202336122

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202336122 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111145910 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C08L1/00 (2006.01)* *C08L29/14 (2006.01)*
H01B1/22 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/01 日本 2021-195052
2022/10/15 世界智慧財產權組織 PCT/JP2022/038493

(71)申請人：日商村田製作所股份有限公司 (日本) MURATA MANUFACTURING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：青木一良 AOKI, KAZUYOSHI (JP) ；鶴明大 TSURU, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

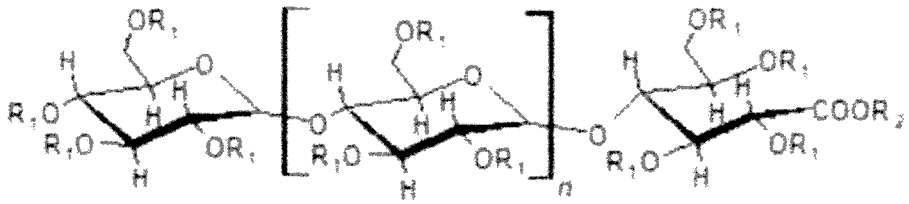
電子零件用膏

(57)摘要

本發明提供一種電子零件用膏，其中黏合劑兼具纖維素系樹脂之特性、及來自不同種類之樹脂或不同種類之低分子之末端官能基之特性，並且兩者之相容性良好，上述電子零件用膏可獲得平滑塗膜。

本發明係關於一種包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑之電子零件用膏，上述黏合劑至少包含例如纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第 1 鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且與不同種類之樹脂或不同種類之低分子相連的下述化 1 之通式所表示之共聚物。

[化1]



【發明摘要】

【中文發明名稱】

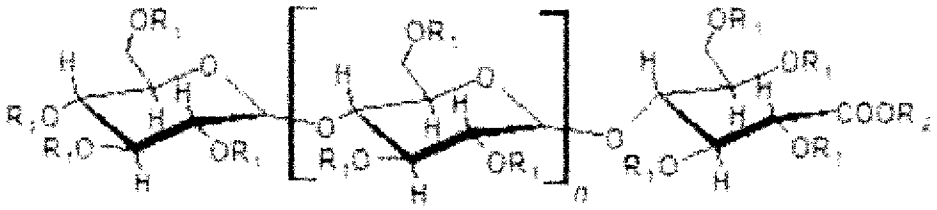
電子零件用膏

【中文】

本發明提供一種電子零件用膏，其中黏合劑兼具纖維素系樹脂之特性、及來自不同種類之樹脂或不同種類之低分子之末端官能基之特性，並且兩者之相容性良好，上述電子零件用膏可獲得平滑塗膜。

本發明係關於一種包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑之電子零件用膏，上述黏合劑至少包含例如纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且與不同種類之樹脂或不同種類之低分子相連的下述化1之通式所表示之共聚物。

[化1]



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電子零件用膏

【技術領域】

【0001】 該發明係關於一種製造電子零件時所用之包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑的電子零件用膏，尤其關於黏合劑之改良。

【先前技術】

【0002】 例如，伴隨積層陶瓷電容器之高容量化及小型化，要求介電體片材及內部電極層之多層化及薄層化。此外，要求介電體層與內部電極層之接著性良好、內部電極層之印刷性良好、內部電極層之強度較高等。

【0003】 先前，用於形成內部電極層之導電性膏係使用纖維素系樹脂作為黏合劑，但存在纖維素系樹脂與介電體片材中通常用作黏合劑之縮醛系樹脂之接著性不足，有時產生層間剝離之問題。

【0004】 因此，提出有如下技術：例如，如日本專利第5299904號公報(專利文獻1)中所載，作為導電性膏中使用之黏合劑，將纖維素系樹脂與縮醛系樹脂摻混，藉此提高介電體層與內部電極層之接著性；或者，例如，如日本專利第5224722號公報(專利文獻2)中所載，藉由纖維素系樹脂與縮醛系樹脂之摻混，維持介電體層與內部電極層之接著性提高之效果，並且進而提高纖維素系樹脂與縮醛系樹脂之相容性，提高保存穩定性。

【0005】 但，於如日本專利文獻1及2所載之樹脂之摻混中，相容性

相對較低。因此，例如，於國際公開第2015/107811號(專利文獻3)中記載之技術中，使用利用纖維素系樹脂及縮醛系樹脂所具有之羥基，以含有二羧酸之結合劑進行交聯而成的黏合劑，來實現接著性與相容性之提高。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：日本專利第5299904號公報

專利文獻2：日本專利第5224722號公報

專利文獻3：國際公開第2015/107811號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 一般，具有較多羥基之多糖類溶液伴隨多糖類之濃度增大而黏度上升，並凝膠化。據說液體中之多糖類濃度較高時，多糖類分子相互纏繞，部分地結合，藉此，以該部分為基點而構築網狀網絡，溶液整體成為凝膠。

【0008】 於專利文獻3中，設計如下方法等，而使纖維素系樹脂與縮醛系樹脂結合，即：針對纖維素系樹脂中作為羥基殘留之反應性較低部位，使用較縮醛系樹脂為低分子量之結合劑，而使其容易與縮醛系樹脂反應。

【0009】 但，由此導致纖維素系樹脂彼此之交聯物或縮醛系樹脂彼此之交聯物亦容易生成。此時，形成具有網狀結構之交聯物，有時可能形成具有巨大之環狀體結構之交聯物。尤其是僅由纖維素系樹脂構成之交聯物如上述例般導致凝膠化，若局部存在於電子零件用膏中，則導致內部電極層等塗膜之平滑性受損。

【0010】 高分子之接著現象中，高分子主鏈及側鏈之分子結構之影響較大，作為次級大之影響要素，推測有高分子末端之分子結構。其原因在於：認為高分子由於其分子尺寸非常大，亦存在高分子彼此之纏繞，故於接著過程中，高分子整體難以移動，尤其於存在時間或溫度制約之接著初始過程中，移動自由度相對較高之高分子末端之分子結構有助於接著。因此，認為為了提高對介電體片材之接著力，除於纖維素系樹脂結合不同種類之樹脂之方法以外，於纖維素系樹脂末端導入有助於提高接著力之低分子之氫鍵、配位鍵、能夠實現偶極相互作用、酸鹼相互作用等之末端官能基之方法亦有效。

【0011】 因此，該發明之目的在於提供一種電子零件用膏，其中黏合劑兼具纖維素系樹脂之特性及來自不同種類之樹脂或不同種類之低分子之末端官能基之特性，並且兩者之相容性良好，上述電子零件用膏可獲得平滑塗膜。

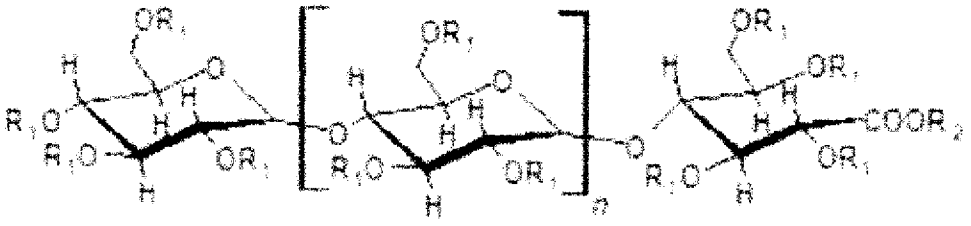
[解決問題之技術手段]

