

(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
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/102197 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/28 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051501
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 26 日(26.01.2011)
- (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 2010-031151 2010 年 2 月 16 日(16.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 島住夕陽(SHIMAZUMI Yuhji) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 谷本征司(TANIMOTO Seiji) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町 1-1-3 大手センタービル 株式会社クラレ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田村良介(TAMURA Ryosuke); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町一丁目 3 8 番 6 号 自保神田ビル 2 階 Tokyo (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, RO, RS, RU, 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: POLYVINYL ACETAL RESIN FOR CERAMIC GREEN SHEETS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, SLURRY COMPOSITION, CERAMIC GREEN SHEETS, AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: セラミックグリーンシート用ポリビニルアセタール樹脂、およびその製造方法、スラリー組成物、セラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサ

(57) Abstract: Provided is a polyvinyl acetal resin which ensures excellent applicability in forming a ceramic green sheet and enables the formation of a ceramic green sheet having sufficient mechanical strengths and which is only slightly dissolved in an organic solvent contained in an electroconductive paste. A polyvinyl acetal resin characterized by: a degree of polymerization of 3000 to 5000; a vinyl ester unit content of 4 to 23mol%; a degree of acetalization of 60 to 80mol%; and a solution viscosity of less than 300mPa·s as determined at a solution temperature of 20°C with a Brookfield viscometer by using a 5 mass% solution prepared by dissolving the resin in a 1:1 ethanol/toluene mixed solvent.

(57) 要約: 【課題】 セラミックグリーンシート作成時に、優れた塗工性を有し、かつ、充分な機械的強度を有するセラミックグリーンシートを得ることが可能であり、さらに導電ペースト中の有機溶剤により溶解されにくいポリビニルアセタール樹脂を提供する。【解決手段】 重合度が3000以上5000以下で、ビニルエステル単位量が4~23モル%であり、アセタール化度が60~80モル%であり、かつ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°C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300mPa・s未満である事の特徴とするポリビニルアセタール樹脂。

WO 2011/102197 A1

明 細 書

発明の名称：

セラミックグリーンシート用ポリビニルアセタール樹脂、およびその製造方法、スラリー組成物、セラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックグリーンシート用ポリビニルアセタール樹脂、およびその製造方法、スラリー組成物、セラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサを製造する場合には、一般に次のような工程が行われる。まず、セラミック粉末を分散させた有機溶剤中に、ポリビニルブチラール樹脂等のバインダー樹脂と可塑剤とを添加し、ボールミル等により均一に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調製し、調製したスラリー組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム等の剥離性の支持体上にて流延成形し、加熱等により溶剤等を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを製造する。

[0003] これらのセラミックグリーンシートは、上記剥離性の支持体から剥離されて用いられる。まず、セラミックグリーンシートの表面に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得る。さらに、諸工程により積層体を形成し、所定形状に切断する。そして、この積層体中に含まれるバインダー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った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経ることにより、積層セラミックコンデンサが製造される。従って、上記セラミックグリーンシートは、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の調製作業の良好な作業性とこれらの加工の諸工程に耐え得る強度が要求されるものである。

- [0004] 近年、電子機器の多機能化や小型化に伴い、積層セラミックコンデンサには大容量化、小型化が求められている。これに対応して、セラミックグリーンシートに用いられるセラミック粉末としては、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子径のものが用いられ、 $5\mu\text{m}$ 以下のような薄膜状に剥離性の支持体上に塗工する試みがなされている。
- [0005] しかしながら、微細な粒子径のセラミックス粉末を用いると、充填密度や表面積が増加するため、使用するバインダー樹脂量が増加し、これに伴って、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の粘度も増大することから、塗工が困難となったり、セラミック粉末自体の分散不良が発生したりすることがあった。一方、セラミックグリーンシート作製時の諸工程においては、引張りや曲げ等の応力が負荷されることから、このような応力に耐え得るように、バインダー樹脂として重合度の高いものを用いることが行われているが、重合度の高いバインダー樹脂を用いると、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の粘度が増大し、塗工性やセラミックス粉末の分散性が悪化していた。
- [0006] このような問題点を解決するため、特許文献1では、重合度が1200を超え2400以下、アセチル基の割合が8モル%以上20モル%未満、アセタール化度が55～70モル%であるポリビニルアセタール樹脂等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を開示し、調製作業性が良好で、塗工性に優れるセラミックグリーンシート用スラリー組成物を実現している。
- [0007] しかしながら、近年、セラミックグリーンシートの薄膜化がより一層顕著となり、厚みが $2\mu\text{m}$ 以下のセラミックグリーンシートが求められていることから、重合度が1200を超え2400以下のポリビニルアセタール樹脂を用いた場合、セラミックグリーンシートの強度が不十分なものとなり、支持体からの剥離時にセラミックグリーンシートが破損するという問題があった。
- [0008] 特許文献2では、重合度が2400を超え4500以下、ビニルエステル

