

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界的な所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2012年3月15日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/033078 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C04B 35/632* (2006.01)    *C08F 20/06* (2006.01)  
*B28B 3/20* (2006.01)    *C08F 20/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070227
- (22) 国際出願日: 2011年9月6日(06.09.2011)
- (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 2010-202761 2010年9月10日(10.09.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 彰宏(GOTOU Akihiro) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 松崎 英男(MATSUZAKI Hideo) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: ADDITIVE FOR MOLDING OF CERAMIC MATERIAL

(54) 発明の名称: セラミック成形用添加剤

(57) Abstract: The present invention relates to an additive for use in the molding of a ceramic material, which exhibits satisfactory water absorption performance in a ceramic body paste, can highly achieve both high fluidability and low loading performance during extrusion molding and high shape-retaining performance after extrusion at the same time, and comprises polymer microparticles. This additive for use in the molding of a ceramic material comprises polymer microparticles, is characterized in that the polymer microparticles have an average particle diameter of 10-150 μm when the polymer microparticles are swollen with ion exchange water until the swollen polymer microparticles reach a saturated state and can absorb 10-60 mL/g of ion exchange water under ambient pressure, and is also characterized in that an aqueous dispersion prepared by dispersing 1 part by mass of the polymer microparticles in 110 parts by mass of ion exchange water has an electrical conductivity of 1500 μS/cm or less at 25°C.

(57) 要約: 本発明は、セラミック坯土中において十分な吸水力を発揮し、押出成形時の高流動性及び低負荷性と押出後の高保形性とを高度に両立することが可能な、重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤に関するものである。本発明のセラミック成形用添加剤は重合体微粒子を含有するものであり、該重合体微粒子は、イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が10~150 μmであり、常圧におけるイオン交換水の吸水量が10~60 mL/gであり、該重合体微粒子の1質量部をイオン交換水110質量部に分散させた水分散液の25°Cにおける電気伝導度が1500 μS/cm以下であることを特徴とする。

WO 2012/033078 A1

## 明 細 書

**発明の名称 : セラミック成形用添加剤**

### 技術分野

[0001] 本発明は、特に水系のセラミック成形においてセラミックの混練性、成形性を向上させ、高精度の成形体を再現良く得るのに有効な、高架橋密度の重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤に関する。

### 背景技術

[0002] セラミックの一般的な成形方法としては、押出成形、射出成形、および鑄込み成形等の各種方法が挙げられる。例えば押出成形に関して言えば、セラミック粉体とバインダー、及び水などを混練した混練組成物（以下、坯土ともいう）に圧力をかけて金型から押し出すことにより成形する方法であり、一定の断面形状を持つ、棒状、又はパイプ状等の製品を効率よく製造するのに適している。この押出成形法によってフィルターや触媒担体等も製造されているが、近年ではこれらの性能向上のために高精度な押出成形が強く求められるようになってきている。

高精度の押出成形体を得るためには、押出成形時の成形性向上が要求される。特許文献1では特定の脂肪酸塩からなる分散剤を添加して坯土の粘度を低減する方法が開示されているが、成形性が不十分であり平滑な成形体を得られ難いという問題があった。また、特許文献2では成形体の潤滑性に優れたポリオキシアルキレンユニット含有分散剤が開示されているが、坯土の粘度を十分に下げるためには多量の分散剤が必要であり、これがバインダー分子間の相互作用を阻害するために、保形性や成形体強度が大きく低下する場合があった。

[0003] 押出成形時の坯土への高流動性付与と押出後の成形体の保形性確保との両立を目指し、出願人は特許文献3において特定の吸水力を有する重合体微粒子を用いた多孔質セラミックの製造方法を提案している。このような重合体微粒子を用いて押出成形時の高流動性と押出後の保形性確保を両立するため

には、押出成形時に受ける圧力により重合体微粒子から水分の一部が放出され、次いで圧力が開放された後には重合体微粒子が速やかに周囲の水分を吸収し、成形体の高度を高めるような設計が求められる。

しかし、特許文献3による重合体微粒子を用いた場合でも、その残存モノマーが多い場合にはイオン性の不純物が遊離し、これが微粒子重合体の吸水性を阻害するために坯土中での吸水力が十分でない場合があり、結果として押出成形時の高流動性と押出後の成形体の保形性確保との両立について満足するに至らない場合があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-293645号公報

特許文献2：特開2009-46385公報

特許文献3：特開2004-262747号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、セラミック坯土中において十分な吸水力を発揮し、押出成形時の高流動性及び低負荷性と押出後の高保形性とを高度に両立することが可能な、重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、イオン性官能基を含む重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤であって、該重合体微粒子が、(a) イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が10～150 $\mu\text{m}$ であり、(b) 常圧におけるイオン交換水の吸水量が10～60 $\text{mL/g}$ であり、(c) 該重合体微粒子の1質量部をイオン交換水110質量部に分散させた水分散液の25 $^{\circ}\text{C}$ における電気伝導度が1500 $\mu\text{S/cm}$ 以下である重合体微粒子をセラミック成形時の添加剤として使用することが有

効であることを見出し、本発明を完成した。

[0007] 本発明は以下の通りである。

1. イオン性官能基を含む重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤であって、該重合体微粒子が、(a) イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、(b) 常圧におけるイオン交換水の吸水量が $10 \sim 60 \text{ mL/g}$ であり、(c) 該重合体微粒子の1質量部をイオン交換水110質量部に分散させた水分散液の $25^\circ\text{C}$ における電気伝導度が $1500 \mu\text{S/cm}$ 以下であることを特徴とするセラミック成形用添加剤。

2. 上記重合体微粒子に含まれるイオン性官能基量が、 $1.5 \sim 9.0 \text{ mmol/g}$ であることを特徴とする上記1に記載のセラミック成形用添加剤。

3. 上記イオン性官能基が、アルカリにより中和された酸性官能基であることを特徴とする上記1又は2に記載のセラミック成形用添加剤。

4. 上記重合体微粒子に含まれる、不飽和単量体のアンモニア及び/又は揮発性有機アミン付加物の含有量が $5.0$ 質量%以下であることを特徴とする上記1～3のいずれか1に記載のセラミック成形用添加剤。

5. 上記重合体微粒子が、逆相懸濁重合法によって製造されることを特徴とする上記1～4のいずれか1に記載のセラミック成形用添加剤。

6. 上記逆相懸濁重合法が、重合開始剤として油溶性酸化剤と水溶性還元剤を用いる方法であることを特徴とする上記5に記載のセラミック成形用添加剤。

7. 上記重合体微粒子が、(メタ)アクリル酸、及び2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸より選ばれる、1種類以上を必須成分として含む単量体混合物を、重合することにより得られることを特徴とする上記1～6のいずれか1に記載のセラミック成形用添加剤。

8. 上記単量体混合物が、さらにノニオン性ビニル単量体を含むことを特徴とする上記7に記載のセラミック成形用添加剤。

9. イオン交換水で飽和膨潤した状態において、粒子径 $200\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が $1.5$ 質量%以下であることを特徴とする上記1～8のいずれか1に記載のセラミック成形用添加剤。

10. 上記重合体微粒子が、乾燥状態において粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である微粒子の含有量が $5.0$ 質量%以下であることを特徴とする、上記1～9のいずれか1に記載のセラミック成形用添加剤。

