

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-122172

(P2017-122172A)

(43) 公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/00 (2006.01)	C08F 8/00	4G030
C08F 18/06 (2006.01)	C08F 16/06	4J002
C08L 29/04 (2006.01)	C08L 29/04 Z	4J100
C08L 29/14 (2006.01)	C08L 29/14	
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-1329 (P2016-1329)
 (22) 出願日 平成28年1月6日 (2016.1.6)

(71) 出願人 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (74) 代理人 110002206
 特許業務法人せとうち国際特許事務所
 (72) 発明者 吉本 純一
 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
 社クラレ内
 (72) 発明者 竹田 桃太郎
 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
 会社クラレ内
 (72) 発明者 尾下 電也
 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
 会社クラレ内
 Fターム(参考) 4G030 PA22

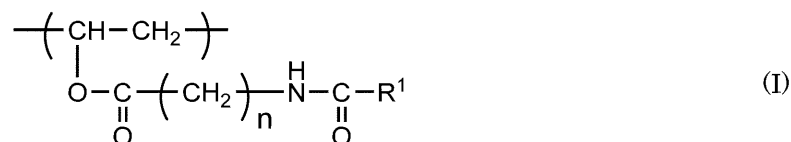
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】様々な特性を有する水酸基含有重合体、特に、セラミック成形用バインダーとして用いた場合に、保存安定性に優れたセラミックスラリーが得られるとともに、機械的強度と接着性とが両立されたセラミックグリーンシートを得ることができる水酸基含有重合体を提供する。

【解決手段】 下記構造単位(I)、(II)、ビニルアルコール単量体単位及び酢酸ビニル単量体単位を含有する重合体。



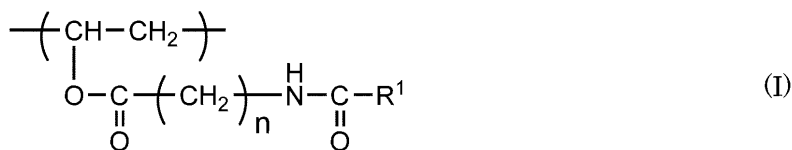
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) を含有し、かつ下記式 (1) ~ (4) を満たす重合体。

【化 1】



10

(式中、n は 1 ~ 20 の整数である。R¹ の炭素数は 250 以下である。R¹ は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシ基である。ただし、R¹ にメチル基は含まれない。)

【化 2】



20

(式中、R¹ は、上記構造単位 (I) と同じである。)

【化 3】



【化 4】



30

$$0.001 \quad a + b \quad 98 \quad (1)$$

$$0.06 \quad a / (a + b) \quad 1 \quad (2)$$

$$1 \quad c \quad 99.99 \quad (3)$$

$$0 \quad d \quad 98 \quad (4)$$

式中、

a : 全単量体単位に対する上記構造単位 (I) の含有率 (モル%)

40

b : 全単量体単位に対する上記構造単位 (II) の含有率 (モル%)

c : 全単量体単位に対する上記構造単位 (III) の含有率 (モル%)

d : 全単量体単位に対する上記構造単位 (IV) の含有率 (モル%)

である。

【請求項 2】

さらに下記構造単位 (V) を含有し、かつ下記式 (5) を満たす請求項 1 に記載の重合体。

【化 5】



50

0 . 0 0 1 e 9 8 (5)

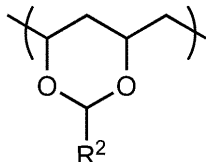
式中、

e : 全単量体単位に対する上記構造単位 (V) の含有率 (モル %)
である。

【請求項 3】

さらに下記構造単位 (VI) を含有し、かつ下記式 (6) を満たす請求項 1 に記載の重合体。

【化 6】



(VI)

10

(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は水素原子を表す。)

0 . 0 0 1 2 f 9 8 (6)

式中、

f : 全単量体単位に対する上記構造単位 (VI) の含有率 (モル %)
である。

【請求項 4】

構造単位 (VI) 中の R^2 がプロピル基である請求項 3 に記載の重合体。

20

【請求項 5】

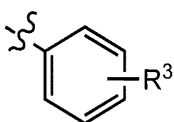
下記式 (2') を満たす請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の重合体。

0 . 1 5 a / (a + b) 0 . 9 7 (2')

【請求項 6】

構造単位 (I) 中の R^1 が下記基 (VII) である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の重合体。

【化 7】



(VII)

30

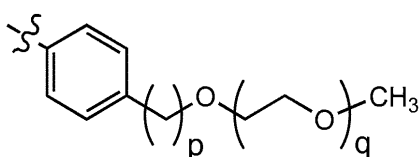
(式中、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキルシリル基、置換基を有してもよいアルキルシリルオキシ基、置換基を有してもよいアシロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、置換基を有してもよいスルホン酸エステル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子又は水素原子である。)

40

【請求項 7】

構造単位 (I) 中の R^1 が下記基 (VIII) である請求項 6 に記載の重合体。

【化 8】



(VIII)

(式中、p は 0 又は 1 を示し、q は 2 ~ 100 の整数を表す。)

【請求項 8】

50

構造単位 (I) 中の R^1 が炭素数 5 以上の脂肪族炭化水素単位を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の重合体。

【請求項 9】

構造単位 (I) 中の R^1 が (ポリ) オキシアルキレン単位を有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の重合体。

【請求項 10】

構造単位 (I) 中の R^1 がアミド基を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の重合体。

【請求項 11】

構造単位 (I) 中の R^1 がカルボキシル基を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の重合体。

10

【請求項 12】

構造単位 (I) 中の R^1 がエステル基を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の重合体。

【請求項 13】

構造単位 (I) 中の R^1 が芳香環を有しない請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の重合体。

【請求項 14】

上記構造単位 (III) を含有する原料ポリマーと下記化合物 (IX) とを反応させることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の重合体の製造方法。

【化 9】

20



(式中、 n 及び R^1 は、上記構造単位 (I) と同じである。)

【請求項 15】

前記原料ポリマーがポリビニルアルコール、エチレン - ビニルアルコール共重合体又はポリビニルアセタールである請求項 14 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 16】

前記原料ポリマーと前記化合物 (IX) を溶融状態で反応させる請求項 14 又は 15 に記載の重合体の製造方法。

30

【請求項 17】

チタン化合物、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物からなる群から選択される少なくとも一種の触媒の存在下、前記原料ポリマーと前記化合物 (IX) とを反応させる請求項 14 ~ 16 のいずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の重合体、セラミック粉体及び有機溶剤を含有するセラミックスラリー。

【請求項 19】

請求項 18 に記載のセラミックスラリーを用いて得られるセラミックグリーンシート。

40

【請求項 20】

水酸基含有重合体と下記化合物 (X)

【化 10】



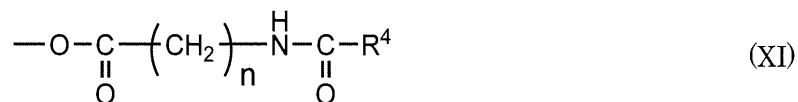
(式中、 n は 1 ~ 20 の整数である。 R^4 の炭素数は 250 以下である。 R^4 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、

50

置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシ基である。)

とを反応させて、下記基 (XI)

【化 1 1】



(式中、 n 及び R^4 は、上記化合物 (X) と同じである。)

を形成させる水酸基含有重合体の変性方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明はラクタム系化合物で変性された水酸基含有重合体及びその製造方法に関する。また、本発明はラクタム系化合物で水酸基含有重合体を変性する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酢酸ビニルを重合した後、けん化して得られるポリビニルアルコール(以下、PVAと略記することがある)は造膜性、ガスバリア性に優れた水溶性高分子である。PVA樹脂は、繊維加工用の糊剤、紙や木材の接着剤、上質紙、板紙、段ボールライナー用紙等の表面強度向上剤、剥離紙のアンダーコート剤、フィルム、各種無機材料のバインダー、乳化安定剤などとして幅広く使用されている。

20

【0003】

近年、耐水性、冷水に対する溶解性、乳化特性等の従来のPVA樹脂が有していなかった機能が求められており、各種変性基が導入されたPVAが開発されている。例えば、アセトアセチル基含有PVA、芳香族アミノ基含有PVA、ジアセトンアクリルアミド基含有PVA、カルボン酸基含有PVAが挙げられる。これらのPVAは、脂肪族ビニルエステルと変性基を有するモノマーとを共重合させたり、PVAと、エポキシ基、イソシアネート基、ビニルスルホン基、アルデヒド基等の官能基を有する化合物とを反応させたりして製造される。しかしながら、不均一反応による変性方法には、方法が複雑である点や大掛かりな装置が必要である点に問題があった。また共重合を行う場合には、未反応の共重合モノマーの回収に問題があることがあった。このように、PVA樹脂に自由に変性基を導入する方法は提案されておらず、PVA樹脂に所望の機能を付与することには限界があった。

30

【0004】

同じく酢酸ビニルを原料とするエチレン・ビニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略記することがある)はガスバリア性、耐油性、耐溶剤性に優れ、食品用の包装材、自動車用燃料容器、各種フィルム、シート等に好適に用いられる。EVOHは包装材料の中間層として広く使用されており、例えば外層にポリオレフィン(PO)、中間層にEVOHを用い、それらを接着性樹脂層で接着させた3種5層の積層構造体が提案されている。しかしながら、当該積層構造体の成形には高度な技術が必要であり、成形が難しい場合もあった。そのため、EVOHにポリオレフィンに対する接着性を付与することにより、接着性樹脂層を省略した2種3層の積層構造体が求められている。

40

【0005】

EVOHを変性する処方として、エポキシ化合物とEVOH樹脂を押出機内部で反応させる方法が知られている(特許文献1)。様々な置換基を有するエポキシ化合物を用いることで、様々な変性EVOHを製造することができる。しかしながら、酸化耐性が低い置換基を有するエポキシ化合物の製造は困難であることやエポキシ化合物の保管安定性が悪いことなどの問題点があり、EVOH樹脂を機能化させる方法は開発途上にある。

【0006】

また、PVAとアルデヒド化合物を用いて、酸性条件下、水中でのアセタール化反応に

50

よりポリビニルアセタールが得られる。ポリビニルアセタールからなるフィルムは強靱であること、親水性のヒドロキシ基と疎水性のアセタール基を併せ持つユニークな構造であることなどから、種々のポリビニルアセタールが提案されている。中でもPVAとホルムアルデヒドから製造されるポリビニルホルマール、PVAとアセトアルデヒドから製造されるポリビニルアセトアセタール、およびPVAとブチルアルデヒドから製造されるポリビニルブチラール（以下、PVBと略記することがある）は、商業的に重要である。

【0007】

特に、PVBからなるフィルムは、耐貫通性とガラスに対する接着性が両立されており、自動車用や建築用の安全ガラスの中間膜として広く用いられている。また、PVB樹脂は各種印刷インク用バインダー、塗料、接着剤、セラミック成形用バインダー等として広く用いられており、商業的に特に重要である。しかしながら、近年各用途において多種多様な機能を有するPVB樹脂が求められている。

10

【0008】

例えば、積層型コンデンサーやICチップの回路基板を製造する過程においてセラミック成形用バインダーとしてPVBが使用されており、中でもセラミックグリーンシート（以下、グリーンシートと略記することがある）を作製する際に用いるバインダーとして広く用いられている。グリーンシート上に電極を形成し、積み重ねて圧着した後、電極とセラミックとを同時に焼成する方法などによって積層型コンデンサーやICチップの回路基板が製造される。

【0009】

グリーンシートの製造方法としては、PVB、セラミック粉体及び有機溶剤を主成分とするセラミックスラリーをキャリアフィルム上に塗布した後に乾燥させる方法等が採用されている。

20

【0010】

積層セラミックコンデンサは、表面に電極層が形成されたグリーンシートや形成されていないグリーンシートを積層させて圧着させた後、焼成して得られる。近年、電子機器の多機能化や小型化に伴い、積層セラミックコンデンサの大容量化、小型化が求められている。これに対応して、粒子径0.5 μm 以下の微細なセラミック粉末を用いて得られたセラミックスラリーを、剥離性の支持体上に厚み5 μm 以下で塗工する試みがなされている。

30

【0011】

一方、積層セラミックコンデンサの大容量化と小型化を両立させるためには、グリーンシートの薄層化に加えて多層化も求められ、そのためにはバインダー樹脂の改良が不可欠である。従来のセラミック成形用バインダーに要求される性能としては、分散性や保存安定性に優れたセラミックスラリーが得られること、焼成後に炭素残渣の量が少ないこと、熱圧着時の接着性が良好であることなどが挙げられる。薄膜グリーンシートを作製する場合には、これに加えて、セラミック成形用バインダーには、基材から剥離できるシート強度、熱圧着時の接着性及びプレス圧着後の形状安定性が両立される適度な可塑性を有する薄膜グリーンシートが得られることが求められる。

【0012】

グリーンシートの作製に用いられる一般的な処方として、セラミックスラリーにフタル酸エステル等の可塑剤を添加して柔軟性と接着性を付与する方法が知られている（特許文献2）。しかしながら、この方法を用いて薄膜セラミックグリーンシートを作製した場合、シート強度が不十分であったうえに、プレス圧着後の形状安定性も悪化した。さらに、グリーンシートから可塑剤がブリードアウトするなど保管安定性も悪化した。このように、前記方法を薄膜セラミックグリーンシートの作製に適用するのは困難であった。

40

【0013】

また、小型薄膜化したグリーンシートの強度を高めることについて検討されている。例えば、重合度が1000を超え4500以下であり、ビニルエステル単位の含有量が1モル%未満のPVAをモノアルデヒドでアセタール化して得られる、アセタール化度が60

50

～ 83 モル % であるポリビニルアセタール樹脂を含有するスラリー組成物が提案されている（特許文献 3）。しかしながら、当該スラリー組成物は、溶液粘度が高く保存安定性が悪いという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献 1】国際公開第 02 / 092643 号

