

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-244631

(P2004-244631A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 8/28
C04B 35/632
C08F 216/38
C09D 11/00
C09D 129/04

F I

C O 8 F 8/28
 C O 8 F 216/38
 C O 9 D 11/00
 C O 9 D 129/04
 C O 9 D 129/14

テーマコード (参考)

4 G O 3 O
 4 J O 3 8
 4 J O 3 9
 4 J 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-12933 (P2004-12933)
 (22) 出願日 平成16年1月21日 (2004.1.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-14690 (P2003-14690)
 (32) 優先日 平成15年1月23日 (2003.1.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (74) 代理人 100075960
 弁理士 森 廣三郎
 (74) 代理人 100114535
 弁理士 森 寿夫
 (74) 代理人 100113181
 弁理士 中務 茂樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニルアセタール系重合体およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 N-ビニルアミド系単量体単位を含有する新規なビニルアセタール系重合体を提供する。さらに、溶液粘度が低く高固形分化（高顔料含有率化）を可能にする、インキおよび塗料用バインダー、および均質でシート強度が高く、薄膜化が可能なセラミックグリーンシートの製造を可能にするセラミック成形用バインダーを提供する。

【解決手段】 分子内にN-ビニルアミド系単量体単位を含有する新規なビニルアセタール系重合体を用いることにより上記課題が解決される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に N-ビニルアミド系単量体単位を含有することを特徴とするビニルアセタール系重合体。

【請求項 2】

ビニルアセタール単量体単位をアセタール化された 2 つのビニルアルコール単量体単位と数えた場合、ビニルエステル系単量体単位を 0.01～20 モル% 含有し、N-ビニルアミド系単量体単位の含有量が 0.1～20 モル%、アセタール化度 45～80 モル%であることを特徴とする請求項 1 記載のビニルアセタール系重合体。

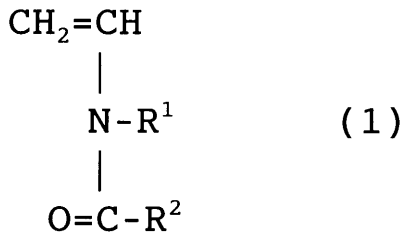
【請求項 3】

分子内に N-ビニルアミド系単量体単位を 0.1～20 モル%、ビニルエステル系単量体単位を 0.01～20 モル% 含有するビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、請求項 1 または 2 記載のビニルアセタール系重合体。

【請求項 4】

N-ビニルアミド系単量体が下記式 (1) で示される単量体である請求項 1～3 のいずれか記載のビニルアセタール系重合体。

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表す)

【請求項 5】

N-ビニルアミド系単量体が N-ビニル-2-カプロラクタムである請求項 1～3 のいずれか記載のビニルアセタール系重合体。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか記載のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 7】

請求項 6 記載のインキまたは塗料用バインダーを 1～25 重量% 含有するインキまたは塗料。

【請求項 8】

請求項 1～5 のいずれか記載のビニルアセタール系重合体からなるセラミック成形用バインダー。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれか記載のビニルアセタール系重合体をバインダーとするセラミックグリーンシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニルアセタール系重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は分子内に N-ビニルアミド系単量体単位を含有するビニルアセタール系重合体およびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニルアセタール系重合体は、ビニルアルコール系重合体をアルデヒド化合物を用い、

10

20

30

40

50

酸性条件下でアセタール化することにより得られることが古くから知られている。ビニルアルコール系重合体は、通常、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位を有することから、該ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られるビニルアセタール系重合体は、これら2種類の単量体単位に加え、ビニルアセタール単位を含む少なくとも3種類の単量体単位から構成される。近年、多種類のビニルアルコール系重合体が提案されるようになってきていることから、これらと種々のアルデヒドを組み合わせることにより、多くの種類のビニルアセタール系重合体が知られるようになってきている。

その中でも、ビニルアルコール系重合体とホルムアルデヒドとから製造されるビニルホルマール系重合体、ビニルアルコール系重合体とアセトアルデヒドとから製造されるビニルアセタール系重合体、およびビニルアルコール系重合体とブチルアルデヒドとから製造されるビニルブチラール系重合体は、商業的に重要な位置を占めている。 10

【0003】

特に、ビニルブチラール系重合体は、自動車や建築物の窓ガラスの中間膜として用いられているだけでなく、セラミック成形用バインダー、感光性材料、インキ用分散剤などの種々の工業用分野において広く用いられている。工業用分野のうち、例えば、塗料の分野では、自動車用の塗料、焼付けエナメル、ショッププライマー、ウォッシュプライマー、粘着剤ラッカー、タールまたはニコチン上の絶縁コート、プラスチック用の塗料、ニトロセルロースラッカー、ペーパーワニスなどに用いられている。また、包装材をプリントするのに用いられる印刷インキのバインダーとして、低溶液粘度のビニルブチラール系重合体が用いられている。この印刷インキは、有機質基体および無機質基体に対する粘着性が優れていることから、ポリオレフィンフィルム、金属箔、セルロースアセテートフィルム、ポリアミドフィルムおよびポリスチレンフィルムをプリントするのに適している。 20