単位量が1～20モル%、アセタール化度が55～80モル%であるポリビニルアセタール樹脂、セラミック粉末、及び、有機溶剤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を実現している。

[0009] しかしながら、最近ではセラミックグリーンシートの更なる薄層化が求められており、上記セラミックスラリー組成物によって、超薄層のセラミックグリーンシートを作製した場合、その厚みが2 μ m以下になると、シートアタック現象が起こりやすいという問題が生じた。

[0010] ここで、シートアタック現象とは、得られたセラミックグリーンシート上に内部電極層となる導電ペーストを印刷した際に、導電ペースト中の有機溶剤により、セラミックグリーンシートに含有されているバインダー樹脂が溶解して、セラミックグリーンシートに破れなどの欠陥が生じる現象であり、このシートアタック現象が発生すると、積層セラミックコンデンサの電気性能や信頼性が低下し、歩留まりが著しく低下してしまう。

[0011] このように特許文献1及び特許文献2では、塗工性に優れ、十分な機械的強度を有し、かつ導電ペースト中の有機溶剤に溶解されにくいという性質を兼ね備えたポリビニルアセタール樹脂は開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2001-089245号公報

特許文献2：特開2006-089354号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記現状に鑑み、セラミックグリーンシート作成時に、優れた塗工性を有し、かつ、十分な機械的強度を有するセラミックグリーンシートを得ることが可能であり、さらに導電ペースト中の有機溶剤により溶解されにくい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

[0014] 本発明者らは、鋭意検討の結果、セラミックグリーンシート用スラリー組成物のバインダー樹脂として、重合度が3000以上5000以下で、ビニルエステル単位の含有量が4～23モル%であり、アセタール化度が60～80モル%であるポリビニルアセタール樹脂であって、かつ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300mPa・s未満のポリビニルアセタール樹脂を用いることにより、粘度を大幅に増加させることなく、塗工性に優れたものとすることができるとともに、厚みを薄くした場合であっても、機械的強度が高く、さらには、導電ペースト中の有機溶剤により溶解されにくいセラミックグリーンシートが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、セラミックグリーンシート作成時に、優れた塗工性を有し、かつ、十分な機械的強度を有するセラミックグリーンシートを得ることが可能であり、さらに導電ペースト中の有機溶剤により溶解されにくいポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明を詳述する。

[0017] 本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂の重合度は3000以上5000以下である。重合度が3000未満であると、厚さ2μm以下のような薄膜セラミックグリーンシートを作製する場合に、機械的強度が不十分となり、重合度が5000を超えると、有機溶剤に十分に溶解しなかったり、溶液粘度が高くなりすぎて、塗工性や分散性が低下したりする。ポリビニルアセタール樹脂の重合度の好ましい下限は3500であり、好ましい上限は4500である。

[0018] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、重合度が3000以上5000以下のポリビニルアルコール樹脂をアルデヒドによりアセタール化することにより製造することができる。なお、2種類以上のポリビニルアルコール樹脂を混

合して用いる場合には、それぞれの重合度の平均値が3000以上5000以下であればよい。重合度の平均値の好ましい下限は3500であり、好ましい上限は4500である。

[0019] なお、上記重合度はポリビニルアセタール樹脂の製造に用いられるポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度、ポリビニルアセタール樹脂の粘度平均重合度の双方から求められる。つまり、アセタール化により重合度が変わることはないため、ポリビニルアルコール樹脂と、そのポリビニルアルコールをアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂の重合度は同じである。特に限定はされないが、ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度は、JIS K6726に基づき求められる平均重合度をいう。又、ポリビニルアルコール樹脂として2種以上のポリビニルアルコール樹脂を混合して用いる場合は、混合後のポリビニルアルコール樹脂全体の見掛け上の粘度平均重合度をいう。一方、ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、JIS K6728に記載の方法に基づいて測定した粘度平均重合度をいう。

[0020] 上記ポリビニルアセタール樹脂のビニルエステル単位の含有量の下限は4モル%、上限は23モル%である。4モル%未満であると、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が増加してセラミックグリーンシート用スラリー組成物の粘度が高くなり過ぎ、また、導電ペーストに用いられている有機溶剤への溶解性が高くなり過ぎて、シートアタック現象を生じやすくなる。23モル%を超えると、ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度が低下し、柔軟性が強くなり過ぎるためセラミックグリーンシートのハンドリング性、機械的強度が悪くなる。好ましい下限は6モル%であり、好ましい上限は20モル%である。なお、ビニルエステル単位の含有量が4～23モル%であるポリビニルアセタール樹脂は、ビニルエステル単位の含有量が4～23モル%であるポリビニルアルコール樹脂、すなわち、けん化度が77～96モル%である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得られる。ポリビニルアルコール樹脂のけん化度の好ましい下限は80モル%であり、好ましい上限は94モル%である。

