

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号  
特表2025-504668  
(P2025-504668A)

(43)公表日 令和7年2月14日(2025.2.14)

|                            |                                                                                                                                                                  |         |                                |             |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------|-------------|
| (51)国際特許分類                 |                                                                                                                                                                  | F I     |                                | テーマコード (参考) |
| C 0 9 D                    | 11/322 (2014.01)                                                                                                                                                 | C 0 9 D | 11/322                         | 4 G 0 6 2   |
| C 0 3 C                    | 8/02 (2006.01)                                                                                                                                                   | C 0 3 C | 8/02                           | 4 J 0 3 9   |
| C 0 3 C                    | 8/22 (2006.01)                                                                                                                                                   | C 0 3 C | 8/22                           |             |
| C 0 3 C                    | 8/16 (2006.01)                                                                                                                                                   | C 0 3 C | 8/16                           |             |
| C 0 3 C                    | 8/04 (2006.01)                                                                                                                                                   | C 0 3 C | 8/04                           |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全17頁) |                                                                                                                                                                  |         |                                |             |
| (21)出願番号                   | 特願2024-544754(P2024-544754)                                                                                                                                      | (71)出願人 | 521544562                      |             |
| (86)(22)出願日                | 令和5年1月17日(2023.1.17)                                                                                                                                             |         | フェンジ・エイジーティ・ネザーランズ             |             |
| (85)翻訳文提出日                 | 令和6年9月12日(2024.9.12)                                                                                                                                             |         | ・ベスローテン・フェンノートシャップ             |             |
| (86)国際出願番号                 | PCT/NL2023/050016                                                                                                                                                |         | Fenz i AGT Nether land s B. V. |             |
| (87)国際公開番号                 | WO2023/146392                                                                                                                                                    |         | オランダ6 2 2 2エヌゼット、マースト          |             |
| (87)国際公開日                  | 令和5年8月3日(2023.8.3)                                                                                                                                               |         | リヒト、フレガトウェッヒ3 8                |             |
| (31)優先権主張番号                | 2201111.8                                                                                                                                                        | (74)代理人 | 100145403                      |             |
| (32)優先日                    | 令和4年1月28日(2022.1.28)                                                                                                                                             |         | 弁理士 山尾 憲人                      |             |
| (33)優先権主張国・地域又は機関          | 英国(GB)                                                                                                                                                           | (74)代理人 | 100221501                      |             |
| (81)指定国・地域                 | AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV | (74)代理人 | 100206324                      |             |
|                            | 最終頁に続く                                                                                                                                                           | (74)代理人 | 弁理士 式見 真行                      |             |
|                            |                                                                                                                                                                  | (74)代理人 | 100206324                      |             |
|                            |                                                                                                                                                                  |         | 弁理士 齋藤 明子                      |             |
|                            |                                                                                                                                                                  | (72)発明者 | ヴァッラ, マクセンス                    |             |
|                            |                                                                                                                                                                  |         | オランダ6 2 2 2エヌゼット、マースト          |             |
|                            |                                                                                                                                                                  |         | 最終頁に続く                         |             |

(54)【発明の名称】 エナメルコーティングの製造のためのインクジェット印刷可能なインク

(57)【要約】

エナメルコーティングを製造するためのインクジェット印刷可能なインク。  
1種以上のガラスフリット；1種以上の顔料；結晶性ケイ酸ビスマス粉末；及び有機媒体を含む、インクジェット印刷可能なエナメルインクであって：有機媒体中における、ガラスフリット、顔料及び結晶性ケイ酸ビスマス粉末は、d 9 9 粒子径分布は4 μm未満であり、該エナメルインクは、せん断速度1 0 0 s<sup>-1</sup>及び温度3 5 °Cにおいて、3 0 mP a・s<sup>-1</sup>未満の粘度を有し、該エナメルインクは、ガラスフリット、顔料及び結晶性ケイ酸ビスマス粉末を含む全固形分の含有率が、6 0 重量%以下である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1 種以上のガラスフリット、  
1 種以上の顔料、  
結晶性ケイ酸ビスマス粉末；及び、  
有機媒体を含む、インクジェット印刷可能なエナメルインクであって、  
前記有機媒体中における、前記ガラスフリット、前記顔料及び前記結晶性ケイ酸ビスマス粉末の d<sub>99</sub> 粒子径分布は、4 μm 未満であり、  
前記エナメルインクは、せん断速度 100 s<sup>-1</sup> 及び温度 35℃において、30 mPa・s<sup>-1</sup> 未満の粘度を有し、  
前記エナメルインクは、前記ガラスフリット、顔料及び結晶性ケイ酸ビスマス粉末を含む全固形分の含有率が、60 重量%以下である、エナメルインク。

10

## 【請求項 2】

前記結晶性ケイ酸ビスマス粉末がユーリタイトである、請求項 1 に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

## 【請求項 3】

前記エナメルインク中に含まれる結晶性ケイ酸ビスマス粉末の量は、0.05 重量%以上、0.08 重量%以上又は 0.1 重量%であるか；5 重量%以下、2 重量%以下、1 重量%以下、0.5 重量%以下又は 0.2 重量%以下であるか；若しくは、前記下限及び上限の任意の組合せによって定義される範囲内である、請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

20

## 【請求項 4】

前記エナメルインクの粘度は、せん断速度 100 s<sup>-1</sup> 及び温度 35℃において、28 mPa・s<sup>-1</sup> 以下、25 mPa・s<sup>-1</sup> 以下又は 20 mPa・s<sup>-1</sup> 以下であるか、せん断速度 100 s<sup>-1</sup> 及び温度 35℃において、5 mPa・s<sup>-1</sup> 以上、7 mPa・s<sup>-1</sup> 以上又は 10 mPa・s<sup>-1</sup> 以上であるか、若しくは、前記上限及び下限の任意の組合せによって定義される範囲内である、

