

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年6月13日(13.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/122521 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 16/38* (2006.01)    *C08L 29/14* (2006.01)  
*C08F 8/28* (2006.01)    *H01G 4/30* (2006.01)  
*C08K 3/013* (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043382
- (22) 国際出願日: 2023年12月5日(05.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2022-194410 2022年12月5日(05.12.2022) JP  
 特願 2023-027484 2023年2月24日(24.02.2023) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大東 裕司 (OOHIGASHI, Yuuji); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 前田

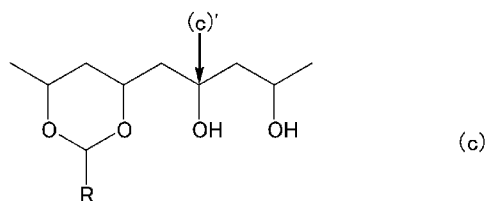
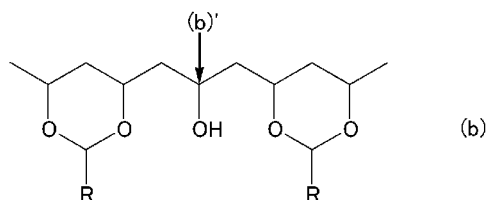
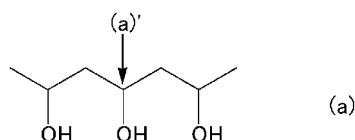
貴之(MAEDA, Takayuki); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 竹中 啓祐(TAKENAKA, Keisuke); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 織田 剛史(ODA, Tsuyoshi); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 太田 綾子(OOTA, Ayako); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 吉田 春香(YOSHIDA, Haruka);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

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) Title: POLYVINYL ACETAL RESIN

(54) 発明の名称: ポリビニルアセタール樹脂



(57) Abstract: The present invention provides a polyvinyl acetal resin which especially enables the achievement of a ceramic green sheet that has excellent sheet attack resistance and excellent tensile strength if used as a binder for the ceramic green sheet, and which enables the production of a multilayer ceramic capacitor that is not susceptible to deterioration of the electrical characteristics and fraction defective, thereby having excellent reliability. The present invention provides a polyvinyl acetal resin which has a weight average molecular weight of 230,000 or more, wherein the ratio of the peak integral value of the methine C atom in a triad unit (a)' represented by formula (a) to the sum of the peak integral values of the methine C atoms in triad units (a)', (b)' and (c)' respectively represented by formula (a), formula (b) and formula (c) is 0.22 or more as determined by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) measurement. In formula (b) and formula (c), each R independently represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms.



WO 2024/122521 A1

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に耐シートアタック性及び引張強度に優れるセラミックグリーンシートを得ることができ、電気特性低下や不良率の悪化が生じにくく、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供する。本発明は、 $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴) 測定によって得られる、下記式 (a)、下記式 (b) 及び下記式 (c) で表される3連子ユニットの (a)'、(b)'、(c)' に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する下記式 (a) で表される3連子ユニットの (a)' に示すメチンC原子のピーク積分値の割合が0.22以上であり、重量平均分子量が230000以上である、ポリビニルアセタール樹脂である。下記式 (b) 及び下記式 (c) におけるRは、それぞれ独立して、水素又は炭素数1以上20以下の炭化水素基である。

## 明 細 書

発明の名称：ポリビニルアセタール樹脂

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアセタール樹脂に関する。

### 背景技術

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

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

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

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

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

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

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

[0004] これに対して、特許文献1では、メチルエチルケトン及び／又はトルエンとエタノールとの1：1混合溶剤に溶解して5重量%溶液としたポリビニルアセタール樹脂溶液を、目開き5 $\mu$ mのフィルタを用い、濾過温度25 $^{\circ}$ C、濾過圧10mmHgの条件で濾過したときの濾過流量の低下率が10%未満であるポリビニルアセタール樹脂が提案されている。また、特許文献2には、IR吸収スペクトルにおける波数3100~3700 $\text{cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの波数A( $\text{cm}^{-1}$ )、及び、水酸基量(モル%)を特定範囲に制御するポリビニルアセタール樹脂が提案されている。

このようなポリビニルアセタール樹脂を用いることで、有機溶剤に溶解した場合に未溶解物が少なく、濾過時間を短縮できることにより、生産性を向上させることができるとされている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-325342号公報  
特許文献2：国際公開第2021/060499号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1に記載のポリビニルアセタール樹脂を用いた場合、得られるセラミックグリーンシートの耐シートアタック性及び引張強度が不十分なものになるという問題があった。また、特許文献2に記載のポリビニルアセタール樹脂を用いた場合も、得られるセラミックグリーンシートの耐シートアタック性に改善の余地があった。なお、セラミックグリーンシー

トの薄層化に伴い、耐シートアタック性、引張強度が不十分であると、シート欠陥が発生し、積層セラミックコンデンサの電気特性低下や不良率悪化の要因となることがある。

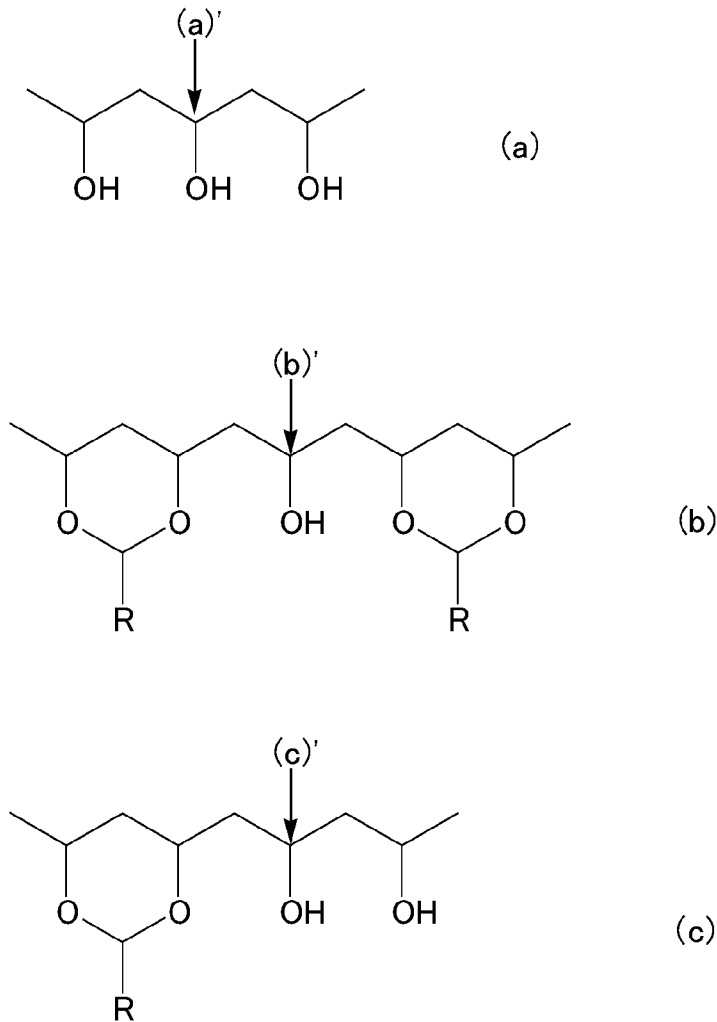
[0007] 本発明は、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に耐シートアタック性及び引張強度に優れるセラミックグリーンシートを得ることができるポリビニルアセタール樹脂を提供することを目的とする。その結果、積層セラミックコンデンサの電気特性低下や不良率の悪化が生じにくくなり、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサの作製につながる。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本開示(1)は、 $^{13}\text{C}$ -NMR(核磁気共鳴)測定によって得られる、下記式(a)、下記式(b)及び下記式(c)で表される3連子ユニットの(a)'、(b)'、(c)'に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する下記式(a)で表される3連子ユニットの(a)'に示すメチンC原子のピーク積分値の割合が0.22以上であり、重量平均分子量が230000以上である、ポリビニルアセタール樹脂である。