[0021] 上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度の下限は60モル%、上限は80モル%である。60モル%未満であると、ポリビニルアセタール樹脂の親水性が高く、有機溶剤に溶けにくくなるため、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の製造に支障をきたし、80モル%を超えると、残存水酸基が少なくなり、ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、生産性、反応性の観点からも工業的に得る事が難しく、生産性の低下を招く。アセタール化度の好ましい下限は65モル%であり、好ましい上限は75モル%である。

[0022] 本発明のポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度を60～80モル%に調整するには、ポリビニルアルコール樹脂に対するアルデヒドの添加量、及び、アルデヒドと酸触媒を添加した後の反応時間等を適宜調整することが必要である。また、ポリビニルアルコール100質量部に対し、40～80質量部のアルデヒドを添加することが好ましい。

[0023] 本発明に用いられる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原料として製造される。上記ポリビニルアルコール樹脂は、従来公知の手法、すなわちビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を適用することができる。重合開始剤としては、重合方法に応じて、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などが適宜選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加アルコール分解、加水分解などが適用でき、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ（NaOH）触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

[0024] ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香

酸ビニルなどが挙げられるが、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

[0025] また、前記ビニルエステル系単量体を重合する場合、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体と共重合させることもできる。したがって、本発明におけるポリビニルアルコール樹脂は、ビニルアルコール単位と他の単量体単位で構成される重合体も含む概念である。他の単量体の例としては、例えばエチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレンなどの α -オレフィン；アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその酸塩またはその4級塩、*N*-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体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、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその酸塩またはその4級塩、*N*-メチロールメタクリルアミドまたはその誘導体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、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン

化ビニル；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸およびその塩またはそのエステルまたはその無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。これらの単量体は通常ビニルエステル系単量体に対して10モル%未満の割合で用いられる。

[0026] アセタール化に用いる酸触媒としては特に限定されず、有機酸および無機酸のいずれでも使用可能であり、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸等が挙げられる。これらの中でも塩酸、硫酸、硝酸が好ましく用いられ、とりわけ塩酸が好ましく用いられる。

[0027] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は次のような方法によって得ることができる。まず、3～15質量%濃度のポリビニルアルコール樹脂の水溶液を、80～100℃の温度範囲に調整し、その温度を10～60分かけて徐々に冷却する。温度が-10～40℃まで低下したところで、アルデヒドおよび酸触媒を添加し、温度を一定に保ちながら、10～300分間アセタール化反応を行う。その後、反応液を30～200分かけて、45～80℃の温度まで昇温し、その温度を0～360分間保持する熟成工程を含むことが好ましい。反応の熟成温度（昇温後の温度）は45℃以上が好ましい。反応の熟成温度が45℃より低くなると、得られたポリビニルアセタール樹脂の溶液粘度が高くなり、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の分散性が低下する。次に、反応液を、好適には室温まで冷却し、水洗した後、アルカリなどの中和剤を添加し、洗浄、乾燥することにより、目的とするポリビニルアセタール樹脂が得られる。

[0028] 本発明においては、ポリビニルアルコール樹脂をアセタール化するために用いられるアルデヒドとしては特に限定されず、例えば、ホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタル

アルデヒド、ベンズアルデヒド、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。なかでも、生産性と特性バランス等の点から、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドが好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明に用いられるポリビニルアセタール樹脂としては、炭素数2~6のアルデヒド、特に炭素数2~4のアルデヒドを用いたポリビニルアセタール樹脂、中でもn-ブチルアルデヒドを用いたポリビニルブチラール樹脂が、セラミックグリーンシートの機械的強度、塗工性の点で好ましい。

[0029] 上記ポリビニルアセタール樹脂に使用されるアルデヒドはモノアルデヒド（アルデヒド基が一分子内に1つ）が好ましい。2つ以上のアルデヒド基を有する化合物でアセタール化した場合、架橋部位と未架橋部位の応力緩和力が異なる為、乾燥後にポリエチレンテレフタレートからはがした後に反りが生じることがある。従って、使用するアルデヒドはモノアルデヒドのみであることが好ましく、2つ以上のアルデヒド基を有する化合物を用いる場合であっても、ポリビニルアルコール樹脂のビニルアルコール単位に対して、0.005モル%より少ない量、より好ましくは0.003モル%以下の量を添加してアセタール化することが好ましい。

[0030] 本発明のポリビニルアセタール樹脂における上記 α -オレフィンセグメントの含有量は、好ましい下限が1モル%、好ましい上限が20モル%である。 α -オレフィンセグメントの含有量が1モル%未満であると、上記 α -オレフィンを含有する効果が不十分となり、20モル%を超えると、疎水性が強くなりすぎてセラミック粉末の分散性が低下したり、ポリビニルアルコール樹脂の溶解性が低下するため、アセタール化反応が困難になったりする。

