(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
2023年6月8日(08.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/100504 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01) *C08L 1/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/038493

(22) 国際出願日： 2022年10月15日(15.10.2022)

(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 2021-195052 2021年12月1日(01.12.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

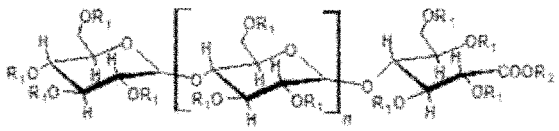
(72) 発明者: 青木一良 (**AOKI, Kazuyoshi**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 鶴明大 (**TSURU, Akihiro**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 小柴 雅昭 (**KOSHIBA, Masaaki**); 〒6310024 奈良県奈良市百楽園三丁目１３番８号 小柴特許事務所 Nara (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,

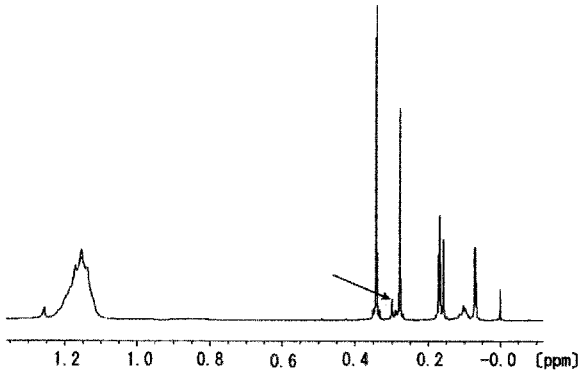
(54) **Title:** PASTE FOR ELECTRONIC COMPONENTS

(54) 発明の名称： 電子部品用ペースト



【化１】

［図1］



(57) **Abstract:** The present invention provides a paste for electronic components, the paste containing a binder that has the characteristics of a cellulose resin and the characteristics of a terminal functional group derived from a resin of another kind or a low-molecular weight material of another kind at the same time with good compatibility, and the paste enabling the achievement of a smooth coating film. The present invention relates to a paste for electronic components, the paste containing inorganic particles, a dispersant, a binder and an organic solvent. With respect to this paste for electronic

WO 2023/100504 A1

［続葉有］

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, 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, 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))

components, the binder contains, for example, at least a copolymer which is represented by general formula 1, wherein a first binding site at one end of the molecular chain of a cellulose resin is bonded to a resin of another kind or a low-molecular weight material of another kind by an ester bond or an amide bond.

(57) 要約:バインダーがセルロース系樹脂の特性と別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の特性とを合わせ持ちながら、両者の相溶性が良好で、平滑な塗膜を得ることができる、電子部品用ペーストを提供する。この発明は、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに向けられるものであって、上記バインダーは、たとえば、セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第1の結合部がエステル結合またはアミド結合で別種の樹脂または別種の低分子と繋がっている下記化1の一般式で表わされる共重合体を少なくとも含む。

明　細　書

発明の名称 ： 電子部品用ペースト

技術分野

[0001] この発明は、電子部品を製造する際に用いられる、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに関するもので、特に、バインダーの改良に関するものである。

背景技術

[0002] たとえば積層セラミックコンデンサの高容量化および小型化に伴い、誘電体シートおよび内部電極層の多層化および薄層化が求められている。加えて、誘電体層と内部電極層との接着性が良好であること、内部電極層の印刷性が良好であること、内部電極層の強度が高いこと、などが要求されている。

[0003] 従来、内部電極層の形成に用いられる導電性ペーストは、バインダーとして、セルロース系樹脂が用いられてきたが、セルロース系樹脂は、誘電体シートにおいてバインダーとして通常用いられるアセタール系樹脂との接着性不足により、層間剥離が生じることがあるという問題があった。

[0004] そこで、たとえば特許第５２９９９０４号公報（特許文献１）に記載されるように、導電性ペーストに用いるバインダーとして、セルロース系樹脂とアセタール系樹脂とをブレンドさせることで、誘電体層と内部電極層との接着性を向上させたり、たとえば特許第５２２４７２２号公報（特許文献２）に記載されるように、セルロース系樹脂とアセタール系樹脂とのブレンドにより、誘電体層と内部電極層との接着性向上の効果を維持しつつ、さらにセルロース系樹脂とアセタール系樹脂との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させたりする技術が提案されている。

[0005] しかし、特許文献１および２に記載されるような樹脂のブレンドでは、相溶性が比較的低い。そのため、たとえば国際公開第２０１５／１０７８１１号（特許文献３）に記載の技術では、セルロース系樹脂とアセタール系樹脂の保有する水酸基を用いて、ジカルボン酸含有結合剤で架橋させたバインダ

ーを用いて、接着性と相溶性の向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第５２９９９０４号公報

特許文献2：特許第５２２４７２２号公報

特許文献3：国際公開第２０１５／１０７８１１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般に、水酸基を多く保有する多糖類溶液は、多糖類の濃度の増大に伴って粘度が上昇し、ゲル化する。液体中の多糖類濃度が高くなると、多糖類分子が絡まりあい、部分的に結合することで、その部分を基点として網目状ネットワークを構築し、溶液全体がゲルになるといわれている。

[0008] 特許文献３では、セルロース系樹脂の中で水酸基として残っている反応性の低いところを、アセタール系樹脂より低分子量の結合剤を用いて、アセタール系樹脂と反応しやすくする工夫などして、セルロース系樹脂とアセタール系樹脂とを結合させている。

[0009] しかし、これにより、セルロース系樹脂同士の架橋物やアセタール系樹脂同士の架橋物も生成しやすくなってしまう。その際、網目構造を持った架橋物ができてしまい、時には巨大な環状体の構造を持つ架橋物ができてしまう可能性がある。特にセルロース系樹脂だけで構成される架橋物は、上記の例のようにゲル化に繋がり、電子部品用ペースト中に局所的に存在すると、内部電極層等の塗膜の平滑性が損なわれてしまう。

[0010] 高分子の接着現象には、高分子主鎖と側鎖の分子構造の影響が大きいが、次に影響が大きい要素として高分子末端の分子構造があると推測している。なぜなら、高分子はその分子サイズが非常に大きく高分子同士での絡み合いもあるため、接着過程において高分子全体が移動することは困難であり、特に時間や温度の制約のある接着初期過程では、移動の自由度が比較的高い高

分子末端の分子構造が接着に寄与すると考えられるからである。したがって、誘電体シートへの接着力向上のためセルロース系樹脂に別種樹脂を結合するという方法以外にも、セルロース系樹脂末端に接着力向上に寄与する低分子の水素結合、配位結合、双極子相互作用、酸塩基相互作用などが可能な末端官能基を導入する方法も有効であると考えられる。