11. 上記1～10に記載のセラミック成形用添加剤を用いたセラミック成形体の製造方法。

### 発明の効果

[0008] 本発明の重合体微粒子をセラミックの押出成形用添加剤として用いた場合、押出成形時に流動性の良好な坏土が得られるのみでなく、その優れた吸水性により押出後の坏土の保形性にも優れた性能を示す。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]重合体微粒子の吸水量の測定に用いる装置を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、イオン性官能基を含む重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤であって、該重合体微粒子が、(a)イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が $10\sim 150\mu\text{m}$ であり、(b)常圧におけるイオン交換水の吸水量が $10\sim 60\text{mL/g}$ であり、(c)該重合体微粒子の $1$ 質量部をイオン交換水 $110$ 質量部に分散させた水分散液の $25^\circ\text{C}$ における電気伝導度が $1500\mu\text{S/cm}$ 以下であることを特徴とするセラミック成形用添加剤に関する。

以下、本発明のセラミック成形用添加剤について詳しく説明する。尚、本願明細書においては、アクリル酸又はメタクリル酸を、(メタ)アクリル酸と表す。

[0011] 本発明で使用される重合体微粒子は、イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が $10\sim 150\mu\text{m}$ の範囲である必要があり、好ましくは $15\sim 100\mu\text{m}$ の範囲、更に好ましくは $20\sim 60\mu\text{m}$ の範囲である。平

均粒子径が10 $\mu$ m未満の場合は潤滑効果が不十分となるため、高流動性が得られない。これは重合体微粒子がセラミック粒子間の隙間に取り込まれてしまうことによるものと推察される。150 $\mu$ mを越える場合は製造時に凝集物等が発生しやすいために好ましくない。また、粒子径が大きいため成形体表面の平滑性が損なわれる場合があるために好ましくない。

[0012] また、常圧における重合体微粒子のイオン交換水の吸水量は10～60 mL/gの範囲である必要があり、好ましくは15～55 mL/gの範囲、更に好ましくは20～50 mL/gである。上記吸水量が10 mL/g未満の場合は吸水量が少なすぎるために潤滑性能が不十分となる。また、十分な潤滑性能を得るために必要な吸水性樹脂微粒子の添加量が多くなる。一方、吸水量が60 mL/gを超える場合、坏土中の特にバインダー相の水分量が低下するため、良好な成形性が得られない。また、混練に必要な水分量が多くなるため、乾燥に多大なエネルギーを要する。

[0013] 本発明の重合体微粒子の1質量部をイオン交換水110質量部に分散させた水分散液の、25 $^{\circ}$ Cにおける電気伝導度は1500 $\mu$ S/cm以下であることが必要であり、より好ましくは1200 $\mu$ S/cm以下、更に好ましくは800 $\mu$ S/cm以下である。電気伝導度が1500 $\mu$ S/cmを超えると電気伝導物質である溶出成分により吸水が妨げられ、吸水力や水保持力が低下する傾向がある。結果として、坏土の硬度や保形性が不十分となるために好ましくない。

電気伝導度は市販の電気伝導度計により測定できる。重合体微粒子粉末1質量部をイオン交換水110質量部に加え、30分間攪拌して均一に分散させた後、この分散液を25 $^{\circ}$ Cに調節し、電気伝導度計の電極を差し込んで測定する。

[0014] ここで、電気伝導度上昇の原因となる物質について説明する。

後述するようなアンモニアおよび／またはアミン中和された重合体微粒子においては、残存したモノマーの不飽和二重結合に遊離したアンモニアおよび／またはアミンが付加し、水溶性有機アミンが生成する場合がある。この

ようにして生成した水溶性有機アミンは、重合体微粒子が水と接触した際に粒子外に溶出して粒子内外の浸透圧差を低減させるため、重合体微粒子の吸水量を低下させる原因となる。

[0015] 上記した不飽和単量体のアンモニアおよび／またはアミン付加物量は、重合体微粒子の粉末をイオン交換水に分散させて溶出成分を抽出して乾燥させたものを重水に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって定量することが可能である。定量は2.0～3.5 ppmに現れるメチレン水素のシグナルをもとに算出することができる。

本発明では該不飽和単量体のアンモニアおよび／またはアミン付加物量の含有量が5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましい。5.0質量%を超えると、上記電気伝導度と同様に溶出成分により吸水が妨げられ、吸水力や水保持力が低下する傾向がある。

[0016] 本発明で使用される重合体微粒子は、イオン性官能基を1.5～9.0 mmol/g含有することが好ましく、さらに好ましくは3.0～9.0 mmol/gである。イオン性官能基が1.5 mmol/g未満の場合、吸水速度が小さくなり潤滑性能が不十分となり易い。また、水への分散性が十分でないために坏土中で凝集体を形成し、成形体乾燥時にクラック発生の原因となる。一方、9.0 mmol/gを超える場合はマイクロ波による加熱乾燥の際にマイクロ波の吸収度が大きくなり、乾燥ムラが生じるためにクラック発生の原因となる。

[0017] 上記イオン性官能基は、アルカリによって中和された酸性官能基であっても良い。

ここで酸性官能基はカルボン酸（塩）、又はスルホン酸（塩）等の酸性基を有するビニル系単量体を使用することにより導入される。また、これとは別にアルキルエステル（メタ）アクリレート等を用いて重合体を得た後、アルカリによりケン化することによって得ることもできる。

[0018] また、上記アルカリとしてはアンモニア又は揮発性有機アミン等を用いることができる。これらのアルカリにより上記酸性基を有するビニル単量体を

中和することで、ビニル系単量体混合物を良好に溶解した水溶液を調整することができる。

上記揮発性有機アミン塩を得る具体的なアルカリとしては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びN，N-ジメチルプロピルアミン等が挙げられる。

[0019] 本発明の重合体微粒子を製造する方法としては、水溶液重合、逆相懸濁重合、分散重合等の公知の重合方法を採用することが可能であるが、ミクロンサイズの高架橋球状微粒子が簡便に得られる点から逆相懸濁重合が好ましい。

[0020] 逆相懸濁重合は、一般的には、油相を分散媒とし水相を分散質とする逆相懸濁重合の意味であり、本発明では、分散安定剤を含む油相（疎水性有機溶媒よりなる分散媒）中に水相（ビニル系単量体混合物の水溶液）が水滴状に懸濁した、油中水型（W/O型）の逆相懸濁重合により重合体微粒子が製造されるのが好ましい。

また、逆相懸濁重合では、分散安定剤の種類、及び量、又は攪拌回転数等によって、得られる微粒子の粒子径を調整することができる。

[0021] 本発明の逆相懸濁重合における油相（分散媒）をなす疎水性有機溶媒として、例えば、炭素数6以上の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどのシリコン系溶媒などを用いることができ、特にヘキササン、シクロヘキササン、およびn-ヘプタンが、ビニル系単量体および水の溶解度が小さく、かつ重合後に除去することが容易であることから好ましく用いられる。

[0022] 逆相懸濁重合に用いる開始剤は、熱分解型開始剤、またはレドックス型開始剤等、公知の開始剤を使用することが可能であるが、レドックス型開始剤を使用することが好ましい。レドックス反応は低温での重合開始が可能であり、重合反応液中のビニル系単量体濃度を高くすること、また重合速度を大きくすることが可能となるため、生産性、および生成重合体の分子量を高く



することが可能となる。

また、油溶性酸化剤と水溶性還元剤を使用するレドックス系開始剤を使用した場合、凝集粒子を生じることなく、粒度分布の狭い重合体微粒子が得られるため、特に好ましい。

[0023] 上記のとおり、逆相懸濁重合では疎水性有機溶媒が連続相（油相）として用いられるので、油溶性酸化剤とは、これらの連続相に溶解する酸化剤を意味する。また、油相には分散安定剤を溶解または分散させておいても良い。