[0031] 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300mPa・s未満である。上記溶液

粘度が $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であると、セラミックグリーンシートを製造した際に十分な充填性が得られない。好ましい上限は $255\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。なお、溶液粘度が $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満のポリビニルアセタール樹脂を得るためには、アセタール化反応の熟成温度を 45°C 以上とすることが好ましい。

[0032] 本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、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°C 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 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であるポリビニルアセタール樹脂、セラミック粉末、及び、有機溶剤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。セラミックグリーンシート用スラリー組成物は、セラミックグリーンシートの製造工程において一般に用いられるエタノールとトルエンとの $1:1$ 混合溶剤に溶解した場合に溶液粘度が高くなりすぎないポリビニルアセタール樹脂を含有することから、十分な機械的強度を示し、かつ良好な充填性を有するセラミックグリーンシートを得ることができる。

[0033] また、本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、バインダー樹脂として上記ポリビニルアセタール樹脂のほかにアクリル系樹脂、セルロース系樹脂を含有してもよい。バインダー樹脂としてアクリル系樹脂、セルロース系樹脂等を含有する場合、バインダー樹脂全体に占める上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は 30 質量%である。ポリビニルアセタール樹脂の含有量が 30 質量%未満であると、得られるセラミックグリーンシートの機械的強度が不十分となることがある。

[0034] 上記セラミック粉末としては特に限定されず、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネルライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の粉末が挙げられる。これらのセラミック粉末は単独で用いられてもよく、 2 種以上が併用されてもよい。本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物の全量に対するセラミック粉末の含有量の上限は 8

0質量%であり、下限は30質量%である。セラミック粉末の含有量が30質量%より少なくなると、粘度が低くなり過ぎてセラミックスグリーンシートを成形する際のハンドリング性が悪くなり80質量%より多くなると、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物の粘度が高くなり過ぎて混練性が低下する傾向にある。

[0035] 上記有機溶剤としては特に限定されず、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；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；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；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、 α -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等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。本発明のセラミックスグリーンシート用スラリー組成物の全量に対する有機溶剤の含有量の上限は80質量%であり、下限は20質量%である。上記範囲内であれば、本発明のセラミックスグリーンシート用スラリー組成物に適度な混練性を与えることができる。80質量%より多くなると、粘度が低くなり過ぎてセラミックスグリーンシートを成形する際のハンドリング性が悪くなり、20質量%より少なくなると、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物の粘度が高くなり過ぎて混練性が低下する傾向にある。

[0036] セラミックス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アクリル系樹脂、セルロース系樹脂等のバインダー樹脂、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤、酸化防止剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

[0037] 本発明のセラミックスグリーンシート用スラリー組成物は必要に応じて可塑

剤を添加することができる。添加する可塑剤の種類は特に限定されないが、例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ（２－エチルヘキシル）（ＤＯＰ）、フタル酸ジ（２－エチルブチル）などのフタル酸系可塑剤、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ（２－エチルヘキシル）（ＤＯＡ）などのアジピン酸系可塑剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール系可塑剤、トリエチレングリコールジブチレート、トリエチレングリコールジ（２－エチルブチレート）、トリエチレングリコールジ（２－エチルヘキサノエート）などのグリコールエステル系可塑剤などが挙げられ、これらは２種以上組み合わせて用いることも可能である。可塑剤の使用量は特に限定されないが、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の全量に対して０．１～１０質量％使用することが好ましく、より好適には１～８質量％である。なかでも、揮発性が低く、シートの柔軟性を保ちやすいことから、ＤＯＰ、ＤＯＡ、トリエチレングリコール２－エチルヘキシルが好適である。

[0038] 本発明のポリビニルアセタール樹脂を用いた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、上記ポリビニルアセタール樹脂を含有するバインダー樹脂、セラミック粉末、有機溶剤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が挙げられる。

[0039] 本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、上述のような構成を有することから、厚さが２μm以下であっても、十分な機械的強度を有する薄膜セラミックグリーンシートを製造することができる。このように、本発明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って、厚さが２μm以下であるセラミックグリーンシートもまた、本発明の１つである。

[0040] 本発明のセラミックグリーンシートの製造方法としては特に限定されず、従来公知の製造方法により製造することができ、例えば、本発明のセラミッ

クグリーンシート用スラリー組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム等の剥離性の支持体上に流延成形し、加熱等により溶剤等を溜去させた後、支持体から剥離する方法等が挙げられる。

[0041] 本発明のセラミックグリーンシートに導電ペーストを塗布したものを積層することにより、積層セラミックコンデンサを作製することができる。このように、本発明のセラミックグリーンシートと導電ペーストとを用いて得られる積層セラミックコンデンサもまた、本発明の1つである。