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

## 【請求項 5】

前記エナメルインク的全固形分の含有率は、58 重量%以下、57 重量%以下、または 55 重量%以下であるか；30 重量%以下、35 重量%以下、40 重量%以下、または 45 重量%以下であるか；若しくは、前記上限及び下限の任意の組み合わせによって定義される範囲内である、

30

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

## 【請求項 6】

前記有機媒体中における、前記ガラスフリット、前記顔料及び前記結晶性ケイ酸ビスマス粉末の d<sub>99</sub> 粒子径分布は、2 μm 未満である、

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

## 【請求項 7】

前記エナメルインクは、2 種以上の異なるガラスフリットを含む、

40

請求項 1～6 のいずれかに記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

## 【請求項 8】

2 種の異なるガラスフリットは、第 1 のガラスフリットの粒子及び第 2 のガラスフリットの粒子を含み、

前記第 1 のガラスフリットは、5 重量%超の酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) 及び 5 重量%未満の酸化ホウ素 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含み、

前記第 2 のガラスフリットは、酸化ホウ素 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 及び 5 重量%未満の酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) を含む、請求項 7 に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

## 【請求項 9】

前記第 1 のガラスフリットは、以下：

50

15重量%超50重量%以下の $\text{SiO}_2$ ；  
40重量%以上80重量%以下の $\text{BiO}_3$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{ZnO}$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{Li}_2\text{O}$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{F}$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{Na}_2\text{O}$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{CuO}$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；  
0重量%以上5重量%以下の $\text{MnO}$ ；及び  
0重量%以上5重量%以下の $\text{Fe}_2\text{O}_3$

10

を含む、請求項8に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

【請求項10】

前記第1のガラスフリットは酸化ホウ素を含まない、請求項8又は9に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

【請求項11】

前記第2のガラスフリットは、以下：

40重量%以上70重量%以下の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ；  
5重量%超25重量%以下の $\text{B}_2\text{O}_3$ ；  
5重量%以上25重量%以下の $\text{ZnO}$ ；  
0重量%以上25重量%以下の $\text{SnO}_2$

20

を含む、請求項8～10のいずれか1項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

【請求項12】

前記第2のガラスフリットは、酸化ケイ素を含まない、請求項8～11のいずれか1項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

【請求項13】

以下：

10～30重量%の第1のガラスフリット；  
10～30重量%の第2のガラスフリット；  
0.05～5重量%の結晶性ケイ酸ビスマス粉末；  
10～20重量%の顔料；及び  
40～60重量%の有機媒体

30

を含む、請求項8～12のいずれか1項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

【請求項14】

前記第1のガラスフリット及び前記第2のガラスフリットの重量比が、0.8：1～1：0.8の範囲である、請求項8～13のいずれか1項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインク。

【請求項15】

基材上にエナメルコーティングを形成する方法であって、以下：

40

デジタルインクジェットプリンタを用いて、請求項1～14のいずれか1項に記載のエナメルインクの塗膜を基材上に堆積させる工程；及び

前記塗膜を焼成してエナメルコーティングを形成する工程、  
を含む、方法。

【請求項16】

前記デジタルインクジェットプリンタにおける堆積条件は、焼成後のエナメルコーティングの光学濃度が3より大きくなるように選択される、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

焼成温度は500℃～730℃の範囲であり、焼成時間は2～20分である、請求項15又は16に記載の方法。

50

## 【請求項 18】

請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷可能なエナメルインクに用いられるガラスフリット組成物であって、

ガラスフリット組成物が、以下を含むか、または以下からなる：

15 重量％超 50 重量％以下の  $\text{SiO}_2$  ；  
40 重量％以上 80 重量％以下の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{ZnO}$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{Li}_2\text{O}$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{F}$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{Na}_2\text{O}$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{CuO}$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ；  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{MnO}$  ；及び、  
0 重量％以上（好ましくは、0 重量％超）5 重量％以下の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
ガラスフリット組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エナメルコーティングを製造するためのインクジェット印刷可能なインクに関する。

20

【背景技術】

【0002】

エナメルは、食器、看板、タイル、建築用ガラスなど、ガラスやセラミック基材の装飾やコーティングに広く使用されている。エナメルは、自動車のフロントガラス、サイドウィンドウ、リアウィンドウに使用されるガラスシートの周囲にカラーボーダーを形成するのに特に有用である。カラーボーダーは、外観を向上させるだけでなく、紫外線による下地の接着剤の劣化を防ぐことができる。さらに、カラーボーダーは、ガラス霜取りシステムのバスバーや配線接続を隠すことができる。

【0003】

エナメルは通常、顔料とガラスフリットを含む。一般的に、これらはペーストまたはインクとして、例えば印刷によって基材（例えば、フロントウィンドウ表面）に塗布される。該ペーストまたはインクは、液体分散媒体中に分散された顔料やガラスフリットの粒子を含んでいてもよい。かかるペーストまたはインクは、「無機セラミックペースト」または「無機セラミックインク」とも呼ばれる。ペースト／インクのコーティングを基材へ適用した後、通常、該ペースト／インクは、乾燥され、適用されたコーティングは焼成、すなわち熱処理を施される。その結果、フリットが軟化して基材に融着し、それによりエナメル質が基材に付着する。焼成中、顔料自体は溶融せず、フリットによって、あるいはフリットと共に基材に付着する。

30

【0004】

無機セラミックペースト／インクを基材に塗布するために、様々な印刷技術を採用することができる。一般的にはスクリーン印刷やパッド印刷が採用される。通常、これらの印刷技術には、高固形分含量および高粘度のエナメルペーストが使用される。デジタルインクジェット印刷もまた、代替的な手法として提案されている。かかる手法を検討した結果、インクジェット印刷による上記インクの基材への適用には、より小さな粒径を有し、低固形分含量および／または低粘度であるエナメルインクが有利であることが見出されている。