【特許文献 2】特開 2001 - 089245 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2011 / 092963 号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、様々な特性を有する水酸基含有重合体を提供することを目的とする。特に、セラミック成形用バインダーとして用いた場合に、保存安定性に優れたセラミックスラリーが得られるとともに、機械的強度と接着性とが両立されたセラミックグリーンシートを得ることができる水酸基含有重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

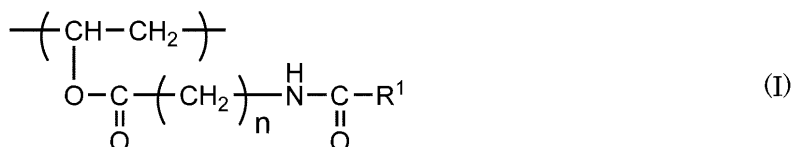
【0016】

上記課題は下記構造単位（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）および（Ⅳ）を含有し、かつ下記式（1）～（4）を満たす重合体を提供することによって解決される。

20

【0017】

【化 1】



（式中、 n は 1 ～ 20 の整数である。 R^1 の炭素数は 250 以下である。 R^1 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシル基である。ただし、 R^1 にメチル基は含まれない。）

30

【0018】

【化 2】



40

（式中、 R^1 は、上記構造単位（Ⅰ）と同じである。）

【0019】

【化 3】



【0020】

【化 4】



【0021】

0 . 0 0 1 a + b 9 8 (1)

0 . 0 6 a / (a + b) 1 (2)

1 c 9 9 . 9 9 (3)

0 d 9 8 (4)

10

【0022】

式中、

a : 全単量体単位に対する上記構造単位 (I) の含有率 (モル %)

b : 全単量体単位に対する上記構造単位 (II) の含有率 (モル %)

c : 全単量体単位に対する上記構造単位 (III) の含有率 (モル %)

d : 全単量体単位に対する上記構造単位 (IV) の含有率 (モル %)

である。

【0023】

前記重合体がさらに下記構造単位 (V) を含有し、かつ下記式 (5) を満たすことが好適である。 20

【0024】

【化 5】



【0025】

0 . 0 0 1 e 9 8 (5)

【0026】

式中、

e : 全単量体単位に対する上記構造単位 (V) の含有率 (モル %) 30

である。

【0027】

前記重合体がさらに下記構造単位 (VI) を含有し、かつ下記式 (6) を満たすことも好適である。

【0028】

【化 6】



40

(式中、R² は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は水素原子を表す。)

【0029】

0 . 0 0 1 2 f 9 8 (6)

【0030】

式中、

f : 全単量体単位に対する上記構造単位 (VI) の含有率 (モル %)

である。

【0031】

このとき、R² がプロピル基であることがより好適である。

50

【 0 0 3 2 】

前記重合体が下記式 (2 ') を満たすことが好適である。

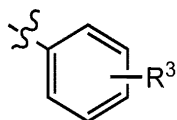
$$0.15 \leq a / (a + b) \leq 0.97 \quad (2')$$

【 0 0 3 3 】

前記構造単位 (I) 中の R^1 が下記基 (VII) であることが好適であり、下記基 (VII) であることがより好適である。

【 0 0 3 4 】

【 化 7 】



(VII)

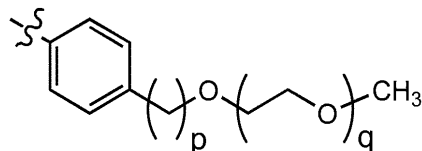
10

(式中、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキルシリル基、置換基を有してもよいアルキルシリルオキシ基、置換基を有してもよいアシロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、置換基を有してもよいスルホン酸エステル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子又は水素原子である。)

20

【 0 0 3 5 】

【 化 8 】



(VIII)

(式中、 p は 0 又は 1 を示し、 q は 2 ~ 100 の整数を表す。)

【 0 0 3 6 】

30

構造単位 (I) 中の R^1 が炭素数 5 以上の脂肪族炭化水素単位を有することが好適である。構造単位 (I) 中の R^1 が (ポリ) オキシアルキレン単位を有することも好適である。構造単位 (I) 中の R^1 がアミド基を有することも好適である。構造単位 (I) 中の R^1 がカルボキシル基を有することも好適である。構造単位 (I) 中の R^1 がエステル基を有することも好適である。構造単位 (I) 中の R^1 が芳香環を有しないことも好適である。

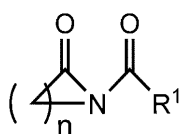
【 0 0 3 7 】

上記課題は、上記構造単位 (III) を含有する原料ポリマーと下記化合物 (IX) とを反応させる上記重合体の製造方法を提供することによっても解決される。

【 0 0 3 8 】

40

【 化 9 】



(IX)

(式中、 n 及び R^1 は、上記構造単位 (I) と同じである。)

【 0 0 3 9 】

この時、前記原料ポリマーがポリビニルアルコール、エチレン - ビニルアルコール共重合体又はポリビニルアセタールであることが好適である。前記原料ポリマーと前記化合物 (IX) を溶融状態で反応させることも好適である。チタン化合物、ジルコニウム化合物及

50

びアルミニウム化合物からなる群から選択される少なくとも一種の触媒の存在下、前記原料ポリマーと前記化合物（IX）とを反応させることも好適である。

【0040】

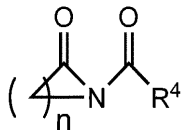
前記重合体、セラミック粉体及び有機溶剤を含有するセラミックスラリーが本発明の好適な実施態様である。当該セラミックスラリーを用いて得られるセラミックグリーンシートも本発明の好適な実施態様である。

【0041】

上記課題は、水酸基含有重合体と下記化合物（X）

【0042】

【化10】



(X)

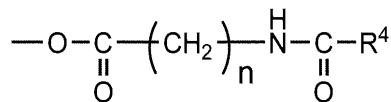
（式中、nは1～20の整数である。R⁴の炭素数は250以下である。R⁴は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシル基である。）

【0043】

とを反応させて、下記基（XI）

【0044】

【化11】



(XI)

（式中、n及びR⁴は、上記化合物（X）と同じである。）

を形成させる水酸基含有重合体の変性方法を提供することによっても解決される。

【発明の効果】

【0045】

本発明の重合体は、既存の水酸基含有重合体では発現しない特性を有する。中でも本発明の重合体を用いて得られるセラミックスラリーは、保存安定性に優れるとともに、当該スラリーを用いて得られるセラミックグリーンシートは、優れた機械的強度と接着性とを合わせ持つ。このようなセラミックグリーンシートを用いることにより、小型高容量の積層セラミックコンデンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】合成例2で得られたN-（4-n-デシルベンゾイル）-ε-カプロラクタムの¹H-NMRチャートである。

【図2】実施例7における、原料のポリビニルブチラール（上段）と得られた構造単位（I）～（IV）及び（VI）を含有するポリビニルブチラール（下段）の¹H-NMRチャートである。

【図3】実施例20における、原料のEVOH（上段）と得られた構造単位（I）～（V）を含有するEVOH（下段）の¹H-NMRチャートである。

【図4】実施例22で得られた構造単位（I）～（IV）を含有するポリビニルアルコールの¹H-NMRチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0047】

本発明の重合体は、下記構造単位（I）、（II）、（III）および（IV）を含有し、かつ下記式（1）～（4）を満たすものである。

10

20

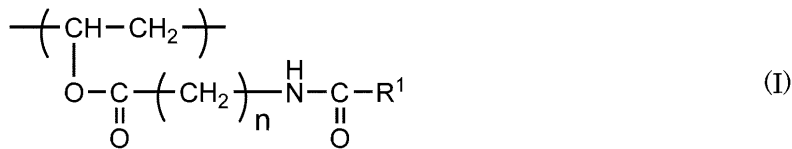
30

40

50

【 0 0 4 8 】

【化 1 2】



(式中、 n は1～20の整数である。 R^1 の炭素数は250以下である。 R^1 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシシル基である。ただし、 R^1 にメチル基は含まれない。)

10

【 0 0 4 9 】

【化 1 3】



20

(式中、 R^1 は、上記構造単位 (I) と同じである。)

【 0 0 5 0 】

【化 1 4】



【 0 0 5 1 】

【化 1 5】



30

【 0 0 5 2 】

$0.001 \quad a + b \quad 98 \quad (1)$

$$0.06 \quad a / (a + b) \quad 1 \quad (2)$$

1 c 99 . 99 (3)

0 d 9 8 (4)

【 0 0 5 3 】

40

式中、

a : 全単量体単位に対する上記構造単位 (I) の含有率 (モル %)

b : 全単量体単位に対する上記構造単位 (II) の含有率 (モル%)

c : 全単量体単位に対する上記構造単位 (III) の含有率 (モル%)

d : 全単量体単位に対する上記構造単位 (IV) の含有率 (モル%)

である。

【 0 0 5 4 】

本発明の重合体は、必須成分として構造単位（Ⅰ）及び（Ⅲ）を含有し、任意成分として構造単位（Ⅱ）及び（Ⅳ）を含有する。当該重合体は、後述する、上記構造単位（Ⅰ）を含有する原料ポリマーとラクタム系化合物「下記化合物（Ⅸ）」を反応させる方法

50

等によって得ることができる。このとき、原料ポリマー中の上記構造単位(III)と化合物(IX)が反応することにより、構造単位(I)や構造単位(II)が形成される。

【0055】

本発明の重合体は、必須成分として上記構造単位(I)を含有する。当該構造単位(I)が含有されることによって、重合体に様々な機能が付与される。特に、本発明の重合体をセラミック成形用バインダーとして用いた場合、保存安定性に優れたセラミックスラリーが得られるとともに、優れた機械的強度と接着性とを合わせ持つセラミックグリーンシート得られる。これらの効果には、構造単位(I)中のアミド基が寄与しているものと考えられる。当該アミド基によって、重合体のガラス転移温度が適度に上昇することにより、セラミック成形用バインダーとして用いた際の接着性などが向上するものと考えられる。また、構造単位(I)中のR¹もこれらの効果に寄与しているものと考えられる。

10

【0056】

構造単位(I)において、nは1~20の整数である。nが20を超える場合、本発明の重合体の収率が低下する場合がある。nは11以下が好適である。重合体の製造時に構造単位(I)を選択的に形成させて、構造単位(II)に対する構造単位(I)のモル比を高める観点からは、nは5以下がより好適である。一方、本発明の重合体を製造する際に、構造単位(III)と化合物(IX)の反応性がより向上する観点から、nは2以上が好適であり、4以上がより好適である。

【0057】

構造単位(I)において、R¹の炭素数は250以下である。R¹の炭素数は150以下が好適である。一方、R¹の炭素数は5以上が好適である。

20

【0058】

構造単位(I)において、R¹は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシル基である。ただし、R¹にメチル基は含まれない。

【0059】

本発明の重合体を製造する際に構造単位(III)と化合物(IX)の反応性がより向上する観点からは、R¹が置換基を有してもよいアリール基であることが好適である。R¹として用いられるアリール基として、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、フェニル基が好適である。アリール基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキルシリル基、置換基を有してもよいアルキルシリルオキシ基、置換基を有してもよいアシロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、置換基を有してもよいスルホン酸エステル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などが挙げられる。R¹として用いられるアリール基が複数の置換基を有してもよく、その場合、それらが相互に連結していてもよい。

30

40

【0060】

R¹として用いられるアリール基の置換基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基、ドデカノイル基、ピバロイル基等のアシル基；トリメチルシリル基等のアルキルシリル基；トリメチルシリルオキシ基等のアルキルシリルオキシ基；アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカル

50

ボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；フェニルスルフィニル基等のアリールスルフィニル基；メチルスルフォニルオキシ基、エチルスルフォニルオキシ基、フェニルスルフォニルオキシ基、メトキシスルフォニル基、エトキシスルフォニル基、フェニルオキシスルフォニル基等のスルホン酸エステル基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。R¹として用いられるアリール基における、置換基のアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アミド基としては、後述するR¹として用いられるものが挙げられる。R¹として用いられるアリール基における、置換基のアルキル基として、後述するR¹として用いられるものやメチル基が挙げられる。

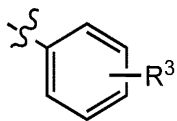
10

【0061】

R¹として用いられるアリール基として、下記基(VII)が好適である。

【0062】

【化16】



(VII)

20

(式中、R³は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキルシリル基、置換基を有してもよいアルキルシリルオキシ基、置換基を有してもよいアシロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキルスルフィニル基、置換基を有してもよいアリールスルフィニル基、置換基を有してもよいスルホン酸エステル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子又は水素原子である。)

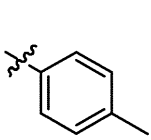
30

【0063】

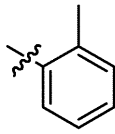
R¹として用いられる具体的なアリール基として下記のもものが例示される。

【0064】

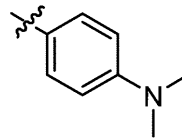
【化 1 7】



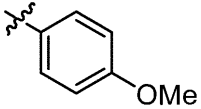
(b-1)



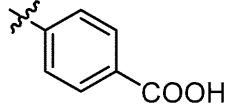
(b-2)



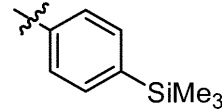
(b-3)



(b-4)

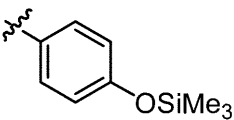


(b-5)

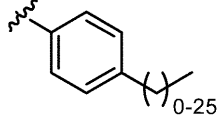


(b-6)

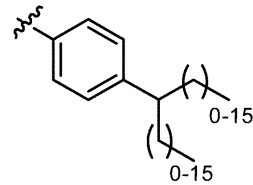
10



(b-7)

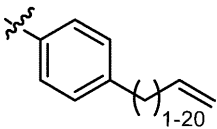


(b-8)

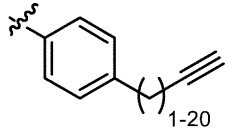


(b-9)

