(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203009 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/18 (2006.01) *C08K 3/00* (2018.01)
C04B 35/634 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/008189

(22) 国際出願日： 2024年3月5日(05.03.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-049200 2023年3月27日(27.03.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡部 光挙 (**OKABE Koutatsu**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田▲崎▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** RESIN, PASTE COMPOSITION, INORGANIC SINTERED BODY, ELECTRONIC DEVICE, AND SOLAR PANEL

(54) 発明の名称： 樹脂、ペースト組成物、無機焼結体、電子デバイス及びソーラーパネル

(57) **Abstract:** Provided are: a resin having excellent solvent solubility and thermal decomposition properties and high thixotropic properties; a paste composition; an inorganic sintered body; an electronic device; and a solar panel. A resin according to the present invention has a constituent unit derived from a (meth)acrylic acid ester and a chemical structure derived from mercaptan having two or more SH groups, and the ratio Mw/Mn of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn) is 5.0 or more.

(57) 要約：溶剤溶解性、熱分解性に優れ、高いチキソトロピー性を有した樹脂、ペースト組成物、無機焼結体、電子デバイス及びソーラーパネルを提供する。本発明の樹脂は、（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位と、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン由来の化学構造とを有し、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎが５．０以上である。

WO 2024/203009 A1

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂、ペースト組成物、無機焼結体、電子デバイス及びソーラーパネル

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂、ペースト組成物、無機焼結体、電子デバイス及びソーラーパネルに関する。

本願は、２０２３年３月２７日に日本出願された特願２０２３－０４９２００号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサなどの積層型電子部品の内部電極層や外部電極、太陽電池電極等においては、無機物による成形体やその成形体により形成されるパターン（例えば配線パターン、絶縁パターン等）が使用されることがある。このような成形体やパターンを形成する方法として、金属粉末、金属酸化物粉末、蛍光粉末、ガラスフリット等の無機化合物をバインダー樹脂と混合してペースト組成物を調製し、このペースト組成物を用いて所定の形状に成形して成形体を形成したり、パターンを形成したりした後、焼成してバインダー樹脂を熱分解する方法が知られている。

[0003] その際に使用されるバインダー樹脂は、成形加工時の加工性向上や、移動時に損傷しないように無機化合物をつなぎ止める役割を果たす。このバインダー樹脂は、最終製品となる前に無機化合物を焼結させる際に熱分解により除去されるから、熱分解性が高く、各加工時の作業性に優れることが求められる。

また、本用途におけるバインダー樹脂は、配合時に添加量を調整することで粘度域の変更が容易となること、及び溶剤選択性が幅広いことから、溶剤を含まない固体状で、溶剤に溶解しやすいことが求められる。

[0004] ペースト組成物の加工方法としては、スクリーン印刷する方法、ドクターブレード等によりシート状に成形する方法、ディップ法、ディスペンス法な

どが知られている。これらのうち、スクリーン印刷法を適用する場合、ペースト組成物はチキソトロピー性が高いほど、印刷性及び印刷後のレベリング性が向上する。従って、スクリーン印刷する場合には、ペースト組成物として、チキソトロピー性の高いものが求められる。

[0005] バインダー樹脂として、例えば特許文献１には、エステル部位の炭素数が１～４の単官能（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位を２０～５５質量％、及び、炭素数２～４のアルキレングリコール部位を有する多官能（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位を４５～８０質量％含有し、平均粒子径が０．１～０．５μｍである（メタ）アクリル樹脂であって、空気雰囲気下にて、５℃／分の条件で５００℃まで加熱したときの加熱残渣量が０．３質量％以下である架橋微粒子が開示されている。

特許文献２には、ヒドロキシウレタン構造を有する特定構造の重合体により、チキソトロピー性及び熱分解性に優れた導電ペースト用バインダー樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０２１－０１７４７８号公報

特許文献2：国際公開第２０２０／１５２９３９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１に記載の架橋微粒子を使用して得られたペースト組成物では、スクリーン印刷に適した高いチキソトロピー性は得られない。

また、特許文献２に記載の導電ペースト用バインダー樹脂は固体ではなく、溶剤選択性や粘度域の調整に課題がある。

本発明の目的は、溶剤溶解性、熱分解性に優れ、高いチキソトロピー性を有した樹脂、ペースト組成物、無機焼結体、電子デバイス及びソーラーパネ

ルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の［１］～［１６］を要旨とする。

［１］ （メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位と、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン由来の化学構造とを有し、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎが５．０以上である、樹脂。

［２］ 前記樹脂が固体の焼成用バインダーである、前記［１］の樹脂。

［３］質量平均粒子径が１００μｍよりも大きく１５００μｍ以下である、前記［１］又は［２］の樹脂。

［４］ 酸価が０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである、前記［１］～［３］のいずれかの樹脂。

［５］ ＳＨ基を１個有するメルカプタン由来の化学構造をさらに有する、前記［１］～［４］のいずれかの樹脂。

［６］ 重合性二重結合を２つ以上有する単量体由来の構成単位をさらに有する、前記［１］～［５］のいずれかの樹脂。

［７］ 前記重合性二重結合を２つ以上有する単量体由来の構成単位が、樹脂の全単量体由来の構成単位に対して０．１～５．０質量％である、前記［１］～［６］のいずれかの樹脂。

［８］ 下記測定条件で求められる熱減量率が９５．０％以上である、前記［１］～［７］のいずれかの樹脂。

＜熱減量率の測定条件＞

示差熱天秤（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて、測定サンプル５ｍｇを窒素雰囲気中で開始温度３０℃から５００℃まで１０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４５０℃に到達した際の残渣の質量を測定し、下記式（１）より熱減量率を算出する。

熱減量率（％）＝｛（測定サンプルの質量（ｍｇ）－残渣の質量（ｍｇ））／測定サンプルの質量（ｍｇ）｝×１００ ・・・（１）

［９］ 前記樹脂をターピネオールに溶解して得られる、前記樹脂を３０質

量％含む樹脂溶液が下記式（２）を満足する、前記［１］～［８］のいずれかの樹脂。

$\eta 1 / \eta 1000 \geqq 1.5$　・・・（２）

ここで、η１及びη１０００は、粘弾性測定装置を用いて、コーンプレート１．０°／２０ｍｍ、測定温度２３℃の条件で測定した樹脂溶液の粘度（Ｐａ・ｓ）であり、η１はせん断速度１（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）であり、η１０００はせん断速度１０００（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）である。

［１０］　重量平均分子量が１００００～１０００００である、前記［１］～［９］のいずれかの樹脂。

［１１］　含水率が前記樹脂の総質量に対して０．０１～１０質量％である、前記［１］～［１０］のいずれかの樹脂。

［１２］　前記［１］～［１１］のいずれかの樹脂と、金属又は無機化合物と、有機溶剤とを含む、ペースト組成物。

［１３］　前記有機溶剤の沸点が１８０℃以上である、前記［１２］のペースト組成物。

［１４］　前記［１２］又は［１３］のペースト組成物を焼成してなる、無機焼結体。

［１５］　前記［１４］の無機焼結体を有する電子デバイス。

［１６］　前記［１４］の無機焼結体を有するソーラーパネル。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、溶剤溶解性、熱分解性に優れ、高いチキソトロピー性を有した樹脂、ペースト組成物、無機焼結体、電子デバイス及びソーラーパネルを提供できる。

発明を実施するための形態

[0010]　以下に発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。

なお、本発明において「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの総称である。「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの総称である。「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの総称である。

また、本発明において「重合性二重結合」とは、ラジカル重合可能な二重結合を意味する。

また、本発明において「室温」とは、５～３０℃を意味する。

また、本発明において数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

[0011] ［樹脂］

以下、本発明の樹脂の一実施形態について説明する。

本実施形態の樹脂は、（メタ）アクリル酸エステル（以下、「単量体（ａ１）」ともいう。）由来の構成単位（ａ１）と、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン由来の化学構造（ｂ１）とを有し、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎが５．０以上である。

