

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-525178

(P2008-525178A)

(43) 公表日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 F 17/52 (2006.01)	B O 1 F 17/52	2 H 1 8 6
C O 8 F 20/56 (2006.01)	C O 8 F 20/56	4 D O 7 7
B O 1 F 17/14 (2006.01)	B O 1 F 17/14	4 J O 3 8
B O 1 F 17/20 (2006.01)	B O 1 F 17/20	4 J O 3 9
B O 1 F 17/22 (2006.01)	B O 1 F 17/22	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-547648 (P2007-547648)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月22日 (2005.12.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年8月22日 (2007.8.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2005/005000
 (87) 国際公開番号 W02006/067457
 (87) 国際公開日 平成18年6月29日 (2006.6.29)
 (31) 優先権主張番号 0428262.0
 (32) 優先日 平成16年12月23日 (2004.12.23)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

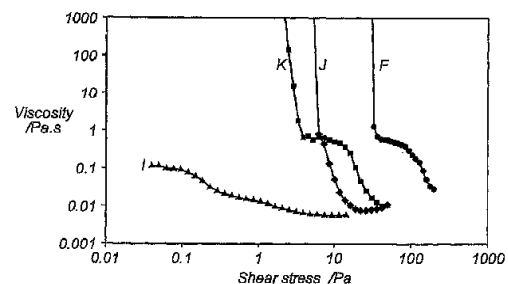
(71) 出願人 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0
 , ロチェスター, ステイト ストリート 3
 4 3
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状固体の粘度を低下させるための分散剤

(57) 【要約】

本発明は、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の水性分散体用の分散剤であって、高分子親水性部分に連結された固着部分を有する化合物を含み、固着部分が少なくとも1つの酸基および/またはヒドロキシ基を含有し、かつ全体としては酸性もしくは中性を有し、高分子部分が固着部分より粒子表面に対して低い親和性を有することを特徴とする分散剤を提供する。固着部分は好ましくは少なくとも2つの酸基、好ましくは[1, 1]、[1, 2]、または[1, 3]関係で結合したカルボン酸基を含有し、好ましくはイオウ原子により高分子部分（これは好ましくは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドモノマー単位から得られる）に結合している。分散剤は正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の水性分散体の粘度を低下させることができ、かつ得られる分散体がゲルまたは降伏応力物質を生成する傾向を低下させることができる。分散剤は、製造操作で得られる組成物の加工を促進し、これは例えば、コーティング材料、セラミック、塗料、耐火材、充填剤、またはインクジェット記録紙もしくはフィルムの成分として使



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の水性組成物用の分散剤であって、高分子親水性部分に連結された固着部分を有する化合物を含み、前記固着部分が少なくとも 1 つの酸基および / またはヒドロキシ基を含有し、かつ全体としては酸性もしくは中性を有し、前記高分子部分が固着基より粒子表面に対して低い親和性を有する分散剤。

【請求項 2】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の水性組成物用の分散剤であって、高分子親水性部分に連結された固着部分を有する化合物を含み、前記固着部分が少なくとも 1 つの酸基および / またはヒドロキシ基を含有し、前記高分子部分が固着基より粒子表面に対して低い親和性を有する分散剤。

10

【請求項 3】

各酸基が、カルボン酸、スルホン酸、またはリン酸から独立に選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の分散剤。

【請求項 4】

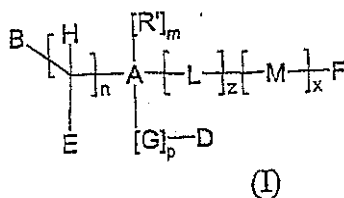
高分子親水性部分が、ポリアクリルアミド、ポリ - N , N - ジ - メチルアクリルアミド、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - ヒドロキシ - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、ポリメタクリルアミド、ポリ - N - メチルアクリルアミド、およびポリ - N - メチル - メタクリルアミド、またはこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の分散剤であって、前記化合物が式 (I) :

【化 1】



30

(式中、

A は、炭素または窒素であり、

R ' は、水素または未置換のもしくは置換されたアルキル、アリールまたは複素環基であり、A が炭素である場合には、m は 1 であり、A が窒素である場合には、m は 0 であり ;

B は、酸基もしくはそのエステルもしくはアミド、またはヒドロキシ基であり ;

各 E は、独立に水素、未置換のもしくは置換されたアミノ基、または酸基もしくはそのエステルもしくはアミドであり、n は 0 であるかまたは 1 ~ 10 の整数であり ;

40

D は、水素原子、未置換のもしくは置換されたアミノ基、酸基もしくはそのエステルもしくはアミド、未置換のもしくは置換されたアルキル基、または 1 個または 2 個以上の酸基もしくはそのエステルもしくはアミドで置換されたアルキル基であり ;

G は、カルボニル基または未置換のもしくは置換されたアルキレン、アミンアルキレンまたはオキシアルキレン基であり、p は 0 または 1 であり ;

L は連結基であり、z は 0 または 1 であり ;

D と L または D、G と L は A と一緒になって未置換のまたは置換された 5、6 または 7 員環を形成し、これは、窒素、酸素およびイオウから選択される 1 個または 2 個以上のさらなるヘテロ原子を含有していてもよく ;

50

各 M は、モノマー単位であり、これは同じかまたは異なっていてよく、未置換のもしくは置換されたアクリルアミドまたはメタクリルアミドを含み、 x は 5 ~ 200 であり；そして

F は水素または置換基であり；

ただし、(a) 酸基の数はアミノ基の数と同じであるかまたはこれより多く、(b) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基または酸基が存在する) により表されることを特徴とする分散剤。

【請求項 6】

A が炭素であり、R' が水素またはメチル基であることを特徴とする、請求項 5 に記載の分散剤。

10

【請求項 7】

B、E、D もしくは G としてのまたは B、E、D もしくは G の一部を形成する酸基がカルボン酸、スルホン酸、またはリン酸から独立に選択されることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の分散剤。

【請求項 8】

B がスルホン酸基またはカルボン酸基またはヒドロキシ基であることを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

【請求項 9】

D と各 E が独立に水素またはカルボン酸基であることを特徴とする、請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

20

【請求項 10】

z が 1 であり、L がイオウであることを特徴とする、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

【請求項 11】

F が水素であることを特徴とする、請求項 5 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

【請求項 12】

モノマー単位の数 が 10 ~ 50 であることを特徴とする、請求項 5 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

【請求項 13】

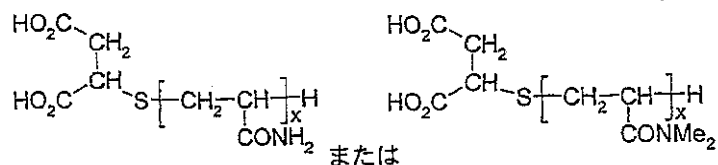
モノマー単位がアクリルアミドもしくは N, N - ジメチルアクリルアミドまたはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 5 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の分散剤。

30

【請求項 14】

以下の構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の分散剤：

【化 2】



40

ここで x は 10 ~ 50 である。

【請求項 15】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子を含有するコーティング組成物であって、1 種または 2 種以上の請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項で定義した分散剤を水性分散媒とともに含むことを特徴とする組成物。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の組成物であって、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子が、その等電点より低い pH で、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、窒化物、セラミ

50

ック、金属、およびラテックスから選択されることを特徴とする組成物。

【請求項 17】

固体粒子が $pH\ 5.8$ より高い等電点を有することを特徴とする、請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

金属酸化物が、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 HgO 、 MgO 、 NiO 、 PuO_2 、 TiO_2 、 UO_2 、 ZnO 、および ZrO_2 から選択されることを特徴とする、請求項 16 および 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 19】

金属水酸化物が、 $Al(OH)_3$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Mn(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、および $Ni(OH)_2$ から選択されることを特徴とする、請求項 16 および 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 20】

金属が Ni 、 Al 、 Cu 、 Zn 、 Co および Cr から選択されることを特徴とする、請求項 16 および 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 21】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子が、 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズを有することを特徴とする、請求項 15 ～ 20 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 22】

前記組成物中の正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の含量が、約 $0.2 \sim 約 0.5$ の固体容量分率であることを特徴とする、請求項 15 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 23】

分散剤の含量が、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子に対して w/w 比で $7:1000 \sim 16:1000$ であることを特徴とする、請求項 15 ～ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 24】

前記組成物中に結合剤も存在することを特徴とする、請求項 15 ～ 23 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 25】

基材をコーティングする方法であって：

(a) 正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の組成物を用意する工程；

(b) 前記組成物に、水性分散媒および任意選択的に結合剤とともに、1 種または 2 種以上の請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項で定義した分散剤を組合せて、コーティング組成物を形成する工程；

(c) 前記コーティング組成物を基材に適用して、その上にコーティングを形成させる工程；および

(d) 得られたコーティングを乾燥させる工程、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 26】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の分散体の粘度を低下させ、および／またはそのゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を低下させる方法であって、前記分散体に、水性分散媒および任意選択的に結合剤とともに、1 種または 2 種以上の請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項で定義した分散剤を添加することを特徴とする方法。

【請求項 27】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の分散体の粘度を低下させ、および／またはそのゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を低下させるための分散体の使用であって、前記分散体は水性分散媒および任意選択的に結合剤とともに、1 種または 2 種以上の請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項で定義した分散剤を含むことを特徴とする使用。

【請求項 28】

10

20

30

40

50

満足できる光沢と多孔性を維持しながら、広範囲の剪断応力にわたって安定性を提供するのためのインクジェット記録要素の調製のための、請求項 27 に記載の分散体の使用。

【請求項 29】

少なくとも 1 つの画像受理層をその上に有する支持体を含むインクジェット記録要素であって、請求項 15 ~ 24 のいずれか 1 項で定義したコーティング組成物を含有することを特徴とするインクジェット記録要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、同時係属英国特許出願第 0428260.4 号に関連する。

10

【0002】

本発明は、水性固体分散体またはそれから得られる組成物用、特に正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の分散体用の分散剤に関する。この分散剤は、特に高剪断応力の期間後に、粘度を低下させることができ、および/またはゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を低下させることができる。固体粒子分散体は、例えばコーティング材料、インクジェット記録紙もしくはフィルム、化学的 - 機械的研磨/研削材、セラミック、セメント、塗料、触媒系、耐火材、表面摩擦調製物 (surface-frictionising formulation)、または充填剤、またはナノ粒子物質を取り込んだ任意の製品の成分として使用できる。

【背景技術】

20

【0003】

水性固体分散体を含む製造調製物は、しばしば 1 つまたはそれ以上の以下の理由により高固体濃度で加工されることが必要である：輸送コスト/効率を改善するため、レイダウン (lay down) を高めるため、または乾燥負荷量を減少させるため (水の除去は無駄が多く費用がかかるため)。調製物は、低剪断速度から高剪断速度までの広範囲の剪断応力にわたって安定であることも必要である。混合後、粒子の水性分散体、特に高濃度の固体を含有するものは、剪断応力が緩和されると「降伏応力物質 (yield stress material)」を生成しやすく、剪断の減少とともに粘度は劇的に上昇し、例えば低剪断の領域にゲルが沈着することがある。低剪断での分散体の高い粘度は分散性と流動性に影響を与え、系を攪拌、吸入排出、輸送、被覆、または流し込みすることが困難になる。さらに低流動性の領域でゲルまたは降伏応力物質を生成する傾向は、ゲル化がしばしば不可逆的であり、従って系が流れることに依存する製造プロセスでは全く許容できないため、大きな問題である。

30

【0004】

アルミナの水性分散体に無機、有機またはポリマー形態の酸を加えることは当該分野で公知である。すなわち米国特許第 3,935,023 号には、アルミナの安定な分散体を形成するために塩酸を使用することが記載されており、一方 EP-A-0736491 号には、小さな非ポリマー分子に関してカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物、またはホルムアミドもしくはアセトアミドよりなる群から選択される化合物に基づくアルミナゾル用の粘度降下剤の使用が教示されている。米国特許出願第 2002/0027304 号には、アルミナ系の粘度調整剤として酢酸、クエン酸、またはポリアクリレートの使用が開示されている。