特に近年、印刷機は高速で運転されることが多いことから、印刷機の高速運転を実現するために、印刷インキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、かつ印刷により成形される塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいことが必要であるとされている。一般的に、印刷インキにおいて顔料含有率を高くするためには、その溶液粘度を低くすることが重要である。印刷インキの溶液粘度を低くするためには、低重合度のビニルアセタール系重合体を使用することが考えられるが、完全けん化ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される低重合度ビニルアセタール系重合体を用いる場合には、ビニルアセタール系重合体の水溶液がゲル化しやすい、顔料含有率を高くすることができないなどの問題点があった。 30

【0004】

これらの問題点を解決する目的で、例えば、特定の加水分解度を有するビニルアルコール系重合体から製造されるビニルブチラール系重合体を用いる方法（例えば、特許文献1参照）、1-アルキルビニルアルコール単位および1-アルキルビニルアセテート単位を有するビニルアルコール系重合体を原料としたビニルアセタール系重合体を用いる方法（例えば、特許文献2参照）などが提案されている。しかしながら、これらの方法によって、上記の問題点についてある程度の改善効果は見られるものの、必ずしも満足すべき効果が得られているとはいいがたい。

【0005】

また、セラミック成形用バインダーの分野では、例えば、セラミック積層コンデンサーやセラミック電子回路基板を製造する過程において成形用バインダーとして使用されており、中でも、セラミックグリーンシートを作成する時のバインダーとして広く賞用されている。 40

【0006】

特に近年、携帯電話、ノート型パソコンなどの精密電気機器などについて小型化・軽量化することが望まれるようになっており、これらに用いられる電気・電子部品についても小型化・高性能化が求められている。例えば、セラミック積層コンデンサーでは、小型で大容量のコンデンサーが望まれており、電極部分またはセラミック部分の厚みをより薄くしたり、大容量化を図る試みがなされており、技術的にはセラミックグリーンシートの薄 50

膜化が重要な課題となっている。このような薄膜化を行うには、粒径が小さいセラミック粉体を原料として用いる必要があるが、セラミック粉体の粒径を小粒子化すると、セラミック粉体の表面積が増大して凝集しやすくなるため、セラミックグリーンシートの表面に凹凸が生じやすくなる、均質なセラミックグリーンシートを得るのが困難になる、シートが薄膜化されることにより強度が低下する、などの問題が生じる。これらの問題点は、従来知られているビニルアセタール系重合体によっては満足に解決できないのが現状である。

【0007】

この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては次のものがある。

【特許文献1】特開平11-349889号公報

10

【特許文献2】特表2000-503341号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインク分散性を有するインキまたは塗料を製造するのに適した、新規なビニルアセタール系重合体を提供することにある。

さらに本発明の目的は、セラミックグリーンシートの薄膜化に対応して、粒径が小さいセラミック粉体を原料に用いた場合でも、均質でシート強度の大きいセラミックグリーンシートの製造を可能にするセラミック成形用バインダーに適したビニルアセタール系重合体を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、特定のビニルアルコール系重合体を原料にしたビニルアセタール系重合体により、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、分子内にN-ビニルアミド系単量体単位を含有することを特徴とするビニルアセタール系重合体である。

【発明の効果】

【0010】

30

本発明のビニルアセタール系重合体は、インクまたは塗料のバインダーとして用いることにより、インクまたは塗料の溶液粘度を低くして高固形分化（高顔料含有率化）することを可能にする。このようなバインダーを含有するインクおよび塗料は、所望の印刷粘度において高い顔料を含有させることができることから、膜厚が薄い場合でもプリントに色の強度が求められる、高速運転の印刷機が用いられる用途分野において特に有用である。

また、本発明のビニルアセタール系重合体は、セラミック成形用バインダーとして用いることにより、表面の状態が均質でシート強度が高く、薄膜化への対応が可能なセラミックグリーンシートの製造を可能にする。薄膜化されたセラミックグリーンシートは、特に近年望まれている電気・電子部品の小型化・高性能化に有用であることから、小型で大容量のセラミック積層コンデンサーやICチップ用のセラミック電子回路基板などに好適に使用することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明のビニルアセタール系重合体は、N-ビニルアミド系単量体単位を含有することが必須であり、その含有量は0.1~20モル%が好ましく、0.5~15モル%がより好ましく、1~12モル%がさらに好ましい。N-ビニルアミド系単量体単位の含有量が0.1モル%より小さい場合には、本発明の課題である高固形分比（高顔料含有率）での低粘度化効果が小さく、N-ビニルアミド系単量体単位の含有量が20モル%を超える場合には、ビニルアセタール重合体の製造が困難になる場合がある。

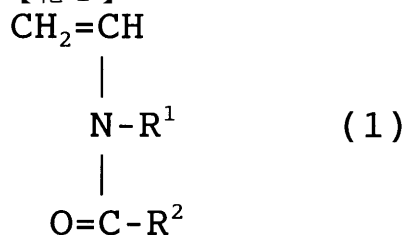
50

【0012】

N-ビニルアミド系単量体としては、例えば、下記式(1)で示される単量体、N-ビニル-2-ピロリドン類およびN-ビニル-2-カプロラクタムなどが挙げられる。

【0013】

【化1】



10

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す)

【0014】

上記式(1)において、 R^1 で表される炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などを挙げることができ、また、 R^2 で表される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基などを挙げることができる。

20

【0015】

上記式(1)で示される単量体として、具体的には、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミドなどを例示することができる。

