



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113226600 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(21) 申请号 201980085443.6

(22) 申请日 2019.04.26

(30) 优先权数据

2018-245002 2018.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/018019 2019.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/136934 JA 2020.07.02

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田友秀

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 程采

(51) Int.Cl.

B22F 9/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

G09D 11/52 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

金属微粒的分散体

(57) 摘要

本发明涉及[1]金属微粒的分散体、和[2]含有上述[1]所述的金属微粒的分散体的油墨,该金属微粒的分散体含有羟基丙酮和丙二醇,该金属微粒的累积平均粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下。

1. 一种金属微粒的分散体,其特征在于,含有羟基丙酮和丙二醇,该金属微粒的累积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下。
2. 如权利要求1所述的金属微粒的分散体,其特征在于,利用聚合物b将金属微粒分散而成,该聚合物b在侧链具有羧基。
3. 如权利要求1或2所述的金属微粒的分散体,其特征在于,羟基丙酮与金属的质量比以羟基丙酮/金属表示为0.005以上5以下。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的金属微粒的分散体,其特征在于,丙二醇与金属的质量比以丙二醇/金属表示为0.01以上20以下。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的金属微粒的分散体,其特征在于,还含有碳原子数1以上24以下的单羧酸。
6. 如权利要求5所述的金属微粒的分散体,其特征在于,所述单羧酸与金属的质量比以单羧酸/金属表示为0.005以上1.5以下。
7. 如权利要求5或6所述的金属微粒的分散体,其特征在于,所述单羧酸为选自乙酸和甲酸中的至少1种。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的金属微粒的分散体,其特征在于,金属浓度为2质量%以上85质量%以下。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的金属微粒的分散体,其特征在于,构成金属微粒的金属为银。
10. 一种油墨,其特征在于,含有权利要求1~9中任一项所述的金属微粒的分散体。
11. 一种印刷物的制造方法,其特征在于,在印刷介质上涂布权利要求10所述的油墨,得到形成有金属膜的印刷物。
12. 如权利要求11所述的印刷物的制造方法,其特征在于,所述油墨在印刷介质上的涂布方法为喷墨印刷法。
13. 一种RFID标签用天线,其特征在于,由权利要求10所述的油墨形成。
14. 一种RFID标签,其特征在于,包含权利要求13所述的RFID标签用天线。
15. 一种叠层陶瓷电容器,其特征在于,包含由权利要求10所述的油墨形成的内部电极层。

金属微粒的分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及金属微粒的分散体、以及含有该金属微粒的分散体的油墨。

背景技术

[0002] 关于金属微粒,通过将金属微细化为纳米尺寸使用而表现出功能和物性的多样性,因而期待其跨及多领域的工业性应用的展开。

[0003] 为了促进金属微粒的工业性利用,对各种金属微粒的分散体进行着研究。例如,作为生成金属原子(微粒)的化学方法,已知将在液体中从金属化合物溶出的金属离子还原的方法、通过金属配位化合物的热分解而提取金属原子的方法等湿式法。在使用金属配位化合物的方法中,需要高温下的热处理,存在金属配位化合物的还原所使用的还原液中残留的有机物等的去除的相关问题,对工业上实用性较高的金属微粒的分散体进行着研究。

[0004] 例如,日本特开2013-69475号(专利文献1)中,为了提供能够抑制在进行加热、烧结时发生爆沸的导电性膏等目的,记载了一种导电性膏等,该导电性膏包含金属微粒(P)和分散介质(D),各自的含量(P/D)(质量%)为50~90/50~10,该分散介质(D)是包含有机溶剂(S)和爆沸抑制溶剂(T)的有机分散介质(D1),该有机溶剂(S)是包含特定的醇和/或多元醇的有机溶剂(S1)、或包含该有机溶剂(S1)和具有酰胺基的有机溶剂(SA)的(S2),爆沸抑制溶剂(T)是具有羟基和羰基的特定的化合物,爆沸抑制溶剂(T)在有机分散介质(D1)中的比率(T/D1)为2~25质量%。

[0005] 日本特开2010-209366号(专利文献2)中,为了提供即便使用还原力较强的还原剂也能够由如贵金属离子那样的容易被还原的金属离子获得可用作导电性材料的表现低温烧结性的金属纳米颗粒的方法的目的,记载了一种金属纳米颗粒的制造方法,该金属纳米颗粒的制造方法中,将包含金属胶体用保护剂(1)和金属化合物的混合物与包含金属胶体用保护剂(2)和还原剂的混合物混合。

发明内容

[0006] 本发明涉及金属微粒的分散体,其含有羟基丙酮和丙二醇,该金属微粒的累积平均粒径为0.01 μm 以上0.1 μm 以下。

具体实施方式

[0007] 金属微粒的功能和物性较大程度上依赖于粒径,因而粒径超过0.1 μm 的粗大金属微粒成为功能和物性降低的原因。另外,在金属微粒的粒径增大时,沉降速度加快,使金属微粒的分散稳定性降低,无法获得充分的保存稳定性。另一方面,在金属微粒的粒径小时,分散体系内的能量增高,金属微粒的分散状态变得不稳定。在专利文献1的技术中,金属微粒的粒径大。而在专利文献2的技术中,金属微粒的分散稳定性不充分。因此,在这些专利文献的技术中,无法确保将金属微粒分散体在高温下长时间保存时的保存稳定性。

[0008] 本发明涉及金属微粒的累积平均粒径为0.1 μm 以下并且高温下的保存稳定性优异

的金属微粒的分散体、以及含有该金属微粒的分散体的油墨。

[0009] 本发明的发明人着眼于通过使金属微粒的分散体含有羟基丙酮和丙二醇而使得金属微粒的分散稳定性提高的情况,发现即便金属微粒的累积平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,高温下的保存稳定性也优异。

[0010] 即,本发明涉及以下[1]~[6]。

[0011] [1]一种金属微粒的分散体,其含有羟基丙酮和丙二醇,该金属微粒的累积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

[0012] [2]一种油墨,其含有上述[1]所述的金属微粒的分散体。

[0013] [3]一种印刷物的制造方法,将上述[2]所述的油墨涂布在印刷介质上,得到形成有金属膜的印刷物。

[0014] [4]一种RFID标签用天线,其由上述[2]所述的油墨形成。

[0015] [5]一种RFID标签,其包含上述[4]所述的RFID标签用天线。

[0016] [6]一种叠层陶瓷电容器,其包含由上述[2]所述的油墨形成的内部电极层。

[0017] 根据本发明,能够提供金属微粒的累积平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下并且高温下的保存稳定性优异的金属微粒的分散体、以及含有该金属微粒的分散体的油墨。

[0018] [金属微粒分散体]

[0019] 本发明的金属微粒的分散体(以下也称为“金属微粒分散体”或“分散体”)含有羟基丙酮和丙二醇,该金属微粒的累积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

[0020] 在本发明中,金属微粒分散体通过金属微粒分散于包含羟基丙酮和丙二醇的介质中而形成。

[0021] 根据本发明,能够得到金属微粒的累积平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下、含有微细的金属微粒、并且高温下的保存稳定性(以下也简称为“保存稳定性”)优异的金属微粒分散体。其理由尚不确定,但可以考虑如下。

[0022] 本发明的金属微粒分散体含有羟基丙酮和丙二醇。羟基丙酮在分子中包含羰基和羟基,丙二醇在分子中包含2个羟基,可以认为羟基丙酮和丙二醇通过这些官能团配位并吸附于金属微粒,因而通过螯合效应使得该金属微粒的分散稳定性提高。并且,羟基丙酮和丙二醇是低分子,因而位阻小,可以认为在金属微粒表面密集地配位并吸附。并且,可以认为由于羟基丙酮(单羟基丙酮)在羰基的两侧具有疏水性的甲基和亲水性的羟甲基,因而亲疏水的平衡优异,即便在通常金属微粒的分散稳定性变差的高温保管时,也不易从金属微粒表面脱离,能够提高分散稳定性。结果,可以认为能够得到即便在高温保管的严格条件下保存稳定性也优异的金属微粒分散体。

[0023] <金属微粒>

[0024] 构成本发明的金属微粒的金属(金属原子)可以列举:钛、锆等第4族的过渡金属;钒、铌等第5族的过渡金属;铬、钼、钨等第6族的过渡金属;锰、锝、铼等第7族的过渡金属;铁、钌等第8族的过渡金属;钴、铑、铱等第9族的过渡金属;镍、钯、铂等第10族的过渡金属;铜、银、金等第11族的过渡金属;锌、镉等第12族的过渡金属;铝、镓、铟等第13族的金属;锗、锡、铅等第14族的金属等。构成金属微粒的金属可以以单质金属的形式使用1种,也可以并用2种以上以合金的形式使用。其中,优选为第4族~第11族中第4周期~第6周期的过渡金属,更优选为铜或金、银、铂、钯等贵金属,进一步优选为选自金、银、铜和钯中的至少1种,更

进一步优选为选自金、银和铜中的至少1种,更进一步优选为银。金属的种类可以利用高频电感耦合等离子体发光分析法确认。

[0025] 关于金属微粒分散体中的金属微粒的累积平均粒径,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,优选为 $0.015\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.017\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上,并且,从金属微粒的微细化的观点出发,为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.06\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.04\mu\text{m}$ 以下。上述累积平均粒径可以通过实施例所记载的方法测定。

