

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94145745

※ 申請日期：94.12.20

※IPC 分類：C09D133/10, C08K7/053,
C09K11/08

一、發明名稱：(中文/英文)

結合劑樹脂組成物、無機微粒子分散糊料組成物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

積水化學工業股份有限公司

代表人：(中文/英文)

大久保 尚武

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市北區西天滿 2-4-4

國 籍：(中文/英文)

日本

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 福井 弘司

2. 野村 茂

3. 筧 鷹磨

4. 山內 健司

5. 大村 貴宏

6. 稻岡 美希

國 籍：(中文/英文)

1.~6. 日本

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本、2005.03.31、JP2005-104347

日本、2005.07.05、JP2005-195768

日本、2005.11.07、JP2005-322330

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種搖變性優異、儲藏安定性優異、且網版印刷性之經時變化少，於可低溫燒成之無機微粒子分散糊料組成物所使用的結合劑樹脂組成物；以及提供一種無機微粒子分散糊料組成物。

本發明之結合劑樹脂組成物，含有(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑、具有 3 個以上羥基之有機化合物、及有機溶劑，其中，該具有 3 個以上羥基之有機化合物的含量，相對於該(甲基)丙烯酸樹脂 100 重量份，為 0.1~15 重量份。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

（ 無 ）

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（ 無 ）

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種搖變性優異、儲藏安定性優異、且網版印刷性之經時變化少，於可低溫燒成之無機微粒子分散糊料組成物所使用的結合劑樹脂組成物；以及無機微粒子分散糊料組成物。

【先前技術】

近年來，將導電性粉末、陶瓷粉末等無機粒子分散於樹脂結合劑中之糊料組成物，係用於製得各種形狀之燒結體。特別是，將做為無機微粒子之螢光體分散於樹脂結合劑而得之螢光體糊料組成物，係使用於 PDP(Plasma Display Panel，電漿顯示面板)、FED(Field Emission Display，場致發射顯示器)、SED(Surface Conduction Electron Emission Display，表面傳導電子發射顯示器)，而於近年來需求持續增高。

該 PDP，係藉由氣體放電所產生之紫外線，激發螢光體而發光，而進行顯示之顯示器。PDP 中，於放電空間設置紫外線激發型之螢光體層，藉由螢光體層之放電激發，而可進行與放電氣體之發光顏色不同的顏色顯示。一般彩色顯示用 PDP，係具有紅(R)、綠(G)、藍(B)三種顏色之螢光體層。

以往，R、G、B 之各螢光體層，係將以粉末狀之螢光體粒子與乙基纖維素做為主成分之螢光體糊料組成物，依顏色，使用如網版印刷法、採刮刀等之塗佈法、或用以加

工成片狀之澆鑄法等加工成既定形狀後，進行燒成以形成。其中，網版印刷法係適用於大量生產之方法。然而，由於乙基纖維素之熱分解性差，故為了完全除去有機成分需高溫，因此，須進行低溫分解性優異之結合劑樹脂組成物之開發。

例如，於專利文獻 1，揭示了一種 R、G、B 各螢光體層之形成方法，其係將由特定之樹脂結合劑與螢光體所構成之螢光體糊料組成物，以網版印刷法塗佈於基板上，塗佈後，預烘烤、除去有機溶劑，進行曝光及顯影，接著，藉由燒成形成 R、G、B 各螢光體層。

又，於專利文獻 2，揭示一種螢光體層之形成方法，其係將含有螢光體粒子、(甲基)丙烯酸系樹脂結合劑、甘油-1,2-二乙醯基-3-單月桂酸酯之膜狀螢光體糊料組成物轉印至基板上，再對轉印後之樹脂組成物層進行燒成以形成螢光體層。

為了良好地進行網版印刷，糊料組成物，要求具有所謂之搖變性 (thixotropy)，亦即於塗佈時黏度夠低而容易塗佈，另一方面，於塗佈後靜置使其乾燥時又具有足夠高之濃度使其不會自然流延。此處，所謂之搖變性係例如，以旋轉黏度計評價黏度時，當轉數愈高 (應變速率高之移位) 則黏度愈低，而轉數愈低 (應變速率低之移位) 則黏度愈高之性質。

為了製造無機成分層，係以網版印刷將糊料組成物印刷至基板後，進行加熱、燒成，使糊料組成物中之結合劑

組成物熱分解，而製得事先分散於糊料組成物之無機成分層；當考量這種製程時，為了賦予丙烯酸系樹脂結合劑搖變性已進行了各種研究。例如，於專利文獻 3，揭示一種為了提升搖變性而含有氧化矽微粒子之糊料組成物。然而，氧化矽微粒子，由於以四乙氧基矽氧烷等原料為基礎而使用溶膠-凝膠法等進行製造，表面會存在反應性官能基，故氧化矽粒子彼此容易凝集而使分散性變差，且由於隨時間經過而發生凝集故儲藏安定性變差，而有網版印刷性經時變差之問題。

又，氧化矽微粒子，由於即使進行燒成亦不會分解，故有殘存於最終製品之問題。

專利文獻 1：日本特開平 9-208640 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2003-96305 號公報。

專利文獻 3：日本特開 2000-144124 號公報。

【發明內容】

本發明，有鑑於上述現狀，以提供一種結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物為目的，該結合劑樹脂組成物，搖變性優異、儲藏安定性優異、且網版印刷性之經時變化少，而使用於可低溫燒成之無機微粒子分散糊料組成物。

本發明之結合劑樹脂組成物，係含有(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑、具有 3 個以上羥基之有機化合物、及有機溶劑，其中，該具有 3 個以上羥基之有機化合物的含量，相對於該(甲基)丙烯酸樹脂 100 重量份，為 0.1~15 重

量份。

以下，詳細敘述本發明。

本發明人等，經努力研究之結果發現，含有(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑、具有 3 個以上羥基之有機化合物、及有機溶劑之結合劑樹脂組成物，由於形成有氫鍵之網絡，故顯示高搖變性，並且，藉由添加各種添加劑容易調製成拉絲性及儲藏安定性等經改善之糊料組成物，進而完成本發明。

本發明之結合劑樹脂組成物，含有(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑。

該(甲基)丙烯酸酯樹脂，並無特別限制，可舉例如，(甲基)丙烯酸酯單體之單聚物、2 種以上(甲基)丙烯酸酯單體之共聚物、(甲基)丙烯酸酯單體與(甲基)丙烯酸酯單體以外之乙烯系單體之共聚物等聚合物所構成之樹脂。又，亦可為該等聚合物所構成之樹脂、與該等聚合物以外之聚合物所構成之樹脂之混合樹脂。