【0016】

また、N-ビニル-2-ピロリドン類としては、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-プロピル-2-ピロリドン、N-ビニル-5, 5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3, 5-ジメチル-2-ピロリドンなどを例示することができる。

【0017】

N-ビニルアミド系単量体の中でも、高固形分比(高顔料含有率)における低粘度化効果の観点、および均質なセラミックスグリーンシートを得る観点から、上記式(1)で示される単量体およびN-ビニル-2-カプロラクタムが好ましい。

30

【0018】

本発明のビニルアセタール系重合体の製造法としては、N-ビニルアミド系単量体単位を含有するポリビニルアルコール系重合体(以下「PVA」と略記する)とアルデヒド化合物とを含水溶媒中、酸性条件下でアセタール化させる公知の方法が挙げられる。ビニルアセタール単量体単位をアセタール化された2つのビニルアルコール単量体単位と数えた場合、アセタール化度としては、45～80モル%が好ましく、50～78モル%がより好ましく、60～75モル%がさらに好ましい。アセタール化度が45モル%に満たない場合には、アセタール化反応後、粉末状反応生成物の回収が困難な場合があり、アセタール化度が80モル%を超える場合には、ビニルアセタール系重合体の製造が困難になる場合がある。

40

【0019】

N-ビニルアミド含有PVAを酸性条件下アセタール化反応させる方法としては、例えば、a) N-ビニルアミド含有PVAを水に加熱溶解し、5～30%水溶液を調製し、5～50℃まで冷却した後所定量のアルデヒドを加え、-10～30℃まで冷却し、酸を添加することにより、溶液のpHを1以下としてアセタール化反応を開始する方法、あるいはb) N-ビニルアミド含有PVAを水に加熱溶解し、5～30%水溶液を調製し、5～50℃まで冷却した後、酸を添加することにより溶液のpHを1以下として、-10～30℃まで冷却し、所定量のアルデヒドを加えてアセタール化反応を開始する方法などが挙

50

げられる。通常アセタール化反応に要する時間は1～10時間程度であり、攪拌下で反応させることが好ましい。また、上述のようなアセタール反応を行った後にアセタール化度が上昇しない場合には、50～80℃程度の高い温度で反応を継続してもよい。反応後に得られる粉末状の反応生成物を濾過し、アルカリ水溶液で中和した後、水洗、乾燥することにより、本発明のビニルアセタール系重合体を得られる。

【0020】

アルデヒド化合物としては、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、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられ、これらの混合物を用いてもよい。これらの中でも炭素数4以下のアルキルアルデヒド、ベンズアルデヒドが好ましく、ブチルアルデヒドが特に好ましい。

10

また、必要に応じて、カルボン酸を含有するアルデヒド化合物を併用してもよい。

【0021】

アセタール化反応の際に使用する酸としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸やp-トルエンスルホン酸などの有機酸を用いることができ、これらの混合物を用いてもよい。また、反応終了後に中和剤として用いるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物やアンモニア、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン系化合物を用いることができる。

【0022】

N-ビニルアミド含有PVAの製法としては、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体とN-ビニルアミド系単量体を共重合して得られたビニルエステル系重合体を、アルコールまたはジメチルスルホキシドなどの溶液中でけん化する方法などの公知の方法が挙げられる。

20

【0023】

ビニルエステル系単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニルなどが挙げられる。これらの中でも工業的にPVAを得る観点から酢酸ビニルが好ましい。

【0024】

本発明のビニルアセタール系重合体の原料であるPVAは、発明の効果を損なわない範囲であれば、ビニルアルコール系単量体単位、ビニルエステル系単量体単位、N-ビニルアミド系単量体単位以外の単量体単位を含有していてもよい。このような単位としては、エチレン、プロピレン、1-ヘキセンなどの α -オレフィン類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテルなどのヒドロキシ基を有するビニルエーテル類；アリルアセテート；プロピルアリルエーテルなどのアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基を有する α -オレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸などのカルボン酸基を有する単量体；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などに由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド

30

40

50

、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する単量体などが挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位の含有量は、使用される目的や用途などによって異なるが通常5モル%以下、好ましくは2モル%以下である。

【0025】

本発明のビニルアセタール系重合体の原料であるPVAは、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体とN-ビニルアミド系単量体とを共重合し、得られた重合体をけん化することにより得られる末端変性物であってもよい。

【0026】

ビニルエステル系単量体とN-ビニルアミド系単量体との共重合の方法としては塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合する塊状重合法、またはアルコールなどの溶媒中で重合する溶液重合法が通常採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールが挙げられる。

【0027】

ビニルエステル系単量体とN-ビニルアミド系単量体との共重合に使用される開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤、または過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどの過氧化物系開始剤など、公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃~150℃の範囲が適当である。

【0028】

ビニルエステル系単量体とN-ビニルアミド系単量体との共重合体は、アルコール、場合によっては含水アルコールに溶解した状態でけん化される。けん化反応に使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノールなどの低級アルコールが挙げられ、メタノールが特に好適に使用される。けん化反応に使用されるアルコールには、40重量%以下であれば、アセトン、酢酸メチルエステル、ベンゼンなどの溶剤を含有していてもよい。

けん化反応に用いられる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ触媒、または硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒が挙げられる。

