(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
2003 年4 月3 日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/028143 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01M 10/40, 14/00, H01G 9/00, H01B 1/06, H01L 31/04, G01N 27/46, C08G 65/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09669

(22) 国際出願日: 2002 年9 月20 日 (20.09.2002)

(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2001-289367 2001 年9 月21 日 (21.09.2001) JP
特願2001-289368 2001 年9 月21 日 (21.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三宅 祥隆 (MIYAKE,Yoshitaka) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 澤田 真一 (SAWADA,Masakazu) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI,Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島５丁目４番２０号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED POLYVINYL ACETAL RESIN

(54) 発明の名称: 変性ポリビニルアセタール樹脂

(57) Abstract: A modified polyvinyl acetal resin which is excellent in flexibility, adhesion to resin substrates in a high-humidity atmosphere, heat resistance, thermal decomposability, moisture resistance, and toughness, has a low oxygen permeability and moderate adhesive properties, and gives a low-viscosity solution having excellent long-term viscosity stability; and an adhesive composition, ink, coating material composition, heat-developable photosensitive material, slurry composition for ceramic green sheets, and ceramic green sheet each containing the resin. The modified polyvinyl acetal resin is obtained by acetalizing a modified polyvinyl alcohol which has constituent ethylene units randomly arranged in the main chain and has an ethylene content of 1 to 20 mol% and a degree of saponification of 80 mol% or higher. This resin has constituent ethylene units randomly arranged in the main chain.

[続葉有]

WO 03/028143 A1

(57) 要約:

本発明の目的は、柔軟性、高湿度下における樹脂基材への接着性、耐熱性、熱分解性、耐湿性、強靭性に優れ、酸素透過度が低く、適度の接着性を有し、溶液にしたときに低粘度で、粘度の経時安定性に優れた変性ポリビニルアセタール樹脂、及び、それを用いた接着剤組成物、インク、塗料組成物、熱現像性感光材料、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物、及び、セラミックスグリーンシートを提供することである。

本発明は、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有し、かつ、エチレン含有率が１～２０モル%、ケン化度が８０モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化してなる変性ポリビニルアセタール樹脂であって、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂である。

明細書

変性ポリビニルアセタール樹脂

技術分野

本発明は、柔軟性、高湿度下における樹脂基材への接着性、耐熱性、熱分解性、耐湿性、強靭性に優れ、酸素透過度が低く、適度の接着性を有し、溶液にしたときに低粘度で、粘度の経時安定性に優れた変性ポリビニルアセタール樹脂、及び、それを用いた接着剤組成物、インク、塗料組成物、熱現像性感光材料、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物、及び、セラミックスグリーンシートに関する。

背景技術

従来、ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂は、強靭性、造膜性、顔料等の無機・有機粉体等の分散性、塗布面への接着性等に優れていることから、例えば、インク、塗料、焼付け用エナメル、ウォッシュプライマー、ラッカー、分散剤、接着剤、セラミックスグリーンシート、熱現像性感光材料、水性インク受容層等のバインダー等の様々な用途で使用されている。

このようにポリビニルアセタール樹脂が様々な用途に使用される最も大きな理由は、ポリビニルアセタール樹脂中に水酸基が存在するため、その水素結合により強靭性を有するからであるが、その反面、水素結合のために柔軟性がやや乏しくなる。

これに対して、例えば、特開平６－２６３５２１号公報には、ポリビニルアセタール樹脂の側鎖に長鎖のグリコール系構造を有するユニットを導入することによりポリビニルアセタール樹脂の内部可塑化を図る技術が開示されている。しかし、長鎖の導入によりポリビニルアセタール樹脂の柔軟性は改善されるものの、溶剤に溶解した際の溶液粘度が高くなったり、溶液中での保存安定性が悪く経時的に粘度が上昇したりするという問題があった。

また、特に近年では、環境保護の観点から芳香族系溶剤のトルエン、キシレン等を使用せずに、エタノール、プロパノール等のアルコール系の単独溶剤への溶

解性に優れたポリビニルアセタール樹脂を使用する頻度が増している。環境保護の観点においては、自動車におけるＶＯＣ規制に見られるように、ハイソリッド化、水性化、粉体化の大きな三つの流れがある。特にハイソリッド化は他の２つに比べて設備投資が要らず、使用溶剤を少なくし、固形分濃度を高くするだけであり、性能を従来品から推測でき保証できるため、盛んに取り組みが行われている。ポリビニルアセタール樹脂を用いてハイソリッド化を実現する方法としては、固形分濃度、すなわちバインダー含有量を高くすることが考えられるが、通常、固形分濃度を高くすると溶液粘度が上昇し、溶液の経時粘度安定性が悪くなるという問題がある。

これらの問題に対して、溶液粘度を低下させる方法としては、例えば、低重合度化や分子構造の変性等による方法が挙げられ、特開平１１－３４９８８９号公報には、７０～９６モル％のケン化度をもつポリビニルアルコールを原料としたポリビニルブチラール樹脂を含む印刷インク及び塗料が開示されている。しかし、このポリビニルブチラール樹脂を含む溶液では、粘度は低くなるが、粘度の経時安定性、フィルムにしたときの柔軟性においては充分なものではなく、残存するアセチル基の量を抑制することにより、低粘度化、ハイソリッド化が実現できるとの記載はあるが、基材との接着性、耐湿性等のその他の性能についての記載もなかった。

ポリビニルアセタール樹脂の用途の１つとして、インクや塗料のバインダーが挙げられる。

ポリビニルアセタール樹脂は、インクや塗料のバインダーとして用いられる場合には、包装材、特に高意匠性の食品包装材のプリントインクとして用いられることが非常に多い。このような食品包装材用インクには意匠性が求められるものの汎用性が高いため、例えば、最近注目を集めているような紫外線（ＵＶ）硬化等の特殊技術により印刷する方法よりも、溶剤系で塗工乾燥を行う方法が未だに主流である。また、印刷インクを用いて印刷された包装物が、直接口に触れる可能性があるため、使用溶剤・樹脂の量だけでなく種類も規制されている。そのなかで、ポリビニルアセタール樹脂が用いられるのは、それ自身が環境問題への影響が少なく、エタノールへの溶解性が優れているからである。

しかし、ポリビニルアセタール樹脂は、基材、特に樹脂フィルムへの接着性において若干劣り、特に冷蔵庫内から常温環境下に保管場所を変えた場合には、その結露によりインク自身が吸湿し、結果として基材とインクとが剥離する等の問題があった。

また、食品の保証期間は、その基材フィルムの酸素透過度が高い程短くなる。これは空気中の酸素が基材フィルムを透過し、基材フィルム内部の食品を酸化劣化させるためであり、これに対して、例えば、塩化ビニリデン、エバール等の酸素透過度の低いフィルムを用いることができるが、これらのフィルムは価格的に非常に高いため、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系の安価な酸素透過度の高いフィルムが主に使用されているおり、インクとして使用されているポリビニルアセタール樹脂も、酸素、窒素、二酸化炭素、水蒸気等を透過しやすいものであるため、基材フィルムの酸素透過度が高くなり、食品の保証期間が短くなるという問題があった。

また、ポリビニルアセタール樹脂の用途の１つとして、接着剤が挙げられる。

従来、ポリビニルアセタール樹脂と、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂等の熱硬化性樹脂とを主成分とする接着剤は、プリント基板用接着剤として広く用いられている。

プリント回路基板は、通常、銅箔、フェノール含浸紙及びこれらを接着する接着剤とから構成された積層板を用いて構成されており、銅張り積層板の表面の銅をエッチングすることにより所望の印刷回路が形成されたプリント基板を得ることができる。近年、各種の電子・電気機器の軽量化及び小型化に伴って、プリント回路基板では小型化及び印刷回路の高密度化が進展している。その結果、プリント回路基板に部品を実装する際のハンダ浴への浸漬時間が長くなっている。そのため、プリント回路基板を構成するための接着剤としては、従来よりも優れた耐熱性を示すものが要求されており、特に、高温下における銅箔の密着強度の向上すなわち銅箔の引き剥がし強度の向上、及び、ハンダ耐熱性の向上が強く望まれている。

これに対して、特開昭５８－３８０２号公報には、ポリビニルアセタール樹脂を混合アセタール化し、ポリビニルアセタール樹脂自身の耐熱性を高めたもの；

特開昭５８－９８３０７号公報には、混合アセタール中に無水マレイン酸又はマレイン酸を導入することにより接着強度及び耐熱性を高めたもの；特開昭６３－３０１２０８号公報には、全アセタール化部分の約８５～１００重量％をガラス転移点の高いアセトアルデヒドによるアセタール化部分とすることにより耐熱性を高めたもの等が開示されている。しかし、ハンダ浴への浸漬時間の長時間化が著しいため、これらのポリビニルアセタール樹脂の有する耐熱性では、未だ不充分であった。

また、最近では、特開平９－５０４９７０号公報に開示されているように、多層プリント回路基板として、ガラスクロス等にエポキシ樹脂を含浸させたプリプレグに、接着剤付き銅箔を重ね合わせ、銅張り積層板の表面の銅をエッチングしたり、スルーホールを形成したりした後、更にその上部に接着剤付き銅箔を重ね、同様にエッチングしたり、スルーホールを形成したりすることで多層プリント回路基板を作製する方法が知られている。このとき用いられる接着剤としては、熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂を主成分とし、ポリビニルアセタール樹脂を添加したものが知られているが、この接着剤についても耐熱性の向上が強く望まれており、耐熱性が未だ不充分であった。

更に、ポリビニルアセタール樹脂は、その分子中に水酸基を有しているため、夏場等の湿度の高い時期に接着剤層が吸湿してしまい、その結果としてハンダ耐熱性が悪くなるという問題もあった。

また、ポリビニルアセタール樹脂の用途の１つとして、熱現像性感光材料が挙げられる。

熱現像性感光材料は、主に脂肪酸の銀塩、有機還元剤、場合によっては少量の感光性ハロゲン化銀を高分子バインダー中に分散して得られる組成物を支持体上に塗工してなるものである。

従来から広範囲に用いられているハロゲン化銀材料は、その優れた写真特性により、より広範囲かつ高品質な素材として画像形成分野に利用されているが、現像及び定着が複雑でしかも処理工程が湿式であるため、処理が煩雑かつ多量の化学廃液を排出するという問題があった。これに対して、現像工程を熱処理で行う熱現像性感光材料が開発され、実用化されている。

例えば、特公昭４３－４９２４号公報には、有機銀塩、還元剤及び有機銀イオンに対して触媒的に接触しているハロゲン化銀からなる熱現像性感光材料が開示されており、例えば、紙、樹脂フィルム、金属箔、ガラス板等の支持体上に、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチル、酢酸セルローズ、ポリ酢酸ビニル、酢酸プロピオン酸セルローズ、酢酸酪酸セルローズ等の造膜性結合材を塗布してなる熱現像性感光材料が開示されている。

上記造膜性結合材としては、ポリビニルアセタール樹脂が最適であるが、ポリビニルアセタール樹脂の吸湿性及び残存する水分量によって、塗工した後の画像特性に、かぶり、階調不良、感度不足が生じたり、生フィルム及び画像形成後のフィルム保管時に経時変化等が生じたりすることがあった。更に、一般のポリビニルアセタール樹脂には種々の組成のものがあり、しかも製法上、微量の不純物を含んでいるため、これら不純物の影響により、調製したバインダー溶液が感光性を生じて着色したり、塗工した後の画像特性に、かぶり、階調不良、感度不足が生じたり、フィルムの生保存性不良等を生じたりすることがあった。

これに対して、銀塩、還元剤、添加剤等の改善が図られてきた。例えば、特昭開４９－５２６２６号公報には、バインダーとしてポリビニルブチラール樹脂を用いており、独立した安定化剤及び安定化剤プレカーサ成分を含まずに、チオン化合物の銀塩を用いる技術が開示されている。しかし、バインダーの組成を特定することにより問題解決を図った技術は開示されていない。

更に、熱現像性感光材料のうち熱現像式銀塩フィルムでは、従来のウェット式のゼラチンを使用したＸ線感光フィルムに比べて画像特性、特に画像濃度、画像／階調部の鮮明度がやや劣るためその向上が望まれているが、そのためには、加熱時の銀の核成長を厳しくコントロールする必要がある。

また、ポリビニルアセタール樹脂の用途の１つとして、積層セラミックスコンデンサが挙げられる。

積層セラミックスコンデンサを製造する場合には、一般に次のような工程を経て製造される。まず、セラミックス粉末を有機溶剤中に分散した分散液にバインダー樹脂と可塑剤とを加え、ボールミル等の混合装置により均一に混合し脱泡してスラリー組成物を調製する。次いで、このスラリー組成物をドクターブレード、

３本ロールリバースコーター等を用いて、剥離性の支持体上に塗布し、これを加熱して乾燥した後、支持体から剥離してグリーンシートを得る。得られた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等により塗布したものを複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得る。それを所定の形状に切断し、焼成して得たセラミックス焼結体の端面に外部電極を焼結することで積層セラミックスコンデンサが得られる。

このようなグリーンシートには、ハンドリング性を良くするために、ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂が用いられており、例えば、特開平３－１９７５１１号公報、特開平３－２００８０５号公報、特開平４－１７５２６１号公報及び特開平４－１７８４０４号公報等において開示されている。