[0011] そこで、この発明の目的は、バインダーがセルロース系樹脂の特性と別種の樹脂もしくは別種の低分子由来の末端官能基の特性とを合わせ持ちながら、両者の相溶性が良好で、平滑な塗膜を得ることができる、電子部品用ペーストを提供しようとすることである。

課題を解決するための手段

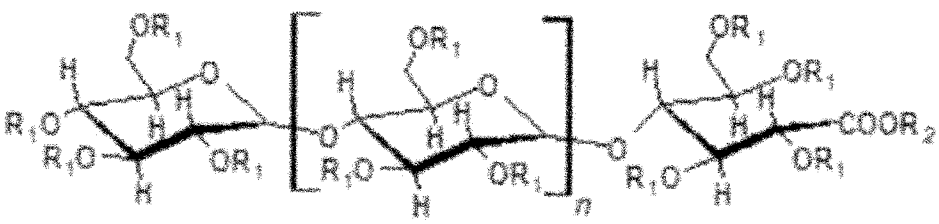
[0012] この発明は、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに向けられるものであって、上記バインダーは、

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

（Ｂ）セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第１の結合部がエステル結合またはアミド結合で、結合剤（R_3）を介して第２の結合部（Ｘ）と別種の樹脂とが繋がっている下記化３の一般式もしくは下記化４の一般式で表わされる共重合体、

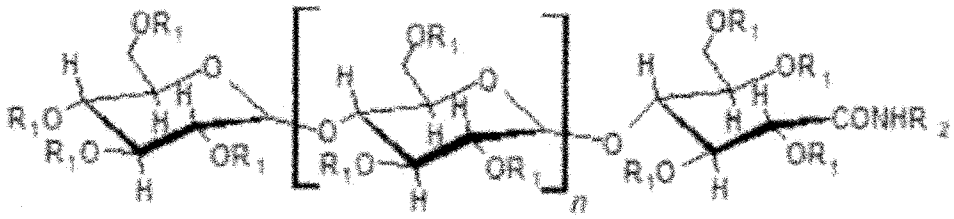
を少なくとも含むことを特徴としている。

[0013] [化1]



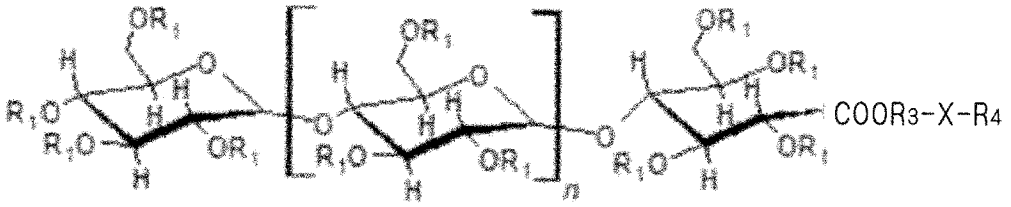
[0014]

[化2]

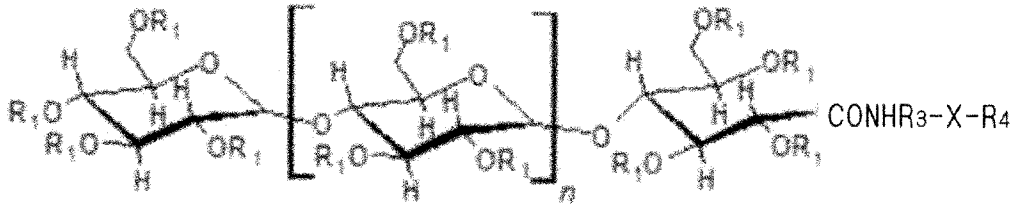


[0015] 式中、R_1は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、R_2は別種の樹脂またはアルキル基を示す。

[0016] [化3]



[0017] [化4]



[0018] 式中、R_1は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、R_4は別種の樹脂を示し、R_3はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤を示し、Xはエステル結合またはアミド結合を示す。

発明の効果

[0019] この発明に係る電子部品用ペーストによれば、そこに含まれるバインダーが、セルロース系樹脂の特性と別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の特性とを合わせ持ちながら、セルロース系樹脂と別種の樹脂または別種の低分子との間で良好な相溶性を実現することができる。また、バインダーにおいて、ゲル化に繋がる樹脂ができにくいため、塗膜の平滑性が損なわれない電子部品用ペーストを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]エチルセルロース誘導体化物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す図である。

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

発明を実施するための形態

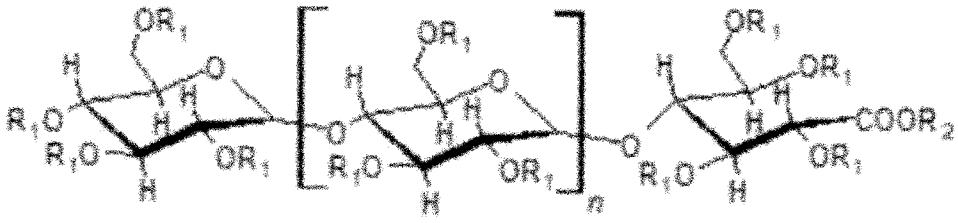
[0021] この発明に係る電子部品用ペーストは、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む。バインダーは、

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

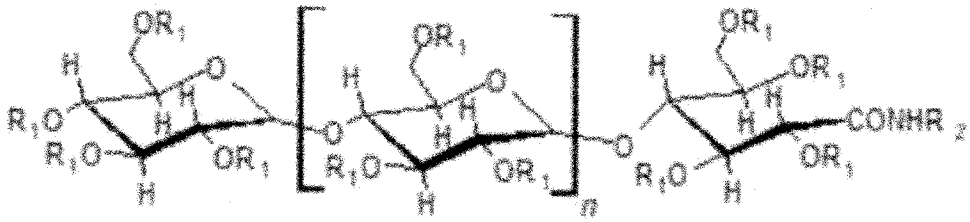
（Ｂ）セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第１の結合部がエステル結合またはアミド結合で、結合剤（R_3）を介して第２の結合部（Ｘ）と別種の樹脂とが繋がっている下記化７の一般式もしくは下記化８の一般式で表わされる共重合体、

を少なくとも含む。

[0022] [化5]



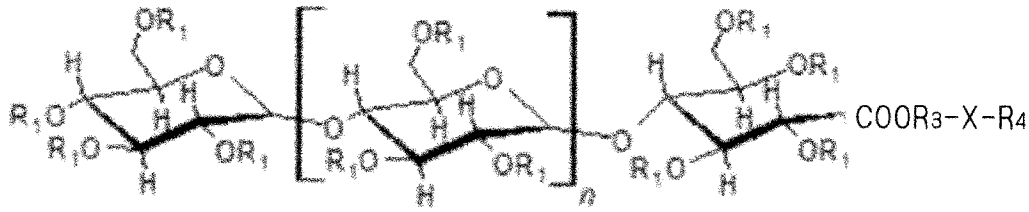
[0023] [化6]