其中，較佳為使用(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體之共聚物、或將(甲基)丙烯酸酯單體之單聚物、與由(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體而成之共聚物加以混合者等。

又，本說明書中，(甲基)丙烯酸酯，意指丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯。

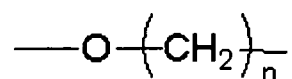
該(甲基)丙烯酸酯單體，並無特別限制，可舉例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲

基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯等，其中，以使用碳數為 10 以下之(甲基)丙烯酸酯單體 1 種或 2 種以上為佳。

又，本發明中，所製得之結合劑樹脂組成物，基於即使進行燒成亦不會著色、亦不會污染基板等之觀點，以使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)為特佳。

該聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體，並無特別限定，可舉例如，聚甲二醇、聚甲醛、聚乙二醇、聚丙二醇、聚三甲二醇、聚四甲二醇、聚丁二醇之(甲基)丙烯酸酯等。其中，以使用聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯、聚四甲二醇之(甲基)丙烯酸酯為佳，再者，由於聚丙二醇之(甲基)丙烯酸酯可於低溫分解，故聚丙二醇單甲基丙烯酸酯，如後述與甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚時，可發揮充分之搖變性，故為特佳。

又，除該聚氧化烯甲基丙烯酸酯單體，亦可使用如下式(1)所示之含氧化烯基之(甲基)丙烯酸酯(例如，單甲基丙烯酸氧化烯酯、或二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯等之二(甲基)丙烯酸聚氧化烯酯等)。



上述甲基丙烯酸酯單體以外的乙烯系單體並無特別限制，可舉例如，馬來酸酐、馬來酸酐縮亞胺衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-丙烯醯基嗎啉、N-乙烯基己內酯、N-乙烯基哌嗪、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、苯乙烯、茛、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對第三丁氧基苯乙烯、二乙烯苯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯等、或該等之衍生物等。該等乙烯系單體，可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

又，該(甲基)丙烯酸樹脂，較佳為嵌段共聚物或接枝共聚物。藉此，本發明之結合劑樹脂組成物，燒成時會容易分解。

該聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體，例如，若使用上述之聚氧化烯單(甲基)丙烯酸酯時，則可製造於側鏈含有氧化烯基之接枝共聚物，而若使用如上述之氧化烯二(甲基)丙烯酸酯時，則可製造於主鏈含有氧化烯基之嵌段共聚物。

本發明之結合劑樹脂組成物中，該(甲基)丙烯酸酯，較佳為，具有來自酯殘基之碳數為 10 以下之(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體的構成單位。如此組成之結合劑，由於分解溫度低，故本發明之結合劑樹脂組成物能以低溫燒成。又，本說明書中，所謂低溫燒成，係指(甲基)丙烯酸樹脂、具有 3 個以上羥基之有機化合物，損失其起始重量之 99.5% 之燒成溫度為低溫之意，係不進

行氮置換而於一般之空氣環境氣氛下，燒成溫度為 250~400℃ 之情形。

本發明中，上述做為(甲基)丙烯酸樹脂者之中，藉由使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)與聚丙二醇單甲基丙烯酸酯之共聚物，當將所製得之結合劑樹脂組成物進行燒成時，由於不會產生著色故不會污染基板等，且，由於該共聚物之氮鍵性官能基、與後述之具 3 個以上羥基之有機化合物的氮氧基會形成氮鍵性網絡，而具有優異之搖變性，故為特佳。

該(甲基)丙烯酸樹脂，以凝膠滲透層析法(GPC)所測得之聚苯乙烯換算數量平均分子量，較佳下限為 5000、較佳上限為 20 萬。若聚苯乙烯換算數量平均分子量未滿 5000，則後述之無機微粒子分散糊劑組成物之成形性會變差，而若超過 20 萬，則所製得之本發明結合劑樹脂組成物的黏度會過高，而使網版印刷性變差。更佳上限為 10 萬。

又，以 GPC 測定聚苯乙烯換算數量平均分子量時，所使用之管柱，可舉出如 SHOKO 公司製之管柱 LF-804 等。

該(甲基)丙烯酸樹脂，於本發明之結合劑樹脂組成物所佔比例並無特別限定，通常，由於為結合劑之(甲基)丙烯酸樹脂係顯示黏著性者，故若考量網版印刷時本發明之結合劑樹脂組成物的洗淨容易度，則較佳上限為 60 重量%，更佳上限為 40 重量%。

該(甲基)丙烯酸樹脂之聚合方法，並無特別限定，可

舉例如一般(甲基)丙烯酸單體聚合所使用之方法，例如，自由基聚合法、活性自由基聚合法、引發轉移聚合法、陰離子聚合法、活性陰離子聚合法等。

本發明之結合劑樹脂組物，係含有 3 個以上羥基之有機化合物。

該具有 3 個以上羥基之有機化合物，係為了提升本發明之結合劑樹脂組物的搖變性而添加。

該具有 3 個以上羥基之有機化合物，並無特別限定，可舉例如，甘油、二甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、內消旋赤癬醇、L-蘇糖醇(threitol)、D-蘇糖醇、DL-蘇糖醇、2-羥甲基-1,3-丙二醇、1,1,1-三羥甲基乙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇等。其中，基於常溫下為液狀、可充分發揮搖變性的觀點，較佳為使用甘油。

該具有 3 個以上羥基之有機化合物之含量，對於該(甲基)丙烯酸酯 100 重量份，其下限為 0.1 重量份、上限為 15 重量份。若未滿 0.1 重量份，則無法得到充份的搖變性，而若超過 15 重量份，則儲藏安定性變差，或由於含有許多氧而產生煤而無法低溫分解。較佳上限為 12 重量份、更佳上限為 10 重量份。

本發明之結合劑組成物，係含有有機溶劑。

該有機溶劑並無特別限定，可舉出例如萆品醇、乙二醇乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙醚乙酸酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、異佛爾酮、乳酸丁酯、苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯、苜醇、苯基丙二醇、甲酚等。其

中，基於以該(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑的溶解性良好之觀點，以萆品醇、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯等為佳。

該等有機溶劑，可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

該有機溶劑之添加量，並無特別限定，但若考量儲藏安定性，則長期保存時有分離可能性之溶劑類儘可能少為佳，對於該(甲基)丙烯酸樹脂 100 重量份，較佳下限為 200 重量份，較佳上限為 800 重量份。

本發明之結合劑樹脂組成分，以進一步含有有機微粒子為更佳。

藉由併用該具有 3 個以上羥基之有機化合物、與該有機微粒子，可更提升本發明之結合劑樹脂組成分的搖變性。

又，如後述，使用本發明之結合劑樹脂組成物製作無機粒子分散糊狀組成物時，藉由含有該有機微粒子，可提升搖變性與拉絲性，並且可製作能以更低溫分解之無機微粒子分散糊狀組成物。