40

【0005】

デジタルインクジェット印刷は、スクリーン印刷に比べてさまざまな利点を有する。例えば、スクリーンや転写装置の保管にかかるコストの削減（所望のパターンをデジタルで保管できるため）、スクリーン印刷では困難であった低価格印刷の際のコスト削減、デザ

50

インを別のデザインに切り替える容易性と汎用性の向上、端部から端部まで印刷可能であること等が挙げられる。しかしながら、スクリーン印刷またはパッド印刷に適したペーストは、一般に、粘度が高すぎる傾向があり、含まれるガラスフリットや顔料粒子は、インクジェットプリンタのノズルに詰まる可能性のある粒径を有するため、インクジェット印刷による適用には適さない。典型的には、インクジェット印刷に適した（すなわち、インクジェット可能な）無機セラミックインクは、（印刷温度において）25 c p s未満の粘度を有し、該インク中に分散された粒子の粒径は2 μm未満、好ましくは1 μm未満である。

#### 【0006】

フリットの特性は焼成挙動と最終的な焼成エナメルの特性の両方に影響するため、適切なフリットの選択は無機セラミックインクの調製において極めて重要である。一般に、無機セラミックインクは、単一のガラス組成を有するガラスフリットの粒子を含む。典型的には、ガラスフリットの組成は、シリカ、酸化ビスマスおよび酸化ホウ素を含む。例えば、欧州特許公開第1658342号には、セラミック基板上に印刷するためのインクジェットインク組成物が記載されており、該インク組成物は、有機溶媒と、SiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスフリットのサブミクロン粒子とを含む。

#### 【0007】

また、国際公開第2020/021235号には、シリカを含み、酸化ホウ素をほとんど含まないか全く含まない、第1のガラスフリットの粒子と、ホウ素を含み、シリカをほとんど含まないか全く含まない、第2のガラスフリットの粒子とを含むインクジェットインク組成物が有利であることが記載されている。焼成中にエナメルが基材に融着する温度範囲は、2種のフリットを含む組成物を用いることで、より良好に制御できることが教示されている。さらに、色の深さや曲げ強さのような最終的なエナメルの機能特性を改善することができる。すなわち、国際公開第2020/021235号は、第1のガラスフリットの粒子、第2のガラスフリットの粒子及び液体分散媒体を含むエナメル形成用インクにおいて、上記第1のガラスフリットが、5重量%超の酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）および5重量%未満の酸化ホウ素（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を含み、第2のガラスフリットが、酸化ホウ素（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）および5重量%未満の酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）を含み、第1のガラスフリット粒子および第2のガラスフリット粒子のいずれもが、5 μm未満のD90粒径を有する、ことが記載されている。

#### 【0008】

本開示は、エナメルコーティングの製造に適したインクジェット印刷可能インクを提供することを目的とする。

#### 【発明の概要】

#### 【0009】

本発明者らは、エナメル形成インクは、従来、該インクが良好なインクジェット印刷性を発揮するのに適した物理的特性（例えば、低粘度、低固形分、低粒子径）で配合されているものの、焼成後に得られるエナメルコーティングの特性は、スクリーン印刷法により印刷され、最適化された最先端の市販エナメルペーストとは異なっており、一般的には劣る機能特性を有する傾向があることを見出した。自動車用ガラスなどの最終用途に求められるエナメルコーティングの機能特性としては、良好な色、良好な銀隠蔽特性、良好なべたつき防止特性、良好な耐酸性、低い焼成温度、良好な曲げ強度特性、および低い表面粗さが挙げられる。

#### 【0010】

本発明者らは、インクジェットインクから形成されるエナメルコーティングの機能特性（低固形分、低粘度、低粒子径）は、結晶性ケイ酸ビスマス粉末（例えば、Eulytite（ユーリタイト））をインクに含有させることによって、著しく改善され得ることを見出した。かかる結晶性ケイ酸ビスマス粉末は、従来、特定のスクリーン印刷エナメルペースト（通常、固形分含量、粘度及び粒径がはるかに大きい）に用いられ、これらのペーストの粘着防止性を改善してきた。本発明者らは、驚くべきことに、結晶性ケイ酸ビスマス粉末

をインクジェットインク配合物に含むことで、かかるインクジェットインク配合物から形成されるエナメルコーティングが著しく改善されることを見出した。結晶性ケイ酸ビスマス粉末を用いることで、スクリーン印刷法を用いて印刷された最先端の市販のエナメルペーストから形成されたエナメルコーティングと比較し、インクジェットインク配合物が、同等またはそれ以上の機能的特性を有するエナメルコーティングを達成し得ることが見出された。

#### 【0011】

すなわち、本開示は、1種以上のガラスフリット；1種以上の顔料；結晶性ケイ酸ビスマス粉末；及び有機媒体（organic carrier）を含み、有機媒体中におけるガラスフリット、顔料及び結晶性ケイ酸ビスマス粉末の $d_{99}$ 粒子径分布が、 $4\mu\text{m}$ 未満（好ましくは $2\mu\text{m}$ 未満）であり、エナメルインクは、せん断速度 $100\text{ s}^{-1}$ 及び温度 $35^\circ\text{C}$ において、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 未満の粘度を有し、エナメルインクにおける全固形分の含有率が60重量%以下である、インクジェット印刷可能なエナメルインクを提供する。