[0024] 本発明における油溶性酸化剤としては、日本工業規格 Z 7 2 6 0 - 1 0 7 や OECD TEST Guideline 107 に定められるオクタノール／水分配係数（log Pow）が - 1. 4 以上のものが好ましく、0. 0 以上のものがさらに好ましく、1. 0 以上のものが特に好ましい。

[0025] 具体例として *t*-ブチルヒドロパーオキシド（log Pow = 1. 3）、ジ-*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド（log Pow = 2. 2）、ジクミルパーオキシド（log Pow = 5. 5）、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、過酸化ベンゾイル（log Pow = 3. 5）、過酸化ラウロイルなどの有機過酸化物が挙げられる。これらの中でも *t*-ブチルヒドロパーオキシドおよびクメンヒドロパーオキシドが好ましく、特に好ましくはクメンヒドロパーオキシドである。

[0026] 水溶性還元剤としては、レドックス重合開始剤に使用する還元剤として既知の還元剤が使用できるが、これらの中でも、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ヒドロサルファイトナトリウムが好ましく、特に好ましくはヒドロサルファイトナトリウムである。なお、これらの水溶性還元剤は空気と接触することによって徐々に失活するため、所望の重合開始タイミングの数分前に水に溶解し、添加することが好ましい。

[0027] 油溶性酸化剤と水溶性還元剤を用いる際は、先に水溶性還元剤を反応器に供給した後に、油溶性酸化剤を反応器に供給する方が生成粒子の均一性が高

くなるために好ましい。水溶性還元剤を水溶化して反応器に供給した後、0.5～15分以内に油溶性酸化剤を供給して重合させるのがより好ましく、1～5分以内に油溶性酸化剤を供給することが更に好ましい。

[0028] また、油溶性酸化剤の全量を20秒～120秒の時間をかけて反応器に供給することが好ましく、特に好ましくは20秒～60秒である。

油溶性酸化剤の供給時間が20秒よりも短い場合、酸化剤の供給に対して拡散が追いつかず、ラジカルの発生が局部的に起こって凝集物が発生するなどの不具合が起こりやすくなる場合があり、好ましくない。また120秒よりも長い場合、還元剤が別の機構で分解消費されることによって、一部の酸化剤が未反応のまま系内に残ってしまう場合がある。酸化剤が未反応のまま残存すると、後の共沸脱水工程や乾燥工程などで凝集物を発生させるなど、不具合の原因となる場合があるため好ましくない。

水溶性還元剤の供給時間に関しては特に制限は無いが、一般に還元剤は空気などとの接触により分解しやすいため、15分間以内で供給するのが好ましい。

[0029] また、油溶性酸化剤は反応液の液面より下部に位置する供給口から反応器に供給することが好ましい。一般に重合触媒の投入口は反応器の上部に取り付けられており、この投入口から反応液の液面に重合触媒を一括または連続的に供給するが、本発明においては、重合触媒を反応器側面に接続された配管を通して反応液中に供給する方法が、触媒の均一拡散の観点から好ましい。

供給口の位置は、常時反応液中に浸かる位置であれば制限は無いが、攪拌翼上端または下端から垂直方向の高さにして±1m以内の位置にあるのが好ましく、±50cm以内の位置にあるのがより好ましい。

油溶性酸化剤を供給する方法としては、反応液の液面より下部に位置する供給口に通じる配管を通してポンプ、あるいは窒素のような不活性ガスのガス圧で供給する方法が挙げられる。

[0030] 上記重合開始剤の使用量は、使用するビニル系単量体の種類、得られる重

合体微粒子の粒径や分子量などに応じて調整することができるが、ビニル系単量体の合計量100モルに対して、油溶性酸化剤の使用量は0.001～0.15モルであることが好ましく、特に好ましくは0.003～0.07モルである。

また、油溶性酸化剤と水溶性還元剤の比率は特に限定されないが、モル比率で油溶性酸化剤：水溶性還元剤が1.0：0.25～15.0であることが好ましく、特に好ましくは1.0：1.0～10.0である。

上記範囲を外れると、単量体の反応率が低下したり、粒子を構成する重合体の鎖長が短くなったり、重合終了後も触媒が残存するなどによって、凝集物が発生するなどの不具合が生じる恐れがある。

[0031] 本発明の逆相懸濁重合においては、分散安定剤を使用することができる。

分散安定剤の具体例としては、マクロモノマー型分散安定剤、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

これらの中でも、マクロモノマー型分散安定剤を用いることが好ましい。マクロモノマー型分散安定剤は、ビニル系単量体由来の重合体の末端にラジカル重合性不飽和基を有するものである。

[0032] また、マクロモノマー型分散安定剤とソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノパルミテート、及びソルビタントリオレエートなどのHLBが1～8である比較的疎水性が高いノニオン性界面活性剤を併用することが好ましく、これらは、1種を併用しても、2種以上を併用しても良い。

[0033] 前記マクロモノマー型分散安定剤として好ましいマクロモノマーは、ビニル系単量体を150～350℃でラジカル重合して得られる、ビニル系単量体由来の重合体の末端に式(1)； $H_2C=C(X)-$ （式中、Xは1価の極性基）で表される $\alpha$ 置換型ビニル基を有するマクロモノマーおよび／またはビニル系単量体由来の重合体の末端に（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマーが、分散安定剤としての機能に優れていて好適であり、マクロモ

ノマーの重量平均分子量は1000～30000であることが好ましく、マクロモノマーは親水性ビニル系単量体由来の構造単位と疎水性ビニル系単量体由来の構造単位の両方を有していることが好ましく、その際の疎水性ビニル系単量体由来の構造単位としては、(メタ)アクリル酸の炭素数8以上のアルキルエステルに由来する構造単位が好ましく、親水性ビニル系単量体由来の構造単位としてはカルボキシル基を有するビニル系単量体に由来する構造単位が好ましい。

[0034] 特に、マクロモノマー型分散安定剤を使用して、親水性ビニル系単量体を逆相懸濁重合させて親水性の重合体微粒子を製造する際には、単官能化合物と共に多官能ビニル系単量体を用いることが好ましく、それによって強度や形状保持性の向上した親水性の架橋した重合体微粒子が得られる。

[0035] 分散安定剤は分散媒(油相)である疎水性有機溶媒中に溶解、もしくは均一分散させて重合系に加えることが好ましい。

分散安定剤の使用量は、良好な分散安定性を維持しながら、粒径の揃った親水性重合体微粒子を得るために、ビニル系単量体の合計100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、0.2～20質量部であることがより好ましく、0.5～10質量部であることが更に好ましい。分散安定剤の使用量が少なすぎると、重合系でのビニル系単量体および生成した重合体微粒子の分散安定性が不良になり、生成した重合体微粒子同士の凝集、沈降、粒径のばらつきが生じ易くなる。一方、分散安定剤の使用量が多すぎると、副生微粒子(1 $\mu$ m以下)の生成量が多くなる場合がある。

[0036] 本発明の逆相懸濁重合に用いるビニル系単量体としては、ラジカル重合性のビニル系単量体であればいずれでもよく、特に制限されない。例えば、カルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基、水酸基、アミノ基、4級アンモニウム基などの親水性基を有する親水性ビニル系単量体を使用することができる。