【0029】

けん化反応の条件は、ビニルエステル系重合体の構造や目的とするPVAのけん化度によって適宜調整されるが、通常、触媒/ビニルエステル系単量体単位のモル比が0.001~5.0、反応温度が20~180℃、反応時間が0.1~20時間の範囲で実施される。けん化方法としてはバッチ法や連続法などの公知の方法が適用可能である。得られたPVAはバッチ法や連続法など公知の方法で洗浄した後、乾燥される。乾燥の方法としては加熱乾燥、真空乾燥などの公知の方法が適用可能であるが、通常温度60~150℃、乾燥時間1~20時間の範囲で実施される。

【0030】

本発明のビニルアセタール系重合体はN-ビニルアミド含有PVAをアセタール化することにより得られるため、ビニルエステル系単量体単位を含有する。ビニルエステル系単量体単位の含有量としては0.01~20モル%が好ましく、0.5~15モル%がより好ましく、1~10モル%がさらに好ましい。ビニルエステル系単量体単位の含有量が0.01モル%より小さい場合には、原料であるPVAの製造が困難であり、20モル%を越える場合には、本発明の目的である高固形分比(高顔料含有率)において低粘度の印刷用インキを得るのが困難になる場合があり、またセラミックスグリーンシートを製造した場合に、均質性が悪化する場合がある。

【0031】

本発明のビニルアセタール系重合体の原料であるPVAの重合度は、特に制限はないが、インキまたは塗料用バインダーとして用いる場合、100~700であり、120~600が好ましく、150~550がより好ましい。重合度が100より小さい場合には、

10

20

30

40

50

PVAの工業的な製造が難しく、重合度が700より大きい場合には、課題である高固形成比（高顔料含有率）で低粘度の印刷用インキを得るのが困難となる。またセラミックス成形用バインダーとして用いる場合、100～1500であり、120～1200が好ましく、150～1000がより好ましい。重合度が100より小さい場合には、PVAの工業的な製造が難しくなり、重合度が1500より大きい場合には、セラミックスグリーンシートの均質性が悪化する場合がある。

【0032】

本発明のビニルアセタール系重合体の原料であるPVAの重合度は、粘度平均重合度を意味し、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

【0033】

本発明のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いる場合、意図される用途に依存して、印刷インキまたは塗料において広い範囲内で含有させることができる。インキまたは塗料におけるビニルアセタール系重合体の含有量は、好ましくは1～35重量%、さらに好ましくは5～25重量%の間である。本発明のインキまたは塗料は、例えば、5～25重量%の顔料、5～25%のビニルアセタール系重合体、および溶媒を含むことができる。

【0034】

印刷インキまたは塗料中に含まれる顔料としては、従来から公知のあらゆる有機および無機顔料が適している。また、溶媒としては、エチルアルコールなどのアルコール類や酢酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0035】

また、このような印刷インキまたは塗料において、上記ビニルアセタール系重合体は、単独のバインダーとして、あるいはエクステンダー樹脂、助剤などと組み合わせて使用することができる。また、上記ビニルアセタール系重合体は、インキまたは塗料用の添加剤としても使用することができる。

【0036】

本発明のビニルアセタール系重合体を含む溶液に一種またはそれ以上の種類の顔料を添加し、生成した顔料ペーストを混練した後の溶液粘度は、使用するビニルアセタール系重合体の粘度から予測される溶液粘度よりも低く、従来公知のビニルアセタール系重合体を用いた場合と比較して、溶液粘度の低下効果が大きい。このことは、印刷時に最適粘度に調整する目的で添加するワニスまたは溶媒の量を低減させて、相対的に印刷インキ中の顔料をより多い量で含有させることができることを意味する。その結果、従来から要望されていた、最適の粘度のままで着色の程度を高くしたり、あるいは着色の程度を変えずに粘度をより低くするという要求を満たすことが可能となる。

【0037】

本発明のビニルアセタール系重合体は、その良好な流動性および良好な顔料湿潤性により、高度に着色された印刷インキおよびハイソリッド塗料の調製にだけでなく、顔料製剤の調製にも極めて適している。

【0038】

本発明のビニルアセタール系重合体、または該ビニルアセタール系重合体を含む組成物をセラミック粉体のバインダーとして用い、セラミック粉体を成形する方法として、シート成形法、プレス成形法、押し出し成形法、射出成形法などが挙げられる。

【0039】

本発明のビニルアセタール系重合体をセラミック粉体のバインダーとして用い、セラミック粉体を成形する際には通常有機溶剤が用いられ、また、その際に可塑剤を併用してもよい。有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール等のアルコール類；メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソ

ルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系炭化水素類などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0040】

また、可塑剤の例としては、トリエチレングリコール—2—エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコール—2—エチルヘキサノエート、トリエチレングリコール— n —ヘプタノエート、テトラエチレングリコール— n —ヘプタノエート等のトリまたはテトラエチレングリコールのカルボン酸ジエステル類；ジオクチルアジペート、ジブチルアジペート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のジカルボン酸のジエステル類などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。 10

【0041】

適用できるセラミック粉末としては、セラミックの製造に使用される金属または非金属の酸化物もしくは非酸化物の粉末が挙げられる。また、これらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用しても差し支えない。なお、金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに単元素でも複数の元素から成り立っていてもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含んでいてもよい。具体的には、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また、通常複酸化物と称される複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が、スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_6\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。 20