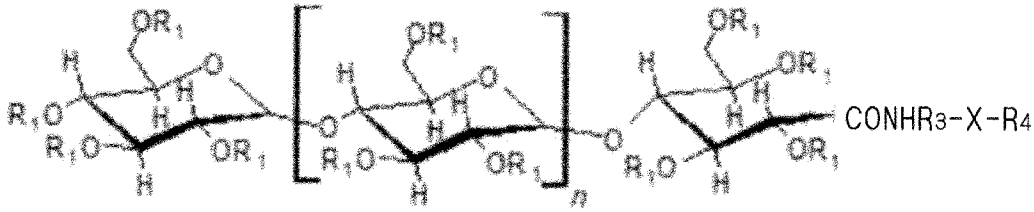
[0024] 式中、R_1は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し

、R_2は別種の樹脂またはアルキル基を示す。R_2となるアルキル基は、炭素数が１～４個であることが好ましい。

[0025] [化7]



[0026] [化8]



[0027] 式中、R_1は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、R_4は別種の樹脂を示し、R_3はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤を示し、Ｘはエステル結合またはアミド結合を示す。

[0028] 上述したバインダーに含まれるセルロース系樹脂と別種の樹脂または別種の低分子との結合方法は、一般的によく使用されるエステル結合またはアミド結合反応によるものでよいため、別種の樹脂または別種の低分子に水酸基またはアミノ基を有していればよく、材料の選択範囲が広い。

[0029] したがって、セルロース系樹脂の保有する粘度発現性、弾性特性、印刷性等の特性に加えて、別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の持つ特性（たとえば、粘性特性、別種の樹脂を含むシートバインダーとの接着性等）を付与したい場合に、セルロース系樹脂を、上述の合成法で別種の樹脂または別種の低分子と結合すれば、セルロース系樹脂の特性に別種の樹脂または別種の低分子由来の末端官能基の特性が加わったバインダーを得ることが可能となる。

[0030] また、この発明で別種の樹脂を結合させる場合は、セルロース系樹脂と別

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

[0031] この発明で別種の低分子由来の末端官能基としてエステル基やアミド基を導入する場合は、セルロース系樹脂と誘電体シートにおいてバインダーとして通常用いられるアセタール系樹脂との水素結合により接着性を向上させることができる。加えて、粉体への吸着といった特異な挙動を示さないため、ペースト塗膜の平滑性にも優れる。

[0032] 上記（Ｂ）の態様において、結合剤（R_3）はアルキルまたはスルフィドを含有する結合剤であるが、ビニル基やアリル基を導入し、ラジカルによる結合反応を行う場合を除いて、別種の樹脂同士の結合体を発生しない。したがって、ビニル基やアリル基導入の結合剤を使わないことが好ましい。

[0033] この発明で別種の樹脂を結合させる場合は、後述する実験例で示された好適な条件を選ぶことにより、セルロース系樹脂同士でゲル化が起こりやすいセルロース系樹脂と別種の樹脂との配合比率や、上記（Ｂ）の結合剤（R_3）を用いる反応条件であっても、グラフト構造しかできず、ゲル化に繋がる樹脂ができにくく、よって、塗膜の平滑性が損なわれにくくすることができる。

[0034] セルロース系樹脂は、分子鎖の片末端にカルボキシル基を有するセルロースエーテルであることが好ましい。後述する合成反応スキームを考慮すると、セルロース系樹脂として、分子鎖の片末端にカルボキシル基を有するセルロースエーテルを得ることがより現実的にあるからである。

[0035] 上記セルロースエーテルは、好ましくは、アルキルセルロースである。

[0036] 別種の樹脂および別種の低分子由来の末端官能基は、たとえば、セルロース系樹脂にない特性を補ったり、セルロース系樹脂の特性を強化したりするためのものである。

[0037] 別種の樹脂としては、特に限定されるものではなく、たとえば、水酸基またはアミノ基を有する、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものが適用される。

[0038] 別種の低分子由来の末端官能基としては、比較的水素結合に有利で接着力向上を図ることができるエステル基またはアミド基が適用される。

[0039] セルロース系樹脂と別種の樹脂との含有比率は、好ましくは、質量換算で８０：２０～２０：８０の範囲であり、より好ましくは、質量換算で６０：４０～４０：６０の範囲である。このような比率に選ぶことにより、セルロース系樹脂と別種の樹脂との両方の樹脂の性能を確実に発揮させることができる。

[0040] 分散剤は、一般的な低分子の片末端吸着分散剤や、くし形の高分子分散剤など、特に限定されるものではないが、特に、ポリカルボン酸系分散剤であることが好ましい。

[0041] この発明に係る電子部品用ペーストに含まれる無機物粒子は、好ましくは、セラミック粒子および金属粒子の少なくとも一方を含む。たとえば積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を形成するためのペーストは、少なくともセラミック粒子を含み、内部電極層を形成するためのペーストは、少なくとも金属粒子を含む。上述のセラミック粒子は、たとえば、Ｂａ、Ｔｉ、Ｃａ、ＺｒおよびＳｒから選ばれる少なくとも１つの元素を含む。上述の金属粒子は、たとえば、Ｃｕ、Ｎｉ、ＡｕおよびＡｇから選ばれる少なくとも１つの金属を含む。

[0042] 《実験例》

この実験例では、電子部品用ペーストとして、積層セラミックコンデンサの内部電極層を得るための導電性ペーストを対象とし、種々のバインダーを含む２６種の試料に係る導電性ペーストを作製した。

[0043] この実験例で作製した２６種の試料の詳細が後掲の表３に示されているが

、これら試料のうち、「実施例」はセルロース系樹脂と別種の樹脂とが結合しているバインダーを含むもの、「比較例」はセルロース系樹脂と別種の樹脂との単なるブレンドであるバインダーを含むものである。

[0044] 以下のとおり、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体を合成した。ここでは、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体の合成方法としては、セルロース誘導体の一種であり電子部品用ペーストなどで広く用いられているエチルセルロースでの合成方法を採用した。なお、合成方法は以下に示す方法に特に限定されるものではない。

