

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5664875号
(P5664875)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 0 9 J	1 9 3 / 0 4	(2 0 0 6 . 0 1)	C O 9 J 1 9 3 / 0 4
C 0 9 J	1 1 / 0 6	(2 0 0 6 . 0 1)	C O 9 J 1 1 / 0 6
C 0 8 L	9 3 / 0 4	(2 0 0 6 . 0 1)	C O 8 L 9 3 / 0 4
B 2 2 F	3 / 0 2	(2 0 0 6 . 0 1)	B 2 2 F 3 / 0 2 M
C 0 4 B	3 5 / 6 3 2	(2 0 0 6 . 0 1)	C O 4 B 3 5 / 0 0 1 0 8
請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2011-550923 (P2011-550923)
 (86) (22) 出願日 平成23年1月19日 (2011.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/050835
 (87) 国際公開番号 W02011/090061
 (87) 国際公開日 平成23年7月28日 (2011.7.28)
 審査請求日 平成25年10月7日 (2013.10.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-11541 (P2010-11541)
 (32) 優先日 平成22年1月22日 (2010.1.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000168414
 荒川化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
 (74) 代理人 100157934
 弁理士 森田 隼明
 (72) 発明者 中谷 隆
 日本国大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番
 9号 荒川化学工業株式会社研究所内
 審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易熱分解性バインダー樹脂、バインダー樹脂組成物および該組成物の用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ロジン類(a)に、蒸留と不均化処理および/または水素化処理とをして得られる、空気雰囲気下に昇温速度5 /分の熱重量測定における99重量%重量損失温度が370 ~ 471 であるロジン誘導体(A)を有効成分とする易熱分解性バインダー樹脂。

【請求項2】

ロジン誘導体(A)が、GPCによるスチレン換算分子量600以上の成分の比率が1.5重量%以下であり、紫外線吸光光度法による300nmの吸光度(測定条件:試料濃度1g/dm³、セル長1cm)が0.3以下である請求項1に記載のバインダー樹脂。

【請求項3】

窒素雰囲気下で、毎分5 ずつ上昇させ、25 から500 まで熱処理した後に残渣汚れが残らない請求項1に記載のバインダー樹脂。

【請求項4】

請求項1の易熱分解性バインダー樹脂を含有することを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【請求項5】

更に、有機溶剤を含有する請求項4に記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項6】

粉末冶金用バインダーである請求項4に記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項7】

セラミックス焼成用バインダーである請求項 4 に記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項 8】

セラミックスが酸化スズインジウムである請求項 7 に記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項 9】

ガラス焼成用バインダーである請求項 4 に記載のバインダー樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、易熱分解性バインダー樹脂、該樹脂を含有するバインダー樹脂組成物、および該バインダー樹脂組成物の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

金属粉末、セラミックス粉末等の無機固体粉末の成形体を製造する方法として、無機固体粉末を、熱可塑性バインダー及び滑剤に分散させて成形体製造用組成物とした後、射出成形により予備成形し、得られた予備成形体を加熱して、該成形体中の無機固体粉末以外の成分を分解揮発させて脱脂し、さらに焼成して、焼結体である成形体を得る方法が知られている。

【0003】

従来、上記滑剤として使用されていたステアリン酸は、比較的低温で分解するため、無機固体粉末及び熱可塑性バインダーとの混練中に分解し、混練不良を引き起こすことが問題となっていた。そこで、より分解温度の高いベヘン酸を用いる方法が提案されている（特許文献 1 参照）。

【0004】

特許文献 1 の方法によれば混練不良等の問題は解決できるものの、ベヘン酸は長鎖アルキル基を持つ構造のため、熱可塑性バインダーの種類によっては熱可塑性バインダーとの相溶性が不十分な場合があった。

