

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7652288号
(P7652288)

(45)発行日 令和7年3月27日(2025.3.27)

(24)登録日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 B 1/22 (2006.01)	H 0 1 B 1/22 A
H 0 1 G 4/30 (2006.01)	H 0 1 G 4/30 5 1 6
C 0 9 D 11/52 (2014.01)	H 0 1 G 4/30 2 0 1 D
C 0 8 K 3/00 (2018.01)	C 0 9 D 11/52
C 0 8 K 3/08 (2006.01)	C 0 8 K 3/00
請求項の数 11 (全23頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2023-564784(P2023-564784)	(73)特許権者 000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日 令和4年10月15日(2022.10.15)	(74)代理人 110001195 弁理士法人深見特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/038493	(74)代理人 100085143 弁理士 小柴 雅昭
(87)国際公開番号 WO2023/100504	(72)発明者 青木 一良 日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開日 令和5年6月8日(2023.6.8)	(72)発明者 鶴 明大 日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
審査請求日 令和6年3月11日(2024.3.11)	審査官 中嶋 久雄
(31)優先権主張番号 特願2021-195052(P2021-195052)	
(32)優先日 令和3年12月1日(2021.12.1)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
	最終頁に続く

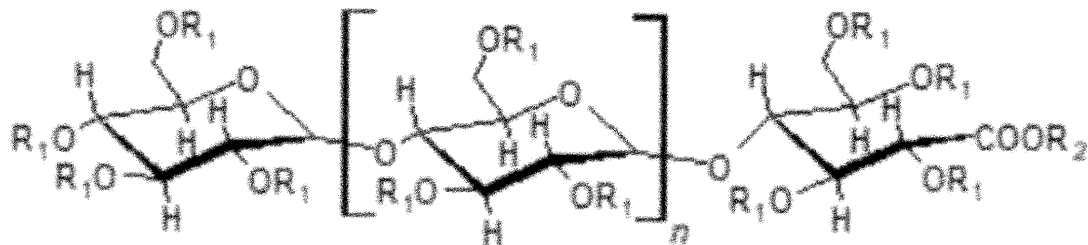
(54)【発明の名称】 電子部品用ペースト

(57)【特許請求の範囲】

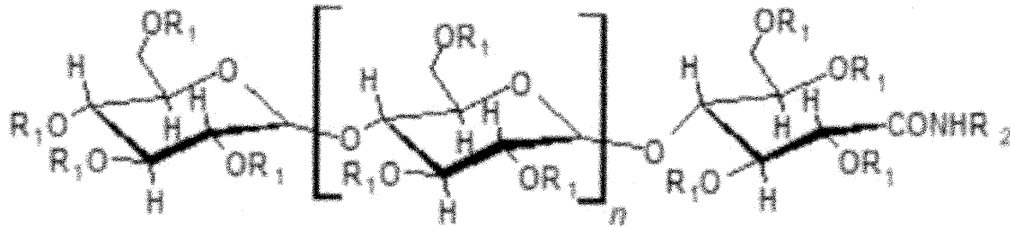
【請求項1】

無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含み、
前記バインダーは、
（A）セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で別種の樹脂または別種の低分子と繋がっている下記化1の一般式もしくは下記化2の一般式で表わされる共重合体、または、
（B）セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で、結合剤（R₃）を介して第2の結合部（X）と別種の樹脂とが繋がっている下記化3の一般式もしくは下記化4の一般式で表わされる共重合体、
を少なくとも含む、電子部品用ペースト。

【化1】



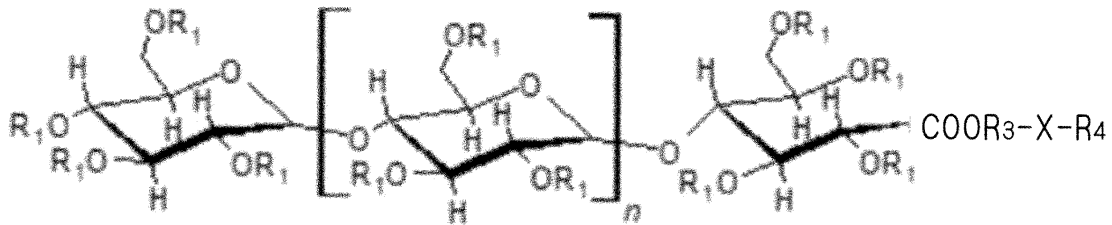
【化 2】



式中、 R_1 は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、 R_2 は別種の樹脂またはアルキル基を示す。

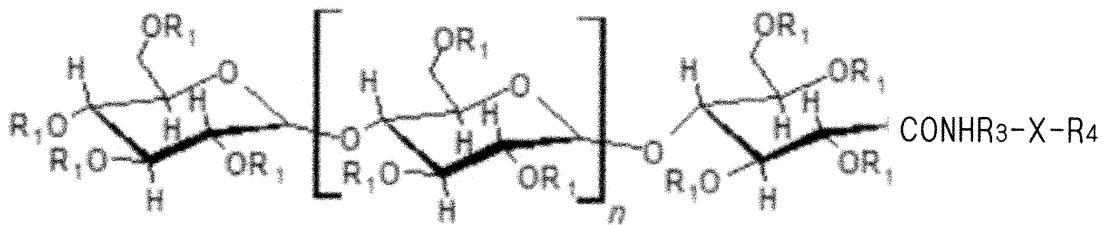
10

【化 3】



20

【化 4】



式中、 R_1 は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、 R_4 は別種の樹脂を示し、 R_3 はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤を示し、 X はエステル結合またはアミド結合を示す。

30

【請求項 2】

前記セルロース系樹脂は、分子鎖の片末端にカルボキシル基を有するセルロースエーテルである、請求項 1 に記載の電子部品用ペースト。

【請求項 3】

前記セルロースエーテルはアルキルセルロースである、請求項 2 に記載の電子部品用ペースト。

【請求項 4】

前記別種の樹脂は、水酸基またはアミノ基を有するポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

40

【請求項 5】

前記セルロース系樹脂と前記別種の樹脂との含有比率は、質量換算で 80 : 20 ~ 20 : 80 の範囲である、請求項 1 に記載の電子部品用ペースト。

【請求項 6】

前記無機物粒子は、セラミック粒子および金属粒子の少なくとも一方を含む、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

【請求項 7】

50

前記セラミック粒子は、Ba、Ti、Ca、ZrおよびSrから選ばれる少なくとも1つの元素を含む、請求項6に記載の電子部品用ペースト。

【請求項8】

前記金属粒子は、Cu、Ni、AuおよびAgから選ばれる少なくとも1つの金属を含む、請求項6に記載の電子部品用ペースト。

【請求項9】

前記分散剤は高分子分散剤である、請求項1ないし3のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

【請求項10】

前記高分子分散剤はポリカルボン酸系分散剤である、請求項9に記載の電子部品用ペースト。

10

【請求項11】

前記R₂となるアルキル基は、炭素数が1～4個である、請求項1ないし3のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、電子部品を製造する際に用いられる、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに関するもので、特に、バインダーの改良に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

