(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102015165 A
(43)申请公布日 2011.04.13

(21)申请号 200880129019.9
(22)申请日 2008.05.28
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.11.04
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/059845 2008.05.28
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/144792 JA 2009.12.03
(71)申请人 相田化学工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 向山星刚 田中雅树 粕川知昭
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 张志楠
(51)Int.Cl.
B22F 3/11(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 5 页

(54)发明名称

贵金属烧结用组合物、贵金属烧结体的制造方法及贵金属烧结体

(57)摘要

本发明涉及能够通过烧制得到用于宝石饰品、装饰品、装饰配件等中的贵金属烧结体的一种贵金属烧结用组合物。本发明提供贵金属烧结用组合物、得到所述贵金属烧结体的制造方法及其贵金属烧结体，所述贵金属烧结用组合物即使降低所述贵金属烧结用组合物的每单位体积的贵金属含量，也能够得到贵金属的烧结体，同时能够实现所述贵金属烧结体的显著的轻量化。本发明的贵金属烧结用组合物的特征在于混合贵金属粉末、中空玻璃粉体和有机粘结剂溶液而成。

CN 102015165 A

1. 一种贵金属烧结用组合物，所述贵金属烧结用组合物含有贵金属粉末、有机粘结剂溶液和中空玻璃粉体，

在没有其他成分而所述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定所述中空玻璃粉体的堆体积，在所述贵金属烧结用组合物中，相对于所述贵金属烧结用组合物的总体积，所述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例在 5％～ 160％的范围。

2. 一种贵金属烧结用组合物，所述贵金属烧结用组合物含有由 50 重量％～ 99 重量％的贵金属粉末、1 重量％～ 50 重量％的有机粘结剂溶液构成的贵金属基本组合物；和中空玻璃粉体，

在没有其他成分而所述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定所述中空玻璃粉体的堆体积，在所述贵金属烧结用组合物中，相对于所述贵金属烧结用组合物的总体积，所述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例在 5％～ 160％的范围。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的贵金属烧结用组合物，

所述中空玻璃粉体的平均粒径为 15 ～ 65μm，所述贵金属粉末的平均粒径为 1.0 ～ 20μm。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的贵金属烧结用组合物，

将 1ml 的所述贵金属烧结用组合物填充于内径为 6mm、出口内径为 1.3mm、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器，将所述注射器的柱塞以 17mm/ 分钟的速度推进 10mm，从所述注射器的出口挤出所述贵金属烧结用组合物，此时测定的挤出负荷的最大测定值为 0.08 ～ 1.13N。

5. 如权利要求 4 所述的贵金属烧结用组合物，

当贵金属烧结用组合物具有粘土状的塑性时，所述注射器的挤出负荷的最大测定值为 0.24 ～ 1.13N。

6. 如权利要求 4 所述的贵金属烧结用组合物，

在所述贵金属烧结用组合物从注射器挤出成形而形成立体形状的情况下，挤出所述注射器中的所述贵金属烧结用组合物时，所述注射器的挤出负荷的最大测定值为 0.08 ～ 0.23N。

7. 一种贵金属烧结体的制造方法，其包括如下工序：

将权利要求 1 或权利要求 2 所述的贵金属烧结用组合物成形；

干燥所成形的成形物；和

烧制所干燥的成形物。

8. 一种贵金属烧结体，其利用权利要求 7 所述的方法制造。

贵金属烧结用组合物、贵金属烧结体的制造方法及贵金属烧结体

技术领域

[0001] 本发明涉及能够得到用于宝石饰品、装饰品、装饰配件等的贵金属烧结体的一种贵金属烧结用组合物。详细地说，本发明涉及贵金属烧结用组合物、得到该贵金属烧结体的制造方法及其贵金属烧结体，所述贵金属烧结用组合物即使降低贵金属烧结用组合物的每单位体积的贵金属含量，也能够得到贵金属的烧结体，同时能够实现该贵金属烧结体的轻量化。

背景技术

[0002] 以贵金属粉末和有机粘结剂为基本构成的贵金属烧结用组合物（别名，也称作贵金属粘土状组合物或贵金属可塑性组合物。）是众所周知的。将此贵金属烧结用组合物成形为预定形状，并干燥后，进行加热烧结，由此通过分解、蒸发、燃烧等除去有机粘结剂，贵金属粉末的颗粒相互烧结，能够制造目标贵金属烧结体。由这样的贵金属烧结用组合物得到的贵金属烧结体由于其本身为多孔质，所以与通过铸造等技术制造的金属成形体相比重量较轻（相对于铸造体，最大可比其轻40％左右），特别适合用作装饰在身上的装饰品。（例如，参见专利文献1～6）。

[0003] 另一方面，在许多的领域中进行了轻量化的研究，并已在实施。混凝土制品中，在骨料的周围涂抹水泥混凝土(cement concrete)而加大了空隙率的混凝土、或在水泥砂浆中加入珍珠岩或蛭石等轻量骨料而进行轻量化，这些是众所周知的。

[0004] 另外，各种塑料制品中，在树脂中加入二氧化硅（硅石）粉等轻量填充材料而进行轻量化是众所周知的。

[0005] 上述使用贵金属烧结用组合物的贵金属烧结体制造领域中，上述混凝土制品或塑料制品的手法是无法应用的。其原因在于，混凝土制品是通过水泥的固化（水硬反应）而将骨料引入基体而固化的，而在基本的反应体系方面，与使贵金属粉末在高温烧结的贵金属烧结体制造完全不同。另外，塑料制品是通过树脂固化制造的制品，而在基本的反应体系方面，与在高温烧结的贵金属烧结体制造还是完全不同。

[0006] 另外，即使要将珍珠岩或蛭石等应用于使用上述贵金属烧结用组合物得到的贵金属烧结体制造，若不将这些进行细粉化则不能应用，但由于据推测这些的微细粉的表观密度可能会变大，而且贵金属烧结体会失去贵金属颜色，因此最终仍不能应用珍珠岩或蛭石。

[0007] 而且，大量混入这些轻量填充材料的添加物，显著降低贵金属烧结用组合物的每单位体积的贵金属含量的情况下，是否能够得到原来的贵金属的烧结体是不明确的。并且，添加这些轻量填充材料，会降低贵金属制品的成色、或贵金属特有的颜色或光泽的视觉上（美观上）的价值。

[0008] 需要说明的是，利用铸造等制造贵金属的领域中，用芯模（中子）实现空洞化的方法也有时被采用，但制作装饰品等复杂形状的制品时，难以使用芯模。

[0009] 另外，由上述贵金属烧结用组合物得到烧结体时，可以通过芯模实现空洞化，但烧制时会燃烧而烧没的芯模由于燃烧导致气体激烈产生，所以形状受到限制。 例如，作为芯模使用软木，将贵金属烧结用组合部薄薄地贴（涂）于该软木的全部表面的情况下，只要物品本身较小、或者通气孔为畅通则没有问题，但完全密闭被覆的情况下，存在烧制时的气体的力量导致烧结品发生变形的问题。

[0010] 对含有氧化银粉末的贵金属烧结用组合物进行烧制时，由于氧化银粉末分解而产生氧气，所以能够得到多孔质的烧制体，但存在与上述同样的烧制时的氧气的力量导致烧结品发生变形的问题。（例如，参见专利文献 7）

[0011] 专利文献 1：日本特许第 3867786 号公报

[0012] 专利文献 2：日本特许第 3456644 号公报

[0013] 专利文献 3：日本特许第 3248505 号公报

[0014] 专利文献 4：日本特许第 3896181 号公报

[0015] 专利文献 5：日本特开 2002-241802 号公报

[0016] 专利文献 6：日本特开 2007-51331 号公报

[0017] 专利文献 7：日本特开 2004-292894 号公报

发明内容

[0018] 为此，本发明的目的在于提供贵金属烧结用组合物、得到该贵金属烧结体的制造方法及其贵金属烧结体，所述贵金属烧结用组合物即使降低贵金属烧结用组合物的每单位体积的贵金属含量，也能够得到贵金属的烧结体，同时能够维持视觉上（美观上）的价值且实现该贵金属烧结体的轻量化。

[0019] 本发明的技术方案 1 的贵金属烧结用组合物含有贵金属粉末、有机粘结剂溶液和中空玻璃粉体，其特征在于，在没有其他成分而所述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定所述中空玻璃粉体的堆体积，在所述贵金属烧结用组合物中，相对于所述贵金属烧结用组合物的总体积，所述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例为 5％～ 160％的范围。

[0020] 本发明人为了解决上述课题，进行深入研究，结果发现通过在贵金属烧结用组合物中混入中空的玻璃粉体，即使较大降低贵金属烧结用组合物的每单位体积的贵金属含量，也能够得到贵金属的烧结体，同时能够维持视觉上（美观上）的价值且实现该贵金属烧结体的轻量化，从而完成了本发明。

[0021] 根据这样的权利要求 1 的贵金属烧结用组合物，不会降低成形性等处理性，能够与现有的贵金属烧结用组合物同样地进行处理，能够维持视觉上（美观上）的价值且得到与以往相比很轻的贵金属烧结体。

[0022] 本发明的技术方案 2 的贵金属烧结用组合物含有由 50 重量％～ 99 重量％的贵金属粉末和 1 重量％～ 50 重量％的有机粘结剂溶液构成的贵金属基本组合物；和中空玻璃粉体，其特征在于，在没有其他成分而所述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定所述中空玻璃粉体的堆体积（かさ体積），在所述贵金属烧结用组合物中，相对于所述贵金属烧结用组合物的总体积，所述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例为 5％～ 160％的范围。