【0005】

また、基板上に、金属ナノ粒子含有分散液をパターン形状に塗布し、例えば 300 以下の低温で焼成して、該粒子相互の焼結体層からなる微細なパターン形状を有する導電層を形成する方法が公知である（特許文献 2 参照）。特許文献 2 では、この金属ナノ粒子含有分散液に、水素原子供給源としてのロジン誘導体を含有させて、金属ナノ粒子表面の酸化被膜を除去することによって、緻密な焼結体を得られることが記載されている。しかし、特許文献 2 の方法においては、低温焼成のため、上記分散液中のロジン誘導体が十分に熱分解されず、焼結体中に不純物として残存するため、導通不良が発生する、外観が低下する等の問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特許第 2732479 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 70727 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、熱による分解性に優れており、熱可塑性バインダー及び滑剤に代えて、無機固体粉末成形体のバインダーとして好適に使用できる易熱分解性バインダー樹脂、該樹脂を含有するバインダー樹脂組成物、および該バインダー樹脂組成物の用途を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定のロジン誘導体によれば、熱による分解性に優れること、熱可塑性バインダー及び滑剤に代えて、無機固体粉末成形体用のバインダーとして好適に使用できること等を見出した。本発明者は、かかる諸知見に基づいて、更に検討を重ねて、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】

本発明は、以下の易熱分解性バインダー樹脂、該樹脂を含有するバインダー樹脂組成物、および該バインダー樹脂組成物の用途を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

1. ロジン類 (a) に、蒸留と不均化処理および/または水素化処理とをして得られる、空気雰囲気下に昇温速度 5 / 分の熱重量測定における 9 9 重量 % 重量損失温度が 5 0 0 以下であるロジン誘導体 (A) を有効成分とする易熱分解性バインダー樹脂。

10

【 0 0 1 1 】

2. ロジン誘導体 (A) が、GPC によるスチレン換算分子量 6 0 0 以上の成分の比率が 1 . 5 重量 % 以下であり、紫外線吸光光度法による 3 0 0 n m の吸光度 (測定条件 : 試料濃度 1 g / d m ³ 、セル長 1 c m) が 0 . 3 以下である上記項 1 に記載のバインダー樹脂。

【 0 0 1 2 】

3. 窒素雰囲気下で、毎分 5 ずつ上昇させ、2 5 から 5 0 0 まで熱処理した後に残渣汚れが残らない上記項 1 に記載のバインダー樹脂。

20

【 0 0 1 3 】

4. 上記項 1 の易熱分解性バインダー樹脂を含有することを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【 0 0 1 4 】

5. 更に、有機溶剤を含有する上記項 4 に記載のバインダー樹脂組成物。

【 0 0 1 5 】

6. 粉末冶金用バインダーである上記項 4 に記載のバインダー樹脂組成物。

【 0 0 1 6 】

7. セラミックス焼成用バインダーである上記項 4 に記載のバインダー樹脂組成物。

【 0 0 1 7 】

8. セラミックスが酸化スズインジウムである上記項 7 に記載のバインダー樹脂組成物。

30

【 0 0 1 8 】

9. ガラス焼成用バインダーである上記項 4 に記載のバインダー樹脂組成物。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、下記の如き顕著な効果が得られる。

【 0 0 2 0 】

(1) 本発明の易熱分解性バインダー樹脂は、熱による分解性に優れており、しかも、従来の熱可塑性バインダー及び滑剤に代えて、無機固体粉末成形体用のバインダー樹脂として好適に使用できる。

40

【 0 0 2 1 】

即ち、本発明の易熱分解性バインダー樹脂は、それ自体で又は該樹脂を含む組成物の形態で、金属粉末、セラミックス粉末、ガラス粉末等の無機固体粉末の成形体を製造する場合の射出成形用、鋳型成形用等の熱分解性バインダーとして、好適である。特に、セラミックス粉末成形用バインダーとしては、酸化スズインジウム粉末成形用バインダーとして用いる際に最適である。

【 0 0 2 2 】

(2) 本発明の易熱分解性バインダー樹脂は、各種ポリマーとの相溶性が良好であるので、必要であれば、他の熱分解性ポリマー等と併用することもできる。

50

【0023】

(3)また、基板上に、金属ナノ粒子含有分散液をパターン形状に塗布し、低温焼成して、該粒子相互の焼結体からなる微細なパターン形状を有する導電層を形成する場合に、該分散液として、金属ナノ粒子及び本発明易熱分解性バインダー樹脂を含有する分散液を用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

