

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 10 月 26 日 (26.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/112089 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 33/14 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01)

山 2 - 1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 稲岡
美希 (INAOKA, Miki) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島
郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内 Osaka
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023401

(22) 国際出願日: 2005 年 12 月 20 日 (20.12.2005)

(74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大
阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビ
ル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-104347 2005 年 3 月 31 日 (31.03.2005) JP
特願2005-195768 2005 年 7 月 5 日 (05.07.2005) JP
特願2005-322330 2005 年 11 月 7 日 (07.11.2005) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化
学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目
4 番 4 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井弘司 (FUKUI,
Hiroji) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山
2 - 1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 野村茂
(NOMURA, Shigeru) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡
島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内 Osaka
(JP). 笥鷹磨 (KAKEHI, Takamaro) [JP/JP]; 〒6188589
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会
社内 Osaka (JP). 山内健司 (YAMAUCHI, Kenji) [JP/JP];
〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化
学工業株式会社内 Osaka (JP). 大村貴宏 (OOMURA,
Takahiro) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER RESIN COMPOSITION AND INORGANIC FINE PARTICLE-DISPERSED PASTE COMPOSITION

(54) 発明の名称: バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物

(57) Abstract: This invention provides a binder resin composition, which has excellent thixotropic properties and storage stability, is less likely to cause a change in suitability for screen printing with the elapse of time, and can be fired at a low temperature, and is suitable for use in an inorganic fine particle-dispersed paste composition, and an inorganic fine particle-dispersed paste composition. The binder resin composition comprises a binder comprising an (meth)acrylic resin, an organic compound containing three or more hydroxyl groups, and an organic solvent. The content of the organic compound containing three or more hydroxyl groups is 0.1 to 15 parts by weight based on 100 parts by weight of the (meth)acrylic resin.

(57) 要約: 本発明は、チキソ性に優れるとともに、貯蔵安定性に優れ、スクリーン印刷性の経時変化が少なく、低温焼成が可能な無機微粒子分散ペースト組成物に用いられるバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を提供することを目的とする。本発明は、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を 3 個以上有する有機化合物、及び、有機溶剤を含有するバインダー樹脂組成物であって、前記水酸基を 3 個以上有する有機化合物の含有量が、前記(メタ)アクリル樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 15 重量部であるバインダー樹脂組成物である。

WO 2006/112089 A1

明 細 書

バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、チキソ性に優れるとともに、貯蔵安定性に優れ、スクリーン印刷性の経時変化が少なく、低温焼成が可能な無機微粒子分散ペースト組成物に用いられるバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物に関する。

背景技術

- [0002] 近年、導電性粉末、セラミック粉末等の無機微粒子を樹脂バインダーに分散させたペースト組成物が、様々な形状の焼結体を得るために用いられている。特に、無機微粒子として蛍光体を樹脂バインダーに分散させた蛍光体ペースト組成物は、PDP (Plasma Display Panel)、FED (Field Emission Display)、SED (Surface Conduction Electron Emission Display) 等に用いられ、近年需要が高まりつつある。
- [0003] このPDPは、ガス放電によって発生した紫外線によって、蛍光体を励起発光させ、表示動作させるディスプレイである。PDPでは、放電空間に紫外線励起型の蛍光体層を設け、蛍光体層の放電励起によって、放電ガスの発光色と異なる色の表示が可能となる。一般にカラー表示用PDPは、赤(R)、緑(G)、青(B)の三色の蛍光体層を有している。
- [0004] 従来、R、G、Bの各蛍光体層は、粉末状の蛍光体粒子とエチルセルロースとを主成分とする蛍光体ペースト組成物を色ごとに、例えば、スクリーン印刷法、ドクターブレード等を用いた塗布法、シート状に加工するためのキャスト法等により所定の形状に加工した後、焼成することで形成されている。なかでも、スクリーン印刷法は、大量生産に適した方法である。しかし、エチルセルロースは熱分解性が悪く、完全に有機分を除去するのに高温が必要であり、低温分解性に優れるバインダー樹脂組成物の開発が行われてきた。

例えば、特許文献1には、特定の樹脂バインダーと蛍光体とからなる蛍光体ペースト組成物をスクリーン印刷法により基板上に塗布し、塗布後、プリベークし、有機溶剤を除去し、露光及び現像を行い、次いで焼成することによりR、G、Bの各蛍光体層を

形成する方法が開示されている。

また、特許文献2には、蛍光体粒子、(メタ)アクリル系樹脂バインダー、グリセリンー1, 2ージアセチルー3ーモノラウレートを含むフィルム上の蛍光体ペースト組成物を基板上に転写し、転写された樹脂組成物層を焼成することにより蛍光体層を形成する方法が開示されている。

[0005] 良好にスクリーン印刷を行うためには、ペースト組成物は、塗工の際には粘度が十分に低く塗工が容易である一方、塗工後に静置して乾燥させる際には粘度が十分に高く自然流延してしまわないという、いわゆるチキソトロピー性(以下、チキソ性ともいう)を有することが求められる。ここで、チキソ性とは、例えば、回転粘度計で粘度を評価した場合、回転数が高くなる(歪速度が高い変位)と粘性が低くなり、回転数が低くなる(歪速度が低い変位)と粘性が高くなる性質である。

[0006] スクリーン印刷によって基板にペースト組成物を印刷した後、加熱、焼成し、ペースト組成物中のバインダー組成物を熱分解し、先にペースト組成物中に分散させた無機成分層を得るというプロセスを考慮した場合、アクリル系樹脂バインダーにてチキソ性を付与するために様々な検討が行われてきた。例えば、特許文献3には、チキソ性を向上させる目的でシリカ微粒子を含むペースト組成物が開示されている。しかし、シリカ微粒子はテトラエトキシシラン等の原料をもとにゾルゲル法等を用いて製造されるため反応性官能基が表面に存在していたため、シリカ微粒子同士が凝集しやすく分散性が悪いうえに、経時で凝集が進行するため貯蔵安定性が悪くスクリーン印刷性が経時的に低下するという問題があった。

また、シリカ微粒子は焼成を行っても分解されないため、最終製品中に残存するという問題もあった。

特許文献1:特開平9ー208640号公報

特許文献2:特開2003ー96305号公報

特許文献3:特開2000ー144124号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、チキソ性に優れるとともに、貯蔵安定性に優れ、スクリ

ーン印刷性の経時変化が少なく、低温焼成が可能な無機微粒子分散ペースト組成物に用いられるバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を3個以上有する有機化合物、及び、有機溶剤を含有するバインダー樹脂組成物であって、前記水酸基を3個以上有する有機化合物の含有量が、前記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.1～15重量部であるバインダー樹脂組成物である。

以下に、本発明を詳述する。

- [0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を3個以上有する有機化合物、及び、有機溶剤を含有するバインダー樹脂組成物は、水素結合のネットワークを形成することから、高いチキソ性を示し、更に、各種添加剤を添加することにより糸曳性や貯蔵安定性等を改善させたペースト組成物を容易に調製することができるということを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0010] 本発明のバインダー樹脂組成物は、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダーを含有する。