[0045] （１）セルロースの還元末端の酸化反応による片末端カルボキシル化セルロースの生成

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

[0046] なお、セルロース還元末端や開環した糖のホルミル基の酸化反応は種々の方法が公知となっている。

[0047] （２）水酸化ナトリウムによる脱プロトン化反応

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

[0048] （３）エチルクロライドによるエトキシ化（エーテル化）反応とエチルエステル化反応

０．５ＭＰａの圧力釜内でアルカリセルロースとエチルクロライドとを１１０℃で１２時間撹拌して、ヒドロキシ基が－ＯＥｔで、片末端が－ＣＯＯＮａまたは－ＣＯＯＨまたは－ＣＯＯＥｔになったエチルセルロースを得た

。なお、このときに得られるセルロースのモノマーユニットの３つのＯＨ基に対するエトキシ化の置換度（ＤＳ）は２．４６～２．５８（エトキシ化度４８．０～４９．５質量％）の範囲になるように水酸化ナトリウム添加量とエチルクロライド添加量とを調整した。

[0049] なお、この合成ではエステル化反応よりもエーテル化反応の方が進むため、－ＣＯＯＥｔにエステル化されたものは少ない。

[0050] （４）エステルの加水分解反応

片末端が－ＣＯＯＥｔになったエチルセルロースの－ＣＯＯＥｔを加水分解で－ＣＯＯＨにする反応を進め、ヒドロキシ基が－ＯＥｔ（置換度２．５）で片末端が－ＣＯＯＮａ（カルボン酸塩）または－ＣＯＯＨ（カルボキシル基）になったエチルセルロースを得た。

[0051] 加水分解反応条件は種々あるが、アルコール溶媒中に水を添加し、加熱するなどでも反応は進む。効率的に反応をするため、触媒を添加するのもよい。なお、エチルクロライドを用いたエーテル化反応時にはエステル化が進みにくいため、この工程を実施しなくても、多くが片末端－ＣＯＯＮａ（カルボン酸塩）または－ＣＯＯＨ（カルボキシル基）になったエチルセルロースを得ることができる。

[0052] （５）洗浄と乾燥

熱水洗浄で塩や副生成物を除いたのちに、減圧乾燥をして、片末端－ＣＯＯＮａ（カルボン酸塩）または－ＣＯＯＨ（カルボキシル基）に、もう一方の片末端が－ＯＥｔ（エーテル）となった、エトキシ化の置換度２．５の片末端カルボキシル化エチルセルロースの固体を得た。最初に使用するセルロースの数平均分子量を１万～１０万の範囲で調整することで、数平均分子量Ｍｎが１３０００の第１の片末端カルボキシル化エチルセルロース（表３では「ＣＣ１」と表示）、数平均分子量Ｍｎが２００００の第２の片末端カルボキシル化エチルセルロース、数平均分子量Ｍｎが５４０００の第３の片末端カルボキシル化エチルセルロース、および数平均分子量Ｍｎが８８０００の第４の片末端カルボキシル化エチルセルロース（表３では「ＣＣ４」と表

示）というように、４種類の片末端カルボキシル化エチルセルロースを作ることができた。

[0053] なお、数平均分子量は、標準ポリマーとしてポリスチレン、溶離液としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定を実施して求めた。

[0054] （６）片末端カルボキシル化エチルセルロース中のカルボキシル基の定量

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

[0055] ＴＭＳ誘導体化法は、エチルセルロースのカルボキシル基に含まれている水酸基のＨをトリメチルシリル基（Ｓｉ（CH_3）$_3$）に置換する方法である。この誘導体化により、カルボキシル基中の水素数が１Ｈから９Ｈになるため、^{1}Ｈ－ＮＭＲでの検出感度が９倍となる。

[0056] 誘導体化物は、脱水処理したクロロホルム溶媒に、エチルセルロースと誘導体化試薬（ＢＳＴＦＡ）とを加えて７０℃で１時間加熱することで得られる。誘導体化試薬はエチルセルロースの水酸基とカルボキシル基の両方に作用するため、加える試薬量はエチルセルロースの水酸基と末端カルボキシル基のモル数の約１．５倍モル量とした。なお、試薬量を１．５倍モル量超加えても、ＴＭＳ化した水酸基やカルボキシル基の定量値に変化が無いことを確認した。反応後の溶液を室温に戻して真空乾燥した後、ＧＰＣ分取を実施することで溶媒と未反応の誘導体化試薬とを除去した誘導体化物の乾固物を得た。この乾固物をＮＭＲ測定用の溶媒である重クロロホルムに再溶解して^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を実施した。エチルセルロース誘導体化物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。

[0057] エチルセルロース誘導体化物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、図１に矢印で指した０．３ｐｐｍにカルボキシル基の誘導体化に由来するピークが検出される。^{1}Ｈ－ＮＭＲで観測されるセルロース骨格、エトキシ基、カルボキ

シル基、水酸基のピーク面積比からそれぞれのモル比を計算することで、エチルセルロース中のカルボキシル基の濃度を求めた。表１に、カルボキシル基の定量結果と、対応する試料の平均分子量とを示す。なお、ＧＰＣはＴＨＦ溶媒下で測定し、数平均分子量はポリスチレン換算で求めた。

[0058] [表1]

表１

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

[0059] エチルセルロース中のカルボキシル基は分子量が大きいほど少なくなっており、カルボキシル基が分子量に依存する部位に存在していることを示唆している。高分子の末端濃度は１本の分子鎖の分子量が大きいほど低くなることから、定量したカルボキシル基は末端に存在していると考えられる。そして、サンプルの合成反応スキームの面から、ＮＭＲで分析したカルボキシル基は片末端に存在すると判断できる。

[0060] さらに、ＮＭＲで定量したカルボキシル基がエチルセルロースの片側の末端に存在すると仮定して、エチルセルロースの繰り返し数を求めることでエチルセルロースの分子量を算出した。表２にＮＭＲで求めた平均分子量とＧＰＣで求めた平均分子量とを示す。

[0061]

[表2]

表２

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

[0062] ＧＰＣで求めた平均分子量がポリスチレン換算であることから、ＮＭＲで求めた平均分子量は、ＧＰＣで求めた平均分子量と絶対値が一致していない。一方で、図２に示すように、分子量の異なる試料に対して両手法で求めた分子量の値を比較すると高い相関を示した。これはカルボキシル基がエチルセルロースの片末端に存在することを示す結果であり、ＮＭＲでは片末端に存在するカルボキシル基を定量したと言える。

[0063] 次に、上述のようにして得られた片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体（第１ないし第４の片末端カルボキシル化エチルセルロースの各々）と別種の樹脂とが繋がっている、表３に示した実施例１～１４の各々に係る共重合体を合成した。

