



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09J 131/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월02일 10-0714138 2007년04월26일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2000-0066646 2000년11월10일 2005년08월29일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0051587 2001년06월25일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	99-320936 2000-169122	1999년11월11일 2000년06월06일	일본(JP) 일본(JP)
------------	--------------------------	----------------------------	------------------

(73) 특허권자 가부시키가이샤 구라레  
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621

(72) 발명자 구스도우다끼시  
일본오카야마켄구라시킴시사카즈1621가부시키가이샤구라레나이

아까사와도시유키  
일본니이가타켄기타칸바라군나카조마찌구라시킴시쵸2-28가부시키가이  
샤구라레나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌  
US 4492783 A

심사관 : 송종민

전체 청구항 수 : 총 10 항

## (54) 세라믹스 성형용 바인더

### (57) 요약

본 발명은, 2 내지 19 몰 % 의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000 의 중합도, 80 내지 99.99 몰 % 의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 % 의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는 비닐알콜 중합체를 주성분으로 하는 세라믹스 성형용 바인더에 관한 것이다. 상기 세라믹스 성형용 바인더를 사용하여, 더 복잡한 형태를 갖는 작은 그린 (green) 성형체의 성형시 우수한 성형성 및 취급 특성을 갖는 그린 성형체를 제공하며, 또한 우수한 품질, 높은 수율 및 상기 그린 성형체를 소결하여 수득하는 경우에 적은 세라믹스 균열을 갖는 세라믹스 성형체를 제공할 수 있다.

### 대표도

도 1

### 특허청구의 범위

### 청구항 1.

2 내지 19 몰 %의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000의 중합도, 80 내지 99.99 몰 %의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 %의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는 비닐알콜 중합체를 주성분으로 하는 세라믹스 성형용 바인더.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 비닐알콜 중합체의 카르복실산 및 락톤 고리 함량이 하기 식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 세라믹스 성형용 바인더 :

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{함량} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (1)$$

[식중, 함량 (몰 %)는 카르복실산 및 락톤 고리의 함량을 나타내고, P는 비닐알콜 중합체의 점도 평균 중합도를 나타낸다].

### 청구항 3.

100 중량부의 세라믹스 분말 당 0.1 내지 20 중량부의 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 세라믹스 성형용 바인더를 함유하는 세라믹스 성형용 조성물.

### 청구항 4.

제 3 항에 있어서, 세라믹스 분말이 페라이트 분말인 것을 특징으로 하는 세라믹스 성형용 조성물.

### 청구항 5.

제 3 항에 따른 세라믹스 성형용 조성물로부터 수득한 수성 혼련물을 건조하여 과립을 형성하고, 과립을 성형한 후 소결하는 것으로 이루어지는 세라믹스 성형체의 제조 방법.

### 청구항 6.

2 내지 19 몰 %의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000의 중합도, 80 내지 99.99 몰 %의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 %의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는 비닐알콜 중합체를 주성분으로 하는 세라믹스용 가압 성형용 바인더.

### 청구항 7.

제 6 항에 있어서, 비닐알콜 중합체의 카르복실산 및 락톤 고리 함량이 하기 식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 세라믹스용 가압 성형용 바인더 :

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{함량} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (1)$$

[식중, 함량 (몰 %)는 카르복실산 및 락톤 고리의 함량을 나타내고, P는 비닐알콜 중합체의 점도 평균 중합도를 나타낸다].

## 청구항 8.

100 중량부의 세라믹스 분말 당 0.1 내지 20 중량부의 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 세라믹스 성형용 바인더를 함유하는 세라믹스 가압 성형용 조성물.

## 청구항 9.

제 8 항에 있어서, 세라믹스 분말이 페라이트 분말인 것을 특징으로 하는 세라믹스 가압 성형용 조성물.

## 청구항 10.

제 8 항에 따른 세라믹스 가압 성형용 조성물로부터 수득한 수성 혼련물을 건조하여 과립을 형성하고, 과립을 성형한 후 소결하는 것으로 이루어지는 세라믹스 성형체의 제조 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세라믹스 성형용 바인더, 특히 세라믹스용 가압 성형 바인더, 세라믹스 성형용 조성물 및 세라믹스 성형체의 제조 방법에 관한 것이다.

전자 재료, 자성 재료, 광학 재료 및 내화 재료와 같은 다양한 범위의 용도에의 사용을 위한 세라믹스의 특성이 최근 개발되고 있다. 이러한 다양한 용도에 있어서의 물리적 특성, 성형성 등에 대한 개선이 요구되고 있다. 예를 들어, 더욱 우수한 열적, 전기적, 기계적 특성 등을 위해, 더욱 치밀하고 균질한 제품이 희망된다. 또한, 기계 부품, 전자 부품 등의 분야에 있어서, 더욱 복잡한 형상 및 더욱 큰 크기를 갖는 제품에 대한 요구가 있다. 한편, 특히 최근의 전자 제품의 소형화는, 과거보다 더 복잡한 형태를 갖는, 더 작은 부품에 대한 요구를 증가시키고 있다. 이러한 요구를 충족하기 위한, 세라믹스 분말 출발 물질 및 성형법의 분야에 있어서의 많은 연구가 있어왔다.

최종 세라믹스 성형품의 열적, 전기적, 기계적 및 광학적 특성을 개선하기 위한 방법으로서, 미세한 입자 직경을 갖는 분말의 사용 및 세라믹스 분말의 순도를 개선하기 위한 방법이 과거에 제안되었다. 성형에 있어서, 이러한 방법의 사용은, 출발 물질의 불순물로 인해, 더 큰 입자 표면적 및 더 작은 가소성을 유발시킬 수 있으며, 더 많은 양의 유기 바인더를 필요로 한다.

또한, 더 큰 크기를 갖는 복잡한 제품을 성형하는 경우, 미소결 성형체인 그린 성형체의 가공 및 취급 도중, 더 큰 강도가 필요하다. 최근의 제품의 복잡성의 증가 및 감소된 크기는, 이전보다 더 큰 성형성 및 더 큰 강도를 갖는 그린 성형체를 요구하게 되었다. 그린 성형체의 취급 또는 더 복잡한 형태를 갖는 더 작은 성형체의 형성 도중 일어나는 문제는, A) 그린 성형체의 일부의 결함 및 취급의 더 큰 어려움, B) 훨씬 깨지기 쉬운 그린 성형체의 취급시의 더 큰 어려움, 및 C) 그린 성형체가 소결된 후의 세라믹스 성형체의 균열을 포함한다.