- [0011] 上記(メタ)アクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリレートモノマーの単独重合体、2種以上の(メタ)アクリレートモノマーの共重合体、(メタ)アクリレートモノマーと(メタ)アクリレートモノマー以外のビニル系モノマーとの共重合体等のポリマーからなる樹脂が挙げられる。また、これらのポリマーからなる樹脂とこれらのポリマー以外のポリマーからなる樹脂との混合樹脂であってもよい。

なかでも、(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体や、(メタ)アクリレートモノマーの単独重合体と、(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体とを混合したもの等が好適に用いられる。

なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

- [0012] 上記(メタ)アクリレートモノマーとしては特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリ

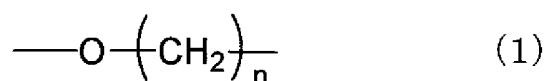
レート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピルモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ、なかでも、炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーを1種又は2種以上用いることが好ましい。

また、本発明においては、得られるバインダー樹脂組成物を焼成しても着色せず、基板等を汚染することがないことから、メチルメタクリレート(MMA)が特に好適に用いられる。

[0013] 上記ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとしては特に限定されず、例えば、ポリメチレングリコール、ポリアセタール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。なかでも、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールの(メタ)アクリル酸エステルが好適に用いられ、更に、ポリプロピレングリコールの(メタ)アクリル酸エステルは、より低温で分解するため、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートは、後述するようにメチルメタクリレート(MMA)と共重合される場合には十分なチキソ性を発現できることから、特に好適に用いられる。

[0014] また、上記ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーの代わりに、下記式(1)で示されるオキシアルキレン基を含有する(メタ)アクリレートモノマーとして、例えば、オキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートや、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート等を用いてもよい。

[0015] [化1]



- [0016] 上記(メタ)アクリレートモノマー以外のビニル系モノマーとしては特に限定されず、例えば、無水マレイン酸、マレイミド誘導体、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニル等や、これらの誘導体等が挙げられる。これらのビニル系モノマーは、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。
- [0017] また、上記(メタ)アクリル樹脂は、ブロック共重合体又はグラフト共重合体であることが好ましい。これにより、本発明のバインダー樹脂組成物は、焼成時に分解しやすくなる。
- 上記ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとして、例えば、上述したようなポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートを用いた場合には、オキシアルキレン基を側鎖に含有するグラフト共重合体を製造することができ、例えば、上述したようなオキシアルキレンジ(メタ)アクリレートを用いた場合には、オキシアルキレン基を主鎖に含有するブロック共重合体を製造することができる。
- [0018] 本発明のバインダー樹脂組成物において、上記(メタ)アクリル樹脂は、エステル残基の炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとに由来する構成単位を有することが好ましい。このような組成のバインダーは、分解温度が低いこと本発明のバインダー樹脂組成物が低温焼成可能となるからである。なお、本明細書において、低温焼成とは、(メタ)アクリル樹脂、水酸基を3個以上有する有機化合物の初期重量の99.5%が失われる焼成温度が低温であることを意味し、窒素置換等をしない通常の空気雰囲気下で、焼成温度が250～400℃である場合をいう。
- [0019] 本発明においては、上記(メタ)アクリル樹脂として、上述したものの中でも、メチルメタクリレート(MMA)とポリプロピレングリコールモノメタクリレートとの共重合体を用いることにより、得られるバインダー樹脂組成物を焼成した際にも着色を生じることが

ないため基板等を汚染することがなく、また、該共重合体の水素結合性官能基と、後述する水酸基を3個以上有する有機化合物のOH基とが水素結合性ネットワークを形成するためチキソ性に優れたものとなるため、特に好適である。

[0020] 上記(メタ)アクリル樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算数平均分子量の好ましい下限が5000、好ましい上限が20万である。ポリスチレン換算数平均分子量が5000未満であると、後述する無機微粒子分散ペースト組成物の成形性が劣ることがあり、20万を超えると、得られる本発明のバインダー樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて、スクリーン印刷性が劣ることがある。より好ましい上限は10万である。

また、GPCによりポリスチレン換算数平均分子量を測定する際のカラムとしてはSHO KO社製カラムLF-804等が挙げられる。

[0021] 上記(メタ)アクリル樹脂の本発明のバインダー樹脂組成物に占める割合としては特に限定されないが、通常、バインダーである(メタ)アクリル樹脂は粘着性を示すものであるため、スクリーン印刷時における本発明のバインダー樹脂組成物の洗浄の容易さ等を考慮すると、好ましい上限は60重量%であり、より好ましい上限は40重量%である。

[0022] 上記(メタ)アクリル樹脂の重合方法としては特に限定されず、通常の(メタ)アクリルモノマーの重合に用いられる方法が挙げられ、例えば、フリーラジカル重合法、リビングラジカル重合法、イニフーター重合法、アニオン重合法、リビングアニオン重合法等が挙げられる。

[0023] 本発明のバインダー樹脂組成物は、水酸基を3個以上有する有機化合物を含有する。

上記水酸基を3個以上有する有機化合物は、本発明のバインダー樹脂組成物のチキソ性を向上させる目的で添加される。

[0024] 上記水酸基を3個以上有する有機化合物としては特に限定されず、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メソ-エリスリトール、L-スレイトール、D-スレイトール、DL-スレイトール、2-ヒドロキシメチルー1, 3-プロパンジオール、1, 1, 1-トリヒドロキシメチルエタン、1, 2, 4-ブタントリオール

ル、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる。なかでも、常温で液状であり、チキソ性を十分に発現することができることからグリセリンが好適に用いられる。

[0025] 上記水酸基を3個以上有する有機化合物の含有量の下限は、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.1重量部、上限は15重量部である。0.1重量部未満であると、十分なチキソ性が得られず、15重量部を超えると、貯蔵安定性が悪化したり、酸素を多く含有するため煤が発生したりし、低温分解できなくなる。好ましい上限は12重量部、より好ましい上限は10重量部である。

[0026] 本発明のバインダー樹脂組成物は、有機溶剤を含有する。

上記有機溶剤としては特に限定されず、例えば、ターピネオール、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、イソホロン、乳酸ブチル、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ベンジルアルコール、フェニルプロピレングリコール、クレゾール等が挙げられる。なかでも、上記(メタ)アクリル樹脂からなるバインダーの溶解性が良好なことから、ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等が好適である。

これらの有機溶剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0027] 上記有機溶剤の添加量としては特に限定されないが、貯蔵安定性等を考慮すると長期保管時に分離する可能性のある溶剤類はできるだけ少ないことが好ましく、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して、好ましい下限は200重量部、好ましい上限は800重量部である。

[0028] 本発明のバインダー樹脂組成物は、更に、有機微粒子を含有することが好ましい。

上記水酸基を3個以上有する有機化合物と上記有機微粒子とを併用することにより、本発明のバインダー樹脂組成物のチキソ性を更に向上させることができる。

また、後述するように、本発明のバインダー樹脂組成物を用いて無機微粒子分散ペースト組成物を作製する場合には、上記有機微粒子を含有することにより、チキソ性と糸曳性とを向上させるとともに、より低温分解が可能な無機微粒子分散ペースト組成物を作製することができる。