[0026] <分散剂B>

[0027] 在本发明中,金属微粒优选利用分散剂B分散。该分散剂B只要是表面活性剂、聚合物等具有使金属微粒分散的功能的物质,就没有特别限制。

[0028] 关于金属微粒,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选利用聚合物b作为分散剂B分散。聚合物b优选包含亲水性基团,更优选在该聚合物b的侧链具有亲水性基团。

[0029] 作为该亲水性基团,可以列举:羧基($-\text{COOM}$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{M}$)、磷酸基($-\text{OPO}_3\text{M}_2$)等通过解离释放氢离子而呈酸性的基团、或者它们的经过解离的离子形态($-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 、 $-\text{OPO}_3^-\text{M}$)等阴离子性基团;羟基、酰胺基、氧亚烷基等非离子性基团;伯氨基、仲氨基或叔氨基的质子酸盐、以及叔铵基等阳离子性基团等。在上述化学式中,M表示氢原子、碱金属、铵或有机铵。

[0030] 关于聚合物b,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为具有非离子性基团的聚合物、具有阴离子性基团的聚合物,更优选为具有阴离子性基团的聚合物。

[0031] 作为非离子性聚合物,可以列举:聚乙烯吡咯烷酮等具有来自乙烯基吡咯烷酮的结构聚合物;聚丙烯酰胺等具有来自丙烯酰胺的结构聚合物;聚乙烯醇、具有聚环氧乙烷链的聚合物等。

[0032] 作为具有阴离子性基团的聚合物,优选具有羧基的聚合物。作为具有羧基的聚合物的基本结构,可以列举:聚酯、聚氨酯等缩合系聚合物;丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、苯乙烯-丙烯酸系树脂、丙烯酸硅酮系树脂等乙烯基系聚合物等。

[0033] 关于聚合物b,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选在该聚合物b的侧链具有羧基的聚合物,更优选该羧基通过具有羧基的单体(b-1)而导入至聚合物骨架的聚合物。即,更优选聚合物b包含来自具有羧基的单体(b-1)的结构单元。其中,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选包含来自具有羧基的单体(b-1)的结构单元、来自疏水性单体(b-2)的结构单元和来自具有聚亚烷基二醇链段的单体(b-3)的结构单元的乙烯基系聚合物。聚合物b可以通过使包含单体(b-1)、单体(b-2)和单体(b-3)的原料单体共聚而得到。聚合物b为嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物的任一种均可。

[0034] [具有羧基的单体(b-1)]

[0035] 单体(b-1)所包含的羧基如上所述。

[0036] 作为单体(b-1),具体可以列举:(甲基)丙烯酸、巴豆酸、2-甲基丙烯酰氧基甲基琥珀酸等不饱和单羧酸;马来酸、衣康酸、富马酸、柠康酸等不饱和二羧酸等。并且,上述不饱

和二羧酸也可以为酸酐。

[0037] 单体 (b-1) 可以单独使用1种,或者并用2种以上使用。

[0038] 关于单体 (b-1),从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为选自(甲基)丙烯酸和马来酸中的至少1种。

[0039] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”意指选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少1种。以下的“(甲基)丙烯酸”的含义也相同。

[0040] [疏水性单体 (b-2)]

[0041] 关于单体 (b-2),从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选作为聚合物b的单体成分使用。

[0042] 在本发明中,“疏水性”是指将单体溶解于25℃的100g离子交换水中直至达到饱和时,其溶解量低于10g。关于单体 (b-2) 的上述溶解量,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为5g以下,更优选为1g以下。

[0043] 作为单体 (b-2),优选为选自含芳香族基团的单体和具有来自脂肪族醇的烃基的(甲基)丙烯酸酯中的至少1种。

[0044] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”为选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少1种。以下的“(甲基)丙烯酸酯”的含义也相同。

[0045] 含芳香族基团的单体优选为可以具有含杂原子的取代基的、碳原子数6以上22以下的具有芳香族基团的乙烯基单体,更优选为选自苯乙烯系单体和含芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。含芳香族基团的单体的分子量优选低于500。

[0046] 作为苯乙烯系单体,可以列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-乙基甲苯(4-甲基苯乙烯)、二乙基苯等,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

[0047] 作为含芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯,优选为(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等,更优选为(甲基)丙烯酸苄酯。

[0048] 具有来自脂肪族醇的烃基的(甲基)丙烯酸酯优选具有碳原子数1以上22以下的来自脂肪族醇的烃基。例如可以列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有直链烷基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等具有支链烷基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸环己酯等具有脂环式烷基的(甲基)丙烯酸酯等。这些之中,更优选具有碳原子数6以上10以下的烷基。

[0049] 单体 (b-2) 可以单独使用1种,或者将2种以上并用。

[0050] 关于单体 (b-2),从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为含芳香族基团的单体,更优选为苯乙烯系单体,进一步优选为选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯和4-乙基甲苯(4-甲基苯乙烯)中的至少1种,更进一步优选为选自苯乙烯和 α -甲基苯乙烯中的至少1种。

[0051] [具有聚亚烷基二醇链段的单体 (b-3)]

[0052] 关于单体 (b-3),从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选作为聚合物b的单体成分使用。

[0053] 关于单体 (b-3), 从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发, 优选为能够导入聚亚烷基二醇链段作为聚合物b的侧链的单体。作为该单体, 可以列举聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。单体 (b-3) 可以单独使用1种, 或者并用2种以上使用。

[0054] 单体 (b-3) 优选为选自聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯和烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯中的至少1种, 更优选为烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。该烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的烷氧基的碳原子数优选为1以上8以下, 更优选为1以上4以下。

[0055] 作为该烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯, 可以列举甲氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0056] 单体 (b-3) 的聚亚烷基二醇链段优选包含来自碳原子数2以上4以下的环氧烷的单元。作为上述环氧烷, 可以列举环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等。

[0057] 上述聚亚烷基二醇链段中的来自环氧烷的单元数优选为2以上, 更优选为5以上, 进一步优选为10以上, 并且, 优选为100以下, 更优选为70以下, 进一步优选为50以下。

[0058] 关于上述聚亚烷基二醇链段, 从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发, 优选为包含来自环氧乙烷的单元和来自环氧丙烷的单元的共聚物。环氧乙烷单元(E0)与环氧丙烷单元(P0)的摩尔比[E0/P0]优选为60/40以上, 更优选为65/35以上, 进一步优选为70/30以上, 并且, 优选为90/10以下, 更优选为85/15以下, 进一步优选为80/20以下。

[0059] 包含来自环氧乙烷的单元和来自环氧丙烷的单元的共聚物为嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物中任一种均可。

[0060] 作为能够通过商业渠道获得的单体 (b-3) 的具体例, 可以列举: 新中村化学工业株式会社的NK ESTER AM-90G、NK ESTER AM-130G、NK ESTER AMP-20GY、NK ESTER 230G、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G等; 日油株式会社的BLEMME PE-90、BLEMME PE-200、BLEMME PE-350等、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等、PP-500、PP-800、PP-1000等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等。(原料单体中的各单体的含量或聚合物b中的各结构单元的含量)

[0061] 关于制造聚合物b时单体 (b-1) ~ (b-3) 在原料单体中的含量(以未中和量计的含
量, 下同)或聚合物b中的来自单体 (b-1) ~ (b-3) 的结构单元的含量, 从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发如下。

[0062] 单体 (b-1) 的含量优选为5摩尔%以上, 更优选为10摩尔%以上, 进一步优选为15摩尔%以上, 并且, 优选为40摩尔%以下, 更优选为35摩尔%以下, 进一步优选为30摩尔%以下。

[0063] 单体 (b-2) 的含量优选为50摩尔%以上, 更优选为60摩尔%以上, 进一步优选为65摩尔%以上, 并且, 优选为90摩尔%以下, 更优选为85摩尔%以下, 进一步优选为80摩尔%以下。

[0064] 单体 (b-3) 的含量优选为1摩尔%以上, 更优选为5摩尔%以上, 进一步优选为7摩尔%以上, 并且, 优选为30摩尔%以下, 更优选为20摩尔%以下, 进一步优选为15摩尔%以下。

[0065] 聚合物b优选包含来自作为单体 (b-1) 的 (甲基) 丙烯酸和马来酸的结构单元、来自作为单体 (b-2) 的苯乙烯系单体的结构单元、和来自作为单体 (b-3) 的烷氧基聚亚烷基二醇 (甲基) 丙烯酸酯的结构单元。

[0066] 聚合物b可以使用利用公知方法合成的物质,也可以使用市售品。作为聚合物b的市售品,可以列举BYK公司制造的DISPERBYK-190、DISPERBYK-2015等。

[0067] 聚合物b的数均分子量优选为1,000以上,更优选为2,000以上,进一步优选为3,000以上,并且,优选为100,000以下,更优选为50,000以下,进一步优选为30,000以下,更进一步优选为10,000以下,更进一步优选为7,000以下。聚合物b的数均分子量为上述范围时,对金属微粒的吸附力充分并能够表现出分散稳定性。上述数均分子量可以通过实施例所记载的方法测定。

[0068] 聚合物b的酸值优选为5mgKOH/g以上,更优选为10mgKOH/g以上,进一步优选为15mgKOH/g以上,并且,优选为200mgKOH/g以下,更优选为100mgKOH/g以下,进一步优选为50mgKOH/g以下,更进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0069] 聚合物b的酸值可以通过实施例所记载的方法测定。