이러한 문제를 해결하기 위해, 첨가된 유기 바인더의 양은 통상적으로 증가하여왔다. 그러나, 세라믹스 분말 출발 물질에 대해 첨가된 유기 바인더의 양이 증가하면, 하기와 같은 문제가 발생한다.

#### 1) 바인더의 제거 문제

그린 성형체가 소결되기 이전 바인더가 제거되어야 하나, 다량의 유기 바인더로 인한 이때의 발열 및 분해 가스량의 증가는 폭발 등에 기인한 균열의 위험을 야기할 수 있으며, 바인더를 제거하는데 더 긴 시간을 요구한다.

## 2) 불순물 등에 의한 오염의 문제

다량의 유기 바인더의 첨가는 그린 성형체가 소결된 후 불순물 및 탄소 잔류물에 의한 더 큰 오염을 야기하여, 최종 생성물의 순도가 저하될 수 있다.

## 3) 치수 정확성의 문제

유기 바인더의 양의 증가는 또한, 그린 성형체가 소결되는 때 더 큰 수축으로 이어지며, 결과적으로 치수 정확성이 손실된다.

이러한 문제를 해결하기 위한 많은 바인더가 연구되었지만, 소량으로 첨가되었을 때, 성형체에 더 큰 강도, 밀도 및 균질성을 부여하는 바인더는 매우 적다. 통상적으로 알려진 예로는 특정 소수성 기 및 친수성 기를 갖는 비닐알콜 중합체 (PVA 중합체로 약칭되기도 함; 예컨대 일본 특공소 63-44709 호 공보, 특개소 59-128265 호 공보 (대응 특허 US 4,492,783 및 EP 0116300) 및 특정 단량체 단위체를 갖는 비닐알콜 중합체 (예컨대 일본 특공평 6-6504 호 공보, 특개소 62-70254 호 공보 (대응 특허 US 5,034,451 및 EP 0220491), 및 일본 특개평 9-136916 호 공보) 를 포함한다. 이들 공지된 바인더는 소량으로 성공적으로 사용될 수 있으며, 우수한 혼화성을 갖고, 강도와 같은 성능에 있어서 종래의 바인더보다 더 우수하나, 특히 가압 성형에 의한 더 복잡한 형태를 갖는 소형 제품의 성형의 경우, 만족스러운 성능을 제공하는 것으로 간주될 수 없다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 출발 물질 분말에 소량으로 첨가되어, 소형 제품의 성형시 더 우수한 그린 성형체 성형성을 제공하고, 예를 들어 상기 문제 A), B) 및 C) 없이, 세라믹스 성형체의 더 우수한 수율을 제공하는, 상기 문제 1) 내지 3) 을 방지할 수 있는 세라믹스 성형용 바인더, 및 세라믹스 성형용 조성물 및 세라믹스 성형체를 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위한 광범위한 연구 결과, 2 내지 19 몰 % 의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000 의 중합도, 80 내지 99.99 몰 % 의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 % 의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는 비닐알콜 중합체로 주요 구성된 세라믹스 성형용 바인더가, 적은 양으로 사용하여도, 특히 다양한 성형법에 있어서의 복잡한 형태를 갖는 소형 제품의 형성시, 특히 가압 성형시에 우수한 그린 성형성을 나타내어, 생성되는 그린 성형체는 우수한 취급 특성을 갖고, 결과적으로 수득된 소결 세라믹스 성형체는 훨씬 적은 균열을 가지므로, 우수한 수율을 나타낸다는 발견에 의거, 본 발명자들은 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 2 내지 19 몰 % 의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000 의 중합도, 80 내지 99.99 몰 % 의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 % 의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는 비닐알콜 중합체를 주성분으로 하는 세라믹스 성형용 바인더를 제공한다.

본 발명은 또한, 세라믹스 분말 100 중량부에 대해 0.1 내지 20 중량부의 세라믹스 성형용 바인더를 포함하는 세라믹스 성형용 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한, 상기 세라믹스 성형용 조성물의 수성 혼련 혼합물을 건조하여 과립을 형성하고, 과립을 성형한 후 소결시키는 것을 포함하는, 세라믹스 성형체의 제조 방법을 제공한다.

다양한 성형 공정을 위한 바인더 가운데, 상기과 같은 세라믹스 성형용 바인더는 세라믹스용 가압 성형 바인더로서 사용하기에 바람직하다. 따라서, 본 발명은 또한, 2 내지 19 몰 % 의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000 의 중합도, 80 내지 99.99 몰 % 의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 % 의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는 비닐알콜 중합체를 주성분으로 하는 세라믹스용 가압 성형용 바인더; 100 중량부의 세라믹스 분말에 대해 0.1 내지 20 중량부의 가압 성형 바인더를 포함하는 세라믹스 성형용 조성물; 및 상기 세라믹스 성형용 조성물의 수성 혼련 혼합물을 건조하여 과립을 형성하고, 과립을 성형한 후 소결하는 것을 포함하는, 세라믹스 성형체의 제조 방법을 제공한다.

## 발명의 구성

본 발명에 사용된 PVA 중합체는 2 내지 19 몰 %의 에틸렌 단위체를 함유하고, 200 내지 2,000의 중합도, 80 내지 99.99 몰 %의 비누화도, 및 0.02 내지 0.4 몰 %의 카르복실산 및 락톤 고리 함량을 갖는다.

본 발명의 PVA 중합체는 2 내지 19 몰 %의 에틸렌 단위체 함량을 가져야한다. 에틸렌 단위체 함량은 바람직하게는 2.5 내지 15 몰 %, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 몰 %, 이상적으로는 3.5 내지 7 몰 %이다. 2 몰 % 미만의 에틸렌 단위체 함량은 본 발명의 목적하는 효과를 제공하지 못하며, 19 몰 % 초과인 에틸렌 함량은 낮은 수용성을 갖는 PVA 중합체를 제공한다.