たとえば積層セラミックコンデンサの高容量化および小型化に伴い、誘電体シートおよび内部電極層の多層化および薄層化が求められている。加えて、誘電体層と内部電極層との接着性が良好であること、内部電極層の印刷性が良好であること、内部電極層の強度が高いこと、などが要求されている。

【0003】

従来、内部電極層の形成に用いられる導電性ペーストは、バインダーとして、セルローズ系樹脂が用いられてきたが、セルローズ系樹脂は、誘電体シートにおいてバインダーとして通常用いられるアセタール系樹脂との接着性不足により、層間剥離が生じることがあるという問題があった。

30

【0004】

そこで、たとえば特許第5299904号公報（特許文献1）に記載されるように、導電性ペーストに用いるバインダーとして、セルローズ系樹脂とアセタール系樹脂とをブレンドさせることで、誘電体層と内部電極層との接着性を向上させたり、たとえば特許第5224722号公報（特許文献2）に記載されるように、セルローズ系樹脂とアセタール系樹脂とのブレンドにより、誘電体層と内部電極層との接着性向上の効果を維持しつつ、さらにセルローズ系樹脂とアセタール系樹脂との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させたりする技術が提案されている。

【0005】

40

しかし、特許文献1および2に記載されるような樹脂のブレンドでは、相溶性が比較的低い。そのため、たとえば国際公開第2015/107811号（特許文献3）に記載の技術では、セルローズ系樹脂とアセタール系樹脂の保有する水酸基を用いて、ジカルボン酸含有結合剤で架橋させたバインダーを用いて、接着性と相溶性の向上を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第5299904号公報

【文献】特許第5224722号公報

【文献】国際公開第2015/107811号

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一般に、水酸基を多く保有する多糖類溶液は、多糖類の濃度の増大に伴って粘度が上昇し、ゲル化する。液体中の多糖類濃度が高くなると、多糖類分子が絡まりあい、部分的に結合することで、その部分を基点として網目状ネットワークを構築し、溶液全体がゲルになるといわれている。

【0008】

特許文献3では、セルロース系樹脂の中で水酸基として残っている反応性の低いところを、アセタール系樹脂より低分子量の結合剤を用いて、アセタール系樹脂と反応しやすくする工夫などして、セルロース系樹脂とアセタール系樹脂とを結合させている。

10

【0009】

しかし、これにより、セルロース系樹脂同士の架橋物やアセタール系樹脂同士の架橋物も生成しやすくなってしまう。その際、網目構造を持った架橋物ができてしまい、時には巨大な環状体の構造を持つ架橋物ができてしまう可能性がある。特にセルロース系樹脂だけで構成される架橋物は、上記の例のようにゲル化に繋がり、電子部品用ペースト中に局所的に存在すると、内部電極層等の塗膜の平滑性が損なわれてしまう。

【0010】

高分子の接着現象には、高分子主鎖と側鎖の分子構造の影響が大きい、次に影響が大きい要素として高分子末端の分子構造があると推測している。なぜなら、高分子はその分子サイズが非常に大きく高分子同士での絡み合いもあるため、接着過程において高分子全体が移動することは困難であり、特に時間や温度の制約のある接着初期過程では、移動の自由度が比較的高い高分子末端の分子構造が接着に寄与すると考えられるからである。したがって、誘電体シートへの接着力向上のためセルロース系樹脂に別種樹脂を結合するという方法以外にも、セルロース系樹脂末端に接着力向上に寄与する低分子の水素結合、配位結合、双極子相互作用、酸塩基相互作用などが可能な末端官能基を導入する方法も有効であると考えられる。

20

【0011】

そこで、この発明の目的は、バインダーがセルロース系樹脂の特性と別種の樹脂もしくは別種の低分子由来の末端官能基の特性とを合わせ持ちながら、両者の相溶性が良好で、平滑な塗膜を得ることができる、電子部品用ペーストを提供しようとすることである。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

この発明は、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに向けられるものであって、上記バインダーは、

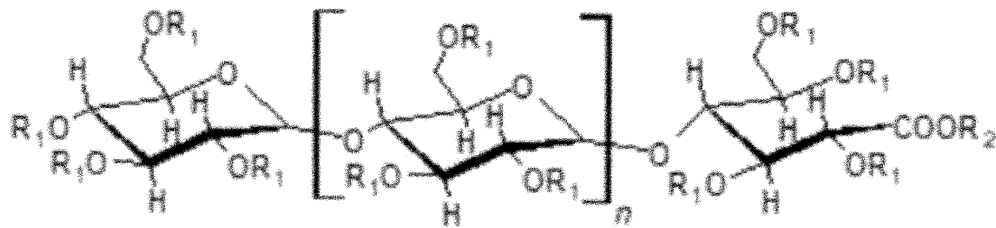
(A) セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で別種の樹脂または別種の低分子と繋がっている下記化1の一般式もしくは下記化2の一般式で表わされる共重合体、または、

(B) セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で、結合剤(R₃)を介して第2の結合部(X)と別種の樹脂とが繋がっている下記化3の一般式もしくは下記化4の一般式で表わされる共重合体、を少なくとも含むことを特徴としている。

40

【0013】

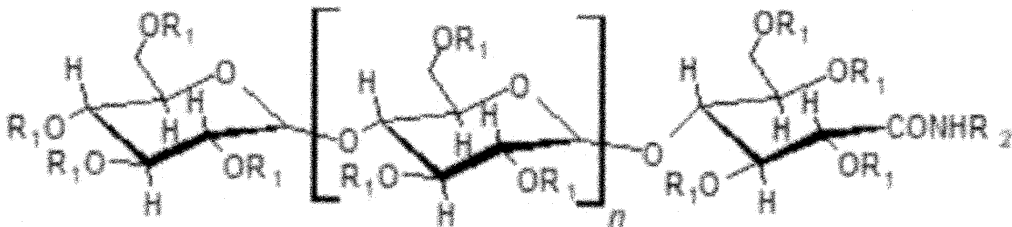
【化 1】



10

【 0 0 1 4】

【化 2】



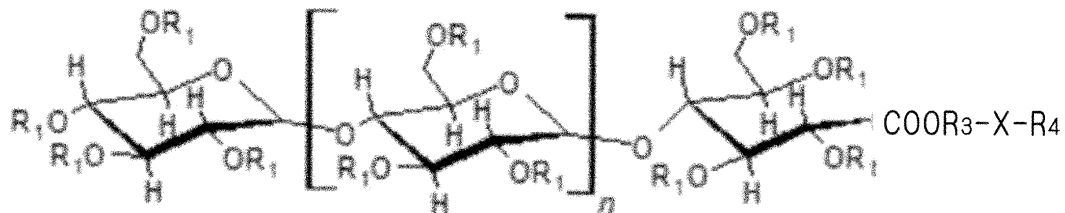
20

【 0 0 1 5】

式中、 R_1 は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、 R_2 は別種の樹脂またはアルキル基を示す。

