

(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2017-519056

(P2017-519056A)

(43) 公表日 平成29年7月13日 (2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 17/00 (2006.01)	C09D 17/00	2C056
C09D 11/326 (2014.01)	C09D 11/326	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01 501	4J037
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 120	4J039
	B41M 5/00 116	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-561378 (P2016-561378)	(71) 出願人	506347528
(86) (22) 出願日	平成27年4月2日 (2015.4.2)		ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月1日 (2016.12.1)		, インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/023963		アメリカ合衆国 オハイオ 44141-
(87) 国際公開番号	W02015/157071		3247, クリーブランド, ブレック
(87) 国際公開日	平成27年10月15日 (2015.10.15)		スビル ロード 9911
(31) 優先権主張番号	61/976,640	(74) 代理人	100078282
(32) 優先日	平成26年4月8日 (2014.4.8)		弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹
		(72) 発明者	カートリッジ, デイビッド
			イギリス国 エム9 8ゼットエス グレ
			イター マンチェスター, ブラックリー
			, ヘキサゴン タワー, フロア 10
			, ルブリゾル リミテッド
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク組成物

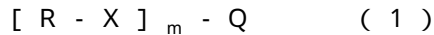
(57) 【要約】

本発明は、分散剤および混合金属酸化物顔料を含有する、カルボン酸を利用して分散された無機の混合金属酸化物顔料組成物を提供する。金属酸化物顔料は、セラミックまたはガラス物品を着色するために使用されるタイプのものである。少なくとも1つのカルボン酸基に加えて、分散剤は、少なくとも1つの300～3000g/molの可溶性鎖であるヒドロカルビレン由来の繰り返し単位あるいはC3もしくはC4アルキレンエーテルまたは前記エーテルの混合物由来の繰り返し単位を含む。混合金属酸化物の粒径を所望の範囲に減少させるための、ビーズを使用するミリング方法も記載されている。混合金属酸化物の分散物を使用して、ノズルを介して噴出される分散物を使用してセラミックまたはガラス物品上に像をデジタル印刷し、着色された物品を焼成する方法もまた記載されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微粒子固体と、非極性媒体と、式 (1) の分散化剤



[式中、Rは、

i) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している C_{20-200} ヒドロカルビレン鎖、または

ii) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する 1 ~ 15 個の原子の連結基を有するポリ (C_{3-16} - アルキレンオキシド) から得た 300 ~ 3000 g / モルの一置換ポリエーテル鎖であって、前記アルキレンオキシドは C_{3-16} アルキレンオキシドの混合物であってよく、前記ポリエーテル鎖は、ポリ (アルキレンオキシド) の重量に対して 5 重量%までの、エチレンオキシド由来の繰り返し単位を任意選択で含む、一置換ポリエーテル鎖、または

iii) m が 1 を超える場合、i) と ii) の組合せ、または

iv) m が 1 を超える場合、i) もしくは ii) もしくはその混合物と組み合わせた、Q のカルボニルと反応してXを形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、O および N などのヘテロ原子で任意選択で置換されている C_{1-19} のヒドロカルビレンであり、

m は、1 ~ 3、好ましくは 1 または 2 であり、

X は、O、NG、N またはその混合物であり、

G は、H もしくは任意選択で置換されている C_{1-36} ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、X と、任意選択で置換されているアルキル (メタ) アクリレートもしくは (メタ) アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Q は、少なくとも 2 つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1 つまたは複数の無水物基などを含有する 2 ~ 24 個の炭素原子の化合物から誘導され、X と Q との間の結合は、X とのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Q の化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Q は、少なくとも 1 つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、O および N などのヘテロ原子、ならびに Cl および Br などのハロゲンまたはこれらの混合物を任意選択で含有することができる] とを含む組成物であって、前記微粒子固体が、高温での焼成後、その色彩強度および色相を発現する混合金属酸化物顔料である、組成物。

【請求項 2】

R が 500 ~ 2800 g / モルの分子量のポリイソブチレン化合物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R が 500 ~ 2800 g / モルの分子量のポリ (アルキレンオキシド) 化合物であり、前記ポリエーテル鎖上の一置換基が C_{1-36} ヒドロカルビルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

X がアミド結合である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

X がイミド結合である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

X がエステル結合である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

Q が、8 ~ 24 個の炭素原子を有し、1 個もしくは複数のハロゲン、酸素、および / または窒素で任意選択で置換されており、前記カルボン酸、その無水物、またはその混合物中に少なくとも 1 つのアリール基を有し、2 ~ 6 つのカルボニル基を有する、ポリカルボン酸またはその無水物から誘導される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

Q が、2 ～ 24 個の炭素原子を有し、1 個もしくは複数のハロゲン、酸素、および / または窒素で任意選択で置換されている脂肪族ポリカルボン酸および / またはその無水物から誘導される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

前記微粒子固体が、Al、Mg、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、In、Mn、Ni、Pr、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、Zn および Zr から選択される、カチオン形態の 2 種またはそれ超の元素の組合せを含有する（より望ましくは、Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mn、Pr、Sb、Si、Sn、Ti、Zn および Zr のカチオン形態の 2 種またはそれ超の元素の組合せを含有する）混合金属酸化物の少なくとも 1 つのセラミック顔料である、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 10】

前記無機微粒子が、前記組成物の約 20 ～ 約 60 重量 % 存在する、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

1 ミクロンを超える乾燥粉末体積平均粒子直径 D_{50} を有する無機微粒子を、非極性溶媒中で 600 ナノメートル未満の D_{50} 粒径にミリングするための方法であって、

a) 非極性有機媒体と、混合金属酸化物顔料を含み、任意選択でガラス質グレーズ材料を含み、1 ミクロンを超える乾燥粉末体積平均粒子直径を有する、前記無機微粒子物質と、式 $[R - X]_m - Q(1)$ の分散化剤

[式中、R は、

20

i) 反応して X を形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している $C_{20} - 200$ ヒドロカルビレン鎖、または

ii) 反応して X を形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する 1 ～ 15 個の原子の連結基を有するポリ (C_{3-16} - アルキレンオキシド) から得た 300 ～ 3000 g / モルの一置換ポリエーテル鎖であって、前記アルキレンオキシドは C_{3-16} アルキレンオキシドの混合物であってよく、前記ポリエーテル鎖は、ポリ (アルキレンオキシド) の重量に対して 5 重量 % までの、エチレンオキシド由来の繰り返し単位を任意選択で含む、一置換ポリエーテル鎖、または

iii) m が 1 を超える場合、i) と ii) の組合せ、または

iv) m が 1 を超える場合、i) もしくは ii) もしくはその混合物と組み合わせた、Q のカルボニルと反応して X を形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、O および N などのヘテロ原子で任意選択で置換されている C_{1-19} のヒドロカルビレンであり、

30

m は、1 ～ 3、好ましくは 1 または 2 であり、

X は、O、NG、N またはその混合物であり、

G は、H もしくは任意選択で置換されている C_{1-36} ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、X と、任意選択で置換されているアルキル (メタ) アクリレートもしくは (メタ) アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Q は、少なくとも 2 つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1 つまたは複数の無水物基などを含有する 2 ～ 24 個の炭素原子の化合物から誘導され、X と Q との間の結合は、X とのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Q の化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Q は、少なくとも 1 つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、O および N などのヘテロ原子、ならびに Cl および Br などのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる] とをブレンドするステップと、