近年、電子機器の小型化に伴い、積層セラミックスコンデンサは小型大容量化が求められている。その方策として、従来のものよりも微細な粒子径（例えば、０．３μｍ以下）のセラミックス粉末を用いて得られる薄層（例えば、３μｍ以下）のグリーンシートを５００層以上積み重ねることが試みられている。

しかし、セラミックス粉末の粒子径を小さくすると、表面積が増えるのでバインダーの添加量を増やす必要があり、そのためにスラリーの粘度が高くハンドリングが困難になるばかりでなく、セラミックス粉末が凝集し易くなり、経時的に粘度が上昇するという問題があった。

また、このような薄層のグリーンシートを５００層以上に積み重ねるためには、熱圧着時の接着性、支持体からの剥離性及びグリーンシートの強度が非常に重要となる。例えば、積層時の熱圧着性を向上させるためには、アセタール化度が高く水酸基量の少ない又は重合度の低いポリビニルアセタール樹脂を使用することが有効であるが、支持体からグリーンシートが剥離しにくくなったり、グリーンシートが柔らかく、剥離工程での剥離に耐え得るだけの強度が得られなかったりすることがあり、結果として、グリーンシートが破れたり、異常に伸びてしまうという問題があった。また、グリーンシートの支持体からの剥離性及びグリーンシートの強度を向上させるためには、アセタール化度が低く水酸基量の多い又は重合度の高いポリビニルアセタール樹脂を使用することが有効であるが、熱圧着時の接着性が低く、圧着後にグリーンシートが積層面から剥離したり、重合度の

高いポリビニルアセタール樹脂を使用した場合はスラリーの粘度が高くなってスラリー化が困難となったりするという問題があった。

これに対して、可塑剤の添加量を増加させることでグリーンシートの熱圧着性を改善することも考えられるが、可塑剤を過剰に添加すると、焼結時の収縮率が悪くなったり、グリーンシートとして保管した場合に可塑剤が経時的にブリードアウトしたりするため、グリーンシートの保存安定性に問題があった。

また、積層枚数が多くなると、脱バインダー工程でのバインダーの分解が完全に進み難くグリーンシート中にバインダーの分解生成物が残分として残り、結果として電気特性を悪化させることがあった。また、低温焼結基板（ＬＴＣＣ）等のガラスパウダーを使用し、電極として銅配線を使用する基板では、５００℃以下で完全にバインダーが熱分解することが必要であり、熱分解が完全でない場合は、電気特性を悪化させることがあった。ここで、ポリビニルアセタール樹脂は熱分解性に乏しく灰分が残るという問題があった。

更に、グリーンシートの薄層化が進んだ積層セラミックスコンデンサでは、グリーンシートの外部環境、特に湿気により影響を受けやすくなっており、吸湿性のあるバインダーを使用した場合には、経時的にシートの強度や柔軟性が変わり、良品化率が下がるといった問題があった。

このように、変性ポリビニルアセタール樹脂は、柔軟性の改善及び環境保護のための高ソリッド化に対応して溶液にしたときの粘度を低くすること、及び、粘度の経時安定性を改善することが求められていた。また、インクや塗料のバインダーとして用いられる場合には、特に高湿度下における樹脂基材への接着性の向上、及び、食品の保証期間を延ばすために酸素透過度を低くすることが求められていた。また、プリント基板用接着剤に用いられる場合には、ハンダ耐熱性及び高温下における金属箔の引き剥がし強度等の耐熱性の向上、及び、高湿度下におけるハンダ耐熱性の向上が求められていた。また、熱現像性感光材料に用いられる場合には、耐湿性を向上し、水分量を減らすことにより、生フィルムの保存性、画像形成後のフィルムの保存性、及び、画像特性を向上させることが求められていた。また、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物に用いられる場合には、熱分解性及び耐湿性の向上が求められており、グリーンシートにしたときに、

熱圧着時の接着性とシート強度及び支持体からの剥離性とを両立できるバランスのよい接着性を有することが求められていた。

発明の要約

本発明の目的は、柔軟性、高湿度下における樹脂基材への接着性、耐熱性、熱分解性、耐湿性、強靭性に優れ、酸素透過度が低く、適度の接着性を有し、溶液にしたときに低粘度で、粘度の経時安定性に優れた変性ポリビニルアセタール樹脂、及び、それを用いた接着剤組成物、インク、塗料組成物、熱現像性感光材料、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物、及び、セラミックスグリーンシートを提供することである。

第１の本発明は、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有し、かつ、エチレン含有率が１～２０モル%、ケン化度が８０モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化してなる変性ポリビニルアセタール樹脂であって、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂である。

第２の本発明は、少なくとも、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコールを含有し、かつ、全体としてのエチレン含有率が１～２０モル%、全体としてのケン化度が８０モル%以上であるポリビニルアルコール混合物をアセタール化してなる変性ポリビニルアセタール樹脂であって、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂である。

第１の本発明及び第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール化度が４０～８０モル%であることが好ましく、ブチルアルデヒド及び／又はアセトアルデヒドによりアセタール化されたものであることが好ましく、水分量が２．５重量%以下であることが好ましく、アルデヒド量が１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

第３の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなるインクである。

第４の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール

樹脂を用いてなる塗料である。

第５の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂と、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の熱硬化性樹脂とを含有する接着剤である。

第６の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなる熱現像性感光材料である。

第７の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、可塑剤、及び、有機溶剤を含有するセラミックスグリーンシート用スラリー組成物である。第７の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を用いてなるセラミックスグリーンシートもまた本発明の１つである。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、変性ポリビニルアルコールをアセタール化してなるものであって、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものである。主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有することにより、溶液にしたときの粘度を低減することができ、粘度の経時安定性を得る効果、及び、柔軟性、耐熱性、接着性、耐湿性、熱分解性、溶剤溶解性等を向上させる効果が得られる。

なお、本明細書において、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するとは、分子内のエチレンユニットの全てが一体となって結合しているのではなく、分子内のエチレンユニットが主鎖中に２以上に分かれて点在していることを意味する。

また、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有していることは、例えば、示差走査熱量計により測定されるガラス転移温度や有機溶剤への溶解性により確認することができる。上記ガラス転移温度の測定において、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有している場合には、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エチレンユニットがブロック

で存在している場合には、ガラス転移温度は２つ現れる。上記有機溶剤への溶解性の確認において、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有している場合には、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、メチルエチルケトン等の有機溶剤に完全に溶解する。エチレンユニットがブロックで存在している場合には、有機溶剤への溶解性に劣り、未溶解物が発生する。

上記変性ポリビニルアルコールとしては主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであれば特に限定されず、例えば、ビニルエステルとエチレンとの共重合体をケン化したもの、ビニルエステルとエチレンとエチレン性不飽和単量体とが共重合されてなる共重合体をケン化したもの、末端変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。上記変性ポリビニルアルコールが主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有することにより、アセタール化反応を行うのに必要な水溶性が向上し、アセタール化して得られる第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものとなる。

なお、上記変性ポリビニルアルコールの主鎖におけるエチレンユニットのランダム性については、例えば、共重合の際の、重合開始剤、重合温度、モノマーの添加方法、重合時間等を調整することにより制御することができる。また、変性ポリビニルアルコールが主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有していることは、例えば、水への溶解性により確認することができる。変性ポリビニルアルコールが主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有している場合には、水に完全に溶解し、エチレンユニットがブロックで存在している場合には、水への溶解性に劣り、未溶解物が発生する。

上記ビニルエステルとしては特に限定されず、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、なかでも、酢酸ビニルが経済的に好ましい。

上記エチレン性不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー（３－アクリルアミドー３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロリド、アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン

酸及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、Ｎ－ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

上記末端変性ポリビニルアルコールは、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体とエチレンとが共重合されてなる共重合体をケン化したものである。

上記ビニルエステルとエチレンとエチレン性不飽和単量体とが共重合されてなる共重合体を作製する際に配合されるエチレン性不飽和単量体の配合量は、２．０モル％未満であることが好ましい。エチレン性不飽和単量体に由来するユニットを多く含むと、充分な水溶性を有しにくくなったり、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を溶液にしたときの粘度の経時安定性が悪くなったりすることがある。なかでも、上記変性ポリビニルアルコールとしては、エチレン性不飽和単量体に由来するユニットを含まないものが好ましい。

上記変性ポリビニルアルコールは、エチレン含有率が１～２０モル％である。１モル％未満であると、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の柔軟性及び耐熱性が低下し、溶液にしたときに粘度を低減する効果が小さく、その経時安定性が悪くなり、接着性、耐湿性及び熱分解性の向上効果を充分に得ることができない。２０モル％を超えると、変性ポリビニルアルコールの水溶性が低下するためアセタール化反応が困難になったり、得られる第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が悪くなったり、溶液にしたときの粘度の経時安定性が悪くなったりする。なお、本明細書において、エチレン含有率は、変性ポリビニルアルコールを構成する単量体単位の全数に対するエチレン単位の数の割合を表す。

上記変性ポリビニルアルコールのエチレン含有率が１～２０モル％であることにより、アセタール化して得られる第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のエチレン含有率も１～２０モル％となる。

上記変性ポリビニルアルコールは、ケン化度が８０モル％以上である。８０モル％未満であると、変性ポリビニルアルコールの水溶性が低下するためアセター

ル化反応が困難になり、水酸基量が少なくなることによりアセタール化反応自体も困難になる。

上記アセタール化は、上記変性ポリビニルアルコールの水溶液にアルデヒドを添加し、公知の方法により行うことができる。

上記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、アセトアルデヒド及び／又はブチルアルデヒドが好適に用いられる。これらのアルデヒドは、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、４０～８０モル％であることが好ましい。４０モル％未満であると、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は水溶性となり、有機溶剤に不溶となる。８０モル％を超えると、残存水酸基数が少なくなり第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の強靭性が損なわれることがある。なお、上記アセタール化度には、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の用途に応じて、より好適な範囲を選定してもよい。

なお、本明細書において、アセタール化度は、アセタール化により２つの水酸基から１つのアセタール基が形成されることから、アセタール基を２つの水酸基として数えて計算したときのアセタール化度（モル％）である。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、５０～３５００であることが好ましい。この範囲であれば、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂及び上記変性ポリビニルアルコールを生産性よく製造

できる。より好ましくは２００～３５００である。なお、上記重合度には、第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の用途に応じて、より好適な範囲を選定してもよい。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の水分量は、２．５重量％以下であることが好ましい。２．５重量％を超えると、後述する第６の本発明の熱現像性感光材料等に用いられた場合に充分な特性を発現できないことがある。上記水分量を２．５重量％以下にする方法としては、アセタール化後の水又は水／アルコールの混合溶液等による洗浄の後に、乾燥により規定の量以下までに除去する方法等が挙げられる。より好ましくは２．０重量％以下である。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアルデヒド量は、１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。１００ｐｐｍを超えると、後述する第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられた場合に充分な特性を発現できないことがある。上記アルデヒド量を１００ｐｐｍ以下にする方法としては、水又は水／アルコールの混合溶液等による洗浄操作にて精製して規定量以下まで除去する方法等が挙げられる。より好ましくは５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０ｐｐｍ以下である。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を製造する具体的方法としては、例えば、変性ポリビニルアルコールを溶媒に溶解させ、酸触媒の存在下で、所望のアセタール化度を与えるよう所定量のアルデヒドと反応させた後、アルカリ又は停止剤によりアセタール化反応を停止させ、水洗、乾燥する方法等が挙げられる。

上記溶媒としては特に限定されず、例えば、水、アルコール、水／アルコール混合溶媒、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等が挙げられる。

上記酸触媒としては特に限定されず、有機酸、無機酸のどちら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。

上記アルカリとしては特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

上記停止剤としては特に限定されず、例えば、エチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル等が挙げられる。

第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有し、所定のエチレン含有率及びケン化度を有する変性ポリビニルアルコールをアセタール化したものであり、含有される水酸基の水素結合力が弱まっていることから、溶液にしたときの粘度が低く、その経時安定性に優れ、かつ、柔軟性に優れた塗膜を形成することができる。このような第１の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、セラミックス、インク、塗料、接着剤、特殊コーティング、各種バインダー等の分野に効果的に使用できる。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコール混合物をアセタール化してなるものであって、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものである。主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有することにより、溶液にしたときの粘度を低減することができ、粘度の経時安定性を得る効果、及び、柔軟性、耐熱性、接着性、耐湿性、熱分解性、溶剤溶解性等を向上させる効果が得られる。なお、第２の本発明の主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂とは、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタールを含有する変性ポリビニルアセタール樹脂であることを意味し、未変性ポリビニルアセタールを一部に含有していてもよい。また、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂における変性ポリビニルアセタールが主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有していることは、例えば、変性ポリビニルアセタールの示差走査熱量計により測定されるガラス転移温度、変性ポリビニルアセタールの有機溶剤への溶解性により確認することができる。上記ガラス転移温度の測定において、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有している場合には、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エチレンユニットがブロックで存在している場合には、ガラス転移温度は２つ現れる。上記有機溶剤への溶解性の確認において、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有している場合には、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、メチルエチルケトン等の有機溶剤に完全に溶解する。エチレンユニット

