好ましくはメトキシポリエチレングリコールメタクリレートである。本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を意味する。同様に、「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミド及びメタクリルアミドから選ばれる少なくとも1種を意味する。

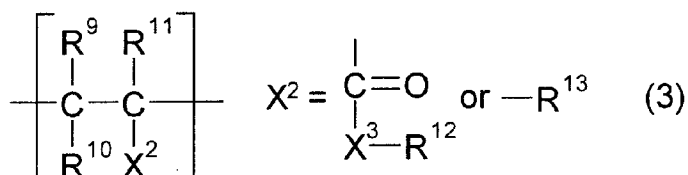
[0028] 本発明の共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(b)の割合は、無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点から、55質量%以上であり、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上であり、同様の観点から、99質量%以下であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは87質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。

[0029] 本発明の共重合体における構成単位 (a) の構成単位 (b) に対する質量比 (構成単位 (a) / 構成単位 (b)) は、無機顔料の分散性及び剥離性向上の観点から、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.12 以上、更に好ましくは 0.16 以上、更により好ましくは 0.19 以上であり、無機顔料の分散性向上の観点から、好ましくは 0.50 以下、より好ましくは 0.35 以下、更に好ましくは 0.28 以下であり、剥離性向上の観点から、更により好ましくは 0.24 以下である。

[0030] [構成単位 (c)]

本発明の共重合体は、分散性向上の観点から、好ましくはさらに、構成単位 (c) を含有する。構成単位 (c) は、一又は複数の実施形態において、式 (3) で表される構成単位である。構成単位 (c) は疎水性であり、共重合体が非水系溶媒中へ再溶出することを抑制すると考えられる。

[化7]



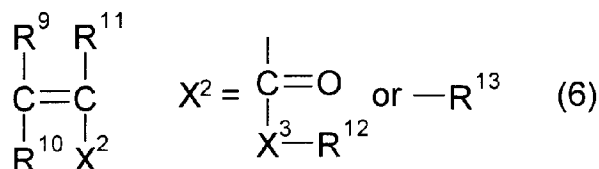
[0031] 式 (3) において、 R^9 、 R^{10} 、及び R^{11} は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 X^3 は酸素原子又は NH を示し、 R^{12} 及び R^{13} は炭素数 1 以上 30 以下の炭化水素基を示す。無機顔料の分散性向上及び共重合体への構成単位 (c) の導入の容易性の観点から、 R^9 及び R^{10} は、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子であり、 R^{11} は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、 X^3 は、好ましくは酸素原子であり、 R^{12} は好ましくはアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{12} の炭素数は、1 以上であり、好ましくは 22 以下、より好ましくは 18 以下である。 R^{12} としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基、ベヘニル基等が挙げられる。同様の観点から、 R^{13} は、好ましくはフェニル基又は炭素

数 1 以上 2 2 以下のアルキル基である。

構成単位 (c) としては、後述のモノマー (c) 由来の構成単位が挙げられ、分散性及び剥離性向上の観点から、好ましくはアルキル (メタ) アクリレート由来の構成単位、より好ましくはメチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート及びステアリルアクリレートからなる群より選ばれる 1 種以上に由来する構成単位、更に好ましくはメチルメタクリレートに由来する構成単位である。

[0032] 構成単位 (c) としては、共重合体への構成単位 (c) の導入の容易性の観点から、好ましくは式 (6) で表されるモノマー (以下「モノマー (c)」ともいう) に由来する構成単位である。

[化8]



[0033] 式 (6) 中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び X^3 は、一又は複数の実施形態において、上述の構成単位 (c) と同様である。

[0034] モノマー (c) としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート；ブチル (メタ) アクリルアミド、オクチル (メタ) アクリルアミド、ラウリル (メタ) アクリルアミド、ステアリル (メタ) アクリルアミド、ベヘニル (メタ) アクリルアミド等のアルキル (メタ) アクリルアミド；1-デセン、1-オクタデセン等の α -オレフィン；及びスチレン等が挙げられる。

これらの中でも、分散安定性の観点から、好ましくはアルキル (メタ) アクリレート及びスチレン、より好ましくはメチル (メタ) アクリレート及びステアリル (メタ) アクリレートであり、分散性及び剥離性向上の観点から

、更に好ましくはメチル（メタ）アクリレート、更により好ましくはメチルメタクリレートである。

[0035] 本発明の共重合体を構成する全構成単位中の構成単位（c）の割合は、無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点から、好ましくは0質量%以上、より好ましくは3質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、同様の観点から、好ましくは35質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である。

[0036] 本発明の共重合体における構成単位（c）の構成単位（b）に対する質量比（構成単位（c）／構成単位（b））は、無機顔料の分散性向上の観点から、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.06以上、更に好ましくは0.10以上、更により好ましくは0.18以上であり、同様の観点から、好ましくは0.70以下、より好ましくは0.60以下、更に好ましくは0.50以下、更により好ましくは0.25以下である。

[0037] [その他の構成単位]

本発明の共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位（a）、（b）及び（c）以外のその他の構成単位を含んでもよい。本発明の共重合体を構成する全構成単位中の、前記その他の構成単位の割合は、本発明の効果発現させる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0038] [無機顔料用高分子分散剤中の共重合体の調製]

本発明の共重合体は、例えば、モノマー（a）、モノマー（b）、必要に応じてモノマー（c）を含むモノマー成分を溶液重合法で重合させる等、公知の方法で得ることができる。本発明の一実施形態において、構成単位（a）の全構成単位中の質量比は、重合に用いる全モノマー成分に対するモノマー（a）と重合後に中和可能な酸性基を付加できるモノマーとの合計の質量比と見なすことができる。構成単位（b）の全構成単位中の質量比は、重合に用いる全モノマー成分に対するモノマー（b）と、重合後に非イオン性基