【0042】

本発明のビニルアセタール系重合体、または該ビニルアセタール系重合体を含む組成物をセラミック粉体のバインダーとして用い、セラミック粉体を成形するのに好適な方法は、有機溶剤、セラミック粉体、およびビニルアセタール系重合体またはビニルアセタール系重合体組成物を主成分とするスラリーをブレードコーターなどを用いてキャリアフィルム上に塗布し、乾燥した後、キャリアフィルムから離型することでセラミックグリーンシートを得る、いわゆるシート成形法である。このシート成形法において、キャリアフィルム上に塗布されるスラリーには、有機溶剤、セラミック粉体、およびビニルアセタール系重合体のほかに、必要に応じて、解膠剤、可塑剤、滑剤などが添加されていてもよい。 30

【0043】

上記シート成形法を採用するにあたり、ビニルアセタール系重合体の使用量は、得られるセラミックグリーンシートの使用目的に応じて異なるためこれを一概に規定することはできないが、通常セラミック粉体100重量部に対して3～20重量部、好ましくは5～15重量部である。 40

【0044】

上記シート成形法を採用するにあたり、スラリー中にセラミック粉末を分散させる方法について特に制限はなく、ビーズミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、サンドミルなどの媒体型分散機を用いる方法や、固練り法、三本ロールを用いる方法など、種々の分散方法を用いることが可能である。なお、その際に分散剤として、カルボン酸基、マレイン酸基、スルホン酸基、リン酸基等を分子内に有するアニオン系分散剤を併用してもよく、とくに金属イオンを含有しないアニオン系分散剤の使用が好ましい。

【0045】

セラミックグリーンシートの厚みは、その使用目的に応じて異なるため一概に規定することができないが、通常1～300 μ mの範囲である。また、キャリアフィルム上に形成された塗膜を乾燥する際の乾燥温度は、セラミックグリーンシートの厚みなどにより異なるため一概に規定することができないが、概ね60～200℃の範囲である。

【0046】

本発明のビニルアセタール系重合体、または該ビニルアセタール系重合体を含む組成物をバインダーとして用いることにより得られるセラミックグリーンシートは、各種電子部品、とりわけセラミックグリーンシート上に電極を形成し、積み重ねて圧着した後、電極とセラミックとを同時に焼成するという工程で作製されるチップタイプの積層型コンデンサー、およびICチップの回路基板などに好適に使用できる。

10

【0047】

本発明のビニルアセタール系重合体はインクまたは塗料用バインダー、セラミック成形用バインダーの他に、安全合わせガラス用中間膜、メタル用プライマーなどにも使用できる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。

【0049】

20

〔PVAの分析方法〕

PVAの分析は、特に断らない限りJIS-K6726に記載の方法にしたがって行った。PVAに含まれるN-ビニルアミド単量体単位、ビニルエステル系単量体単位の含有量は、DMSO-d₆に溶解したサンプルを500MHzのプロトンNMR測定装置(JEOL GX-500)を用いて求めた。

【0050】

〔ビニルアセタール系重合体の分析方法〕

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度は、DMSO-d₆に溶解したサンプルを500MHzのプロトンNMR測定装置(JEOL GX-500)を用いて求めた。

【0051】

30

合成例(PVAの合成)

(1) PVA-1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー逐次添加用ライン、および温度計を取り付けた200Lの反応器に、酢酸ビニル単量体16000g、メタノール64000g、N-ビニルアセトアミド183.6gを仕込み、窒素ガスを30分間バブリングして脱気した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)60gを添加し重合を開始した。重合開始後、コモノマー添加ラインからN-ビニルアセトアミドの10%メタノール溶液を880mL/hの添加速度で添加した。さらに重合開始から30分おきに重合液を5mL抜き取り、重合液の固形分を測定して酢酸ビニルの重合率を算出し、残存する酢酸ビニル単量体とN-ビニルアセトアミドのモル比率が一定になるようにN-ビニルアセトアミドの10%メタノール溶液の添加速度を調整しながら重合を行った。重合開始から5時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は14%であり、N-ビニルアセトアミドの10%メタノール溶液の総添加量は2800mLであった。次いでメタノールを逐次的に添加しながら蒸留を行って未反応の酢酸ビニル単量体を除去し、ポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液(濃度50%)を得た。

40

次に、メタノールを加えて濃度を30%に調整したポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液6660gに、40℃の条件下で、水酸化ナトリウムの濃度10%メタノール溶液278g(水酸化ナトリウム/ポリ酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル単位のモル比が0.03)を添加してけん化を行った。析出したゲル状生成物を粉碎し、水酸化ナトリウム

50

の添加から1時間後に酢酸メチル30000gを添加し、70℃の湯浴中で1時間加熱することにより未反応の水酸化ナトリウムを中和した。液きりした後、メタノール30000gを添加し70℃の湯浴中で、1時間加熱して洗浄した。この洗浄操作を2回繰り返して、65℃で12時間加熱乾燥することにより目的とするPVAを得た。プロトンNMR測定から求めたN-ビニルアセトアミド単量体単位、ビニルエステル系単量体単位の含有量はそれぞれ3.1モル%、2.8モル%であり、粘度平均重合度を定法のJIS K6726に準じて測定したところ230であった。