[0029] 上記有機微粒子の原料としては特に限定されないが、(メタ)アクリル樹脂であること

が好ましい。上記(メタ)アクリル樹脂としては特に限定されないが、例えば、メチルメタクリレート(MMA)、イソブチルメタクリレート(IBMA)、ポリプロピレングリコールエーテルマクロマー、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート等をラジカル重合し高分子化したものが好適に用いられる。

上記(メタ)アクリル樹脂の原料モノマーの官能基数、製造プロセス等としては特に限定されない。

- [0030] また、上記有機微粒子は、上述したエステル残基の炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとに由来する構成単位を有する(メタ)アクリル樹脂微粒子であることが好ましい。本発明のバインダー樹脂組成物や後述する無機微粒子分散ペースト組成物を好適なチキソ性及び糸曳性を有するものとすることができるとともに、低温焼成可能なものとすることができるからである。
- [0031] また、上記有機微粒子としては特に限定されないが、架橋構造を有する架橋微粒子であることが好ましい。用いる有機溶剤の種類によっては、有機微粒子を膨潤させる働きを持つものもあるため、上記有機微粒子が架橋微粒子であることによって、有機微粒子が膨潤することに起因するバインダー樹脂組成物の物性の変化を抑えることが可能である。
- [0032] 上記有機微粒子の含有量としては特に限定されないが、本発明のバインダー樹脂組成物全体に対して好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は20重量%である。0.1重量%未満であると、チキソ性、糸曳性を向上させるほどの効果が得られず、20重量%を超えると、ペースト粘度が高くなり、スクリーン印刷性が低下することがある。より好ましい下限は0.5重量%、より好ましい上限は10重量%である。
- [0033] 上記有機微粒子の粒径としては特に限定されないが、体積平均粒子径で好ましい下限は0.1 μm 、好ましい上限は10 μm である。0.1 μm 未満であると、後述する無機微粒子分散ペースト組成物の伸張時に糸切れの基点として働かないことがあり、10 μm を超えると、スクリーン印刷のメッシュに詰まる等の問題が発生することがある。より好ましい上限は7 μm である。
- [0034] 本発明のバインダー樹脂組成物の製造方法としては特に限定されず、従来公知の

攪拌方法、具体的には、例えば、3本ロール、ボールミル、遊星式攪拌機等で上記(メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を3個以上有する有機化合物、有機溶剤、及び、適宜添加される有機微粒子等の攪拌を行う方法が挙げられる。

[0035] 本発明のバインダー樹脂組成物は、上記構成からなることにより、組成物内で水素結合ネットワークを形成することから、チキソ性に優れたものとなる。

[0036] 本発明のバインダー樹脂組成物に、無機微粒子を分散させることにより、ペースト組成物を作製することができる。

(メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を3個以上有する有機化合物、及び、有機溶剤を含有するバインダー樹脂組成物と、無機微粒子とを含有する無機微粒子分散ペースト組成物であって、上記水酸基を3個以上有する有機化合物の含有量が、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.1～15重量部である無機微粒子分散ペースト組成物もまた、本発明の1つである。

[0037] 上記無機微粒子としては特に限定されず、例えば、蛍光体、金属、ガラス、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属酸化物及び金属錯体からなる群より選択される少なくとも1種からなるものが好適に用いられる。

具体的には、例えば、銅、銀、ニッケル、パラジウム、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、チタン酸バリウム、窒化アルミナ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ケイ酸塩ガラス、鉛ガラス、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系無機ガラス、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系無機ガラス、 $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系無機ガラスの低融点ガラス；酸化ルテニウム、酸化イットリウム、酸化ユーロピウム、酸化サマリウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 等の蛍光体；種々のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、金属錯体等が挙げられる。なお、熱劣化することが知られている蛍光体等の無機微粒子は、上述した低温分解できるバインダーと組み合わせることとで熱劣化を抑えたプロセスで焼結体を得ることが可能である。

[0038] 上記無機微粒子の含有量は、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物の全重量に対して、好ましい下限が10重量%、好ましい上限が60重量%である。10重量%未

満であると、本発明のペースト組成物に好適なチキソ性及び糸曳性を付与することができず、60重量%を超えると、均一に分散させることが困難となることがある。

[0039] 上記無機微粒子の粒径としては特に限定されないが、体積平均粒子径で好ましい下限は $0.1\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $10\mu\text{m}$ である。 $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、無機微粒子分散ペースト組成物の伸張時に糸切れの基点として働かないことがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、スクリーン印刷のメッシュに詰まる等の問題が発生することがある。

[0040] また、上記無機微粒子が蛍光体である場合には、上記蛍光体の含有量としては、上記バインダー樹脂組成物の固形分100重量部に対して500重量部以下であることが好ましい。より好ましくは10～400重量部である。

[0041] 上記無機微粒子は、ポリエーテル及び／又はポリオールからなる分散剤で被覆されていることが好ましい。

本発明において分散剤は、上記無機微粒子表面の極性を抑制し、上記無機微粒子の分散性を高める目的で用いられる。

無機微粒子の分散性を向上させるために、ペースト組成物中に分散剤を添加する方法は従来行われてきたが、予め上記無機微粒子を上記分散剤で被覆することにより、更に貯蔵安定性に優れたものとなり、その結果、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物のスクリーン印刷性をより向上させることができる。

[0042] 上記ポリエーテル及び／又はポリオールからなる分散剤としては特に限定されないが、ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、及び、これらのうち2種以上をグラフト重合した分散剤等が好適に用いられ、ポリオールとしては、例えば、グリセリン、ネオペンチルグリコール、モノグリセリド類等が好適に用いられる。

ここで、ポリエーテルとは、複数個エーテル結合を有するものであり、ポリオールとは、複数個水酸基を有するものを意味し、ポリエーテルに複数の水酸基を有するものも含まれる。

[0043] また、分散剤としては、上述した分散剤の他にも、例えば、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メソエリスリトール、Lスレイトール、Dスレイトール、DLスレイトール、2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 1, 1

ートリヒドロキシメチルエタン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等も好適に用いることができる。

[0044] 上記分散剤としては、20℃において液状であり、かつ、水溶性の分散剤や、グリセリン、ネオペンチルグリコール、モノグリセリド等の粘性のあるポリオール等が特に好適に用いられる。特に、20℃において液状又はスラリー状であるグリセリン、ネオペンチルグリコール、モノグリセリド等の粘性のあるポリオールを分散剤として用いた場合、無機微粒子分散ペースト組成物の貯蔵安定性に優れる。

[0045] 上記無機微粒子が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 等の緑又は青の蛍光体である場合には、上記分散剤としては、例えば、分子量が3000～8000の分散剤が好適に用いられる。上記分散剤の分子量が3000未満であると、粘度が低くなってしまうため、蛍光体の凝集が抑えられず、分子量が8000を越えてしまうと、極性が低くなってしまうため、蛍光体を被覆することが困難になってしまう。

上記無機微粒子が $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 等の赤の蛍光体である場合には、上記分散剤としては、例えば、20℃において液状又はスラリー状であるグリセリン、ネオペンチルグリコール、モノグリセリド等の粘性のあるポリオールが好適に用いられる。

本発明においては、特に蛍光体と分散剤とを上述したような組み合わせにすることにより、蛍光体とこれを被覆する分散剤との親和性が高く、蛍光体の凝集を確実に抑えることができる。その結果、得られる無機微粒子分散ペースト組成物は保存安定性に優れ、スクリーン印刷性の経時変化の小さなものとなる。

