

(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
2015 年 12 月 3 日(03.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/182353 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/06 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063427
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 11 日(11.05.2015)
- (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 2014-113186 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014) JP
- (71) 出願人: 綜研化学株式会社(SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目 2 9 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 広斗(MATSUMOTO, Hiroto); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 藪中 津介(YABUNAKA, Shinsuke); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 後藤 修一(GOTO, Shu-ichi); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反

田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階
Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FIRING PASTE COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 焼成ペースト組成物およびその用途

(57) Abstract: Provided is a firing paste composition having excellent printability while having suitable viscosity together with good fireability. This firing paste composition includes a copolymer (A) having Mw of 2.01×10^5 ~ 1.5×10^6 obtained by copolymerizing a monomer mixture including 10-80 mass% of a monomer (a-1) represented by formula (I) and 20-90 mass% of a monomer (a-2) represented by formula (II).

(57) 要約: 適度な粘度を有しながら、印刷性に優れ、また焼成性も良好である焼成ペースト組成物を提供する。本発明の焼成ペースト組成物は、式 (I) で表わされる単量体 (a-1) を 1.0~8.0 質量%と、式 (I I) で表わされる単量体 (a-2) を 2.0~9.0 質量%とを含む単量体混合物を共重合させて得られ、かつ Mw が 2.01×10^5 ~ 1.5×10^6 である共重合体 (A) を含む。



WO 2015/182353 A1

明 細 書

発明の名称： 焼成ペースト組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、焼成ペースト組成物およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 焼成ペースト組成物とは、金属粉末、金属酸化物粉末、セラミック粉末、ガラス粉末、蛍光粉末等の無機粉末（フィラー）、バインダー樹脂および溶剤等を含む組成物であって、基材に塗工後焼成して、バインダー樹脂を熱分解し、無機粉末によるパターンを形成するために用いられる組成物である。

[0003] 例えば、導電性粉末を含む導電性ペースト組成物は、回路形成やコンデンサーの製造等に用いられている。また、セラミック粉末を含むセラミックペースト組成物やガラス粉末を含むガラスペースト組成物は、プラズマディスプレイパネル（PDP）の誘電体層や積層セラミックコンデンサー（MLCC）の誘電体層、蛍光表示管等に用いられている。さらに、酸化インジウムスズ（ITO）を含むペースト組成物は、PDP、液晶ディスプレイパネル（LCD）、タッチパネル、太陽電池パネル駆動部の回路形成等を製造するための透明電極材料等に用いられている。加えて、蛍光体を含むペースト組成物は、無機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、PDP、FED等に用いられ、銀を含むペースト組成物は、太陽電池、発光ダイオード（LED）等に用いられている。

[0004] この焼成ペースト組成物の基材への塗工には、例えば、スクリーン印刷、ダイコート印刷、ドクターブレード印刷、ロールコート印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンス印刷等を用いた塗布法あるいはシート状に加工するためのキャストイング法等が用いられている。

[0005] したがって、上記バインダー樹脂には上記塗工方法による基材への塗工性および無機粉末の分散性が求められる。従来はこれらの性能に優れるエチル

セルロースおよびポリビニルブチラールがバインダー樹脂として用いられてきた（たとえば特許文献1参照）。

[0006] さらに、上記のようにして用いられるバインダー樹脂は、非導電性であるため、焼成後に炭素成分の残渣があると、たとえばペースト組成物中の導電性の無機粉末によるパターンが形成された電子製品の性能の妨げになる等の問題が生じるため、焼成により炭素成分の残渣を残すことなく熱分解される性質（焼成性）が良好であることが望まれる。しかしながら、上記エチルセルロースおよびポリビニルブチラールは、熱分解性が充分でなく、焼成性が良くなかった。

[0007] そこで、焼成性の良好なアクリル系樹脂が、焼成ペースト組成物のバインダー樹脂として用いられている。しかしながら、アクリル系樹脂は、（メタ）アクリロイル基のカルボニル部位の電荷の偏りにより、ポリマー鎖内およびポリマー鎖間で（メタ）アクリロイル基間の相互作用が生じているため、ポリマー鎖が絡みあった状態で焼成ペースト組成物中に存在する。そのため、塗工時に焼成ペースト組成物が糸曳きを生じ、塗膜の表面の平滑さが損なわれるという問題等が生じていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-129181号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、適度な粘度を有しながら、印刷性に優れ、また焼成性も良好である焼成ペースト組成物を提供することを目的とする。

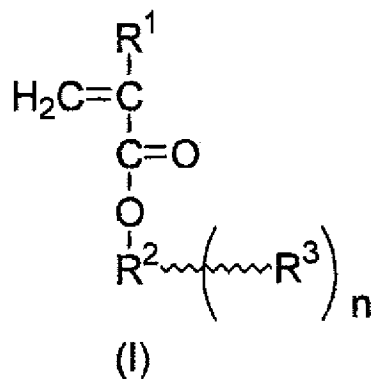
課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、例えば以下の〔1〕～〔12〕である。

〔1〕 下記一般式（1）で表わされる単量体（a-1）を10～80質量％と、下記一般式（11）で表わされる単量体（a-2）を20～90質量％

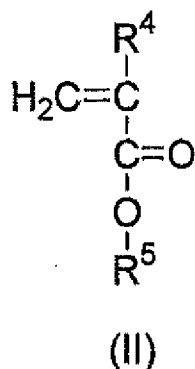
とを含む単量体混合物（単量体混合物全体を100質量%とする。）を共重合させて得られ、かつ重量平均分子量が $2.01 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ である共重合体（A）を含むことを特徴とする焼成ペースト組成物。

[0011] [化1]



（式（I）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状構造を有する基または単結合を表し、 R^3 は、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アセトアセトキシ基、酸無水物基、スルホン酸基、リン酸基、チオール基および複素環基からなる群から選ばれる基を表し、 n は1～6の整数を表し、 n が2以上である場合は R^3 は同一であっても異なってもよい、 R^2 が単結合である場合または直鎖状炭化水素基である場合は R^3 は複素環基であり、 R^2 と R^3 とは1または2の結合手により結合している。）

[0012] [化2]



（式（II）中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は分枝状アルキル基、または環状構造を有する基を表す。）

[2] 前記共重合体 (A) の S P 値が 7 ~ 10であることを特徴とする [1] に記載の焼成ペースト組成物。

[3] 前記共重合体 (A) と、

溶剤 (B) と、

無機粉末 (C) とを含むことを特徴とする [1] または [2] に記載の焼成ペースト組成物。

[4] 前記共重合体 (A) と前記溶剤 (B) とが下記式 (I I I) の関係を満たすことを特徴とする [3] に記載の焼成ペースト組成物。

$|(\text{共重合体 (A) の S P 値}) - (\text{溶剤 (B) の S P 値})| < 2 \cdots (I I I)$

[5] さらに分散剤 (D) を含むことを特徴とする [3] または [4] に記載の焼成ペースト組成物。

[6] 焼成ペースト組成物 100 質量%に対して、前記共重合体 (A) を 1 ~ 20 質量%含み、前記溶剤 (B) を 20 ~ 70 質量%含み、前記無機粉末 (C) を 20 ~ 70 質量%含み、前記分散剤 (D) を 0.01 ~ 5 質量%含むことを特徴とする [5] に記載の焼成ペースト組成物。

