

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/179570 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 1/22 (2006.01) *H05K 3/12* (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040828

(22) 国際出願日: 2017年11月14日(14.11.2017)

(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 2017-069491 2017年3月31日(31.03.2017) JP

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社
(**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 Kyoto (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 吉岡 汰玖哉 (**YOSHIOKA Takuya**); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).
宮村 岳志 (**MIYAMURA Takeshi**); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) **Title:** CONDUCTIVE PASTE, AND CONDUCTIVE MATERIAL AND CONDUCTIVE MEMBER EACH OF WHICH USES SAID CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、および該導電性ペーストを用いた導電材料ならびに導電部材

(57) **Abstract:** The present invention provides: a conductive paste which is capable of providing a conductive member that exhibits excellent conductivity when stretched; and a conductive material and a conductive member, each of which uses this conductive paste. A conductive paste which contains an aqueous polyurethane dispersion and conductive particles, and which is characterized in that: the aqueous polyurethane dispersion is obtained by dispersing a polyurethane in water, said polyurethane being obtained by reacting a polyisocyanate, a polyol, a polyol having a hydrophilic group and a chain extender; and the polyol contains a polycarbonate polyol.

(57) 要約: 本発明は、伸張したときにすぐれた導電性を有する導電部材を供することのできる、導電ペースト、および該ペーストを用いた導電材料ならびに導電部材を提供すること。ポリウレタン水分散体および導電粒子を含有する導電性ペーストであって、上記ポリウレタン水分散体が、ポリイソシアネート、ポリオール、親水性基を有するポリオール、および鎖伸張剤を反応させて得られるポリウレタンを水に分散させたものであり、上記ポリオールがポリカーボネートポリオールを含有することを特徴とする導電性ペースト。



WO 2018/179570 A1

明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト、および該導電性ペーストを用いた導電材料ならびに導電部材

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト、および該導電性ペーストを用いた導電材料ならびに導電部材に関する。

背景技術

[0002] この数年、有機半導体などの柔らかな電子デバイス技術やプラスチック基板を用いた連続的なロール・トゥー・ロールプロセスに注目が集まっており、その結果、伸縮性・フレキシビリティが金属配線に求められるようになってきた。伸縮可能なフレキシブル配線は、ウェアラブルコンピュータ、フレキシブルデバイスなどの電子デバイス分野のみならず、伸縮性が必要な人工筋肉や人工皮膚などメディカル材料分野においても重要な材料である。

[0003] このようなフレキシブル配線として、（Ａ）水性ポリウレタン分散液と導電粒子の導電性ペーストを乾燥させて形成されている配線、および（Ｂ）可撓性基板を有してなる導電部材が特許文献１に開示されている。しかし、上記導電部材であっても、伸張時の導電性については十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１２－５４１９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、伸張したときにすぐれた導電性を有する導電部材を供することのできる、導電ペースト、および該ペーストを用いた導電材料ならびに導電部材を提

供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下の〔１〕ないし〔６〕を提供するものである。

〔１〕 ポリウレタン水分散体および導電粒子を含有する導電性ペーストであって、上記ポリウレタン水分散体が、ポリイソシアネート、ポリオール、親水性基を有するポリオール、および鎖伸張剤を反応させて得られるポリウレタンを水に分散させたものであり、上記ポリオールがポリカーボネートポリオールを含有することを特徴とする導電性ペースト。

〔２〕 上記ポリカーボネートポリオールの含有量が、上記ポリオール１００質量部に対し２５質量部以上１００質量部以下であることを特徴とする〔１〕に記載の導電性ペースト。

〔３〕 上記ポリオールが数平均分子量が４００以下のポリオールを含有することを特徴とする、〔１〕または〔２〕に記載の導電性ペースト。

〔４〕 上記ポリイソシアネートが脂肪族および／または脂環族ジイソシアネートを含有することを特徴とする〔１〕ないし〔３〕のいずれか１項に記載の導電性ペースト。

〔５〕 〔１〕ないし〔４〕のいずれか１項に記載の導電性ペーストを含有することを特徴とする導電材料。

〔６〕 〔５〕に記載の導電材料と基板を備えることを特徴とする導電部材。

発明の効果

[0007] 本発明は、伸張したときにすぐれた導電性を有する導電部材を供することのできる、導電ペースト、および該ペーストを用いた導電材料ならびに導電部材を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の導電性ペーストは、ポリウレタン水分散体を含有するものである。上記ポリウレタン水分散体は、ポリイソシアネート、ポリオール、親水性基を有するポリオール、および鎖伸張剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂を水に分散させたものである。

