(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119213039 A
(43)申请公布日 2024.12.27

(21)申请号 202380040610.1
(22)申请日 2023.12.05
(30)优先权数据
2022-194410 2022.12.05 JP
2023-027484 2023.02.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/043382 2023.12.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/122521 JA 2024.06.13
(71)申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 大东裕司 前田贵之 竹中启祐 织田刚史 太田绫子 吉田春香 新井祥人
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 吴磊
(51)Int.Cl.
C08F 16/38(2006.01)
C08F 8/28(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 29/14(2006.01)
H01G 4/30(2006.01)

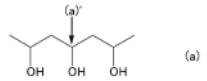
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

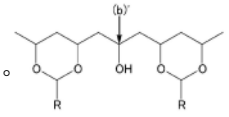
聚乙烯醇缩醛树脂

(57)摘要

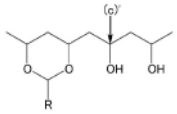
本发明提供一种聚乙烯醇缩醛树脂,其特别是在用作陶瓷生片用的粘结剂时能够得到片材耐蚀性和拉伸强度优异的陶瓷生片,能够制作不易发生电特性降低、不良率的变差、且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。本发明为一种聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂通过^{13}C-NMR(核磁共振)测定而得到的下述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值相对于下述式(a)、下述式(b)和下述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例为0.22以上,重均分子量为230000以上。下述式(b)和下述式(c)中的R各自独立地为氢或碳原子数1以上且20以下的烃基。



(a)



(b)

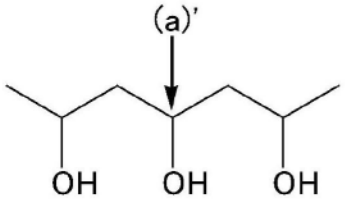


(c)

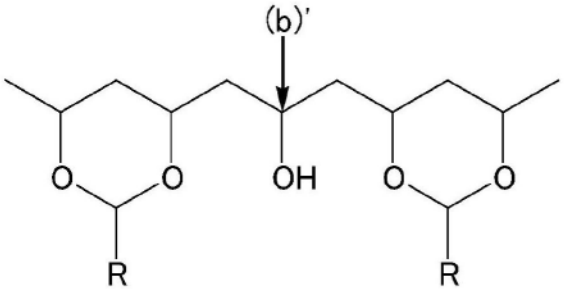
CN 119213039 A

1.一种聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂通过^{13}C-NMR测定即核磁共振测定而得到的下述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值相对于下述式(a)、下述式(b)和下述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例为0.22以上,

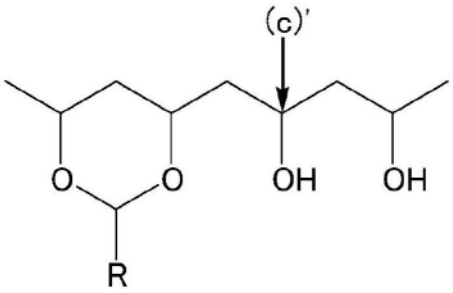
所述聚乙烯醇缩醛树脂的重均分子量为230000以上,



(a)



(b)



(c)

式(b)和式(c)中的R各自独立地为氢或碳原子数1以上且20以下的烃基。

2.根据权利要求1所述的聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂通过^{13}C-NMR测定即核磁共振测定而得到的所述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值相对于所述式(a)、所述式(b)和所述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例为0.23以上。

3.根据权利要求1或2所述的聚乙烯醇缩醛树脂,在溶液温度为20℃的条件下,使用B型粘度计对将所述聚乙烯醇缩醛树脂溶解于乙醇与甲苯的1:1混合溶剂中而得的5质量%溶液进行测定时的溶液粘度为30mPa·s以上且600mPa·s以下。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的聚乙烯醇缩醛树脂,其羟基量为23摩尔%以上且40摩尔%以下。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的聚乙烯醇缩醛树脂,其乙酰基量为0.1摩尔%以上且5摩尔%以下。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的聚乙烯醇缩醛树脂,其分子量分布为2.75以下。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的聚乙烯醇缩醛树脂,其用于陶瓷生片。

8.一种陶瓷生片用浆料组合物,其含有权利要求1～7中任一项所述的聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和陶瓷粉末。

9.一种陶瓷生片,其是使用权利要求8所述的陶瓷生片用浆料组合物而得到的。

10.一种层叠陶瓷电容器,其是使用权利要求9所述的陶瓷生片而得到的。

聚乙烯醇缩醛树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯醇缩醛树脂。

背景技术

[0002] 近年来,搭载于各种电子设备的电子部件的小型化、层叠化不断发展,多层电路基板、层叠线圈、层叠陶瓷电容器等层叠型电子部件被广泛使用。

[0003] 其中,层叠陶瓷电容器通常经过如下工序来制造。

[0004] 首先,在将聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚(甲基)丙烯酸酯系树脂等粘结剂树脂溶解于有机溶剂而得的溶液中添加增塑剂、分散剂等之后,加入陶瓷原料粉末,通过珠磨机、球磨机等混合装置均匀地混合,在脱泡后得到具有一定粘度的浆料组合物。使用刮刀、逆转辊涂布机等将该浆料组合物流延到脱模处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜或SUS板等支撑体面,通过对其进行加热等使溶剂等挥发成分蒸馏除去后,从支撑体剥离而得到陶瓷生片。

[0005] 接着,通过丝网印刷在得到的陶瓷生片上涂布成为内部电极的导电糊剂,并将由此得到的物质交替层叠多片,进行加热压接而制作层叠体。然后,进行将层叠体中所含的粘结剂树脂成分等进行热分解而除去的处理、即所谓的脱脂处理,经过在进行烧成而得的陶瓷烧结体的端面对外部电极进行烧结的工序,得到层叠陶瓷电容器。

[0006] 然而,以往的聚乙烯醇缩醛树脂在溶解于有机溶剂的情况下会产生微量的未溶解物。如果存在这样的未溶解物,则在制造层叠陶瓷电容器时,在脱脂工序和烧成工序中容易残留空隙,或者陶瓷粉末的分散性降低。其结果是,所得到的制品的电特性降低。

[0007] 因此,在将聚乙烯醇缩醛树脂用于陶瓷生片的用途时,需要配合有机/无机化合物等,在用有机溶剂溶解后,进行过滤工序,由此除去未溶解物。

[0008] 对此,在专利文献1中提出了一种聚乙烯醇缩醛树脂,使用网眼5μm的过滤器,将溶解于甲乙酮和/或甲苯与乙醇的1:1混合溶剂而制成5重量%溶液的聚乙烯醇缩醛树脂溶液在过滤温度25℃、过滤压10mmHg的条件下进行过滤时,过滤流量的降低率小于10%。另外,在专利文献2中提出了一种聚乙烯醇缩醛树脂,其将IR吸收光谱中的波数3100~3700cm^{-1}的范围内的峰的波数A(cm^{-1})和羟基量(摩尔%)控制在特定范围。

[0009] 通过使用这样的聚乙烯醇缩醛树脂,从而在溶解于有机溶剂的情况下未溶解物少,能够缩短过滤时间,由此能够提高生产率。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2005-325342号公报

[0013] 专利文献2:国际公开第2021/060499号

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 然而,在使用专利文献1中记载的聚乙烯醇缩醛树脂的情况下,存在所得到的陶瓷

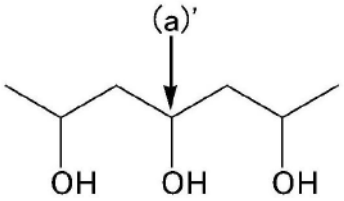
生片的片材耐蚀性(日文:耐シートアタック性)和拉伸强度变得不充分的问题。另外,在使用专利文献2中记载的聚乙烯醇缩醛树脂的情况下,所得到的陶瓷生片的片材耐蚀性也存在改善的余地。需要说明的是,随着陶瓷生片的薄层化,如果片材耐蚀性、拉伸强度不充分,则有时产生片材缺陷,成为层叠陶瓷电容器的电特性降低、不良率变差的主要原因。