[0070] 聚合物b在金属微粒分散体中的存在形态有聚合物b吸附于金属微粒的形态、聚合物b包含金属微粒的金属微粒内包(胶囊)形态、以及聚合物b未吸附于金属微粒的形态。从金属微粒的分散稳定性的观点出发,优选为聚合物b包含金属微粒的形态,更优选为聚合物b包含金属微粒的金属微粒内包状态。

[0071] 关于金属微粒分散体中的聚合物b相对于聚合物b和金属的合计量的质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)],从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.01以上,更优选为0.03以上,进一步优选为0.05以上,并且,优选为0.3以下,更优选为0.2以下,进一步优选为0.15以下。

[0072] 上述质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]可以根据使用差热热重同步测定装置(TG/DTA)通过实施例所记载的方法测得的聚合物b和金属的质量算出。

[0073] <羟基丙酮>

[0074] 本发明的金属微粒分散体中,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,含有羟基丙酮。

[0075] 关于金属微粒分散体中的羟基丙酮的含量,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上,并且,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为3质量%以下。

[0076] 关于金属微粒分散体中的羟基丙酮与金属的质量比[羟基丙酮/金属],从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.005以上,更优选为0.01以上,并且,优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为2以下,更进一步优选为1以下,更进一步优选为0.5以下,更进一步优选为0.1以下。

[0077] 金属微粒分散体中的羟基丙酮的含量和上述质量比[羟基丙酮/金属]可以通过实施例所记载的方法测定并算出。

[0078] <丙二醇>

[0079] 本发明的金属微粒分散体中,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存

稳定性的观点出发,含有丙二醇。

[0080] 关于金属微粒分散体中的丙二醇的含量,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.1质量%以上,更优选为0.3质量%以上,并且,优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下,更进一步优选为75质量%以下,更进一步优选为70质量%以下。

[0081] 在本发明中,丙二醇可以作为金属微粒分散体的分散介质。此时,关于金属微粒分散体中的丙二醇的含量,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,并且,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0082] 关于金属微粒分散体中的丙二醇与金属的质量比[丙二醇/金属],从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.01以上,更优选为0.02以上,进一步优选为0.05以上,并且,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下,更进一步优选为4以下,更进一步优选为3以下。

[0083] 关于金属微粒分散体中的羟基丙酮和丙二醇的合计含量,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,更进一步优选为10质量%以上,更进一步优选为30质量%以上,更进一步优选为50质量%以上,并且,优选为95质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下,更进一步优选为75质量%以下。

[0084] 关于金属微粒分散体中的羟基丙酮与丙二醇的质量比[羟基丙酮/丙二醇],从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.001以上,更优选为0.005以上,进一步优选为0.01以上,更进一步优选为0.015以上,并且,优选为5.5以下,更优选为5以下,进一步优选为4以下,更进一步优选为3以下,更进一步优选为2以下,更进一步优选为1以下。

[0085] 金属微粒分散体中的丙二醇的含量、羟基丙酮和丙二醇的合计含量以及上述各质量比可以通过实施例所记载的方法测定并算出。

[0086] <羧酸>

[0087] 本发明的金属微粒分散体中,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选进一步含有碳原子数1以上24以下的(聚)羧酸,更优选含有碳原子数1以上24以下的单羧酸(以下也简称为“单羧酸”)。上述羧酸可以具有除羧基以外的官能团。作为该官能团,例如可以列举包含卤原子的官能团、羟基、硫醇基等包含至少1种杂原子的官能团等对金属微粒具有配位性的官能团。

[0088] 单羧酸的碳原子数优选为1以上,并且,优选为20以下,更优选为16以下,进一步优选为10以下,更进一步优选为8以下,更进一步优选为6以下。

[0089] 关于单羧酸,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为饱和脂肪族单羧酸。

[0090] 作为饱和脂肪族单羧酸,可以列举甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、棕榈酸等直链脂肪族羧酸等,其中,优选为选自甲酸、乙酸和丙酸中的至少1种,更优选为选自乙酸和甲酸中的至少1种,进一步优选为乙酸和甲酸并用。

[0091] 在金属微粒分散体中含有单羧酸的情况下,关于金属微粒分散体中的单羧酸的含

量,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.1质量%以上,更优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,并且,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为3质量%以下,更进一步优选为2质量%以下。

[0092] 在金属微粒分散体中含有单羧酸的情况下,关于金属微粒分散体中的单羧酸与金属的质量比[单羧酸/金属],从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为0.005以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,更进一步优选为0.03以上,并且,优选为1.5以下,更优选为1以下,进一步优选为0.5以下,更进一步优选为0.1以下。

[0093] 金属微粒分散体中的单羧酸的含量和上述质量比[单羧酸/金属]可以通过实施例所记载的方法测定并算出。

[0094] 关于金属微粒分散体的金属浓度,例如从使利用该分散体的油墨的制备变得容易的观点出发,优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,更进一步优选为15质量%以上,更进一步优选为20质量%以上,并且,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选为85质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更进一步优选为40质量%以下。

[0095] 其中,金属微粒分散体的金属浓度可以通过实施例所记载的方法测定并算出。

[0096] (金属微粒分散体的制造)

[0097] 本发明的金属微粒分散体可以通过如下方法等得到:(i)在利用公知的方法预先制备的金属微粒中添加并混合分散介质的方法;(ii)将金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C混合,将该金属原料化合物A还原的方法。其中,从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点出发,优选包含下述步骤1的方法(ii)。

[0098] 步骤1:将金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C混合的步骤

[0099] 通过上述步骤1,金属原料化合物A被还原剂C还原,形成利用分散剂B分散的金属微粒。在步骤1中,金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C可以利用公知的方法混合,混合顺序没有特别限制。

[0100] 还原反应优选在10℃以上、更优选20℃以上、进一步优选30℃以上并且优选在70℃以下、更优选60℃以下、进一步优选50℃以下的温度范围进行。还原反应可以在空气氛围下,也可以在氮气等不活泼气体氛围下。

[0101] <金属原料化合物A>

[0102] 作为金属原料化合物A,只要是包含上述金属的化合物就没有特别限制,可以列举无机酸或有机酸的金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫化物、金属卤化物等。作为上述金属盐,可以列举硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、铵盐、高氯酸盐等无机酸的金属盐;乙酸盐等有机酸的金属盐等。金属原料化合物A可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用。其中,优选为选自无机酸或有机酸的金属盐和金属氧化物中的至少1种,更优选为选自硝酸的金属盐和金属氧化物中的至少1种,进一步优选为金属氧化物。在金属原料化合物A为金属氧化物的情况下,所得到的分散体中不包含金属离子的平衡离子作为杂质,能够无需渗析等精制而得到金属微粒分散体。

[0103] 作为金属氧化物,优选为第4族~第11族中第4周期~第6周期的过渡金属的氧化

物,更优选为铜或金、银、铂、钯等贵金属的氧化物,进一步优选为选自金、银、铜和钯中的至少1种的氧化物,更进一步优选为选自氧化金、氧化银和氧化铜中的至少1种,更进一步优选为选自氧化银和氧化金中的至少1种。

[0104] <还原剂C>

[0105] 还原剂C没有特别限定,无机还原剂、有机还原剂的任一种均可使用。

[0106] 作为有机还原剂,可以列举:乙二醇、丙二醇等醇类;甲醛、乙醛、丙醛等醛类;抗坏血酸、柠檬酸等酸类及其盐;乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺(2-(二甲基氨基)乙醇)、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、丁醇胺、己醇胺等烷醇胺、丙胺、丁胺、己胺、二乙胺、二丙胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、三乙胺等烷基胺,乙二胺、三乙二胺、四甲基乙二胺、二乙三胺、二丙三胺、三乙四胺、四乙五胺等(聚)亚烷基多胺等脂肪族胺;哌啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吗啉等脂环族胺;苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、甲氧基苯胺、乙氧基苯胺等芳香族胺;苄胺、N-甲基苄胺等芳烷基胺等。

[0107] 作为无机还原剂,可以列举:硼氢化钠、硼氢化铵等硼氢化盐;氢化铝锂、氢化铝钾等氢化铝盐;肼、碳酰肼等肼类;氢气等。

[0108] 其中,还原剂C可以单独使用1种,或者将2种以上组合使用。

[0109] 还原剂C优选为有机还原剂,更优选为选自醇类和胺类中的至少1种,进一步优选为选自乙二醇、丙二醇和碳原子数2以上6以下的烷醇胺中的至少1种,更进一步优选为选自丙二醇和N,N-二甲基乙醇胺中的至少1种。

[0110] 在使用丙二醇作为还原剂C的情况下,在还原反应时丙二醇被氧化而生成羟基丙酮,因而可以通过调节还原反应的条件来调整金属微粒分散体中的羟基丙酮和丙二醇的含量,并且,由于丙二醇还具有作为金属微粒分散体的分散介质的功能,因而无需另行添加分散介质的步骤,从制造容易性的观点出发优选。另外,在金属微粒分散体为还含有单羧酸的形态的情况下,通过使用丙二醇作为还原剂C并调节还原反应的条件,在还原反应时上述羟基丙酮被进一步氧化而生成甲酸和乙酸,因而无需另行添加单羧酸的步骤,从制造容易性的观点出发优选。

