



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118215974 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 18

(21) 申请号 202280073133.4

(22) 申请日 2022.10.15

(30) 优先权数据

2021-195052 2021.12.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/038493 2022.10.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/100504 JA 2023.06.08

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 青木一良 鹤明大

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 任静文

(51) Int.Cl.

H01B 1/22 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08L 1/08 (2006.01)

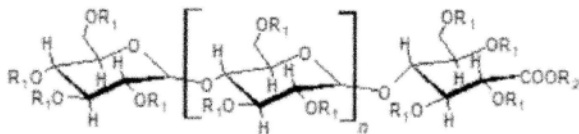
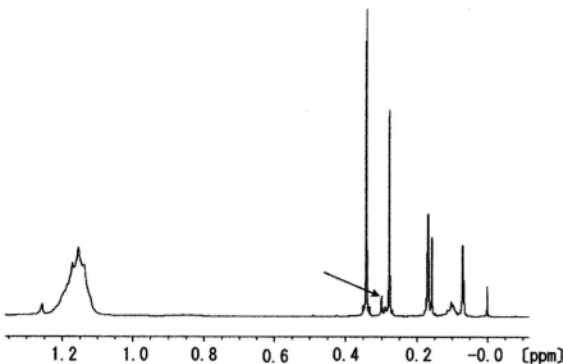
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

电子部件用糊剂

(57) 摘要

本发明提供一种电子部件用糊剂,其中,粘合剂兼具纤维素系树脂的特性和来自其他种类的树脂或其他种类的低分子的末端官能团的特性,并且两者的相容性良好,上述电子零件用糊剂能够获得平滑的涂膜。本发明涉及一种包含无机物粒子、分散剂、粘合剂和有机溶剂的电子零件用糊剂,上述粘合剂至少包含例如纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且与其他种类的树脂或其他种类的低分子相连的下述化学式1的通式所表示的共聚物。[化学式1]

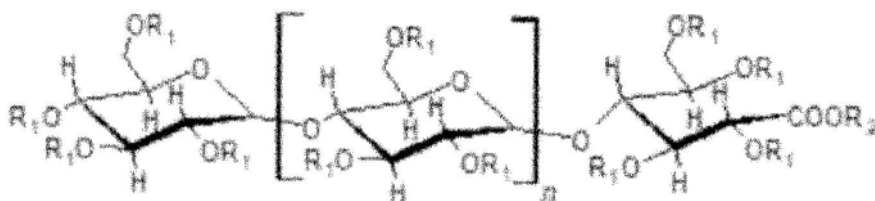


1. 一种电子部件用糊剂,其包含无机物粒子、分散剂、粘合剂和有机溶剂,
所述粘合剂至少包含:

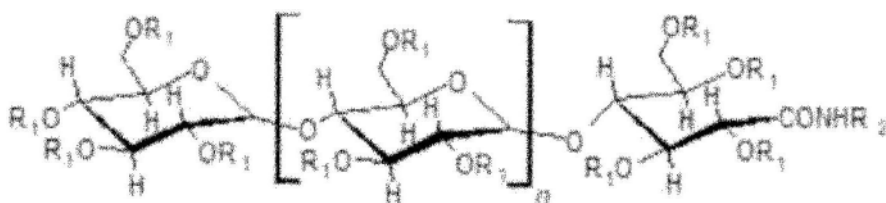
(A) 纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且与其他种类的树脂或其他种类的低分子相连的下述化学式1的通式或下述化学式2的通式所表示的共聚物,
或者

(B) 纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且经由结合剂 R_3 与第2键合部X和其他种类的树脂相连的下述化学式3的通式或下述化学式4的通式所表示的共聚物,

[化学式1]

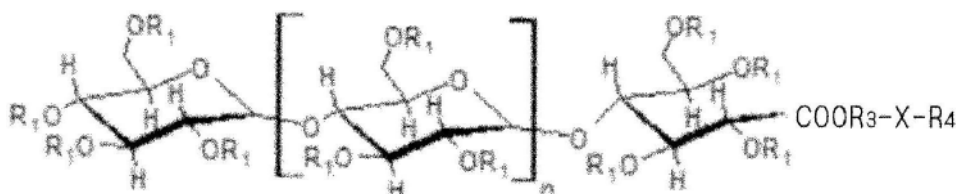


[化学式2]

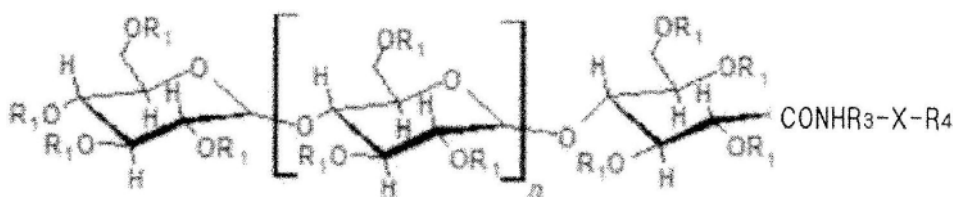


式中, R_1 表示氢、烷基、羟烷基或酰基, R_2 表示其他种类的树脂或烷基,

[化学式3]



[化学式4]



式中, R_1 表示氢、烷基、羟烷基或酰基, R_4 表示其他种类的树脂, R_3 表示含有烷基或硫醚基的结合剂,X表示酯键或酰胺键。

2. 根据权利要求1所述的电子部件用糊剂,其中,所述纤维素系树脂为分子链的单末端具有羧基的纤维素醚。

3. 根据权利要求2所述的电子部件用糊剂,其中,所述纤维素醚为烷基纤维素。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电子部件用糊剂,其中,所述其他种类的树脂包含选自具有羟基或氨基的聚乙烯醇缩醛系树脂、丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚氨酯系树脂、聚醚系树脂和聚酯系树脂中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的电子部件用糊剂, 其中, 所述纤维素系树脂与所述其他种类的树脂的含有比例以质量换算计为80:20~20:80的范围。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电子部件用糊剂, 其中, 所述无机物粒子包含陶瓷粒子和金属粒子的至少一者。

7. 根据权利要求6所述的电子部件用糊剂, 其中, 所述陶瓷粒子包含选自Ba、Ti、Ca、Zr和Sr中的至少一种元素。

8. 根据权利要求6所述的电子部件用糊剂, 其中, 所述金属粒子包含选自Cu、Ni、Au和Ag中的至少一种金属。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的电子部件用糊剂, 其中, 所述分散剂为高分子分散剂。

10. 根据权利要求9所述的电子部件用糊剂, 其中, 所述高分子分散剂为聚羧酸系分散剂。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的电子部件用糊剂, 其中, 成为所述R₂的烷基的碳数为1~4个。

电子部件用糊剂

技术领域

[0001] 该发明涉及一种制造电子部件时所用的包含无机物粒子、分散剂、粘合剂和有机溶剂的电子部件用糊剂,尤其涉及粘合剂的改良。

背景技术

[0002] 例如,伴随层叠陶瓷电容器的高容量化和小型化,要求介电体片材和内部电极层的多层化和薄层化。此外,要求介电体层与内部电极层的粘接性良好、内部电极层的印刷性良好、内部电极层的强度高。