10

#### 【0012】

エナメルインク中の結晶性ケイ酸ビスマス粉末の量は、0.05重量%以上、0.08重量%以上又は0.1重量%以上であるか；5重量%以下、2重量%以下、1重量%以下、0.5重量%以下又は0.2重量%以下であるか；若しくは、上記下限及び上限の任意の組合せによって定義される範囲内とすることができる。好ましくは、結晶性ケイ酸ビスマス粉末は、化学式 $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ を有する鉱物であるユーリタイト（Eulytite）である。本開示のインクジェットインク配合物において、少量（例えば、0.1～0.2重量%）の結晶性ケイ酸ビスマス粉末が、インクジェット印刷およびインクの焼成後に形成されるエナメルコーティングの性能特性に大きな違いをもたらすことは注目される。さらに、結晶性ケイ酸ビスマス粉末が多すぎると、エナメル特性に弊害をもたらし得るため、良好なエナメル性能特性を達成するためには、少量の結晶性ケイ酸ビスマス粉末のみを含むことが好ましい。このように、所望のエナメル特性を達成するためにインクジェットインク配合物に含まれる結晶性ケイ酸ビスマス粉末の量には最適な範囲が存在する。

20

#### 【0013】

本開示のインクジェット印刷可能なエナメルインクは、せん断速度 $100\text{ s}^{-1}$ 及び温度 $35^\circ\text{C}$ において、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下、 $28\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下、 $25\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下又は $20\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下であるか；せん断速度 $100\text{ s}^{-1}$ 及び温度 $35^\circ\text{C}$ において、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下、 $7\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下又は $10\text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下であるか；若しくは、上記上限及び下限の任意の組み合わせによって定義される範囲内の粘度を有するように配合することができる。上記粘度を $35^\circ\text{C}$ で測定するのは、該温度が印刷用インクジェットインクの通常の使用温度であるためである。

30

#### 【0014】

インクジェット印刷可能なエナメルインクにおいて、全固形分の含有率は、60重量%以下、58重量%以下、57重量%以下又は55重量%以下であるか；30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、または45重量%以上であるか；若しくは、上記上限及び下限の任意の組み合わせによって定義される範囲内となるように配合することができる。スクリーン印刷用ペーストは、通常、70重量%を超の全固形分含有率を有する。これに対して、インクジェットインクの固形分含量は、通常、より低く、例えば55重量%未満である。

40

#### 【0015】

ある配合によれば、インクは2種以上の異なるガラスフリットを含む。例えば、2種の異なるガラスフリットは、第1のガラスフリットの粒子および第2のガラスフリットの粒子を含み得る。ここで、第1のガラスフリットは、5重量%超の酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）及び5重量%未満の酸化ホウ素（ $\text{B}_2\text{O}_3$ ）を含み、第2のガラスフリットは、酸化ホウ素（ $\text{B}_2\text{O}_3$ ）及び5重量%未満の酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）を含むことが好ましい。一態様において、第1のガラスフリットは酸化ホウ素を含まず、第2のガラスフリットは酸化ケイ素を含まない。

50

## 【0016】

2種のガラスフリットを含む配合物は、国際公開第2020/021235号に記載されているものと類似していてもよい。主な相違点として、結晶性ケイ酸ビスマス粉末の添加が挙げられ、これにより、インクのインクジェット印刷および焼成後に形成されるエナメルコーティングの特性が大幅に改善される。ある配合によれば、結晶性ケイ酸ビスマス粉末に加えて、第1のフリットの組成は、国際公開第2020/021235号に記載のものと異なる。国際公開第2020/021235号において、インクは、以下の混合物からなるものとして開示されている：第1のフリット（Johnson Matthey 製品番号5466）；及び第2のフリット（Johnson Matthey 製品番号5317）。国際公開第2020/021235号における第1のフリット（Johnson Matthey 製品番号5466）は、以下の組成を有する。

10

## 【0017】

| 成分                             | モル%     | 重量%     |
|--------------------------------|---------|---------|
| ZnO                            | 40 - 50 | 20 - 30 |
| SiO <sub>2</sub>               | 30 - 40 | 10 - 20 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10 - 20 | 50 - 60 |

20

## 【0018】

これに対して、本開示において、あるインク配合物は、以下を含むか又は以下からなる新たな第1のフリット組成物を含む。

- 15重量%超50重量%以下のSiO<sub>2</sub>；
- 40重量%以上80重量%以下のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のZnO；
- 0重量%以上好ましくは、0重量%超）5重量%以下のLi<sub>2</sub>O（；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のF；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のNa<sub>2</sub>O；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のCuO；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のMnO；及び
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）5重量%以下のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

30

## 【0019】

本開示の第1のフリットと国際公開第2020/021235号に記載の第1のフリットとの間の主な相違点として、著しく低いZnO含量と、Li<sub>2</sub>O、F、Na<sub>2</sub>O、CuO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される1種以上である、フリット中の他の成分の添加が挙げられる。この新規なフリットは、本開示のインクジェット印刷可能なインク配合物に有利に使用できることが見出されている。しかしながら、この新規なフリットは、他の用途、特に他のエナメルコーティング用途に使用されることも想定される。従って、上記ガラスフリット組成物も、本開示の別の態様に含まれる。

40

## 【0020】

第2のガラスフリットは、国際公開第2020/021235号に開示のものと同じであってよい。例えば、第2のガラスフリットは、以下を含んでもよく、以下からなるものであってもよい：

- 40重量%以上70重量%以下のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；
- 5重量%超25重量%以下のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；
- 5重量%以上25重量%以下のZnO；
- 0重量%以上（好ましくは、0重量%超）25重量%以下のSnO<sub>2</sub>。

## 【0021】

50

本開示の特定のインク配合物と国際公開第2020/021235等のインク配合物との間の別の相違点として、第1及び第2のガラスフリットの相対量が挙げられる。第1及び第2のガラスフリットの相対量は、エナメルコーティングを作製するのに適した焼成条件を達成するように調整できることが見出されている。例えば、インクは、以下を含むか、又は以下からなるものであってもよい：