40

【0005】

DE19703582 号には、酸化亜鉛および二酸化チタンペーストの水性顔料分散体の粘度を低下させるためのカルボン酸と塩の使用が記載されている。WO9715382 号には、コーティングや化粧品で使用される無水マレイン酸を含有する加水分解ポリマーを使用して、金属酸化物を水性媒体に分散することができることが開示されており、BE9903772 号と米国特許第 4,687,789 号には、レオロジー的安定性を与えるための酸化亜鉛もしくは二酸化チタン分散体の安定化のための、アクリル酸/イタコン酸/メタクリル酸共重合体が記載されている。

50

【0006】

EP-A-0697998号には、コロイドサイズの酸化亜鉛物質を得るための酸化亜鉛とポリアクリル酸分散剤との組合せが教示されている。WO2003/037984号には、酸化亜鉛と酸化亜鉛/二酸化チタンスラリーとを分散させるための無機顔料分散剤として使用される水溶性多価電解質/多価酸共重合体が記載されている。EP-A-1207143号には、ペンダント誘導体化アミド、エステル、またはエーテル官能基を有する水溶性ポリマーを使用して、水性媒体にセラミック材料を分散させ結合させるための方法が開示されている。

【0007】

米国特許第4,548,733号には、二酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化鉄、コバルト改質酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、二酸化クロム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、塩基性炭酸鉛白、塩基性硫酸鉛白、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、雲母および粘土などの粒状物質の水性スラリーの粘度を低下させる方法が開示されている。

10

【0008】

WO2004/000916号には、共重合体/環状リン酸塩分散剤を使用して水性媒体中のナノ粒子の安定な分散剤を調製する方法が記載されており、ペーマイト型のアルミナを凝集させるためのアクリルアミドポリマーの使用が米国特許第3,117,944号に開示されている。

【0009】

同時係属英国特許出願第0428260.4号には、特に、その剪断応力歴に依存する変わったレオロジー性を有するペーマイト型のアルミナの粘度および/またはそのゲル化傾向を低下させるための分散剤の具体的な使用が開示されている。

20

【0010】

分散安定剤としての酸の使用をさらに教示する多くの刊行物があり、例えば「セラミック開発：スウェーデンセラミック研究所のプログラム研究1993~1996(Ceramic Development: Programme Research at the Swedish Ceramic Institute 1993-1996)」およびJournal of Ceramic Processing Research, 3(2002)10-14、C. Pagnouxによる「凝固処理のための懸濁系(Suspension Systems for Coagulation Processing)」があり、これには、低分子量スルホン酸(TIRON)とポリアクリル酸(DISPEX N40)の使用が開示されている。

30

【0011】

P. C. Hidberらは、Journal of the European Ceramic Society, 17(1997)239-249「静電的に安定化された水性アルミナ懸濁物の性質に及ぼす分散剤構造の影響(Influence of the Dispersent Structure on Properties of Electrostatically Stabilized Aqueous Alumina Suspensions)」に、ヒドロキシ-およびカルボン酸-置換ベンゼン環に基づく分散剤を記載した。A. U. Khanら、J. Mater. Chem., 12(2002)1743-1747「セラミック分散剤と結合剤の存在下でのコロイド相互作用の強度(The Strength of Colloidal Interactions in the Presence of Ceramic Dispersants and Binders)」は、アルミナ分散体の分散剤としてのオーリントリカルボン酸のアンモニウム塩(ALUMINON)の使用を考察している。

40

【0012】

耐火目的のゼロセメント高アルミナキャストブルを製造するためのアルミナの分散剤としてのクエン酸、没食子酸、および2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸の使用が、A. R. Studartら、Journal of the European

50

Ceramic Society, 23 (2003) 997-1004、「高アルミナゼロセメントキャストブルのための分散剤の選択 (Selection of Dispersants for High-Alumina Zero-Cement Refractory Castables)」に記載されている。P. C. Hidberらは、J. Am. Chem. Soc., 79 [7] (1996) 1857-67「クエン酸-水性アルミナ懸濁液用の分散剤 (Citric Acid-Adispersant for Aqueous Alumina Suspensions)」において、-アルミナ表面のクエン酸の高親和性の科学を考察している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0013】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子、特に高固体濃度の水性分散体用の分散剤であって、固体の濃度上昇に伴う粘度上昇が小さく、および/または高剪断応力の期間後にゲルまたは降伏応力物質を生成する傾向が低く、従って生じる組成物の取り扱いや加工を促進する分散剤に対するニーズがある。上記先行技術に記載されているように正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の分散体の粘度を低下させるのに酸や他の系を使用することができるが、特に混合の高剪断応力後に剪断応力が低下する時に、これを達成する能力はかなり限定される。さらに、混合の高剪断応力から系が緩和される時、特に系がゲル化する傾向を示す時、先行技術の物質は、このような系が降伏応力物質を生成することを防止するのにあまり有効ではない。上記で定義したレオロジー的問題は、生じる組成物を管理可能で加工可能に維持したい場合に、分散調製物中に充填できる固体の濃度を限定する。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

従って、本発明は、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の水性分散体用の分散剤であって、高分子親水性部分に連結された固着部分 (anchoring moiety) を有する化合物を含み、固着部分が少なくとも1つの酸基および/またはヒドロキシル基を含有し、かつ全体としては酸性もしくは中性であり、高分子部分が固着基より粒子表面に対して低い親和性を有することを特徴とする分散剤を提供する。

30

【0015】

別の態様において、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子を含有するコーティング組成物であって、水性分散媒および任意選択的に結合剤とともに、上記で定義した1種または2種以上の分散剤を含むことを特徴とする組成物が提供される。

【0016】

さらに別の態様において、基材をコーティングする方法であって：

- (a) 正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の組成物を用意する工程；
 - (b) 前記組成物に、水性分散媒および任意選択的に結合剤とともに、上記で定義した1種または2種以上の分散剤を組合せて、コーティング組成物を形成する工程；
 - (c) コーティング組成物を基材に適用して、その上にコーティングを形成させる工程；および
 - (d) 得られたコーティングを乾燥させる工程、
- を含む方法が提供される。

40

【0017】

さらなる態様において、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の分散体の粘度を低下させおよび/またはゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を低下させる方法であって、当該分散体に、水性分散媒および任意選択の結合剤とともに、上記で定義した1種または2種以上の分散剤を添加することを含む方法が提供される。

【0018】

さらなる態様において、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の分散体の粘度を低下させおよび/またはゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を低下させるための

50

、および特に、満足できる光沢と多孔性を維持しながら、広範囲の剪断応力にわたって安定性を提供するための、インクジェット記録要素の製造のための分散体の使用であって、当該分散体が水性分散媒および任意選択の結合剤とともに、上記で定義した１種または２種以上の分散剤を含む分散体の使用が提供される。

【００１９】

さらなる態様において、少なくとも１つの画像受理層をその上に有する支持体を含むインクジェット記録要素であって、該インクジェット記録要素は上記で定義したコーティング組成物を含有することを特徴とするインクジェット記録要素が提供される。

【発明の効果】

【００２０】

本発明は、分散体が、混合中に遭遇する高剪断応力後に剪断応力が徐々に緩和された時、粘度および／またはそれに関連する降伏応力問題を大幅に低下させる、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子の水性分散体のための効率的な分散剤を提供する。すなわちこの分散剤は、改良された分散性と流動性のために、たとえ高固体濃度でも、攪拌、吸入排出、輸送、コーティングまたは流し込みなどの、得られる組成物の取り扱いを容易にする。この分散剤はまた、より高濃度の固体粒子の使用と降伏応力の制御とを可能にし、一部の降伏応力は、沈殿の防止または減少を促進するのにしばしば有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子（特に高固体濃度で）の水性分散体および得られる組成物は、混合の高剪断条件の後に剪断応力が緩和される時、ますます高粘度を示す傾向がある。最終的に剪断応力の減少に伴う粘度の上昇速度は非常に高くなり、系は降伏応力物質となり、例えば流れずにゲルになりやすい。

【００２２】

本明細書において使用する場合に「降伏応力」は、それ以下ではプラスチックまたは粘弾性物質が固体のように挙動する（すなわち、流れない）臨界剪断応力値であると定義される。本明細書において使用する場合に、用語「降伏応力物質」は、「降伏応力」を示す物質として定義される。多くの場合にこれはゲルであるが、この用語はこれに限定されるものではなく、例えば別の固体形態、例えばペーストまたは「ケーキ」などでもよい。

【００２３】

いったん降伏応力を超えるとプラスチック物質は降伏するが、粘弾性物質は液体のように流れる。この問題は、このような分散体を利用するいかなる製造プロセスにおいても容易に現れる。

【００２４】

従って、本発明の目的は、これらの問題を減少させ、そしてそれにより先行技術に記載の他の分散剤材料の使用と比較して、製造プロセスにおいて対応する分散体の有用性を高める水溶性分散剤を提供することである。

【００２５】

本発明は、分散剤の存在しない系または他の一般的な分散剤が存在する系と比較して、分散体に加えた時、分散体の固有粘度（*intrinsic viscosity*）を低下させおよび／またはゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を低下させる分散剤を提供することにより、これを達成する。

【００２６】

本発明の分散剤の有効性のために、本発明は、分散剤が無いかまたは先行技術の分散剤の有る分散体と比較して、固有粘度を上昇させずにおよび／またはゲルもしくは降伏応力物質を生成する傾向を増加させることなく、水性分散体中の固体の濃度を増加させる方法を提供する。さらに本発明は、固体配合量が先行技術の分散剤を使用して達成されるよりも高いように、添加される分散剤と添加される固体の量を制御することにより、水性分散体中のゲルの降伏応力を制御する方法を提供する。従って、本発明は、系内で発生した改良された分散性と流動性のために、製造プロセス中のかかる分散体の流体処理および一般

10

20

30

40

50

的流体管理を容易にする。

【0027】

図1は、剪断応力が高剪断応力から緩和される時に、分散剤の不在下で酸化亜鉛微粉末の分散体中で起きる粘度の上昇と、その後の、ゲル化点（対数 - 対数スケール）、すなわち系がゲル化性の降伏応力物質になる時に関連する粘度の急激な（ほとんど垂直な）上昇を示す。以下でより詳しく述べるように、剪断応力は20～30分間の時間をかけて低もしくは中剪断応力から高剪断応力まで漸進的に着実に上昇して、完全な混合を示し、高剪断応力点に到達後は、剪断応力は徐々に確実に制御された様式で減少した。

【0028】

異なる分散剤の相対的効率を区別できる可能性のある、粘度のこの急激な上昇が引き起こす剪断応力のおよその値を示すパラメータを選択した。データの急激な上昇部分に絶えず位置する1000 Pa・sの粘度における剪断応力を選択し、この剪断応力を本明細書において「降伏応力値」と定義した。

10

【0029】

すなわち本発明の分散剤の主要な目的は、既知の分散剤材料より有効に低剪断応力での分散体の降伏応力値を排除するかまたは低下させることであつた。降伏応力条件の排除は、剪断応力が低下しても粘度は急激に上昇せず、粘度が決して1000 Pa・sに達しないことを意味する。その代わり、これは、剪断応力の低下とともに横ばいになりやすく、系が低剪断粘度の限界値を有する（流体分散体に典型的な挙動）ことを示唆する。