溶剤溶解性及びチキソトロピー性が良好となる点から、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎは、５．５以上が好ましく、１０以上がより好ましく、１５以上がさらに好ましく、３０以上が特に好ましく、３５以上が最も好ましい。また、１００以下が好ましく、８０以下がより好ましく、６０以下がさらに好ましく、４０以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、５．０～１００であってよく、５．５～１００であってよく、１０～１００であってよく、３０～１００であってよく、３５～１００であってよく、５．０～８０であってよく、１０～８０であってよく、１５～８０であってよく、３０～８０であってよく、３５～８０であってよく、５．０～６０であってよく、１０～６０であってよく、１５～６０であってよく、３０～６０であってよく、３５～６０であってよく、５．０～４０であってよく、１０～４０であってよく、１５～４０であってよく、３０～４０であってよく、３５～４０

であってよい。前記範囲内であれば、低分子量成分の比率が増加することにより、溶剤溶解性、熱分解性及びチキソトロピー性が良好となる。

前記樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎの調整方法としては、例えば、樹脂の全構成単位に対する前記構成単位（ａ２）の割合を上げることで、比率Ｍｗ／Ｍｎの値を大きくすることができる。また、樹脂の全構成単位に対する前記構成単位（ａ２）の割合を下げることで、比率Ｍｗ／Ｍｎの値を小さくすることができる。

樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される標準ポリスチレン換算の値である。詳しい測定条件は後述する実施例に記載の通りである。

[0012] 樹脂は、構成単位（ａ１）及び化学構造（ｂ１）に加えて、重合性二重結合を２つ以上有する単量体（以下、「単量体（ａ２）」ともいう。）由来の構成単位（ａ２）、及びＳＨ基を１個有するメルカプタン由来の化学構造（ｂ２）の少なくとも一方をさらに有することが好ましい。

樹脂は、単量体（ａ１）及び単量体（ａ２）以外の単量体（以下、「単量体（ａ３）」ともいう。）由来の構成単位（ａ３）をさらに有していてもよい。

[0013] ＜単量体（ａ１）＞

単量体（ａ１）は、（メタ）アクリル酸エステルである。

単量体（ａ１）は、重合性二重結合を１つ有する、具体的には重合性二重結合を有する官能基として（メタ）アクリロイル基を１つ有する単官能の単量体である。

単量体（ａ１）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、ｉ－ペンチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル

（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、４－ｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の直鎖又は分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル（メタ）アクリレート；

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有するアルキル（メタ）アクリレート；

グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等のグリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；

フェノキシ（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールＥＯ付加物（メタ）アクリレート、ｏ－ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（メタ）アクリル酸エステル；

（メタ）アクリル酸アンモニウム、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム等の（メタ）アクリル酸塩；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の環状エーテルを有する（メタ）アクリレート；

Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等の（メタ）アクリルアミド誘導体；

２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート・モノエタノールアミン塩、ジフェニル（（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、３－クロロ－２－アシッド・ホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のリン酸基を有する単量体；

２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１，２－ジヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、１，２－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、１，２－ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、１，２－ジヒドロキシ５－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、１，１－ジヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、１，１－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、１，１－ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、１，２，３－トリヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、１，２，３－トリヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、１，１，２－トリヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、１，１，２－トリヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；

２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の芳香環を有するヒドロキシ（メタ）アクリレート；

ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド－ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド－プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド－ポリテトラメチレンオキシド）

モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド－テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド－ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド－ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、１，２－ジヒドロキシポリエチルオキシド（メタ）アクリレート、１，２－ジヒドロキシポリプロピレンオキシド（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；１，２，３－トリヒドロキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、１，１，２－トリヒドロキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のヒドロキシポリアルキレンオキシド（メタ）アクリレート；

アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノ（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）、ω－カルボキシ－ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。熱分解性の観点から直鎖又は分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、特に汎用性の観点から、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートがより好ましい。

単量体（ａ１）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0014] 樹脂における構成単位（ａ１）の割合は、樹脂を構成する全ての構成単位の合計を１００質量％とした場合、７０．０～１００質量％が好ましく、９０．０～９９．９質量％がより好ましく、９５．０～９９．７質量％がさらに好ましく、９７．０～９９．５質量％が特に好ましく、９９．０～９９．５質量％が最も好ましい。前記下限値以上であれば、樹脂の熱分解性がより向上する。前記上限値以下であれば、樹脂のチキソトロピー性がより向上す

る。

[0015] ＜単量体（ａ２）＞

単量体（ａ２）は、重合性二重結合を２つ以上有する単量体である。

単量体（ａ２）としては、重合性二重結合を有する官能基として（メタ）アクリロイル基を２つ以上有する多官能の単量体が挙げられる。

単量体（ａ２）としては、例えば、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸１，３－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸１，４－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ（メタ）アクリル酸１，６－ヘキサンジオール、ジ（メタ）アクリル酸１，９－ノナンジオール、ジ（メタ）アクリル酸１，１０－デカンジオール、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の直鎖又は分岐状の炭化水素骨格を有する多官能アルキル（メタ）アクリレート；

ジ（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリテトラメチレングリコール、エトキシレーテッドトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリル酸エステル、プロポキシレーテッドトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリル酸エステル、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート等の多官能ポリアルコキシレン（メタ）アクリレート；

２－ヒドロキシ－３－アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基を有する多官能（メタ）アクリレート；

ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリル酸エステル等のエステル骨格を有する多官能（メタ）アクリレート；

グリセリントリ（メタ）アクリル酸エステル、エトキシレーテッドグリセリントリ（メタ）アクリル酸エステル等の多官能グリセリン（メタ）アクリレ

ートが挙げられる。熱分解性の観点から直鎖又は分岐状の炭化水素骨格を有する多官能アルキル（メタ）アクリレートが好ましく、特に架橋密度の観点からジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸１，３－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸１，４－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリルレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートがより好ましい。

単量体（ａ２）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0016] 樹脂における構成単位（ａ２）の割合は、樹脂を構成する全ての構成単位の合計を１００質量％とした場合、０～２０質量％が好ましく、０．０１～２０質量％がより好ましく、０．１～１０質量％がさらに好ましく、０．１～６質量％が特に好ましく、０．１～５．０質量％が殊に好ましく、０．３～５．０質量％が最も好ましい。前記下限値以上であれば樹脂を溶剤に溶解させた時のチキソトロピー性がより向上する。前記上限値以下であれば樹脂の溶剤溶解性がより向上する。前記範囲内であれば樹脂が適度な架橋度合いとなって、チキソトロピー性及び溶剤溶解性が良好となる。

[0017] ＜単量体（ａ３）＞

単量体（ａ３）は、単量体（ａ１）及び単量体（ａ２）以外の単量体である。

単量体（ａ３）としては、少なくとも単量体（ａ１）と共重合可能であれば特に限定されないが、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等の芳香族ビニル単量体；
アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－シアノアクリレート、ジシアノビニリデン、フマロニトリル等のシアン化ビニル単量体；
クロトン酸、イソクロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸等のカルボキシル基を有する

単量体；

ビニルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等の多官能単量体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；１，３－ブタジエン、イソプレン、２－クロロ－１、３－ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン単量体が挙げられる。

単量体（ａ３）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0018] 樹脂における構成単位（ａ３）の割合は、樹脂を構成する全ての構成単位の合計を１００質量％とした場合、０～１５質量％が好ましく、０～９．５質量％がより好ましい。前記下限値以上であれば、樹脂を溶剤に溶解させた時のチキソトロピー性がより向上する。前記上限値以下であれば、樹脂の熱分解性がより向上する。前記範囲内であれば樹脂が適度な架橋度合いとなって、チキソトロピー性及び樹脂の熱分解性が良好となる。