該有機微粒子之原料並無特別限定，而以(甲基)丙烯酸樹脂為佳。該(甲基)丙烯酸樹脂，並無特別限定，例如，較佳為使用將甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸異丁酯(IBMA)、聚丙二醇醚大分子單體、聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯等進行自由基聚合之高分子化者。

該(甲基)丙烯酸酯樹脂之原料單體之官能基數、製程等並無特別限定。

又，該有機微粒子，較佳為具有下述構成單位之(甲基)丙烯酸樹脂微粒子，該構成單位，係來自酯殘基之碳數為10以下之(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體。其理由在於，可賦予本發明之結合劑樹脂組成物或後述之無機微粒子分散糊狀組成物較佳之搖變性與拉絲性，且可低溫燒成之故。

又，該有機微粒子並無特別限定，較佳為具有交聯構造之交聯微粒子。根據所使用之有機溶劑的種類，亦有具使有機微粒子膨潤之機能者，故藉由使該有機微粒子為交聯微粒子，可抑制因有機微粒子膨潤所引起之結合劑樹脂組成物之物性變化。

該有機微粒子之含量並無特別限定，但對本發明之結合劑樹脂組成物全量，較佳下限為0.1重量%，較佳上限為20重量%。若未滿0.1重量%，則無法得到使搖變性與拉絲性提升之效果，而若超過20重量%，則糊料黏度會升高，而使網版印刷性變差。更佳下限為0.5重量%，更佳上限為10重量%。

該有機微粒子之粒徑並無特別限定，以體積平均粒徑計較佳下限為 $0.1\mu\text{m}$ ，較佳上限為 $10\mu\text{m}$ 。若未滿 $0.1\mu\text{m}$ ，則後述之無機微粒子分散糊料組成物之拉伸時，無法做為斷絲之基點，而若超過 $10\mu\text{m}$ ，則會發生於網版印刷之網眼阻塞等之問題。更佳上限為 $7\mu\text{m}$ 。

本發明之結合劑樹脂組成物之製造方法，並無特別限定，可使用習知之攪拌方法，具體而言，可舉例如，以三

具體而言，可舉例如，銅、銀、鎳、鈹、氧化鋁、氧化銦、氧化鈦、鈦酸鉬、氮氧化鋁、氮化矽、氮化硼、矽酸鹽玻璃、鉛玻璃、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系無機玻璃、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系無機玻璃、 $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系無機玻璃之低熔點玻璃；氧化釐、氧化釷、氧化銷、氧化鈺、氧化鐮、氧化鑼、氧化鐠、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 等螢光體；各種碳黑、碳奈米管、氧化鈦、氧化銦等金

屬氧化物、金屬錯合物等。又，周知為熱裂化性之螢光體等無機微粒子，藉由與上述可低溫分解之結合劑組合，能以抑制熱劣化之製程製得燒結體。

該無機微粒子之含量，對本發明之無機微粒子分散糊料組成物全重量，較佳下限為 10 重量%，較佳上限為 60 重量%。若未滿 10 重量%，則無法賦予本發明之糊料組成物適宜之搖變性與拉絲性，而若超過 60 重量%，則難以均一地分散。

該無機微粒子之粒徑並無特別限定，而以體積平均粒徑計之較佳下限為 $0.1\mu\text{m}$ ，較佳上限為 $10\mu\text{m}$ 。若未滿 $0.1\mu\text{m}$ ，則於無機微粒子分散糊狀組成物之拉伸時，無法做為斷絲之基點，而若超過 $10\mu\text{m}$ ，則會發生於網版印刷之網眼阻塞等之問題。

又，當該無機微粒子為螢光體時，該螢光體之含量，對該結合劑樹之組成分之固體成分 100 重量份，較佳為 500 重量份以下。更佳為 10~400 重量份。

該無機微粒子，較佳為以聚醚及/或聚醇所構成之分散劑被覆。

本發明中之分散劑，係用以抑制該無機微粒子表面之極性、並提高該無機微粒子之分散性。

為了提升無機微粒子之分散性，以往係進行於糊料組成物中添加分散劑之方法，但事先以該分散劑被覆無機微粒子，可使儲藏安定性更優異，其結果，可更提升本發明之無機微粒子分散糊狀組成物之網版印刷性。

該聚醚及/或聚醇所構成之分散劑，並無特別限定，聚醚，較佳為使用如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四乙二醇、及將該等中 2 種以上進行接枝聚合所得之分散劑等，聚醇，較佳為使用如甘油、新戊二醇、甘油一酸酯類等。

此處，聚醚係指具有複數個醚鍵者，聚醇係指具有複數個羥基者，而聚醚中亦含具有複數個羥基者。

又，分散劑，除上述分散劑之外，亦可使用如二甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、內消旋赤癬醇、L-蘇糖醇、D-蘇糖醇、DL-蘇糖醇、2-羥甲基-1,3-丙二醇、1,1,1-三羥甲基乙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇等。

該分散劑，特佳為使用於 20℃ 為液狀、且為水溶性之分散劑、或甘油、新戊二醇、甘油一酸酯等具黏性之聚醇等。特別是，將於 20℃ 為液狀或漿狀之甘油、新戊二醇、甘油一酸酯等具黏性之聚醇做為分散劑使用時，無機微粒子分散糊料組成物之儲藏安定性優異。

當該無機微粒子為 Zn_2SiO_2 : Mn、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu 等綠或藍色之螢光體時，該分散劑，例如，以使用分子量為 3000~8000 之分散劑為佳。該分散劑之分子量若未滿 3000，則因黏度變低而無法抑制螢光體之凝集，而分子量若超過 8000，則由於極性變低而難以進行螢光體之被覆。

當該無機微粒子為 $(\text{Y}、\text{Gd})\text{BO}_3$: Eu 等紅色螢光體時，該分散劑，較佳為使用於 20℃ 為液狀或漿狀之甘油、新戊二醇、甘油一酸酯等具黏性之聚醇。

本發明中，特別是，藉由將螢光體與分散劑如上述組

合，螢光體與被覆其之分散劑的親和性高，而可確實地抑制螢光體之凝集。其結果，所製得之無機微粒子分散糊狀組成物，其保存性優異、且網版印刷性之經時變化小。

本發明之無機微粒子分散糊料組成物，以含有上述之有機微粒子為佳。藉由添加該有機微粒子，所製得之無機微粒子分散糊料組成物，可維持適於網版印刷之搖變性，且更改善拉絲性，並且儲藏安定性更優異。