【 0 0 1 6】

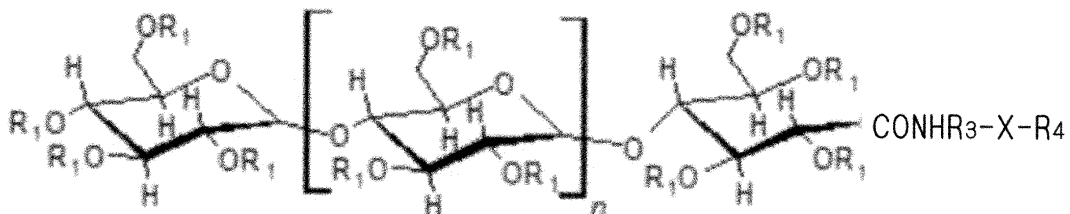
【化 3】



30

【 0 0 1 7】

【化 4】



40

【 0 0 1 8】

式中、 R_1 は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、 R_4 は別種の樹脂を示し、 R_3 はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤を示し、 X はエステル結合またはアミド結合を示す。

【発明の効果】

【 0 0 1 9】

この発明に係る電子部品用ペーストによれば、そこに含まれるバインダーが、セルロー

50

ス系樹脂の特性と別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の特性とを合わせ持ちながら、セルロース系樹脂と別種の樹脂または別種の低分子との間で良好な相溶性を実現することができる。また、バインダーにおいて、ゲル化に繋がる樹脂ができにくいいため、塗膜の平滑性が損なわれない電子部品用ペーストを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】エチルセルロース誘導体化物の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図 2】エチルセルロースの分子量をNMRで求めたものとGPCで求めたものとの相関を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

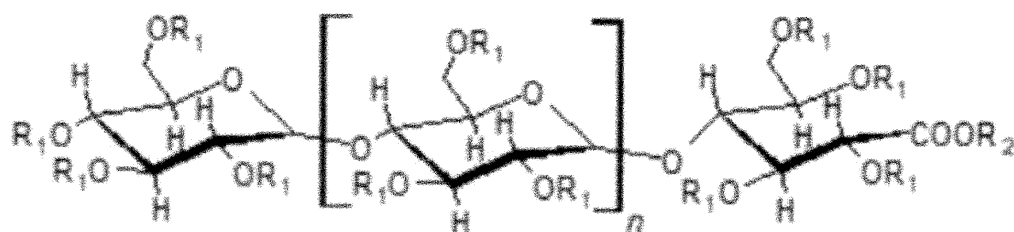
この発明に係る電子部品用ペーストは、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む。バインダーは、

(A) セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で別種の樹脂または別種の低分子と繋がっている下記化5の一般式もしくは下記化6の一般式で表わされる共重合体、または、

(B) セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で、結合剤(R₃)を介して第2の結合部(X)と別種の樹脂とが繋がっている下記化7の一般式もしくは下記化8の一般式で表わされる共重合体、を少なくとも含む。

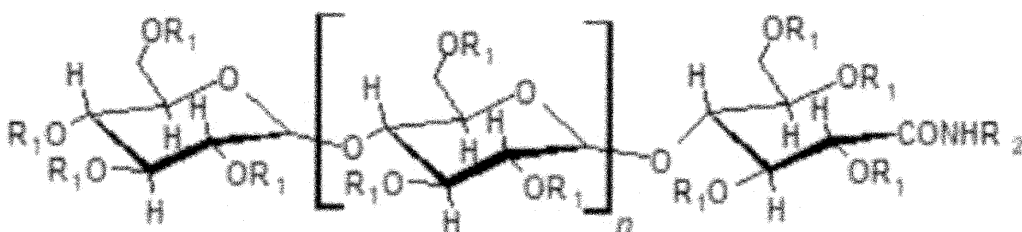
【 0 0 2 2 】

【化5】



【 0 0 2 3 】

【化6】



【 0 0 2 4 】

式中、R₁は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、R₂は別種の樹脂またはアルキル基を示す。R₂となるアルキル基は、炭素数が1～4個であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

10

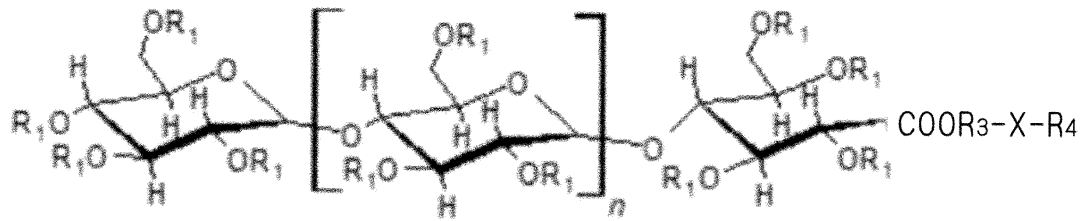
20

30

40

50

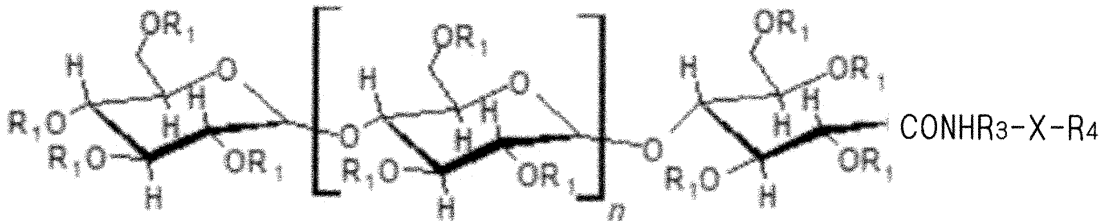
【化 7】



【 0 0 2 6 】

10

【化 8】



【 0 0 2 7 】

20

式中、R₁は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、R₄は別種の樹脂を示し、R₃はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤を示し、Xはエステル結合またはアミド結合を示す。

【 0 0 2 8 】

上述したバインダーに含まれるセルロース系樹脂と別種の樹脂または別種の低分子との結合方法は、一般的によく使用されるエステル結合またはアミド結合反応によるものでよいため、別種の樹脂または別種の低分子に水酸基またはアミノ基を有していればよく、材料の選択範囲が広い。

【 0 0 2 9 】

したがって、セルロース系樹脂の保有する粘度発現性、弾性特性、印刷性等の特性に加えて、別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の持つ特性（たとえば、粘性特性、別種の樹脂を含むシートバインダーとの接着性等）を付与したい場合に、セルロース系樹脂を、上述の合成法で別種の樹脂または別種の低分子と結合すれば、セルロース系樹脂の特性に別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の特性が加わったバインダーを得ることが可能となる。

【 0 0 3 0 】

30

また、この発明で別種の樹脂を結合させる場合は、セルロース系樹脂と別種の樹脂との相溶性を向上させることができる。さらに、セルロース系樹脂の片末端カルボキシル基の1つを利用して、別種の樹脂との結合を行うため、セルロース系樹脂同士の結合体としての網目構造ではなく、グラフト構造しかできず、その結果、ゲル化に繋がる樹脂ができにくいため、この発明に係る電子部品用ペーストによる塗膜の平滑性が損なわれにくい。