10～30重量%の第1のフリット（好ましくは、12～20重量%）；

10～30重量%の第2のフリット（好ましくは、15～25重量%）；

0.05～5重量%の結晶性ケイ酸ビスマス粉末（好ましくは、0.1～0.5重量%）；

10～20重量%の顔料（好ましくは、12～18重量%）；及び

40～60重量%の有機媒体（好ましくは、45～60重量%）。

【0022】

好ましくは、第1フリットと第2フリットの重量比は0.8：1～1：0.8、好ましくは0.9：1～1：0.9の範囲である。

【0023】

本開示は、基材上にエナメルコーティングを形成する方法をさらに提供する。かかる方法は、デジタルインクジェットプリンタを用いて、本開示のインクの塗膜を基材上に堆積させる工程と、前記塗膜を焼成してエナメルコーティングを形成する工程と、を含む。この点に関し、デジタルインクジェットプリンタの堆積条件は、焼成後のエナメルコーティングの光学濃度が3より大きくなるように選択／調整することができる。さらに、本開示のインクは、500℃～730℃の範囲の温度で、2～20分の範囲の時間、焼成することで、スクリーン印刷法により印刷された最先端の市販のエナメルペーストから形成されるエナメルコーティングと比較して、同等またはそれ以上の機能的特性を有するエナメルコーティングを実現できるように、本開示に記載の範囲で配合することができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明をより理解し、また本発明がどのように実施され得るかを示すため、本発明の実施形態を例として説明する。

【0025】

要約に記載したように、本開示は、1種以上のガラスフリット；1種以上の顔料；結晶性ケイ酸ビスマス粉末；及び有機媒体を含む、インクジェット印刷可能なエナメルインクを提供し、上記有機媒体中において、上記ガラスフリット、顔料及び結晶性ケイ酸ビスマス粉末のd<sub>99</sub>粒子径分布は4μm未満（好ましくは2μm未満）であり、エナメルインクは、せん断速度100s<sup>-1</sup>及び温度35℃において、30mPa未満の粘度を有し、該エナメルインクにおける全固形分の含有率は、60重量%以下である。かかるインクジェット印刷可能なインク組成物は、従来のインクジェット印刷可能なインク組成物よりも優れた機能的特性を有するエナメルコーティングを達成し、スクリーン印刷法により印刷された最先端の市販のエナメルペーストから形成されたエナメルコーティングと比較して、同等またはそれ以上の機能的特性を有することが見出されている。このように、インクジェット印刷可能インク組成物は、スクリーン印刷に対するデジタルインクジェット印刷の利点（例えば、印刷パターンの変更に柔軟に対応できること、異なるパターンを形成するための特注ハードウェアスクリーンが不要になること、等）を有し、スクリーン印刷法により印刷された最先端の市販のエナメルペーストに代わるものを提供することができる。

【0026】

ガラスフリット成分および結晶性ケイ酸ビスマス粉末の組成範囲は、発明の概要に記載した。ガラスフリット組成物に関し、当業者には理解されるように、ガラスフリット等のガラス材料は、典型的には、ガラス転移を示す非晶質材料である。本開示に記載のガラスフリット組成物において、成分の量は重量割合（weight percentage）を基準とする。これらの重量割合は、ガラスフリット組成物の総重量を基準とするものである。重量割

10

20

30

40

50

合は、ガラスフリット組成物の調製において、原料として使用される成分の酸化物基準での割合である。当業者であれば理解できるように、本開示のガラスフリットの調製には、特定の元素の酸化物以外の出発材料を使用してもよい。特定の元素の酸化物をガラスフリット組成物に供給するために非酸化物の出発材料を使用する場合、該元素の酸化物が所定の重量で供給された場合と等価なモル量の元素を供給するのに適切な量の出発材料を使用する。かかるガラスフリット組成物を調製するための手法は、当該技術分野において典型的である。当業者であれば容易に理解できるように、ガラスフリットの製造工程中に揮発性成分（酸素等）が失われることがあるため、得られるガラスフリットの組成は、本開示において酸化物基準で示される出発原料の重量割合と正確に一致しないことがある。当該ガラスフリット組成物を出発成分を計算する手法として、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-ES）等の、当業者に知られる手段を採用することができる。

10

#### 【0027】

当業者には容易に理解されるように、ガラスフリットの製造中、ガラス組成物は低レベルの不純物を含み得る。例えば、溶融／急冷ガラス形成工程において、かかる不純物は、溶融工程で使用される容器の耐火性ライニングに由来し得る。このように、ガラス組成中に特定の成分が全く含まれないことが望ましい場合であっても、実際にはその実現は困難となり得る。従って、組成情報はこのことを念頭に置いて解釈されるべきである。特定の成分について0（ゼロ）の値が記載されている場合は、ガラスフリットの製造の際、意図的に添加された成分がなく、最終的なガラス組成物中にその成分が含まれることを意図した原材料が使用されなかったことを意味する。ガラスフリット組成中にそのような成分が低濃度で存在する場合は、製造時の汚染によるものである。

20

#### 【0028】

ガラスフリットの粒子は、必要な原料を混合し、それらを溶融して溶融ガラス混合物を形成し、次いで急冷してガラスを形成する（溶融／急冷ガラス形成）ことにより調製することができる。当業者には、ガラスフリットを調製するための適切な代替方法が知られている。適切な代替方法として、水焼入れ、ゾルーゲル法および噴霧熱分解が含まれる。本工程は、所望の粒径のガラスフリット粒子を提供するために、得られたガラスフリットを粉砕することをさらに含み得る。例えば、ガラスフリットは、アルコール系または水系溶媒中における湿式ビーズ粉砕などのビーズ粉砕プロセスを用いて粉砕することができる。本開示では、ガラスフリットは、インクの他の固体成分とともに、インクジェット印刷に適した小さな粒径に粉砕される。その際、ガラスフリット、顔料及び結晶性ケイ酸ビスマス粉末は、有機媒体中におけるd<sub>99</sub>粒子径分布が4 μm未満（好ましくは2 μm未満）となるように粉砕される。本開示において「D<sub>99</sub>粒子径」との用語は、粒子径分布を意味し、D<sub>99</sub>粒子径の値は、かかる粒子径以下の範囲に、特定の試料中の全粒子の99体積%が存在する粒子径の値に相当する。D<sub>99</sub>粒子径は、レーザー回折法（例えば、Malvern（登録商標）2000を使用）により測定できる。

