(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
2024年6月13日(13.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/122519 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 16/00 (2006.01) *C08L 29/14* (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/043374

(22) 国際出願日： 2023年12月5日(05.12.2023)

(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 2022-194411 2022年12月5日(05.12.2022) JP
特願 2023-027577 2023年2月24日(24.02.2023) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

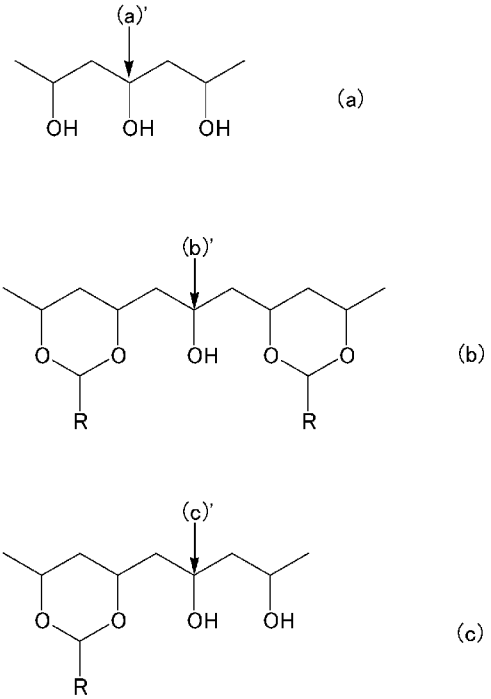
(72) 発明者: 大東 裕司 (**OOHIGASHI, Yuuji**); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 前田 貴之 (**MAEDA, Takayuki**); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 竹中 啓祐 (**TAKENAKA, Keisuke**); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 織田 剛史 (**ODA, Tsuyoshi**); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 太田 綾子 (**OOTA, Ayako**); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 吉田 春香 (**YOSHIDA, Haruka**); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 新井 祥人 (**ARAI, Yoshito**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (**WISEPLUS IP FIRM**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 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,

(54) **Title:** POLYVINYL ACETAL RESIN

(54) 発明の名称： ポリビニルアセタール樹脂



(57) **Abstract:** The present invention provides a polyvinyl acetal resin that, when the resin is used, in particular, as a binder for a ceramic green sheet, makes it possible to obtain a ceramic green sheet having uniform tensile strength and a high rupture point stress. The present invention is a polyvinyl acetal resin in which: with regard to triad units represented by formula (a), formula (b), formula (c), the ratio of the integration value of the peak of methine C atoms represented by (a)' of the triad unit represented by formula (a) with respect to the total integration value of peaks of methine C atoms represented by (a)', (b)', and (c)', as obtained by ^{13}C-NMR (nuclear magnetic resonance) measurement, is less than 0.23; the weight average molecular weight is 230,000 or higher; and in a high-performance liquid chromatography (HPLC) measurement, the half-width value of a peak observed with retention time in a range of 20 to 30 minutes is 0.50 or lower. In formula (b) and formula (c), each R is, independently, hydrogen or a hydrocarbon group with a carbon number of 1 to 20, inclusive.

WO 2024/122519 A1

[続葉有]

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に引張強度が均一化され、破断点応力の高いセラミックグリーンシートを得ることが可能なポリビニルアセタール樹脂を提供する。 本発明は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定によって得られる、下記式（ａ）、下記式（ｂ）及び下記式（ｃ）で表される３連子ユニットの（ａ）'、（ｂ）'、（ｃ）'に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計に対する下記式（ａ）で表される３連子ユニットの（ａ）'に示すメチンＣ原子のピーク積分値の割合が０．２３未満であり、重量平均分子量が２３００００以上であり、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定において、リテンションタイムが２０～３０分の範囲に観測されるピークの半値幅が０．５０以下である、ポリビニルアセタール樹脂である。 下記式（ｂ）及び下記式（ｃ）におけるＲは、それぞれ独立して、水素又は炭素数１以上２０以下の炭化水素基である。［化１］

明　細　書

発明の名称 ： ポリビニルアセタール樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアセタール樹脂に関する。

背景技術

[0002] 近年、種々の電子機器に搭載される電子部品の小型化、積層化が進んでおり、多層回路基板、積層コイル、積層セラミックコンデンサ等の積層型電子部品が広く使用されている。

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

まず、ポリビニルブチラール樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ビーズミル、ボールミル等の混合装置により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するスラリー組成物を得る。このスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、又はＳＵＳプレート等の支持体面に流延して、これを加熱等により、溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

次に、得られたセラミックグリーンシート上に、内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製する。その後、積層体中に含まれるバインダー樹脂成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行い、焼成して得られるセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

[0003] しかしながら、従来のポリビニルアセタール樹脂は、有機溶剤に溶解した場合に微量の未溶解物が生じていた。このような未溶解物が存在すると、積層セラミックコンデンサの製造時、脱脂工程及び焼成工程でボイドが残りやす

くなったり、セラミック粉末の分散性が低下したりする。その結果、得られる製品の電気特性が低下していた。

このため、ポリビニルアセタール樹脂をセラミックグリーンシートの用途に使用する際には、有機・無機化合物等を配合し、有機溶剤で溶解した後、濾過工程を行うことにより、未溶解物を除去する必要があった。

[0004] これに対して、特許文献１では、メチルエチルケトン及び／又はトルエンとエタノールとの１：１混合溶剤に溶解して５重量％溶液としたポリビニルアセタール樹脂溶液を、目開き５μｍのフィルタを用い、濾過温度２５℃、濾過圧１０ｍｍＨｇの条件で濾過したときの濾過流量の低下率が１０％未満であるポリビニルアセタール樹脂が提案されている。また、特許文献２には、ＩＲ吸収スペクトルにおける波数３１００～３７００ｃｍ$^{-1}$の範囲内におけるピークの波数Ａ（ｃｍ$^{-1}$）、及び、水酸基量（モル％）を特定範囲に制御するポリビニルアセタール樹脂が開示されている。このようなポリビニルアセタール樹脂を用いることで、有機溶剤に溶解した場合に未溶解物が少なく、濾過時間を短縮できることにより、生産性を向上させることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－３２５３４２号公報

特許文献2：国際公開２０２１／０６０４９９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載のポリビニルアセタール樹脂を用いた場合、得られるセラミックグリーンシートの引張強度にバラツキ（不均一性）が生じるとともに、破断点応力が不充分なものになるという問題があった。特にセラミックグリーンシートの薄層化に伴い、引張強度の均一性、破断点応力が重要な特性となっている。また、特許文献２に記載のポリビニルアセタ

ール樹脂を用いた場合も、得られるセラミックグリーンシートの引張強度の均一性に改善の余地があった。

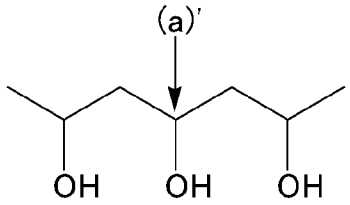
[0007] 本発明は、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に、引張強度の均一性が高く、破断点応力の高いセラミックグリーンシートを得ることができるポリビニルアセタール樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

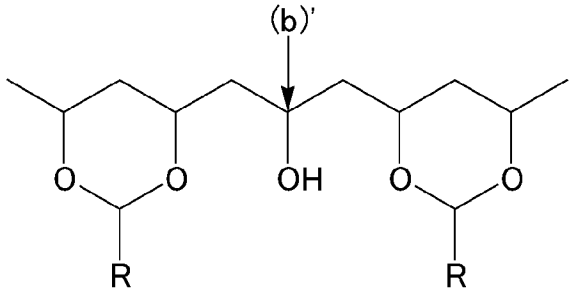
[0008] 本開示（１）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定によって得られる、下記式（ａ）、下記式（ｂ）及び下記式（ｃ）で表される３連子ユニットの（ａ）’、（ｂ）’、（ｃ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計に対する下記式（ａ）で表される３連子ユニットの（ａ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の割合が０．２３未満であり、重量平均分子量が２３００００以上であり、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定において、リテンションタイムが２０～３０分の範囲に観測されるピークの半値幅が０．５０以下である、ポリビニルアセタール樹脂である。

[0009]

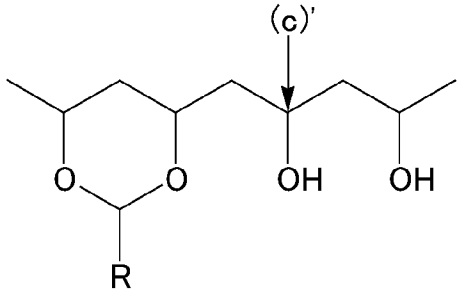
[化1]



(a)



(b)



(c)

式（ｂ）及び式（ｃ）におけるＲは、それぞれ独立して、水素又は炭素数１以上２０以下の炭化水素基である。

本開示（２）は、エタノールとトルエンとの１：１混合溶剤に溶解した５質量％溶液を、溶液温度が２０℃の条件でＢ型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度が３０ｍＰａ・ｓ以上、６００ｍＰａ・ｓ以下である本開示（１）に記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（３）は、水酸基量が２３モル％以上、４０モル％以下である、本開示（１）又は（２）に記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（４）は、アセチル基量が０．１モル％以上、５モル％以下である、本開示（１）～（３）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（５）は、分子量分布が２．７５以下である、本開示（１）～（４）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（６）は、セラミックグリーンシートに用いられる、本開示（１）～（５）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（７）は、本開示（１）～（６）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂と、有機溶剤と、セラミック粉末とを含有する、セラミックグリーンシート用スラリー組成物である。