[0046] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、上述したように有機微粒子を含有することが好ましい。上記有機微粒子を添加することにより、得られる無機微粒子分散ペースト組成物は、スクリーン印刷に適するチキソ性を維持しながら、糸曳性がより改善され、更に貯蔵安定性に優れたものとなる。

これは、以下に挙げる理由によると考えられる。

すなわち、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダーと水酸基を3個以上有する有機化合物と有機溶剤とからなるアクリルビヒクルは、(メタ)アクリル樹脂と水酸基を3個以上有する有機化合物と有機溶剤との間で水素結合ネットワークを形成することとなるため、有機溶剤を添加して希釈しているにもかかわらず、粘度を高くすることが可能で

ある。

このような水素結合によって粘度を高くしたアクリルビヒクルは、無機微粒子を添加することにより歪み速度に応じて粘度が変化するいわゆるチキソトロピックな粘度特性（チキソ性）を示す。これは粘度測定時に系に歪みが掛かった際、水素結合した系中を無機微粒子が移動し、その移動する速度に応じて、切断される水素結合の数が変化するためと考えられる。無機微粒子を添加したアクリルビヒクルのチキソ性は、アクリルビヒクル粘度と添加する無機微粒子の量に依存し、アクリルビヒクル粘度が同じ場合、添加する無機微粒子が多いほどチキソ性は高くなる。

上述したように、スクリーン印刷において、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、高速度の歪みで低粘度を示せば、スクリーン型版から基材への転写性に優れ、低速度の歪み又は静止状態で高粘度を示せば、印刷時のスキージの移動以外でスクリーン型版から基材へのペースト組成物の落下が防げるとともに、印刷後の形状維持に優れ、取り扱い性が向上するため、チキソ性を有する方が印刷適性に優れたものとなる。また、スクリーン印刷に用いるペースト組成物には、チキソ性の他、スクリーン印刷性に影響を及ぼす性質として糸曳性に優れることも求められるが、上記スクリーン印刷に用いられる無機微粒子分散ペースト組成物の糸曳性は、アクリルビヒクル粘度と添加する無機微粒子含有量とに大きく依存し、無機微粒子の含有量が多く比重の高い無機微粒子分散ペースト組成物は、重力に耐えきれずに切れやすいので糸曳しにくく、逆に、無機微粒子の含有量が少なく比重が低い無機微粒子分散ペースト組成物は、切れにくいので糸曳が激しく、スクリーン印刷時にスクリーン背面にアクリルビヒクルが付着しやすい。

すなわち、無機微粒子の添加量を高めれば、スクリーン印刷において用いる無機微粒子分散ペースト組成物のチキソ性及び糸曳性は改善傾向を示す。

しかしながら、通常、スクリーン印刷に用いられるペースト組成物に添加する無機微粒子の量は、製造コストやその他プロセスの制限を受けるため多くできない場合が多く、そのため、無機微粒子を添加していた従来の無機微粒子分散ペースト組成物は、チキソ性や糸曳性を十分に解消することができないことがあった。

また、水酸基を3個以上有する有機化合物の添加でペースト組成物のチキソ性を向

上させようとする、多量の水酸基を3個以上有する有機化合物が必要となり、分解性や貯蔵安定性等が問題となり、また、スクリーン印刷条件に応じて、アクリルビヒクルに分散させる無機微粒子量が決定されるため、無機微粒子分散ペースト組成物の糸曳性が改善できるレベルまで無機微粒子を添加できない場合がある。

これに対して、上記無機微粒子に加えて有機微粒子を添加することにより、無機微粒子分散ペースト組成物伸張時に糸切れの基点をつくる作用ができ、上記無機微粒子の不足に起因するチキソ性と糸曳性の不足を改善することができ、更に、有機微粒子はアクリルビヒクル中での分散安定性に優れるため、貯蔵安定性に優れスクリーン印刷性の経時変化が少ないものとなる。

- [0047] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物が上記有機微粒子を含有する場合には、スクリーン印刷性に優れるチキソ性、糸曳性を発現させるために、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物全体に対して、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダーの含有量が40重量%以下であれば、上記有機微粒子の含有量として好ましい下限は1重量%、好ましい上限は5重量%であり、(メタ)アクリル樹脂からなるバインダーの含有量が40重量%を超える場合は、上記有機微粒子の含有量として好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は1重量%である。
- [0048] 上記有機微粒子の含有量としては特に限定されないが、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物全体に対して好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は20重量%である。0.1重量%未満であると、チキソ性、糸曳性を向上させるほどの効果が得られず、20重量%を超えると、ペースト粘度が高くなり、スクリーン印刷性が低下することがある。より好ましい下限は0.5重量%、より好ましい上限は5重量%である。
- [0049] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、更に、粘度調整剤、界面活性剤等の添加剤を含有していてもよい。
- [0050] 上記粘度調整剤としては特に限定されず、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メソ-エリスリトール、L-スレイトール、D-スレイトール、DL-スレイトール、2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 1, 1-トリヒドロキシメチルエタン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる。

なお、上記分散剤と上記粘度調整剤とに重複して記載されている物質については、適宜選択のうえ、使用すればよい。

- [0051] 上記界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンラウリル脂肪酸、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチル／ステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシアルキレンオクチルエーテル、ポリオキシアルキレンデシルエーテル等や、ポリオキシエチレン誘導体ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル等が挙げられる。
- [0052] 上記粘度調整剤、界面活性剤等の添加剤の添加量としては特に限定されないが、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物100重量部に対して好ましい下限が10重量部、好ましい上限が100重量部である。
- [0053] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物の粘度としては特に限定されないが、23℃においてB型粘度計を用いプローブ回転数を30rpmに設定して測定した時の粘度が50Pa・s以下であることが好ましい。50Pa・sを超えると、糸曳性が悪くなり、スクリーン印刷性に劣ることがある。
- [0054] 上記無機微粒子が蛍光体である場合には、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、イオンクロマトグラム測定装置により測定された塩素原子濃度が100ppm以下であることが好ましい。塩素原子濃度が上記範囲を超えると、塩素原子が蛍光体の発光強度や発光寿命を低下させると考えられるためである。
- 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物の塩素原子濃度を100ppm以下にする方法としては、例えば、塩素原子濃度が100ppm以下の原料を用いる方法等が挙げられる。例えば、塩素原子濃度が100ppm以下のモノマーを調製するには、モノマーをイオン交換カラムクロマトグラフィーに付すことにより、モノマー中の塩素を除去することができる。また、水洗を繰り返すことにより、塩素原子濃度を100ppmとなるように低減させてもよい。より好ましくは50ppm以下であり、更に好ましくはイオンクロマトグ

ラム測定装置の検出限界以下である。

[0055] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、300℃未満で蒸発する有機溶剤、400℃未満で解重合し分解する(メタ)アクリル樹脂からなるバインダーで構成されていることが好ましい。このような組成であると本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、上述した低温焼成が可能となるため、上記無機微粒子として蛍光体を使用した場合に、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物を、PDP(Plasma Display Panel)、FED(Field Emission Display)、SED(Surface Conduction Electron Emission Display)等の各種ディスプレイ装置の蛍光体面形成に好適に用いることができる。