[0009]

[化1]



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

[0010] 本開示 (2) は、 $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴) 測定によって得られる、上記式 (a)、上記式 (b) 及び上記式 (c) で表される 3 連子ユニットの (a)'、(b)'、(c)' に示すメチン C 原子のピーク積分値の合計に対する下記式 (a) で表される 3 連子ユニットの (a)' に示すメチン C 原子のピーク積分値の割合が 0.23 以上である、本開示 (1) に記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示 (3) は、エタノールとトルエンとの 1 : 1 混合溶剤に溶解した 5 質量% 溶液を、溶液温度が 20°C の条件で B 型粘度計を用いて測定した場合の

溶液粘度が30 mPa・s以上、600 mPa・s以下である本開示（1）又は（2）に記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（4）は、水酸基量が23モル%以上、40モル%以下である、本開示（1）～（3）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（5）は、アセチル基量が0.1モル%以上、5モル%以下である、本開示（1）～（4）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（6）は、分子量分布が2.75以下である、本開示（1）～（5）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（7）は、セラミックグリーンシートに用いられる、本開示（1）～（6）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂である。

本開示（8）は、本開示（1）～（7）の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂と、有機溶剤と、セラミック粉末とを含有する、セラミックグリーンシート用スラリー組成物である。

本開示（9）は、本開示（8）に記載のセラミックグリーンシート用スラリー組成物を用いて得られるセラミックグリーンシートである。

本開示（10）は、本開示（9）に記載のセラミックグリーンシートを用いて得られる積層セラミックコンデンサである。

以下に本発明を詳述する。

- [0011] 本発明者らは、鋭意検討の結果、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定した上記式（a）、上記式（b）及び上記式（c）で表される3連子ユニットの（a）'、（b）'、（c）'に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する上記式（a）で表される3連子ユニットの（a）'に示すメチンC原子のピーク積分値の割合（水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合）、及び、重量平均分子量が特定の関係を満たすポリビニルアセタール樹脂を用いて得られるセラミックグリーンシートは、耐シートアタック性及び引張強度に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。
- また、本発明のポリビニルアセタール樹脂は、セラミックグリーンシート用スラリー組成物とした場合に、経時でのスラリー粘度の上昇を防止して、生

産性を向上できるという効果も得ることが可能となる。

[0012] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定した水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合が0.22以上である。上記範囲とすることで、耐シートアタック性を向上することができる。また、上記水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合は、0.23以上であることが好ましい。

上記水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合は、より好ましい下限が0.24、さらに好ましい下限が0.25、好ましい上限が0.32、より好ましい上限が0.30である。すなわち、上記水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合は0.23~0.32が好ましく、0.24~0.32がより好ましく、0.25~0.30がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、水酸基による水素結合性が向上し、本発明のポリビニルアセタール樹脂を用いて作製したセラミックグリーンシートは有機溶剤への溶解性を低くすることができるため耐シートアタック性が良好になり、上記上限値以下であればポリビニルアセタール樹脂の有機溶剤への溶解性を低くしすぎることなく溶液作製等のハンドリング性が良好になる。

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

[0013] 上記水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合は、上記式(a)、上記式(b)及び上記式(c)で表される3連子ユニットの(a)'、(b)'、(c)'に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する上記式(a)で表される3連子ユニットの(a)'に示すメチンC原子のピーク積分値の合計の割合であり、 $^{13}\text{C}$ -NMRによって測定することができる。

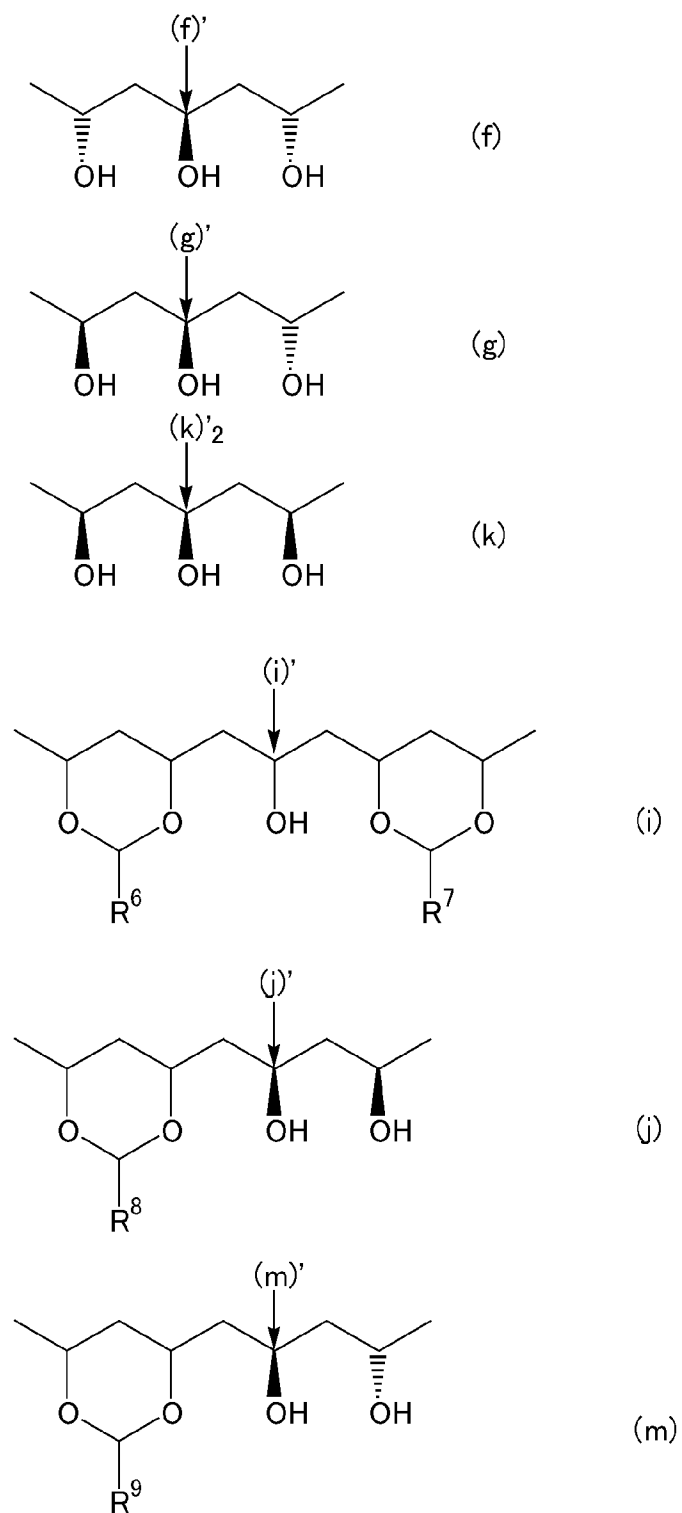
[0014] 上記式(a)、上記式(b)及び上記式(c)で表される3連子ユニットの