本開示（８）は、本開示（７）に記載のセラミックグリーンシート用スラリー組成物を用いて得られるセラミックグリーンシートである。

本開示（９）は、本開示（８）に記載のセラミックグリーンシートを用いて得られる積層セラミックコンデンサである。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定した上記式（ａ）、上記式（ｂ）及び上記式（ｃ）で表される３連子ユニットの（ａ）’、（ｂ）’、（ｃ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計に対する上記式（ａ）で表される３連子ユニットの（ａ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の割合（水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合）、高速液体クロマトグラフィー分析に置けるポリビニルアセタールに由来するピークの半値幅、重量平均分子量が特定の関係を満たすポリビニルアセタール樹脂を用いて得られるセラミックグリーンシートは引張強度が均一化され、破断点応力の高いセラミックグリーンシートを得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

また、本発明のポリビニルアセタール樹脂は、セラミックグリーンシート用スラリー組成物とした場合に、経時でのスラリー粘度の上昇を防止して、生産性を向上できるという効果も得ることが可能となる。

[0011] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定した水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合が０．２３未満である。上記範囲とすることで、引張強度の均一性やセラミックス

ラリーの経時粘度安定性を良化することができる。

上記水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合は、好ましい下限が０．１４、好ましい上限が０．２２、さらに好ましい下限は０．１５、さらに好ましい上限は０．２１である。すなわち、上記水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合は０．１４～０．２２が好ましく、０．１５～０．２１がさらに好ましい。

上記割合が０．２３未満であれば、ポリビニルアセタール樹脂の溶解性やチタン酸バリウムの分散性が向上し、より均一なセラミックグリーンシートを作成することができることにより、引張強度の均一性が良好になる。

なお、本発明では「水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニット」のピーク積分値の割合を規定しているが、これにより、２連鎖からなる２連子ユニットに基づき測定する場合と比較して、より正確に水酸基の連続性を確認することが可能となる。

[0012] 上記水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合は、上記式（ａ）、上記式（ｂ）及び上記式（ｃ）で表される３連子ユニットの（ａ）’、（ｂ）’、（ｃ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計に対する上記式（ａ）で表される３連子ユニットの（ａ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計の割合であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲによって測定することができる。

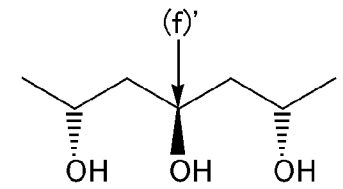
[0013] 上記式（ａ）、上記式（ｂ）及び上記式（ｃ）で表される３連子ユニットの（ａ）’、（ｂ）’、（ｃ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計［Ｉ（ａ）’＋Ｉ（ｂ）’＋Ｉ（ｃ）’］は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定によって得られた^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおける下記（ｆ）式で表される３連子ユニットの（ｆ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｆ）’、下記（ｇ）式で表される３連子ユニットの（ｇ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｇ）’、下記（ｋ）式で表される３連子ユニットの（ｋ）’$_2$の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの

積分値をＩ（ｋ）’$_2$、下記（ｉ）式で表される３連子ユニットの（ｉ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｉ）’、下記（ｊ）式で表される３連子ユニットの（ｊ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｊ）’及び、下記（ｍ）式で表される３連子ユニットの（ｍ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｍ）’としたとき、これらの合計、即ち下記式（４）で算出することができる。

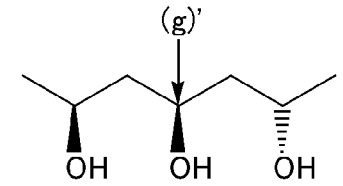
Ｉ（ａ）’＋Ｉ（ｂ）’＋Ｉ（ｃ）’＝Ｉ（ｆ）’＋Ｉ（ｇ）’＋Ｉ（ｋ）’$_2$＋Ｉ（ｉ）’＋Ｉ（ｊ）’＋Ｉ（ｍ）’　　（４）

[0014]

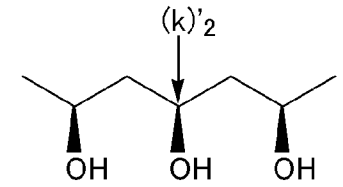
[化2]



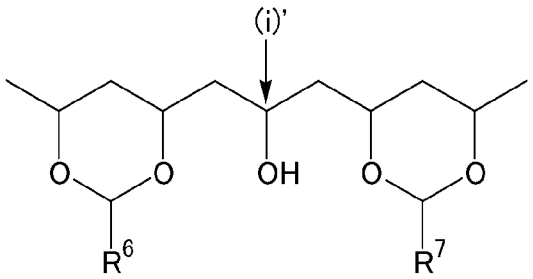
(f)



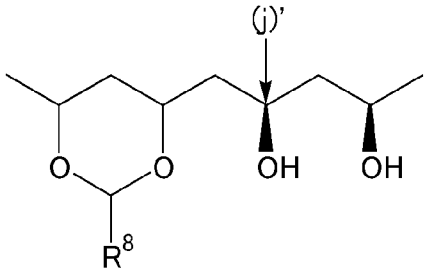
(g)



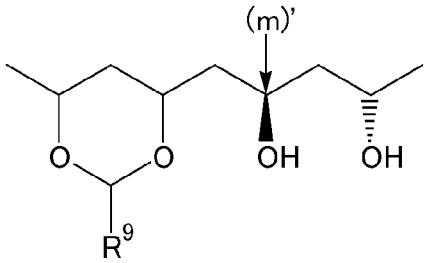
(k)



(i)



(j)



(m)

式（ｉ）、式（ｊ）及び式（ｍ）におけるR^6～R^9は、それぞれ独立して、水素又は炭素数１以上２０以下の炭化水素基である。

[0015] 上記式（ａ）で表される３連子ユニットの（ａ）’に示すメチンＣ原子のピ

ーク積分値［Ｉ（ａ）’］は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定によって得られた^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおける上記（ｆ）式で表される３連子ユニットの（ｆ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｆ）’、上記（ｇ）式で表される３連子ユニットの（ｇ）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｇ）’、上記（ｋ）式で表される３連子ユニットの（ｋ）’$_2$の位置のメチンＣ原子が帰属するピークの積分値をＩ（ｋ）’$_2$としたとき、これらの合計、即ち下記式（５）で算出することができる。

Ｉ（ａ）’＝Ｉ（ｆ）’＋Ｉ（ｇ）’＋Ｉ（ｋ）’$_2$　　（５）

[0016] 上記式（ａ）、上記式（ｂ）及び上記式（ｃ）で表される３連子ユニットのピーク積分値の合計に対する上記式（ａ）で表される３連子ユニットのピーク積分値の割合［Ｉ（ａ）’／（Ｉ（ａ）’＋Ｉ（ｂ）’＋Ｉ（ｃ）’）］は、下記式（６）で算出することができる。

Ｉ（ａ）’／（Ｉ（ａ）’＋Ｉ（ｂ）’＋Ｉ（ｃ）’）＝（Ｉ（ｆ）’＋Ｉ（ｇ）’＋Ｉ（ｋ）’$_2$）／（Ｉ（ｆ）’＋Ｉ（ｇ）’＋Ｉ（ｋ）’$_2$＋Ｉ（ｉ）’＋Ｉ（ｊ）’＋Ｉ（ｍ）’）　　（６）

[0017] ^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、上記Ｉ（ｆ）’は６４．０～６４．８ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、上記Ｉ（ｇ）’は６５．８～６６．７ｐｐｍの区間のピーク積分値である。

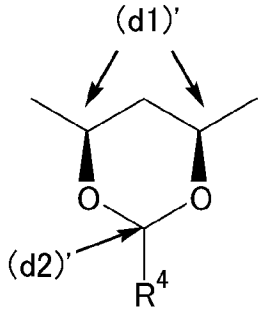
また、Ｉ（ｉ）’は６１．５～６３．１ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、Ｉ（ｊ）’は６４．８～６５．８ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、Ｉ（ｍ）’は６３．１～６４．０ｐｐｍの区間のピーク積分値である。

上記Ｉ（ｋ）’$_2$は６６．７～７０．５ｐｐｍの区間のピークに基づくものであるが、一部他の構造のピークと重複するため、他のピークとの差分により算出することができる。上記Ｉ（ｋ）’$_2$は、例えば、下記構造単位（ｅ）の（ｅ１）’の位置のメチンＣ原子が帰属するピークも６６．７～７０．５ｐｐｍの区間に存在するため、下記式（７）を用いてピーク積分値を算出することができる。