40

b) 前記分散化剤を用いて前記非極性有機媒体中に分散された前記混合金属酸化物顔料を、5 分間 ～ 60 時間、ビーズミルを使用してミリングするステップと、

c) 前記体積平均粒子直径 D_{50} が 600 ナノメートル未満であることを確認するステップと

を含む方法。

50

【請求項 12】

1 ミクロンを超える乾燥粉末体積平均粒子直径 D_{50} を有する無機微粒子を、非極性溶媒中で 600 ナノメートル未満の D_{50} 粒径にミリングするための方法であって、

a) 非極性有機媒体と、混合金属酸化物顔料を含み、任意選択でガラス質グレーズ材料を含み、1 ミクロンを超える乾燥粉末体積平均粒子直径を有する前記無機微粒子物質と、式 $[R - X]_m - Q(1)$ の分散化剤

[式中、R は、

i) 反応して X を形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している $C_{20} - C_{200}$ ヒドロカルビレン鎖、または

ii) 反応して X を形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する 1 ~ 15 個の原子の連結基を有するポリ (C_{3-16} - アルキレンオキシド) から得た 300 ~ 3000 g / モルの一置換ポリエーテル鎖であって、前記アルキレンオキシドは C_{3-16} アルキレンオキシドの混合物であってよく、前記ポリエーテル鎖は、ポリ (アルキレンオキシド) の重量に対して 5 重量%までの、エチレンオキシド由来の繰り返し単位を任意選択で含む、一置換ポリエーテル鎖、または

iii) m が 1 を超える場合、i) と ii) の組合せ、または

iv) m が 1 を超える場合、i) もしくは ii) もしくはその混合物と組み合わせた、Q のカルボニルと反応して X を形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、O および N などのヘテロ原子で任意選択で置換されている C_{1-19} のヒドロカルビレンであり、

m は、1 ~ 3、好ましくは 1 または 2 であり、

X は、O、NG、N またはその混合物であり、

G は、H もしくは任意選択で置換されている C_{1-36} ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、X と、任意選択で置換されているアルキル (メタ) アクリレートもしくは (メタ) アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Q は、少なくとも 2 つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1 つまたは複数の無水物基などを含有する 2 ~ 24 個の炭素原子の化合物から誘導され、X と Q との間の結合は、X とのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Q の化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Q は、少なくとも 1 つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、O および N などのヘテロ原子、ならびに Cl および Br などのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる] とをブレンドするステップと、

b) 前記分散化剤を用いて前記非極性有機媒体中に分散された前記混合金属酸化物顔料を、微粒子 1 Kg 当たり 0.4 ~ 8 KW / 時間のミリング速度でビーズミルを使用してミリングするステップと、

c) 前記体積平均粒子直径 D_{50} が 600 ナノメートル未満であることを確認するステップと

を含む方法。

【請求項 13】

前記金属酸化物顔料が、Al、Mg、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、In、Mn、Ni、Pr、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、Zn および Zr の群から選択される、カチオン形態の 2 種またはそれ超の異なる元素の組合せを含有し (より望ましくは、Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mn、Pr、Sb、Si、Sn、Ti、Zn および Zr の群から選択される、カチオン形態の 2 種またはそれ超の元素の組合せを含有する)、R が一置換ポリエーテル鎖である場合、前記ポリエーテル鎖上の一置換基が C_{1-36} ヒドロカルビルである、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

ノズルを介して噴出されるインクを使用してセラミック物品またはガラス物品基材上にデジタル印刷するための方法であって、

a) 式 $[R - X]_m - Q(1)$ の分散化剤

10

20

30

40

50

[式中、R は、

i) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している $C_{20} - 200$ ヒドロカルビレン鎖、または

ii) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1～15個の原子の連結基を有するポリ ($C_{3} - 16$ - アルキレンオキシド) から得た $300 \sim 3000$ g / モルの一置換ポリエーテル鎖であって、前記アルキレンオキシドは $C_{3} - 16$ アルキレンオキシドの混合物であってよく、前記ポリエーテル鎖は、ポリ (アルキレンオキシド) の重量に対して5重量%までの、エチレンオキシド由来の繰り返し単位を任意選択で含む、一置換ポリエーテル鎖、または

iii) mが1を超える場合、i) と ii) の組合せ、または

iv) mが1を超える場合、i) もしくは ii) もしくはその混合物と組み合わせた、Qのカルボニルと反応してXを形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、OおよびNなどのヘテロ原子で任意選択で置換されている $C_{1} - 19$ のヒドロカルビレンであり、

mは、1～3、好ましくは1または2であり、

Xは、O、NG、Nまたはその混合物であり、

Gは、Hもしくは任意選択で置換されている $C_{1} - 36$ ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、Xと、任意選択で置換されているアルキル (メタ) アクリレートもしくは (メタ) アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Qは、少なくとも2つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1つまたは複数の無水物基などを含有する2～24個の炭素原子の化合物から誘導され、XとQとの間の結合は、Xとのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Qの化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Qは、少なくとも1つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、OおよびNなどのヘテロ原子、ならびにClおよびBrなどのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる]を用いて非極性有機媒体中に分散された混合金属酸化物を準備し、

b) 前記分散化剤を使用して前記非極性有機媒体中に分散された前記混合金属酸化物を、任意選択で1つまたは複数のグレーズ層が表面に塗布されている前記基材上に噴出させることによって、前記基材上に顔料着色されたデジタル画像を形成させ、前記セラミック基材を焼成するか、または焼き戻しもしくはアニーリングを施すために前記ガラス基材を加熱した際に、前記像が有色の像を発現させ、

c) 任意選択で、前記デジタル画像上にグレーズを塗布し、

d) 前記セラミック物品を高温で加熱するか、または前記ガラス物品をアニーリングもしくは焼き戻しするためにこれを加熱し、金属酸化物由来の前記像が加熱の際にその色に最適な色彩強度を発現する、方法。

【請求項15】

前記混合金属酸化物顔料が、セラミック基材については600もしくはそれ超での、またはガラス基材については400もしくはそれ超での焼成後、その色彩強度および色相を発現し、Rが一置換ポリエーテル鎖である場合、前記ポリエーテル鎖上の一置換基が $C_{1} \sim C_{36}$ ヒドロカルビルである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記金属酸化物が、Al、Mg、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、In、Mn、Ni、Pr、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、ZnおよびZrの群から選択される、カチオン形態の2種またはそれ超の元素の組合せを含有する (より望ましくは、Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mn、Pr、Sb、Si、Sn、Ti、ZnおよびZrのカチオン形態の2種またはそれ超の元素の組合せを含有する) 混合金属酸化物の少なくとも1つのセラミック顔料である、請求項14または15に記載の方法。

【請求項17】

前記金属酸化物が、非極性有機媒体中の金属酸化物の前記分散物中に約20～約60重量%の濃度で存在する、請求項14または15に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

R が一置換ポリエーテル鎖であり、前記非極性有機媒体が、石油蒸留物（ $C_{16} \sim C_{20}$ 直鎖および分枝アルカン、環状アルカン、およびその混合物、ならびにミネラルスピリット（ $C_7 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素の最大含有量 25% を有する $C_7 \sim C_{12}$ 炭化水素）を含む様々な沸騰画分）、オクタン酸オクチル、ステアリン酸 2 - エチルヘキシル、ヤシ油脂肪酸 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジオクチル、ラウリン酸イソプロピル、ヤシ油脂肪酸エチルヘキシル、ジカプリル酸プロピレングリコール、ビス - 2 - エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、モノ - 2 - エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコール（メチルエーテル）、ジプロピレングリコール（メチルエーテル）、ジ - プロピレングリコール（ n - ブチルエーテル）、およびイソプロピルビスフェノール、例えば、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピル - フェニル）プロパンなどおよびその混合物から選択される、請求項 14、15、16、または 17 に記載の方法。