を導入できるモノマーとの合計に対する質量比と見なすことができる。構成単位 (c) の構成単位 (b) に対する質量比 (構成単位 (c) / 構成単位 (b)) は、重合に用いる全モノマー成分における疎水性モノマー (c) の、モノマー (b) と重合後に非イオン性基を導入できるモノマーとの合計に対する質量比と見なすことができる。したがって、本発明は、その他の態様において、本発明の分散剤の製造方法であって、モノマー (a) 又は重合後に中和可能な酸性基を付加できるモノマー、モノマー (b) 又は重合後に非イオン性基を導入できるモノマー、並びに、必要に応じて疎水性モノマー (c) を、それぞれ、上述した構成単位 (a)、(b)、必要に応じて (c) の含有量で含むモノマー成分を重合させることを含む製造方法である。

[0039] 溶液重合に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテルが挙げられる。溶媒の量は、全モノマー1質量部に対し、好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。

[0040] 重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を用いることができ、例えばアゾ系重合開始剤、ヒドロ過酸化物類、過酸化ジアルキル類、過酸化ジアシル類、ケトンペルオキシド類等が挙げられる。重合開始剤の量は、全モノマー100モルに対し、好ましくは1モル以上、より好ましくは2モル以上、更に好ましくは3モル以上であり、好ましくは15モル以下、より好ましくは12モル以下、更に好ましくは9モル以下である。重合反応は、好ましくは窒素気流下で行い、反応温度は、好ましくは60℃以上180℃以下、反応時間は、好ましくは0.5時間以上20時間以下である。

[0041] 重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤の具体例としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、メルカプトコハク酸等のメルカプタン類；チウラムジスルフィド類；炭化水素類；不飽和環状炭

化水素化合物；不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0042] 本発明の共重合体において、構成単位（a）、構成単位（b）、構成単位（c）の配列は、ランダム、ブロック、又はグラフトのいずれでも良い。

[0043] 本発明の共重合体の重量平均分子量は、無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点から、好ましくは1000以上、より好ましくは2000以上、更に好ましくは4000以上であり、同様の観点から、好ましくは100000以下、より好ましくは50000以下、更に好ましくは30000以下、更により好ましくは15000以下である。重量平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した値であり、測定条件の詳細は実施例に示す通りである。

[0044] 以上のようにして製造される共重合体及び／又は無機顔料用高分子分散剤は、非水系溶媒における無機顔料の分散性、好ましくは塩基性無機顔料の分散性、分散安定性及びシート剥離性に優れる。したがって、本発明の分散剤は、非水系溶媒における無機顔料の分散に用い、好ましくは非水系溶媒における塩基性無機顔料の分散に用いる。

[0045] [非水系溶媒]

本発明で使用できる非水系溶媒の溶解度パラメータ（単位： $[(MPa)^{1/2}]$ ）は、無機顔料の分散性向上、及び上記高分子分散剤との相溶性の観点から、好ましくは20以上、より好ましくは21以上であり、好ましくは30以下、より好ましくは26以下である。前記溶解度パラメータは、Fedorsの方法[R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)]により計算された値をいう。

[0046] 前記溶解度パラメータは、2種以上の有機溶媒を混合することにより好適に調整することができる。このような混合溶媒の溶解度パラメータは、前記方法により求めることもできるが、簡便な方法として、混合溶媒の各成分の溶解度パラメータと体積分率とから計算して求めることもできる。例えば、トルエンとエタノールとを体積分率50：50で混合した場合、その溶解度

パラメータは、 $(18.3) \times 0.5 + (26.2) \times 0.5 = 22.3$ となる。

[0047] 本発明で使用できる非水系溶媒としては、キシレン(18.2)、酢酸エチル(18.2)、トルエン(18.3)、テトラヒドロフラン(18.5)、メチルエチルケトン(19.3)、アセトン(19.7)、ブチルセロソルブ(20.2)、ジメチルホルムアミド(24.7)、*n*-プロパノール(24.9)、エタノール(26.2)、ジメチルスルホキシド(26.4)、*n*-ブタノール(28.7)、メタノール(29.7)等の有機溶媒から選ばれる1種以上が挙げられる。()内の数値は、溶解度パラメータである。

[0048] [無機顔料]

一般に、無機顔料の表面は酸点、塩基点の両方をもっている。非水系溶媒中における酸及び塩基の強度は逆滴定法で求めることが可能であり、分散させたい無機顔料が酸性であるか塩基性であるか同定することができる。逆滴定法とは、あらかじめ濃度が既知である塩基性試薬(又は酸性試薬)を一定の割合で無機顔料と混合し、十分に中和させた後、遠心分離機等で、固液分離させ、その上澄み液を滴定し、減少した塩基性試薬の量(又は酸性試薬の量)から酸量(又は塩基量)を求める方法である。本発明において塩基量及び酸量は下記により求められる。

[0049] 1) 塩基量の求め方

試料としての無機顔料2gを精秤し、1/100N 酢酸-トルエン/エタノール(容量比48:52)溶液30mLに入れ、超音波洗浄器(Branson社製「1510J-MT」)で1時間分散処理し、分散液を得る。24時間静置後、分散液の一部を遠心分離機(日立社製「CP-56G」)を用いて、25,000rpm、60分の条件で固液分離する。分離した液体部10mLをフェノールフタレイン指示薬が添加されているトルエン/エタノール溶剤(容量比2:1)20mLに加えた後、1/100N 水酸化カリウム-エタノール溶液にて中和滴定する。この時の滴定量をXmL、1