[0111] 在使用丙二醇以外的还原剂作为还原剂C的情况下,步骤1优选包括下述步骤1-1和步骤1-2。

[0112] 步骤1-1:将含有金属原料化合物A和分散剂B的混合物与还原剂C混合,得到金属微粒的分散液的步骤

[0113] 步骤1-2:在步骤1-1中得到的分散液中添加丙二醇后,添加羟基丙酮的步骤

[0114] 步骤1-1中使用的金属原料化合物A和分散剂B可以列举与上述同样的物质,金属原料化合物A优选为硝酸的金属盐,更优选为硝酸银。

[0115] 在步骤1-1中,可以进一步使用水系溶剂D。所使用的水系溶剂D优选以水为主要成分,也可以进一步含有有机溶剂。作为该有机溶剂,可以列举:乙醇、2-丙醇等碳原子数1以上4以下的脂肪族醇;丙酮等碳原子数3以上8以下的酮类;四氢呋喃等醚类等。

[0116] 关于水系溶剂D中的水的含量,从环境性的观点出发,优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上。

[0117] 在步骤1-1中使用水系溶剂D的情况下,该水系溶剂D可以为所得到的金属微粒分

散体的分散介质。另外,也可以在步骤1-2中,在步骤1-1中所得到的分散液中添加丙二醇后,将水系溶剂D蒸馏去除。

[0118] (各成分的进料量)

[0119] 从提高金属微粒的分散稳定性、提高分散体的保存稳定性的观点、以及生产性的观点出发,制造金属微粒分散体时相对于金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C的合计进料量的各成分的进料量如下。

[0120] 相对于金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C的合计进料量,金属原料化合物A进料量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,并且,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0121] 相对于金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C的合计进料量,分散剂B的进料量优选为0.2质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,并且,优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0122] 相对于金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C的合计进料量,还原剂C的进料量优选为25质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,并且,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。

[0123] 在使用水系溶剂D的情况下,相对于金属原料化合物A、分散剂B和还原剂C的合计进料量100质量份,水系溶剂D的进料量优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,并且,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下。

[0124] 在本发明中,从去除未反应的还原剂、无助于金属微粒分散的剩余的聚合物b等杂质的观点出发,可以进一步具有对步骤1中得到的金属微粒分散体或步骤1-1中得到的金属微粒的分散液进行精制的步骤。

[0125] 对金属微粒分散体或金属微粒的分散液进行精制的方法没有特别限制,可以列举渗析、超滤等膜处理;离心分离处理等方法。其中,从有效地去除杂质的观点出发,优选膜处理,更优选渗析。作为用于渗析的渗析膜的材质,优选再生纤维素。

[0126] 关于渗析膜的区分分子量,从有效地去除杂质的观点出发,优选为1,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为10,000以上,并且,优选为100,000以下,更优选为70,000以下。

[0127] 本发明的金属微粒分散体由于金属微粒的分散稳定性优异,高温下的保存稳定性优异,因而使用该金属微粒分散体形成的金属膜的物性和功能优异,能够用于广泛的用途。作为该用途,例如可以列举:各种油墨;配线材料、电极材料、MLCC(叠层陶瓷电容器,以下也称为“MLCC”等导电性材料;焊料等接合材料;各种传感器;使用近距离无线通信的自动识别技术(RFID(radio frequency identifier,射频识别),以下也称为“RFID”)标签等的天线;催化剂;光学材料;医疗材料等。

[0128] [油墨]

[0129] 本发明的油墨含有金属微粒分散体。该金属微粒分散体由于金属微粒的累积平均粒径为0.1 μm 以下,含有微细的金属微粒,因而形成金属膜时能够减轻膜表面的凹凸。并且,可以认为由于羟基丙酮和丙二醇为低分子,所以使用该油墨形成金属膜时的干燥步骤中容易从金属膜表面脱离,金属微粒彼此接近,因而所谓的等离子体激元色容易消色,表现出金

属本来的光泽,金属膜的光泽质提高。

[0130] 并且,由于该金属微粒分散体所含的羟基丙酮和丙二醇为低分子,所以使用该油墨形成金属膜时的烧结步骤中容易从金属膜表面脱离,金属微粒彼此的收缩快速地进行,能够形成具有高导电性的金属膜。

[0131] 从减轻对操作环境和自然环境的负担的观点出发,上述油墨优选为将该金属微粒分散体与水混合而得到的水性油墨(以下也称为“水性油墨”)。

[0132] 在本发明中,所谓“水性油墨”意指在油墨所包含的介质中水占最大比率的油墨。

[0133] 从保存稳定性的观点出发,优选上述油墨含有有机溶剂。该有机溶剂优选包含1种以上的沸点90℃以上的有机溶剂。该有机溶剂的沸点的加权平均值优选为150℃以上,更优选为180℃以上,并且,优选为240℃以下,更优选为220℃以下,进一步优选为200℃以下。

[0134] 作为上述有机溶剂,可以列举多元醇、多元醇烷基醚、含氮杂环化合物、酰胺、胺、含硫化合物等。其中,优选为选自多元醇和多元醇烷基醚中的1种以上,更优选为选自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二乙二醇二乙醚和二乙二醇单异丁醚中的1种以上。

[0135] 另外,丙二醇也可以来自上述金属微粒分散体。

[0136] 上述油墨可以根据需要添加通常用于油墨的聚合物颗粒的分散体等的定影助剂、保湿剂、湿润剂、渗透剂、表面活性剂、粘度调整剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂、防锈剂等各种添加剂,还可以利用过滤器等进行过滤处理。上述油墨的各成分的含量和物性如下。

[0137] (油墨中的各成分的含量)

[0138] 关于上述油墨中的金属的含量,从印刷浓度的观点、以及提高导电性的观点出发,优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,并且,从提高金属膜的光泽质的观点、以及降低溶剂挥发时的油墨粘度并提高保存稳定性的观点出发,优选为50质量%以下,更优选为35质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为17质量%以下,更进一步优选为15质量%以下,更进一步优选为13质量%以下,更进一步优选为11质量%以下。

[0139] 上述油墨中的金属的含量可以通过实施例所记载的方法测定。

[0140] 关于上述油墨中的金属与聚合物b的合计含量,从印刷浓度的观点、以及提高导电性的观点出发,优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为7质量%以上,并且,从降低溶剂挥发时的油墨粘度、提高保存稳定性的观点出发,优选为55质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为22质量%以下,更进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为17质量%以下,更进一步优选为15质量%以下,更进一步优选为13质量%以下。

[0141] 上述油墨中的金属与聚合物b的合计含量可以根据通过实施例所记载的方法算出的油墨中的金属含量和质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]算出。

[0142] 关于上述油墨中的有机溶剂的含量,从提高保存稳定性的观点出发,优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为18质量%以上,更进一步优选为20质量%以上,并且,优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0143] 关于上述油墨中的水的含量,从减轻对操作环境和自然环境的负担的观点、以及提高油墨的保存稳定性的观点出发,优选为20质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为60质量%以上,并且,从提高印刷浓度的观点出发,优选为80质量%以下,更优选为

75质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0144] 关于上述油墨中的总固体成分中的金属的质量比[金属/(油墨的总固体成分)],从提高印刷浓度的观点、以及提高导电性的观点出发,优选为0.3以上,更优选为0.5以上,进一步优选为0.7以上,更进一步优选为0.8以上,并且,从提高油墨的保存稳定性和金属膜的光泽质的观点出发,优选为0.98以下,更优选为0.96以下,进一步优选为0.94以下。

[0145] 上述质量比[金属/(油墨的总固体成分)]可以通过实施例所记载的方法测定。

[0146] (油墨的物性)

[0147] 上述油墨中的金属微粒的累积平均粒径优选与金属微粒分散体的累积平均粒径相同,该平均粒径的优选方式也与金属微粒分散体的累积平均粒径的优选方式相同。

[0148] 关于上述油墨的32℃的粘度,从保存稳定性的观点出发,优选为2mPa·s以上,更优选为3mPa·s以上,进一步优选为4mPa·s以上,并且,优选为12mPa·s以下,更优选为9mPa·s以下,进一步优选为7mPa·s以下。上述油墨的粘度可以使用E型粘度计测定。

[0149] 关于上述油墨的20℃的pH,从保存稳定性的观点出发,优选为7.0以上,更优选为7.2以上,进一步优选为7.5以上。并且,从部件耐受性、皮肤刺激性的观点出发,pH优选为11以下,更优选为10以下,进一步优选为9.5以下。上述油墨的pH可以通过常规方法测定。

[0150] [喷墨印刷方法]

[0151] 在本发明中,将上述油墨涂布到印刷介质上,能够得到形成有金属膜的印刷物。

[0152] 上述油墨能够形成减轻了膜表面的凹凸、具有金属光泽的金属色调设计优异的金属膜,并且高温下的保存稳定性优异,因此特别适合作为柔性版印刷用油墨、凹版印刷用油墨、网版印刷用油墨或喷墨记录用油墨用于金属印刷。并且,上述油墨能够形成表现出高导电性的金属膜。上述油墨特别地含有微细的金属微粒,因而从喷出性的观点出发,更优选用作喷墨记录用油墨。即,作为上述油墨向印刷介质的涂布方法,优选喷墨印刷法。