[0037] 本発明の逆相懸濁重合に用いるビニル系単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン

酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、シクロヘキサンジカルボン酸などのカルボキシル基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどのアミノ基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）酸中和物、もしくは（部分）4級化物；N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン；アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレートなどのリン酸基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸などのスルホン酸基またはホスホン酸基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのノニオン性親水性単量体を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

[0038] これらの中でも（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの酸性官能基含有ビニル単量体；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのノニオン性ビニル単量体が親水性が高く、逆相懸濁重合に好適な点から好ましい。

さらに、これらの中でも（メタ）アクリル酸、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の1種以上を用いて逆相懸濁重合を行うことが、重合性に優れる点、および得られた重合体微粒子が、吸水性能や保水性能などに優れた重合体微粒子となる点から特に好ましい。

[0039] また、本発明では、逆相懸濁重合を行なうに当たって、ビニル系単量体として、上記した単官能の親水性ビニル系単量体のうちの1種または2種以上と共に、ラジカル重合性の不飽和基を2個以上有する多官能ビニル系単量体を使用することができる。

したがって、本発明でいう「ビニル系単量体」は、単官能ビニル系単量体および多官能ビニル系単量体の総称である。

[0040] 多官能ビニル系単量体としては、上記親水性ビニル系単量体とラジカル重合可能な基を2個以上有するビニル系単量体であればいずれでもよく、具体例として、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（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、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性物のトリ（メタ）アクリレートなどのポリオール類のジまたはトリ（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどのビスアミド類、ジビニルベンゼン、アリル（メタ）アクリレートなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

[0041] これらの中でも、多官能ビニル系単量体としてはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびメチレンビス（メタ）アクリルアミドが、ベースをなす親水性ビニル系単量体および水の混合液に対する溶解度に優れ、高架橋密度を得るために使用量を多くする際に有利であり好ましく用いられ、特に好ましくはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである。

[0042] 上記多官能ビニル系単量体の使用割合は、使用するビニル系単量体の種類、得られる重合体微粒子の用途などに応じて異なり得るが、重合体微粒子に架橋特性が必要な場合には、全単量体中0.1～30mol%含まれること

が好ましく、0.5～10mol%であることがより好ましい。0.1mol%以上であれば微粒子の強度が確保され、30mol%以下の場合には十分な吸水性能を得ることができる。

[0043] 本発明の重合体微粒子は、イオン交換水で飽和膨潤した状態において、粒子径200 $\mu$ m以上の粒子の含有量が1.5質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましい。1.5質量%を超えると、大粒子径粒子の存在によりセラミック製品にひび割れ等の外観上の欠陥が生じる場合があるため好ましくない。

[0044] また、本発明の重合体微粒子は、乾燥状態における粒子径が5 $\mu$ m以下である微粒子の含有量が5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがさらに好ましい。粒子径が5 $\mu$ m以下である小さな粒子は、セラミック粒子間の隙間に取り込まれるなどの理由により十分な潤滑効果を示さない。このため、該微粒子の含有量が5.0質量%を超えると潤滑性が不十分な場合がある。また、該微粒子の存在によって有効な重合体微粒子の量が減少するため、セラミックの保形性にも好ましくない影響を及ぼす。

[0045] 本発明のセラミック成形用添加剤はセラミック粉体、バインダー及び水等とともに坯土中に混練される。好ましい使用量は坯土中に占める重合体微粒子の割合として0.1～10質量%であり、更に好ましくは0.1～5質量%である。0.1質量%以上であれば成形性と保形性を両立させる効果を示すことができ、10質量%以下であればバインダー分子間の相互作用を阻害して保形性や成形体強度を大きく低下させることもない。

[0046] 一般にセラミック成形においては各種成形方法によって成形体を得られ、その後乾燥工程において熱風やマイクロ波を照射して脱水処理が行われる。本発明のセラミック成形用添加剤を用いた場合には良好な坯土の流動性が得られるために成形性が向上し、成形後は重合体微粒子が速やかに周囲の水分を吸収するために乾燥工程以降の保形性が確保される。

[0047] 本発明におけるセラミック粉体としては、水系で成形可能なものであれば

特に制限はない。具体例としては、アルミナ、コージェライト、ムライト、シリカ、ジルコニア、及びチタニア等の酸化物系セラミック、並びに、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、及び炭化チタン等の非酸化物系セラミックを挙げることができる。

[0048] また、セラミック混練組成物中に含まれるバインダーとしては、水系で適用可能なものであれば特に制限はない。例としてメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の合成高分子化合物等が使用される。上記のうち、押出成形にはセルロース誘導体が広く使用されている。

[0049] なお、本明細書における重合体微粒このイオン交換水による飽和膨潤状態での平均粒径、吸水量、水による飽和膨潤状態における $200\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する粒子の割合、及び乾燥状態における粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である微粒子の含有量は、以下の実施例の項に記載する方法で測定または求めた値をいう。

## 実施例

[0050] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の記載において「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味する。

[0051] 製造例0：マクロモノマー組成物UM-1の製造

オイルジャケットを備えた容量 $1000\text{m l}$ の加圧式攪拌槽型反応器のオイルジャケットの温度を $240^{\circ}\text{C}$ に保った。

単量体としてラウリルメタクリレート（以下、「LMA」という）75.0部、アクリル酸（以下、「AA」という）25.0部、重合溶媒としてメチルエチルケトン10.0部、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイド0.45部の比率で調整された単量体混合液を原料タンクに仕込んだ。

原料タンクの単量体混合液を反応器に供給を開始し、反応器内の重量が580g、平均滞留時間が12分となるように、単量体混合液の供給と反応混



合液の抜き出しを行った。反応器内温度は235℃、反応器内圧は1.1 MPaとなるように調整を行った。反応器より抜き出した反応混合液は、20 kPaに減圧され、250℃に保たれた薄膜蒸発機に連続的に供給し、単量体や溶剤等が留去されたマクロモノマー組成物として排出される。留去した単量体や溶剤等はコンデンサーで冷却し、留出液として回収した。単量体混合液の供給開始後、反応器内温が235℃に安定してから60分後を回収開始点とし、これから48分間反応を継続してマクロモノマー組成物UM-1を回収した。この間、単量体混合液は反応器に2.34 kg供給され、薄膜蒸発機より1.92 kgのマクロモノマー組成物が回収された。また留出タンクには0.39 kgの留出液が回収された。

留出液をガスクロマトグラフにて分析したところ、留出液100部に対して、LMA 31.1部、AA 16.4部、その他溶剤等が52.5部であった。

単量体混合液の供給量および組成、マクロモノマー組成物の回収量、留出液の回収量および組成より、単量体の反応率は90.2%、マクロモノマー組成物UM-1の構成単量体組成比は、LMA : AA = 76.0 / 24.0 (質量比)と計算された。

[0052] また、溶離液にテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下、「GPC」という）により、マクロモノマー組成物UM-1の分子量を測定したところ、ポリスチレン換算での重量平均分子量（以下、「Mw」という）および数平均分子量（以下、「Mn」という）は、それぞれ、3800、および1800であった。またマクロモノマー組成物の<sup>1</sup>H-NMR測定より、マクロモノマー組成物中の末端エチレン性不飽和結合の濃度を測定した。<sup>1</sup>H-NMR測定による末端エチレン性不飽和結合の濃度、GPCによるMn、および構成単量体組成比より、マクロモノマー組成物UM-1の末端エチレン性不飽和結合導入率を計算した結果、97%であった。尚、150℃、60分加熱後の加熱残分による固形分は、98.3%であった。