[0016] 本发明的目的在于提供一种聚乙烯醇缩醛树脂,其特别是在用作陶瓷生片用的粘结剂时能够得到片材耐蚀性和拉伸强度优异的陶瓷生片。其结果是,能够制作不易发生层叠陶瓷电容器的电特性降低、不良率的变差、且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。

[0017] 用于解决课题的手段

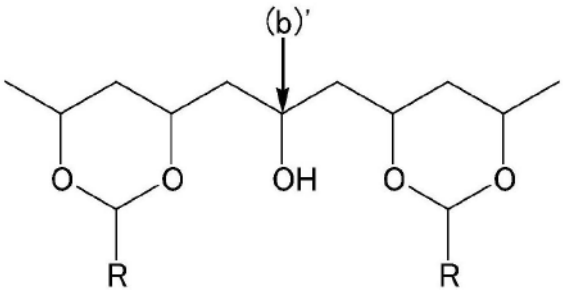
[0018] 本发明(1)涉及一种聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂通过^{13}C-NMR(核磁共振)测定而得到的下述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值相对于下述式(a)、下述式(b)和下述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例为0.22以上,上述聚乙烯醇缩醛树脂的重均分子量为230000以上。

[0019] [化学式1]

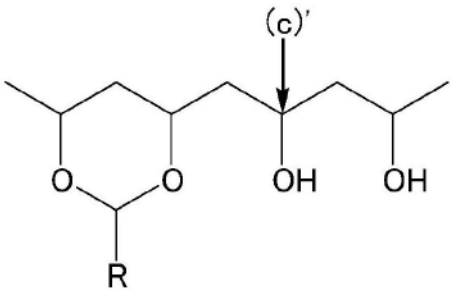


(a)

[0020]



(b)



(c)

[0021] 式(b)和式(c)中的R各自独立地为氢或碳原子数1以上且20以下的烃基。

[0022] 本发明(2)涉及本发明(1)中记载的聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂通过^{13}C-NMR(核磁共振)测定而得到的所述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C

原子的峰积分值相对于上述式(a)、上述式(b)和上述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例为0.23以上。

[0023] 本发明(3)涉及本发明(1)或(2)中记载的聚乙烯醇缩醛树脂,在溶液温度为20℃的条件下,使用B型粘度计对将所述聚乙烯醇缩醛树脂溶解于乙醇与甲苯的1:1混合溶剂中而得的5质量%溶液进行测定时的溶液粘度为30mPa·s以上且600mPa·s以下。

[0024] 本发明(4)涉及本发明(1)~(3)中任一项记载的聚乙烯醇缩醛树脂,其羟基量为23摩尔%以上且40摩尔%以下。

[0025] 本发明(5)涉及本发明(1)~(4)中任一项记载的聚乙烯醇缩醛树脂,其乙酰基量为0.1摩尔%以上且5摩尔%以下。

[0026] 本发明(6)涉及本发明(1)~(5)中任一项记载的聚乙烯醇缩醛树脂,其分子量分布为2.75以下。

[0027] 本发明(7)涉及本发明(1)~(6)中任一项记载的聚乙烯醇缩醛树脂,其用于陶瓷生片。

[0028] 本发明(8)涉及一种陶瓷生片用浆料组合物,其含有本发明(1)~(7)中任一项记载的聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和陶瓷粉末。

[0029] 本发明(9)涉及一种陶瓷生片,其是使用本发明(8)中记载的陶瓷生片用浆料组合物而得到的。

[0030] 本发明(10)涉及一种层叠陶瓷电容器,其是使用本发明(9)中记载的陶瓷生片而得到的。

[0031] 以下,对本发明进行详细叙述。

[0032] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,使用如下聚乙烯醇缩醛树脂而得到的陶瓷生片的片材耐蚀性和拉伸强度优异,该聚乙烯醇缩醛树脂的通过^{13}C-NMR测定而得到的上述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值相对于上述式(a)、上述式(b)和上述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例(由具有羟基的结构单元的三序列(日文:3連鎖)形成的三元组单元的峰积分值的比例)、以及重均分子量满足特定关系,由此完成了本发明。

[0033] 另外,本发明的聚乙烯醇缩醛树脂在制成陶瓷生片用浆料组合物的情况下,还能够得到防止经时的浆料粘度的上升、能够提高生产率的效果。

[0034] 对于本发明的聚乙烯醇缩醛树脂而言,通过^{13}C-NMR测定而得到的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例为0.22以上。通过设为上述范围,能够提高片材耐蚀性。另外,上述由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例优选为0.23以上。

[0035] 上述由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例的更优选的下限为0.24,进一步优选的下限为0.25,优选的上限为0.32,更优选的上限为0.30。即,上述由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例优选为0.23~0.32,更优选为0.24~0.32,进一步优选为0.25~0.30。如果为上述下限值以上,则由羟基带来的氢键性提高,使用本发明的聚乙烯醇缩醛树脂制作的陶瓷生片能够降低在有机溶剂中的溶解性,因此片材耐蚀性变得良好,如果为上述上限值以下,则聚乙烯醇缩醛树脂在有机溶剂中的溶解性不会过度降低,溶液制作等的处理性变得良好。

[0036] 需要说明的是,在本发明中,规定了“由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元”的峰积分值的比例,由此,与基于由二序列(日文:2連鎖)形成的二元组单元进行测定的情况相比,能够更准确地确认羟基的连续性。

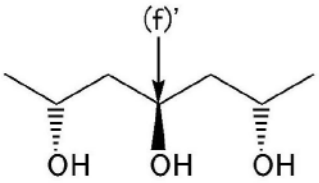
[0037] 上述由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例是上述式(a)所示的三元组单元中的(a)’所示的次甲基C原子的峰积分值的合计相对于上述式(a)、上述式(b)和上述式(c)所示的三元组单元中的(a)’、(b)’、(c)’所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例,可以通过^{13}C-NMR进行测定。

[0038] 关于上述式(a)、上述式(b)和上述式(c)所示的三元组单元中的(a)’、(b)’、(c)’所示的次甲基C原子的峰积分值的合计[I(a)’+I(b)’+I(c)’],在将通过^{13}C-NMR(核磁共振)测定而得到的^{13}C-NMR谱中的下述(f)式所示的三元组单元的(f)’的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(f)’、将下述(g)式所示的三元组单元的(g)’的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(g)’、将下述(k)式所示的三元组单元的(k)’$_2$的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(k)’$_2$、将下述(i)式所示的三元组单元的(i)’的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(i)’、将下述(j)式所示的三元组单元的(j)’的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(j)’、以及将下述(m)式所示的三元组单元的(m)’的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(m)’时,可以通过它们的合计、即下述式(4)算出。

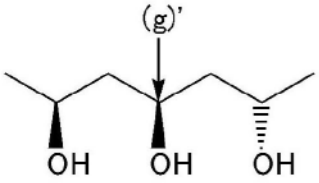
[0039] I(a)’+I(b)’+I(c)’＝I(f)’+I(g)’+I(k)’$_2$+I(i)’

[0040] +I(j)’+I(m)’ (4)

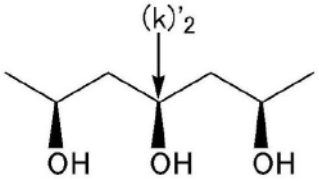
[0041] [化学式2]



(f)