20

【0030】

本発明に有用な正に帯電しているかまたは正に帯電することができる固体粒子系の例には：金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、窒化物、セラミック、および金属、並びに正に帯電しているかまたは帯電可能なラテックスがあり、これらのすべてはその等電点（IEP）より低いpHを有する。本発明は、二酸化炭素を飽和させた水のpHより高いIEP（すなわちpH > 5.8）を有する無機固体粒子に特に適しているが、適当な酸の添加によりそのIEPより下に系のpHを下げるができるため、この条件には限定されない。ただし、この系と関連する生成物またはプロセスは酸の存在を許容できるものとする。IEPはまた、特異的な吸着により溶液中の異なるイオン型を使用して有利に操作することもできる。

30

【0031】

5.8を超えるIEP pHを有する金属酸化物の例は、例えばAl₂O₃、CeO₂、Co₃O₄、Cr₂O₃、CuO、Eu₂O₃、Fe₂O₃、HgO、MgO、NiO、PuO₂、TiO₂、UO₂、ZnO、およびZrO₂である。5.8を超えるIEP pHを有する金属水酸化物の例は、Al(OH)₃、Cu(OH)₂、Fe(OH)₃、Mn(OH)₂、Mg(OH)₂およびNi(OH)₂である。5.8を超えるIEP pHを有する炭酸塩の例はCaCO₃であり、5.8を超えるIEP pHを有する窒化物の例はSi₃N₄である。5.8を超えるIEP pHを有する金属は、例えばNi、Al、Cu、Zn、CoおよびCrであり、5.8を超えるIEP pHを有するセラミックの例は、Y-TZP、12Ce-TZP、およびY-TZP/12Ce-TZPである（Journal of Materials Science, 2002, 37, 1661-1665）。

40

【0032】

本発明に有用な分散剤は、高分子親水性部分に連結された固着部分を有する化合物であつて、固着部分が少なくとも1つの酸基および/またはヒドロキシル基を含有し、かつ全体として酸性もしくは中性であり、高分子部分が固着基より粒子表面に対して低い親和性を有する化合物を含む。

【0033】

酸基は、好ましくはカルボン酸、スルホン酸、またはリン酸から選択され、好ましくはスルホン酸、さらに好ましくはカルボン酸基である。高分子親水性部分は、好ましくはポリアクリルアミド、ポリ-N, N-ジ-メチルアクリルアミド、ポリ-2-アクリルアミ

50

ド - 2 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、ポリメタクリルアミド、ポリ - N - メチルアクリルアミド、またはポリ - N - メチルメタクリルアミド、またはこれらの混合物である。さらに好ましくは高分子部分は、ポリアクリルアミドまたはポリ - N , N - ジメチルアクリルアミドである。

【 0 0 3 4 】

高分子部分は疎水性モノマーを含有してもよいが、ただし、全体的性質は親水性であり、さらに、25%未満の疎水性基を含み、好ましくは12%未満の疎水性基を含むことを条件とする。

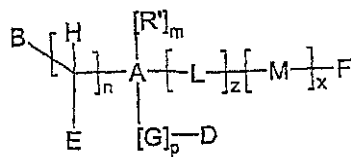
【 0 0 3 5 】

本発明の好適な実施態様において本発明の分散剤は、式 (I) :

10

【 0 0 3 6 】

【 化 1 】



(I)

20

【 0 0 3 7 】

(式中、

A は、炭素または窒素であり、

R ' は、水素または未置換のもしくは置換されたアルキル、アリールまたは複素環基であり、A が炭素である場合には、m は 1 であり、A が窒素である場合には、m は 0 であり；

B は、酸基もしくはそのエステルもしくはアミド、またはヒドロキシ基であり；

各 E は、独立に水素、未置換のもしくは置換されたアミノ基、または酸基もしくはそのエステルもしくはアミドであり、n は 0 であるかまたは 1 ~ 10 の整数であり；

30

D は、水素原子、未置換のもしくは置換されたアミノ基、酸基もしくはそのエステルもしくはアミド、未置換のもしくは置換されたアルキル基、または 1 個または 2 個以上の酸基もしくはそのエステルもしくはアミドで置換されたアルキル基であり；

G は、カルボニル基または未置換のもしくは置換されたアルキレン、アミノアルキレンまたはオキシアルキレン基であり、p は 0 または 1 であり；

L は連結基であり、z は 0 または 1 であり；

D と L または D、G と L は A と一緒になって未置換のまたは置換された 5 -、6 - または 7 - 員環を形成し、これは、窒素、酸素およびイオウから選択される 1 個または 2 個以上のさらなるヘテロ原子を含有していてもよく；

40

各 M は、モノマー単位であり、これは同じかまたは異なっていてよく、未置換のもしくは置換されたアクリルアミドまたはメタクリルアミドを含み、x は 5 ~ 200 であり；そして

F は水素または置換基である；

ただし、(a) 酸基の数はアミノ基の数と同じであるかまたはこれより多く、(b) 少なくとも 1 つのヒドロキシル基または酸基が存在する) により表される。

【 0 0 3 8 】

好ましくは A は炭素であり、R ' は水素またはメチル基である。B、E または D が酸基である場合、または 1 個または 2 個以上の酸基で置換された D もしくは G の場合、その酸は好ましくはカルボン酸、スルホン酸またはリン酸から選択され、好ましくはスルホン酸

50

、さらに好ましくはカルボン酸基である。

【0039】

Dは、好ましくは水素またはカルボン酸基であり、好ましくはpは0である。nは一般的に0または1であるが、nが2～10の整数である場合には、各Eは同じかまたは異なり、好ましくは水素またはカルボン酸基である。Bはヒドロキシ基でもよいが、好ましくはスルホン酸基、さらに好ましくはカルボン酸基である。G中のアルキレン基は、酸基、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基またはリン酸基を含有してもよい。より好ましい固着基は、[1, 1]、[1, 2]、または[1, 3]関係で結合した少なくとも2つの酸基、好ましくはカルボン酸基を含有してもよい。

【0040】

Lは、存在する場合、好ましくは $z = 1$ であるイオウ原子である。しかし、Lは、約20個以下の原子からなる鎖でもよく、これは、例えば1個または2個以上の未置換のもしくは置換されたアルキレン、エステル、チオエステル、アミド、チオアミド、ケトン、チオケトン、エーテルまたはチオエーテル基を含有してもよく、Lは、例えばポリアルキレンチオ基 $[-(CH_2)_q-S]$ 基(ここでqは1～20の整数、特に9である)、 $-CH_2COCH_2S$ 基または $-CONH-(CH_2)_rS$ 基(ここでrは1～5である)でもよい。代わりに、zは0で、連結基が存在しなくてもよい。

【0041】

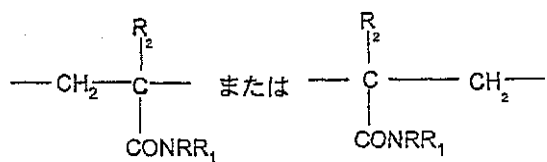
モノマー単位の数(x)は好ましくは10～100、さらに好ましくは10～50である。特にアクリルアミドの場合、25～35の単位数が特に有用であることがわかった。最も好適な範囲内では、ポリマー長さの増加とともに粘度が低下することが特に有効であるようである。好ましくはポリマーは、ポリアクリルアミド、ポリ-N, N-ジメチルアクリルアミド、ポリ-2-アクリルアミド-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、ポリメタクリルアミド、ポリ-N-メチルアクリルアミド、またはポリ-N-メチルメタクリルアミド、またはこれらの混合物である。さらに好ましくは、ポリマーは、ポリアクリルアミドまたはポリ-N, N-ジメチルアクリルアミドである。

【0042】

すなわち、Mは以下の構造のいずれかを有するが、Fへの結合点は右側である：

【0043】

【化2】



【0044】

ここで、R、 R_1 および R_2 は、独立に、水素、または未置換のもしくは置換された炭素原子数1～3の低級アルキル基であるか、または R_1 は $C(CH_2OH)_3$ 基でもよい。R、 R_1 および R_2 がそれぞれHである場合には、Mは未置換アクリルアミド基であり、これが好ましい。しかし、Rと R_1 がそれぞれ独立にメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、またはt-ブチル(または R_1 が $C(CH_2OH)_3$ 基)の場合には、 R_2 は、通常、水素またはメチル基である。

【0045】

Fは一般的に水素であるが、分子の水溶性に大きな影響を与えないことが当業者に公知の末端置換基でもよい。例えばFは、ハロゲン原子、未置換もしくは置換アルキル基、チオール、中性チオエーテル、エーテル、エステル、またはアルキルスルホンもしくはアリールスルホン基でもよい。

【 0 0 4 6 】

固着部分化学種と高分子部分化学種の組合せは、本発明の物質が極めて有効な分散剤として機能するのに必須である。以後例示されるように、本発明の材料のうちの1つを、単離された2つの成分部分（例えば、ポリアクリルアミドおよびメルカプトコハク酸）と比較すると、これらの成分部分は本発明の定義と範囲内で適当な分散剤として機能することができない。実際に、先行技術は米国特許第3,117,944号において、ポリアクリルアミドポリマーはアルミナを凝集させるのに実際には適してはならず、これは本発明の材料の機能と反対であることを教示している。

【 0 0 4 7 】

さらに本発明で定義される固着部分の化学構造は、極めて有効な分散剤として本発明の物質の機能に重要となり得る。前記したように固着部分は、1つもしくは少ない数のヒドロキシもしくは酸性基またはこれらの2つの組合せ、および好ましくは1つの、または特に2つのカルボン酸基を含有する。しかし固着部分中に過剰のアミノ基が存在しない限り、酸基と組合せて固着基中にアミノ基が存在してもよい。

10

【 0 0 4 8 】

本明細書に記載の親水性高分子部分の化学構造も、本発明の物質が水性媒体中で極めて有効な分散剤として機能するのに重要である。前記したように高分子部分は、全体としての性質が親水性のままなら、疎水性モノマーを含有してもよい。固体粒子の表面に対する親水性ポリマーの親和性は、固着部分の親和性より小さいものでなければならず、そうでない場合は、ポリマーが固体粒子の表面に吸着し、このため粒子どうしを結合させ、これは粒子の凝集を引き起こす可能性がある。

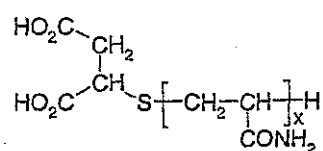
20

【 0 0 4 9 】

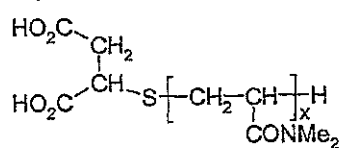
式(I)に関する構造を以下に例示するが、これらは特に限定されない（これらを一般に重合度 \times （前記で定義した）で示される）：