なお、単量体、重合溶剤、および重合開始剤等の各原料については、市販の工業用製品を精製等の処理を行うことなく、そのまま使用した。

[0053] (製造例 1 : 重合体微粒子 A-1 の製造)

重合には、ピッチドパドル型攪拌翼および 2 本垂直バツフルからなる攪拌機構を有し、さらに温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応器を用いた。なお窒素導入管は反応器の外でふたつに分岐しており、一方からは窒素を、もう一方からはポンプを用いて重合触媒を供給できるようになっている。また、窒素導入管は攪拌翼上端とほぼ同じ高さの反応器壁面に接続されている。

反応器内に分散安定剤として UM-1 1.5 部、及びソルビタントリオレート（花王社製、商品名「レオドール SP-030V」）2.0 部、更に重合溶媒として n-ヘプタン 160.0 部を仕込み、溶液の温度を 40℃ に維持しながら攪拌混合して油相調整した。油相は、40℃ で 30 分間攪拌した後 15℃ まで冷却した。

一方、別の容器にて AA70.0 部、濃度 40% のアクリルアミド水溶液（以下、「40% AMD」という）75.0 部、ポリエチレングリコールジアクリレート（東亜合成社製、商品名「アロニックス M-243」、平均分子量 425）4.2 部、p-メトキシフェノール 0.02 部およびイオン交換水 50.0 部を仕込み、攪拌、均一溶解させた。さらに混合液の温度を 40℃ 以下に保つように冷却しながら、25% アンモニア水 49.6 部をゆっくり加えて中和し単量体混合液を得た。

[0054] 攪拌機の回転数を 650 rpm に設定した後、調製した単量体混合液のうち、重量で 40% 分（99.5 部）を反応器内に仕込み、単量体混合液が油相に分散した分散液を調整した。この時、反応器内温は 20℃ に保持した。また分散液に窒素を吹き込むことで反応器内の酸素を除去した。単量体混合物の仕込みから 1 時間 30 分経過した時点で、ハイドロサルファイト NaO.04 部とイオン交換水 1.0 部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加した。その 3 分後、クメンハイドロパーオキシドの 80% 溶液（

日油社製、商品名「パークミルH80」) 0.02部をn-ヘプタン3.0部で希釈した溶液を、窒素導入管を通じてポンプで供給した。なお供給は30秒間で行った。供給開始時点から直ちに反応器内温が上昇し、重合が開始したことが確認された。内温の上昇は約40秒でピークに達し、その温度は64.3℃であった。

[0055] 反応液を冷却し温度を20℃とした後、調製した単量体混合液の残り60%分(149.3部)を反応液に加えて分散させた。単量体混合物の仕込みから30分経過した時点で攪拌機の回転数を980rpmに上げ、直ちにヒドロサルファイトNa0.06部とイオン交換水1.0部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加した。その3分後、パークミルH800.03部をn-ヘプタン3.0部で希釈した溶液を、窒素導入管を通じてポンプで供給した。なお供給は45秒間で行った。供給開始時点から直ちに反応器内温が上昇し、重合が開始したことが確認された。内温の上昇は約40秒でピークに達し、その温度は65.2℃であった。

その後、反応液を15℃まで冷却し、追加触媒としてヒドロサルファイトNa0.05部とイオン交換水2.0部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加し、その3分後、t-ブチルヒドロパーオキサイド(日油社製、商品名「パーブチルH69」)0.02部をイオン交換水2.0部で希釈した溶液を同じく反応器上部の投入口から添加した。この際、反応液の温度が24.9℃まで上昇した。

更に0.4wt%のアンモニア水1.7部にアゾビスシアノ吉草酸0.04部を溶解した水溶液を反応液に加えて昇温し、粒子内に含まれる水とn-ヘプタンとを共沸させることによって脱水率98%まで脱水した後、遠心分離およびデカンテーションによりn-ヘプタン相を除去した。除去したn-ヘプタン相と同重量のn-ヘプタンを加えて攪拌した後、再度同様の操作を繰り返してn-ヘプタン相を除去し、通風乾燥機で溶剤を揮発させて重合体微粒子A-1を得た。

[0056] (製造例2：重合体微粒子A-2の製造)

モノマー水溶液組成をAA50.0部、40%AMD125.0部、アロニックスM-243 3.6部、p-メトキシフェノール0.02部、イオン交換水30.0部、および25%アンモニア水35.4部とし、攪拌回転数を610rpmとした以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子A-2の乾燥粉末を得た。

[0057] (製造例3：重合体微粒子A-3の製造)

モノマー水溶液組成をAA70.0部、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（日油社製、商品名「AME-400」）30.0部、アロニックスM-243 6.2部、p-メトキシフェノール0.02部、イオン交換水95.0部、および25%アンモニア水49.6部とし、攪拌回転数を670rpmとした以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子A-3の乾燥粉末を得た。

[0058] (製造例4：重合体微粒子A-4の製造)

モノマー水溶液組成を2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（以下、「ATBS」という）70.0部、40%AMD75.0部、アロニックスM-243 9.7部、p-メトキシフェノール0.02部、イオン交換水80.0部、および25%アンモニア水17.2部とし、攪拌回転数を580rpmとした以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子A-4の乾燥粉末を得た。

[0059] (製造例5：重合体微粒子A-5の製造)

分散安定剤をUM-1 1.5部、及びソルビタンモノオレエート（花王社製、商品名「レオドールAO-10V」）2.0部とし、モノマー水溶液組成をAA100部、アロニックスM-243 6.0部、イオン交換水81.0部、および25%アンモニア水80.3部とし、攪拌回転数を610rpmとした以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子A-5の乾燥粉末を得た。

[0060] (製造例6：重合体微粒子A-6の製造)

攪拌回転数を300rpmに下げた以外は製造例2と同様に製造し、重合

体微粒子A-6の乾燥粉末を得た。

[0061] (製造例7:重合体微粒子A-7の製造)

分散安定剤をUM-1 1.5部、及びレオドールAO-10V 2.0部とし、攪拌回転数を560rpmとした以外は製造例2と同様に製造し、重合体微粒子A-7の乾燥粉末を得た。

[0062] (製造例8:重合体微粒子A-8の製造)

モノマー水溶液組成をAA10部、40%AMD225.0部、アロニックスM-243 3.1部、および25%アンモニア水7.1部とし、イオン交換水は添加せず、攪拌回転数を660rpmとした以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子A-8の乾燥粉末を得た。

[0063] (製造例9:重合体微粒子B-1の製造)

分散安定剤をUM-1 1.5部、及びレオドールAO-10V 2.0部とし、モノマー水溶液組成をAA100部、アロニックスM-243 4.2部、イオン交換水88.0部、および25%アンモニア水70.8部とし、攪拌回転数を730rpmとし、追触を実施しなかった以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子B-1の乾燥粉末を得た。

[0064] (製造例10:重合体微粒子B-2の製造)

モノマー水溶液組成においてアロニックスM-243 1.7部とし、攪拌回転数を690rpmとした以外は製造例1と同様に製造し、重合体微粒子B-2の乾燥粉末を得た。

[0065] (製造例11:重合体微粒子B-3の製造)

攪拌回転数を1800rpmとした以外は製造例2と同様に製造し、重合体微粒子B-3の乾燥粉末を得た。

[0066] (製造例12:重合体微粒子B-4の製造)

攪拌回転数を220rpmとした以外は製造例2と同様に製造し、重合体微粒子B-4の乾燥粉末を得た。

[0067] (製造例13:重合体微粒子B-5の製造)