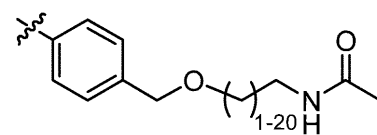
20



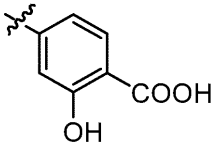
(b-10)



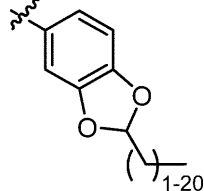
(b-11)



(b-12)



(b-13)



(b-14)

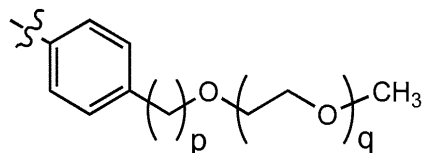
30

【0065】

得られる重合体の水溶性を向上させたい場合、上記基 (VII) として、下記基 (VIII) が好適である。

【0066】

【化 1 8】



(VIII)

40

(式中、 p は 0 又は 1 を示し、 q は 2 ~ 100 の整数を表す。)

【0067】

構造単位 (I) において、 R^1 として用いられるアルキル基は、直鎖や分岐鎖のアルキル基であってもよいし、環状のシクロアルキル基であってもよい。前記アルキル基の炭素数は 1 ~ 50 が好適である。前記アルキル基の炭素数は 5 以上がより好適である。一方、前記アルキル基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。

【0068】

R^1 として用いられるアルケニル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。前記ア

50

ルケニル基の炭素数は 2 ~ 50 が好適である。前記アルケニル基の炭素数は 5 以上がより好適である。一方、前記アルケニル基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。

【0069】

R¹ として用いられるアルキニル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。前記アルキニル基の炭素数は 2 ~ 50 が好適である。前記アルキニル基の炭素数は 5 以上がより好適である。一方、前記アルキニル基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。

【0070】

R¹ として用いられる前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アルキニル基は置換基を有してもよく、かかる置換基としては、R¹ として用いられるアリール基の説明のところで例示された置換基のうち、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基以外のものや、ポリオキシエチレン基などのポリオキシアルキレン基などが挙げられる。

10

【0071】

R¹ として用いられるアルコキシ基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。前記アルコキシ基の炭素数は 1 ~ 50 が好適である。前記アルコキシ基の炭素数は 5 以上がより好適である。一方、前記アルコキシ基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。アルコキシ基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、R¹ として用いられるアリール基の説明のところで例示された置換基のうち、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基以外のものや、ポリオキシエチレン基などのポリオキシアルキレン基などが挙げられる。

20

【0072】

R¹ として用いられるアルキルチオ基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。前記アルキルチオ基の炭素数は 1 ~ 50 が好適である。前記アルキルチオ基の炭素数は 5 以上がより好適である。一方、前記アルキルチオ基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。アルキルチオ基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、R¹ として用いられるアリール基の説明のところで例示された置換基のうち、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基以外のものや、ポリオキシエチレン基などのポリオキシアルキレン基などが挙げられる。

【0073】

R¹ として用いられるアミノ基は、1 級アミノ基 (- NH₂) の他、2 級アミノ基、3 級アミノ基であってもよい。2 級アミノ基は、- NHR⁵ (R⁵ は任意の一価の置換基である) で示されるモノ置換アミノ基であり、R⁵ としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、アセチル基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、tert - ブトキシカルボニル基等が挙げられる。R⁵ における、アルキル基として、メチル基や上述した R¹ として用いられるものが挙げられる。R⁵ における、アリール基、アルケニル基、アルキニル基として上述した R¹ として用いられるものが挙げられる。3 級アミノ基は、- NR⁵R⁶ (R⁵ 及び R⁶ は任意の一価の置換基である) で示されるジ置換アミノ基であり、R⁶ としては、R⁵ と同様のものを用いることができ、R⁵ 及び R⁶ は互いに同じでも異なってもよい。前記アミノ基の炭素数は 0 ~ 50 が好適である。前記アミノ基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。

30

40

【0074】

R¹ として用いられるアミド基としては、- C (= O) NR⁷R⁸ (R⁷ 及び R⁸ は水素原子、又は任意の置換基である) で示されるアミド基が挙げられる。R⁷ 及び R⁸ として用いられる置換基として、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基等が挙げられる。前記アルキル基としてメチル基や上述した R¹ として用いられるアルキル基が挙げられ、前記アリール基として、上述した R¹ として用いられるものが挙げられる。R⁷ 及び R⁸ は互いに同じでも異なってもよい。前記アミド基の炭素数は 1 ~ 50 が好適である。前記アミド基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下

50

がさらに好適である。

【 0 0 7 5 】

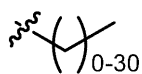
R^1 として用いられるアシル基としては、 $-C(=O)R^9$ (R^9 は水素原子、又は任意の置換基である) で示されるアシル基が挙げられる。 R^9 として用いられる置換基として、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基等が挙げられる。前記アルキル基としてメチル基や上述した R^1 として用いられるアルキル基が挙げられ、前記アリール基として、上述した R^1 として用いられるものが挙げられる。前記アシル基の炭素数は 1 ~ 50 が好適である。前記アシル基の炭素数は 30 以下がより好適であり、15 以下がさらに好適である。

【 0 0 7 6 】

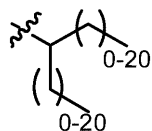
R^1 として用いられる具体的な基として下記のものも例示される。

【 0 0 7 7 】

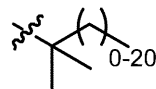
【化 19】



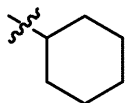
(a-1)



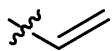
(a-2)



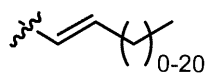
(a-3)



(a-4)



(a-5)

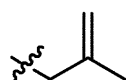


(a-6)

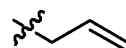
10



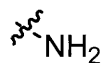
(a-7)



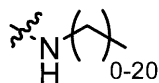
(a-8)



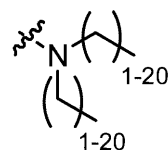
(a-9)



(a-10)

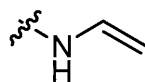


(a-11)

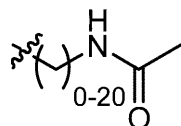


(a-12)

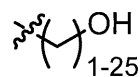
20



(a-13)



(a-14)

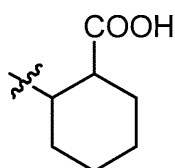


(a-15)

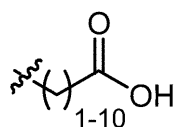
30



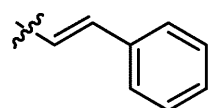
(a-16)



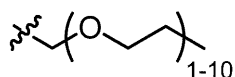
(a-17)



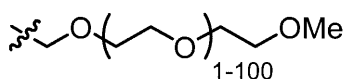
(a-18)



(a-19)



(a-20)



(a-21)

40

(a-16)における R^{10} は、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【0078】

得られる重合体の可塑性をより向上させる観点からは、構造単位(I)中の R^1 が炭素数5以上の脂肪族炭化水素単位を有することが好適であり、炭素数15以上の脂肪族炭化水素単位を有することがより好適である。

【0079】

得られる重合体の極性をより高める観点からは構造単位(I)中の R^1 が(ポリ)オキシアルキレン単位を有することが好適である。(ポリ)オキシアルキレン単位を構成する

50

オキシアルキレン単位としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシブチレン単位等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。構造単位（Ⅰ）中の R^1 がポリオキシエチレン単位を有することがより好適である。前記ポリオキシアルキレン単位における、オキシアルキレン単位の繰り返し数は、１～１０が好適であり、３～５０がより好適である。

【００８０】

得られる重合体のガラス転移点をより向上させる観点からは構造単位（Ⅰ）中の R^1 がアミド基を有することが好適である。得られる重合体の水溶性をより向上させる観点からは構造単位（Ⅰ）中の R^1 がカルボキシル基を有することが好適である。得られる重合体に極性を付与し溶剤との親和性を向上させる観点からは構造単位（Ⅰ）中の R^1 がエステル基を有することが好適である。また、本発明の重合体をセラミック成形用バインダーなどとして用いた際に、焼成後の炭素残渣がさらに低減する観点からは構造単位（Ⅰ）中の R^1 が芳香環を有しないことが好適である。

10

【００８１】

本発明の重合体は、任意成分として上記構造単位（Ⅱ）を含有する。上述したように、本発明の重合体を製造する際に、原料ポリマー中の構造単位（Ⅲ）とラクタム系化合物〔化合物（Ⅸ）〕が反応することによって、構造単位（Ⅱ）が形成されることがある。構造単位（Ⅱ）において、 R^1 は、構造単位（Ⅰ）と同じである。構造単位（Ⅱ）中の R^1 は、構造単位（Ⅰ）中の R^1 と類似した効果を奏すると考えられる。

【００８２】

20

本発明の重合体は、必須成分として上記構造単位（Ⅲ）を含有する。構造単位（Ⅲ）はビニルアルコール単量体単位である。構造単位（Ⅲ）は、本発明の重合体を用いて得られる成形品の機械的強度を向上させる効果、ガスバリア性を向上させる効果等を有する。

【００８３】

本発明の重合体は、任意成分として上記構造単位（Ⅳ）を含有する。構造単位（Ⅳ）は酢酸ビニル単量体単位である。構造単位（Ⅳ）は、本発明の重合体をセラミックスラリーに用いた際に、粘度が高くなりすぎるのを防止する効果等を有する。

【００８４】

30

本発明の重合体は、下記式（１）～（４）を満たす。

$$0.001 \leq a + b \leq 98 \quad (1)$$

$$0.06 \leq a / (a + b) \leq 1 \quad (2)$$

$$1 \leq c \leq 99.99 \quad (3)$$

$$0 \leq d \leq 98 \quad (4)$$

【００８５】

式中、

a：全単量体単位に対する上記構造単位（Ⅰ）の含有率（モル％）

b：全単量体単位に対する上記構造単位（Ⅱ）の含有率（モル％）

c：全単量体単位に対する上記構造単位（Ⅲ）の含有率（モル％）

d：全単量体単位に対する上記構造単位（Ⅳ）の含有率（モル％）

40

である。

【００８６】

上記式（１）中、 $a + b$ は、本発明の重合体における、全単量体単位に対する、構造単位（Ⅰ）及び（Ⅱ）の含有率（モル％）を示す。なお、本発明において、 $a + b$ を変性率（モル％）と呼ぶことがある。 $a + b$ が 0.001 未満の場合、本発明の効果が得られない。 $a + b$ は、0.01 以上が好適であり、0.1 以上がより好適であり、0.5 以上がさらに好適である。一方、 $a + b$ が 98 を超える場合、構造単位（Ⅲ）の含有量が少なくなり過ぎて、本発明の重合体を用いて得られる成形品の強度が低下する等の不具合が生じる。 $a + b$ は、70 以下が好適であり、50 以下がより好適であり、30 以下がさらに好適であり、20 以下が特に好適である。

50

【 0 0 8 7 】

上記式(2)中、 $a / (a + b)$ は、本発明の重合体における、構造単位(I)及び(II)の含有率(モル%)に対する構造単位(I)の含有率(モル%)の比を示す。 $a / (a + b)$ が0.06未満の場合、本発明の効果が得られない。 $a / (a + b)$ は、0.15以上が好適である。 $a / (a + b)$ が下記式(2')を満たすことがより好適である。

【 0 0 8 8 】

上記式(3)中、cは、本発明の重合体における、全単量体単位に対する構造単位(III)の含有率(モル%)を示す。cが1未満の場合、本発明の重合体を用いて得られる成形品の強度が低下する等の不具合が生じる。cは、1.5以上が好適であり、2.0以上がより好適である。一方、cが99.99を超えると本発明の効果が得られない。cは99.9以下が好適であり、9.9以下がより好適である。

【 0 0 8 9 】

上記式(4)中、dは、本発明の重合体における、全単量体単位に対する構造単位(IV)の含有率(モル%)を示す。重合体を製造し易い観点からは、dは0.01以上が好適である。一方、得られる重合体のガラス転移点をより向上させる観点からは、dは3.0以下が好適である。

【 0 0 9 0 】

本発明の重合体の重合度が150~5000であることが好適である。重合度が5000を超えると、本発明の重合体の生産性が低下して実用的でない場合がある。また、重合度が150未満の場合、本発明の重合体を用いて得られる成形品の機械的強度が不十分になるおそれがある。なお、本発明の本発明の重合体の重合度として、JIS K 6726に準じて測定される粘度平均重合度等が採用される。

【 0 0 9 1 】

本発明の重合体は、さらに下記構造単位(V)を含有し、かつ下記式(5)を満たすことが好適である。構造単位(V)はエチレン単量体単位である。このような重合体は、特に優れたガスバリア性や優れた溶融成形性を有する。式(5)中、eは、本発明の重合体における、全単量体単位に対する構造単位(V)の含有率(モル%)を示す。得られる重合体のガスバリア性をより向上させる観点からは、eは70以下がより好適であり、60以下がさらに好適であり、50以下が特に好適である。一方、得られる重合体溶融成形性をより向上させる観点からは、eは0.01以上がより好適であり、1以上がさらに好適であり、1.8以上が特に好適である。

【 0 0 9 2 】

【 化 2 0 】



【 0 0 9 3 】

0.001 ≤ e ≤ 98 (5)

【 0 0 9 4 】

式中、

e：全単量体単位に対する上記構造単位(V)の含有率(モル%)である。

【 0 0 9 5 】

本発明の重合体が構造単位(V)を含有する場合、構造単位(III)の含有率c(モル%)が9.8以下であることが好適であり、8.0以下であることがより好適である。

【 0 0 9 6 】

構造単位(V)を含有する重合体のメルトインデックス(MI；210、2.16 kg荷重下で測定)は好適には0.1 g / 10分以上、より好適には0.5 g / 10分以上であり、また好適には100 g / 10分以下、より好適には50 g / 10分以下、最適には30 g / 10分以下である。