【 0 0 5 0 】

【化 3】

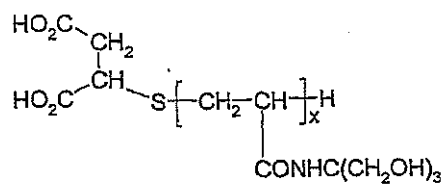


I-1

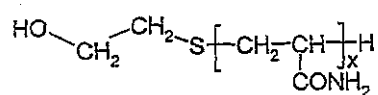


I-2

10

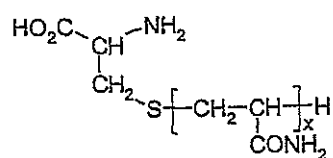


I-3

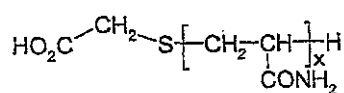


I-4

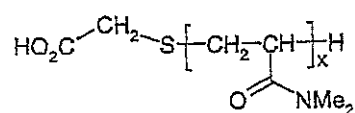
20



I-5

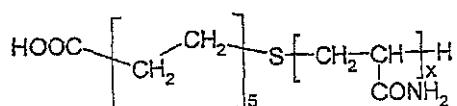


I-6



I-7

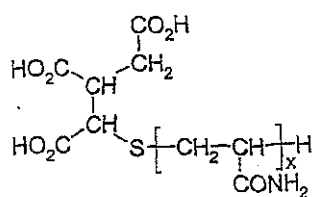
30



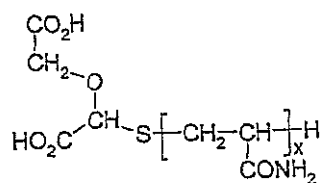
I-8

【 0 0 5 1 】

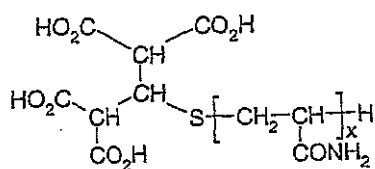
【化 4】



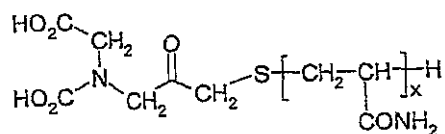
I-9



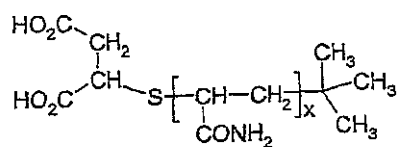
I-10



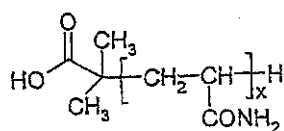
I-11



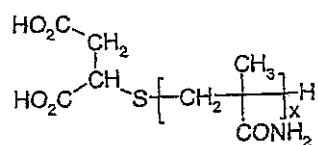
I-12



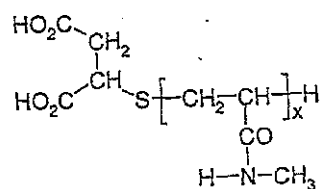
I-13



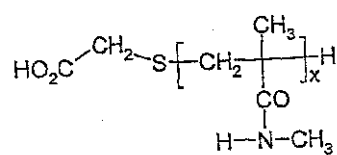
I-14



I-15



I-16



I-17

10

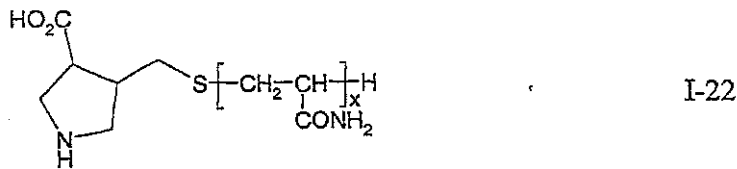
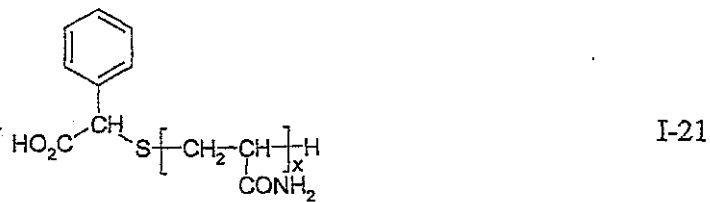
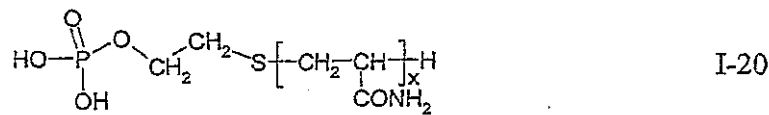
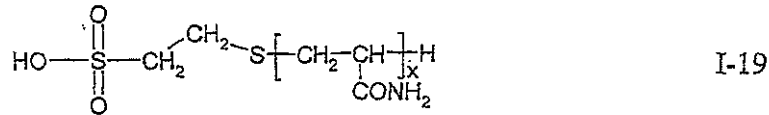
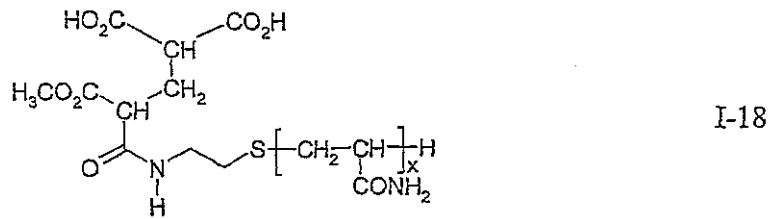
20

30

40

【 0 0 5 2 】

【化5】



10

20

30

【0053】

上記の系のいくつかのより具体的な構造（すなわち、平均重合度が定義される）を以下の例に示す：

【0054】

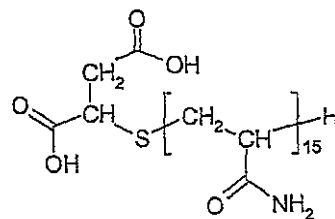
【化6】

分散剤

平均構造
(最も近い整数で示す)

$M_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
(M_w/M_n)

I-1a



1210

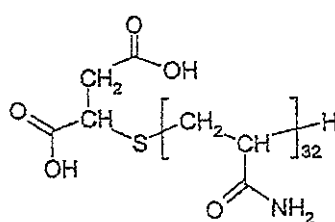
(1.11)

40

【0055】

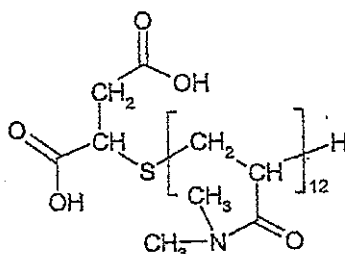
【化 7】

I-1b



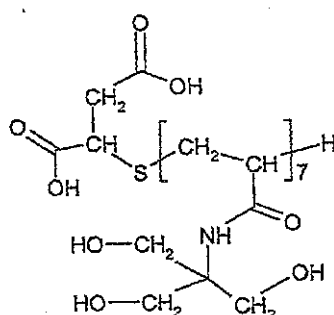
2520

I-2a

1300
(2.48)

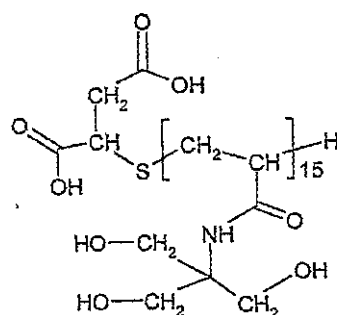
10

I-3a

1400
(不明)

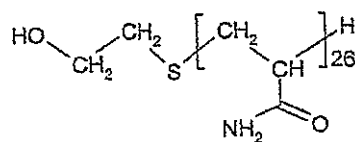
20

I-3b

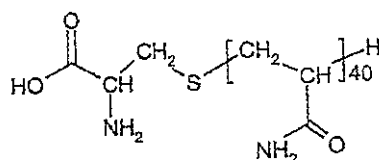
2778
(不明)

30

I-4a

1950
(1.84)

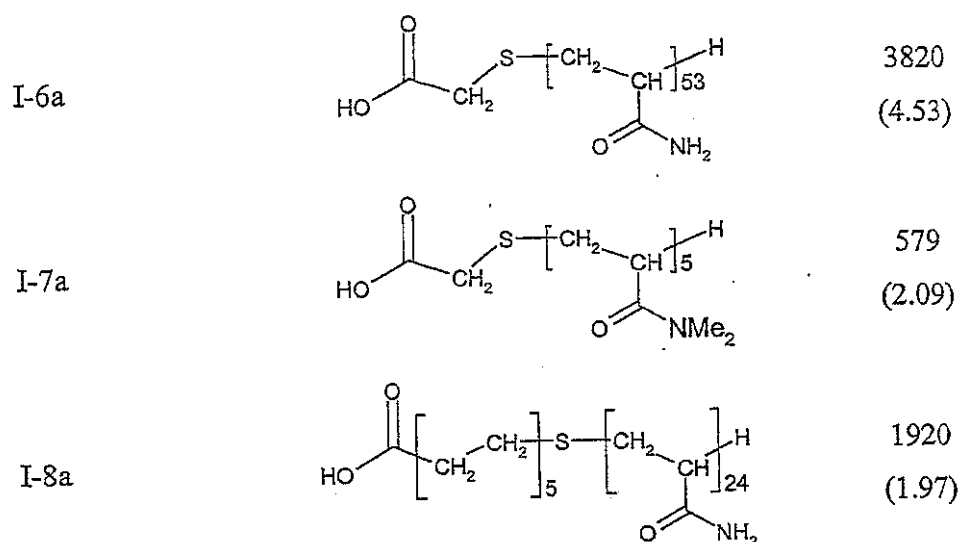
I-5a

2990
(2.05)

40

【 0 0 5 6 】

【化 8】



10

20

【0057】

一般的に、本発明に関する固体粒子は、粒子サイズが1nm～100μm、好ましくは5nm～10μm、さらに好ましくは10nm～3μm、最も好ましくは50nm～1μmの範囲である。

【0058】

本組成物は、正に帯電しているかまたは帯電可能な固体粒子と水性分散媒を、本発明の1種または2種以上の分散剤、および任意選択の水溶性結合剤、および/またはpH調節剤とともに含む。本明細書において使用する場合に、用語「分散体」は、さらに詳しくは固体粒子、水性分散媒、および分散剤を示すのに一般的に使用され、一方、用語「組成物」は、一般的に、成分（これは、例えば分散体を実際の使用に適したものにするのに必要である）が添加された分散体を示すのに使用される。本発明において組成物は、機械的混合装置、例えば攪拌器、ホモジナイザー、粉碎装置、または高圧分散器を使用して調製される。

30

【0059】

1種（または2種以上の）水溶性結合剤が存在する場合、これはこの目的に適した当業者に公知のいかなる結合剤であってもよい。すなわち、これは、ポリマー、例えばデンプンおよびその改質生成物、ポリビニルアルコールおよびその改質生成物（例えば、アセチルアセチル化ポリビニルアルコール）、酢酸ポリビニル、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール（その誘導体を含む）、およびタンパク質由来ポリマー（例えばゼラチンおよびその誘導体）でもよい。特に好適なものは、加水分解度86～89%を有するポリビニルアルコール、例えばゴーセノール（Gohsenol）（登録商標）GH-17、ゴーセノール（Gohsenol）（登録商標）GH-20、およびゴーセノール（Gohsenol）（登録商標）GH-23（日本合成、日本、から得られる）である。これはまた、ラテックスポリマー、例えばスチレンアクリリクラテックスまたはスチレンブタジエンラテックスでもよい。結合剤の量は用途毎に変化するが、これは一般に固体粒子に対して0～40%w/w、さらに好ましくは0～20%w/w、最も好ましくは0～10%w/wの量で存在する。

40

【0060】

pH調節剤は任意の適当な有機または無機酸（1価または多価酸）でもよいが、好まし

50

くは塩酸または硝酸のような強酸であり、これらは、高剪断応力条件後の粘度低下効率を上昇させることもできる。

【0061】

任意選択的に、組成物は、例えば充填剤または可塑剤、着色剤（顔料または染料）、凍結防止剤、硬化剤、加速剤、抗酸化剤、殺菌剤、静電防止剤、UV吸収剤、UV光安定剤、および大気ガスもしくは汚染物質の悪影響を制限する物質を含む。これらは組成物中に取り込まれて、例えば添加剤を水溶液または分散体中に可溶化または分散させて、添加剤の生じる溶液または分散体を固体粒子の最初の水性分散体と混合することにより、より複雑な組成物を生成する。

【0062】

本発明の分散体中の固体粒子の含量は、約0.02～0.8、好ましくは約0.1～約0.6、さらに好ましくは約0.2～約0.5の固体容量分率（volume fraction of solids）の範囲である。質量%含量は、分散される固体の密度により変化するが、一般に、分散体が発明の分散剤で十分に分散され、最終分散体はその分散性と流動性のために処理可能であり管理可能であるように、そのレベルが選択される。