【0012】 該發明之特徵在於：其係關於一種包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑之電子零件用膏，上述黏合劑至少包含：

(A)纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且與不同種類之樹脂或不同種類之低分子相連的下述化1之通式或下述化2之通式所表示之共聚物、或者

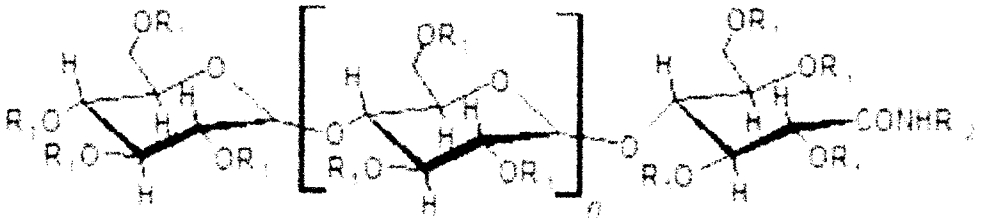
(B)纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且經由結合劑(R_3)而與第2鍵結部(X)及不同種類之樹脂相連的下述化3之通式或下述化4之通式所表示的共聚物。

【0013】 [化1]



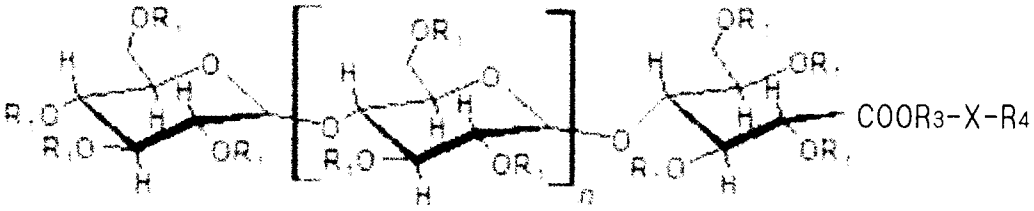
【0014】

[化2]

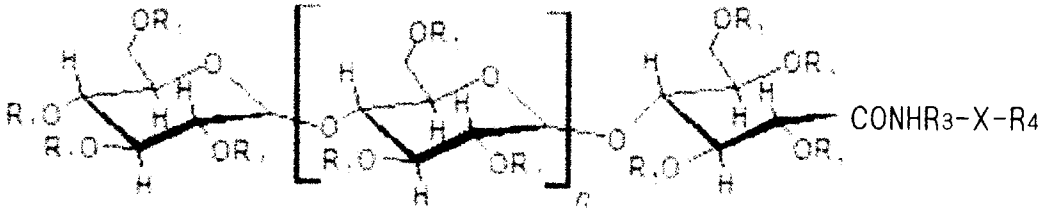


【0015】 式中，R_1表示氫、烷基、羥烷基或醯基，R_2表示不同種類之樹脂或烷基。

【0016】 [化3]



【0017】 [化4]



【0018】 式中，R_1表示氫、烷基、羥烷基或醯基，R_4表示不同種類之樹脂，R_3表示含有烷基或硫基之結合劑，X表示酯鍵或醯胺鍵。

[發明之效果]

【0019】 根據該發明之電子零件用膏，其中所含之黏合劑兼具纖維素系樹脂之特性及來自不同種類之樹脂或不同種類之低分子之末端官能基之特性，並且能夠實現纖維素系樹脂與不同種類之樹脂或不同種類之低分

子之間之良好相容性。又，於黏合劑中，不易形成導致凝膠化之樹脂，因此，可獲得無損塗膜之平滑性之電子零件用膏。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖1係表示乙基纖維素衍生化產物之^{1}H-NMR光譜之圖。

圖2係表示藉由NMR求出乙基纖維素之分子量者與藉由GPC求出乙基纖維素之分子量者之關聯的圖。

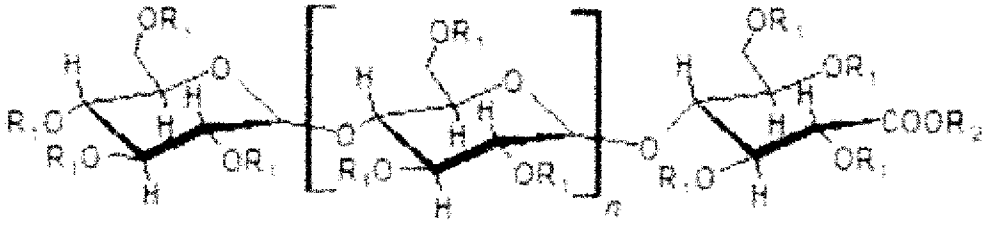
【實施方式】

【0021】 該發明之電子零件用膏包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑。黏合劑至少包含：

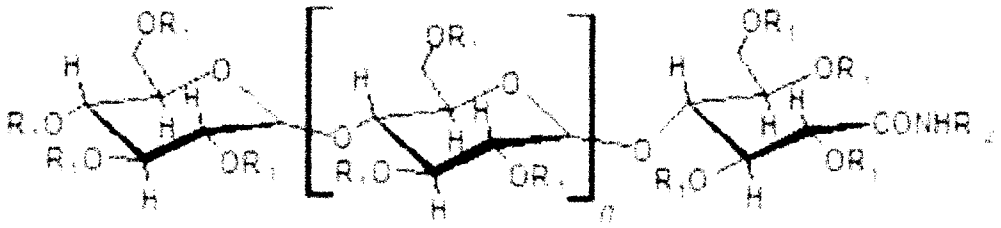
(A)纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且與不同種類之樹脂或不同種類之低分子相連的下述化5之通式或下述化6之通式所表示之共聚物、或者

(B)纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且經由結合劑(R_3)而與第2鍵結部(X)及不同種類之樹脂相連的下述化7之通式或下述化8之通式所表示的共聚物。

【0022】 [化5]



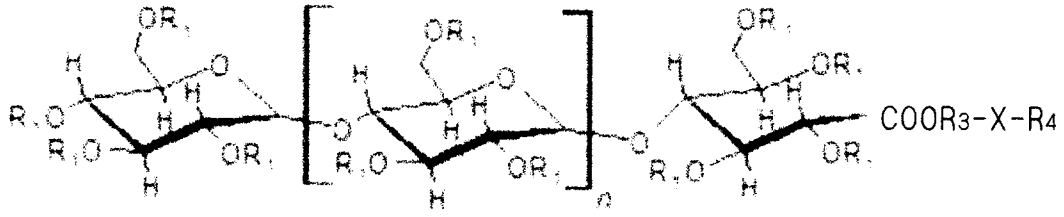
【0023】 [化6]