[0023] 根据这样的构成，也不会降低成形性等处理性，而能够维持视觉上（美观上）的价值且与现有的贵金属烧结用组合物同样地进行处理，能够得到与以往相比很轻的贵金

属烧结体。

[0024] 这样的技术方案 1 ～ 2 中的本发明的“堆体积”是指，例如将中空玻璃粉体放入到量筒中，以该量筒的刻度所测定的体积；并且“堆体积”除了粉体本身的体积以外，还包括粉体和粉体的间隙的体积、粉体和容器的间隙的体积。 因此，“在没有其他成分而所述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定所述中空玻璃粉体的堆体积（かさ体積），在所述贵金属烧结用组合物中，相对于所述贵金属烧结用组合物的总体积，所述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例为 5％～ 160％的范围”是指（加入的中空玻璃粉体的堆体积 / 全体组合物的实际体积）×100 ＝ 5％～ 160％。 计算结果可能会超过 100％，这是因为使用加入的中空玻璃粉体的“堆体积”。

[0025] 一般而言，混合不同粒径的两种粉体（例如，贵金属粉末和中空玻璃粉体）时，混合后的粉体的堆体积小于原来的各自粉体的堆体积之和。 这是因为小颗粒进入大颗粒之间而使堆密度变大。 因此，本发明的情况下，全体组合物的实际体积是指至少混合贵金属粉末、中空玻璃粉体和有机粘结剂溶液而成的贵金属烧结用组合物的实际体积，由于是基于该实际体积来比较所添加的中空玻璃粉体的堆体积，所以堆体积可能会超过 100％。

[0026] 作这样的定义的原因在于，贵金属粉末或中空玻璃粉体因其形状或状态而“堆密度”不同，即使统一为重量％或体积％，也不能表示实质上优选的状态。

[0027] 而且，在上述本发明中的优选实施方式中，本发明的技术方案 3 的贵金属烧结用组合物的特征在于，上述技术方案 1 或 2 中，上述中空玻璃粉体是平均粒径为 15 ～ 65μm 的中空的粉体，上述贵金属粉末是平均粒径为 1.0 ～ 20μm 的粉末。

[0028] 本发明的贵金属粉末的“平均粒径”还称作中值径、中径、中间径 (median diameter) 或 50％粒径，通常以 D50 表示，是指对应于累积曲线的 50％的粒径。 具体地说，是使用具有三个激光散射光检出机构 (3 本のレーザー散乱光検出機構) 的激光衍射式粒度分布测定装置 (Microtrac Inc. 制造)，将测定条件设定为 [颗粒透过性（粒子透過性）：反射] 和 [正球（真球）/ 非球形：非球形] 时所测定的粒度分布的 D50 的值。

[0029] 另一方面，本发明的中空玻璃粉体的“平均粒径”的定义与上述并无不同。 但是，具有三个激光散射光检出机构的激光衍射式粒度分布测定装置 (Microtrac Inc. 制造) 的测定条件设定为 [颗粒透过性（粒子透過性）：透过、颗粒折射率（粒子屈折性）：所测定的中空玻璃粉体的折射率] 和 [正球 / 非球形：正球]。

[0030] 作为上述贵金属粉末的更优选的方式，优选使用 30 重量％～ 70 重量％乃平均粒径为 2.2 ～ 3.0μm 的粉末和剩余部分乃平均粒径为 5 ～ 20μm 的粉末的混合粉末。

[0031] 上述中空玻璃粉体是内部中空的玻璃粉体，可以优选使用堆密度为 0.075 ～ 0.38g/cm^3 的粉体。另外，如上所述，该中空玻璃粉体的平均粒径 (D50) 为 15 ～ 65μm，但可以优选使用平均粒径为 5 ～ 30μm（粒度分布中的从小粒径的体积累积值为 10％ (D10)) 的范围和平均粒径为 20 ～ 110μm（累积值为 90％ (D90)) 的范围的粉体。

[0032] 本发明的技术方案 4 的贵金属烧结用组合物，其特征在于，上述技术方案 1 或 2 中，将 1ml 的上述贵金属烧结用组合物填充于内径为6mmφ、出口内径为 1.3mmΦ、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器（シリンジ），将该注射器的柱塞以 17mm/ 分钟的速度推进 10mm，从该注射器出口挤出上述贵金属烧结用组合物，此时测定的挤出负荷的最

大测定值为 0.08 ～ 1.13N。

[0033] 上述注射器挤出负荷的最大测定值受到上述贵金属粉末和上述中空玻璃粉体的各尺寸、形状等的影响，而且因有机粘结剂的种类、组合、溶剂量等以及这些贵金属粉末、中空玻璃粉体和有机粘结剂溶液的混合比例等而变化。 因此，发现挤出负荷的最大测定值成为贵金属烧结用组合物的综合性的指标，从而完成了本发明。

[0034] 作为上述内径为6mmφ、出口内径为 1.3mmΦ、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器，可以优选使用商品名为 JMS syringe（微量）2ml 无针（without NEEDLE syringe）[株式会社 JMS(JMS CO.LTD.) 制造]。

[0035] 该本发明的技术方案 4 的贵金属烧结用组合物只要上述挤出负荷的最大测定值在 0.08 ～ 1.13N 的范围，则为成形性优异、合适的贵金属烧结用组合物。

[0036] 本发明的技术方案 5 的贵金属烧结用组合物的特征在于，上述技术方案 4 中，当贵金属烧结用组合物具有粘土状的塑性时，上述注射器挤出负荷的最大测定值为 0.24 ～ 1.13N。

[0037] 该本发明的技术方案 5 的上述注射器挤出负荷的最大测定值在 0.24 ～ 1.13N 的范围的贵金属烧结用组合物乃成形性优异的贵金属烧结用组合物，其具有一般粘土那样的可塑性。

[0038] 本发明的技术方案 6 的贵金属烧结用组合物的特征在于，在上述技术方案 4 的所述贵金属烧结用组合物从注射器挤出成形而形成立体形状的情况下，挤出上述注射器中的贵金属烧结用组合物时的上述注射器挤出负荷的最大测定值为 0.08 ～ 0.23N。

[0039] 在该本发明的技术方案 6 中，上述注射器挤出负荷的最大测定值在 0.08 ～ 0.23N 的范围的贵金属烧结用组合物乃适合表现出纤细的线形状的贵金属烧结用组合物，并且从将该贵金属烧结用组合物填充于注射器并在该注射器前端设置细喷嘴的状态，能够容易地通过手动推进注射器的柱塞（活塞部）而以丝状或绳状挤出该贵金属烧结用组合物。

[0040] 本发明的技术方案 7 的贵金属烧结体的制造方法的特征在于，其具有如下工序：对技术方案 1 或 2 所述的贵金属烧结用组合物进行成形的工序；干燥所成形的成形物的工序；和烧制该干燥的成形物的工序。

[0041] 根据这样的技术方案 7 的贵金属烧结体的制造方法，技术方案 1 或技术方案 2 所述的贵金属烧结用组合物不会降低成形性等处理性，因此能够与现有的贵金属烧结体的制造方法同样地进行成形、干燥、烧制，能够维持视觉上的价值且得到与以往相比很轻的贵金属烧结体。

[0042] 本发明的技术方案 8 的贵金属烧结体的特征在于，其通过技术方案 7 所述的方法制造。

[0043] 在本发明的技术方案 8 中，贵金属烧结体中混入中空玻璃粉体而显著轻量化，维持与现有的贵金属烧结体同样的视觉上的价值。

[0044] 本发明的贵金属烧结用组合物能显著降低贵金属烧结用组合物的每单位体积的贵金属含量，而且成形性等处理性与现有的贵金属烧结用组合物相同，相对于现有的未含有中空玻璃粉体的贵金属烧结体，能够得到 60 重量％左右的轻量化的贵金属烧结体。

[0045] 该贵金属烧结体的视觉上（美观上）的价值与现有的贵金属烧结体相同，还能够制作较大型的装饰品，而较大型的装饰品若利用现有的未含有中空玻璃粉体的贵金属烧

结用组合物来制作，则作为装饰品过重而不能使用。

[0046] 而且，贵金属烧结用组合物本身的重量较轻，因此特别是提高大型美术工艺品的制作中的作业性。

[0047] 另外，即使中空玻璃粉体的添加重量为微量，由于其密度非常小，所以能较大削减贵金属粉末的用量，削减成本的效果也大。以银为例，能够削减60重量%左右的用量。