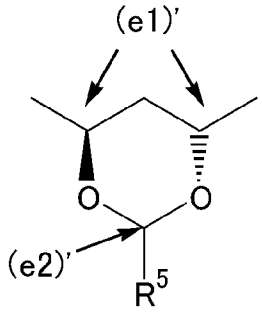
ここで、Ｉ（ｔ）は６６．７～７０．５ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、Ｉ（ｄ１）’は構造単位（ｄ）の（ｄ１）’の位置のメソ型を有する６員のアセタール環のアセタール部分のメチンＣ原子が帰属する９８．５～１０１．５ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、Ｉ（ｅ１）’は、構造単位（ｅ）の（ｅ１）’の位置のラセモ型を有する６員のアセタール環のアセタール部分のメチンＣ原子が帰属する９１．５～９４．５ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、Ｉ（ｄ２）’は、構造単位（ｄ）の（ｄ２）’の位置つまりメソ型を有する６員のアセタール環の主鎖のメチンＣ原子が帰属する７１．０～７４．６ｐｐｍの区間のピーク積分値であり、Ｉ（ｅ２）’は、構造単位（ｅ）の（ｅ２）’の位置のラセモ型を有する６員のアセタール環の主鎖のメチンＣ原子が帰属する６６．７～７０．５ｐｐｍの区間のピーク積分値である。

$$I(k)'_2 = I(t) - I(d1)' \times I(e2)' \div I(d2)' \quad (7)$$

[0018] [化3]



(d)



(e)

式（ｄ）及び式（ｅ）におけるR^4、R^5は、それぞれ独立して、水素又は炭素数１以上２０以下の炭化水素基である。

[0019] 上記水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合は、例えば、原料ポリビニルアルコール樹脂のケン化度、アルデヒド種、アセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、アセチル基量、重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布等を適宜設定することで調整することができる。

[0020] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、エタノールとトルエンとの１：１混合溶剤に溶解した５質量％溶液を、溶液温度が２０℃の条件でＢ型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度が３０ｍＰａ・ｓ以上、６００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。

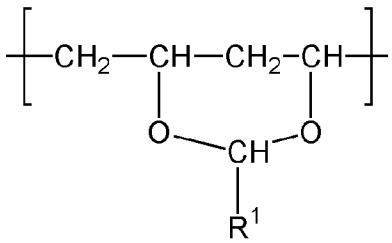
セラミックグリーンシートの引張強度の破断点応力またはセラミックグリーンシート用スラリーの経時粘度安定性を良くすることができる点から、上記粘度は３０ｍＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上、特に好ましくは６０ｍＰａ・ｓ以上である。セラミックスラリー組成物の粘度安定性を良くすることができる点から６００ｍＰａ・ｓ以下、さらに好ましくは４００ｍＰａ・ｓ以下、特に好ましくは２００ｍＰａ・ｓ以下である。すなわち、上記粘度は３０～６００ｍＰａ・ｓが好ましく、５０～４００ｍＰａ・ｓがさらに好ましく、６０～２００ｍＰａ・ｓが特に好ましい。

上記Ｂ型粘度計としては、例えば、東機産業社製、ＴＶＢ－１０形粘度計を用いることができる。また、粘度測定の際のローターや回転数は、溶液粘度によって適宜調整して測定することが好ましく、例えば、回転数０．３～１００ｒｐｍの範囲で、ＳＰＩＮＤＬＥ　Ｎｏ．Ｍ１～Ｍ４を用いて測定することが好ましい。

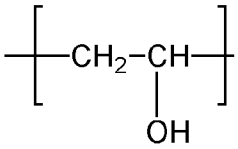
[0021] 上記粘度は、例えば、原料ポリビニルアルコール樹脂のケン化度や平均重合度、アセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、アセチル基量、重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布等を適宜設定することで調整することができる。

[0022] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、下記式（１）で表されるアセタール基を有する構成単位、下記式（２）で表される水酸基を有する構成単位、下記式（３）で表されるアセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。

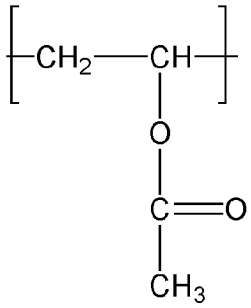
[0023] [化4]



（１）



（２）



（３）

[0024] 上記式（１）中、Ｒ１は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

[0025] 上記式（１）中、Ｒ１が炭素数１～２０のアルキル基である場合、該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、ｎ－プロピル基が好ましい。

[0026] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式（１）で表されるアセタール基を有する構成単位の含有量（以下、「アセタール基量」ともいう）

の好ましい下限は５５モル％、好ましい上限は７５モル％である。

上記アセタール基量が５５モル％以上であると、有機溶剤への溶解性を向上させることができる。上記アセタール基量が７５モル％以下であると、引張強度に優れたポリビニルアセタール樹脂とすることができる。

上記アセタール基量は、より好ましい下限が５７モル％、さらに好ましい下限が６０モル％、より好ましい上限が７３モル％である。すなわち、上記アセタール基量は５５～７５モル％が好ましく、５７～７３モル％がより好ましく、６０～７３モル％がさらに好ましい。

上記アセタール基量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定することができる。

なお、アセタール基量の計算方法については、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基がポリビニルアルコールの２個の水酸基をアセタール化して得られたものであることから、アセタール化された２個の水酸基を数える方法を採用する。

[0027] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式（２）で表される水酸基を有する構成単位の含有量（以下、「水酸基量」ともいう）の好ましい下限は２３モル％、好ましい上限は４０モル％である。

上記水酸基量が２３モル％以上であると、強靭性の高いポリビニルアセタール樹脂とすることができる。上記水酸基量が４０モル％以下であると、有機溶剤への溶解性を充分に向上させることができる。

上記水酸基量は、より好ましい下限が２５モル％、さらに好ましい下限が２７モル％、特に好ましい下限が２９モル％、より好ましい上限が３５モル％、さらに好ましい上限が３３モル％である。すなわち、上記水酸基量は２３～４０モル％が好ましく、２５～３５モル％がより好ましく、２７～３３モル％がさらに好ましく、２９～３３モル％が特に好ましい。

上記水酸基量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定することができる。

[0028] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式（３）で表されるアセチル基を有する構成単位の含有量（以下、「アセチル基量」ともいう）の好ましい下限は０．１モル％、好ましい上限は５モル％である。

上記アセチル基量が０．１モル％以上であると、ポリビニルアセタール樹脂中の水酸基の分子内及び分子間の水素結合によるセラミックグリーンシート用スラリー組成物の高粘度化を抑制することができる。上記アセチル基量が５モル％以下であると、ポリビニルアセタール樹脂の柔軟性が上がりすぎることなく、ハンドリング性を向上させることができる。

上記アセチル基量は、より好ましい下限が０．３モル％、さらに好ましい下限が０．５モル％、より好ましい上限が４モル％、さらに好ましい上限が３モル％、特に好ましい上限が２モル％である。すなわち、上記アセチル基量は０．１～５モル％が好ましく、０．３～４モル％がより好ましく、０．５～３モル％がさらに好ましく、０．５～２モル％が特に好ましい。

上記アセチル基量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定することができる。

[0029] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、重量平均分子量（Ｍｗ）の下限が２３００００である。上記重量平均分子量が２３００００以上であることで、引張強度を良好なものとすることができる。

上記重量平均分子量は、好ましい下限が２７００００、より好ましい下限が２９００００、さらに好ましい下限が３３００００である。

また、セラミックグリーンシート用スラリーの経時粘度安定性を高める観点では好ましい上限が７００００００であり、より好ましい上限が４５００００である。すなわち、上記重量平均分子量は２７００００～７００００００が好ましく、２９００００～４５００００がより好ましく、３３００００～４５００００がさらに好ましい。

また、本発明のポリビニルアセタール樹脂は、数平均分子量（Ｍｎ）の好ましい下限が９８０００、好ましい上限が２５００００、より好ましい上限が１６００００である。すなわち、上記数平均分子量は９８０００～２５００００が好ましく、９８０００～１６００００がより好ましい。

[0030] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）である分子量分布の好ましい下限が２．２、より好ましい下限が２．４、好ましい上限が３．５、より好ましくは３

．０、さらに好ましくは２．７５、特に好ましい上限が２．７３、最も好ましい上限が２．７である。すなわち、上記Ｍｗ／Ｍｎは２．２～３．５が好ましく、２．４～３．０がより好ましく、２．４～２．７５がさらに好ましく、２．４～２．７３が特に好ましく、２．４～２．７が最も好ましい。上記範囲とすることで、セラミックグリーンシート用スラリーの経時粘度安定性やセラミックグリーンシートの引張強度の均一性を高めることができる。

上記Ｍｗ、Ｍｎは例えば、適切な標準（例えば、ポリスチレン標準）を用いたゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定することができる。

上記Ｍｗ、Ｍｎを測定する際に用いるカラムとしては、例えば、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｈ等が挙げられる。

[0031] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、薄膜セラミックグリーンシートを作製する場合に、機械的強度が保てるという観点から、平均重合度の好ましい下限が６００、より好ましい下限が８００、さらに好ましい下限が１０００、また有機溶剤への溶解性や、溶解粘度の観点から、好ましい上限が４０００、より好ましい上限が３０００、さらに好ましい上限が２５００である。すなわち、上記平均重合度は６００～４０００が好ましく、８００～３０００がより好ましく、１０００～２５００がさらに好ましい。