40

【 0 0 3 1 】

この発明で別種の低分子由来の末端官能基としてエステル基やアミド基を導入する場合は、セルロース系樹脂と誘電体シートにおいてバインダーとして通常用いられるアセタール系樹脂との水素結合により接着性を向上させることができる。加えて、粉体への吸着といった特異な挙動を示さないため、ペースト塗膜の平滑性にも優れる。

【 0 0 3 2 】

上記(B)の態様において、結合剤(R₃)はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤であるが、ビニル基やアリル基を導入し、ラジカルによる結合反応を行う場合を除いて、別種の樹脂同士の結合体を発生しない。したがって、ビニル基やアリル基導入の結合

50

剤を使わないことが好ましい。

【 0 0 3 3 】

この発明で別種の樹脂を結合させる場合は、後述する実験例で示された好適な条件を選ぶことにより、セルロース系樹脂同士でゲル化が起こりやすいセルロース系樹脂と別種の樹脂との配合比率や、上記 (B) の結合剤 (R_3) を用いる反応条件であっても、グラフト構造しかできず、ゲル化に繋がる樹脂ができにくく、よって、塗膜の平滑性が損なわれにくくすることができる。

【 0 0 3 4 】

セルロース系樹脂は、分子鎖の片末端にカルボキシル基を有するセルロースエーテルであることが好ましい。後述する合成反応スキームを考慮すると、セルロース系樹脂として、分子鎖の片末端にカルボキシル基を有するセルロースエーテルを得ることがより現実的にあるからである。

10

【 0 0 3 5 】

上記セルロースエーテルは、好ましくは、アルキルセルロースである。

【 0 0 3 6 】

別種の樹脂および別種の低分子由来の末端官能基は、たとえば、セルロース系樹脂にない特性を補ったり、セルロース系樹脂の特性を強化したりするためのものである。

【 0 0 3 7 】

別種の樹脂としては、特に限定されるものではなく、たとえば、水酸基またはアミノ基を有する、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものが適用される。

20

【 0 0 3 8 】

別種の低分子由来の末端官能基としては、比較的水素結合に有利で接着力向上を図ることができるエステル基またはアミド基が適用される。

【 0 0 3 9 】

セルロース系樹脂と別種の樹脂との含有比率は、好ましくは、質量換算で 8 0 : 2 0 ~ 2 0 : 8 0 の範囲であり、より好ましくは、質量換算で 6 0 : 4 0 ~ 4 0 : 6 0 の範囲である。このような比率に選ぶことにより、セルロース系樹脂と別種の樹脂との両方の樹脂の性能を確実に発揮させることができる。

30

【 0 0 4 0 】

分散剤は、一般的な低分子の片末端吸着分散剤や、くし形の高分子分散剤など、特に限定されるものではないが、特に、ポリカルボン酸系分散剤であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

この発明に係る電子部品用ペーストに含まれる無機物粒子は、好ましくは、セラミック粒子および金属粒子の少なくとも一方を含む。たとえば積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を形成するためのペーストは、少なくともセラミック粒子を含み、内部電極層を形成するためのペーストは、少なくとも金属粒子を含む。上述のセラミック粒子は、たとえば、B a、T i、C a、Z r および S r から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含む。上述の金属粒子は、たとえば、C u、N i、A u および A g から選ばれる少なくとも 1 つの金属を含む。

40

【 0 0 4 2 】

《実験例》

この実験例では、電子部品用ペーストとして、積層セラミックコンデンサの内部電極層を得るための導電性ペーストを対象とし、種々のバインダーを含む 2 6 種の試料に係る導電性ペーストを作製した。

【 0 0 4 3 】

この実験例で作製した 2 6 種の試料の詳細が後掲の表 3 に示されているが、これら試料のうち、「実施例」はセルロース系樹脂と別種の樹脂とが結合しているバインダーを含むもの、「比較例」はセルロース系樹脂と別種の樹脂との単なるブレンドであるバインダー

50

を含むものである。

【0044】

以下のとおり、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体を合成した。ここでは、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体の合成方法としては、セルロース誘導体の一種であり電子部品用ペーストなどで広く用いられているエチルセルロースでの合成方法を採用した。なお、合成方法は以下に示す方法に特に限定されるものではない。

【0045】

(1) セルロースの還元末端の酸化反応による片末端カルボキシル化セルロースの生成
セルロースの水分散スラリー（固形分1440g）に、50%水酸化ナトリウム水溶液（1680g）を加えた。その後、30%過酸化水素に溶かしたアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（24g）を加えて攪拌することでセルロースの還元末端を酸化した後に、ろ過と水洗をすることで片末端カルボキシル化セルロースを得た。この反応はセルロースの還元末端の互換異性のうち、開環してホルミル基を有した状態のホルミル基をカルボキシル基に酸化させる反応である。

10

【0046】

なお、セルロース還元末端や開環した糖のホルミル基の酸化反応は種々の方法が公知となっている。

【0047】

(2) 水酸化ナトリウムによる脱プロトン化反応

片末端カルボキシル化セルロースの水溶液に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて60で20分攪拌して、ヒドロキシ基が-O Na、片末端が-C O O N aになったアルカリセルロースを得た。

20

【0048】

(3) エチルクロライドによるエトキシ化（エーテル化）反応とエチルエステル化反応

0.5 MPaの圧力釜内でアルカリセルロースとエチルクロライドとを110で12時間攪拌して、ヒドロキシ基が-O E tで、片末端が-C O O N aまたは-C O O Hまたは-C O O E tになったエチルセルロースを得た。なお、このときに得られるセルロースのモノマーユニットの3つのOH基に対するエトキシ化の置換度(DS)は2.46~2.58（エトキシ化度48.0~49.5質量%）の範囲になるように水酸化ナトリウム添加量とエチルクロライド添加量とを調整した。

30

【0049】

なお、この合成ではエステル化反応よりもエーテル化反応の方が進むため、-C O O E tにエステル化されたものは少ない。

【0050】

(4) エステルの加水分解反応

片末端が-C O O E tになったエチルセルロースの-C O O E tを加水分解で-C O O Hにする反応を進め、ヒドロキシ基が-O E t（置換度2.5）で片末端が-C O O N a（カルボン酸塩）または-C O O H（カルボキシル基）になったエチルセルロースを得た。

【0051】

加水分解反応条件は種々あるが、アルコール溶媒中に水を添加し、加熱するなどでも反応は進む。効率的に反応をするため、触媒を添加するのもよい。なお、エチルクロライドを用いたエーテル化反応時にはエステル化が進みにくいため、この工程を実施しなくても、多くが片末端-C O O N a（カルボン酸塩）または-C O O H（カルボキシル基）になったエチルセルロースを得ることができる。