[0019] ＜ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン＞

ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンは、重合反応において連鎖移動剤の役割を果たす。

樹脂を製造する際に、重合反応における連鎖移動剤としてＳＨ基を２個以上有するメルカプタンを使用することで、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンが重合の開始点となり、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン由来の化学構造（ｂ１）が樹脂に導入される。また、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン由来の化学構造（ｂ１）が樹脂に導入されることで分岐構造が導入された球状の樹脂となって樹脂粒子間の側鎖同士の絡み合いが低減されるので、高分子量でもチキソ性が良好となり、かつポリマー間の絡み合いに伴う糸曳性を改善することができる。

[0020] ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンは、単一分子内に２つ以上のメルカ

プト基を持つ化合物である。

ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンとしては、例えば、１，２，３－トリメルカプトプロパン、２，２－ビス（メルカプトメチル）－１－メルカプトブタン、１，２，３，４－テトラメルカプトブタン、２，２－ビス（メルカプトメチル）－１，３－ジメルカプトプロパン等の直鎖又は分岐状の炭化水素骨格を有するメルカプタン；

グリセリントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）等の３－メルカプトプロピオネート構造を有するメルカプタン；

グリセリントリス（チオグリコレート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ペンタエリトリトールテトラキス（チオグリコレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（チオグリコレート）、テトラエチレングリコールビス(チオグリコレート)等のチオグリコレート構造を有するメルカプタン；

グリセリントリス（２－メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（２－メルカプトブチレート）、ペンタエリトリトールテトラキス（２－メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（２－メルカプトブチレート）、テトラエチレングリコールビス（２－メルカプトブチレート）等の２－メルカプトブチレート構造を有する単量体；

１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、グリセリントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトブチレート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトブチレート）等の３－メルカプトブチレート構造を有する単量体；

トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、トリス－［（３－メルカプトブチロキシ）－エチル］－イソシアヌレート等のイソシアネート構造を有する単量体が挙げられる。反応性の観点から３－メルカプトプロピオネート構造を有するメルカプタン、チオグリコレート構造を有するメルカプタンが好ましく、連鎖移動剤として反応性、重合安定性が高く、入手も容易である点から、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ペンタエリトリトールテトラキス（チオグリコレート）がより好ましい。

ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンは、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0021] 樹脂における構成単位（ｂ１）の割合は、樹脂を構成する全ての構成単位の合計１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、０．５～１０質量部がより好ましく、１～６質量部がさらに好ましい。前記下限値以上であれば樹脂を溶剤に溶解させた時のチキソトロピー性がより向上する。前記上限値以下であれば樹脂の溶剤溶解性、熱分解性がより向上する。

[0022] ＜ＳＨ基を１個有するメルカプタン＞

ＳＨ基を１個有するメルカプタンは、重合反応において連鎖移動剤の役割を果たす。

樹脂を製造する際に、重合反応における連鎖移動剤として、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンに加えてＳＨ基を１個有するメルカプタンを使用することで、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンに加えてＳＨ基を１個有するメルカプタンが重合の開始点となりＳＨ基を１個有するメルカプタン由来の化学構造（ｂ２）が樹脂に導入される。

[0023] ＳＨ基を１個有するメルカプタンは、単一分子内に１つのメルカプト基を持つ化合物である。

ＳＨ基を１個有するメルカプタンとしては、例えば、ｎ－オクチルメルカ

プタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ブチルメルカプタン、チオグリコール酸、３－メルカプトプロピオン酸、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロピオン酸２－エチルヘキシル、チオグリコール酸２－エチルヘキシル、３－メルカプトプロピオン酸イソオクチル、チオグリコール酸イソオクチル、３－メルカプトプロピオン酸２－メトキシブチルが挙げられる。連鎖移動剤として反応性、重合安定性が高く、入手も容易である点から、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタンが好ましい。

ＳＨ基を１個有するメルカプタンは、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0024] 樹脂における構成単位（ｂ２）の割合は、樹脂を構成する全ての構成単位の合計１００質量部に対して、０～２０質量部が好ましく、０～１０質量部がより好ましく、０～６質量部がさらに好ましい。前記上限値以下であれば樹脂の熱分解性がより向上する。

[0025] ＜物性＞

樹脂は、室温で固体の焼成用バインダーであることが好ましい。樹脂が室温で固体の焼成用バインダーであると、後述するペースト組成物を調製するに際し、添加量を容易に調整できることから、粘度域の調整が容易となる。また多様な溶剤種を選定することが可能であることから、様々な配合組成に適用可能である。

樹脂の具体的な形状としては特に限定されないが、例えば、粉体状、板状、破砕片状、球状、粒子状、顆粒状、ペレット状の固体などが挙げられる。これらの中でも、溶剤に溶解する際の取り扱い性が容易である点から、粉体状、破砕片状、球状、粒子状、顆粒状の固体が好ましい。

[0026] 熱分解性が良好である点から、本発明の樹脂は、焼成用のバインダーであることが好ましい。ここで焼成用のバインダーとは本発明の電子デバイスの電子回路、本発明のソーラーパネルの電極、本発明の無機焼結体、本発明の無機焼結体を有する電磁波シールド材を形成することを目的として、本発明

のペースト組成物を被印刷物に印刷後、高温炉で加熱焼成して使用するための材料であることを意味する。

[0027] 樹脂の酸価（固形酸価ともいう。）は特に限定されないが、０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、０～４３ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇがさらに好ましく、０～１５ｍｇＫＯＨ／ｇが特に好ましく、１～１９ｍｇＫＯＨ／ｇが最も好ましい。上記上限値以下であれば、樹脂を用いて得られたペースト組成物のチキソトロピー性がより向上する。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、１～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであってよく、１～４３ｍｇＫＯＨ／ｇであってよく、１～３５ｍｇＫＯＨ／ｇであってよく、１～１５ｍｇＫＯＨ／ｇであってよく、０～１９ｍｇＫＯＨ／ｇであってよい。

樹脂の酸価は、水酸化カリウム（ＫＯＨ）溶液による中和滴定により測定される値である。詳しい測定条件は後述する実施例に記載の通りである。

[0028] 樹脂の質量平均粒子径は１００μｍよりも大きく１５００μｍ以下が好ましく、１１０～１０００μｍがより好ましく、１３０～８００μｍがさらに好ましく、１５０～３４０μｍが特に好ましく、１７０～２８０μｍが最も好ましい。前記下限値よりも大きい、もしくは以上であれば、粉塵爆発の危険性が抑制される。前記上限値以下であれば、樹脂の溶剤溶解性がより向上する。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、１００μｍよりも大きく１０００μｍ以下であってよく、１００μｍよりも大きく８００μｍ以下であってよく、１００μｍよりも大きく３４０μｍ以下であってよく、１００μｍよりも大きく２８０μｍ以下であってよく、１１０μｍ～１０００μｍ以下であってよく、１１０μｍ～８００μｍ以下であってよく、１１０μｍ～３４０μｍ以下であってよく、１１０μｍ～２８０μｍ以下であってよく、１３０μｍ～１５００μｍ以下であってよく、１３０μｍ～１０００μｍ以下であってよく、１３０μｍ～８００μｍ以下であってよく、１３０μｍ～３４０μｍ以下であってよく、１３０μｍ～２８０μｍ以下であってよく、１５０μｍ～１５００μｍ以下であってよく、１５

０μｍ～１０００μｍ以下であってよく、１５０μｍ～８００μｍ以下であってよく、１５０μｍ～３４０μｍ以下であってよく、１５０μｍ～２８０μｍ以下であってよく、１７０μｍ～１５００μｍ以下であってよく、１７０μｍ～１０００μｍ以下であってよく、１７０μｍ～８００μｍ以下であってよく、１７０μｍ～３４０μｍ以下であってよく、１７０μｍ～２８０μｍ以下であってよい。

樹脂の質量平均粒子径は、標準ふるいを使用して、樹脂２０ｇを５分間振とうして分級することで算出できる。

[0029] 樹脂の熱減量率は、９５．０％以上が好ましく、９９．０％以上がより好ましく、９９．８％以上がさらに好ましく、９９．９％以上が特に好ましい。熱減量率が高いほど熱分解性に優れることを意味する。前記下限値以上であれば、樹脂を用いて得られた無機焼結体の不純物量が抑制される。