／100N 酢酸－トルエン／エタノール（容量比48：52）溶液10mLを中和するのに必要な滴定量をB mL、試料の量をS gとすると、以下の式で、塩基量が求められる。

$$\text{塩基量} (\mu\text{mol/g}) = 30 \times (B - X) / S$$

[0050] 2) 酸量の求め方

試料としての無機顔料2gを精秤し、1／100N n－ブチルアミン－トルエン／エタノール（容量比48：52）溶液30mLに入れ、超音波洗浄器（Branson社製「1510J－MT」）で1時間分散処理し、分散液を得る。24時間静置後、分散液の一部を遠心分離機（日立社製「CP－56G」）を用いて、25,000rpm、60分の条件で固液分離する。分離した液体部10mLをブロムクレゾールグリーン指示薬が添加されているトルエン／エタノール溶剤（容量比2：1）20mLに加えた後、1／100N 塩酸－エタノール溶液にて中和滴定する。この時の滴定量をX mL、1／100N n－ブチルアミン－トルエン／エタノール（容量比48：52）溶液10mLを中和するのに必要な滴定量をB mL、試料の量をS gとすると、以下の式で、酸量が求められる。

$$\text{酸量} (\mu\text{mol/g}) = 30 \times (B - X) / S$$

[0051] 本発明において、無機顔料は、無機顔料の分散性向上及びシート剥離性の向上の観点から、好ましくは塩基性無機顔料である。塩基性無機顔料とは、上記定義の塩基量が上記定義の酸量よりも大きな値をもつ無機化合物であり、具体的には、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩；ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の複合酸化物が挙げられ、好ましくは酸化マグネシウム、炭酸バリウム、酸化チタン、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム及びジルコン酸カルシウムからなる群から選択される1種以上の顔料である。本発明における塩基性無機顔料としては、セラミックシートの特性を向上させる観点から、より好ましくは前記

複合酸化物であり、更に好ましくはチタン酸バリウムである。

[0052] 本発明の分散剤を好適に用いることができる無機顔料のBET比表面積に基づく平均粒径（以下、「BET平均粒径」ともいう）、及び本発明のスラリー組成物に含まれる無機顔料の動的光散乱法による平均粒径（以下、「D50」ともいう）は、分散性向上の観点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは100nm以下であり、分散性を維持する観点から、好ましくは5nm以上、より好ましくは7nm以上、更に好ましくは8nm以上である。前記D50は、後述の動的光散乱法の原理に基づく散乱強度の頻度分布が50%となる粒径であり、実施例記載の方法で測定できる。無機顔料のBET平均粒径は、好ましくは粉末状の無機顔料の平均粒径をいい、以下のようにして算出される。

[0053] （無機顔料のBET平均粒径の算出方法）

無機顔料のBET平均粒径は、無機顔料粒子を粒子径R（m）の球と仮定して、窒素吸着法により測定されたBET比表面積S（m²/g）、無機顔料粒子の比重ρ（g/cm³）を用いて、求めることができる。すなわち、BET比表面積は単位質量当たりの表面積であるので、表面積をA（m²）、粒子の質量をW（g）とすると、

$$\begin{aligned} S \text{ (m}^2/\text{g)} &= A \text{ (m}^2) / W \text{ (g)} \\ &= [4 \times \pi \times (R/2)^2] / [4/3 \times \pi \times (R/2)^3 \times \rho \times 10^6] \\ &= 6 / (R \times \rho \times 10^6) \end{aligned}$$

の関係式が求められる。粒子径の単位を変換すると、

$$R \text{ (nm)} = 6000 / (S \times \rho)$$

の式となり、BET平均粒径を求めることができる。例えば、チタン酸バリウム（比重6.0）のBET比表面積が5.0（m²/g）であれば、そのBET平均粒径は、200nmとなる。

[0054] [分散方法]

本発明は、その他の態様として、分散方法であって、本発明の分散剤を用

いて無機顔料を非水系溶媒中で分散させる工程を含む。上記分散工程は、例えば、塩基性無機顔料、本発明の分散剤、及び非水系溶媒を、好ましくはジルコニアビーズと共に混合することを含む。混合する無機顔料及び本発明の分散剤の量は、後述するスラリー組成物における各成分の含有量の範囲内とすることができる。本発明の分散方法によれば、無機顔料を非水系溶媒に微細に分散させることができ、後述するスラリー組成物を製造することができる。したがって、本発明は、その態様として、スラリー組成物の製造方法であって、本発明の分散剤を用いて無機顔料を非水系溶媒中で分散させる工程を含む。

[0055] [スラリー組成物]

本発明の分散剤を用いれば、非水系溶媒に無機顔料が分散したスラリー組成物を得ることができる。したがって、本発明は、さらにその他の態様において、スラリー組成物であって、非水系溶媒、無機顔料、及び高分子分散剤を含有し、上記高分子分散剤が、本発明の分散剤又は共重合体であるスラリー組成物を提供できる。本発明のスラリー組成物によれば、後述するとおり、無機顔料の微細な分散を好適に実現できる。

[0056] スラリー組成物における無機顔料の含有量は、分散性向上の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、同様の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。無機顔料100質量部に対する本発明の共重合体の含有量は、無機顔料の粒径により異なるが、例えば、BET平均粒径が10~500nmの無機顔料を使用する場合、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、同様の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

[0057] 分散液及びスラリーにおける分散性の評価は、例えば、スラリー粘度の測定、分散された無機顔料の沈降時間等を測定することでも評価できるが、スラリー中の無機顔料の粒度分布が、その無機顔料粉体の一次粒子径に近いものであればスラリー粘度は低く沈降時間も長くなるという知見から、本発明

においては、スラリー中の無機顔料の粒度分布を測定することで評価できる。具体的には、実施例に記載のとおり評価できる。

[0058] [スラリー組成物におけるその他の成分]

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、ポリビニルアセタール樹脂等のバインダー樹脂、帯電防止剤、可塑剤、潤滑剤、分散助剤等の低分子化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0059] 上記バインダー樹脂としては、シート剥離性の向上及びセラミックシートの性能向上の観点から、好ましくはポリビニルアセタール樹脂であり、より好ましくはポリビニルブチラール樹脂である。前記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、非水系溶媒への溶解性及びセラミックシートの可撓性向上の観点から、好ましくは55モル%以上、より好ましくは65モル%以上であり、セラミックシートの強度向上の観点から、好ましくは80モル%以下、より好ましくは75モル%以下である。

[0060] 本発明のスラリー組成物中におけるバインダー樹脂の、無機顔料100質量部に対する含有量は、シート剥離性及びセラミックシートの強度向上の観点から、好ましくは2質量部以上、より好ましくは4質量部以上、更に好ましくは6質量部以上であり、シート剥離性及びセラミックシートの形成の容易性の観点から、好ましくは20質量部以下、より好ましくは18質量部以下、更に好ましくは16質量部以下、更により好ましくは11質量部以下、更により好ましくは9質量部以下である。