[0153] 在将上述油墨用作喷墨记录用油墨的情况下,可以将该油墨装填于公知的喷墨记录装置中,以油墨液滴的形式喷出至印刷介质而形成图像等。

[0154] 作为喷墨记录装置有热敏式和压电式,含有本发明的水性颜料分散体的油墨更优选用作压电式的喷墨记录用油墨。

[0155] 作为上述油墨的印刷所使用的印刷介质,可以列举普通纸、低吸水性铜板纸、非吸水性的树脂膜。作为铜板纸,可以列举通用蜡光纸、多色型光泽纸等。其中,从金属膜的光泽质的观点、以及表现导电性的金属膜的用途的观点出发,优选为树脂膜。作为该树脂膜,优选为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜和聚乙烯膜中的至少1种,更优选为聚酯膜。该树脂膜可以使用经过电晕处理的基材。

[0156] 作为通常能够获得的树脂膜,例如可以列举:LUMIRROR T60(东丽株式会社制造,聚酯)、TEONEX Q51-A4(Teijin Film Solutions Limited制造,聚萘二甲酸乙二醇酯)、PVC80B P(LINTEC CORPORATION制造,聚氯乙烯)、DGS-210WH(Roland DG Corporation制造,聚氯乙烯)、透明氯乙烯RE-137(Mimaki Engineering Co.,Ltd.制造,聚氯乙烯)、KINATH KEE70CA(LINTEC CORPORATION制造,聚乙烯)、YUPO SG90 PAT1(LINTEC CORPORATION制造,聚丙烯)、FOR、FOA(均为Futamura Chemical Co.,Ltd.制造,聚丙烯)、BONYL RX(Kohjin Film&Chemicals Co.,Ltd.制造,尼龙)、EMBLEM ONBC(UNITIKA LTD.制

造,尼龙)等。

[0157] (喷墨印刷条件)

[0158] 关于喷墨头的喷头温度,从提高金属光泽的观点、以及提高导电性的观点出发,优选为15℃以上,更优选为20℃以上,进一步优选为25℃以上,并且,优选为45℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为35℃以下。

[0159] 关于喷墨头的喷头电压,从印刷的效率性等观点出发,优选为5V以上,更优选为10V以上,进一步优选为15V以上,并且,优选为40V以下,更优选为35V以下,进一步优选为30V以下。

[0160] 关于喷头的驱动频率,从印刷的效率性等观点出发,优选为1kHz以上,更优选为5kHz以上,进一步优选为10kHz以上,并且,优选为50kHz以下,更优选为40kHz以下,进一步优选为35kHz以下。

[0161] 关于油墨的喷出液滴量,从提高金属光泽的观点、以及提高导电性的观点出发,每1滴优选为5pL以上,更优选为10pL以上,并且,优选为30pL以下,更优选为20pL以下。

[0162] 关于油墨对印刷介质的赋予量,以固体成分计优选为0.5g/m²以上,更优选为1g/m²以上,进一步优选为2g/m²以上,并且,优选为20g/m²以下,更优选为15g/m²以下,进一步优选为10g/m²以下。

[0163] 分辨率优选为200dpi以上,更优选为300dpi以上,并且,优选为1,000dpi以下,更优选为800dpi以下,进一步优选为600dpi以下。在此,本说明书中的“分辨率”是指在印刷介质上形成的每1英寸(2.54cm)的点数。例如,“分辨率为600dpi”意指在使用以喷嘴列的每单位长度的喷嘴孔的个数为600dpi(点/英寸)配置的行列式喷头,向印刷介质喷出油墨液滴时,沿与印刷介质的搬送方向垂直的方向形成与其对应的每1英寸600dpi的点的列,并且在使印刷介质边沿搬送方向移动边喷出油墨液滴时,在印刷介质上沿搬送方向也形成每1英寸600dpi的点的列。在本说明书中,与印刷介质的搬送方向垂直的方向的分辨率与搬送方向的分辨率以相同的值表示。

[0164] (加热处理)

[0165] 在本发明中,从提高金属光泽的观点、以及提高导电性的观点出发,优选在将上述油墨涂布于印刷介质上后,对印刷介质上的油墨被膜进行加热处理。

[0166] 通过该加热处理,油墨被膜中的介质蒸发干燥而表现出金属光泽,进而使金属微粒烧结,能够形成表现出导电性的金属膜。

[0167] 加热处理的方法没有特别限制,可以列举:对印刷介质上的油墨被膜面赋予热风进行加热的方法、使加热器接近印刷介质上的油墨被膜面而进行加热的方法、使加热器与印刷介质的与形成有油墨被膜的表面相反侧的面接触而进行加热的方法、在常压或高压下通过使用高温蒸气的蒸气养护进行加热的方法等。

[0168] 加热处理温度优选为低于印刷介质发生变形的温度。

[0169] 从提高光泽质的观点出发,加热处理优选在常压下优选在40℃以上、更优选50℃以上、进一步优选55℃以上并且优选在90℃以下、更优选80℃以下、进一步优选70℃以下进行。此时的加热处理时间优选为1分钟以上,并且,优选为30分钟以下,更优选为20分钟以下,进一步优选为10分钟以下,更进一步优选为5分钟以下。

[0170] 另外,从提高导电性的观点出发,加热处理温度优选为130℃以上,更优选为150℃

以上,进一步优选为170℃以上,并且,优选为300℃以下,更优选为250℃以下,进一步优选为230℃以下,加热处理压力优选为3kPa以上,更优选为5kPa以上,进一步优选为7kPa以上,并且,优选为50kPa以下,更优选为30kPa以下,进一步优选为10kPa以下。此时的加热处理时间优选为10分钟以上,更优选为30分钟以上,进一步优选为50分钟以上,并且,优选为6小时以下,更优选为4小时以下,进一步优选为2小时以下。

[0171] 金属膜的膜厚优选为0.1μm以上,更优选为0.3μm以上,进一步优选为0.5μm以上,并且,优选为5μm以下,更优选为4μm以下,进一步优选为3μm以下。

[0172] 金属膜的体积电阻率的值优选为 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更进一步优选为 $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,并且,从印刷物的生产容易性的观点出发,优选为 $2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,进一步优选为 $6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0173] 上述体积电阻率的值可以通过实施例所记载的方法测定。

[0174] 由上述油墨形成的金属膜表现出高导电性,因而能够用作各种电子电气设备的导电性构件。该导电性构件优选用于:RFID标签;MLCC等电容器;电子纸;液晶显示器、有机EL(电致发光)显示器等图像显示设备;有机EL元件;有机晶体管;印刷线路板、柔性线路板等配线板;有机太阳能电池;柔性传感器等传感器;焊料等接合剂等。这些之中,从容易利用喷墨印刷法制造的观点出发,优选用于RFID标签、MLCC。

[0175] [RFID标签]

[0176] 本发明的RFID标签优选包含由上述油墨形成的金属膜作为RFID标签用天线。该RFID标签用天线可以通过在基材上涂布上述油墨,并使该油墨中所包含的金属微粒烧结而得到。

[0177] 作为上述RFID标签用天线的基材,可以列举上述印刷介质。

[0178] 形成上述RFID标签用天线时的上述油墨的涂布方法可以列举喷墨印刷、网版印刷、柔性版印刷、凹版印刷、胶版印刷、点胶印刷、狭缝模涂布、浸渍涂布、喷涂、旋转涂布、刮板法、刮刀涂布、棒涂等。这些之中,从容易形成天线图案的观点出发,优选喷墨印刷法。该喷墨印刷法中的印刷条件同上。

[0179] 上述RFID标签可以通过将半导体芯片等通信电路安装于上述RFID标签用天线,并将该天线与通信电路电连接而得到。具体而言,将例如各向异性导电粘接剂(ACP)等涂布于上述RFID标签用天线上的半导体芯片安装部,配置半导体芯片后,使用热压接装置安装。

[0180] 关于上述RFID标签,从抑制RFID标签用天线的导电性降低的观点出发,可以进一步通过利用粘接剂或粘着剂贴合树脂膜或纸等、或者涂布树脂进行被覆,从而具有封入了安装有半导体芯片的RFID标签用天线的构造。

[0181] 上述RFID标签的形状可以列举由RFID标签用天线和通信电路构成的嵌体型、签条(label)型、卡型、硬币型、棒型等,可以根据用途适当选择加工。

[0182] 上述RFID标签的天线图案形状和尺寸可以根据用途适当选择。另外,可以根据该天线图案形状和尺寸而选择RFID标签的通信距离。

[0183] [叠层陶瓷电容器]

[0184] 本发明的叠层陶瓷电容器(MLCC)优选包含由上述油墨形成的金属膜作为内部电极层。上述油墨含有微细的金属微粒,因而能够使MLCC的内部电极层薄层化,实现MLCC的小

型化。

[0185] 上述MLCC可以通过以介电体层与由上述油墨形成的内部电极层交替叠层的方式得到多层叠层片,之后,将该多层叠层片烧制,得到成为电容器主体的电容器烧制体而制造。

[0186] 多层叠层片可以通过如下等方法制造:将介电体层形成用陶瓷浆料和上述油墨在印刷介质上交替地进行叠层印刷的印刷法;准备多片在由介电体层形成用陶瓷浆料形成的未烧制的陶瓷坯片上涂布有上述油墨的材料,并将它们以介电体层与内部电极层交替的方式叠层的片材法。