がブロックで存在している場合には、有機溶剤への溶解性に劣り、未溶解物が発生する。

上記ポリビニルアルコール混合物は、複数種のポリビニルアルコールからなるものであり、少なくとも、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコールを含有し、未変性ポリビニルアルコールを含有していてもよい。

第２の本発明における上記変性ポリビニルアルコールとしては主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであれば特に限定されず、例えば、ビニルエステルとエチレンとの共重合体をケン化したもの、ビニルエステルとエチレンとエチレン性不飽和単量体とが共重合されてなる共重合体をケン化したもの、末端変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。第２の本発明における上記変性ポリビニルアルコールが主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有することにより、アセタール化反応を行うのに必要な水溶性が向上し、アセタール化して得られる第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものとなる。なお、第２の本発明における上記変性ポリビニルアルコールの主鎖におけるエチレンユニットのランダム性については、例えば、共重合の際の、重合開始剤、重合温度、モノマーの添加方法、重合時間等を調整することにより制御することができる。

上記ポリビニルアルコール混合物は、全体としてのエチレン含有率が１～２０モル％である。１モル％未満であると、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の柔軟性及び耐熱性が低下し、溶液にしたときに粘度を低減する効果が小さく、その経時安定性が悪くなり、接着性、耐湿性及び熱分解性の向上効果を充分に得ることができない。２０モル％を超えると、ポリビニルアルコール混合物の水溶性が低下するためアセタール化反応が困難になったり、得られる第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が悪くなったり、溶液にしたときの粘度の経時安定性が悪くなったりする。

なお、本明細書において、上記ポリビニルアルコール混合物の全体としてのエチレン含有率（モル％）は、上記ポリビニルアルコール混合物を構成する各ポリビニルアルコールのエチレン含有率に重量比を掛け、その総和を求めたものであ

る。ここで、未変性ポリビニルアルコールのエチレン含有率は０モル％とする。例えば、変性ポリビニルアルコールＡと変性ポリビニルアルコールＢとからなるポリビニルアルコール混合物については、下記式（１）より全体としてのエチレン含有率（モル％）が求められる。

$$X = (A_1 \times A_2 + B_1 \times B_2) / (A_1 + B_1) \qquad (1)$$

式（１）中、Ｘは、ポリビニルアルコール混合物の全体としてのエチレン含有率を表し、A_1は、ポリビニルアルコールＡの重量を表し、A_2は、ポリビニルアルコールＡのエチレン含有率を表し、B_1は、ポリビニルアルコールＢの重量を表し、B_2は、ポリビニルアルコールＢのエチレン含有率を表す。

また、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の全体としてのエチレン含有率（モル％）についても同様の方法により求めることができるが、これは、アセタール化する前のポリビニルアルコール混合物の値と同じであるので、変性ポリビニルアルコール混合物を構成するポリビニルアルコールのそれぞれについてエチレン含有率がわかっている場合はこれを用いることができる。また、ポリビニルアルコール混合物の全体としてのエチレン含有率が１～２０モル％であることにより、アセタール化して得られる第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の全体としてのエチレン含有率も１～２０モル％となる。

上記ポリビニルアルコール混合物は、全体としてのケン化度が８０モル％以上である。８０モル％未満であると、ポリビニルアルコール混合物の水溶性が低下するためアセタール化反応が困難になり、水酸基量が少なくなることによりアセタール化反応自体も困難になる。

なお、本明細書において、上記ポリビニルアルコール混合物の全体としてのケン化度（モル％）は、上記ポリビニルアルコール混合物を構成する各ポリビニルアルコールのケン化度に重量比を掛け、その総和を求めたものである。例えば、変性ポリビニルアルコールＡと変性ポリビニルアルコールＢとからなるポリビニルアルコール混合物については、下記式（２）より全体としてのケン化度（モル

%）が求められる。

$$Y = (A_1 \times A_3 + B_1 \times B_3) / (A_1 + B_1) \qquad (2)$$

式（２）中、Ｙは、ポリビニルアルコール混合物の全体としてのケン化度を表し、A_1は、ポリビニルアルコールＡの重量を表し、A_3は、ポリビニルアルコールＡのケン化度を表し、B_1は、ポリビニルアルコールＢの重量を表し、B_3は、ポリビニルアルコールＢのケン化度を表す。

また、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の全体としてのケン化度（モル%）についても同様の方法により求めることができるが、これは、アセタール化する前のポリビニルアルコール混合物の値と同じであるので、変性ポリビニルアルコール混合物を構成するポリビニルアルコールのそれぞれについてケン化度がわかっている場合はこれを用いることができる。また、ポリビニルアルコール混合物の全体としてのケン化度が８０モル%以上であることにより、アセタール化して得られる第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の全体としてのケン化度も８０モル%以上となる。

第２の本発明における上記アセタール化は、上記ポリビニルアルコール混合物の水溶液にアルデヒドを添加し、公知の方法により行うことができる。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、４０～８０モル%であることが好ましい。４０モル%未満であると、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は水溶性となり、有機溶剤に不溶となる。８０モル%を超えると、残存水酸基数が少なくなり第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の強靭性が損なわれることがある。なお、上記アセタール化度には、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の用途に応じて、より好適な範囲を選定してもよい。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、５０～３５００であることが好ましい。この範囲であれば、第２の本発明の変性

ポリビニルアセタール樹脂及び変性ポリビニルアルコールを生産性よく製造できる。より好ましくは２００～３５００である。なお、上記重合度には、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の用途に応じて、より好適な範囲を選定してもよい。また、本明細書において、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を構成する各成分の重合度に重量比を掛け、その総和を求めたものである。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の水分量は、２．５重量％以下であることが好ましい。２．５重量％を超えると、後述する第６の本発明の熱現像性感光材料等に用いられた場合に充分な特性を発現できないことがある。上記水分量を２．５重量％以下にする方法としては、アセタール化後の水又は水／アルコールの混合溶液等による洗浄の後に、乾燥により規定の量以下までに除去する方法等が挙げられる。より好ましくは２．０重量％以下である。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアルデヒド量は、１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。１００ｐｐｍを超えると、後述する第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられた場合に充分な特性を発現できないことがある。上記アルデヒド量を１００ｐｐｍ以下にする方法としては、水又は水／アルコールの混合溶液等による洗浄操作にて精製して規定量以下まで除去する方法等が挙げられる。より好ましくは５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０ｐｐｍ以下である。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を製造する具体的方法としては、例えば、ポリビニルアルコール混合物を溶媒に溶解させ、酸触媒の存在下で、所望のアセタール化度を与えるよう所定量のアルデヒドと反応させた後、アルカリ又は停止剤によりアセタール化反応を停止させ、水洗、乾燥する方法等が挙げられる。

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有し、所定のエチレン含有率及びケン化度を有するポリビニルアルコール混合物をアセタール化したものであり、含有される水酸基の水素結合力が弱まっていることから、溶液にしたときの粘度が低く、その経時安定性に優

れ、かつ、柔軟性に優れた塗膜を形成することができるものである。このような第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、セラミックス、インク、塗料、接着剤、特殊コーティング、各種バインダー等の分野に効果的に使用できる。

第３の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなるインクである。

第３の本発明のインクに用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、６０～７５モル％であることがより好ましい。６０モル％未満であると、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の親水性が増大して耐水性が充分でないことがある。７５モル％を超えると、残存水酸基数が少なくなり第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアルコール系溶剤への溶解性が充分でないことがある。

第３の本発明のインクに用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、５０～３５００であることが好ましい。５０未満であると、原料であるポリビニルアルコールの生産が難しくなることがある。３５００を超えると、第３の本発明のインクの溶液粘度が高くなりすぎ、分散性が悪く、均一なインクが得られない。より好ましくは５０～１０００である。

第３の本発明のインクは、第１の本発明又は第２の本発明のポリビニルアセタール樹脂、顔料、有機溶剤等を配合し、これを常法により混合することによって調製することができる。

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の配合量は、第３の本発明のインク全量に対して５～２５重量％であることが好ましい。５重量％未満であると、インクの塗膜を形成した場合に造膜性に乏しくなることがある。２５重量％を超えると、溶液粘度が高くなり過ぎ顔料の分散性が悪くなることがある。より好ましくは１０～２０重量％である。

上記顔料としては特に限定されず、例えば、無機系顔料又は有機系顔料が挙げられる。上記無機系顔料としては特に限定されず、例えば、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。上記有機系顔料としては特に限定されず、例えば、ジアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。

上記顔料の配合量は、第３の本発明のインク全量に対して、濃縮インクとしては１５～３０重量%が好ましく、希釈されたインク製品としては１０～１５重量%が好ましい。１０重量%未満では、塗布後のインク濃度が低くなり、目的の色味をだすことができないことがある、３０重量%を超えると、顔料を分散させることができずに凝集することがある。

上記有機溶剤としては、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、第３の本発明のインクに適度な混練性を与え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等のケトン類；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、ｎ－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；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等が挙げられ、なかでも、アルコール系の溶剤が環境保護の観点から好ましい。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。

上記有機溶剤の配合量は、第３の本発明のインク全量に対して６０～８５重量%であることが好ましい。

第３の本発明のインクには、必要に応じて、更に接着促進剤、遅延剤、可塑剤、充填剤、ワックス、相溶化剤、界面活性剤、分散剤、粘着性付与剤等が配合されてもよい。

第３の本発明のインクは、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いることにより、ハイソリッド化しても粘度の経時安定性が優れているので、長期間保管しても問題なく使用できる。また、第３の本発明のインクは、樹脂基材への接着性及び耐湿性に優れ、高湿度環境下での樹脂基材への接着性に優れているので、アイスクリーム、チョコレート等の冷蔵で保管する食品の包装材料の印刷に有効に使用でき、更にガスバリア性に優れ酸素透過度が低

いので、食品の保証期間を延ばすこともできる。

第４の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなる塗料である。

第４の本発明の塗料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、６０～７５モル％であることがより好ましい。６０モル％未満であると、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の親水性が増大して耐水性が充分でないことがある。７５モル％を超えると、残存水酸基数が少なくなり第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアルコール系溶剤への溶解性が充分でないことがある。

第４の本発明の塗料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、５０～３５００であることが好ましい。５０未満であると、原料であるポリビニルアルコールの生産が難しくなることがある。３５００を超えると、第４の本発明の塗料の溶液粘度が高くなりすぎ、分散性が悪く、均一なインクが得られない。より好ましくは５０～１０００である。

第４の本発明の塗料は、第１の本発明又は第２の本発明のポリビニルアセタール樹脂、顔料、有機溶剤等を配合し、これを常法により混合することによって調製することができる。

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の配合量は、第４の本発明の塗料全量に対して５～２５重量％であることが好ましい。５重量％未満であると、塗料の塗膜を形成した場合に造膜性に乏しくなることがある。２５重量％を超えると、溶液粘度が高くなり過ぎ顔料の分散性が悪くなることがある。より好ましくは１０～２０重量％である。

第４の本発明における上記顔料としては特に限定されず、例えば、無機系顔料又は有機系顔料が挙げられ、第３の本発明のインクにおける顔料と同様のものを用いることができる。

上記顔料の配合量は、第４の本発明の塗料全量に対して、濃縮塗料としては１５～３０重量％が好ましく、希釈された塗料製品としては１０～１５重量％が好ましい。１０重量％未満では、塗布後の塗料濃度が低くなり、目的の色味をだすことができないことがある、３０重量％を超えると、顔料を分散させることができずに凝集することがある。

第４の本発明の塗料における上記有機溶剤としては、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、第４の本発明の塗料に適度な混練性を与えるものであれば特に限定されず、例えば、第３の本発明のインクにおける有機溶剤と同様のものを用いることができ、なかでも、アルコール系の溶剤が環境保護の観点から好ましい。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。

上記有機溶剤の配合量は、第４の本発明の塗料全量に対して６０～８５重量％であることが好ましい。

第４の本発明の塗料には、必要に応じて、更に接着促進剤、遅延剤、可塑剤、充填剤、ワックス、相溶化剤、界面活性剤、分散剤、粘着性付与剤等が配合されてもよい。

第４の本発明の塗料は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いることにより、ハイソリッド化しても粘度の経時安定性が優れているので、長期間保管しても問題なく使用できる。また、第４の本発明の塗料は、樹脂基材への接着性及び耐湿性に優れ、高湿度環境下での樹脂基材への接着性に優れているので、アイスクリーム、チョコレート等の冷蔵で保管する食品の包装材料の印刷に有効に使用でき、更にガスバリア性に優れ酸素透過度が低いので、食品の保証期間を延ばすこともできる。

第５の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂と、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の熱硬化性樹脂とを含有する接着剤である。

第５の本発明の接着剤に用いられる場合における本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場

合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、６０～８０モル％であることがより好ましい。６０モル％未満であると、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の親水性が増大して耐水性が充分でないことがある。８０モル％を超えると、残存水酸基数が少なくなり第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれたり、熱硬化性樹脂との反応性が低下したりすることがある。

第５の本発明の接着剤に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、１０００～３５００であることがより好ましい。１０００未満であると、接着後の引き剥がし強度が低下することがあり、３５００を超えると、接着剤溶液の粘度が高くなりすぎるため塗工性が悪く、均一な接着剤組成物を得ることができない。更に好ましくは１５００～３０００である。