[7] スクリーン印刷用であることを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載の焼成ペースト組成物。

[8] [3] ~ [6] のいずれかに記載の焼成ペースト組成物を含むグリーンシート。

[9] [3] ~ [6] のいずれかに記載の焼成ペースト組成物とグリーンシートとの積層物。

[10] [3] ~ [6] のいずれかに記載の焼成ペースト組成物を用いて製造された積層セラミックコンデンサー。

[11] [1] ~ [6] のいずれかに記載の焼成ペースト組成物を基材に塗布する工程と、

塗布された前記焼成ペースト組成物を乾燥させる工程と、

乾燥させた前記焼成ペースト組成物と基材との積層物を焼成する工程とを

含む、焼成体の製造方法。

[12] [11] に記載の焼成体の製造方法によって得られる焼成体。

発明の効果

[0013] 本発明の焼成ペースト組成物は、適度な粘度を有しながら、塗工時には攪拌等の応力をかけることにより流動性が良好となるため、印刷性に優れ、表面が平滑な塗膜を得ることができる。また、焼成性も良好である。

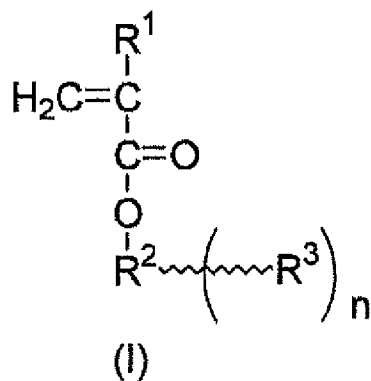
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0015] 本明細書において、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルの両方または一方を示すために用いられ、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの両方または一方を示すために用いられ、「(メタ)アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの両方または一方を示すために用いられる。

[0016] 本発明の焼成ペースト組成物は、下記一般式(I)で表わされる単量体(a-1)を10~80質量%と、下記一般式(II)で表わされる単量体(a-2)を20~90質量%とを含む単量体混合物(単量体混合物全体を100質量%とする。)を共重合させて得られ、かつ重量平均分子量が $2.01 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ である共重合体(A)を含むことを特徴とする。

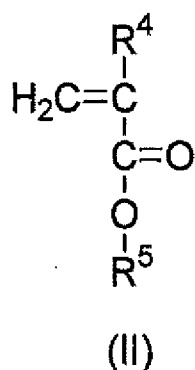
[0017] [化3]



(式(I)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状構造を有する基または単結合を表し、 R^3 は、水酸

基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アセトアセトキシ基、酸無水物基、スルホン酸基、リン酸基、チオール基および複素環基からなる群から選ばれる基を表し、 n は1～6の整数を表し、 n が2以上である場合は R^3 は同一であっても異なってもよい、 R^2 が単結合である場合または直鎖状炭化水素基である場合は R^3 は複素環基であり、 R^2 と R^3 とは1または2の結合手により結合している。)

[0018] [化4]

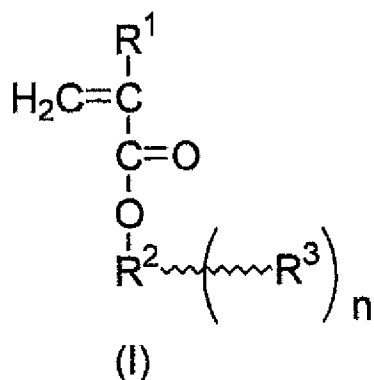


(式 (I I) 中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は分枝状アルキル基または環状構造を有する基を表す。)

1. 共重合体 (A)

(1) 単量体 (a-1)

[0019] [化5]



(式 (I) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状構造を有する基または単結合を表し、 R^3 は、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アセトアセトキシ基、酸無水物

基、スルホン酸基、リン酸基、チオール基および複素環基からなる群から選ばれる基を表し、 n は1～6の整数を表し、 n が2以上である場合は R^3 は同一であっても異なってもよい、 R^2 が単結合である場合または直鎖状炭化水素基である場合は R^3 は複素環基であり、 R^2 と R^3 とは1または2の結合手により結合している。)

一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基である。

[0020] 一般式(1)中、 R^2 は分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状構造を有する基または単結合を表す。

[0021] 分枝状炭化水素基としては、分枝状アルキレン基、および3価～6価、好ましくは3価～4価になるように分枝状アルキレン基から水素を除いた基が挙げられる。3価～6価となるように分枝状アルキレン基から水素を除いた基とは、たとえば3価の場合は、分枝状アルキレン基はそのままでは2価であることから、分枝状アルキレン基から1つ水素が除かれて、その箇所が任意の基で置換可能となっている基をいう。分枝状アルキレン基としては、*i* s o o b u t y l e n e基、*s e c* - b u t y l e n e基、*t e r t* - b u t y l e n e基、2-エチルヘキシレン基、ネオペンチレン基、イソオクチレン基、2, 2, 4-トリメチルペンチレン等が挙げられる。分枝状炭化水素基の炭素数としては、塗膜形成に適した粘度とする観点から、炭素数4～18が好ましく、炭素数4～10がより好ましい。

[0022] 直鎖状炭化水素基としては、直鎖状アルキレン基、および3価～6価、好ましくは3価～4価になるように直鎖状アルキレン基から水素を除いた基が挙げられる。直鎖状アルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、デシレン基、ラウリレン基等が挙げられる。直鎖状炭化水素基の炭素数としては、塗膜形成に適した粘度とする観点から、炭素数1～4が好ましく、炭素数1または2がより好ましい。

[0023] R^2 が直鎖状炭化水素基である場合は、 R^3 は複素環基である。

[0024] 環状構造を有する基としては、環状炭化水素基、鎖状部分を有する環状炭

化水素基が挙げられる。環状炭化水素基としては、環状アルキレン基、3価～6価、好ましくは3価～4価になるように環状アルキレン基から水素を除いた基、および芳香族基が挙げられる。環状アルキレン基の例としてはシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、トリシクロデシル基、ビスシクロオクチル基、トリシクロドデシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、ジシクロペンタニル基およびジメチルシクロヘキシル基からそれぞれ水素を1つ除いた基が挙げられる。芳香族基の例としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、トリル基、キシリル基およびメシチル基からそれぞれ水素を1つ除いた基が挙げられる。

[0025] 鎖状部分を有する環状炭化水素基の鎖状部分としては、カルボニル基、オキシ基、および炭素数1～12、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。鎖状部分を有する環状炭化水素基の環状炭化水素基としては、上述と同様のものが挙げられる。鎖状部分を有する環状炭化水素基としてはエチレンオキシカルボニルシクロヘキシレン基等が挙げられる。

[0026] 環状炭化水素基の炭素数としては、塗膜形成に適した粘度とする観点から、炭素数4～18が好ましく、炭素数4～10がより好ましい。

[0027] R^2 が単結合である場合は、 R^3 が複素環基である。

[0028] R^2 は、上記分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状構造を有する基または単結合の中でも、溶剤への溶解性の観点から分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状アルキレン基、鎖状部分を有する環状アルキレン基、3価～6価になるように環状アルキレン基から水素を除いた基、鎖状部分を有し3価～4価になるように環状アルキレン基から水素を除いた基、および単結合が好ましく、焼成ペースト組成物の粘度を塗膜形成可能な値にする観点から、炭素数4～10の分枝状炭化水素基、ならびに環状アルキレンの炭素数が4～12の環状アルキレン基、鎖状部分を有する環状アルキレン基、3価～6価になるように環状アルキレン基から水素を除いた基、および鎖状部分