樹脂の熱減量率の上限値は、１００％である。

樹脂の熱減量率は、下記測定条件で求められる。

すなわち、示差熱天秤（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて、測定サンプル５ｍｇを窒素雰囲気中で開始温度３０℃から５００℃まで１０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４５０℃に到達した際の残渣の質量を測定し、下記式（１）より熱減量率を算出する。

熱減量率（％）＝｛（測定サンプルの質量（ｍｇ）－残渣の質量（ｍｇ））／測定サンプルの質量（ｍｇ）｝×１００　　・・・（１）

樹脂の熱減量率の数値の調整方法としては、例えば、樹脂を構成する全ての構成単位に対する構成単位（ｂ１）の割合を、樹脂を構成する全ての構成単位の合計１００質量部に対して、０．１質量部以上にすれば熱減量率の数値を小さくすることが出来る。また、樹脂を構成する全ての構成単位に対する構成単位（ｂ１）の割合を、樹脂を構成する全ての構成単位の合計１００質量部に対して、２０質量部以下にすれば熱減量率の数値を大きくすることが出来る。

[0030] 樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１０，０００～１，０００，０００が

好ましく、５０，０００～５００，０００がより好ましく、１００，０００～４００，０００がさらに好ましく、１５０，０００～３５０，０００が特に好ましく、２００，０００～３００，０００が最も好ましい。前記下限値以上であれば、樹脂を用いて得られたペースト組成物のチキソトロピー性がより向上する。前記上限値以下であれば、樹脂の溶剤溶解性がより向上する。

[0031] 樹脂の含水率は、樹脂の総質量に対して０．０１～１０質量％が好ましく、０．０２～８．０質量％がより好ましく、０．１～５．０質量％がさらに好ましく、０．３～３．０質量％が特に好ましい。前記下限値以上であれば、粉塵爆発の危険性が抑制される。前記上限値以下であれば、樹脂を用いて得られたペースト組成物のスクリーン印刷時の均一塗膜性が向上する。

樹脂の含水率の具体的な測定方法は、後述する実施例に記載の通りである。

[0032] 樹脂をターピネオールに溶解して得られる、樹脂濃度３０質量％の樹脂溶液、すなわち、樹脂溶液の総質量に対して樹脂を３０質量％含む樹脂溶液は、下記式（２）を満足することが好ましい。

$$\eta 1 / \eta 1000 \geqq 1.5 \quad \cdots (2)$$

ここで、η１及びη１０００は、粘弾性測定装置を用いて、コーンプレート１．０°／２０ｍｍ、測定温度２３℃の条件で測定した樹脂溶液の粘度（Ｐａ・ｓ）であり、η１はせん断速度１（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）であり、η１０００はせん断速度１０００（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）である。

[0033] 前記η１／η１０００は、１．５以上であることが好ましく、２．０以上であることがより好ましく、２．３以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上であれば、樹脂を溶剤に溶解させた時のチキソトロピー性がより向上する。その結果、樹脂を用いて得られたペースト組成物をスクリーン印刷する際の印刷性及び印刷後のレベリング性がより向上する。

前記η１／η１０００の上限値は特に制限されないが、例えばη１／η１

０００は６．０以下であることが好ましい。例えば、η１／η１０００は、１．５～６．０であってよく、２．０～６．０であってよく、２．３～６．０であってよい。

前記η１／η１０００の数値の調整方法としては、例えば、樹脂を構成する全ての構成単位に対する構成単位（ｂ１）の割合を、樹脂を構成する全ての構成単位の合計１００質量部に対して、０．１質量部以上にすれば前記η１／η１０００の数値を大きくすることが出来る。また、樹脂を構成する全ての構成単位に対する構成単位（ｂ１）の割合を、樹脂を構成する全ての構成単位の合計１００質量部に対して、２０質量部以下にすれば前記η１／η１０００の数値を小さくすることが出来る。

なお、粘度測定の際に使用するターピネオールは、主成分であるα－ターピネオールと、β－ターピネオールとγ－ターピネオールとの混合物である。ターピネオールは市販品を用いることができ、市販品としては、例えば、高砂香料工業株式会社製の商品名「ＴＥＲＰＩＮＥＯＬ　ＰＧ」、日本テルペン化学株式会社製の「ターピネオールＣ」、日本香料薬品株式会社製の商品名「ターピネオール」が挙げられる。

[0034] 樹脂は、単量体（ａ１）の単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。特に、単量体（ａ１）と、単量体（ａ２）と、必要に応じて単量体（ａ３）との共重合体であることが好ましい。

樹脂が共重合体である場合、樹脂は、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等のいかなる構造を有するものであってもよい。

[0035] ＜製造方法＞

樹脂は、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合等の通常知られる重合方法によって製造することができるが、これらの重合方法に限定されない。これらの中でも、樹脂の取り扱い性が容易な球状の粒子形状の樹脂が得られる点で懸濁重合が好ましい。

以下に、懸濁重合法により樹脂を製造する方法の一例を説明する。

本実施形態の樹脂の製造方法は、以下に示す懸濁重合工程と、第一の脱水

工程と、洗浄工程と、第二の脱水工程と、乾燥工程とを順に有することが好ましい。

[0036]（懸濁重合工程）

懸濁重合工程は、上述した単量体（ａ１）、又は、単量体（ａ１）及び単量体（ａ２）と、必要に応じて単量体（ａ３）とを含む単量体混合物（Ｍ１）を水中に分散させて、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンと、必要に応じてＳＨ基を１個有するメルカプタンの存在下で懸濁重合し、樹脂を得る工程である。

単量体混合物（Ｍ１）の総質量に対して、単量体（ａ１）の含有量は、７０～１００質量％が好ましく、９０～１００質量％がより好ましく、９５～１００質量％がさらに好ましく、９７～１００質量％が特に好ましく、９９～１００質量％が最も好ましい。

混合物（Ｍ２）の総質量に対して、単量体（ａ２）の含有量は、０～２０質量％が好ましく、０．０１～２０質量％がより好ましく、０．１～１０質量％がさらに好ましく、０．１～６質量％が特に好ましく、０．１～５質量％が殊に好ましく、０．３～５質量％が最も好ましい。

混合物（Ｍ２）の総質量に対して、単量体（ａ３）の含有量は、０～１５質量％が好ましく、０～９．５質量％がより好ましい。

[0037] 懸濁重合の方法としては公知の方法を採用でき、例えば、重合温度制御機能と撹拌機能とを有する容器内にて、単量体（ａ１）又は単量体混合物（Ｍ１）を重合用助剤の存在下、水中で、懸濁状態で重合させる方法が挙げられる。

重合用助剤としては、例えば、連鎖移動剤、ラジカル重合開始剤、分散剤、分散助剤が挙げられる。ただし、本実施形態においては、連鎖移動剤として少なくとも上述したＳＨ基を２個以上有するメルカプタンを用いる。

重合用助剤、具体的には連鎖移動剤としてＳＨ基を２個以上有するメルカプタンを用いることで、化学構造（ｂ１）を有する樹脂が得られる。連鎖移動剤としてＳＨ基を２個以上有するメルカプタンに加えてＳＨ基を１個有す

るメルカプタンとを併用すれば、化学構造（ｂ１）に加えて化学構造（ｂ２）を有する樹脂が得られる。

[0038] 連鎖移動剤としては、上述したＳＨ基を２個以上有するメルカプタンを用いる。

また、連鎖移動剤として、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンに加えて、上述したＳＨ基を１個有するメルカプタンを併用してもよい。

さらに、ＳＨ基を１個有するメルカプタン及びＳＨ基を２個以上有するメルカプタン以外の他の連鎖移動剤をさらに併用してもよい。

他の連鎖移動剤としては、例えば、水素、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、α－メチルスチレンダイマー、テルペノイド類、コバルト連鎖移動剤が挙げられる。