なお、上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度は原料ポリビニルアルコールのものと同様である。また、上記平均重合度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６に準拠して測定することができる。

[0032] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定において、リテンションタイムが２０～３０分の範囲に観測されるピークの半値幅（ＨＰＬＣ半値幅）が、０．５０以下である。上記ＨＰＬＣ半値幅が上記範囲内であることで、得られるセラミックグリーンシートの引張強度の均一性を高めることができる。

上記ＨＰＬＣ半値幅は、０．３０以上、０．５０以下が好ましく、０．３１以上、０．４５以下がより好ましく、０．３２以上、０．４２以下であることがさらに好ましく、０．３３以上、０．４０以下であることが特に好まし

い。すなわち、上記ＨＰＬＣ半値幅は０．３０～０．５０が好ましく、０．３１～０．４５がより好ましく、０．３２～０．４２がさらに好ましく、０．３３～０．４０が特に好ましい。

なお、上記半値幅とは、観測されるピークの１／２（５０％）の高さ位置でのピーク幅を意味する。

また、上記ＨＰＬＣ測定は、水－テトラヒドロフラン／イソプロパノール＝７／３［体積比］混合溶液の溶離液による逆相分配グラジエント高速液体クロマトグラフィー測定を意味する。

[0033] 上記ＨＰＬＣ測定は、例えば以下の測定条件で行うことができる。

ＨＰＬＣ装置：島津製作所社製　Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ

試料濃度：０．２ｍｇ／ｍＬ

試料溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）／イソプロパノール（ＩＰＡ）＝７／３［体積比］

注入量：２０μＬ

検出器：島津製作所社製　蒸発光散乱検出器（以下、ＥＬＳＤ）「ＥＬＳＤ＿ＬＴＩＩ」

ネブライザーガス：窒素ガス（ガス供給圧力＝３５０ｋＰａ）

検出器温度：３５℃

ＯＤＳカラム：Ｗａｔｅｒｓ社製「ＸＢｒｉｄｇｅ　ＢＥＨ　Ｃ１８（内径２．１μｍ×１０ｃｍ、充填剤粒径３．５μｍ）」

カラム温度：４５℃

送液流量：惣流量０．４ｍＬ／分

[0034] 本発明のポリビニルアセタール樹脂のＨＰＬＣ測定は、例えば、以下の手順で実施することができる。

移動相は極性の異なる種類の溶媒を用いる。高極性の移動相Ａとして水、低極性の移動相ＢとしてＴＨＦ／ＩＰＡ＝７／３［体積比］を使用することが好ましい。サンプル注入前の時点においてはＨＰＬＣシステムのカラム内部は移動相Ａ／移動相Ｂが体積比で９／１の混合溶媒で満たされた状態である

。この状態でサンプルを注入し、サンプル注入直後から２０分かけて移動相における移動相Ｂの割合を一定速度（４．５ｖｏｌ％／分）で増加させる。注入後２０分後から１０分間は移動相Ｂのみ流す。

[0035] ポリビニルアセタール樹脂は、分子中にアセタール環単量体及びビニルエステル単量体に由来する低極性部位と、ビニルアルコール単量体に由来する高極性部位を有している。そのためポリビニルアセタール樹脂の分子中には低極性部位と高極性部位の分布が存在し、引張強度の均一性に影響することを見出した。ＨＰＬＣ分析によるピーク半値幅$W_{0.5h}$は、ポリマー中の低極性部位と高極性部位の分布を判断できる。$W_{0.5h}$が増加すると低極性部位と高極性部位の分布が広くなり、減少すると分布が狭くなることを示す。極性の分布が狭くなることで、ポリビニルアセタール樹脂が均一に溶解し、均一なセラミックグリーンシートを作製することができるため、引張強度の均一性を高めることができる。

[0036] 上記ＨＰＬＣ測定によるＨＰＬＣ半値幅（ピーク半値幅$W_{0.5h}$）は、例えば、原料ポリビニルアルコール樹脂のケン化度やけん化度分布、アセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、アセチル基量、重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布等を適宜設定することで調整することができる。

[0037] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、通常、ポリビニルアルコール樹脂をアセタール化することにより製造することができる。

[0038] 上記ポリビニルアルコール樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系樹脂をアルカリ、酸、アンモニア水等によりけん化することにより製造された樹脂等の従来公知のポリビニルアルコール樹脂を用いることができる。

上記ポリビニルアルコール樹脂は、完全けん化されていてもよいが、少なくとも主鎖の１カ所にメソ、ラセモ位に対して２連の水酸基を有するユニットが最低１ユニットあれば完全けん化されている必要はなく、部分けん化ポリビニルアルコール樹脂であってもよい。また、上記ポリビニルアルコール樹脂としては、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂、部分けん化エチレ

ン－ビニルアルコール共重合体樹脂等、ビニルアルコールと共重合可能なモノマーとビニルアルコールとの共重合体も用いることができる。

上記ポリ酢酸ビニル系樹脂は、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0039] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、ケン化度が７０モル％以上９９．５モル％以下であることが好ましく、９５モル％以上９９．３モル％以下であることがより好ましい。すなわち、上記ケン化度は７０～９９．５モル％が好ましく、９５～９９．３モル％がより好ましい。

上記ポリビニルアルコール樹脂を用いることにより、ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度、ＨＰＬＣ半値幅を所定の範囲とすることができる。

[0040] 上記アセタール化は、水溶剤中、水と水との相溶性のある有機溶剤との混合溶剤中、あるいは有機溶剤中で行うことが好ましい。

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

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

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

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

上記脂肪族エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が挙げられる。

上記ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチ

ルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等が挙げられる。

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

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

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

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

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

[0041] 上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

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

[0042] 上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数１～１０の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセ

タール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド等が挙げられる。

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

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

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

[0043] 上記アルデヒドの添加量としては、目的とするポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量にあわせて適宜設定することができる。特に、ポリビニルアルコール１００モル％に対して、好ましくは５５モル％以上９５モル％以下、より好ましくは６０モル％以上９０モル％以下とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。すなわち、上記アルデヒドの添加量は５５～９５モル％が好ましく、６０～９０モル％がより好ましい。

また、上記アルデヒドを添加する際の温度（アルデヒド投入温度）は、０℃以上が好ましく、１０℃以上がより好ましく、１５℃以上が更に好ましく、１８℃以上が特に好ましく、５５℃以下であることが好ましく、５０℃以下であることがより好ましく、４５℃以下であることが更に好ましく、４０℃以下であることが特に好ましい。すなわち、上記アルデヒド投入温度は０～５５℃が好ましく、１０～５０℃がより好ましく、１５～４５℃が更に好ましく、１８～４０℃が特に好ましい。

上記アルデヒド投入温度とすることで、上記ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度、ＨＰＬＣ半値幅を所定の範囲とすることができる。

[0044] 上記アセタール化反応に際しては、アセタール反応前に、塩酸による加水分解または水酸化ナトリウムによるけん化工程を行うことが好ましく、中でも塩酸による加水分解工程を行うことが好ましい。上記塩酸による加水分解工程を行うことで、上記ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度、ＨＰＬＣ半値幅を所定の範囲とすることができる。例えば、上記塩酸による加水分解工程とは、ポリビニルアルコールを水に加熱溶解した後、塩酸を投入して一定時間加熱撹拌を行い、ポリビニルアルコール中に含まれるアセチル基を水酸基に加水分解する工程である。加水分解温度や加水分解時間、塩酸量は、原料ポリビニルアルコールのけん化度や、加水分解後の狙いけん化度に応じて適宜調整すれば良い。

上記加水分解温度は５０℃以上が好ましく、９０℃以下が好ましい。より好ましくは、５３℃以上８５℃以下であり、更に好ましくは５５℃以上８０℃以下であり、特に好ましくは６０℃以上７５℃以下である。すなわち、上記加水分解温度は５０～９０℃が好ましく、５３～８５℃がより好ましく、５５～８０℃が更に好ましく、６０～７５℃が特に好ましい。

上記加水分解時間は、３０分以上が好ましく、１０時間以下が好ましい。より好ましくは、４５分以上８時間以下であり、更に好ましくは１時間以上７

時間以下であり、特に好ましくは２時間以上６時間以下である。すなわち、上記加水分解時間は３０分～１０時間が好ましく、４５分～８時間がより好ましく、１～７時間が更に好ましく、２～６時間が特に好ましい。

上記塩酸量はポリビニルアルコール１００重量部に対して、１０重量部以上が好ましく、２５０重量部以下が好ましい。より好ましくは、１５重量部以上、２００重量部以下、更に好ましくは３０重量部以上、１２０重量部以下である。すなわち、上記塩酸量はポリビニルアルコール１００重量部に対して、１０～２５０重量部が好ましく、１５～２００重量部がより好ましく、３０～１２０重量部が更に好ましい。

[0045] 上記アセタール化反応は、所定温度でアルデヒドを投入後、一定時間、所定温度で保持することが好ましい。

上記アセタール化反応における保持時間（反応温度）は、０．１時間以上、７時間以下であることが好ましく、０．５時間以上、５時間以下であることがより好ましい。すなわち、上記保持時間は０．１～７時間が好ましく、０．５～５時間がより好ましい。上記保持時間とすることで、上記ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度、ＨＰＬＣ半値幅を所定の範囲とすることができる。