[0064] ［実施例１］

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

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第１の片末端カルボキシル化エチルセルロースを５質量部と、別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「ＢＬ－Ｓ」、数平均分子量Ｍｎ＝２７０００）を５質量部と、を減圧乾燥させ、酢酸エチルを９０質量部加えて、窒素雰囲気下、５０℃で溶解させた。得られた溶液に、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、第１の片末端カルボキシル化エチルセルロースのモル数の１．１倍モル量、反応促進剤としてジメチル

アミノピリジンを縮合剤のモル数の０．０１倍モル量添加し、温度５０℃で２４時間撹拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリビニルアセタール系樹脂とのエステル結合による共重合体を得た。

[0065] 得られた共重合体について、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光法）、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、エステル結合の生成を確認でき、ＧＰＣによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

[0066] その後、導電性ペースト作製のため、得られた共重合体１０質量部をジヒドロターピニルアセテート９０質量部に溶解して、バインダー溶液を作製した。

[0067] ［実施例２］

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

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

[0068] ［実施例３］

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

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

を含むバインダー溶液を作製した。

[0069] ［実施例４］

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

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

[0070] ［実施例５］

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

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

[0071] ［実施例６］

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

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

[0072] ［実施例７］

（第１の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリウレタン系樹脂との

共重合体の合成）

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

[0073] ［実施例８］

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

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

[0074] ［実施例９］

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

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリエーテル系樹脂（ｍＰＥＧ、数平均

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

[0075] ［実施例１０］

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

別種の樹脂を、水酸基を保有する脂肪族ポリエステル系樹脂（ポリカプロラクトン、数平均分子量Ｍｎ＝４５０００）に変更した以外は、実施例２と同様の条件で反応させ、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体とポリエステル系樹脂とのエステル結合による共重合体を含むバインダー溶液を作製した。

[0076] 以下の実施例１１～１４は、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体と別種の樹脂との含有比率を５０：５０とは異なるいくつかの比率に変更したものである。

[0077] ［実施例１１］

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

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

[0078] ［実施例１２］

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

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第１の片末端カ

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

[0079] ［実施例１３］

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

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

[0080] ［実施例１４］

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

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

[0081] 次に、比較例１～１０として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体と別種の樹脂とが単に混合されたバインダー溶液を得た。なお、比較

例１～１０は、それぞれ、実施例１～１０と別種の樹脂が共通している。

[0082] ［比較例１］

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

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

[0083] ［比較例２］

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

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

[0084] ［比較例３］

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

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

[0085] ［比較例４］

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

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

ンダー溶液を作製した。

[0086] ［比較例５］

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

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

[0087] ［比較例６］

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

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

[0088] ［比較例７］

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

別種の樹脂を、水酸基を保有するポリウレタン系樹脂（ポリエステルポリオールＰＭＰＡ（ポリ（３－メチル１，５－ペンタンジ オールアジペート）ジオール）とポリエーテルポリオールＰＰＧ（ポリ（プロピレングリコール）ジオール）とジイソシアネートＩＰＤＩ（イソホロンジイソシアネート）からなるプレポリマーに、鎖伸長剤としてＩＰＤＩ（イソホロンジアミン）、ＤＥＴＡ（ジエチレントリアミン）、停止剤としてエタノールアミンを添加、数平均分子量Ｍｎ＝２４０００）に変更した以外は、比較例１と同様の条件でバインダー溶液を作製した。

[0089] ［比較例８］

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

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

[0090] ［比較例９］

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

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

[0091] ［比較例１０］

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

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

[0092] 以下の合成例１～３は、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体と別種の樹脂とが結合剤を介して繋がっている共重合体である。

[0093] ＜合成例１＞

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

第１の片末端カルボキシル化エチルセルロース１０質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル９０質量部を加えて、窒素雰囲気下、５０℃で溶解させた。得られた溶液に、アリルアルコールを０．０４５質量部、縮合剤としてジイソ

プロピルカルボジイミドを、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体のモル数の１．１倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の０．０１倍モル量添加し、温度５０℃で２４時間撹拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

[0094] その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体にアリルアルコールが導入された、合成例１に係るセルロース誘導体を作製した。

[0095] 得られた合成例１に係るセルロース誘導体について、ＦＴ－ＩＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、エステル結合、およびアリルアルコール由来のアリル基の生成が確認され、反応の進行を確認できた。

[0096] ＜合成例２＞

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

別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「ＢＬ－Ｓ」、数平均分子量Ｍｎ＝２７０００）１０質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル９０質量部を加えて、窒素雰囲気下、５０℃で溶解させた。得られた溶液に、メタクリル酸を０．０３２質量部、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、上記水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂のモル数の１．１倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の０．０１倍モル量添加し、温度５０℃で２４時間撹拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

[0097] その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂にメタクリル酸が導入された、合成例２に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体を得た。

[0098] 得られた合成例２に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体について、ＦＴ－ＩＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、エステル結合、およびメタクリル酸由来のビニル基の生成が確認され、反応の進行を確認できた。

[0099] ＜合成例３＞

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

別種の樹脂として水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「ＢＬ－Ｓ」、数平均分子量Ｍｎ＝２７０００）１０質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル９０質量部を加えて、窒素雰囲気下、５０℃で溶解させた。得られた溶液に、チオグリコール酸を０．０３４質量部、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを、上記水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂のモル数の１．１倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の０．０１倍モル量添加し、温度５０℃で２４時間撹拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

[0100] その後、酢酸エチルを留去することによって固体として、水酸基を保有するポリビニルアセタール系樹脂にチオグリコール酸が導入された、合成例３に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体を得た。

[0101] 得られた合成例３に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体について、ＦＴ－ＩＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、エステル結合が確認され、反応の進行を確認できた。

[0102] 次に、合成例１～３に係る樹脂誘導体を組み合わせて、実施例１５および１６の各々に係る共重合体を合成した。

[0103] ［実施例１５］

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

合成例１に係るアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体を５質量部と、別種の樹脂として合成例２に係るメタクリル酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体を５質量部と、を減圧乾燥させ、これにジヒドロターピニルアセテートを９０質量部加えて、窒素雰囲気下、５０℃で溶解させた。次に、この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを０．０５質量部添加して、８０℃で５時間反応を行って、合成例１に係るアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体と、合成例２に係るポリビニ

ルアセタール系樹脂誘導体と、の共重合体を含有するバインダー溶液を作製した。

[0104] 得られた共重合体の分析のため、バインダー溶液をメタノールに注ぎ、バインダーを析出、減圧乾燥させて固体として、共重合体を得た。

[0105] 得られた共重合体について、ＦＴ－ＩＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、アリル基およびビニル基の消失を確認でき、ＧＰＣによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