[0187] 介电体层形成用陶瓷浆料例如可以使用在钛酸钡等陶瓷的原料粉末中添加有聚乙烯醇缩丁醛等有机粘合剂和溶剂的浆料。

[0188] 多层叠层片切断为特定尺寸的芯片后,进行加热处理将聚合物等有机物燃烧去除后,在还原性气体氛围下烧制,成为电容器烧制体。

[0189] 有机物的燃烧去除优选例如以180℃以上400℃以下的温度进行0.5小时以上24小时以下。

[0190] 多层叠层片的烧制优选例如以700℃以上1400℃以下的温度进行0.5小时以上8小时以下。

[0191] 在所得到的电容器烧制体的两端形成一对外部电极,将该外部电极与内部电极层电连接,从而得到MLCC。

[0192] 上述MLCC中的内部电极层的厚度没有特别限定,但从内部电极层的薄层化和MLCC的小型化的观点出发,优选为5μm以下,更优选为3μm以下,进一步优选为1μm以下,从MLCC容易制造的观点出发,优选为0.1μm以上,更优选为0.3μm以上,进一步优选为0.5μm以上。

[0193] 上述MLCC中的介电体层的厚度没有特别限定,但从介电体层的薄层化和MLCC的小型化的观点出发,优选为5μm以下,更优选为3μm以下,进一步优选为1μm以下,并且,从MLCC容易制造的观点出发,优选为0.1μm以上,更优选为0.3μm以上,进一步优选为0.5μm以上。

[0194] 内部电极层和介电体层的厚度可以使用扫描式电子显微镜(SEM)测定。

[0195] 实施例

[0196] 在以下的实施例和比较例中,只要没有特别说明,“份”和“%”为“质量份”和“质量%”。

[0197] (1) 金属微粒的累积平均粒径的测定

[0198] 使用激光颗粒分析系统“ELS-8000”(大塚电子株式会社制造)进行累积量分析,测定累积平均粒径。测定条件为:温度25℃、入射光与检测器的角度90°、累积次数100次,作为分散溶剂的折射率,输入水的折射率(1.333)。测定样品的浓度以 $5 \times 10^{-3}\%$ (固体成分浓度换算)进行。

[0199] (2-1) 金属微粒分散体中的各成分含量的测定

[0200] 金属微粒分散体中的羟基丙酮、丙二醇、聚合物分散剂、低分子羧酸等各成分的含量通过下述的使用 $^1\text{H-NMR}$ 的方法进行定量。

[0201] (测定条件)

[0202] 测定器:FT-NMR Mercury-400(VARIAN公司制造)

[0203] 测定核: ^1H

- [0204] 测定样品:使用金属微粒分散体0.2g与包含下述内标的重水1.0g的混合物。
- [0205] 磁场强度:14.09637[T]
- [0206] 扫描次数:16次
- [0207] 测定温度:30℃
- [0208] 缓和时间:45秒(包含内标的重水的制备)
- [0209] 在100mL容量瓶中称量TSP(3-(三甲基甲硅烷基)(丙酸钠-2,2,3,3-d₄))0.1g后,利用重水定容至100mL,用时一夜使其完全溶解,制备包含TSP内标的重水。
- [0210] (金属微粒分散体中的各成分含量的定量)
- [0211] 根据所得到的¹H-NMR谱,由各成分的质子信号的积分值进行定量。该定量中将TSP设为δ0ppm,使用δ4.1ppm的积分值(羟基丙酮的亚甲基质子)、δ1.1ppm的积分值(丙二醇的甲基质子)、δ1.8ppm的积分值(乙酸的乙酰基质子)、δ7.9ppm的积分值(甲酸的甲酰基质子)。其他成分的定量的积分值后述。
- [0212] (2-2)金属微粒分散体中的各成分的定性分析
- [0213] 金属微粒分散体中的各成分的定性通过使用气相色谱(GC)的分析进行。测定条件如下。
- [0214] GC:Agilent Technology 6890N NetworkGC
- [0215] 氢产生装置:GL Science HG26S
- [0216] GC温度条件:以40℃保持5分钟后,以10℃/min从40℃升温至240℃,保持5分钟。
- [0217] 测定样品:将金属微粒分散体0.1g与丙酮9.9g混合,以25℃使用磁力搅拌器搅拌10小时,利用注射器过滤器(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm,ADVANTEC CO.,LTD.制造)过滤,使用由此得到的样品。
- [0218] 标准样品的检测时间:羟基丙酮10.03min,甲酸5.87min,乙酸11.47min,丙酮2.48min
- [0219] (3)聚合物b的重量平均分子量和数均分子量的测定
- [0220] 将磷酸和溴化锂以分别达到60mmol/L和50mmol/L的浓度的方式溶解于N,N-二甲基甲酰胺中,将所得到的液体作为洗脱液,通过凝胶渗透色谱法[东曹株式会社制造的GPC装置(HLC-8320GPC),东曹株式会社制造的柱(TSKgel SuperAWM-H,TSKgel SuperAW3000,TSKgel guardcolumn Super AW-H),流速:0.5mL/min],使用已知分子量的单分散聚苯乙烯试剂盒[PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500),东曹株式会社制造]作为标准物质进行测定。
- [0221] 测定样品使用将聚合物b 0.1g与上述洗脱液10mL在玻璃瓶中混合、以25℃使用磁力搅拌器搅拌10小时、并利用注射器过滤器(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm,ADVANTEC CO.,LTD.制造)过滤而得到的样品。
- [0222] (4)聚合物b的酸值的测定
- [0223] 聚合物b的酸值基于JIS K 0070的方法测定。但是,仅测定溶剂由JIS K 0070中规定的乙醇与醚的混合溶剂变更为丙酮与甲苯的混合溶剂(丙酮:甲苯=4:6(体积比))。
- [0224] (5)金属微粒分散体或油墨中的固体成分浓度的测定
- [0225] 在30ml的聚丙烯制容器(φ=40mm,高度=30mm)中称取在干燥器中经恒量化的硫酸钠10.0g,向其中添加样品约1.0g并进行混合后,准确称量,以105℃维持2小时,去除挥发

分,进一步在室温(25℃)的干燥器内再放置15分钟后,测定质量。将去除挥发成分后的样品的质量作为固体成分,除以所添加的样品的质量,作为固体成分浓度。

[0226] (6) 质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]的算出

[0227] 使用带有干燥室(东京理化器械株式会社制造,型号:DRC-1000)的冷冻干燥机(东京理化器械株式会社制造,型号:FDU-2110),以干燥条件(在-25℃冷冻1小时、在-10℃减压9小时、在25℃减压5小时,减压度5Pa)对所得到的金属微粒分散体或油墨冷冻干燥,从而得到包含聚合物b的金属干燥粉。

[0228] 对于该金属干燥粉,使用差热热重同步测定装置(TG/DTA)(株式会社日立高新技术制造,商品名:STA7200RV),在铝样品盘上计量试样10mg,以10℃/分钟的升温速度从35℃升温至550℃,在50mL/min的空气气流下测定质量减少。将从35℃至550℃的质量减少作为聚合物b的质量,将550℃时的残留质量作为金属的质量,算出质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]。

[0229] (7) 金属微粒分散体或油墨的金属浓度的算出

[0230] 根据由上述(6)得到的质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]和由上述(5)得到的金属微粒分散体或油墨的固体成分浓度算出金属微粒分散体或油墨的金属浓度,即金属微粒分散体或油墨中的金属的含量。〈金属微粒分散体的制造和评价〉

[0231] 实施例1-1

[0232] (步骤1)

[0233] 在100mL的茄形烧瓶中投入作为金属原料化合物A的氧化银(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation,特级)10g、作为聚合物b的丙烯酸/马来酸/苯乙烯/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(环氧烷单元数:32摩尔,摩尔比[E0/P0]=75/25)共聚物[将固体成分40%的该共聚物水溶液(BYK公司制造,商品名:DISPERBYK-190)制成绝对干燥的物质](数均分子量:4,500,酸值:20mgKOH/g)(以下也称为“BYK-190dry”)0.8g、作为还原剂C的丙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation,特级)(以下也称为“PG”)20g,以常温使用磁力搅拌器搅拌1小时。之后,浸渍在40℃的水浴中使得该烧瓶内的内温达到40℃,在内温达到40℃后,搅拌1小时进行还原处理,然后,进行空气冷却,得到金属微粒分散体D1。

[0234] 通过上述方法测定并算出所得到的金属微粒分散体D1的质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]和金属浓度,测定累积平均粒径。

[0235] 并且,通过GC将所得到的金属微粒分散体D1中的各成分定性,确认生成了羟基丙酮、乙酸和甲酸。金属微粒分散体D1中的各成分的含量通过上述¹H-NMR确认,由该含量算出各质量比。其中,金属微粒分散体D1中的BYK-190dry的含量根据利用上述方法得到的金属微粒分散体D1的质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]和金属微粒分散体的固体成分浓度求出。

[0236] 将这些结果示于表1中。

[0237] 实施例1-2

[0238] (步骤1-1)

[0239] 在100mL的玻璃烧杯中投入作为金属原料化合物A的硝酸银14g、作为聚合物b的BYK-190dry 0.8g、作为水系溶剂D的离子交换水14g,以常温使用磁力搅拌器搅拌直至变得透明,得到混合物。接着,在100mL的滴液漏斗中添加作为还原剂C的N,N-二甲基乙醇胺

(DMAE) 23g, 耗时30分钟滴加至上述混合物中。之后, 浸渍于40℃的水浴中搅拌5小时, 之后进行空气冷却, 得到深棕色的金属微粒的水分散液(2)。静置1小时。

[0240] (精制步骤)