第５の本発明の接着剤における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂と上記熱硬化性樹脂との配合比は、重量比で、３：９７～７０：３０であることが好ましい。第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の配合比が３未満であると、銅箔への接着性が低下することがあり、７０を超えると、耐熱性が悪くなることがある。なかでも、上記熱硬化性樹脂の主成分がフェノール樹脂及び／又はメラミン樹脂である場合には、重量比で、３０：７０～７０：３０であることがより好ましく、上記熱硬化性樹脂の主成分がエポキシ樹脂である場合には、重量比で、３：９７～３０：７０であることがより好ましい。

第５の本発明の接着剤を調製するのに用いられる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等のケトン類；メタノール、エタノール及びブタノール等のアルコール類；トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類等が適宜用いられる。

第５の本発明の接着剤は、耐熱性の向上等の目的に応じて、上記以外の熱硬化性樹脂、硬化剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を含有していても

よい。

第５の本発明の接着剤は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することにより、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂が熱硬化性樹脂との反応性が高く、吸湿性に優れているため、耐熱性及び接着強度に優れたものであり、特に耐熱接着強度に優れたものである。第５の本発明の接着剤は、例えば、プリント回路基板の積層板の接着剤として用いれば、耐熱性、特にハンダ耐熱性及び引き剥がし強度を大幅に改善することができ、得られた接着剤付き銅箔は、高湿度の環境下に長時間放置されても、ハンダ耐熱性及び引き剥がし強度に優れたものとなる。

第６の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなる熱現像性感光材料である。

第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂は、アセトアルデヒド及び／又はブチルアルデヒドによりアセタール化されたものであることが特に好ましく、これにより、第６の本発明の熱現像性感光材料は、画像特性のバランスが取りやすいものとなる。

第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、６５～８０モル％であることがより好ましい。６５モル％未満であると、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量が多いために親水性のバランスが取りにくくなり、画像形成後のフィルム保存時に有機酸が結晶物質を作り、塗膜表面が白っぽくなる等の問題を生じることがある。８０モル％を超えると、残存水酸基数が少なくなり第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の強靭性が損なわれて塗膜強度が低下したり、ハロゲン化銀の分散性が悪くなって画像特性等が悪くなったりすることがある。

第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は

第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、２００～３０００であることがより好ましい。更に好ましくは、第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる銀塩の分散性、塗膜強度、塗工性等のバランスを取りやすい２００～１０００である。

第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の残存アセチル基の量は、２５モル％以下であることが好ましい。２５モル％を超えると、得られる感光性フィルム同士のブロッキングが生じたり、画像が鮮明でなくなったりすることがある。より好ましくは１５モル％以下である。

第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の水分量は、２．５重量％以下であることが好ましい。２．５重量％を超えると、塗工溶液のポットライフが低下したり、塗膜強度を向上するために添加される架橋剤、例えば、イソシアナト基を含有する化合物と反応して充分な塗膜強度が得られなかったり、水と反応することを見込んで架橋剤の添加量を増やした際にかぶり等の原因になったりすることがある。上記水分量を２．５重量％以下にする方法としては、アセタール化後の水又は水／アルコールの混合溶液等による洗浄の後に、乾燥により規定の量以下までに除去する方法等が挙げられる。より好ましくは２．０重量％以下である。

第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアルデヒド量は、１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。１００ｐｐｍを超えると、塗工溶液中に含まれる還元剤によりアルデヒドが還元され、塗工溶液の保存性を低下させ、フィルムの生保存性の低下、かぶり等の原因になることがある。上記アルデヒド量を１００ｐｐｍ以下にする方法としては、水又は水／アルコールの混合溶液等による洗浄操作にて精製して規定量以下まで除去する方法等が挙げられる。より好ましくは５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０ｐｐｍ以下である。

なお、第６の本発明の熱現像性感光材料に用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の製造においては、ヒンダ

ードフェノール系、ビスフェノール系及びリン酸系等の酸化防止剤は使用しないことが好ましい。通常、変性ポリビニルアルコールとアルデヒドとのアセタール化反応においては、アルデヒドの酸化防止のため、又は、得られる変性ポリビニルアセタール樹脂の酸化防止及び耐熱性向上のために、反応系又は樹脂系に酸化防止剤が添加されるが、上記酸化防止剤を使用すると、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂中に残存し、塗工溶液のポットライフの低下、生フィルムの生保存性の低下を引き起こし、かぶりや画像／階調部の鮮明性が損なわれることがある。

第６の本発明の熱現像性感光材料の配合は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いること以外は、従来の熱現像性感光材料の配合と変わらず、例えば、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂に、有機銀塩、還元剤、必要に応じて少量の感光性ハロゲン化銀又はハロゲン化銀形成成分、架橋剤、増感剤等が配合され、銀により黒色画像を形成させる場合には更に色調剤が配合されてもよく、カラー画像を形成させる場合には更にカラーカプラー、ロイコ染料等が配合されてもよい。

第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の配合量は、重量比で、有機銀塩に対して１：１０～１０：１であることが好ましく、より好ましくは１：５～５：１である。

上記有機銀塩は、光に比較的安定な無色又は白色の銀塩である。

上記有機銀塩としては、感光したハロゲン化銀の存在下で８０℃以上に加熱されたときに還元剤と反応して銀を生じるものであれば特に限定されず、例えば、メルカプト基、チオン基又はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩；ベンゾトリアゾール銀等が挙げられる。具体的には、メルカプト基又はチオン基を有する化合物の銀塩、３－メルカプト－４－フェニル１，２，４－トリアゾールの銀塩、２－メルカプトーベンツイミダゾールの銀塩、２－メルカプト－５－アミノチアゾールの銀塩、１－フェニル－５－メルカプトテトラチアゾールの銀塩、２－メルカプトベンゾチアゾールの銀塩、チオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩等のジチオカルボン酸の銀塩、チオアミド銀、チオピリジン銀塩、メルカプ

トオキサジアゾールの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、脂肪族カルボン酸の銀塩；カプリン酸銀、ラウリル酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、ベヘン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、フロイン酸銀、リノール酸銀、オレイン酸銀、ヒドロキシステアリン酸銀、アジピン酸銀、セバシン酸銀、コハク酸銀、酢酸銀、酪酸銀、樟脳酸銀等、芳香族カルボン酸銀、チオンカルボン酸銀、チオエーテル基を有する脂肪族カルボン酸銀、テトラザインデンの銀塩、Ｓ－２－アミノフェニルチオ硫酸銀、含金属アミノアルコール、有機酸金属キレート等が挙げられる。なかでも、脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましく、より好ましくはベヘン酸銀である。

上記有機銀塩の粒子径は、０．０１～１０μｍであることが好ましく、より好ましくは０．１～５μｍである。

上記有機銀塩には、感光性ハロゲン化銀を触媒的に接触させてもよい。

上記感光性ハロゲン化銀としては特に限定されず、例えば、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ化銀等が挙げられる。

上記有機銀塩に感光性ハロゲン化銀を触媒的に接触させる方法としては特に限定されず、例えば、予め調整した有機銀塩の溶液や分散液に、又は、有機銀塩を含むフィルム材料に、ハロゲン化銀形成成分を作用させて有機銀の一部をハロゲン化銀に形成する方法等が挙げられる。

上記感光性ハロゲン化銀形成成分としては、有機銀塩に作用してハロゲン化銀を形成するものであれば特に限定されないが、ヨウ素イオンを含むものであることが好ましい。

上記感光性ハロゲン化銀の配合量は、有機銀塩１００重量部に対して０．０００５～０．２重量部であることが好ましく、より好ましくは０．０１～０．２重量部である。

上記還元剤としては特に限定されず、併用される有機銀塩に応じて適宜選択され、例えば、置換フェノール類、ビスフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、ポリヒドロキシベンゼン類、ジ又はポリヒドロキシナフタレン類、ハイドロキノンモノエーテル類、アスコルビン酸又はその誘導体、還元性糖類、芳香

族アミノ化合物、ヒドロキシアミン類、ヒドラジン類、フェニドン類、ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類等が挙げられ、光分解性のものと熱分解性のものがある。なかでも、光分解性の還元剤が好ましく、特にヒンダードフェノール類が好ましい。

上記還元剤の配合量は、有機銀塩１００重量部に対して０．０００１～３．０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．０１～１．０重量部である。

上記還元剤には、光分解を促進する化合物を併用してもよく、ハロゲン化銀と還元剤との反応を阻害するための被覆剤を併用してもよい。

第６の本発明の熱現像性感光材料を製造する方法としては、例えば、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂、有機銀塩、還元剤及び溶剤をボールミルで分散させた後に、必要に応じて、更にハロゲン化銀又はハロゲン化銀形成成分、各種添加剤を加えボールミルで分散させ、得られた分散液を支持体上に有機銀塩が規定の量となるように塗布し、溶剤を蒸発させる方法等が挙げられる。なお、上記有機銀塩と還元剤とは、これらを一括して第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂に配合し、これを支持体上に１層にして形成してもよいが、上記有機銀塩と還元剤とを各々別に第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂に配合して、これらを支持体上に各々別に２層にして形成してもよい。

上記溶剤としては、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解することができ、水分をほとんど含有しないものが好適に用いられる。なかでも、ケトン、エステル類が好ましく、より好ましくはジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルｉｓｏ－ブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等である。

上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアセタール、セルロースエステル、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、ニトロセルロース、ポリエチレンナフタレート、塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン等の樹脂フィルム；ガラス；紙；アルミニウム板等の金属板等が用いられる。

上記支持体上に塗布される銀の量は、支持体１ｍ^{2}あたり０．１～５．０ｇであることが好ましい。０．１ｇ未満であると、画像濃度が低くなることがあり、５．０ｇを超えると、画像濃度の向上がみられなくなる。より好ましくは０．３～３．０ｇである。なお、塗布は両面又は片面のいずれでもよい。

第６の本発明の熱現像性感光材料は、長期間保管してもブロッキングの問題がなく、水分の吸湿の影響による生フィルム保存性の低下、かぶりを抑えることができ、親水性のバランスを保つことにより、画像形成後のフィルムの保存性等に優れており、優れた画像特性を示す。

第７の本発明は、第１の本発明又は第２の本発明の変性ビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、可塑剤、及び、有機溶剤を含有するセラミックスグリーンシート用スラリー組成物である。

第７の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用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、アセタール化が１種のアルデヒドで行われた場合及びアセタール化が２種以上混合したアルデヒドで行われた場合のいずれの場合であっても、４０～７９モル％であることがより好ましい。４０モル％未満であると、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となる。７９モル％を超えると、残存水酸基数が少なくなり第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の強靭性が損なわれ、グリーンシートの強度が低下することがある。

第７の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用いられる場合における第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定されないが、３００～２４００であることがより好ましい。３００未満であると、セラミックスグリーンシートに成形したときの強度が低く、支持体からの剥離の際にセラミックスグリーンシートが切れたり、クラックが入ったりしやすく、２４００を超えると、スラリーの溶液粘度が高くなりすぎるために分散性が悪く、均一なスラリーを得ることができない。

第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の配合量は、

第７の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全量に対して３～１５重量％であることが好ましい。３重量％未満であると、セラミックス粉末全体に分散される第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂の量が不充分となり、得られるセラミックスグリーンシートの柔軟性が不充分で、焼結後にクラック等が発生することがある。１５重量％を超えると、第７の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粘度が高くなり過ぎて分散性が低下したり、得られたセラミックスグリーンシートを焼成する際にシートの収縮率が大きくなったりする。

上記セラミックス粉末としては特に限定されず、従来セラミックスグリーンシートを製造するのに用いられていたセラミックス粉末が挙げられる。このようなセラミックス粉末としては、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、スピネルムライト、結晶化ガラス、炭化ケイ酸、窒化ケイ酸、窒化アルミニウム等からなる粉末が挙げられる。これらのセラミックス粉末は単独で用いられてもよく、２種以上併用されてもよい。

また、これらのセラミックス粉末には、$MgO-SiO_2-CaO$系、$B_2O_3-SiO_2$系、$PbO-B_2O_3-SiO_2$系、$CaO-SiO_2-MgO-B_2O_3$系又は$PbO-SiO_2-B_2O_3-CaO$系等のガラスフリットを添加してもよい。

上記セラミックス粉末の粒子径は、微細であることが好ましく、薄層のセラミックスグリーンシートを得るためには、特に微細な粒子径のセラミックス粉末を用いることが好ましい。例えば、３μｍ以下のセラミックスグリーンシートを得るためには、上記セラミックス粉末の粒子径は０．３μｍ以下であることが好ましい。

上記セラミックス粉末の配合量は、第７の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全量に対して３０～８０重量％であることが好ましい。３０重量％未満であると、第７の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

リング性が悪くなることがある。８０重量%を超えると、第７の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粘度が高くなり過ぎて混練性が低下することがある。

上記可塑剤としては特に限定されず、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂との相溶性に優れているものであれば、任意の可塑剤を用いることができる。例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系；リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル系；リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸エステル系；ブチルフタリルグリコレート、トリエチレングリコール－２－エチルブチレート等のグリコール誘導体等が挙げられる。これらの可塑剤は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