附图说明

[0048] 图1：是注射器挤出负荷测定装置的局部斜视图

[0049] 图2：是以650℃烧制30分钟的本发明的贵金属烧结体的SEM照片（1000倍）

[0050] 图3：是以650℃烧制30分钟的本发明的贵金属烧结体的SEM照片（5000倍）

[0051] 图4：是以800℃烧制30分钟的本发明的贵金属烧结体的SEM照片（1000倍）

[0052] 图5：是以800℃烧制30分钟的本发明的贵金属烧结体的SEM照片（5000倍）

[0053] 符号说明

[0054] 10 测定装置主体

[0055] 20 支柱

[0056] 30 十字头（クロスヘッド）

[0057] 40 测力传感器

[0058] 50 上部压缩夹具

[0059] 60 支柱台

[0060] 70 下部固定压缩台

[0061] 80 H型钢

[0062] 90 注射器

具体实施方式

[0063] 本发明的贵金属烧结用组合物含有贵金属粉末、有机粘结剂溶液和中空玻璃粉体而成。

[0064] 上述贵金属粉末是指Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os等纯贵金属粉或是指以这些元素的一种以上为主成分的贵金属合金粉。对于这些贵金属粉末的粒径，没有特别限定，但优选使用平均粒径为1.0～20μm的粉末、最大为60.0μm左右而最小为0.3μm左右的粉末，并调整粒度分布以使烧结温度成为600～900℃。例如，作为更优选的方式，优选使用30重量%～70重量%乃平均粒径为2.2～3.0μm的粉末和剩余部分乃平均粒径为5～20μm的粉末的混合粉末。

[0065] 上述“平均粒径”还称作中值径、中径、中间径或50%粒径，通常以D50表示，是指对应于累积曲线的50%的粒径。具体地说，是使用具有三个激光散射光检出机构的激光衍射式粒度分布测定装置(MICROTRACK社制造)，将测定条件设定为[颗粒透过性：反射]和[正球/非球形：非球形]时所测定的粒度分布的D50的值。

[0066] 上述贵金属粉末的制造方法没有特别指定，但优选使用粉末的颗粒形状为接近球状形状的粉末。

[0067] 粉末的颗粒形状为非球状的各向异性颗粒，例如，从注射器那样的地方挤出时，从注射器出来的棒状物的外侧和内侧产生速度差，而颗粒存在沿着流向排列的倾向。因此，干燥或烧结时的收缩之际，在中心部和外侧表现不同的特性（举動），容易成为发生缺陷的原因。

[0068] 另一方面，粉末的颗粒形状接近球状时，容易使粉末高密度化，因此可以进行较低温或较短时间的烧制。另外，作为粘土的流动性提高，容易进行将粘土弯曲、延展的成形操作。

[0069] 利用气体雾化法、水雾化法、氧化还原法、气相法的制法得到的贵金属粉末为大致球形的形状。

[0070] 上述中空玻璃粉体是内部中空的玻璃粉体，可以优选使用堆密度为 0.075 ～ 0.38g/cm^3 的粉体。中空部分优选为减压状态。

[0071] 另外，该中空玻璃粉体的平均粒径 (D50) 为 15 ～ 65μm，但可优选使用平均粒径为 5 ～ 30μm（粒度分布中的从小粒径的体积累积值为 10% (D10)）的范围和平均粒径为 20 ～ 110μm（累积值为 90% (D90)）的范围和平均粒径为 25 ～ 120μm（累积值为 95% (D95)）的范围的粉体。

[0072] 需要说明的是，该“平均粒径”的定义与上述贵金属粉末的平均粒径的定义并无不同，但具有三个激光散射光检出机构的激光衍射式粒度分布测定装置 (MICROTRACK 社制造）的测定条件设定为 [颗粒透过性：透过、颗粒折射率：所测定的中空玻璃粉体的折射率] 和 [正球 / 非球形：正球]。

[0073] 作为上述中空玻璃粉体的材质，例如，可以优选使用碱石灰硼硅酸玻璃（主成分 SiO_2、CaO、Na_2O、B_2O_3）、硼硅酸玻璃、钠硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等，软化点优选为 550℃以上。这样的中空玻璃粉体可在市场上购入，例如，可以举出商品名为 Glass Bubbles（住友 3M 制造）、商品名为 CEL-STAR（东海工业株式会社制造）、商品名为 Q-CEL (PQ AustraliaPty Ltd 制造）、商品名为 Extendospheres (Sphere One， Inc. 制造）等。

[0074] 上述有机粘结剂溶液由有机粘结剂、溶剂、根据需要添加的可混合于溶剂中的有机系添加物构成。

[0075] 作为上述有机粘结剂，没有特别限定，但可以举出甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲纤维素 (carmellose；carboxymethyl cellulose) 等纤维素系粘结剂；藻酸钠等藻酸系粘结剂；淀粉、面粉、不列颠胶 (British gum)、黄原胶、糊精、葡聚糖、支链淀粉等多糖类系粘结剂；明胶等动物系粘结剂；聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等乙烯系粘结剂；聚丙烯酸、聚丙烯酸酯等丙烯酸系粘结剂；聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇等其他树脂系粘结剂等。

[0076] 优选选择这些有机粘结剂的一种以上的粘结剂来使用。在纤维素系粘结剂中，特别最优选使用水溶性的纤维素系粘结剂。

[0077] 上述有机粘结剂中，水溶性的纤维素系粘结剂起着赋予可塑性的作用。另外，聚环氧乙烷起着在低浓度下赋予高粘性、提高液态下的粘接性的作用。另外，藻酸钠与上述甘油同样地赋予适当的保水性，但也有助于提高密合性的作用。此外，聚丙烯酸酯和聚丙烯酸起着进一步强化粘合性的作用。

[0078] 而且，根据需要，还可以在上述有机粘结剂溶液中加入下述物质，作为可混合于溶剂中的有机系添加物。

[0079] 即，作为有机系添加物，可以举出选自由有机酸（油酸、硬脂酸、邻苯二甲酸、棕榈酸、癸二酸、乙酰基柠檬酸、羟基苯甲酸、月桂酸、十四酸、己酸、庚酸、丁酸、癸酸）；邻苯二甲酸正二辛酯、邻苯二甲酸正二丁酯等有机酸酯（具有甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、己基、二甲基、二乙基、异丙基、异丁基的有机酸酯）；高级醇（辛醇、壬醇、癸醇）、多元醇（甘油、阿拉伯糖醇、山梨糖醇酐、双甘油、异戊二醇(isoprene glycol)、1，3-丁二醇）；醚类（二辛醚、二癸醚）；木质素；液体石蜡；和油脂组成的组中的一种或两种以上的混合物（例如，含有大量油酸的橄榄油）等，所述作为网状高分子的木质素是以具有苯基丙烷的结构单元体为骨架缩合而成的网状高分子。

[0080] 以改善可塑性为目的，添加这些有机系添加物，或者以在成形时不使贵金属烧结用组合物附着于手上为目的，添加这些有机系添加物。 此外，作为上述有机系添加物的木质素或甘油赋予适当的保水性。

[0081] 另外，作为有机系添加物，可以举出阴离子系、阳离子系、非离子系等表面活性剂。 上述表面活性剂起着使贵金属粉末和有机粘结剂的混合性变得良好的作用或提高保水性的作用。

[0082] 将这些有机粘结剂和根据需要添加的上述有机系添加物溶解于水、水／醇混合液、醇、酯等溶剂后使用。 溶剂量是根据目的贵金属烧结用组合物的形态决定的。 相对于贵金属烧结用组合物的溶剂量的比例较少的情况下，贵金属烧结用组合物表现出粘土状的特性，溶剂量的比例较大的情况下，表现出浆料状或糊状的特性。 当然，溶剂量过少时，变硬，难以成形，过多时，不能保持形状。 还可以分成两次以上添加溶剂，将预定浓度的有机粘结剂溶液加入贵金属粉末后仅添加溶剂，以使相对于贵金属烧结用组合物的溶剂量的比例最终达到预定量。

[0083] 另外，以糊状的贵金属烧结用组合物为目标的情况下，还可以使用油状的（甲基）丙烯酸酯共聚物或邻苯二甲酸酯等来兼作有机粘结剂和溶剂这两者。

[0084] 上述有机粘结剂溶液由上述有机粘结剂、上述溶剂和根据需要添加的可混合于溶剂中的上述有机系添加物构成，该有机粘结剂溶液通常优选使用含上述有机系添加物的浓度为 1 重量％～ 20 重量％的溶液。

[0085] 除了上述中空玻璃粉体以外，由贵金属粉末、上述有机粘结剂溶液和根据需要添加的烧结促进剂、密合性提高剂等无机系添加物构成本发明的贵金属基础组合物。

[0086] 该贵金属基础组合物中，能够更优选使用以扣除溶剂后的固体成分计 0.02 重量％～ 3.0 重量％的淀粉和 0.02 重量％～ 3.0 重量％的水溶性的纤维素系粘结剂作为上述有机粘结剂。 这种情况下，溶剂优选为水。

[0087] 如上所述，该水溶性的纤维素系粘结剂起着赋予可塑性的作用，而上述淀粉起着使贵金属烧结用组合物的干燥时的干燥强度增大的作用。 但是，仅使用淀粉作为有机粘结剂时，在涂敷时容易发生底材破裂。 于是，通过合用水溶性的纤维素系粘结剂，能消除这些问题。

[0088] 如上所述，该淀粉的含量以扣除贵金属基础组合物中的水溶剂后的固体成分计为 0.02 重量％～ 3.0 重量％，但比 0.02 重量％少时，容易引起干燥时的强度不足，另外，

超过3.0重量%时，在涂敷时容易发生底材破裂，收缩率也增大。另一方面，如上所述，水溶性的纤维素系粘结剂的含量以扣除贵金属基础组合物中的水溶剂后的固体成分计为0.02重量%～3.0重量%，比0.02重量%少时，不会充分发挥赋予可塑性的效果，另外，超过3.0重量%时，收缩率增大。作为这样的水溶性的纤维素系粘结剂，使用甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素等，将其溶解于水溶剂中后使用。