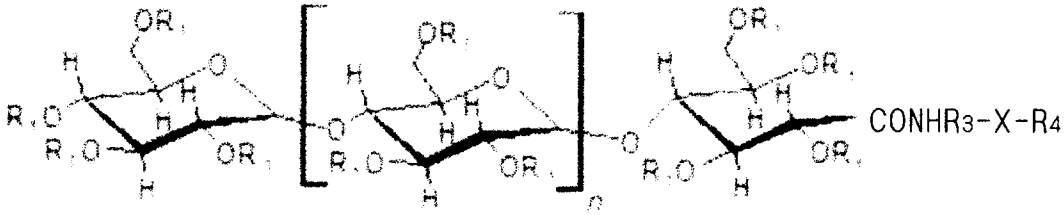
【0024】 式中，R_1表示氫、烷基、羥烷基或醯基，R_2表示不同種類

之樹脂或烷基。作為R_2之烷基較佳為碳數為1～4個。

【0025】 [化7]



【0026】 [化8]



【0027】 式中，R_1表示氫、烷基、羥烷基或醯基，R_4表示不同種類之樹脂，R_3表示含有烷基或硫基之結合劑，X表示酯鍵或醯胺鍵。

【0028】 上述之黏合劑所含之纖維素系樹脂與不同種類之樹脂或不同種類之低分子之結合方法可基於一般常用之酯鍵結或醯胺鍵結反應，因此，只要不同種類之樹脂或不同種類之低分子具有羥基或胺基即可，材料之選擇範圍較廣。

【0029】 因此，於除纖維素系樹脂所具有之黏度表現性、彈性特性、印刷性等特性以外，還欲賦予來自不同種類之樹脂或不同種類之低分子之末端官能基所具有之特性(例如，黏性特性、與包含不同種類之樹脂之片材黏合劑之接著性等)之情形時，只要將纖維素系樹脂藉由上述合成法與不同種類之樹脂或不同種類之低分子結合，即可獲得具有纖維素系樹脂之特性以及來自不同種類之樹脂或不同種類之低分子之末端官能基之特性的黏合劑。

【0030】 又，該發明中結合不同種類之樹脂之情形時，能夠提高纖維素系樹脂與不同種類之樹脂之相容性。進而，由於利用纖維素系樹脂之

單末端羧基之1個，來進行與不同種類之樹脂之結合，故僅形成接枝結構而非作為纖維素系樹脂彼此之結合體之網狀結構，結果不易形成導致凝膠化之樹脂，因此，不易損害利用該發明之電子零件用膏所得之塗膜之平滑性。

【0031】 該發明中導入酯基或醯胺基作為來自不同種類之低分子之末端官能基之情形時，藉由纖維素系樹脂與介電體片材中通常用作黏合劑之縮醛系樹脂之氫鍵結，能夠提高接著性。此外，不會表現出對粉體之吸附等異常舉動，因此，膏塗膜之平滑性亦優異。

【0032】 於上述(B)之態樣中，結合劑(R_3)為含有烷基或硫基之結合劑，但除導入乙烯基或烯丙基進行基於自由基之結合反應之情形以外，不會產生不同種類之樹脂彼此之結合體。因此，較佳為不使用導入乙烯基或烯丙基之結合劑。

【0033】 該發明中結合不同種類之樹脂之情形時，藉由選擇下述實驗例中所示之較佳條件，即便為纖維素系樹脂彼此容易發生凝膠化之纖維素系樹脂與不同種類之樹脂之調配比率或使用上述(B)之結合劑(R_3)之反應條件，亦僅形成接枝結構，不易形成導致凝膠化之樹脂，藉此能夠使塗膜之平滑性不易受損。

【0034】 纖維素系樹脂較佳為分子鏈之單末端具有羧基之纖維素醚。其原因在於：若考慮下述合成反應方案，則作為纖維素系樹脂，獲得分子鏈之單末端具有羧基之纖維素醚更為實際。

【0035】 上述纖維素醚較佳為烷基纖維素。

【0036】 來自不同種類之樹脂及不同種類之低分子之末端官能基例如係用於補充纖維素系樹脂所不具有之特性、或強化纖維素系樹脂之特

性。

【0037】 不同種類之樹脂並無特別限定，例如可應用包含選自由具有羥基或胺基之聚乙烯醇縮醛系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚醚系樹脂及聚酯系樹脂所組成之群中之至少一種者。

【0038】 作為來自不同種類之低分子之末端官能基，可應用相對有利於氫鍵結且能夠實現接著力提高之酯基或醯胺基。

【0039】 纖維素系樹脂與不同種類之樹脂之含有比率較佳為以質量換算為80：20～20：80之範圍，更佳為以質量換算為60：40～40：60之範圍。藉由選為此種比率，能夠確實地發揮纖維素系樹脂及不同種類之樹脂這兩種脂之性能。

【0040】 分散劑通常為低分子之單末端吸附分散劑或梳型高分子分散劑等，並無特別限定，尤佳為聚羧酸系分散劑。

【0041】 該發明之電子零件用膏所含之無機物粒子較佳為包含陶瓷粒子及金屬粒子之至少一者。例如，用於形成積層陶瓷電容器中之介電體層之膏至少包含陶瓷粒子，用於形成內部電極層之膏至少包含金屬粒子。上述陶瓷粒子例如包含選自Ba、Ti、Ca、Zr及Sr中之至少一種元素。上述金屬粒子例如包含選自Cu、Ni、Au及Ag中之至少一種金屬。

【0042】 《實驗例》

於該實驗例中，作為電子零件用膏，以用於獲得積層陶瓷電容器之內部電極層之導電性膏為對象，製作包含各種黏合劑之26種試樣之導電性膏。

【0043】 該實驗例中製作之26種試樣之詳情示於後述表3中，該等

試樣之中，「實施例」包含纖維素系樹脂與不同種類之樹脂結合而成之黏合劑，「比較例」包含作為纖維素系樹脂與不同種類之樹脂之單純摻混物之黏合劑。

【0044】 如下所述，合成具有單末端羧基之纖維素衍生物。此處，作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之合成方法，採用利用乙基纖維素的合成方法，該乙基纖維素為纖維素衍生物之一種且於電子零件用膏等中廣泛使用。再者，合成方法並不特別限定於以下所示之方法。

【0045】 (1)藉由纖維素之還原末端之氧化反應生成單末端羧基化纖維素

於纖維素之水分散漿料(固形物成分1440 g)中添加50%氫氧化鈉水溶液(1680 g)。其後，添加溶解於30%過氧化氫中之蒽醌-2-磺酸鈉(24 g)，進行攪拌，從而將纖維素之還原末端氧化後，進行過濾及水洗，藉此獲得單末端羧基化纖維素。該反應係使纖維素之還原末端之互變異構中開環而具有甲醯基之狀態之甲醯氧化成羧基的反應。

【0046】 再者，纖維素還原末端或開環之糖之甲醯基之氧化反應公知有各種方法。

【0047】 (2)利用氫氧化鈉之去質子化反應

於單末端羧基化纖維素之水溶液中添加50%氫氧化鈉水溶液，於60℃下攪拌20分鐘，獲得羥基為-ONa且單末端為-COONa之鹼纖維素。

【0048】 (3)利用氯乙烷之乙氧基化(醚化)反應及乙酯化反應

於0.5 MPa之壓力釜內，將鹼纖維素及氯乙烷於110℃下攪拌12小時，獲得羥基為-OEt且單末端為-COONa或-COOH或-COOEt之乙基纖維素。再者，以對此時獲得之纖維素之單體單元之3個OH基的乙氧基化之取