(a)'、(b)'、(c)' に示すメチンC原子のピーク積分値の合計 [  $I(a)' + I(b)' + I(c)'$  ] は、 $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴) 測定によって得られた $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおける下記 (f) 式で表される3連子ユニットの (f)' の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を  $I(f)'$ 、下記 (g) 式で表される3連子ユニットの (g)' の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を  $I(g)'$ 、下記 (k) 式で表される3連子ユニットの (k)'<sub>2</sub> の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を  $I(k)'_2$ 、下記 (i) 式で表される3連子ユニットの (i)' の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を  $I(i)'$ 、下記 (j) 式で表される3連子ユニットの (j)' の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を  $I(j)'$  及び、下記 (m) 式で表される3連子ユニットの (m)' の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を  $I(m)'$  としたとき、これらの合計、即ち下記式 (4) で算出することができる。

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

[0015]

[化2]



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

[0016] 上記式 (a) で表される 3 連子ユニットの (a)' に示すメチン C 原子のピ

ーク積分値  $I(a)'$  は、 $^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴）測定によって得られた $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおける上記（f）式で表される3連子ユニットの（f）'の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を $I(f)'$ 、上記（g）式で表される3連子ユニットの（g）'の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を $I(g)'$ 、上記（k）式で表される3連子ユニットの（k）'<sub>2</sub>の位置のメチンC原子が帰属するピークの積分値を $I(k)'$ <sub>2</sub>としたとき、これらの合計、即ち下記式（5）で算出することができる。

$$I(a)' = I(f)' + I(g)' + I(k)'\subscript{2} \quad (5)$$

[0017] 上記式（a）、上記式（b）及び上記式（c）で表される3連子ユニットの（a）'、（b）'、（c）'に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する上記式（a）で表される3連子ユニットの（a）'に示すメチンC原子のピーク積分値の割合  $[I(a)' / (I(a)' + I(b)' + I(c)')]$  は、下記式（6）で算出することができる。

$$I(a)' / (I(a)' + I(b)' + I(c)') = (I(f)' + I(g)' + I(k)'\subscript{2}) / (I(f)' + I(g)' + I(k)'\subscript{2} + I(i)' + I(j)' + I(m)') \quad (6)$$

[0018]  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、上記 $I(f)'$ は64.0~64.8 ppmの区間のピーク積分値であり、上記 $I(g)'$ は65.8~66.7 ppmの区間のピーク積分値である。

また、 $I(i)'$ は61.5~63.1 ppmの区間のピーク積分値であり、 $I(j)'$ は64.8~65.8 ppmの区間のピーク積分値であり、 $I(m)'$ は63.1~64.0 ppmの区間のピーク積分値である。

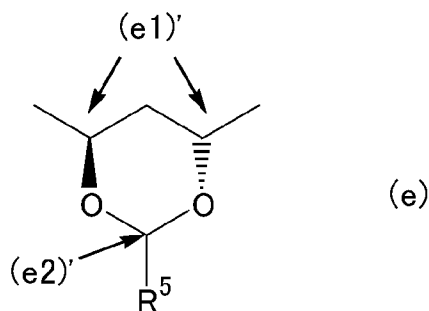
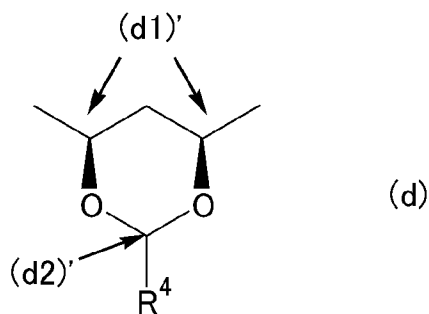
上記 $I(k)'\subscript{2}$ は66.7~70.5 ppmの区間のピークに基づくものであるが、一部他の構造のピークと重複するため、他のピークとの差分により算出することができる。上記 $I(k)'\subscript{2}$ は、例えば、下記構造単位（e）の（e1）'の位置のメチンC原子が帰属するピークも66.7~70.5 ppmの区間に存在するため、下記式（7）を用いてピーク積分値を算出する

ことができる。

ここで、 $I(t)$  は 66.7 ~ 70.5 ppm の区間のピーク積分値であり、 $I(d1)'$  は構造単位 (d) の (d1)' の位置のメソ型を有する 6 員のアセタール環のアセタール部分のメチン C 原子が帰属する 98.5 ~ 101.5 ppm の区間のピーク積分値であり、 $I(e1)'$  は、構造単位 (e) の (e1)' の位置のラセモ型を有する 6 員のアセタール環のアセタール部分のメチン C 原子が帰属する 91.5 ~ 94.5 ppm の区間のピーク積分値であり、 $I(d2)'$  は、構造単位 (d) の (d2)' の位置つまりメソ型を有する 6 員のアセタール環の主鎖のメチン C 原子が帰属する 71.0 ~ 74.6 ppm の区間のピーク積分値であり、 $I(e2)'$  は、構造単位 (e) の (e2)' の位置のラセモ型を有する 6 員のアセタール環の主鎖のメチン C 原子が帰属する 66.7 ~ 70.5 ppm の区間のピーク積分値である。

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

[0019] [化3]



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

[0020] 上記水酸基を有する構成単位の 3 連鎖からなる 3 連子ユニットのピーク積分値の割合は、例えば、原料ポリビニルアルコール樹脂のケン化度、アルデヒド種、アセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、アセチル基量を適宜設定することで調整することができる。具体的にはアセタール化反応の熟成温度（保持温度）が、 $45^{\circ}\text{C}$  以上であることが好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$  以上であることがより好ましい。上記反応温度とすることで、水酸基を有する構成単位の 3 連鎖からなる 3 連子ユニットのピーク積分値の割合を増やすことができ、本願発明に規定する水酸基を有する構成単位の 3 連鎖からなる 3 連子ユニットのピーク積分値の割合を充足しやすくなる。

[0021] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、エタノールとトルエンとの 1 : 1 混合溶剤に溶解した 5 質量% 溶液を、溶液温度が  $20^{\circ}\text{C}$  の条件で B 型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度が  $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上、 $600\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下であることが好ましい。

引張強度を良くすることができる点から、上記粘度は  $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上、さらに好ましくは  $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上、特に好ましくは  $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上である。セラミックスラリー組成物の粘度安定性を良くすることができる点から  $600\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下、さらに好ましくは  $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下、特に好ましくは  $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下である。すなわち、上記粘度は  $30\sim 600\text{ mPa}\cdot\text{s}$  が好ましく、 $50\sim 400\text{ mPa}\cdot\text{s}$  がさらに好ましく、 $60\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$  が特に好ましい。

上記 B 型粘度計としては、例えば、東機産業社製、TVB-10 形粘度計を用いることができる。また、粘度測定の際のローターや回転数は、溶液粘度によって適宜調整して測定することが好ましく、例えば、回転数  $0.3\sim 100\text{ rpm}$  の範囲で、SPINDLE No. M1~M4 を用いて測定することが好ましい。

[0022] 上記粘度は、例えば、原料ポリビニルアルコール樹脂のケン化度や平均重合度、アセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、アセチル基量、重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布等を適宜設定することで調整することができる。