- [0009] 上記ポリイソシアネートは特に限定されることなく当該技術分野で一般的に使用されるポリイソシアネートを使用することができる。具体的には、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートを挙げるができる。
- [0010] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート等を挙げるができる。
- [0011] 脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等を挙げるができる。
- [0012] 芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等を挙げるができる。
- [0013] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 α , α , α , α -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げるができる。また、これらの有機ポリイソシアネートの2量体、3量体やビュレット化イソシアネート等の変性体を挙げることができる。これらは、単独で又は2種以上を併用して用いることもできる。
- [0014] 上記ポリイソシアネートの内、強度および伸度に優れた導電性材料を得ら

れる点で、脂肪族系および／または脂環族系ポリイソシアネートが好ましく、特に、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが好ましい。

[0015] 本発明において、上記ポリオールはポリカーボネートポリオールを含有するものである。

[0016] 上記ポリカーボネートポリオールとしては、特に限定されることなく当該技術分野で一般的に使用されるポリカーボネートポリオールを使用することができる。具体的には、1, 6-ヘキサンジオールのカーボネートポリオール、1, 4-ブタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールのカーボネートポリオール、1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールのカーボネート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールのカーボネートポリオール、1, 9-ノナンジオール及び2-メチル-1, 8-オクタンジオールのカーボネート、1, 4-シクロヘキサンジメタノール及び1, 6-ヘキサンジオールのカーボネート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールのカーボネートが挙げられ、これらは旭化成ケミカルズ（株）製のPCDL T-6001、T-6002、T-5651、T-5652、T-5650J、T-4671、T-4672、やクラレ（株）製のクラレポリオールC-590、C-1050、C-1050R、C-1090、C-2050、C-2050R、C-2070、C-2070R、C-2090、C-2090R、C-3090、C-3090R、C-4090、C-4090R、C-5090、C-5090R、C-1065N、C-2065N、C-1015N、C-2015Nや宇部興産（株）製のETERNACOLL UH-50、UH-100、UH-200、UH-300、UM-90（3／1）、UM-90（1／1）、UM-90（1／3）、UC-100などが挙げられる。上記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、強度および伸度に優れた導電性材料が得られる点で、500以上3,000以下であることが好ましい。

[0017] 本発明における、上記ポリカーボネートポリオール以外のポリオールとしては、具体的には公知のポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル

ル、ポリアセタール、ポリオレフィン、フッ素系、植物油系等を使用することができる。より具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、ジブロモビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、それらのオキシアルキレン誘導体又はそれらの多価アルコール及びオキシアルキレン誘導体と多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、若しくは多価カルボン酸エステルからのエステル化合物、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ヒマシ油ポリオール、大豆油ポリオール、フッ素ポリオール、シリコンポリオール等のポリオール化合物やその変性体が挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどが挙げられる。これら2個以上の活性水素基を有する基を有する化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの内、反発弾性に優れた導電性材料が得られる点から、ポリテトラメチレングリコールを含有することが好ましい。

[0018] 本発明において、上記ポリカーボネートポリオールの含有量が、上記ポリオール100質量部に対し、25質量部以上100質量部以下であることが好ましく、50質量部以上100質量部以下がより好ましい。上記ポリカーボネートポリオールの含有量が上記範囲内である場合、導電材料の導電性が良好となり、また引張変形時の抵抗変化が小さくなるという点で好ましい。

- [0019] 本発明において、上記ポリオールに数平均分子量が400以下のポリオールを含有することが導電材料の強度が向上する為、好ましい。
- [0020] 上記数平均分子量が400以下のポリオールとしては、前述のポリオールの内、以下に記載のポリオールである。すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、又はトリメチロールプロパンなどが挙げられる。
- [0021] 上記数平均分子量が400以下のポリオールの含有量は、上記ポリウレタン樹脂100質量部に対し1質量部以上5質量部以下が好ましい。5質量部超の場合、ウレタンプレポリマーの溶解性が著しく低下して合成が困難となるおそれがある。
- [0022] 上記親水性基を有するポリオールの親水性基としては、アニオン性親水基、カチオン性親水基、ノニオン性親水基が挙げられ、具体的にはアニオン性親水基としては、カルボキシル基及びその塩、スルホン酸基及びその塩が、カチオン性親水基としては、第三級アンモニウム塩、第四級アンモニウム塩が、ノニオン性親水基としては、エチレンオキシドの繰り返し単位からなる基、エチレンオキシドの繰り返し単位とその他のアルキレンオキシドの繰り返し単位からなる基等が挙げられる。
- [0023] 上記カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2,6-ジオキシ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体並びにそれらの塩に加え、これらを使用して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。更に、アラニン、アミノ酪酸、アミノカプロン酸、グリシン、グルタミン酸