を有し3価～4価になるように環状アルキレン基から水素を除いた基がより好ましく、炭素数4～10の分枝状炭化水素基がさらに好ましい。

[0029] R^2 の分子量としては、 R^2 が単結合および直鎖状炭化水素基の場合を除き、30～180が好ましく、50～160がより好ましい。

[0030] 一般式(1)中、 R^3 は、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アセトアセトキシ基、酸無水物基、スルホン酸基、リン酸基、チオール基および複素環基からなる群から選ばれる基を表す。複素環基としては、オキシラン基およびオキソラン基が好ましい。これらの官能基の中では、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、酸無水物基、オキシラン基、およびオキソラン基が好ましく、水酸基、アミノ基、酸無水物基、オキシラン基およびオキソラン基がさらに好ましい。ここで、複素環基にはたとえば3,4-エポキシシクロヘキサン基等の縮合環を含む。

[0031] n は1～6の整数を表し、 n が2以上である場合は R^3 は同一であっても異なってもよい。 n は1～3の整数が好ましく、1および2がより好ましい。 R^2 の価数が2である場合は、 n は1である。

[0032] 後述するように、 R^2 は、単結合および直鎖状炭化水素基の場合を除き、立体障害基としての役割を果たすと考えられ、 R^3 は分子間力を形成する役割を果たすと考えられるところ、複素環基は、その両者の役割を果たすと考えられる。そのため、 R^3 が複素環基である場合には、 R^2 が立体障害基である必要はないため、 R^3 が複素環基である場合は、 R^2 が単結合、または直鎖状炭化水素基であってもよい。

[0033] R^2 と R^3 とは、1または2の結合手により結合している。上記例示した R^3 の多くは、1の結合手により R^2 に結合している。しかしながら、たとえば R^3 が酸無水物基である場合は、酸無水物基の末端は2つ存在するので、2の結合手により R^2 に結合している。 R^2 の価数が2である場合は、結合手は1である。

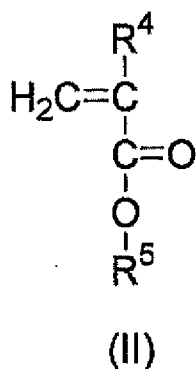
[0034] 単量体(a-1)としては、2-ヒドロキシイソブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレート、2,2,4-ト

リメチルー３－ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ペンタメチルピペリジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、γブチロラクトン（メタ）アクリレート、２，２－ジメチルー３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、（メタ）アクリル酸〔（３，４－エポキシシクロヘキサン）－１－イル〕メチル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレートと無水マレイン酸との反応物等の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。これらの単量体（ $a-1$ ）はそれぞれ単独で、または、２種以上混合して用いることができる。

[0035] 前記単量体混合物１００質量％中、単量体（ $a-1$ ）は１０～８０質量％であり、好ましくは１０～７０質量％であり、より好ましくは３０～６０質量％である。単量体（ $a-1$ ）の割合が上記範囲にあると、糸曳きを抑制することができるとともに、チキソトロピック性が良好であるため、印刷性が良好であり、焼成性を低下させることもない。

[0036] （２）単量体（ $a-2$ ）

[0037] [化6]



（式（ⅠⅠ）中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は分枝状アルキル基、または環状構造を有する基を表す。）

一般式（ⅠⅠ）中、 R^4 は水素原子またはメチル基である。

[0038] 一般式（ⅠⅠ）中、 R^5 は分枝状アルキル基または環状構造を有する基であ

る。

[0039] なお、単量体 (a-2) には、単量体 (a-1) は含まれない。

[0040] 分枝状アルキル基としては、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ネオペンチル基、イソオクチル基等が挙げられる。分枝状アルキル基の炭素数としては、塗膜形成に適した粘度とする観点から、炭素数4~18が好ましく、炭素数4~10がより好ましい。

[0041] 環状構造を有する基としては、環状アルキル基、鎖状部分を有する環状アルキル基、芳香族基、鎖状部分を有する芳香族基が挙げられる。環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、トリシクロデシル基、ビスシクロオクチル基、トリシクロドデシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、ジシクロペンタニル基等が挙げられ、芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等が挙げられる。鎖状部分を有する環状アルキル基および鎖状部分を有する芳香族基の鎖状部分の例としては、炭素数1~12、好ましくは炭素数1~6のアルキレン基が挙げられる。環状アルキル基の炭素数としては、塗膜形成に適した粘度とする観点から、炭素数4~18が好ましく、炭素数4~10がより好ましい。芳香族基の炭素数としては、溶剤への溶解性の観点から、炭素数6~18が好ましく、炭素数6~10がより好ましい。

[0042] R⁵は、上記分枝状アルキル基または環状構造を有する基の中でも、溶剤への溶解性の観点から分枝状アルキル基、環状アルキル基、鎖状部分を有する環状アルキル基が好ましく、焼成ペースト組成物の粘度を塗膜形成可能な値にする観点から炭素数4~10の分枝状アルキル基ならびに、環状アルキル基の炭素数が4~12の環状アルキル基および鎖状部分を有する環状アルキル基がより好ましく、炭素数4~10の分枝状アルキル基がさらに好ましい。

[0043] R^5 の分子量としては30～180が好ましく、50～160がより好ましい。

[0044] 単量体(a-2)の具体例としては、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、isobutyl(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい、これらのうち、焼成ペースト組成物の粘度や焼成性の観点から、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、isobutyl(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレートが好ましい。

[0045] 前記単量体混合物100質量%中、単量体(a-2)は20～90質量%であり、好ましくは30～90質量%であり、より好ましくは40～70質量%である。単量体(a-2)の割合が上記範囲にあると、糸曳きを抑制することができるとともに、焼成性が良好であり、溶剤溶解性が良好である。

[0046] (3) 単量体(a-3)

本発明の本発明の共重合体(A)は、上記単量体(a-1)および単量体(a-2)以外に単量体(a-3)を含む単量体混合物を共重合してもよい。

[0047] 単量体(a-3)の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、スチレン、ビニル化合物、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、アセトアセトキシ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリ

ロイロキシエチルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキエチルメタクリレート、2-ヒドロキシー-n-プロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシー-n-プロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、このうち、(メタ)アクリル酸、アセトアセトキシ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキエチルメタクリレート等が好ましい。これらの単量体(a-3)はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。

[0048] 前記単量体混合物100質量%中、単量体(a-3)は好ましくは0~50質量%であり、使用する場合には、より好ましくは10~40質量%であり、さらに好ましくは10~30質量%である。単量体(a-3)の割合が上記範囲にあると、溶剤可溶性の調整が可能である。

[0049] (4) 共重合体(A)の製造方法

本発明の共重合体(A)の重合方法は、特に制限されるものではないが、通常は溶液重合を用いることが好ましい。溶液重合は、一般に、重合槽内に所定の有機溶媒、単量体、重合開始剤を仕込み、窒素等の不活性ガス気流中、適当な重合温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させることにより行われる。この場合、有機溶媒、単量体、重合開始剤および／または連鎖移動剤の少なくとも一部を逐次添加してもよい。