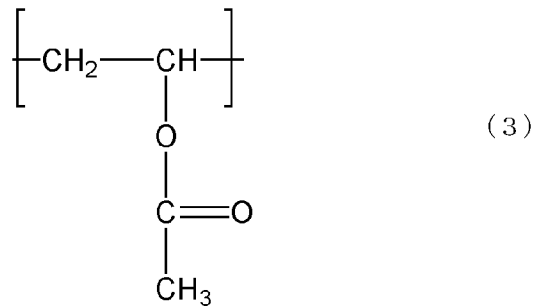
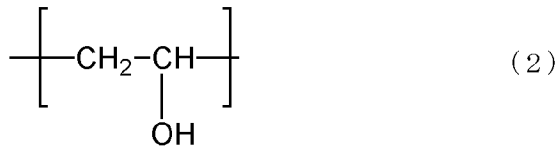
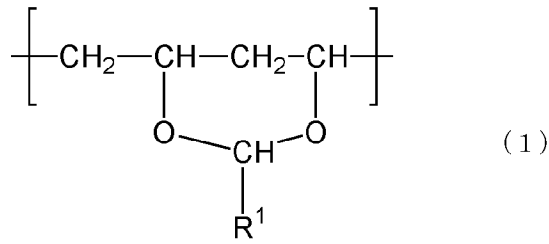
具体的にはアセタール化反応における熟成温度（保持温度）が、45℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがさらに好ましく、75℃以下であることが好ましく、72℃以下であることがさらに好ましい。すなわち、上記保持温度は45～75℃が好ましく、50～72℃がさらに好ましい。

上記保持温度とすることで、水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合を調整しやすく、本願発明に規定する粘度を充足しやすくなる。

[0023] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、下記式（1）で表されるアセタール基を有する構成単位、下記式（2）で表される水酸基を有する構成単位、下記式（3）で表されるアセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。

[0024]

[化4]



上記式（１）中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

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

[0026] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式（１）で表されるアセタール基を有する構成単位の含有量（以下、「アセタール基量」ともいう）の好ましい下限は５５モル％、好ましい上限は７５モル％である。  
上記アセタール基量が５５モル％以上であると、有機溶剤への溶解性を向上させることができる。上記アセタール基量が７５モル％以下であると、引張強度に優れたポリビニルアセタール樹脂とすることができる。

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

上記アセタール基量は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定することができる。

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

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

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

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

上記水酸基量は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定することができる。

[0028] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式(3)で表されるアセチル基を有する構成単位の含有量(以下、「アセチル基量」ともいう)の好ましい下限は0.1モル%、好ましい上限は5モル%である。

上記アセチル基量が0.1モル%以上であると、ポリビニルアセタール樹脂中の水酸基の分子内及び分子間の水素結合によるセラミックグリーンシート用スラリー組成物の高粘度化を抑制することができる。上記アセチル基量が5モル%以下であると、ポリビニルアセタール樹脂の柔軟性が上がりすぎる

ことなく、ハンドリング性を向上させることができる。

上記アセチル基量は、より好ましい下限が0.3モル%、さらに好ましい下限が0.5モル%、より好ましい上限が4モル%、さらに好ましい上限が3モル%、特に好ましい上限が2モル%である。すなわち、上記アセチル基量は0.1~5モル%が好ましく、0.3~4モル%がより好ましく、0.5~3モル%がさらに好ましく、0.5~2モル%が特に好ましい。

上記アセチル基量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。

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

上記重量平均分子量は、好ましい下限が270000、より好ましい下限が290000、好ましい上限が700000、より好ましい上限が450000である。すなわち、上記重量平均分子量は270000~700000が好ましく、290000~450000がより好ましい。

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

[0030] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) である分子量分布の好ましい下限が2.2、より好ましい下限が2.3、好ましい上限が2.75、より好ましい上限が2.73、さらに好ましい上限が2.7である。すなわち、上記  $M_w/M_n$  は2.2~2.75が好ましく、2.3~2.73がより好ましく、2.3~2.7がさらに好ましい。

上記  $M_w$ 、 $M_n$  は例えば、適切な標準 (例えば、ポリスチレン標準) を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定することができる。上記  $M_w$ 、 $M_n$  を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、TSK gel SuperHZM-H等が挙げられる。

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

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

[0032] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、通常、ポリビニルアルコール樹脂をアセタール化することにより製造することができる。

[0033] 上記ポリビニルアルコール樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系樹脂をアルカリ、酸、アンモニア水等によりけん化することにより製造された樹脂等の従来公知のポリビニルアルコール樹脂を用いることができる。

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

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

[0034] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、ケン化度が70モル%以上99.5モル%以下であることが好ましく、95モル%以上99.3モル%以下であることがより好ましい。すなわち、上記ケン化度は70~99.5モル%が好ましく、95~99.3モル%がより好ましい。

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

[0035] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、単一種のものを用いてもよく、複数種のものを用いてもよい。上記複数種のポリビニルアルコール樹脂を用いることにより、上記粘度を所定の範囲としやすく、経時の粘度安定性に優れるセラミックグリーンシート用スラリー組成物を作製することができる。

[0036] 上記アセタール化は、水溶剤中、水と水との相溶性のある有機溶剤との混合溶剤中、あるいは有機溶剤中で行うことが好ましい。

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

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

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

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

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

上記ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等が挙げられる。

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

上記エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エ

チレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

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

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

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

[0037] 上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

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

[0038] 上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数1～10の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセタール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド等が挙げられる。

上記脂肪族アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド

、2-エチルヘキシルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、アミルアルデヒド等が挙げられる。

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

これらのアルデヒドは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルデヒドとしては、なかでも、アセタール化反応性に優れ、生成する樹脂に十分な内部可塑効果をもたらし、結果として良好な柔軟性を付与することができるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、n-ノニルアルデヒドが好ましい。また、耐衝撃性及び金属との接着性に特に優れる接着剤組成物を得られることから、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドがより好ましい。

[0039] 上記アルデヒドの添加量としては、目的とするポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量にあわせて適宜設定することができる。特に、ポリビニルアルコール100モル%に対して、好ましくは55モル%以上95モル%以下、より好ましくは60モル%以上90モル%以下とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。すなわち、上記アルデヒドの添加量は55~95モル%が好ましく、60~90モル%がより好ましい。

また、上記アルデヒドを添加する際の温度（アルデヒド投入温度）は、0℃以上が好ましく、10℃以上がさらに好ましく、38℃以下が好ましく、35℃以下であることがさらに好ましい。すなわち、上記アルデヒド投入温度は0~38℃が好ましく、10~35℃がさらに好ましい。

上記アルデヒド投入温度とすることで、上記ポリビニルアセタール樹脂にお

ける水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度を所定の範囲とすることができる。

[0040] 上記アセタール化反応は、所定の昇温速度で昇温を行った後、一定時間、温度を保持して行うことが好ましい。

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

また、上記昇温速度は0.01℃/分以上、2℃/分以下であることが好ましく、0.1℃/分以上、1℃/分以下であることがより好ましい。すなわち、上記昇温速度は0.01～2℃/分が好ましく、0.1～1℃/分がより好ましい。

なお、アセタール化反応の開始（アルデヒドの添加）から、昇温開始までの時間（昇温開始時間）は、10分以上、100分以下であることが好ましく、20分以上、80分以下であることがより好ましい。すなわち、上記昇温開始時間は10～100分が好ましく、20～80分がより好ましい。

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

[0041] 上記アセタール化反応における保持時間は、0.1時間以上、7時間以下であることが好ましく、0.5時間以上、5時間以下であることがより好ましい。すなわち、上記保持時間は0.1～7時間が好ましく、0.5～5時間がより好ましい。上記保持時間とすることで、上記ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度を所定の範囲とすることができる。