此係認為因以下所列舉之理由所產生者。

亦即，由(甲基)丙烯酸樹脂構成之結合劑、與具有 3 以上羥基之有機化合物與有機溶劑所構成之丙烯酸展色料，由於在(甲基)丙烯酸樹脂、具有 3 個以上羥基之有機化合物以及有機溶劑之間形成氫鍵網絡構造，故儘管添加有機溶劑以進行稀釋，亦可增高黏度。

該藉氫鍵而增高黏度之丙烯酸展色料，藉由添加無機微粒子，可顯示依應變速率而黏度產生變化之所謂搖變性之黏度特性。此係因於黏度測定時於系中施加應變時，無機微粒子會在以氫鍵鍵結之系中移動，而因應該移動速度，被切斷之氫鍵數會改變之故。添加無機微粒子之丙烯酸展色料之搖變性，係依存於丙烯酸展色料之黏度與所添加無機微粒子之量，當丙烯酸展色料黏度相同時，所添加之無機微粒子愈多搖變性愈高。

如上述，於網版印刷中，本發明之無機微粒子分散糊料組成物，若於高速度之應變下顯示低黏度，則由網版模版至基材之轉印性優異，而若於低速度之應變或靜止狀態

下顯示高黏度，則可防止印刷時，厚薄規之移動以外之糊料組成物由網版模版落下至基材，並且印刷後之形狀維持亦優異、操作性提升，因此，具有搖變性者其印刷適性優異。又，對於網版印刷所使用之糊料組成物，除搖變性之外，亦要求對網版印刷性有影響之性質之拉絲性亦為優異，而上述用於網版印刷之無機微粒子分散糊料組成物之拉絲性，係與丙烯酸展色料之黏度及所添加之無機微粒子之含量具有很大大之相關性，無機微粒子含量大之高比重無機微粒子分散糊料組成物，無法承受重力而容易斷裂故不易拉絲，相反的，無機微粒子含量少之低比重無機微粒子分散糊料組成物，由於難以切斷故拉絲顯著，而於網版印刷時容易於網版背面附著丙烯酸展色料。

亦即，若提高無機微粒子之添加量，則顯示出可改善網版印刷時所使用之無機微粒子分散糊料組成物的搖變性及拉絲性的趨勢。

然而，一般於網版印刷時所使用之無機微粒子分散糊料組成物中所添加之無機微粒子的量，常受到製造成本或其他製程的限制而無法增多，因此，添加無機微粒子之以以往的無機微粒子分散糊料組成物，無法充分解決搖變性與拉絲性之問題。

又，若藉添加具有 3 個以上羥基之有機化合物以提升糊料組成物之搖變性，則需要多量的具有 3 個以上羥基之有機化合物，而造成分解性與儲藏安定性等之問題，又，根據網版印刷條件，於丙烯酸展色料中所分散的無機微粒

子之量已決定，故有時無法添加無機微粒子至可改善無機微粒子分散糊料組成物之拉絲性的程度。

相對於此，除該無機微粒子之外再添加有機微粒子，具有可於無機微粒子分散糊料組成物拉伸時做為斷絲之基點的作用，而能改善由於該無機微粒子之不足所造成之搖變性與拉絲性之不足，再者，由於有機微粒子於丙烯酸展色劑中之分散安定性優異，故儲藏安定性優異而使網版印刷性之經時變化小。

當本發明之無機微粒子分散糊料組成物中含有該有機微粒子時，為了使網版印刷性展現優異搖變性、拉絲性，對於本發明之無機微粒子分散糊料組成物整體，(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑的含量若為 40 重量%以下，則該有機微粒子之含量的較佳下限為 1 重量%、較佳上限為 5 重量%，而若(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑的含量超過 40 重量%，則該有機微粒子之含量的較佳下限為 0.1 重量%、較佳上限為 1 重量%。

該有機微粒子之含量並無特別限定，而對本發明之無機微粒子分散糊料組成物整體而言，其較佳下限為 0.1 重量%，較佳上限為 20 重量%。若未滿 0.1 重量%，則無法得到提升搖變性、拉絲性之效果，而若超過 20 重量%，則糊料黏度變高而使網版印刷性降低。更佳下限為 0.5 重量%，更佳上限為 5 重量%。

本發明之無機微粒子分散糊料組成物，亦可進一步含有黏度調整劑、界面活性劑等添加劑。

該黏度調整劑，並無特別限定，可舉例如，甘油、二甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、內消旋赤癬醇、L-蘇糖醇、D-蘇糖醇、DL-蘇糖醇、2-羥甲基-1,3-丙二醇、1,1,1-三羥甲基乙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇等。

又，關於上述分散劑與黏度調整劑中重複記載之物質，只要適當選擇使用即可。

該界面活性劑，並無特別限定，可舉例如，聚氧化乙烯月桂脂肪酸、聚氧化乙烯硬化蓖麻油、甘油脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、烷基醇醯胺、聚氧化乙烯脂肪酸酯、聚氧化乙烯月桂醚、聚氧化乙烯十六烷/硬脂醚、聚氧化乙烯油烯醚、聚氧化乙烯烷醚、聚氧化乙烯肉豆蔻醚、聚氧化烯辛醚、聚氧化烯癸醚、聚氧化乙烯衍生物山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇脂肪酸酯等。

該黏度調整劑、界面活性劑等之添加量，並無特別限定，但對本發明之無機微粒子分散糊料組成物 100 重量份，較佳下限為 10 重量份，較佳上限為 100 重量份。

本發明之無機微粒子分散糊料組成物，其黏度並無特別限定，但於 23℃ 使用 B 型黏度計並設定探針轉數為 30rpm 以進行測定時，黏度以 50Pa·s 以下為佳。若超過 50Pa·s，則拉絲性惡化而使網版印刷性變差。

當該無機微粒子為螢光體時，本發明之無機微粒子分散糊料組成物，以離子層析測定裝置所測定之氯原子濃度，以 100ppm 以下為佳。此係因若氯原子濃度超出上述

範圍，則氯原子會使螢光體之發光強度及發光壽命降低之故。

將本發明之無機微粒子分散糊料組成物的氯原子濃度控制為 100ppm 以下之方法，可舉例如，使用氯原子濃度為 100ppm 以下之原料的方法等。例如，調製氯原子濃度為 100ppm 以下之單體時，可將單體以離子交換管柱層析，將單體中之氯除去。又，亦可藉由反覆地進行水洗，將氯原子濃度減低至 100ppm。更佳為 50ppm 以下，再更佳為離子層析測定裝置之檢測界限以下。