30

#### 【0029】

本開示のいくつかの実施形態では、ガラスフリットは、非晶質ガラス相に加えて結晶部分を含んでよい。このようなガラスフリットを使用することで、焼成中にフリットの結晶化を促進または誘発することができる可能性があり、特定の用途において有利であり得る。

40

#### 【0030】

ガラスフリットおよび結晶性ケイ酸ビスマス粉末成分に加えて、本開示のインクは顔料を含む。顔料としては、複合金属酸化物顔料またはカーボンブラック顔料を挙げることができる。顔料の種類及び量は、最終的なエナメルに所望される色、光沢、不透明度の範囲に応じて選択できる。適切な顔料として、コランダムーヘマタイト、カンラン石、プリデライト、パイロクロア、ルチル、スピネルなどの複合金属酸化物顔料が挙げられる。また、バデライト、ホウ酸塩、ガーネット、ペリクレーズ、フェナサイト、リン酸塩、スフェーン及びジルコン等の他の種類も、用途により適する場合がある。自動車産業において黒色を生成するために使用され得る典型的な複合金属酸化物顔料としては、スピネル構造を

50

有する遷移金属酸化物、例えば銅、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等のスピネル構造を有する酸化物が含まれる。これらの黒色スピネル顔料は自動車産業での使用に好ましいが、他の様々な色を生成するための他の金属酸化物顔料を採用することもできる。他の最終用途の例としては、建築、家電、飲料産業が挙げられる。市販されている顔料の例としては、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{NiMnCrFe})$ 等が挙げられる。また、2種類以上の顔料を混合して使用することもできる。

#### 【0031】

ガラスフリット、結晶性ケイ酸ビスマス粉末、および顔料成分は、流動性を有する有機媒体中に配置される。有機媒体は、塗布条件下で粒子混合物を懸濁させ、塗布されたインクのコーティングの乾燥および／または焼成（または予備焼成）の際に除去される。媒体の選択に影響を与える要因として、溶剤粘度、蒸発速度、表面張力、臭気及び毒性等が挙げられる。インクをインクジェット印刷により基材に適用する場合、好ましい媒体としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、二塩基酸エステル、1-メトキシ2-プロパノール等が挙げられるが、これらに限定されない。特に好ましい媒体は、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含む。インクはさらに、1種以上の添加剤を含んでもよい。これらには、BYKJET、disperBYK、Solsperse又はDispexシリーズの添加剤、特にBYKJET 9151等の分散剤、樹脂及び／又はレオロジー調整剤が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【実施例】

#### 【0032】

本開示の実施例は、ホウ素フリーのケイ酸ビスマスフリット及びケイ素フリーのホウ素ビスマスフリットを用いたラミネートインクジェットインクを提供する。該インクは、新しく開発されたホウ素フリーのケイ酸ビスマスフリットを用い、既存のケイ素フリーのホウ素ビスマスフリットと組み合わせて製造されたものである。着色のため、黒色顔料が加えられている。結晶性ケイ酸ビスマス粉末（例えば、ユーリタイト）を添加することで、インクジェット印刷および焼成後のエナメルコーティングの性能を著しく向上させることができる。ここに記載される特定の好ましい実施例において、結晶性ケイ酸ビスマス粉末は、2種の異なるガラスフリットを含むインクジェットインク配合物に適用されるが、結晶性ケイ酸ビスマス粉末は、1種のガラスフリットのみを含むインクジェットインク配合物にも用いることができる。

#### 【0033】

上記成分を有機媒体中で別々にビーズミルに適用し、その後、ビーズミルで混合した。ふるい分け及び粘度調整を実施し、インクを使用可能な状態とした。インクジェット印刷及び焼成後のインクの性能は、自動車ガラス用途において、スクリーン印刷により塗布された既存のガラスエナメルペーストと同等であることが確認された。さらに、このガラスインクを用いることで、追加コストを要することなく、異なるデザインに素早く切り替えることが可能である。さらに、このガラスインクは、スクリーン印刷により塗布された既存のガラスエナメルペーストと比較して、装飾基材の曲げ強度を30～50%向上させることができる。

#### 【0034】

このように、(1) BiSiガラスフリット、(2) BiBガラスフリット、(3) 黒色顔料、(4) 結晶性ケイ酸ビスマス粉末、および(5) 有機媒体を含む、黒色の、インクジェット印刷可能なエナメルインクを調製した。比較のため、BiSiガラスフリット（本開示のフリット1）の例を、既存のBiSiフリット市販品と共に以下に示す：

#### 【0035】

10

20

30

40

50

【表 1】

フリット1 (BiSi)

JM 製造番号5466

| 成分                             | モル%   | 重量%   | 成分                             | モル%     | 重量%     |
|--------------------------------|-------|-------|--------------------------------|---------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 63.40 | 30.35 | SiO <sub>2</sub>               | 30 - 40 | 10 - 20 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.77 | 62.23 | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10 - 20 | 50 - 60 |
| ZnO                            | 2.09  | 1.35  | ZnO                            | 40 - 50 | 20 - 30 |
| Li <sub>2</sub> O              | 9.34  | 2.22  |                                |         |         |
| F                              | 2.99  | 0.45  |                                |         |         |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.49  | 1.23  |                                |         |         |
| CuO                            | 1.45  | 0.92  |                                |         |         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.83  | 0.68  |                                |         |         |
| MnO                            | 0.34  | 0.19  |                                |         |         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.30  | 0.38  |                                |         |         |