【0063】

分散体中の分散剤含量は典型的には、粒状固体に対してw/w比で1:1000～60:1000、好ましくは粒状固体に対してw/w比で2:1000～50:1000、さらに好ましくは粒状固体に対してw/w比で3:1000～45:1000、および最も好ましくは粒状固体に対してw/w比で7:1000～16:1000の範囲で使用される。しかし分散剤は粒子表面で作用することが当業者に公知であるため、これはまた、表面積の増加のために粒子サイズがさらに小さくなると、より高濃度の分散剤が必要であることも当業者によく理解されるであろう。

【0064】

本発明の分散体の具体的な利点は、高剪断応力を受けた後の改良された分散性と流動性の観点から、コーティング材料の成分としてその使用である。

【0065】

本発明の分散剤を使用するコーティング組成物は、前計量または後計量コーティング法により基板表面の片側または両側に適用される。これらの方法には、ディップコーティング、巻線ロッドコーティング、みぞロッドコーティング、平滑ロッドコーティング、エアナイフコーティング、ベントまたは斜端刃コーティング、グラビアコーティング、正転ロールコーティング、リバースロールコーティング、マルチロールコーティング、スライドコーティング、ビーズコーティング、押出コーティング、およびカーテンコーティングがある。公知のコーティング法および乾燥法は、Research Disclosure No. 308119（1989年12月公表、1007～1008頁）にさらに詳細に記載されている。コーティング組成物は、水から、水ベースの混合物から、または有機溶媒からコーティングすることができるが、水が好ましい。

【0066】

コーティング法の選択は、操作の経済性から決定されるが、これはまた処方の規格（例えば、コーティング固体、コーティング粘度、およびコーティング速度）を決定するであろう。基材への適用後、コーティング液は一般的に単純な蒸発（これは、対流加熱のような既知の方法により加速してもよい）により乾燥される。表面にきめを与えるために、さらなる処理（例えばカレンダー仕上）をしてもよい。

【0067】

基材は、使用目的により例えば織物、木、金属、またはプラスチックでもよい。好適な実施態様において本発明で使用する基材または支持体は、紙、樹脂コーティング紙、または透明な支持体である。これは厚さが約10～約500μm、好ましくは約50～約300μmである。所望であれば抗酸化剤、静電防止剤、可塑剤、および他の既知の添加剤を支持体に添加してもよい。

10

20

30

40

50

【0068】

上記組成物がインクジェット記録要素で使用されるなら、支持体はインクジェット受容体に通常使用されるもののいずれであってもよく、例えば樹脂コート紙、紙、ポリエステル、または微多孔材料、例えばピーピージー・インダストリーズ社（PPG Industries, Inc.）（ピッツバーグ、ペンシルバニア州）から商品名テスリン（TESLIN）（登録商標）で市販されているポリエチレンポリマー含有材料、チベック（TYVEK）（登録商標）合成紙（デュボン社（DuPont Corp.））、およびオッパライト（OPPalite）（登録商標）フィルム（モービルケミカル社（Mobil Chemical Co.））および米国特許第5,244,861号に列記されている他の複合フィルムでもよい。不透明支持体としては、普通紙、コート紙、合成紙、写真紙支持体、溶融押出しコート紙およびラミネート紙、例えば二軸延伸支持体ラミネートが挙げられる。二軸延伸支持体ラミネートは、米国特許第5,853,965号；5,866,282号；5,874,205号；5,888,643号；5,888,681号；5,888,683号、および5,888,714号に記載されている（これらの開示は引用により本明細書に援用する）。これらの二軸延伸支持体には、紙ベースおよび二軸延伸ポリオレフィンシート、典型的には紙ベースの片側または両側に積層されたポリプロピレンがある。透明支持体としては、ガラス、セルロース誘導体、例えばセルロースエステル、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース；ポリエステル、例えばポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、およびこれらの共重合体；ポリイミド；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリスチレン；ポリオレフィン、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン；ポリスルホン；ポリアクリレート；ポリエーテルイミド；およびこれらの混合物がある。上記した紙としては、高級紙、例えば写真紙から低級紙、例えば新聞紙までの広範囲の紙が挙げられる。

10

20

【0069】

本明細書で引用する特許や文献は、引用によりその全体を本明細書に援用する。

【0070】

本発明を以下の例を参照して説明されるが、これらは決して本発明を限定するものではない。

30

【実施例】

【0071】

分散剤の合成

分散剤は、本明細書の実施例と類似の方法、およびMakromolekulare Chemie、(1992)、193(9)、2505~2517頁に従って調製できる。

【0072】

例 A

化合物（I-1a）の合成

還流冷却器を取り付けた3Nフラスコ中で、メルカプトコハク酸（15.0g, 0.100mol）、アクリルアミド（50.00g, 0.700mol）、および2,2'-アゾピス（2-メチルプロピオニトリル）（1.1g）をメタノール（1000ml）中に懸濁させた。アルゴンをバブリングして混合物を20分間脱気し、次にアルゴン雰囲気下で還流させた。還流は合計72時間行ってモノマーの消費を完全にした。冷却により形成された固体の白色物質をメタノールで洗浄し、水に再溶解し、凍結乾燥して白色固形物を得た（34.3g, 52%）。分析値は所望の構造と一致した。

40

【0073】

例 B

化合物（I-2a）の合成

還流冷却器を取り付けた3Nフラスコ中でメルカプトコハク酸（1.51g, 0.01

50

0 mol)、N,N-ジメチルアクリルアミド(6.94 g, 0.700 mol)、および2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(0.10 g)をメタノール(150 ml)中に懸濁させた。アルゴンをバブリングして混合物を20分間脱気し、次にアルゴン雰囲気下で還流させた。還流は合計24時間行った。得られた溶液を減圧下で溶媒を留去して、淡黄色のガム状物質を得た(8.49 g, 100%)。分析値は所望の構造と一致した。

【0074】

比較例

本発明の分散剤の効力を、分散剤を含まない対照と先行技術のある範囲の代表的物質に対してその性能を比較することによりさらに試験した。上記比較に使用した化合物を以下に列記する：

10

【0075】

【化9】

分散剤	構造	M_n /g.mol ⁻¹	名称
C1		2000	ポリアクリル酸 (Aldrich)
C2		192.1	クエン酸
C3		150.2	メルカプトコハク酸 (Aldrich)
C4		1500	ポリアクリルアミド (N10)

20

30

【0076】

例 1

対照 1：分散剤を含まない酸化亜鉛水中分散体

5.49 gの酸化亜鉛(アルドリッチ(Aldrich)、カタログ番号20,533-2、粉末、<1 μm、ZnO 99.9%)を計量してガラスバイアルに入れ、12.85 gのミリポア精製水を加え、バイアルを密封し、得られた分散体を室温で密封容器中で攪拌した。w/w基準の最終組成は、ZnO 30%、水70%であった。次に試料を1時間以上放置し、次にレオロジー測定に備えて再度攪拌した。

40

【0077】

すべてのレオロジー測定は、20 でC2.3/26小試料セルを有するボーリン(Bohlin)(登録商標)CS50レオメーターを使用して行った。混合した分散体の3 mlの試料をピペットで小試料セルに入れ、次にセル中の剪断応力を0.04 Paの低剪断応力から20~300 Paの範囲の高剪断応力まで20~30分かけて徐々に上昇させて、完全な混合と安定した読み値が得られるようにした(対照1の分散体系で達成された高剪断応力の値は系の粘度に依存し、分散剤を含まない場合、300 Paという高い剪断

50

応力を達成できる)。

【0078】

いったん高剪断応力点に到達すると、一定の制御された様式で剪断応力を徐々に減少させ、適用した応力(0.04Paで60秒に設定)に反比例する遅延時間を使用してレオロジータを集めた。対照1の分散体系の粘度を、低下する剪断応力の関数として記録した：結果を図1に示す。

【0079】

図1に示されているように、対照1の分散体は高剪断応力で流体の特徴を示したが、剪断応力を降伏応力以下に低下させるとゲルになった。降伏応力挙動は、剪断応力の低下とともに起きた突然のほとんど垂直な急な粘度の上昇により引き起こされ、これはゲルの生成の直接の結果である。前記で定義したように対照1の系の「降伏応力値」は約45Paであり、これは比較的高い値であり、強いゲル化傾向を示している。

10

【0080】

例2～5においてw/w基準の最終組成は、関係する分散剤のZnO30%との希薄水溶液70%であった。

【0081】

例2

対照1：酸化亜鉛＋比較分散剤C1

水の代わりに比較分散剤C1の水溶液を使用した以外は、例1のようにZnOの水性分散体を調製した。分散剤を以下の最終濃度範囲(w/w)で試験した：0.10%、0.30%、0.51%、および1.0%で、分散剤対ZnOの濃度範囲は3：1000～33：1000である。これらの各系のレオロジータを例1に記載のように測定し、結果を図2に示す。ここで、曲線A、B、C、D、およびEは、それぞれ0%、0.10%、0.30%、0.51%、および1.0%分散剤濃度の結果である。

20

【0082】

図2は、C1が対照1の系(曲線A)に対して、試験したすべての濃度で降伏応力値を低下させたことを示す。しかし分散剤濃度に無関係にすべての系は、粘度対剪断応力の急激に上昇する曲線とともに降伏応力物質となった。従って、各系は剪断応力の低下とともにゲル化した。また最大効果について明らかに最適濃度が存在し、これは上記の場合0.3%分散剤であり、すなわち曲線Cであった。最適「降伏応力値」(1000Pa・s粘度について)を表1に示し、ここでC1は系の降伏応力値を対照1の系と比較して2桁以上の大きさを低下させたことがわかるが、その最適濃度でもC1は、図2に示すように基本の対照1の系がゲル化することを防ぐことができなかった。

30

【0083】

例3

対照1：酸化亜鉛＋比較分散剤C2

水の代わりに比較分散剤C2(クエン酸・フィッシャーサイエンティフィック(Fisher Scientific)分析試薬等級、コード：C/6200/53,99.96%)の水溶液を使用した以外は、例1のようにZnOの水性分散体を調製した。分散剤を以下の最終濃度範囲(w/w)で試験した：0.30%および1.0%で、分散剤対ZnOの濃度範囲は10：1000～33：1000であり、この系のレオロジータを測定した。対照1の「降伏応力値」低下の最も有効な結果は、0.3%濃度(表1)で得られたが、C2は、図3に示すように基本の対照1の系がゲル化することを防ぐことができなかった。

40

【0084】

例4

対照1：酸化亜鉛＋比較分散剤C3

本例の目的は、化学的に分離(その高分子部分から)して使用された場合に、本発明の好適な固着部分の化学構造が系に与える影響を調べることであった。

【0085】

50

水の代わりに比較分散剤 C 3 (メルカプトコハク酸、97%) の水溶液を使用した以外は、例 1 のように ZnO の水性分散体を調製した。ここで C 3 は本発明の分散剤の好適な固着部分を示す。

【0086】

C 3 を以下の最終濃度範囲 (w/w) で試験した：0.10%、0.29%、および 0.5% で、分散剤対 ZnO の濃度範囲は 3:1000 ~ 17:1000 である。すべての 3 つの濃度は対照 1 の系の「降伏応力値」を 0.7 ~ 0.9 桁低下させ、最適濃度は 0.5% であった (表 1)。すなわち、本発明の分散剤の好適な固着部分である C 3 は、対照 1 の系の「降伏応力値」を低下させるのに限定された能力を有したが、図 4 に示すように対照 1 の組成物がゲル化することを防ぐことができなかった。従って本発明の好適な固着部分

10

【0087】

例 5

対照 1：酸化亜鉛 + 比較分散剤 C 4

本例の目的は、化学的に分離 (その固着部分から) して使用された場合に、本発明の好適な高分子部分の化学が系に与える影響を調べることであった。

【0088】

水の代わりに比較分散剤 C 4 (ポリアクリルアミド - サイアノマー (Cyanomer) N-10、アメリカンサイナミド (American Cyanamid) から供給される、 $MW = 1.5 \text{ kg/mol}^{-1}$ 、30% 固体) の水溶液を使用した以外は、例 1 のように ZnO の水性分散体を調製した。ここで C 4 は本発明の分散剤の好適な高分子部分を示す。