代度(DS)為2.46～2.58(乙氧基化度48.0～49.5質量%)之範圍的方式調整氫氧化鈉添加量及氯乙烷添加量。

【0049】 再者，於該合成中，相較於酯化反應，更多地進行醚化反應，因此，酯化成-COOEt者較少。

【0050】 (4)酯之水解反應

進行藉由水解使單末端為-COOEt之乙基纖維素之-COOEt成為-COOH之反應，獲得羥基為-OEt(取代度2.5)且單末端為-COONa(羧酸鹽)或-COOH(羧基)之乙基纖維素。

【0051】 水解反應條件存在多種，即便於醇溶劑中添加水並進行加熱等亦可使反應進行。為了有效率地進行反應，亦可添加觸媒。再者，於使用氯乙烷之醚化反應時，不易進行酯化，因此，即便不實施該步驟，亦可獲得大部分為單末端-COONa(羧酸鹽)或-COOH(羧基)之乙基纖維素。

【0052】 (5)洗淨及乾燥

藉由熱水洗淨而去除鹽或副產物後，進行減壓乾燥，獲得單末端-COONa(羧酸鹽)或-COOH(羧基)且另一個單末端為-OEt(醚)的乙氧基化之取代度為2.5之單末端羧基化乙基纖維素之固體。藉由在1萬～10萬之範圍內調整最初使用之纖維素之數量平均分子量，可製作如數量平均分子量Mn為13000之第1單末端羧基化乙基纖維素(於表3中表示為「CC1」)、數量平均分子量Mn為20000之第2單末端羧基化乙基纖維素、數量平均分子量Mn為54000之第3單末端羧基化乙基纖維素、及數量平均分子量Mn為88000之第4單末端羧基化乙基纖維素(於表3中表示為「CC4」)般之4種單末端羧基化乙基纖維素。

【0053】 再者，數量平均分子量係使用聚苯乙烯作為標準聚合物，

使用四氫呋喃(THF)作為溶離液，實施凝膠滲透層析法(GPC)測定而求出。

【0054】 (6)單末端羧基化乙基纖維素中之羧基之定量

藉由^{1}H-NMR測定對以上述方式合成之單末端羧基化乙基纖維素中之羧基之量進行定量。預測通常之NMR測定於微量之末端羧基之定量上感度不足，因此使用三甲基矽烷基(TMS)衍生化法。

【0055】 TMS衍生化法係將乙基纖維素之羧基所含之羥基之H取代為三甲基矽烷基(Si(CH$_3$)$_3$)之方法。藉由該衍生化，羧基中之氫數由1H變成9H，因此，^{1}H-NMR中之檢測感度為9倍。

【0056】 衍生化產物係藉由在經脫水處理之氯仿溶劑中添加乙基纖維素及衍生化試劑(BSTFA)並於70℃下加熱1小時而獲得。衍生化試劑作用於乙基纖維素之羥基及羧基兩者，因此，所添加之試劑量為乙基纖維素之羥基及末端羧基之莫耳數之約1.5倍莫耳量。再者，確認到即便添加之試劑量超過1.5倍莫耳量，經TMS化之羥基或羧基之定量值亦無變化。將反應後之溶液恢復至室溫，進行真空乾燥後，實施GPC分取，藉此獲得去除了溶劑及未反應之衍生化試劑的衍生化產物之乾燥硬化物。將該乾燥硬化物再溶解於作為NMR測定用溶劑之氘氯仿中，實施^{1}H-NMR測定。將乙基纖維素衍生化產物之^{1}H-NMR光譜示於圖1中。

【0057】 於乙基纖維素衍生化產物之^{1}H-NMR光譜中，於圖1中箭頭所指之0.3 ppm處檢測到來自羧基之衍生化之峰。根據^{1}H-NMR中觀測到之纖維素骨架、乙氧基、羧基、羥基之峰面積比，計算各者之莫耳比，藉此求出乙基纖維素中之羧基之濃度。於表1中示出羧基之定量結果、及對應之試樣之平均分子量。再者，GPC係於THF溶劑下進行測定，數量平均

分子量係藉由聚苯乙烯換算而求出。

【0058】 [表1]

表1

試樣編號	平均分子量Mn (GPC)	羧基量(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

【0059】 乙基纖維素中之羧基係分子量越大則越少，暗示羧基存在於取決於分子量之部位。高分子之末端濃度係1條分子鏈之分子量越大則越低，因此，認為所定量之羧基存在於末端。而且，自樣品之合成反應方案方面，可判斷利用NMR進行分析之羧基存在於單末端。

【0060】 進而，假定利用NMR進行定量之羧基存在於乙基纖維素之單側之末端，求出乙基纖維素之重複數，藉此算出乙基纖維素之分子量。於表2中示出藉由NMR求出之平均分子量及藉由GPC求出之平均分子量。

【0061】 [表2]

表2

試樣編號	平均分子量(Mn)	
	NMR測定值	GPC測定值
1	5800	13000
2	9000	20000
3	24000	54000
4	40000	88000

【0062】 藉由GPC求出之平均分子量係以聚苯乙烯進行換算，因此，藉由NMR求出之平均分子量與藉由GPC求出之平均分子量之絕對值不一致。另一方面，如圖2所示，將藉由兩種方法對分子量不同之試樣求出之分子量之值進行比較時，顯現出較高之關聯。其係表示羧基存在於乙基纖維素之單末端之結果，可謂NMR定量出存在於單末端之羧基。

【0063】 其次，合成以上述方式獲得之具有單末端羧基之纖維素衍

生物(第1至第4單末端羧基化乙基纖維素之各者)與不同種類之樹脂相連的表3中所示之實施例1～14之各共聚物。

【0064】 [實施例1]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第1單末端羧基化乙基纖維素5質量份、及作為不同種類之樹脂之具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)5質量份進行減壓乾燥，添加乙酸乙酯90質量份，於氮氣環境下，於50℃下使其溶解。於所獲得之溶液中添加第1單末端羧基化乙基纖維素之莫耳數之1.1倍莫耳量的作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而進行反應，製作黏合劑溶液。其後，將乙酸乙酯蒸餾去除，藉此以固體形式獲得具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得的共聚物。

【0065】 針對所獲得之共聚物，進行基於FT-IR(fourier transform infrared radiation，傅立葉轉換紅外線光譜)、^{1}H-NMR之分析，結果可確認到酯鍵之生成，於基於GPC之分析中，大於原材料樹脂之數量平均分子量，因此可確認到反應之進行。

【0066】 其後，為了製作導電性膏，將所獲得之共聚物10質量份溶解於二氫乙酸松油酯90質量份中，製作黏合劑溶液。

【0067】 [實施例2]

(第4單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合

成)

將具有單末端羧基之纖維素衍生物變更為第4單末端羧基化乙基纖維素，將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BH-S」，數量平均分子量Mn＝63000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0068】 [實施例3]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BH-S」，數量平均分子量Mn＝63000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0069】 [實施例4]