上記可塑剤の配合量は、第７の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全量に対して０．１～１０重量%であることが好ましい。０．１重量%未満であると、可塑剤を配合したことによるセラミックスグリーンシートの柔軟性が充分に得られない。１０重量%を超えると、セラミックスグリーンシートが柔らかくなりす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ることがある。

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等のケトン類；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、ｎ－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。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。

上記有機溶剤の配合量は、第７の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全量に対して２０～８０重量%であることが好ましい。この範囲であれば、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、第７の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。

第７の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は、第７の本発明の目的を達成し得る範囲内で、必要に応じて、潤滑剤、分散剤、解膠剤、濡れ剤、帯電防止剤、消泡剤等を含有させてもよい。

第７の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、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、可塑剤及び有機溶剤を配合し、これを常法により混合することで調製することができる。

第７の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をシート状に賦形して乾燥することによりセラミックスグリーンシートを得ることができる。例えば、第７の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を、必要に応じて脱泡した後、剥離性のポリエステルフィルム、ステンレス鋼のプレート等の支持体上に塗布し、加熱、乾燥により有機溶剤を除去し、その後支持体から剥離する。このような第７の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を用いてなるセラミックスグリーンシートもまた本発明の１つである。

本発明のセラミックスグリーンシートを用いることにより、積層セラミックスコンデンサを得ることができる。上記積層セラミックスコンデンサは、本発明のセラミックス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等により塗布したものを複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製し、この積層体を所定の形状及び寸法に切断した後、例えば６００℃程度の高温に加熱してバインダー樹脂として用いられている第１の本発明又は第２の本発明のポリビニルアセタール樹脂をほぼ完全に分解し、更に例えば１３５０℃程度の高温に加熱してセラミックス粉末を焼結し、次いで得られたセラミックス焼結体の端面に外部電極を焼結することにより得られる。

第７の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、バインダー樹脂として第１の本発明又は第２の本発明のポリビニルアセタール樹脂を含有しており、変性ポリビニルアセタール樹脂の水素結合力が立体障害的に弱められているため、バインダー樹脂として未変性ポリビニルアセタール樹脂のみを使用した場合に比べて低粘度で粘度の経時安定性に優れている。これにより、使用溶剤

量を減らしてハイソリッド化することができ、スラリーの長期保管も可能となる。

本発明のセラミックスグリーンシートは、第７の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が可塑剤を過剰に含有する必要がないので、シート強度、特に伸度が大幅に向上し、支持体から剥離しやすくかつ圧着時の接着性に優れた積層時における接着性のバランスが良好なものである。また、本発明のセラミックスグリーンシートは吸湿性が低いので、セラミックスグリーンシートの状態で長期間保管することができ、打ち抜き等の加工をしたりする際に湿度の影響を受けにくい。従って、厚みが３μｍ以下の薄層セラミックスグリーンシートであっても湿度の影響を受けずに成形でき、セラミックスグリーンシートを損傷することなく積層できる。更に、本発明のセラミックスグリーンシートは、含有する第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂が熱分解性に優れ熱分解残渣が非常に少ないため、厚さが３μｍ以下の薄層セラミックスグリーンシートを５００層以上積み重ねた積層体を焼結した場合においても、焼結後のセラミックスグリーンシート内にバインダーの熱分解残渣がなく、電気特性に優れた積層体を得ることができる。したがって、積層セラミックスコンデンサ等の電子部品の小型化への対応ができるとともに、ガラスパウダーを使用したり、電極に銅を使用したりするような低温での脱バインダー性を要求されるＬＴＣＣ（低温焼結基板）等にも対応できる。また、本発明のセラミックスグリーンシートは、第１の本発明又は第２の本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂が単量体単位としてエチレン単位を含有していることにより、可塑剤との相溶性が飛躍的に向上しており、可塑剤のブリードアウトを抑制し、セラミックスグリーンシートを長期間保存することができ、焼結時の収縮率も小さいため寸法安定性等も向上し、部品の小型化に対応できる。

発明を実施するための最良の形態

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。

（実施例１）

＜変性ポリビニルアセタール樹脂の製造＞

重合度８００、エチレン含有率５モル%、ケン化度９３モル%の主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコール１９３ｇを純水２９００ｇに加え、９０℃の温度で約２時間攪拌して溶解させた。この溶液を２８℃に冷却し、これに濃度３５重量%の塩酸２０ｇとｎ－ブチルアルデヒド１１５ｇとを添加し、液温を２０℃に下げてこの温度を維持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を３０℃に５時間維持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－d_6（ジメチルスルホキサイド）に溶解し、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール化度を測定したところ、アセタール化度は６８モル%であった。また、示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

（実施例２～４）

ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度を表１に示したように変更したこと以外は実施例１と同様の方法により、変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。なお、実施例４は変性ポリビニルアルコール／未変性ポリビニルアルコール＝１／１（重量比）の混合物を用いた。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、含有される１種の変性ポリビニルアセタールに対応するガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するも

のであることが確認できた。

（比較例１～４）

エチレンを単量体単位として含まないことの他は実施例１～４で用いた変性ポリビニルアルコールと同じ構造を有する未変性ポリビニルアルコールを用いたこと以外は、対応する実施例１～４と同様にしてほぼ同じアセタール化度を有するポリビニルアセタール樹脂を得た。

表１

	ポリビニルアルコール			ポリビニルアセタール樹脂	
	重合度	エチレン含有率（モル%）	ケン化度（モル%）	アルデヒド	アセタール化度（モル%）
実施例1	800	5	93	n－ブチルアルデヒド	72
実施例2	500	10	88	n－ブチルアルデヒド	68
実施例3	800	10	88	アセトアルデヒド	71
実施例4	800 800	5 0	93 98	n－ブチルアルデヒド	69
比較例1	800	0	93	n－ブチルアルデヒド	72
比較例2	500	0	88	n－ブチルアルデヒド	68
比較例3	800	0	88	アセトアルデヒド	72
比較例4	800 800	0 0	93 88	n－ブチルアルデヒド	70

＜性能評価＞

実施例１～４及び比較例１～４で得られたポリビニルアセタール樹脂の酸素透過係数及び熱分解性を以下の方法により評価し、結果を表２及び表３に示した。

（酸素透過係数測定）

ポリビニルアセタール樹脂をエタノール／トルエン＝１：１（重量比）の混合溶液に添加し、樹脂濃度が１５重量%となるよう溶解した。次にこの溶液をポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴともいう）フィルムに塗布し、５０℃、６時間乾燥後、５０μｍの膜厚を持つポリビニルアセタールフィルムを得た。次に室温において、このポリビニルアセタールフィルムの減圧乾燥処理を６日間実施し測定に供した。測定には、差圧式ガス透過率測定システムを用い、試験ガスに酸素ガスを用い、試験ガス圧力１５Ｎ／ｃｍ^2、試験温度２５℃、ガス透過面積１５．２ｃｍ^{2}で測定し、酸素透過係数を求めた。

（熱分解性測定）

測定温度範囲３０～７００℃、昇温温度１０℃／ｍｉｎで、試験容器として白

金パンを開放状態で用い、エアーフロー雰囲気及び窒素フロー雰囲気でそれぞれフロー速度を２００ｍｌ／ｍｉｎにしてＴｇ／ＤＴＡ測定を行った。

表２

	酸素透過係数(cc・cm／cm^2・sec・cmHg)
実施例1	5.22×10^{-11}
実施例2	4.43×10^{-11}
実施例3	4.12×10^{-11}
実施例4	7.35×10^{-11}
比較例1	9.50×10^{-11}
比較例2	9.89×10^{-11}
比較例3	9.68×10^{-11}
比較例4	9.21×10^{-11}

表３

	30℃での重量に対する重量変化率(重量%)			
	100℃	300℃	500℃	700℃
実施例1	−0.4	−0.5	−98.8	−99.9
実施例2	−0.2	−0.3	−98.4	−99.1
実施例3	−0.3	−0.5	−98.8	−99.9
実施例4	−0.1	−0.2	−95.8	−96.1
比較例1	0	0	−93.2	−94.4
比較例2	−0.1	−0.2	−92.0	−93.0
比較例3	−0.2	−0.4	−92.3	−94.0
比較例4	0	−0.4	−94.9	−95.5

表２の結果より、酸素透過係数において、実施例１～４で得られたポリビニルアセタール樹脂は、比較例１～４で得られたポリビニルアセタール樹脂よりも値が低く、酸素をより通しにくいことを示している。すなわち、変性ポリビニルアセタール樹脂は、未変性ポリビニルアセタール樹脂よりもガスバリア性が向上し

ていることがわかる。

表３の結果より、熱分解性において、実施例１～４で得られたポリビニルアセタール樹脂は、重量変化率から７００℃でほぼ完全に熱分解していた。一方、比較例１～４で得られたポリビニルアセタール樹脂は、実施例１～４で得られたポリビニルアセタール樹脂よりも重量変化率が小さかった。すなわち、変性ポリビニルアセタール樹脂は、未変性ポリビニルアセタール樹脂よりも熱分解性が向上していることがわかる。

（実施例５～１１）

ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度を表４に示したように変更したこと以外は実施例１と同様にして変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。なお、実施例９～１１では変性ポリビニルアルコール／未変性ポリビニルアルコール＝１／１（重量比）の混合物を用いた。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、含有される１種の変性ポリビニルアセタールに対応するガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

（比較例５～１１）

エチレンを単量体単位として含まないことの他は実施例５～１１で用いた変性ポリビニルアルコールと同じ構造を有する未変性ポリビニルアルコールを用いたこと以外は、対応する実施例５～１１と同様にして同じアセタール化度を有するポリビニルアセタール樹脂を得た。

＜性能評価＞

実施例５～１１及び比較例５～１１で得られたポリビニルアセタール樹脂の溶

液粘度、溶液粘度の経時安定性（粘度変化率）及び塗膜の伸度等の性能を以下の方法で評価し、結果を表４及び表５に示した。

（溶液粘度及び粘度の差）

実施例５～１１及び比較例５～１１で得られたポリビニルアセタール樹脂をエタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合溶液に添加し、樹脂濃度が１０重量％になるように完全に溶解した。次に、この溶液の粘度をブルックフィールドタイプの回転粘度計を使用して２０℃で測定した（初期粘度）。

次に、実施例５で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の溶液粘度と、実施例５に対応する比較例５で得られた未変性ポリビニルアセタール樹脂の溶液粘度を比較し、下記式（３）により粘度の差（の割合）を求めた。

粘度の差（％）＝（Ａ－Ｂ）÷Ｂ×１００　　（３）

式（３）中、Ａは、変性ポリビニルアセタール樹脂（実施例５）の粘度を表し、Ｂは、未変性ポリビニルアセタール樹脂（比較例５）の粘度を表す。

同様にして、実施例６～１１で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の溶液粘度と、実施例６～１１にそれぞれ対応する比較例６～１１で得られた未変性ポリビニルアセタール樹脂の溶液粘度とを比較して粘度の差を求めた。

（溶液粘度の経時安定性（粘度変化率））

上記初期粘度を測定した溶液を２０℃の恒温室に１ケ月間保管し、保管後の粘度を、ブルックフィールドタイプの回転粘度計を使用して２０℃で測定し、粘度変化率を下記式（４）により求めた。

粘度変化率（％）＝（Ｃ－Ｄ）÷Ｄ×１００　　（４）

式（４）中、Ｃは、１ケ月後の粘度を表し、Ｄは、初期粘度を表す。

（塗膜の伸度及び伸度の差）

実施例５～１１及び比較例５～１１で得られたポリビニルアセタール樹脂を用いてキャスティングにより厚み５０μｍのフィルムを作製した。これを引っ張り速度１０ｍｍ／ｍｉｎで引っ張り、オートグラフ（島津製作所社製）を使用して２０℃における最大点伸度を測定した。

次に、実施例５で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の最大点伸度と、実施例５に対応する比較例５で得られた未変性ポリビニルアセタール樹脂の最大点伸度を比較し、下記式（５）により伸度の差（の割合）を求めた。

伸度の差（％）＝（Ｅ－Ｆ）÷Ｆ×１００　　（５）

式（５）中、Ｅは、変性ポリビニルアセタール樹脂（実施例５）の最大点伸度を表し、Ｆは、未変性ポリビニルアセタール樹脂（比較例５）の最大点伸度を表す。

以下、同様にして、実施例６～１１で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の最大点伸度と、実施例６～１１にそれぞれ対応する比較例６～１１で得られた未変性ポリビニルアセタール樹脂の最大点伸度を比較して伸度の差（の割合）を求めた。

表4

		ポリビニルアルコール			ポリビニルアセタール樹脂	性能評価結果		
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	粘度の差(%)	粘度変化率(%)	伸度の差(%)
実施例	5	800	5	93	—	n-ブチルアルデヒド(68)	−62	+1	+75
	6	800	10	88	—	n-ブチルアルデヒド(60)	−58	+3	+68
	7	800	5	93	—	n-ブチルアルデヒド(28) アセトアルデヒド(34)	−57	+6	+61
	8	800	10	88	—	アセトアルデヒド(65)	−59	+8	+55
	9	300 300	5 0	93 98	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(68)	−61	+2	+63
	10	300 300	5 0	93 98	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	−59	+5	+58
	11	300 300	5 0	93 98	1/1 重量比	アセトアルデヒド(70)	−57	+9	+52