20

【0089】

C 4 を以下の最終濃度範囲 (w/w) で試験した：0.10%、0.31%、0.50%、および 1.0% で、分散剤対 ZnO の濃度範囲は 3:1000 ~ 33:1000 である。C 4 の濃度の上昇に伴い「降伏応力値」は低下したが、最も有効な C 4 濃度の 1.0% でさえ、対照 1 の組成物の降伏応力をわずか 1 桁強低下させたのみであり、この点で C 1 ほど有効でも効率的でもなかった。すなわち本発明の分散剤の好適な高分子部分である C 4 は、対照 1 系の「降伏応力値」を低下させるのに限定された能力を有したが、図 4 に示すように対照 1 の組成物がゲル化することを防ぐことができなかった。従って本発明の好適な高分子部分は、化学的分離状態 (すなわち、本発明の分散剤で定義した適当な高分子部分に化学的に結合していない) で使用した時、分散剤として特に有効ではない。

30

【0090】

例 6

対照 2：分散剤を含まない酸化 - アルミニウム水中分散体

対照 2 の系は、50 質量% の Al_2O_3 と 50% のミリボア精製水 (w/w) とを含む酸化物 - Al_2O_3 (アルファイーサー (Alpha Aesar, スtock No. 042573、99.95% min、 $0.35 \sim 0.49 \mu\text{m}$ APC 粉末) の水性分散体として定義される。対照 2 の分散体系の粘度は、高剪断応力条件 (約 200 Pa) からの低下する剪断応力の関数として記録した。200 Pa では流体であったが、剪断応力の低下により直ちに粘度は上昇し始めた。剪断応力が十分な 1 桁低下する前に、系は降伏応力物質に関連する粘度の特徴的な急激な垂直の上昇を示した。「降伏応力値」は約 39 Pa であると測定され、これは水中 30% の酸化亜鉛に基づく対照 1 の系と同様であった。従って対照 2 の系は強いゲル化傾向を示す。

40

【0091】

例 7

対照 2：酸化 - アルミニウム + 比較分散剤 C 2

水の代わりに比較分散剤 C 2 の水溶液を使用した以外は、例 6 のように Al_2O_3 の

50

水性分散体を調製した。従ってw/w基準の最終組成は、50%の Al_2O_3 と50%のC2であった。分散剤を以下の最終濃度範囲(w/w)で試験した：0.30%と1.0%で、分散剤対 Al_2O_3 の濃度範囲は10:1000~33:1000である。各場合に分散体系の粘度は、高剪断応力条件(約200Pa)からの低下する剪断応力の関数として記録した。両方の系とも200Paでは流体であったが、剪断応力の低下により直ちに粘度は両方の濃度について上昇し始めた。剪断応力が十分な1桁低下する前に、両方の系は降伏応力物質に関連する粘度の特徴的な急激な垂直の上昇を示した。「降伏応力値」はほとんど同一であった：最適値は1.0%分散剤濃度について32Paであった。この値は、分散剤の不在下の対照2の系で得られたものと同様であり、従ってC2は対照2の系のレオロジーにほとんど影響を与えず、系は強いゲル化傾向を示す。

10

【0092】

例 8

対照3：分散剤を含まない酸化クロム(III)水中分散体

対照3の系は35質量%の Cr_2O_3 と65%のミリポア精製水(w/w)とを含む Cr_2O_3 (アルドリッチ(Aldrich)、カタログ番号20,216-9、98+%,1 μm 粉末)の水性分散体として定義される。対照3の分散体系の粘度は、高剪断応力条件(約70Pa)からの低下する剪断応力の関数として記録した。70Paでは流体であったが、剪断応力の低下により直ちに粘度は上昇し始めた。しかし高剪断応力から剪断応力のわずかに1桁の低下(剪断応力~6Pa)で、系は降伏応力物質に関連する粘度の特徴的な急激な垂直の上昇を示した。「降伏応力値」は約4.5Paであると測定され、これは対照1の系(水中30%の酸化亜鉛のみ)より1桁小さい。この値は対照1および2より低い、それでも降伏応力条件の存在は明らかなゲル化傾向を示す。

20

【0093】

例 9

対照3：酸化クロム(III)+比較分散剤C2

水の代わりに比較分散剤C2の水溶液を使用した以外は、例8のように Cr_2O_3 の水性分散体を調製した。従ってw/w基準の最終組成は、35%の Cr_2O_3 と65%のC2であった。分散剤を以下の最終濃度範囲(w/w)で試験した：0.1%、0.2%、0.30%、0.5%、および1.0%で、分散剤対 Cr_2O_3 の濃度範囲は3:1000~29:1000である。各分散体系の粘度は、高剪断応力条件の約70Paからの低下する剪断応力の関数として記録した。すべての系は高剪断応力では流体であったが、剪断応力の低下により直ちに粘度はすべての場合に上昇し始めた。剪断応力が約3桁低下した時点で、すべての系は降伏応力物質に関連する粘度の特徴的な急激な垂直の上昇を示した。0.2%のC2の最適濃度は1.2Paの「降伏応力値」を示し、対照3の系の値より有意に低かったが、C2が系のゲル化を防がないことを示す。

30

【0094】

【表 1】

表 1

比較系のレオロジー特性

例番号	試験系+比較分散剤	降伏応力値/Pa (分散剤のw/w%最適濃度)
1	対照1 (30% ZnO + 分散剤無し)	45
2	対照1 + C1	0.2 (0.3%)
3	対照1 + C2	1.9 (0.3%)
4	対照1 + C3	5.4 (0.5%)
5	対照1 + C4	2.9 (1.0%)
6	対照2 (50% α -Al ₂ O ₃ 分散剤無し)	39
7	対照2 + C2	32 (1.0%)
8	対照3 (35% Cr ₂ O ₃ 分散剤無し)	4.5
9	対照3 + C2	1.2 (0.2%)

【0095】

実施例1、6および8は、微粒子金属酸化物 (ZnO、 α -Al₂O₃、およびCr₂O₃) の水性分散体が、これらの分散体の固形分が高い (これらの具体的な場合で30~50質量%) 時、降伏応力系 (すなわち、これらが例えばゲルを形成することができる) を与えることを示す。この特徴の1つの結果は、かかる水性粒子分散体のレオロジーが、生じる組成物中で管理可能な固体の最大濃度を制限することである。

【0096】

この結果はまた、粒状無機酸化物 (例えばZnO、 α -Al₂O₃、およびCr₂O₃) の水性分散体の粘度を低下させるための先行技術で開示されている単純なポリマー性の酸ベースの物質は、分散体の固形分が高い時は、分散体系がゲル化することを防止するのに有効ではないことを示す。

【0097】

さらに表1は、本発明の好適な分散剤の1つの個々の固着部分と高分子部分に関する2つの例を含む。この点で固着部分と高分子部分は、化学的観点から個別に試験した：固着部分をC3 (メルカプトコハク酸) で示し、高分子部分をC4 (平均約20モノマー単位を含むポリアクリルアミド) で示す。対照1の系中の分散剤として個々に使用される時、C3とC4は一般に先行技術の分散剤C1とC2ほど有効ではなく、すなわち本発明の好適な分散剤の1つの構造の2つの主要な成分部分は、化学的観点から互いに分離されて使用されると分散剤として有効ではない。

【0098】

本発明の実施例

例10

対照1：酸化亜鉛 + 本発明の分散剤 I - 1a

水の代わりに I - 1a の水溶液を使用した以外は、例1のようにZnOの水性分散体を調製した。w/w基準の最終組成はZnO 30%と水性分散剤 70%であった。分散剤を以下の最終濃度範囲 (w/w) で試験した：0.10%、0.30%、および0.50%であり、分散剤対ZnOの濃度範囲は3:1000~17:1000である。各場合に分散体系の粘度は、20~300 Paの高剪断応力から低下する剪断応力の関数として記録した (本発明の分散剤の最適量が存在する時しばしばそうであるように、粘度が非常に低

い時達成される高剪断応力は 20 Pa と低く、一方、分散剤が存在しない場合 300 Pa という剪断応力が達成される)。

【0099】

0.5%濃度の I-1a では、剪断応力が低下しても系はゲル化せず、最も低い剪断応力の 0.04 Pa が達成されるまで系は流体のままであった。従ってこの場合「降伏応力値」は定義できなかった。流体媒体を生成する系を定義する別のパラメータが必要であった。流体系の特徴的なパラメータとして、0.04 Pa 剪断応力(測定された最も低い剪断応力)での低い剪断粘度が採用された。この具体的な場合に、低い剪断粘度値は 0.12 Pa・s として測定された。「降伏応力値」(該当する場合)と「低い剪断粘度値」が表 2 に記録される。

10

【0100】

すなわち表 1 について、流体である系の「低い剪断粘度値」を記録するために、表 2 に追加の欄が含まれる。試料は「降伏応力値」または「低い剪断粘度値」を有する傾向があることが有効である；これらの両方を有する試料は無く、従ってこれらのデータは互いに排他的であると考えられる。降伏応力系は、1000 Pa・s の粘度を超えて急激に上昇する粘度により定義され、流体系は、典型的には 1000 Pa・s のはるかに下である 0.04 Pa (剪断応力)の粘度を示し、通常剪断応力の低下とともに横ばいになる。

【0101】

要約すると、I-1a は ZnO 分散体系(対照 1)がゲル化することを防止することができるが、ただしこれはその最適濃度範囲で使用されるものとする。この場合、最適濃度範囲は 0.5%の領域、すなわち約 17:1000 の分散剤対 ZnO である。この点で I-1a は、比較分散剤 C1 と C2 [これらはその最適レベルで対照 1 の系を流動化することができず、降伏応力系となった(すなわちゲル化系)]に対して顕著な利点を示した。

20

【0102】

図 3 は、(I-1a)と対照 1 の系の C1 と C2 とのレオロジー性能の差のスケールを示す。

【0103】

図 3 の曲線は以下を示す：

- ・ 曲線 F は、分散剤を含まない 30% ZnO + 70% 水である基本の対照 1 の系を示す。
- ・ 曲線 G は、C2 が見いだされた最も有効な濃度である 0.3% w/w の系である対照 1 + C2 (クエン酸)を示す。
- ・ 曲線 H は、C1 が見いだされた最も有効な濃度である 0.3% w/w の系である対照 1 + C2 (ポリアクリル酸)を示す。曲線 I は、I-1a が見いだされた最も有効な濃度である 0.5% w/w の系である対照 1 + I-1a を示す。

30

【0104】

図 3 は以下を示す：

1. 基本の ZnO 分散体である対照 1 の高降伏応力性を示す 45 Pa 剪断応力での上昇する粘度(曲線 F)。
2. 最適量の C1 (曲線 H)と C2 (曲線 G)の存在下の対照 1 の系の上昇する粘度であり、これらは、対照 1 より低剪断応力で現れるのにもかかわらず、降伏応力(ゲル化)系であることを示す。
3. 低い剪断粘度の横ばい値を有する流体様挙動の出現による、最適量の I-1a (0.5% w/w)の存在下で対照 1 の系中の降伏応力問題の排除(曲線 I)。

40

【0105】

従って、図 3 から、先行技術の分散剤と比較して、本発明の分散剤がいかに分散体系の粘度を低下させることができ、ゲル化を防ぐことができるかが判る。

【0106】

式(I)で定義した固着部分化学種と高分子部分化学種の組合せは、本発明の物質が非常に有効な分散剤として機能するのに必須である。この点を証明するために、I-1a に

50

基づく本例のレオロジーデータを C 3 および C 4（これらは、I - 1 a の固着部分と高分子部分の化学を非常によく示す）のデータと比較した。結果を図 4 に示す。