[0050] 重合用有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、テトラリン、デカリン、芳香族ナフサ等で例示される芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-デカン、ジペンテン、石油スピリット、石油ナフサ、テレピン油等で例示される脂肪族系または脂環族系炭化水素、酢酸アルキル(ここで、アルキルとし

てはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが例示される。以下、同じ。）、安息香酸メチル等で例示されるエステル、エチレングリコールもしくはジエチレングリコールのモノアセテート、ジアセテート、アルキルエーテルアセテート（例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）、モノアルキルエーテル、ジアルキルエーテル等で例示されるエチレングリコールの誘導体、プロピレングリコール、ジプロピレンエチレングリコール、トリプロピレングリコールのいずれかのグリコールのモノアセテート、ジアセテート、アルキルエーテルアセテート、モノアルキルエーテル（例えば、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル）、ジアルキルエーテル等で例示されるプロピレングリコール誘導体、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等で例示されるケトン、テキサノール（2，2，4-トリメチルペンタン-1，3-ジオールモノイソブチレート）などを挙げることができる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。重合用有機溶媒としては沸点が高い溶剤が好ましく、具体的には沸点が50～300℃の溶剤がより好ましい。

[0051] 重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-isoプロピルパーオキシジブネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート等で例示される有機過酸化物、2，2'-アゾビス-isoブチロニトリル、2，2'-アゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル、2，2'-アゾビス-4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル等で例示されるアゾ化合物などをそれぞれ単独又は組み合わせて使用することができる。

[0052] 重合開始剤の使用量は、単量体混合物の合計100質量部当り、一般には、0.01～5質量部であり、0.02～2質量部の範囲内とすることが好ましい。

[0053] 重合温度としては、40～180℃が好ましい。重合温度が上記範囲であ

ると、十分な反応速度が得られるとともに、温度が高すぎることによる解重合が生じることもない。

[0054] 上記重合温度で反応させる時間は4～16時間が好ましい。反応時間が上記範囲であると、反応を完全に進行させることができる。

[0055] 共重合体の重量平均分子量を、本発明の範囲とするためには、重合開始剤を重合の初期に添加することに加えて、重合がある程度進行してから、さらに添加することも好ましい。その場合、重合開始剤の使用量は、すべての添加量の合計で上記範囲内にあることが好ましい。

[0056] 上記反応を行なった後、反応混合物は室温まで冷却する。そして、ヘキサン等の非極性溶媒を用いて、共重合体を析出させる。析出した共重合体は濾別して、乾燥させる。

[0057] (5) 共重合体(A)の分子量

前記共重合体(A)は、良好な塗工性を確保する観点から、重量平均分子量が $2.01 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、 $2.1 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ であることが好ましく、 $2.6 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ であることがより好ましい。前記共重合体の重量平均分子量が上記範囲にあると、基材への塗工に適したペースト粘度とすることができる一方、糸曳きの問題も生じることがないので、塗工性が良好である。なお、本発明において、分子量を測定する方法は、後述する実施例に記載の方法を用いる。

[0058] (6) 共重合体(A)のSP値

前記共重合体(A)は、適度な粘性を有しつつ、幅広い溶剤への溶解性を担保する観点から、SP値が7～10であることが好ましく、SP値が8～10であることがより好ましい。前記共重合体のSP値は、重合体の極性を示す指標であり、焼成ペースト組成物において使用される溶剤への溶解性を確認するための目安である。本発明において、前記重合体のSP値および後述する溶剤のSP値は、Okitsuの ΔF の定数（沖津俊直著、「接着」、第40巻8号、342頁（1996年））より算出することができる。

[0059] (7) 共重合体(A)の構成

また、（メタ）アクリル系単量体の重合においては、反応性が100%であるため、単量体混合物中の各単量体の割合が、得られる共重合体中の各単量体由来の構成単位の割合と等しいと考えられる。

[0060] （8）共重合体（A）における各単量体の選択理由

前記共重合体（A）における各単量体に由来する構成単位は以下のような相互関係により特性を発揮しているものと考えられる。

[0061] 前述のように、従来、アクリル系樹脂を焼成ペースト組成物に用いると、アクリロイル基間の相互作用によりポリマー鎖が絡みあった状態で焼成ペースト組成物中に存在するため、塗工時に糸曳きする等の問題があった。

[0062] 単量体（a-1）に由来する構成単位における置換基 R^2 （単結合および直鎖状炭化水素基の場合を除く）、単量体（a-2）に由来する構成単位における置換基 R^5 および複素環である場合の単量体（a-1）に由来する構成単位における置換基 R^3 は嵩高い基であるので、立体障害基として機能すると考えられる。これらの立体障害基によって、（メタ）アクリロイル基同士は、近づきにくくなるため、相互作用がなくなると考えられる。その結果、共重合体（A）の（メタ）アクリロイル基間の相互作用に由来するポリマー鎖内およびポリマー鎖間の絡まりが抑制され、この共重合体を配合した焼成ペースト組成物は、糸曳きが抑制されると考えられる。

[0063] しかしながら、上記立体障害基の存在によって、共重合体（A）のポリマー鎖内およびポリマー鎖間の絡まりを抑制すると、共重合体（A）を配合した焼成ペースト組成物の粘度が下がりすぎてしまい、焼成ペースト組成物を基材に塗布した際に塗膜を形成することが難しくなる等の問題が生じる。

[0064] その一方で、塗工時には焼成ペースト組成物の粘度が下がった方が望ましい。なぜなら、たとえばスクリーン印刷により焼成ペースト組成物を基板に塗布する場合は、焼成ペースト組成物を目の細かなメッシュ上にスキージで擦って塗布するため、焼成ペースト組成物がメッシュをきれいに通り抜ける必要があるからである。

[0065] したがって、焼成ペースト組成物には、適度な粘度を有しつつ、塗工時に

は擦りや攪拌等の応力を与えることにより適度な流動性を発揮すること（チキソトロピック性）が求められる。

[0066] そのため、単量体（ $a-1$ ）の置換基 R^3 は、前記焼成ペースト組成物にチキソトロピック性を付与するために導入されている。具体的には、置換基 R^3 は、共重合体（A）のポリマー鎖間に水素結合等の分子間力を形成するのと考えられる。この分子間力は、焼成ペースト組成物に適度な粘度を生じさせる一方で、共有結合よりも弱いため、塗工時には擦りや攪拌等の応力により容易に切断される。その結果、本発明の共重合体（A）を配合した焼成ペースト組成物は、適度な粘度を有しながら、擦りや攪拌等により応力を与えると流動性が生じて、良好な塗工性を発揮するという良好なチキソトロピック性を発揮しているものと考えられる。

2. 焼成ペースト組成物

本発明の焼成ペースト組成物は、上記共重合体（A）を含み、好ましくは溶剤（B）および無機粉末（C）を含み、さらに分散剤（D）を含むことがより好ましい。

[0067] （1）共重合体（A）の量

本発明の焼成ペースト組成物は、焼成ペースト組成物 100 質量％に対して、共重合体（A）を好ましくは 1～20 質量％、より好ましくは 4～10 質量％含む。

[0068] 共重合体（A）の割合が上記範囲にあると、溶剤（B）との相溶性が良好であるとともに、焼成ペースト組成物に適度な粘性を付与することができ、焼成ペースト組成物中の無機粉末（C）の分散性および焼成ペースト組成物の基板への結着性も良好である。