[0061] 上記可塑剤としては、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸ジエステル、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート等のアジピン酸ジエステル、トリエチレングリコールジ(2-エチルヘキシル)エステル等のアルキレングリコールジエステル等が挙げられ、低揮発性及びセラミックシートの柔軟性向上の観点から、好ましくはジ(2-エチルヘキシル)フタレートである。本発明のスラリー組成物における可塑剤の、無機顔料100質量部に対する含有量は、シート剥離性及びセラミックシートの性能向上の観点から、好ましくは0.05質量部以上が、より好ましくは

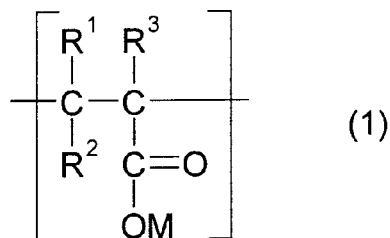
0.1質量部以上であり、セラミックシートの強度を維持する観点から、好ましくは15.0質量部以下、より好ましくは10.0質量部以下である。

[0062] 上記帯電防止剤としては、剥離性向上の観点から、好ましくはカチオン性の帯電防止剤である。前記カチオン性の帯電防止剤としては、例えば、アルキルイミダゾリン、アルキルイミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物が挙げられる。本発明のスラリー組成物における帯電防止剤の、無機顔料100質量部に対する含有量は、シート剥離性及びセラミックシートの性能向上の観点から、好ましくは0.05質量部以上が、より好ましくは0.1質量部以上であり、セラミックシートの強度を維持する観点から、好ましくは2.0質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。

[0063] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物、製造方法、或いは用途を開示する。

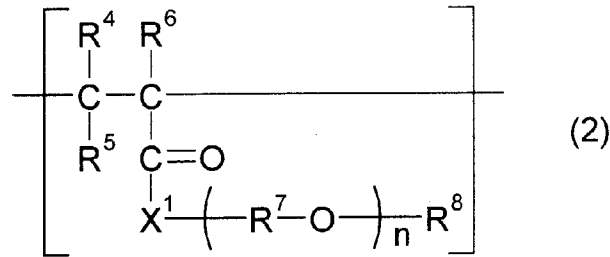
[0064] <1> 全構成単位中、式(1)で表される構成単位(a)を1質量%以上45質量%以下、及び、式(2)で表される構成単位(b)を55質量%以上99質量%以下含有する共重合体を含み、非水系溶媒中で用いる、無機顔料用高分子分散剤。

[化9]



[式(1)中、R¹、R²、及びR³は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、Mは水素原子又は陽イオンを示す。]

[化10]



[式(2)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^8 は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^7 は炭素数2以上4以下の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 X^1 は酸素原子又はNHを示し、 n は $-\text{R}^7-\text{O}-$ 基の平均付加モル数であって50を超え140以下の数を示す。]

[0065] <2> 式(1)の R^1 及び R^2 が、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子である、<1>に記載の無機顔料用高分子分散剤。

<3> 式(1)の R^3 が、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくはメチル基である、<1>又は<2>に記載の無機顔料用高分子分散剤。

<4> 式(1)のMが、好ましくはアンモニウム、有機アンモニウム、又は水素原子、より好ましくは水素原子である、<1>から<3>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<5> 共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(a)の割合が、1質量%以上、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、更に好ましくは12質量%以上である、<1>から<4>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<6> 共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(a)の割合が、45質量%以下、好ましくは35質量%以下、より好ましくは24質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である、<1>から<5>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<7> 構成単位(a)が、好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる1種以上に由来する構成単位である、<1>から<6>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<8> 式(2)の R^4 及び R^5 が、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子である、<1>から<7>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<9> 式(2)の R^6 が、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくはメチル基である、<1>から<8>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<10> 式(2)の R^7 が、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、より好ましくはエチレン基である、<1>から<9>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<11> 式(2)の R^8 が、好ましくはメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基である、<1>から<10>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<12> 式(2)の X^1 が、好ましくは酸素原子である、<1>から<11>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<13> 式(2)の n が、50を超え、好ましくは51以上、より好ましくは58以上、更に好ましくは72以上、更により好ましくは88以上、更により好ましくは110以上である、<1>から<12>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<14> 式(2)の n が、140以下、好ましくは130以下である、<1>から<13>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<15> 共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(b)の割合が、55質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上である、<1>から<14>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

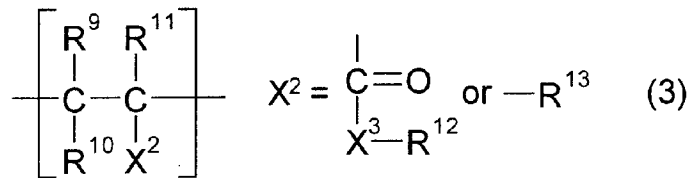
<16> 共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(b)の割合が、99質量%以下、好ましくは95質量%以下、より好ましくは87質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、更により好ましくは75質量%以下である、<1>から<15>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<17> 共重合体を構成する構成単位(a)の構成単位(b)に対する質

量比（構成単位（a）／構成単位（b））が、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.12以上、更に好ましくは0.16以上、更により好ましくは0.19以上であり、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.35以下、更に好ましくは0.28以下、更により好ましくは0.24以下である、＜1＞から＜16＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜18＞ さらに、好ましくは式（3）で表される構成単位（c）を含有する、＜1＞から＜17＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

[化11]



[式（3）中、R⁹、R¹⁰、及びR¹¹は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、X³は酸素原子又はNHを示し、R¹²及びR¹³は炭素数1以上30以下の炭化水素基を示す。]

＜19＞ 構成単位（b）に対する構成単位（c）の質量比（（c）／（b））が、好ましくは0.05以上0.70以下である、＜18＞に記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜20＞ 式（3）のR⁹及びR¹⁰が、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子である、＜18＞又は＜19＞に記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜21＞ 式（3）のR¹¹が、好ましくは水素原子又はメチル基である、＜18＞から＜20＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜22＞ 式（3）のX³が、好ましくは酸素原子である、＜18＞から＜21＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜23＞ 式（3）のR¹²が、好ましくはアルキル基又はアルケニル基である、＜18＞から＜22＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜24＞ 式（3）のR¹²の炭素数が、1以上であり、好ましくは22以下、