[0003] 以往,用于形成内部电极层的导电性糊剂使用纤维素系树脂作为粘合剂,但存在纤维素系树脂与介电体片材中通常用作粘合剂的缩醛系树脂的粘接性不足,有时产生层间剥离的问题。

[0004] 因此,提出有如下技术:例如,如日本专利第5299904号公报(专利文献1)中所记载,作为导电性糊剂中使用的粘合剂,将纤维素系树脂与缩醛系树脂掺混,由此提高介电体层与内部电极层的粘接性;或者,例如,如日本专利第5224722号公报(专利文献2)中所记载,通过纤维素系树脂与缩醛系树脂的掺混,维持介电体层与内部电极层的粘接性提高的效果,并且进一步提高纤维素系树脂与缩醛系树脂的相容性,提高保存稳定性。

[0005] 然而,在如日本专利文献1和2所记载的树脂的掺混中,相容性相对较低。因此,例如,在国际公开第2015/107811号(专利文献3)中记载的技术中,使用利用纤维素系树脂和缩醛系树脂所具有的羟基通过含有二羧酸的结合剂进行交联而成的粘合剂,来实现粘接性与相容性的提高。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第5299904号公报

[0009] 专利文献2:日本专利第5224722号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2015/107811号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 通常,具有较多羟基的多糖类溶液伴随着多糖类的浓度增大而粘度上升,并发生凝胶化。据说液体中的多糖类浓度变高时,多糖类分子相互缠绕、部分结合,由此以该部分为基点而构筑网状网络,溶液整体成为凝胶。

[0013] 在专利文献3中,设计如下方法等而使纤维素系树脂与缩醛系树脂结合:针对纤维素系树脂中作为羟基残留的反应性较低部位,使用比缩醛系树脂分子量低的结合剂,而使其容易与缩醛系树脂反应。

[0014] 然而,由此导致纤维素系树脂彼此的交联体或缩醛系树脂彼此的交联体也容易生成。此时,形成具有网状结构的交联体,有时可能形成具有巨大的环状体结构的交联体。尤

其是仅由纤维素系树脂构成的交联体如上述例子那样导致凝胶化,若局部存在于电子部件用糊剂中,则内部电极层等涂膜的平滑性受损。

[0015] 对于高分子的粘接现象,高分子主链和侧链的分子结构的影响较大,作为下一个大的影响要素,据推测有高分子末端的分子结构。其原因在于:据认为高分子由于其分子尺寸非常大,也存在高分子彼此间的缠绕,因此在粘接过程中,高分子整体难以移动,尤其在存在时间、温度制约的粘接初始过程中,移动自由度相对较高的高分子末端的分子结构有助于粘接。因此,据认为为了提高对介电体片材的粘接力,除了在纤维素系树脂结合其他种类的树脂的方法以外,在纤维素系树脂末端导入有助于提高粘接力的低分子的氢键、配位键、能够发生偶极相互作用、酸碱相互作用等的末端官能团的方法也是有效的。

[0016] 因此,该发明的目的在于要提供一种电子部件用糊剂,其中,粘合剂兼具纤维素系树脂的特性和来自其他种类的树脂或其他种类的低分子的末端官能团的特性,并且两者的相容性良好,上述电子部件用糊剂可以获得平滑的涂膜。

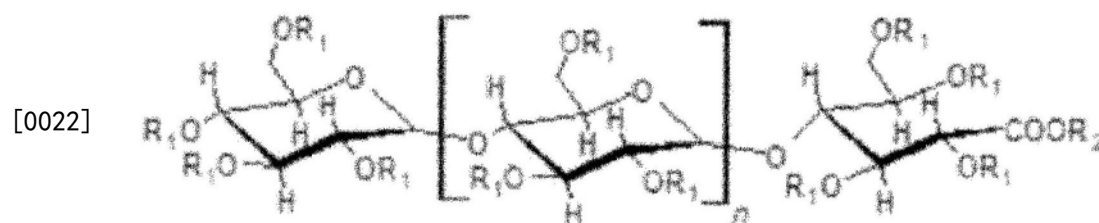
[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 该发明的特征在于:其涉及一种包含无机物粒子、分散剂、粘合剂和有机溶剂的电子部件用糊剂,上述粘合剂至少包含:

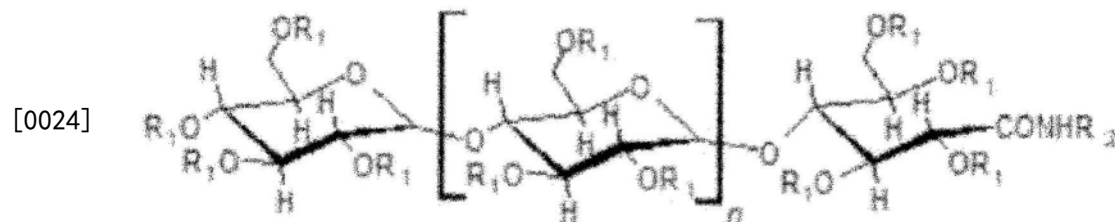
[0019] (A) 纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且与其他种类的树脂或其他种类的低分子相连的下述化学式1的通式或下述化学式2的通式所表示的共聚物,或者

[0020] (B) 纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且经由结合剂(R_3)与第2键合部(X)和其他种类的树脂相连的下述化学式3的通式或下述化学式4的通式所表示的共聚物。

[0021] [化学式1]

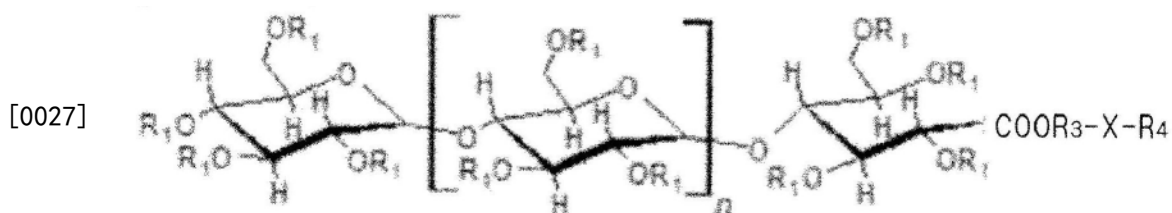


[0023] [化学式2]

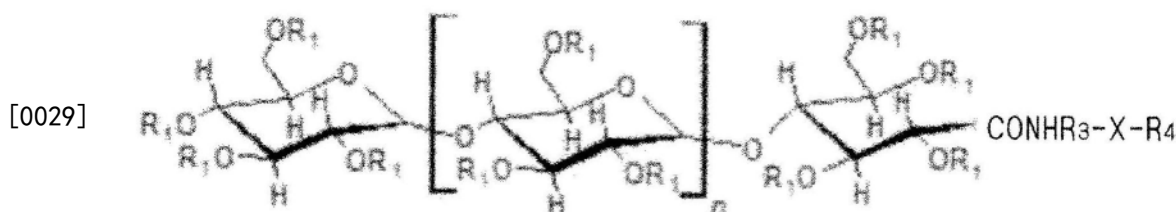


[0025] 式中, R_1 表示氢、烷基、羟烷基或酰基, R_2 表示其他种类的树脂或烷基。

[0026] [化学式3]



[0028] [化学式4]