モノマー水溶液組成においてアロニックスM-243 14.8部とし、

攪拌回転数を540rpmとした以外は製造例2と同様に製造し、重合体微粒子B-5の乾燥粉末を得た。

[0068] (実施例1)

セラミック原料粉末として表1に示す量のタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、およびシリカを秤量した。ここへバインダーとしてメチルセルロースを加えてドライブレンドした。更に重合体微粒子A-1を加えて更にドライブレンドした。

上記の粉末混合物をニーダーで混練しながらイオン交換水を少量ずつ添加した。混練するにつれてメチルセルロースが溶解してニーダーの電流値が上昇し、やがて一定となった時点で混練が完了したと判断して混練物を取り出した。室温条件下、この混練物をピストンに押し込んで円柱状に押出成形し、概略寸法がφ15mm×50mm、コーゼライト系のセラミックの押出成形体を得た。

また、得られた成形体に2.45GHz、0.5kWの電磁波を5分間照射することにより脱水率50~60%まで乾燥し、その後110℃の熱風乾燥機内で2時間加熱乾燥して脱水率をほぼ100%とした。

[0069] [表1]

| 原料        | 部数   |
|-----------|------|
| タルク       | 40.0 |
| カオリン      | 18.5 |
| アルミナ      | 14.0 |
| 水酸化アルミニウム | 15.0 |
| シリカ       | 12.5 |
| メチルセルロース  | 5.0  |
| 重合体微粒子    | 1.0  |
| イオン交換水    | 50.0 |

[0070] 《成形性の評価》

上記押出成形により得られた成形体（乾燥前）の外観を目視で確認し、以下基準に従って評価した。結果を表2に示す。

- ：外観上の目立った不具合なし
- △：表面の一部に僅かに肌荒れが見られる
- ×：表面全体にひび割れまたは肌荒れが見られる

## [0071] 《保形性の評価》

上記押出成形により得られた成形体の外観を乾燥前後について目視で確認し、以下基準に従って評価した。結果を表2に示す。

○：円柱形状を良好に維持

×：円柱形上を保てずに変形

## [0072] 《外観評価》

上記乾燥後の成形体外観を目視で確認し、以下基準に従って評価した。結果を表2に示す。

○：外観上の目立った不具合なし

△：表面の一部に軽度のひび割れ、又は軽度の凹凸が見られる

×：表面に顕著な凹凸が見られる、又は局所的な収縮等の外観不良が見られる

## [0073] (実施例2～8)

重合体微粒子A-2～A-8を用いた点以外は実施例1と同様の操作により成形性、保形性および外観を評価した。評価結果を表2に示す。

## [0074] (比較例1～5)

重合体微粒子B-1～B-5を用いた点以外は実施例1と同様の操作により成形性、保形性および外観を評価した。評価結果を表3に示す。

## [0075]

[表2]

|  | 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  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 重合体微粒子                                 | A-1   | A-2   | A-3   | A-4   | A-5   | A-6   | A-7   | A-8   |
| 組成                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |
| AA                                     | 70    | 50    | 70    | —     | 100   | 50    | 50    | 10    |
| ATBS                                   | —     | —     | —     | 70    | —     | —     | —     | —     |
| AMD                                    | 30    | 50    | —     | 30    | —     | 50    | 50    | 90    |
| AME-400                                | —     | —     | 30    | —     | —     | —     | —     | —     |
| M-243                                  | 4.2   | 3.6   | 6.2   | 9.7   | 6.0   | 3.6   | 3.6   | 3.1   |
| 25%アンモニア水                              | 49.6  | 35.4  | 49.6  | 17.2  | 80.3  | 35.4  | 35.4  | 7.1   |
| 重合開始剤                                  | レドックス | レドックス | レドックス | レドックス | レドックス | レドックス | レドックス | レドックス |
| 回転数                                    | 650   | 610   | 670   | 580   | 610   | 300   | 560   | 660   |
| 水飽和膨潤<br>粒子径 ( $\mu\text{m}$ )         | 43    | 51    | 32    | 28    | 53    | 126   | 51    | 42    |
| 吸水量 ( $\text{mL/g}$ )                  | 47    | 45    | 25    | 18    | 49    | 51    | 45    | 31    |
| 電気伝導度<br>( $\mu\text{S/cm}$ )          | 170   | 153   | 260   | 78    | 615   | 205   | 150   | 72    |
| 塩基付加物量<br>(wt%)                        | 1.2   | 0.8   | 4.3   | 0.5   | 4.1   | 1.8   | 0.8   | 0.9   |
| 中和された<br>酸性官能基量<br>( $\text{mmol/g}$ ) | 6.3   | 4.7   | 6.2   | 2.2   | 9.5   | 4.7   | 4.7   | 1.0   |
| 200 $\mu\text{m}$ 篩残渣<br>(wt%)         | 0.23  | 0.35  | 0.13  | 0.03  | 0.36  | 2.34  | 0.26  | 0.32  |
| 乾燥時5 $\mu\text{m}$ 以下<br>粒子量 (wt%)     | 0.40  | 0.32  | 0.56  | 0.12  | 0.33  | 0.18  | 6.40  | 0.35  |
| 成形性                                    | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | △     |
| 保形性                                    | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 外観                                     | ○     | ○     | ○     | ○     | △(比)  | △(凹凸) | ○     | △(比)  |

[0076]



[表3]

|  |           | 比較例1   | 比較例2  | 比較例3  | 比較例4   | 比較例5   |
|--|-----------|--------|-------|-------|--------|--------|
| 重合体微粒子                                 |           | B-1    | B-2   | B-3   | B-4    | B-5    |
| 組成                                     | AA        | 100    | 70    | 50    | 50     | 50     |
|  | ATBS      | —      | —     | —     | —      | —      |
|  | AMD       | —      | 30    | 50    | 50     | 50     |
|  | AME-400   | —      | —     | —     | —      | —      |
|  | M-243     | 4.2    | 1.7   | 3.6   | 3.6    | 14.8   |
|  | 25%アンモニア水 | 70.8   | 49.6  | 35.4  | 35.4   | 35.4   |
| 重合開始剤                                  |           | レドックス  | レドックス | レドックス | レドックス  | レドックス  |
| 回転数                                    |           | 730    | 690   | 1800  | 220    | 540    |
| 水飽和膨潤<br>粒子径 ( $\mu\text{m}$ )         |           | 47     | 48    | 8     | 168    | 36     |
| 吸水量 ( $\text{mL/g}$ )                  |           | 52     | 93    | 44    | 47     | 9      |
| 電気伝導度<br>( $\mu\text{S/cm}$ )          |           | 1620   | 651   | 183   | 178    | 164    |
| 塩基付加物量<br>(wt%)                        |           | 8.5    | 2.9   | 0.9   | 1.0    | 1.2    |
| 中和された<br>酸性官能基量<br>( $\text{mmol/g}$ ) |           | 8.6    | 6.5   | 4.6   | 4.6    | 4.2    |
| 200 $\mu\text{m}$ 篩残渣<br>(wt%)         |           | 0.17   | 0.82  | 0.01  | 3.90   | 0.18   |
| 乾燥時5 $\mu\text{m}$ 以下<br>粒子量 (wt%)     |           | 0.35   | 0.48  | 88    | 0.38   | 0.82   |
| 成形性                                    |           | ○      | ×     | ×     | ×      | △      |
| 保形性                                    |           | ×      | ○     | ○     | ○      | ×      |
| 外観                                     |           | × (収縮) | ○     | ○     | × (凹凸) | × (収縮) |