40

【0052】

(5) 洗浄と乾燥

熱水洗浄で塩や副生成物を除いたのちに、減圧乾燥をして、片末端-C O O N a（カルボン酸塩）または-C O O H（カルボキシル基）に、もう一方の片末端が-O E t（エーテル）となった、エトキシ化の置換度2.5の片末端カルボキシル化エチルセルロースの固体を得た。最初に使用するセルロースの数平均分子量を1万~10万の範囲で調整する

50

ことで、数平均分子量 M_n が 1 3 0 0 0 の第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロース（表 3 では「C C 1」と表示）、数平均分子量 M_n が 2 0 0 0 0 の第 2 の片末端カルボキシル化エチルセルロース、数平均分子量 M_n が 5 4 0 0 0 の第 3 の片末端カルボキシル化エチルセルロース、および数平均分子量 M_n が 8 8 0 0 0 の第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロース（表 3 では「C C 4」と表示）というように、4 種類の片末端カルボキシル化エチルセルロースを作ることができた。

【 0 0 5 3 】

なお、数平均分子量は、標準ポリマーとしてポリスチレン、溶離液としてテトラヒドロフラン（T H F）を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）測定を実施して求めた。

10

【 0 0 5 4 】

（ 6 ）片末端カルボキシル化エチルセルロース中のカルボキシル基の定量

上記のように合成した片末端カルボキシル化エチルセルロース中のカルボキシル基の量を ^1H -NMR 測定で定量した。通常の NMR 測定では、微量である末端カルボキシル基の定量において感度不足が予想されたため、トリメチルシリル（T M S）誘導体化法を用いた。

【 0 0 5 5 】

T M S 誘導体化法は、エチルセルロースのカルボキシル基に含まれている水酸基の H をトリメチルシリル基（S i（C H₃）₃）に置換する方法である。この誘導体化により、カルボキシル基中の水素数が 1 H から 9 H になるため、 ^1H -NMR での検出感度が 9 倍となる。

20

【 0 0 5 6 】

誘導体化物は、脱水処理したクロロホルム溶媒に、エチルセルロースと誘導体化試薬（B S T F A）とを加えて 7 0 で 1 時間加熱することで得られる。誘導体化試薬はエチルセルロースの水酸基とカルボキシル基の両方に作用するため、加える試薬量はエチルセルロースの水酸基と末端カルボキシル基のモル数の約 1 . 5 倍モル量とした。なお、試薬量を 1 . 5 倍モル量超加えても、T M S 化した水酸基やカルボキシル基の定量値に変化が無いことを確認した。反応後の溶液を室温に戻して真空乾燥した後、G P C 分取を実施することで溶媒と未反応の誘導体化試薬とを除去した誘導体化物の乾固物を得た。この乾固物を NMR 測定用の溶媒である重クロロホルムに再溶解して ^1H -NMR 測定を実施した。エチルセルロース誘導体化物の ^1H -NMR スペクトルを図 1 に示す。

30

【 0 0 5 7 】

エチルセルロース誘導体化物の ^1H -NMR スペクトルにおいて、図 1 に矢印で指した 0 . 3 p p m にカルボキシル基の誘導体化に由来するピークが検出される。 ^1H -NMR で観測されるセルロース骨格、エトキシ基、カルボキシル基、水酸基のピーク面積比からそれぞれのモル比を計算することで、エチルセルロース中のカルボキシル基の濃度を求めた。表 1 に、カルボキシル基の定量結果と、対応する試料の平均分子量とを示す。なお、G P C は T H F 溶媒下で測定し、数平均分子量はポリスチレン換算で求めた。

【 0 0 5 8 】

40

【表 1】

表 1

試料番号	平均分子量 Mn (GPC)	カルボキシル基量 (mmol/g)	σ (n=3)	CV%
1	13000	0.172	0.006	3.5
2	20000	0.111	0.006	5.0
3	54000	0.042	0.003	6.0
4	88000	0.026	0.003	5.5

【 0 0 5 9 】

エチルセルロース中のカルボキシル基は分子量が大きいほど少なくなっており、カルボキシル基が分子量に依存する部位に存在していることを示唆している。高分子の末端濃度は1本の分子鎖の分子量が大きいほど低くなることから、定量したカルボキシル基は末端に存在していると考えられる。そして、サンプルの合成反応スキームの面から、NMRで分析したカルボキシル基は片末端に存在すると判断できる。

【 0 0 6 0 】

さらに、NMRで定量したカルボキシル基がエチルセルロースの片側の末端に存在すると仮定して、エチルセルロースの繰り返し数を求めることでエチルセルロースの分子量を算出した。表2にNMRで求めた平均分子量とGPCで求めた平均分子量とを示す。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2

試料番号	平均分子量(Mn)	
	NMR測定値	GPC測定値
1	5800	13000
2	9000	20000
3	24000	54000
4	40000	88000

【 0 0 6 2 】

GPCで求めた平均分子量がポリスチレン換算であることから、NMRで求めた平均分子量は、GPCで求めた平均分子量と絶対値が一致していない。一方で、図2に示すように、分子量の異なる試料に対して両手法で求めた分子量の値を比較すると高い相関を示した。これはカルボキシル基がエチルセルロースの片末端に存在することを示す結果であり、NMRでは片末端に存在するカルボキシル基を定量したと言える。

【 0 0 6 3 】

次に、上述のようにして得られた片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体（第1ないし第4の片末端カルボキシル化エチルセルロースの各々）と別種の樹脂とが繋がっている、表3に示した実施例1～14の各々に係る共重合体を合成した。

【 0 0 6 4 】

〔 実施例 1 〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成）

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 5 質量部と、別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「B L - S」、数平均分子量 $M_n = 27000$ ）を 5 質量部と、を減圧乾燥させ、酢酸エチルを 90 質量部加えて、窒素雰囲気下、50 で溶解させた。得られた溶液に、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースのモル数の 1 . 1 倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の 0 . 0 1 倍モル量添加し、温度 50 で 24 時間攪拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を得た。

10

【 0 0 6 5 】

得られた共重合体について、F T - I R（フーリエ変換赤外分光法）、 $^1\text{H} - \text{NMR}$ による分析をしたところ、エステル結合の生成を確認でき、G P C による分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

【 0 0 6 6 】

その後、導電性ペースト作製のため、得られた共重合体 10 質量部をジヒドロターピニルアセテート 90 質量部に溶解して、バインダー溶液を作製した。

20

【 0 0 6 7 】

〔 実施例 2 〕

（第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成）

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体を、第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースに変更し、別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「B H - S」、数平均分子量 $M_n = 63000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

30

【 0 0 6 8 】

〔 実施例 3 〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成）

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「B H - S」、数平均分子量 $M_n = 63000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【 0 0 6 9 】

40

〔 実施例 4 〕

（第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成）

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体を、第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースに変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【 0 0 7 0 】

〔 実施例 5 〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとアクリル系樹脂との共重合体の合成）

50

別種の樹脂を、水酸基を保有するアクリル系樹脂（主モノマーはメタクリル酸イソブチルであり、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルを 5 mol% 含むアクリル樹脂、数平均分子量 $M_n = 21000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とアクリル系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【0071】