上記アセタール化反応における保持温度は、45℃以上、75℃以下であることが好ましく、50℃以上、72℃以下であることがより好ましく、59℃以上、71℃以下であることがさらに好ましい。すなわち、上記保持温度

は45～75℃が好ましく、50～72℃がより好ましく、59～71℃がさらに好ましい。上記保持温度とすることで、ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度を所定の範囲とすることができる。

なお、上記アセタール化反応における昇温時間と保持時間の合計時間は、4時間以上、15時間以下であることが好ましく、4.5時間以上、12時間以下であることがより好ましい。すなわち、上記合計時間は4～15時間が好ましく、4.5～12時間がより好ましい。

[0042] 上記アセタール化反応における平均反応温度は、41℃以上、60℃以下であることが好ましく、45℃以上、55℃以下であることがより好ましい。すなわち、上記平均反応温度は41～60℃が好ましく、45～55℃がより好ましい。上記平均反応温度とすることで、ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合、粘度を所定の範囲とすることができる。なお、上記平均反応温度は、上記アセタール化反応の各工程において「温度×時間」を算出し、その合計値を合計時間で割ったものである。

[0043] 本発明のポリビニルアセタール樹脂に有機溶剤、セラミック粉末を混合することでセラミックグリーンシート用スラリー組成物を作製することができる。

[0044] 上記有機溶剤としては特に限定されず、例えば、上記ポリビニルアセタール樹脂を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。更に、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ペント酸メチル、ペント酸エチル、ペント酸ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酪酸2-エチルヘキシル等

のエステル類等が挙げられる。また、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ブチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、テルピネオールアセテート、ジヒドロテルピネオールアセテート等が挙げられる。特に、アルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素類及びこれらの混合溶剤が塗工性、乾燥性の面から見て好ましい。なかでも、エタノールとトルエンの混合溶剤やメチルエチルケトンとトルエンの混合溶剤がより好ましい。

[0045] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物中の上記有機溶剤の含有量は、用いられるポリビニルアセタール樹脂の種類等によって設定されるものであって、特に限定されるものではないが、あまり少ないと、混練に必要な溶解性を発揮しにくい。また、あまり多いと、セラミックグリーンシート用スラリー組成物の粘度が低くなり過ぎてセラミックグリーンシートを作製する際のハンドリング性が悪くなることがある。このため、有機溶剤の含有量は、好ましくは20重量%以上80重量%以下である。すなわち、上記有機溶剤の含有量は20～80重量%が好ましい。

[0046] 上記セラミック粉末としては、セラミックの製造に使用される金属又は非金属の酸化物もしくは非酸化物の粉末が挙げられる。また、これらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独又は混合して使用しても差し支えない。なお、金属の酸化物又は非酸化物の構成元素はカチオン又はアニオンともに単元素でも複数の元素から成り立っていてもよく、更に酸化物又は非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含んでいてもよい。具体的には、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。

また、通常複酸化物と称される複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{PbT}$

$iO_3$ 、 $BaTiO_3$ 等が挙げられる。スピネル型構造をとるものとして $MgAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $CoAl_2O_4$ 、 $NiAl_2O_4$ 、 $MgFe_2O_4$ 等が挙げられる。イルメナイト型構造をとるものとしては $MgTiO_3$ 、 $MnTiO_3$ 、 $FeTiO_3$ 等が挙げられる。ガーネット型構造をとるものとしては $GdGa_5O_{12}$ 、 $Y_6Fe_5O_{12}$ 等が挙げられる。このなかでも、本願の変性ポリビニルアセタール樹脂は、 $BaTiO_3$ の粉末と混合したセラミックグリーンシートに対し、高い特性を示す。

[0047] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物は、可塑剤を含有していてもよい。可塑剤を添加することで、得られるセラミックグリーンシートの機械的強度、及び、柔軟性を大幅に向上させることができる。

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

[0048] 上記セラミック粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、例えば、薄層セラミックグリーンシート（厚さ $5\mu m$ 以下）の作製用としては、 $0.5\mu m$ 以下であることが好ましい。

[0049] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物において、上記可塑剤の含有量は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対する好ましい下限が7重量部、より好ましい下限が8.5重量部、好ましい上限が40重量部、より好ましい上限が30重量部である。すなわち、上記可塑剤の含有量は7~40重量部が好ましく、8.5~30重量部がより好ましい。

[0050] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のポリビニルアセタール樹脂以外のポリビニルアセター

ル樹脂や、アクリル樹脂、エチルセルロース等の他の樹脂を含有していてもよい。このような場合、全バインダー樹脂に対する本発明のポリビニルアセタール樹脂の含有量が50重量%以上であることが好ましい。

[0051] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物には、必要に応じて、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、充填剤、離型剤等を適宜添加してもよく、場合によってはアクリル樹脂やウレタン樹脂等の他樹脂を少量添加してもよい。

[0052] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、本発明のポリビニルアセタール樹脂、有機溶剤、セラミック粉末及び必要に応じて添加する各種添加剤をボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法等が挙げられる。

[0053] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を塗工した後、加熱し乾燥させることでセラミックグリーンシートが得られる。

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

[0054] 上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を塗工する場合の方法としては、特に限定されず、例えば、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等の方法が挙げられる。なお、その他の具体的な方法については、従来公知の方法を用いることができる。

[0055] 上記セラミック電子部品としては特に限定されず、例えば、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、キャパシタ、圧電アクチュエータ、積層バリスタ、積層サーミスタ、EMIフィルタ、窒化アルミニウム多層基板、アルミナ多層基板等が挙げられる。このような積層セラミックコンデンサもまた本発明の1つである。

[0056] 上記セラミック電子部品の製造方法では、上記セラミックグリーンシートの

表面に電極層用ペーストを塗工する工程を行う。

電極層用ペーストとしては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂やエチルセルロース、アクリル樹脂等をバインダー樹脂として有機溶剤に溶解し、導電粉末等を分散させることで得ることができる。これらの樹脂は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。ポリビニルアセタール樹脂を含有する電極層用ペーストは、加熱圧着工程において、セラミックグリーンシートに優れた接着性を示すので好ましい。

[0057] 上記セラミック電子部品の製造方法では、上述した、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを作製した後、同様にして作製した電極層が形成されたセラミックグリーンシートを積層し加熱圧着して得られた積層体を脱脂、焼成することで、シートアタックやクラック等の問題が解決された積層セラミック電子部品が得られる。

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

### 発明の効果

[0058] 本発明によれば、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に耐シートアタック性及び引張強度に優れるセラミックグリーンシートを得ることができ、電気特性低下や不良率の悪化が生じにくく、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0059] [図1]実施例6で得られたポリビニルアセタール樹脂について、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行い、水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合を測定した場合の測定データである。

### 発明を実施するための形態

[0060] 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。

[0061] (実施例1)