[0042] 本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法としては特に限定されず、従来公知の製造方法により製造することができ、例えば、本発明のセラミックグリーンシートの表面に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得、この積層体中に含まれるバインダー成分等を熱分解して除去した後（脱脂処理）、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する方法等が挙げられる。

[0043] また、上記導電ペーストの製造方法としては特に限定されず、従来公知の製造方法により製造することができ、例えば、ポリビニルアセタール樹脂に、金属等の導電性粉末、分散剤、可塑剤、溶剤等を混合する方法等が挙げられる。

[0044] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」および「部」は特に断りのない限り、「質量%」および「質量部」を意味する。

[0045] ポリビニルアセタール樹脂の諸物性の測定は以下の方法に従って行った。

[0046] （ポリビニルアセタール樹脂のビニルエステル単位含有量）

J I S K 6 7 2 8 に記載の方法に基づき測定した。

[0047] （ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール単位含有量）

J I S K 6 7 2 8 に記載の方法に基づき測定した。

実施例

[0048] (実施例 1)

(ポリビニルアセタール樹脂の調製)

還流冷却器、温度計およびイカリ型攪拌翼を備えた内容積 2 リットルのガラス製容器に、イオン交換水 1 2 9 5 g と、ポリビニルアルコール (P V A-1 : 重合度 3 0 0 0、けん化度 8 8 モル%) 1 0 5 g とを仕込み、全体を 9 5 °C に昇温してポリビニルアルコールを完全に溶解させ、ポリビニルアルコール水溶液 (濃度 7. 5 質量%) を形成した。形成したポリビニルアルコール水溶液を、回転速度 1 2 0 r p m にて攪拌し続けながら、約 3 0 分かけて 1 3 °C まで徐々に冷却した後、当該水溶液に、ブチルアルデヒド 6 0 g、および、ブチラール化触媒である酸触媒として濃度 2 0 質量% の塩酸 1 0 0 m l を添加して、ポリビニルアルコールのブチラール化を開始した。ブチラール化を 1 5 分間行った後、1 2 0 分かけて全体を 7 0 °C まで昇温し、7 0 °C にて 1 8 0 分間保持した後に、室温まで冷却した。冷却によって析出した樹脂をろ過後、イオン交換水 (樹脂に対して 1 0 0 倍量のイオン交換水) で洗浄した後、中和のために 0. 3 質量% 炭酸水素ナトリウム溶液を加え、7 0 °C で 5 時間保持した後、さらに 1 0 0 倍量のイオン交換水で再洗浄し、脱水したのち、4 0 °C、減圧下で 1 8 時間乾燥し、ポリビニルブチラール樹脂 (P V B-1) を得た。得られたポリビニルブチラール樹脂 (P V B-1) は、ブチラール化度が 6 9 モル%、ビニルエステル単位の含有量が 1 2 モル%、ビニルアルコール単位の含有量が 1 9 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量% で溶解した溶液を、溶液温度が 2 0 °C の条件で B 型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度は 1 5 1 m P a · s であった。

[0049] 得られたポリビニルブチラール樹脂 1 0 質量部を、トルエン 2 0 質量部とエタノール 2 0 質量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤として D O P 8 質量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム (堺化学工業株式会社製、B T-0 3 (平均粒径 0. 3 μ m)) 1 0 0 質量部を加え、ボールミルで 4 8 時間混合すること

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。

[0050] (実施例 2)

PVA-1 に代わって、ポリビニルアルコール (PVA-2 : 重合度 3500、けん化度 88 モル%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB-2) を得た。PVB-2 のブチラール化度は 68 モル%、ビニルエステル単位の含有量は 12 モル%、ビニルアルコール単位の含有量は 20 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量%で溶解した溶液を、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は 190 mPa・s であった。次いで、PVB-2 を用いて実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0051] (実施例 3)

PVA-1 に代わって、ポリビニルアルコール (PVA-3 : 重合度 4000、けん化度 88 モル%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB-3) を得た。PVB-3 のブチラール化度は 66 モル%、ビニルエステル単位の含有量は 12 モル%、ビニルアルコール単位の含有量は 22 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量%で溶解した溶液を、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は 228 mPa・s であった。次いで、PVB-3 を用いて実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0052] (実施例 4)

PVA-1 に代わって、ポリビニルアルコール (PVA-4 : 重合度 4500、けん化度 88 モル%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB-4) を得た。PVB-4 のブチラール化度は 66 モル%、ビニルエステル単位の含有量は 12 モル%、ビニルアルコール単位の含有量は 22 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量%で溶解した溶液を、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は $252\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。次いで、PVB-4を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0053] (実施例5)

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-5：重合度3000、けん化度94モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB-5）を得た。PVB-5のブチラール化度は73モル%、ビニルエステル単位の含有量は6モル%、ビニルアルコール単位の含有量は21モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン=1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、溶液温度が 20°C の条件でB型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度は $178\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。次いで、PVB-5を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0054] (実施例6)