[0069] （2）溶剤（B）

溶剤（B）としては、焼成後に残渣が残らず、共重合体（A）を溶解することができる溶剤であれば制限なく用いることができるが、共重合体（A）と溶剤（B）とが下記式（I I I）の関係を満たす溶剤を用いると、共重合体（A）と溶剤（B）との相溶性が高まり、焼成ペースト組成物を作成した

際の安定性が増すため好ましい。

[0070] $|(\text{共重合体 (A) の S P 値}) - (\text{溶剤 (B) の S P 値})| < 2 \cdots (11)$

溶剤 (B) の例としては、例えば、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロタピニルアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチルカルビトール、ジエチレングリコールアルキルエーテルアセテート（ここで、アルキルとしては、*n*-ブチル、プロピル、エチルなどが例示される。以下同じ。）、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテル、ジプロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオールモノイソブチレート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオールジイソブチレート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオールジイソブチレート等の有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。溶剤の沸点、レベリング性の観点から、より好ましい溶剤は、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロタピニルアセテート、ブチルカルビトールアセテートである。

[0071] また、溶剤 (B) の沸点は150～300℃であることが好ましく、200～290℃であることがより好ましく、220～280℃であることがさらに好ましい。沸点が上記範囲にあると、スクリーン印刷後のペーストの乾燥速度が速すぎて版の目詰まりとなることもない一方で、乾燥速度が遅すぎて作業性が低下することもない。

[0072] 本発明の焼成ペースト組成物は、焼成ペースト組成物100質量%に対して、溶剤 (B) を好ましくは20～70質量%、より好ましくは30～60質量%含む。

[0073] 溶剤 (B) の割合が上記範囲にあると、共重合体 (A) との相溶性が良好

であるとともに、ペーストとして所望の粘度を発現することができる。

[0074] (3) 無機粉末 (C)

無機粉末 (C) としては、例えば、金属粉末、金属酸化物粉末、ガラス粉末、顔料粉末、蛍光体粉末、セラミック粉末、およびこれらに感光性を付与した粉末等が挙げられる。これらの無機粉末は用途に応じて選択されるが、それぞれ単独で、または、2 種以上混合して用いることができる。金属粉末および金属酸化物粉末は、導電性粉末として用いられることが好ましく、ガラス粉末およびセラミック粉末は、誘電体粉末として用いられることが好ましい。

[0075] 金属粉末としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅、鉄、アルミニウム、タングステンやこれらの合金等からなる粉末等が挙げられる。

[0076] 金属酸化物粉末としては、例えば、ITO、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) 等が挙げられる。

[0077] ガラス粉末としては、例えば、酸化ビスマスガラス、ケイ酸塩ガラス、鉛ガラス、亜鉛ガラス、ボロンガラスや各種ケイ素酸化物のガラス粉末等が挙げられる。

[0078] セラミック粉末としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、チタン酸バリウム、窒化アルミナ、窒化ケイ素、窒化ホウ素等が挙げられる。

[0079] 本発明の焼成ペースト組成物は、焼成ペースト組成物 100 質量% に対して、無機粉末 (C) を好ましくは 20 ~ 70 質量%、より好ましくは 35 ~ 60 質量% 含む。

[0080] 無機粉末 (C) の割合が上記範囲にあると、焼成ペースト組成物から得られる焼成体の導電性等の各性能が良好であるとともに、焼成ペースト組成物中での分散性も良好である。

[0081] (4) 分散剤 (D)

分散剤 (D) としては、例えば、カチオン系分散剤、アニオン系分散剤、

ノニオン系分散剤、両性界面活性剤、高分子系分散剤が挙げられる。これらの分散剤はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。

[0082] カチオン系分散剤としては、ポリアミン系の分散剤等が挙げられる。

[0083] アニオン系分散剤としては、カルボン酸系、リン酸エステル系、硫酸エステル系、スルホン酸エステル系の分散剤等が挙げられる。

[0084] ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール系分散剤等が挙げられる。

[0085] 両性界面活性剤としては、カルボン酸と第4級アンモニウム塩とを有する界面活性剤等が挙げられる。

[0086] 高分子系分散剤としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

[0087] 本発明の焼成ペースト組成物は、焼成ペースト組成物100質量%に対して、分散剤(D)を使用する場合には、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.1~3質量%含む。

[0088] 分散剤(D)の割合が上記範囲にあると、無機粉末(C)の焼成ペースト組成物中での分散性がより良好となる。

[0089] (5) その他の成分

本発明の焼成ペースト組成物には、上述した成分のほかに、本発明の目的を損なわない範囲で従来知られている可塑剤、湿潤剤、消泡剤等を含有してもよい。

[0090] (6) 焼成ペースト組成物の製造方法

本発明の焼成ペースト組成物は、後述のとおり粘性を有するため、上述した各成分を、ミキサー、ロール等を単独または適宜組み合わせて1段階または数段階に分けて混練することによって製造されることが好ましい。また、必要に応じて、30~150℃で加熱してもよい。

[0091] (7) 焼成ペースト組成物の粘度

本発明の焼成ペースト組成物の25℃における粘度は、好ましくは20~

400 Pa・s、より好ましくは100～300 Pa・sである。粘度が上記範囲にあると、塗工性に優れるとともに塗膜形成性も優れる。粘度の測定方法は、後述の実施例に記載の方法による。上記粘度は、焼成ペースト組成物を組成物が均一な状態になるまで混練してから測定した値である。

[0092] たとえば、共重合体（A）、（B）成分のジヒドロターピネオール、および（C）成分の平均粒子径200 nmのニッケルフィラーからなる組成物（質量配合比：4.5／39.5／56）を自転・公転ミキサーで混練した後、さらに3本ロールで混練して得られるペースト組成物を例に挙げると、25℃における粘度が好ましくは20～400 Pa・sの範囲内であり、より好ましくは100～300 Pa・sの範囲内である。

[0093] 3. 焼成体の製造方法および該製造方法により得られた焼成体
前記焼成ペースト組成物を用いた焼成体の製造方法は、
前記焼成ペースト組成物を基材に塗布する工程（以下「塗布工程」ともいう。）と、
塗布された前記焼成ペースト組成物を乾燥させる工程（以下「乾燥工程」ともいう。）と、
乾燥させた前記焼成ペースト組成物と基材との積層物を焼成する工程（以下「焼成工程」ともいう。）とを含む。

[0094] 塗布工程における基材としては、金属、セラミックス、グリーンシート、プラスチック、半導体等の部材が挙げられる。

[0095] 塗布工程における塗布方法としては、スクリーン印刷、ダイコート印刷、ドクターブレード印刷、ロールコート印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンス印刷等を用いた塗布法、シート状に加工するためのキャストイング法が挙げられ、スクリーン印刷が好ましい。

[0096] 乾燥工程は、溶剤（B）の乾燥を行う。

[0097] 焼成工程は、共重合体（A）を熱分解するために、窒素ガス等の不活性ガス気流下、通常500～1,000℃で、1～5時間行われる。

[0098] 上記製造方法により、焼成体を得られる。

[0099] 4. 焼成ペースト組成物の用途

本発明の焼成ペースト組成物の具体的な用途としては、導電性ペースト、誘電体ペースト、蛍光体ペーストが挙げられる。これらは、ペーストの形態で使用される他、グリーンシートの形態としても使用される。ここで、グリーンシートとは、ペースト組成物を基材に塗布して得られた薄板状の未焼成体を意味する。