他の連鎖移動剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0039] ＳＨ基を２個以上有するメルカプタンの使用量は、懸濁重合に用いる全ての単量体の合計１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、０．５～１０質量部がより好ましく、１～６質量部がさらに好ましい。

ＳＨ基を１個有するメルカプタンの使用量は、懸濁重合に用いる全ての単量体の合計１００質量部に対して、０～２０質量部が好ましく、０～１０質量部がより好ましく、０～６質量部がさらに好ましい。

[0040] ラジカル重合開始剤としては特に制限されないが、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物が挙げられる。

有機過酸化物としては、例えば、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｏ－メチルベンゾイルパーオキサイド、ビス－３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノ

エート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートが挙げられる。

アゾ化合物としては、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－メチルブチロニトリル）、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（２，４－ジメチル－４－メトキシバレロニトリル）が挙げられる。

単量体の重合性の観点から、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、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（２，４－ジメチルバレロニトリル）が好ましい。

ラジカル重合開始剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

ラジカル重合開始剤の使用量は特に制限されないが、単量体の重合率向上の観点から、懸濁重合に用いる全ての単量体の合計１００質量部に対して、０．０００１～１０質量部が好ましい。

[0041] 分散剤としては特に制限されないが、例えば、水中で単量体を安定に分散させる界面活性剤が挙げられ、具体的には、メタクリル酸ナトリウムとメタクリル酸との共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが挙げられる。

分散剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0042] 分散助剤としては特に制限されないが、例えば、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、塩化カリウム、酢酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンが挙げられる。

分散助剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0043] 懸濁重合により得られる樹脂は、スラリーの状態で得られる。スラリーを脱水することで通常は真球に近いビーズ状の樹脂粒子である樹脂が得られる。

[0044]（脱水工程）

脱水工程としては、例えば、懸濁重合後のスラリーを脱水機などで脱水して、樹脂を反応液から分離する第一の脱水工程と、後述の洗浄工程後の樹脂を脱水機などで脱水して、樹脂粒子である樹脂を洗浄液から分離する第二の脱水工程が挙げられる。

[0045] 各脱水工程には各種の脱水機を使用することができ、例えば、濾過布等を用いて濾過する機構の脱水機、遠心脱水機、多孔ベルト上で水を吸引除去する機構の脱水機等を適宜選択して使用することができる。脱水機は、１基を使用してもよいし、同一機種を２基用意して各脱水工程で使用してもよいし、複数の異なる機種の脱水機を使用してもよい。製品品質、設備投資費、生産性、運転コスト等の観点から目的に沿う機種を適宜選択することができる。製品品質と生産速度のバランスを重視する場合は、各脱水工程でそれぞれ専用の脱水機を使用してもよい。

[0046]（洗浄工程）

洗浄工程は、第一の脱水工程により得られた樹脂を洗浄する工程である。

洗浄工程により、樹脂の純度が高まる。樹脂の洗浄方法としては、例えば、第一の脱水工程で脱水した樹脂の粒子に洗浄液を添加し、粒子を再度スラリー化させて撹拌混合する方法、洗浄機能を有する脱水機内で第一の脱水工程を行った後に、続けて洗浄液を加えて洗浄する方法が挙げられる。また、これらの洗浄方法を組み合わせて樹脂の洗浄を行ってもよい。

[0047] 洗浄液は、洗浄工程の目的が達成されるようにその種類や量を選定すればよい。洗浄液としては、例えば、イオン交換水、蒸留水、精製水等の水；ナトリウム塩が溶解した水溶液；メタノール等のアルコールが挙げられる。

洗浄液は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0048]（乾燥工程）

乾燥工程は、第二の脱水工程により得られた樹脂の粒子（樹脂粒子）を乾燥する工程である。

第二の脱水工程後の樹脂の粒子の表面には水が残留している。樹脂の内部

が飽和吸水に近い状態にある場合には、樹脂の純度向上の観点から、樹脂の含水率をさらに下げるために、乾燥することが好ましい。

[0049] 樹脂の乾燥には各種の乾燥機を使用することができ、例えば、減圧下で加温して乾燥を行う乾燥機、加温空気を用いて樹脂粒子を管内空輸しながら同時に乾燥を行う乾燥機、多孔板の下側から加温空気を吹き込み、上側にある樹脂粒子を流動させながら乾燥を行う乾燥機が挙げられる。

乾燥工程は、乾燥工程後の樹脂粒子である樹脂の含水率が、樹脂の総質量に対して０．０１～１０質量％となるように行うことが好ましい。

[0050] ＜作用効果＞

以上説明した本実施形態の樹脂は固体であり、かつ、構成単位（ａ１）を有するので、溶剤溶解性及び熱分解性に優れる。また、樹脂は、構成単位（ａ１）に加えて化学構造（ｂ１）を有するので、高いチキソトロピー性を有する。樹脂が化学構造（ｂ１）を有することで高いチキソトロピー性を有する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

化学構造（ｂ１）を有することで樹脂は、直鎖構造ではなく分岐構造を多く有する。一般的に樹脂溶液中における樹脂量が多いほどチキソトロピー性を発現するが、樹脂が直鎖構造の場合、増粘が進行するため高分子量である樹脂の添加量を増やすことは困難である。一方、分岐構造を有する樹脂の場合、直鎖構造に比べて鎖長が短くなることから、増粘を抑制することが可能となり、高分子量である樹脂の添加量を増やすことができる。そのため、樹脂が化学構造（ｂ１）を有することで高いチキソトロピー性を有すると考えられる。

[0051] 特に、樹脂が構成単位（ａ１）及び化学構造（ｂ１）に加えて構成単位（ａ２）をさらに有していれば、バインダー樹脂を溶剤に溶解させた時のチキソトロピー性が向上する。

また、樹脂が構成単位（ａ１）及び化学構造（ｂ１）に加えて化学構造（ｂ２）をさらに有していれば、樹脂を溶剤に溶解させた時の増粘が抑制される。

[0052] ＜用途＞

樹脂は、例えば、電子デバイス、ソーラーパネル、積層セラミックコンデンサなどの積層型電子部品の内部電極層原料や外部電極層原料、太陽電池電極のペースト原料として使用できる。

[0053] ［ペースト組成物］

以下、本発明のペースト組成物の一実施形態について説明する。

本実施形態のペースト組成物は、上述した本発明の樹脂と、金属又は無機化合物と、有機溶剤とを含む。

ペースト組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、必要に応じて、樹脂、金属又は無機化合物、及び有機溶剤以外の成分（以下、「任意成分」ともいう。）をさらに含んでいてもよい。

[0054] 樹脂の含有量は、ペースト組成物の総質量に対して、０．１～２０質量％が好ましく、１～１０質量％がより好ましい。前記下限値以上であれば、ペースト組成物の成形性が向上する。前記上限値以下であれば、ペースト組成物の樹脂以外の成分の固形分濃度を上げることができる。

[0055] 金属又は無機化合物としては特に制限されないが、例えば、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化カルシウム等の酸化物；窒化アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物；銅、銀、ニッケル等の金属；低融点ガラス粉等のシリカ系粉体；カーボンブラック等の炭素系粉体；各種蛍光体が挙げられる。

金属又は無機化合物は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0056] 金属又は無機化合物の含有量は、ペースト組成物の総質量に対して４０～９０質量％が好ましい。前記下限値以上であれば、ペースト組成物の成形効率が向上する。前記上限値以下であれば、ペースト組成物の成形性が向上する。

[0057] 有機溶剤としては特に制限されないが、沸点が１８０℃以上である有機溶剤が好ましく、沸点が２００℃以上である有機溶剤がより好ましい。

有機溶剤の沸点が上記下限値以上であれば、スクリーン印刷時の塗膜乾燥ムラが低減される。

有機溶剤の沸点の上限値については特に制限されないが、例えば有機溶剤の沸点は４００℃以下が好ましい。例えば、有機溶媒の沸点は１８０～４００℃であってよく、２００～４００℃であってよい。