(第4單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將具有單末端羧基之纖維素衍生物變更為第4單末端羧基化乙基纖維素，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0070】 [實施例5]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與丙烯酸系樹脂之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之丙烯酸系樹脂(主單體設為甲基

丙烯酸異丁酯，包含5 mol%之甲基丙烯酸2-羥乙酯之丙烯酸系樹脂，數量平均分子量Mn＝21000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與丙烯酸系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0071】 [實施例6]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與脂肪族聚碳酸酯系樹脂之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之脂肪族聚碳酸酯系樹脂(聚碳酸丙二酯，數量平均分子量Mn＝24000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚碳酸酯系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0072】 [實施例7]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚胺基甲酸酯系樹脂之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚胺基甲酸酯系樹脂(於包含聚酯多元醇PMPA(聚(己二酸3-甲基1,5-戊二醇酯)二醇)、聚醚多元醇PPG(聚(丙二醇)二醇)及二異氰酸酯IPDI(異佛爾酮二異氰酸酯)之預聚物中添加作為鏈伸長劑之IPDI(異佛爾酮二胺)、DETA(二伸乙基三胺)、作為停止劑之乙醇胺，數量平均分子量Mn＝24000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚胺基甲酸酯系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0073】 [實施例8]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚胺基甲酸酯系樹脂之共聚物之合

成)

將不同種類之樹脂變更為具有胺基之聚胺基甲酸酯系樹脂(於包含聚酯多元醇PMPA(聚(己二酸3-甲基1,5-戊二醇酯)二醇)、聚醚多元醇PPG(聚(丙二醇)二醇)及二異氰酸酯IPDI(異佛爾酮二異氰酸酯)之預聚物中添加作為鏈伸長劑之IPDI(異佛爾酮二胺)及DETA(二伸乙基三胺)、作為停止劑之乙二胺，數量平均分子量Mn＝26000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚胺基甲酸酯系樹脂之醯胺鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0074】 [實施例9]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚醚系樹脂之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚醚系樹脂(mPEG，數量平均分子量Mn＝10000)，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用所得具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚醚系樹脂之酯鍵結之共聚物的黏合劑溶液。

【0075】 [實施例10]

(第4單末端羧基化乙基纖維素與脂肪族聚酯系樹脂之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之脂肪族聚酯系樹脂(聚己內酯，數量平均分子量Mn＝45000)，除此以外，於與實施例2同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚酯系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0076】 以下之實施例11～14係將具有單末端羧基之纖維素衍生物與不同種類之樹脂之含有比率變更為與50：50不同之若干比率者。

【0077】 [實施例11]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第1單末端羧基化乙基纖維素變更為6質量份，將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)並且變更為4質量份，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0078】 [實施例12]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第1單末端羧基化乙基纖維素變更為8質量份，將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)並且變更為2質量份，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0079】 [實施例13]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第1單末端羧基化乙基纖維素變更為4質量份，將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)並且

變更為6質量份，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0080】 [實施例14]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之共聚物之合成)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第1單末端羧基化乙基纖維素變更為2質量份，將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)並且變更為8質量份，除此以外，於與實施例1同樣之條件下進行反應，製作包含利用具有單末端羧基之纖維素衍生物與聚乙烯醇縮醛系樹脂之酯鍵結所得之共聚物的黏合劑溶液。

【0081】 然後，作為比較例1～10，獲得具有單末端羧基之纖維素衍生物與不同種類之樹脂單純混合所得之黏合劑溶液。再者，比較例1～10之各者中，不同種類之樹脂與實施例1～10相同。

【0082】 [比較例1]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之混合體之製作)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第1單末端羧基化乙基纖維素5質量份、及作為不同種類之樹脂之具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)5質量份溶解於二氫乙酸松油酯90質量份中，製作黏合劑溶液。

【0083】 [比較例2]

(第4單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之混合體之製作)

將具有單末端羧基之纖維素衍生物變更為第4單末端羧基化乙基纖維素，將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BH-S」，數量平均分子量Mn＝63000)，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0084】 [比較例3]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BH-S」，數量平均分子量Mn＝63000)，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0085】 [比較例4]

(第4單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之混合體之製作)

將具有單末端羧基之纖維素衍生物變更為第4單末端羧基化乙基纖維素，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0086】 [比較例5]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與丙烯酸系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之丙烯酸系樹脂(主單體設為甲基丙烯酸異丁酯，包含5 mol%之甲基丙烯酸2-羥乙酯之丙烯酸系樹脂，數量平均分子量Mn＝21000)，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0087】 [比較例6]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與脂肪族聚碳酸酯系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之脂肪族聚碳酸酯系樹脂(聚碳酸丙二酯，數量平均分子量Mn＝24000)，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0088】 [比較例7]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚胺基甲酸酯系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚胺基甲酸酯系樹脂(於包含聚酯多元醇PMPA(聚(己二酸3-甲基1,5-戊二醇酯)二醇)、聚醚多元醇PPG(聚(丙二醇)二醇)及二異氰酸酯IPDI(異佛爾酮二異氰酸酯)之預聚物中添加作為鏈伸長劑之IPDI(異佛爾酮二胺)、DETA(二伸乙基三胺)、作為停止劑之乙醇胺，數量平均分子量Mn＝24000)，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0089】 [比較例8]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚胺基甲酸酯系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有胺基之聚胺基甲酸酯系樹脂(於包含聚酯多元醇PMPA(聚(己二酸3-甲基1,5-戊二醇酯)二醇)、聚醚多元醇PPG(聚(丙二醇)二醇)及二異氰酸酯IPDI(異佛爾酮二異氰酸酯)之預聚物中添加作為鏈伸長劑之IPDI(異佛爾酮二胺)及DETA(二伸乙基三胺)、作為停止劑之乙二胺，數量平均分子量Mn＝26000)，除此以外，於與比較

例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0090】 [比較例9]

(第1單末端羧基化乙基纖維素與聚醚系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之聚醚系樹脂(mPEG，數量平均分子量Mn＝10000)，除此以外，於與比較例1同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0091】 [比較例10]

(第4單末端羧基化乙基纖維素與脂肪族聚酯系樹脂之混合體之製作)

將不同種類之樹脂變更為具有羥基之脂肪族聚酯系樹脂(聚己內酯，數量平均分子量Mn＝45000)，除此以外，於與比較例2同樣之條件下製作黏合劑溶液。

【0092】 以下之合成例1～3係具有單末端羧基之纖維素衍生物與不同種類之樹脂經由結合劑相連的共聚物。

【0093】 ＜合成例1＞

(於第1單末端羧基化乙基纖維素中導入有烯丙醇之纖維素衍生物之合成)

將第1單末端羧基化乙基纖維素10質量份進行減壓乾燥，添加乙酸乙酯90質量份，於氮氣環境下，於50℃下使其溶解。於所獲得之溶液中添加0.045質量份之烯丙醇、具有單末端羧基之纖維素衍生物之莫耳數之1.1倍莫耳量的作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而進行反應，製作黏合劑溶液。