より好ましくは18以下である、<18>から<23>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<25> 式(3)のR¹²が、好ましくはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基、又はベヘニル基である、<18>から<24>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<26> 式(3)のR¹³が、好ましくはフェニル基又は炭素数1以上22以下のアルキル基である、<18>から<25>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<27> 共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(c)の割合が、好ましくは0質量%以上、より好ましくは3質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは12質量%以上である、<18>から<26>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<28> 共重合体を構成する全構成単位中の構成単位(c)の割合が、好ましくは35質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である、<18>から<27>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<29> 共重合体における構成単位(c)の構成単位(b)に対する質量比(構成単位(c)/構成単位(b))が、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.06以上、更に好ましくは0.10以上、更により好ましくは0.18以上である、<18>から<28>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<30> 共重合体における構成単位(c)の構成単位(b)に対する質量比(構成単位(c)/構成単位(b))が、好ましくは0.70以下、より好ましくは0.60以下、更に好ましくは0.50以下、更により好ましくは0.25以下である、<18>から<29>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

<31> 構成単位(c)が、好ましくはアルキル(メタ)アクリレート由

来の構成単位、より好ましくはメチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート及びステアリルアクリレートからなる群より選ばれる1種以上に由来する構成単位、更に好ましくはメチルメタクリレートに由来する構成単位である、＜18＞から＜30＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜32＞ 共重合体の重量平均分子量が、好ましくは1000以上、より好ましくは2000以上、更に好ましくは4000以上である、＜1＞から＜31＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜33＞ 共重合体の重量平均分子量が、好ましくは100000以下、より好ましくは50000以下、更に好ましくは30000以下、更により好ましくは15000以下である、＜1＞から＜32＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

＜34＞ ＜1＞から＜33＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤を用いて、塩基性無機顔料を分散する方法。

＜35＞ 非水系溶媒、塩基性無機顔料、及び＜1＞から＜33＞のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤を含有する、スラリー組成物。

＜36＞ 塩基性無機顔料が、好ましくは酸化マグネシウム、炭酸バリウム、酸化チタン、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム及びジルコン酸カルシウムからなる群から選択される1種以上の顔料、より好ましくはチタン酸バリウムである、＜35＞に記載のスラリー組成物。

＜37＞ スラリー組成物における無機顔料の含有量が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である、＜35＞又は＜36＞に記載のスラリー組成物。

＜38＞ 無機顔料100質量部に対する＜1＞から＜33＞のいずれかに記載の共重合体の含有量が、BET平均粒径が10～500nmの無機顔料を使用する場合、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である、＜35＞から＜37＞のいずれかに記載のスラリー組成物。

<39> 好ましくは、さらに、ポリビニルアセタール樹脂、より好ましくは、ポリビニルブチラール樹脂を含有する、<35>から<38>のいずれかに記載のスラリー組成物。

<40> 無機顔料を非水系溶媒に分散するための、<35>から<39>のいずれかに記載のスラリー組成物。

<41> セラミックシートの製造における、<1>から<33>のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤の使用。

<42> セラミックシートの製造における、<35>から<39>のいずれかに記載のスラリー組成物の使用。

実施例

[0066] 以下、実施例により本発明を説明する。以下の実施例において、「ポリアルキレングリコール（Xモル）」とする表記におけるXは、当該アルキレングリコールのアルキレンオキシド平均付加モル数を示す。重量平均分子量、固形分及びスラリー組成物の粒径の測定、並びにシート剥離性の評価は、以下の方法により行った。

[0067] (1) 重量平均分子量の測定

ゲル浸透クロマトグラフィー（以下「GPC」ともいう）法を用いた。試料をN，N-ジメチルホルムアミドで希釈し、試料の固形分濃度0.3質量%の溶液を調製して試料溶液とし、その100 μ Lを測定に供した。N，N-ジメチルホルムアミドに、リン酸トリチウムブロマイドをそれぞれ60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、GPC〔装置：東ソー株式会社製「HLC-8120GPC」、検出器：示差屈折計（装置付属）、カラム：東ソー株式会社製「TSK-GEL α -M」 \times 2本、カラム温度：40 $^{\circ}$ C、溶離液流速：1mL/min〕により、測定した。標準物質としては、ポリスチレン（東ソー株式会社製：分子量5.26 \times 10²、1.02 \times 10⁵、8.42 \times 10⁶；西尾工業株式会社製：分子量4.0 \times 10³、3.0 \times 10⁴、9.0 \times 10⁵）を用いた。

[0068] (2) 固形分の測定

シャーレにガラス棒と乾燥無水硫酸ナトリウム 10 g を入れ、そこに試料 1 g を量り採り、ガラス棒で混合し、105℃の減圧乾燥機（圧力 8 kPa）で 2 時間乾燥した。乾燥後の質量を秤り、次式より得られた値を固形分とした。

固形分（質量％）＝ { [（乾燥後の質量－（シャーレの重さ＋ガラス棒の重さ＋無水硫酸ナトリウムの質量））] / 試料の質量 } × 100

[0069] （3）スラリー組成物の粒径の測定

粒径測定装置として、光子相関法（動的光散乱法）の原理に基づく粒度分布測定機（シスメックス社製「ゼータサイザーナノ ZS」）を使用した。非水系スラリー組成物 0.025 g と、分散媒としてトルエン／エタノール混合溶媒（容積比：48／52） 2 mL とを混合して得られた液を試料とした。光路長 10 mm の硝子セルに、前記試料を 1.2 mL 採取し、測定部に入れ、測定パラメータとして、粒子の屈折率、分散媒の屈折率及びサンプル粘度を入力して測定した。例えば、無機顔料がチタン酸バリウムの場合、粒子の屈折率を 2.40 とした。分散媒の屈折率は 1.423、サンプル粘度は 0.752 とした。散乱強度の頻度分布が 50％となる粒径を D50、90％となる粒径を D90 とした。