[0030] 式中, R_1 表示氢、烷基、羟烷基或酰基, R_4 表示其他种类的树脂, R_3 表示含有烷基或硫醚基(日文: スルフィド)的结合剂, X 表示酯键或酰胺键。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据该发明的电子部件用糊剂,其中所含的粘合剂兼具纤维素系树脂的特性和来自其他种类的树脂或其他种类的低分子的末端官能团的特性,并且能够实现纤维素系树脂与其他种类的树脂或其他种类的低分子之间的良好相容性。另外,在粘合剂中,不易形成导致凝胶化的树脂,因此,可以获得无损涂膜的平滑性的电子部件用糊剂。

附图说明

[0033] 图1是表示乙基纤维素衍生化产物的¹H-NMR谱的图。

[0034] 图2是表示通过NMR求出的乙基纤维素的分子量与通过GPC求出的乙基纤维素的分子量的关联的图。

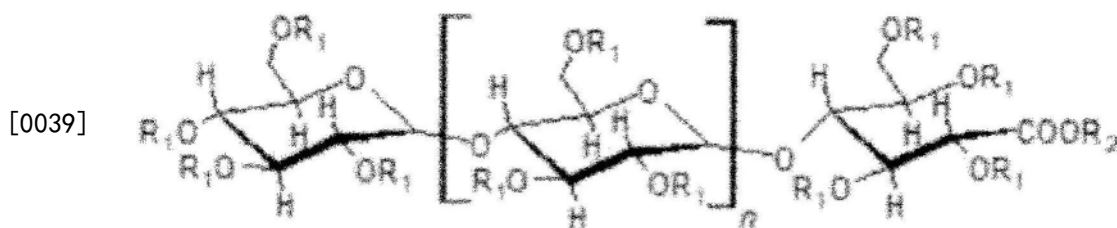
具体实施方式

[0035] 该发明的电子部件用糊剂包含无机物粒子、分散剂、粘合剂和有机溶剂。粘合剂至少包含:

[0036] (A) 纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且与其他种类的树脂或其他种类的低分子相连的下述化学式5的通式或下述化学式6的通式所表示的共聚物,或者

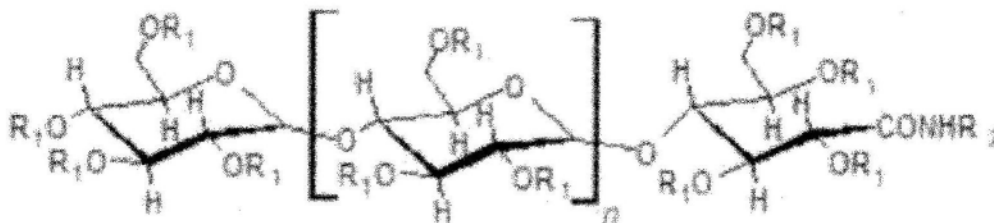
[0037] (B) 纤维素系树脂的分子链的单末端的第1键合部为酯键或酰胺键且经由结合剂(R_3)与第2键合部(X)和其他种类的树脂相连的下述化学式7的通式或下述化学式8的通式所表示的共聚物。

[0038] [化学式5]



[0040] [化学式6]

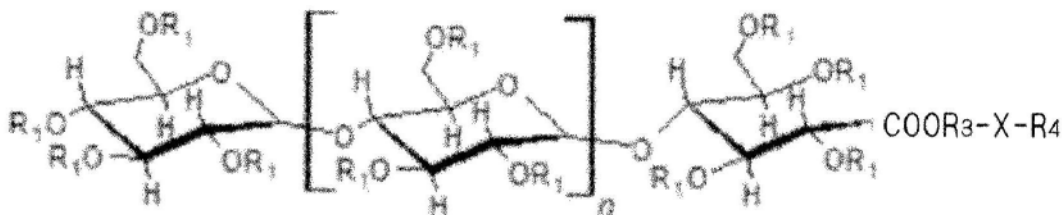
[0041]



[0042] 式中, R_1 表示氢、烷基、羟烷基或酰基, R_2 表示其他种类的树脂或烷基。作为 R_2 的烷基优选为碳数为1~4个。

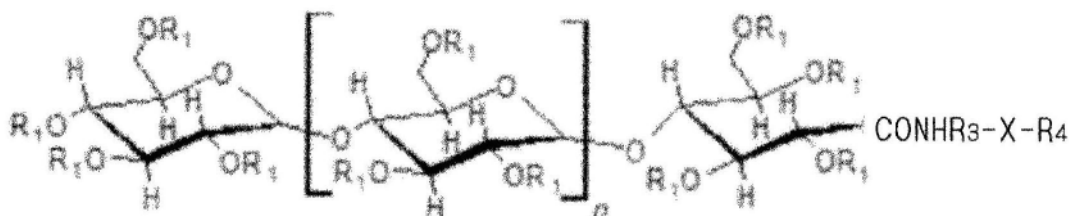
[0043] [化学式7]

[0044]



[0045] [化学式8]

[0046]



[0047] 式中, R_1 表示氢、烷基、羟烷基或酰基, R_4 表示其他种类的树脂, R_3 表示含有烷基或硫醚基的结合剂, X 表示酯键或酰胺键。

[0048] 上述的粘合剂所含的纤维素系树脂与其他种类的树脂或其他种类的低分子的结合方法可基于一般常用的酯键合或酰胺键合反应, 因此, 只要其他种类的树脂或其他种类的低分子具有羟基或氨基即可, 材料的选择范围较广。

[0049] 因此, 在除了纤维素系树脂所具有的粘度表现性、弹性特性、印刷性等特性以外, 还想要赋予来自其他种类的树脂或其他种类的低分子的末端官能团所具有的特性 (例如, 粘性特性、与包含其他种类的树脂的片材粘合剂的粘接性等) 的情况下, 只要将纤维素系树脂通过上述合成法与其他种类的树脂或其他种类的低分子结合, 即可获得在纤维素系树脂的特性中添加了来自其他种类的树脂或其他种类的低分子的末端官能团的特性的粘合剂。

[0050] 另外, 该发明中结合其他种类的树脂的情况下, 能够提高纤维素系树脂与其他种类的树脂的相容性。进而, 由于利用纤维素系树脂的单末端羧基的1个来进行与其他种类的树脂的结合, 因此仅形成接枝结构而非作为纤维素系树脂彼此的结合体的网状结构, 其结果, 不易形成导致凝胶化的树脂, 因此, 不易损害基于该发明的电子部件用糊剂的涂膜的平滑性。

[0051] 该发明中导入酯基或酰胺基作为来自其他种类的低分子的末端官能团的情况下, 通过纤维素系树脂与介电体片材中通常用作粘合剂的缩醛系树脂的氢键, 能够提高粘接性。此外, 不会表现出对粉体的吸附之类的异常举动, 因此, 糊剂涂膜的平滑性也优异。

[0052] 在上述 (B) 的方式中, 结合剂 (R_3) 为含有烷基或硫醚基的结合剂, 但除导入乙烯基

或烯丙基进行基于自由基的结合反应的情况以外,不会产生其他种类的树脂彼此的结合体。因此,优选不使用导入乙烯基、烯丙基的结合剂。

[0053] 该发明中结合其他种类的树脂的情况下,通过选择下述实验例中所示的优选条件,即使是纤维素系树脂彼此间容易发生凝胶化的纤维素系树脂与其他种类的树脂的调配比例或者使用上述(B)的结合剂(R_3)的反应条件,也仅形成接枝结构,不易形成导致凝胶化的树脂,由此能够使涂膜的平滑性不易受损。