、アスパラギン酸、ヒスチジン等のアミノ酸類、コハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水トリメリット酸等のカルボン酸類も挙げられる。

[0024] 上記スルホン酸基およびその塩を有するポリオールとしては、例えば、2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、2,4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物及びこれらの誘導体、並びにこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、ポリアミドポリオール、ポリアミドポリエステルポリオール等が挙げられる。これらのカルボキシル基又はスルホン酸基は、中和して塩にすることにより、最終的に得られるポリウレタンを水分散性にすることができる。この場合の中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩基等が挙げられる。中和は、ウレタン化反応前、反応中、又は反応後の何れにおいても行うことができる。

[0025] 上記第3級アンモニウム塩を有するポリオールは、メチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。これらをギ酸、酢酸などの有機カルボン酸、塩酸、硫酸などの無機酸で中和して塩にすることによりポリウレタンを水分散性にすることができる。中和は、ウレタン化反応前、反応中、又は反応後の何れにおいても行うことができる。これらの内、乳化の容易性の観点からメチルジエタノールアミンを有機カルボン酸で中和したものが好ましい。

[0026] 上記第4級アンモニウム塩を有するポリオールは、前述のメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミンを塩化メチル、臭化メチルなどのハロゲン化アルキル、ジメチル硫酸などのジアルキル硫酸により4級化した化合物である。これらの内、乳化の容易性の観点から、

メチルジエタノールアミンをジメチル硫酸で4級化した化合物である。

[0027] 上記ノニオン性親水基を有するポリオールは、特に制限されないが、エチレンオキシドの繰り返し単位を少なくとも30重量%以上含有し、数平均分子量300以上20,000以下の化合物が好ましく、例えば、ポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレン共重合体グリコール又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン性基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられる。

[0028] 本発明において、上記親水性基を有するポリオールはポリウレタン水分散体の保存安定性の点から、上記カルボキシル基を有するポリオールが好ましく、2,2-ジメチロールプロピオン酸が特に好ましい。

[0029] 上記鎖伸張剤は、1級または2級のポリアミンを含有するものである。上記ポリアミンは、上記ポリイソシアネート、上記ポリオール、および上記親水性基を有するポリオールとの反応生成物であるポリウレタンプレポリマー同士を、鎖伸長剤を介して反応させるものであり、ポリウレタンプレポリマー同士が鎖伸長剤を介して反応することにより、ウレア結合が形成されつつ上記ポリウレタンプレポリマー同士が重合され、これにより、ポリウレタンが生成される。すなわち、上記ポリアミンは、イソシアネート基と反応し得る第1級アミンまたは第2級アミンの少なくともいずれか1つである。

[0030] 上記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ピペラジンやイソホロンジアミン等のジアミン、ジエチレントリアミンやジプロピレントリアミン等のトリアミン、トリエチレンテトラミン等のテトラミン等が挙げられる。また、ポリアミン成分は、これらを組み合わせて用いることもできる。

[0031] 本発明のポリウレタン水分散体の製造方法は、特に限定されるものではないが、一般的には、上記ポリオール、および上記親水性基を有するポリオール、鎖伸張剤に含まれる水酸基およびアミノ基の合計より、化学量論的に過

剰のポリイソシアネートのイソシアネート基と水酸基およびアミノ基の合計量との当量比 $1 : 0.85 \sim 1.1$ を溶剤なしに、または活性水素基を有しない有機溶媒中で反応させてイソシアネート末端のウレタンプレポリマーを合成した後、必要に応じてアニオン性親水基、カチオン性親水基の中和、又は4級化を行ってから、水中に分散乳化を行う。その後、残存するイソシアネート基より少ない当量の鎖伸張剤（イソシアネート基と鎖伸張剤中のアミノ基との当量比 $1 : 0.5 \sim 0.9$ ）を加えて乳化ミセル中のイソシアネート基と鎖伸張剤を界面重合反応させてウレア結合を生成させる。これにより乳化ミセル内の高分子量化によりポリウレタン水分散体を得られる。その後、必要に応じて使用した溶剤を除去することにより、ポリウレタン水分散体を得ることができる。