[0058] 沸点が１８０℃以上である有機溶剤としては、例えば、α，β，γ－ターピネオール、ターピネオールアセテート、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート、イソホロン、ベンジルアルコール、１－オクタノール、１－ノナオール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－デカノール、１－ウンデカノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、テキサノール、乳酸ブチル、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、フェニルプロピレングリコール、クレゾール、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンが挙げられる。

沸点が２００℃以上であり、汎用であることから、α，β，γ－ターピネオール、ターピネオールアセテート、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレートがより好ましい。

有機溶剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0059] 有機溶剤の含有量は、ペースト組成物の総質量に対して９．９～５０質量

％が好ましい。前記下限値以上であれば、ペースト組成物の成形性が向上する。前記上限値以下であれば、ペースト組成物の固形分濃度が向上する。

[0060] 任意成分としては、例えば、可塑剤、分散助剤、消泡剤、本発明の樹脂以外の樹脂などが挙げられる。

任意成分は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0061] ペースト組成物、例えば、樹脂と、無機化合物と、有機溶剤と、必要に応じて任意成分とを混合することで得られる。

[0062] 以上説明した本実施形態のペースト組成物は、本発明の樹脂を含むため、チキソトロピー性が高く、ペースト組成物をスクリーン印刷する際の印刷性及び印刷後のレベリング性が共に優れる。

[0063] 本実施形態のペースト組成物はスクリーン印刷での印刷性に優れることから、本実施形態のペースト組成物を用いて基材上にパターンを形成するに際してはスクリーン印刷を適用することが好ましいが、スクリーン印刷以外の方法を適用しても構わない。例えば、ペースト組成物の粘度が高い場合には、ディップ塗布法、ディスペンス塗布法などを適用でき、粘度が低い場合には、ドクターブレード塗布法やキャスト塗布法などを適用できる。

ペースト組成物が印刷又は塗布される基材としては特に限定されないが、例えば、セラミックス基板、コンデンサーが挙げられる。

[0064] ［無機焼結体］

以下、本発明の無機焼結体の一実施形態について説明する。

本実施形態の無機焼結体は、上述した本発明のペースト組成物を焼成して得られる。

焼成方法としては特に限定されないが、例えば、上記ペースト組成物が印刷又は塗布された基材を高温雰囲気下に配置する方法が挙げられる。

焼成の過程で、ペースト組成物に含まれる樹脂等の有機物質が分解除去され、また、ペースト組成物に含まれる金属又は無機化合物が溶融し、焼結することによって、無機焼結体が得られる。

焼成温度としては、基板の溶融温度や無機粉末、ペースト組成物中に含ま

れる有機物質の種類などによって適宜決めることができるが、通常が２００～１５００℃程度であり、好ましくは３００～１０００℃である。

[0065] 集電性能の点から、本発明の電子デバイスは、前記無機焼結体を有することが好ましい。前記電子デバイスとしては、例えば、論理回路（ロジック）、記憶回路（メモリー）、アナログ回路などの半導体、リチウムイオン電池、コンデンサー、プリント回路、ソーラーパネルの集電回路が挙げられる。

太陽光発電の点から、本発明のソーラーパネルは、無機焼結体を有することが好ましい。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例における各種測定及び評価方法は、以下の通りである。

なお、以下の説明において、特に断りがない限り「部」は質量部を意味し、「％」は質量％を意味する。

[0067] ［測定・評価方法］

＜質量平均粒子径の測定＞

質量平均粒子径は、標準ふるいを使用して粒状樹脂２０ｇを５分間振とうさせて分級して測定した。

[0068] ＜含水率の測定＞

樹脂を１０５℃で２時間乾燥した直後の粒状樹脂の含水率を０％として、乾燥前後の樹脂の質量の乾燥減量から算出した。

[0069] ＜重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の測定＞

樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲルパーミエーショングロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いてポリスチレン換算した値として算出した。未反応物質の影響を排除するため、分子量の下限値は３００として算出した。ＧＰＣの測定条件は以下の通りである。

（ＧＰＣ測定条件）

・装置：東ソー株式会社製の製品名「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」。

・カラム：東ソー株式会社製の製品名「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｈ（４．６ｍｍφ×１５０ｍｍ）」を２つ直列に連結したもの。

・溶離液：テトラヒドロフラン。

・試料濃度：０．２７質量％。

・測定温度：４０℃。

・注入量：１０μＬ。

・流量：０．５ｍＬ／分。

・検出器：ＲＩ（装置内蔵）、ＵＶ（東ソー株式会社製の製品名「ＵＶ－８２２０」）。

[0070] ＜酸価の測定＞

樹脂約０．５ｇをビーカーに精秤し（α（ｇ））、トルエンとエタノールの混合溶液（質量比１：１）５０ｍＬを加えた。フェノールフタレイン数滴を加え、０．０５規定のＫＯＨ溶液（溶媒：エタノール）にて中和滴定した。（滴定量＝β（ｍＬ）、ＫＯＨ溶液の力価＝ｆ）。ブランク測定を同様に行い（滴定量＝γ（ｍＬ））、下記式（３）に従って固形酸価を算出した。

酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝｛（β－γ）×０．０５×５６．１１×ｆ｝／α　　・・・（３）

[0071] ＜溶剤溶解性の評価＞

ターピネオール（高砂香料工業株式会社製、商品名「ＴＥＲＰＩＮＥＯＬ　ＰＧ」）１４ｇを攪拌子とともにガラス瓶（柏洋硝子株式会社製、商品名「規格瓶Ｎｏ．６」）に投入し、攪拌しながら樹脂を６ｇ加え、蓋をした。その後、ウォーターバスを用いて５０℃に保持し、攪拌子を用いて５００ｒｐｍで２時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、樹脂を３０質量％含む樹脂溶液を調製した。

得られた樹脂溶液の外観を目視にて観察し、以下の評価基準にて溶剤溶解性を評価した。

Ａ：溶け残りやゲル化はなく、無色透明な樹脂溶液である。

Ｂ：透明な樹脂溶液であるものの、ゲル化もしくは不溶分の発生が認められる。

Ｃ：樹脂溶液の白濁もしくは樹脂の沈殿が認められる。

[0072] ＜熱分解性の評価＞

示差熱天秤（ＴＧ－ＤＴＡ）（株式会社リガク製、製品名「Ｔｈｅｒｍｏ ｐｌｕｓ ＥＶＯ」）を用いて、測定サンプル５ｍｇを窒素雰囲気中で開始温度３０℃から５００℃まで１０℃／ｍｉｎの速度で昇温した。４５０℃に到達した際の残渣の質量を測定し、下記式（１）より熱減量率（％）算出した。熱減量率の値が高いほど、熱分解性に優れることを意味する。

熱減量率（％）＝｛（測定サンプルの質量（ｍｇ）－残渣の質量（ｍｇ））／測定サンプルの質量（ｍｇ）｝×１００　・・・（１）

[0073] ＜チキソトロピー性の評価＞

溶剤溶解性の評価と同様にして、樹脂を３０質量％含む樹脂溶液を調製した。

粘弾性測定装置（Ｔｈｅｒｍｏ Ｆｉｓｈｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製、製品名「ＨＡＡＫＥ ＭＡＲＳ」）を用いて、コーンプレート１．０°／２０ｍｍ、測定温度２３℃の条件で樹脂溶液の粘度（Ｐａ・ｓ）を測定した。樹脂溶液のせん断速度１（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）をη１とし、せん断速度１０００（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）をη１０００とし、以下の評価基準にて溶剤溶解性を評価した。η１／η１０００の値が高いほどチキソトロピー性に優れることを意味する。