[0100] 導電性ペーストは、内部電極、端子電極等の電極を形成する材料として、MLCC、低温同時焼成セラミックス（LTCC）の製造に用いられる他、電極を形成する材料としてタッチパネル、PDP、LCDおよびLEDの製造に、回路を形成する材料として太陽電池パネル駆動部の製造に用いられる。

[0101] 誘電体ペーストは、誘電体層を形成する材料として、MLCC、LTCC、PDPの製造に用いられる他、隔壁材を形成する材料として、PDPの製造に用いられ、封止材料として、電界放出ディスプレイ（FED）、ICパッケージに用いられる。

[0102] 蛍光体ペーストは、蛍光体を形成する材料として、PDP、FED、EL素子の製造に用いられる。

[0103] 一方、本発明の焼成ペースト組成物は、チキソトロピック性が良好であるため、例えば、スクリーン印刷、ダイコート印刷、ドクターブレード印刷、ロールコート印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンス印刷等を用いて塗布するために使用することができ、中でも、スクリーン印刷に好適に用いられ、パターン形成を好適に行うことができる。

[0104] したがって、本発明の焼成ペースト組成物は、上記例示した用途の中でも、パターンの形成が必要とされる内部電極等の電極を形成する材料として用いられることが好ましい。また、本発明の焼成ペースト組成物を含むグリーンシート上または本発明の焼成ペースト組成物以外のペースト組成物を含む

グリーンシート上に印刷されて、焼成ペースト組成物とグリーンシートとの積層物として用いられることも好ましい。

[0105] 本発明の焼成ペースト組成物を用いて、例えば、以下の方法を用いてMLCCを製造することができる。無機粉末（C）としてセラミック粉末を用いた本発明の焼成ペースト組成物を、たとえばキャスト法により基材に塗布してシート状に成形し、グリーンシートを得る。そして、このグリーンシートに、無機粉末（C）として導電性粉末を用いた本発明の焼成ペースト組成物をたとえばスクリーン印刷により印刷して、内部電極パターンを形成し、乾燥させ、内部電極パターンとグリーンシートとの積層物が得られる。

[0106] 次に、内部電極パターンとグリーンシートとの積層物を、内部電極パターンが交互に逆の端部側に引き出されるように複数枚積層し、未焼成の積層体を得る。

[0107] この積層体を、 N_2 等の不活性ガス雰囲気中で焼成して、焼成体であるセラミック積層体（積層セラミック素子）を得る。得られたセラミック積層体の両端面に外部電極を形成することにより、MLCCが得られる。

実施例

[0108] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0109] 実施例における各値の測定条件は以下の通りである。

[0110] なお、測定条件の記載において、「（共）重合体」とは、製造例1～9で製造した共重合体1～9およびエチルセルロースのいずれかを示し、「焼成ペースト組成物」とは、実施例1～6および比較例1～4で製造した焼成ペースト組成物のいずれかを示す。

[0111] <重量平均分子量（M_w）>

重量平均分子量は、ゲルパーミッシュンクロマトグラフィーによる分析を行い、ポリスチレン換算により算出した。

装置：GPC-8220（東ソー社製）

カラム：G7000HXL／7.8mmID×1本 + GMHXL／7.8

mm ID×2本 + G2500HXL/7.8mm ID×1本

媒体：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

濃度：1.5 mg/mL

注入量：300 μ L

カラム温度：40℃

<SP値>

SP値は、Okitsuの ΔF の定数（沖津俊直著、「接着」、第40巻8号、342頁（1996年））より算出した。

[0112] <印刷性>

焼成ペースト組成物をガラス板に640メッシュ、ギャップ0.1mm、速度30cm/秒でスクリーン塗工、乾燥したものの表面粗さ（Ra）を表面粗さ計で測定し、該表面粗さの値を指標として以下の基準にしたがって印刷性を評価した。

[0113] Raが0.15以下である場合：AA

Raが0.15を超えかつ0.2以下である場合：BB

Raが0.2を超えかつ0.25以下である場合：CC

Raが0.25より大きい場合：DD

<粘度>

焼成ペースト組成物をE型粘度計によって25℃にて粘度の測定を行ない、以下の基準で評価した。

[0114] 粘度が100 Pa·s以上の場合：AA

粘度が20 Pa·s以上100 Pa·s未満である場合：BB

粘度が5 Pa·s以上20 Pa·s未満である場合：CC

粘度が5 Pa·s未満である場合：DD

<相溶安定性>

調製された焼成ペースト組成物が相分離するか否かを目視確認することにより以下の基準で評価した。

[0115] ペースト組成物が72時間以上分離しなかった場合：A A

ペースト組成物が24時間超え72時間未満で分離した場合：B B

ペースト組成物が24時間以内で分離した場合：C C

<焼成性>

(共) 重合体を窒素雰囲気中700℃で1時間の焼成(TG-DTA)を行った場合の残炭の有無を以下の基準にしたがって目視にて確認して、(共) 重合体の焼成性を以下の基準で評価した。

[0116] 残炭がない場合：A A

残炭が微量有る場合：B B

残炭が無視できない量有る場合：C C

[製造例1]

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、酢酸エチル30質量部、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン30質量部、およびtert-ブチルメタクリレート70質量部からなる単量体混合物計100質量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながら30分攪拌して窒素置換を行った後、フラスコの内容物を80℃まで昇温した。次いで、フラスコ内の内容物を80℃に維持しながら、アゾビスイソブチロニトリル0.02質量部を1時間おきに計5回添加した。80℃で8時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル1質量部と酢酸エチル200質量部を4時間かけて滴下し、さらに80℃で4時間反応させた後、室温まで冷却した。得られた共重合体溶液を、n-ヘキサン2000質量部中へ30分かけて滴下を行い、共重合体析出物を生成させた。共重合体析出物については、200メッシュ金網で濾別し、105℃で8時間乾燥することで、共重合体1を調製した。得られた共重合体1の重量平均分子量は80万、SP値は計算値で8.3であった。

[0117] [製造例2]

単量体混合物を、テトラヒドロフルフルメタクリレート30質量部、およびtert-ブチルメタクリレート70質量部とした以外は、製造例1と

同様にして共重合体 2 を調製した。得られた共重合体 2 の重量平均分子量は 50 万、SP 値は計算値で 8.4 であった。

[0118] [製造例 3]

単量体混合物を、2-ヒドロキシイソブチルメタクリレート 30 質量部、および *i* s o -ブチルメタクリレート 70 質量部とした以外は、製造例 1 と同様にして共重合体 3 を調製した。得られた共重合体 3 の重量平均分子量は 80 万、SP 値は計算値で 8.9 であった。

[0119] [製造例 4]

単量体混合物を、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート 30 質量部、および *i* s o -ブチルメタクリレート 70 質量部とした以外は、製造例 1 と同様にして共重合体 4 を調製した。得られた共重合体 4 の重量平均分子量は 70 万、SP 値は計算値で 8.8 であった。

[0120] [製造例 5]

単量体混合物を、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸 30 質量部、およびイソボルニルメタクリレート 70 質量部とした以外は、製造例 1 と同様にして共重合体 5 を調製した。得られた共重合体 5 の重量平均分子量は 60 万、SP 値は計算値で 9.1 であった。