[0056] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物の製造方法としては特に限定されず、従来公知の攪拌方法、具体的には、例えば、3本ロール、ビーズミル、遊星式攪拌機等で上記バインダー樹脂組成物、無機微粒子等の攪拌を行う方法が挙げられる。

[0057] 本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は、液状及び固形状のいずれであってもよい。

固形状である場合には、シート状又はフィルム状であることが好ましい。なお、シート状である場合には、常法に従い、ゲル化剤等のシート形成用の公知の添加剤を液状の無機微粒子分散ペースト組成物に配合し、次いでシート状に成形することによりシート状の無機微粒子分散ペースト組成物を製造することができる。

[0058] 上記蛍光体面の形成は、常法に従えばよく、例えば、本発明の無機微粒子(蛍光体)分散ペースト組成物が液状である場合には、スクリーン印刷、バーコード印刷、カーテンコート、スロットコート等の公知の塗工方法により無機微粒子(蛍光体)分散ペースト組成物を基板上に塗工し、所望により溶剤除去等の各種工程を実施した後、焼成することにより蛍光体面を形成することができる。また、本発明の無機微粒子(蛍光体)分散ペースト組成物がシート状である場合には、基板上にシート状の無機微粒子(蛍光体)分散ペースト組成物を積層又は転写し、所望により各種工程を実施した後、焼成することにより蛍光体面を形成することができる。

焼成温度としては、通常は無機微粒子分散ペースト組成物では400～800℃が好ましいが、本発明の無機微粒子分散ペースト組成物は上述したような構成であることに

より、250～400℃で焼成を行うことができる。

また、焼成時間としては特に限定されないが、好ましい下限が1分間、好ましい上限が60分間であり、より好ましい下限が2分間、より好ましい上限が30分間である。

発明の効果

- [0059] 本発明によれば、チキソ性に優れるとともに、貯蔵安定性に優れ、スクリーン印刷性の経時変化が少なく、低温焼成が可能な無機微粒子分散ペースト組成物に用いられるバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0060] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

- [0061] (実施例1)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、イソブチルメタクリレート(IBMA)100重量部、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール50重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また、重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

- [0062] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、(メタ)アクリル樹脂のブチルカルビトール溶液を得た。

得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は10000であった。

なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

- [0063] 更に、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン5重量部を添加し、高速攪拌装置を用いて充分混練し、バインダー樹脂組成物を作製した。

[0064] (実施例2)

イソブチルメタクリレート(IBMA) 100重量部の代わりにメチルメタクリレート(MMA) 100重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0065] (比較例1)

グリセリンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0066] (比較例2)

グリセリンの代わりに、水酸基を1個有する有機化合物としてエチレングリコールメチルエーテル5重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0067] (比較例3)

グリセリンの代わりに、水酸基を2個有する有機化合物としてジエチレングリコール5重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0068] <評価>

実施例1～2、及び、比較例1～3で得られたバインダー樹脂組成物について、以下の評価を行った。結果を表1に示した。

[0069] (1)チキソ性評価

作製直後及び23℃で1ヶ月貯蔵した後のバインダー樹脂組成物を、B型粘度計(BROOK FIELD社製、DVII+Pro)を利用して、回転数5rpmと30rpmとについて23℃におけるそれぞれの粘度を測定した。得られた粘度から粘度比(5rpmでの粘度/30rpmでの粘度)を求め、1.5以上をチキソ性に優れるものと評価した。

[0070] [表1]

	チキソ性評価	
	作製直後	23°C1ヶ月 保存後
実施例1	1.5	1.5
実施例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

[0071] (実施例3)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)100重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0072] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また、重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0073] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、(メタ)アクリル樹脂のブチルカルビトール溶液を得た。

得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は表2のとおりであった。

なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

重合体を含むブチルカルビトール溶液に対し、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン6重量部を加え、高速分散機で分散させてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0074] 更に、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)170重量部を添加し、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0075] (実施例4)

メチルメタクリレート(MMA)100重量部の代わりに、イソブチルメタクリレート(IBMA)100重量部を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0076] (実施例5)

メチルメタクリレート(MMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)5重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得たこと以外は、実施例3と同様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0077] (実施例6)

イソブチルメタクリレート(IBMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)5重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得たこと以外は、実施例3と同様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0078] (実施例7)

メチルメタクリレート(MMA)90重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)10重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得たこと以外は、実施例3と同様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0079] (実施例8～10)

メチルメタクリレート(MMA)とポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)との含有量を表3に示す量にしたこと以外は、実施例7と同

様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0080] (実施例11)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)5重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0081] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0082] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、ポリオキシアルキレン側鎖を有する(メタ)アクリル樹脂のブチルカルビトール溶液を得た。得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は表4のとおりであった。なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

重合体を含むブチルカルビトール溶液に対し、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン0.1重量部を加え、高速分散機で分散させてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0083] 更に、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)170重量部を添加し、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0084] (実施例12~17)

グリセリンと蛍光体との含有量を表4に示す量にしたこと以外は、実施例11と同様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0085] (実施例18)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製、ブレンマーPP-1000)5重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0086] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0087] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、ポリオキシアルキレン側鎖を有する(メタ)アクリル樹脂のブチルカルビトール溶液を得た。

得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は表5のとおりであった。

なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

重合体を含むブチルカルビトール溶液に対し、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン6重量部を加え、高速分散機で分散させてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0088] 更に、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)176重量部、及び、有機微粒子として架橋アクリル微粒子(根上工業社製、アートパールJ-4P:体積平均粒径 $2.2\mu\text{m}$)6重量部を添加し、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子ペースト組成物を作製した。

[0089] (実施例19)

ブチルカルビトールの添加量を326重量部、蛍光体の添加量を33重量部、有機微粒子の添加量を33重量部としたこと以外は、実施例18と同様にして、バインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0090] (実施例20)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)5重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール111重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0091] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0092] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、ポリオキシアルキレン側鎖を有する(メタ)アクリル樹脂のブチルカルビトール溶液を得た。

得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は表5のとおりであった。

なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

重合体を含むブチルカルビトール溶液に対し、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン3重量部を加え、高速分散機で分散させてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0093] 無機微粒子として、蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑)112重量部にポリプロピレングリコールエーテル(日本油脂社製ユニオールD-4000、分子量4000)49重量部を予め高速分散機にて混練し、3本ロール混練機にてなめらかになるまで、ロール間隔を狭めつつ、充分混練し、ポリプロピレングリコールエーテルで被覆された無機微粒子を得た。

[0094] 先に作製したバインダー樹脂組成物214重量部に対し、ポリプロピレングリコールエーテルで被覆された無機微粒子161重量部を混合し、高速分散機にて分散させ、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0095] (実施例21)

ブチルカルビトールの含有量を105重量部とし、更に、有機微粒子として架橋アクリル微粒子(根上工業社製、アートパールJ-4P:体積平均粒径 $2.2\mu\text{m}$)を6重量部添加したこと以外は、実施例20と同様にしてバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0096] (比較例4)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)100重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0097] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0098] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、(メタ)アクリル樹脂のバインダー樹脂組成物を作製した。

[0099] 更に、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)170重量部を添加し、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0100] (比較例5)