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1,750、ケン化度 99.1 モル %） 210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 20℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 200 g と *n*-ブチルアルデヒド 115 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。*n*-ブチルアルデヒドの添加から 60 分経過後、昇温速度 0.3℃/分で昇温させ（昇温時間 150 分）、65℃で、3 時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0062]（実施例 2）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1,750、ケン化度 99.1 モル %、第 1 の PVA） 193 g とポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 800、ケン化度 98.4 モル %、第 2 の PVA） 17 g に純水 3000 g を加え、90℃で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 20℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 200 g と *n*-ブチルアルデヒド 120 g とを添加し、*n*-ブチルアルデヒドの添加から 60 分経過後、昇温速度 0.3℃/分で昇温させ（昇温時間 150 分）、65℃で、3 時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0063]（実施例 3）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1,700、ケン化度 99.0 モル %） 210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 20℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 200 g と *n*-ブチルアルデヒド 115 g とを添加し、*n*-ブチルアルデヒドの添加から 60 分経過後、昇温速度 0.30℃/分で昇温させ（昇温時間 150 分）、65℃で、2 時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0064]（実施例 4）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 2, 500、ケン化度 96.0 モル %）210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 20℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 200 g と n-ブチルアルデヒド 115 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。n-ブチルアルデヒドの添加から 30 分経過後、昇温速度 0.3℃/分で昇温させ（昇温時間 150 分）、65℃で、2 時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0065]（実施例 5）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1, 000、ケン化度 98.0 モル %）210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 20℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 200 g と n-ブチルアルデヒド 120 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。n-ブチルアルデヒドの添加から 30 分経過後、昇温速度 0.12℃/分で昇温させ（昇温時間 390 分）、65℃で、3 時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0066]（実施例 6）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1, 700、ケン化度 99.0 モル %）210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 20℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 200 g と n-ブチルアルデヒド 120 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。n-ブチルアルデヒドの添加から 30 分経過後、昇温速度 0.12℃/分で昇温させ（昇温時間 390 分）、65℃で、3 時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0067]（実施例 7）

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1, 700、ケン化度 99.0 モル

%) 210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を30℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200 g と n-ブチルアルデヒド120 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過後、昇温速度0.10℃/分で昇温させ(昇温時間260分)、55℃で、3時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0068] (実施例8)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度1,700、ケン化度99.0モル%、第1のPVA)147 g とポリビニルアルコール樹脂(平均重合度800、ケン化度98.4モル%、第2のPVA)63 g に純水3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を30℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200 g と n-ブチルアルデヒド120 g とを添加し、n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過後、昇温速度0.10℃/分で昇温させ(昇温時間260分)、55℃で、3時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0069] (実施例9)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度1,700、ケン化度99.0モル%)210 g に純水3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を20℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200 g と n-ブチルアルデヒド115 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過後、昇温速度0.20℃/分で昇温させ(昇温時間150分)、50℃で、5時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0070] (実施例10)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度1,700、ケン化度99.0モル

%) 210 g に純水 3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を20℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200 g と *n*-ブチルアルデヒド115 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。*n*-ブチルアルデヒドの添加から30分経過後、昇温速度0.33℃/分で昇温させ(昇温時間150分)、70℃で、3時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0071] (実施例11)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度1,700、ケン化度99.0モル%) 210 g に純水3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を10℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200 g と *n*-ブチルアルデヒド120 g とを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。*n*-ブチルアルデヒドの添加から30分経過後、昇温速度0.37℃/分で昇温させ(昇温時間150分)、65℃で、3時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0072] (実施例12)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度1,700、ケン化度99.0モル%) 210 g に純水3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を20℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200 g と *n*-ブチルアルデヒド115 g とを添加し、*n*-ブチルアルデヒドの添加から60分経過後、昇温速度0.30℃/分で昇温させ(昇温時間150分)、65℃で、1.5時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0073] (比較例1)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度1,700、ケン化度98.0モル%) 300 g に純水3000 g を加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた

。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200gとn-ブチルアルデヒド160gとを添加し、n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過した後、40℃で、3時間保持してアセタール化反応を行い、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0074] (比較例2)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度3,000、ケン化度98.5モル%)300gに純水3100gを加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200gとn-ブチルアルデヒド160gとを添加し、n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過した後、40℃で、3時間保持してアセタール化反応を行い、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0075] (比較例3)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度800、ケン化度98.4モル%)300gに純水3100gを加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200gとn-ブチルアルデヒド150gとを添加し、n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過した後、40℃で、3時間保持してアセタール化反応を行い、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0076] (比較例4)

ポリビニルアルコール樹脂(平均重合度800、ケン化度98.4モル%)300gに純水3100gを加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を20℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200gとn-ブチルアルデヒド145gとを添加し、n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過した後、昇温速度0.25℃/分で昇温させ(昇温時間150分)、58℃で、3時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常

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

[0077] (比較例5)

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度1,700、ケン化度98.0モル%）210gに純水3000gを加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200gとn-ブチルアルデヒド110gとを添加し、ポリビニルアセタール樹脂を沈殿させた。n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過後、昇温速度0.17℃/分で昇温させ（昇温時間30分）、45℃で、3時間保持してアセタール化反応を行った後、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0078] (比較例6)

ポリビニルアルコール樹脂（平均重合度1,800、ケン化度88.1モル%）300gに純水3000gを加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸200gとn-ブチルアルデヒド110gとを添加し、n-ブチルアルデヒドの添加から30分経過した後、40℃で、3時間保持してアセタール化反応を行い、反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0079] (評価)

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

[0080] (1) ポリビニルアセタール樹脂の評価

(1-1) アセタール基量、水酸基量、アセチル基量

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

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-D<sub>6</sub>中に1.6重量%

になるように溶解し、測定溶液とした。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定は $80^\circ\text{C}$ で実施した。

[0081] (1-2) ポリビニルアセタール樹脂における水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合(3連鎖の水酸基構成単位の割合)

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

得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO- $\text{D}_6$ 中に12重量%になるように溶解し、測定溶液とした。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定は $80^\circ\text{C}$ で実施した。

なお、実施例6で得られたポリビニルアセタール樹脂について、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行い、上記水酸基を有する構成単位の3連鎖からなる3連子ユニットのピーク積分値の割合を測定した結果、得られる測定データを図1に示す。

[0082] (1-3) 平均分子量測定

得られたポリビニルアセタール樹脂0.04gを、テトラヒドロフラン20gに添加し、攪拌溶解し、樹脂溶液を作製した。上記樹脂溶液について、カラムとしてLF-804(SHOKO社製)を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算による重量平均分子量( $M_w$ )及び数平均分子量( $M_n$ )を測定した。また、得られた $M_w$ 及び $M_n$ から $M_w/M_n$ を算出した。

[0083] (1-4) 粘度測定

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

を実施した。

なお、B型粘度計としては、TVB-10形粘度計（東機産業社製）を用い、回転数とローターは次の通りにして測定を行った。

実施例1～3、6～12、比較例1、5～6：回転数30rpm、SPINDLE No. M1

実施例4、比較例2：回転数30rpm、SPINDLE No. M2

実施例5、比較例3、4：回転数60rpm、SPINDLE No. M1

[0084] (2) ポリビニルアセタール樹脂シートの評価

得られたポリビニルアセタール樹脂10.0重量部、エタノール／トルエン混合溶剤（重量比1：1）45重量部を加え、攪拌溶解し、ポリビニルアセタール樹脂組成物を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂組成物を、コーターを用いて乾燥後の厚みが20 $\mu$ mとなるように離型処理したPETフィルム上に塗工した後、加熱乾燥させ、ポリビニルアセタール樹脂シートを作製した。

[0085] (2-1) 耐シートアタック性評価

得られたポリビニルアセタール樹脂シートを1.5cm×10cm角に切り出し、重量を正確に計量した。その後、試験片を23℃のジヒドロターピネオールアセテート10mlに1分間浸した。その後、試験片を取り出し、150℃、6時間の条件で乾燥させ、完全に溶媒を乾燥させた。