[0032] 上記活性水素基を有しない有機溶媒としては特に制限されないが具体的には、ジオキサン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。反応で使用了これら親水性有機溶剤は、最終的に除去するのが好ましい。

[0033] 本発明におけるポリウレタン水分散体のポリウレタンの数平均分子量は、可能な限り大きくすることが好ましく、50,000以上が好ましい。分子量を大きくした方が、導電性材料の強度、伸度、および反発弾性が向上する点で好ましい。本発明の導電性ペーストは、導電粒子を含有する。

[0034] 上記導電粒子は、導電粒子は、従来から導電性付与剤として用いられているようなものであってもよい。導電粒子の例は、ケッチェンブラックやバルカン等のファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アモルファスカーボン粉末、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、ピッチマイクロビーズ、カーボンファイバ等の気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ等のカーボン系微粒子等があげられる。また、Ag, Cu, Sn, Pb, Ni, Li, Bi, Inそれらの合金等の金属微粉末、ZnO, Sn

O₂, In₂O₃, CuI, TiO₂/SnO₂・Sbドープ等の金属酸化物微粉末、Al等の金属フレーク、Al, Ni, ステンレス等の金属繊維、金属表面コーティングガラスビーズ、金属メッキカーボン等があげられる。これらは、単独で用いても2種以上をブレンドして用いてもよい。

[0035] 上記導電粒子の形状は、球状、針状（楕円球状）、フレーク（鱗片）状、不定形状等、特に限定はされない。導電粒子の大きさは、平均粒径約0.1 μm以上10 μm以下、好ましくは、0.5 μm以上5 μm以下である。導電粒子の形状が粒状のものである場合、平均粒子径が0.5 μm以上5 μm以下であることが好ましい。導電粒子の形状が細長いものである場合（カーボンファイバや金属フレークの場合）、その長軸が3 μm以下、アスペクト比が10以上200以下の範囲内の微細な長尺粒子（例えば、ナノチューブおよびナノロッド）が好適である。フレークは、平均粒径1 μm以上10 μm以下、厚さ100 nm以上500 nm以下が好ましい。

[0036] 上記導電粒子（例えば、金属微粉末）は粒子同士が密着するのを防ぐために高級脂肪酸や天然高分子化合物などの分散剤でコーティングされていてもよい。

[0037] 上記導電粒子の量は、導電粒子とポリウレタン（固形分）の合計100質量部に対して、70質量部以上99質量部以下、好ましくは75質量部以上97質量部以下、より好ましくは80質量部以上90質量部以下である。75質量部未満の場合は導電性が低下するおそれがあり、99質量部超の場合は伸縮性が損なわれるおそれがある。

[0038] 上記導電粒子およびポリウレタン水分散液を含有する導電性ペーストは、本発明の効果を妨げない範囲で他の添加剤を含有しても良い。

[0039] 上記他の添加剤としては、有機導電材、液状導電材、分散剤、着色剤などが挙げられる。

[0040] 上記添加剤の含有量は、導電粒子とポリウレタン（固形分）の合計100質量部に対して、例えば50質量部以下、特に0.1質量部以上30質量部以下であってよい。

- [0041] 本発明の導電部材は上記導電ペーストを乾燥する事により得られる導電材料と基板を備えるものである。
- [0042] 上記基板としては、折り曲げ可能であり、面方向に（一軸でまたは二軸で）、伸張可能であることが好ましい。具体的には、紙、布（例えば、綿布、ポリエステル布）、樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン、ポリイミド、エラストマー（例えば、伸縮性ポリウレタン）が挙げられ、特にエラストマーであることが好ましく、伸縮性ポリウレタン基板（一般に、エラストマー）であることが好ましい。
- [0043] 本発明の導電部材は、ポリウレタン水分散体と導電粒子を混合して導電性ペーストを得る工程と、導電性ペーストを基板に塗布し、乾燥させる工程を備える方法により製造することができる。
- [0044] 導電粒子とポリウレタン水分散体を含有する導電性ペーストを基板に塗布し、導電性ペーストの膜を乾燥させることによって、導電性ペーストから形成された導電性材料が形成される。
- [0045] 基板を伸張した状態で、導電性ペーストを塗布してもよい。
- [0046] 導電性ペーストを基板上に塗布する工程は、基板表面に本発明の導電性ペーストを塗布することが可能であれば特に限定されない。例えば、印刷法、コーティング法等により行ってもよい。前記印刷法としては、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、スタンピング、ディスペンス、スキージ印刷、シルクスクリーン印刷、噴霧、刷毛塗り等が挙げられる。塗布された導電性ペーストの厚さは、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下である。
- [0047] 塗布された基板を加熱する工程は、不活性ガス（例えば、窒素ガス）雰囲気などの非酸化性雰囲気下、大気下、真空雰囲気下、酸素もしくは混合ガス雰囲気下、気流中などの雰囲気下等で行ってもよい。加熱温度は、 20°C 以上 150°C であってよく、加熱時間は 0.1 時間以上 50 時間以下、例えば 0.2 時間以上 5 時間以下であってよい。