10

【請求項 19】

R がポリイソブチレンであり、前記非極性有機媒体が、石油蒸留物（ $C_{16} \sim C_{20}$ 直鎖および分枝アルカン、環状アルカン、およびその混合物、ならびにミネラルスピリット（ $C_7 \sim C_{12}$ 芳香族炭化水素の最大含有量 25% を有する $C_7 \sim C_{12}$ 炭化水素）を含む様々な沸騰画分）、オクタン酸オクチル、ステアリン酸 2 - エチルヘキシル、ヤシ油脂肪酸 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジオクチル、ラウリン酸イソプロピル、ヤシ油脂肪酸エチルヘキシル、ジカプリル酸プロピレングリコール、ビス - 2 - エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、モノ - 2 - エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、およびイソプロピルビスフェノール、例えば、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピル - フェニル）プロパンなど、およびその混合物から選択される、請求項 14、15、16、または 17 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、セラミック物品およびガラスの着色に有用な分散剤および分散顔料組成物を提供する。分散顔料は、セラミック物品またはガラスのコーティングの高温のセラミック焼成中にこれらの着色を発現するタイプのものである。分散顔料は、デジタル制御される印刷動作中のノズルを介した噴出に適切であるのが望ましい。

30

【背景技術】

【0002】

発明の背景

末端の酸性基、例えば、カルボン酸（例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸の誘導体）、ホスフェートおよびスルフェートなどを含有する分散剤は、従来の顔料（すなわち、結合剤中に分散された粒子として利用され、可視光のある特定の波長を吸着させ、他の波長を反射することの特徴とする顔料）を分散させることで公知である。ホスフェートおよびスルフェートは、ヒドロキシ末端ポリマー鎖と、五酸化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸または硫酸との反応により一般的に調製される。分散剤ポリマー鎖は、多くの場合末端ヒドロキシル基を含有するポリエステルまたはポリアルコキシレート鎖から誘導される。末端酸性基を含有する、当技術分野で公知のこれらの分散剤は、極性連続媒体、例えば、水、ケトン、エステルなどに適切である。

40

【0003】

文明は、様々なセラミック物品、例えば、調理および給仕容器、水および他の流体容器、タイル、レンガなどを、何千年もの間作製してきた。これらは通常、顔料およびセラミック物品の高温焼成中により色彩強度の高い色を発現する金属酸化物タイプの顔料で着色または装飾されていた。金属酸化物タイプの着色顔料は、時には着色顔料と共に塗布されるまたは続いて塗布されるセラミック組成物および/またはガラス性組成物と、高温で化

50

学的に相互作用し、これらに浸透すると考えられていた。ガラス性組成物は多くの場合、不透過性またはバリア特性をセラミック物品の外面に提供するためのものであった（それが接触し得る環境物質からセラミック物品を保護するため）。

【0004】

ポリマー有機結合剤中の従来の有機顔料に関して、粒径および粒子均一性は、一貫したおよび色彩強度の高い着色を得るために非常に重要である。無機セラミックの着色のための無機金属酸化物顔料は一般的に有機顔料のようによく理解されていない。無機金属酸化物顔料の粒径は一般的に、顔料の粒径がポリマー有機コーティングおよびインクにおける使用に対して制御されている程度にまで研究および制御されていない。セラミック物品上への古い印刷技術を、インクジェットノズル技術を使用したデジタル印刷に変換すること

10

【0005】

米国特許出願公開第2005/0120911号および米国特許出願公開第2008/0033102号は、Jeffamineモノアミンおよび1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、ならびにポリイソブチレンアミンおよび1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物からそれぞれ調製したポリマー分散剤を開示している。前者の薬剤は、エステルおよびアルコールなどの極性溶媒中で無機および有機レーキ顔料上の分散剤として使用され、脂肪族鉱油などの非極性溶媒中では有用ではない。後者の薬剤は非極性溶媒中のみで分散剤として使用され、極性溶媒中で使用することはできない。

20

【0006】

米国特許第8,167,992号は、極性の無機の基を含有するポリエーテルアミンベースの分散剤を開示している。極性の無機の基は、硫黄またはリン酸性の極性頭部基などの基を含む。

【0007】

Sun Chemical Corp. に対する米国特許出願公開第2009/0142526号は、少なくとも1つの二無水物と、少なくとも2つの異なる反応物質（これらのそれぞれは、アミン、アルコール、またはチオールであることができ、このうちの少なくとも1つはポリマーである）との反応生成物である分散剤を教示している。ポリマー成分は、多くの場合ポリ（アルキレンオキシド）骨格に基づく。

30

【0008】

米国特許第8,133,914号は、ポリ（アルキレンオキシド）および芳香族カルボン酸を含む分散剤を教示している。

国際公開第2012/107379A1号は、ポリ（オキシアルキレンカルボニル）可溶性鎖を有するアミン分散剤を対象とし、国際公開第2012/116878A1号は、乳酸をベースとするホモポリマーまたはコポリマーを有するポリエチレンイミン由来の分散剤を利用するインクジェットプリンターのためのセラミックインクを対象とする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0120911号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2008/0033102号明細書

【特許文献3】米国特許第8,167,992号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2009/0142526号明細書

【特許文献5】米国特許第8,133,914号明細書

【特許文献6】国際公開第2012/107379号

【特許文献7】国際公開第2012/116878号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

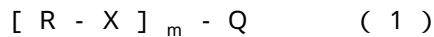
【0010】

40

50

発明の要旨

ある特定の分散剤が、インクジェットインクプリンターを使用したセラミックタイルおよびガラスの着色のためのコロイド状に安定した非水性分散物、非水性インクジェットインク分散物および最終的な非水性インクジェットインクを生成するために、無機顔料（好ましくは混合金属酸化物顔料）を分散させる優れた能力を示すことが判明した。したがって、本発明に従い、微粒子固体と、非極性媒体と、炭素領域が、カルボン酸ならびに無水物およびエステルなどの誘導体のカルボニル炭素を含む $C_{20} \sim C_{24}$ ポリカルボン酸と反応したヒドロキシルまたはアミン末端ポリヒドロカルビレンまたはポリ（アルキレンオキシド）の反応物から誘導される分散化剤とを含む組成物が提供される。反応生成物は、式（１）



（式中、Rは、

i) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している $C_{20} \sim C_{24}$ ヒドロカルビレン鎖、または
 ii) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1～15個の原子の連結基を有するポリ（ $C_{30} \sim C_{160}$ - アルキレンオキシド）から得た一置換ポリエーテル鎖であって、アルキレンオキシドは $C_{30} \sim C_{160}$ アルキレンオキシドの混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、または
 iii) mが1を超える場合、i)とii)の組合せ、または
 iv) mが1を超える場合、i)もしくはii)もしくはその混合物と組み合わせた、Qのカルボニルと反応してXを形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、OおよびNなどのヘテロ原子で任意選択で置換されている $C_{10} \sim C_{19}$ のヒドロカルビレンであり、
 mは、1～3、好ましくは1または2であり、
 Xは、O、NG、Nまたはその混合物であり、
 Gは、Hもしくは任意選択で置換されている $C_{10} \sim C_{36}$ ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、Xと、任意選択で置換されているアルキル（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、
 Qは、少なくとも2つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1つまたは複数の無水物基などを含有する2～24個の炭素原子の化合物から誘導され、XとQとの間の結合は、Xとのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Qの化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Qは、少なくとも1つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、OおよびNなどのヘテロ原子、ならびにClおよびBrなどのハロゲンまたはその混合物を任意選択で含有することができる）で表すことができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