本發明之無機微粒子分散糊料組成物，較佳為，以未滿 300℃ 即蒸發之有機溶劑、於未滿 400℃ 即解聚而分解之(甲基)丙烯酸樹脂組成之結合劑所構成。若為該組成，則本發明之無機微粒子分散糊料組成物可低溫燒成，故當使用上述螢光體做為無機微粒子時，本發明之無機微粒子分散糊料組成物，可適於使用於 PDP（電漿顯示面板）、FED（場致發射顯示器）、SED（表面傳導電子型發射顯示器）等各種顯示裝置之螢光體面形成。

本發明之無機微粒子分散糊料組成物之製造方法，並無特別限定，可使用習知之攪拌方法，具體而言，可舉例如，以三輥、球磨機、行星式攪拌機等，將該結合劑樹脂組成物、無機微粒子等進行攪拌之方法。

本發明之無機微粒子分散糊料組成物，可為液狀、或固體狀。

為固體狀時，以片狀或薄膜狀為佳。又，為片狀時，

可依照常法，將凝膠化劑等片形成用之周知添加劑配合於液狀之無機微粒子分散糊料組成物，接著成形為片狀，以製造片狀之無機微粒子分散糊料組成物。

該螢光體面之形成，只要依照常法即可，例如，當本發明之無機微粒子（螢光體）分散糊料組成物為液狀時，可以網版印刷、條碼印刷、幕塗機、狹縫型塗佈機等周知之塗佈方法，將無機微粒子（螢光體）分散糊料組成物塗佈於基板上，適需要實施溶劑去除等各種製程後，進行燒成以形成螢光體面。又，當本發明之無機微粒子（螢光體）分散糊料組成物為片狀時，可將片狀之無機微粒子（螢光體）分散糊料組成物於基板上積層或轉印，並適需要實施各種製程後，進行燒成以形成螢光體面。

燒成溫度，於一般之無機微粒子分散糊料組成物以 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 為佳，但本發明之無機微粒子分散糊料組成物，由於係如上述之構成，而能於 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 進行燒成。

又，燒成時間並無特別限定，但較佳下限為 1 分鐘、較佳上限為 60 分鐘，而更佳下限為 2 分鐘、更佳上限為 30 分鐘。

藉由本發明，可提供一種搖變性優異、儲藏安定性優異、且網版印刷性之經時變化少，而使用於可低溫燒成之無機微粒子分散糊料組成物的結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

【實施方式】

以下揭示實施例以進一步詳細說明本發明，但本發明

不受限於該等實施例。

(實施例 1)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，混合甲基丙烯酸異丁酯 (IBMA) 100 重量份、鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 50 重量份，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得甲基丙烯酸樹脂之丁基卡必醇溶液。

所製得之聚合物，以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行分析所得之聚苯乙烯換算數量平均分子量為 10000。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

再者，添加做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油 5 重量份，使用高速攪拌裝置充分混練，以製作結合劑樹脂組成物。

(實施例 2)

除使用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 100 重量份取代甲基丙烯酸異丁酯 (IBMA) 100 重量份以外，與實施例 1 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物。

(比較例 1)

除未使用甘油之外，與實施例 1 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物。

(比較例 2)

除使用具有 1 個羥基之有機化合物的乙二醇甲醚 5 重量份取代甘油外，與實施例 1 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物。

(比較例 3)

除使用具有 2 個羥基之有機化合物的二乙二醇 5 重量份取代甘油外，與實施例 1 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物。

< 評價 >

對於實施例 1~2、比較例 1~3 所製得之結合劑樹脂組成物，進行下述評價。結果示於表 1。

(1) 搖變性之評價

將剛製作完成時、及以 23°C 儲藏 1 個月後之結合劑樹脂組成物，利用 B 型黏度計 (BROOK FIELD 公司製，DVII+Pro)，分別以轉數 5rpm 及 30rpm 測定 23°C 下之黏度。由所得之黏度求出黏度比 (5rpm 之黏度/30rpm 之黏度)，若該值為 1.5 以上則評價其搖變性優異。

表 1

	搖變性評價	
	製作完成時	以 23°C 保存 1 個月後
實施例 1	1.5	1.5
實施例 2	2.4	2.4
比較例 1	1.0	1.0
比較例 2	1.0	1.0
比較例 3	1.1	1.1

(實施例 3)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，混合甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 100 重量份、鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得(甲基)丙烯酸樹脂之丁基卡必醇溶液。

所製得之聚合物，以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行分析，所得之聚苯乙烯換算數量平均分子量如表 2 所示。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

對含聚合物之丁基卡必醇溶液，添加做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油 6 重量份，使用高速分散機分

散，製作結合劑樹脂組成物。

再者，添加做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ （綠色螢光體，日亞化學公司製）170 重量份，使用高速攪拌裝置充分混練，以製作無機微粒子分散糊料組成物。

（實施例 4）

除使用甲基丙烯酸異丁酯（IBMA）100 重量份取代甲基丙烯酸甲酯（MMA）100 重量份以外，與實施例 3 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

（實施例 5）

除將甲基丙烯酸甲酯（MMA）95 重量份、做為具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之（甲基）丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯（日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000）5 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇（DDM）、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合，以製得單體混合液之外，與實施例 3 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

（實施例 6）

除將甲基丙烯酸異丁酯（IBMA）95 重量份、做為具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之（甲基）丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯（日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000）5 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇（DDM）、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合，以製得單體混合液之外，與實施例 3 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機

微粒子分散糊料組成物。

(實施例 7)

除將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 90 重量份、做為具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 10 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合,以製得單體混合液之外,與實施例 3 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 8~10)

除將甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、與聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 之含量改變成如表 3 所示之量以外,與實施例 7 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 11)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中,將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 95 重量份、具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 5 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合,製得單體混合液。

將製得之單體混合液,使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後,於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後,添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑

溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得具有聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸樹脂之丁基卡必醇溶液。

所製得之聚合物，以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行分析所得之聚苯乙烯換算數量平均分子量如表 4 所示。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

對含聚合物之丁基卡必醇溶液，添加做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油 0.1 重量份，使用高速分散機分散，製作結合劑樹脂組成物。

再者，添加做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ (綠色螢光體，日亞化學公司製) 170 重量份，使用高速攪拌裝置充分混練，以製作無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 12~17)

除甘油與螢光體之含量改變成表 4 所示之量外，與實施例 11 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 18)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 95 重量份、具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000)

5 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得具有聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸樹脂之丁基卡必醇溶液。

所製得之聚合物，以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行分析所得之聚苯乙烯換算數量平均分子量如表 5 所示。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

對含聚合物之丁基卡必醇溶液，添加做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油 6 重量份，使用高速分散機分散，製作結合劑樹脂組成物。

再者，添加做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2 : \text{Mn}$ (綠色螢光體，日亞化學公司製) 176 重量份、做為有機微粒子之交聯丙烯酸微粒子 (根上工業公司製，阿得巴魯 J-4P，體積平均粒徑 $2.2\mu\text{m}$) 6 重量份，使用高速攪拌裝置充分混練，以製作無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 19)