- [0048] 加熱して得られた導電性材料の厚さおよび幅は限定されない。導電性材料の厚さは、例えば、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。導電性材料の幅は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 10 mm 以下であってよい。
- [0049] 加熱により、ポリウレタン水分散液が、水を含まないポリウレタンとなり、導電粒子を結合するバインダーとして働く伸縮性配線が形成される。

実施例

- [0050] 以下に実施例および比較例について本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定するものではない。

[0051] <ポリウレタン水分散体の合成>

[合成例 1]

分子量 2000 のポリカーボネートポリオール 36.82 部、分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール 36.82 部、 $1,4$ -ブタンジオール 1.93 部、メチルエチルケトン 36.00 部を加え十分攪拌溶解し、次いで $4,4'$ -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (H12MDI) 23.23 部を加え 75°C で 1 時間反応させた。その後、ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 1.20 部とメチルエチルケトン 19.83 部を加えてさらに 75°C で反応させた後、メチルエチルケトン 5.10 部を加えて希釈し、NCO含量が 1.72% の末端イソシアネート基を有するプレポリマー溶液を得た。次いでこのプレポリマー溶液を 45°C まで冷却し、トリエチルアミン 0.97 部、ノニオン性界面活性剤を 6.00 部、水 136.42 部を加えてホモミキサーを用いて乳化した後、 $1,2$ -プロパンジアミン ($1,2$ -PDA) 1.47 部を加えて鎖伸張反応を 30°C で 30 分行った。この樹脂溶液を加熱減圧下、メチルエチルケトンを留去し、固形分 47% のポリウレタン水分散体 1 (PUD-1) を得た。

- [0052] [合成例 2] ~ [合成例 5] 各原料の種類と仕込み量を下記表 1 に示すとおりに変更した以外は、合成例 1 と同様に製造を行いポリウレタン水分散体 2 ないし 5 (PUD-2 ないし 5) を得た。

[0053] [表1]

(単位:質量部)

原料	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
ポリカーボネートポリオール	36.82	73.64	33.5	37.28	-
ポリテトラメチレングリコール	36.82	-	33.5	37.28	73.64
1,4-ブタンジオール	1.93	1.93	4.04	1.96	1.93
ジメチロールプロピオン酸	1.2	1.2	1.2	1.21	1.2
4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	23.23	23.23	27.77	15.64	23.23
イソホロンジイソシアネート	-	-	-	6.63	-
合計	100	100	100	100	100
固形分(%)	47	47.3	48.6	47.5	39.9

[0054] [実施例1]

(導電性ペースト)

フレーク状の銀ミクロ粒子（商品名 A g C - A、福田金属箔粉工業（株）製、比表面積 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、50%平均粒子径 $3.5 \mu\text{m}$ ）と合成例1で合成したポリウレタン水分散体1を容器に測り取り、遊星型攪拌脱泡装置を用いて混合を行い、導電性ペースト1を得た。混合比率は、銀ミクロ粒子80質量%、ポリウレタン水分散体20質量%とした。

[0055] (導電性部材の作成)

上記で作製した導電性ペースト1を $20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times$ 膜厚 1 mm のアスカー硬度 C : 70 のウレタンから構成される基板上に、幅 3 mm 、長さ 20 mm 、厚さ $15 \mu\text{m}$ の矩形状のパターンで塗布し、加熱炉内で 130°C の温度で20分加熱処理を行い、室温 (25°C) で放冷し、導電材料1を作製した。加熱処理後のペースト膜厚は $15 \mu\text{m}$ であった。

[0056] [実施例2]、[実施例3]、[比較例1]、[比較例2]