[0089] 将上述淀粉和水溶性的纤维素系粘结剂用作有机粘结剂的情况下，作为上述贵金属基础组合物中的有机粘结剂的量，更优选的方式是，有机粘结剂的总量以扣除水后的固体成分计优选为0.1重量%～4重量%的范围内。这种情况下，有机粘结剂的量比0.1重量%少时，难以构成均质的基础组合物。另外，存在涂敷、干燥后的强度变弱的缺陷。有机粘结剂的量超过4重量%时，收缩率变大，容易发生龟裂。

[0090] 使用聚环氧乙烷的情况下，分子量为十万～数百万的聚环氧乙烷优选为0.1重量%～3重量%的范围内。

[0091] 另外，使用表面活性剂的情况下，优选为0.03重量%～3重量%的范围内，使用油脂的情况下，优选为0.1重量%～3重量%的范围内。

[0092] 另外，作为上述烧结促进剂，还可以加入Bi、Se、Sb、In、Sn、Zn粉末或上述的合金粉末。另外，作为该添加剂，还可以加入选自B_2O_3、SiO_2和Li_2O的至少一种化合物。即，还可以含有选自B氧化物、Si氧化物和Li氧化物的至少一种化合物作为上述烧结促进剂。需要说明的是，如上所述，由于在作为制品的中空玻璃粉体中含有Si氧化物或B氧化物，所以可以预计这些在贵金属粉末的烧结时发挥作为助剂的效果。

[0093] 此外，作为上述密合性提高剂，还可以加入选自碳酸铅、碳酸锂、氧化锌、磷酸、碳酸钠、氧化钒、硅酸钠、磷酸盐等的金属化合物粉末或玻璃粉末。

[0094] 作为其他无机系添加物，可以举出的有：贵金属为银或银合金的情况下，在常温下硫离子(S^{2-})和银进行反应而形成黑色的硫化银(Ag_2S)等硫化物膜，显著地降低该装饰效果，作为防止上述情形的对策，相对于纯银(Ag)粉末，添加0.05重量%～1重量%的钯(Pd)粉末，而制成具有耐硫化特性的银烧结品等。

[0095] 对于贵金属烧结用组合部中的上述各成分的添加比例，在由50重量%～99重量%的上述贵金属粉末和1重量%～50重量%的上述有机粘结剂溶液构成的贵金属基本组合物中优选含有如下比例的中空玻璃粉体：在不含其他成分而上述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定堆体积，在这种情况下，相对于上述贵金属烧结用组合物的总体积，上述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例设为5重量%～160%的范围。这种情况下，贵金属烧结用组合部中的上述有机粘结剂溶液乃相当于1重量%～20重量%的浓度。

[0096] 在上述的添加比例下，不会降低成形性等处理性，而能够维持视觉上（美观上）的价值且可与现有的贵金属烧结用组合物同样进行处理，能够得到与以往相比很轻的贵金属烧结体。

[0097] 上述“堆体积”是指，例如将中空玻璃粉体放入到量筒中，以该量筒的刻度所测定的体积，并且是除了粉体本身的体积以外，还包括粉体和粉体的间隙的体积、粉体和容器的间隙的体积。

[0098] 因此，“在没有其他成分而所述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定所述中空

玻璃粉体的堆体积，在所述贵金属烧结用组合物中，相对于所述贵金属烧结用组合物的总体积，所述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例为 5％～ 160％的范围” 是指（加入的中空玻璃粉体的堆体积 / 全体组合物的实际体积）×100 ＝ 5％～ 160％。 计算结果可能会超过 100％，是因为使用所加入的中空玻璃粉体的 “堆体积”。

[0099] 一般而言，混合不同粒径的两种粉体（例如，贵金属粉末和中空玻璃粉体）时，混合后的粉体的堆体积小于原来的各自粉体的堆体积之和。 这是因为小颗粒进入大颗粒之间而使堆密度变大。 因此，本发明的情况下，全体组合物的实际体积是指至少混合贵金属粉末、中空玻璃粉体和有机粘结剂溶液而成的贵金属烧结用组合物的实际体积，是因为相对于该实际体积来比较所添加的中空玻璃粉体的堆体积，所以堆体积可能会超过 100％。

[0100] 作这样的定义的原因在于，贵金属粉末或中空玻璃粉体因其形状或状态之不同而 “堆密度” 不同，即使统一为重量％或体积％，仍不能表示实质上优选的状态。

[0101] 对于贵金属烧结用组合部中的上述各成分的添加比例，如上所述，优选在由 50 重量％～ 99 重量％的上述贵金属粉末和 1 重量％～ 50 重量％的上述有机粘结剂溶液构成的贵金属基本组合物中含有如下比例的中空玻璃粉体，在不含其他成分而上述中空玻璃粉体单独存在的状态下测定堆体积，在这种情况下，相对于上述贵金属烧结用组合物的总体积，上述中空玻璃粉体的堆体积的体积比例为 5％～ 160％的范围。 换言之，表现出含有 40 体积％～ 90 体积％的上述贵金属基本组合物（该贵金属基本组合物含有 50 重量％～ 99 重量％的贵金属粉末和 0.02 重量％～ 10 重量％有机粘结剂，剩余部分为溶剂）和 10 体积％～ 60 体积％的中空玻璃粉体的组成。

[0102] 特别是，比较轻量化所带来的削减贵金属粉末的效果和制作轻量粘土组合物的工序的成本的情况下，优选使中空玻璃粉体的添加量在 10 体积％以上。混合了 60 体积％以下的中空玻璃粉体的贵金属组合物在烧制后例如研磨时不会发生断裂，也不会发生龟裂。

[0103] 贵金属烧结用组合物中的上述各成分的添加比例较大地受到上述贵金属粉末和上述中空玻璃粉体的各尺寸、形状等的影响，而且由于目标贵金属烧结用组合物的形态（粘土状、浆料状、糊状等）而使有机粘结剂的种类、组合、溶剂量等不同，因此不能一概规定。 于是，作为贵金属烧结用组合物的综合性的指标（例如，最终是否合格的判定指标），使用将上述贵金属烧结用组合物填充于注射器并从该注射器出口挤出该上述贵金属烧结用组合物时的最大挤出负荷的测定值。

[0104] 上述注射器挤出负荷的最大测定值受到上述贵金属粉末和上述中空玻璃粉体的各尺寸、形状等的影响，而且因有机粘结剂的种类、组合、水含量等以及这些贵金属粉末、中空玻璃粉体和有机粘结剂溶液的混合比例等而变化，因此可以成为贵金属烧结用组合物的综合性的指标。

[0105] 下面，说明该注射器挤出负荷的最大值的测定装置和测定过程。

[0106] (1) 测定装置

[0107] 下面说明使用图 1 所示的试验装置（株式会社岛津制作所制造，小型台式试验机 EZ Test[EZ-S 型]) 作为注射器挤出负荷测定装置的例子。 十字头 30 设置为可沿着测定装置主体 10 的支柱 20 以所期望的恒定的速度上下移动。

[0108] 上部压缩夹具 50 通过测力传感器 40 的测定端下端固定于该十字头 30 的前端下部。 在该上部压缩夹具 50 的前端设有圆盘状的薄板 51，以能够抵接于注射器 90 的柱塞（活塞部）91 并下压。

[0109] 另一方面，在测定装置主体 10 的支柱 20 的基端下部设有支柱台 60。 下部固定压缩台 70 在上述上部压缩夹具 50 的下方位置固定于该支柱台 60。 在该下部固定压缩台 70 的上面放置有 H 型钢 [H125(H 尺寸）×125(B 尺寸）]80。 在 H 型钢 80 的上部凸缘部（フランジ）81 上设有孔 82，使注射器 90 的外筒 (barrel)92 贯通该孔 82，但不使设于该外筒 92 的凸缘部 93 通过。

[0110] (2) 测定方法

[0111] 将 1ml 待测定的贵金属烧结用组合物填充于内径为6mmφ、出口为1.3mmφ ×出口的内部长度 8.3mm 的 2ml 注射器 [商品名：JMS 注射器 2ml 无针（微米）(without NEEDLE syringe)/ 株式会社 JMS(JMS CO.LTD.) 制造]。 将此注射器 90 从上方插入并通过孔 82，该孔 82 安装于测定装置主体 10 的下部固定压缩台 70 上的 H 型钢 80，将注射器 90 的凸缘部 93 抵接于 H 型钢 80 的上部凸缘部 81，以固定注射器 90。

[0112] 接下来，以 17mm/ 分钟的恒定速度沿着支柱 20 下降十字头 30，利用上部压缩夹具 50 前端的薄板 51，下压注射器 90 的柱塞 91，从注射器 90 的出口挤出该上述贵金属烧结用组合物。 用附属的记录器（未图示）记录注射器 90 的柱塞 91 移动 10mm 期间的挤出负荷，求得其最大测定值。

[0113] 如果利用上述测定方法测定的挤出负荷的最大测定值在0.08～1.13N的范围，则为成形性优异、合适的贵金属烧结用组合物。

[0114] 而且，挤出负荷的最大测定值在0.24～1.13N的范围的贵金属烧结用组合物成形性优异，特别是，具有一般的粘土那样的可塑性。

[0115] 另外，上述挤出负荷的最大测定值在0.08～0.23N的范围的贵金属烧结用组合物乃适合表现出纤细的线形状的贵金属烧结用组合物。 这是因为从将该贵金属烧结用组合物填充于注射器并在该注射器前端设置细喷嘴的状态，能够容易通过手动推进注射器的柱塞（活塞部），以丝状或绳状挤出该贵金属烧结用组合物。