除丁基卡必醇之添加量為 326 重量份、螢光體之添加

量為 33 重量份、有機微粒子之添加量為 33 重量份之外，與實施例 18 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 20)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 95 重量份、具氮鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 5 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 111 重量份加以混合，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得具有聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸樹脂之丁基卡必醇溶液。

所製得之聚合物，以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行分析所得之聚苯乙烯換算數量平均分子量如表 5 所示。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

對含聚合物之丁基卡必醇溶液，添加做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油 3 重量份，使用高速分散機分

散，製作結合劑樹脂組成物。

於做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ (綠) 112 重量份中，事先以高速分散機混練聚丙二醇醚 (日本油脂公司製攸尼歐魯 D-4000，分子量 4000) 49 重量份，並以三輥混練機持續縮窄輥間隔並充分混練至平滑為止，以製得被覆有聚丙二醇醚之無機微粒子。

對於先製得之結合劑組成物 214 重量份，混合被覆有聚丙二醇醚之無機微粒子 161 重量份，以高速分散機分散，製作無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 21)

除丁基卡必醇之含量為 105 重量份、並且添加做為有機微粒子之交聯丙烯酸微粒子 (根上工業公司製，阿得巴魯 J-4P，體積平均粒徑 $2.2\mu\text{m}$) 6 重量份之外，與實施例 20 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(比較例 4)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 100 重量份、鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶

液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得(甲基)丙烯酸樹脂之結合劑樹脂組成物。

再者，添加做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ (綠色螢光體，日亞化學公司製) 170 重量份，使用高速攪拌裝置充分混練，以製作無機微粒子分散糊料組成物。

(比較例 5)

除了添加甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 95 重量份、具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之甲基丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 5 重量份，取代甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 100 重量份以外，與比較例 4 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(比較例 6)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 100 重量份、鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之丁基卡必醇 300 重量份加以混合，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，

製得(甲基)丙烯酸樹脂之丁基卡必醇溶液。

對含聚合物之丁基卡必醇溶液，添加二乙二醇 3 重量份，以高速分散機分散，製作結合劑樹脂組成物。

再者，添加做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ (綠色螢光體，日亞化學公司製) 170 重量份，使用高速攪拌裝置充分混練，以製作無機微粒子分散糊料組成物。

(比較例 7)

除了添加甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 95 重量份、具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之甲基丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 5 重量份，取代甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 100 重量份以外，與比較例 6 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(比較例 8)

除添加乙二醇甲醚 3 重量份，以取代二乙二醇 3 重量份之外，與比較例 6 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

(比較例 9)

除添加乙二醇甲醚 3 重量份，以取代二乙二醇 3 重量份之外，與比較例 7 以同樣的方法製作結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

< 評價 >

對於實施例 3~21、比較例 4~9 所製得之結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物，進行下述評價。結

果示於表 2~6。

(1) 搖變性之評價

將剛製作完成時、及以 23℃ 儲藏 1 個月後之無機微粒子分散糊料組成物，利用 B 型黏度計，分別以轉數 1rpm 及 50rpm 測定常溫之黏度。由所得之黏度求出黏度比（1rpm 之黏度/50rpm 之黏度），若該值為 1.5 以上則評價其搖變性優異。

(2) 儲藏安定性

將所製得之無機微粒子分散糊料組成物以 23℃ 儲藏 1 個月後，以目視觀察其是否產生相分離（油狀物之滲出）以進行評價。所謂完全相分離，係指無機微粒子分散糊料組成物分離成 2 相，可觀察到無機微粒子之沉降，而上清液之黏度則顯示下降的狀態。

◎：無相分離、且有光澤

○：無相分離

△：有些許相分離

×：完全相分離

(3) 燒成後之著色評價

將所製得之結合劑樹脂組成物，以形成 5 密耳之厚度的方式，以塗佈器均勻地塗佈於面積為 10cm×10cm 之玻璃板上，以設定為 120℃ 之烘箱乾燥 10 分鐘，使結合劑中所含之溶劑乾燥。

將溶劑已乾燥之玻璃板，以電爐以 350℃ 進行燒成 30 分鐘，冷卻後，以目視觀察玻璃板表面之著色情況以進行

評價。

◎：完全無著色

○：大致無著色

×：有著色

表 2

	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	100	—	95	—
甲基丙烯酸異丁酯 (IBMA)	—	100	—	95
聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PP1000)	—	—	5	5
Mn (萬)	3	3	3	3
丁基卡必醇	300	300	300	300
甘油	6	6	6	6
無機微粒子 (螢光體)	170	170	170	170
搖變性	製作完成時	4	3	8
	23°C 保存 1 個月後	4	3	8
儲藏安定性	○	○	◎	◎
燒成後之著色評價	◎	○	◎	○

表 3

	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	90	80	70	50
聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PP1000)	10	20	30	50
Mn (萬)	3	3	3	3
丁基卡必醇	300	300	300	300
甘油	6	6	6	6
無機微粒子 (螢光體)	170	170	170	170
搖變性	製作完成時	8	8	7
	23°C 保存 1 個月後	8	8	7
儲藏安定性	◎	◎	◎	◎
燒成後之著色評價	◎	◎	◎	○

表 4

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)		95	95	95	95	95	95	95
聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PP1000)		5	5	5	5	5	5	5
Mn (萬)		3	3	3	3	3	3	3
丁基卡必醇		300	300	300	300	300	300	300
甘油		0.1	1	3	8	10	12	15
無機微粒子 (螢光體)		170	170	170	170	170	170	170
搖變性	製作完成時	1.5	2	8	10	10	12	14
	23°C 保存 1 個月後	1.5	2	8	10	10	12	14
儲藏安定性		◎	◎	◎	◎	◎	○	○
燒成後之著色評價		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

表 5

		實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)		95	95	95	95
聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PP1000)		5	5	5	5
Mn (萬)		3	3	1.5	1.5
丁基卡必醇		300	326	111	105
甘油		6	6	3	3
無機微粒子 (螢光體)		176	33	112	112
分散劑		—	—	49	49
搖變性	製作完成時	12	14	10	12
	23°C 保存 1 個月後	12	14	10	12
儲藏安定性		◎	◎	◎	◎
燒成後之著色評價		◎	◎	◎	◎

表 6

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	100	95	100	95	100	95
聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PP1000)	—	5	—	5	—	5
丁基卡必醇	300	300	300	300	300	300
甘油	—	—	—	—	—	—
二乙二醇	—	—	3	3	—	—
乙二醇甲醚	—	—	—	—	3	3
無機微粒子(螢光體)	170	170	170	170	170	170
搖變性						
製作完成時	1	1	1	1	1	1
23°C保存1個月後	1	1	1	1	1	1
儲藏安定性	○	○	○	○	○	○
燒成後之著色評價	○	○	○	○	○	○