乾燥機から取り出した後、室温にて1時間放置し、重量を計測した。試験前後の重量変化から樹脂の溶出量を算出し、その溶出量と試験前の試験片重量の比から溶出率を算出し、以下の基準で評価した。なお、溶出率の値が高いほど、耐シートアタック性が優れていることを意味する。

[0086] AA：溶出率が2.0%未満

A：溶出率が2.0%以上、2.5%未満

B：溶出率が2.5%以上、3.0%未満

C：溶出率が3.0%以上

[0087] (3) セラミックグリーンシート用スラリー組成物の評価 [スラリー経時粘

度安定性]

(無機粉分散液の作製)

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

(樹脂溶液の作製)

ポリビニルアセタール樹脂8重量部、可塑剤(積水化学工業社製、G260) 2.1重量部を、エタノール45重量部とトルエン45重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解することにより、樹脂溶液を作製した。

(セラミックグリーンシート用スラリーの作製)

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

[0088] (3-1) スラリー経時粘度安定性

得られたセラミックグリーンシート用スラリー組成物について、レオメーター(TA instruments社製 Discovery HR10)を用いて20℃、回転数1.0(1/s)における粘度を測定した。また、セラミックグリーンシート用スラリー組成物を23℃で一週間放置した後の粘度についても同様の条件で測定し、1週間経過前後での粘度変化率を計算した。得られた粘度変化率について、以下の基準で評価した。

[0089] AA: 粘度変化率が400%以下

A: 粘度変化率が400%超、500%以下

B: 粘度変化率が500%超、600%以下

C: 粘度変化率が600%超

[0090] (4) セラミックグリーンシートの評価

(セラミックグリーンシートの作製)

得られたスラリーを、コーターを用いて乾燥後の厚みが20μmとなるよう

に離型処理したPETフィルム上に塗工した後、加熱乾燥させ、セラミックグリーンシートを作製した。

[0091] (4-1) 引張強度

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

[0092] AA：破断点応力が32MPa超

A：破断点応力が30MPa超、32MPa以下

B：破断点応力が25MPa超、30MPa以下

C：破断点応力が25MPa以下

[0093]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
原料PVA	第1のPVA	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	800	800	1,700	1,800	
	ケン化度(モル%)	98.1	99.1	98.0	98.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	98.0	98.5	98.4	98.4	98.0	88.1	
第2のPVA	平均重合度	-	800	-	-	-	-	800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	ケン化度(モル%)	-	98.4	-	-	-	-	98.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
アセチル化条件	アルデヒド投入温度(°C)	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	
	昇温開始時間(分)	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	
	昇温時間(分)	150	150	150	390	390	260	260	260	150	150	150	-	-	-	150	30.0	-	
	保持温度(°C)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	55.0	55.0	55.0	50.0	70.0	65.0	65.0	40.0	40.0	40.0	58.0	45.0	40.0
	保持時間(時間)	3.0	3.0	2.0	3.0	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
	昇温速度(°C/分)	0.30	0.30	0.30	0.12	0.12	0.10	0.10	0.10	0.20	0.33	0.37	0.30	-	-	-	0.25	0.17	-
	平均反応温度(°C)	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
組成	アセチル基量(モル%)	68.2	70.0	67.5	67.1	69.8	70.0	69.6	69.6	67.8	70.0	67.5	66.5	66.2	62.0	62.2	66.5	55.9	
	アセチル基量(モル%)	0.9	1.0	1.0	4.0	2.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	2.0	1.5	1.6	1.6	2.0	1.9	
物性	水酸基量(モル%)	30.9	29.0	31.5	28.9	28.2	29.0	29.4	29.1	31.2	31.2	31.5	31.5	32.3	36.4	36.2	31.5	32.2	
	3連続の水酸基構成単位の割合	0.27	0.26	0.24	0.24	0.29	0.29	0.24	0.24	0.25	0.29	0.23	0.21	0.21	0.22	0.24	0.21	0.21	
	重量平均分子量(Mw)	356522	349870	352322	566489	251192	340890	342212	310631	349850	348392	348970	363198	361219	719875	212345	209823	361219	559879
	数平均分子量(Mn)	134356	127423	131463	215928	93551	130992	129321	100335	130432	131432	127654	131013	129935	253477	63198	64561	129935	125998
	分子量分布(Mw/Mn)	2.65	2.75	2.68	2.63	2.88	2.60	2.65	3.10	2.68	2.65	2.73	2.77	2.78	2.84	3.36	3.26	2.78	2.83
評価	5質量%粘度(mPa·s)	99	64	77	530	40	230	85	48	81	140	98	73	71	720	20	25	71	76
	射出率(%)	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
	スラリー経時粘度変化率(%)	450	372	410	580	312	510	410	390	440	501	435	390	402	718	180	201	410	407
引張強度	判定	A	AA	A	B	AA	B	A	A	B	A	AA	A	C	AA	AA	A	A	A
	破断点応力(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	30.5	24.2
判定	A	B	A	AA	B	AA	A	B	A	AA	A	A	A	AA	C	C	A	A	C

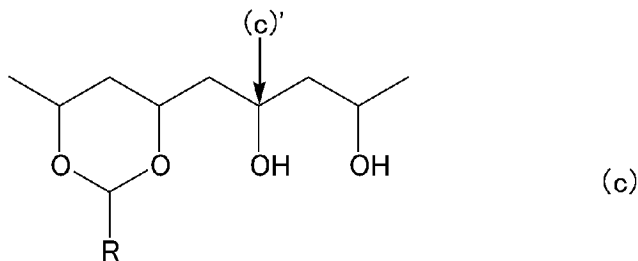
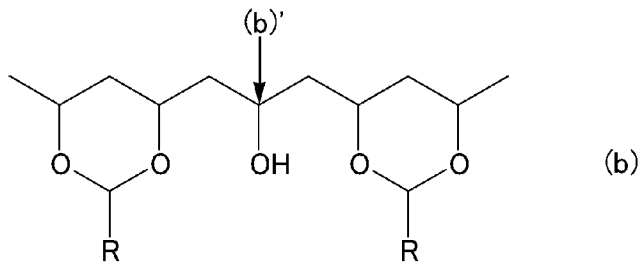
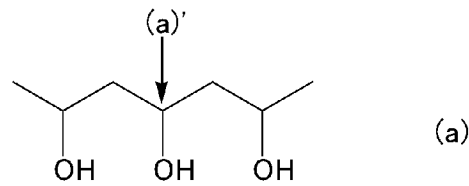
### 産業上の利用可能性

[0094] 本発明によれば、特にセラミックグリーンシート用のバインダーとして用いた際に耐シートアタック性及び引張強度に優れるセラミックグリーンシートを得ることができ、電気特性低下や不良率の悪化が生じにくく、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

## 請求の範囲

[請求項1]  $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴) 測定によって得られる、下記式 (a)、下記式 (b) 及び下記式 (c) で表される3連子ユニットの (a)'、(b)'、(c)' に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する下記式 (a) で表される3連子ユニットの (a)' に示すメチンC原子のピーク積分値の割合が0.22以上であり、重量平均分子量が230000以上である、ポリビニルアセタール樹脂。

[化1]