易熱分解性バインダー樹脂

本発明の易熱分解性バインダー樹脂は、ロジン誘導体(A)を有効成分とすることを特徴とする。当該バインダー樹脂は、それ自体で又は当該樹脂を含む組成物の形態で、無機固体粉末の成形体を製造する場合の射出成形用、鋳型成形用等の熱分解性バインダー；導電性パターン形成用熱分解性バインダー等として、好適に使用できる。

【0025】

ロジン誘導体(A)は、ロジン類(a)に、蒸留と不均化処理および/または水素化処理とをすることによって、調製することができる。また、得られたロジン誘導体(A)は、空気雰囲気下に昇温速度5 /分の熱重量測定における99重量%重量損失温度が500以下であるという優れた熱分解性によって、特徴付けられる。

【0026】

原料のロジン類(a)としては、ウッドロジン、トール油ロジン、ガムロジン等の天然ロジン類等を用いることができる。ロジン類(a)は、アビエチン酸、パラストリン酸、レボピマル酸等を含む樹脂酸の混合物である。尚、ロジン類(a)としては、上記天然ロジン類の水素化処理物として市販されているものも用いることができる。この水素化処理物の場合も、上記優れた熱分解性を付与するためには、通常は、天然ロジン類の場合と同様の処理をする必要がある。

【0027】

蒸留は、通常、温度200~300程度、圧力130~1300Pa程度の範囲で行えばよい。

【0028】

不均化処理は、公知のロジン類の不均化条件を採用することができる。具体的には、例えば、不均化触媒の存在下、必要に応じて有機溶媒を用いて、100~300程度の範囲で加熱すれば良い。反応圧力は、1MPa未満が好ましく、常圧でもよい。不均化触媒としては、特に制限無く、公知のものが使用できるが、パラジウム系触媒、白金系触媒などを用いることが好ましい。パラジウム系触媒としては、パラジウムカーボン、パラジウムアルミナ、パラジウムシリカ、パラジウムシリカアルミナ、ゼオライト担持パラジウムなどが挙げられる。白金系触媒としては、白金カーボン、白金シリカ、白金シリカアルミナ、ゼオライト担持白金などが挙げられる。

【0029】

水素化処理は、公知のロジン類の水素化条件を採用することができる。具体的には、例えば、水素化触媒の存在下に、水素雰囲気下、必要に応じて有機溶媒を用いて、2~20MPa程度で、ロジン類(a)を100~300程度に、加熱することにより行なう。反応圧力は、5~20MPa程度とすることが好ましい。また、反応温度は、150~290程度とすることが好ましい。水素化触媒としては、担持触媒、金属粉末、ヨウ素、ヨウ化物等各種公知のものを使用することができる。担持触媒としては、パラジウムカーボン、ロジウムカーボン、ルテニウムカーボン、白金カーボン等が挙げられる。金属粉末としては、ニッケル粉末、白金粉末等が挙げられる。ヨウ化物としては、ヨウ化鉄等が挙げられる。これらのなかでは、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金を含む触媒が、ロジン類の水素化率が高くなり、水素化時間が短くなるため好ましい。なお、水素化触媒の使用量は、ロジン類(a)100重量部に対して、通常0.01~5重量部程度、好ましくは0.01~2重量部程度である。

【0030】

ロジン誘導体(A)としては、ロジン類(a)に、蒸留と不均化処理を行ったものでもよく、蒸留と水素化処理を行ったものでもよい。また、ロジン誘導体(A)としては、ロジン類(a)に、蒸留、不均化処理、水素化処理のすべてを行ったものでもよい。なお、各処理の順番は、特に限定されないが、特に着色の低減及び熱分解性の向上の観点から、不均化、蒸留、水素化の順に行うことが好ましい。

【0031】

かくして得られるロジン誘導体(A)は、空気雰囲気下に昇温速度5 /分の熱重量測定における99重量%重量損失温度が500 以下であることが必要である。また、軟化点が75~95 程度で、酸価が160~190mg KOH/g程度であるのが好ましい。なお、軟化点はJIS K 5902の環球法による測定値であり、酸価はJIS K 2501による測定値である。