ポリウレタン水分散体1を下記表2に示すとおり変更した以外は実施例1と同様に作成し、導電材料2ないし5を作成した。

[0057] <導電性部材の評価>

導電材料1ないし5について以下の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0058] [電気抵抗率の測定]

形成された導電材料の電気抵抗率は、四端子法、四探針法、ファンデルパウ法等の定電流法によりリード線やプローブの接触抵抗の影響を排除する形で電気抵抗率の測定を行った。

[0059] [伸張状態での電気抵抗率の測定]

上記で作製した導電材料 1 を長さ方向に伸張し、伸張率 10% に達したところで 10 分間保持して電気抵抗率の測定を行った。その後、伸張率 50% まで 10% ごとに同様の操作を繰り返した。

[0060] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ポリウレタン水分散体種類	PUD-1	PUD-2	PUD-3	PUD-4	PUD-5
伸長前の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}/10^{-4}$)	0.304	0.551	1.13	0.916	3.04
10%伸長時の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}/10^{-4}$)	0.569	1.24	2.06	2.00	21.2
20%伸長時の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}/10^{-4}$)	1.34	3.01	4.81	5.08	346
30%伸長時の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}/10^{-4}$)	2.91	7.15	11.2	12.0	測定不能
40%伸長時の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}/10^{-4}$)	6.03	16.8	57.4	27.5	測定不能
50%伸長時の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}/10^{-4}$)	8.1	38.7	468	67.7	測定不能

表 2 より、ポリオールにポリカーボネートポリオールを含まないポリウレタン水分散体を使用した場合（比較例 1）合には、実施例 1 ないし 4 に比べて伸長前の電気抵抗率が高く、さらに伸長時に顕著に導電性が低下した。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の導電性部材は、軟質かつ伸縮性であり、種々の電子デバイス、例えば、センサー（特に医療用センサーおよびロボット用センサー）、ディスプレイ、人工筋肉やコンピューターの部品として使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリウレタン水分散体および導電粒子を含有する導電性ペーストであって、上記ポリウレタン水分散体が、ポリイソシアネート、ポリオール、親水性基を有するポリオール、および鎖伸張剤を反応させて得られるポリウレタンを水に分散させたものであり、上記ポリオールが、ポリカーボネートポリオールを含有することを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] 上記ポリカーボネートポリオールの含有量が、上記ポリオール100質量部に対し25質量部以上100質量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 上記ポリオールに数平均分子量が400以下のポリオールを含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 上記ポリイソシアネートが脂肪族および／または脂環族ジイソシアネートを含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の導電性ペーストを含有することを特徴とする導電材料。
- [請求項6] 請求項5に記載の導電材料と基板を備えることを特徴とする導電部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01B1/22 (2006.01) i, C08G18/00 (2006.01) i, C08G18/44 (2006.01) i, H05K3/12 (2006.01) i, H01B5/14 (2006.01) n

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)

Int. Cl. H01B1/22, C08G18/00, C08G18/44, H05K3/12, H01B5/14

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 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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 8-3486 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO., LTD.) 09 January 1996, example 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2011-40403 A (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORP.) 24 February 2011, entire text & WO 2012/043493 A1 & TW 201219437 A & CN 103119117 A & KR 10-2014-0019290 A	1-6
A	JP 62-95342 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 01 May 1987, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2016-74904 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 12 May 2016, entire text & WO 2012/026475 A1 & TW 201217408 A & CN 103080164 A & KR 10-2013-0099070 A	1-6

☐ 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

“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
26.12.2017

Date of mailing of the international search report
16.01.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/44(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)n

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））

Int.Cl. H01B1/22, C08G18/00, C08G18/44, H05K3/12, H01B5/14

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 8-3486 A（福田金属箔粉工業株式会社） 1996.01.09, 実施例2 （ファミリーなし）	1～6
A	JP 2011-40403 A（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社） 2011.02.24, 全文 & WO 2012/043493 A1 & TW 201219437 A & CN 103119117 A & KR 10-2014-0019290 A	1～6

☑ 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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26.12.2017

国際調査報告の発送日

16.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青鹿 喜芳

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

4040

C (続き) . 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 62-95342 A (東洋ゴム工業株式会社) 1987.05.01, 全文 (ファミリーなし)	1 ~ 6
A	JP 2016-74904 A (宇部興産株式会社) 2016.05.12, 全文 & WO 2012/026475 A1 & TW 201217408 A & CN 103080164 A & KR 10-2013-0099070 A	1 ~ 6