[0116] 通常，用于成形的注射器优选使用 10ml 的注射器，设置于该注射器前端的细喷嘴优选使用0.4～1.2mmφ的喷嘴。

[0117] 从注射器挤出粘土状组合物时，需要尽量以恒定速度的挤出必要量。 挤出速度变慢的部分或中途暂时停止的部分变细，从而降低美观上的价值。

[0118] 喷嘴越细从注射器挤出时的阻力越大，因此组合物过硬时，难以以恒定的速度挤出。 但是，由于细喷嘴会使贵金属烧结用组合物的表面积变大而快速干燥，因此即使使用与一般贵金属烧结用组合物相比较软的贵金属烧结用组合物，在发生淌滴之前表面就固化，而能维持形状。

[0119] 相反，用软的粘土状组合物描绘粗线时，立刻会发生淌滴。 如果描绘粗线，则由于从注射器挤出的阻力也减少，因此相应地使用硬的粘土状组合物。

[0120] 本发明的贵金属烧结体的制造方法具有：对上述贵金属烧结用组合物进行成形的工序；干燥该成形物的工序；和烧制该干燥的成形物的工序。

[0121] 本发明的贵金属烧结用组合物不会降低成形性等处理性，因此与现有的贵金属

烧结体的制造方法同样地能够进行成形、干燥、烧制，而能够维持视觉上的价值且得到与以往相比很轻的贵金属烧结体。

[0122] 因此，将上述贵金属烧结用组合物成形的工序中，与现有的（不含中空玻璃粉体）贵金属烧结用组合物同样地，还可以使用手或刮刀等夹具任意进行成形。另外，可以利用模具成形，也可以使用由普通的模具改造而成的模具进行模造成型，或者可以合用这两者。例如，还可以将贵金属烧结用组合物加入到模具中，再使用手或夹具等对从模具取出的贵金属烧结用组合物施以精细加工。

[0123] 本发明的贵金属烧结用组合物还可以与不含中空玻璃粉体的现有的贵金属烧结用组合物、贵金属烧结用成形物、或者贵金属铸造品等适当组合后，进行干燥、烧制。例如，还可以如银和金、铂和金那样，进行组合同时进行干燥、烧制，或者组合后进行干燥、烧制。

[0124] 烧制上述成形干燥物的工序中，将烧制温度调整为中空玻璃粉体的软化点附近的600～900℃之间。与以往同样，能够制作轻量的贵金属烧结体，而不需要特殊的装置或设备。

[0125] 接下来，图2和图3表示本发明的贵金属烧结体的SEM照片（扫描型电子显微镜[Scanning Electron Micrscope]的照片）的例子，本发明的贵金属烧结体是将表2的顶行的组成所示的本发明的贵金属烧结用组合物（银烧结用组合物）在电炉中进行650℃、30分钟的烧制而成的贵金属烧结体。

[0126] 通常，与贵金属的未加工金属锭相比，使用了贵金属粉的成形体在烧制时具有收缩的性质，密度越小则其收缩越激烈，因此完成的烧结体的形状与原来的成形体相差悬殊。

[0127] 但是，本发明的贵金属烧结用组合物（加入中空玻璃粉体）的情况下，虽然密度小，但是从SEM照片可知，650℃、30分钟的烧制条件的情况下，玻璃不熔化而保持形状，中空玻璃粉体阻碍贵金属粉末的体积方向的收缩，从而维持烧结体的形状。

[0128] 而且，将本发明的贵金属烧结体的SEM照片的例子示于图4和图5，所述贵金属烧结体是将表2的顶行所示与上述同样的组成的贵金属烧结用组合物（银烧结用组合物）在电炉中进行800℃、30分钟的烧制而成的贵金属烧结体。

[0129] 从该SEM照片来看，800℃、30分钟的烧制条件的情况下，虽然玻璃变形，但未完全熔化，维持某种程度的形状。可知，虽然密度小，但是中空玻璃阻碍贵金属粉末的体积收缩，维持着烧结体的形状。

[0130] 本发明的贵金属烧结体是混入中空玻璃粉体而显著地轻量化的贵金属烧结体，是维持了与现有的贵金属烧结体同样地视觉上的价值的贵金属烧结体。

[0131] 即，本发明的贵金属烧结体是中空玻璃粉体分散于贵金属烧结体中的结构，因此在外观上与不含现有的中空玻璃粉体的贵金属烧结体同样，并且重量极轻。与以往同样地能够通过研磨得到贵金属光泽，能够适合用作装饰在身上的垂挂饰品（头饰）或胸针、领针（brooch）等装饰体，而且也能够适合用作眼镜、皮包的金属零件、使钟表的带子、外壳或表盘周围的部件轻量化的零件。

[0132] 另外，对本发明的贵金属烧结体实施电镀、非电解镀、或以蒸镀成膜技术为代表的PVD、CVD等表面处理，能够进一步附加装饰效果。特别是，本发明的贵金属烧结

体在一部分表面上具有电绝缘性物质，因此在电镀 / 非电解镀等的表面处理工序中可以在实施为了实现导电化的活化剂、敏化剂处理（活性化）后进行镀覆。另外，PVD/CVD 等处理中，还可以构成为了实现密合性提高的中间膜。

[0133] 此外，通过对中空玻璃粉体实施着色后与贵金属粘土组合物混合，还能够提高装饰效果。

实施例

[0134] 〔实施例 1〕

[0135] 将由 8.75 重量%的淀粉、10 重量%的纤维素和剩余部分的水构成的 8 重量%的有机粘结剂溶液和由 50 重量%（占全体的 46 重量%）的平均粒径为 2.5μm 的 Ag 粉末、50 重量%（占全体的 46 重量%）的平均粒径为 20μm 的 Ag 粉末构成的 92 重量%的银混合粉末的混合物作为银基本组合物。

[0136] 在 99.8g 的该银基本组合物中混合 0.2g 的中空玻璃粉体（住友 3M 株式会社制造的 Glass Bubbles：堆密度为 0.075g/cm^3、真密度为 0.125g/cm^3、粒径为 65μm、单独存在状态下的 0.2g 的堆体积为 2.67cm^3），制成银烧结用组合物。

[0137] 根据将该银烧结用组合物成形为立方体时的体积和重量，求得银烧结用组合物的密度为 5.51g/cm^3。

[0138] 将该银烧结用组合物填入到内径为**6mmφ**、出口为**1.3mmφ** × 出口的内部长度 8.3mm 的 2ml 注射器 [商品名：JMS syringe（微量）2ml 无针 (without NEEDLE syringe)/ 株式会社 JMS(JMS CO.LTD.) 制造]，进行上述挤出负荷的测定，结果为 0.90N。

[0139] 以固定容积的硅模（シリコンモールド）将该银烧结用组合物模造成型，在电炉中以表 1 的条件进行烧制。其后，对完成的样品进行滚磨（バレル研磨），此时，根据样品上是否发生龟裂、断裂等破坏，进行是否合格的评价。其结果合并记载于表 1。

[0140] 另外，将填充于上述硅模而使用的银烧结用组合物的重量和将其烧制后所得的烧结体的重量列于表 2。烧制条件为 600℃、30 分钟，其结果记载于表 3。表 3 中的重量减少率是利用下式导出的。

[0141] 重量减少率＝（比较例 6 的银烧结体重量 - 实施例的银烧结体重量）÷ 比较例 6 的银烧结体重量

[0142] 【表 1】

[0143]

烧制温度(℃)	时间(分钟)	评价	结果
600	30	○	通过研磨得到金属光泽，没有发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 1.9%。
700	15	○	
800	5	○	

[0144] 〔实施例 2 ～ 8〕

[0145] 适当地将中空玻璃粉体的添加量、尺寸变更为表 2 所示的条件，以使中空玻璃粉末的堆体积占全体组合物的 5%～ 160%的范围，除此以外，与上述实施例 1 同样地进行实施。烧制条件设定为 600℃、30 分钟，其结果记载于表 2、表 3。

[0146] 〔比较例 1〕

[0147] 将中空玻璃粉体的添加量、尺寸变更为表 2 所示的条件，除此以外，与上述实施例 1 同样地进行实施。 烧制条件设定为 600℃、30 分钟，银烧结用组合物的组成和结果分别记载于表 2、表 3。

[0148] 〔比较例 2、3〕

[0149] 分别在比较例 2 中加入 1.3g、比较例 3 中加入 0.1g 的平均粒径为 50μm、堆密度为 0.02g/cm^3 的微小中空球体塑料（商品名：EXPANCEL[Japan Fillite Co.，Ltd. 制造]）代替中空玻璃粉体，将两者的银烧结用组合物全体的重量均设定为 100g，除此以外，与上述实施例 1 同样地进行实施。 烧制条件设定为 600℃、30 分钟。 比较例 2 和比较例 3 在烧制中均发生变形，均不能得到良好的烧结体。 银烧结用组合物的组成和结果分别记载于表 2 和表 3。