[0077] 上記実施例における、重合体微粒子の分析条件 (1) ~ (5) は以下に記載のとおりである。

(1) 固形分

測定サンプル約 1 g を秤量 (a) し、次いで、無風乾燥機 150°C、60 分間乾燥後の残分を測定 (b) し、以下の式より算出した。測定には秤量ピンを使用した。その他の操作については、JIS K 0067-1992 (化学製品の減量及び残分試験方法) に準拠した。

$$\text{固形分 (\%)} = (b/a) \times 100$$

[0078] (2) 吸水量

吸水量は以下の方法によって測定した。測定装置を図 1 に示す。

測定装置は図 1 における <1> ~ <3> から構成される。

<1> 空気抜きするための枝管が付いたビュレット 1、ピンチコック 2、

シリコンチューブ3およびポリテトラフルオロエチレンチューブ4から成る。

<2> ロート5の上に底面に多数の穴が空いた支柱円筒8、さらにその上に装置用濾紙10が設置されている。

<3> 重合体微粒子の試料6は2枚の試料固定用濾紙7に挟まれ、試料固定用濾紙は粘着テープ9によって固定される。なお、使用する濾紙は全てADVANTEC No. 2 内径55mmである。

<1>と<2>とはシリコンチューブ3によって繋がれる。

また、ロート5および支柱円筒8は、ビュレット1に対する高さが固定されており、ビュレット枝管の内部に設置されたポリテトラフルオロエチレンチューブ4の下端と支柱円筒8の底面とが同じ高さになる様に設定されている(図1中の点線)。

[0079] 測定方法について以下に説明する。

<1>にあるピンチコック2を外し、ビュレット1の上部からシリコンチューブ3を通してイオン交換水を入れ、ビュレット1から装置用濾紙10までイオン交換水12で満たされた状態とする。次いで、ピンチコック2を閉じ、ビュレット枝管にゴム栓で接続されたポリテトラフルオロエチレンチューブ4から空気を除去する。こうして、ビュレット1から装置用濾紙10までイオン交換水12が連続的に供給される状態とする。

次に、装置用濾紙10からにじみ出た余分なイオン交換水12を除去した後、ビュレット1の目盛りの読み(a)を記録する。

測定試料の乾燥粉末0.1~0.2gを秤量し、<3>にある様に、試料固定用濾紙7の中央部に均一に置く。もう1枚の濾紙でサンプルを挟み、粘着テープ9で2枚の濾紙を留め、サンプルを固定する。サンプルが固定された濾紙を<2>に示される装置用濾紙10上に載置する。

次に、装置用濾紙10上に蓋11を載置した時点から、30分間経過した後のビュレット1の目盛りの読み(b)を記録する。

測定試料の吸水量と2枚の試料固定用濾紙7の吸水量の合計(c)は(a

－ b) で求められる。同様の操作により、重合体微粒子試料を含まない、2枚の濾紙7のみの吸水量を測定する (d)。

上記操作を行い、吸水量を以下の式より計算した。なお、計算に使用する固形分は、(1)の方法により測定した値を使用した。

吸水量 (mL/g) = (c - d) / {測定サンプル重量 (g) × (固形分 % ÷ 100)}

[0080] (3) 水膨潤粒子径

測定サンプル0.02gにイオン交換水20mlを加え、十分に振り混ぜて、サンプルを均一分散させた。また粒子を水飽和膨潤状態とするために、30分以上分散させた分散液について、レーザー回折散乱式粒度分布計(日機装製、MT-3000)を用いて、超音波1分照射後に粒度分布測定を行った。測定時の循環分散媒にはイオン交換水を使用し、分散体の屈折率は1.53とした。測定により得られた体積基準での粒度分布よりメジアン径( $\mu\text{m}$ )を計算し、水膨潤粒子径とした。

[0081] (4) 水膨潤粒子径が200 $\mu\text{m}$ 以上の粒子量の測定(湿式ふるい残渣法)  
JIS K 0069-1992(化学製品のふるい分け試験方法)に準拠して測定した。

固形分として25gに相当するサンプルを計り取り、同量のエタノールを加えて良くほぐした後、3.0lのイオン交換水に、攪拌下ゆっくり注ぎ、30分間攪拌してサンプルの水膨潤分散液を調整する。次いで、均一分散していることを確認した後、分散液を径70mm、目開き200 $\mu\text{m}$ の篩に注いで通過させ、ふるい上の残渣を篩からこぼれないように注意して十分な量の水で洗う。次いで、測定後の篩を、通風乾燥機150 $^{\circ}\text{C}$ 、30分で乾燥した後、デシケータ内で放冷し、乾燥後のふるい重量(ふるい+残渣重量)を測定する。

下記式により計算される、湿式ふるい残渣(%)を水膨潤粒子径が200 $\mu\text{m}$ 以上の粒子量とした。上記以外の操作はJIS K 0069-1992(化学製品のふるい分け試験方法)に準拠した。

[0082] [数1]

$$\text{湿式ふるい残渣 (\%)} = \frac{\text{試験後の篩の重量} - \text{篩の重量}}{\text{使用したサンプル量} \times (\text{固形分} \div 100)} \times 100$$

[0083] (5) 乾燥状態における粒子径が5 μm以下の微粒子の含有量

製品粉末を乳化剤を含むn-ヘプタンに分散させた後、孔径5 μmのメンブランフィルターで濾過する。

フィルター上のケーキを取り出し、濾液の濁りが完全になくなるまで同様の手順を繰り返す。最後に濾液を遠心分離にかけて5 μm以下の微粒子を回収し、乳化剤は遠心分離の際に洗浄除去する。分離した5 μm以下の微粒子の乾燥重量を測定し、含有量を算出する。

[0084] 本発明の重合体微粒子を使用した実施例1～8はいずれも成形性及び成形後の保形性の双方において良好な性能を示した。中でも、イオン性官能基量、粒子径200 μm以下の粒子の含有量、並びに粒子径5 μm以下である微粒子の含有量が全て好ましい範囲にある実施例1～4は、成形体の外観を含めて良好な結果が得られた。

[0085] 一方、水で飽和膨潤した粒子径が小さな比較例3は潤滑効果が不十分なために成形性に劣る結果となり、該粒子径の大きな比較例4では大粒径粒子の影響により成形体表面の平滑性にも劣る結果が得られた。

また、重合体微粒子の吸水量が大きい比較例2では成形性が不十分であり、逆に吸水量が小さい比較例5では成形後のバインダー相の含水量が高く坏土の硬度が低いため、保形性に劣る結果となった。

また、追触を実施しないために電気伝導度の高い比較例1においても十分な坏土の硬度が得られず、保形性が不十分であった。

### 産業上の利用可能性

[0086] 本発明の重合体微粒子は吸水性に優れるため、セラミック成形用添加剤として用いた場合にはセラミック坏土中においても十分な吸水力が発揮される。このため、押出成形等の成形時における高流動性と押出後の高保形性を高