【0052】

(2) PVA-2~24

N-ビニルアミド単量体の種類を表1に示すように変化させ、さらにPVA中のN-ビニルアミド単量体単位の含有量、ビニルエステル系単量体単位の含有量、重合度が表1に示す値となるように重合条件およびけん化条件を変更した以外は、PVA-1と同様にして各種のPVA(PVA-2~23)を得た。また、N-ビニルアミド単量体の代わりに1-メチルビニルアセテートを用い、さらにけん化して得られるPVA中の1-メチルビニルアルコール単位の含有量、ビニルエステル系単量体単位の含有量、重合度が表1に示す値となるように重合条件およびけん化条件を変更した以外は、PVA-1と同様にしてPVA(PVA-24)を得た。

10

【0053】

【表 1】

PVA重合体 No.	N-ビニルアミド 単量体含有量 (モル%)	ビニルエステル系 単量体含有量 (モル%)	重合度
PVA-1	NVA 3.1	2.8	230
PVA-2	NVA 11.2	0.9	240
PVA-3	NVA 24.0	1.5	230
PVA-4	NVA 3.1	25.7	230
PVA-5	NVA 2.8	2.6	620
PVA-6	NVA 8.9	0.3	500
PVA-7	NVC 1.0	1.0	220
PVA-8	NVC 2.6	4.3	220
PVA-9	NVC 5.0	2.3	250
PVA-10	NVC 11.8	1.1	240
PVA-11	NVC 6.3	10.2	310
PVA-12	NVC 0.8	2.1	640
PVA-13	NVC 6.8	4.9	520
PVA-14	NVC 4.6	23.3	570
PVA-15	NVC 24.6	2.0	540
PVA-16	NVP 4.5	2.5	200
PVA-17	なし	1.5	250
PVA-18	なし	4.7	250
PVA-19	なし	13.1	250
PVA-20	なし	2.4	550
PVA-21	なし	7.7	550
PVA-22	なし	13.6	550
PVA-23	なし	1.2	130
PVA-24	MVA 10.0	4.0	200

NVA : N-ビニルアセトアミド

NVC : N-ビニル-2-カプロラクタム

NVP : N-ビニル-2-ピロリドン

MVA : 1-メチルビニルアルコール

【0054】

実施例 1

(ビニルアセタール系重合体の合成)

PVA-1 450gを水5550ml中に投入し、95℃まで昇温して2時間攪拌することによりPVA-1を溶解させた。得られた溶液を35℃まで徐々に冷却し、ブチルアルデヒド265.5gを添加し、分散させた後、さらに0℃まで冷却した。0℃に到達後直ちに20%濃度塩酸溶液210mlを30分かけて滴下した。滴下が終了して31分後に白色粉末が析出し始め、さらに29分が経過した後に20%濃度塩酸溶液474mlを30分かけて滴下した。その後、反応溶液を2時間かけて27℃にまで加温し、この温度をさらに2時間維持した。析出した粒状物を濾別して水で念入りに洗浄し、40℃、減圧下で乾燥した。得られたビニルアセタール系重合体(VAP-1)の分析値を表2に示す。

得られたVAP-1を用いて、固形分濃度が15および25重量%のエタノール溶液を調製し、これら溶液の流出時間をDIN4mmカップ(DIN53211/23℃)で測定した。その結果を表3に示す。

(印刷インクの調整)

VAP-1 43.2gを室温で244.8gのエタノールに溶解し、顔料(クラリア

ント社製「Hostaperm Blue B 2 G」) 72 gを添加後、Getzmann Dispermat分散機(モデルCA 40-C)を用いて、ガラスビーズ(直径2 mm) 600 gと共に回転数5000 rpmで30分かけて分散させた。得られた分散液中のガラスビーズをろ過により取り除くことにより、顔料濃縮液を得た。さらにこの顔料濃縮液80 gをVAP-1の15重量%エタノール溶液により、DIN 4 mmカップ(DIN 53211/23℃)での流出時間が25秒となるまで希釈することにより印刷インクを得た。得られた印刷インクの組成および顔料：バインダー(VAP-1)の含有量比を表4に示す。

【0055】

実施例2～14

使用するPVAの種類およびアルデヒドの種類を表2に示すように変更し、さらにアセタール化度が表2に示す値となるように添加するアルデヒドの種類および量を変更した以外は実施例1と同様にしてビニルアセタール系重合体を合成し、15重量%および25重量%のエタノール溶液の流出時間を評価した。その結果を表3に示す。また実施例1と同様にDIN 4 mmカップ(DIN 53211/23℃)での流出時間が25秒となる印刷インクを調製した結果を表4に示す。

【0056】

比較例1～6

使用するPVAの種類およびアルデヒドの種類を表2に示すように変更し、さらにアセタール化度が表2に示す値となるように添加するアルデヒドの種類および量を変更した以外は実施例1と同様にしてビニルアセタール系重合体を合成し、15重量%および25重量%のエタノール溶液の流出時間を評価した。その結果を表3に示す。また実施例1と同様にDIN 4 mmカップ(DIN 53211/23℃)での流出時間が25秒となる印刷インクを調製した結果を表4に示す。