[0070] （4）シート剥離性の評価

フィルムアプリーケーター（ギャップ 50 μm）を用い、シリコーン処理された離型フィルム（帝人デュポンフィルム社製「ピューレックス A31」）にスラリー組成物を塗工し、60℃にて 16 時間乾燥し、セラミックシートを成形した。乾燥後のセラミックシートの厚みは 5～8 μm であった。得られたセラミックシートを、前記離型フィルムとともに短辺 4 cm、長辺 10 cm の寸法に裁断して試験片とし、スラリー組成物を塗工した面と反対側（離形フィルム側）を下にして、90度剥離試験用治具を装着した卓上型精密試験機（島津製作所社製「オートグラフ AGS-X」）の台座に、両面テープを用いて試験片を固定した。次に、試験片の短辺側のセラミックシートの片端を離型フィルムから 1 cm 剥離した後、クリップで挟み、クリッ

プをロードセルに固定した。その後、ロードセルを1 cm/秒の速度で上昇させて90度剥離を行い、ロードセルが3 cm上昇してから6 cm上昇するまでの間にロードセルにかかる荷重の平均値を、剥離力とした。剥離力が低いほど、剥離性は良好である。

[0071] 実施例及び比較例に用いた高分子分散剤の詳細を表1に示す。ここで、表1及び以下の実施例に用いた原料の略号は次の通りである。

- ・MMA：メチルメタクリレート（三菱瓦斯化学社製）
- ・SMA：ステアリルメタクリレート（新中村化学工業社製「NKエステルS」）
- ・SA：ステアリルアクリレート（大阪有機化学工業社製「STA」）
- ・PEG（45）MA：メトキシポリエチレングリコール（45モル）メタクリレート（新中村化学工業社製「NK-エステル M-450G」）
- ・PEG（60）MA：メトキシポリエチレングリコール（60モル）メタクリレート（東邦化学工業社製「ME-260」）
- ・PEG（74）MA：メトキシポリエチレングリコール（74モル）メタクリレート（東邦化学工業社製「ME-320」）
- ・PEG（90）MA：メトキシポリエチレングリコール（90モル）メタクリレート（日油社製「ブレンマー PME-4000」）
- ・PEG（120）MA：メトキシポリエチレングリコール（120モル）メタクリレート（花王社製、品番：化学工業製品中間体）
- ・MAA：メタクリル酸（三菱瓦斯化学社製「GE-110」）
- ・AA：アクリル酸（和光純薬工業社製）
- ・MPD：3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール（旭化学工業社製「1-チオグリセロール」）
- ・V-65B：2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製）

[0072] [実施例1]

還流管、攪拌装置、温度計及び窒素導入管を取り付けた1 Lセパラブルフ

ラスコに、「初期仕込み用モノマー」としてMAA 6.75 g、PEG (60) MA 31.5 g、MMA 6.75 g、MPD 1.8 g及びエタノール（キシダ化学社製、試薬） 27.0 gを仕込み、フラスコ内を攪拌しながら窒素置換し、80℃まで昇温した。フラスコ内を80℃で攪拌しながら、「開始剤液」としてV-65B 1.35 g及びエタノール 12.15 gの混合液をフラスコ内に添加し、次いで、「滴下用モノマー液」としてMMA 60.75 g、PEG (60) MA 283.5 g、MAA 60.75 g、MPD 16.2 g、V-65B 12.15 g及びエタノール 243.0 gの混合液を、3時間かけてフラスコ内に滴下した。更に80℃で3時間攪拌し、冷却した。濃度調整のためにエタノールをフラスコ内に添加し、高分子分散剤溶液を得た。固形分は55.8質量%、重量平均分子量は8718であった。

[0073] [実施例2～14、比較例1～3]

「初期仕込み用モノマー」、「開始剤液」及び「滴下用モノマー液」の組成をそれぞれ表1の記載に従って変更したことを除いては、実施例1と同様の方法により、高分子分散剤溶液を得た。固形分及び重量平均分子量は、表1に示した通りである。

[0074]

[表1]

(表1)		高分子分散液																
		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	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3
初期仕込み用モノマー(e)	モノマー(a)	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75
	PEG(45)MA																	
	PEG(60)MA	31.5								40.5			38.24	31.5		31.5	38.24	
	PEG(74)MA																	
	PEG(90)MA		31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5		38.24			24.75			31.5
モノマー(c)	MMA	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75		2.25			6.75	6.75			13.5
	SA												6.75					
	連続移動剤	1.8	1.8	2.25	2.93	0.9	0	2.25	2.25	1.35	1.35	2.25						
	MPD	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	1.8	2.25	27.0	1.35	1.35	2.25
	ETAノール	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
開始剤液(e)	V-65B	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15
	ETAノール	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75
	モノマー(a)							60.75										
	PEG(45)MA																	
	PEG(60)MA	283.5									364.5		344.25	283.5				283.5
滴下用モノマー液(e)	PEG(74)MA																	
	PEG(90)MA			283.5	283.5	283.5	283.5	283.5	283.5	283.5	344.25				222.75			283.5
	PEG(120)MA																	
	MMA	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	60.75	20.25			60.75		60.75		121.5
	SA												60.75					
質量%	連続移動剤	16.2	16.2	20.25	26.3	8.1	0	20.25	20.25	12.15	12.15	20.25	16.2	20.25	12.15	12.15	12.15	20.25
	MPD	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15
	V-65B	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0	243.0
	ETAノール	15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	15	15	15	15	15	15	15
	構成単位(a)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	90	85	85	85	70	85	70	85
構成単位(b)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	0	0	0	15	15	0	30	
構成単位(c)																		
不揮発分(質量%)	55.8	55.3	56.7	56.4	55.6	55.6	55.8	55.8	55.8	56	55.6	55.9	55.8	55.2	56	55.3	55.9	55.9
重量平均分子量	8718	9535	9371	10111	25022	46215	9230	9820	8820	10473	11690	8516	9721	6718	7549	9800	8136	9492