본 발명의 PVA 중합체의 에틸렌 함량은, PVA 중합체의 전구체인 에틸렌-함유 폴리비닐 에스테르의 프로톤 NMR에 근거하여 측정된다. 즉, 생성되는 폴리비닐 에스테르는 n-헥산/아세톤으로 3 회 이상의 재결정에 의해 정제되고, 이어서 진공하에 80 °C에서 3 일간 건조하여 분석용 폴리비닐 에스테르를 제조한다. 폴리비닐 에스테르를 DMSO-d<sub>6</sub>에 용해시키고, 80 °C에서 500 MHz 프로톤 NMR (JEOL GX-500)을 사용하여 함량을 측정한다. 에틸렌 함량은 폴리비닐 에스테르의 주쇄 메틴으로부터 발생한 피이크 (4.7 내지 5.2 ppm), 및 제 3 성분, 비닐에스테르 및 에틸렌의 주쇄 메틸렌으로부터 발생한 피이크 (0.8 내지 1.6 ppm)를 이용하여 계산한다.

본 발명의 PVA 중합체는 에틸렌 단위체뿐만 아니라, 카르복실산 및 락톤 고리를 함유해야한다. 카르복실산 및 락톤 고리의 총 함량이 특정 범위인 경우, 세라믹스 성형용 바인더의 성능은 현저하게 향상된다. 함량은 0.02 내지 0.4 몰 %이어야 하며, 바람직하게는 0.022 내지 0.37 몰 %, 더욱 바람직하게는 0.024 내지 0.33 몰 %, 이상적으로는 0.025 내지 0.3 몰 %이다. 카르복실산 및 락톤 고리 함량이 0.02 몰 % 미만이면, 저온에서 낮은 점도 안정성을 갖는 수용액을 제공할 뿐만 아니라, 높은 농도의 수용액의 겔화 및 낮은 점도 안정성을 제공한다. 상기 함량이 0.4 몰 % 초과이면 가압 성형시 금형이 오염을 일으키는 경향이 있다.

본 발명의 PVA 중합체의 카르복실산 및 락톤 고리의 총 함량이 하기 식 1을 만족하는 경우, 본 발명의 효과가 현저히 향상된다는 것이 밝혀졌다:

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{함량} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (1)$$

[식중, 함량 (몰 %)은 카르복실산 및 락톤 고리의 함량을 나타내고, P는 비닐알콜 중합체의 점도 평균 중합도를 나타낸다].

카르복실산 및 락톤 고리를 도입하는데 하기 방법을 사용할 수 있다:

(1) 비닐아세테이트와 같은 비닐에스테르 단량체를, 카르복실산 및 락톤고리를 제조할 수 있는 단량체와 공중합하고, 생성되는 비닐에스테르 중합체를 알콜 또는 디메틸술폭시드 용매중에서 비누화시키는 방법; (2) 메르캅토아세트산 또는 3-메르캅토프로피온산과 같은 카르복실산을 함유하는 티올 화합물의 존재하에 비닐에스테르 단량체를 중합시키고, 생성되는 비닐에스테르 중합체를 비누화시키는 방법; (3) 비닐아세테이트와 같은 비닐에스테르 단량체의 중합 반응 도중, 비닐에스테르 단량체 및 비닐에스테르 중합체의 알킬기로의 사슬 이동 반응을 일으키고, 생성된 고분자 비닐에스테르 중합체를 비누화시키는 방법; (4) 카르복실기를 갖는 티올 화합물과 에폭시기를 갖는 단량체 및 비닐에스테르 단량체의 공중합체를 반응시키고, 생성된 비닐에스테르 중합체를 비누화시키는 방법; 및 (5) 카르복실기를 갖는 알데히드로 PVA를 아세탈화시키는 방법.

카르복실산 및 락톤 고리를 제조할 수 있는 단량체의 예로는, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 말레산 무수물 또는 말레산 무수물 등으로부터 유도된 카르복실기를 갖는 단량체; (메트)아크릴산 및 그의 염, (메트)아크릴레이트에스테르, 예컨대 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트 및 i-프로필(메트)아크릴레이트; 및 (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드 유도체, 예컨대 N-메틸(메트)아크릴아미드 및 N-에틸(메트)아크릴아미드를 포함한다.

PVA 중합체 중 카르복실산 및 락톤 고리의 함량은 프로톤 NMR의 피이크에 근거하여 결정된다. 방법을 하기에 설명한다. 99.95 몰 % 이상의 비누화도로 완전 비누화시킨 후, 생성되는 중합체를 메탄올로 완전히 세척하고, 진공하에 2 일간 90 °C에서 건조하여 분석용 PVA를 제조한다. 상기 방법 (1)로 카르복실산 및 락톤 고리가 도입되는 경우에, 분석용 PVA는 DMSO-d<sub>6</sub>에 용해되고, 함량은 60 °C에서 500 MHz NMR (JEOL GX-500)으로 측정된다. 함량은, 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 아크릴아미드 및 아크릴아미드 유도체 단량체 단위체에 대해 주쇄 메틴-유도 피이크 (2.0 ppm)를 사용하고,

메트아크릴산, 메트아크릴산에스테르, 메트아크릴아미드 및 메트아크릴아미드 유도 단량체에 대해 주쇄에 연결된 메틸기로부터 유도된 피이크 (0.6 내지 1.0 ppm) 를 사용하여 통상적인 방법으로 계산된다. 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 말레산 무수물 또는 말레산 무수물로부터 유래된 카르복실기를 갖는 단량체 등은, DMSO-d6 에서 분석용 PVA 의 용해 이후 수방울의 트리플루오로아세트산을 첨가하여, 60 °C 에서 500 MHz 프로톤 NMR (JEOL GX-500) 을 사용하여 측정된다. 함량은 4.6 내지 5.2 ppm 에 할당된 락톤 고리의 메틴 피이크를 이용하여 통상적인 방법으로 계산된다. 상기 (2) 및 (4) 의 경우, 황 원자에 연결된 메틸렌으로부터 발생한 피이크 (2.8 ppm) 를 이용하여 함량이 계산된다. (3) 의 경우, 분석용 PVA 는 메탄올-d4/D<sub>2</sub>O=2/8 에 용해되고, 함량은 80 °C 에서 500 MHz 프로톤 NMR (JEOL GX-500) 을 사용하여 측정된다.

말단 카르복실산 또는 그의 알칼리 금속염의 메틸렌으로부터 발생한 피이크 (하기 화학 구조식 1 및 2) 는 2.2 ppm (적분값 A) 및 2.3 ppm (적분값 B) 으로 할당되며, 말단 락톤 고리의 메틸렌 유래의 피이크 (하기 화학 구조식 3) 은 2.6 ppm (적분값 C) 으로 할당되고, 비닐알콜 단위체의 메틴 유래의 피이크는 3.5 내지 4.14 ppm (적분값 D) 으로 할당되며, 카르복실산 및 락톤 고리 함량은 하기 식 2 에 따라 계산된다 :

카르복실산 및 락톤 고리 함량 (몰 %) =

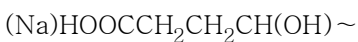
$$50 \times (A + B + C) \times (100 - \Delta) / (100 \times D) \quad (2)$$

[식중,  $\Delta$  는 에틸렌 함량 (몰 %) 를 나타낸다].