Ａ：η１／η１０００の値が２．３以上である。

Ｂ：η１／η１０００の値が２．０以上２．３未満である。

Ｃ：η１／η１０００の値が１．５以上２．０未満である。

Ｄ：η１／η１０００の値が１．５未満である。

Ｅ：測定不能

[0074] ［実施例１］

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、ｉ－ブチルメタクリレート９７．４部、トリメチロールプロパントリアクリレート２．６部を均一に溶解した単量体混合物と、ペンタエリトリトールテトラキス（チオグリコレート）１．９部、ｎ－オクチルメルカプタン１．９部、ｎ－ドデシルメルカプタン１．９部を加え、均一になるまで攪拌混合し、さらに、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）０．３部を加え、均一になるまで攪拌混合した。さらに、純水１４５部、硫酸ナトリウム０．１５部、分散剤としてメタクリル酸ナトリウムとメタクリル酸との共重合体０．０２５質量部を均一混合したものを加え、攪拌しながら窒素置換を行った。その後、８０℃にフラスコ内温度を制御して懸濁重合を開始し、重合発熱のピークを検出した後、８５℃で６０分保温した後、反応液を４０℃以下まで冷却して、樹脂を含む懸濁液を得た。

得られた懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄、脱水し、４０℃で１６時間乾燥して、粒子状で固体の樹脂（Ａ１）を得た。

得られた樹脂（Ａ１）について、質量平均粒子径、含水率、重量平均分子量及び酸価を測定し、溶剤溶解性、熱分解性及びチキソトロピー性を評価した。結果を表１に示す。

[0075] ［実施例２～８、比較例１～３］

表１に示す配合組成とした以外は、実施例１と同様にして樹脂（Ａ２）～（Ａ１１）を製造し、各種測定及び評価を行った。結果を表１に示す。

[0076]

[表1]

			実施例								比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
重合体			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
単量体(a1)[質量部]		IBMA	97.4	99.3	98.6	78.0	95.5	92.6	87.7	99.4	100	97.4	99.5
		MMA				19.5							
		MAA					2.0	4.9	9.8				
単量体(a2)[質量部]		TMPTA	2.6	0.7	1.4	2.5	2.5	2.5	2.5	0.6		2.6	0.5
メルカプタン[質量部]	SH基2個以上	PETG	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9			1.9
		PEMP			1.9								
	SH基1個	nDM	1.9			1.9	1.9	1.9	1.9		0.63	1.9	
		nOM	1.9			1.9	1.9	1.9	1.9			1.9	
ラジカル重合開始剤[質量部]		AMBN	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
質量平均粒子径[μm]			340	350	360	310	360	210	140	360	330	300	370
含水率[質量%]			0.7	0.8	0.9	0.9	0.3	0.8	1.1	1.0	0.6	0.4	0.5
重量平均分子量(Mw)			256,000	263,000	226,000	203,000	268,000	211,000	126,000	199,000	50,000	測定不能	112,000
Mw/Mn			38.6	10.5	14.1	30.8	36.9	29.4	17.9	7.1	1.9	測定不能	4.7
酸価[mgKOH/g]			0	0	0	0	12	30	59	0	0	0	0
溶剤溶解性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
熱分解性(熱減量率[%])			99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.8	99.7	100	100	100	100
チキソトロピー性 $\eta 1/\eta 1000$の値			A	A	A	A	A	B	C	C	D	E	D
			2.5	3.1	2.9	3.6	2.7	2.2	1.6	1.7	1.2	測定不能	1.4

[0077] 表１中の各略号はそれぞれ以下のものを意味する。なお、表中の空欄は、その成分が配合されていないこと（配合量０部）を意味する。

・ＩＢＭＡ：ｉ－ブチルメタクリレート（三菱ケミカル株式会社製、商品名「アクリエステルＩＢ」）

・ＭＭＡ：メチルメタクリレート（三菱ケミカル株式会社製、商品名「アクリエステルＭ」）

・ＭＡＡ：メタクリル酸（三菱ケミカル株式会社製、商品名「メタクリル酸」）

・ＴＭＰＴＡ：トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「Ａ－ＴＭＰＴ」）

・ＰＥＴＧ：ペンタエリトリトールテトラキス（チオグリコレート）（淀化学株式会社製、商品名「ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート（ＰＥＴＧ）」）

・ＰＥＭＰ：ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）（ＳＣ有機化学株式会社製、商品名「ＰＥＭＰ」）

・ｎＤＭ：ｎ－ドデシルメルカプタン（シェブロンフィリップス化学株式会社製、商品名「ｎ－ＤＭ」）

・ｎＯＭ：ｎ－オクチルメルカプタン（アルケマ株式会社製、商品名「ｎ－ＯＭ」）

・ＡＭＢＮ：２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（大塚化学株式会社製、商品名「ＡＭＢＮ」）

[0078] 表１から明らかなように、実施例１～８で得られた樹脂（Ａ１）～（Ａ８）は、いずれも優れた溶剤溶解性、熱分解性、及びチキソトロピー性を示すことが確認された。

一方、比較例１及び比較例２で得られた樹脂（Ａ９）及び（Ａ１０）は、２官能以上のメルカプタン由来の化学構造（ｂ１）を有さないため、チキソトロピー性に劣っていた。なお、比較例２は、著しくゲル化したために測定できないが、ゲル化した状態であるために、チキソトロピー性評価はＥであり、重量平均分子量（Ｍｗ）及びＭｗ／Ｍｎも測定できなかった。

比較例３で得られた樹脂（Ａ１１）は、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均

分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎが本願規定の範囲外であるため、チキソトロピー性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明の樹脂は、溶剤溶解性、熱分解性に優れ、高いチキソトロピー性を有することからスクリーン印刷性及び印刷後のレベリング性に優れる。本発明の樹脂は、例えば、電子デバイス、ソーラーパネル、積層セラミックコンデンサなどの積層型電子部品の内部電極層原料や外部電極原料、太陽電池電極用のペースト原料として使用することができ、産業上きわめて重要である。

請求の範囲

[請求項1] （メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位と、ＳＨ基を２個以上有するメルカプタン由来の化学構造とを有し、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比率Ｍｗ／Ｍｎが５．０以上である、樹脂。

[請求項2] 前記樹脂が固体の焼成用バインダーである、請求項１に記載の樹脂。

[請求項3] 質量平均粒子径が１００μｍよりも大きく１５００μｍ以下である、請求項１又は２に記載の樹脂。

[請求項4] 酸価が０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１又は２に記載の樹脂。

[請求項5] ＳＨ基を１個有するメルカプタン由来の化学構造をさらに有する、請求項１又は２に記載の樹脂。

[請求項6] 重合性二重結合を２つ以上有する単量体由来の構成単位をさらに有する、請求項１又は２に記載の樹脂。

[請求項7] 前記重合性二重結合を２つ以上有する単量体由来の構成単位が、樹脂の全単量体由来の構成単位に対して０．１～５．０質量％である、請求項６に記載の樹脂。

[請求項8] 下記測定条件で求められる熱減量率が９５．０％以上である、請求項１又は２に記載の樹脂。

＜熱減量率の測定条件＞

示差熱天秤（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて、測定サンプル５ｍｇを窒素雰囲気中で開始温度３０℃から５００℃まで１０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４５０℃に到達した際の残渣の質量を測定し、下記式（１）より熱減量率を算出する。

熱減量率（％）＝｛（測定サンプルの質量（ｍｇ）－残渣の質量（ｍｇ））／測定サンプルの質量（ｍｇ）｝×１００　・・・（１）

[請求項9] 前記樹脂をターピネオールに溶解して得られる、前記樹脂を３０質

量％含む樹脂溶液が下記式（２）を満足する、請求項１又は２に記載の樹脂。

$\eta 1 / \eta 1000 \geqq 1.5$　　・・・（２）

ここで、η１及びη１０００は、粘弾性測定装置を用いて、コーンプレート１．０°／２０ｍｍ、測定温度２３℃の条件で測定した樹脂溶液の粘度（Ｐａ・ｓ）であり、η１はせん断速度１（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）であり、η１０００はせん断速度１０００（１／ｓ）のときの粘度（Ｐａ・ｓ）である。