[0075] (スラリー組成物の調製方法)

チタン酸バリウム粉末 (BET比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$) 36 g と、高分子分散剤 0.6 g (固形分) と、直径 1 mm のジルコニアビーズ 50 g と、ジルコニアビーズを除いた成分中のチタン酸バリウムの含有量が 50 質量%になる量のトルエン/エタノール混合溶媒 (容積比: $48/52$) とを、容量 100 mL のポリエチレン製容器に入れ、卓上型ボールミル (アズワン社製「ビッグローター BR-2」) を用い、室温、 $120 \text{ r}/\text{min}$ の条件で 96 時間分散処理を行った。次いで、ポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業社製「エスレック BM-1」; ブチラール化度 65 モル%、水酸基量 34 モル%、分子量約 4 万) 2.8 g と、ジ (2-エチルヘキシル) フタレート 0.56 g と、アルキルイミダゾリン (花王社製「ホモゲノール L-95」) 0.2 g と、チタン酸バリウムの含有量がスラリー組成物に対して 30 質量%になる量のトルエン/エタノール混合溶媒 (容積比: $48/52$) とを、前記容器に加え、前記卓上型ボールミルを用い、室温、 $120 \text{ r}/\text{min}$ の条件で 2 時間分散処理を行った。ジルコニアビーズを 200 メッシュナイロン濾過で取り除き、スラリー組成物を得た。

[0076] (分散性及びシート剥離性の評価)

得られたスラリー組成物を用い、粒径 ($D50$ 及び $D90$) の測定、及びシート剥離性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0077]

[表2]

(表2)	高分子分散剤								分散性		剥離性 mN
	構成単位(a)		構成単位(b)			構成単位(c)		重量平均 分子量	D50	D90	
	種類	質量%	種類	AO平均 モル数	質量%	種類	質量%		nm	nm	
実施例1	MAA	15	PEGMA	60	70	MMA	15	8718	135	192	29
実施例2	MAA	15	PEGMA	74	70	MMA	15	9535	135	180	27
実施例3	MAA	15	PEGMA	90	70	MMA	15	9371	120	170	25
実施例4	MAA	15	PEGMA	120	70	MMA	15	10111	109	136	23
実施例5	MAA	15	PEGMA	90	70	MMA	15	25022	162	228	27
実施例6	MAA	15	PEGMA	90	70	MMA	15	46215	197	293	29
実施例7	AA	15	PEGMA	90	70	MMA	15	9230	132	184	29
実施例8	MAA	15	PEGMA	90	70	SMA	15	25022	128	172	26
実施例9	MAA	15	PEGMA	90	70	SA	15	46215	130	176	25
実施例10	MAA	5	PEGMA	60	90	MMA	5	11690	152	178	29
実施例11	MAA	15	PEGMA	90	85	—	0	8516	127	176	25
実施例12	MAA	15	PEGMA	60	85	—	0	9721	142	192	30
実施例13	MAA	15	PEGMA	60	70	MMA	15	6718	128	178	27
実施例14	MAA	15	PEGMA	90	55	SMA	30	7549	125	172	29
比較例1	MAA	15	PEGMA	45	70	MMA	15	9800	145	197	45
比較例2	MAA	15	PEGMA	45	85	—	0	8136	152	213	46
比較例3	—	0	PEGMA	90	70	MMA	30	9492	263	387	56

[0078] 表2に示すとおり、実施例1～14のスラリー組成物は、分散性が比較例1又は2と同程度又はそれ以上に優れ、実施例1～14のスラリー組成物から得られたセラミックシートは、比較例1～3のそれよりも優れた剥離性を示した。

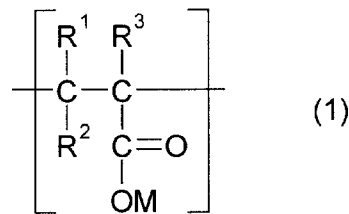
産業上の利用可能性

[0079] 以上説明したとおり、本発明は、例えば、非水系溶媒における塩基性無機顔料を含有するスラリー組成物の製造工程及びセラミックシートの製造工程に有用である。

請求の範囲

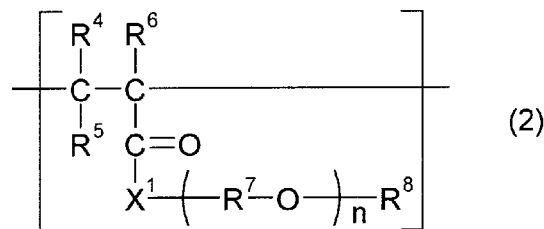
[請求項1] 全構成単位中、式(1)で表される構成単位(a)を1質量%以上45質量%以下、及び、式(2)で表される構成単位(b)を55質量%以上99質量%以下含有する共重合体を含み、非水系溶媒中で用いる、無機顔料用高分子分散剤。

[化1]



[式(1)中、R¹、R²、及びR³は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、Mは水素原子又は陽イオンを示す。]

[化2]

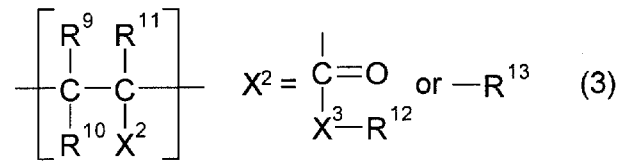


[式(2)中、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁸は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R⁷は炭素数2以上4以下の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、X¹は酸素原子又はNHを示し、nは-R⁷-O-基の平均付加モル数であって50を超え140以下の数を示す。]

[請求項2] 前記共重合体が、全構成単位中、構成単位(b)を55質量%以上95質量%以下含有する共重合体である、請求項1に記載の無機顔料用高分子分散剤。

[請求項3] さらに、式(3)で表される構成単位(c)を含有する、請求項1又は2に記載の無機顔料用高分子分散剤。

[化3]