[0121] [製造例 6]

単量体混合物を、メタクリル酸 [(3, 4-エポキシシクロヘキサン)-1-イル]メチル 30 質量部、および *i* s o -ブチルメタクリレート 70 質量部とした以外は、製造例 1 と同様にして共重合体 6 を調製した。得られた共重合体 6 の重量平均分子量は 40 万、SP 値は計算値で 8.8 であった。

[0122] [製造例 7]

単量体混合物を、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート 5 質量部、および *i* s o -ブチルメタクリレート 95 質量部とした以外は、製造例 1 と同様にして共重合体 7 を調製した。得られた共重合体 7 の重量平均分子量は 80 万、SP 値は計算値で 8.7 であった。

[0123] [製造例 8]

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、メチルエチルケトン100質量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながら30分攪拌して窒素置換を行った後、フラスコの内容物を80℃まで昇温した。次いで、フラスコ内の内容物を80℃に維持しながら、2-ヒドロキシイソブチルメタクリレート30質量部、およびi s o-ブチルメタクリレート70質量部からなる単量体混合物計100質量部を2時間かけて滴下し、滴下開始と同時にアゾビスイソブチロニトリル0.4質量部を1時間おきに計5回添加した。滴下開始から80℃で8時間反応させ、その後、室温まで冷却した。得られた共重合体溶液を、n-ヘキサン2000質量部中へ30分かけて滴下を行い、共重合体析出物を生成させた。共重合体析出物については、200メッシュ金網で濾別し、105℃で8時間乾燥することで、共重合体8を調製した。得られた共重合体8の重量平均分子量は15万、SP値は計算値で8.9であった。

[0124] [製造例9]

単量体混合物を、2-ヒドロキシイソブチルメタクリレート30質量部、およびメチルメタクリレート70質量部とした以外は、製造例1と同様にして共重合体9を調製した。得られた共重合体9の重量平均分子量は50万、SP値は計算値で10.8であった。

[0125] [実施例1]

共重合体1を4.5質量%、Niフィラー（平均粒径200nm）を56質量%およびジヒドロターピネオール（SP値：8.8、沸点：247℃）を39.5質量%含む組成物（組成物全体を100質量%とする）を自転・公転ミキサー（商品名「あわとり練太郎」、シンキー社製）で混練した後、さらに3本ロールで混練して、焼成ペースト組成物1を得た。焼成ペースト組成物1の各物性の測定結果を表2に示す。

[0126] [実施例2]

共重合体1の代わりに共重合体2を用いた以外は、実施例1と同様にして、焼成ペースト組成物2を得た。焼成ペースト組成物2の各物性の測定結果

を表 2 に示す。

[0127] [実施例 3]

共重合体 1 の代わりに共重合体 3 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 3 を得た。焼成ペースト組成物 3 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0128] [実施例 4]

共重合体 1 の代わりに共重合体 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 4 を得た。焼成ペースト組成物 4 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0129] [実施例 5]

共重合体 1 の代わりに共重合体 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 5 を得た。焼成ペースト組成物 5 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0130] [実施例 6]

共重合体 1 の代わりに共重合体 6 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 6 を得た。焼成ペースト組成物 6 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0131] [比較例 1]

共重合体 1 の代わりにエチルセルローズ（日進化成社製、品名：エトセルグレード 100；重量平均分子量 14 万、SP 値 8.8）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 7 を得た。焼成ペースト組成物 7 の各物性の測定結果を表 1 に示す。

[0132] [比較例 2]

共重合体 1 の代わりに共重合体 7 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 8 を得た。焼成ペースト組成物 8 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0133] [比較例 3]

共重合体 1 の代わりに共重合体 8 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして

、焼成ペースト組成物 9 を得た。焼成ペースト組成物 9 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0134] [比較例 4]

共重合体 1 の代わりに共重合体 9 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、焼成ペースト組成物 10 を得た。焼成ペースト組成物 10 の各物性の測定結果を表 2 に示す。

[0135]

[表1]

表1

共重合体		共重合体1	共重合体2	共重合体3	共重合体4	共重合体5	共重合体6	共重合体7	共重合体8	共重合体9
単量体混合物	単量体(a-1)	2HBMA		30					30	30
		HO-HH				30				
		FA-712HM	30							
		DMHPMA			30			5		
		THFMA		30						
		EPCMA					30			
単量体(a-2)		CHMA								
		tBMA	70	70						
		iBMA			70		70	95	70	
		iBXMA				70				
単量体(a-3)		MMA								70

表中の数値の単位は質量%であり、単量体混合物全体を100質量%とする。

[表2]

表2

	(共)重合体の種類	(共)重合体のSP値	[(共)重合体のSP値) - (溶剤のSP値)]	重量平均分子量	印刷性	粘度	相溶性安定性	焼成性
実施例1	共重合体1	8.3	0.5	80万	BB	BB	AA	BB
実施例2	共重合体2	8.4	0.4	50万	AA	CC	AA	AA
実施例3	共重合体3	8.9	0.1	80万	BB	BB	AA	AA
実施例4	共重合体4	8.8	0	70万	BB	AA	AA	AA
実施例5	共重合体5	9.1	0.3	60万	CC	AA	BB	BB
実施例6	共重合体6	8.8	0	40万	BB	CC	AA	AA
比較例1	エチルセルローズ	8.8	0	14万	AA	AA	AA	CC
比較例2	共重合体7	8.7	0.1	80万	DD	CC	AA	AA
比較例3	共重合体8	8.9	0.1	15万	AA	DD	AA	AA
比較例4	共重合体9	10.8	2	50万	DD	BB	CC	AA

表1中の略語は、以下の通りである。

[0137] 2HBMA：2-ヒドロキシイソブチルメタクリレート

HO-HH：2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸

FA-712HM: 4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン

DMHPMA: 2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート

THFMA: テトラヒドロフルフリルメタクリレート

EPCMA: メタクリル酸 [(3, 4-エポキシシクロヘキサン) - 1-イル] メチル

CHMA: シクロヘキシルメタクリレート

tBMA: tert-ブチルメタクリレート

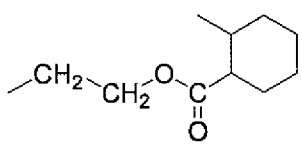
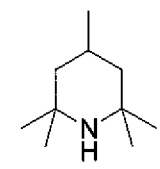
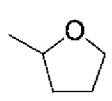
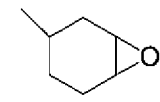
iBMA: iso-ブチルメタクリレート

IBXMA: イソボルニルメタクリレート

MMA: メタクリル酸メチル

実施例で用いた化合物を、式(1)に即して表すと以下の通りである。

[0138] [表3]

	R ²	R ³
2HBMA	$\text{---CH}_2\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$	---OH
HO-HH		---COOH
FA-712HM	単結合	
DMHPMA	$\text{---CH}_2\text{---C(CH}_3)_2\text{---CH}_2\text{---}$	---OH
THFMA	$\text{---CH}_2\text{---}$	
EPCMA	$\text{---CH}_2\text{---}$	