[0241] 将步骤1-1中得到的金属微粒的水分散液(2)投入再生纤维素制渗析管(Spectra Por公司制造, Spectra/Por 6MWC0=50K)中, 利用塞子将管上下密封。将该管浸渍于5L玻璃烧杯中的5L的离子交换水中, 搅拌1小时。之后, 每隔1小时将离子交换水全部更换, 该操作重复进行3次后, 搅拌24小时, 完成渗析, 得到经过精制的金属微粒的水分散液(2')。

[0242] (步骤1-2)

[0243] 在精制后的金属微粒的水分散液(2')中添加混合22g PG后, 以80℃在减压(40kPa)下进行浓缩直至不再去除水为止, 得到以PG为分散介质的金属微粒分散体(d2)。进一步, 边使用磁力搅拌器搅拌边添加羟基丙酮(东京化成工业株式会社制造, 特级试剂)、乙酸(东京化成工业株式会社制造, 特级试剂)和甲酸(东京化成工业株式会社制造, 特级试剂), 得到表1所示的金属微粒分散体中的各成分的含量(%)的金属微粒分散体D2。

[0244] 另外, 通过上述方法测定并算出所得到的金属微粒分散体D2的质量比[聚合物b/(聚合物b+金属)]和金属浓度, 测定累积平均粒径。将结果示于表1中。

[0245] 实施例1-3、1-4

[0246] 改变实施例1-2中步骤1-2所添加的羟基丙酮的量, 并将金属微粒分散体中的各成分的含量(%)如表1所示变更, 除此以外, 同样操作得到金属微粒分散体D3、D4。

[0247] 实施例1-5、1-6

[0248] 在实施例1-5中, 将实施例1-2中步骤1-2所添加的PG变更为PG与乙二醇(东京化成工业株式会社制造, 特级试剂)(以下也称为“EG”)并用, 在实施例1-6中, 改变PG的量, 将金属微粒分散体中的各成分的含量(%)如表1所示变更, 除此以外, 同样操作得到金属微粒分散体D5、D6。EG的定量使用¹H-NMR的 δ 3.7ppm的积分值(EG的亚乙基质子)。

[0249] 实施例1-7~1-10

[0250] 改变实施例1-2中步骤1-2所添加的羧酸的种类和量, 并将金属微粒分散体中的各成分的含量(%)如表1所示变更, 除此以外, 同样操作得到金属微粒分散体D7~D10。

[0251] 其中, 作为代替乙酸和甲酸的其他羧酸, 在实施例1-8中使用富马酸, 在实施例1-9中使用丙酸。富马酸的定量使用¹H-NMR的 δ 6.6ppm的积分值(富马酸的烯烃质子), 丙酸的定量使用¹H-NMR的 δ 2.4ppm的积分值(丙酸的亚甲基质子)。

[0252] 实施例1-11

[0253] 在实施例1-1中将金属原料化合物A变更为氧化金(III)(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造, 特级试剂), 除此以外, 同样操作得到表1所示的金属微粒分散体D11。

[0254] 实施例1-12

[0255] 将实施例1-2中步骤1-2所添加的PG变更为PG与EG并用, 并将金属微粒分散体中的各成分的含量(%)如表1所示变更, 除此以外, 同样操作得到金属微粒分散体D12。

[0256] 实施例1-13

[0257] 改变实施例1-2中步骤1-2所添加的羟基丙酮和PG的量, 并将金属微粒分散体中的各成分的含量(%)如表1所示变更, 除此以外, 同样操作得到金属微粒分散体D13。

[0258] 实施例1-14

[0259] 在实施例1-2中使用聚乙烯吡咯烷酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造,特级试剂,重均分子量:10,000)代替BYK-190dry作为聚合物b,除此以外,同样操作得到表1所示的金属微粒分散体D14。聚乙烯吡咯烷酮的定量使用¹H-NMR的 δ 3.5ppm的积分值(聚乙烯吡咯烷酮的与N原子键合的吡咯烷酮环的亚甲基质子)。

[0260] 比较例1-1

[0261] 在实施例1-2中不添加羟基丙酮,除此以外,同样操作得到表1所示的金属微粒分散体DC1。

[0262] 比较例1-2

[0263] 在实施例1-2中使用EG代替PG,除此以外,同样操作得到表1所示的金属微粒分散体DC2。

[0264] (保存稳定性)

[0265] 将实施例和比较例中得到的各金属微粒分散体10g放入30mL玻璃制瓶中,在80℃的恒温槽中加温保存7天(1周)。之后,以常温静置1天,与上述同样地测定累积平均粒径。根据累积平均粒径比[保存后的累积平均粒径/保存前的累积平均粒径]评价保存稳定性。该平均粒径比越接近1,表示保存稳定性越高。将结果示于表1中

[0266]

表 1

| | | 金属微粒分散体 | | | | | | | | | | | 金属微粒的累积 | | 保存稳定性 |
|-----|------|----------------------|------|------|------|-------|-----|-------------|--------------|-------------|------------------------|--------------|------------------------|---------------|-------|
| | | 金属微粒分散体中的各成分的含量(质量%) | | | | | | | | | | | 平均粒径(μm) | 以 80℃ 保存 1 周后 | 评价 |
| 种类 | | 金属微粒分散体中的各成分的含量(质量%) | | | | | | 质量比 [PG/金属] | 质量比 [羟基酮/金属] | 质量比 [羧酸/金属] | 质量比 [聚合物 b/(聚合物 b+金属)] | 质量比 [单羧酸/金属] | 质量比 [聚合物 b/(聚合物 b+金属)] | 以 80℃ 保存 1 周后 | 评价 |
| | | 金属 | 羟基酮 | PG | EG | 聚合物 b | 乙酸 | | | | | | | | |
| 实施例 | 1-1 | D1 | 31.7 | 1.7 | 62.6 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.041 | 0.08 | 0.025 | 0.025 | 1.00 |
| | 1-2 | D2 | 31.0 | 1.7 | 63.2 | 0.0 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.042 | 0.08 | 0.021 | 0.022 | 1.05 |
| | 1-3 | D3 | 31.8 | 0.2 | 63.7 | 0.0 | 2.8 | 1.1 | 0.4 | 0.0 | 0.047 | 0.08 | 0.022 | 0.030 | 1.36 |
| | 1-4 | D4 | 23.4 | 26.2 | 47.2 | 0.0 | 2.1 | 0.8 | 0.3 | 0.0 | 0.047 | 0.08 | 0.022 | 0.028 | 1.27 |
| | 1-5 | D5 | 31.2 | 1.6 | 0.5 | 62.6 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.042 | 0.08 | 0.024 | 0.033 | 1.38 |
| | 1-6 | D6 | 15.8 | 0.8 | 81.3 | 0.0 | 1.4 | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.044 | 0.08 | 0.023 | 0.029 | 1.26 |
| | 1-7 | D7 | 32.6 | 1.6 | 63.0 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.000 | 0.08 | 0.021 | 0.022 | 1.05 |
| | 1-8 | D8 | 29.9 | 1.6 | 64.4 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 1.4 (富马酸) | 0.047 | 0.09 | 0.024 | 0.034 | 1.42 |
| | 1-9 | D9 | 29.8 | 1.6 | 64.4 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 1.4 (丙烯酸) | 0.047 | 0.09 | 0.025 | 0.027 | 1.08 |
| | 1-10 | D10 | 31.4 | 1.6 | 63.9 | 0.0 | 2.8 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0096 | 0.08 | 0.024 | 0.026 | 1.08 |
| | 1-11 | D11 | 29.9 | 1.6 | 64.8 | 0.0 | 2.6 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.043 | 0.08 | 0.021 | 0.023 | 1.10 |
| | 1-12 | D12 | 8.7 | 0.4 | 21.5 | 68.3 | 0.8 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 0.046 | 0.08 | 0.022 | 0.025 | 1.14 |
| | 1-13 | D13 | 80.3 | 3.6 | 5.4 | 0.0 | 7.2 | 2.7 | 0.9 | 0.0 | 0.045 | 0.08 | 0.030 | 0.040 | 1.33 |
| | 1-14 | D14 | 31.3 | 1.8 | 62.9 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.042 | 0.08 | 0.032 | 0.037 | 1.16 |
| 比较例 | 1-1 | DC1 | 31.6 | 0.0 | 64.3 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.041 | 0.08 | 0.022 | 0.052 | 2.36 |
| | 1-2 | DC2 | 31.9 | 1.6 | 0.0 | 62.4 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.041 | 0.08 | 0.025 | 0.051 | 2.04 |

[0267] 由表1可知,实施例1-1~1-14的金属微粒分散体与比较例1-1~1-2相比,尽管金属微粒的累积平均粒径在0.1μm以下,但是即使在以80℃保管1周的情况下,保存稳定性也

优异。

[0268] <油墨的制造和印刷物的制作、以及评价>

[0269] (油墨的制造)

[0270] 实施例2-1

[0271] 进行与实施例1-1同样的操作,得到金属微粒分散体D1。在将所得到的金属微粒分散体D1全部放入的茄形烧瓶中,边利用磁力搅拌器搅拌边添加离子交换水并搅拌,将油墨中的金属的含量调整为10%。之后,利用安装有5 μ m的膜滤器(SARTORIUS公司制造,商品名:Minisart)的容量25mL的无针注射器(Terumo Corporation制造)进行过滤,得到油墨。粘度为5.4mPa \cdot s(32 $^{\circ}$ C),pH为8.3(20 $^{\circ}$ C)。实施例2-2~2-14、比较例2-1和2-2