[0054] 纤维素系树脂优选为分子链的单末端具有羧基的纤维素醚。其原因在于:若考虑下述合成反应方案,则作为纤维素系树脂,获得分子链的单末端具有羧基的纤维素醚更加实际。

[0055] 上述纤维素醚优选为烷基纤维素。

[0056] 来自其他种类的树脂和其他种类的低分子的末端官能团例如用于补充纤维素系树脂所不具有的特性、或者强化纤维素系树脂的特性。

[0057] 作为其他种类的树脂,并没有特别限定,例如可应用包含选自具有羟基或氨基的聚乙烯醇缩醛系树脂、丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚氨酯系树脂、聚醚系树脂和聚酯系树脂中的至少一种的树脂。

[0058] 作为来自其他种类的低分子的末端官能团,可应用相对有利于氢键且能够实现粘接力提高的酯基或酰胺基。

[0059] 纤维素系树脂与其他种类的树脂的含有比例优选以质量换算计为80:20~20:80的范围,更优选以质量换算计为60:40~40:60的范围。通过选为这种比例,能够确实地发挥纤维素系树脂和其他种类的树脂这两种树脂的性能。

[0060] 分散剂为通常的低分子的单末端吸附分散剂或梳型高分子分散剂等,并没有特别限定,特别优选为聚羧酸系分散剂。

[0061] 该发明的电子部件用糊剂所含的无机物粒子优选包含陶瓷粒子和金属粒子的至少一者。例如,用于形成层叠陶瓷电容器中的电介质层的糊剂至少包含陶瓷粒子,用于形成内部电极层的糊剂至少包含金属粒子。上述陶瓷粒子例如包含选自Ba、Ti、Ca、Zr和Sr中的至少一种元素。上述金属粒子例如包含选自Cu、Ni、Au和Ag中的至少一种金属。

[0062] 《实验例》

[0063] 在该实验例中,作为电子部件用糊剂,以用于获得层叠陶瓷电容器的内部电极层的导电性糊剂为对象,制作包含各种粘合剂的26种试样的导电性糊剂。

[0064] 该实验例中制作的26种试样的详情示于后述表3中,这些试样中,“实施例”包含纤维素系树脂与其他种类的树脂结合而成的粘合剂,“比较例”包含作为纤维素系树脂与其他种类的树脂的单纯掺混物的粘合剂。

[0065] 如下所述,合成具有单末端羧基的纤维素衍生物。此处,作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的合成方法,采用利用乙基纤维素的合成方法,该乙基纤维素为纤维素衍生物的一种且在电子部件用糊剂等中广泛使用。需要说明的是,合成方法并不特别限定于以下所示的方法。

[0066] (1) 通过纤维素的还原末端的氧化反应生成单末端羧基化纤维素

[0067] 向纤维素的水分散浆料(固体成分1440g)中,添加50%氢氧化钠水溶液(1680g)。其后,添加溶解于30%过氧化氢中的蒽醌-2-磺酸钠(24g),进行搅拌,由此将纤维素的还原

末端氧化后,进行过滤和水洗,由此获得单末端羧基化纤维素。该反应是使纤维素的还原末端的互变异构中开环而具有甲酰基的状态的甲酰基氧化成羧基的反应。

[0068] 需要说明的是,纤维素还原末端、开环的糖的甲酰基的氧化反应的各种方法已为公众所知晓。

[0069] (2) 利用氢氧化钠的去质子化反应

[0070] 向单末端羧基化纤维素的水溶液中添加50%氢氧化钠水溶液,在60℃下搅拌20分钟,获得羟基为-OH且单末端为-COONa的碱纤维素。

[0071] (3) 利用氯乙烷的乙氧基化(醚化)反应和乙酯化反应

[0072] 在0.5MPa的压力釜内,将碱纤维素和氯乙烷于110℃下搅拌12小时,获得羟基为-OH且单末端为-COONa或-COOH或-COOEt的乙基纤维素。需要说明的是,调整氢氧化钠添加量和氯乙烷添加量,以使得相对于此时获得的纤维素的单体单元的3个OH基的乙氧基化的取代度(DS)为2.46~2.58(乙氧基化度48.0~49.5质量%)的范围。需要说明的是,在该合成中,相比于酯化反应,更多地进行醚化反应,因此,酯化成-COOEt的较少。

[0073] (4) 酯的水解反应

[0074] 进行通过水解使单末端为-COOEt的乙基纤维素的-COOEt成为-COOH的反应,获得羟基为-OH(取代度2.5)且单末端为-COONa(羧酸盐)或-COOH(羧基)的乙基纤维素。

[0075] 水解反应条件存在多种,向醇溶剂中添加水并进行加热等也会使反应进行。为了有效率地进行反应,也可以添加催化剂。需要说明的是,在使用了氯乙烷的醚化反应时,酯化不易进行,因此,即使不实施该工序,也可以获得大部分为单末端-COONa(羧酸盐)或-COOH(羧基)的乙基纤维素。

[0076] (5) 清洗和干燥

[0077] 通过热水清洗而去除盐和副产物后,进行减压干燥,获得单末端-COONa(羧酸盐)或-COOH(羧基)且另一个单末端为-OH(醚)的乙氧基化的取代度为2.5的单末端羧基化乙基纤维素的固体。通过在1万~10万的范围内调整最初使用的纤维素的数均分子量,可以制作像数均分子量Mn为13000的第1单末端羧基化乙基纤维素(在表3中表示为“CC1”)、数均分子量Mn为20000的第2单末端羧基化乙基纤维素、数均分子量Mn为54000的第3单末端羧基化乙基纤维素、以及数均分子量Mn为88000的第4单末端羧基化乙基纤维素(在表3中表示为“CC4”)这样的4种单末端羧基化乙基纤维素。

[0078] 需要说明的是,数均分子量使用聚苯乙烯作为标准聚合物,使用四氢呋喃(THF)作为洗脱液,实施凝胶渗透色谱法(GPC)测定而求出。

[0079] (6) 单末端羧基化乙基纤维素中的羧基的定量

[0080] 通过¹H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance,核磁共振)测定对以上述方式合成的单末端羧基化乙基纤维素中的羧基的量进行定量。预测通常的NMR测定在微量的末端羧基的定量上灵敏度不足,因此使用三甲基硅烷基(TMS)衍生化法。

[0081] TMS衍生化法是将乙基纤维素的羧基所含的羟基的H取代为三甲基硅烷基(Si(CH₃)₃)的方法。通过该衍生化,羧基中的氢数由1H变成9H,因此,¹H-NMR中的检测灵敏度为9倍。

[0082] 衍生化产物通过在经脱水处理的氯仿溶剂中添加乙基纤维素和衍生化试剂(BSTFA)并于70℃下加热1小时而获得。衍生化试剂作用于乙基纤维素的羟基和羧基两者,