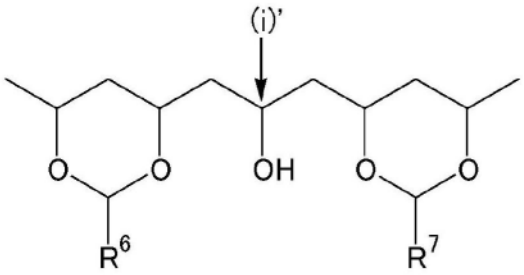


(g)

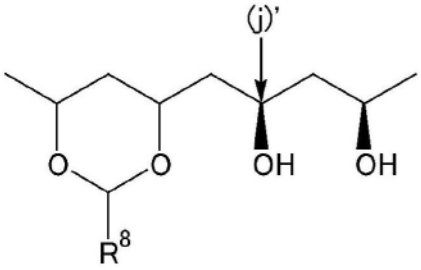


(k)

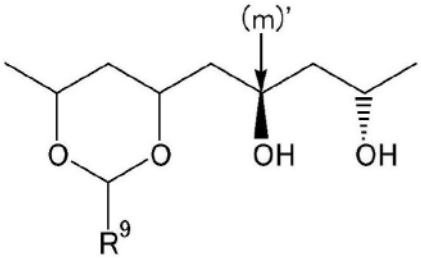
[0042]



(i)



(j)



(m)

[0043] 式(i)、式(j)和式(m)中的R^6～R^9各自独立地为氢或碳原子数1以上且20以下的烃基。

[0044] 关于上述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值[I(a)'],在将通过^{13}C-NMR(核磁共振)测定而得到的^{13}C-NMR谱中的上述(f)式所示的三元组单元的(f)'的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(f)'、将上述(g)式所示的三元组单元的(g)'的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为I(g)'、将上述(k)式所示的三元组单元的$(k)'_2$的位置的次甲基C原子所归属的峰的积分值设为$I(k)'_2$时,可以通过

它们的合计、即下述式(5)算出。

[0045] $I(a)'=I(f)'+I(g)'+I(k)'_2$ (5)

[0046] 上述式(a)所示的三元组单元中的(a)'所示的次甲基C原子的峰积分值相对于上述式(a)、上述式(b)和上述式(c)所示的三元组单元中的(a)'、(b)'、(c)'所示的次甲基C原子的峰积分值的合计的比例[I(a)'/(I(a)'+I(b)'+I(c)')]可以通过下述式(6)算出。

[0047] $I(a)'/(I(a)'+I(b)'+I(c)')=(I(f)'+I(g)'+I(k)'_2)/(I(f)'+I(g)'+I(k)'_2+I(i)'+I(j)'+I(m)')$ (6)

[0048] 在^{13}C-NMR谱中,上述I(f)'为64.0～64.8ppm的区间的峰积分值,上述I(g)'为65.8～66.7ppm的区间的峰积分值。

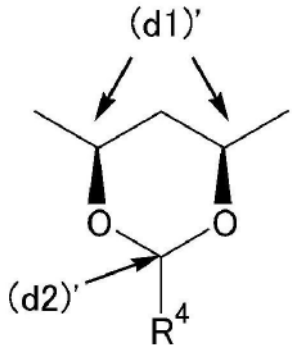
[0049] 另外,I(i)'为61.5～63.1ppm的区间的峰积分值,I(j)'为64.8～65.8ppm的区间的峰积分值,I(m)'为63.1～64.0ppm的区间的峰积分值。

[0050] 上述$I(k)'_2$为基于66.7～70.5ppm的区间的峰的积分值,但由于部分地与其他结构的峰重复,所以可以通过与其他峰的差数来算出。上述$I(k)'_2$例如由于下述结构单元(e)的(e1)'的位置的次甲基C原子所归属的峰也存在于66.7～70.5ppm的区间,所以可以使用下述式(7)来算出峰积分值。

[0051] 在此,I(t)为66.7～70.5ppm的区间的峰积分值,I(d1)'为结构单元(d)的(d1)'的位置的具有内消旋型的6元缩醛环的缩醛部分的次甲基C原子所归属的98.5～101.5ppm的区间的峰积分值,I(e1)'为结构单元(e)的(e1)'的位置的具有外消旋型的6元缩醛环的缩醛部分的次甲基C原子所归属的91.5～94.5ppm的区间的峰积分值,I(d2)'为结构单元(d)的(d2)'的位置即具有内消旋型的6元缩醛环的主链的次甲基C原子所归属的71.0～74.6ppm的区间的峰积分值,I(e2)'为结构单元(e)的(e2)'的位置的具有外消旋型的6元缩醛环的主链的次甲基C原子所归属的66.7～70.5ppm的区间的峰积分值。

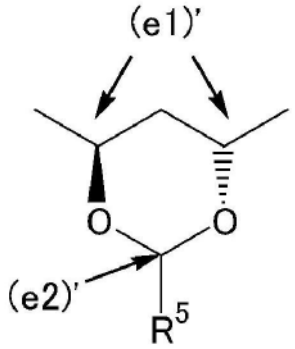
[0052] $I(k)'_2=I(t)-I(d1)'\times I(e2)'\div I(d2)'$ (7)

[0053] [化学式3]



(d)

[0054]



(e)

[0055] 式(d)和式(e)中的R^4、R^5各自独立地为氢或碳原子数1以上且20以下的烃基。

[0056] 上述由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例例如可以通过适当设定原料聚乙烯醇树脂的皂化度、醛种类、缩醛化反应的条件、聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛基量、羟基量、乙酰基量来调整。

[0057] 具体而言,缩醛化反应的熟化温度(保持温度)优选为45℃以上,更优选为50℃以上。通过设为上述反应温度,能够增加由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例,容易满足本发明中规定的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例。

[0058] 关于本发明的聚乙烯醇缩醛树脂,在溶液温度为20℃的条件下,使用B型粘度计对将所述聚乙烯醇缩醛树脂溶解于乙醇与甲苯的1:1混合溶剂中而得的5质量%溶液进行测定时的溶液粘度优选为30mPa·s以上且600mPa·s以下。

[0059] 从能够使拉伸强度良好的观点出发,上述粘度为30mPa·s以上,进一步优选为50mPa·s以上,特别优选为60mPa·s以上。从能够使陶瓷浆料组合物的粘度稳定性良好的观点出发,上述粘度为600mPa·s以下,进一步优选为400mPa·s以下,特别优选为200mPa·s以下。即,上述粘度优选为30~600mPa·s,进一步优选为50~400mPa·s,特别优选为60~200mPa·s。

[0060] 作为上述B型粘度计,例如可以使用东机产业公司制TVB-10形粘度计。另外,测定粘度时的转子、转速优选根据溶液粘度适当调整而测定,例如优选在转速0.3~100rpm的范围内使用SPINDLENo.M1~M4进行测定。

[0061] 上述粘度例如可以通过适当设定原料聚乙烯醇树脂的皂化度、平均聚合度、缩醛

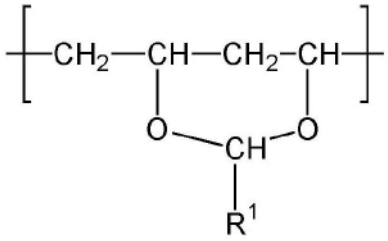
化反应的条件、聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛基量、羟基量、乙酰基量、重均分子量、数均分子量、分子量分布等来调整。

[0062] 具体而言，缩醛化反应中的熟化温度(保持温度)优选为45℃以上，进一步优选为50℃以上，优选为75℃以下，进一步优选为72℃以下。即，上述保持温度优选为45～75℃，进一步优选为50～72℃。

[0063] 通过设为上述保持温度，从而容易调整由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例，容易满足本发明中规定的粘度。