[0272] 在实施例2-1中将金属微粒分散体D1变更为按照与实施例1-2~1-14、比较例1-1和1-2同样的操作得到的金属微粒分散体D2~D14、DC1和DC2,除此以外,按照与实施例2-1同样的方式进行,得到各油墨(金属的含量:10%)。

[0273] (利用喷墨印刷的光泽质评价用印刷物的制作)

[0274] 使用实施例和比较例中得到的各油墨,按照下述印刷条件的方法进行印刷,通过以下所示的方法进行形成于印刷介质上的金属膜的光泽质评价。将结果示于表2中。

[0275] 在温度25 \pm 1 $^{\circ}$ C、相对湿度30 \pm 5%的环境下,将油墨填充于装备有喷墨头(KYOCERA Corporation制造,KJ4B-QA06NTB-STDV,压电式,喷嘴数2,656个)的喷墨印刷评价装置(TRITEK CO.,LTD.制造)。

[0276] 设定喷头电压26V、喷头的驱动频率20kHz、喷出液滴量18p1、喷头温度32 $^{\circ}$ C、分辨率600dpi、喷出前闪烁次数200发、负压-4.0kPa,沿印刷介质的长度方向与搬送方向相同的朝向,在减压下将印刷介质固定于搬送台。向上述印刷评价装置传送印刷命令,以印刷幅面(Duty)100%向印刷介质喷出油墨并使其附着,之后在加热板上以60 $^{\circ}$ C将印刷介质上的油墨加热干燥2分钟,形成金属膜,得到光泽质评价用印刷物1~14和C1~C2。

[0277] 其中,印刷介质使用聚酯膜(东丽株式会社制造,LUMIRROR T60,厚度75 μ m)。

[0278] [金属膜的光泽质的评价]

[0279] 对于上述得到的光泽质评价用印刷物,利用积分球方式分光测色计(柯尼卡美能达公司制造的CM-700d)以SCI模式(全光线模式)测定b*。b*值越接近0,表示越表现出金属本来的光泽,金属膜的光泽质越高。将结果示于表2中。

[0280] 表2

| | | 金属微粒分散体 | | 油墨 | |
|-------------|---------|---------|---------------|------------|------|
| | | 种类 | 金属浓度 (质量%) | 金属膜的光泽质的评价 | |
| | | | | 金属膜的 b*值 | |
| [0281] | 实施 例 | 2-1 | D1 | 31.7 | -0.3 |
| | 2-2 | D2 | 31.0 | -0.5 | |
| | 2-3 | D3 | 31.8 | -14.0 | |
| | 2-4 | D4 | 23.4 | -11.0 | |
| | 2-5 | D5 | 31.2 | -9.0 | |
| | 2-6 | D6 | 15.8 | -13.0 | |
| | 2-7 | D7 | 32.6 | -15.0 | |
| | 2-8 | D8 | 29.9 | -8.0 | |
| | 2-9 | D9 | 29.8 | -12.0 | |
| | 2-10 | D10 | 31.4 | -14.0 | |
| | 2-11 | D11 | 29.9 | -1.1 | |
| | 2-12 | D12 | 8.7 | -4.0 | |
| | 2-13 | D13 | 80.3 | -2.0 | |
| | 2-14 | D14 | 31.3 | -0.7 | |
| 比 较 例 | 2-1 | DC1 | 31.6 | -26.0 | |
| | 2-2 | DC2 | 31.9 | -21.0 | |

[0282] 由表2可知,实施例2-1~2-14的油墨与比较例2-1~2-2相比,表现出金属本来的光泽,金属膜的光泽质优异。

[0283] (利用喷墨印刷的导电性评价用印刷物的制作)

[0284] 使用实施例2-1的油墨,在上述光泽质评价用印刷物的制作中将印刷介质变更为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜(Teijin Film Solutions Limited制造,TEONEX Q51-A4)(纵210mm×横297mm,厚度25μm),除此以外,以同样的印刷条件形成全涂图像的油墨被膜。之后,利用真空干燥机(AS ONE Corporation制造,AV0-200NB)在190℃、8kPa的条件下进行1小时加热,形成金属膜,得到导电性评价用印刷物1。

[0285] [导电性的评价]

[0286] 使用上述得到的导电性评价用印刷物,利用下述方法测定体积电阻率的值,评价金属膜的导电性。

[0287] 使用上述得到的导电性评价用印刷物,将ASP探针连接于低电阻的电阻率计(株式会社三菱化学分析科技制造,LorestaGP MCP-T610),按照JIS K7194“导电性塑料的利用四探针法的电阻率试验方法”,通过四端子四探针法测定10个部位的电阻值,将其平均值作为体积电阻率的值。

[0288] 其中,关于体积电阻率值的测定所使用的金属膜的厚度,输入利用扫描式电子显微镜(SEM)(日立株式会社制造,装置名:S-4800)对用不锈钢制剃刀(FEATHER SAFETY RAZOR CO.,LTD制造,通常用的76剃须刀,刃的厚度76μm)切出的金属膜的截面进行测定而得到的厚度。

[0289] 导电性评价用印刷物1的体积电阻率的值为 1.6×10^{-5} (Ω·cm),表现出充分的导电性。

[0290] <RFID标签的制造>

[0291] (利用喷墨印刷的RFID标签用天线的制作)

[0292] 使用实施例2-1的油墨,在上述光泽质评价印刷物的制作中将印刷介质变更为上述PEN膜(纵210mm×横297mm,厚度25 μ m),除此以外,以同样的印刷条件形成作为UHF(超高频)带的RFID标签用天线动作的天线图案(外形尺寸95mm×8mm)。之后,利用上述真空干燥机,在190℃、8kPa的条件下进行1小时加热,得到RFID标签用天线1。

[0293] (通信电路的表面安装)

[0294] 使用导电膏(KAKEN TECH Co.,Ltd.制造,商品名:TK Paste CR-2800)将UHF带的RFID用半导体芯片(Alliance Technologies公司制造, Alien-Higgs3)安装于上述制得的RFID标签用天线1上,得到RFID标签1。同样操作得到合计100个的RFID标签1。

[0295] [UHF带RFID的评价]

[0296] 使用UHF带RFID读写器本体(Tohoku Systems Support公司制造, DOTR-2100)和软件(Tohoku Systems Support公司制造, RFID-BOX),以通信距离20cm进行通信,并进行写入读取。利用上述得到的100个RFID标签1进行通信,结果利用100个RFID标签均能够实现通信,不良率为0%。

[0297] <MLCC的制造>

[0298] (介电体层形成用陶瓷浆料的制备)

[0299] 作为形成介电体层的材料,将钛酸钡(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造,特级)100份、聚乙烯醇缩丁醛(积水化学工业株式会社制造,商品名:S-LEC BM-2)7份、苯二甲酸二辛酯(东京化成工业株式会社制造,特级)3份、甲基乙基酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造,特级)30份、乙醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造,特级)20份和甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造,特级)20份与氧化锆珠(Nikkato corporation制造,型号:YTZ-1)600份一起投入至瓷制球磨机(日陶科学株式会社制造,外径120mm,容量900mL)中,以200rpm混合20小时,得到介电体层形成用陶瓷浆料1。

[0300] (利用喷墨印刷的多层叠层片的制作)

[0301] 在上述光泽质评价印刷物的制作中将印刷介质变更为上述PEN膜(纵210mm×横297mm,厚度25 μ m),除此以外,以同样的印刷条件,使用介电体层形成用陶瓷浆料1和作为内部电极层形成用油墨的实施例2-1的油墨,以介电体层与内部电极层交替叠层的方式在该印刷介质上印刷后,将该印刷介质剥离,得到多层叠层片1。多层叠层片1的叠层数以介电体层和内部电极层的合计表示为256层。

[0302] (MLCC的制作)

[0303] 利用小型箱式炉(KOYO THERMO SYSTEMS CO.,LTD.制造,型号:KBF333N1)对所得到的多层叠层片1进行190℃、1分钟的加热处理,从而将溶剂干燥去除。

[0304] 接着,利用切割机将经加热处理后的多层叠层片1沿预先确定的切割线切断为芯片状(尺寸32mm×16mm),利用上述小型箱式炉将切断的芯片于N₂氛围中以350℃加热3小时,使聚合物等有机物燃烧去除后,利用上述小型箱式炉于还原性气体氛围中以900℃烧制2小时,得到成为电容器主体的电容器烧制体1。

[0305] 接着,在电容器烧制体1的两端面涂布含有玻璃料的银膏(AS ONE Corporation制

造,型号:TDPAG-TS1002-80),利用上述小型箱式炉于N₂氛围中以800℃烧接,形成外部电极,得到该外部电极与内部电极层电连接的MLCC1。

[0306] [MLCC的观察评价]

[0307] 利用上述SEM观察MLCC1的截面,评价介电体层和内部电极层的叠层状态。可知,介电体层和内部电极层的各层的厚度为0.6μm,观察了50个部位没有厚度的不匀,得到了厚度精度高的MLCC。

[0308] 产业上的可利用性

[0309] 根据本发明,能够得到高温下的保存稳定性优异的金属微粒分散体。并且,本发明使用含有该金属微粒分散体的油墨,因而能够得到形成有金属光泽优异且表现出高导电性的金属膜的印刷物。因此,该金属微粒分散体和含有该金属微粒分散体的油墨适合用于各种领域。