発明の詳細な説明

式 $[R - X]_m - Q$ は、R' と Q' の反応生成物であると思なすことができ、ここで、R' はアミンもしくはヒドロキシル末端基で官能化したポリヒドロカルビレンまたはアミンもしくはヒドロキシル末端基で官能化したポリエーテルであり、Q' は、少なくとも2つのカルボン酸基またはその無水物および6つ以下のカルボニル基を有する $C_{20} \sim C_{24}$ ポリカルボン酸（またはエステル、酸塩化物、無水物などのその誘導体）であり、炭素領域は、カルボン酸ならびに、無水物およびエステルなどの誘導体のカルボニル炭素を含む。したがって、反応は、最初に単に、アミドまたはエステル結合をそれぞれ形成するための、R' のアミンの窒素原子またはヒドロキシル基の酸素原子の、Q' のカルボニル炭素に対する求核攻撃である。第一級アミドが形成される場合、GはHであり、Q' は、追加のカルボニル炭素を含有し、5または6員の環状イミドが反応温度条件に応じて形成され得る。

【0012】

末端ヒドロキシルまたはアミン基でポリヒドロカルビレンまたはポリ(アルキレンオキシド)を官能化する様々な方式が可能である。末端ヒドロキシル基で官能化したポリヒドロカルビレンは、20~200個の炭素原子、別の場合には、20~180個の炭素原子、さらなる場合には20または40~110個の炭素原子を有することができるヒドロカルビル置換フェノールであることができる。このヒドロカルビル置換基(R)は、オレフィンまたはポリオレフィンから誘導することができる。

【0013】

ヒドロカルビル置換基を形成することができるオレフィンまたはポリオレフィン(R)は、周知の重合方法でオレフィンモノマーを重合化することにより調製することができる、また市販もされている。オレフィンモノマーとして、2~10個の炭素原子を有するモノオレフィンを含めた、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、および1-デセンなどのモノオレフィンが挙げられる。特に有用なモノオレフィン源は、35~75重量パーセントのブテン含有量および30~60重量パーセントのイソブテン含有量を有するC₄精製留分である。有用なオレフィンモノマーとして、ジオレフィン、例えば、イソプレンおよび1,3-ブタジエンなどもまた挙げられる。オレフィンモノマーとしてまた、2種もしくはそれ超のモノオレフィン、2種もしくはそれ超のジオレフィン、または1種もしくは複数のモノオレフィンおよび1種もしくは複数のジオレフィンの混合物も挙げることができる。有用なポリオレフィンとして、300~3000、別の場合には400~3000、さらなる場合には400または500~2500の数平均分子量を有するポリイソブチレンが挙げられる。ポリイソブチレンは、5~69パーセント、第2の事例では50~69パーセント、および第3の事例では50~95パーセントのビニリデン二重結合含有量を有することができる。ポリオレフィンは、単一のオレフィンモノマーから調製されるホモポリマーまたは2種もしくはそれ超のオレフィンモノマーの混合物から調製されるコポリマーであることができる。ヒドロカルビル置換基の供給源が、2種もしくはそれ超のホモポリマー、2種もしくはそれ超のコポリマー、または1種もしくは複数のホモポリマーと、1種または複数のコポリマーとの混合物もまた可能である。ヒドロカルビル置換フェノールは、上に記載されているオレフィンまたはポリオレフィン、例えば、ポリイソブチレンまたはポリプロピレンなどを用いて、周知のアルキル化方法を使用して、フェノールをアルキル化することにより調製することができる。

10

20

30

【0014】

末端アミノ基で官能化したポリヒドロカルビレンは、ポリアルケン置換アミンであることができる。ポリアルケン置換アミンの調製の1つの方法は、米国特許第3,275,554号、第3,438,757号、第3,454,555号、第3,565,804号、第3,755,433号、および第3,822,289号に開示されているように、ハロゲン化オレフィンポリマーをアミンと反応させることを含む。ポリアルケン置換アミンの別の調製方法は、米国特許第5,567,845号および第5,496,383号に開示されているように、ヒドロホルミル化オレフィンをポリアミンと反応させ、反応生成物を水素化することを含む。ポリアルケン置換アミンの別の調製方法は、米国特許第5,350,429号に開示されているように、触媒を使用して、または使用せずに、従来のエポキシ化試薬の手段により、ポリアルケンに対応するエポキシドに変換すること、およびこのエポキシドを、還元的アミノ化の条件下でのアンモニアまたはアミンとの反応により、ポリアルケン置換アミンに変換することを含む。ポリアルケン置換アミンを調製するための別の方法は、-アミノニトリルの水素付加を含み、この-アミノニトリルは、米国特許第5,492,641号に開示されているように、アミンをニトリルと反応させることによって作製される。ポリアルケン置換アミンを調製するためのさらに別の方法は、米国特許第4,832,702号に開示されているように、ロジウムまたはコバルトなどの触媒を用いて、COおよびH₂の存在下、高圧および高温でポリブテンまたはポリイソブチレンをヒドロホルミル化することを含む。

40

【0015】

ポリアルケン置換アミンの調製のための上記方法は、例証的目的のためのみであり、完

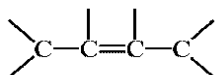
50

全な一覧であることを意図していない。本発明のポリアルケン置換アミンの範囲は、本明細書中上記で開示されているこれらの調製方法に限定されない。一実施形態では、本発明のポリアルケン置換アミンを作製するのに使用されるオレフィンポリマーはオレフィンポリマーから誘導される。オレフィンポリマーとして、2～約16個の炭素原子、一実施形態では2～約6個の炭素原子、および一実施形態では2～約4個の炭素原子の重合可能なオレフィンモノマーのホモポリマーおよびインターポリマーが挙げられる。インターポリマーは、従来の周知の手順に従い2種またはそれ超のオレフィンモノマーを共重合することによって、前記の2種またはそれ超のオレフィンモノマーのそれぞれから誘導される単位をこれらの構造内に有するポリアルケンが形成されるものである。したがって、「インターポリマー」とは、本明細書で使用する場合、コポリマー、ターポリマー、およびテトラポリマーが含まれる。当業者には明らかであるように、ポリアルケン置換アミンは、ポリアルケンから誘導されるが、このポリアルケンは、多くの場合従来法で「ポリオレフィン」と呼ばれる。オレフィンポリマーはオレフィンモノマーから誘導されるが、このオレフィンモノマーは、1つまたは複数のエチレン性不飽和の基（すなわち、 $>C=C<$ ）の存在を特徴とする重合可能なオレフィンモノマーを含み、すなわち、これらは、モノオレフィンモノマー、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン（2-メチル-1-ブテン）、1-オクテンなど、またはポリオレフィンモノマー（通常ジオレフィンモノマー）、例えば、1,3-ブタジエンおよびイソプレンなどである。オレフィンモノマーは通常重合可能な末端オレフィンである。すなわち、これらの構造内の基 $>C=CH_2$ の存在を特徴とするオレフィンである。しかし、これらの構造内の基