[0106] ［実施例１６］

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

別種の樹脂を、合成例３に係るチオグリコール酸が導入されたポリビニルアセタール系樹脂誘導体に変更した以外は、実施例１５と同様の条件で反応させ、共重合体を含有するバインダー溶液を作製し、このバインダー溶液から、合成例１に係るアリルアルコールが導入されたセルロース誘導体と、合成例３に係るポリビニルアセタール系樹脂誘導体と、の共重合体を得た。

[0107] 得られた共重合体について、ＦＴ－ＩＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、アリル基の消失を確認でき、ＧＰＣによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

[0108] ［実施例１７］

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

片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体としての第４の片末端カルボキシル化エチルセルロース１０質量部を減圧乾燥させ、酢酸エチル９０質量部を加えて、窒素雰囲気下、５０℃で溶解させた。得られた溶液に、エタノールを第４の片末端カルボキシル化エチルセルロースのモル数の５倍モル量、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを５倍モル量、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の０．０１倍のモル量添

加し、温度５０℃で２４時間撹拌して反応を行い、バインダー溶液を作製した。

[0109] その後、酢酸エチルとエタノールを留去することによって固体として、片末端カルボキシル基を有するセルロース誘導体に末端官能基が導入されたバインダー樹脂を得た。

[0110] 得られたバインダー樹脂について、ＦＴ－ＩＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析をしたところ、エステル結合の生成が確認され、ＧＰＣによる分析において、原材料樹脂の数平均分子量よりも大きいことから、反応の進行を確認できた。

[0111] その後、導電性ペースト作製のため、得られたバインダー樹脂１０質量部をジヒドロターピニルアセテート９０質量部に溶解して、バインダー溶液を作製した。

[0112] ［導電性ペーストの作製］

ＢＥＴ径１７７ｎｍ（ＳＳＡ（比表面積）＝３．８ｍ^{2}／ｇ）のニッケル粉末を４４．０質量部と、ＢＥＴ径１３ｎｍ（ＳＳＡ＝７７ｍ^{2}／ｇ）のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末を２．９質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を０．７質量部と、上記実施例および比較例でそれぞれ得られたバインダー溶液を２１．２質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを３１．２質量部と、を混合し、三本ロールミルで分散処理して、導電性ペーストを作製した。

[0113] なお、分散方法は、上記の方法に限定されるものではなく、ロールミル、ボールミル、ビーズミル、高圧分散など、種々の方法を適用できる。

[0114] ［ペースト中の樹脂成分の評価］

実施例１に係るバインダー溶液を含み、上記のようにして作製された導電性ペーストを遠心分離機（日立工機製「ＣＳ１００ＦＮＸ」、回転数２９０００ｒｐｍ、２０分間）で処理し、ニッケル粒子およびセラミック粒子を沈殿させ、上澄みを分取した。ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）にて高分子成分を分取した後に、その高分子成分をＨＰＬＣ（高速液体クロマトグ

ラフ）で処理したところ、エチルセルロース相当のピークとＰＶＢ（ポリビニルブチラール）相当のピークとの間にもピークがあることを確認した。このことから共重合体の合成に成功していることがわかった。

[0115] また、ＧＰＣにて分取した高分子成分を乾燥させた上澄み乾燥固形分をＴＭＳ（トリメチルシリル）化し、ＮＭＲ測定したところ、カルボキシル基由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲのピークが確認されなかった。

[0116] また、上記乾燥させた上澄み乾燥固形分を水－メタノール混合溶媒中で、水酸化ナトリウムと反応させ、加熱水分解を行った。ＧＰＣにて高分子成分を分取した後に、その高分子成分からセルロース系樹脂をＨＰＬＣで分取し、乾燥させた乾燥固形分をＴＭＳ化し、ＮＭＲ測定したところ、カルボキシル基由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲのピークが確認された。

[0117] これらのことから、第１の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂とから合成した、実施例１に係るバインダーがペースト中に存在することを確認した。また、第１の片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂とから合成した、実施例１に係るバインダーがペースト中で変質していないことを確認した。

[0118] ［電極塗膜の平滑性評価］

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

[0119] 試料となる導電性ペーストを、９μｍのドクターブレードでガラス基板上に塗布し、レーザーテック株式会社製のハイブリッドレーザー顕微鏡（ＯＰＴＥＬＩＣＳ）を用いて、加熱乾燥後の電極塗膜の平滑性を評価した。当該ハイブリッドレーザー顕微鏡での測定条件は、測定モード：表面形状、倍率：５０倍、高さ方向の分解能：０．０４μｍ、測定面積：１．４４ｍｍ^{2}とした。

[0120] セルロース誘導体と別種の樹脂との相溶性が低い場合、凝集物ができ、また架橋度が高い場合、ゲル化物が生成する。しかし、これらの生成物は主成分ではなく、また生成の頻度は低いと想定される。したがって、電極塗膜中

におけるＳｐ（最大山高さの面内分布）とＳｖ（最大谷深さの面内分布）の和となるＳｚ（最大高さの面内分布）値を求めた。平滑性を、１６点測定後の平均値について、以下の評価基準に従って評価した。

◎：Ｓｚ値が１．８０μｍ未満である。

○：Ｓｚ値が１．８０以上かつ１．９０μｍ未満である。

×：Ｓｚ値が１．９０μｍ以上である。

[0121] 実施例および比較例に係る共重合体の数平均分子量Ｍｎ、および平滑性評価結果が表３にまとめて示されている。

[0122]

[表3]