因此,所添加的试剂量设为乙基纤维素的羟基和末端羧基的摩尔数的约1.5倍摩尔量。需要说明的是,确认了即使添加的试剂量超过1.5倍摩尔量,经TMS化的羟基、羧基的定量值也没有变化。将反应后的溶液恢复至室温,进行真空干燥后,实施GPC分离,由此获得去除了溶剂和未反应的衍生化试剂的衍生化产物的干燥固化物。将该干燥固化物再溶解于作为NMR测定用溶剂的氘代氯仿中,实施 ^1H -NMR测定。将乙基纤维素衍生化产物的 ^1H -NMR谱示于图1中。

[0083] 在乙基纤维素衍生化产物的 ^1H -NMR谱中,在图1中箭头所指的0.3ppm处检测到来自羧基的衍生化的峰。根据 ^1H -NMR中观测到的纤维素骨架、乙氧基、羧基、羟基的峰面积比,计算各自的摩尔比,由此求出乙基纤维素中的羧基的浓度。在表1中示出羧基的定量结果、和对应的试样的平均分子量。

[0084] 需要说明的是,GPC在THF溶剂下进行测定,数均分子量通过聚苯乙烯换算而求出。

[0085] [表1]

[0086] 表1

[0087]	试样编号	平均分子量 Mn (GPC)	羧基量 (mmol/g)	$\sigma(n=3)$	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

[0088] 分子量越大则乙基纤维素中的羧基越少,暗示羧基存在于与分子量相依存的部位。1条分子链的分子量越大则高分子的末端浓度越低,因此,可认为所定量的羧基存在于末端。而且,从样品的合成反应方案方面来看,可以判断用NMR进行分析的羧基存在于单末端。

[0089] 进一步,假定用NMR进行定量的羧基存在于乙基纤维素的单侧的末端,求出乙基纤维素的重复数,由此算出乙基纤维素的分子量。在表2中示出通过NMR求出的平均分子量和通过GPC求出的平均分子量。

[0090] [表2]

[0091] 表2

[0092]	试样编号	平均分子量(Mn)	
		NMR 测定值	GPC 测定值
	1	5800	13000
	2	9000	20000
	3	24000	54000
	4	40000	88000

[0093] 通过GPC求出的平均分子量以聚苯乙烯进行换算,因此,通过NMR求出的平均分子

量与通过GPC求出的平均分子量的绝对值不一致。另一方面,如图2所示,将通过两种方法对分子量不同的试样求出的分子量的值进行比较时,显现出较高的关联。这是表示羧基存在于乙基纤维素的单末端的结果,可以认为NMR定量了存在于单末端的羧基。

[0094] 其次,合成以上述方式获得的具有单末端羧基的纤维素衍生物(第1至第4单末端羧基化乙基纤维素的每一个)与其他种类的树脂相连的表3中所示的实施例1~14的各个共聚物。

[0095] [实施例1]

[0096] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0097] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第1单末端羧基化乙基纤维素5质量份、以及作为其他种类的树脂的具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量 $M_n=27000$)5质量份进行减压干燥,添加乙酸乙酯90质量份,在氮气环境下,在50℃下使其溶解。向所获得的溶液中添加第1单末端羧基化乙基纤维素的摩尔数的1.1倍摩尔量的作为缩合剂的二异丙基碳二酰亚胺、以及缩合剂的摩尔数的0.01倍摩尔量的作为反应促进剂的二甲氨基吡啶,在温度50℃下搅拌24小时而进行反应,制作粘合剂溶液。其后,将乙酸乙酯蒸馏除去,由此以固体形式获得具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物。

[0098] 针对所获得的共聚物,进行基于FT-IR(fourier transform infrared radiation,傅里叶变换红外光谱)、 $^1\text{H-NMR}$ 的分析,结果可以确认到酯键的生成,在基于GPC的分析中,由大于原材料树脂的数均分子量可以确认反应的进行。

[0099] 其后,为了制作导电性糊剂,将所获得的共聚物10质量份溶解于二氢乙酸松油酯90质量份中,制作粘合剂溶液。

[0100] [实施例2]

[0101] (第4单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0102] 将具有单末端羧基的纤维素衍生物变更为第4单末端羧基化乙基纤维素,将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BH-S”,数均分子量 $M_n=63000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0103] [实施例3]

[0104] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0105] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BH-S”,数均分子量 $M_n=63000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0106] [实施例4]

[0107] (第4单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0108] 将具有单末端羧基的纤维素衍生物变更为第4单末端羧基化乙基纤维素,除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0109] [实施例5]

[0110] (第1单末端羧基化乙基纤维素与丙烯酸系树脂的共聚物的合成)

[0111] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的丙烯酸系树脂(主单体为甲基丙烯酸异丁酯的包含5mol %的甲基丙烯酸2-羟乙酯的丙烯酸系树脂,数均分子量 $M_n=21000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与丙烯酸系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0112] [实施例6]

[0113] (第1单末端羧基化乙基纤维素与脂肪族聚碳酸酯系树脂的共聚物的合成)

[0114] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的脂肪族聚碳酸酯系树脂(聚碳酸亚丙酯,数均分子量 $M_n=24000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚碳酸酯系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0115] [实施例7]

[0116] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚氨酯系树脂的共聚物的合成)

[0117] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚氨酯系树脂(向包含聚酯多元醇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)和二异氰酸酯IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)的预聚物中添加作为扩链剂的IPDI(异佛尔酮二胺)、DETA(二亚乙基三胺)、作为终止剂的乙醇胺,数均分子量 $M_n=24000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚氨酯系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0118] [实施例8]

[0119] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚氨酯系树脂的共聚物的合成)

[0120] 将其他种类的树脂变更为具有氨基的聚氨酯系树脂(向包含聚酯多元醇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)和二异氰酸酯IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)的预聚物中添加作为扩链剂的IPDI(异佛尔酮二胺)和DETA(二亚乙基三胺)、作为终止剂的乙二胺,数均分子量 $M_n=26000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚氨酯系树脂的基于酰胺键的共聚物的粘合剂溶液。

[0121] [实施例9]

[0122] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚醚系树脂的共聚物的合成)

[0123] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚醚系树脂(mPEG,数均分子量 $M_n=10000$),除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚醚系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0124] [实施例10]

[0125] (第4单末端羧基化乙基纤维素与脂肪族聚酯系树脂的共聚物的合成)

[0126] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的脂肪族聚酯系树脂(聚己内酯,数均分子量 $M_n=45000$),除此以外,在与实施例2同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚酯系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0127] 以下的实施例11~14中,将具有单末端羧基的纤维素衍生物与其他种类的树脂的含有比例变更为与50:50不同的若干比例。

[0128] [实施例11]

[0129] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0130] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第1单末端羧基化乙基纤维素变更为6质量份,将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量 $M_n=27000$)并且变更为4质量份,除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0131] [实施例12]

[0132] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0133] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第1单末端羧基化乙基纤维素变更为8质量份,将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量 $M_n=27000$)并且变更为2质量份,除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0134] [实施例13]

[0135] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0136] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第1单末端羧基化乙基纤维素变更为4质量份,将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量 $M_n=27000$)并且变更为6质量份,除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0137] [实施例14]

[0138] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的共聚物的合成)

[0139] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第1单末端羧基化乙基纤维素变更为2质量份,将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量 $M_n=27000$)并且变更为8质量份,除此以外,在与实施例1同样的条件下进行反应,制作包含具有单末端羧基的纤维素衍生物与聚乙烯醇缩醛系树脂的基于酯键的共聚物的粘合剂溶液。