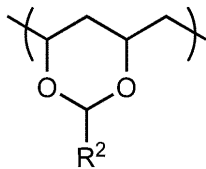
【 0 0 9 7 】

本発明の重合体は、さらに下記構造単位 (VI) を含有し、かつ下記式 (6) を満たすことも好適である。式 (6) 中、 f は、本発明の重合体における、全単量体単位に対する下記構造単位 (VI) の含有率 (モル%) を示す。また、 $2f$ は、本発明の重合体における、全単量体単位に対する、アセタール化された上記構造単位 (III) の割合 (当該割合をアセタール化度と呼ぶことがある) を示す。このような重合体は、セラミック成形用バインダーなどとして用いた場合に特に優れた性能を発揮する。成形後の寸法安定性が向上する観点からは、 $2f$ は 1 以上がより好適であり、8 以上がさらに好適である。一方、本発明の重合体を用いて得られる成形品の機械的強度がより向上する観点からは、 $2f$ は 85 以下がより好適である。

10

【 0 0 9 8 】

【 化 2 1 】



(VI)

【 0 0 9 9 】

(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は水素原子を表す。)

【 0 1 0 0 】

20

$$0.001 \quad 2f \quad 98 \quad (6)$$

【 0 1 0 1 】

式中、

f : 全単量体単位に対する上記構造単位 (VI) の含有率 (モル%)

である。

【 0 1 0 2 】

本発明の重合体が構造単位 (VI) を含有する場合、構造単位 (III) の含有率 c (モル%) が 98 以下であることが好適であり、90 以下であることがより好適である。

【 0 1 0 3 】

上記構造単位 (VI) 中、 R^2 はプロピル基又は水素原子であることが好適であり、プロピル基であることがより好適である。

30

【 0 1 0 4 】

上記構造単位 (VI) を含有する重合体の重合度は、当該重合体の製造に用いられる PVA の JIS K 6726 に準じて測定される粘度平均重合度から求められる。つまり、アセタール化や化合物 (IX) による変性によって重合度が変化することはないため、PVA の重合度と、それをアセタール化した後、化合物 (IX) で変性させて得られる重合体の重合度は同じである。

【 0 1 0 5 】

本発明の重合体は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、さらに他の構造単位を含有していてもよい。本発明の重合体における、全単量体単位に対する他の構造単位の含有量は、通常、10 モル% 以下であり、1 モル% 以下が好適である。他の構造単位としては、例えばプロピレン、 n -ブテン、イソブチレン等の α -オレフィン；アクリル酸およびその塩；アクリル酸エステル類；メタクリル酸エステル類；アクリルアミド； N -メチルアクリルアミド、 N -エチルアクリルアミド、 N,N -ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその 4 級塩、 N -メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド； N -メチルメタクリルアミド、 N -エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその 4 級塩、 N -メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエ

40

50

ーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等を共重合させることにより形成される単量体単位が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

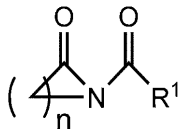
【0106】

本発明の重合体の製造方法は、例えば上記構造単位(III)を含有する原料ポリマーと下記化合物(IX)とを反応させる方法が好適である。非環状アミド化合物や、環状アミドの窒素原子に水素原子又はアルキル基が結合した化合物は、上記構造単位(III)との反応性が不十分である。それに対して、環状アミドの窒素原子にカルボニル基が結合した構造を有するラクタム系化合物である下記化合物(IX)は、上記構造単位(III)に対して十分な反応性を有するため、本発明の重合体を高収率で得ることができる。また、下記化合物(IX)と上記構造単位(III)を含有する原料ポリマーとの反応は穏和な条件で行われるため、化合物(IX)中の R^1 として様々な基を採用することができる。したがって、様々な基を重合体に導入することができるため、当該重合体に所望の機能を付与することができる。

20

【0107】

【化22】



(IX)

(式中、 n 及び R^1 は、上記構造単位(I)と同じである。)

【0108】

化合物(IX)は公知の方法で製造することができる。例えば、酸塩化物と環状アミド化合物をアミン存在下で反応させる方法が挙げられる。反応に使用される溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。通常、反応温度は、25~110 であり、反応時間は1~24時間である。

30

【0109】

原料ポリマーは構造単位(III)を含有するものであればよい。必要に応じて、さらに構造単位(IV)を含有するものが原料ポリマーとして用いられる。構造単位(III)を含有する原料ポリマーとして、PVA、EVOH、ポリビニルアセタール等が好適に用いられる。

【0110】

原料ポリマーとして用いられる前記PVAは、酢酸ビニルを重合させ、アルカリでけん化することで製造される。当該PVAの製造方法について以下説明する。

40

【0111】

酢酸ビニルの重合を行う際の温度としては、例えば0 以上200 以下が好ましく、30 以上140 以下がより好ましい。重合を行う温度が0 より低い場合は、十分な重合速度が得られにくい。重合を行う際に採用される温度を0 以上200 以下に制御する方法としては、例えば、重合速度を制御することで、重合による発熱と反応器の表面からの放熱とのバランスをとる方法や、適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法等が挙げられるが、安全性の面からは後者の方法が好ましい。

【0112】

酢酸ビニルの重合を行うのに採用される重合方式としては、回分重合、半回分重合、連

50

続重合、半連続重合のいずれでもよい。重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の方法の中から、任意の方法を採用することができる。中でも無溶媒またはアルコール系溶媒存在下で重合を行う塊状重合法や溶液重合法が好適に採用される。高重合度の重合物の製造を目的とする場合は乳化重合法が採用される。塊状重合法または溶液重合法に用いられるアルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール等を用いることができる。またこれらの溶媒は2種類またはそれ以上の種類を併用することができる。

【0113】

重合に使用される開始剤としては、重合方法に応じて従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等が適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられ、過酸化物系開始剤としては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド；2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等が挙げられる。さらには、上記開始剤に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて開始剤とすることもできる。また、レドックス系開始剤としては、例えば上記の過酸化物と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

10

20

【0114】

重合を高い温度で行った場合、酢酸ビニルの分解に起因するPVAの着色等が見られることがある。その場合には着色防止の目的で重合系に酒石酸のような酸化防止剤を(酢酸ビニル単量体の質量に対して)1ppm以上100ppm以下添加してもよい。

【0115】

酢酸ビニルの重合に際して、本発明の趣旨を損なわない範囲で他の単量体を共重合してもよい。共重合に用いられるビニル化合物としては、ラジカル重合が可能な不飽和結合を有する化合物が用いられ、これらは単独で用いても、2種類以上併用してもよい。例えばエチレン以外のオレフィン単量体、ビニルアミド系単量体、ビニルエーテル系単量体、ハロゲン化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体などが挙げられる。共重合させるビニル化合物として、例えば、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン等の α -オレフィン；アクリル酸およびその塩；アクリル酸エステル類；メタクリル酸エステル類；アクリルアミド；*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2, 3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2, 3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物；酢酸イソプロペニル等が挙げられる。

30

40

50

【0116】

また、酢酸ビニルの重合に際し、得られるポリ酢酸ビニルの重合度を調節すること等を目的として、本発明の趣旨を損なわない範囲で連鎖移動剤の存在下で重合を行ってもよい。連鎖移動剤としては、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；2-ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン類；トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；ホスフィン酸ナトリウム1水和物等のホスフィン酸塩類が挙げられる。中でもアルデヒド類およびケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするポリ酢酸ビニルの重合度に応じて決定すればよい。一般に酢酸ビニルに対して0.1質量%以上10質量%以下が望ましい。

10

【0117】

上述の方法により得られたポリ酢酸ビニルをアルコール溶媒中でけん化することによりPVAを得ることができる。

【0118】

ポリ酢酸ビニルのけん化反応の触媒としては通常アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。アルカリ性物質の使用量は、ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位を基準にしたモル比で0.002~0.2の範囲内であることが好ましく、0.004~0.1の範囲内であることが特に好ましい。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加してもよいし、あるいはけん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加してもよい。

20

【0119】

けん化反応に用いることができる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく用いられる。このとき、メタノールの含水率を好ましくは0.001~1質量%、より好ましくは0.003~0.9質量%、特に好ましくは0.005~0.8質量%に調整する。

【0120】

けん化反応は、好ましくは5~80、より好ましくは20~70の温度で行われる。けん化反応は、好ましくは5分間~10時間、より好ましくは10分間~5時間行う。けん化反応は、バッチ法および連続法のいずれの方式によっても行うことができる。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存する触媒を中和してもよい。使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、および酢酸メチルなどのエステル化合物などを挙げることができる。

30

【0121】

原料ポリマーとして使用されるPVAのJIS K6726に準じて測定される粘度平均重合度が150~5000であることが好適である。

【0122】

構造単位(III)を含有する原料ポリマーとして使用されるポリビニルアセタールの製造について以下説明する。当該ポリビニルアセタールは、PVAをアセタール化することにより得られ、当該PVAとして、上述した構造単位(III)を含有する原料ポリマーとして用いられるものが使用される。

40

【0123】

PVAのアセタール化は、例えば次のような反応条件で行うことができる。80~100に加熱してPVAを水に溶解させた後、10~60分かけて徐々に冷却することにより、PVAの3~40質量%水溶液を得る。温度が-10~30まで低下したところで、前記水溶液にアルデヒドおよび酸触媒を添加し、温度を一定に保ちながら、30~300分間アセタール化反応を行う。その際、一定のアセタール化度に達したポリビニルアセタールが析出する。その後反応液を30~300分かけて25~80まで升温し、その温度を10分~24時間保持する(この温度を追い込み時反応温度とする)。次に反応溶

50

液に、必要に応じてアルカリなどの中和剤を添加して酸触媒を中和し、水洗、乾燥することにより、ポリビニルアセタールが得られる。

【0124】

アセタール化反応に用いられる酸触媒としては、有機酸および無機酸のいずれでも使用可能である。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。中でも塩酸、硫酸、硝酸が好ましく用いられる。

【0125】

本発明において、アセタール化反応に用いるアルデヒドとしては、公知の炭化水素基を有するアルデヒドおよびそのアルキルアセタールが挙げられる。該炭化水素基を有するアルデヒドの中で、脂肪族アルデヒドおよびそのアルキルアセタールとしては、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、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、パレルアルデヒド、イソパレルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、ピバルアルデヒド、オクチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒド、ドデシルアルデヒド等が、脂環族アルデヒドおよびそのアルキルアセタールとしては、シクロペンタンアルデヒド、メチルシクロペンタンアルデヒド、ジメチルシクロペンタンアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、メチルシクロヘキサンアルデヒド、ジメチルシクロヘキサンアルデヒド、シクロヘキサンアセトアルデヒド等が、環式不飽和アルデヒドおよびそのアルキルアセタールとしては、シクロペンテンアルデヒド、シクロヘキセンアルデヒド等が、芳香族あるいは不飽和結合含有アルデヒドおよびそのアルキルアセタールとしては、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、クミンアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントラアルデヒド、シンナムアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレインアルデヒド、7-オクテン-1-オール等が、複素環アルデヒドおよびそのアルキルアセタールとしては、フルフラールアルデヒド、メチルフルフラールアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒドの中で、炭素数1~8のアルデヒドが好ましく、炭素数4~6のアルデヒドがより好ましく、n-ブチルアルデヒドが特に好ましく用いられる。本発明においては、アルデヒドを2種類以上併用して得られるポリビニルアセタールを使用することもできる。

10

20

30

【0126】

構造単位(III)を含有する原料ポリマーとして使用されるEVOHの製造について以下説明する。当該EVOHは、エチレン及び酢酸ビニルをラジカル重合させることにより、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得た後に、それをけん化することにより得ることができる。

【0127】

エチレンと酢酸ビニルを共重合して、エチレン-ビニルエステル共重合体を製造する際の重合方式は、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。また、重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法を採用できる。無溶媒又はアルコールなどの溶媒中で重合を進行させる塊状重合法又は溶液重合法が、通常採用される。高重合度のエチレン-ビニルエステル共重合体を得る場合には、乳化重合法の採用が選択肢の一つとなる。

40

【0128】

溶液重合法において用いられる溶媒は、アルコールが好適に用いられ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールがより好適に用いられる。重合反応液における溶媒の使用量は、目的とするEVOHの粘度平均重合度や、溶媒の連鎖移動を考慮して選択すればよく、反応液に含まれる溶媒と全単量体との質量比(溶媒/全単量体)は、0.01~10の範囲、好ましくは0.05~3の範囲から選択される。

【0129】

エチレンと酢酸ビニルを共重合する際に使用される重合開始剤は、公知の重合開始剤、例えばアゾ系開始剤、過氧化物系開始剤、レドックス系開始剤から重合方法に応じて選択

50

される。アゾ系開始剤としては、例えば 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)が挙げられる。過酸化物系開始剤としては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート系化合物；t - ブチルパーオキシネオデカネート、 α - クミルパーオキシネオデカネート、過酸化アセチルなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド；2, 4, 4 - トリメチルペンチル - 2 - パーオキシフェノキシアセテートなどが挙げられる。過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを上記開始剤に組み合わせて使用してもよい。レドックス系開始剤は、例えば上記の過酸化物系開始剤と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L - アスコルビン酸、ロンガリットなどの還元剤とを組み合わせた重合開始剤である。重合開始剤の使用量は、重合触媒により異なるために一概には決められないが、重合速度に応じて調整される。重合開始剤の使用量は、酢酸ビニル単量体に対して 0.01 ~ 0.2 モル% が好ましく、0.02 ~ 0.15 モル% がより好ましい。重合温度は、室温 ~ 150 程度が適当であり、好ましくは 40 以上かつ使用する溶媒の沸点以下である。