表3

	片末端にカルボキシル基を有するセルロース種	別種の樹脂種	別種の樹脂の官能基	比率 セルロース：別種の樹脂	第1の結合部	結合剤種	第2の結合部	数平均分子量Mn セルロース/別種の樹脂	合成物 数平均分子量Mn	最大高さの面内分布 Sz/μm	平滑性
実施例1	CC1	BL-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/27000	32000	1.66	◎
実施例2	CC2	BH-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	88000/63000	94000	1.76	◎
実施例3	CC1	BH-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/63000	82000	1.72	◎
実施例4	CC2	BL-S	OH	50:50	エステル結合	-	-	88000/27000	96000	1.74	◎
実施例5	CC1	アクリル	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/21000	23000	1.64	◎
実施例6	CC1	ポリカーボネート	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/24000	26000	1.76	◎
実施例7	CC1	ポリウレタン	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/24000	27000	1.70	◎
実施例8	CC1	ポリウレタン	NH_2	50:50	アミド結合	-	-	13000/26000	29000	1.72	◎
実施例9	CC1	ポリエーテル	OH	50:50	エステル結合	-	-	13000/10000	14000	1.68	◎
実施例10	CC2	ポリエステル	OH	50:50	エステル結合	-	-	88000/45000	96000	1.74	◎
実施例11	CC1	BL-S	OH	60:40	エステル結合	-	-	13000/27000	34000	1.72	◎
実施例12	CC1	BL-S	OH	80:20	エステル結合	-	-	13000/27000	38000	1.84	○
実施例13	CC1	BL-S	OH	40:60	エステル結合	-	-	13000/27000	30000	1.70	◎
実施例14	CC1	BL-S	OH	20:80	エステル結合	-	-	13000/27000	28000	1.82	○
実施例15	CC1	BL-S	OH	50:50	エステル結合	アルキル	エステル結合	13000/27000	35000	1.86	○
実施例16	CC1	BL-S	OH	50:50	エステル結合	スルフィド	エステル結合	13000/27000	34000	1.68	◎
実施例17	CC2	エタノール	OH	-	エステル結合	-	-	88000/ -	89000	1.55	◎
比較例1	CC1	BL-S	OH	50:50	-	-	-	13000/27000	-	1.96	×
比較例2	CC2	BH-S	OH	50:50	-	-	-	88000/63000	-	2.02	×
比較例3	CC1	BH-S	OH	50:50	-	-	-	13000/63000	-	1.98	×
比較例4	CC2	BL-S	OH	50:50	-	-	-	88000/27000	-	2.00	×
比較例5	CC1	アクリル	OH	50:50	-	-	-	13000/21000	-	1.94	×
比較例6	CC1	ポリカーボネート	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	2.00	×
比較例7	CC1	ポリウレタン	OH	50:50	-	-	-	13000/24000	-	1.98	×
比較例8	CC1	ポリウレタン	NH_2	50:50	-	-	-	13000/26000	-	2.04	×
比較例9	CC1	ポリエーテル	OH	50:50	-	-	-	13000/10000	-	1.96	×
比較例10	CC2	ポリエステル	OH	50:50	-	-	-	88000/45000	-	1.98	×

[0123] 表３の実施例１～１６の結果から、導電性ペーストが、セルロース系樹脂の分子鎖の片末端のカルボキシル基と、別種の樹脂と、を結合させたバインダーを含むことで、セルロース系樹脂と別種の樹脂との相溶性が向上し、塗膜の平滑性を損なわないことが確認できた。また、この効果は、たとえば、セルロース系樹脂としてのアルキルセルロースを用い、別種の樹脂として、水酸基またはアミノ基を有する、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびポリエステル系樹脂のいずれを用いても得られ、また、セルロース系樹脂と別種の樹脂との含有比率が質量換算で８０：２０～２０：８０の範囲で確実に得られている。

[0124] 表３の実施例１７から、導電性ペーストが、分子鎖の片末端の官能基がエステル基を有するセルロース系樹脂を含むことで、塗膜の平滑性を損なわないことが確認できた。

[0125] 以上、金属粒子としてニッケル粒子を含む導電性ペーストについての実施例を説明したが、ニッケル粒子との組合わせで平滑な塗膜が形成可能なバインダーであれば、銅粒子等の他の金属粒子との組合わせであっても、ＢａＴｉＯ$_3$粒子等のセラミック粒子との組合わせであっても、同様の効果が得られることがわかる。このことから、電子部品用ペーストに含まれる無機物粒子は、どのような無機物粒子であってもよいことがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含み、

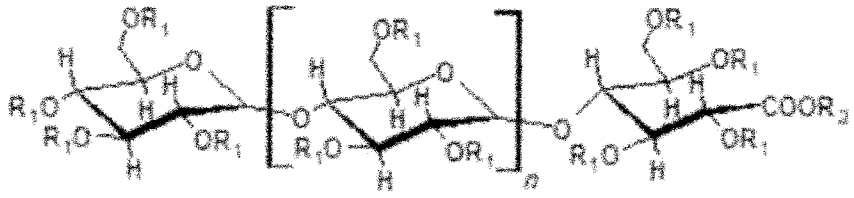
前記バインダーは、

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

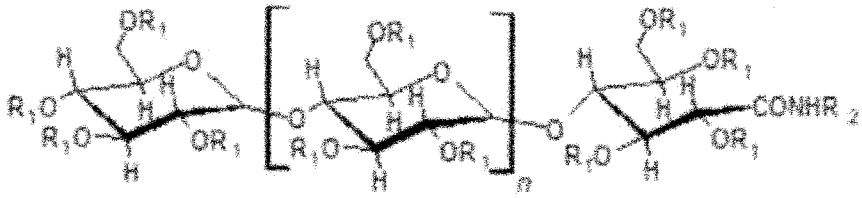
（Ｂ）セルロース系樹脂の分子鎖の片末端の第１の結合部がエステル結合またはアミド結合で、結合剤（R_3）を介して第２の結合部（Ｘ）と別種の樹脂とが繋がっている下記化３の一般式もしくは下記化４の一般式で表わされる共重合体、

を少なくとも含む、電子部品用ペースト。

[化1]

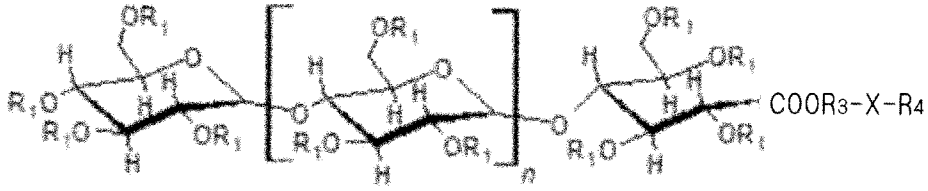


[化2]

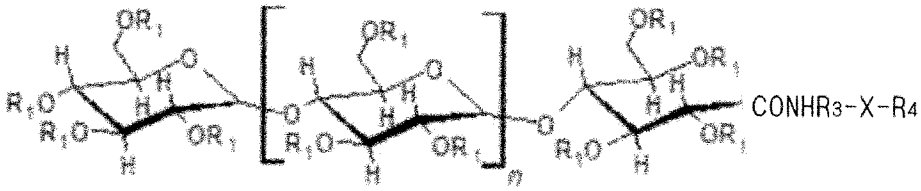


式中、R_1は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアシル基を示し、R_2は別種の樹脂またはアルキル基を示す。

[化3]



[化4]



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

[請求項2] 前記セルロース系樹脂は、分子鎖の片末端にカルボキシル基を有するセルロースエーテルである、請求項１に記載の電子部品用ペースト。

[請求項3] 前記セルロースエーテルはアルキルセルロースである、請求項２に記載の電子部品用ペースト。

[請求項4] 前記別種の樹脂は、水酸基またはアミノ基を有するポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１ないし３のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