[0150] 〔比较例 4、5〕

[0151] 分别在比较例 4 中加入 15.8g、比较例 5 中加入 1.4g 的平均粒径为 60μm、堆密度为 0.4g/cm^3 的二氧化硅系微小中空球体（商品名：Fillite[日本 Fillite 株式会社制造]）代替中空玻璃粉体，将两者的银烧结用组合物全体的重量均设定为 100g，除此以外，与上述实施例 1 同样地进行实施。 烧制条件设定为 600℃、30 分钟。 比较例 4 和比较例 5 即使进行烧结体的研磨，也均能在表面看到杂质，均不能得到充分的金属光泽。 银烧结用组合物的组成和结果分别记载于表 2 和表 3。

[0152] 〔比较例 6〕

[0153] 不使用中空玻璃粉体，以表 2 所示的条件，与上述实施例 1 同样地进行实施。烧制条件设定为 600℃、30 分钟，银烧结用组合物的组成和结果分别记载于表 2、3。

[0154] 【表 2】

[0155]

	中空玻璃粉体或代替物(比较例 2～5)				基本组合物量(g)	贵金属烧结用组合物					贵金属烧结体的重量(g)
	平均粒径(μm)	堆密度(g/cm^3)	添加量(g)	堆体积(cm^3)		总重量(g)	总密度(g/cm^3)	总体积(cm^3)	中空玻璃粉体的堆体积/总体积(%)	加入到模具而使用的贵金属烧结用组合物的重量(g)	
SEM 照片	27	0.378	4.75	12.6	95.25	100	4.02	24.9	50.6	40.0	
实施例 1	65	0.075	0.2	2.67	99.8	100	5.51	18.1	14.8	54.9	50.5
实施例 2	65	0.075	2.8	37.3	97.2	100	4.10	24.4	153	40.8	35.6
实施例 3	55	0.155	0.5	3.23	99.5	100	5.38	18.6	17.4	53.6	49.3
实施例 4	55	0.155	6.3	40.6	93.7	100	2.55	39.2	104	25.4	23.5
实施例 5	40	0.285	0.5	1.75	99.5	100	5.32	18.8	9.3	53.0	48.8
实施例 6	40	0.285	12.1	42.5	87.9	100	2.39	41.8	102	23.8	22.1
实施例 7	27	0.378	0.5	1.32	99.5	100	5.39	18.6	7.1	53.7	49.4
实施例 8	27	0.378	14.9	39.4	85.1	100	2.5	40.0	98.5	24.9	23.2
实施例 9	27	0.378	5.4	14.3	94.6	100	3.5	28.6	50.0	34.9	31.6
比较例 1	65	0.075	4.8	64.0	95.2	100	3.05	32.8	195	30.4	
比较例 2	50	0.02	1.3	65.0	98.7	100	2.3	43.5	149	22.9	
比较例 3	50	0.02	0.1	5.0	99.9	100	5.06	19.8	25.3	50.4	
比较例 4	60	0.4	15.8	39.5	84.2	100	2.66	37.6	105	26.5	
比较例 5	60	0.4	1.4	3.5	98.6	100	5.12	19.5	17.9	51.0	
比较例 6			0		100	100	5.62	17.8	0	56	51.5

[0156] 【表 3】

[0157]

	评价	结果
实施例 1	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体(比较例 6)相比，重量也减少了 1.9%。
实施例 2	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 27.0%。
实施例 3	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 4.3%。
实施例 4	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 54.4%。
实施例 5	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 5.2%。
实施例 6	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 57.1%。
实施例 7	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 4.1%。
实施例 8	○	通过研磨得到金属光泽，不发生龟裂等。与未添加中空玻璃粉体的烧结体相比，重量也减少了 55.0%。
比较例 1	×	得到梨皮面般的烧结体。研磨时断裂。
比较例 2	×	烧制中变形，不能得到良好的烧结体。
比较例 3	×	烧制中变形，不能得到良好的烧结体。
比较例 4	×	即使进行烧结体的研磨，也可以在表面发现杂质，不能得到充分的金属光泽。
比较例 5	×	即使进行烧结体的研磨，也可以在表面发现杂质，不能得到充分的金属光泽。

[0158] [对实施例 1 ～ 8 和比较例 1 ～ 6 的研究]

[0159] 由表 2 可知，本发明的实施例 1 ～ 8 中，使用堆密度为 0.075 ～ 0.378g/cm^3（真密度为 0.125 ～ 0.600g/cm^3）的中空玻璃粉体，并使组合物含有该中空玻璃粉体，制成银烧结用组合物，其中，相对于含有中空玻璃粉体的全体组合物的总体积，该中空玻璃粉体以堆体积计为 7.1%～ 153%（中空玻璃粉体的堆体积 / 银烧结用组合物的总体积为 7.1%～ 153%）[以添加重量计，为 0.2 重量%～ 14.9 重量%]。 银烧结用组合物中的中空玻璃粉体的体积比例大体相当于 10%～ 60%。

[0160] 并且，将实施例 1 ～ 8 的银烧结用组合物加入同型的模具并成形后，烧制得到银烧结体，与未使用中空玻璃的比较例 6 的情况相比，该银烧结体确认有 1.9%～ 57.1%重量的减量效果（参见表 3）。 另外，对于处理性等，几乎感觉不到与现有的未含有中空玻璃粉体的银烧结用组合物的比较例 6 有任何差异。 与此相对，中空玻璃粉体的添加量不恰当的（即过多的）比较例 1、未使用中空玻璃粉体的比较例 2 ～ 5 中，如表 3 所示烧结体发生缺陷。 因此，没必要计算其减量效果。

[0161] 〔实施例 9〕

[0162] 将由 8.75 重量%的淀粉、10 重量%的纤维素和剩余部分的水构成的 8 重量%的有机粘结剂溶液和 92 重量%平均粒径为 4.5μm 的 Au 粉末的混合物作为金基本组合物。

[0163] 在 94.6g 的该金基本组合物中混合 5.4g 的中空玻璃粉体（住友 3M 株式会社制造的 Glass Bubbles：堆密度为 0.378g/cm^3、真密度为 0.6g/cm^3、粒径为 27μm），制成金烧

结用组合物。

[0164] 以硅模将该金烧结用组合物模造成型，在电炉中以 800℃、30 分钟的条件进行烧制。烧制而得到的烧结体的重量成为 31.6g，未添加中空玻璃粉体的同容积的烧结体为 52.3g，因此减少 40.0％的重量。其结果也列于表 2。

[0165] 对完成的样品进行滚磨。其结果，可以得到金属光泽，也不发生龟裂、断裂等。

[0166] 〔实施例 10〕

[0167] 将由 5.25 重量％的淀粉、10 重量％的纤维素和剩余部分的水构成的 8 重量％的有机粘结剂溶液和由 50 重量％（占全体的 46 重量％）的平均粒径为 2.5μm 的 Ag 粉末、50 重量％（占全体的 46 重量％）的平均粒径为 20μm 的 Ag 粉末构成的 92 重量％的银混合粉末的混合物作为银基本组合物。

[0168] 在 99.8g 的该银基本组合物中混合 0.2g 的中空玻璃粉体（住友 3M 株式会社制造的 Glass Bubbles：堆密度为 0.075g/cm^3、真密度为 0.125g/cm^3、粒径为 65μm、0.2g 的堆体积为 2.67cm^3），制成银烧结用组合物（总体积 18.1cm^3）。相对于银烧结用组合物的总体积，加入的中空玻璃粉体的单独存在状态下的堆体积的比例为 14.7％。

[0169] 将该银烧结用组合物填入到内径为6mmφ、出口内径为 1.3mmΦ、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器 [商品名：JMS syringe（微量）2ml 无针（without NEEDLE syringe）/ 株式会社 JMS（JMS CO.LTD.）制造]，进行上述挤出负荷的测定，结果为 0.24N。

[0170] 在未使用的 2ml 注射器的前端切入刻痕而使其成为锯齿状。将银烧结用组合物填充到该注射器中，挤出银烧结用组合物。由于形成了附于旋出的棒状银烧结用组合物上的线条（纹理），所以扭转棒状物的两端的同时制作戒指。将其放入到 80℃的干燥机中，干燥 20 分钟。接下来，在 600℃的电炉中烧制 30 分钟后，用不锈钢刷、研磨刀（磨き へら）进行最终修饰，表现出金属光泽。

[0171] 得到在戒指的表面表现出流线型线条、装饰性优异的戒指。

[0172] 〔实施例 11〕

[0173] 以与实施例 10 同样的方式，制作戒指，但进行到干燥工序为止。

[0174] 将由 5.25 重量％的淀粉、6 重量％的纤维素和剩余部分的水构成的 13.5 重量％的有机粘结剂溶液和由 50 重量％（占全体的 43.25 重量％）的平均粒径为 2.5μm 的 Ag 粉末、50 重量％（占全体的 43.25 重量％）的平均粒径为 20μm 的 Ag 粉末构成的 86.5 重量％的银混合粉末的混合物作为银基本组合物。

[0175] 在 99.8g 的该银基本组合物中混合 0.2g 的中空玻璃粉体（住友 3M 株式会社制造的 Glass Bubbles：堆密度为 0.075g/cm^3、真密度为 0.125g/cm^3、粒径为 65μm、0.2g 的堆体积为 2.67cm^3），制成银烧结用组合物（总体积 25.3cm^3）。相对于银烧结用组合物的总体积，加入的中空玻璃粉体的单独存在状态下的堆体积的比例为 10.5％。

[0176] 将该银烧结用组合物填入到内径为6mmφ、出口内径为 1.3mmΦ、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器 [商品名：JMS syringe（微量）2ml 无针（without NEEDLE syringe）/ 株式会社 JMS（JMS CO.LTD.）制造]，进行上述挤出负荷的测定，结果为 0.08N。