上記アセタール化反応における保持温度は、－５℃以上、５０℃以下であることが好ましく、５℃以上、４０℃以下であることがより好ましい。すなわち、上記保持温度は－５～５０℃が好ましく、５～４０℃がより好ましい。上記保持温度とすることで、ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度、ＨＰＬＣ半値幅を所定の範囲とすることができる。

更に、加水分解温度と保持温度の温度差（加水分解温度－保持温度）は、５℃以上５０℃以下とすることが好ましく、１０℃以上４０℃以下がさらに好ましい。

[0046] 上記アセタール化反応は、所定温度でアルデヒドを投入後、所定の昇温速度

で昇温を行ってから、一定時間、所定温度で保持しても良い。

上記アセタール化反応における昇温時間は、３０分以上、５００分以下であることが好ましく、６０分以上、４００分以下であることがより好ましく、１２０分以上、３００分以下であることがさらに好ましい。すなわち、上記昇温時間は３０～５００分が好ましく、６０～４００分がより好ましく、１２０～３００分が更に好ましい。

また、上記昇温速度は０．１℃／分以上、２℃／分以下であることが好ましい。すなわち、上記昇温速度は０．１～２℃／分が好ましい。

上記昇温速度、昇温速度で昇温を行うことで、上記ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度、ＨＰＬＣ半値幅を所定の範囲とすることができる。

[0047] 本発明のポリビニルアセタール樹脂に有機溶剤、セラミック粉末を混合することでセラミックグリーンシート用スラリー組成物を作製することができる。

[0048] 上記有機溶剤としては特に限定されず、例えば、上記ポリビニルアセタール樹脂を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。更に、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸メチル、ペンタン酸エチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酪酸２－エチルヘキシル等のエステル類等が挙げられる。また、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ブチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、テルピネオールアセテート、ジヒドロテルピネオールアセテート等が挙げられる。特に、アルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素類及びこれらの混合溶剤が塗工性、乾燥

性の面から見て好ましい。なかでも、エタノールとトルエンの混合溶剤やメチルエチルケトンとトルエンの混合溶剤がより好ましい。

[0049] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物中の上記有機溶剤の含有量は、用いられるポリビニルアセタール樹脂の種類等によって設定されるものであって、特に限定されるものではないが、あまり少ないと、混錬に必要な溶解性を発揮しにくい。また、あまり多いと、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の粘度が低くなり過ぎてセラミックグリーンシートを作製する際のハンドリング性が悪くなることがある。このため、有機溶剤の含有量は、好ましくは２０重量％以上８０重量％以下である。すなわち、上記有機溶剤の含有量は２０～８０重量％が好ましい。

[0050] 上記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又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又は混合して使用しても差し支えない。なお、金属の酸化物又は非酸化物の構成元素はカチオン又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、更に酸化物又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等が挙げられる。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_2O4、ＭｇFe_2O_4等が挙げられる。イルメナイト型構造をとるものとしてはＭｇＴｉO_3、ＭｎＴｉO_3、ＦｅＴｉO_3等が挙げられる。ガーネット型構造をとるものとしてはＧｄGa_5O_{12}、$Y_6Fe_5O_{12}$等が挙げられる。このなかでも、本願の変性

ポリビニルアセタール樹脂は、$BaTiO_3$の粉末と混合したセラミックグリーンシートに対し、高い特性を示す。

[0051] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物は、可塑剤を含有していてもよい。可塑剤を添加することで、得られるセラミックグリーンシートの機械的強度、及び、柔軟性を大幅に向上させることができる。

上記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（ＤＯＰ）、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）等のフタル酸ジエステル、ジオクチ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－エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコール－ジ－２－エチルヘキサノエート、トリエチレングリコール－ジ－２－エチルブチレート、テトラエチレングリコール－ジ－２－エチルブチレート、テトラエチレングリコール－ジ－ヘプタノエート、トリエチレングリコール－ジ－ヘプタノエート等のアルキレングリコールジエステル等が挙げられる。

[0052] 上記セラミック粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、例えば、薄層セラミックグリーンシート（厚さ５μｍ以下）の作製用としては、０．５μｍ以下であることが好ましい。

[0053] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物において、上記可塑剤の含有量は、ポリビニルアセタール樹脂１００重量部に対する好ましい下限が７重量部、より好ましい下限が８．５重量部、好ましい上限が４０重量部、より好ましい上限が３０重量部である。すなわち、上記可塑剤の含有量は７～４０重量部が好ましく、８．５～３０重量部がより好ましい。

[0054] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のポリビニルアセタール樹脂以外のポリビニルアセタール樹脂や、アクリル樹脂、エチルセルロース等の他の樹脂を含有していてもよい。このような場合、全バインダー樹脂に対する本発明のポリビニルアセタール樹脂の含有量が５０重量％以上であることが好ましい。

[0055] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物には、必要に応じて、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、充填剤、離型剤等を適宜添加

してもよく、場合によってはアクリル樹脂やウレタン樹脂等の他樹脂を少量添加してもよい。

[0056] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、本発明のポリビニルアセタール樹脂、有機溶剤、セラミック粉末及び必要に応じて添加する各種添加剤をボールミル、ブレンダーミル、３本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法等が挙げられる。

[0057] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を塗工した後、加熱し乾燥させることでセラミックグリーンシートが得られる。

上記セラミックグリーンシートを用いて、セラミック電子部品を製造することができる。例えば、セラミックグリーンシートの表面に電極層用ペーストを塗工する工程、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを積層し加熱圧着して得られた積層体を脱脂、焼成する工程を行うことで、セラミック電子部品を製造することができる。

[0058] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を塗工する場合の方法としては、特に限定されず、例えば、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等の方法が挙げられる。なお、その他の具体的な方法については、従来公知の方法を用いることができる。

[0059] 上記セラミック電子部品としては特に限定されず、例えば、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、キャパシタ、圧電アクチュエーター、積層バリスタ、積層サーミスタ、ＥＭＩフィルタ、窒化アルミニウム多層基板、アルミナ多層基板等が挙げられる。このような積層セラミックコンデンサもまた本発明の１つである。

[0060] 上記セラミック電子部品の製造方法では、上記セラミックグリーンシートの表面に電極層用ペーストを塗工する工程を行う。

電極層用ペーストとしては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂やエチルセルロース、アクリル樹脂等をバインダー樹脂として有機溶剤に溶解し、導電粉末等を分散させることで得ることができる。これらの樹脂は単独で使用しても２種以上混合して使用してもよい。ポリビニルアセタール樹脂を含有す

る電極層用ペーストは、加熱圧着工程において、セラミックグリーンシートに優れた接着性を示すので好ましい。

[0061] 上記セラミック電子部品の製造方法では、上述した、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを作製した後、同様にして作製した電極層が形成されたセラミックグリーンシートを積層し加熱圧着して得られた積層体を脱脂、焼成することで、シートアタックやクラック等の問題が解決された積層セラミック電子部品が得られる。

なお、上記加熱圧着工程、積層体を脱脂、焼成する工程については特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

発明の効果

[0062] 本発明によれば、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に引張強度が均一化され、破断点応力の高いセラミックグリーンシートを得ることが可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0063] [図1]実施例１１で得られたポリビニルアセタール樹脂について、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を行い、水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合を測定した場合の測定データである。

[図2]実施例５で得られたポリビニルアセタール樹脂について、ＨＰＬＣ測定を行った結果、得られた測定データである。

発明を実施するための形態

[0064] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0065] （実施例１）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ

、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0066]（実施例２）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）２００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１０７ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0067]（実施例３）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，５００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、これにｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0068]（実施例４）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、５時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0069]（実施例５）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル

％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を６０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、５時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0070]（実施例６）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を８０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、１時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0071]（実施例７）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％、第１のＰＶＡ）１５０ｇとポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，５００、ケン化度８８．１モル％、第２のＰＶＡ）１５０ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0072]（実施例８）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度２，４００、ケン化度８８．１モル％、第１のＰＶＡ）１５０ｇとポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，５００、ケン化度８８．１モル％、第２のＰＶＡ）１５０ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却し

て、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0073]（実施例９）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0074]（実施例１０）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２５０ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0075]（実施例１１）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）２００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸１００ｇを添加し、１０時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１１０ｇを添加し、４０℃で、５時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0076]（実施例１２）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、３時間保持した。１０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加した。次いで、６０分間で４０℃まで昇温し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0077]（実施例１３）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、３時間保持した。１０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加した。次いで、１８０分間で４０℃まで昇温し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0078]（実施例１４）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、３時間保持した。２０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加し、２０℃で、7時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0079]（実施例１５）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，０００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、