10

20

【化1】



の存在を特徴とする重合可能な内部オレフィンモノマーはまた、ポリアルケンを形成するために使用することもできる。

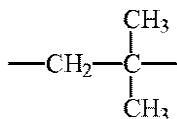
【0016】

従来の、周知の重合技術に従いポリアルケンを調製するために使用することができる末端および内部オレフィンモノマーの具体例として、エチレン；プロピレン；1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンを含むブテン（ブチレン）；1-ペンテン；1-ヘキセン；1-ヘプテン；1-オクテン；1-ノネン；1-デセン；2-ペンテン；プロピレン-テトラマー；ジイソブチレン；イソブチレントリマー；1,2-ブタジエン；1,3-ブタジエン；1,2-ペンタジエン；1,3-ペンタジエン；1,4-ペンタジエン；イソプレン；1,5-ヘキサジエン；2-メチル-5-プロピル-1-ヘキセン；3-ペンテン；4-オクテン；および3,3-ジメチル-1-ペンテンが挙げられる。一実施形態では、オレフィンポリマーは、三塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素などのルイス酸触媒の存在下で、約35～約75重量パーセントのブテン含有量および約30～約60重量パーセントのイソブテン含有量を有する C_4 精製留分を重合することによって得られる。これらのポリブテンは通常、

30

40

【化2】



の構成のイソブテン繰り返し単位を主に（全繰り返し単位の約80%を超える）含有する。

【0017】

使用することができるアミンとして、アンモニア、モノアミン、ポリアミン、または異なるモノアミンの混合物、異なるポリアミンの混合物、およびモノアミンとポリアミンの混合物（ジアミンを含む）を含めたそのこれらの混合物が挙げられる。アミンは、脂肪族

50

、芳香族、複素環式および炭素環式アミンを含む。モノアミンおよびポリアミンは、これらの構造内の少なくとも1つのH - N < 基の存在を特徴とする。したがって、これらは、少なくとも1つの第一級（例えばH₂N - ）または第二級アミン（例えば1つのH - N < ）基を有する。アミンは、脂肪族、環状脂肪族、芳香族または複素環であることができる。

【0018】

アミノ基をポリエーテル上に載せる最も簡単な方式が、本明細書の実施例に例示されている。アミノ官能化ポリ（アルキレンオキシド）はまた、S u r f o n a m i n e（商標）またはJ e f f a m i n e（商標）などの名称でH u n t s m a nなどの会社から市販されている。

10

【0019】

好ましい微粒子固体は、セラミックタイルおよびガラスの着色において使用される混合金属酸化物である。本発明の目的のため、混合金属酸化物とは、同じまたは異なる酸化状態にある少なくとも2種の異なる金属を含有する固体として解釈される。本開示の分散剤の使用による特定の改善は、特定の混合金属酸化物はミリングするのが困難であり、これらの顔料をミリングするために硬質なセラミックビーズを必要とするため、ミリング装置の磨損に由来する金属混入物を削減することを含む。本開示の分散剤は、望ましい粒径を満たすのに必要とされるミリング時間を短縮する傾向にある。硬質セラミックビーズを使用したビーズミル上での全ミリング時間が減少すると、ビーズと、ミルの内部コンポーネントの両方に対する磨損の量は一般的に減少する。磨損を減少させるということは、ミルの内部パーツおよびビーズからの金属混入物がほとんどミリングした製品へ導入されないことを意味する。金属混入物は通常、大部分の顔料結合剤ベースのコーティングにおいて色はほとんどないが、金属混入物は、セラミック物品およびガラスを着色するために600 超で焼成した混合金属酸化物において、色合いおよび色彩強度に大きな影響を与える可能性がある。

20

【0020】

本開示はまた、1ミクロンを超える初期体積平均粒子直径を有する金属酸化物顔料を、非極性溶媒中で600ナノメートル未満の粒径にミリングする方法であって、a) 非極性有機媒体と、任意選択でガラス質グレース材料を含み、1ミクロンを超える50%の体積の平均粒子直径を有する金属酸化物顔料と、式[R - X]_m - Qの分散化剤（式中、Rは、反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結しているC₂₀ - 20₀ ヒドロカルビレン鎖、または反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1 ~ 15個の原子の連結基を有するポリ（C₃ - 1₆ - アルキレンオキシド）から得た一置換ポリエーテル鎖であって、アルキレンオキシドはC₃ - 1₆の混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、またはmが1を超える場合、i) とi i) の組合せ、またはmが1を超える場合、i) もしくはi i) もしくはその混合物と組み合わせた、Qのカルボニルと反応してXを形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、OおよびNなどのヘテロ原子で任意選択で置換されているC₁ - 1₉のヒドロカルビレンであり；mは、1 ~ 3、好ましくは1または2であり；Xは、O、N G、Nまたはその混合物であり；Gは、Hもしくは任意選択で置換されているC₁ - 3₆ ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、Xと、任意選択で置換されているアルキル（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり；Qは、少なくとも2つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1つまたは複数の無水物基などを含有する2 ~ 24個の炭素原子の化合物から誘導され、XとQとの間の結合は、Xとのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Qの化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Qは、少なくとも1つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、OおよびNなどのヘテロ原子、ならびにC 1 およびB rなどのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる）とをブレンドするステップと、前記分散化剤を用いて前記非極性有機媒体中に分散された前記金属酸化物顔料を、例えば、微粒子1 K g 当たり0 . 4 ~ 8 K W / 時間のミリング速

30

40

50

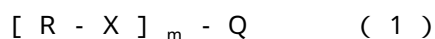
度で、または5分～60時間のミリング時間、ビーズミルを使用してミリングするステップと、粒子の50%の体積の平均粒径が600ナノメートル未満であること確認するステップとを含む方法を提供する。一実施形態では、微粒子物質は、ミリングプロセスの開始時に1マイクロメートルを超える乾燥粉末体積平均粒子直径D50を有することができる。

【0021】

本開示はまた、a)式 $[R-X]_m-Q$ の分散化剤(式中、Rは、
 i)反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している C_{20-200} ヒドロカルビレン鎖、または
 ii)反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1～15個の原子の連結基を有するポリ(C_{3-16} -アルキレンオキシド)から得た一置換ポリエーテル鎖であって、アルキレンオキシドは C_{3-16} の混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、または
 iii)mが1を超える場合、i)とii)の組合せ、または
 iv)mが1を超える場合、i)もしくはii)もしくはその混合物と組み合わせた、Qのカルボニルと反応してXを形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、OおよびNなどのヘテロ原子で任意選択で置換されている C_{1-19} のヒドロカルビレンであり、
 mは、1～3、好ましくは1または2であり、
 Xは、O、NG、Nまたはその混合物であり、
 Gは、Hもしくは任意選択で置換されている C_{1-36} ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、Xと、任意選択で置換されているアルキル(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、Qは、少なくとも2つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1つまたは複数の無水物基などを含有する2～24個の炭素原子の化合物から誘導され、XとQとの間の結合は、Xとのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Qの化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Qは、少なくとも1つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、ヒドロキシル、 C_{1-4} アルキルエーテルおよびハロゲンまたはその混合物で任意選択で置換されていてもよい)を用いて非極性有機媒体中に分散された混合金属酸化物顔料を準備し、b)前記分散化剤を使用して前記非極性有機媒体中に分散された前記金属酸化物を、デジタル画像に従い噴出させることによって、焼成中、セラミック物品上に発現する像を形成させ、c)任意選択で、前記デジタル画像上にグレーズを塗布し、d)600より上の温度で前記セラミック物品を焼成するか、またはガラス物品を400より上の温度で焼き戻しもしくはアニーリングして、前記混合金属酸化物にその色を発現させることによって、ノズルを介して噴出されるインクを使用してセラミック物品またはガラス物品上にデジタル印刷するための方法を提供する。