[0140] 然后,作为比较例1~10,获得具有单末端羧基的纤维素衍生物与其他种类的树脂单纯混合所得的粘合剂溶液。需要说明的是,比较例1~10的其他种类的树脂分别与实施例1~10相同。

[0141] [比较例1]

[0142] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的混合体的制作)

[0143] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第1单末端羧基化乙基纤维素5质量份、以及作为其他种类的树脂的具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量 $M_n=27000$)5质量份溶解于二氢乙酸松油酯90质量份中,制作粘合剂溶液。

[0144] [比较例2]

[0145] (第4单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的混合体的制作)

[0146] 将具有单末端羧基的纤维素衍生物变更为第4单末端羧基化乙基纤维素,将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BH-S”,数均分

子量 $M_n=63000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0147] [比较例3]

[0148] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的混合体的制作)

[0149] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BH-S”,数均分子量 $M_n=63000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0150] [比较例4]

[0151] (第4单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂的混合体的制作)

[0152] 将具有单末端羧基的纤维素衍生物变更为第4单末端羧基化乙基纤维素,除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0153] [比较例5]

[0154] (第1单末端羧基化乙基纤维素与丙烯酸系树脂的混合体的制作)

[0155] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的丙烯酸系树脂(主单体为甲基丙烯酸异丁酯的包含5mol%的甲基丙烯酸2-羟乙酯的丙烯酸系树脂,数均分子量 $M_n=21000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0156] [比较例6]

[0157] (第1单末端羧基化乙基纤维素与脂肪族聚碳酸酯系树脂的混合体的制作)

[0158] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的脂肪族聚碳酸酯系树脂(聚碳酸亚丙酯,数均分子量 $M_n=24000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0159] [比较例7]

[0160] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚氨酯系树脂的混合体的制作)

[0161] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚氨酯系树脂(向包含聚酯多元醇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)和二异氰酸酯IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)的预聚物中添加作为扩链剂的IPDI(异佛尔酮二胺)、DETA(二亚乙基三胺)、作为终止剂的乙醇胺,数均分子量 $M_n=24000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0162] [比较例8]

[0163] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚氨酯系树脂的混合体的制作)

[0164] 将其他种类的树脂变更为具有氨基的聚氨酯系树脂(向包含聚酯多元醇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)和二异氰酸酯IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)的预聚物中添加作为扩链剂的IPDI(异佛尔酮二胺)和DETA(二亚乙基三胺)、作为终止剂的乙二胺,数均分子量 $M_n=26000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0165] [比较例9]

[0166] (第1单末端羧基化乙基纤维素与聚醚系树脂的混合体的制作)

[0167] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的聚醚系树脂(mPEG,数均分子量 $M_n=10000$),除此以外,在与比较例1同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0168] [比较例10]

[0169] (第4单末端羧基化乙基纤维素与脂肪族聚酯系树脂的混合体的制作)

[0170] 将其他种类的树脂变更为具有羟基的脂肪族聚酯系树脂(聚己内酯,数均分子量

Mn=45000),除此以外,在与比较例2同样的条件下制作粘合剂溶液。

[0171] 以下的合成例1~3是具有单末端羧基的纤维素衍生物与其他种类的树脂经由结合剂相连而得的共聚物。

[0172] <合成例1>

[0173] (在第1单末端羧基化乙基纤维素中导入有烯丙醇的纤维素衍生物的合成)

[0174] 将第1单末端羧基化乙基纤维素10质量份进行减压干燥,添加乙酸乙酯90质量份,在氮气环境下,在50℃下使其溶解。在所获得的溶液中添加0.045质量份的烯丙醇、具有单末端羧基的纤维素衍生物的摩尔数的1.1倍摩尔量的作为缩合剂的二异丙基碳二酰亚胺、以及缩合剂的摩尔数的0.01倍摩尔量的作为反应促进剂的二甲氨基吡啶,在温度50℃下搅拌24小时而进行反应,制作粘合剂溶液。

[0175] 其后,将乙酸乙酯蒸馏除去,由此以固体形式制得在具有单末端羧基的纤维素衍生物中导入有烯丙醇的合成例1的纤维素衍生物。

[0176] 针对所获得的合成例1的纤维素衍生物,进行基于FT-IR、¹H-NMR的分析,结果确认到酯键以及来自烯丙醇的烯丙基的生成,可以确认反应的进行。

[0177] <合成例2>

[0178] (在具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂中导入有甲基丙烯酸酯的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物的合成)

[0179] 将作为其他种类的树脂的具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量Mn=27000)10质量份进行减压干燥,添加乙酸乙酯90质量份,在氮气环境下,在50℃下使其溶解。在所获得的溶液中添加0.032质量份的甲基丙烯酸、上述具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂的摩尔数的1.1倍摩尔量的作为缩合剂的二异丙基碳二酰亚胺、以及缩合剂的摩尔数的0.01倍摩尔量的作为反应促进剂的二甲氨基吡啶,在温度50℃下搅拌24小时而进行反应,制作粘合剂溶液。

[0180] 其后,将乙酸乙酯蒸馏除去,由此以固体形式获得在具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂中导入有甲基丙烯酸酯的合成例2的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物。

[0181] 针对所获得的合成例2的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物,进行基于FT-IR、¹H-NMR的分析,结果确认到酯键以及来自甲基丙烯酸酯的乙烯基的生成,可以确认反应的进行。

[0182] <合成例3>

[0183] (在具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂中导入有巯基乙酸的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物的合成)

[0184] 将作为其他种类的树脂的具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂(积水化学工业制造的“BL-S”,数均分子量Mn=27000)10质量份进行减压干燥,添加乙酸乙酯90质量份,在氮气环境下,在50℃下使其溶解。在所获得的溶液中添加0.034质量份的巯基乙酸、上述具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂的摩尔数的1.1倍摩尔量的作为缩合剂的二异丙基碳二酰亚胺、以及缩合剂的摩尔数的0.01倍摩尔量的作为反应促进剂的二甲氨基吡啶,在温度50℃下搅拌24小时而进行反应,制作粘合剂溶液。

[0185] 其后,将乙酸乙酯蒸馏除去,由此以固体形式获得在具有羟基的聚乙烯醇缩醛系树脂中导入有巯基乙酸的合成例3的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物。

[0186] 针对所获得的合成例3的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物,进行基于FT-IR、¹H-NMR的

分析,结果确认到酯键,可以确认反应的进行。

[0187] 然后,将合成例1~3的树脂衍生物组合,合成实施例15和16各自的共聚物。

[0188] [实施例15]

[0189] (导入有烯丙醇的纤维素衍生物与导入有甲基丙烯酸酐的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物的共聚物的合成)

[0190] 将合成例1的导入有烯丙醇的纤维素衍生物5质量份、以及作为其他种类的树脂的合成例2的导入有甲基丙烯酸酐的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物5质量份进行减压干燥,向其中添加90质量份的二氢乙酸松油酯,在氮气环境下,在50℃下使其溶解。然后,向该溶液中添加作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.05质量份,在80℃下进行5小时反应,制作含有合成例1的导入有烯丙醇的纤维素衍生物与合成例2的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物的共聚物的粘合剂溶液。