10

【0032】

ロジン誘導体(A)は、GPCによるスチレン換算分子量600以上の成分の比率が1.5重量%以下であり、紫外線吸光光度法による300nmの吸光度(測定条件:試料濃度1g/dm³、セル長1cm)が0.3以下であることが好ましい。

【0033】

ロジン誘導体(A)は、種々の分子量成分の混合物であり、分子量600以上の成分も含有する。分子量600以上の成分は、ロジンの主成分である、アビエチン酸、パラストリン酸、レボピマル酸等のジテルペン類に比べて難揮発性であり、1.5重量%を超える量を含有すると、昇温速度5 /分の熱重量測定における99重量%重量損失温度が高くなってしまう傾向がある。また、ロジン誘導体(A)において、共役2重結合を有する化合物が十分に削減されていないと300nmの吸光度が高くなる。300nmにおける上記吸光度が0.3を超えると加熱時に重合等の反応が起こってしまい昇温速度5 /分の熱重量測定における99重量%重量損失温度が高くなってしまう傾向がある。

20

【0034】

また、ロジン誘導体(A)は、熱による分解性に優れることから、通常、窒素雰囲気下で、毎分5 ずつ上昇させ、25 から500 まで熱処理した後に残渣汚れが残らないことが好ましい。

【0035】

バインダー樹脂組成物

本発明のバインダー樹脂組成物は、本発明の易熱分解性バインダー樹脂を含有することを特徴とする易熱分解性の組成物である。本発明バインダー樹脂組成物は、該易熱分解性バインダー樹脂に加えて、有機溶剤を含有することができる。また、必要に応じて、熱分解性ポリマー、その他の添加剤を含有することもできる。

30

【0036】

本発明バインダー樹脂組成物が含有することができる有機溶剤としては、ロジン誘導体(A)の調製時の不均化処理及び/又は水素化処理において用いたものをそのまま含んでもよいし、必要に応じて、更に有機溶剤を配合してもよい。有機溶剤としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール等のアルコール系溶剤;メトキシアルコール、エトキシアルコール等のセロソルブ系溶剤;メトキシエトキシエタノール、ジエトキシエタノール、プトキシエトキシエタノール等のカルピトール系溶剤;酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤;メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶剤;メトキシエトキシエチルアセテート、ジエトキシエチルアセテート等のカルピトールアセテート系溶剤;エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤;N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性アミド系溶剤; -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤;n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤等の有機溶剤が挙げ

40

50

られる。有機溶剤を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、ロジン誘導体 (A) 100重量部当たり、通常、10~2000重量部程度の範囲内であるのが好ましい。

【0037】

また、本発明バインダー樹脂組成物が含有することができる熱分解性ポリマーとしては、例えばアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリ- -メチルスチレン、スチレン- -メチルスチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらの中では、昇温速度5 /分の熱重量測定における99重量%重量損失温度が500以下である熱分解性の高分子物質を用いることが、組成物の熱分解性が良好となるため好ましい。熱分解性ポリマーの含有量は、特に限定されない。

10

【0038】

粉末冶金用バインダー

本発明の粉末冶金用バインダーは、金属粉末の成形体を製造する場合の射出成形用、鋳型成形用等の熱分解性バインダーである。粉末冶金用バインダーとしては、本発明バインダー樹脂組成物をそのまま使用してもよいし、更に、熱分解性等に影響を与えない範囲で、公知の添加剤を配合して用いてもよい。添加剤としては、潤滑剤、分散剤等を使用できる。潤滑剤としては、例えば、ワックス等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、各種界面活性剤、ポリカルボン酸等の高分子系分散剤等を使用できる。これらの添加剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせることで配合できる。金属粉末としては、特に限定されないが、例えば、鉄、銅、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、ニッケル、クロム等の金属の粉末；これら金属の各種合金の粉末等を挙げることができる。