【0022】

ある特定の分散化剤は、無機顔料(特に混合金属酸化物など)を分散させて、インクジェットインクプリンターを使用してセラミックタイルまたはガラスを着色するためのコロイド状に安定した非水性分散物、非水性インクジェットインク分散物および最終的な非水性インクジェットインクを生成する優れた能力を示すことが判明した。したがって、本発明に従い、微粒子固体と、非極性媒体と、 C_2-C_{24} ポリカルボン酸と反応したヒドロキシルまたはアミン末端ポリイソブチレンまたはポリ(アルキレンオキシド)の反応物から誘導される分散化剤とを含む組成物が提供される。反応生成物は、式(1)



(式中、Rは、

i)反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している C_{20-200} ヒドロカルビレン鎖、または
 ii)反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1～15個の原子の連結基を有するポリ(C_{3-16} -アルキレンオキシド)から得た一置換ポリエー

テル鎖であって、アルキレンオキシドは $C_3 \sim 16$ の混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、または

i i i) m が 1 を超える場合、i) および i i) の組合せ、または
i v) m が 1 を超える場合、i) もしくは i i) もしくはその混合物と組み合わせた、Q のカルボニルと反応して X を形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、O および N などのヘテロ原子で任意選択で置換されている $C_1 \sim 19$ のヒドロカルビレンであり、

m は、1 ~ 3、好ましくは 1 または 2 であり、

X は、O、NG、N またはその混合物であり、

G は、H もしくは任意選択で置換されている $C_1 \sim 36$ ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、X と、任意選択で置換されているアルキル(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Q は、少なくとも 2 つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1 つまたは複数の無水物基などを含有する 2 ~ 24 個の炭素原子の化合物から誘導され、X と Q との間の結合は、X とのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Q の化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Q は、少なくとも 1 つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、O および N などのヘテロ原子、ならびに Cl および Br などのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる) で表すことができる。

【0023】

一実施形態では、式 (1) $[R-X]_m-Q$ で表される反応生成物は、Q に結合している 1、2 または 3 つのポリマー鎖 R を有することができ、好ましくは Q に結合している 1 または 2 つのみのポリマー鎖 R を有する。m が 2 またはそれ超であり、Q に結合している 2 つまたはそれ超のポリマー鎖 R が存在する場合、これらは同じでも異なっているもよい。一実施形態では、式 $[R-X]_m-Q$ は、ポリヒドロカルビレン鎖をベースとする 1 つの R 基と、一置換ポリエーテル鎖をベースとする別の R 基とを含有してもよく、m が 2 またはそれ超である場合、これらは異なる分子量を有してもよい。一実施形態では、結合 X (式中、X は O、NG または N である) を介して Q に結合している異なる R 基が存在する場合、X は同じでも異なっているもよい。

【0024】

一実施形態では、式 $[R-X]_m-Q$ は、 $C_{20} \sim 200$ ヒドロカルビレン鎖、または一置換ポリエーテル鎖、または m が 2 またはそれ超の場合、 $C_1 \sim 19$ ヒドロカルビレン基をベースとする別の R 基と組み合わせたその混合物をベースとする少なくとも 1 つの R 基を含有し得る。

【0025】

アミンの $C_1 \sim 19$ ヒドロカルビレン基 (R 基を提供することができる) は、同じ領域の炭素原子を有するアミンから誘導することができる。これらは以下から選択されるアミンを含む: メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン (undecylamine)、ドデシルアミン、トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、1-メチルブチルアミン、1,3-ジメチルブチルアミン、3,3-ジメチルブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンジアミン、エタノールアミン、N-メチルエチレンジアミンおよび N,N'-ジメチルエチレンジアミンから選択される直鎖および分枝の脂肪族第一級アミン; シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサメチルアミン、およびシクロヘプチルアミンから選択される環状脂肪族第一級アミン; アリルアミンおよびオレイルアミンから選択される不飽和脂肪族第一級アミン; アニリン、2-エチルアニリン、4-ブチルアニリン、4-シクロヘキシルアニリン、4-アミノビフェニル、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタ

10

20

30

40

50

レン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、3 - フェニル - 1 - プロピルアミン、3 - アミノプロピルイミダゾール、4 - フェニルブチルアミン、M - アニシジンおよびP - フェネチジンから選択される芳香族アミン；ジメチルアミン、N - エチルメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、N - メチルブチルアミン、N - メチル - t e r t - ブチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ - (2 - エチルヘキシル) アミン、ジイソブチルアミン、ジ - ノニルアミン、ジペンチルアミン、ジ - ドデシルアミン、ジオクチルアミン、ドデシルアミンおよびN - メチルオクタデシルアミンから選択される第二級脂肪族アミン；N - メチルシクロヘキシルアミン、N - エチルシクロヘキシルアミン (N-ethylcyclohexylamine)、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、モルホリンおよび4 - メチルピペリジンから選択される第二級脂肪族環状アミン；N - メチルアリルアミンおよびジアリルアミンから選択される第二級不飽和脂肪族アミン；ならびにN - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - ブチルアニリン、ジフェニルアミン、N - エチル - 1 - ナフチルアミン、N - ベンジルメチルアミン、N - エチルベンジルアミン、N - メチルフェニルアミン、および4 - フェニルピペリジンから選択される第二級芳香族アミン。

10

20

30

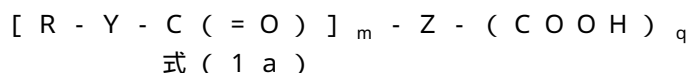
【 0 0 2 6 】

ヒドロキシル官能基 $C_{1 \sim 19}$ ヒドロカルビレン基 (R 基を提供することができる) は、同じ領域の炭素原子を有するアルコールから誘導することができる。これらは、以下から選択される直鎖および分枝の脂肪族アルコールを含む：メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノールデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、イソプロパノール、イソブタノール、t e r t - ブタノール、2 - エチルブタノール、2 - エチルヘキサノール、3 - ヘプタノール、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノール、3 , 7 - ジメチルオクタノールおよびいわゆる G u e r b e t アルコール、例えば、商標名 I s o f o l (商標) (e x C o n d e a G m b H) で市販のもの、またはその混合物 (G u e r b e t アルコールは I s o f o l (商標) 1 2 , 1 4 T , 1 6 を含む) など；アリルアルコール、4 - ペンテン - 1 - オール、2 - ヘキセン - 1 - オール、3 - ノネン - 1 - オール、および7 - ドデカン - 1 - オールから選択される不飽和脂肪族アルコール；シクロペンタノール、シクロペンタンメタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、4 - シクロヘキシル - 1 - ブタノール、4 - エチルシクロヘキサノール、およびシクロヘプタノールから選択される環状脂肪族アルコール；ならびにフェノール、オルト - クレゾール、2 - エチルフェノール、2 - プロピルフェノール、2 - アリルフェノール、4 - エチルフェノール、ノニルフェノール、2 - ナフトール、4 - フェニルフェノール、ベンジルアルコール、s e c - フェネチルアルコール、4 - エチルベンジルアルコール、4 - ブチルベンジルアルコール、2 - ナフトレンメタノール、フェネチルアルコール、3 - フェニル - 1 - プロパノール、および4 - フェニル - 1 - ブタノール、シンナミルアルコールおよび4 - プロボキシフェノールから選択される芳香族アルコール。