[0191] 为了分析所获得的共聚物,将粘合剂溶液注入甲醇中,使粘合剂析出,进行减压干燥而以固体形式获得共聚物。

[0192] 针对所获得的共聚物,进行基于FT-IR、¹H-NMR的分析,结果可以确认烯丙基和乙烯基的消失,在基于GPC的分析中,由大于原材料树脂的数均分子量可以确认反应的进行。

[0193] [实施例16]

[0194] (导入有烯丙醇的纤维素衍生物与导入有巯基乙酸的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物的共聚物的合成)

[0195] 将其他种类的树脂变更为合成例3的导入有巯基乙酸的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物,除此以外,在与实施例15同样的条件下进行反应,制作含有共聚物的粘合剂溶液,由该粘合剂溶液获得合成例1的导入有烯丙醇的纤维素衍生物与合成例3的聚乙烯醇缩醛系树脂衍生物的共聚物。

[0196] 针对所获得的共聚物,进行基于FT-IR、¹H-NMR的分析,结果可以确认烯丙基的消失,在基于GPC的分析中,由大于原材料树脂的数均分子量可以确认反应的进行。

[0197] [实施例17]

[0198] (在具有单末端羧基的纤维素衍生物中导入有来自其他种类的低分子的末端官能团的粘合剂树脂的制作)

[0199] 将作为具有单末端羧基的纤维素衍生物的第4单末端羧基化乙基纤维素10质量份进行减压干燥,添加乙酸乙酯90质量份,在氮气环境下,在50℃下使其溶解。在所获得的溶液中添加第4单末端羧基化乙基纤维素的摩尔数的5倍摩尔量的乙醇、5倍摩尔量的作为缩合剂的二异丙基碳二酰亚胺、缩合剂的摩尔数的0.01倍的摩尔量的作为反应促进剂的二甲氨基吡啶,在温度50℃下搅拌24小时而进行反应,制作粘合剂溶液。

[0200] 其后,将乙酸乙酯和乙醇蒸馏除去,由此以固体形式获得在具有单末端羧基的纤维素衍生物中导入有末端官能团的粘合剂树脂。

[0201] 针对所获得的粘合剂树脂,进行基于FT-IR、¹H-NMR的分析,结果可确认酯键的生成,在基于GPC的分析中,由大于原材料树脂的数均分子量可以确认反应的进行。

[0202] 其后,为了制作导电性糊剂,将所获得的粘合剂树脂10质量份溶解于二氢乙酸松油酯90质量份中,制作粘合剂溶液。

[0203] [导电性糊剂的制作]

[0204] 将BET径177nm(SSA(比表面积)= $3.8\text{m}^2/\text{g}$)的镍粉末44.0质量份、BET径13nm(SSA= $77\text{m}^2/\text{g}$)的以钛酸钡为主成分的陶瓷粉末2.9质量份、聚羧酸系高分子分散剂0.7质量份、上述实施例和比较例中分别获得的粘合剂溶液21.2质量份、以及二氢萘品醇乙酸酯31.2质量份进行混合,利用三辊磨机进行分散处理,制作导电性糊剂。

[0205] 需要说明的是,分散方法并不限定于上述方法,可以应用辊磨机、球磨机、珠磨机、高压分散等各种方法。

[0206] [糊剂中的树脂成分的评价]

[0207] 将包含实施例1的粘合剂溶液且以上述方式制作的导电性糊剂用离心分离机(日立工机制“CS100FNX”、转速29000rpm、20分钟)进行处理,使镍粒子和陶瓷粒子沉淀,分离取得上清液。通过GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱法)分离取得高分子成分后,用HPLC(高效液相色谱仪)对该高分子成分进行处理,结果确认到在相当于乙基纤维素的峰与相当于PVB(聚乙烯醇缩丁醛)的峰之间也存在峰。由此可知共聚物的合成已成功。

[0208] 另外,将通过GPC分离取得的高分子成分进行干燥,将所得的上清液干燥固体成分进行TMS(三甲基硅烷基)化,进行NMR测定,结果未确认到来自羧基的 ^1H -NMR的峰。

[0209] 另外,使上述干燥所得的上清液干燥固体成分在水-甲醇混合溶剂中与氢氧化钠反应,进行加热水解。通过GPC分离取得高分子成分后,用HPLC从该高分子成分分离取得纤维素系树脂,将使其干燥而得的干燥固体成分进行TMS化,进行NMR测定,结果确认到来自羧基的 ^1H -NMR的峰。

[0210] 由此,确认到由第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂合成的实施例1的粘合剂存在于糊剂中。另外,确认到由第1单末端羧基化乙基纤维素与聚乙烯醇缩醛系树脂合成的实施例1的粘合剂在糊剂中未变质。

[0211] [电极涂膜的平滑性评价]

[0212] 针对所制作的导电性糊剂,进行以下操作,评价电极涂膜的平滑性。

[0213] 将作为试样的导电性糊剂用 $9\mu\text{m}$ 的刮刀涂布于玻璃基板上,使用Lasertec株式会社制造的混合激光显微镜(OPTELICS),对加热干燥后的电极涂膜的平滑性进行评价。用该混合激光显微镜的测定条件设为:测定模式:表面形状;倍率:50倍;高度方向的分辨率: $0.04\mu\text{m}$;测定面积: 1.44mm^2 。

[0214] 在纤维素衍生物与其他种类的树脂的相容性较低的情况下,在形成凝聚物且交联度较高的情况下,生成凝胶化物。然而,估计这些产物并非主成分,且生成频率较低。因此,求出电极涂膜中作为 S_p (最大峰高的面内分布)与 S_v (最大谷深的面内分布)的和的 S_z (最大高度的面内分布)值。关于平滑性,针对16处测定后的平均值,按照以下的评价基准进行评价。

[0215] ◎: S_z 值小于 $1.80\mu\text{m}$ 。

[0216] ○: S_z 值为 1.80 以上且小于 $1.90\mu\text{m}$ 。

[0217] ×: S_z 值为 $1.90\mu\text{m}$ 以上。

[0218] 实施例和比较例的共聚物的数均分子量 M_n 、以及平滑性评价结果汇总示于表3中。

[0219] [表3]

[0220] 表3

[0221]