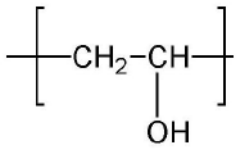
[0064] 本发明的聚乙烯醇缩醛树脂优选具有下述式(1)所示的具有缩醛基的结构单元、下述式(2)所示的具有羟基的结构单元、下述式(3)所示的具有乙酰基的结构单元。

[0065] [化学式4]

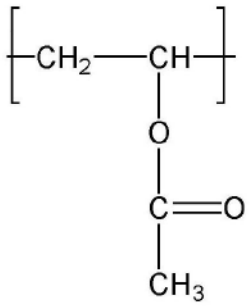


(1)

[0066]



(2)



(3)

[0067] 上述式(1)中，R^1表示氢原子或碳原子数1～20的烷基。

[0068] 上述式(1)中，在R^1为碳原子数1～20的烷基的情况下，作为该烷基，例如可举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十八烷基等。其中，优选甲基、正丙基。

[0069] 在本发明的聚乙烯醇缩醛树脂中，上述式(1)所示的具有缩醛基的结构单元的含量(以下，也称为“缩醛基量”)的优选的下限为55摩尔%，优选的上限为75摩尔%。

[0070] 如果上述缩醛基量为55摩尔%以上，则能够提高在有机溶剂中的溶解性。如果上述缩醛基量为75摩尔%以下，则能够制成拉伸强度优异的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0071] 上述缩醛基量的更优选的下限为57摩尔%，进一步优选的下限为60摩尔%，更优选的上限为73摩尔%。即，上述缩醛基量优选为55～75摩尔%，更优选为57～73摩尔%，进

一步优选为60～73摩尔%。

[0072] 上述缩醛基量可以通过^{1}H-NMR进行测定。

[0073] 需要说明的是,关于缩醛基量的计算方法,由于聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛基是将聚乙烯醇的2个羟基进行缩醛化而得到的,所以采用对被缩醛化的2个羟基进行计数的方法。

[0074] 在本发明的聚乙烯醇缩醛树脂中,上述通式(2)所示的具有羟基的结构单元的含量(以下,也称为"羟基量")的优选的下限为23摩尔%,优选的上限为40摩尔%。

[0075] 如果上述羟基量为23摩尔%以上,则能够制成强韧性高的聚乙烯醇缩醛树脂。如果上述羟基量为40摩尔%以下,则能够充分提高在有机溶剂中的溶解性。

[0076] 上述羟基量的更优选的下限为25摩尔%,进一步优选的下限为27摩尔%,特别优选的下限为29摩尔%,更优选的上限为35摩尔%,进一步优选的上限为33摩尔%。即,上述羟基量优选为23～40摩尔%,更优选为25～35摩尔%,进一步优选为27～33摩尔%,特别优选为29～33摩尔%。

[0077] 上述羟基量可以通过^{1}H-NMR进行测定。

[0078] 在本发明的聚乙烯醇缩醛树脂中,上述通式(3)所示的具有乙酰基的结构单元的含量(以下,也称为"乙酰基量")的优选的下限为0.1摩尔%,优选的上限为5摩尔%。

[0079] 如果上述乙酰基量为0.1摩尔%以上,则能够抑制由聚乙烯醇缩醛树脂中的羟基的分子内和分子间的氢键所致的陶瓷生片用浆料组合物的高粘度化。如果上述乙酰基量为5摩尔%以下,则聚乙烯醇缩醛树脂的柔软性不会过度提高,能够提高处理性。

[0080] 上述乙酰基量的更优选的下限为0.3摩尔%,进一步优选的下限为0.5摩尔%,更优选的上限为4摩尔%,进一步优选的上限为3摩尔%,特别优选的上限为2摩尔%。即,上述乙酰基量优选为0.1～5摩尔%,更优选为0.3～4摩尔%,进一步优选为0.5～3摩尔%,特别优选为0.5～2摩尔%。

[0081] 上述乙酰基量可以通过^{1}H-NMR进行测定。

[0082] 本发明的聚乙烯醇缩醛树脂的重均分子量(Mw)的下限为230000。通过使上述重均分子量为230000以上,能够使拉伸强度良好。

[0083] 上述重均分子量的优选的下限为270000,更优选的下限为290000,优选的上限为700000,更优选的上限为450000。即,上述重均分子量优选为270000～700000,更优选为290000～450000。

[0084] 另外,本发明的聚乙烯醇缩醛树脂的数均分子量(Mn)的优选的下限为98000,优选的上限为250000,更优选的上限为160000。即,上述数均分子量优选为98000～250000,更优选为98000～160000。

[0085] 本发明的聚乙烯醇缩醛树脂的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)即分子量分布的优选的下限为2.2,更优选的下限为2.3,优选的上限为2.75,更优选的上限为2.73,进一步优选的上限为2.7。即,上述Mw/Mn优选为2.2～2.75,更优选为2.3～2.73,进一步优选为2.3～2.7。

[0086] 上述Mw、Mn例如可以通过使用了适当的标准(例如聚苯乙烯标准)的凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。作为测定上述Mw、Mn时使用的柱,例如可举出TSKgel SuperHZM-H等。

[0087] 对于本发明的聚乙烯醇缩醛树脂而言,在制作薄膜陶瓷生片的情况下,从保持机

械强度的观点出发,平均聚合度的优选的下限为600,更优选的下限为800,进一步优选的下限为1000,另外,从在有机溶剂中的溶解性、溶解粘度的观点出发,优选的上限为4000,更优选的上限为3000,进一步优选的上限为2500。即,上述平均聚合度优选为600～4000,更优选为800～3000,进一步优选为1000～2500。

[0088] 需要说明的是,上述聚乙烯醇缩醛树脂的平均聚合度与原料聚乙烯醇的平均聚合度相同。另外,上述平均聚合度可以依据JIS K6726进行测定。

[0089] 本发明的聚乙烯醇缩醛树脂通常可以通过将聚乙烯醇树脂缩醛化来制造。

[0090] 作为上述聚乙烯醇树脂,例如可以使用:通过利用碱、酸、氨水等对聚乙酸乙烯酯系树脂进行皂化而制造的树脂等以往公知的聚乙烯醇树脂。

[0091] 上述聚乙烯醇树脂可以被完全皂化,但如果至少在主链的1个部位具有最少1个单元的相对于内消旋位、外消旋位而具有二连羟基(日文:2連の水酸基)的单元,则无需被完全皂化,而可以为部分皂化聚乙烯醇树脂。另外,作为上述聚乙烯醇树脂,也可以使用乙烯-乙烯醇共聚物树脂、部分皂化乙烯-乙烯醇共聚物树脂等能够与乙烯醇共聚的单体与乙烯醇的共聚物。

[0092] 上述聚乙酸乙烯酯系树脂例如可举出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。

[0093] 上述聚乙烯醇树脂的皂化度优选为70摩尔%以上且99.5摩尔%以下,更优选为95摩尔%以上且99.3摩尔%以下。即,上述皂化度优选为70～99.5摩尔%,更优选为95～99.3摩尔%。

[0094] 通过使用上述聚乙烯醇树脂,能够使聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例、粘度为规定的范围。

[0095] 上述聚乙烯醇树脂可以使用单一种,也可以使用多种。通过使用上述多种聚乙烯醇树脂,从而容易使上述粘度为规定的范围,能够制作经时的粘度稳定性优异的陶瓷生片用浆料组合物。