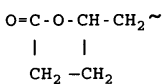
화학 구조식 1 :



화학 구조식 2 :

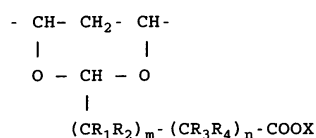


화학 구조식 3 :



(5) 의 경우에, 분석용 PVA 는 DMSO-d6 에 용해되고, 함량은 60 °C 에서 500 MHz 프로톤 NMR (JEOL GX-500) 을 사용하여 측정된다. 함량은 아세트알 잔기의 메틴으로부터 유래된 4.8 내지 5.2 ppm 의 피이크 (하기 화학 구조식 4) 를 이용하여 통상적인 방법으로 계산된다 :

화학 구조식 4 :



[식중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 는 수소 원자 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬기를 나타내고; m 및 n 은 0 내지 10 의 정수이며; X 는 수소 원자 또는 나트륨 원자를 나타낸다].

본 발명의 PVA 중합체는 80 몰 % 이상, 바람직하게는 83 몰 % 이상, 더욱 바람직하게는 85 몰 % 이상의 비누화도를 가져야 한다. 비누화도가 80 몰 % 미만이면, 원래의 것보다 더 낮은 수용해도뿐만 아니라 낮은 결합 강도를 나타내어, 성형 강도가 낮아진다. 비누화도는 99.99 몰 % 이하, 바람직하게는 99.95 몰 % 이하이어야 한다.

본 발명에 사용된 PVA 중합체의 점도 평균 중합도 (하기로부터 중합도로 약칭한다) 는 바람직하게는 200 내지 2,000, 더욱 바람직하게는 250 내지 1950, 보다 바람직하게는 300 내지 1900 이다. 중합도가 200 보다 낮으면 깨어지기 쉬운 성형체가 생성되는 반면, 중합도가 2000 을 초과하면 높은 수용액 점도를 유발하여, 바인더로서 사용하기 어렵다.

본 발명에 사용된 PVA 중합체를 제조하기 위한 방법은, 알콜 또는 디메틸술폭시드 용매 중에서, (i) 카르복실산 및 락톤 고리를 제조할 수 있는 단량체, 비닐에스테르 단량체 및 에틸렌을 공중합시킨 비닐에스테르 중합체, (ii) 메르캅토아세트산 또는 3-메르캅토프로피온산과 같은 카르복실산을 함유하는 티올 화합물의 존재하에 비닐에스테르 단량체와 에틸렌을 공중합시킨 비닐에스테르 중합체, 및 (iii) 비닐에스테르 단량체 및 비닐에스테르 중합체의 알킬기로의 사슬 전이 반응을 시켜 수득한 고분자 비닐에스테르 중합체 등을 비누화시키는 것과 같은 공지된 방법을 포함한다. 다른 방법의 예로는, 에틸렌, 비닐에스테르 단량체 및 에폭시기를 갖는 단량체의 공중합체를 카르복실기를 갖는 티올 화합물과 반응시키고, 비누화시키는 방법, 및 에틸렌 및 비닐에스테르 단량체를 공중합 반응 및 비누화시키고, 생성되는 비닐알콜 중합체를 카르복실기를 갖는 알데히드로 아세탈화시키는 방법을 포함한다.

비닐에스테르 단량체의 예로는, 비닐포르메이트, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트 및 비닐피발레이트를 포함하며, 비닐아세테이트가 바람직하다.

본 발명에 사용되는 PVA 중합체에 있어서, 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체는 본 발명의 효과가 손상되지 않는 한 공중합될 수 있다. 상기와 같은 에틸렌성 불포화 단량체의 예로는 아크릴아미드, 예컨대 아크릴아미드,  $C_{1-18}$  N-알킬아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 2-아크릴아미드프로판술폰산 또는 그의 염, 아크릴아미드 프로필디메틸아민 또는 그의 산염 또는 그의 4차염; 메트아크릴아미드, 예컨대 메트아크릴아미드,  $C_{1-18}$  N-알킬메트아크릴아미드, N,N-디메틸메트아크릴아미드, 2-메트아크릴아미드프로판술폰산 또는 그의 염, 메트아크릴아미드 프로필디메틸아민 또는 그의 산염 또는 그의 4차염; N-비닐아미드, 예컨대 N-비닐피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 및 N-비닐아세트아미드; 비닐시아니드, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메트아크릴로니트릴; 비닐에테르, 예컨대  $C_{1-18}$  알킬비닐에테르, 히드록시알킬 비닐에테르 및 알콕시알킬 비닐에테르; 비닐할라이드, 예컨대 비닐클로라이드, 비닐리덴클로라이드, 비닐플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드 및 비닐브로마이드; 트리메톡시비닐실란 및 기타, 예컨대 비닐실란, 알릴아세테이트, 알릴클로라이드, 알릴알콜, 디메틸알릴알콜, 트리메틸-(3-아크릴아미드-3-디메틸프로필)-암모늄클로라이드, 및 아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산을 포함한다.

공중합 반응법은 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 반응과 같은 통상적인 방법일 수 있다. 이들 가운데, 용액 중합 또는 벌크 중합 반응이 알콜과 같은 용매를 사용하거나 사용하지 않고 통상적으로 수행된다. 유화 중합 반응은 높은 중합도를 갖는 생성물을 수득하는 경우 수행된다. 용액 중합 반응시 용매로서 사용될 수 있는 알콜의 예로는 저급 알콜, 예컨대 메틸알콜, 에틸알콜 및 프로필알콜을 포함한다. 공중합 반응에 사용될 수 있는 개시제의 예로는,  $\alpha, \alpha'$ -아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 벤조일퍼옥시드, n-프로필퍼옥시카보네이트 및 기타, 예컨대 아조 개시제 또는 퍼옥시드 개시제를 포함한다. 중합 반응 온도는 특별히 한정되지 않으나, -30 내지 150 °C 가 바람직하다.