３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0080]（実施例１６）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度２，５００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0081]（実施例１７）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２１５ｇを添加し、３時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0082]（比較例１）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，７００、ケン化度９８．０モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を４０℃に冷却し、これに濃度３５重量％の塩酸２００ｇとｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇとを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0083]（比較例２）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度３，０００、ケン化度９８．５モル％）３００ｇに純水３１００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を４０℃に冷却し、これに濃度３５重量％の塩酸２００ｇとｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇとを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0084]（比較例３）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度８００、ケン化度９８．４モル％）３００ｇに純水３１００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を４０℃に冷却し、これに濃度３５重量％の塩酸２００ｇとｎ－ブチルアルデヒド１５０ｇとを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0085]（比較例４）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，７００、ケン化度９９．０モル％）２１０ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を２０℃に冷却し、これに濃度３５重量％の塩酸２００ｇとｎ－ブチルアルデヒド１１５ｇとを添加し、昇温速度０．３０℃／分で昇温させ（昇温時間１５０分）、６５℃で、２時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0086]（比較例５）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３１００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を４０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、２時間保持した。次いで、４０℃にてｎ－ブチルアルデヒド１４５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白

色粉末を得た。

[0087]（比較例６）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３１００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を５０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、０．４時間保持した。４０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１４５ｇを添加し、４０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0088]（比較例７）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度１，８００、ケン化度８８．１モル％）３００ｇに純水３０００ｇを加え、９０℃で約２時間攪拌し溶解させた。この溶液を７０℃に冷却して、濃度３５重量％の塩酸２００ｇを添加し、３時間保持した。６０℃に冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド１６０ｇを添加し、６０℃で、３時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0089]（評価）

実施例及び比較例で得られたポリビニルアセタール樹脂について、以下の評価を行った。結果を表１、表２に示した。

[0090]（１）ポリビニルアセタール樹脂の評価

（１－１）アセタール基量、水酸基量、アセチル基量

得られたポリビニルアセタール樹脂について、ＡＶ４００型分光計（Ｂｒｕｋｅｒ社製）を使用して、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量を算出した。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－$Ｄ_{6}$中に１．６重量％になるように溶解し、測定溶液とした。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定は８０℃で実施した。

[0091] （１－２）ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合（３連鎖の水酸基構成単位の割合）

得られたポリビニルアセタール樹脂について、ＡＶ４００型分光計（Ｂｒｕｋｅｒ社製）を使用して、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を実施することで、ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合を測定した。なお、ピーク積分値測定の詳細は前述した通りである。

得られたポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－D_6中に１２重量％になるように溶解し、測定溶液とした。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定は８０℃で実施した。

なお、実施例１１で得られたポリビニルアセタール樹脂について、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を行い、上記水酸基を有する構成単位の３連鎖からなる３連子ユニットのピーク積分値の割合を測定した結果、得られる測定データを図１に示す。

[0092] （１－３）平均分子量測定

得られたポリビニルアセタール樹脂０．０４ｇを、テトラヒドロフラン２０ｇに添加し、撹拌溶解し、樹脂溶液を作製した。上記樹脂溶液について、カラムとしてＬＦ－８０４（ＳＨＯＫＯ社製）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算による重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）を測定した。また、得られたＭｗ及びＭｎからＭｗ／Ｍｎを算出した。

[0093] （１－４）粘度測定

得られたポリビニルアセタール樹脂を重量比１：１のエタノール・トルエン混合溶液に対して５質量％となるように溶解し、粘度測定用サンプルを調製した。得られた粘度測定用サンプルについて、Ｂ型粘度計を用い、粘度測定を実施した。

なお、Ｂ型粘度計としては、ＴＶＢ－１０形粘度計（東機産業社製）を用い

、回転数とローターは次の通りにして測定を行った。

実施例１～１４、１７、比較例１、４～７：回転数３０ｒｐｍ、ＳＰＩＮＤＬＥ　Ｎｏ．Ｍ１

実施例１６、比較例２：回転数３０ｒｐｍ、ＳＰＩＮＤＬＥ　Ｎｏ．Ｍ２

実施例１５、比較例３：回転数６０ｒｐｍ、ＳＰＩＮＤＬＥ　Ｎｏ．Ｍ１

[0094] （１－５）高速液体クロマトグラフィー［ＨＰＬＣ］測定

実施例及び比較例で得たポリビニルアセタールをＴＨＦ／ＩＰＡ＝７／３［体積比］を溶媒として濃度０．２ｍｇ／ｍＬで調整し、測定サンプルとした。

ＨＰＬＣ装置としては株式会社島津製作所「Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ」、ＬＣカラムとしてＷａｔｅｒｓ社製「ＸＢｒｉｄｇｅ　ＢＥＨ　Ｃ１８（内径２．１μｍ×１０ｃｍ、充填剤粒径３．５μｍ）」を使用し、蒸発光散乱検出器として株式会社島津製作所「ＥＬＳＤ＿ＬＴＩＩ」を使用した。

分析は以下の手順で実施した。移動相Ａとして水、及び移動相ＢとしてＴＨＦ／ＩＰＡ＝７／３［体積比］を使用した。サンプル注入前の時点においてはＨＰＬＣシステムのカラム内部は移動相Ａ／移動相Ｂが体積比で９／１の混合溶媒で満たされた状態である。この状態でサンプルを注入し、サンプル注入直後から２０分かけて移動相における移動相Ｂの割合を一定速度（４．５ｖｏｌ％／分）で増加させる。注入後２０分後から１０分間は移動相Ｂのみ流す。カラム温度は４５℃であり、送液流量は０．４ｍＬ／分であった。

なお、実施例５で得られたポリビニルアセタール樹脂について、ＨＰＬＣ測定を行った結果、得られた測定データ（縦軸：ピーク強度、横軸：リテンションタイム［ＲＴ］）を図２に示す。

[0095] ［半値幅の算出］

ピーク半値幅$W_{0.5h}$は上記条件において逆相分配グラジエント高速液体クロマトグラフィーで測定し、ピーク５０％高さ位置でのピーク幅を表している。実際の得られたデータの解析は株式会社島津製作所製「Ｌａｂｓｏｌｕｔｉｏｎｓ　ＬＣ（ｖｅｒ．５．７．１　ＳＰ１）」を使用し、下記条件で解

析した。

Ｗｉｄｔｈ：１００秒

Ｓｌｏｐｅ：２００μｍ

Ｄｒｉｆｔ：０μＶ／分

Ｔ．ＤＢＬ：１０００分

最小面積／高さ：１０，０００カウント

この条件で解析した際に算出されるピーク５０％高さ幅を$W_{0.5h}$として算出した。

[0096]（２）セラミックグリーンシート用スラリー組成物の評価［経時粘度安定性］

（無機粉分散液の作製）

ポリビニルアセタール樹脂（積水化学工業社製、ＢＬ－１）１重量部を、トルエン２０重量部とエタノール２０重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解した。次いで、１００重量部のチタン酸バリウムの粉末（堺化学工業社製、ＢＴ０１）を得られた溶液に添加し、ビーズミル（アイメックス社製　レディーミル）にて１８０分間撹拌することにより、無機粉分散液を作製した。

（樹脂溶液の作製）

ポリビニルアセタール樹脂８重量部、可塑剤（積水化学工業社製、Ｇ２６０）２．１重量部を、エタノール４５重量部とトルエン４５重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解することにより、樹脂溶液を作製した。

（セラミックグリーンシート用スラリーの作製）

得られた無機粉分散液に樹脂溶液を添加しビーズミルにて９０分間攪拌することにより、セラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0097]（２－１）経時粘度安定性

得られたセラミックグリーンシート用スラリー組成物について、レオメーター（ＴＡ　ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製　Ｄｉｓｃｏｖｅｒｙ　ＨＲ　１０）を用いて２０℃、回転数１．０（１／ｓ）における粘度を測定した。また、セラミックグリーンシート用スラリー組成物を２３℃で一週間放置した後

の粘度についても同様の条件で測定し、１週間経過前後での粘度変化率を計算した。得られた粘度変化率について、以下の基準で評価した。

[0098] ＡＡ：粘度変化率が４００％以下

Ａ：粘度変化率が４００％超、５００％以下

Ｂ：粘度変化率が５００％超、６００％以下

Ｃ：粘度変化率が６００％超

[0099] （３）セラミックグリーンシートの評価

（セラミックグリーンシートの作製）

得られたスラリーを、コーターを用いて乾燥後の厚みが２０μｍとなるように離型処理したＰＥＴフィルム上に塗工した後、加熱乾燥させ、セラミックグリーンシートを作製した。

[0100] （３－１）引張強度

得られたセラミックグリーンシートについて、ＪＩＳ Ｋ ７１１３に準拠して、引張試験機（島津製作所社製、ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ ＡＧＳ－Ｊ）を用い、２３℃環境下で、引張速度２０ｍｍ／分の条件にて、破断点応力（ＭＰａ）の測定を行った。試験片は３０個用意し、３０回測定を行い、破断点応力の平均値を求め、以下の基準で評価した。

[0101] ＡＡ：破断点応力が３２ＭＰａ超

Ａ：破断点応力が３０ＭＰａ超、３２ＭＰａ以下

Ｂ：破断点応力が２５ＭＰａ超、３０ＭＰａ以下

Ｃ：破断点応力が２５ＭＰａ以下

[0102] （３－２）引張強度のバラツキ性

得られたセラミックグリーンシートについて、ＪＩＳ Ｋ ７１１３に準拠して、引張試験機（島津製作所社製、ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ ＡＧＳ－Ｊ）を用い、２３℃環境下で、引張速度２０ｍｍ／分の条件にて、破断点応力（ＭＰａ）の測定を行った。試験片は３０個用意し、３０回測定を行い、破断点応力の標準偏差を求め、以下の基準で評価した。