[0096] 上述缩醛化优选在水溶剂中、水和与水具有相容性的有机溶剂的混合溶剂中、或者有机溶剂中进行。

[0097] 作为上述与水具有相容性的有机溶剂,例如可以使用醇系有机溶剂。

[0098] 作为上述有机溶剂,例如可举出:醇系有机溶剂、芳香族有机溶剂、脂肪族酯系溶剂、酮系溶剂、低级烷烃系溶剂、醚系溶剂、酰胺系溶剂、胺系溶剂等。

[0099] 作为上述醇系有机溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等。

[0100] 作为上述芳香族有机溶剂,例如可举出:二甲苯、甲苯、乙苯、苯甲酸甲酯等。

[0101] 作为上述脂肪族酯系溶剂,例如可举出:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等。

[0102] 作为上述酮系溶剂,例如可举出:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、二苯甲酮、苯乙酮等。

[0103] 作为上述低级烷烃系溶剂,可举出:己烷、戊烷、辛烷、环己烷、癸烷等。

[0104] 作为上述醚系溶剂,可举出:二乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二乙醚等。

[0105] 作为上述酰胺系溶剂,可举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡

咯烷酮、乙酰苯胺等。

[0106] 作为上述胺系溶剂,可举出:氨、三甲胺、三乙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶等。

[0107] 它们可以以单一成分(日文:单体)的形式使用,也可以将2种以上的溶剂混合使用。这些溶剂中,从对树脂的溶解性和纯化时的简易性的观点出发,特别优选乙醇、正丙醇、异丙醇、四氢呋喃。

[0108] 上述缩醛化优选在酸催化剂的存在下进行。

[0109] 上述酸催化剂没有特别限定,可举出:硫酸、盐酸、硝酸、磷酸等无机酸、甲酸、乙酸、丙酸等羧酸、甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸等磺酸。这些酸催化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上的化合物。其中,优选盐酸、硝酸、硫酸,特别优选盐酸。

[0110] 作为上述缩醛化所使用的醛,可举出具有碳原子数1~10的链状脂肪族基团、环状脂肪族基团或芳香族基团的醛。作为这些醛,可以使用以往公知的醛。上述缩醛化反应所使用的醛没有特别限定,例如可举出脂肪族醛、芳香族醛等。

[0111] 作为上述脂肪族醛,可举出:甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、正戊醛、正己醛、2-乙基丁醛、2-乙基己醛、正庚醛、正辛醛、正壬醛、正癸醛、戊醛等。

[0112] 作为上述芳香族醛,可举出:苯甲醛、肉桂醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、苯基乙醛、β-苯基丙醛等。

[0113] 这些醛可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为醛,其中,优选缩醛化反应性优异、能够对生成的树脂带来充分的内部增塑效果、其结果是能够赋予良好的柔软性的甲醛、乙醛、丁醛、2-乙基己醛、正壬醛。另外,从能够得到耐冲击性和与金属的粘接性特别优异的粘接剂组合物的方面考虑,更优选甲醛、乙醛、丁醛。

[0114] 作为上述醛的添加量,可以根据目标聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛基量来适当设定。特别是,如果相对于聚乙烯醇100摩尔%而优选为55摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为60摩尔%以上且90摩尔%以下,则缩醛化反应高效地进行,未反应的醛也容易除去,因此优选。即,上述醛的添加量优选为55~95摩尔%,更优选为60~90摩尔%。

[0115] 另外,添加上述醛时的温度(醛投入温度)优选为0℃以上,进一步优选为10℃以上,优选为38℃以下,进一步优选为35℃以下。即,上述醛投入温度优选为0~38℃,进一步优选为10~35℃。

[0116] 通过设为上述醛投入温度,能够使上述聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例、粘度为规定的范围。

[0117] 上述缩醛化反应优选在以规定的升温速度进行升温后,将温度保持一定时间来进行。

[0118] 上述缩醛化反应中的升温时间优选为60分钟以上且500分钟以下,更优选为120分钟以上且400分钟以下。即,上述升温时间优选为60~500分钟,更优选为120~400分钟。

[0119] 另外,上述升温速度优选为0.01℃/分钟以上、2℃/分钟以下,更优选为0.1℃/分钟以上、1℃/分钟以下。即,上述升温速度优选为0.01~2.0℃/分钟,更优选为0.1~1℃/分钟。

[0120] 需要说明的是,从开始进行缩醛化反应(添加醛)到升温开始为止的时间(升温开始时间)优选为10分钟以上且100分钟以下,更优选为20分钟以上且80分钟以下。即,上述升

温开始时间优选为10～100分钟,更优选为20～80分钟。

[0121] 通过以上述升温速度、升温开始时间进行升温,能够使上述聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例、粘度、粒径为规定的范围。

[0122] 上述缩醛化反应中的保持时间优选为0.1小时以上且7小时以下,更优选为0.5小时以上且5小时以下。即,上述保持时间优选为0.1～7小时,更优选为0.5～5小时。通过设为上述保持时间,能够使上述聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例、粘度为规定的范围。

[0123] 上述缩醛化反应中的保持温度优选为45℃以上且75℃以下,更优选为50℃以上且72℃以下,进一步优选为59℃以上且71℃以下。即,上述保持温度优选为45～75℃,更优选为50～72℃,进一步优选为59～71℃。通过设为上述保持温度,能够使聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例、粘度为规定的范围。

[0124] 需要说明的是,上述缩醛化反应中的升温时间和保持时间的合计时间优选为4小时以上且15小时以下,更优选为4.5小时以上且12小时以下。即,上述合计时间优选为4～15小时,更优选为4.5～12小时。

[0125] 上述缩醛化反应中的平均反应温度优选为41℃以上且60℃以下,更优选为45℃以上且55℃以下。即,上述平均反应温度优选为41～60℃,更优选为45～55℃。通过设为上述平均反应温度,能够使聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例、粘度为规定的范围。需要说明的是,上述平均反应温度是在上述缩醛化反应的各工序中算出“温度×时间”,将其合计值除以合计时间而得到的。

[0126] 通过在本发明的聚乙烯醇缩醛树脂中混合有机溶剂、陶瓷粉末,能够制作陶瓷生片用浆料组合物。

[0127] 作为上述有机溶剂,没有特别限定,例如,只要能够溶解上述聚乙烯醇缩醛树脂就没有特别限定,例如可举出:丙酮、甲乙酮、二丙基酮、二异丁基酮等酮类。另外,可举出:甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等醇类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。此外,可举出:丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丁酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丁酯、乙酸2-乙基己酯、丁酸2-乙基己酯等酯类等。另外,可举出:甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、萜品醇、二氢萜品醇、丁基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、萜品醇乙酸酯、二氢萜品醇乙酸酯等。特别是,从涂敷性、干燥性的方面出发,特别优选醇类、酮类、芳香族烃类和它们的混合溶剂。其中,更优选乙醇与甲苯的混合溶剂、甲乙酮与甲苯的混合溶剂。

[0128] 上述陶瓷生片用浆料组合物中的上述有机溶剂的含量根据所使用的聚乙烯醇缩醛树脂的种类等而设定,没有特别限定,如果太少,则难以发挥混炼所需的溶解性。另外,如果过多,则有时陶瓷生片用浆料组合物的粘度变得过低,制作陶瓷生片时的处理性变差。因此,有机溶剂的含量优选为20重量%以上且80重量%以下。即,上述有机溶剂的含量优选为20～80重量%。

[0129] 作为上述陶瓷粉末,可举出在陶瓷的制造中使用的金属或非金属的氧化物或非氧化物的粉末。另外,这些粉末的组成可以是单一组成,也可以将化合物状态的粉末单独使用

或混合使用。需要说明的是,金属的氧化物或非氧化物的构成元素,包括阳离子或阴离子,均可以由单种元素形成,也可以由多种元素形成,还可以包含为了改良氧化物或非氧化物的特性而加入的添加物。具体而言,可举出:Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、Y、镧系元素、锕系元素、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫化物等。