【0094】 其後，將乙酸乙酯蒸餾去除，藉此以固體形式製得於具有

單末端羧基之纖維素衍生物中導入有烯丙醇的合成例1之纖維素衍生物。

【0095】 針對所獲得之合成例1之纖維素衍生物，進行基於FT-IR、^{1}H-NMR之分析，結果確認到酯鍵、及來自烯丙醇之烯丙基之生成，可確認到反應之進行。

【0096】 ＜合成例2＞

(於具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂中導入有甲基丙烯酸之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物之合成)

將作為不同種類之樹脂之具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)10質量份進行減壓乾燥，添加乙酸乙酯90質量份，於氮氣環境下，於50℃下使其溶解。於所獲得之溶液中添加0.032質量份之甲基丙烯酸、上述具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂之莫耳數之1.1倍莫耳量的作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而進行反應，製作黏合劑溶液。

【0097】 其後，將乙酸乙酯蒸餾去除，藉此以固體形式獲得於具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂中導入有甲基丙烯酸的合成例2之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物。

【0098】 針對所獲得之合成例2之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物，進行基於FT-IR、^{1}H-NMR之分析，結果確認到酯鍵、及來自甲基丙烯酸之乙烯基之生成，可確認到反應之進行。

【0099】 ＜合成例3＞

(於具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂中導入有巰基乙酸之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物之合成)

將作為不同種類之樹脂之具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」，數量平均分子量Mn＝27000)10質量份進行減壓乾燥，添加乙酸乙酯90質量份，於氮氣環境下，於50℃下使其溶解。於所獲得之溶液中添加0.034質量份之巰基乙酸、上述具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂之莫耳數之1.1倍莫耳量的作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而進行反應，製作黏合劑溶液。

【0100】 其後，將乙酸乙酯蒸餾去除，藉此以固體形式獲得於具有羥基之聚乙烯醇縮醛系樹脂中導入有巰基乙酸的合成例3之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物。

【0101】 針對所獲得之合成例3之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物，進行基於FT-IR、^{1}H-NMR之分析，結果確認到酯鍵，可確認到反應之進行。

【0102】 然後，將合成例1～3之樹脂衍生物組合，合成實施例15及16之各者的共聚物。

【0103】 [實施例15]

(導入有烯丙醇之纖維素衍生物與導入有甲基丙烯酸之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物之共聚物之合成)

將合成例1之導入有烯丙醇之纖維素衍生物5質量份、及作為不同種類之樹脂之合成例2之導入有甲基丙烯酸之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物5質量份進行減壓乾燥，於其中添加90質量份之二氫乙酸松油酯，於氮氣環境下，於50℃下使其溶解。然後，於該溶液中添加作為聚合起始劑之偶氮二異丁腈0.05質量份，於80℃下進行5小時反應，製作含有合成例1之導入有

烯丙醇之纖維素衍生物與合成例2之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物之共聚物的黏合劑溶液。

【0104】 為了分析所獲得之共聚物，將黏合劑溶液注入甲醇中，使黏合劑析出，進行減壓乾燥，以固體形式獲得共聚物。

【0105】 針對所獲得之共聚物，進行基於FT-IR、^{1}H-NMR之分析，結果可確認到烯丙基及乙烯基之消失，於基於GPC之分析中，大於原材料樹脂之數量平均分子量，因此可確認到反應之進行。

【0106】 [實施例16]

(導入有烯丙醇之纖維素衍生物與導入有巰基乙酸之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物之共聚物之合成)

將不同種類之樹脂變更為合成例3之導入有巰基乙酸之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物，除此以外，於與實施例15同樣之條件下進行反應，製作含有共聚物之黏合劑溶液，由該黏合劑溶液，獲得合成例1之導入有烯丙醇之纖維素衍生物與合成例3之聚乙烯醇縮醛系樹脂衍生物的共聚物。

【0107】 針對所獲得之共聚物，進行基於FT-IR、^{1}H-NMR之分析，結果可確認到烯丙基之消失，於基於GPC之分析中，大於原材料樹脂之數量平均分子量，因此可確認到反應之進行。

【0108】 [實施例17]

(於具有單末端羧基之纖維素衍生物中導入有來自不同種類之低分子之末端官能基的黏合劑樹脂之製作)

將作為具有單末端羧基之纖維素衍生物之第4單末端羧基化乙基纖維素10質量份進行減壓乾燥，添加乙酸乙酯90質量份，於氮氣環境下，於50℃下使其溶解。於所獲得之溶液中添加第4單末端羧基化乙基纖維素之

莫耳數之5倍莫耳量的乙醇、5倍莫耳量的作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、縮合劑之莫耳數之0.01倍之莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而進行反應，製作黏合劑溶液。

【0109】 其後，將乙酸乙酯及乙醇蒸餾去除，藉此以固體形式獲得於具有單末端羧基之纖維素衍生物中導入有末端官能基之黏合劑樹脂。

【0110】 針對所獲得之黏合劑樹脂，進行基於FT-IR、^{1}H-NMR之分析，結果確認到酯鍵之生成，於基於GPC之分析中，大於原材料樹脂之數量平均分子量，因此可確認到反應之進行。

【0111】 其後，為了製作導電性膏，將所獲得之黏合劑樹脂10質量份溶解於二氫乙酸松油酯90質量份中，製作黏合劑溶液。

【0112】 [導電性膏之製作]

將BET徑177 nm(SSA(比表面積)＝3.8 m^2/g)之鎳粉末44.0質量份、BET徑13 nm(SSA＝77 m^2/g)之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷粉末2.9質量份、聚羧酸系高分子分散劑0.7質量份、上述實施例及比較例中分別獲得之黏合劑溶液21.2質量份、及二氫萜品醇乙酸酯31.2質量份加以混合，利用三輥磨機進行分散處理，製作導電性膏。

【0113】 再者，分散方法並不限定於上述方法，可應用輥磨機、球磨機、珠磨機、高壓分散等各種方法。

【0114】 [膏中之樹脂成分之評價]

將包含實施例1之黏合劑溶液且以上述方式製作之導電性膏利用離心分離機(日立工機製「CS100FNX」、轉速29000 rpm、20分鐘)進行處理，使鎳粒子及陶瓷粒子沈澱，分取上清液。藉由GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)分取高分子成分後，利用HPLC(高效

液相層析儀)對該高分子成分進行處理，結果確認到於相當於乙基纖維素之峰與相當於PVB(聚乙烯醇縮丁醛)之峰之間亦存在峰。由此可知共聚物合成成功。

【0115】 又，將藉由GPC分取之高分子成分進行乾燥，將所得之上清液乾燥固形物成分進行TMS(三甲基矽烷基)化，進行NMR測定，結果未確認到來自羧基之^{1}H-NMR之峰。

【0116】 又，使上述乾燥所得之上清液乾燥固形物成分於水-甲醇混合溶劑中與氫氧化鈉反應，進行加熱水解。藉由GPC分取高分子成分後，自該高分子成分，利用HPLC分取纖維素系樹脂，將乾燥所得之乾燥固形物成分進行TMS化，進行NMR測定，結果確認到來自羧基之^{1}H-NMR之峰。

【0117】 由此，確認到由第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂合成之實施例1之黏合劑存在於膏中。又，確認到由第1單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂合成之實施例1之黏合劑於膏中未變質。

【0118】 [電極塗膜之平滑性評價]