10

20

30

40

50

【0130】

エチレンと酢酸ビニルとを共重合する際には、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、連鎖移動剤の存在下で共重合してもよい。連鎖移動剤としては、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；2 - ヒドロキシエタンチオールなどのメルカプタン類；ホスフィン酸ナトリウム - 水和物などのホスフィン酸塩類などが挙げられる。中でもアルデヒド類及びケトン類が好適に用いられる。重合反応液への連鎖移動剤の添加量は、連鎖移動剤の連鎖移動係数及び目的とするエチレン - ビニルエステル共重合体の重合度に応じて決定されるが、一般に酢酸ビニル単量体 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部が好ましい。

【0131】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体のけん化方法としては、公知の方法を採用できる。けん化反応は、通常、アルコール又は含水アルコールの溶液中で行われる。このとき好適に使用されるアルコールは、メタノール、エタノールなどの低級アルコールであり、特に好ましくはメタノールである。けん化反応に使用されるアルコール又は含水アルコールは、その質量の 40 質量% 以下であれば、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼンなどの他の溶媒を含んでもよい。けん化に使用される触媒は、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物や、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒、鉍酸などの酸触媒である。けん化を行う温度としては、例えば 20 ~ 120 の範囲が好適である。けん化の進行に従ってゲル状の生成物が析出してくる場合には、生成物を粉碎した後、洗浄、乾燥して、EVOHを得ることができる。

【0132】

エチレンと酢酸ビニルの共重合に際して、本発明の趣旨を損なわない範囲で他の単量体をさらに共重合させてもよい。このような単量体としては、原料ポリマーとして用いられるPVAを製造する際に、酢酸ビニルと共重合させるビニル化合物として上述したものが挙げられる。

【0133】

構造単位(III)を含有する原料ポリマーと化合物(IX)を反応させる方法としては、例えば原料ポリマーと化合物(IX)を溶融状態で反応させる方法や、有機溶剤に溶解した原料ポリマーと化合物(IX)を反応させる方法が挙げられ、前者が好適である。

【0134】

原料ポリマーと化合物(IX)とを溶融混練する際に使用される装置として、公知の溶融混練機が使用できる。例えば、攪拌羽根式バッチ型混練機、ニーダー型混練機、押出機等のスクリュウ型混練機、スタティックミキサー型混練機が挙げられる。これらの装置を連結して連続的に使用してもよい。

【0135】

スクリー型混練機を用いて原料ポリマーと化合物(IX)とを溶融混練する場合、必要に応じて真空ベントを利用できる。減圧により水分等の不純物を除去されるため、反応が加速する。

【0136】

有機溶剤に溶解した原料ポリマーと化合物(IX)を反応させる場合に使用される有機溶剤としては、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、アルコール系溶剤、水等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上を混合して用いられる。

【0137】

原料ポリマーと化合物(IX)を反応させる際の両者の使用量は、目標の変性率に応じて、適宜調整することができる。原料ポリマーと化合物(IX)を反応させるに際して、化合物(IX)は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0138】

本発明の重合体をより効率的に製造するため、触媒の存在下、構造単位(III)を含有する原料ポリマーと化合物(IX)を反応させることも好適である。当該触媒は、有機酸触媒や金属触媒を用いることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。当該有機酸触媒として、例えば有機カルボン酸や有機スルホン酸が挙げられる。有機カルボン酸として、例えば、安息香酸、パラニトロ安息香酸、脂肪族カルボン酸などが挙げられ、有機スルホン酸としてはパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。前記金属触媒として、例えば、テトラブチルチタネート、テトラ-イソプロピルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、TYZOR TEなどのチタン化合物、テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、亜鉛化合物、モリブデン化合物、アンチモン化合物および有機アルカリ金属触媒等が挙げられる。

【0139】

中でも取り扱い易さ、低毒性、反応性、無着色性、熱安定性等のバランスに優れる点から、本発明の製造方法に用いられる触媒として、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物が好ましく、チタン化合物及びジルコニウム化合物がより好適である。

【0140】

触媒の添加量は、原料ポリマー及び化合物(IX)の合計100質量部に対して、通常、0.001~1質量部であり、好ましくは0.002~0.5質量部、更に好ましくは0.005~0.2質量部である。上記触媒量が0.001質量部未満の場合には、化合物(IX)の付加速度が遅なりすぎることがある。一方、1質量部を超える場合には、得られる重合体が着色したり、熱安定性が低下したりすることがある。

【0141】

反応温度は、通常、50~300である。反応温度が50未満の場合には、化合物(IX)の付加速度が遅くなりすぎることがある。一方、300を超える場合には、原料の熱分解反応が生じたり、得られる重合体が着色したりすることがある。

【0142】

本発明の重合体の製造方法において原料や触媒を添加する際の順序や方法は特に限定されない。本発明の重合体の製造方法において使用される原料に含有される水分量は好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以下である。原料に含有される水分量が0.5質量%を超えると、触媒を用いた場合に、加水分解により当該触媒が失活し、反応性が低下することがある。

【0143】

前記製造方法において、本発明の効果を阻害しない範囲で各種の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、他のポリマーを挙げられる。これらの添加剤

10

20

30

40

50

の合計量は、原料ポリマー及び化合物（IX）の合計 100 質量部に対して、通常、50 質量部以下であり、10 質量部以下が好適である。前記添加剤の例として次のものが挙げられる。

【0144】

酸化防止剤：2，5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、2，6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、4，4' - チオビス - (6 - t - ブチルフェノール)、2，2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、オクタデシル - 3 - (3'，5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4，4' - チオビス - (6 - t - ブチルフェノール)等。

【0145】

紫外線吸収剤：エチレン - 2 - シアノ - 3，3' - ジフェニルアクリレート、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチル - 5' - メチルフェニル)5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2，2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン等。

【0146】

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

【0147】

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

【0148】

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

【0149】

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

【0150】

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。

【0151】

本発明の重合体はセラミック成形用バインダーとして好適に用いられる。本発明の重合体は焼成後の炭素残渣の量が少ない。したがって、本発明の重合体をバインダーを用いれば、炭素残渣の量が少なく、高性能なセラミック成形品が得られる。

【0152】

セラミック成形用バインダーは本発明の重合体の他、必要に応じて接着性改良剤、可塑剤、その他従来公知の添加剤を含んでいてもよい。セラミック成形用バインダーにおける当該添加剤の含有量は、50 質量%未満であり、20 質量%未満が好ましく、10 質量%未満がより好ましく、当該成分を実質的に含まないことがさらに好ましい。

【0153】

前記セラミック成形用バインダーはセラミックスラリーなどに好適に用いられる。前記セラミック成形用バインダーの使用量は、セラミックグリーンシートの使用目的によって異なるためこれを一概に規定することはできないが、セラミック粉体 100 質量部に対して通常 3 ~ 30 質量部、好ましくは 5 ~ 25 質量部である。

【0154】

本発明の重合体、セラミック粉体及び有機溶剤を含有するセラミックスラリーが本発明の好適な実施態様である。当該セラミックスラリーはセラミック粉体の分散性に優れており、なおかつ保存安定性にも優れる。

【0155】

前記セラミックスラリーにおける本発明の重合体の含有量は、セラミック粉体 100 質量部に対して 3 ~ 30 質量部が好ましく、5 ~ 25 質量部がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0156】

前記セラミック粉体としては、セラミックの製造に使用される金属また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。その具体例として、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例を結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が、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、イルメナイト型構造をとるものとして MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等が、ガーネット型構造をとるものとして $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_6\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。これらのセラミック粉体は、単独で用いても、あるいは2種類以上の混合物として用いてもよい。

10

【0157】

前記セラミックスラリーに含有される有機溶剤は、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、ブタノール等のアルコール；メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系炭化水素などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0158】

前記セラミックスラリーにおける有機溶剤の含有量は、セラミック粉体100質量部に対して2～200質量部が好ましい。有機溶剤の含有量が2質量部未満の場合、スラリーの粘度が高くなりすぎて混練性が低下する傾向にある。当該含有量は5質量部以上がより好ましく、10質量部以上がさらに好ましい。一方、有機溶剤の含有量が200質量部を超える場合、粘度が低くなりすぎてセラミックグリーンシートを形成する際のハンドリング性が悪くなる傾向にある。当該含有量は、170質量部以下がより好ましく、150質量部以下がさらに好ましい。

【0159】

前記セラミックスラリーは可塑剤を含有してもよい。当該可塑剤としては、本発明の効果損なわず、なおかつ本発明の重合体との相溶性に問題がなければよく、例えば両末端に水酸基を有するオリゴアルキレングリコールとカルボン酸とのモノまたはジエステル、ジカルボン酸とアルコールとのジエステルなどを用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。具体的には、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-n-ヘプタノエート、テトラエチレングリコール-ジ-n-ヘプタノエート等のトリまたはテトラエチレングリコールなどの両末端に水酸基を有するオリゴアルキレングリコールとカルボン酸とのモノまたはジエステル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジブチルアジペート等のジカルボン酸とアルコールとのジエステルが挙げられる。

30

40

【0160】

前記可塑剤を添加する場合、セラミックスラリー中において、本発明の重合体に対する前記可塑剤の質量比（可塑剤／重合体）が0.01～2であることが好ましく、0.05～1.5であることがより好ましい。可塑剤は、予め本発明の重合体を含有するバインダー中に含有されていてもよい。

【0161】

前記セラミックスラリーは、前記重合体、セラミック粉体、有機溶剤及び可塑剤ほかに、必要に応じて、解膠剤、密着促進剤、分散剤、粘着付与剤、保存安定剤、消泡剤、熱分解促進剤、酸化防止剤、界面活性剤、滑剤、他のポリマーなどの他の添加剤を含有してもよい。このような他の添加剤の合計量は、50質量%以下が好ましく、20質量%以下が

50

より好ましい。

【0162】

前記セラミックスラリーは、例えば以下の方法により製造できる。有機溶剤に本発明の重合体を含むセラミック成形用バインダーを溶解させ、当該溶液に必要な応じて可塑剤等の添加剤を添加した後、攪拌して均一なビヒクルを製造する。当該ビヒクルにセラミック粉体を添加した後、均一に分散させてセラミックスラリーを得る。分散させる方法としては、ビーズミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、サンドミルなどの媒体型分散機を用いる方法、固練り法、三本ロールを用いる方法など、種々の方法を用いることができる。なお、その際に分散剤として、カルボン酸基、マレイン酸基、スルホン酸基、リン酸基等を分子内に有するアニオン系分散剤を用いてもよく、特に金属イオンを含有しないアニオン系分散剤が好適に用いられる。

10

【0163】

本発明の好適な実施態様は、上記セラミックスラリーを用いて得られるセラミックグリーンシートである。当該セラミックグリーンシートは表面の平滑性に優れるうえに、シート強度にも優れる。さらに当該セラミックグリーンシートは表面光沢度の高い。したがって、本発明のセラミックグリーンシートは、各種電子部品の材料として好適に使用される。中でもチップタイプの積層型コンデンサー、およびICチップの回路基板などの材料として好適に使用される。これらは、セラミックグリーンシート上に電極を形成し、積み重ねて圧着した後、焼成することにより製造される。

20

【0164】

セラミックグリーンシートの製造方法としては、片面離型処理を施した支持フィルム上にセラミックスラリーを塗工した後、有機溶剤を乾燥させてシート状に成形する方法を挙げられる。セラミックスラリーの塗工には、ロールコーター、ブレードコーター、ダイコーター、スクイズコーター、カーテンコーター等を用いることができる。

【0165】

セラミックグリーンシートを製造する際に用いる支持フィルムとして、耐熱性及び耐溶剤性を有し、なおかつ可撓性を有する樹脂からなるものが好ましい。上記支持フィルムが可撓性を有する樹脂からなることにより、当該支持フィルム上に前記セラミックスラリーを塗工することができる。そして、得られるセラミックグリーンシート形成フィルムをロール状に巻回した状態で保存し、必要な応じて供給することができる。

30

【0166】

上記支持フィルムを構成する樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、PVA、ポリ塩化ビニル、ポリフロロエチレン等の含フッ素樹脂、ナイロン、セルロース等が挙げられる。上記支持フィルムの厚みは、20～100 μ mの厚みであることが好ましい。また、上記支持フィルムの表面には離型処理が施されていることが好ましい。上記支持フィルムの表面に離型処理が施されていることにより、転写工程において、上記支持フィルムの剥離操作を容易に行うことができる。支持フィルムの好ましい具体例としては、シリコンコートPETフィルムが挙げられる。

【0167】

セラミックグリーンシートの厚みは、その使用目的によって異なるため、一概に規定することができないが、0.1～300 μ mの範囲であることが好ましい。また、キャリアーフィルム上に形成された塗膜を乾燥する際の乾燥温度は、セラミックグリーンシートの厚みなどによって異なるためこれを一概に規定することはできないが、25～200の範囲である。

40

【0168】

セラミックグリーンシートの製造において、接着性を向上させるためセラミックグリーンシート表面の少なくとも片面に大気圧プラズマ処理を施す工程を備えてもよい。

【0169】

本発明の重合体は、セラミック成形用バインダー等に用いられる他、導電ペースト等に

50

も好適に用いられる。

【 0 1 7 0 】

本発明の水酸基含有重合体の変性方法は、水酸基含有重合体と下記化合物 (X)

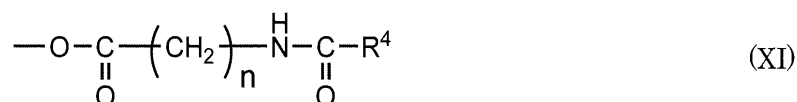
【 化 2 3 】



(式中、 n は 1 ~ 2 0 の整数である。 R ⁴ の炭素数は 2 5 0 以下である。 R ⁴ は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアミド基、置換基を有してもよいアシル基又はカルボキシル基である。)

とを反応させて、下記基 (XI)

【 化 2 4 】



(式中、 n 及び R ⁴ は、上記化合物 (X) と同じである。)