[0177] 将该银烧结用组合物填入到其他的 10ml 注射器，在注射器前端装上树脂制的喷嘴（内径φ0.84mm），挤出银烧结用组合物，在事先干燥的戒指的表面上附上首字母（（イニシャル）initial）形状。

[0178] 将其放入到 80℃的干燥机中，干燥 20 分钟，在 600℃的电炉中烧制 30 分钟后，用不锈钢刷、研磨刮刀进行最终修饰，表现出金属光泽。

[0179] 得到在戒指的表面加上独特的立体形状、装饰性优异的戒指。

[0180] 〔比较例 7〕

[0181] 以与实施例 10 同样的要领，制作戒指，进行到干燥工序为止。

[0182] 将由 3 重量％的淀粉、4 重量％的纤维素和剩余部分的水构成的 20 重量％的有机粘结剂溶液和由 50 重量％（占全体的 40 重量％）的平均粒径为 2.5μm 的 Ag 粉末、50 重量％（占全体的 40 重量％）的平均粒径为 20μm 的 Ag 粉末构成的 80 重量％的银混合粉末的混合物作为银基本组合物。

[0183] 在 99.8g 的该银基本组合物中混合 0.2g 的中空玻璃粉体（住友 3M 株式会社制造的 Glass Bubbles：堆密度为 0.075g/cm^3、真密度为 0.125g/cm^3、粒径为 65μm、0.2g 的堆体积 2.67cm^3），制成银烧结用组合物（总体积 31.2cm^3）。相对于银烧结用组合物的总体积，加入的中空玻璃粉体的单独存在状态下的堆体积的比例为 8.6％。

[0184] 将该银烧结用组合物填入到内径为6mmφ、出口内径为 1.3mmΦ、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器 [商品名：JMS syringe（微量）2ml 无针 (without NEEDLE syringe)/ 株式会社 JMS(JMS CO.LTD.) 制造]，进行上述挤出负荷的测定，结果为 0.05N。

[0185] 将该银烧结用组合物填入到其他的 10ml 注射器，在注射器前端装上树脂制的喷嘴（内径φ0.84mm），挤出银烧结用组合物，在事先干燥的戒指的表面上附上首字母形状。

[0186] 将其放入到 80℃的干燥机中，干燥 20 分钟时，在干燥固化前，后加的首字母形状的线条的一部分发生流动，不能辨别为文字。

[0187] 〔比较例 8〕

[0188] 将由 10 重量％的淀粉、8.75 重量％的纤维素和剩余部分的水构成的 8 重量％的有机粘结剂溶液和由 50 重量％（占全体的 46 重量％）的平均粒径为 2.5μm 的 Ag 粉末、50 重量％（占全体的 46 重量％）的平均粒径为 20μm 的 Ag 粉末构成的 92 重量％的银混合粉末的混合物作为银基本组合物。

[0189] 在 99.8g 的该银基本组合物中混合 0.2g 的中空玻璃粉体（住友 3M 株式会社制造的 Glass Bubbles：堆密度为 0.075g/cm^3、真密度为 0.125g/cm^3、粒径为 65μm、0.2g 的堆体积为 2.67cm^3），制成银烧结用组合物（总体积 18.1cm^3）。相对于银烧结用组合物的总体积，加入的中空玻璃粉体的单独存在状态下的堆体积的比例为 14.7％。

[0190] 将该银烧结用组合物填入到内径为6mmφ、出口内径为 1.3mmΦ、出口的内部长度为 8.3mm 的 2ml 注射器 [商品名：JMS syringe（微量）2ml 无针 (without NEEDLE syringe)/ 株式会社 JMS(JMS CO.LTD.) 制造]，进行上述挤出负荷测定的结果为 1.5N。