針對所製作之導電性膏，進行以下操作，評價電極塗膜之平滑性。

【0119】 將作為試樣之導電性膏利用9 μm之刮刀塗佈於玻璃基板上，使用Lasertec股份有限公司製造之混合雷射顯微鏡(OPTELICS)，對加熱乾燥後之電極塗膜之平滑性進行評價。利用該混合雷射顯微鏡之測定的測定條件係設為：測定模式：表面形狀；倍率：50倍；高度方向之解析度：0.04 μm；測定面積：1.44 mm^2。

【0120】 於纖維素衍生物與不同種類之樹脂之相容性較低之情形

時，於形成凝集物且交聯度較高之情形時，生成凝膠化物。但，推測該等產物並非主成分，且生成頻度較低。因此，求出電極塗膜中作為Sp(最大峰高之面內分佈)與Sv(最大谷深之面內分佈)之和之Sz(最大高度之面內分佈)值。關於平滑性，針對16處測定後之平均值，按照以下之評價基準進行評價。

◎：Sz值未達1.80 μm。

○：Sz值為1.80以上且未達1.90 μm。

×：Sz值為1.90 μm以上。

【0121】實施例及比較例之共聚物之數量平均分子量Mn、及平滑性評價結果彙總示於表3中。

【0122】

[表3]

表3

	單末端具有羧基之纖維素種類	不同種類之樹脂種類	不同種類之樹脂之官能基	比率纖維素：不同種類之樹脂	第1鍵結部	結合劑種類	第2鍵結部	數量平均分子量Mn 纖維素/不同種類之樹脂	合成物數量平均分子量Mn	最大高度之面內分佈 Sz/μm	平滑性
實施例1	CC1	BL-S	OH	50:50	酯鍵	-	-	13000/27000	32000	1.66	◎
實施例2	CC2	BH-S	OH	50:50	酯鍵	-	-	88000/63000	94000	1.76	◎
實施例3	CC1	BH-S	OH	50:50	酯鍵	-	-	13000/63000	82000	1.72	◎
實施例4	CC2	BL-S	OH	50:50	酯鍵	-	-	88000/27000	96000	1.74	◎
實施例5	CC1	丙烯酸樹脂	OH	50:50	酯鍵	-	-	13000/21000	23000	1.64	◎
實施例6	CC1	聚碳酸酯	OH	50:50	酯鍵	-	-	13000/24000	26000	1.76	◎
實施例7	CC1	聚胺基甲酸酯	OH	50:50	酯鍵	-	-	13000/24000	27000	1.70	◎
實施例8	CC1	聚胺基甲酸酯	NH_2	50:50	醯胺鍵	-	-	13000/26000	29000	1.72	◎
實施例9	CC1	聚醚	OH	50:50	酯鍵	-	-	13000/10000	14000	1.68	◎
實施例10	CC2	聚酯	OH	50:50	酯鍵	-	-	88000/45000	96000	1.74	◎
實施例11	CC1	BL-S	OH	60:40	酯鍵	-	-	13000/27000	34000	1.72	◎
實施例12	CC1	BL-S	OH	80:20	酯鍵	-	-	13000/27000	38000	1.84	○
實施例13	CC1	BL-S	OH	40:60	酯鍵	-		13000/27000	30000	1.70	◎
實施例14	CC1	BL-S	OH	20:80	酯鍵	-	-	13000/27000	28000	1.82	○
實施例15	CC1	BL-S	OH	50:50	酯鍵	烷基	酯鍵	13000/27000	35000	1.86	○
實施例16	CC1	BL-S	OH	50:50	酯鍵	硫醚基	酯鍵	13000/27000	34000	1.68	◎
實施例17	CC2	乙醇	OH	-	酯鍵	-	-	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	丙烯酸樹脂	OH	50:50	-	-	-	13000/21000	-	1.94	×
比較例6	CC1	聚碳酸酯	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	2.00	×
比較例7	CC1	聚胺基甲酸酯	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	1.98	×
比較例8	CC1	聚胺基甲酸酯	NH_2	50:50	-	-	-	13000/26000	-	2.04	×
比較例9	CC1	聚醚	OH	50:50	-	-	-	13000/10000	-	1.96	×
比較例10	CC2	聚酯	OH	50:50	-	-	-	88000/45000	-	1.98	×

【0123】根據表3之實施例1～16之結果，可確認到藉由使導電性膏包含纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之羧基與不同種類之樹脂結合而成之黏合劑，使得纖維素系樹脂與不同種類之樹脂之相容性提高，且無損塗膜

之平滑性。又，該效果係例如即便使用烷基纖維素作為纖維素系樹脂、使用具有羥基或胺基之聚乙烯醇縮醛系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚醚系樹脂及聚酯系樹脂之任一者作為不同種類之樹脂亦可獲得，又，於纖維素系樹脂與不同種類之樹脂之含有比率以質量換算為80：20～20：80之範圍內可確實地獲得。

【0124】 根據表3之實施例17，可確認到藉由使導電性膏包含分子鏈之單末端之官能基具有酯基之纖維素系樹脂，而無損塗膜之平滑性。

【0125】 以上，說明了關於包含鎳粒子作為金屬粒子之導電性膏之實施例，但可知只要為藉由與鎳粒子之組合能夠形成平滑塗膜之黏合劑，則不論與銅粒子等其他金屬粒子之組合，抑或與$BaTiO_3$粒子等陶瓷粒子之組合，均獲得同樣之效果。因此，可知電子零件用膏所含之無機物粒子可為任意無機物粒子。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

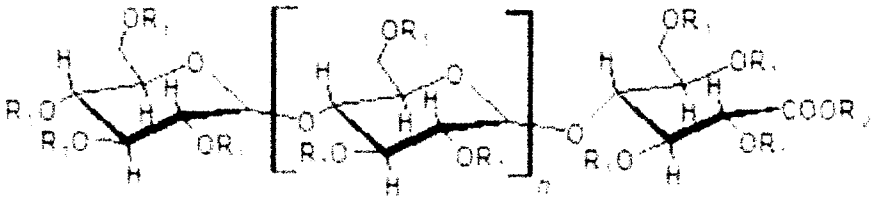
一種電子零件用膏，其包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑，

上述黏合劑至少包含：

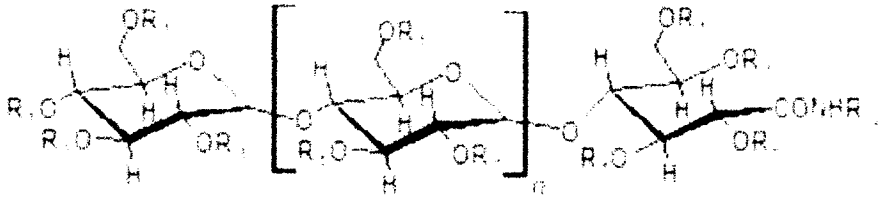
(A)纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且與不同種類之樹脂或不同種類之低分子相連的下述化1之通式或下述化2之通式所表示之共聚物、或者

(B)纖維素系樹脂之分子鏈之單末端之第1鍵結部為酯鍵或醯胺鍵且經由結合劑(R_3)與第2鍵結部(X)及不同種類之樹脂相連的下述化3之通式或下述化4之通式所表示之共聚物；