【 0 0 2 7 】

一実施形態では、本発明は、式 (1 a) の化合物またはその塩を提供する：

40



(式中、R は、

i) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している $C_{20 \sim 200}$ ヒドロカルビレン鎖、または

i i) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1 ~ 15個の原子の連結基を有するポリ ($C_{3 \sim 16}$ - アルキレンオキシド) から得た一置換ポリエーテル鎖であって、アルキレンオキシドは $C_{3 \sim 16}$ の混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、または

i i i) m が1を超える場合、i) と i i) の組合せ、または

50

i v) m が 1 を超える場合、i) もしくは i i) もしくはその混合物と組み合わせた、Q のカルボニルと反応して X を形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、O および N などのヘテロ原子で任意選択で置換されている $C_{1 \sim 19}$ のヒドロカルビレンであり、

Y は、O、NG、N - C(=O) であり、カルボニル基の炭素は、各 $[R - Y - C(=O)]_m$ 、またはその混合物に対して異なる炭素において Z に結合しており、

G は、水素、もしくは任意選択で置換されている $C_{1 \sim 36}$ ヒドロカルビレンであるか、または窒素原子と、任意選択で置換されているアルキル(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Q は、式(1a)において $-(C(=O))_m - Z - (COOH)_q$ 基で置き換えられて、複数の Y 基がどのように Z に結合できるかをより良く例示し、

Z は、直接結合、または $C_{1 \sim C_{20}}$ 脂肪族、アリール、アルカリル、アラルキル部分、またはその混合物であり、ハロゲンおよび/または O および N などのヘテロ原子を任意選択で含有してもよく、Z は、Z の同じでありまたは異なる炭素原子上で各 $[R - Y - C(=O)]_m$ および各 $(COOH)_q$ に結合しており、

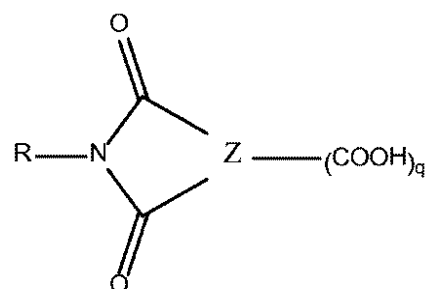
m は 1 ~ 3、望ましくは 1 または 2、より好ましくは 1 であり、

q は、1 ~ 5、および望ましくは 1 または 2 の整数である。

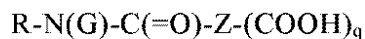
【0028】

一実施形態では、式(2a)、(2b)および(2c)で表される構造は、式(1)の R と Q との間の様々なタイプの結合を示し、Z は、カルボニル基が別に示されている Q 基である。

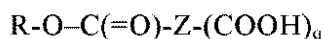
【化3】



式 (2a)



式 (2b)



式 (2c)

【0029】

エステル、アミドまたはイミド結合を介して、モノカルボン酸またはポリカルボン酸の種に連結しているポリヒドロカルビレンを分散剤の鎖として使用することによって、ずっと短いミリング時間で、低い粒径を有する混合金属酸化物を含有する、安定したインクジェットインク分散物が得られ、混合金属酸化物の分散物中に発見される金属不純物が減少して、分散物のより良好な濾過性がミルベースの収率の増加、ずっと明るい色合いおよび分散物をもたらす。

【0030】

エステル、アミドまたはイミド結合を介して、モノカルボン酸またはポリカルボン酸の種に連結しているポリ(アルキレンオキシド)分散剤の鎖として使用することによって、

ずっと短いミリング時間で、低い粒径を有する混合金属酸化物を含有する、安定したインクジェットインク分散物が得られ、混合金属酸化物の分散物中に発見される金属不純物が減少して、分散物のより良好な濾過性がミルベースの収率の増加、ずっと明るい色合いおよび分散物をもたらす。

【0031】

R基は、これがポリヒドロカルビレンまたはポリ(アルキレンオキシド)であるかに関わらず、約300~約3000g/モル、より望ましくは約500~約2500または2800g/モルの数平均分子量を有する。一実施形態では、Rのポリヒドロカルビレンはポリイソブチレンである。Rがポリイソブチレンである場合、非反応性末端基は、イソブチレンまたは他のC₁~C₁₀炭化水素であることができる。1つの末端においてまたはその付近に炭素二重結合への反応性炭素を有するこのようなポリイソブチレンはいくつかの製造元から市販されている。1つの末端アミノ基またはヒドロキシル基を有するように変換されたポリイソブチレンもまた市販されている。Rがポリ(アルキレンオキシド)である場合、Rは、ヒドロキシルまたはアミンであったXを介したカップリング以前に、1つの反応性の末端基を有することが望ましい。本開示において有用なポリ(アルキレンオキシド)の他の末端基は、相対的に非反応性のC₁~C₃₆、またはC₁~C₂₀のヒドロカルビル基、例えば、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、シクロアルキルまたはアルキル(直鎖または分枝であってよい)などであるのが望ましい。末端基の例として、フェニル、ナフチル(naphthyl)、フェニルエチル、ベンジル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、シクロプロピル、シクロヘキシル、直鎖または分枝アルキル(Guerbetアルコールを用いてポリ(アルキレンオキシド)から開始して誘導される分枝アルキルを含む)を挙げることができる。

【0032】

以前に示したように、ポリ(アルキレンオキシド)のアルキレンは、3~16個の炭素原子を有してもよい。ポリ(アルキレンオキシド)は、少量のエチレンオキシド、例えば5、3、2、または1重量パーセント未満のポリ(アルキレンオキシド)を含有してもよい。ポリアルキレンオキシドの好ましいアルキレン単位は、C₃およびC₄の直鎖および分枝のアルキレン単位、例えば、-CH₂CH₂CH₂CH₂O-または-CH₂CH(CH₃)CH₂O-または-CH₂CH(CH₃)O-またはCH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-などである。スチレンオキシド、1,2-エポキシドデカンおよび1,2-エポキシヘキサデカンなどのより大きなアルキレン単位は、可能な繰り返し単位であるが、より高価である傾向にあり、おそらく限定された量のみ入手可能である。したがって、C₅~C₁₆アルキレンオキシド繰り返し単位の量は、好ましい組成物において、C₃~C₄アルキレンオキシド繰り返し単位の量よりも一般的に少なくなる。

【0033】

一実施形態では、式(1)の化合物は、-CH₂CH₂CH₂CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O-および/または-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-の繰り返し単位を含有するR基を含む。一実施形態では、ポリ(アルキレンオキシド)は、80、90、95または100%のC₃~C₄-アルキレンオキシド繰り返し単位を含む。

【0034】

一実施形態では、Z-(COOH)_qは、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、クエン酸、コハク酸無水物、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物、フタル酸無水物、ホモフタル酸、グルタル酸無水物、シュウ酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、トリカルバリル酸、アガリン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、3-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、1,1-シクロヘキサン二酢酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸または無水物、1,3-および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、ホモフタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水

物、テトラブロモフタル酸無水物、3 - ニトロフタル酸無水物、1, 8 - ナフタル酸無水物、無水イタコン酸、2 - ドデカン - 1 - イルコハク酸無水物、cis - 1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、1, 4, 5, 6, 7, 7 - ヘキサクロロ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシル無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ (2. 2. 2.) オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ヘキサデカン二酸、粘液酸、ジグリコール酸、フェニルコハク酸、アコニット酸、無水トリメリット酸クロリド、エチルクロロオキソ酢酸、フタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、またはそのこれらの混合物の残基であってよい。無水物が列挙されている場合、酸の形態も望ましく、逆もまた同様である。