【 0 1 0 7 】

図 4 の曲線は以下を示す：

- ・ 曲線 F は、分散剤を含まない 3 0 % Z n O + 7 0 % 水である対照 1 の系を示す。
- ・ 曲線 J は、C 3 が見いだされた最も有効な濃度である 0 . 5 % w / w の系である対照 1 + C 3（メルカプトコハク酸）を示す。
- ・ 曲線 K は、C 4 が見いだされた最も有効な濃度である 1 . 0 % w / w の系である対照 1 + C 4（シノマー（C y n o m e r）N 1 0 - ポリアクリルアミド）を示す。
- ・ 曲線 I は、I - 1 a が見いだされた最も有効な濃度である 0 . 5 % w / w の系である対照 1 + I - 1 a を示す。

10

【 0 1 0 8 】

図 4 は、本発明の分散剤で使用される化学種の組合せの効力を 2 つの代表的な個々の化学種の効力と比較したものを示す。曲線 J と K で示される代表的な個々の部分は、対照 1 の分散体系の「降伏応力値」の低下にある程度の影響を与えるが、分散剤 I - 1 a（曲線 I）（これは原則として互いに化学的に結合した 2 つの部分である）の影響ほど大きくはない。本発明の分散剤の化学種のこの組合せは、対照 1 の分散体系の低い剪断粘度を数桁低下させ、調製物を非ゲル化流体にする。これは、調製物をより管理しやすくし、および / または系への固体のさらなる添加を可能にするという利点を与える。

20

【 0 1 0 9 】

例 1 1

対照 2：酸化 - アルミニウム + 本発明の分散剤 I - 1 a

水の代わりに I - 1 a の水溶液を使用した以外は、例 6 のように - A l ₂ O ₃ の水性分散体を調製した。w / w 基準の最終組成は、5 0 % の - A l ₂ O ₃ と 5 0 % の水性分散剤（I - 1 a）であった。分散剤を以下の最終濃度範囲（w / w）で試験した：0 . 1 0 %、0 . 3 0 %、0 . 4 9 %、および 0 . 9 8 % で、分散剤対 - A l ₂ O ₃ の濃度範囲は 2 : 1 0 0 0 ~ 2 0 : 1 0 0 0 である。各場合に分散体系の粘度は、2 0 ~ 3 0 0 P a の高剪断応力条件からの低下する剪断応力の関数として記録した。

【 0 1 1 0 】

I - 1 a の 0 . 4 9 % と 0 . 9 8 % 濃度では、剪断応力が低下しても系はゲル化せず、最も低い剪断応力の 0 . 0 4 P a が達成されるまで、系は流体のままであり、従ってこれらの場合「降伏応力値」は定義できなかった。従ってこれらの系は 0 . 0 4 P a の剪断応力で最も低い剪断粘度で記載される。最も有効な結果は 0 . 4 9 % 濃度の分散剤で得られ、0 . 0 4 P a の剪断応力での低い剪断粘度は 0 . 0 0 3 P a . s であった。従って 5 0 % w / w の - A l ₂ O ₃ を含有する分散体を流動化させるための分散剤の最適濃度の範囲が存在し、これは 0 . 5 % w / w 付近に存在する。この領域では本発明の分散剤は、対照 2 の分散体系の低い剪断粘度を数桁低下させ、調製物を非ゲル化流体にする。

30

【 0 1 1 1 】

例 1 2

対照 3：酸化クロム（III）+ 本発明の分散剤 I - 1 b

水の代わりに I - 1 b の水溶液を使用した以外は、例 8 で対照 3 を調製するのに使用したのと同じ方法と材料を使用して、C r ₂ O ₃ の水性分散体を調製した。w / w ベースの最終組成は、3 5 % の C r ₂ O ₃ と 6 5 % の希薄水性分散剤であった。分散剤を以下の最終濃度範囲（w / w）で試験した：0 . 1 1 %、0 . 3 0 %、および 0 . 4 % で、分散剤対 C r ₂ O ₃ の濃度範囲は 3 : ~ 1 4 : 1 0 0 0 である。各場合に分散体系の粘度は、高剪断応力（2 0 ~ 8 0 P a）からの低下する剪断応力の関数として記録した。有効な結果は 0 . 3 % と 0 . 4 9 % 濃度の分散剤で得られ、最適値は、0 . 0 4 P a の剪断応力での低い剪断粘度が 1 1 5 P a . s である 0 . 4 9 % の時であった。従って 3 5 % w / w の C r ₂ O ₃ を流動化するための分散剤の最適濃度範囲が存在し、これは 0 . 3 ~ 0 . 5 % w / w 付近に存在する。この領域では本発明の分散剤は、対照 3 の分散体系の低い剪断粘度を 1

40

50

0.00 Pa・s 以下に低下させ、従ってこれは 0.04 Pa 剪断応力で低い剪断粘度を有する流体系として特徴付けられ、降伏応力系ではない。従って I - 1 b は対照 3 の系の C 2 [これはその最適濃度である 0.2 %で、「降伏応力値」が 1.2 Pa である降伏応力系を与えた(例 9)] よりはるかに有効である。

【0112】

例 1 3

対照 1 : 酸化亜鉛 + 本発明の分散剤 I - 2 a

水の代わりに I - 2 a の水溶液を使用した以外は、例 1 のように ZnO の水性分散体を調製した。w / w ベースの最終組成は 30 % ZnO と 70 % 水性分散剤であった。分散剤を以下の最終濃度範囲 (w / w) で試験した : 0.09 %、0.30 %、および 0.49 % であり、分散剤対 ZnO の濃度範囲は 3 : 1000 ~ 16 : 1000 である。各場合に分散体系の粘度は、高剪断応力 (30 ~ 300 Pa) から低下する剪断応力の関数として記録した。

10

【0113】

0.3 % と 0.49 % 濃度の I - 2 a では、剪断応力が低下しても系はゲル化せず、最も低い剪断応力の 0.04 Pa が達成されるまで、系は流体のままであった。従ってこの場合「降伏応力値」は定義できず、これらの系は 0.04 Pa 剪断応力で低い剪断粘度値により説明される。30 % ZnO 分散体を流動化させるための本発明の分散剤の最適濃度範囲は、0.3 % 濃度付近であると考えられる。この濃度では、分散剤は低い剪断粘度を極端に低い 0.003 Pa・s の値まで低下させ、これは対照 1 の系単独のものより数桁低い。対照 1 では、I - 2 a は粘度を低下させるのに I - 1 a (例 10 参照) より有効であり、ここではポリ - N, N - ジメチルアクリルアミドがポリアクリルアミドより有効であることを示している。

20

【0114】

例 1 4

対照 1 : 追加の酸化亜鉛 + 本発明の分散剤 I - 2 a

この例の目的は、最適レベル以上の I - 2 a を含有した例 1 3 から 1 つの分散体試料を取り、次にそのレオロジーが元々の対照 1 の分散体と同じになるまで系中の ZnO 固体の量を増加させることであった。ここでの目的は、ほぼ最適量の本発明の分散剤を含有する系が、分散剤を含まない元々の対照系より多くの分散体を、特に不利益が無く、添加することができることを証明することであった。

30

【0115】

追加の固体を加える時に分散剤 / 固体比に対する希釈作用を考慮するために、技術的に分散剤を過剰投与した系を使用した。従って 1.0 % の I - 2 a を含有する試料を実験のために選択し、0.3 % 濃度は分散剤の元々の最適レベルを示す (例 1 3 参照)。

【0116】

レオロジーが対照 1 の例に非常に近くなるまで、段階的に ZnO を加えた。ZnO 分散体の固形分を 30 % から 66.6 % に上げ、すなわち元々の添加量の二倍以上にした。これは降伏応力系に 17 Pa の「降伏応力値」を与えたが、これは対照 1 の系 (45 Pa) よりまだ少し小さく、しかし同じオーダーの大きさである。これは、本発明の分散剤を使用することにより、いかに分散体系の添加を改良することができることを示す。すなわち分散体を固形分 30 % の元々の濃度で取り扱いまたは管理できるなら、固形分 66 % を含有する分散体は本発明の分散剤の存在下で管理できるであろう。

40

【0117】

例 1 5

対照 3 : 酸化クロム (III) + 本発明の分散剤 I - 2 a

水の代わりに I - 2 a の水溶液を使用した以外は、例 8 の対照 3 を調製するのに使用したのと同じ方法と材料を使用して Cr₂O₃ の水性分散体を調製した。w / w 基準の最終組成は、35 % の Cr₂O₃ と 65 % の水性分散体であった。分散剤を以下の最終濃度範囲 (w / w) で試験した : 0.09 %、0.30 %、および 0.50 % で、分散剤対 Cr₂

50

O_3 の濃度範囲は3 : 1000 ~ 14 : 1000である。各場合に分散体系の粘度は、高剪断応力(20 ~ 300 Pa)からの低下する剪断応力の関数として記録した。最も有効な結果は0.3%濃度の分散剤で得られ、0.04 Paの剪断応力での低い剪断粘度は110 Pa・sであった。従って Cr_2O_3 分散体を流動化させるための分散剤の最適濃度の範囲が存在し、これは0.3% w/w付近に存在する。この領域では本発明の分散剤は、対照3の分散体系の低い剪断粘度を1000 Pa・s以下に低下させ、従ってこれは0.04 Pa剪断応力で低い剪断粘度を有する流体系として特徴付けられ、降伏応力系ではない。I-2aは対照3の系のI-1bと同様の有効性を示し、従って対照3の系のC2[これはその最適濃度である0.2%で、「降伏応力値」が1.2 Paである降伏応力系を与えた(例9-表1)]よりはるかに有効である。

【0118】

【表2】

本発明の分散剤のレオロジー特性

例番号	試験系+比較分散剤	降伏応力値/Pa (分散剤の濃度w/w)	降伏応力値がない場合 0.04 Pa剪断応力 での低い剪断粘度/Pa・s (分散剤の濃度 w/w)
10	対照1+ (I-1a)		0.12 (0.50%)
11	対照2+ (I-1a)		0.003 (0.49%)
12	対照3+ (I-1b)		115 (0.49%)
13	対照1+ (I-2a)		0.003 (0.30%)
14	66.6% ZnO+ 0.5% I-2a+ 32.9% 水	17 (0.48%)	
15	対照3+ (I-2a)		110 (0.30%)

【0119】

要約すると表2の結果は、適当な濃度/レベルの分散剤が見つかるなら、本発明の分散剤が、特に固形分の高い正に帯電した固体粒子(本明細書において無機酸化物)水性分散体の降伏応力を低下または排除し粘度を低下させ得ることを示す。多くの分散剤と同様に、本発明の分散剤は最大の性能のための最適濃度があり、これは固体粒子系、その濃度、粒子サイズ、pHなどに依存した。

【0120】

本発明の分散剤は、固体粒子特にその等電点以下(すなわち陽性荷電している)の無機酸化物とともに作用し、これは酸の不在下の水系について実際は、pH 5.8(すなわち二酸化炭素で飽和した水のpH)より高い等電点を有する固体粒子を意味する。ZnO、 Al_2O_3 、および Cr_2O_3 は、有利に使用できる3つのそのような例である。

【0121】

多くの場合、本発明の分散剤は、分散体を設定可能な低い剪断粘度を有する流体系に変え、一方、対照分散体または比較分散剤(表1参照)を有する対照分散体は、降伏応力系

(ゲル化系)になる傾向があった。例14は、本発明の分散剤が分散体系の粘度を有効に低下させるため、粘度または降伏応力を分散剤の不在下での元々の分散体系より高くすることなく、より多くの固体を系に添加できることを示す。従って本発明の分散剤は、かかる分散体において固体の添加量の増加を可能にする。

【0122】

表2の例10は、本発明の好適な分散剤の1つの構造の固着部分および高分子部分(すなわちメルカプトコハク酸とポリアクリルアミド)が、本発明で定義されたアンカー-ポリマーコンフォメーションで(この場合I-1aのように)互いに化学的に連結されている場合に、得られる化合物は分散体の粘度をまったく予想できない大きさに小さくしたことを示す。これは図4にグラフで示す。これらのデータは、固着部分と安定化高分子部分の組合せの本発明での重要性を示す。