(實施例 22)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，混合甲基丙烯酸異丁酯 (IBMA) 100 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、與有機溶劑之萘品醇 50 重量份，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 6 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得(甲基)丙烯酸樹脂之萘品醇溶液。所製得之(甲基)丙烯酸樹脂，以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行分析所得之聚苯

乙烯換算數量平均分子量為 10000。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

將調製得之(甲基)丙烯酸樹脂，對萘品醇溶液，依表 7 所記載之比例配合，並以高速分散機使其分散。

再者，將做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油、做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ (綠色螢光體，日亞化學公司製)、及做為有機微粒子之交聯丙烯酸微粒子(根上工業公司製，阿得巴魯 J-4P，體積平均粒徑 $2.2\mu\text{m}$)，依表 7 所記載之比例進行配合，使用高速攪拌裝置充分混練，製得無機微粒子分散糊料組成物。

(實施例 23~27)

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，將甲基丙烯酸甲酯(MMA) 80 重量份、具氫鍵性官能基且含聚氧化烯側鏈之(甲基)丙烯酸酯的聚丙二醇單甲基丙烯酸酯(日本油脂公司製普蘭瑪 PP1000) 20 重量份、及鏈轉移劑(DDM)、與有機溶劑之萘品醇 50 重量份加以混合，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 6 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，

製得具有聚氧化烯側鏈之丙烯酸樹脂之萘品醇溶液。所製得之具有聚氧化烯側鏈之丙烯酸樹脂，以凝膠滲透層析法（GPC）進行分析所得之聚苯乙烯換算數量平均分子量為 10000。

又，聚苯乙烯換算數量平均分子量，係以 GPC 進行測定，其管柱係使用 SHOKO 公司製之管柱 LF-804。

將調製得之(甲基)丙烯酸樹脂，對萘品醇溶液，依表 7 所記載之比例配合，並以高速分散機使其分散。

再者，將做為具有 3 個以上羥基之有機化合物之甘油、做為無機微粒子之螢光體之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_2:\text{Mn}$ （綠色螢光體，日亞化學公司製）、及做為有機微粒子之交聯丙烯酸微粒子（根上工業公司製，阿得巴魯 J-4P，體積平均粒徑 $2.2\mu\text{m}$ ），依表 7 所記載之比例進行配合，使用高速攪拌裝置充分混練，製得無機微粒子分散糊料組成物。

< 評價 >

對於實施例 22~27 所製得之無機微粒子分散糊料組成物，進行下述評價。結果示於表 7。

(1) 搖變性評價

將剛製作完成時、及以 23°C 儲藏 1 個月後之燒結性微例子分散糊料組成物，利用 B 型黏度計（BROOK FIELD 公司製，DVII+Pro），分別以轉數 5rpm 及 30rpm 測定 23°C 下之黏度。由所得之黏度求出黏度比（5rpm 之黏度/30rpm 之黏度），若該值為 1.5 以上則評價其搖變性優異。

(2) 拉絲性評價

將前端為銳利之直徑 2.6mm 之不鏽鋼鑿(pick)，對實施例及比較例所製得之燒結性無機微粒子分散糊料組成物，刺入深度 10mm 並以 500mm/min 之固定速度垂直拉起。附著於不鏽鋼鑿之糊料組成物被拉伸後，停止鑿的上昇，使糊料組成物之延伸（拉絲）長度固定。之後，使不鏽鋼鑿轉 90 度橫躺，測定由前端起之長度。拉絲長度為 10mm 以下即評價拉絲性為優異。

(3) 儲藏安定性

將所製得之糊料組成物以 23℃ 儲藏 1 個月後，以目視觀察其是否產生相分離以下述基準進行評價。所謂完全相分離，係指糊料組成物分離成 2 相，可觀察到無機微粒子之沉降，而上清液之黏度則顯示下降的狀態。

- ◎：無相分離、且有光澤
- ：無相分離
- △：有些許相分離
- ×：完全相分離

表 7

	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27
(甲基)丙烯酸樹脂	50	36	36	44	51	51
萸品醇	10	30	29	20	15	15
甘油	5	3	3	5	3.5	3
無機微粒子（螢光體）	30	30	29	30	30	30
有機微粒子	5	1	3	1	0.5	1
黏度（Pa·s）30rpm	40	16	25.4	40	59	62
搖變性 5rpm/30rpm	6.7	8.2	7	5.8	4.8	5
拉絲性（mm）	7.9	4.4	6.2	7.2	9.4	9.1
儲藏安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎



(實驗例 1)

做為單體所使用之甲基丙烯酸異丁酯 (IBMA)、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甘油酯，係事先使用離子交換層析法，將各單體所含之氯除去。又，關於鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM)、萘品醇、聚合起始劑、乙酸乙酯，亦準備不含氯者。

於具備攪拌機、冷卻器、溫度計、及氮氣導入口之 2L 可分離式燒瓶中，將甲基丙烯酸異丁酯 (IBMA) 85 重量份、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PRGMA，日本油脂公司製，普蘭瑪 PP1000) 5 重量份、甲基丙烯酸甘油酯 (GLM) 10 重量份、及鏈轉移劑十二烷硫醇 (DDM) 與萘品醇 100 重量份、三羥甲基丙烷 100 重量份加以混合，製得單體混合液。

將製得之單體混合液，使用氮氣起泡 20 分鐘以除去溶氧後，於可分離式燒瓶系內以氮氣置換並邊攪拌邊昇溫至達回流為止。回流後，添加以乙酸乙酯稀釋之聚合起始劑溶液，開始聚合。又，於聚合中添加數次含聚合起始劑之乙酸乙酯溶液。

聚合開始 7 小時後，冷卻至室溫使聚合結束。藉此，製得具有聚氧化烯側鏈之結合劑樹脂組成物。

(實驗例 2)

除了不使用離子交換層析法，改以離子交換水進行水洗，以將各單體中含之氯除去外，與實驗例 1 以同樣方法製得結合劑樹脂組成物。

(實驗例 3)

除了不事先將各單體中含之氯除去外，與實驗例 1 以同樣方法製得結合劑樹脂組成物。

<評價>

對於實驗例 1~3 所製得之結合劑樹脂組成物，進行下述評價。結果示於表 8。

(1) 以離子層析測定裝置進行之氯含量之測定

使用離子層析測定裝置，依照後述之氯含量測定方法，測定實驗例 1~3 所製得之結合劑樹脂組成物所含之氯含量。將各受測樣品於熱浴容器上乾燥，將乾燥固體成分精秤約 20mg 置於濾紙 (No.7) 上。將 10mL 之精製水以定量吸管注入燒瓶內，再將燒瓶內以氧置換。於該燒瓶內，使各受測樣品與濾紙一起燃燒 (其中，對照組只燃燒濾紙)。