생성되는 비닐에스테르 중합체는 통상적인 방법으로 비누화된다. 비누화 반응은, 예를 들어, 중합체가 알콜에, 일부의 경우에는 수화된 알콜에 용해되어 달성된다. 비누화 반응에 사용될 수 있는 알콜의 예로는 저급 알콜, 예컨대 메틸알콜 및 에틸알콜을 포함한다. 메틸알콜을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 비누화 반응에 사용되는 알콜은 40 중량% 이하의 아세톤, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트 또는 벤젠과 같은 용매를 함유할 수 있다. 비누화 반응에 사용될 수 있는 촉매의 예로는 알칼리 촉매, 예컨대 수산화칼륨 및 수산화나트륨으로 대표되는 알칼리 금속의 수산화물, 소듐메틸레이트, 및 무기산과 같은 산 촉매를 포함한다. 비누화 반응 온도는 특별히 한정되지 않으나, 20 내지 60 °C 가 바람직하다. 비누화 반응이 진행하면서 젤라틴 물질이 침전되는 경우, 생성물은 즉시 분쇄, 세척된 후 건조되어 목적 PVA 중합체를 수득할 수 있다.

본 발명의 세라믹스 성형용 바인더의 특성이 충분히 발휘되는 성형법의 예로는, 가압 성형, 압출 성형, 테이프 성형 및 슬러쉬 성형과 같은, 수성 혼련물을 성형 공정에 사용하는 방법이 있다. 본원에 인용된 수성 혼련물은 세라믹스 분말, 물 및 바인더를 포함하며, 필요에 따라 항응집제, 가소제, 윤활제 등을 첨가할 수 있다. PVA 중합체의 용해가 방해받지 않는 한, 유기 용매가 또한 필요에 따라 존재할 수 있다.

상기 성형법 가운데, 가압 성형법이 특히 효과적이며, 수성 혼련물은 적절한 입자 직경을 갖는 과립으로 건조되고, 이어서 과립은 적절한 금형으로 공급되어 가압하에 성형된다.

본 발명의 세라믹스 성형용 바인더가 첨가되는 양은 세라믹스 분말의 종류, 성형법, 그린 성형체 및 세라믹스 성형체의 형태에 따라 다르나, 통상적으로 세라믹스 분말 100 중량부에 대해 0.1 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 15 중량부이다.

세라믹스 성형체는, 수성 혼련물을 건조하고, 생성되는 과립을 그린 성형체로 성형하고, 이어서 그린 성형체를 소결하여 제조할 수 있다. 이때의 소결 조건은 절대적인 원칙으로서 확립될 수 없는데, 이는 사용되는 세라믹의 종류와 형태, 사용되는 바인더의 양 등의 차이에 기인한 것이다. 세라믹스 성형체는 예를 들어, 전기로 등을 사용하여 원료를 상온으로부터 300 내지 500 °C 에서 2 내지 24 시간 동안 가열하여 바인더와 같은 유기 물질을 열분해하고 (바인더 제거), 이어서 10 내지 200 °C/분 의 속도로 800 내지 1500 °C 로 원료를 가열하고, 이어서, 다시 동일 온도에서 1 내지 24 시간 동안 가열하여 수득할 수 있다.

본 발명의 PVA 중합체는 항응집제, 윤활제, 가소제 등과 사용될 수 있다. 통상적인 항응집제가 사용될 수 있다. 항응집제는 무기 또는 유기 항응집제의 형태이다. 무기 항응집제의 예로는 소듐포스페이트, 부식성 소다 및 소듐시트레이트를 포함한다. 유기 항응집제의 예로는 아민, 피리딘, 피페리딘, 폴리아크릴산 금속염 또는 암모늄염, 스티렌 또는 이소부텐 및 말레산 무수물 공중합체 금속염 및 암모늄염, 및 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르를 포함한다. 통상적으로 사용되는 윤활제는 천연 왁스, 예컨대 밀랍 및 식물성 왁스, 합성 왁스, 예컨대 파라핀 왁스, 미소결정성 왁스 및 저분자량 폴리에틸렌 및 그의 유도체, 지방산, 예컨대 스테아르산 및 라우르산, 지방산의 금속염, 예컨대 마그네슘스테아레이트 및 칼슘스테아레이트, 지방산 아마이드, 예컨대 말레산 이미드 및 스테아르산 아마이드, 및 폴리에틸렌글리콜을 포함한다. 이들은 수성 현탁액의 형태일 수 있다. 가소제의 예로는 글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린 및 트리올을 포함한다.

본 발명의 효과가 저해되지 않는 한, PVA 중합체가 기타 바인더와 함께 사용될 수 있다. 이러한 목적으로 사용될 수 있는 기타 바인더의 예로는 전분 및 그의 유도체, 다양한 사카라이드 및 그의 유도체, 검, 가용성 단백질 및 셀룰로스 유도체를 포함한다. 합성 중합체의 예로는 PVA, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 이소부텐-말레산 무수물 공중합체, 또는 아크릴산, 메트아크릴산 및 그의 에스테르의 동중 중합체, 또는 아크릴산, 메트아크릴산 및 그의 에스테르의 둘 이상의 공중합체를 포함한다. 수성 분산제의 예로는 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 디올레핀, 예컨대 부타디엔 및 이소프렌, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐아세테이트, 비닐에테르, 예컨대 라우릴 비닐에테르, 및 아크릴산, 메트아크릴산 및 그의 에스테르, 스티렌 등의 단량체의 단독 또는 둘 이상의 조합의, 중합체의 수성 현탁액 형태를 포함한다.

본 발명에 사용되는 세라믹스 분말의 예로는, 세라믹스의 제조에 사용될 수 있는 금속 또는 비금속 산화물 또는 비-산화물 분말을 포함한다. 이러한 분말의 조성물은 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있는 단일 성분 또는 혼합물로 이루어질 수 있다. 금속 산화물 또는 비-산화물의 성분은 단독 성분 또는 복수의 성분으로 이루어진 양이온 또는 음이온일 수 있다. 산화물 및 비-산화물의 특성을 개선하기 위해 첨가되는 첨가제를 함유한 시스템 역시 본 발명에 사용될 수 있다. 구체적인 예로는, Li, K, Mg, B, Al, Si, Cu, Ca, Br, Ba, Zn, Cd, Ga, In, 란타노이드, 악티노이드, Ti, Zr, Hf, Bi, V, Nb, Ta, W, Mn, Fe, Co, Ni 등의 옥사이드, 카바이드, 니트라이드, 보라이드, 술피드 등을 포함한다. 결정 구조에 근거하여 분류되는, 착체 산화물로 통상적으로 지칭되는, 복수의 금속 원소를 함유하는 대표적인 산화 분말의 예로는, 페로프스카이트 구조를 갖는 것들, 예컨대  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3$ ; 스피넬 종류의 구조를 갖는 것들, 예컨대  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  및  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ; 일루메나이트 구조를 갖는 것들, 예컨대  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{MnTiO}_3$  및  $\text{FeTiO}_3$ ; 가르넷 구조를 갖는 것들, 예컨대  $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$  및  $\text{Y}_6\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  를 포함한다.