表5

	ポリビニルアルコール				ポリビニルアセタール樹脂	性能評価結果
	重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	粘度変化率(%)
比較例 5	800	0	93	—	n—ブチルアルデヒド(68)	+32
比較例 6	800	0	88	—	n—ブチルアルデヒド(60)	+43
比較例 7	800	0	93	—	n—ブチルアルデヒド(28) アセトアルデヒド(34)	+57
比較例 8	800	0	88	—	アセトアルデヒド(65)	+74
比較例 9	300 300	0 0	93 98	1／1 重量比	n—ブチルアルデヒド(68)	+39
比較例 10	300 300	0 0	93 98	1／1 重量比	n—ブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	+63
比較例 11	300 300	0 0	93 98	1／1 重量比	アセトアルデヒド(70)	+82

表４及び表５の結果より、比較例５～１１で得られた未変性ポリビニルアセタール樹脂は、粘度変化率が実施例５～１１で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂に比べ大幅に上昇している。すなわち、未変性ポリビニルアセタール樹脂は粘度安定性が悪いことがわかる。また、粘度の差より、変性ポリビニルアセタール樹脂は、未変性のポリビニルアセタール樹脂に比べ溶液粘度が大幅に低いことがわかる。また、塗膜の伸度の差より、変性ポリビニルアセタール樹脂は未変性のポリビニルアセタール樹脂に比べ伸度が大幅に大きくなっており、柔軟性に優れていることがわかる。

（実施例１２）

＜変性ポリビニルアセタール樹脂の製造＞

重合度２０００、エチレン含有率５モル%、ケン化度９８モル%の主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコール１９３ｇを純水２９００ｇに加え、９０℃の温度で約２時間攪拌して溶解した。この溶液を２８℃に冷却し、これに濃度３５重量%の塩酸２０ｇを添加し、更にアセトアルデヒド５１ｇを添加した。次に１２℃まで冷却し、ｎ－ブチルアルデヒド４８ｇを添加してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を６０℃に５時間維持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－d_6に溶解し、^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いてアセタール化度を測定したところ、アセトアセタール化度が４３モル%であり、ブチラール化度が３０モル%であり、合計したアセタール化度は７３モル%であった。また、示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

＜接着剤組成物の調製＞

上記変性ポリビニルアセタール樹脂４０ｇ、フェノール樹脂（群栄化学社製、商品名；ＰＬ－２２０５）６２ｇ及びエポキシ樹脂（シェル化学社製、商品名；エピコート８２８）４ｇをメタノール／メチルエチルケトン／トルエン（重量比＝２：２：１）の混合溶剤２５８ｇに溶解させ、接着剤組成物を調製した。

次に、得られた接着剤組成物をプリント回路基板用銅箔に固形分としての厚さが３３μｍになるように塗布し、１４０℃で４分間乾燥して接着剤層付き銅箔を得た。この接着剤層付き銅箔を温度２０℃、湿度７０％の条件に３日間放置した。その後、上記接着剤層付き銅箔とフェノール含浸紙とを１５０℃で３０分間、１２００Ｎ／ｃｍ^{2}の圧力で加圧成形し、銅箔積層板を積層した。

（実施例１３～１４、比較例１２～１３）

変性ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度を表６に示したように変更したこと以外は実施例１２と同様にして接着剤組成物を作製し、これを用いて銅箔積層板を積層した。実施例１３及び１４で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、含有される１種の変性ポリビニルアセタールに対応するガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

（実施例１５）

＜接着剤組成物の調製＞

実施例１２で作製した主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂４０ｇ、メラミン樹脂（三井化学社製、商品名；ユーバン２２Ｒ）６２ｇ及びエポキシ樹脂（シェル化学社製、商品名；エピコート８２８）４ｇをメタノール／メチルエチルケトン／トルエン（重量比＝２：２：１

）の混合溶剤２５８ｇに溶解させ、接着剤組成物を調製した。

次に、得られた接着剤組成物をプリント回路基板用銅箔に固形分としての厚さが３３μｍになるように塗布し、１４０℃で４分間乾燥して、接着剤層付き銅箔を得た。この接着剤層付き銅箔を温度２０℃、湿度７０％の条件に３日間放置した。その後、上記接着剤層付き銅箔とフェノール含浸紙とを１５０℃で３０分間、１２００Ｎ／ｃｍ^{2}の圧力で加圧成形し、銅箔積層板を積層した。

（実施例１６～１７、比較例１４～１５）

変性ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度を表６に示したように変更したこと以外は実施例１５と同様にして接着剤組成物を作製し、これを用いて銅箔積層板を積層した。

（実施例１８）

＜接着剤組成物の調整＞

実施例１２で作製した主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂７ｇ、エポキシ樹脂（シェル化学社製、商品名；エピコート８２８）６０ｇ及びメラミン樹脂（三井化学社製、商品名；ユーバン２２Ｒ）５ｇをメタノール／メチルエチルケトン／トルエン（重量比＝２：２：１）の混合溶剤２５８ｇに溶解させ、接着剤組成物を調製した。

次に、得られた接着剤組成物をプリント回路基板用銅箔に固形分としての厚さが３３μｍになるように塗布し、１４０℃で４分間乾燥して、接着剤層付き銅箔を得た。この接着剤層付き銅箔を温度２０℃、湿度７０％の条件に３日間放置した。

その後、上記接着剤層付き銅箔とガラスクロスをエポキシ樹脂で含浸したプリプレグとを１５０℃で３０分間、１２００Ｎ／ｃｍ^{2}の圧力で加圧成形し、銅箔積層板を積層した。

（実施例１９～２０、比較例１６～１７）

変性ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度を表６に示したように変更したこと以外は実施例１５と同様にして接着剤組成物を作製し、これを用いて銅箔積層板を積層した。

＜性能評価＞

実施例１２～２０及び比較例１２～１７で得られた銅箔積層板について、ＪＩＳ Ｃ－６４８５に準拠して、ハンダ耐熱性及び引き剥がし強度を測定した。なお、試験温度は、ハンダ耐熱性については２６０℃、引き剥がし強度については１５０℃とした。結果を表６に示した。

表 6

		ポリビニルアルコール			ポリビニルアセタール樹脂	熱硬化性樹脂	性能評価結果	
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	種類	ハンダ耐熱性(秒)	引き剥がし強度(N/cm)
実施例	12	2000	5	98	—	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(43)	フェノール樹脂 エポキシ樹脂	37	5.7
	13	2400	10	98	—	アセトアルデヒド(73)	フェノール樹脂 エポキシ樹脂	35	5.8
	14	2000 3500	5 5	98 98	1/1 重量比	nーブチルアルデヒド(3) アセトアルデヒド(71)	フェノール樹脂 エポキシ樹脂	36	6.1
	15	2000	5	98	—	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(43)	メラミン樹脂 エポキシ樹脂	37	5.5
	16	2400	10	98	—	アセトアルデヒド(73)	メラミン樹脂 エポキシ樹脂	39	5.7
	17	2000 3500	5 5	98 98	1/1 重量比	nーブチルアルデヒド(3) アセトアルデヒド(71)	メラミン樹脂 エポキシ樹脂	41	6.3
	18	2000	5	98	—	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(43)	エポキシ樹脂 メラミン樹脂	58	7.7
	19	2400	10	98	—	アセトアルデヒド(73)	エポキシ樹脂 メラミン樹脂	63	8.1
	20	2000 3500	5 5	98 98	1/1 重量比	nーブチルアルデヒド(3) アセトアルデヒド(71)	エポキシ樹脂 メラミン樹脂	66	8.5
比較例	12	2000	0	98	—	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(43)	フェノール樹脂 エポキシ樹脂	23	2.6
	13	2400	0	98	—	アセトアルデヒド(73)	フェノール樹脂 エポキシ樹脂	25	2.8
	14	2400	0	98	—	アセトアルデヒド(73)	メラミン樹脂 エポキシ樹脂	22	3.1
	15	2000 3500	0	98 98	1/1 重量比	nーブチルアルデヒド(3) アセトアルデヒド(71)	メラミン樹脂 エポキシ樹脂	23	2.9
	16	2000	0	98	—	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(43)	エポキシ樹脂 メラミン樹脂	26	3.7
	17	2400	0	98	—	アセトアルデヒド(73)	エポキシ樹脂 メラミン樹脂	27	3.9

表６の結果より、ハンダ耐熱性、引き剥がし強度共に、実施例１２～２０で得られた銅箔積層板は、比較例１２～１７で得られた銅箔積層板よりも大幅に高かった。

（実施例２１）

＜変性ポリビニルアセタール樹脂の製造＞

重合度３００、エチレン含有率５モル%、ケン化度９８モル%の主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコール１９３ｇを純水２９００ｇに加え、９０℃の温度で約２時間撹拌して溶解させた。この溶液を２８℃に冷却し、これに濃度３５重量%の塩酸２０ｇとｎ－ブチルアルデヒド１１５ｇとを添加し、液温を２０℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を３０℃に５時間維持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－d_6に溶解し、^{13}C－ＮＭＲを用いてアセタール化度を測定したところ、アセタール化度は６８モル%であった。また、示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

＜インクの製造＞

上記変性ポリビニルアセタール樹脂４．４ｇとエタノール２５．６ｇとをガラス瓶に入れ２４時間撹拌し、次いで、顔料１０ｇとガラスビーズとを投入し、ペイントシェーカー（Ｒｅｄ　Ｄｅｖｉｌ社製）にて９０分間振とうして顔料分散を行った。次いで、酢酸エチル８．５ｇを追加投入し、更に添加剤を少量投入して６０分間振とうを行ってインクを調製した。なお、ガラスビーズは、変性ポリ

ビニルアセタール樹脂、エタノール及び酢酸エチルの合計重量に対して１．５倍量の重量投入した。

（実施例２２～２７、比較例１８～２４）

変性ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度を表７に示したように変更したこと以外は実施例２１と同様にしてインクを調製した。実施例２２～２７で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、含有される１種の変性ポリビニルアセタールに対応するガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

＜性能評価＞

実施例２１～２７及び比較例１８～２４で得られたインクの経時粘度、基材への密着性、酸素透過度を以下の方法で評価し、結果を表７に示した。

（インクの経時粘度測定）

メカニカルスペクトロメーター（レオメトリック社製、ＲＭＳ－８００）を用いてせん断速度１０００s^{-1}、測定温度２５℃でのインクの粘度（ｍＰａ・ｓ）を測定した。ジオメトリーには二軸円筒型を使用した。測定はサンプルを二軸円筒型の容器にピペットにて必要量挿入後、プレシェアをかけて５分間放置した後に行った。続いて、各定常ずり速度をサンプルにかけた。定常ずり速度は、まず低速側（１s^{-1}）から高速側（１０００s^{-1}）にせん断速度をかけた後、更に高速側から低速側へせん断速度をかけた。流体の粘度挙動は高速せん断速度をかけた後のせん断速度１０００s^{-1}時の粘度を粘度値（Ａ）とした。

６ヶ月後のインク状態を再現する加速促進試験として、４０℃で７２時間放置した後、上記方法と同様の方法で粘度を測定し、粘度値（Ｂ）とした。

上記粘度値（A）と上記粘度値（B）からインクの粘度の変化率（粘度比）を算出した。

（基材への接着性測定）

インクをバーコーターにて厚さ３０μｍのポリプロピレンフィルムの上に塗布し、厚さ３μｍのインク層を形成した後、温度２０℃、湿度９０％で３日間放置した。放置後、塗布面にセロハンテープを貼った後引き剥がし、フィルム上のインク残存量を目視にて観察し、以下の３段階で評価した。

○：セロハンテープ剥離後もインク層がフィルム上に完全に残っていた。

△：セロハンテープにインク層の一部が付着していた。

×：セロハンテープにインク層の大部分が付着していた。

（酸素透過度測定）

インクをＰＥＴフィルムに塗布し、５０℃で６時間乾燥後、５０μｍの膜厚を持つインクフィルムを得た。次に室温において、このインクフィルムの減圧乾燥処理を６日間実施し測定に供した。測定には、差圧式ガス透過率測定システムを用い、試験ガスに酸素ガスを用い、試験ガス圧力１５Ｎ／ｃｍ^2、試験温度２５℃、ガス透過面積１５．２ｃｍ^{2}で測定し、酸素透過係数を求めた。

表 7

		ポリビニルアルコール			ポリビニルアセタール樹脂	性能評価結果		
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	インクの粘度の変化率(%)	基材への接着性	酸素透過係数 (cc・cm／cm^2・sec／cmHg)
実施例	21	300	5	98	—	n−ブチルアルデヒド(68)	8	○	1.1
	22	300	10	88	—	n−ブチルアルデヒド(62)	7	○	1.4
	23	800	5	95	—	n−ブチルアルデヒド(32) アセトアルデヒド(34)	10	○	1.5
	24	600	10	88	—	アセトアルデヒド(65)	6	○	1.3
	25	300 300	5 0	93 98	1／1 重量比	n−ブチルアルデヒド(68)	8	○	1.2
	26	600 600	5 0	93 98	1／1 重量比	n−ブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	5	○	1.1
	27	800 800	5 0	93 98	1／1 重量比	アセトアルデヒド(70)	6	○	1.1
比較例	18	300	0	98	—	n−ブチルアルデヒド(68)	38	×	8.5
	19	300	0	88	—	n−ブチルアルデヒド(62)	42	×	8.7
	20	800	0	93	—	n−ブチルアルデヒド(32) アセトアルデヒド(34)	36	×	9.2
	21	600	0	88	—	アセトアルデヒド(65)	48	×	8.3
	22	300 300	0 0	93 98	1／1 重量比	n−ブチルアルデヒド(68)	37	×	9.7
	23	600 600	0 0	93 98	1／1 重量比	n−ブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	40	×	8.9
	24	800 800	0 0	93 98	1／1 重量比	アセトアルデヒド(70)	39	×	9.1