メチルメタクリレート(MMA)100重量部の代わりに、メチルメタクリレート(MMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有するメタアクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)5重量部を添加したこと以外は、比較例4と同様にしてバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0101] (比較例6)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)100重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(D

DM)と、有機溶剤としてブチルカルビトール300重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0102] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0103] 重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、(メタ)アクリル樹脂のブチルカルビトール溶液を得た。

重合体を含むブチルカルビトール溶液に対し、ジエチレングリコール3重量部を加え、高速分散機で分散させてバインダー樹脂組成物を作製した。

[0104] 更に、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)170重量部を添加し、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0105] (比較例7)

メチルメタクリレート(MMA)100重量部の代わりに、メチルメタクリレート(MMA)95重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有するメタアクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーPP1000)5重量部を添加したこと以外は、比較例6と同様にしてバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0106] (比較例8)

ジエチレングリコール3重量部の代わりに、エチレングリコールメチルエーテル3重量部を添加したこと以外は、比較例6と同様にしてバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0107] (比較例9)

ジエチレングリコール3重量部の代わりに、エチレングリコールメチルエーテル3重量部を添加したこと以外は、比較例7と同様にしてバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を作製した。

[0108] <評価>

実施例3～21、及び、比較例4～9で得られたバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物について以下の評価を行った。結果を表2～6に示した。

[0109] (1)チキソ性評価

作製直後及び23℃1ヶ月貯蔵した後の無機微粒子分散ペースト組成物をB型粘度計を利用して常温で、回転数1rpmと50rpmとについてそれぞれ粘度を測定した。得られた粘度から粘度比(1rpmでの粘度/50rpmでの粘度)を求めた。1.5以上をチキソ性に優れるものといえる。

[0110] (2)貯蔵安定性

得られた無機微粒子分散ペースト組成物を23℃に1ヶ月貯蔵した後に溶液が相分離(油状物の染み出し)を生じているかどうかを目視にて評価した。完全相分離とは、無機微粒子分散ペースト組成物が2相に分離し、無機微粒子の沈降が観察され、上澄み液の粘度が低下する状態を示す。

◎:相分離なく、かつ、光沢している

○:相分離なし

△:相分離ややあり

×:完全相分離

[0111] (3)焼成後の着色評価

得られたバインダー樹脂組成物を10cm×10cm面積のガラス板にアプリケーターにて5ミルの厚みになるよう均一に塗工し、120℃に設定したオーブンにて10分間乾燥させ、バインダーに含まれる溶剤を乾燥させた。

溶剤を乾燥させたガラス板を電気炉にて350℃30分間焼成し、冷却後、ガラス板表面の着色を目視にて評価した。

◎:全く着色していない

○:ほとんど着色していない

×:着色している

[0112] [表2]

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
メチルメタクリレート(MMA)	100	—	95	—
イソブチルメタクリレート(IBMA)	—	100	—	95
ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (PP1000)	—	—	5	5
Mn(万)	3	3	3	3
ブチルカルビトール	300	300	300	300
グリセリン	6	6	6	6
無機微粒子(蛍光体)	170	170	170	170
チキン性	作製直後		3	5
	23°C1ヶ月保存後		3	5
貯蔵安定性		○	◎	◎
焼成後の着色評価		○	◎	○

[0113] [表3]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
メチルメタクリレート(MMA)	90	80	70	50
ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (PP1000)	10	20	30	50
Mn(万)	3	3	3	3
ブチルカルビトール	300	300	300	300
グリセリン	6	6	6	6
無機微粒子(蛍光体)	170	170	170	170
チキン性	作製直後	8	7	4
	23℃1ヶ月保存後	8	7	4
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎
焼成後の着色評価	◎	◎	◎	○

[0114] [表4]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
メチルメタクリレート (MMA)	95	95	95	95	95	95	95
ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (PP1000)	5	5	5	5	5	5	5
Mn(万)	3	3	3	3	3	3	3
ブチルカルビトール	300	300	300	300	300	300	300
グリセリン	0.1	1	3	8	10	12	15
無機微粒子(蛍光体)	170	170	170	170	170	170	170
チキソ性	作製直後		8	10	10	12	14
	23°C1ヶ月保存後		8	10	10	12	14
貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成後の着色評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0115] [表5]

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
メチルメタクリレート(MMA)	95	95	95	95
ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (PP1000)	5	5	5	5
Mn(万)	3	3	1.5	1.5
ブチルカルビトール	300	326	111	105
グリセリン	6	6	3	3
有機微粒子	6	33	—	6
無機微粒子(蛍光体)	176	33	112	112
分散剤	—	—	49	49
チキン性	作製直後 23°C1ヶ月保存後	14	10	12
		14	10	12
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎
焼成後の着色評価	◎	◎	◎	◎

[0116] [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
メチルメタクリレート(MMA)	100	95	100	95	100	95
ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (PP1000)	—	5	—	5	—	5
ブチルカルビトール	300	300	300	300	300	300
グリセリン	—	—	—	—	—	—
ジェチレングリコール	—	—	3	3	—	—
エチレングリコールメチルエーテル	—	—	—	—	3	3
無機微粒子(蛍光体)	170	170	170	170	170	170
チキン性	1	1	1	1	1	1
貯蔵安定性	1	1	1	1	1	1
焼成後の着色評価	○	○	○	○	○	○

[0117] (実施例22)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、イソブチルメタクリレート(IBMA)100重量部、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)と、有機溶剤としてテルピネオール50重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また、重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

- [0118] 重合開始から6時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、(メタ)アクリル樹脂のテルピネオール溶液を得た。得られた(メタ)アクリル樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は10000であった。

なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

調製した(メタ)アクリル樹脂をテルピネオール溶液に対し、表7に記載した配合を行い、高速分散機で分散させた。

- [0119] 更に、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)、及び、有機微粒子として架橋アクリル微粒子(根上工業社製、アートパールJ-4P:体積平均粒径 $2.2\mu\text{m}$)を表7に記載したとおり配合を行い、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子分散ペースト組成物を得た。

- [0120] (実施例23~27)

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、メチルメタクリレート(MMA)80重量部、水素結合性官能基を有し、かつ、ポリオキシアルキレン側鎖を含有する(メタ)アクリレートとして、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製、ブレンマーPP-1000)20重量部及び連鎖移動剤(DDM)と、有機溶剤としてテルピネオール50重量部とを混合し、モノマー混合液を得た。

[0121] 得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら還流に達するまでに昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

[0122] 重合開始から6時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、ポリオキシアルキレン側鎖を有するアクリル樹脂のテルピネオール溶液を得た。得られたポリオキシアルキレン側鎖を有するアクリル樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による数平均分子量は10000であった。

なお、ポリスチレン換算数平均分子量は、GPCにより測定し、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用いた。

調製した(メタ)アクリル樹脂をテルピネオール溶液に対し、表7に記載した配合を行い、高速分散機で分散させた。

[0123] 更に、水酸基を3個以上有する有機化合物としてグリセリン、無機微粒子として蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ (緑色蛍光体:日亜化学社製)、及び、有機微粒子として架橋アクリル微粒子(根上工業社製、アートパールJ-4P:体積平均粒径 $2.2\mu\text{m}$)を表7に記載したとおり配合を行い、高速攪拌装置を用いて充分混練し、無機微粒子分散ペースト組成物を得た。