之後，靜置約 1 小時，使燒瓶內震盪，而使精製水吸收氯 (燒瓶法)。所得之溶液做為檢測液，使用離子層析測定裝置，實施離子層析。又，測定條件係如下所示。

測定條件：陰離子

裝置：DIONEX DX-320J

管柱：IonPac AG12A-AS12A

抑制器：ASRS ULTAR

洗提液：2.7mM Na_2CO_3

0.3mM NaHCO_3

流量：1.2mL/分

管柱溫度：35℃

檢量液：Cl⁻

注入量：100μL

檢測器：導電度

(2) 燒結體螢光體之發光壽命之測定

於實驗例 1~3 所製得之結合劑樹脂組成物 100 重量份中，分別添加藍色螢光體（含有鋁、鋇、及鎂之鎔螢光體）20 重量份，之後，將以溶劑稀釋之液狀混合物塗佈於小型之試驗用電漿顯示器用基板，使其乾燥後，進行燒成，燒結成發光元件形狀並使螢光體層形成於基板上。於所製得之螢光體層，以氙—氬之稀薄混合氣體環境氣氛下使電漿產生 10 分鐘。

測定電漿產生前及電漿產生 10 分鐘後之燒結螢光體之亮度，求出暴露於電漿前後之燒結螢光體亮度之降低率。

表 8

		實驗例 1	實驗例 2	實驗例 3
單體組成(重量份)	IBMA	85	85	85
	MMA	5	5	5
	GLM	10	10	10
溶劑(重量份)	萸品醇	100	100	100
	三羥甲基丙烷	100	100	100
評價	氯含量(ppm)	<0.1* ¹	89	120
	燒結螢光體亮度降低率(%)	20	35	50

* 1：「< 0.1」係表示檢測界限以下。

藉由本發明，可提供一種搖變性優異、儲藏安定性優異、且網版印刷性之經時變化少，於可低溫燒成之無機微

粒子分散糊料組成物所使用的結合劑樹脂組成物、及無機微粒子分散糊料組成物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種結合劑樹脂組成物，其特徵在於：含有(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑、具有 3 個以上羥基之有機化合物、及有機溶劑；

該(甲基)丙烯酸樹脂，具有來自酯殘基之碳數為 10 以下之(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體的構成單位，其中，該聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體之聚氧化烯鍵，係聚丙二醇；

該具有 3 個以上羥基之有機化合物的含量，相對於該(甲基)丙烯酸樹脂 100 重量份，為 0.1~15 重量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之結合劑樹脂組成物，其中該(甲基)丙烯酸樹脂，係嵌段共聚物或接枝共聚物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結合劑樹脂組成物，其進一步含有有機微粒子。

4. 如申請專利範圍第 3 項之結合劑樹脂組成物，其中該有機微粒子係交聯微粒子。

5. 如申請專利範圍第 3 項之結合劑樹脂組成物，其中該有機微粒子係(甲基)丙烯酸樹脂微粒子，該(甲基)丙烯酸樹脂微粒子具有來自酯殘基之碳數為 10 以下之(甲基)丙烯酸酯單體的構成單位。

6. 如申請專利範圍第 3 項之結合劑樹脂組成物，其中該有機微粒子之含量，為 0.1~20 重量%。

7. 如申請專利範圍第 3 項之結合劑樹脂組成物，其中該有機微粒子之體積平均粒徑，為 0.1~10 μm 。

8. 一種無機微粒子分散糊料組成物，其特徵在於，含有結合劑樹脂組成物與無機微粒子，該結合劑樹脂組成物含有：(甲基)丙烯酸樹脂所構成之結合劑、具有 3 個以上羥基之有機化合物、及有機溶劑；

該(甲基)丙烯酸樹脂，具有來自酯殘基之碳數為 10 以下之(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體的構成單位，其中，該聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體之聚氧化烯鍵，係聚丙二醇；

該具有 3 個以上羥基之有機化合物的含量，相對於該(甲基)丙烯酸樹脂 100 重量份，為 0.1~15 重量份。

9. 如申請專利範圍第 8 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該(甲基)丙烯酸樹脂，係嵌段共聚物或接枝共聚物。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之無機微粒子分散糊料組成物，其進一步含有有機微粒子。

11. 如申請專利範圍第 10 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該有機微粒子係交聯微粒子。

12. 如申請專利範圍第 10 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該有機微粒子係(甲基)丙烯酸樹脂微粒子，該(甲基)丙烯酸樹脂微粒子具有來自酯殘基之碳數為 10 以下之(甲基)丙烯酸酯單體與聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯單體的構成單位。

13. 如申請專利範圍第 10 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該有機微粒子之含量，為 0.1~20 重量%。

14. 如申請專利範圍第 10 項之無機微粒子分散糊料組

成物，其中該有機微粒子之體積平均粒徑，為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

15. 如申請專利範圍第 8 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該無機微粒子，係選自螢光體、金屬、玻璃、碳黑、碳奈米管、金屬氧化物、及金屬錯合物所構成群中之至少 1 種。

16. 如申請專利範圍第 8 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該無機微粒子之體積平均粒徑，為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

17. 如申請專利範圍第 15 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該無機微粒子為螢光體。

18. 如申請專利範圍第 8 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該無機微粒子，係經聚醚及/或聚醇所構成之分散劑所被覆者。

19. 如申請專利範圍第 8 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該無機微粒子之含量，為 10~60 重量%。

20. 如申請專利範圍第 17 項之無機微粒子分散糊料組成物，其中該螢光體之含量，相對於結合劑樹脂成分之固體成分 100 重量份，為 500 重量份以下。

21. 如申請專利範圍第 10 項之無機微粒子分散糊料組成物，其於 23°C 使用 B 型黏度計並設定探針轉數為 30rpm 以測定黏度時，黏度為 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

22. 如申請專利範圍第 17 項之無機微粒子分散糊料組成物，其以離子層析測定裝置所測定之氯原子濃度，為 100ppm 以下。

23. 如申請專利範圍第 17 項之無機微粒子分散糊料組

成物，其以離子層析測定裝置所測定之氯原子濃度，為50ppm以下。

24. 如申請專利範圍第17項之無機微粒子分散糊料組成物，其以離子層析測定裝置所測定之氯原子濃度，為該離子層析測定裝置之檢測界限以下。

十一、圖式：

無