を形成させる水酸基含有重合体の変性方法である。水酸基含有重合体をラクタム系化合物である化合物 (X) で変性させることにより、水酸基含有重合体に様々な機能を付与することが可能である。

【 0 1 7 1 】

本発明の変性方法において用いられる水酸基含有重合体は、水酸基を有する重合体であればよい。本発明の重合体の製造に使用される原料ポリマーとして上述した構造単位 (I I) (ビニルアルコール単量体単位) を含有するポリマー、アリルアルコール単量体単位を含有するポリマーなど工業的に生産される合成高分子、ビスコースレーヨンなどの半合成高分子、グリコーゲン、アミロペクチン、セルロースなどの天然高分子等が挙げられる。

【 0 1 7 2 】

化合物 (X) として、本発明の重合体の製造に使用されるラクタム系化合物として上述した化合物 (IX) が用いられる。また、化合物 (X) として、化合物 (IX) 中の R ¹ がメチル基であるものも用いられる。

【 0 1 7 3 】

水酸基含有重合体と化合物 (X) とを反応させる方法として、構造単位 (I I I) を含有する原料ポリマーと化合物 (IX) とを反応させる方法として、上述した方法が採用される。

【 実施例 】

【 0 1 7 4 】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

【 0 1 7 5 】

(化合物 (IX) の合成)

合成例 1

還流冷却器、温度計、滴下漏斗、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルのガラス製容器に、トルエンを 5 0 0 m L と ε - カプロラクタムを 3 9 . 1 g とジイソプロピルエチルアミンを 5 0 . 5 g 仕込み、内容物を 1 0 0 r p m で攪拌しながら 1 1 0 ° に昇温させた。前記容器に 1 5 分かけて 4 - n - ペンチルベンゾイルクロリドを 7 5 g 滴下し、滴下終了後に室温まで冷却した。前記容器に蒸留水を 5 0 0 m L 加えて攪拌し、トルエン層を分離した。前記トルエン層を蒸留水 5 0 0 m L で 2 回洗浄した後にトルエンを減圧留去し、粗生成物を得た。前記粗生成物をトルエン - ヘキサン混合溶液にて再結晶することにより、下

10

20

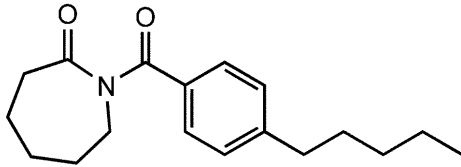
30

40

50

記化合物[N - (4 - n - ペンチルベンゾイル) - ε - カプロラクタム]を 9 0 . 3 g 得た (収率 9 1 %) 。

【化 2 5】

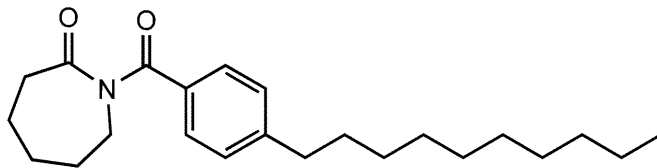


【 0 1 7 6】

合成例 2

4 - n - ペンチルベンゾイルクロリドの代わりに 4 - n - デシルベンゾイルクロリドを 9 9 . 8 g 用いたこと以外は合成例 1 と同様に、下記化合物[N - (4 - n - デシルベンゾイル) - ε - カプロラクタム]を 1 1 5 . 6 g 得た (収率 9 0 %) 。当該化合物を ¹H - NMR 分析して得られたチャートを図 1 に示す。¹H - NMR 分析は重クロロホルム中室温にて行った。

【化 2 6】

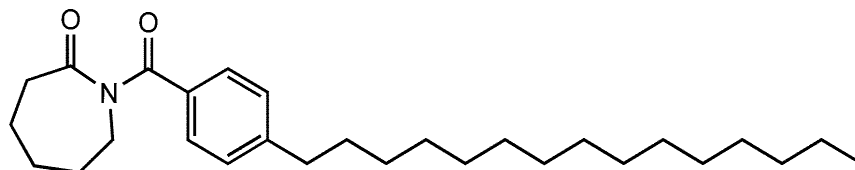


【 0 1 7 7】

合成例 3

4 - n - ペンチルベンゾイルクロリドの代わりに 4 - n - ペンタデシルベンゾイルクロリドを 1 2 4 . 7 2 g 用いたこと以外は合成例 1 と同様に、下記化合物[N - (4 - n - ペンタデシルベンゾイル) - ε - カプロラクタム]を 1 2 1 . 8 g 得た (収率 8 0 %) 。

【化 2 7】

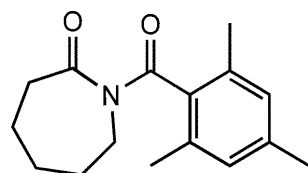


【 0 1 7 8】

合成例 4

4 - n - ペンチルベンゾイルクロリドの代わりに 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルクロリドを 6 3 . 1 g 用いたこと以外は合成例 1 と同様に、下記化合物[N - (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - ε - カプロラクタム]を 8 2 . 5 g 得た (収率 9 2 %) 。

【化 2 8】



【 0 1 7 9】

合成例 5

還流冷却器、温度計、滴下漏斗、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルのガラス製容器に、トルエンを 5 0 0 m L と ε - カプロラクタムを 3 9 . 1 g とジイソプロピルエチルアミンを 5 0 . 5 g 仕込み、内容物を 1 0 0 r p m で攪拌しながら 1 1 0 ℃ に昇温させた。前

10

20

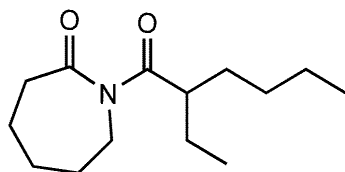
30

40

50

記容器に15分かけて2-エチルヘキサノイルクロリドを57.9g滴下し、滴下終了後に室温まで冷却した。前記容器に蒸留水を500mL加えて攪拌し、トルエン層を分離した。前記トルエン層を蒸留水500mLで2回洗浄した後にトルエンを減圧留去し、粗生成物を得た。前記粗生成物を減圧蒸留(50Pa、130-140)することにより、下記化合物[N-(2-エチルヘキサノイル)-ε-カプロラクタム]を66.2g得た(収率80%)。

【化29】



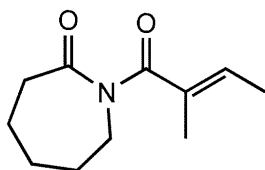
10

【0180】

合成例6

2-エチルヘキサノイルクロリドの代わりにチグリルクロリドを42.2g用いたこと以外は合成例1と同様にして、下記化合物[N-チグリル-ε-カプロラクタム]を55.3g得た(収率82%)。

【化30】



20

【0181】

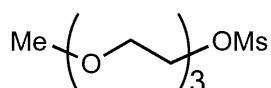
合成例7

メカニカルスターラー、冷却管、内温計を装着した5L四口フラスコに、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(331g、2.01mol)、NEt₃(190g、1.88mol)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(DIPEA、84.0g、65.0mol)、THF(1.0L)を加え、氷浴で0℃に冷却した。内温を30℃以下に保ちながら、メタンスルホン酸クロリド(266g、2.32mol)を滴下した。滴下終了後、氷浴を取り外してさらに1時間攪拌し、飽和塩化アンモニウム水溶液(1L)を加えて反応を停止させた。水層を酢酸エチル(1回目:1L、2回目:500mL)で抽出した後、合わせた有機相を濃縮して、下記化合物1を茶色オイルとして得た(490g、2.02mol、収率100%)。下記化合物1を次の反応に用いた。

30

【0182】

【化31】



化合物1

40

【0183】

上記化合物の¹H-NMR分析の結果を以下に示す。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): d 4.42-4.33 (m, 2H), 3.81-3.73 (m, 2H), 3.72-3.60 (m, 6H), 3.60-3.51 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.07 (s, 3H)

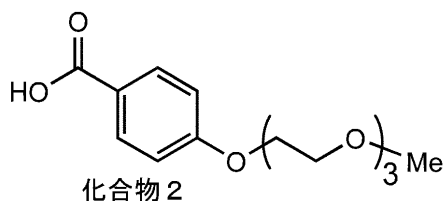
【0184】

メカニカルスターラー、冷却管、内温計を装着した2L四口フラスコに、ヒドロキシ安息香酸(41.4g、300mmol)、水酸化カリウム(85wt%; 154g、2.33mol)、MeOH(800mL)、水(800mL)を加え、60℃の油浴で加熱して溶解させた後、上記化合物1(490g、2.02mol)を加え、26時間還流し

50

た。混合物に水酸化カリウム (44.0 g、667 mmol) を加え、60 の油浴中で 1 時間加熱した後、2 N の HCl 水溶液 (500 mL) を加えて酸性にし、水層を酢酸エチル (250 mL × 5) で抽出し、合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。残渣にジイソプロピルエーテル (300 mL) を加えて再沈殿させ、生じた固体をジイソプロピルエーテル (200 mL × 2) で洗浄し、下記化合物 2 を白色固体として得た (105 g、370 mmol、収率 56%)。下記化合物 2 の ^1H -NMR 分析の結果を以下に示す。下記化合物 2 を次の反応に用いた。

【化 3 2】



10

【0185】

上記化合物の ^1H -NMR 分析の結果を以下に示す。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): d 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 4.25-4.16 (m, 2H), 3.93-3.87 (m, 2H), 3.80-3.60 (m, 6H), 3.60-3.50 (m, 2H), 3.38 (s, 3H)

【0186】

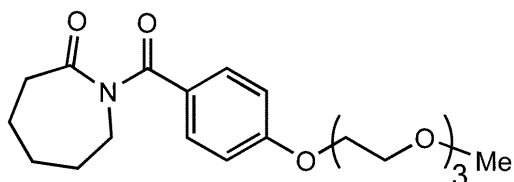
メカニカルスターラー、滴下漏斗、冷却管、内温計を装着した 2 L セパラブルフラスコに、上記化合物 2 (105 g、370 mmol)、クロロホルム (500 mL) を加え、50 の油浴で加熱して溶解させた後、DMF を 3 滴加え、塩化チオニル (220 g、1.85 mol) のトルエン (500 mL) 溶液を滴下した。75 の油浴で加熱して 100 分間攪拌した後、未反応の塩化チオニルと溶媒を減圧留去した。トルエン (100 mL) を加え、減圧留去する操作を 2 度繰り返した。残渣をトルエン (500 mL) に溶解させ、DIPEA (97 mL、555 mmol)、 ϵ -カプロラクタム (43.1 g、381 mmol) のトルエン (200 mL) 溶液を加え、75 の油浴で加熱して 1 時間攪拌した。室温に放冷後、水 (300 mL) を加え、有機相を酢酸エチル (250 mL × 5) で抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲル (320 g) に吸着させ、酢酸エチルとメタノールの混合液 (酢酸エチル / MeOH = 20 / 1) 3.5 L で溶出させた後、当該混合液を濃縮し、下記化合物を薄茶色固体として得た。(105 g、370 mmol、収率 96%)。

20

30

【0187】

【化 3 3】



【0188】

上記化合物の ^1H -NMR 分析の結果を以下に示す。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): d 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H), 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 4.21-4.14 (m, 2H), 3.93-3.80 (m, 4H), 3.77-3.49 (m, 8H), 3.38 (s, 3H), 2.73-2.68 (m, 2H), 1.90-1.78 (m, 8H)

40

【0189】

合成例 8

メカニカルスターラー、滴下漏斗、冷却管、内温計を装着した 5 L 三つ口フラスコに、水素化ナトリウム (60 wt%, 3.95 g、98.7 mmol)、DMF (500 mL) を加え、内温を 10 以下に保ちながらポリエチレングリコールメチルエーテル (mPEG、分子量 2000、158 g、79.0 mmol) の DMF (1100 mL) 溶液を

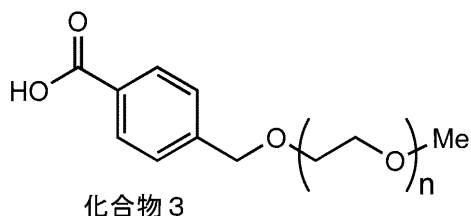
50

滴下した。4 - (ブロモメチル) - 安息香酸メチル (15 . 1 g、65 . 8 mmol) の DMF (300 mL) 溶液を加え、室温に上げながら2時間撹拌した後、2 - PrOH (7 . 6 mL) と飽和 NH₄Cl 水溶液 (30 mL) を加え、10分間撹拌した。濃縮後、残渣を水 (500 mL) に溶解させ、水酸化カリウム (21 . 7 g、329 mmol)、水 (200 mL) を加え、60 の油浴中で90分間加熱した。混合物に2NのHCl水溶液 (150 mL) を加えて酸性にし、水層をジクロロエタン (200 mL × 5) で抽出し、合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。生じた固体をジイソプロピルエーテル (200 mL) で洗浄し、下記化合物3を白色固体として得た。(106 g、50 . 0 mmol、収率76%)。

【 0 1 9 0 】

10

【 化 3 4 】



【 0 1 9 1 】

上記化合物の¹H-NMR分析の結果を以下に示す。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): d 8.05 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 7.44 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 4.64 (s, 2H), 3.75-3.54 (m, ~180H), 3.38 (s, 3H)