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-6：重合度3500、けん化度94モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB-6）を得た。PVB-6のブチラール化度は73モル%、ビニルエステル単位の含有量は6モル%、ビニルアルコール単位の含有量は21モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン=1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、溶液温度が 20°C の条件でB型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度は $224\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。次いで、PVB-6を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0055] (実施例7)

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-7：重合度4000、けん化度94モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB-7）を得た。PVB-7のブチラール化度は70モル%、ビニルエステル単位の含有量は6モル%、ビニルアルコール単

位の含有量は24モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン＝1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は268 mPa・sであった。次いで、PVB-7を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0056] (実施例8)

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-8：重合度4500、けん化度94モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB-8）を得た。PVB-8のブチラール化度は70モル%、ビニルエステル単位の含有量は6モル%、ビニルアルコール単位の含有量は24モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン＝1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は296 mPa・sであった。次いで、PVB-8を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0057] (実施例9)

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-9：重合度3500、けん化度77モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB-9）を得た。PVB-9のブチラール化度は65モル%、ビニルエステル単位の含有量は23モル%、ビニルアルコール単位の含有量は12モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン＝1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は168 mPa・sであった。次いで、PVB-9を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0058] (実施例10)

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-10：重合度3500、けん化度96モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリ

ビニルブチラール樹脂（PVB-10）を得た。PVB-10のブチラール化度は72モル%、ビニルエステル単位の含有量は4モル%、ビニルアルコール単位の含有量は24モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン＝1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は202 mPa・sであった。次いで、PVB-10を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0059] （実施例11）

PVA-1に代わって、ポリビニルアルコール（PVA-11：重合度5000、けん化度88モル%）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB-11）を得た。PVB-11のブチラール化度は69モル%、ビニルエステル単位の含有量は12モル%、ビニルアルコール単位の含有量は19モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン＝1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は289 mPa・sであった。次いで、PVB-11を用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0060] （比較例1）

還流冷却器、温度計およびイカリ型攪拌翼を備えた内容積2リットルのガラス製容器に、イオン交換水1295 gと、ポリビニルアルコール（PVA-A：重合度2400、けん化度88モル%）105 gとを仕込み、全体を95℃に昇温してポリビニルアルコールを完全に溶解させ、ポリビニルアルコール水溶液（濃度7.5質量%）を形成した。形成したポリビニルアルコール水溶液を、回転速度120 rpmにて攪拌し続けながら、約30分かけて15℃まで徐々に冷却した後、当該水溶液に、ブチルアルデヒド60 g、および、ブチラール化触媒である酸触媒として濃度20質量%の塩酸100 mlを添加して、ポリビニルアルコールのブチラール化を開始した。ブチラール化を15分間行った後、120分かけて全体を40℃まで昇温し、40℃

にて180分間保持した後に、室温まで冷却した。冷却によって析出した樹脂をろ過後、実施例1と同様に中和、洗浄を行い、ポリビニルブチラール樹脂(PVB-A)を得た。得られたPVB-Aのブチラール化度は69モル%、ビニルエステル単位の含有量は12モル%、ビニルアルコール単位の含有量は19モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン=1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は280 mPa・sであった。次いで、PVB-Aを用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0061] (比較例2)

PVA-Aに代わって、ポリビニルアルコール(PVA-B：重合度2400、けん化度98モル%)を用いた以外は比較例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂(PVB-B)を得た。PVB-Bのブチラール化度は68モル%、ビニルエステル単位の含有量は2モル%、ビニルアルコール単位の含有量は30モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン=1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は514 mPa・sであった。次いで、PVB-Bを用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0062] (比較例3)

PVA-Aに代わって、ポリビニルアルコール(PVA-C：重合度3800、けん化度98モル%)を用いた以外は比較例1と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂(PVB-C)を得た。PVB-Cのブチラール化度は68モル%、ビニルエステル単位の含有量は2モル%、ビニルアルコール単位の含有量は30モル%であった。この樹脂をエタノール：トルエン=1：1の混合溶剤に5質量%で溶解した溶液を、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は1200 mPa・sであった。次いで、PVB-Cを用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート

用スラリー組成物を得た。

[0063] (比較例 4)

PVA-1 に代わって、ポリビニルアルコール (PVA-D : 重合度 4000、けん化度 98 モル%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB-D) を得た。PVB-D のブチラール化度は 68 モル%、ビニルエステル単位の含有量は 2 モル%、ビニルアルコール単位の含有量は 30 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量%で溶解した溶液を、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は 1120 mPa・s であった。次いで、PVB-D を用いて実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0064] (比較例 5)

PVA-1 に代わって、ポリビニルアルコール (PVA-E : 重合度 3500、けん化度 75 モル%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB-E) を得た。PVB-E のブチラール化度は 60 モル%、ビニルエステル単位の含有量は 25 モル%、ビニルアルコール単位の含有量は 15 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量%で溶解した溶液を、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は 149 mPa・s であった。次いで、PVB-E を用いて実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0065] (比較例 6)