表７の結果より、実施例２１～２７で得られたインクは、比較例１８～２４で得られたインクに比べ、インクの経時粘度変化及び酸素透過係数について、大幅に低く、基材への接着性について、大幅に良好であった。

（実施例２８）

＜変性ポリビニルアセタール樹脂の製造＞

重合度５００、エチレン含有率５モル%、ケン化度９８モル%の主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコール１９３ｇを蒸留水２９００ｇに加え、９０℃の温度で約２時間攪拌して溶解させた。この溶液を２８℃に冷却し、これに濃度３５重量%の塩酸２０ｇとｎ－ブチルアルデヒド１２５ｇとを添加し、液温を２０℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を３０℃に５時間維持して反応を完了させ、蒸留水にて洗浄し、水洗後の変性ポリビニルアセタール樹脂分散液に炭酸水素ナトリウムを添加して溶液をｐＨ８に調整した。次いで、溶液を６０℃で５時間保持した後冷却し、固形分に対し１００倍量の蒸留水で水洗した後、更に、溶液を５０℃で５時間保持した後１００倍量の蒸留水で水洗し、脱水した後乾燥した。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－d_6に溶解し^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いてアセタール化度を測定したところ、アセタール化度は７５モル%であった。また、残存のアルデヒド量は１０ｐｐｍ、残存の水分量は２．０重量%であった。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。なお、上記アルデヒド量の測定は、変性ポリビニルアセタール樹脂を加熱炉で熱抽出し、抽出物についてガスクロマトグラフィーを用いて測定した。上記水分量は、カールフィッシャー水分計を用いて測定した。

＜熱現像性感光材料フィルム用塗工溶液の調製＞

上記変性ポリビニルアセタール樹脂５．０ｇ、ベヘン酸銀５．０ｇ、メチルエチルケトン４０ｇを２４時間ボールミルで混合し、更に、Ｎ－ラウリル－１－ヒドロキシ－２－ナフトアミド０．２ｇを加え、再びボールミルで粉砕して塗工溶液を得た。

＜熱現像性感光材料フィルムの作製＞

上記塗工溶液を、ポリエステル基材上に乾燥後の厚みが１０μｍとなるように塗布し乾燥した。この塗工面上に、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－フェニレンジアミン・硫酸鉛０．５ｇ、ポリビニルピロリドン２ｇ、メタノール３０ｍｌからなる溶液を乾燥後の厚みが１μｍとなるように塗布して乾燥した。このように積層して熱現像性感光材料フィルムを作製した。

（実施例２９～３４、比較例２５～２８）

変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度、残存水分量、残存アルデヒド量を表８に示したように変更したこと以外は、実施例２８と同様にして熱現像性感光材料フィルムを作製した。実施例２９～３４で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、含有される１種の変性ポリビニルアセタールに対応するガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

＜性能評価＞

実施例２８～３４及び比較例２５～２８で得られた熱現像性感光材料フィルムの性能評価を以下の方法で行った。結果を表８に示した。

（生フィルムの保存性）

熱現像性感光材料フィルムを湿度９０％、温度２０℃で１ヶ月間保管した。その後、感光性フィルムに階調パターンフィルムを通して２５０ワットの高圧水銀灯で２０ｃｍの距離から０．３秒間露光後、１１０℃の熱板を用いて３秒間加熱してシアン色のパターン画像を得た。これを以下の３水準で評価した。

○：かぶりがなく鮮明度が良好であった。

△：ややかぶりが発生し鮮明度が劣っていた。

×：かぶりが多数発生し鮮明度が悪かった。

（生フィルムのブロッキング性）

熱現像性感光材料フィルムをＡ４サイズに切り、１００枚重ねて、湿度９０％、温度４０℃で１ヶ月間保管した。このときのブロッキングのレベルを以下の３水準で評価した。

○：全くブロッキングしておらず、きれいに１枚１枚が剥離した。

△：フィルムの一部がブロッキングして、剥離し難い部分があった。

×：フィルムの大部分がブロッキングしており、剥離がかなり困難であった。

（画像形成後のフィルムの保存性）

感光性フィルムに階調パターンフィルムを通して２５０ワットの高圧水銀灯で２０ｃｍの距離から０．３秒間露光後、１１０℃の熱板を用いて３秒間加熱してシアン色のパターン画像を得た。その後、湿度９０％、温度４０℃で１ヶ月間保管した。このときのフィルム表面の状態を以下の３水準で評価した。

○：保管前と変わらない画像を形成していた。

△：一部で保管前と異なり、白くなった部分があった。

×：かなりの部分で保管前と異なり、白くなった部分があった。

表 8

		ポリビニルアルコール				ポリビニルアセタール樹脂			性能評価結果		
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	アルデヒド量(ppm)	水分量(%)	生フィルムの保存性	生フィルムのブロッキング性	画像形成後のフィルム保存性
実施例	28	500	5	98	—	n-ブチルアルデヒド(75)	10	2.0	○	○	○
	29	800	10	95	—	n-ブチルアルデヒド(72)	25	1.5	○	○	○
	30	800	5	88	—	n-ブチルアルデヒド(66)	10	2.0	○	○	○
	31	500	10	98	—	n-ブチルアルデヒド(34) アセトアルデヒド(37)	5	1.5	○	○	○
	32	800 800	5 0	88 88	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(63)	8	1.5	○	○	○
	33	500 800	5 0	98 98	1/1 重量比	アセトアルデヒド(73)	3	2.0	○	○	○
	34	500 800	5 0	98 88	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	3	1.5	○	○	○
比較例	25	500	0	98	—	n-ブチルアルデヒド(60)	3	3.5	×	×	×
	26	800	0	98	—	アセトアルデヒド(62)	3	5.0	×	×	×
	27	500	0	98	—	n-ブチルアルデヒド(25) アセトアルデヒド(30)	3	6.5	×	×	×
	28	500 800	0	98 98	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(58)	3	4.5	×	×	×

表８の結果より、実施例２８～３４で得られた熱現像性感光材料フィルムは、比較例２５～２８で得られた熱現像性感光材料フィルムに比べ、生フィルムの保存性、生フィルムのブロッキング性及び画像形成後のフィルム保存性について優れていた。

（実施例３５）

＜変性ポリビニルアセタール樹脂の製造＞

重合度８００、エチレン含有率５モル%、ケン化度９３モル%の主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコール１９３ｇを純水２９００ｇに加え、９０℃の温度で約２時間攪拌して溶解させた。この溶液を２８℃に冷却し、これに濃度３５重量%の塩酸２０ｇとｎ－ブチルアルデヒド１１５ｇとを添加し、液温を２０℃に下げてこの温度を維持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を３０℃に５時間維持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をＤＭＳＯ－ｄ$_6$に溶解し、^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いてアセタール化度を測定したところ、アセタール化度は６８モル%であった。また、示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

＜セラミックスグリーンシート用スラリー組成物の製造＞

上記変性ポリビニルアセタール樹脂１０重量部を、トルエン３０重量部とエタノール１５重量部との混合溶剤に加え攪拌溶解した。この樹脂溶液に、可塑剤としてジブチルフタレート３重量部を加え攪拌溶解した。こうして得られた樹脂溶液に、セラミックス粉末として平均粒子経０．３μｍのチタン酸バリウム粉末

１００重量部を加え、ボールミルで３６時間混合してチタン酸バリウム粉末を分散させたセラミックスグリーンシート用スラリー組成物を得た。

＜セラミックスグリーンシートの製造＞

上記セラミックスグリーンシート用スラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に約６μｍの厚さで塗布し、常温で３０分間風乾し、更に熱風乾燥機により６０～８０℃で１５時間乾燥して有機溶剤を乾燥させ、厚さ３μｍの薄層のセラミックスグリーンシートを得た。

（実施例３６～４１）

ポリビニルアルコールの重合度、エチレン含有率、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度、セラミックス粉末の平均粒子径、及び、可塑剤を表９に示したように変更したこと以外は実施例３４と同様にして、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアセタール樹脂の製造、スラリー組成物及びセラミックスグリーンシートを製造した。なお、実施例３９～４１では、変性ポリビニルアセタール樹脂の製造において、変性ポリビニルアルコール／未変性ポリビニルアルコール＝１／１（重量比）の混合物を用いた。実施例３６～４１で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂について示差走査熱量計によりガラス転移温度を測定したところ、含有される１種の変性ポリビニルアセタールに対応するガラス転移温度は１つのみ現れ、エタノール／トルエン＝１／１（重量比）の混合液、及び、メチルエチルケトンに完全に溶解したことから、変性ポリビニルアセタール樹脂が主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有するものであることが確認できた。

（比較例２９～３５）

エチレンを単量体単位として含まないことの他は実施例３５～４１で用いた変性ポリビニルアルコールと同じ構造を有する未変性ポリビニルアルコールを用いたこと以外は、対応する実施例３５～４１と同様にして、同じアセタール化度

を有するポリビニルアセタール樹脂を作製し、これを用いてスラリー組成物の製造及びセラミックスグリーンシートの製造を行った。

＜性能評価＞

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたスラリー組成物の粘度、粘度安定性、及び、セラミックスグリーンシートの剥離性、接着性、伸度を以下の方法により評価し、結果を表９及び表１０に示した。実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートの吸湿性、焼結後の熱分解残渣の量を以下の方法により評価し、結果を表１１に示した。

(スラリー組成物の粘度及び粘度の差)

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたスラリー組成物の粘度をブルックフィールドタイプの回転粘度計を使用して２０℃で測定し、初期粘度とした。

次に、実施例３５で得られたスラリー組成物の粘度と、実施例３５に対応する比較例２９で得られたスラリー組成物の粘度とを比較し、下記式（６）により粘度の差（の割合）を求めた。

$$粘度の差（\%）＝（G－H）÷H×１００ \qquad （６）$$

式（６）中、Ｇは、変性ポリビニルアセタール樹脂から作製したスラリー組成物（実施例３５）の粘度を表し、Ｈは、未変性ポリビニルアセタール樹脂から作製したスラリー組成物（比較例２９）の粘度を表す。

同様にして、実施例３６～４１で得られたスラリー組成物の粘度と、実施例３６～４１にそれぞれ対応する比較例３０～３５で得られたスラリー組成物の粘度とを比較して粘度の差を求めた。

(スラリー粘度の経時安定性（粘度変化率）)

上記初期粘度を測定したスラリー溶液を２０℃の恒温室に１ケ月間保管し、保管後の粘度を、ブルックフィールドタイプの回転粘度計を使用して２０℃で測定し、粘度変化率を下記式（７）により求めた。

粘度変化率（％）＝（Ｉ－Ｊ）÷Ｊ×１００　　（７）

式（７）中、Ｉは、１ケ月後の粘度を表し、Ｊは、初期粘度を表す。

(セラミックスグリーンシートの剥離性)

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートを１０ｃｍ角に切断し、ＰＥＴフィルム上に１０枚重ね、７０℃、圧力１５００Ｎ／ｃｍ^2、１０分間の熱圧条件で積層したのち、セラミックスグリーンシートをＰＥＴフィルムから剥離した際の剥離状態を目視を主体とする官能試験によって以下の３段階で評価した。

○：ＰＥＴフィルムに付着したセラミックスグリーンシートがなく、かつ、セラミックスグリーンシートの切れやクラックが全くなかった。

△：ＰＥＴフィルムに付着したセラミックスグリーンシートが一部認められ、又は、セラミックスグリーンシートの切れ、クラックが一部認められた。

×：ＰＥＴフィルムに付着したセラミックスグリーンシートが多数認められ、又は、セラミックスグリーンシートの切れ、クラックが多数認められた。

(セラミックスグリーンシートの接着性)

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートを１０ｃｍ角に切断して２００枚重ね、７０℃、圧力１５００Ｎ／ｃｍ^2、１０分間の熱圧条件で積層したのち、セラミックスグリーンシートの層間の接着性を目視を主体とする官能試験によって以下の３段階で評価した。

○：全く層間剥離が認められず、強固に接着している。

△：層間剥離が一部認められた。

×：層間剥離がかなり多く認められた。

（シート伸度（伸度の差））

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートを、２０℃の環境下、引っ張り速度１０mm／ｍｉｎで引っ張り、オートグラフ（島津製作所社製）を使用して最大点の伸度を測定した。

次に、実施例３５で得られたセラミックスグリーンシートの最大点の伸度と、実施例３５に対応する比較例２９で得られたセラミックスグリーンシートの最大点の伸度とを比較し、下記式（８）により伸度の差（の割合）を求めた。