20

【 0 1 9 2 】

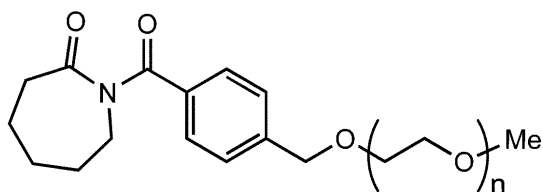
メカニカルスターラー、滴下漏斗、冷却管、内温計を装着した1L四つ口フラスコに、上記化合物3 (19 . 5 g、9 . 16 mmol)、クロロホルム (50 mL) を加え、50 の油浴で加熱して溶解させた後、DMFを3滴加え、塩化チオニル (29 . 7 g、250 mmol) のクロロホルム (50 mL) 溶液を滴下した。75 の油浴で加熱し、上記化合物3 (87 . 1 g、40 . 8 mmol)、クロロホルム (400 mL) を滴下し、さらに8時間撹拌した。未反応の塩化チオニルと溶媒を減圧留去し、トルエン (100 mL) を加えて減圧留去する操作を2度繰り返した。残渣をトルエン (100 mL) に溶解させ、DIPEA (9 . 69 g、75 . 0 mmol)、ε - カプロラクタム (5 . 83 g、51 . 5 mmol) のトルエン (50 mL) 溶液を加え、75 の油浴で加熱して8時間撹拌した。室温に放冷後、水 (150 mL) を加え、有機相をジクロロエタンとアセトンの混合液 [(ジクロロエタン200 mL / アセトン100 mL) × 5] で抽出し、合わせた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲル (320 g) に吸着させ、酢酸エチルとメタノールの混合液 (酢酸エチル / MeOH = 20 / 1) 3 . 5 Lで溶出させた後、当該混合液を濃縮した。濃縮物を60 で減圧乾燥させ、2 に冷却し、下記化合物を茶色固体として得た。(75 . 9 g、34 . 1 mmol、収率68%)。

30

【 0 1 9 3 】

【 化 3 5 】

40



上記化合物の¹H-NMR分析の結果を以下に示す。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): d 7.52 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.36 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.72-3.48 (m, ~180H), 3.38 (s, 3H), 2.73-2.68 (m, 2H), 1.90-1.69 (m, 8H)

【 0 1 9 4 】

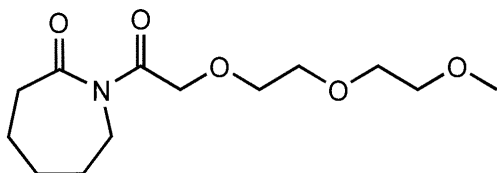
50

合成例 9

2 - エチルヘキサノイルクロリドの代わりに 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ)] 酢酸クロリドを 69.9 g 用いたこと以外は合成例 5 と同様にして、下記化合物を 97.6 g 得た (収率 80%)。

【 0 1 9 5 】

【 化 3 6 】



10

【 0 1 9 6 】

合成例 10

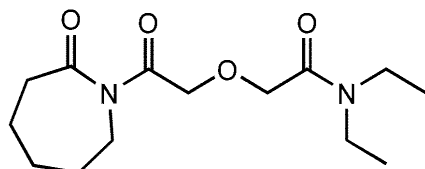
メカニカルスターラー、滴下漏斗、冷却管、内温計を装着した 5 L セパラブルフラスコに、リチウムジエチルアミド溶液 (0.5 mol / L、1 L) を加え、0 の氷浴で冷却させた後、ジグリコール酸無水物 (58 g、500 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (500 mL) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後に 30 度で 1 時間攪拌した。反応混合物を 0 の氷浴で冷却し、蒸留水 (1 L) と 2 N の HCl 水溶液 (300 mL) を加え攪拌したのち、トルエン (1 L) で 3 回抽出し、合わせた有機相を減圧留去することで、カルボン酸前駆体を得た (71 g、375 mmol)。カルボン酸前駆体にクロロホルム (1 L) と塩化チオニル (118 g、1.0 mol) のトルエン (1 L) 溶液を滴下した。75 の油浴で加熱して 100 分間攪拌した後、未反応の塩化チオニルと溶媒を減圧留去した。さらにトルエン (500 mL) を加え、減圧留去する操作を 2 度繰り返した。残渣をトルエン (500 mL) に溶解させ、DIPEA (97 mL、555 mmol)、ε - カプロラクタム (41.8 g、370 mmol) のトルエン (200 mL) 溶液を加え、75 の油浴で加熱して 1 時間攪拌した。室温に放冷後、水 (300 mL) を加え、有機相を酢酸エチル (250 mL × 5) で抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲル (320 g) に吸着させ、酢酸エチルとメタノールの混合液 (酢酸エチル / MeOH = 20 / 1) 3.5 L で溶出させた後、当該混合液を濃縮し、下記化合物を薄茶色液体として得た。 (96.7 g、340 mmol、収率 92%)。

20

30

【 0 1 9 7 】

【 化 3 7 】



【 0 1 9 8 】

(重合体の製造及び評価)

株式会社東洋精機製作所製ラボプラスミル型溶融混練機を用いて構造単位 (III) 及び (IV) を含有する重合体と化合物 (IX) を溶融混練した。回転速度は 100 rpm とした。構造単位 (III) 及び (IV) を含有する重合体および化合物 (IX) を添加する前にブロックを所定温度まで予熱し、内部を窒素置換した上で反応を開始した。

40

【 0 1 9 9 】

得られた重合体を、内部基準として 1, 3, 5 - トリメトキシベンゼンが加えられた重ジメチルスルホキシドに溶解し、¹H - NMR 分析 (80) を行った。得られた ¹H - NMR チャートにおける構造単位 (I) に含まれる水素に由来するシグナルの積分比、構造単位 (II) に含まれる水素の由来するシグナルの積分比、及び主鎖中の全ビニル単位の積分比を用いて、重合体の変性率 (a + b) を求めた。

【 0 2 0 0 】

50

図2は、後述する実施例7における、原料のポリビブチラール（上段）と得られた構造単位（I）～（IV）及び（VI）を含有するポリビニルブチラール（下段）の¹H-NMRチャートである。図2（後段）を用いて¹H-NMRチャートの解析方法について説明する。6.08ppmおよび3.76ppmのシグナルは1,3,5-トリメトキシベンゼンに由来する。7.85ppmは構造単位（II）中の芳香環2H分に相当するシグナルであり、7.74ppmは構造単位（I）中の芳香環2H分に相当するシグナルである。5.35ppm及び5.11ppmのシグナルはポリビニルブチラール主鎖中の2級アルコールと化合物（IX）が反応してエステル結合が形成された際に生じる特有なシグナルであり、前者は構造単位（II）中の主鎖のメチン1Hに相当し、後者は構造単位（I）中の主鎖のメチン1Hに相当する。1.7ppmから0.95ppmには主鎖中の全ビニル単位のメチレン2H、構造単位（I）及び（II）中の飽和炭化水素部位、未反応反応剤の飽和炭化水素部位、及びカプロラクタムの飽和炭化水素部位に由来する各シグナルが重なった状態で存在している。これらのシグナル全体の積分比から、他のシグナルの積分比〔前述の構造単位（I）及び（II）中の芳香環2H、2.70ppm（未反応反応剤）、2.29ppm（カプロラクタム）〕を用いて別途算出した、構造単位（I）及び（II）中の飽和炭化水素部位、未反応反応剤の飽和炭化水素部位、及びカプロラクタムの飽和炭化水素部位に由来するシグナルの積分比を差し引くことで主鎖中の全ビニル単位のみの積分比を求めることができる。目標変性率は8.0モル％に対し、NMRチャートから求められた変性率は7.8モル％であった。

10

20

【0201】

得られた重合体における、構造単位（I）の含有率と上記構造単位（II）の含有率の合計に対する、上記構造単位（I）の含有率の比（％）を開環反応選択率（以後、選択率と略記する）と定義した。当該選択率は下記式で表される。

$$\text{選択率（％）} = 100 \times a / (a + b)$$

a：全単量体単位に対する構造単位（I）の含有率（モル％）

b：全単量体単位に対する構造単位（II）の含有率（モル％）

【0202】

下記式で示される、構造単位（III）及び（IV）を含有する重合体と化合物（IX）を反応させた際の化合物（IX）の転化率を、上述した重合体の¹H-NMRチャートを用いて算出した。

30

$$\text{転化率（％）} = 100 \times [\text{得られた重合体中の構造単位（I）及び（II）の合計量（モル）}] / [\text{化合物（IX）の添加量（モル）}]$$

【0203】

（セラミックスラリーの保存安定性）

得られたセラミックスラリーの保存安定性を、当該セラミックスラリーの製造直後の粘度 η_0 と製造後1ヶ月の粘度 η_1 との比率によって評価した。評価基準を以下に示す。

$$A: 0.95 < \eta_1 / \eta_0 < 1.05$$

$$B: 0.85 < \eta_1 / \eta_0 \leq 0.95 \quad \text{又は} \quad 1.05 \leq \eta_1 / \eta_0 < 1.15$$

$$C: \eta_1 / \eta_0 \leq 0.85 \quad \text{又は} \quad \eta_1 / \eta_0 \geq 1.15$$

40

【0204】

セラミックスラリーの粘度を、回転レオメータ（TA INSTRUMENT社製「ARES G2」）を用いて、以下の条件で測定した。

FLOW SWEEPモード

shear rate: 100 (1/sec)

回転する円盤の直径: 40mm

回転する円盤（上側）: 平板

50

回転する円盤（下側）のコーンアングル：0.02 rad

Truncation gap：0.0262 mm

【0205】

（セラミックグリーンシートの炭素残渣量）

セラミックグリーンシートの炭素残渣（樹脂由来の残渣）の量を、T A I N S T R U M E N T S 社製「Q5000IR」を用いて評価した。白金パン中でセラミックグリーンシートに熱を加え、残渣中の炭素比率 r (wt%) を測定することによって評価した。評価基準は以下に示す。

A： $r = 0.02$

B： $0.02 < r \leq 0.05$

C： $0.05 < r \leq 0.10$

10

【0206】

（機械的強度）

得られたセラミックグリーンシートをポリエステルフィルムから剥離して状態を観察し、以下の3段階で評価した。結果を表2に示す。

A：切れや破れが観察されなかった。

B：ごく少数の切れや破れが観察された。

C：多数の切れや破れが観察された。

【0207】

（破断伸度の測定）

20

引張試験における破断伸度は、株式会社島津製作所製オートグラフ「AG-5000B」を用いて行い、試験片として、JIS K7113記載の2号形ダンベル（厚さ1 mm）を用いて、引張速度10 mm/minで測定し、下記の基準で評価した。破断伸度が大きすぎると、セラミックグリーンシートの積層体を切断する時に断面が変形する問題があるため、歩留まりが悪化する。また十分に可塑化されておらず、破断伸度が小さいと接着性が悪化する。

A：破断伸度が0.5%以上20%未満

B：破断伸度が0.5%未満又は20%以上

【0208】

（ガラス転移温度の測定）

30

ガラス転移温度の評価は、長さ20 mm×幅5 mm×厚さ20 μ mの試験片を用いて、UBM製RHEOGEL-4000にて、チャック幅10 mm、正弦振動数1 Hz、昇温速度2 /minの測定条件で、ガラス転位温度 T_g () を求め、下記の基準で評価した。セラミックグリーンシートの熱圧着は40 以上70 未満で行われることから、グリーンシート間の接着性を発現させるためには、この温度領域にガラス転位温度 T_g が入ることが好ましい。

A： $40 \leq T_g < 70$

B： $40 > T_g$ 又は $T_g \geq 70$

【0209】

実施例1

40

ラボプラストミル型溶融混練機にポリビニルブチラール（アセタール化度64.9モル%、ビニルアルコール単位33.3モル%、ビニルエステル単位1.8モル%、重合度1000）52 g、合成例1で得られた化合物（IX）4.8 gを仕込み、230 で5分間溶融混練を行い、構造単位（I）～（IV）及び（VI）を有する重合体を得た。得られた重合体の選択率及び化合物（IX）の転化率を表1に、得られた重合体の組成を表2に示す。

【0210】

得られた重合体（バインダー樹脂）20質量部を、トルエン30質量部とエタノール30質量部との混合溶剤に加えた後、攪拌して溶解させた。得られた樹脂溶液に、セラミック粉体としてチタン酸バリウム（堺化学工業株式会社製「BT-02」、平均粒子径0.2 μ m）100質量部を加え、ボールミルで24時間混合してセラミックスラリーを得た

50

。得られたセラミックスラリーの保存安定性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 1 】

得られたセラミックスラリーを、離型処理したポリエステルフィルム上に、塗工し、常温で 1 時間風乾後、熱風乾燥機を用いて 8 0 の温度で 3 時間、続いて 1 2 0 の温度で 2 時間乾燥させて、厚み約 2 0 μ m のセラミックグリーンシートを得た。得られたセラミックグリーンシートの評価（炭素残渣の量、機械的強度、破断伸度、ガラス転移温度）を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 2 】

実施例 2

ラボプラストミル型溶融混練機にポリビニルブチラール（アセタール化度 6 4 . 9 モル %、ビニルアルコール単位 3 3 . 3 モル %、ビニルエステル単位 1 . 8 モル %、重合度 1 0 0 0 ） 5 2 g、合成例 1 で得られた化合物（IX） 4 . 8 g、テトラブトキシチタネート（Ti（OBu）₄）を 5 2 m g 仕込み、1 9 0 で 5 分間溶融混練を行い、構造単位（I）～（IV）及び（VI）を有する重合体を得た。得られた重合体の選択率及び化合物（IX）の転化率を表 1 に、得られた重合体の組成を表 2 に示す。

【 0 2 1 3 】

実施例 3 ～ 1 9

原料化合物（IX）と原料ポリビニルブチラールの種類及び仕込み量、反応条件を表 1 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 1 と同様にして重合体の作製および評価を行った。得られた重合体の選択率及び化合物（IX）の転化率を表 1 に、得られた重合体の組成を表 2 に示す。バインダー樹脂として各実施例で得られた重合体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてセラミックスラリー及びセラミックグリーンシートの作製並びにそれらの評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 4 】

比較例 1

バインダー樹脂としてアセタール化度 6 4 . 9 モル %、ビニルアルコール単位 3 3 . 3 モル %、ビニルエステル単位 1 . 8 モル %、重合度 1 0 0 0 であるポリビニルアセタールを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、セラミックスラリー及びセラミックグリーンシートの作製並びにそれらの評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 5 】