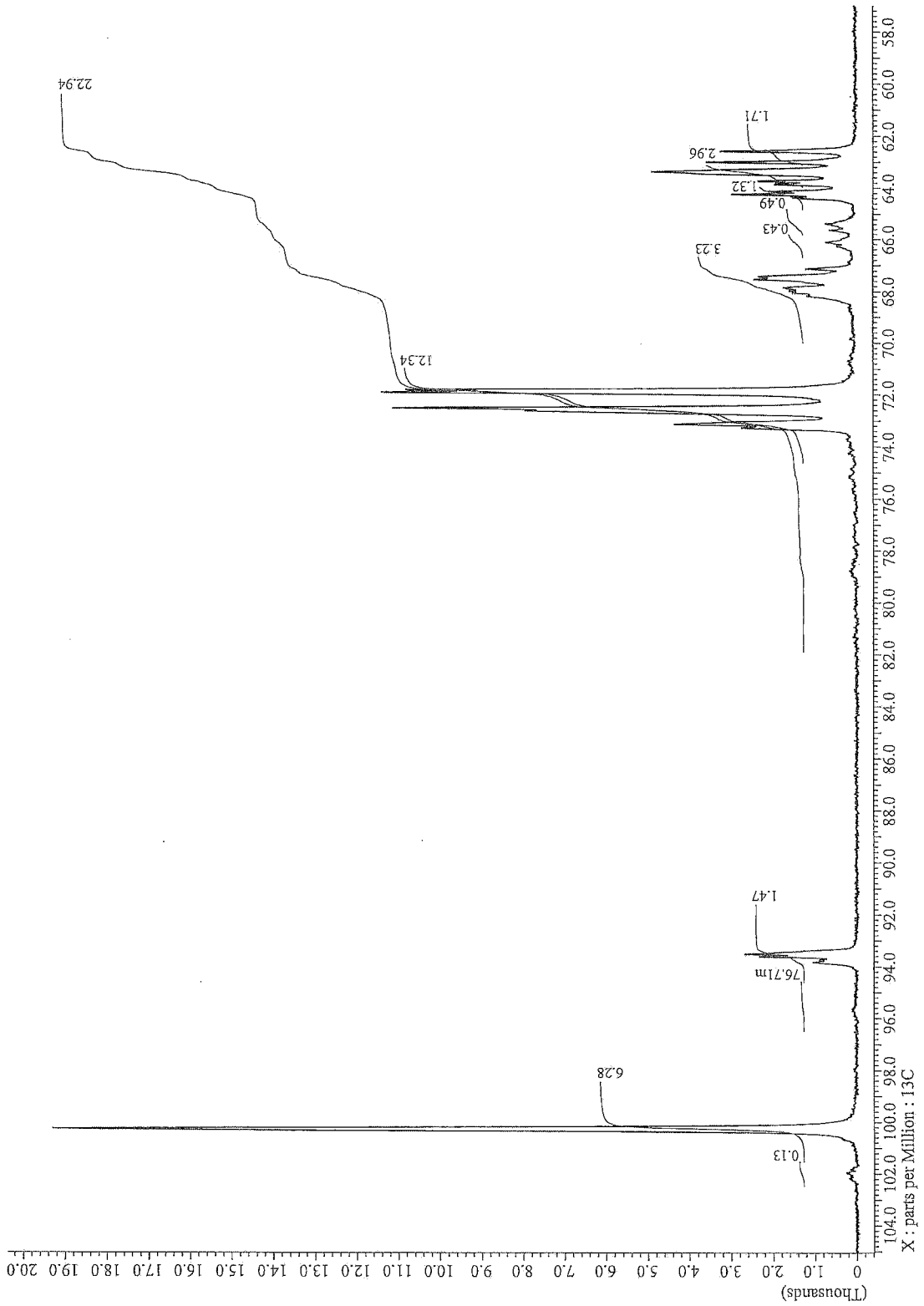
式 (b) 及び式 (c) におけるRは、それぞれ独立して、水素又は炭素数1以上20以下の炭化水素基である。

[請求項2]  $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴) 測定によって得られる、上記式 (a)、上記式 (b) 及び上記式 (c) で表される3連子ユニットの (a)

'、(b)'、(c)' に示すメチンC原子のピーク積分値の合計に対する下記式(a)で表される3連子ユニットの(a)'に示すメチンC原子のピーク積分値の割合が0.23以上である、請求項1に記載のポリビニルアセタール樹脂。

- [請求項3] エタノールとトルエンとの1:1混合溶剤に溶解した5質量%溶液を、溶液温度が20°Cの条件でB型粘度計を用いて測定した場合の溶液粘度が30 mPa・s以上、600 mPa・s以下である、請求項1又は2に記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項4] 水酸基量が23モル%以上、40モル%以下である、請求項1～3の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項5] アセチル基量が0.1モル%以上、5モル%以下である、請求項1～4の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項6] 分子量分布が2.75以下である、請求項1～5の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項7] セラミックグリーンシートに用いられる、請求項1～6の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項8] 請求項1～7の何れかに記載のポリビニルアセタール樹脂と、有機溶剤と、セラミック粉末とを含有する、セラミックグリーンシート用スラリー組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載のセラミックグリーンシート用スラリー組成物を用いて得られるセラミックグリーンシート。
- [請求項10] 請求項9に記載のセラミックグリーンシートを用いて得られる積層セラミックコンデンサ。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/043382**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 16/38</i> (2006.01)i; <i>C08F 8/28</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08L 29/14</i> (2006.01)i; <i>H01G 4/30</i> (2006.01)i FI: C08F16/38; C08L29/14; C08K3/013; H01G4/30 515; H01G4/30 201L; C08F8/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F; C08L29/14; H01G4		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-104697 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 09 June 2016 (2016-06-09) claims, examples	1-10
X	WO 2015/125689 A1 (KURARAY CO., LTD.) 27 August 2015 (2015-08-27) claims, examples	1-10
X	WO 2015/125690 A1 (KURARAY CO., LTD.) 27 August 2015 (2015-08-27) claims, examples	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>29 January 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 February 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/043382</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-104697	A	09 June 2016	US 2016/0279905 claims, examples	A1
				EP 3067336	A1
				CN 105793208	A
				KR 10-2016-0107154	A
-----					
WO	2015/125689	A1	27 August 2015	TW 201544558	A
-----					
WO	2015/125690	A1	27 August 2015	US 2017/0043557 claims, examples	A1
				EP 3109213	A1
-----					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08F 16/38(2006.01)i; C08F 8/28(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 29/14(2006.01)i;                  H01G 4/30(2006.01)i                  FI: C08F16/38; C08L29/14; C08K3/013; H01G4/30 515; H01G4/30 201L; C08F8/28</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08F; C08L29/14; H01G4</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2016-104697 A（積水化学工業株式会社）09.06.2016（2016 - 06 - 09） 特許請求の範囲、実施例	1-10								
X	WO 2015/125689 A1（株式会社クラレ）27.08.2015（2015 - 08 - 27） 特許請求の範囲、実施例	1-10								
X	WO 2015/125690 A1（株式会社クラレ）27.08.2015（2015 - 08 - 27） 特許請求の範囲、実施例	1-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	29.01.2024	国際調査報告の発送日								
		27.02.2024								
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	渡辺 陽子 4J 9279									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043382

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-104697	A	09.06.2016	US	2016/0279905	A1	
					特許請求の範囲、実施例		
				EP	3067336	A1	
				CN	105793208	A	
				KR	10-2016-0107154	A	
-----							
WO	2015/125689	A1	27.08.2015	TW	201544558	A	
-----							
WO	2015/125690	A1	27.08.2015	US	2017/0043557	A1	
					特許請求の範囲、実施例		
				EP	3109213	A1	
-----							