〔実施例 6〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースと脂肪族ポリカーボネート系樹脂との共重合体の合成）

別種の樹脂を、水酸基を保有する脂肪族ポリカーボネート系樹脂（ポリプロピレンカーボネート、数平均分子量 $M_n = 24000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリカーボネート系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

10

【0072】

〔実施例 7〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリウレタン系樹脂との共重合体の合成）

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリウレタン系樹脂（ポリエステルポリオール PMPA（ポリ（3 - メチル 1, 5 - ペンタンジオールアジペート）ジオール）とポリエーテルポリオール PPG（ポリ（プロピレングリコール）ジオール）とジイソシアネート IPDI（イソホロンジイソシアネート）からなるプレポリマーに、鎖伸長剤として IPDI（イソホロンジアミン）、DETA（ジエチレントリアミン）、停止剤としてエタノールアミンを添加、数平均分子量 $M_n = 24000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリウレタン系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

20

【0073】

〔実施例 8〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリウレタン系樹脂との共重合体の合成）

別種の樹脂を、アミノ基を保有するポリウレタン系樹脂（ポリエステルポリオール PMPA（ポリ（3 - メチル 1, 5 - ペンタンジオールアジペート）ジオール）とポリエーテルポリオール PPG（ポリ（プロピレングリコール）ジオール）とジイソシアネート IPDI（イソホロンジイソシアネート）とからなるプレポリマーに、鎖伸長剤として IPDI（イソホロンジアミン）および DETA（ジエチレントリアミン）、停止剤としてエチレンジアミンを添加、数平均分子量 $M_n = 26000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリウレタン系樹脂とのアミド結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

30

【0074】

〔実施例 9〕

（第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリエーテル系樹脂との共重合体の合成）

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリエーテル系樹脂（mPEG、数平均分子量 $M_n = 10000$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリエーテル系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

40

【0075】

〔実施例 10〕

（第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースと脂肪族ポリエステル系樹脂との共重合体の合成）

別種の樹脂を、水酸基を保有する脂肪族ポリエステル系樹脂（ポリカプロラクトン、数

50

平均分子量 $M_n = 45000$) に変更した以外は、実施例 2 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリエステル系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【0076】

以下の実施例 11 ~ 14 は、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体と別種の樹脂との含有比率を 50 : 50 とは異なるいくつかの比率に変更したものである。

【0077】

[実施例 11]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 6 質量部、別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「BL-S」、数平均分子量 $M_n = 27000$) としながら 4 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【0078】

[実施例 12]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 8 質量部、別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「BL-S」、数平均分子量 $M_n = 27000$) としながら 2 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【0079】

[実施例 13]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 4 質量部、別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「BL-S」、数平均分子量 $M_n = 27000$) としながら 6 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【0080】

[実施例 14]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との共重合体の合成)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 2 質量部、別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「BL-S」、数平均分子量 $M_n = 27000$) としながら 8 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

【0081】

次に、比較例 1 ~ 10 として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体と別種の樹脂とが単に混合されたバインダー溶液を得た。なお、比較例 1 ~ 10 は、それぞれ、実施例 1 ~ 10 と別種の樹脂が共通している。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

[比較例 1]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との混合体の作製)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 5 質量部と、別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「 B L - S 」、数平均分子量 $M_n = 27000$) を 5 質量部と、をジヒドロターピニルアセテート 90 質量部に溶解して、バインダー溶液を作製した。

【 0 0 8 3 】

[比較例 2]

(第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との混合体の作製)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体を、第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースに変更し、別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「 B H - S 」、数平均分子量 $M_n = 63000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【 0 0 8 4 】

[比較例 3]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「 B H - S 」、数平均分子量 $M_n = 63000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【 0 0 8 5 】

[比較例 4]

(第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂との混合体の作製)

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体を、第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースに変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【 0 0 8 6 】

[比較例 5]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとアクリル系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、水酸基を保有するアクリル系樹脂 (主モノマーはメタクリル酸イソブチルであり、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルを 5 mol % 含むアクリル樹脂、数平均分子量 $M_n = 21000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【 0 0 8 7 】

[比較例 6]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースと脂肪族ポリカーボネート系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、水酸基を保有する脂肪族ポリカーボネート系樹脂 (ポリプロピレンカーボネート、数平均分子量 $M_n = 24000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【 0 0 8 8 】

[比較例 7]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリウレタン系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリウレタン系樹脂 (ポリエステルポリオール P M P A (ポリ (3 - メチル 1 , 5 - ペンタンジオールアジベート) ジオール) とポリエーテルポリオール P P G (ポリ (プロピレングリコール) ジオール) とジイソシアネート I P D I (イソホロンジイソシアネート) からなるプレポリマーに、鎖伸長剤として I P D I (

10

20

30

40

50

イソホロンジアミン)、D E T A (ジエチレントリアミン)、停止剤としてエタノールアミンを添加、数平均分子量 $M_n = 24000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【0089】

[比較例 8]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリウレタン系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、アミノ基を保有するポリウレタン系樹脂 (ポリエステルポリオール P M P A (ポリ (3 - メチル 1 , 5 - ペンタンジオールアジペート) ジオール) とポリエーテルポリオール P P G (ポリ (プロピレングリコール) ジオール) とジイソシアネート I P D I (イソホロンジイソシアネート) とからなるプレポリマーに、鎖伸長剤として I P D I (イソホロンジアミン) および D E T A (ジエチレントリアミン) 、停止剤としてエチレンジアミンを添加、数平均分子量 $M_n = 26000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

10

【0090】

[比較例 9]

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリエーテル系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリエーテル系樹脂 (m P E G 、数平均分子量 $M_n = 10000$) に変更した以外は、比較例 1 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

【0091】

[比較例 10]

(第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースと脂肪族ポリエステル系樹脂との混合体の作製)

別種の樹脂を、水酸基を保有する脂肪族ポリエステル系樹脂 (ポリカプロラクトン、数平均分子量 $M_n = 45000$) に変更した以外は、比較例 2 と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

20

【0092】

以下の合成例 1 ~ 3 は、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体と別種の樹脂とが結合剤を介して繋がっている共重合体である。

【0093】

< 合成例 1 >

(第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースにアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体の合成)

第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロース 10 質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル 90 質量部を加えて、窒素雰囲気下、50 で溶解させた。得られた溶液に、アリルアルコールを 0.045 質量部、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体のモル数の 1.1 倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の 0.01 倍モル量添加し、温度 50 で 24 時間攪拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

30

【0094】

その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体にアリルアルコールが導入された、合成例 1 に係るセルロース誘導体を作製した。

40

【0095】

得られた合成例 1 に係るセルロース誘導体について、F T - I R、 1H - N M R による分析をしたところ、エステル結合、およびアリルアルコール由来のアリル基の生成が確認され、反応の進行を確認できた。