【0057】

【表 2】

	使用PVA 重合体No.	使用 アルデヒド	アセター ル化度 (モル%)	ビニルアセター ル系 重合体No.
実施例 1	PVA-1	BuAl	71.0	VAP-1
実施例 2	PVA-2	BuAl	60.1	VAP-2
実施例 3	PVA-7	BuAl	73.1	VAP-3
実施例 4	PVA-8	BuAl	70.2	VAP-4
実施例 5	PVA-9	BuAl	73.6	VAP-5
実施例 6	PVA-10	BuAl	65.9	VAP-6
実施例 7	PVA-11	BuAl	61.8	VAP-7
実施例 8	PVA-16	BuAl	72.0	VAP-8
実施例 9	PVA-1	PrAl	73.4	VAP-9
実施例 10	PVA-9	PrAl	70.7	VAP-10
実施例 11	PVA-1	BuAl	54.6	VAP-11
実施例 12	PVA-1	BuAl	41.6	VAP-12
実施例 13	PVA-3	BuAl	59.3	VAP-13
実施例 14	PVA-4	BuAl	68.5	VAP-14
比較例 1	PVA-17	BuAl	72.1	VAP-15
比較例 2	PVA-18	BuAl	72.4	VAP-16
比較例 3	PVA-19	BuAl	70.7	VAP-17
比較例 4	PVA-17	PrAl	70.9	VAP-18
比較例 5	PVA-23	BuAl	68.5	VAP-19
比較例 6	PVA-24	BuAl	68.9	VAP-20

BuAl：ブチルアルデヒド

PrAl：プロピオンアルデヒド

【0058】

10

20

【表 3】

	1 5 重量％ エタノール溶液の 流出時間（秒）	2 5 重量％ エタノール溶液の 流出時間（秒）
実施例 1	1 6	4 3
実施例 2	1 5	4 2
実施例 3	1 6	5 1
実施例 4	1 5	4 0
実施例 5	1 6	4 0
実施例 6	1 4	3 8
実施例 7	1 4	3 9
実施例 8	1 6	4 2
実施例 9	1 7	4 5
実施例 1 0	1 7	4 6
実施例 1 1	1 8	5 1
実施例 1 2	1 9	5 2
実施例 1 3	1 8	5 1
実施例 1 4	1 8	5 0
比較例 1	1 8	6 8
比較例 2	1 8	6 8
比較例 3	1 7	6 0
比較例 4	1 9	7 2
比較例 5	1 7	5 4
比較例 6	1 7	5 5

10

20

【0 0 5 9】

【表 4】

	顔料含有量 (重量%)	ビニルアセタール系 重合体含有量 (重量%)	顔料：バインダー比
実施例 1	15.0	12.8	1：0.85
実施例 2	20.0	12.3	1：0.62
実施例 3	12.5	12.8	1：1.02
実施例 4	18.9	12.5	1：0.66
実施例 5	19.1	12.4	1：0.65
実施例 6	21.1	12.4	1：0.58
実施例 7	19.9	12.6	1：0.63
実施例 8	18.9	12.5	1：0.66
実施例 9	13.4	12.5	1：0.93
実施例 10	13.8	14.0	1：1.01
実施例 11	13.0	13.8	1：1.06
実施例 12	12.3	13.5	1：1.10
実施例 13	13.0	13.6	1：1.05
実施例 14	12.8	13.7	1：1.07
比較例 1	10.8	13.4	1：1.24
比較例 2	12.0	13.2	1：1.10
比較例 3	11.8	13.2	1：1.12
比較例 4	10.6	13.6	1：1.28
比較例 5	12.9	13.6	1：1.05
比較例 6	13.2	13.8	1：1.05

10

20

【0060】

表 3、4 の結果から、分子内に N-ビニルアミド系単量体単位を含有するビニルアセタール系重合体を用いた場合（実施例 1～14）には、N-ビニルアミド系単量体単位を含有しないビニルアセタール系重合体を用いた場合（比較例 1～5）、あるいは 1-アルキルビニルアルコール単位を含有するビニルアセタール系重合体を用いた場合（比較例 6）と比較して、顔料含有溶液の粘度が低い上、溶液中に含まれる顔料含有率が高いことが明らかである。また、特に N-ビニルアミド系単量体単位の含有量が 0.1～20 モル%、ビニルエステル系単量体単位の含有量が 0.01～20 モル%、アセタール化度が 45～80 モル% の範囲を満たす場合（実施例 1～11）には、範囲外である場合（実施例 12～14）と比較して、奏される効果の程度がより顕著である。

30

【0061】

実施例 15

（ビニルアセタール系重合体の合成）

PVA-5 500 g を水 6500 ml 中に投入し、95℃まで昇温して 2 時間攪拌することにより PVA-5 を溶解させた。得られた溶液を 30℃まで冷却し、ブチルアルデヒド 286 g を添加して分散させ、さらに 0℃まで冷却した。0℃に到達後直ちに 20% 濃度塩酸溶液 1000 ml を 30 分かけて添加し、反応を開始した。塩酸の添加が終了後、その反応溶液を 3 時間で 30℃にまで加温し、そしてこの温度をさらに 2 時間維持した。析出した粒状物を濾別して水で念入りに洗浄し、中和／アルカリ性化を行うために、10% 水酸化ナトリウム溶液 32 ml を得られた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温した。さらに、水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去した後、40℃、減圧下で乾燥した。得られたビニルアセタール系重合体（VAP-21）の分析値を表 5 に示す。