10

【0036】

BiBフリット（本開示のフリット2）の例を以下に示す：

20

【0037】

フリット2 (BiBフリット)

【表 2】

| 成分                             | モル%   | 重量%   |
|--------------------------------|-------|-------|
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22.21 | 59.98 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 32.26 | 13.02 |
| ZnO                            | 31.76 | 14.98 |

30

【0038】

フリット、顔料および結晶性ケイ酸ビスマス粉末を、有機媒体中で所望の粒度分布（ $d_{99} < 2 \mu m$ ）になるように個別にビーズミルに適用し、次いで一緒に混合して、35℃、せん断速度 $100 s^{-1}$ 、において、角度1°の5cmスピンドルを用いた粘度が15～20 mPa・s<sup>-1</sup>となるように、インクを作製した。インク配合の2つの例と、それに関連する成分量の範囲を下表に示す。

【0039】

【表 3】

|              | 実施例1    | 実施例1<br>の範囲 | 実施例2    | 実施例2<br>の範囲 |
|--------------|---------|-------------|---------|-------------|
| フリット1 (BiSi) | 15.7083 | 12 - 17     | 18.7223 | 15 - 20     |
| フリット2 (BiB)  | 21.7459 | 20 - 25     | 18.7223 | 15 - 20     |
| 結晶性ケイ酸ビスマス   | 0.1832  | 0.1 - 0.2   | 0.1988  | 0.1 - 0.2   |
| 顔料           | 14.6315 | 10 - 18     | 14.6315 | 10 - 20     |
| 有機媒体         | 47.7312 | 45 - 60     | 47.7252 | 45 - 60     |

40

【0040】

50

上記インクを使用して、自動車用合わせガラスパネルを製造した。その際、インクは、デジタルインクジェット印刷によってガラス基板（典型的にはソーダ石灰ガラス）上に堆積され、乾燥され、焼成された。工程は以下の通りである：

（１）デジタルプリンタを用い、ガラス基板上にインクを蒸着する。蒸着パラメータは、焼成後の光学濃度が３以上になるように調整する。

（２）勾配キルンを用い、５４０／６１５／７０５℃で６００秒間焼成する。

【００４１】

実施例１のインクは、実施例２のインクよりも焼成温度が高かった。そのため、焼成温度の低い用途には実施例２のインクが好ましい。焼成温度の低下は、第１および第２のガラスフリットの相対量を調整することによって達成することができた。２つのガラスフリットの比率を約１：１（重量％）にすることで、良好な焼成条件が達成されることが確認された。

【００４２】

実施例２のインクを用いて作製したエナメルコーティングについて、試験を実施し、最新のエナメルペーストを用い、スクリーン印刷により成膜し作製したエナメルコーティングと比較した。エナメルコーティングの試験結果を下表に示す。

【００４３】

【表４】

| 特性                                               | スクリーン印刷<br>ペースト | インクジェット印刷<br>インク |
|--------------------------------------------------|-----------------|------------------|
| 適用時の湿潤膜厚                                         | 22.5 μm         | -                |
| １インチ当たりの適用ドット数                                   | -               | 835              |
| 気泡が確認されなくなる温度<br>(No porosity above temperature) | 553° C          | 556° C           |
| 最小 L*値 (CIE Lab 色空間)                             | 4.66            | 4.68             |
| 最小 a*値 (CIE Lab 色空間)                             | -0.21           | -0.24            |
| 最小 b*値 (CIE Lab 色空間)                             | -0.54           | -0.91            |
| 最小 L*値における色温度 (CIE Lab 色空間)                      | 584° C          | 583° C           |
| 最低焼成温度                                           | 560° C          | 569° C           |
| 最高焼成温度                                           | 639° C          | 643° C           |
| 平均光学濃度                                           | 3.04            | 3.26             |
| 平均表面粗さ Ra                                        | 0.692 μm        | 0.288 μm         |
| 平均表面粗さ Rz                                        | 4.96 μm         | 2.38 μm          |
| 耐酸性 (3.7% HCl, 15分, ASTM評価法)                     | 5               | 5 - 6            |
| 引掻き試験<br>(スクレロメータを16Nで使用し、目視評価)                  | 不可              | 可                |
| 耐付着性値 (N)<br>620°C/600秒 (規格値<5N)                 | 1.3             | 2.9              |
| 耐付着性値 (N)<br>640°C/600秒 (規格値<5N)                 | 1.3             | 1.7              |
| 耐付着性値 (N)<br>660°C/600秒 (規格値<5N)                 | 1.4             | 1.4              |
| 平均静的曲げ強度<br>(同軸リング試験 EN 1288-5)                  | 87.4 Mpa        | 144.5 Mpa        |

【００４４】

表の値からわかるように、性能特性は、どちらのエナメルサンプルも同様の値である。しかしながら、曲げ強さはインクジェットインクで形成したエナメルの方がはるかに高く、表面粗さは低い。このように、インクジェットインクによって形成されたエナメルは、スクリーン印刷ペーストによって形成されたエナメルよりも利点を有する。

【 0 0 4 5 】

本発明を特定の実施例を参照して示し説明したが、特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲から逸脱することなく、形態および細部において様々な変更がなされ得ることは、当業者であれば理解できる。