[0130] 另外,如果根据晶体结构对通常被称为复合氧化物的包含多种金属元素的氧化物粉末的具体物质进行分类,则作为具有钙钛矿型结构的物质,可举出:$NaNbO_3$、$SrZrO_3$、$PbZrO_3$、$SrTiO_3$、$BaZrO_3$、$PbTiO_3$、$BaTiO_3$等。作为具有尖晶石型结构的物质,可举出:$MgAl_2O_4$、$ZnAl_2O_4$、$CoAl_2O_4$、$NiAl_2O4$、$MgFe_2O_4$等。作为具有钛铁矿型结构的物质,可举出$MgTiO_3$、$MnTiO_3$、$FeTiO_3$等。作为具有石榴石型结构的物质,可举出$GdGa_5O_{12}$、$Y_6Fe_5O_{12}$等。其中,本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂对于与$BaTiO_3$的粉末进行混合而得的陶瓷生片而显示出高的特性。

[0131] 上述陶瓷生片用浆料组合物可以含有增塑剂。通过添加增塑剂,能够大幅提高所得到的陶瓷生片的机械强度和柔软性。

[0132] 作为上述增塑剂,例如可举出:邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等邻苯二甲酸二酯、己二酸二辛酯等己二酸二酯、三乙二醇-二-2-乙基己酸酯、四乙二醇-二-2-乙基己酸酯、三乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、四乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、四乙二醇-二-庚酸酯、三乙二醇-二-庚酸酯等亚烷基二醇二酯等。

[0133] 上述陶瓷粉末的平均粒径没有特别限定,例如,作为薄层陶瓷生片(厚度5μm以下)的制作用,优选为0.5μm以下。

[0134] 在上述陶瓷生片用浆料组合物中,相对于聚乙烯醇缩醛树脂100重量份,上述增塑剂的含量的优选的下限为7重量份,更优选的下限为8.5重量份,优选的上限为40重量份,更优选的上限为30重量份。即,上述增塑剂的含量优选为7～40重量份,更优选为8.5～30重量份。

[0135] 上述陶瓷生片用浆料组合物可以在不损害本发明效果的范围内含有本发明的聚乙烯醇缩醛树脂以外的聚乙烯醇缩醛树脂、丙烯酸系树脂、乙基纤维素等其他树脂。在这样的情况下,相对于全部粘结剂树脂,本发明的聚乙烯醇缩醛树脂的含量优选为50重量%以上。

[0136] 在上述陶瓷生片用浆料组合物中,可以根据需要适当添加分散剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、表面活性剂、填充剂、脱模剂等,也可以根据情况少量添加丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂等其他树脂。

[0137] 作为制造上述陶瓷生片用浆料组合物的方法,没有特别限定,例如可举出:使用球磨机、混合磨机、三辊机等各种混合机将本发明的聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂、陶瓷粉末和根据需要添加的各种添加剂混合的方法等。

[0138] 在涂敷上述陶瓷生片用浆料组合物之后,通过加热使其干燥而得到陶瓷生片。

[0139] 使用上述陶瓷生片,能够制造陶瓷电子部件。例如,通过进行在陶瓷生片的表面涂敷电极层用糊剂的工序、对将形成有电极层的陶瓷生片进行层叠并加热压接而得到的层叠体进行脱脂、烧成的工序,能够制造陶瓷电子部件。

[0140] 作为涂敷上述陶瓷生片用浆料组合物时的方法,没有特别限定,例如可举出辊涂

机、模涂机、帘涂机等的方法。需要说明的是,关于其他具体的方法,可以使用以往公知的方法。

[0141] 作为上述陶瓷电子部件,没有特别限定,例如可举出:层叠陶瓷电容器、层叠陶瓷电感器、电容器、压电致动器、层叠压敏电阻器、层叠热敏电阻器、EMI滤波器、氮化铝多层基板、氧化铝多层基板等。这样的层叠陶瓷电容器也是本发明之一。

[0142] 在上述陶瓷电子部件的制造方法中,进行在上述陶瓷生片的表面涂敷电极层用糊剂的工序。

[0143] 作为电极层用糊剂,例如可以通过将聚乙烯醇缩醛树脂、乙基纤维素、丙烯酸系树脂等作为粘结剂树脂溶解于有机溶剂,使导电粉末等分散而得到。这些树脂可以单独使用,也可以混合使用2种以上。含有聚乙烯醇缩醛树脂的电极层用糊剂在加热压接工序中对陶瓷生片显示优异的粘接性,因此优选。

[0144] 在上述陶瓷电子部件的制造方法中,在制作了上述的形成有电极层的陶瓷生片后,对将同样地制作的形成有电极层的陶瓷生片层叠并加热压接而得到层叠体进行脱脂、烧成,由此得到解决了片材侵蚀(日文:シートアタック)、裂纹等问题的层叠陶瓷电子部件。

[0145] 需要说明的是,对于上述加热压接工序、对层叠体进行脱脂、烧成的工序没有特别限定,可以使用以往公知的方法。

[0146] 发明效果

[0147] 根据本发明,能够提供一种聚乙烯醇缩醛树脂,其特别是在用作陶瓷生片用的粘结剂时能够得到片材耐蚀性和拉伸强度优异的陶瓷生片,能够制作不易发生电特性降低、不良率的变差、且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。

附图说明

[0148] 图1是对实施例6中得到的聚乙烯醇缩醛树脂进行^{13}C-NMR测定,对由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例进行测定时的测定数据。

具体实施方式

[0149] 以下,举出实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明并不仅限定于这些实施例。

[0150] (实施例1)

[0151] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1750,皂化度99.1摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛115g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过60分钟后,以升温速度0.3℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在65℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0152] (实施例2)

[0153] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1750,皂化度99.1摩尔%,第一PVA)193g和聚乙烯醇树脂(平均聚合度800,皂化度98.4摩尔%,第二PVA)17g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛120g,从正丁醛的添加起经过60分钟后,以升温速度0.3℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在

65℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0154] (实施例3)

[0155] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛115g,从正丁醛的添加起经过60分钟后,以升温速度0.30℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在65℃保持2小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0156] (实施例4)

[0157] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度2500,皂化度96.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛115g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.3℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在65℃保持2小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0158] (实施例5)

[0159] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1000,皂化度98.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛120g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.12℃/分钟进行升温(升温时间390分钟),在65℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0160] (实施例6)

[0161] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛120g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.12℃/分钟进行升温(升温时间390分钟),在65℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0162] (实施例7)

[0163] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至30℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛120g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.10℃/分钟进行升温(升温时间260分钟),在55℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0164] (实施例8)

[0165] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%,第一PVA)147g和聚乙烯醇树脂(平均聚合度800,皂化度98.4摩尔%,第二PVA)63g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至30℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛120g,从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.10℃/分钟进行升温(升温时间260分钟),在55℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0166] (实施例9)

[0167] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛115g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.20℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在50℃保持5小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0168] (实施例10)

[0169] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛115g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.33℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在70℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0170] (实施例11)

[0171] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至10℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛120g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.37℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在65℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0172] (实施例12)

[0173] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度99.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛115g,从正丁醛的添加起经过60分钟后,以升温速度0.30℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在65℃保持1.5小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0174] (比较例1)

[0175] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度98.0摩尔%)300g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛160g,从正丁醛的添加起经过30分钟后,在40℃保持3小时而进行缩醛化反应,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0176] (比较例2)

[0177] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度3000,皂化度98.5摩尔%)300g中加入纯水3100g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛160g,从正丁醛的添加起经过30分钟后,在40℃保持3小时而进行缩醛化反应,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0178] (比较例3)

[0179] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度800,皂化度98.4摩尔%)300g中加入纯水3100g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛150g,从正丁醛的添加起经过30分钟后,在40℃保持3小时而进行缩醛化反应,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0180] (比较例4)