본 발명의 세라믹스 성형용 바인더는 상기 세라믹스 분말의 입자 직경 및 형태에 영향을 받지 않고 사용될 수 있다. 그러나, 세라믹스 분말의 입자 크기가 미세해지면서 과립화의 문제가 증가적으로 중요해지기 때문에, 20  $\mu\text{m}$  이하의 평균 입자 직경을 갖는 세라믹스 분말을 제조하는 것이 더욱 효과적이다.

상기 세라믹스 분말 가운데, 본 발명의 세라믹스 성형용 바인더는 바람직하게는 산화물 분말, 더욱 바람직하게는 전자 재료, 자성 재료, 광학 재료, 내화 재료 등을 제조하기 위한 금속 산화물 분말, 특히 페라이트 분말에 대해 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명의 세라믹스 성형용 바인더는 시이트로 성형된 후, 고온에서 열처리하여 금속 또는 비금속 산화물 또는 비-산화물로 전환될 수 있는 전구체와도 사용하기에 적절하다. 전구체의 예로는 금속 또는 비금속 알콜레이트, 이들의 가수분해로 수득한 히드록시드 졸, 수(水)글래스로부터 수득한 실리카졸 등, 및 염기성 염화 금속염, 황산, 질산, 포름산, 아세트산의 금속염 등을 포함한다.

## 실시예

본 발명을 실시예 및 비교예로서 하기에 더욱 상세히 설명하나, 본 발명은 이들 예에 한정되지 않는다. 실시예 및 비교예의 부 및 % 는 다른 지시가 없는 한 중량 기준이다.



하기의 실시예 및 비교예에 사용된 중합체의 내용은 하기에 제공된다.

PVA 중합체 A 내지 L

PVA 중합체 A 내지 L 의 비닐알콜 단위체, 비닐에스테르 단위체, 에틸렌 단위체 및 카르복실산 및 락톤 단위체의 함량, 비누화도 및 중합도를 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

PVA 중합체의 종류	비닐알콜 단위체 (몰%)	비닐 에스테르 단위체 (몰%)	에틸렌 단위체 (몰%)	카르복실산 및 락톤 단위체 (몰%)	비누화도	중합도
A	94.0	1.4	4.5	0.05	98.5	1550
B	90.0	5.4	4.5	0.05	94.3	1550
C	93.9	1.5	4.5	0.06	98.4	1320
D	88.8	6.6	4.5	0.06	93.1	1320
E	93.1	1.3	5.5	0.10	98.6	540
F	92.0	0.7	7.0	0.30	99.2	510
G	84.0	11.3	4.5	0.15	88.2	1480
H	95.0	1.4	3.5	0.05	98.5	1950
I	91.0	1.7	7.0	0.30	98.2	330
J	85.4	0.7	13.6	0.30	99.2	280
K	85.3	11.3	3.0	0.35	88.3	1320
L	89.8	1.6	8.5	0.03	98.2	280

PVA 중합체 M 내지 W

PVA 중합체 M 내지 W 의 비닐알콜 단위체, 비닐에스테르 단위체, 기타 단량체 단위체의 함량, 비누화도 및 중합도를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

PVA 중합체의 종류	비닐알콜 단위체 (몰%)	비닐 에스테르 단위체 (몰%)	기타 단량체 단위체 (몰%)	비누화도	중합도
M	88.0	12.0	없음	88.0	550
N	98.5	1.5	없음	98.5	550
O	75.5	24.5	없음	75.5	550
P	88.0	12.0	없음	88.0	1750
Q	98.5	1.5	없음	98.5	1750
R	92.3	0.7	Veova-10 <sup>a)</sup> 4.0 이타콘산 3.0	99.2	460
S	60.3	29.5	알릴아세테이트 10.2	67.1	256
T	66.7	29.8	알릴아세테이트 3.5	66.0	310
U	69.6	13.9	5-헥센 -1,2-디올 16.5	83.4	265
V	58.6	25.0	5-헥센 -1-올 15.4 이타콘산 1.0	70.1	285
W	67.0	23.5	에틸렌 AMPS <sup>b)</sup> 9.2 0.3	74.0	295

(a) Veova-10 : 합계 탄소수 10 의 분지상 지방산 비닐에스테르 (SHELL KAGAKU 제조)

(b) AMPS : 2-아크릴아미도프로필술폰산

PVA 중합체 X 내지 AF

PVA 중합체 X 내지 AF 의 비닐알콜 단위체, 비닐에스테르 단위체, 에틸렌 단위체 및 카르복실산 및 락톤 단위체의 함량, 비누화도 및 중합도를 표 2 에 나타내었다.

[표 3]

PVA 중합체의 종류	비닐알콜 단위체 (몰%)	비닐 에스테르 단위체 (몰%)	에틸렌 단위체 (몰%)	카르복실산 및 락톤 단위체 (몰%)	비누화도	중합도
X	94.7	0.7	2.5	2.05	99.2	2400
Y	94.1	2.8	3.0	0.01	97.0	150
Z	73.2	23.7	1.5	1.54	75.5	500
AA	97.2	1.5	1.2	0.05	98.5	1500
AB	72.3	23.9	3.5	0.3	75.2	500
AC	90.9	1.4	4.5	0.2	98.5	150
AD	95.5	1.4	3.5	0.03	98.5	2400
AE	96.5	0.4	3.5	0.01	99.5	1500
AF	92.9	0.5	4.5	2.05	99.5	1500

PVA 중합체의 비닐알콜 단위체, 비닐에스테르 단위체 및 기타 단량체 단위체의 함량은 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR 로 정량하였다.  $^1\text{H}$ -NMR 로 측정시, DMSO 중수소화물 및 메탄올-d4 및  $\text{D}_2\text{O}$  의 혼합물 (메탄올 d4/ $\text{D}_2\text{O}$  = 2/8) 을 PVA 중합체 및 이들의 전구체인 비닐에스테르 중합체의 용매로서 사용하였다.