【0096】

< 合成例 2 >

(水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂にメタクリル酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体の合成)

50

別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「BL-S」、数平均分子量 $M_n = 27000$ ）10質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル90質量部を加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、メタクリル酸を0.032質量部、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、上記水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂のモル数の1.1倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジン（DMAPI）を縮合剤のモル数の0.01倍モル量添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

【0097】

その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂にメタクリル酸が導入された、合成例2に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体を得た。

10

【0098】

得られた合成例2に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体について、FT-IR、 ^1H-NMR による分析をしたところ、エステル結合、およびメタクリル酸由来のビニル基の生成が確認され、反応の進行を確認できた。

【0099】

<合成例3>

（水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂にチオグリコール酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体の合成）

別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「BL-S」、数平均分子量 $M_n = 27000$ ）10質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル90質量部を加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、チオグリコール酸を0.034質量部、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、上記水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂のモル数の1.1倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジン（DMAPI）を縮合剤のモル数の0.01倍モル量添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

20

【0100】

その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂にチオグリコール酸が導入された、合成例3に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体を得た。

30

【0101】

得られた合成例3に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体について、FT-IR、 ^1H-NMR による分析をしたところ、エステル結合が確認され、反応の進行を確認できた。

【0102】

次に、合成例1～3に係る樹脂誘導体を組み合わせて、実施例15および16の各々に係る共重合体を合成した。

【0103】

[実施例15]

（アリルアルコールが導入されたセルロース誘導体とメタクリル酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体との共重合体の合成）

40

合成例1に係るアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体を5質量部と、別種の樹脂として合成例2に係るメタクリル酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体を5質量部と、を減圧乾燥させ、これにジヒドロターピニルアセテートを90質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。次に、この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を0.05質量部添加して、80℃で5時間反応を行って、合成例1に係るアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体と、合成例2に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体と、の共重合体を含有するバインダー溶液を作製した。

【0104】

得られた共重合体の分析のため、バインダー溶液をメタノールに注ぎ、バインダーを析出、減圧乾燥させて固体として、共重合体を得た。

50

【 0 1 0 5 】

得られた共重合体について、F T - I R、 ^1H - N M Rによる分析をしたところ、アリル基およびビニル基の消失を確認でき、G P Cによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

【 0 1 0 6 】

[実施例 1 6]

(アリルアルコールが導入されたセルロース誘導体とチオグリコール酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体との共重合体の合成)

別種の樹脂を、合成例 3 に係るチオグリコール酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体に変更した以外は、実施例 1 5 と同様の条件で反応させ、共重合体を含むするバインダー溶液を作製し、このバインダー溶液から、合成例 1 に係るアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体と、合成例 3 に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体と、の共重合体を得た。

10

【 0 1 0 7 】

得られた共重合体について、F T - I R、 ^1H - N M Rによる分析をしたところ、アリル基の消失を確認でき、G P Cによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

【 0 1 0 8 】

[実施例 1 7]

(片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体に別種の低分子由来の末端官能基が導入されたバインダー樹脂の作製)

20

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロース 1 0 質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル 9 0 質量部を加えて、窒素雰囲気下、5 0 で溶解させた。得られた溶液に、エタノールを第 4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースのモル数の 5 倍モル量、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを 5 倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンに縮合剤のモル数の 0 . 0 1 倍のモル量添加し、温度 5 0 で 2 4 時間攪拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

【 0 1 0 9 】

その後、酢酸エチルとエタノールを留去することによって固体として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体に末端官能基が導入されたバインダー樹脂を得た。

30

【 0 1 1 0 】

得られたバインダー樹脂について、F T - I R、 ^1H - N M Rによる分析をしたところ、エステル結合の生成が確認され、G P Cによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

【 0 1 1 1 】

その後、導電性ペースト作製のため、得られたバインダー樹脂 1 0 質量部をジヒドロタールピニルアセテート 9 0 質量部に溶解して、バインダー溶液を作製した。

【 0 1 1 2 】

[導電性ペーストの作製]

B E T 径 1 7 7 n m (S S A (比表面積) = 3 . 8 m ² / g) のニッケル粉末を 4 4 . 0 質量部と、B E T 径 1 3 n m (S S A = 7 7 m ² / g) のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末を 2 . 9 質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を 0 . 7 質量部と、上記実施例および比較例でそれぞれ得られたバインダー溶液を 2 1 . 2 質量部と、ジヒドロタールピネオールアセテートを 3 1 . 2 質量部と、を混合し、三本ロールミルで分散処理して、導電性ペーストを作製した。

40

【 0 1 1 3 】

なお、分散方法は、上記の方法に限定されるものではなく、ロールミル、ボールミル、ビーズミル、高圧分散など、種々の方法を適用できる。

【 0 1 1 4 】

[ペースト中の樹脂成分の評価]

50

実施例 1 に係るバインダー溶液を含み、上記のようにして作製された導電性ペーストを遠心分離機（日立工機製「CS100FNX」、回転数 29000 rpm、20 分間）で処理し、ニッケル粒子およびセラミック粒子を沈殿させ、上澄みを分取した。GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）にて高分子成分を分取した後に、その高分子成分を HPLC（高速液体クロマトグラフ）で処理したところ、エチルセルロース相当のピークと PVB（ポリビニルブチラル）相当のピークとの間にもピークがあることを確認した。このことから共重合体の合成に成功していることがわかった。

【0115】

また、GPC にて分取した高分子成分を乾燥させた上澄み乾燥固形分を TMS（トリメチルシリル）化し、NMR 測定したところ、カルボキシル基由来の $^1\text{H-NMR}$ のピークが確認されなかった。

10

【0116】

また、上記乾燥させた上澄み乾燥固形分を水 - メタノール混合溶媒中で、水酸化ナトリウムと反応させ、加熱水分解を行った。GPC にて高分子成分を分取した後に、その高分子成分からセルロース系樹脂を HPLC で分取し、乾燥させた乾燥固形分を TMS 化し、NMR 測定したところ、カルボキシル基由来の $^1\text{H-NMR}$ のピークが確認された。

【0117】

これらのことから、第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂とから合成した、実施例 1 に係るバインダーがペースト中に存在することを確認した。また、第 1 の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂とから合成した、実施例 1 に係るバインダーがペースト中で変質していないことを確認した。

20

【0118】

[電極塗膜の平滑性評価]

作製した導電性ペーストについて、以下の操作をして、電極塗膜の平滑性を評価した。

【0119】

試料となる導電性ペーストを、9 μm のドクターブレードでガラス基板上に塗布し、レーザーテック株式会社製のハイブリッドレーザー顕微鏡（OPTELICS）を用いて、加熱乾燥後の電極塗膜の平滑性を評価した。当該ハイブリッドレーザー顕微鏡での測定条件は、測定モード：表面形状、倍率：50 倍、高さ方向の分解能：0.04 μm 、測定面積：1.44 mm^2 とした。