10

20

30

40

50

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/NL2023/050016

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C09D11/322 C09D11/38 C09D11/36 C03C8/14<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                    |                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                    |                                                    |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C09D C03C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                    |                                                    |
| 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 practicable, search terms used)<br><br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                    |                                                    |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                    |                                                    |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No.                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 5 968 659 A (SAKOSKE GEORGE E [US] ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19)          | 18                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | claims; examples; table 1                                                          | 1-17                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2020/021235 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 30 January 2020 (2020-01-30)          | 18                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | cited in the application<br>page 5, line 26 - page 6, line 17; claims              | 1-17                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 2004/029703 A1 (SRIDHARAN SRINIVASAN [US] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12)  | 18                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | examples; table 1                                                                  | 1-17                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 2008/261795 A1 (PRUNCHAK ROBERT [US] ET AL) 23 October 2008 (2008-10-23)        | 18                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | examples; table 1                                                                  | 1-17                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | -----<br>-/-                                                                       |                                                    |
| <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 :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                    |                                                    |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                    | Date of mailing of the international search report |
| 4 April 2023                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                    | 14/04/2023                                         |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                    | Authorized officer<br><br>Schmitz, Volker          |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/NL2023/050016

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X                                                    | EP 0 370 683 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB])<br>30 May 1990 (1990-05-30)             | 18                    |
| A                                                    | claims; examples<br>-----                                                          | 1-17                  |
| A                                                    | US 2010/009837 A1 (SAKOSKE GEORGE E [US])<br>14 January 2010 (2010-01-14)          | 1-18                  |
|                                                      | claims; examples<br>-----                                                          |                       |

1

10

20

30

40

50

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2023/050016

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5968659 A                              | 19-10-1999          | AT 175951 T                | 15-02-1999          |
|                                           |                     | BR 9605894 A               | 18-08-1998          |
|                                           |                     | CA 2192126 A1              | 09-06-1997          |
|                                           |                     | DE 69601412 T2             | 08-07-1999          |
|                                           |                     | EP 0782974 A1              | 09-07-1997          |
|                                           |                     | ES 2127602 T3              | 16-04-1999          |
|                                           |                     | JP 3082156 B2              | 28-08-2000          |
|                                           |                     | JP H09175832 A             | 08-07-1997          |
|                                           |                     | KR 970042866 A             | 26-07-1997          |
|                                           |                     | US 5714420 A               | 03-02-1998          |
|                                           |                     | US 5968659 A               | 19-10-1999          |
|                                           |                     | US 6207285 B1              | 27-03-2001          |
| WO 2020021235 A1                          | 30-01-2020          | CN 112334423 A             | 05-02-2021          |
|                                           |                     | EP 3826971 A1              | 02-06-2021          |
|                                           |                     | GB 2577358 A               | 25-03-2020          |
|                                           |                     | JP 7122057 B2              | 19-08-2022          |
|                                           |                     | JP 2021530417 A            | 11-11-2021          |
|                                           |                     | KR 20210021378 A           | 25-02-2021          |
|                                           |                     | TW 202007668 A             | 16-02-2020          |
|                                           |                     | US 2021300815 A1           | 30-09-2021          |
|                                           |                     | WO 2020021235 A1           | 30-01-2020          |
|                                           |                     |                            |                     |
| US 2004029703 A1                          | 12-02-2004          | AT 551305 T                | 15-04-2012          |
|                                           |                     | EP 2368859 A1              | 28-09-2011          |
|                                           |                     | US 2004029703 A1           | 12-02-2004          |
| US 2008261795 A1                          | 23-10-2008          | EP 2152639 A1              | 17-02-2010          |
|                                           |                     | US 2008261795 A1           | 23-10-2008          |
|                                           |                     | WO 2008130747 A1           | 30-10-2008          |
| EP 0370683 A1                             | 30-05-1990          | AU 624446 B2               | 11-06-1992          |
|                                           |                     | BR 8905819 A               | 12-06-1990          |
|                                           |                     | CA 2003281 A1              | 19-05-1990          |
|                                           |                     | CN 1042890 A               | 13-06-1990          |
|                                           |                     | DK 576989 A                | 20-05-1990          |
|                                           |                     | EP 0370683 A1              | 30-05-1990          |
|                                           |                     | JP H02180730 A             | 13-07-1990          |
|                                           |                     | MY 106083 A                | 31-03-1995          |
|                                           |                     | US 5093285 A               | 03-03-1992          |
|                                           |                     | ZW 13689 A1                | 12-12-1989          |
|                                           |                     |                            |                     |
| US 2010009837 A1                          | 14-01-2010          | CN 102089253 A             | 08-06-2011          |
|                                           |                     | EP 2300384 A1              | 30-03-2011          |
|                                           |                     | JP 5604428 B2              | 08-10-2014          |
|                                           |                     | JP 5848389 B2              | 27-01-2016          |
|                                           |                     | JP 2011527662 A            | 04-11-2011          |
|                                           |                     | JP 2014148465 A            | 21-08-2014          |
|                                           |                     | US 2010009837 A1           | 14-01-2010          |
|                                           |                     | US 2011277505 A1           | 17-11-2011          |
|                                           |                     | WO 2010005629 A1           | 14-01-2010          |
|                                           |                     |                            |                     |

## フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,  
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C  
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I  
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX  
,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,  
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

リヒト、フレガトウェッヒ 3 8

(72)発明者 ローンチェンス、ジャン リュック

オランダ 6 2 2 2 エヌゼット、マーストリヒト、フレガトウェッヒ 3 8

F ターム (参考) 4G062 AA01 AA09 BB01 DA01 DA02 DA03 DA04 DA05 DB01 DB02  
DB03 DC01 DC02 DC03 DC04 DD01 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01  
EA01 EA02 EA03 EA10 EB01 EB02 EB03 EC01 ED01 EE01 EF01  
EG01 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FE02 FE03 FE04 FF01  
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA05 GA06 GA07 GB01 GC01 GD01  
GE01 GE02 GE03 HH01 HH03 HH04 HH05 HH07 HH09 HH10 HH11  
HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01  
KK03 KK05 KK07 KK10 MM07 NN32 NN33 NN34 PP05 PP11  
4J039 BA24 BA25 BA39 BC09 BE01 BE12 CA08 DA03 EA19 EA46  
FA04 FA06 GA24