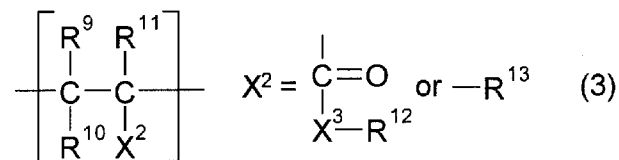


[式(3)中、R⁹、R¹⁰、及びR¹¹は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、X³は酸素原子又はNHを示し、R¹²及びR¹³は炭素数1以上30以下の炭化水素基を示す。]

[請求項4]

さらに、式(3)で表される構成単位(c)を含有し、構成単位(b)に対する構成単位(c)の質量比((c)/(b))が0.05以上0.70以下である、請求項1又は2に記載の無機顔料用高分子分散剤。

[化4]



[式(3)中、R⁹、R¹⁰、及びR¹¹は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、X³は酸素原子又はNHを示し、R¹²及びR¹³は炭素数1以上30以下の炭化水素基を示す。]

[請求項5]

式(2)のR⁷がエチレン基である、請求項1から4のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

[請求項6]

構成単位(a)が、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる1種以上に由来する構成単位である、請求項1から5のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。

[請求項7]

前記共重合体の重量平均分子量が、1000以上100000以下である、請求項1から6のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤

- 。
- [請求項8] 前記共重合体を構成する構成単位 (a) の構成単位 (b) に対する質量比 (構成単位 (a) / 構成単位 (b)) が、0.05以上0.50以下である、請求項1から7のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。
- [請求項9] 式(3)におけるR⁹及びR¹⁰が水素原子である、請求項3から8のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。
- [請求項10] 構成単位 (c) が、アルキル (メタ) アクリレート由来の構成単位である、請求項3から9のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。
- 。
- [請求項11] 構成単位 (c) が、メチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート及びステアリルアクリレートからなる群より選ばれる1種以上に由来する構成単位である、請求項3から10のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。
- [請求項12] 式(2)におけるR⁴及びR⁵が水素原子である、請求項1から11のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤。
- [請求項13] 請求項1から12のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤を用いて、塩基性無機顔料を分散する方法。
- [請求項14] 非水系溶媒、塩基性無機顔料、及び請求項1から12のいずれかに記載の無機顔料用高分子分散剤を含有する、スラリー組成物。
- [請求項15] さらに、ポリビニルアセタール樹脂を含有する、請求項14に記載のスラリー組成物。
- [請求項16] 塩基性無機顔料が、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、酸化チタン、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム及びジルコン酸カルシウムからなる群から選択される顔料である、請求項14又は15に記載のスラリー組成物。
- [請求項17] 無機顔料を非水系溶媒に分散するための、請求項1から12のいずれかに記載の分散剤の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/074492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01F17/52(2006.01)i, B01F17/42(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01F17/00-17/56, C08F290/06, C09D17/00, C04B35/00-35/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/024186 A1 (Kao Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0012], [0016] to [0057]; examples & JP 4785988 B & US 2011/0152428 A1 & CN 102131574 A & KR 10-2011-0056521 A & TW 201016310 A	1-17
A	JP 6-72759 A (Lion Corp.), 15 March 1994 (15.03.1994), claims; paragraphs [0001], [0023]; examples (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search 05 December, 2014 (05.12.14)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2014 (16.12.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-254237 A (Lion Corp.), 11 October 1989 (11.10.1989), claims; page 2, upper left column, line 3 to upper right column, line 3; page 3, upper left column, lines 7 to 19; examples (Family: none)	1-17
A	WO 2011/139580 A2 (LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; paragraphs [0001] to [0002], [0017], [0062] to [0064]; examples & US 2013/0041082 A1 & EP 2563505 A2 & CN 102958591 A & TW 201204781 A	1-17
A	JP 2009-144079 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraphs [0024] to [0027]; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2009-46385 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; paragraphs [0011] to [0022], [0034]; examples & WO 2009/014091 A1	1-17
A	JP 10-60332 A (Kao Corp.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims; paragraph [0023]; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2003-176439 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 June 2003 (24.06.2003), claims; paragraphs [0001], [0010]; examples (Family: none)	1-17
P,X	JP 2013-193912 A (Kao Corp.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; paragraphs [0017] to [0026], [0030] to [0032]; examples (particularly, polymeric dispersant A6) (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01F17/52(2006.01)i, B01F17/42(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01F17/00-17/56, C08F290/06, C09D17/00, C04B35/00-35/84		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/024186 A1（花王株式会社）2010.03.04, 請求の範囲, 段落 [0012], [0016]-[0057], 実施例 & JP 4785988 B & US 2011/0152428 A1 & CN 102131574 A & KR 10-2011-0056521 A & TW 201016310 A	1-17
A	JP 6-72759 A（ライオン株式会社）1994.03.15, 特許請求の範囲, 段落【0001】、【0023】、実施例（ファミリーなし）	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.12.2014	国際調査報告の発送日 16.12.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 9546

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-254237 A (ライオン株式会社) 1989. 10. 11, 特許請求の範囲, 2 頁左上欄 3 行-右上欄 3 行, 3 頁左上欄 7-19 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2011/139580 A2 (LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.) 2011. 11. 10, 請求の範囲, 段落[0001]-[0002], [0017], [0062]-[0064], 実施例 & US 2013/0041082 A1 & EP 2563505 A2 & CN 102958591 A & TW 201204781 A	1-17
A	JP 2009-144079 A (積水化学工業株式会社) 2009. 07. 02, 特許請求 の範囲, 段落【0024】 - 【0027】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-46385 A (三洋化成工業株式会社) 2009. 03. 05, 特許請求の 範囲, 段落【0011】 - 【0022】, 【0034】, 実施例 & WO 2009/014091 A1	1-17
A	JP 10-60332 A (花王株式会社) 1998. 03. 03, 特許請求の範囲, 段落 【0023】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2003-176439 A (株式会社日本触媒) 2003. 06. 24, 特許請求の範 囲, 段落【0001】, 【0010】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
P, X	JP 2013-193912 A (花王株式会社) 2013. 09. 30, 特許請求の範囲, 段落【0017】 - 【0026】, 【0030】 - 【0032】, 実施例 (特に高分子分散 剤 A6) (ファミリーなし)	1-17