30

【0120】

セルロース誘導体と別種の樹脂との相溶性が低い場合、凝集物ができ、また架橋度が高い場合、ゲル化物が生成する。しかし、これらの生成物は主成分ではなく、また生成の頻度は低いと想定される。したがって、電極塗膜中における S_p （最大山高さの面内分布）と S_v （最大谷深さの面内分布）の和となる S_z （最大高さの面内分布）値を求めた。平滑性を、16 点測定後の平均値について、以下の評価基準に従って評価した。

： S_z 値が 1.80 μm 未満である。

○： S_z 値が 1.80 以上かつ 1.90 μm 未満である。

×： S_z 値が 1.90 μm 以上である。

40

【0121】

実施例および比較例に係る共重合体の数平均分子量 M_n 、および平滑性評価結果が表 3 にまとめて示されている。

【0122】

【 表 3 】

表3

	片末端に カルボキシル基を 有するセルローズ種	別種の 樹脂種	別種の樹脂 の官能基	比率 セルローズ： 別種の樹脂	第1の結合部	結合剤種	第2の結合部	数平均分子量Mn セルローズ/別種の樹 脂	合成物 数平均分子 量Mn	最大高さの 面内分布 Sz/μm	平滑性
実施例1	CC1	BL-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/27000	32000	1.66	◎
実施例2	CC2	BH-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	88000/63000	94000	1.76	◎
実施例3	CC1	BH-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/63000	82000	1.72	◎
実施例4	CC2	BL-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	88000/27000	96000	1.74	◎
実施例5	CC1	アクリル	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/21000	23000	1.64	◎
実施例6	CC1	ポリカーボ ネート	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/24000	26000	1.76	◎
実施例7	CC1	ポリウレタン	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/24000	27000	1.70	◎
実施例8	CC1	ポリウレタン	NH ₂	50:50	アミド結合	-	-	13000/26000	29000	1.72	◎
実施例9	CC1	ポリエーテル	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/10000	14000	1.68	◎
実施例10	CC2	ポリエステル	OH	50:50	エステル結合	-	-	88000/45000	96000	1.74	◎
実施例11	CC1	BL-S	OH	60:40	エステル結合	-	-	13000/27000	34000	1.72	◎
実施例12	CC1	BL-S	OH	80:20	エステル結合	-	-	13000/27000	38000	1.84	○
実施例13	CC1	BL-S	OH	40:60	エステル結合	-	-	13000/27000	30000	1.70	◎
実施例14	CC1	BL-S	OH	20:80	エステル結合	-	-	13000/27000	28000	1.82	○
実施例15	CC1	BL-S	OH	50:50	エステル結合	アルキル	エステル結合	13000/27000	35000	1.86	○
実施例16	CC1	BL-S	OH	50:50	エステル結合	スルフィド	エステル結合	13000/27000	34000	1.68	◎
実施例17	CC2	エタノール	OH	-	エステル結合	-	-	88000/-	89000	1.55	◎
比較例1	CC1	BL-S	OH	50:50	-	-	-	13000/27000	-	1.96	×
比較例2	CC2	BH-S	OH	50:50	-	-	-	88000/63000	-	2.02	×
比較例3	CC1	BH-S	OH	50:50	-	-	-	13000/63000	-	1.98	×
比較例4	CC2	BL-S	OH	50:50	-	-	-	88000/27000	-	2.00	×
比較例5	CC1	アクリル	OH	50:50	-	-	-	13000/21000	-	1.94	×
比較例6	CC1	ポリカーボ ネート	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	2.00	×
比較例7	CC1	ポリウレタン	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	1.98	×
比較例8	CC1	ポリウレタン	NH ₂	50:50	-	-	-	13000/26000	-	2.04	×
比較例9	CC1	ポリエーテル	OH	50:50	-	-	-	13000/10000	-	1.96	×
比較例10	CC2	ポリエステル	OH	50:50	-	-	-	88000/45000	-	1.98	×

【 0 1 2 3 】

表3の実施例1～16の結果から、導電性ペーストが、セルローズ系樹脂の分子鎖の片末端のカルボキシル基と、別種の樹脂と、を結合させたバインダーを含むことで、セルローズ系樹脂と別種の樹脂との相溶性が向上し、塗膜の平滑性を損なわないことが確認できた。また、この効果は、たとえば、セルローズ系樹脂としてのアルキルセルローズを用い、別種の樹脂として、水酸基またはアミノ基を有する、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびポリエステル系樹脂のいずれを用いても得られ、また、セルローズ系樹脂と別種の樹脂との含有比率が質量換算で80：20～20：80の範囲で確実に得られている。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

表 3 の実施例 1 7 から、導電性ペーストが、分子鎖の片末端の官能基がエステル基を有するセルロース系樹脂を含むことで、塗膜の平滑性を損なわないことが確認できた。

【 0 1 2 5 】

以上、金属粒子としてニッケル粒子を含む導電性ペーストについての実施例を説明したが、ニッケル粒子との組合わせで平滑な塗膜が形成可能なバインダーであれば、銅粒子等の他の金属粒子との組合わせであっても、B a T i O ₃ 粒子等のセラミック粒子との組合わせであっても、同様の効果が得られることがわかる。このことから、電子部品用ペーストに含まれる無機物粒子は、どのような無機物粒子であってもよいことがわかる。

10

20

30

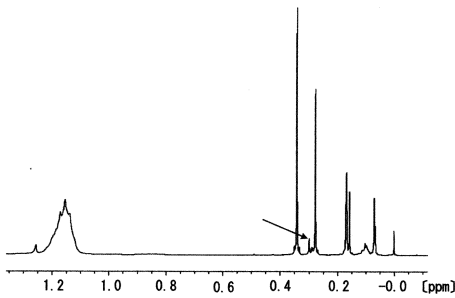
40

50

【図面】

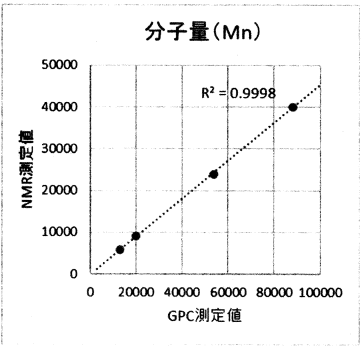
【図 1】

図1



【図 2】

図2



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	1/00 (2006.01)	C 0 8 K	3/08
C 0 8 G	81/00 (2006.01)	C 0 8 L	1/00
C 0 8 B	11/12 (2006.01)	C 0 8 G	81/00
C 0 8 L	87/00 (2006.01)	C 0 8 B	11/12
		C 0 8 L	87/00

(56)参考文献

特開 2 0 2 0 - 2 9 4 7 9 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 5 / 1 0 7 8 1 1 (W O , A 1)

特開 2 0 1 6 - 2 1 3 4 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 B	1 / 2 2
H 0 1 G	4 / 3 0
C 0 9 D	1 1 / 5 2
C 0 8 K	3 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0
C 0 8 G	8 1 / 0 0
C 0 8 B	1 1 / 1 2
C 0 8 L	8 7 / 0 0