[0124] <評価>

実施例22~27で得られた無機微粒子分散ペースト組成物について以下の評価を行った。結果を表7に示した。

[0125] (1)チキソ性評価

作製直後及び23℃で1ヶ月貯蔵した後の焼結性無機微粒子分散ペースト組成物を、B型粘度計(BROOK FIELD社製、DVII+Pro)を利用して、回転数5rpmと30rpmとについて23℃におけるそれぞれの粘度を測定した。得られた粘度から粘度比(5rpmでの粘度/30rpmでの粘度)を求め、1.5以上をチキソ性に優れるものと評価した。

[0126] (2)糸曳性評価

先端が鋭利な直径2.6mmのステンレスピックを、実施例及び比較例で得られた焼結性無機微粒子分散ペースト組成物へ10mmの深さに刺し500mm/minの一定速度で垂直に引き上げた。ステンレスピックに付着したペースト組成物が延伸された後、ピックの上昇を止め、ペースト組成物の伸び(糸曳)の長さを安定させた。そして、ステンレスピックを90度寝かせ先端からの長さを測定した。糸曳の長さが10mm以下は糸曳性に優れるものと評価した。

[0127] (3)貯蔵安定性

得られたペースト組成物を23℃で1ヶ月貯蔵した後に、溶液が相分離(油状物の染み出し)を生じているかどうかを目視にて以下の基準により評価した。なお、完全相分離とは、ペースト組成物が2相に分離し、無機微粒子の沈降が観察され、上澄み液の粘度が低下する状態を示す。

◎:相分離なく、かつ、光沢している

○:相分離なし

△:相分離ややあり

×:完全相分離

[0128] [表7]

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
(メタ)アクリル樹脂	50	36	36	44	51	51
テルピネオール	10	30	29	20	15	15
グリセリン	5	3	3	5	3.5	3
無機微粒子(蛍光体)	30	30	29	30	30	30
有機微粒子	5	1	3	1	0.5	1
粘度 (Pa·s) 30rpm	40	16	25.4	40	59	62
チキソ性 5rpm/30rpm	6.7	8.2	7	5.8	4.8	5
糸曳性(mm)	7.9	4.4	6.2	7.2	9.4	9.1
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0129] (実験例1)

モノマーとして用いるイソブチルメタクリレート(IBMA)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、グリセロールメタクリレートは、あらかじめイオン交換クロマトグラフィーを用いて、それぞれのモノマーに含まれる塩素を除去した。また、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)、テルピネオール、重合開始剤、酢酸エチルについては、塩素

の含まれていないものを用意した。

攪拌機、冷却器、温度計、及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、イソブチルメタクリレート(IBMA)85重量部、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(PRGMA、日本油脂社製、ブレンマーPP1000)5重量部、グリセロールメタクリレート(GLM)10重量部、及び、連鎖移動剤ドデシルメルカプタン(DDM)とテルピネオール100重量部、トリメチロールプロパン100重量部を混合し、モノマー混合液を得た。

得られたモノマー混合液を窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって、溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら還流に達するまで昇温した。還流後、重合開始剤を酢酸エチルで希釈した溶液を加え、重合を開始した。また、重合中に重合開始剤を含む酢酸エチル溶液を数回添加した。

重合開始から7時間後、室温まで冷却し、重合を終了させた。これにより、オキシアルキレン基を側鎖に含有するバインダー樹脂組成物を得た。

[0130] (実験例2)

イオン交換クロマトグラフィーを用いず、代わりにイオン交換水で水洗を行って、それぞれのモノマーに含まれる塩素を除去したこと以外は、実験例1と同様にしてバインダー樹脂組成物を得た。

[0131] (実験例3)

あらかじめ各モノマーに含まれる塩素を除去しなかったこと以外は、実験例1と同様にしてバインダー樹脂組成物を得た。

[0132] <評価>

実験例1～3で得られたバインダー樹脂組成物について以下の評価を行った。結果を表8に示した。

[0133] (1)イオンクロマトグラム測定装置による塩素含有量の測定

実験例1～3で得られたバインダー樹脂組成物に含まれる塩素含有量を、イオンクロマトグラム測定装置を用いて、後述する塩素含有量の測定方法に従いそれぞれ定量測定した。

各供試料を湯せん器上で乾燥させ、乾燥固形物についてろ紙 (No. 7) 上に約20mg精秤した。10mLの精製水をホールピペットで注入したフラスコ内を酸素で置換した。このフラスコ内で、ろ紙とともに各供試料を燃焼させた (ただし、ブランクについては、ろ紙のみを燃焼させた)。

その後、約1時間静置し、フラスコ内を振とうさせ、塩素を精製水中に吸収させた (フラスコ法)。得られた溶液を検液とし、イオンクロマトグラム測定装置を用いて、イオンクロマトグラフィーを実施した。なお、測定条件は以下の通りである。

測定条件:陰イオン

装置:DIONEX DX-320J

カラム:IonPac AG12A-AS12A

サプレッサー:ASRS ULTRA

溶離液:2.7mM Na_2CO_3

0.3mM NaHCO_3

流量:1.2mL/分

カラム温度:35℃

検量液: Cl^-

注入量:100 μL

検出器:電気伝導度

[0134] (2)焼結蛍光体の発光寿命の測定

実験例1〜3で得られたバインダー樹脂組成物100重量部に、それぞれ青色蛍光体 (アルミニウム、バリウム及びマグネシウムを含有するユーロピウム蛍光体) 20重量部を加え、更に、溶剤で希釈した液状混合物を小型の試験用プラズマディスプレイ用基板に塗布し、乾燥させた後、焼成を行って、発光素子形状に焼結させて蛍光体層を基板上に形成させた。得られた蛍光体層に、キセノン-ネオンの希薄混合ガス雰囲気下で10分間プラズマを発生させた。

プラズマ発生前及びプラズマ発生から10分後の焼結蛍光体の輝度を測定し、プラズマにさらす前後での焼結蛍光体の輝度の低下率を求めた。

[0135] [表8]

		実験例1	実験例2	実験例3
モノマー組成(重量部)	IBMA	85	85	85
	PRGMA	5	5	5
	GLM	10	10	10
溶剤(重量部)	テルピネオール	100	100	100
	トリメチロールプロパン	100	100	100
評価	塩素含有量(ppm)	<0.1 ^{*1}	89	120
	焼結蛍光体輝度低下度(%)	20	35	50