20

【0039】

セラミックス焼成用バインダー

本発明のセラミックス焼成用バインダーは、セラミックス粉末の成形体を製造する場合の射出成形用、鋳型成形用等の熱分解性バインダーである。セラミックス焼成用バインダーとしては、本発明バインダー樹脂組成物をそのまま使用してもよいし、更に、熱分解性等に影響を与えない範囲で、公知の添加剤を配合して用いてもよい。添加剤としては、結晶成長阻止剤、分散剤、可塑剤等を挙げることができる。結晶成長阻止剤としては、例えば、MgO、SiO₂等の酸化物；アミノアルコール等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、各種界面活性剤、ポリカルボン酸等の高分子系分散剤等を使用できる。可塑剤としては、公知の可塑剤を用いることができ、沸点が200以上であるものが好ましい。可塑剤としては、具体的には、例えば、フタル酸系化合物、アジピン酸系化合物、セバシン酸系化合物、アゼライン酸系化合物、リン酸系化合物、脂肪酸系化合物、エポキシ系化合物、トリメリット酸系化合物、オレイン酸ブチル、塩素化パラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン等が挙げられる。これらの添加剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせることで配合できる。セラミックス粉末としては、特に限定されないが、例えば、チタン酸バリウム、酸化インジウム、酸化スズインジウム、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、バリウム酸化物、鉛酸化物、ジルコニウム酸化物、ケイ素酸化物、イットリウム酸化物等の各種セラミックスの粉末を挙げることができる。また、焼成により、酸化スズインジウム等のセラミックスに変化するものも含まれる。

30

40

【0040】

ガラス焼成用バインダー

本発明のガラス焼成用バインダーは、ガラス粉末の成形体を製造する場合の射出成形用、鋳型成形用等の熱分解性バインダーである。ガラス焼成用バインダーとしては、本発明バインダー樹脂組成物をそのまま使用してもよいし、更に、熱分解性等に影響を与えない範囲で、公知の添加剤を配合して用いてもよい。添加剤としては、分散剤、可塑剤、安定剤、表面張力調整剤等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、各種界面活性剤、ポリカルボン酸等の高分子系分散剤等を使用できる。可塑剤としては、公知の可塑剤を用いることができ、沸点が200以上であるものが好ましい。可塑剤としては、具体的には、例えば、フタル酸系化合物、アジピン酸系化合物、セバシン酸系化合物、アゼライ

50

ン酸系化合物、リン酸系化合物、脂肪酸系化合物、エポキシ系化合物、トリメリット酸系化合物、オレイン酸ブチル、塩素化パラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン等が挙げられる。これらの添加剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて配合できる。ガラス粉末としては、特に限定されないが、例えば、 $PbO - B_2O_3 - SiO_2$ 系低融点ガラス粉末等の各種ガラス粉末を挙げることができる。

【実施例】

【0041】

以下、製造例、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの各例によって、限定されるものではない。各例中、「%」は重量基準である。また、各例において、ロジン誘導体の吸光度及び分子量600以上の成分比率は、以下の方法により、測定した。

10

【0042】

吸光度

被検ロジン誘導体25.0mgを、25mlメスフラスコに精秤し、シクロヘキサンで溶解した後、25mlの秤線まで定容する。UV分光光度計(HITACHI u-3210 spectrophotometer)にて、セル長1cmの石英セルを用いて、300nmでの吸光度を読み取った。

【0043】

分子量600以上の成分の比率

被検ロジン誘導体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により、標準ポリスチレンの検量線から求めたポリスチレン換算値で分子量600以上の比率を算出させた。なお、GPC法の測定条件は、以下の通りである。

20

分析装置：HLC-8220(東ソー(株)製)

カラム：TSK-GEL G1000HXL、TSK-GEL G2000HXL

溶離液：テトラヒドロフラン

注入試料濃度：5mg/mL

流量：0.6mL/min

注入量：100μL

カラム温度：40

検出器：RI

30

【0044】

製造例1

中国産ガムロジン600gと触媒の5%パラジウムカーボン(含水率50%)1.8gを1Lフラスコに仕込み、275℃まで昇温し、3時間不均化反応を実施した。触媒をろ別後、400Paの減圧下で蒸留した。195~250℃で留出された成分をロジン誘導体(i)とした。300nmでの吸光度は0.18、分子量600以上の成分の含有率は0.2%であった。