[化1]

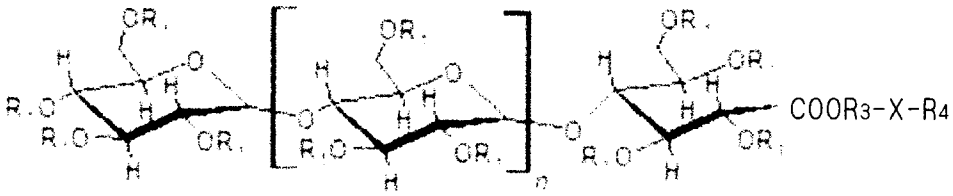


[化2]

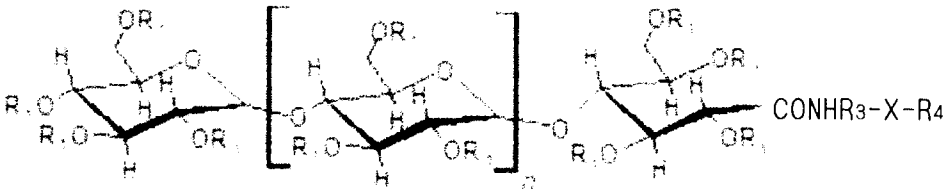


式中，R_1表示氫、烷基、羥烷基或醯基，R_2表示不同種類之樹脂或烷基；

[化3]



[化4]



式中，R_1表示氫、烷基、羥烷基或醯基，R_4表示不同種類之樹脂，R_3表示含有烷基或硫基之結合劑，X表示酯鍵或醯胺鍵。

【請求項2】

如請求項1之電子零件用膏，其中上述纖維素系樹脂為分子鏈之單末端具有羧基之纖維素醚。

【請求項3】

如請求項2之電子零件用膏，其中上述纖維素醚為烷基纖維素。

【請求項4】

如請求項1之電子零件用膏，其中上述不同種類之樹脂包含選自由具有羥基或胺基之聚乙烯醇縮醛系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚醚系樹脂及聚酯系樹脂所組成之群中之至少一種。

【請求項5】

如請求項1之電子零件用膏，其中上述纖維素系樹脂與上述不同種類之樹脂之含有比率以質量換算為80：20～20：80之範圍。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之電子零件用膏，其中上述無機物粒子包含陶瓷粒子及金屬粒子之至少一者。

【請求項7】

如請求項6之電子零件用膏，其中上述陶瓷粒子包含選自Ba、Ti、

Ca、Zr及Sr中之至少一種元素。

【請求項8】

如請求項6之電子零件用膏，其中上述金屬粒子包含選自Cu、Ni、Au及Ag中之至少一種金屬。

【請求項9】

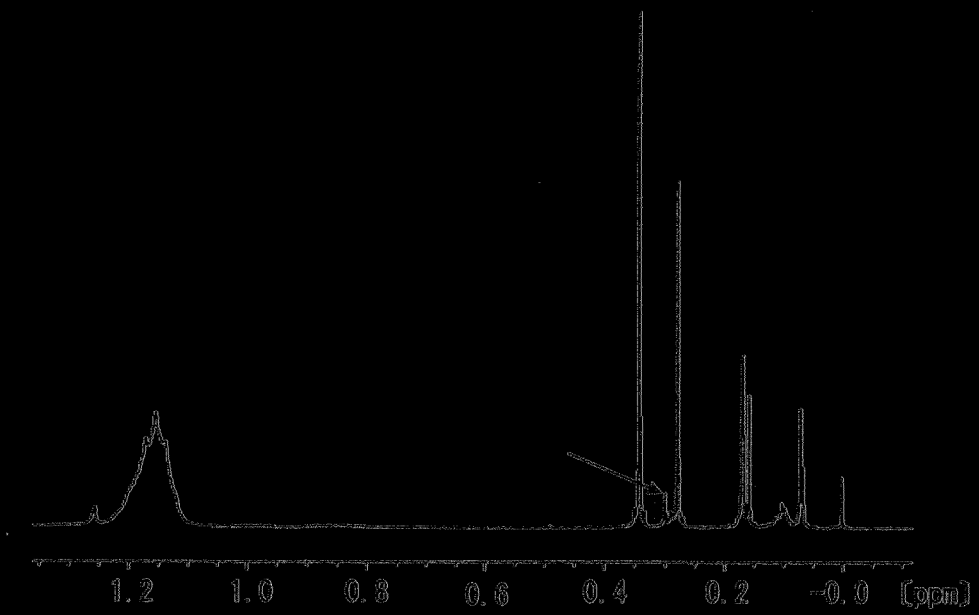
如請求項1至5中任一項之電子零件用膏，其中上述分散劑為高分子分散劑。

【請求項10】

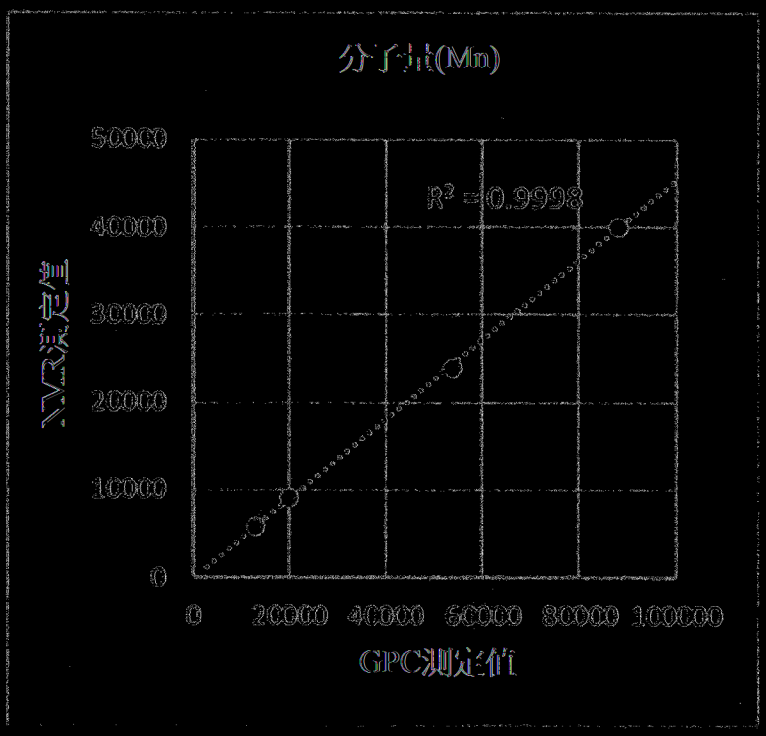
如請求項9之電子零件用膏，其中上述高分子分散劑為聚羧酸系分散劑。

【請求項11】

如請求項1至5中任一項之電子零件用膏，其中作為上述R_2之烷基之碳數為1～4個。


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
-0.0
[ppm]

(圖1)


分子量(Mn)
NMR測定値
50000
40000
30000
20000
10000
0
R² = 0.9998
0
20000
40000
60000
80000
100000
GPC測定値

(圖2)