[0181] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度800,皂化度98.4摩尔%)300g中加入纯水3100g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至20℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛145g,从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.25℃/分钟进行升温(升温时间150分钟),在58℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0182] (比较例5)

[0183] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1700,皂化度98.0摩尔%)210g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛110g,使聚乙烯醇缩醛树脂沉淀。从正丁醛的添加起经过30分钟后,以升温速度0.17℃/分钟进行升温(升温时间30分钟),在45℃保持3小时而进行缩醛化反应后,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0184] (比较例6)

[0185] 在聚乙烯醇树脂(平均聚合度1800,皂化度88.1摩尔%)300g中加入纯水3000g,在90℃搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸200g和正丁醛110g,从正丁醛的添加起经过30分钟后,在40℃保持3小时而进行缩醛化反应,使反应结束,通过常规方法进行中和、水洗和干燥,得到了聚乙烯醇缩醛树脂的白色粉末。

[0186] (评价)

[0187] 对实施例和比较例中得到的聚乙烯醇缩醛树脂进行以下的评价。将结果示于表1。

[0188] (1)聚乙烯醇缩醛树脂的评价

[0189] (1-1)缩醛基量、羟基量、乙酰基量

[0190] 对于所得到的聚乙烯醇缩醛树脂,使用AV400型分光计(Bruker公司制)进行^{1}H-NMR测定,算出缩醛基量、羟基量,乙酰基量。

[0191] 需要说明的是,将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂以使得其成为1.6重量%的方式溶解于DMSO-D_6中,作为测定溶液。另外,^{1}H-NMR测定在80℃实施。

[0192] (1-2)聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例(三序列的羟基结构单元的比例)

[0193] 对于所得到的聚乙烯醇缩醛树脂,使用AV400型分光计(Bruker公司制)实施^{13}C-NMR测定,由此测定聚乙烯醇缩醛树脂中的由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例。需要说明的是,峰积分值测定的详细情况如上所述。

[0194] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂以使得其成为12重量%的方式溶解于DMSO-D_6中,作为测定溶液。另外,^{13}C-NMR测定在80℃实施。

[0195] 需要说明的是,对实施例6中得到的聚乙烯醇缩醛树脂进行^{13}C-NMR测定,测定上述由具有羟基的结构单元的三序列形成的三元组单元的峰积分值的比例,结果将所得到的测定数据示于图1。

[0196] (1-3)平均分子量测定

[0197] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂0.04g添加到四氢呋喃20g中,搅拌溶解,制作树脂溶液。对于上述树脂溶液,使用LF-804(SHOKO公司制)作为柱,利用凝胶渗透色谱测定基于聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)。另外,根据所得到的Mw和Mn算出Mw/

Mn。

[0198] (1-4)粘度测定

[0199] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂以使得其成为5质量%的方式溶解于重量比1:1的乙醇-甲苯混合溶液中,制备粘度测定用样品。对于所得到的粘度测定用样品,使用B型粘度计实施粘度测定。

[0200] 需要说明的是,作为B型粘度计,使用TVB-10形粘度计(东机产业公司制),转速和转子如下设定进行测定。

[0201] 实施例1～3、6～12、比较例1、5～6:转速30rpm,SPINDLENo.M1

[0202] 实施例4、比较例2:转速30rpm,SPINDLE No.M2

[0203] 实施例5、比较例3、4:转速60rpm,SPINDLE No.M1

[0204] (2)聚乙烯醇缩醛树脂片材的评价

[0205] 加入所得到的聚乙烯醇缩醛树脂10.0重量份、乙醇/甲苯混合溶剂(重量比1:1)45重量份,搅拌溶解,得到了聚乙烯醇缩醛树脂组合物。

[0206] 使用涂布机将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂组合物以使得干燥后的厚度成为20μm的方式涂敷于经脱模处理的PET膜上之后,使其加热干燥,制作了聚乙烯醇缩醛树脂片材。

[0207] (2-1)片材耐蚀性评价

[0208] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂片材切成1.5cm×10cm见方,准确地计量重量。然后,将试验片在23℃的二氢萜品醇乙酸酯10ml中浸渍1分钟。然后,取出试验片,在150℃、6小时的条件下使其干燥,使溶剂完全干燥。

[0209] 从干燥机中取出后,在室温下放置1小时,测量重量。根据试验前后的重量变化算出树脂的溶出量,根据该溶出量与试验前的试验片重量之比算出溶出率,按照以下的基准进行评价。需要说明的是,溶出率的值越高,则意味着片材耐蚀性越优异。

[0210] AA:溶出率小于2.0%

[0211] A:溶出率为2.0%以上且小于2.5%

[0212] B:溶出率为2.5%以上且小于3.0%

[0213] C:溶出率为3.0%以上

[0214] (3)陶瓷生片用浆料组合物的评价[浆料经时粘度稳定性]

[0215] (无机粉分散液的制作)

[0216] 将聚乙烯醇缩醛树脂(积水化学工业公司制,BL-1)1重量份加入到甲苯20重量份和乙醇20重量份的混合溶剂中,进行搅拌溶解。接下来,将100重量份的钛酸钡的粉末(堺化学工业公司制,BT01)添加到所得到的溶液中,用珠磨机(IMEX公司制Readymill(日文:レディーミル))搅拌180分钟,由此制作了无机粉分散液。

[0217] (树脂溶液的制作)

[0218] 将聚乙烯醇缩醛树脂8重量份、增塑剂(积水化学工业公司制,G260)2.1重量份加入到乙醇45重量份和甲苯45重量份的混合溶剂中,进行搅拌溶解,由此制作了树脂溶液。

[0219] (陶瓷生片用浆料的制作)

[0220] 在所得到的无机粉分散液中添加树脂溶液,用珠磨机搅拌90分钟,由此得到了陶瓷生片用浆料组合物。

[0221] (3-1)浆料经时粘度稳定性

[0222] 对于所得到的陶瓷生片用浆料组合物,使用流变仪(TA instruments公司制Discovery HR 10)测定20℃、转速1.0(1/s)时的粘度。另外,对于将陶瓷生片用浆料组合物在23℃放置一周后的粘度,也在同样的条件下进行测定,计算经过1周前后的粘度变化率。对于所得到的粘度变化率,按照以下的基准进行评价。

[0223] AA:粘度变化率为400%以下

[0224] A:粘度变化率超过400%且为500%以下

[0225] B:粘度变化率超过500%且为600%以下

[0226] C:粘度变化率超过600%

[0227] (4)陶瓷生片的评价

[0228] (陶瓷生片的制作)

[0229] 使用涂布机将所得到的浆料以使得干燥后的厚度成为20μm的方式涂敷在经脱模处理的PET膜上后,使其加热干燥,制作了陶瓷生片。

[0230] (4-1)拉伸强度

[0231] 对于所得到的陶瓷生片,依据JIS K 7113,使用拉伸试验机(岛津制作所公司制,AUTOGRAPH AGS-J),在23℃环境下,在拉伸速度20mm/分钟的条件下进行断裂点应力(MPa)的测定。对于所得到的断裂点应力,按照以下的基准进行评价。

[0232] AA:断裂点应力超过32MPa

[0233] A:断裂点应力超过30MPa且为32MPa以下

[0234] B:断裂点应力超过25MPa且为30MPa以下

[0235] C:断裂点应力为25MPa以下

[0236] [表1]

[0237]