*1:「<0.1」は検出限界以下であることを示す。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明によれば、チキソ性に優れるとともに、貯蔵安定性に優れ、スクリーン印刷性の経時変化が少なく、低温焼成が可能な無機微粒子分散ペースト組成物に用いられるバインダー樹脂組成物、及び、無機微粒子分散ペースト組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [1] (メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を3個以上有する有機化合物、及び、有機溶剤を含有するバインダー樹脂組成物であって、
前記水酸基を3個以上有する有機化合物の含有量が、前記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.1～15重量部である
ことを特徴とするバインダー樹脂組成物。
- [2] (メタ)アクリル樹脂は、エステル残基の炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとに由来する構成単位を有することを特徴とする請求項1記載のバインダー樹脂組成物。
- [3] ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーのポリオキシアルキレン鎖は、ポリプロピレングリコールであることを特徴とする請求項2記載のバインダー樹脂組成物。
- [4] (メタ)アクリル樹脂は、ブロック共重合体又はグラフト共重合体であることを特徴とする請求項1記載のバインダー樹脂組成物。
- [5] 更に、有機微粒子を含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のバインダー樹脂組成物。
- [6] 有機微粒子は、架橋微粒子であることを特徴とする請求項5記載のバインダー樹脂組成物。
- [7] 有機微粒子は、エステル残基の炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーに由来する構成単位を有する(メタ)アクリル樹脂微粒子であることを特徴とする請求項5記載のバインダー樹脂組成物。
- [8] 有機微粒子の含有量が、0.1～20重量%であることを特徴とする請求項5記載のバインダー樹脂組成物。
- [9] 有機微粒子の体積平均粒径が、0.1～10 μm であることを特徴とする請求項5記載のバインダー樹脂組成物。
- [10] (メタ)アクリル樹脂からなるバインダー、水酸基を3個以上有する有機化合物、及び、有機溶剤を含有するバインダー樹脂組成物と、無機微粒子とを含有する無機微粒子分散ペースト組成物であって、
前記水酸基を3個以上有する有機化合物の含有量が、前記(メタ)アクリル樹脂100

重量部に対して0.1～15重量部である

ことを特徴とする無機微粒子分散ペースト組成物。

- [11] (メタ)アクリル樹脂は、エステル残基の炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとに由来する構成単位を有することを特徴とする請求項10記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [12] ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーのポリオキシアルキレン鎖は、ポリプロピレングリコールであることを特徴とする請求項11記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [13] (メタ)アクリル樹脂は、ブロック共重合体又はグラフト共重合体であることを特徴とする請求項10記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [14] 更に、有機微粒子を含有することを特徴とする請求項10、11、12又は13記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [15] 有機微粒子は、架橋微粒子であることを特徴とする請求項14記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [16] 有機微粒子は、エステル残基の炭素数が10以下の(メタ)アクリレートモノマーとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートモノマーとに由来する構成単位を有する(メタ)アクリル樹脂微粒子であることを特徴とする請求項14記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [17] 有機微粒子の含有量が、0.1～20重量%であることを特徴とする請求項14記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [18] 有機微粒子の体積平均粒径が、0.1～10 μm であることを特徴とする請求項14記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [19] 無機微粒子は、蛍光体、金属、ガラス、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属酸化物及び金属錯体からなる群より選択される少なくとも1種からなることを特徴とする請求項10記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [20] 無機微粒子の体積平均粒径が、0.1～10 μm であることを特徴とする請求項10記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [21] 無機微粒子は、蛍光体であることを特徴とする請求項19記載の無機微粒子分散ペ

ースト組成物。

- [22] 無機微粒子は、ポリエーテル及び／又はポリオールからなる分散剤で被覆されていることを特徴とする請求項10記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [23] 無機微粒子の含有量が、10～60重量%であることを特徴とする請求項10記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [24] 蛍光体の含有量が、バインダー樹脂組成物の固形分100重量部に対して500重量部以下であることを特徴とする請求項21記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [25] 23℃においてB型粘度計を用いプローブ回転数を30rpmに設定して測定した時の粘度が、50Pa・s以下であることを特徴とする請求項14記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [26] イオンクロマトグラム測定装置により測定された塩素原子濃度が、100ppm以下であることを特徴とする請求項21記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [27] イオンクロマトグラム測定装置により測定された塩素原子濃度が、50ppm以下であることを特徴とする請求項21記載の無機微粒子分散ペースト組成物。
- [28] イオンクロマトグラム測定装置により測定された塩素原子濃度が、前記イオンクロマトグラム測定装置の検出限界以下であることを特徴とする請求項21記載の無機微粒子分散ペースト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/14(2006.01), **C08F220/26**(2006.01), **C08K3/22**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/26, C08K3/22, C08L33/14, C09D133/14, C09J133/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-048539 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.),	1-4, 10-13, 19-28
Y	21 February, 1995 (21.02.95), Claims; Par. Nos. [0011], [0016], [0017] (Family: none)	5-9, 14-18
X	JP 08-157524 A (Mitsubishi Chemical Corp.),	1, 4, 10, 13, 19-28
Y	18 June, 1996 (18.06.96), Claims; Par. Nos. [0022], [0029] (Family: none)	5-9, 14, 15, 17, 18
A		2, 3, 11, 12, 16
X	JP 09-031320 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.),	1, 4, 10, 13, 19-28
Y	04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0019], [0027] (Family: none)	5-9, 14, 15, 17, 18
A		2, 3, 11, 12, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2006 (12.04.06)Date of mailing of the international search report
25 April, 2006 (25.04.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 07-242853 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Claims; Par. Nos. [0053], [0065] (Family: none)	1,4,10,13, 19-28 5-9,14,15, 17,18 2,3,11,12,16
Y A	JP 2002-060673 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; Par. Nos. [0047] to [0052] (Family: none)	5-9,14-18 1-4,10-13, 19-28
Y A	JP 2002-294176 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. No. [0054] (Family: none)	5-9,14-18 1-4,10-13, 19-28
Y A	JP 04-178476 A (Cemedine Co., Ltd.), 25 June, 1992 (25.06.92), Claims; page 5, upper right column to lower left column (Family: none)	5-9,14-18 1-4,10-13, 19-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L33/14 (2006.01), C08F220/26 (2006.01), C08K3/22 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F 220/26, C08K 3/22, C08L 33/14, C09D133/14, C09J133/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-048539 A (東洋インキ製造株式会社) 1995.02.21, 【特許請求の範囲】、【0011】、【0016】、【0017】 ファミリーなし	1-4, 10-13, 19-28
Y		5-9, 14-18
X	JP 08-157524 A (三菱化学株式会社) 1996.06.18, 【特許請求の範囲】、【0022】、【0029】 ファミリーなし	1, 4, 10, 13, 19-28
Y		5-9, 14, 15, 17, 18
A		2, 3, 11, 12, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 芳人

4 J

3 2 3 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 09-031320 A (三洋化成工業株式会社) 1997. 02. 04, 【特許請求の範囲】、【0019】、【0027】 ファミリーなし	1, 4, 10, 13, 19-28 5-9, 14, 15, 17, 18 2, 3, 11, 12, 16
X Y A	JP 07-242853 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 09. 19, 【特許請求の範囲】、【0053】、【0065】 ファミリーなし	1, 4, 10, 13, 19-28 5-9, 14, 15, 17, 18 2, 3, 11, 12, 16
Y A	JP 2002-060673 A (関西ペイント株式会社) 2002. 02. 26, 【特許請求の範囲】、【0047】 - 【0052】 ファミリーなし	5-9, 14-18 1-4, 10-13, 19-28
Y A	JP 2002-294176 A (日本ペイント株式会社) 2002. 10. 09, 【特許請求の範囲】、【0054】 ファミリーなし	5-9, 14-18 1-4, 10-13, 19-28
Y A	JP 04-178476 A (セメダイン株式会社) 1992. 06. 25, 【特許請求の範囲】、第5頁右上欄～左下欄 ファミリーなし	5-9, 14-18 1-4, 10-13, 19-28