PVA-A に代わって、ポリビニルアルコール (PVA-F : 重合度 4000、けん化度 94 モル%) を用いた以外は比較例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB-F) を得た。PVB-F のブチラール化度は 70 モル%、ビニルエステル単位の含有量は 6 モル%、ビニルアルコール単位の含有量は 24 モル%であった。この樹脂をエタノール : トルエン = 1 : 1 の混合溶剤に 5 質量%で溶解した溶液を、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は $878 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。次いで、PVB-Fを用いて実施例1と同様にしてセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

[0066] 実施例1～11及び比較例1～6で作製したセラミックグリーンシート用スラリー組成物を、コーターバーを用いて、乾燥厚みが $1 \mu\text{m}$ となるように離形処理したポリエステルフィルム上に塗工し、常温で1時間風乾した後、熱風乾燥機にて 80°C にて2時間、続いて 120°C で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

[0067] (評価)

(機械的強度の評価)

得られたセラミックグリーンシートをポリエステルフィルムから剥離し、セラミックグリーンシートの状態を観察した。

○：セラミックグリーンシートに切れや破れが観察されなかったもの

×：切れや破れがわずかでも観察されたもの

の2段階で評価した。

[0068] (分散性評価)

セラミックグリーンシートを走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面観察した。

○：セラミックスの凝集物が認められないもの

△：セラミックスの凝集物は認められるが、粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上のセラミックスの凝集物が認められないもの

×：粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上のセラミックスの凝集物が認められるもの

の3段階で評価した。

[0069] (充填度合い評価)

セラミックグリーンシートを走査型電子顕微鏡 (SEM) により断面観察した。

○：セラミックスが均一にほとんど隙間無く充填されているもの

△：セラミックス間の隙間が僅かに認められるもの

×：セラミックス間に大きな隙間が認められるものの3段階で評価した。

[0070] (セラミックグリーンシートのシートアタック耐性)

セラミックグリーンシートに、ジヒドロターピニルアセテートを0.02g滴下し、60℃で1時間に亘って乾燥させた後、セラミックグリーンシート表面を光学顕微鏡により表面観察した。

○：セラミックグリーンシートの表面に皺及び破れは認められないもの

△：セラミックグリーンシートの表面に若干の皺及び破れが認められるものの

×：セラミックグリーンシートの表面に皺及び破れが認められるものの3段階で評価した。

[0071] 機械的強度の評価とグリーンシート評価の結果を表1に示した。

[0072]

[表1]

	ホ゜リビ゜ニルアセチル樹脂							機械的 強度	ゲリニ シート 分散性	充填 度合い	シートアタック 耐性
	ホ゜リビ゜ニル アセチル樹脂	重合度	ビ゜ニル アルコニル単位 [mol%]	ビ゜ニル エステル単位 [mol%]	ビ゜ニル アセチル単位 [mol%]	粘度 [mPa・s]	熟成 工程の有 無				
実施例 1	PVB-1	3000	19	12	69	151	○	○	○	○	○
実施例 2	PVB-2	3500	20	12	68	190	○	○	○	○	○
実施例 3	PVB-3	4000	22	12	66	228	○	○	○	○	○
実施例 4	PVB-4	4500	22	12	66	252	○	○	○	○	○
実施例 5	PVB-5	3000	21	6	73	178	○	○	○	○	○
実施例 6	PVB-6	3500	21	6	73	224	○	○	○	○	○
実施例 7	PVB-7	4000	24	6	70	268	○	○	△	△	○
実施例 8	PVB-8	4500	24	6	70	296	○	○	△	△	○
実施例 9	PVB-9	3500	12	23	65	168	○	○	○	○	○
実施例 10	PVB-10	3500	24	4	72	202	○	○	△	△	△
実施例 11	PVB-11	5000	19	12	69	289	○	○	△	△	○
比較例 1	PVB-A	2400	19	12	69	280	×	×	○	△	○
比較例 2	PVB-B	2400	30	2	68	514	×	×	×	×	×
比較例 3	PVB-C	3800	30	2	68	1200	×	○	×	×	×
比較例 4	PVB-D	4000	30	2	68	1120	○	○	×	×	×
比較例 5	PVB-E	3500	15	25	60	149	○	×	○	△	○
比較例 6	PVB-F	4000	24	6	70	878	×	○	×	×	△