[0191] 用手将该银烧结用组合物成形为棒状，拉近棒状物的两端，成形为戒指状时，银烧结用组合物很硬，无法弯曲而折断。

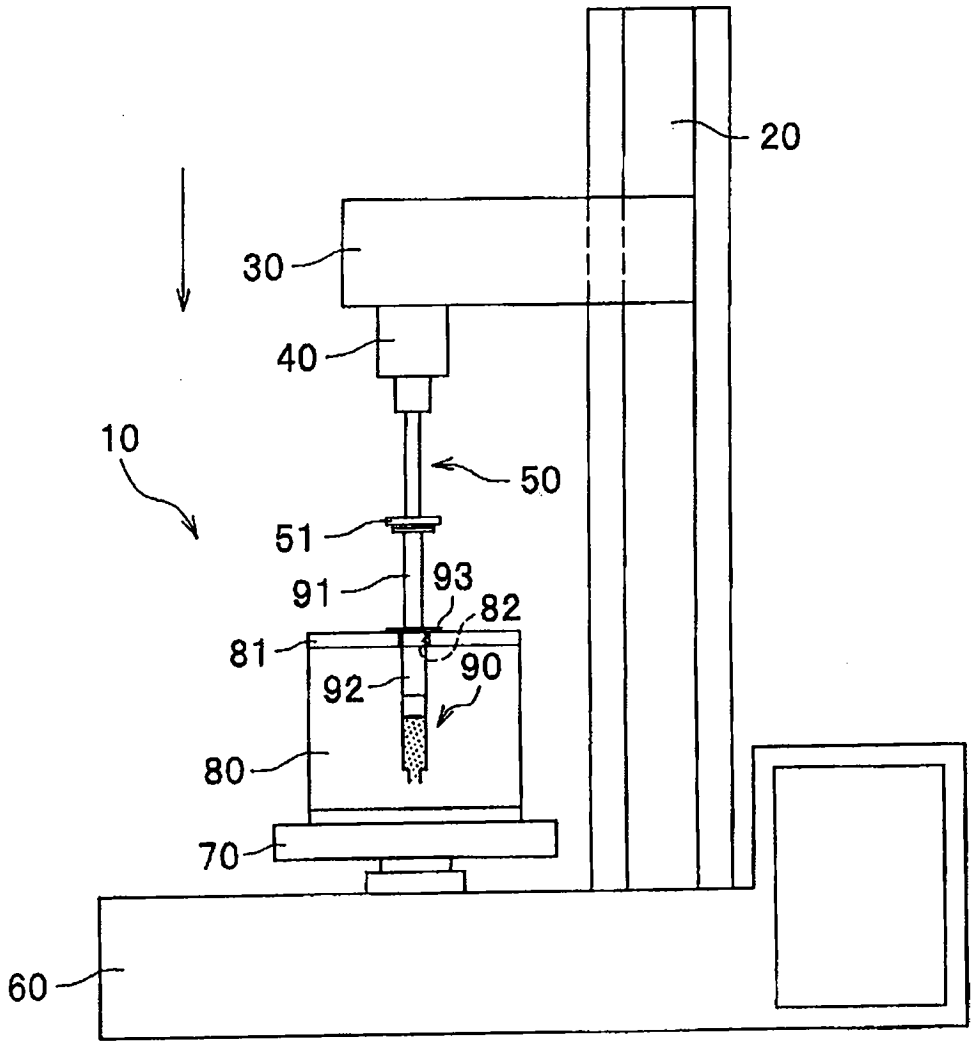


图 1

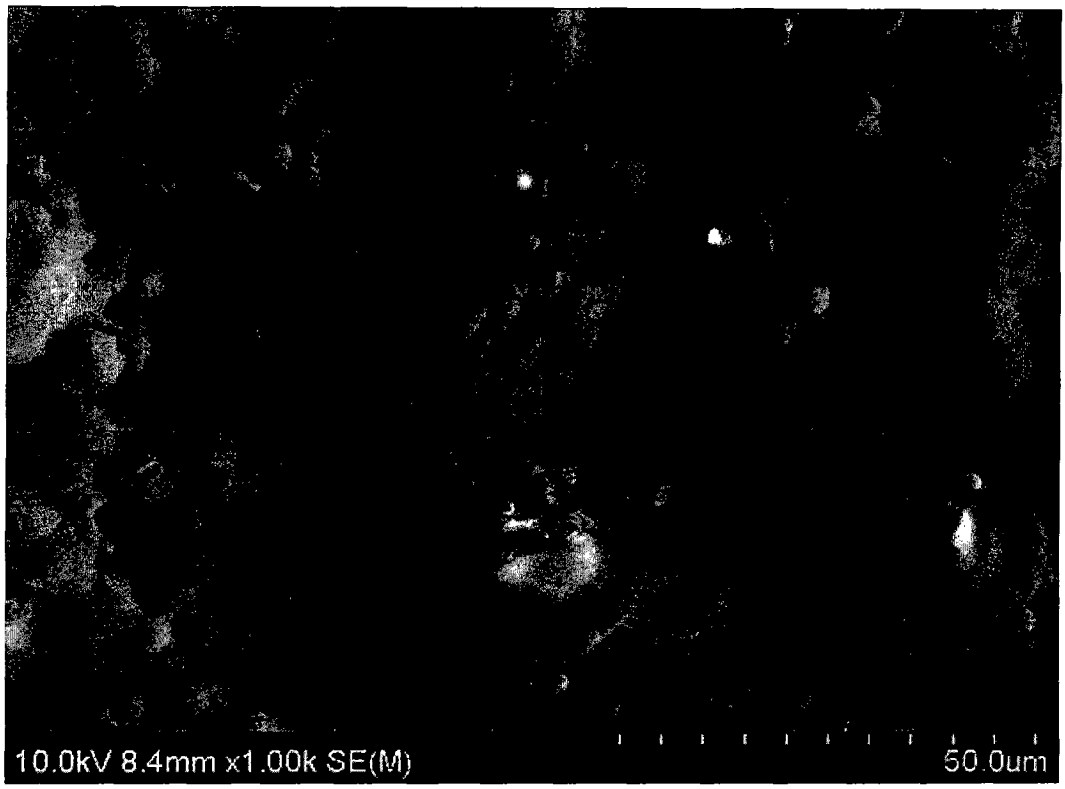


图 2

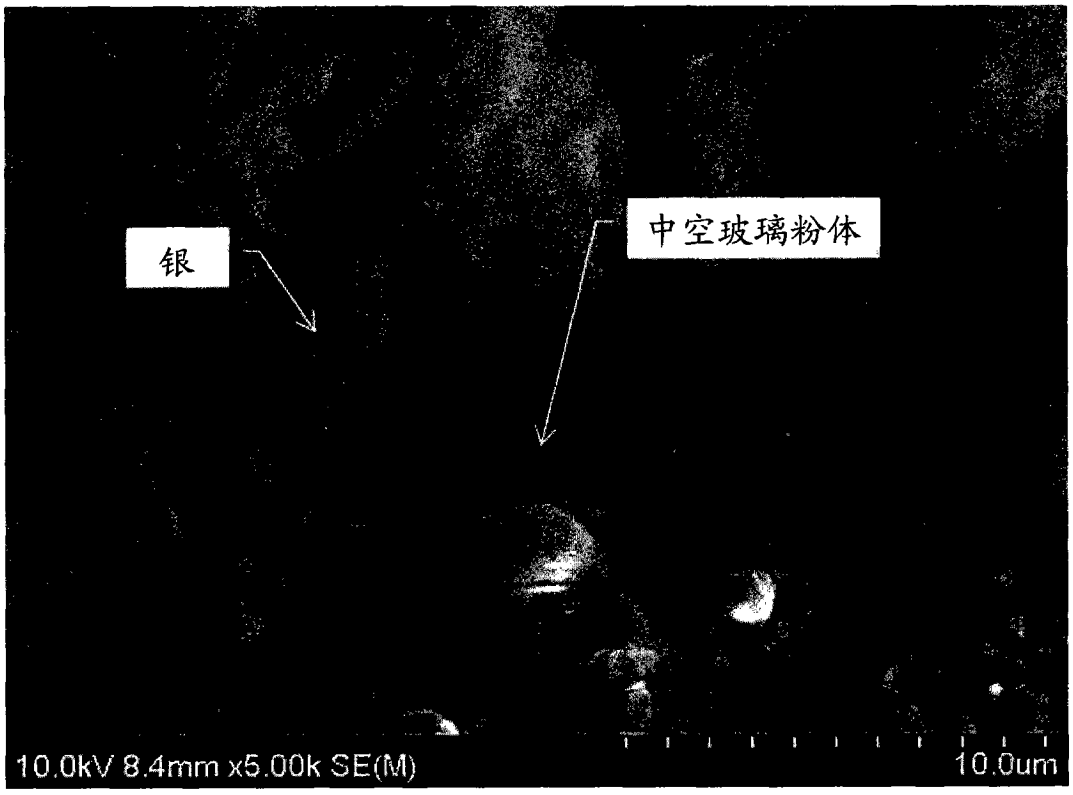


图 3

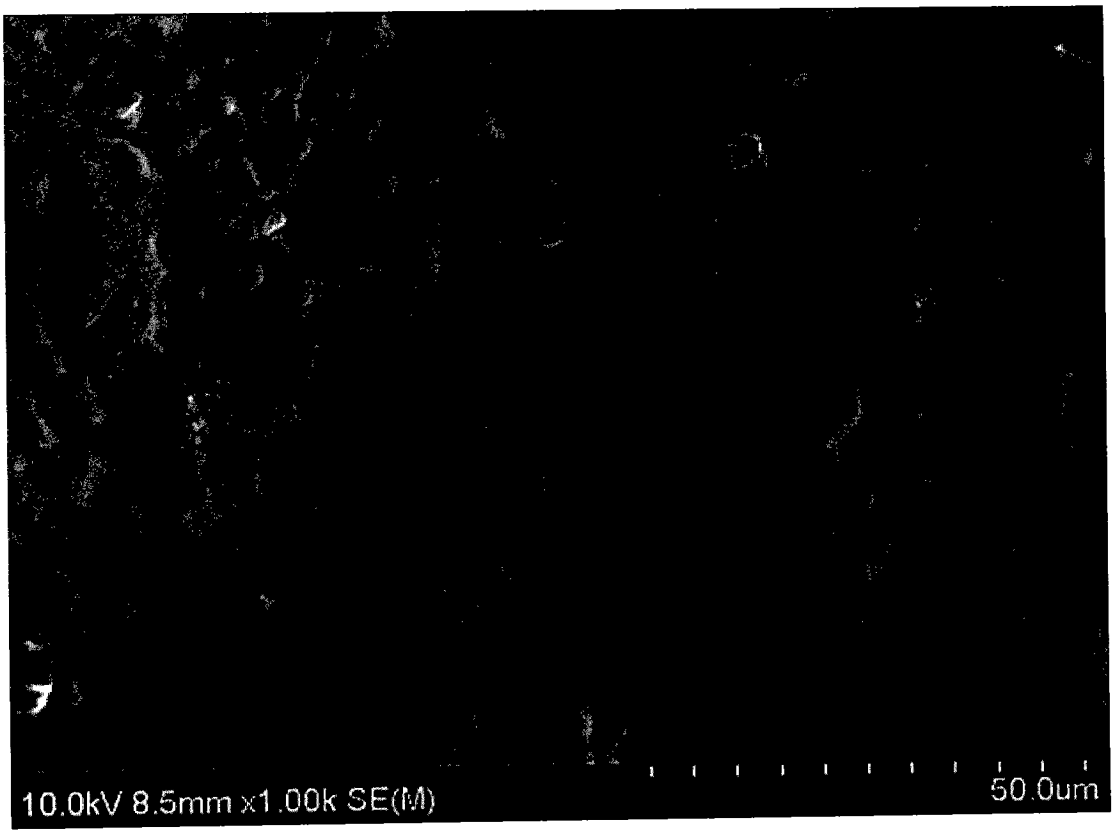


图 4

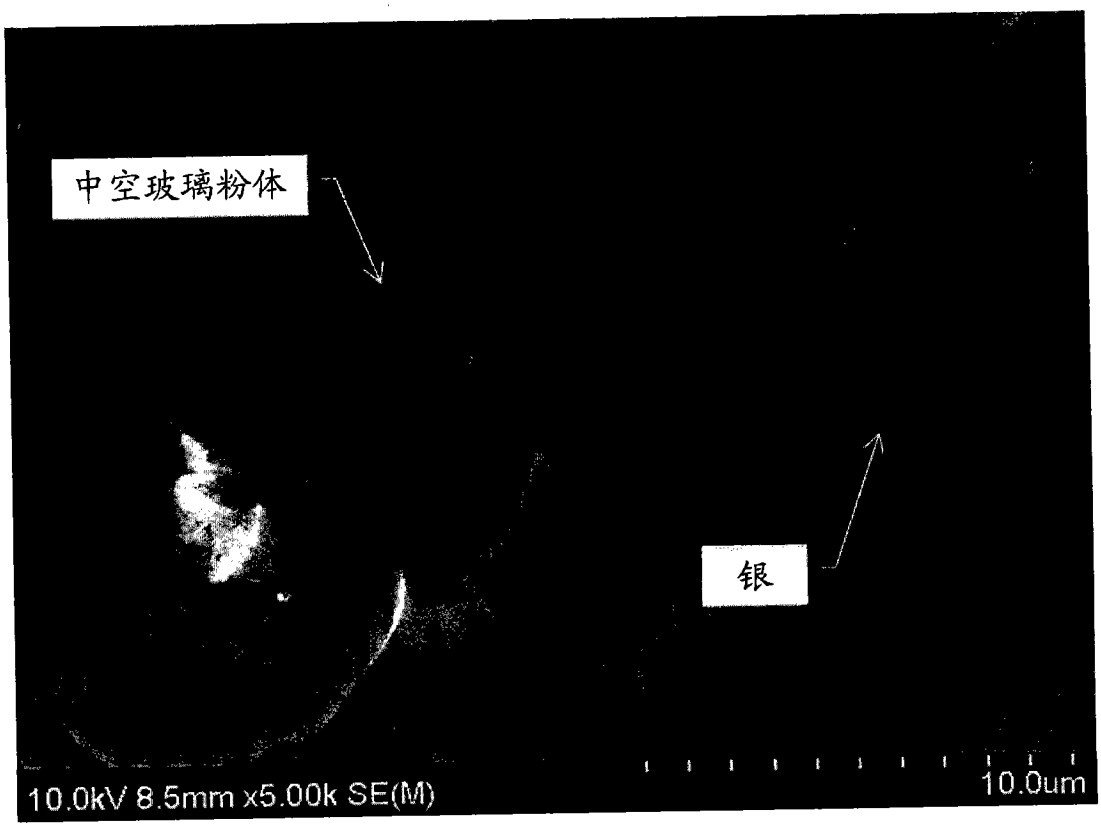


图 5