【0045】

製造例2

中国産ガムロジンの水素化処理物600gを1Lフラスコに仕込み、製造例1と同様の条件で蒸留し、195~250℃で留出された成分を得た。この195~250℃で留出された成分400gと5%パラジウムカーボン(含水率50%)1.2gを1Lフラスコに仕込み、3時間不均化反応を実施した。触媒をろ別して、ロジン誘導体(ii)を得た。300nmでの吸光度は0.15、分子量600以上の成分の含有率は0.3%であった。

40

【0046】

製造例3

中国産ガムロジンの水素化処理物600gを1Lフラスコに仕込み、製造例1と同様の条件で蒸留し、195~250℃で留出された成分を得た。195~250℃で留出された成分200gと5%パラジウムアルミナ3.0g、シクロヘキサン200gを1Lオートクレーブに仕込み、系内を水素ガスで十分置換した後、反応初期水素圧力を6MPaと

50

し、200℃まで昇温した後、水素圧力を10MPaとし、適宜圧力減少分を補給しながら4時間水素化反応させた。触媒をろ別し、減圧蒸留にてシクロヘキサンを留去し、ロジン誘導体(iii)を得た。300nmでの吸光度は0.01、分子量600以上の成分の含有率は0.3%であった。

【0047】

製造例4

中国産ガムロジンの水素化処理物を製造例1と同様の条件で蒸留し、195~250℃で留出された成分をロジン誘導体(iv)とした。300nmでの吸光度は0.07、分子量600以上の成分の含有率は1.4%であった。

【0048】

製造例5

中国産ガムロジンを製造例1と同様の条件で蒸留し、195~250℃で留出された成分をロジン誘導体(v)とした。300nmでの吸光度は1.6、分子量600以上の成分の含有率は1.4%であった。

【0049】

実施例1~4

製造例1~4で得られたロジン誘導体(i)~(iv)について、示差熱・熱重量同時測定装置(セイコーインスツルメンツ(株)製、商品名「TG/DTA220」)を用い、空気雰囲気下、5℃/minの昇温速度にて99%重量損失温度を測定したところ、いずれも、500℃以下であり、本発明のロジン誘導体(A)に該当することが判った。

【0050】

比較例1~4

製造例5で得られたロジン誘導体(v)、中国産ガムロジンであるロジン誘導体(vi)(300nmでの吸光度は1.6、分子量600以上の成分の含有率は3.0%)、中国産ガムロジンの水素化処理物であるロジン誘導体(vii)(300nmでの吸光度は0.07、分子量600以上の成分の含有率は2.0%)、及び中国産不均化ロジンであるロジン誘導体(viii)(300nmでの吸光度は0.17、分子量600以上の成分の含有率は4.9%)について、空気雰囲気下、5℃/minの昇温速度にて99%重量損失温度を測定したところ、いずれも、500℃を超えていて、本発明のロジン誘導体(A)には該当しないことが判った。

【0051】

窒素気流下の熱分解性試験

窒素雰囲気下に昇温速度5℃/minの熱重量測定における99%重量損失温度の測定は、次の様にして、行った。即ち、ロジン誘導体(i)~(viii)について、示差熱・熱重量同時測定装置(セイコーインスツルメンツ(株)製、商品名「TG/DTA220」)により、窒素雰囲気下で5℃/minの昇温速度にて、25℃から550℃まで昇温したときの99%重量損失温度を測定した。さらに、試験後の残渣の状態を以下の基準で評価した。

- 1：目視で全く残渣が確認されない
- 2：わずかに残渣が確認されるが外観は良い
- 3：黒色または褐色の残渣が有り、外観が悪い

【0052】

表1に、実施例1~4[ロジン誘導体(i)~(iv)]及び比較例1~4[ロジン誘導体(v)~(viii)]の99%重量損失温度及び窒素気流下熱処理後の残渣の状態を、示した。