[0103] ＡＡ：破断点応力の標準偏差が０．４０以下

Ａ：破断点応力の標準偏差が０．４０超、０．５０以下

Ｂ：破断点応力の標準偏差が０．５０超、０．６０以下

Ｃ：破断点応力の標準偏差が０．６０超

[0104]

[表1]

			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	実施例15	実施例16	実施例17
原料PVA	PVA（第1のPVA）	平均重合度	1,800	1,800	1,500	1,800	1,800	1,800	1,800	2,400	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,000	2,500	1,800
		ケン化度(モル%)	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1
	第2のPVA	平均重合度	—	—	—	—	—	—	1,500	1,500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ケン化度(モル%)	—	—	—	—	—	—	88.1	88.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アセタール化条件	加水分解の工程	温度(℃)	70.0	70.0	70.0	70.0	60.0	80.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
		時間(時間)	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	10.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	アルデヒド投入温度(℃)		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	10.0	10.0	20.0	40.0	40.0	40.0
	昇温時間(分)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60.0	180.0	—	—	—	—
	反応温度(℃)		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	20.0	40.0	40.0	40.0
	反応時間(時間)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0	3.0	7.0	3.0	3.0	3.0
組成	アセタール基量(モル%)		64.2	64.9	64.9	65.5	64.7	65.0	64.2	64.2	68.3	68.1	67.5	68.1	68.4	67.8	68.3	68.3	73.1
	アセチル基量(モル%)		0.9	0.9	0.9	0.5	0.8	0.7	0.9	0.9	0.4	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	水酸基量(モル%)		34.9	34.2	34.2	34.0	34.5	34.3	34.9	34.9	31.3	31.7	32.2	31.5	31.2	31.8	31.3	31.3	26.5
物性	3連鎖の水酸基構成単位の割合		0.22	0.19	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.20
	重量平均分子量(Mw)		360000	380000	320000	361555	362224	359987	348637	398637	359876	360285	378111	359245	358056	378900	253451	573489	369876
	数平均分子量(Mn)		132353	142322	117216	131712	131982	131252	119921	118754	131822	132343	141222	131999	135210	131999	92112	208928	131822
	分子量分布(Mw／Mn)		2.72	2.67	2.73	2.75	2.74	2.74	2.91	3.36	2.73	2.72	2.68	2.72	2.65	2.87	2.75	2.74	2.81
	HPLC半値幅		0.41	0.39	0.44	0.41	0.37	0.48	0.46	0.46	0.41	0.49	0.35	0.40	0.39	0.40	0.41	0.41	0.41
	5質量%粘度(mPa・s)		83	126	50	85	88	86	78	90	81	85	115	83	81	83	35	540	81
評価	スラリー経時粘度安定性		430	390	401	428	425	423	415	441	419	421	395	418	398	430	250	560	420
			A	AA	A	A	A	A	A	A	A	A	AA	A	AA	A	AA	B	A
	破断点応力		31.5	30.8	29.8	31.5	31.3	31.4	30.2	31.2	31.5	31.1	30.1	31	31.2	31.5	25.1	32.1	31.3
			A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	AA	A
	引張強度の均一性		0.45	0.39	0.48	0.45	0.44	0.54	0.53	0.53	0.44	0.55	0.36	0.42	0.39	0.42	0.41	0.41	0.41
			A	AA	A	A	A	B	B	B	A	B	AA	A	AA	A	A	A	A

[0105] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
原料PVA	PVA1	平均重合度	1,700	3,000	800	1,700	1,800	1,800	1,800
		ケン化度(モル%)	98.0	98.5	98.4	99.0	88.1	88.1	88.1
	PVA2	平均重合度	—	—	—	—	—	—	—
		ケン化度(モル%)	—	—	—	—	—	—	—
アセタール化条件	加水分解の工程	温度(℃)	—	—	—	—	40.0	50.0	70.0
		時間(時間)	—	—	—	—	2.0	0.4	3.0
	アルデヒド投入温度(℃)		40.0	40.0	40.0	20.0	40.0	40.0	60.0
	昇温時間(分)		—	—	—	150.0	—	—	—
	反応温度(℃)		40.0	40.0	40.0	65.0	40.0	40.0	60.0
	反応時間(時間)		3.0	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	3.0
組成	アセタール基量(モル%)		66.5	66.2	62.0	67.5	56.0	55.8	64.2
	アセチル基量(モル%)		2.0	1.5	1.6	1.0	11.7	11.8	0.9
	水酸基量(モル%)		31.5	32.3	36.4	32.1	32.3	32.4	34.9
物性	3連鎖の水酸基構成単位の割合		0.21	0.21	0.22	0.24	0.21	0.21	0.24
	重量平均分子量(Mw)		361219	719875	212345	352322	354859	358759	362145
	数平均分子量(Mn)		129935	253477	63198	131463	127647	129232	135978
	分子量分布(Mw／Mn)		2.78	2.84	3.36	2.68	2.78	2.78	2.66
	HPLC半値幅		0.52	0.54	0.51	0.49	0.53	0.53	0.55
	5質量%粘度(mPa・s)		71	720	20	77	79	79	90
評価	スラリー経時粘度安定性		402	718	180	385	410	410	430
			A	C	AA	AA	A	A	A
	破断点応力		30.7	32.1	23.2	31.8	31.1	31.2	31.9
			A	AA	C	A	A	A	A
	引張強度の均一性		0.65	0.69	0.63	0.62	0.66	0.67	0.72
			C	C	C	C	C	C	C

産業上の利用可能性

[0106] 本発明によれば、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に引張強度が均一化され、破断点応力の高いセラミックグリーンシートを得ることが可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

請求の範囲

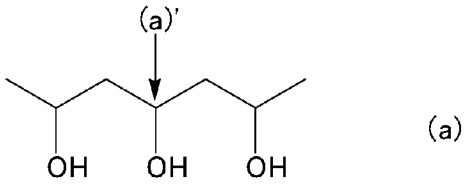
[請求項1] ^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定によって得られる、下記式（ａ）、下記式（ｂ）及び下記式（ｃ）で表される３連子ユニットの（ａ）’、（ｂ）’、（ｃ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の合計に対する下記式（ａ）で表される３連子ユニットの（ａ）’に示すメチンＣ原子のピーク積分値の割合が０．２３未満であり、

重量平均分子量が２３００００以上であり、

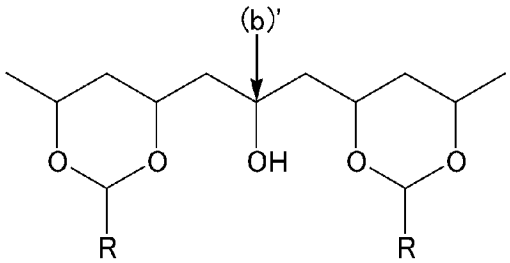
高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定において、リテンションタイムが２０～３０分の範囲に観測されるピークの半値幅が０．５０以下である、

ポリビニルアセタール樹脂。

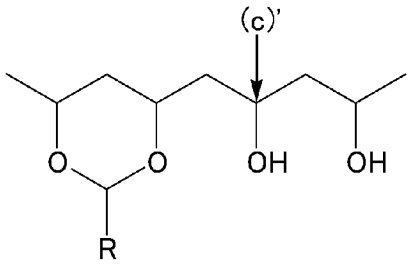
[化1]



(a)



(b)



(c)

式（ｂ）及び式（ｃ）におけるＲは、それぞれ独立して、水素又は炭素数１以上２０以下の炭化水素基である。

[請求項2] エタノールとトルエンとの１：１混合溶剤に溶解した５質量％溶液を、溶液温度が２０℃の条件でＢ型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度が３０ｍＰａ・ｓ以上、６００ｍＰａ・ｓ以下である請求項１に記載のポリビニルアセタール樹脂。

[請求項3] 水酸基量が２３モル％以上、４０モル％以下である、請求項１又は２に記載のポリビニルアセタール樹脂。

[請求項4] アセチル基量が０．１モル％以上、５モル％以下である、請求項１～３の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。

[請求項5] 分子量分布が２．７５以下である、請求項１～４の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。