[請求項10] 重量平均分子量が１００００～１０００００００である、請求項１又は２に記載の樹脂。

[請求項11] 含水率が前記樹脂の総質量に対して０．０１～１０質量％である、請求項１又は２に記載の樹脂。

[請求項12] 請求項１又は２に記載の樹脂と、金属又は無機化合物と、有機溶剤とを含む、ペースト組成物。

[請求項13] 前記有機溶剤の沸点が１８０℃以上である、請求項１２に記載のペースト組成物。

[請求項14] 請求項１３に記載のペースト組成物を焼成してなる、無機焼結体。

[請求項15] 請求項１４に記載の無機焼結体を有する電子デバイス。

[請求項16] 請求項１４に記載の無機焼結体を有するソーラーパネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/008189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 20/18(2006.01)i; ***C04B 35/634***(2006.01)i; ***C08F 2/38***(2006.01)i; ***C08K 3/00***(2018.01)i; ***C08L 33/06***(2006.01)i
FI: C08F20/18; C08L33/06; C08K3/00; C08F2/38; C04B35/634 240

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/10-20/40; C08F2/38; C08F293/00; C08K3/00-3/40; C08L33/04-33/16; C09J133/04-133/16; C09D133/04-133/16; H01B1/20-1/24; B22F9/00-9/30; B22F1/10-1/107; C04B35/634

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-139646 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 22 May 2001 (2001-05-22) claims, examples 1-3, comparative examples 1-2	1, 3-4, 6-11
A		2, 5, 12-16
X	JP 7-179538 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 18 July 1995 (1995-07-18) claims, paragraphs [0004], [0021], examples 1, 4, 7-8	1, 3-4, 6-13
A		2, 5, 14-16
X	JP 9-53059 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 25 February 1997 (1997-02-25) claims, paragraphs [0047], [0260], [0345]-[0347], [0372], [0380]-[0382]	1, 3-4, 6-13
A		2, 5, 14-16
X	JP 8-199141 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 06 August 1996 (1996-08-06) claims, paragraphs [0052], [0092]-[0093], [0107]-[0109], [0133]	1, 3-4, 6-13
A		2, 5, 14-16

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-97215 A (SOKEN CHEM & ENG CO., LTD.) 02 April 2002 (2002-04-02)	1-16
A	JP 2011-175961 A (JSR CORPORATION) 08 September 2011 (2011-09-08)	1-16
A	JP 2009-245648 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 22 October 2009 (2009-10-22)	1-16
A	US 2020/0062877 A1 (KNOPF, Ioana) 27 February 2020 (2020-02-27)	1-16
A	CN 110943249 A (SHENZHEN BYD LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 31 March 2020 (2020-03-31)	1-16
A	WO 2012/133343 A1 (NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 04 October 2012 (2012-10-04)	1-16
A	JP 9-241610 A (JAPAN VILENE CO., LTD.) 16 September 1997 (1997-09-16)	1-16
A	JP 2016-501290 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18 January 2016 (2016-01-18)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/008189

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-139646 A	22 May 2001	(Family: none)	
JP 7-179538 A	18 July 1995	US 5679762 A claims, column 1, lines 35-48, column 16, lines 28-48, examples A1, A4, A7-A8 US 5869598 A WO 1995/018162 A1 EP 686653 A1 CN 1118167 A TW 360666 B	
JP 9-53059 A	25 February 1997	JP 2000-119619 A JP 2000-303049 A	
JP 8-199141 A	06 August 1996	(Family: none)	
JP 2002-97215 A	02 April 2002	(Family: none)	
JP 2011-175961 A	08 September 2011	JP 2011-175960 A KR 10-2011-0033770 A	
JP 2009-245648 A	22 October 2009	(Family: none)	
US 2020/0062877 A1	27 February 2020	US 2022/0119569 A1 WO 2018/156766 A2 CA 3054300 A1 MX 2019010005 A	
CN 110943249 A	31 March 2020	(Family: none)	
WO 2012/133343 A1	04 October 2012	US 2014/0037955 A1 EP 2692811 A1 CN 103459537 A KR 10-2014-0013036 A TW 201245368 A	
JP 9-241610 A	16 September 1997	(Family: none)	
JP 2016-501290 A	18 January 2016	US 2015/0291853 A1 US 2017/0313908 A1 WO 2014/078118 A1 EP 2733186 A1 CN 104797671 A KR 10-2015-0087293 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/008189

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 20/18(2006.01)i; C04B 35/634(2006.01)i; C08F 2/38(2006.01)i; C08K 3/00(2018.01)i; C08L 33/06(2006.01)i
FI: C08F20/18; C08L33/06; C08K3/00; C08F2/38; C04B35/634 240

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F20/10-20/40; C08F2/38; C08F293/00; C08K3/00-3/40; C08L33/04-33/16; C09J133/04-133/16; C09D133/04-133/16; H01B1/20-1/24; B22F9/00-9/30; B22F1/10-1/107; C04B35/634

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-139646 A (株式会社日本触媒) 22.05.2001 (2001-05-22) 特許請求の範囲，実施例1-3，比較例1-2	1,3-4,6-11
A		2,5,12-16
X	JP 7-179538 A (株式会社日本触媒) 18.07.1995 (1995-07-18) 特許請求の範囲，段落0004,0021，実施例1,4,7-8	1,3-4,6-13
A		2,5,14-16
X	JP 9-53059 A (株式会社日本触媒) 25.02.1997 (1997-02-25) 特許請求の範囲，段落0047,0260,0345-0347,0372,0380-0382	1,3-4,6-13
A		2,5,14-16
X	JP 8-199141 A (株式会社日本触媒) 06.08.1996 (1996-08-06) 特許請求の範囲，段落0052,0092-0093,0107-0109,0133	1,3-4,6-13
A		2,5,14-16

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.05.2024	21.05.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
内田　靖恵 4J 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2002-97215 A (綜研化学株式会社) 02.04.2002 (2002-04-02)	1-16
A	JP 2011-175961 A (ＪＳＲ株式会社) 08.09.2011 (2011-09-08)	1-16
A	JP 2009-245648 A (積水化学工業株式会社) 22.10.2009 (2009-10-22)	1-16
A	US 2020/0062877 A1 (KNOPF Ioana) 27.02.2020 (2020-02-27)	1-16
A	CN 110943249 A (SHENZHEN BYD LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 31.03.2020 (2020-03-31)	1-16
A	WO 2012/133343 A1 (日本カーバイド工業株式会社) 04.10.2012 (2012-10-04)	1-16
A	JP 9-241610 A (日本バイリーン株式会社) 16.09.1997 (1997-09-16)	1-16
A	JP 2016-501290 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 18.01.2016 (2016-01-18)	1-16

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/008189

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-139646 A	22.05.2001	（ファミリーなし）	
JP 7-179538 A	18.07.1995	US 5679762 A 特許請求の範囲，第1欄第35行－第48行，第16欄第28行－第48行，実施例A1,A4,A7-A8 US 5869598 A WO 1995/018162 A1 EP 686653 A1 CN 1118167 A TW 360666 B	
JP 9-53059 A	25.02.1997	JP 2000-119619 A JP 2000-303049 A	
JP 8-199141 A	06.08.1996	（ファミリーなし）	
JP 2002-97215 A	02.04.2002	（ファミリーなし）	
JP 2011-175961 A	08.09.2011	JP 2011-175960 A KR 10-2011-0033770 A	
JP 2009-245648 A	22.10.2009	（ファミリーなし）	
US 2020/0062877 A1	27.02.2020	US 2022/0119569 A1 WO 2018/156766 A2 CA 3054300 A1 MX 2019010005 A	
CN 110943249 A	31.03.2020	（ファミリーなし）	
WO 2012/133343 A1	04.10.2012	US 2014/0037955 A1 EP 2692811 A1 CN 103459537 A KR 10-2014-0013036 A TW 201245368 A	
JP 9-241610 A	16.09.1997	（ファミリーなし）	
JP 2016-501290 A	18.01.2016	US 2015/0291853 A1 US 2017/0313908 A1 WO 2014/078118 A1 EP 2733186 A1 CN 104797671 A KR 10-2015-0087293 A	