産業上の利用可能性

[0073] 本発明によれば、セラミックグリーンシート作成時に、優れた塗工性を有し、かつ、十分な機械的強度を有するセラミックグリーンシートを得ることが可能であり、さらに導電ペースト中の有機溶剤により溶解されにくいポリビニルアセタール樹脂を提供することが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] 重合度が3000以上5000以下で、ビニルエステル単位の含有量が4～23モル%であり、アセタール化度が60～80モル%であり、かつ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300mPa・s未満であることを特徴とするポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項2] 請求項1に記載のポリビニルアセタール樹脂、セラミック粉末、及び有機溶剤を含有することを特徴と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3] 請求項2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って、厚さが2μm以下であることを特徴とするセラミックグリーンシート。
- [請求項4] 請求項3に記載のセラミックグリーンシートと導電ペーストとを用いて得られることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。
- [請求項5] ポリビニルアルコール樹脂をアルデヒドを用いてアセタール化するアセタール化反応において、45℃以上に昇温する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/28(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(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)

C08F8/28, C08K3/00, C08L29/14, H01G4/12, H01G4/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
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.
X Y	WO 2008/096403 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; paragraphs [0021], [0024], [0033], [0039]; examples (Family: none)	1, 5 2-4
X Y	JP 2004-217764 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 August 2004 (05.08.2004), claims; paragraphs [0002], [0009] to [0012], [0020]; examples & US 2005/0159545 A1 & EP 1473309 A1 & WO 2003/066690 A1	1, 5 2-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 March, 2011 (01.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-217763 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 August 2004 (05.08.2004), claims; paragraphs [0002], [0008] to [0011], [0018]; examples & US 2005/0159545 A1 & EP 1473309 A1 & WO 2003/066690 A1	1, 5 2-4
X Y	JP 2002-69127 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 March 2002 (08.03.2002), claims; paragraphs [0002], [0006], [0012], [0013]; examples (Family: none)	1, 5 2-4
X Y	JP 2002-69125 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 March 2002 (08.03.2002), claims; paragraphs [0002], [0012], [0013]; examples (Family: none)	1, 5 2-4
X A	JP 1-318009 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 December 1989 (22.12.1989), claims; page 2, lower right column, lines 9 to 16; page 3, lower left column, line 20 to page 4, upper left column, line 3; examples (Family: none)	1, 5 2-4
Y A	JP 2006-89354 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims; paragraph [0002] (Family: none)	2-4 1, 5
Y A	JP 2001-89245 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), claims; paragraph [0002] (Family: none)	2-4 1, 5
A	JP 4-72304 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 March 1992 (06.03.1992), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 3-70705 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 March 1991 (26.03.1991), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 5-59117 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 March 1993 (09.03.1993), claims; paragraphs [0004], [0005]; examples (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051501

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 5-97918 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims; paragraphs [0006], [0007]; examples (Family: none)	1-5
A	US 2720501 A (Robert Terry Van Ness, Wilmington, Del.), 11 October 1955 (11.10.1955), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F8/28(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(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 (I P C))

Int.Cl. C08F8/28, C08K3/00, C08L29/14, H01G4/12, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y	WO 2008/096403 A1 (株式会社クラレ) 2008.08.14, 請求の範囲、【0021】、【0024】、【0033】、【0039】、実施例 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
X Y	JP 2004-217764 A (電気化学工業株式会社) 2004.08.05, 特許請求の範囲、【0002】、【0009】 - 【0012】、【0020】、実施例 & US 2005/0159545 A1 & EP 1473309 A1 & WO 2003/066690 A1	1, 5 2-4

☒ 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

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

0 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

大久保 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-217763 A (電気化学工業株式会社) 2004. 08. 05, 特許請求の範囲、【0002】、【0008】－【0011】、【0018】、実施例 & US 2005/0159545 A1 & EP 1473309 A1 & WO 2003/066690 A1	1, 5 2-4
X Y	JP 2002-69127 A (電気化学工業株式会社) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲、【0002】、【0006】、【0012】、【0013】、実施例 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
X Y	JP 2002-69125 A (電気化学工業株式会社) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲、【0002】、【0012】、【0013】、実施例 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
X A	JP 1-318009 A (積水化学工業株式会社) 1989. 12. 22, 特許請求の範囲、2 頁右下欄 9－16 行、3 頁左下欄 20 行－4 頁左上欄 3 行、実施例 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
Y A	JP 2006-89354 A (積水化学工業株式会社) 2006. 04. 06, 特許請求の範囲、【0002】 (ファミリーなし)	2-4 1, 5
Y A	JP 2001-89245 A (積水化学工業株式会社) 2001. 04. 03, 特許請求の範囲、【0002】 (ファミリーなし)	2-4 1, 5
A	JP 4-72304 A (株式会社クラレ) 1992. 03. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 3-70705 A (株式会社クラレ) 1991. 03. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-59117 A (積水化学工業株式会社) 1993. 03. 09, 特許請求の範囲、【0004】、【0005】、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-97918 A (積水化学工業株式会社) 1993. 04. 20, 特許請求の範囲、【0006】、【0007】、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	US 2720501 A (Robert Terry Van Ness, Wilmington, Del.) 1955. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-5