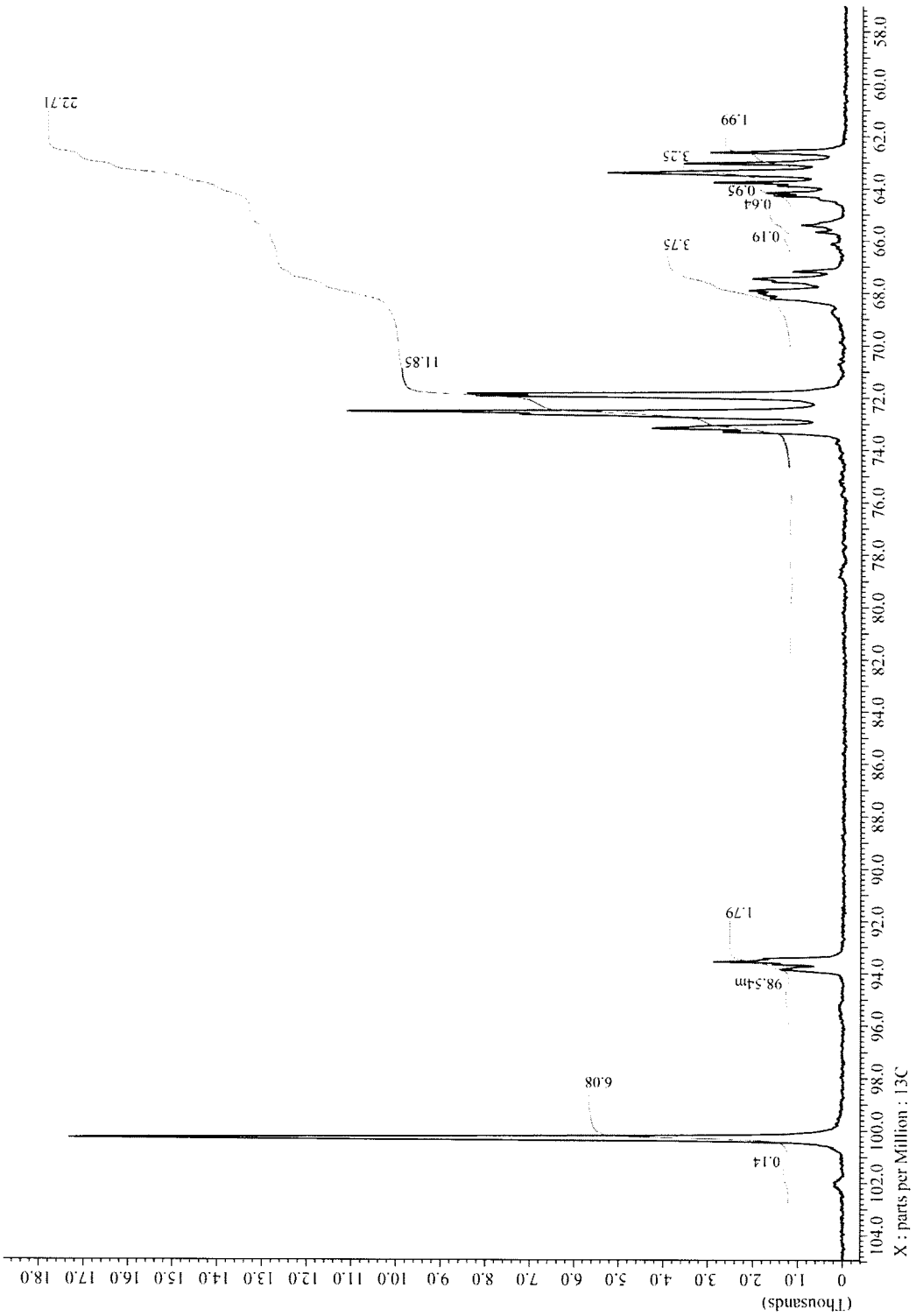
[請求項6] セラミックグリーンシートに用いられる、請求項１～５の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。

[請求項7] 請求項１～６の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂と、有機溶剤と、セラミック粉末とを含有する、セラミックグリーンシート用スラリー組成物。

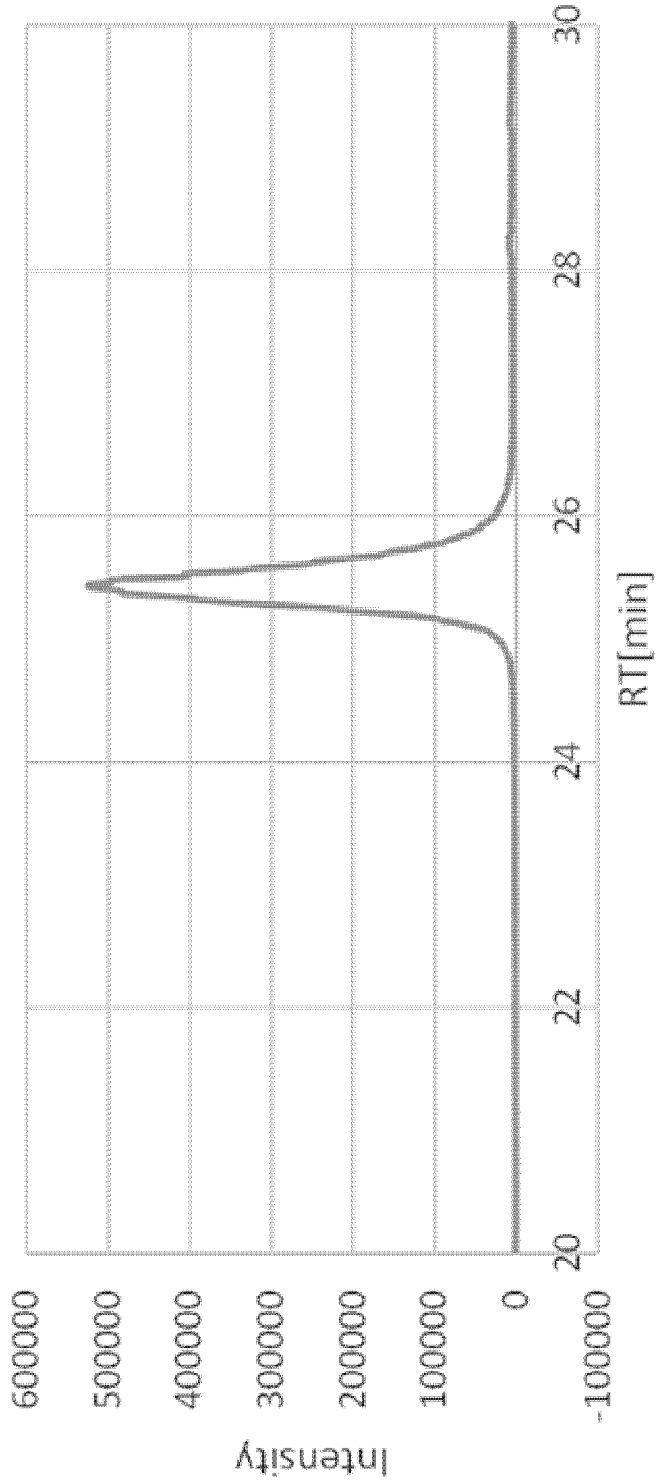
[請求項8] 請求項７に記載のセラミックグリーンシート用スラリー組成物を用いて得られるセラミックグリーンシート。

[請求項9] 請求項８に記載のセラミックグリーンシートを用いて得られる積層セラミックコンデンサ。

[図1]


22.71
11.85
6.08
3.75
3.25
1.99
1.79
0.95
0.64
0.19
0.14
98.54m
(Thousands)
X : parts per Million : 13C

[図2]


600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
-100000
Intensity
20
22
24
26
28
30
RT[min]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/043374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 16/00(2006.01)i; ***C08F 8/28***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08L 29/14***(2006.01)i; ***H01G 4/30***(2006.01)i
FI: C08F16/00; C08L29/14; C08K3/013; H01G4/30 515; H01G4/30 201L; C08F8/28

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)

C08F; C08L29/14; H01G4/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
X	JP 6-926 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 11 January 1994 (1994-01-11) claims, paragraphs [0058], [0250], example 1	1-9
X	JP 2022-173524 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 November 2022 (2022-11-18) claims, paragraphs [0022], [0025], [0026], [0029], example 3	1-9
Y		1-9
Y	WO 2020/067082 A1 (KURARAY CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) paragraph [0028]	1-9

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
29 January 2024	**27 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/043374

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6-926 A	11 January 1994	US 5340654 A claims, column 7, line 67 to column 8, line 7, column 15, lines 45-50, examples EP 566890 A1 KR 10-1993-0021375 A	
JP 2022-173524 A	18 November 2022	(Family: none)	
WO 2020/067082 A1	02 April 2020	US 2022/0010082 A1 paragraph [0083] EP 3858901 A1 CN 112789312 A KR 10-2021-0064228 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/043374

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 16/00(2006.01)i; C08F 8/28(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 29/14(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i
FI: C08F16/00; C08L29/14; C08K3/013; H01G4/30 515; H01G4/30 201L; C08F8/28

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））

C08F; C08L29/14; H01G4/30

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
X	JP 6-926 A (積水化学工業株式会社) 11.01.1994 (1994-01-11) 特許請求の範囲、[0058][0250]、実施例１	1-9
X	JP 2022-173524 A (積水化学工業株式会社) 18.11.2022 (2022-11-18) 特許請求の範囲、[0022][0025][0026][0029]、実施例３	1-9
Y		1-9
Y	WO 2020/067082 A1 (株式会社クラレ) 02.04.2020 (2020-04-02) [0028]	1-9

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
29.01.2024	27.02.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
渡辺　陽子 4J 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/043374

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-926 A	11.01.1994	US 5340654 A 特許請求の範囲、第７欄６７行－第８欄７行、第１５欄４５－５０行、実施例 EP 566890 A1 KR 10-1993-0021375 A	
JP 2022-173524 A	18.11.2022	（ファミリーなし）	
WO 2020/067082 A1	02.04.2020	US 2022/0010082 A1 [0083] EP 3858901 A1 CN 112789312 A KR 10-2021-0064228 A	