PVA 중합체의 중합도는 하기의 방법으로 측정하였다.

#### (1) 점도 평균 중합도

PVA 중합체의 중합도 (점도 평균 중합도) 를 JIS-K6726 에 따라 측정하였다. 즉, PVA 중합체를 다시 비누화 및 정제하고, 30 °C 의 수중에서 측정한 고유 점도  $[\eta]$  을 근거로 하기 식에 따라 점도 평균 중합도 (P) 를 측정하였다 :

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

#### 실시에 1

마그네타이트 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 100 중량부, 물 60 중량부 및 암모늄 폴리아크릴레이트염 항응집제 0.3 중량부를 볼밀 (ball mill) 에 도입하고 90 시간 동안 분쇄하였다. 수득한 분쇄된 혼합물에 PVA 중합체 수용액을 고형체에 대해 1.8 부의 양으로 첨가하고, 전체 혼합물을 혼합하여 균질한 슬러리를 수득한다 (슬러리 농도 55 %). 슬러리를 스프레이 건조법으로 과립화하여 과립을 수득한다 (입자 직경  $100 \pm 20 \mu\text{m}$ ). 과립을 금형에서 가압 성형하여 ( $1.2 \text{ t/cm}^2$ ), 폭 20 mm, 길이 100 mm, 두께 10 mm 의 직사각형의 그린 성형체를 수득한다. 상기와 같은 과립을 특정 형태의 금형 내에서 가압 성형하여 ( $2.0 \text{ t/cm}^2$  및  $1.5 \text{ t/cm}^2$ ), 도 1 (측면도) 및 도 2 (상면도) 에 예시된 복잡한 형태의 그린 성형체를 수득한다. 평가 결과를 표 4a 에 나타내었다.

#### 실시에 2 내지 12

실시에 1 에서 사용된 바인더 대신 중합체 B 내지 L 을 사용한 것을 제외하면, 실시에 1 과 동일하게 직사각형의 그린 성형체 및 복잡한 형태의 그린 성형체를 수득하였다. 평가 결과를 표 4a 에 나타내었다.

#### 비교예 1 내지 20

실시에 1 에서 사용된 바인더 대신 중합체 M 내지 AF 를 사용한 것을 제외하면, 실시에 1 과 동일하게 직사각형의 그린 성형체 및 복잡한 형태의 그린 성형체를 수득하였다. 평가 결과를 표 4b 에 나타내었다.

상기 수득한 직사각 형태 및 복잡한 형태의 그린 성형체를 하기의 방법으로 평가하였다.

(1) 성형체 강도 (터프니스)

직사각 형태의 그린 성형체는, 일본 특공평 6-6504 호 공보에 기재된 것과 동일한 방법에 따라, 3점 만곡 시험을 통하여 검사하였고, 성형체가 절단되는데 필요한 에너지 (터프니스) 를 S·S 커브의 면적으로부터 측정하였다.

(2) 성형성

과립을 가압 성형하여 복잡한 형태의 그린 성형체를 100 개 성형했을 때, 완전하게 성형되지 않거나 부분적인 결함이 있는 성형체의 개수를 근거로 가압 특성을 측정하였다.

A : 없음

B : 2 이하

C : 3 내지 5

D : 6 이상

과립을 가압 성형하여 복잡한 형태의 그린 성형체를 100 개 성형했을 때, 금형 오염의 상태를 근거로 금형 오염을 측정하였다.

A : 오염 없음

B : 실질적으로 오염이 없으나, 오염된 부분을 비교적 용이하게 닦아낼 수 있음.

C : 명백한 오염이 있으나, 비교적 용이하게 닦아낼 수 있음.

D : 닦아내기 어려운 심한 오염이 있음.

(3) 성형체의 취급 특성

정상적인 상태로 수득한 복잡한 형태의 그린 성형체 50 개를 핀셋으로 들어올렸을 때의 그린 성형체의 깨어지기 쉬운 정도로 성형체의 취급 특성을 판단하였다. 도 1 의 측면도에 나타내어지는 상부 측면부의 1 mm 두께의 부분을 핀셋으로 그린 성형체를 들어올렸다.

A : 핀셋으로 들어올렸을 때 깨어지지 않음

B : 핀셋으로 들어올렸을 때 하나가 깨어짐

C : 핀셋으로 들어올렸을 때 2 내지 5 개가 깨어짐

D : 핀셋으로 들어올렸을 때 6 개 이상이 깨어짐

(4) 세라믹스 성형체

상기 (3) 의 복잡한 형태의 그린 성형체의 취급 특성을 평가하기 위한 시험에서, 핀셋으로 들어올렸을 때 깨어지지 않은 30 개의 그린 성형체 ( $2.0 \text{ t/cm}^2$  의 압력으로 성형) 를 소결하였다. 소결 조건으로서, 성형체를 상온으로부터 공기중에서  $300^\circ\text{C}$  로 6 시간 동안 전기로로 가열하고, 바인더와 같은 유기 물질을 열분해하고, 이어서 성형체를  $50^\circ\text{C}/\text{분}$  의 속도로  $1200^\circ\text{C}$  로 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 가열하였다. 이어서 성형체를 상온으로 냉각하고, 소결된 세라믹스 성형체의 상태를 관찰하였다.

A : 균열 없음

- B : 균열을 갖는 세라믹스 성형체의 개수가 하나
- C : 균열을 갖는 세라믹스 성형체의 개수가 2 또는 3
- D : 균열을 갖는 세라믹스 성형체의 개수가 4 이상

[표 4a]

실시에	PVA 중합체의 종류	성형체 강도 (터프니스)	성형 압력 (2.0 t/cm <sup>2</sup> )				성형 압력 (1.5 t/cm <sup>2</sup> )				세라믹스 성형체
			성형성		취급 특성		성형성		취급 특성		
			가압 특성	균형오염	가압 특성	균형오염	가압 특성	균형오염	가압 특성	균형오염	
실시에 1	A	9.5	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 2	B	9.7	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 3	C	8.5	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 4	D	8.6	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 5	E	8.0	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 6	F	8.3	B	B	B	B	B	B	B	B	B
실시에 7	G	8.4	B	B	B	B	B	B	B	B	B
실시에 8	H	10.2	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 9	I	7.9	B	B	B	B	B	B	B	B	B
실시에 10	J	7.6	B	B	B	B	B	B	B	B	B
실시에 11	K	7.6	B	B	B	B	B	B	B	B	B
실시에 12	L	7.7	B	B	B	B	B	B	B	B	B

성형체 강도(터프니스)는 비교예 1의 값을 1.0으로한 상대값이다.