	单末端具有羧基的纤维素类	其种类的脂类	其他种类的脂类	比例纤维素：其他类树脂	键合部	1 键合部	2 键合部	数均分子量 Mn 纤维素/其他类的树脂	合成物均分子量 Mn	最大的内布 Sz/ μm	平滑性
实施例 1	CC1	BL-S	OH	50:50	酯键	-	-	13000/27000	32000	1.66	◎
实施例 2	CC2	BH-S	OH	50:50	酯键	-	-	88000/63000	94000	1.76	◎
实施例 3	CC1	BH-S	OH	50:50	酯键	-	-	13000/63000	82000	1.72	◎
实施例 4	CC2	BL-S	OH	50:50	酯键	-	-	88000/27000	96000	1.74	◎
实施例 5	CC1	丙烯酸树脂	OH	50:50	酯键	-	-	13000/21000	23000	1.64	◎
实施例 6	CC1	聚碳酸酯	OH	50:50	酯键	-	-	13000/24000	26000	1.76	◎
实施例 7	CC1	聚氨酯	OH	50:50	酯键	-	-	13000/24000	27000	1.70	◎
实施例 8	CC1	聚氨酯	NH ₂	50:50	酰胺键	-	-	13000/26000	29000	1.72	◎
实施例 9	CC1	聚醚	OH	50:50	酯键	-	-	13000/10000	14000	1.68	◎
实施例 10	CC2	聚酯	OH	50:50	酯键	-	-	88000/45000	96000	1.74	◎
实施例 11	CC1	BL-S	OH	60:40	酯键	-	-	13000/27000	34000	1.72	◎
实施例 12	CC1	BL-S	OH	80:20	酯键	-	-	13000/27000	38000	1.84	○
实施例 13	CC1	BL-S	OH	40:60	酯键	-	-	13000/27000	30000	1.70	◎
实施例 14	CC1	BL-S	OH	20:80	酯键	-	-	13000/27000	28000	1.82	○
实施例 15	CC1	BL-S	OH	50:50	酯键	烷基	酯键	13000/27000	35000	1.86	○
实施例 16	CC1	BL-S	OH	50:50	酯键	硫醚基	酯键	13000/27000	34000	1.68	◎
实施例 17	CC2	乙醇	OH	-	酯键	-	-	88000/-	89000	1.55	◎
比较例 1	CC1	BL-S	OH	50:50	-	-	-	13000/27000	-	1.96	×
比较例 2	CC2	BH-S	OH	50:50	-	-	-	88000/63000	-	2.02	×
比较例 3	CC1	BH-S	OH	50:50	-	-	-	13000/63000	-	1.98	×
比较例 4	CC2	BL-S	OH	50:50	-	-	-	88000/27000	-	2.00	×
比较例 5	CC1	丙烯酸树脂	OH	50:50	-	-	-	13000/21000	-	1.94	×
比较例 6	CC1	聚碳酸酯	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	2.00	×
比较例 7	CC1	聚氨酯	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	1.98	×
比较例 8	CC1	聚氨酯	NH ₂	50:50	-	-	-	13000/26000	-	2.04	×
比较例 9	CC1	聚醚	OH	50:50	-	-	-	13000/10000	-	1.96	×
比较例 10	CC2	聚酯	OH	50:50	-	-	-	88000/45000	-	1.98	×

[0222] 根据表3的实施例1~16的结果,可确认到通过使导电性糊剂包含纤维素系树脂的分子链的单末端的羧基与其他种类的树脂结合而成的粘合剂,使得纤维素系树脂与其他种类的树脂的相容性提高,且无损涂膜的平滑性。另外,例如即使使用烷基纤维素作为纤维素系树脂、使用具有羟基或氨基的聚乙烯醇缩醛系树脂、丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚氨酯系树脂、聚醚系树脂和聚酯系树脂的任一者作为其他种类的树脂也可获得该效果,另外,在纤维素系树脂与其他种类的树脂的含有比例以质量换算计为80:20~20:80的范围内可确实地获得该效果。

[0223] 根据表3的实施例17,可以确认到通过使导电性糊剂包含分子链的单末端的官能团具有酯基的纤维素系树脂,从而无损涂膜的平滑性。

[0224] 以上,说明了关于包含镍粒子作为金属粒子的导电性糊剂的实施例,但可知只要

是通过与镍粒子的组合能够形成平滑涂膜的粘合剂,则不论与铜粒子等其他金属粒子的组合,或者与 BaTiO_3 粒子等陶瓷粒子的组合,均可获得同样的效果。因此,可知电子部件用糊剂所含的无机物粒子可以是任意无机物粒子。

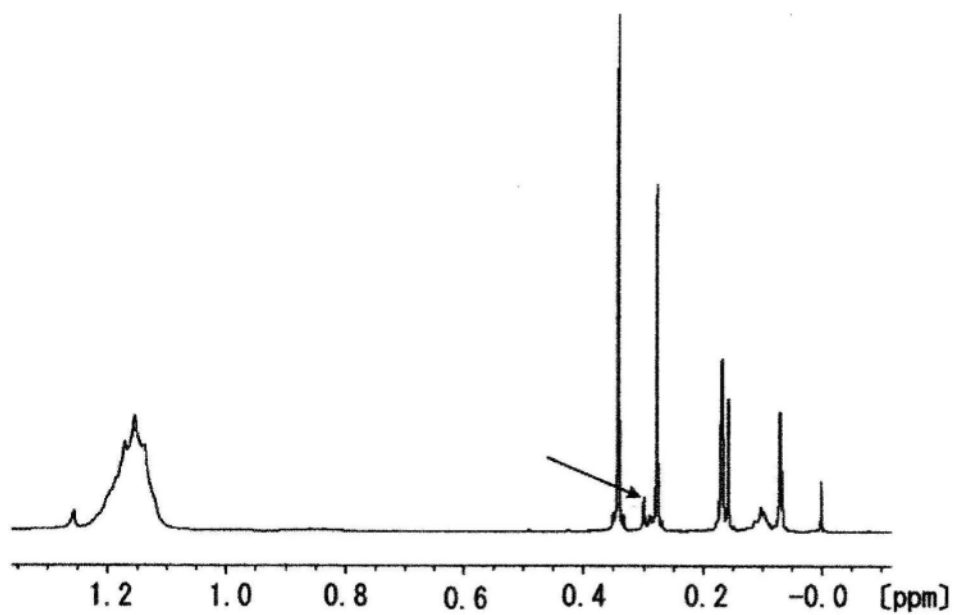


图1

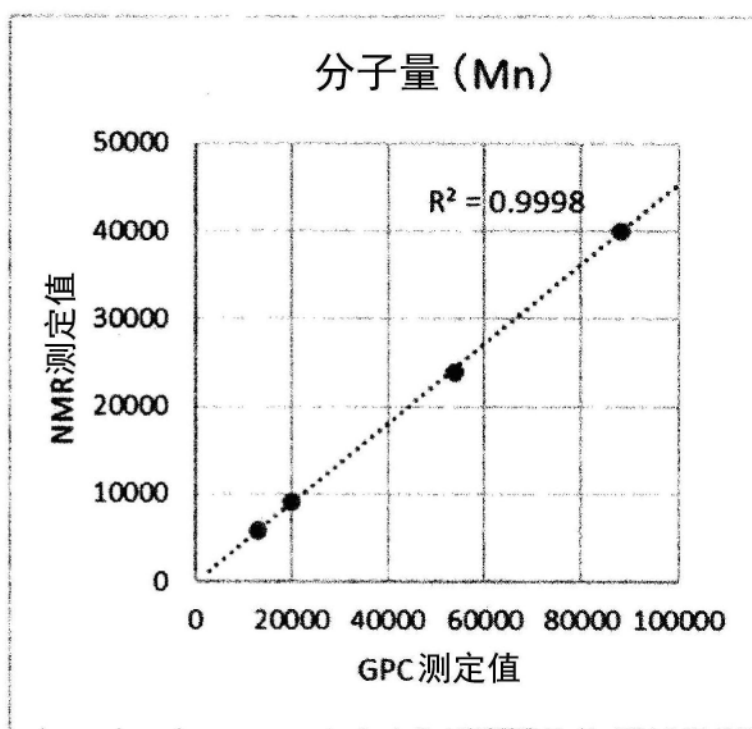


图2