伸度の差（%）＝（Ｋ－Ｌ）÷Ｌ×１００　　（８）

式（８）中、Ｋは、変性ポリビニルアセタール樹脂から作製されたセラミックスグリーンシート（実施例３５）の最大点の伸度を表し、Ｌは、未変性ポリビニルアセタール樹脂から作製されたセラミックスグリーンシート（比較例２９）の最大点の伸度を表す。

同様にして、実施例３６～４１で得られたセラミックスグリーンシートの最大点の伸度と、実施例３６～４１にそれぞれ対応する比較例３０～３５で得られたセラミックスグリーンシートの最大点の伸度を比較した。

表 9

		ポリビニルアルコール				ポリビニルアセタール樹脂	セラミック	可塑剤	性能評価結果					
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	種類(平均粒子径;μm)	種類	スラリー		セラミックスグリーンシート			
									粘度の差(%)	粘度変化率(%)	剥離性	接着性	伸度の差(%)	
実施例	35	800	5	93	—	n-ブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	−57	+4	○	○	+95	
	36	800	10	88	—	n-ブチルアルデヒド(60)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	−53	+7	○	○	+88	
	37	800	5	93	—	n-ブチルアルデヒド(28) アセトアルデヒド(34)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	−54	+9	○	○	+82	
	38	1700	10	88	—	アセトアルデヒド(65)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	−56	+11	○	○	+73	
	39	600 600	5 0	93 98	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	−59	+6	○	○	+85	
	40	600 600	5 0	93 98	1/1 重量比	n-ブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	−55	+8	○	○	+78	
	41	600 600	5 0	93 98	1/1 重量比	アセトアルデヒド(70)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	−52	+13	○	○	+71	

表１０

		ポリビニルアルコール				ポリビニルアセタール樹脂	セラミック	可塑剤	性能評価結果		
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	種類(平均粒子径:μm)	種類	スラリー粘度変化率(%)	セラミックスグリーンシート剥離性	セラミックスグリーンシート接着性
比較例	29	800	0	93	—	nーブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	+40	○	△
	30	800	0	88	—	nーブチルアルデヒド(60)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	+53	○	△
	31	800	0	93	—	nーブチルアルデヒド(28) アセトアルデヒド(34)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	+68	△	×
	32	1700	0	88	—	アセトアルデヒド(65)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	+82	△	×
	33	600 600	0	93 98	1/1 重量比	nーブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	+44	○	△
	34	600 600	0	93 98	1/1 重量比	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	+72	△	×
	35	600 600	0	93 98	1/1 重量比	アセトアルデヒド(70)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	+93	△	×

表９及び表１０の結果より、実施例３５～４１で得られたスラリー組成物は、比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートに比べ、スラリー粘度が大幅に低く、スラリー粘度の経時安定性についても非常に安定していた。

また、実施例３５～４１で得られたセラミックスグリーンシートは、剥離性、接着性のいずれも良好であった。一方、比較例３１、３２、３４、３５で得られたセラミックスグリーンシートは、硬く剥離時にクラックが入り、シート層間のかなりの部分で剥離していることが確認された。

また、実施例３５～４１で得られたセラミックスグリーンシートは、比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートに比べ、よく伸びるセラミックスグリーンシートであり、柔軟性に優れていた。

（グリーンシートの吸湿性）

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートを１０ｃｍ角に切断して、湿度９０％、温度２０℃で５日間放置し、放置前後で重量を測定した。放置前後での重量変化から下記式（９）によりセラミックスグリーンシートの吸湿性を求めた。

$$吸湿性（\%）＝（M－N）／N\times 100 \qquad （9）$$

式（９）中、Mは、放置後のセラミックスグリーンシートの重量を表し、Nは、放置前のグリーンシートの重量を表す。

（変性ポリビニルアセタール樹脂の熱分解残渣）

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂１０ｍｇを窒素雰囲気中で、昇温速度１０℃／分で、常温から７００℃まで加熱した後の分解残渣の量を求めた。

（セラミックスグリーンシートの熱分解残渣）

実施例３５～４１及び比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートを１０ｃｍ角に切断して５００枚重ね、温度７０℃、圧力１５００Ｎ／ｃｍ^2、時間１０分間の熱圧条件で積層しセラミックスグリーンシートの積層体を得た。次に、このセラミックスグリーンシートを窒素雰囲気で、昇温速度3℃／分で４５０℃まで昇温して5時間恒温を保った後、更に昇温速度５℃／分で１３５０℃まで昇温して１０時間恒温を保ち、セラミックスを完全に焼結した。このセラミックスグリーンシートを常温まで冷却した後、シートを半分に割り、ちょうど２５０層付近のセラミックスグリーンシートの状態を電子顕微鏡で観察し、以下の３段階で評価した。

○：均一に焼結されており、セラミックスパウダー以外のものはなかった。

△：セラミックスグリーンシート内に黒色の点状のものが一部まれに確認された。

×：セラミックスグリーシシート内に黒色の点状のものがかなり多く確認された。

表１１

		ポリビニルアルコール			ポリビニルアセタール樹脂	セラミック	可塑剤	性能評価結果		
		重合度	エチレン含有率(モル%)	ケン化度(モル%)	PVAブレンド比	アルデヒド(アセタール化度:モル%)	種類(平均粒子径;μm)	種類	セラミックスグリーンシートの吸湿性(%)	樹脂の熱分解残渣(%)	セラミックスグリーンシートの熱分解残渣
実施例	35	800	5	93	—	nーブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.18	0.1	○
	36	800	10	88	—	nーブチルアルデヒド(60)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.22	0.05	○
	37	800	5	93	—	nーブチルアルデヒド(28) アセトアルデヒド(34)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	0.25	0.08	○
	38	1700	10	88	—	アセトアルデヒド(65)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	0.28	0.03	○
	39	600 600	5 0	93 98	1／1 重量比	nーブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	0.17	0.1	○
	40	600 600	5 0	93 98	1／1 重量比	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.24	0.1	○
	41	600 600	5 0	93 98	1／1 重量比	アセトアルデヒド(70)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.27	0.09	○
比較例	29	800	0	93	—	nーブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.43	2.8	×
	30	800	0	88	—	nーブチルアルデヒド(60)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.45	2.7	×
	31	800	0	93	—	nーブチルアルデヒド(28) アセトアルデヒド(34)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	0.47	2.4	×
	32	1700	0	88	—	アセトアルデヒド(65)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	0.51	2.8	×
	33	600 600	0	93 98	1／1 重量比	nーブチルアルデヒド(68)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルオクタノール	0.44	2.4	×
	34	600 600	0	93 98	1／1 重量比	nーブチルアルデヒド(30) アセトアルデヒド(36)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.48	2.9	×
	35	600 600	0	93 98	1／1 重量比	アセトアルデヒド(70)	チタン酸バリウム(0.3)	ジブチルフタレート	0.52	2.6	×

表１１の結果より、実施例３５～４１で得られたセラミックスグリーンシートは、比較例２９～３５で得られたセラミックスグリーンシートに比べ、吸湿性が大幅に低く、含有される変性ポリビニルアセタール樹脂の熱分解残渣が大幅に少なく、かつ、セラミックスグリーンシート自体の熱分解残渣も非常に良好であり、熱分解残渣に起因する黒色のカーボンは確認されなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、柔軟性、高湿度下における樹脂基材への接着性、耐熱性、熱分解性、耐湿性、強靭性に優れ、酸素透過度が低く、適度の接着性を有し、溶液にしたときに低粘度で、粘度の経時安定性に優れた変性ポリビニルアセタール樹脂、及び、それを用いた接着剤組成物、インク、塗料組成物、熱現像性感光材料、セラミックスグリーンシート用スラリー組成物、及び、セラミックスグリーンシートを提供できる。

請求の範囲

１．主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有し、かつ、エチレン含有率が１～２０モル%、ケン化度が８０モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化してなる変性ポリビニルアセタール樹脂であって、
主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する
ことを特徴とする変性ポリビニルアセタール樹脂。

２．少なくとも、主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する変性ポリビニルアルコールを含有し、かつ、全体としてのエチレン含有率が１～２０モル%、全体としてのケン化度が８０モル%以上であるポリビニルアルコール混合物をアセタール化してなる変性ポリビニルアセタール樹脂であって、
主鎖の構成単位としてエチレンをランダムに有する
ことを特徴とする変性ポリビニルアセタール樹脂。

３．アセタール化度が４０～８０モル%であることを特徴とする請求の範囲第１又は２項記載の変性ビニルアセタール樹脂。

４．ブチルアルデヒド及び／又はアセトアルデヒドによりアセタール化されたものであることを特徴とする請求の範囲第１、２又は３項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂。

５．水分量が２．５重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第１、２、３又は４項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂。

６．アルデヒド量が１００ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４又は５項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂。

７．請求の範囲第１、２、３、４、５又は６項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなることを特徴とするインク。

８．請求の範囲第１、２、３、４、５又は６項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなることを特徴とする塗料。

９．請求の範囲第１、２、３、４、５又は６項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂と、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の熱硬化性樹脂とを含有することを特徴とする接着剤。

１０．請求の範囲第１、２、３、４、５又は６項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いてなることを特徴とする熱現像性感光材料。

１１．請求の範囲第１、２、３、４、５又は６項記載の変性ビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、可塑剤、及び、有機溶剤を含有することを特徴とするセラミックスグリーンシート用スラリー組成物。

１２．請求の範囲第１１項記載のセラミックスグリーンシート用スラリー組成物を用いてなることを特徴とするセラミックスグリーンシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F216/38, C08L29/14, C09D11/00, C08J129/14, C08D129/14, G03C1/498

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)
Int.Cl[7] C08F16/38, C08F116/38, C08F216/38, C08L29/14, C08D129/14, C09J129/14, C09D11/00, G03C1/498

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-32779 B1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 09 October, 1973 (09.10.73), Claims; column 1, line 31 to column 2, line 2; column, 3, line 43 to column 4, line 10; examples (Family: none)	1,3-4
X	JP 9-77822 A (Kuraray Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0003], [0008] (Family: none)	1,3-6
X A	JP 53-65386 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 10 June, 1978 (10.06.78), Claims; page 6, upper left column, lines 2 to 7; page 7, upper left column, lines 1 to 10 (Family: none)	1,3-4 2,7-8

[X] 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 document 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 24 December, 2002 (24.12.02)	Date of mailing of the international search report 21 January, 2003 (21.01.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-79741 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 April, 1988 (09.04.88), Claims; page 2, lower left column, lines 3 to 6; column 3, line 43 to column 4, line 10; examples (Family: none)	1,3-4,6,9
X	JP 62-59951 A (Shingijutsu Kaihatsu Jigyodan), 16 March, 1987 (16.03.87), Claims; example 4 (Family: none)	1,3-6,10
X	JP 63-79752 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 April, 1988 (09.04.88), Claims (Family: none)	1,3-4,6, 11-12
X	JP 60-54967 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 March, 1985 (29.03.85), Claims; examples (Family: none)	1,4,11-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０９６６９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｆ２１６／３８、Ｃ０８Ｌ２９／１４、Ｃ０９Ｄ１１／００、Ｃ０８Ｊ１２９／１４、Ｃ０８Ｄ１２９／１４、Ｇ０３Ｃ１／４９８

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｆ１６／３８、Ｃ０８Ｆ１１６／３８、Ｃ０８Ｆ２１６／３８、Ｃ０８Ｌ２９／１４、Ｃ０８Ｄ１２９／１４、Ｃ０９Ｊ１２９／１４、Ｃ０９Ｄ１１／００、Ｇ０３Ｃ１／４９８

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　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００２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）
ＣＡ（ＳＴＮ）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　４８－３２７７９　Ｂ１　（日本合成化学工業株式会社）１９７３．１０．０９，特許請求の範囲、第１欄第３１行から第２欄第２行、第３欄第４３行から第４欄第１０行、実施例（ファミリーなし）	1,3-4
Ｘ	ＪＰ　９－７７８２２　Ａ　（株式会社クラレ）１９９７．０３．２５，特許請求の範囲、【０００３】段落、【０００８】段落（ファミリーなし）	1,3-6

☒ 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　２４．１２．０２

国際調査報告の発送日　21.01.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３０４１
小出　直也

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５５

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第2ページ）（１９９８年7月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０９６６９

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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ａ	ＪＰ　５３－６５３８６　Ａ　（東洋製罐株式会社）１９７８．０６．１０，特許請求の範囲、第６頁左上欄第２行から第７行、第７頁左上欄第１行から第１０行 （ファミリーなし）	1, 3-4 2, 7-8
Ｘ	ＪＰ　６３－７９７４１　Ａ　（株式会社クラレ）１９８８．０４．０９，特許請求の範囲、第２頁左下欄第３行から第６行、第３欄第４３行から第４欄第１０行、実施例 （ファミリーなし）	1, 3-4, 6, 9
Ｘ	ＪＰ　６２－５９９５１　Ａ　（新技術開発事業団）１９８７．０３．１６，特許請求の範囲、実施例４ （ファミリーなし）	1, 3-6, 10
Ｘ	ＪＰ　６３－７９７５２　Ａ　（株式会社クラレ）１９８８．０４．０９，特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1, 3-4, 6, 11-12
Ｘ	ＪＰ　６０－５４９６７　Ａ　（日本合成化学工業株式会社）１９８５．０３．２９，特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1, 4, 11-12