성형체 강도(터프니스)는 비교예 1의 값을 1.0으로 한 상대값이다.

[표 4b]

비교예	PVA 중합체의 종류	성형체 강도 (터프니스)	성형 압력 (2.0 t/cm <sup>2</sup> )			성형 압력 (1.5 t/cm <sup>2</sup> )			세라믹스 성형체
			성형성		취급 특성	성형성		취급 특성	
			가압 특성	균형오염		가압 특성	균형오염		
비교예 1	M	1.0	D	D	D	D	C	D	D
비교예 2	N	0.9	D	C	D	D	B	D	D
비교예 3	O	1.1	D	D	D	D	C	D	D
비교예 4	P	1.2	D	D	D	D	C	D	D
비교예 5	Q	1.1	D	C	D	D	B	D	D
비교예 6	R	7.6	C	D	C	D	C	D	C
비교예 7	S	5.2	C	D	C	D	C	D	C
비교예 8	T	2.9	C	D	C	D	C	D	C
비교예 9	U	6.1	C	D	C	D	C	D	C
비교예 10	V	5.9	C	D	C	D	C	D	C
비교예 11	W	3.0	C	D	C	D	C	D	C
비교예 12	X	6.9	C	D	C	C	C	C	C
비교예 13	Y	1.3	D	D	C	D	C	D	C
비교예 14	Z	2.8	C	D	C	C	C	C	C
비교예 15	AA	3.1	D	C	D	D	B	D	D
비교예 16	AB	4.1	C	D	D	C	D	D	C
비교예 17	AC	1.4	D	C	D	D	C	D	D
비교예 18	AD	6.5	C	C	C	C	C	D	C
비교예 19	AE	7.2	C	B	C	C	B	C	B
비교예 20	AF	6.2	C	D	C	C	C	C	C

성형체 강도(터프니스)는 비교예 1의 값을 1.0으로 한 상대값이다.

성형체 강도(터프니스)는 비교예 1의 값을 1.0으로 한 상대값이다.

표 4의 결과는, 비교적 단순한 형태를 갖는 그린 성형체를 제조하는 경우, 본 발명의 세라믹스 성형용 바인더를 사용하여, 통상적인 바인더를 사용하여 수득한 것들보다 같거나 더 우수한 강도를 제공한다는 것을 나타낸다. 특히, 복잡한 형태를 갖는 소형 그린 성형체를 성형할 때, 그린 성형성(가압 특성 및 균형 오염)이 우수할 뿐만 아니라, 생성되는 그린 성형체는 더 우수한 취급 특성을 갖는다. 또한, 그린 성형체의 소결시, 수득된 세라믹스 소결체에는 훨씬 적은 균열이 있으며, 따라서 더 높은 수율을 제공한다.

비록 바인더로서 통상적인 비닐알콜 중합체의 사용이 비교적 단순한 형태의 그린 성형체의 강도를 개선시키지만(비교예 6 내지 11), 일정 수준의 성형 압력이 가해지지 않는 한, 더 복잡한 형태를 갖는 소형 그린 성형체를 수득하기 위한 노력은 전체적으로 바람직한 과립 압력 전파를 유발하지 못한다. 특히, 성형체의 세부의 말단부는 가압 특성이 열악하다. 더 높은 성형 압력이 가압 특성에 있어서 일부의 개선을 제공하지만, 또한 균형에는 더욱 명확한 오염이 있다. 따라서, 균형 오염을 방지하면서 동시에 만족스러운 가압 특성을 달성하는 것은 불가능하다. 그린 성형체의 취급 특성 역시 모두 만족스럽지는 않다. 또한, 소결된 세라믹스 성형체에 더 많은 균열이 발견되어, 만족스러운 효과를 달성하는 것이 불가능하다(비교예 1 내지 11). 에틸렌 단위체, 카르복실산 및 락톤 단위체, 비누화도 및 중합도가 본 발명에 명시된 범위를 벗어나면, 에틸렌 단위체를 갖는 PVA 중합체를 사용하여도 만족스러운 결과를 얻을 수 없다(비교예 12 내지 20).

이와 반대로, 본 발명의 세라믹스 성형용 바인더를 사용하면, 균형 오염을 방지하면서 만족스러운 가압 특성을 동시에 달성하여, 만족스러운 취급 특성을 갖는 그린 성형체를 제공하며, 더 높은 수율의 소결된 세라믹스 성형체를 제공한다. 이러한 특성은 통상적인 바인더를 사용하여 수득한 것들보다 명백하게 우수한 것이다.

## 발명의 효과

종래의 바인더와 비교하여, 본 발명의 세라믹 성형용 바인더는, 다양한 성형법으로 복잡한 형태를 갖는 소형 제품의 성형시, 특히 가압 성형시 우수한 성형성 및 우수한 취급 특성을 갖는 그린 성형체를 제공한다. 본 발명의 세라믹 성형체 바인더를 사용한 그린 성형체를 소결하여 수득한 세라믹 성형체는 훨씬 적은 균열과 더 우수한 수율을 갖는다. 따라서 본 발명은 세라믹 제품이 요구하는 더욱 우수한 성능, 예컨대 우수한 품질을 제공한다.

일본 특허 11-320936 호 및 2000-169122 호 (각각 1999, 11, 11 및 2000, 7, 6 출원) 의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면의 전체의 개시가 본원에 참조로서 인용된다.

## 도면의 간단한 설명

도 1 은 그린 성형체의 형태의 예를 예시하는 측면도이다.

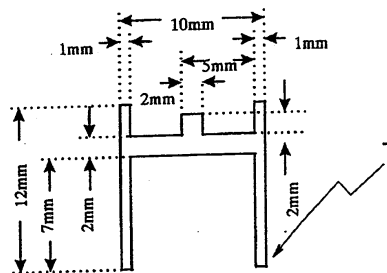
도 2 는 도 1 에 예시된 그린 성형체의 상면도이다.

\*도면 부호에 대한 설명\*

1 : 그린 성형체

## 도면

도면1



도면2