【0123】

例16

コーティング：本発明の分散剤I-3bを含むおよび含まない水中アルミナ/PVA分散体

分散剤を含まない組成物

5.92gのアルミナをガラスバイアルに計量した。次に以下の成分を加えた：12.43%w/wのゴーセノール(Gohsenol)(登録商標)GH23(活性質量GH23=0.252g)を含有する2.024gのPVA(結合剤)水溶液；40質量%のグリオキサール(硬化剤)と7.99gの水とを含む0.063gの水溶液。得られた分散体をスパチュラを用いて手で攪拌した。w/w基準の最終組成は、アルミナが37.0%、ゴーセノール(Gohsenol)(登録商標)GH-23が1.6%、グリオキサールが0.16%および水が61.3%であった。

【0124】

本発明の分散剤I-3bを含む組成物

5.92gのアルミナをガラスバイアルに計量した。次に以下の成分を加えた：12.43%w/wのゴーセノール(Gohsenol)(登録商標)GH23(活性質量GH23=0.252g)を含有する2.025gのPVA(結合剤)水溶液；5.0質量%の本発明の分散剤I-3b(活性質量I-3b=0.2560g)を含有する5.12gの水溶液；40質量%のグリオキサール(硬化剤)と2.873gの水とを含む0.074gの水溶液。得られた分散体をスパチュラを用いて手で攪拌した。w/w基準の最終組成は、アルミナが37.0%、ゴーセノール(Gohsenol)GH-23が1.6%、グリオキサールが0.18%および水が59.6%であった。

【0125】

上記組成物のそれぞれを、以下のように数回コーティングした。RKプリント電動コントロールブレードコーター(アールケープリントコートインスツルメンツ社(RK Print Coat Instruments Ltd))を使用して、各調製物を7ミルのゼラチン下塗りしたエスター(Estara)(登録商標)(約100μmの厚さ)にコーティングした。コーティングはコーティング速度1.6cm・s⁻¹(速度設定3)とブレード高さ150μm(各コーティングの前にフィーラーゲージを用いて設定)を使用して行った。コーティングブロックの温度は、40°±0.1℃で維持した再循環水で制御し、ブロック表面温度39.0°±0.5℃を得た。コーティング品質は、ブロックと同じ高さのコーティングブロックから50cm離して設定した標準的静的卓上ファンを使用してファン補助乾燥により改良された。

【0126】

次に反射光を使用して、乾燥コーティングを視覚的に調べた。分散剤を含まない対照コーティングのすべてが複数のコーティングラインを含み、これらは「クランカーズ(crunckers)」、すなわち分散性の悪いアルミナの大きな粒子によると考えられた。強コントラストでは、本発明の分散剤I-3bを使用して作製された全てのフィルムは、線の無い非常に均一なコーティングを与えた。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

この差を、上記試験の2つの代表的コーティング（1つは分散剤を含まない、他の1つは本発明の分散剤 I - 3 b を含む）を使用して、図 5 a と 5 b に写真で示す。これらの写真は、暗室で、約 1 メートル離して置いた水平に取り付けたベック（B e c k）顕微鏡ランプを使用して横からコーティングを照射して得られた。コーティングは、表面の欠陥を照射できるように、ランプに水平から約 1 2 ° に傾けた。

【 0 1 2 8 】

すなわち図 5 a のように分散剤が存在しない場合と比較して、図 5 b のように本発明の分散剤を使用してアルミナ媒体を分散させると、コーティング品質は改良することができた。すなわちレオロジー的利点以外に、本発明の分散剤の分散能力が証明され、本発明の分散剤が水単独よりアルミナのはるかに細かい分散体を生じることを示す。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 9 】

【図 1】図 1 は、剪断応力の減少に伴う、分散剤が無い場合の酸化亜鉛と水の粘度を示す。

【図 2】図 2 は、剪断応力の減少に伴う、分散剤が無い場合の酸化亜鉛（曲線 A）と、種々の濃度の比較分散剤 C 1 がある場合（曲線 B ~ E）の酸化亜鉛の粘度を示す。

【図 3】図 3 は、剪断応力の減少に伴う、本発明の分散剤 I - 1 a（曲線 I）、比較分散剤 C 1 と C 2（それぞれ曲線 H と G）、および分散剤の無い対照（曲線 F）の粘度を示す。

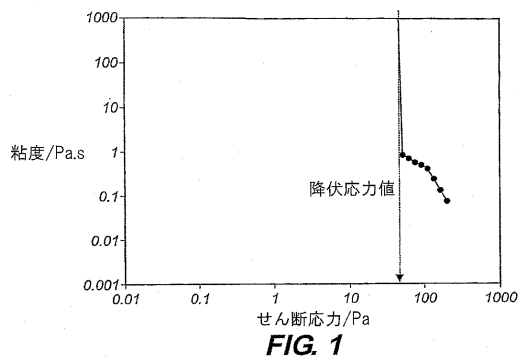
20

【図 4】図 4 は、剪断応力の減少に伴う、本発明の分散剤 I - 1 a（曲線 I）、比較分散剤 C 3 と C 4（それぞれ曲線 J と K）、および分散剤の無い対照（曲線 F）の粘度を示す。

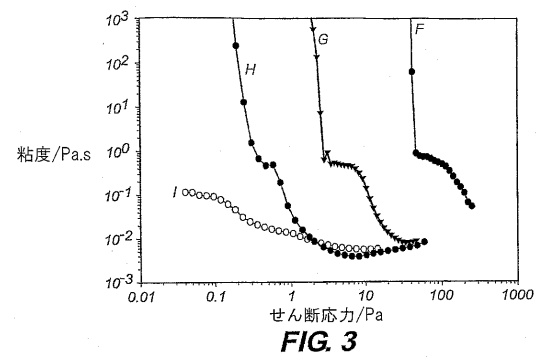
【図 5 a】図 5 a は、本発明の分散剤 I - 3 b が無い場合の、アルミナと市販のポリビニルアルコールに基づく2つのコーティング組成物の相対的均一性を示す。

【図 5 b】図 5 b は、本発明の分散剤 I - 3 b が有る場合の、アルミナと市販のポリビニルアルコールに基づく2つのコーティング組成物の相対的均一性を示す。

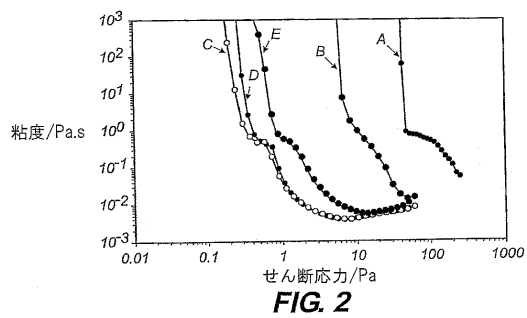
【 図 1 】



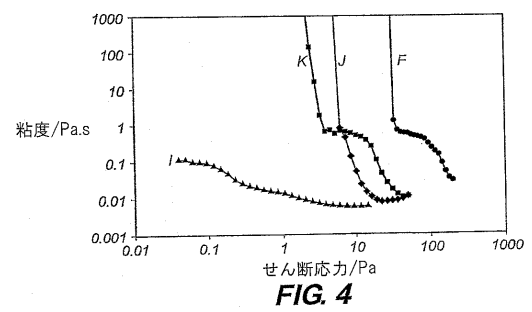
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 a 】

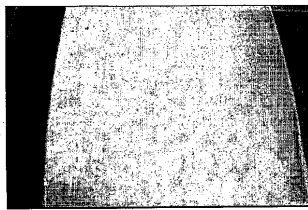


FIG. 5a

【 図 5 b 】

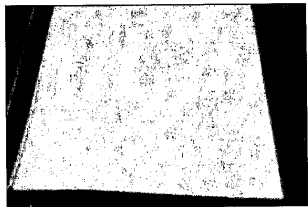


FIG. 5b

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. application No PCT/GB2005/005000
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01F17/00 C09B67/00 C09D17/00		
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) B01F C09B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 985 625 A (J.F. JONES) 23 May 1961 (1961-05-23) column 1, line 15 - line 24; claims 1-29; examples 1-27	1-29
X	US 2003/144399 A1 (B.L. MATTA ET AL.) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph [0018] - paragraph [0024]; claims 1-12; examples 1-15	1-29
X	WO 97/15382 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1 May 1997 (1997-05-01) claims 1-5; examples 1-6	1-29
X	EP 0 850 879 A (ECC INTERNATIONAL LTD.) 1 July 1998 (1998-07-01) column 2, line 52 - column 4, line 22; claims 1-12; example 1	1-29
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">15 March 2006</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">31/03/2006</div>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Luethe, H</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter
al application No
PCT/GB2005/005000

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/019148 A1 (J.-M. SUAU ET AL.) 29 January 2004 (2004-01-29) claims 1-19 -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International application No
 PCT/GB2005/005000

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2985625	A	23-05-1961	BE 534946 A CH 341313 A DE 1044409 B FR 1125409 A GB 800011 A NL 91523 C NL 194077 A	30-09-1959 20-11-1958 30-10-1956 20-08-1958
US 2003144399	A1	31-07-2003	TW 593351 B WO 03037984 A1	21-06-2004 08-05-2003
WO 9715382	A	01-05-1997	AU 7438196 A	15-05-1997
EP 0850879	A	01-07-1998	NONE	
US 2004019148	A1	29-01-2004	AU 6762701 A BR 0111616 A CA 2410518 A1 EP 1294476 A1 FR 2810261 A1 WO 0196007 A1 MX PA02012162 A NO 20025809 A TW 552337 B ZA 200300153 A	24-12-2001 18-03-2003 20-12-2001 26-03-2003 21-12-2001 20-12-2001 06-06-2003 22-01-2003 11-09-2003 10-02-2004

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 F 17/32 (2006.01)	B 0 1 F 17/32	
B 0 1 F 17/38 (2006.01)	B 0 1 F 17/38	
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 M 5/50 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	
B 4 1 M 5/52 (2006.01)	C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 133/26	
C 0 9 D 11/00 (2006.01)		
C 0 9 D 133/26 (2006.01)		

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 ピット, アラン ロバート
イギリス国, ハートフォードシャー エーエル4 9エルイー, セント アルバンズ, サンドリッジ, セント アルバンズ ロード 4 9

(72)発明者 ウェアー, トレボア ジョン
イギリス国, ミドルセックス エイチエー2 8ティーディー, ハロウ, パルモラル ロード 2 2

(72)発明者 ホーン, ジョン ハワード
イギリス国, ミドルセックス エイチエー1 4エスエー, ハロウ, ボルトン ロード 4 6

(72)発明者 ハウ, アンドリュー マイケル
イギリス国, ハートフォードシャー ダブリュディー1 7 4エヌビー, ワットフォード, パインウッズ クローズ 1 0

F ターム(参考) 2H186 BA12 BB07X BB14X BB48Z BC01X BC17X BC29X BC52X DA09
4D077 AA03 AB02 AB04 AC05 BA14 DD49X DE08X DE10X DE12X DE16X
DE24Y DE28X DE29X DE32X
4J038 BA091 BA121 CE021 CF021 CG172 GA06 GA13 GA14 HA186 HA216
KA07 KA08 KA09
4J039 AB01 AB02 AB07 AD06 AD12 BA13 BA30 BA31 BA37 BE22
EA48 GA24
4J100 AM15P AM17P AM19P AM21P BA03P CA01 FA04 JA01 JA13

【要約の続き】

用される。さらに分散剤は、より高濃度の固体粒子の使用を可能にし、降伏応力(ある降伏は、沈殿を防止または低下させることを助けるのにしばしば有効である)の制御を可能にする。