40

（セラミックグリーンシートの作成）

セラミック粉体として平均粒径 0.2 μm のチタン酸バリウム粉体 100 部、ビニルア

50

セタール系重合体（VAP-21）10部、可塑剤としてジオクチルフタレート3部、および溶媒としてトルエン60部、イソプロパノール60部をジルコニア製ボール（直径2mm）500部と共に、16時間ボールミルにより混合・解砕した後、減圧下で脱泡処理してセラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法により、離型用のポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に塗布し、105℃で5分間乾燥後、PETフィルムから離型することで厚み5μmのセラミックグリーンシートを得た。

（セラミックグリーンシート表面の観察）

光学顕微鏡を用いて、セラミックグリーンシートの表面を観察し、下記の基準で判定した。結果を表5に示す。

A：ボイドや凝集粒子による凹凸がなく均質である。

B：ボイドはないものの、凝集粒子による凹凸が認められる。

C：ボイドと、凝集粒子による凹凸が共に認められる。

（セラミックグリーンシートの強度）

セラミックグリーンシートを40mm×100mmに打ち抜き、島津製オートグラフDCS-100にてグリーンシートのタフネスを測定した（チャック間隔：30mm、引張速度：10mm/min、測定温度20℃）。なお、1つのサンプルについて5回測定を行った平均値をタフネス値とし、比較例7において得られたタフネス値を1.0としたときの比率（倍）を求めた。結果を表5に示す。

【0062】

実施例16～20

使用するPVAの種類およびアルデヒドの種類を表5に示すように変更し、さらにアセタール化度が表5に示す値となるように添加するアルデヒド量を変更した以外は実施例15と同様にしてビニルアセタール系重合体を合成し、実施例15と同様にしてセラミックグリーンシートを作成してその表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表5に示す。

【0063】

比較例7～9

使用するPVAの種類およびアルデヒドの種類を表5に示すように変更し、さらにアセタール化度が表5に示す値となるようにアセタール化条件を変更したこと以外は実施例15と同様にしてビニルアセタール系重合体を合成し、実施例15と同様にしてセラミックグリーンシートを作成してその表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表5に示す。

【0064】

【表5】

	使用PVA 重合体No.	使用 アルデヒド	アセタール 化度 (モル%)	ビニル アセタール系 重合体No.	グリーン シートの 表面状態	グリーン シートの 強度 ¹⁾
実施例 15	PVA-5	BuAl	67.8	VAP-21	A	1.9
実施例 16	PVA-6	BuAl	65.6	VAP-22	A	2.2
実施例 17	PVA-12	BuAl	65.9	VAP-23	B	1.7
実施例 18	PVA-13	BuAl	63.9	VAP-24	A	2.6
実施例 19	PVA-14	BuAl	68.0	VAP-25	B	1.4
実施例 20	PVA-15	BuAl	56.7	VAP-26	B	1.6
比較例 7	PVA-20	BuAl	69.7	VAP-27	C	1.0
比較例 8	PVA-21	BuAl	64.5	VAP-28	C	1.8
比較例 9	PVA-22	BuAl	59.1	VAP-29	C	0.7

BuAl：ブチルアルデヒド

1) 比較例7の強度に対する比率

10

20

30

40

50

【0065】

表5の結果から、分子内にN-ビニルアミド系単量体単位を含有するビニルアセタール系重合体をバインダーとして用いた場合（実施例15～20）には、N-ビニルアミド系単量体単位を含有しないビニルアセタール系重合体をバインダーとして用いた場合（比較例7～9）と比較して、セラミック粉体を成形して得られるセラミックグリーンシートの表面の状態が均質で、かつグリーンシートの強度（タフネス）が大きいことが分かる。また、特にN-ビニルアミド系単量体単位の含有量が0.1～20モル%、ビニルエステル系単量体単位の含有量が0.01～20モル%、アセタール化度45～80モル%の範囲を満たす場合（実施例15～18）には、範囲外である場合（実施例19～20）と比較して、奏される効果の程度がより顕著である。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
- | | | |
|------------------|----------------|-------|
| C O 9 D 129/14 | C O 9 D 131/00 | |
| C O 9 D 131/00 | C O 9 D 157/12 | |
| C O 9 D 157/12 | C O 4 B 35/00 | 1 0 8 |
| /(C O 8 F 216/38 | C O 8 F 216/38 | |
| C O 8 F 226:02 | C O 8 F 226:02 | |
| C O 8 F 218:04) | C O 8 F 218:04 | |
- (71)出願人 502261255
 クラレ・スペシャリティーズ・ヨーロッパ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツ
 グ
 ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 6 フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーセ、5 0
- (74)代理人 100075960
 弁理士 森 廣三郎
- (72)発明者 熊木 洋介
 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 楠藤 健
 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 藤原 直樹
 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 ベルント・パペンフース
 ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 6 フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーセ、5 0
 クラレ・スペシャリティーズ・ヨーロッパ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツ
 ング内
- (72)発明者 ジーモン・ヨナス
 ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 6 フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーセ、5 0
 クラレ・スペシャリティーズ・ヨーロッパ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツ
 ング内
- F ターム(参考) 4G030 PA21
 4J038 CE021 CE061 CF001 CR071 PB09
 4J039 AD06 AD07 AD08 AD17 AD23
 4J100 AD02P AG02S AG03S AG04S AG05S AG08S AN01R AQ01Q AQ06R AQ08R
 BA11R BA34R BC43S BC59H BC65R CA05 CA06 CA31 DA33 DA51
 HA41 HC19 HE05 HE12 JA01 JA03 JA07