【0053】

10

20

30

40

【表 1】

	ロジン誘導体	99%重量損失温度(°C)	窒素気流下熱処理後の残渣
実施例 1	ロジン誘導体(i)	462	1
実施例 2	ロジン誘導体(ii)	412	1
実施例 3	ロジン誘導体(iii)	370	1
実施例 4	ロジン誘導体(iv)	471	2
比較例 1	ロジン誘導体(v)	>550	3
比較例 2	ロジン誘導体(vi)	>550	3
比較例 3	ロジン誘導体(vii)	502	3
比較例 4	ロジン誘導体(viii)	505	3

10

【0054】

実施例 5

ロジン誘導体(A)であるロジン誘導体(i)の20%トルエン溶液50gに、平均粒子径100 μ mのアルミニウム合金粉末(Al:86%、Si:10%、Fe:1%、Cu:2%、Mg:1%)100gを添加し、ボールミル分散機で混合し、ペースト状の粉末冶金用バインダー樹脂組成物を得た。これをガラス基板上に、スクリーン印刷で、30 μ mの厚みで塗工し、窒素雰囲気下において450で10分間焼成し、焼結させた。焼結体には黒色残渣は見られなかった。

20

【0055】

実施例 6 ~ 8

ロジン誘導体(A)を表2の記載のとおりに変更した他は、実施例5と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0056】

実施例 9

平均粒子径0.5 μ mのチタン酸バリウム粉末100g、ロジン誘導体(i)10g、メチルエチルケトン40g、トルエン30gを、ボールミル分散機で混合することにより、セラミックス焼成用バインダー樹脂組成物を得た。これを、ガラス基板上に、スクリーン印刷で20 μ mの厚みで塗工し、N₂、H₂およびH₂Oからなる還元性雰囲気中において450で2時間焼成し焼結させた。焼結体には黒色残渣は見られなかった。

30

【0057】

実施例 10 ~ 12

ロジン誘導体(A)を表2の記載のとおりに変更した他は、実施例9と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0058】

実施例 13

PbO-B₂O₃-SiO₂系低融点ガラス粉末60g、ロジン誘導体(i)10g、ブチルカルビトールアセテート20gを、ボールミル分散機で十分に混練し、ガラス焼成用バインダー樹脂組成物を得た。これをガラス基板上にスクリーン印刷により厚み200 μ mで塗布し、窒素雰囲気下、580で30分間焼成し、焼結体を得た。焼結体には黒色残渣は見られなかった。

40

【0059】

実施例 14 ~ 16

ロジン誘導体(A)を表2の記載のとおりに変更した他は、実施例13と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0060】

50

実施例 17

酸化インジウム粉末 40 g、酸化スズ粉末 4.4 g、ロジン誘導体(i) 5 g、ブチルカルビトールアセテート 20 g を、ボールミル分散機で混合し、セラミック焼成用バインダー樹脂組成物を得た。これをガラス基板上にスクリーン印刷にて 10 μm の厚さに塗工し、空気雰囲気下、580 で 30 分間焼成し、焼結体を得た。焼結体には黒色残渣は見られなかった。

【0061】

実施例 18 ~ 20

ロジン誘導体(A)を表2の記載のとおりに変更した他は、実施例17と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0062】

実施例 21

アセチルアセトンインジウム 40 g、アセチルアセトンズ 0.1 g、パラターシャリーブチルフェノール 42 g、コハク酸ジ2-エチルヘキシル 14 g、ロジン誘導体(i) 10 g を、フラスコ中で混合し、130 に加熱して2時間攪拌した。冷却し、セラミック焼成用バインダー樹脂組成物を得た。これをガラス基板上にアプリケーションで 2 μm の厚さに塗工し、空気雰囲気下で 500 、1時間焼成し、焼結体を得た。焼結体には黒色残渣は見られなかった。

【0063】

実施例 22 ~ 24

ロジン誘導体(A)を表2の記載のとおりに変更した他は、実施例21と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0064】