比較例 2

アセタール化度 6 4 . 9 モル %、ビニルアルコール単位 3 3 . 3 モル %、ビニルエステル単位 1 . 8 モル %、重合度 1 0 0 0 であるポリビニルアセタール 1 3 質量部とフタル酸ジ（2 - エチルヘキシル）（DOP）7 質量部とを、トルエン 3 0 質量部とエタノール 3 0 質量部との混合溶剤に加えた後、攪拌して樹脂溶液を得た。こうして得られた樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてセラミックスラリー及びセラミックグリーンシートを作製並びにそれらの評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 6 】

比較例 3

バインダー樹脂として、アセタール化度 7 0 . 6 m o l %、ビニルアルコール単位 2 8 . 4 モル %、ビニルエステル単位 1 . 0 モル %、重合度 1 7 0 0 であるポリビニルアセタールを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、セラミックスラリー及びセラミックグリーンシートの作製並びにそれらの評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 7 】

比較例 4

アセタール化度 7 0 . 6 m o l %、ビニルアルコール単位 2 8 . 4 モル %、ビニルエステル単位 1 . 0 モル %、重合度 1 7 0 0 であるポリビニルアセタール 1 3 質量部とフタル酸ジ（2 - エチルヘキシル）（DOP）7 質量部とを、トルエン 3 0 質量部とエタノール 3 0 質量部との混合溶剤に加えた後、攪拌して樹脂溶液を得た。こうして得られた樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてセラミックスラリー及びセラミックグリーン

10

20

30

40

50

シートを作製並びにそれらの評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 8 】

比較例 5

アセタール化度 69.0 mol %、ビニルアルコール単位 30.9 モル %、ビニルエステル単位 0.1 モル %、重合度 4200 であるポリビニルアセタール 13 質量部とアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOA) 7 質量部とを、トルエン 30 質量部とエタノール 30 質量部との混合溶剤に加えた後、攪拌して樹脂溶液を得た。こうして得られた樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてセラミックスラリー及びセラミックグリーンシートを作製並びにそれらの評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 9 】

【表 1】

	原料化合物(IX)			原料ポリビニルアセタール					反応条件		結果	
	種類	仕込み量		重合度	アセタール化度 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	仕込み量 (g)	温度 (°C)	混練時間 (分)	転化率 (%)	選択率 (%)
		(g)	(mol%)									
実施例 1	合成例 1	4.8	2	1000	64.9	33.3	1.8	52.0	230	5	100	18
実施例 2	合成例 1	4.8	2	1000	64.9	33.3	1.8	52.0	190	5	100	25
実施例 3	合成例 1	10.4	5	1000	64.9	33.3	1.8	45.0	230	5	100	18
実施例 4	合成例 1	15.5	8	1000	64.9	33.3	1.8	42.0	230	7	100	18
実施例 5	合成例 2	6.0	2	1000	64.9	33.3	1.8	52.0	230	5	100	20
実施例 6	合成例 2	12.9	5	1000	64.9	33.3	1.8	45.0	230	5	100	20
実施例 7	合成例 2	18.4	8	1000	64.9	33.3	1.8	40.0	230	7	98	20
実施例 8	合成例 3	7.0	2	1000	64.9	33.3	1.8	51.0	230	5	100	21
実施例 9	合成例 3	14.4	5	1000	64.9	33.3	1.8	42.0	230	5	100	21
実施例 10	合成例 3	20.3	8	1000	64.9	33.3	1.8	37.0	230	7	99	21
実施例 11	合成例 2	7.0	2	1700	70.6	28.4	1.0	52.0	230	5	100	20
実施例 12	合成例 2	14.8	5	1700	70.6	28.4	1.0	44.0	230	7	100	20
実施例 13	合成例 2	18.9	8	1700	70.6	28.4	1.0	35.0	230	7	99	20
実施例 14	合成例 2	18.9	5	1200	87.0	11.1	1.9	35.0	230	7	100	20
実施例 15	合成例 5	4.0	2	1000	64.9	33.3	1.8	52.0	230	7	65	72
実施例 16	合成例 7	12.9	5	1000	64.9	33.3	1.8	45.0	230	5	95	29
実施例 17	合成例 8	12.9	0.8	1000	64.9	33.3	1.8	45.0	230	7	100	18
実施例 18	1)	3.2	2	1000	64.9	33.3	1.8	52.0	230	7	30	35
実施例 19	合成例 9	2.6	2	1000	64.9	33.3	1.8	54.0	230	5	70	18

1) 1-ベンゾイル-2-ピロリドン

【 0 2 2 0 】

10

20

30

【表 2】

	ポリビニルアセタールの組成					スラリー組成		評価				
	重合度	アセタール化度 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)	変性率 (mol%)	チタン酸バリウム/ バインダー樹脂/ 可塑剤 (質量比)	可塑剤種類	保存安定性	炭素残渣量	機械的強度	破断伸度	T _g
実施例1	1000	64.9	1.8	31.3	2.0	100/20/0	—	A	A	B	A	A
実施例2	1000	64.9	1.8	31.3	2.0	—	—	—	—	—	—	—
実施例3	1000	64.9	1.8	28.3	5.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例4	1000	64.9	1.8	25.3	8.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例5	1000	64.9	1.8	31.3	2.0	100/20/0	—	A	A	B	A	A
実施例6	1000	64.9	1.8	28.3	5.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例7	1000	64.9	1.8	25.5	7.8	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例8	1000	64.9	1.8	31.3	2.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例9	1000	64.9	1.8	28.3	5.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例10	1000	64.9	1.8	25.4	7.9	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例11	1700	70.6	1.0	26.4	2.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例12	1700	70.6	1.0	23.4	5.0	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例13	1700	70.6	1.0	20.5	7.9	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例14	1200	87.0	1.9	6.1	5.0	100/20/0	—	B	A	A	A	A
実施例15	1000	64.9	1.8	32.0	1.3	100/20/0	—	A	A	A	B	A
実施例16	1000	64.9	1.8	28.5	4.8	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例17	1000	64.9	1.8	32.5	0.8	100/20/0	—	A	A	A	A	A
実施例18	1000	64.9	1.8	32.7	0.6	100/20/0	—	A	A	A	B	B
実施例19	1000	64.9	1.8	31.9	1.4	100/20/0	—	A	A	B	A	A
比較例1	1000	64.9	1.8	33.3	—	100/20/0	—	A	A	C	B	B
比較例2	1000	64.9	1.8	33.3	—	100/13/7	DOP	C	A	A	B	A
比較例3	1700	70.6	1.0	28.4	—	100/20/0	—	B	A	C	B	B
比較例4	1700	70.6	1.0	28.4	—	100/13/7	DOP	C	A	A	B	A
比較例5	4200	69.0	0.1	30.9	—	100/8/8	DOA	C	A	A	B	A

10

20

【0221】

実施例 20

30

ラボプラストミル型溶融混練機にエチレン - ビニルアルコール共重合体 [エチレン単量体単位含有率 44 mol%、メルトインデックス 13 g/10分 (210、2.16 kg)] を 51 g、合成例 5 で得られた化合物 (IX) (N - (2 - エチルヘキサノイル) - ε - カプロラクタム) を 6.61 g 仕込み、210 で 7 分間溶融混練を行い、構造単位 (I) ~ (V) を有する重合体を得た。図 3 に、原料の EVOH (上段) と得られた重合体 (下段) の ¹H - NMR チャートを示す。下段の 5.4 ~ 5.0 ppm に原料中の水酸基と反応したときに特有のエステル結合のシグナルが認められる。得られた重合体の選択率及び化合物 (IX) の転化率を表 3 に、得られた重合体の組成を表 4 に示す。

【0222】

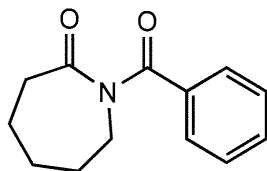
実施例 21

40

ラボプラストミル型溶融混練機に EVOH [エチレン単量体単位含有率 44 mol%、メルトインデックス 13 g/10分 (210、2.16 kg)] を 48 g、下記化合物 (N - ベンゾイル - ε - カプロラクタム) 5.53 g を仕込み、210 で 5 分間溶融混練を行い、構造単位 (I) ~ (V) を有する重合体を得た。得られた重合体の選択率及び N - ベンゾイル - ε - カプロラクタムの転化率を表 3 に、得られた重合体の組成を表 4 に示す。

【0223】

【化 3 8】



【0 2 2 4】

実施例 2 2

還流冷却器、温度計、滴下漏斗、イカリ型攪拌翼を備えた300ミリリットルのガラス製容器に、ジメチルスルホキシド80g、ポリビニルアルコール（重合度300、けん化度98.8mol%）20g、N-ベンゾイル-ε-カプロラクタム19.7gを仕込み、内容物を100rpmで攪拌しながら80℃で300分加熱した。前記内容物をメタノール（1L）に滴下し、析出物をろ別、減圧乾燥することにより、構造単位（I）～（IV）を有する変性ポリビニルアルコールを得た。図4に、得られた重合体の¹H-NMRチャートを示す。8.0-7.4ppmに芳香環に由来するシグナル、5.4-4.8ppmに主鎖とエステル結合を形成した際に特徴的なシグナルが見られる。得られた重合体の選択率及びN-ベンゾイル-ε-カプロラクタムの転化率を表3に、得られた重合体の組成を表4に示す。

【0 2 2 5】

【表 3】

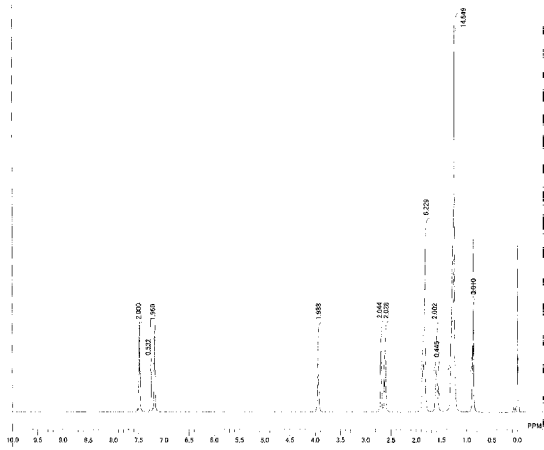
	原料化合物(IX)		原料樹脂				反応条件		結果	
	種類	仕込み量 (mol%)	重合度	エチレン単位 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)	温度 (°C)	反応時間 (分)	転化率 (%)	選択率 (%)
実施例20	合成例5	2	—	44.0	0.1	55.9	210	7	81	27
実施例21	ベンゾイルカプロラクタム	2	—	44.0	0.1	55.9	210	5	100	18
実施例22	ベンゾイルカプロラクタム	20	300	—	1.2	98.8	80	300	6	32

【0 2 2 6】

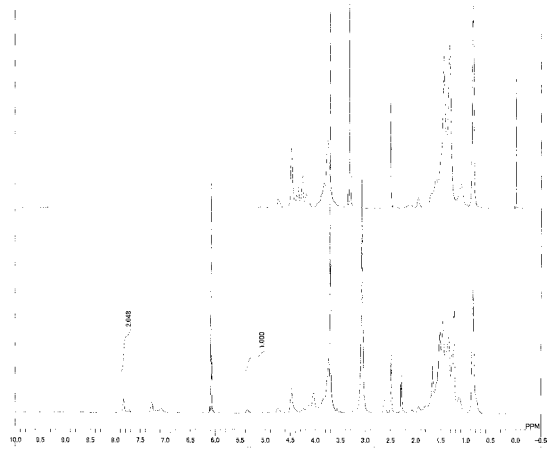
【表 4】

	重合度	エチレン単位 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)	変性率 (mol%)
実施例20	—	44.0	0.1	54.3	1.6
実施例21	—	44.0	0.1	53.9	2.0
実施例22	300	—	1.2	97.6	1.2

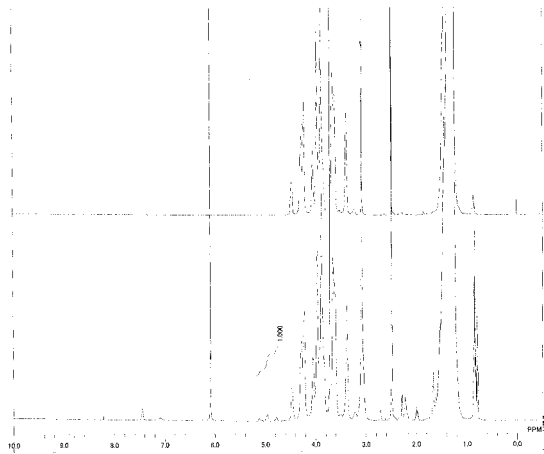
【図 1】



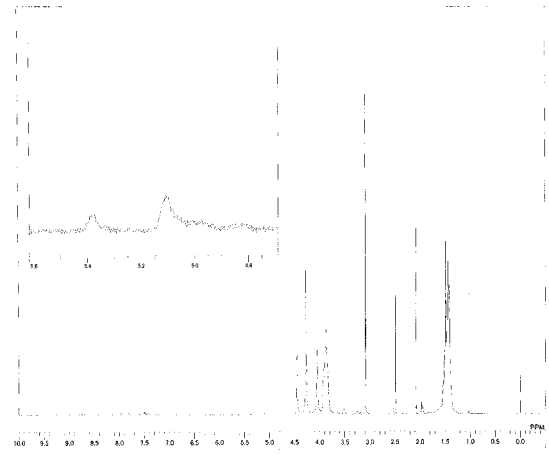
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/632 (2006.01) C 0 4 B 35/00 1 0 8

F ターム(参考) 4J002 BE021 BE031 BE061 DB016 DE046 DF016 DG026 DK006 FD206 GQ00
GQ05 HA08
4J100 AA02T AD02P AF15T AG04Q AG08R AG08S BA03H BA08 BA08R BA08S
BA15H BA16H BA34H BA34R BA35H BC43H BC43R BC43S BC59H CA03
CA31 DA01 DA25 DA32 DA33 DA51 FA03 HA09 HA11 HA43
HA61 HC16 HC19 HC63 HE05 JA43 JA46