度に両立することが可能であり、高精度の成形体を再現良く得るのに有効である。

### 符号の説明

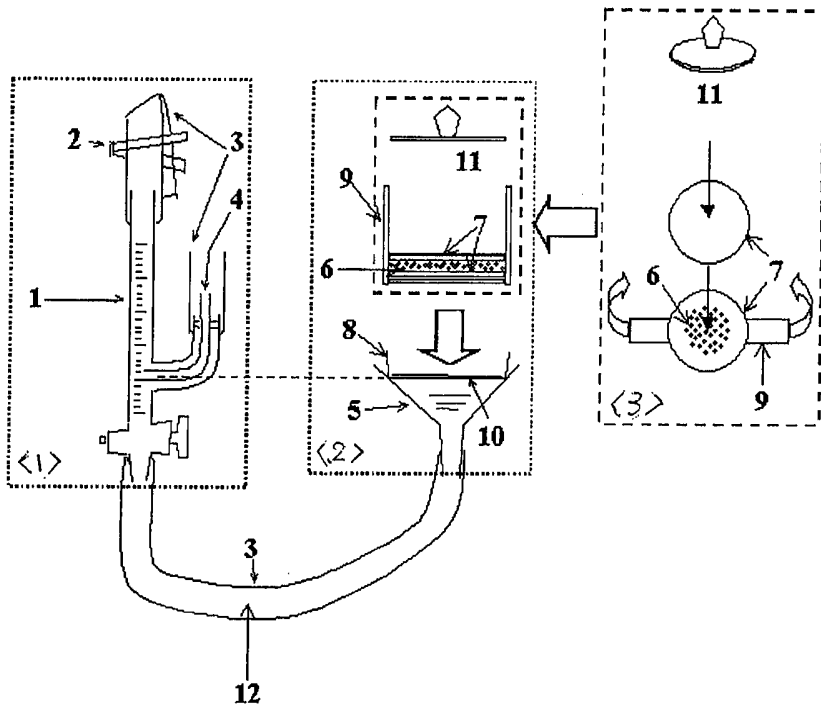
- [0087]
- 1 ビュレット
  - 2 ピンチコック
  - 3 シリコンチューブ
  - 4 ポリテトラフルオロエチレンチューブ
  - 5 ロート
  - 6 試料（重合体微粒子）
  - 7 試料（重合体微粒子）固定用濾紙
  - 8 支柱円筒
  - 9 粘着テープ
  - 10 装置用濾紙
  - 11 蓋
  - 12 イオン交換水

## 請求の範囲

- [請求項1] イオン性官能基を含む重合体微粒子からなるセラミック成形用添加剤であって、該重合体微粒子が、(a) イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が10～150 $\mu$ mであり、(b) 常圧におけるイオン交換水の吸水量が10～60mL/gであり、(c) 該重合体微粒子の1質量部をイオン交換水110質量部に分散させた水分散液の25℃における電気伝導度が1500 $\mu$ S/cm以下であることを特徴とするセラミック成形用添加剤。
- [請求項2] 上記重合体微粒子に含まれるイオン性官能基量が、1.5～9.0mmol/gであることを特徴とする請求項1に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項3] 上記イオン性官能基が、アルカリにより中和された酸性官能基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項4] 上記重合体微粒子に含まれる不飽和単量体のアンモニア及び/又は揮発性有機アミン付加物の含有量が、5.0質量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項5] 上記重合体微粒子が、逆相懸濁重合法によって製造されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項6] 上記逆相懸濁重合法が、重合開始剤として油溶性酸化剤と水溶性還元剤を用いる方法であることを特徴とする請求項5に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項7] 上記重合体微粒子が、(メタ)アクリル酸、及び2-(メタ)アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸より選ばれる、1種類以上を必須成分として含む単量体混合物を重合することにより得られることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のセラミック成形用添加剤。

- [請求項8] 上記単量体混合物が、さらにノニオン性ビニル単量体を含むことを特徴とする請求項7に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項9] イオン交換水で飽和膨潤した状態において、粒子径200 $\mu$ m以上の粒子の含有量が1.5質量%以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項10] 上記重合体微粒子が、乾燥状態において粒子径が5 $\mu$ m以下である微粒子の含有量が5.0質量%以下であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載のセラミック成形用添加剤。
- [請求項11] 請求項1～10に記載のセラミック成形用添加剤を用いたセラミック成形体の製造方法。

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070227

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>C04B35/632(2006.01)i, B28B3/20(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08F20/58(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)<br>C04B35/632, B28B3/20, C08F20/06, C08F20/58  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |  |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| Y  | WO 2009/096268 A1 (Toagosei Co., Ltd.),<br>06 August 2009 (06.08.2009),<br>claims; paragraphs [0002], [0014], [0015],<br>[0048], [0050], [0055] to [0060], [0083] to<br>[0086]<br>& US 2011/0021712 A1 & EP 2239279 A1 | 1-11   |
| Y  | JP 2007-319029 A (Yugen Kaisha Mitsuru Engei),<br>13 December 2007 (13.12.2007),<br>paragraphs [0107], [0108]; table 1<br>(Family: none)   | 1-11   |
| Y  | WO 2008/084844 A1 (NGK Insulators, Ltd.),<br>17 July 2008 (17.07.2008),<br>claims; paragraph [0038]<br>& US 2009/0267273 A1 & EP 2119687 A1  | 11   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"I" 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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>24 November, 2011 (24.11.11)  |  | Date of mailing of the international search report<br>06 December, 2011 (06.12.11) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |  | Authorized officer   |
| Facsimile No.  |  | Telephone No.  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070227

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 2007-1836 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>11 January 2007 (11.01.2007),<br>claims; paragraph [0068]<br>& US 2006/0290036 A1   | 1-11                  |
| A         | JP 2004-262747 A (Toagosei Co., Ltd.),<br>24 September 2004 (24.09.2004),<br>claims; paragraph [0014]<br>& US 2006/0192326 A1 & EP 1595857 A1<br>& WO 2004/071995 A1 & KR 10-0687695 B1<br>& CN 1747909 A & PL 378440 A<br>& ZA 200506383 A | 1-11                  |
| A         | JP 11-71188 A (Noritake Co., Ltd.),<br>16 March 1999 (16.03.1999),<br>claims; paragraphs [0025], [0042]<br>(Family: none)   | 1-11                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C04B35/632(2006.01)i, B28B3/20(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08F20/58(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. C04B35/632, B28B3/20, C08F20/06, C08F20/58

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 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| Y               | WO 2009/096268 A1 (東亜合成株式会社) 2009.08.06, 特許請求の範囲, [0002], [0014], [0015], [0048], [0050], [0055] - [0060] [0083] - [0086] & US 2011/0021712 A1 & EP 2239279 A1 | 1-11           |
| Y               | JP 2007-319029 A (有限会社三鶴園芸) 2007.12.13, 【0107】, 【0108】, 表1 (ファミリーなし)   | 1-11           |
| Y               | WO 2008/084844 A1 (日本碍子株式会社) 2008.07.17, 特許請求の範囲, [0038] & US 2009/0267273 A1 & EP 2119687 A1  | 11             |

C欄の続きにも文献が列挙されている。  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  
 24. 11. 2011

国際調査報告の発送日  
 06. 12. 2011

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)  
 小川 武  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2007-1836 A (日本碍子株式会社) 2007. 01. 11, 特許請求の範囲,<br>【0068】 & US 2006/0290036 A1  | 1-11           |
| A                     | JP 2004-262747 A (東亜合成株式会社) 2004. 09. 24, 特許請求の範囲,<br>【0014】 & US 2006/0192326 A1 & EP 1595857 A1 & WO<br>2004/071995 A1 & KR 10-0687695 B1 & CN 1747909 A & PL 378440 A<br>& ZA 200506383 A | 1-11           |
| A                     | JP 11-71188 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 1999. 03. 16,<br>特許請求の範囲, 【0025】, 【0042】 (ファミリーなし)   | 1-11           |