焼成後のロジン誘導体由来の残渣評価

実施例5~24の焼成後のロジン誘導体由来の残渣の状態を、目視により、以下の基準で評価した。

- 1 : 全く残渣が確認されない
- 2 : わずかに残渣が確認されるが外観は良い
- 3 : 黒色または褐色の残渣が有り、外観が悪い

【0065】

上記焼成後のロジン誘導体由来の残渣の評価結果を、表2に示す。

【0066】

10

20

30

【表 2】

	ロジン誘導体 (A)	ロジン誘導体由来の残渣
実施例 5	ロジン誘導体(i)	1
実施例 6	ロジン誘導体(ii)	1
実施例 7	ロジン誘導体(iii)	1
実施例 8	ロジン誘導体(iv)	1
実施例 9	ロジン誘導体(i)	1
実施例 10	ロジン誘導体(ii)	1
実施例 11	ロジン誘導体(iii)	1
実施例 12	ロジン誘導体(iv)	1
実施例 13	ロジン誘導体(i)	1
実施例 14	ロジン誘導体(ii)	1
実施例 15	ロジン誘導体(iii)	1
実施例 16	ロジン誘導体(iv)	1
実施例 17	ロジン誘導体(i)	2
実施例 18	ロジン誘導体(ii)	2
実施例 19	ロジン誘導体(iii)	1
実施例 20	ロジン誘導体(iv)	2
実施例 21	ロジン誘導体(i)	2
実施例 22	ロジン誘導体(ii)	2
実施例 23	ロジン誘導体(iii)	1
実施例 24	ロジン誘導体(iv)	2

10

20

【0067】

比較例 5 ~ 8

用いるロジン誘導体を、表 3 の記載のとおりに変更した他は、実施例 5 と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0068】

比較例 9 ~ 12

用いるロジン誘導体を、表 3 の記載のとおりに変更した他は、実施例 9 と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0069】

比較例 13 ~ 16

用いるロジン誘導体を、表 3 の記載のとおりに変更した他は、実施例 13 と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0070】

比較例 17 ~ 20

用いるロジン誘導体を、表 3 の記載のとおりに変更した他は、実施例 17 と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0071】

比較例 21 ~ 24

用いるロジン誘導体を、表 3 の記載のとおりに変更した他は、実施例 21 と同様にして焼成し、焼結体を得た。

【0072】

30

40

50

上記比較例 5 ~ 24 について、前記と同様にして行った、焼成後のロジン誘導体由来の残渣の評価結果を、表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

	ロジン誘導体	ロジン誘導体由来の残渣
比較例 5	ロジン誘導体(v)	3
比較例 6	ロジン誘導体(vi)	3
比較例 7	ロジン誘導体(vii)	3
比較例 8	ロジン誘導体(viii)	3
比較例 9	ロジン誘導体(v)	3
比較例 10	ロジン誘導体(vi)	3
比較例 11	ロジン誘導体(vii)	3
比較例 12	ロジン誘導体(viii)	3
比較例 13	ロジン誘導体(v)	3
比較例 14	ロジン誘導体(vi)	3
比較例 15	ロジン誘導体(vii)	3
比較例 16	ロジン誘導体(viii)	3
比較例 17	ロジン誘導体(v)	3
比較例 18	ロジン誘導体(vi)	3
比較例 19	ロジン誘導体(vii)	3
比較例 20	ロジン誘導体(viii)	3
比較例 21	ロジン誘導体(v)	3
比較例 22	ロジン誘導体(vi)	3
比較例 23	ロジン誘導体(vii)	3
比較例 24	ロジン誘導体(viii)	3

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 4 】

本発明の易熱分解性バインダー樹脂は、それ自体で又は該樹脂を含む組成物の形態で、無機固体粉末の成形体を製造する場合の射出成形用、鋳型成形用等の熱分解性バインダー；導電性パターン形成用熱分解性バインダー等として、好適に利用できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 2 2 C 21/02 (2006.01) C 2 2 C 21/02

(56) 参考文献 特開平 03 - 2 5 0 7 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 3 0 1 0 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 7 7 5 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 7 0 0 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 3 1 9 9 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 9 J 1 9 3 / 0 0 - 1 9 3 / 0 4
1 1 / 0 0 - 1 1 / 0 8
C 0 8 L 9 3 / 0 0 - 9 3 / 0 4
B 2 2 F 3 / 0 0 - 3 / 2 6
C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4
C 2 2 C 2 1 / 0 0 - 2 1 / 1 8