実施例1～6より、本発明の焼成ペースト組成物は、適度な粘性を有し、

印刷性が良好で、糸曳きがないため、塗工面が平滑であり、また、焼成性も良好で、さらには組成物も安定であることがわかる。具体的には、スクリーン印刷は、焼成ペースト組成物を目の細かなメッシュ上にスキージで擦って印刷するため、印刷時に焼成ペースト組成物に応力がかかる場所、実施例 1～6 の焼成ペースト組成物は、チキソトロピック性が良好であるために、初期粘度は適度でありながら上記印刷時の応力がかかることにより粘度が下がり、きれいにメッシュを通り抜けて、表面平滑に印刷されることが考えられる。

[0139] 本願実施例 1～6 と比較例 1 とを比較すると、本発明の焼成ペースト組成物は、エチルセルロースを共重合体 (A) の代わりに用いた場合よりも、焼成性が良好であることがわかる。

[0140] 本願実施例 4 と比較例 2 とを比較すると、単量体混合物中の単量体 (a-1) の割合が、本発明の範囲よりも少ないと、印刷性が良好でなく、粘度の評価も下がることがわかる。これは、分子間力を形成すると考えられる R³ を有する単量体の割合が少ないため、チキソトロピック性が良好に発揮されないことによると考えられる。

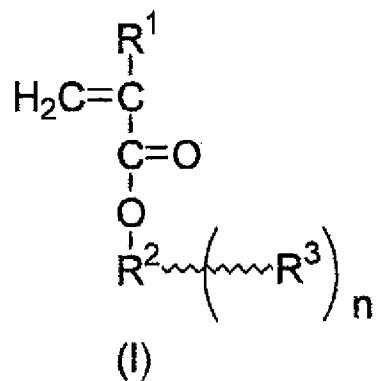
[0141] 本願実施例 1～6 と比較例 3 とを比較すると、共重合体 (A) の分子量が、本発明の範囲よりも少ないと、粘度が良好でないことがわかる。

[0142] 本願実施例 1～6 と比較例 4 とを比較すると、単量体 (a-2) を含まない単量体混合物を共重合しても、印刷性および分散安定性が良好でないことがわかる。これは、単量体 (a-2) を含まないと、立体障害基として機能する置換基の割合が少なく、糸曳きの問題が生じるとともに、共重合体の極性が上がることにより、共重合体と溶剤の相溶性が低下するためであると考えられる。

請求の範囲

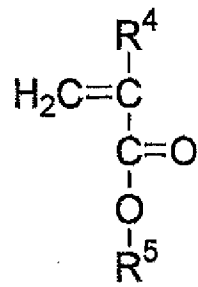
[請求項1] 下記一般式（I）で表わされる単量体（a-1）を10～80質量％と、下記一般式（II）で表わされる単量体（a-2）を20～90質量％とを含む単量体混合物（単量体混合物全体を100質量％とする。）を共重合させて得られ、かつ重量平均分子量が $2.01 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ である共重合体（A）を含むことを特徴とする焼成ペースト組成物。

[化1]



（式（I）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は分枝状炭化水素基、直鎖状炭化水素基、環状構造を有する基または単結合を表し、 R^3 は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、アセトキシ基、酸無水物基、スルホン酸基、リン酸基、チオール基および複素環基からなる群から選ばれる基を表し、 n は1～6の整数を表し、 n が2以上である場合は R^3 は同一であっても異なってもよい、 R^2 が単結合である場合または直鎖状炭化水素基である場合は R^3 は複素環基であり、 R^2 と R^3 とは1または2の結合手により結合している。）

[化2]



(II)

(式 (I I) 中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は分枝状アルキル基、または環状構造を有する基を表す。)

[請求項2] 前記共重合体 (A) の S P 値が 7 ～ 1 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の焼成ペースト組成物。

[請求項3] 前記共重合体 (A) と、
 溶剤 (B) と、
 無機粉末 (C) とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の焼成ペースト組成物。

[請求項4] 前記共重合体 (A) と前記溶剤 (B) とが下記式 (I I I) の関係を満たすことを特徴とする請求項 3 に記載の焼成ペースト組成物。
 $|(\text{共重合体 (A) の S P 値}) - (\text{溶剤 (B) の S P 値})| < 2 \cdots$
 (I I I)

[請求項5] さらに分散剤 (D) を含むことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の焼成ペースト組成物。

[請求項6] 焼成ペースト組成物 1 0 0 質量％に対して、前記共重合体 (A) を 1 ～ 2 0 質量％含み、前記溶剤 (B) を 2 0 ～ 7 0 質量％含み、前記無機粉末 (C) を 2 0 ～ 7 0 質量％含み、前記分散剤 (D) を 0 . 0 1 ～ 5 質量％含むことを特徴とする請求項 5 に記載の焼成ペースト組成物。

[請求項7] スクリーン印刷用であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の焼成ペースト組成物。

- [請求項8] 請求項3～6のいずれか1項に記載の焼成ペースト組成物を含むグリーンシート。
- [請求項9] 請求項3～6のいずれか1項に記載の焼成ペースト組成物とグリーンシートとの積層物。
- [請求項10] 請求項3～6のいずれか1項に記載の焼成ペースト組成物を用いて製造された積層セラミックコンデンサー。
- [請求項11] 請求項1～6のいずれか1項に記載の焼成ペースト組成物を基材に塗布する工程と、
 塗布された前記焼成ペースト組成物を乾燥させる工程と、
 乾燥させた前記焼成ペースト組成物と基材との積層物を焼成する工程とを含む、焼成体の製造方法。
- [請求項12] 請求項11に記載の焼成体の製造方法によって得られる焼成体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/06(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

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)

C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01B1/22, H01G4/12, H01G4/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-216767 A (JSR Corp.), 11 August 2005 (11.08.2005), claim 1; paragraphs [0006], [0036], [0046] to [0047]; examples, Binder Resins (a), (c) & KR 10-2006-0031630 A	1-9, 11-12 10
A	JP 2003-128730 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 08 May 2003 (08.05.2003), synthesis examples (Family: none)	1-12
A	JP 2009-182128 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; examples (Family: none)	1-12

☒ 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
07 August 2015 (07.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/062860 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; paragraph [0024]; examples & US 2010/0056675 A1 & EP 2088172 A1 & KR 10-2009-0094002 A & CN 101589112 A	1-12
P, A	WO 2014/084273 A1 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraph [0034]; examples & TW 201434927 A	1-12
P, A	JP 2015-059196 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 30 March 2015 (30.03.2015), examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L33/06(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01B1/22, H01G4/12, H01G4/30

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 2005-216767 A (J S R株式会社) 2005.08.11, 請求項 1, [0006], [0036], [0046]-[0047], 実施例の結着樹脂(a), (c) & KR 10-2006-0031630 A	1-9, 11-12 10
A	JP 2003-128730 A (大塚化学株式会社) 2003.05.08, 合成例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2009-182128 A (積水化学工業株式会社) 2009.08.13, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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
「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

0 7 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

井上 政志

4 J

4 0 5 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	WO 2008/062860 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2008.05.29, 特許請求の範囲, [0024], 実施例 & US 2010/0056675 A1 & EP 2088172 A1 & KR 10-2009-0094002 A & CN 101589112 A	1-12
PA	WO 2014/084273 A1 (綜研化学株式会社) 2014.06.05, [0034], 実施例 & TW 201434927 A	1-12
PA	JP 2015-059196 A (綜研化学株式会社) 2015.03.30, 実施例 (ファミリーなし)	1-12