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
原料PVA	第一PVA	平均聚合度	1,750	1,750	1,700	2,500	1,000	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	3,000	600	800	1,700	1,800
		皂化度(摩尔%)	99.1	99.1	99.0	96.0	98.0	99.0	98.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	98.0	98.5	98.4	98.4	98.0	88.1
	第二PVA	平均聚合度	-	800	-	-	-	-	-	800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		皂化度(摩尔%)	-	98.4	-	-	-	-	-	98.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
缩醛化条件	醛投入温度(℃)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0	20.0	20.0	10.0	20.0	40.0	40.0	40.0	20.0	40.0	40.0
	升温开始时间(分钟)		60.0	60.0	60.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	60.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	升温时间(分钟)		150	150	150	150	390	390	260	260	150	150	150	150	—	—	—	150	30.0	—
	保持温度(℃)		65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	55.0	55.0	50.0	70.0	65.0	65.0	40.0	40.0	40.0	58.0	45.0	40.0
	保持时间(小时)		3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0	3.0	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	升温速度(℃/分钟)		0.30	0.30	0.30	0.30	0.12	0.12	0.10	0.10	0.20	0.33	0.37	0.30	-	-	-	0.25	0.17	-
	平均反应温度(℃)		50.4	50.4	47.7	50.5	49.8	49.8	36.8	36.8	41.9	57.5	56.3	47.7	40.0	40.0	40.0	52.6	44.3	40.0
组成	缩醛基量(摩尔%)		68.2	70.0	67.5	67.1	69.8	70.0	69.6	69.6	67.8	67.8	70.0	67.5	66.5	66.2	62.0	62.2	66.5	55.9
	乙酰基量(摩尔%)		0.9	1.0	1.0	4.0	2.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.5	1.6	1.6	2.0	11.9
	羟基量(摩尔%)		30.9	29.0	31.5	28.9	28.2	29.0	29.4	29.1	31.2	31.2	29.0	31.5	31.5	32.3	36.4	36.2	31.5	32.2
物性	三序列的羟基结构单元的比例		0.27	0.26	0.24	0.24	0.29	0.29	0.24	0.24	0.25	0.29	0.26	0.23	0.21	0.21	0.22	0.24	0.21	0.21
	重均分子量(Mw)		356522	349870	352322	568489	251192	340860	342212	310831	349830	348392	348970	363198	361219	719875	212345	209823	361219	359879
	数均分子量(Mn)		134366	127428	131463	215928	93561	130992	129321	100335	130432	131432	127654	131013	129935	253477	63198	64561	129935	126998
	分子量分布(Mw/Mn)		2.65	2.75	2.68	2.63	2.68	2.60	2.65	3.10	2.68	2.65	2.73	2.77	2.78	2.84	3.36	3.25	2.78	2.83
	5质量%粘度(mPa·s)		99	64	77	530	40	230	85	48	81	140	98	73	71	720	20	25	71	76
评价	片材耐蚀性	溶出率(%)	1.8	2.1	2.6	1.8	2.7	1.2	2.6	2.8	2.3	1.6	2.1	2.9	3.3	3.1	4.5	2.9	3.3	4.1
		判定	AA	A	B	AA	B	AA	B	B	A	AA	A	B	C	C	C	B	C	C
	浆料经时粘度稳定性	粘度变化率(%)	450	372	410	580	312	510	410	390	440	501	435	390	402	718	1180	201	410	407
		判定	A	AA	A	B	AA	B	A	AA	A	B	A	AA	A	C	AA	AA	A	A
	拉伸强度	断裂点应力(MPa)	30.2	28.2	30.4	33.3	26.2	32.5	30.4	30	30.6	32.1	31	30.1	30.7	32.1	23.2	24.6	30.6	24.2
		判定	A	B	A	AA	B	AA	A	B	A	AA	A	A	A	AA	C	C	A	C

[0238] 产业上的可利用性

[0239] 根据本发明,能够提供一种聚乙烯醇缩醛树脂,其特别是在用作陶瓷生片用的粘

结剂时能够得到片材耐蚀性和拉伸强度优异的陶瓷生片,能够制作不易发生电特性降低、不良率的变差、且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。

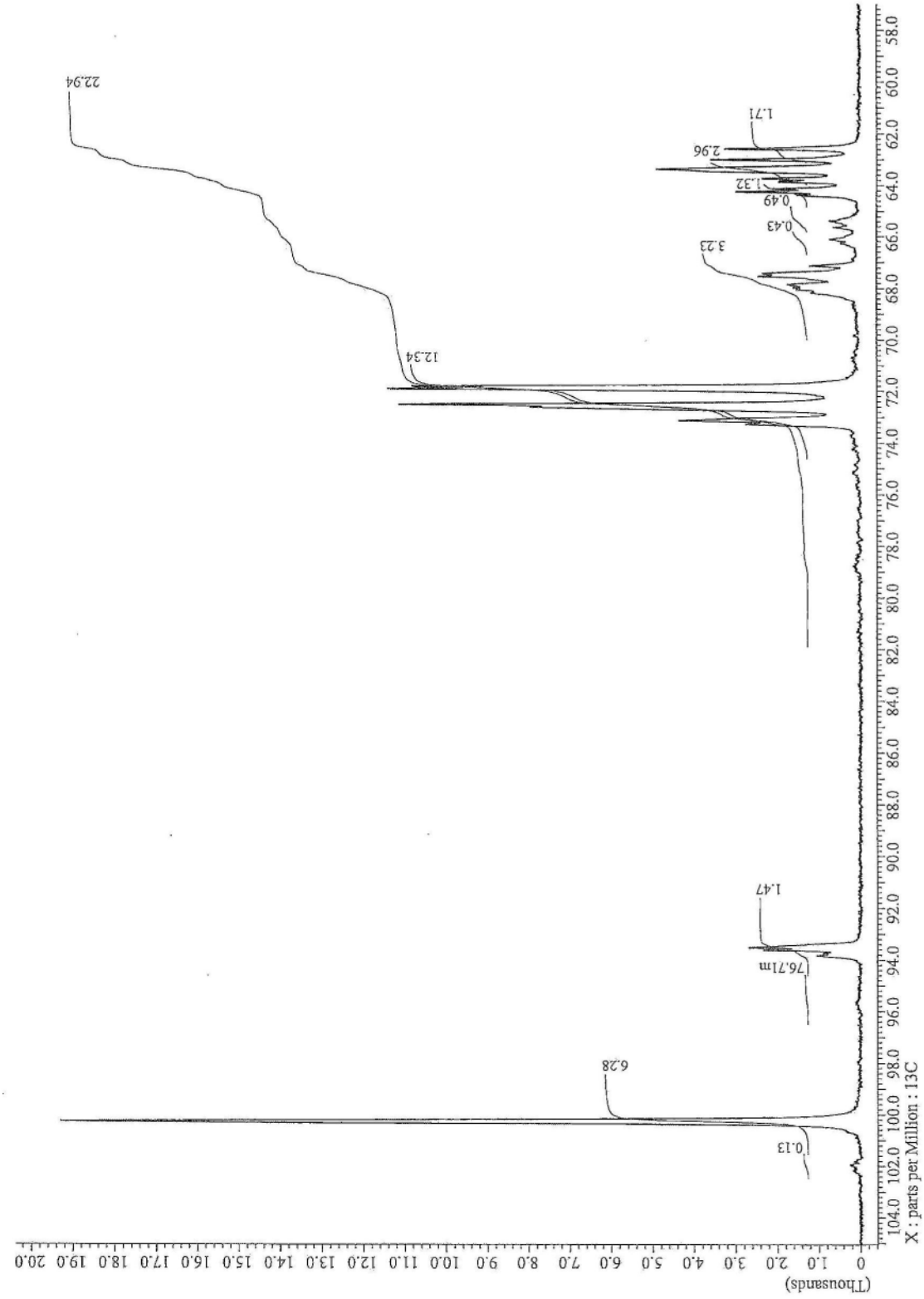

22.94
12.34
6.28
3.23
2.96
1.71
1.47
1.32
0.49
0.43
0.13
76.71m
(Thousands)
X : parts per Million : 13C

图1