[請求項5] 前記セルロース系樹脂と前記別種の樹脂との含有比率は、質量換算で８０：２０～２０：８０の範囲である、請求項１に記載の電子部品用ペースト。

[請求項6] 前記無機物粒子は、セラミック粒子および金属粒子の少なくとも一

方を含む、請求項１ないし５のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

[請求項7] 前記セラミック粒子は、Ｂａ、Ｔｉ、Ｃａ、ＺｒおよびＳｒから選ばれる少なくとも１つの元素を含む、請求項６に記載の電子部品用ペースト。

[請求項8] 前記金属粒子は、Ｃｕ、Ｎｉ、ＡｕおよびＡｇから選ばれる少なくとも１つの金属を含む、請求項６に記載の電子部品用ペースト。

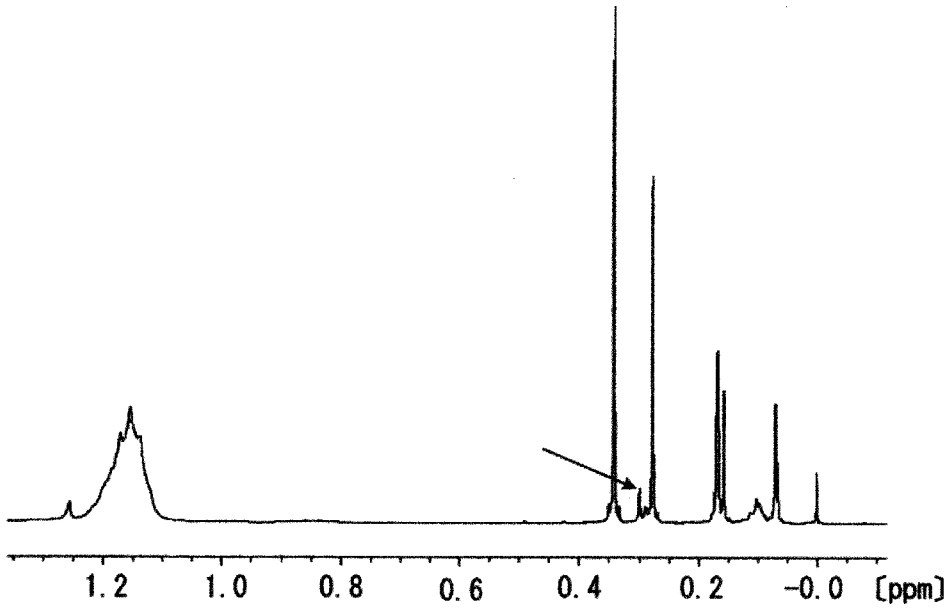
[請求項9] 前記分散剤は高分子分散剤である、請求項１ないし８のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

[請求項10] 前記高分子分散剤はポリカルボン酸系分散剤である、請求項９に記載の電子部品用ペースト。

[請求項11] 前記R_2となるアルキル基は、炭素数が１～４個である、請求項１ないし１０のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

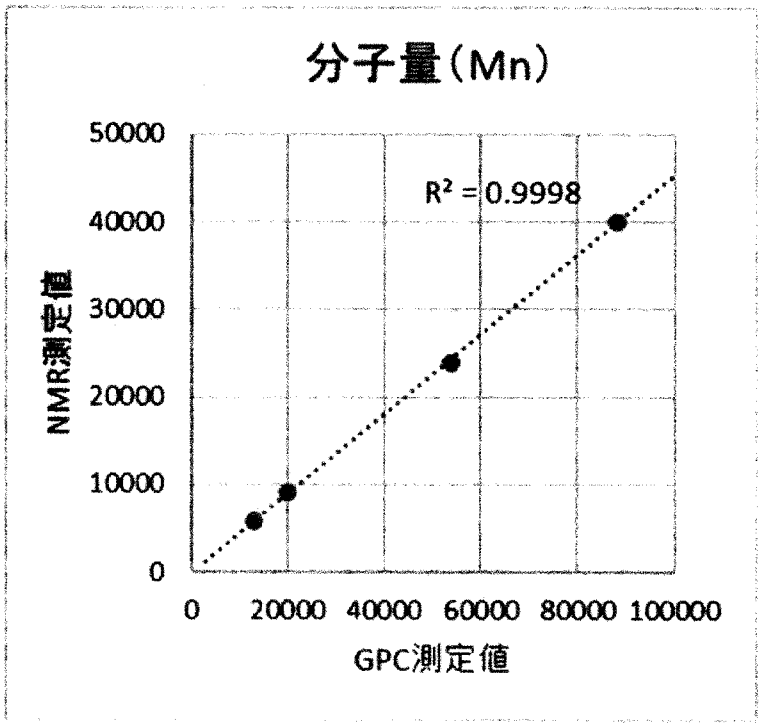
[図1]

図1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
-0.0
[ppm]

[図2]

図2


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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/038493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/22(2006.01)i; ***C08K 3/00***(2018.01)i; ***C08K 3/08***(2006.01)i; ***C08L 1/08***(2006.01)i
FI: H01B1/22 A; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08

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)

H01B1/22; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2020-29479 A (SHIN NAKAMURA CHEMICAL) 27 February 2020 (2020-02-27) paragraphs [0008]-[0013]	1-11
A	WO 2015/107811 A1 (SHOEI CHEMICAL IND CO) 23 July 2015 (2015-07-23) paragraphs [0006]-[0009]	1-11
A	JP 2016-213440 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 December 2016 (2016-12-15) paragraphs [0008]-[0024]	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
19 December 2022	**27 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/038493

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-29479 A	27 February 2020	(Family: none)	
WO 2015/107811 A1	23 July 2015	US 2016/0326381 A1 paragraphs [0012]-[0024]	
JP 2016-213440 A	15 December 2016	US 2016/0322520 A1 paragraphs [0006]-[0012]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/038493

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 1/22(2006.01)i; C08K 3/00(2018.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; C08L 1/08(2006.01)i
FI: H01B1/22 A; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08

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））

H01B1/22; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
A	JP 2020-29479 A (新中村化学工業株式会社) 27.02.2020 (2020-02-27) [0008]-[0013]	1-11
A	WO 2015/107811 A1 (昭栄化学工業株式会社) 23.07.2015 (2015-07-23) [0006]-[0009]	1-11
A	JP 2016-213440 A (三星エスディアイ株式会社) 15.12.2016 (2016-12-15) [0008]-[0024]	1-11

☐ 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
“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
19.12.2022	27.12.2022

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）
中嶋　久雄 5G 1790

電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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/JP2022/038493

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-29479 A	27.02.2020	（ファミリーなし）	
WO 2015/107811 A1	23.07.2015	US 2016/0326381 A1 [0012]-[0024]	
JP 2016-213440 A	15.12.2016	US 2016/0322520 A1 [0006]-[0012]	