10

【0035】

一実施形態では、XがNまたはNGである場合、基R - N - またはR - NG - は、ポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルまたはモノアルカリルエーテルモノアミンの残基であってよい。このタイプのモノアミン化合物は、Huntsman CorporationからSurfonamine (商標) Bシリーズモノアミンとして市販されている。Surfonamine (商標) アミンの具体例はB100である。

【0036】

一実施形態では、XがOである場合、R - O - 基は、ポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルまたはモノアルカリルエーテルアルコールの残基であってよい。このタイプのモノアルコール化合物は、例えば、Aldrichから様々な分子量のポリプロピレングリコールモノブチルエーテルが市販され、またはDowからの商標名Synalox (商標) で、またはClariantからPolyglykol (商標) で市販されている。Synalox (商標) の具体例は、100 - D20、100 - 40B、100 - 50B、100 - D95および100 - 150Bである。Polyglykol (商標) の具体例は、B01/20、B01/40、B01/80、B01/120およびB01/240である。ポリプロピレングリコールモノイソトリデシルエーテルエーテルは、ClariantからPolyglykol (商標) という商標名で入手可能であり、具体例はT01/35である。

20

【0037】

一実施形態では、式 $[R - X]_m - Q$ の化合物は塩の形態である。適切な塩析剤の例として、アンモニア、モノ - アルカノールアミン、例えば、エタノールアミン、N - メチルエタノールアミンなど；またはジ - アルカノールアミン、例えば、ジエタノールアミンもしくはN - メチルジエタノールアミンなど；またはトリ - アルカノールアミン、例えば、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

30

【0038】

ポリマー分散剤は、例えば、ポリエーテルアミンまたはポリイソブチレンアミンまたはポリエーテルアルコールを、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、クエン酸一水和物、および/またはコハク酸無水物と反応させることによって調製することができる。本開示の分散剤はワンポット反応で調製することができる。ポリエーテルアミンまたはポリエーテルアルコールは、混合金属酸化物を分散させる媒体の特定のタイプに応じて、ポリプロピレンオキシドとブチレンオキシドのコポリマーであってよい。反応は通常少なくとも70 の温度で行われる。ポリ (アルキレンオキシド) アミンと1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物 (および/または1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物) の混合物を、30分間 ~ 24時間の範囲の時間、または約6時間の期間の間連続的に攪拌し、加熱する。

40

【0039】

分散剤のイミド化合物を調製する場合、混合物は通常、100 ~ 180 の温度、または100 ~ 120 の温度で攪拌する。混合物の温度は、120 まで、または160 まで上昇させ、この温度で1時間、10時間まで維持することができる。次いで、混

50

合物を室温にゆっくりと冷却させる。

【0040】

アミド結合を含有する分散剤について、混合物は、通常40～100の範囲の温度で通常撹拌し、したがってイミド構造を形成する可能性を減少させる。エステル結合を含有する分散剤については、混合物は、通常120～180の範囲の温度で、6～24時間、任意選択でオルトリン酸などの酸性触媒の存在下で通常撹拌する。

産業上の用途

【0041】

インクジェットインク技術によるセラミックタイルの着色は、インクジェットインクを介したデジタル印刷に利用可能な像の多様性および質により、急速に増大している用途である。セラミック物品およびタイルに対して古い印刷方法で使用する混合金属酸化物は、多くの場合大きすぎて、大部分のインクジェットプリンターのノズルを簡単に通り抜けることができない。短いミリング時間内で、様々な非極性媒体中で、600nm未満の D_{50} 粒径を有する混合金属酸化物のコロイド状で安定したインクジェットインク分散物を準備することは問題が多い。

10

【0042】

一実施形態では、式 $[R-X]_m-Q$ の化合物は、セラミックタイルまたはガラスなどのセラミック物品を着色するために使用されるタイプの混合金属酸化物顔料のための分散剤であり、この場合、顔料は、顔料が色彩強度の低い色から色彩強度の高い永久色となるよう、600およびそれ超での焼成に曝露されることになる。

20

【0043】

組成物中に存在する微粒子固体は、任意の無機固形物（例えば、有機媒体に実質的に不溶性である、顔料またはグレーズ形成化合物など）であってよく、高温での焼成後に望ましい色を提供する。一実施形態では、微粒子固体は顔料である。別の実施形態では、微粒子固体は、グレーズ化合物の形成を助けるアルミニウムまたはシリカが豊富な化合物である。

【0044】

一実施形態では、本発明の組成物は、噴出効率を改善し、ノズルのつまりを減少させ、沈殿を減少させ、混合金属酸化物顔料が、デジタル画像に従い、セラミックタイルなどのセラミック物品、またはガラス上に噴出される用途において、より一貫した噴出が得られる。この用途において、本開示の分散剤の使用により、ミリング装置およびビーズ/ボールからの金属および金属酸化物の摩耗混入物の濃度が低くなる。一実施形態では、組成物は、より小さな顔料粒径、より良好なコロイド安定性、ミル内部表面およびビーズから取り込まれる金属の量の低下をもたらした。

30

【0045】

セラミック物体またはガラスの着色に好ましい顔料は、Pigment Yellow 159 (Zr-Si-Pr、ジルコンプラセオジウムイエローまたはプラセオジウムイエロージルコン) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) F Yellow 2200など; Pigment Red 232 (Zr-Si-Feジルコン) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) F Coral 2300; Pigment Red 233 (Ca-Sn-Si-Cr、クロムスズピンクスフェーン); Pigment Brown 33 (Zn-Fe-Cr、Spinel) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) Brown 2700; Pigment Blue 72 (Co-Al-Cr、Cobalt Spinelブルー); Pigment Blue 28 (Co-Alスピネル) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) Blue 2501; Pigment Blue 36 (Co-Alスピネル) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) Cyan 2500; Pigment Black 27 (Co-Mn-Fe-Crスピネル) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) Black 2900; およびPigment White 12 (Zr-Si) 例えば、BASF Sicocer (登録商標) White EDT/AK-4409/2である。

40

50

【 0 0 4 6 】

本発明の有機液体は、非極性または極性有機液体であってもよいが、ただし、非極性有機液体が通常好ましい。有機液体との関連で「極性」という用語は、有機液体は、Journal of Paint Technology、38巻、1966年、269頁におけるCrowleyらによる「A Three Dimensional Approach to Solubility」という表題の論文に記載されているように、中程度から強い結合を形成することが可能であることを意味している。極性有機液体は、上記論文に定義された通りに5またはそれ超の誘電定数を一般的に有する。非極性液体は通常5未満の誘電定数を有する。

【 0 0 4 7 】

このような適度に強く水素結合した液体の多くの具体例が、Ibert Mellanによる「Compatibility and Solubility」という表題の本（Noyes Development Corporationより1968年に出版）39～40頁の表2、14に付与されており、これらの液体は、本明細書で使用する場合、すべて極性有機液体という用語の範囲内に入る。

【 0 0 4 8 】

一実施形態では、非極性有機液体は、脂肪族基、芳香族基またはその混合物を含有する化合物、好ましくは6～40個の炭素原子の炭化水素、4～30個の炭素原子の様々なカルボン酸と4～30個の炭素原子のアルコールのエステル、およびヒドロキシル、 $C_1 \sim C_5$ エーテル、または $C_2 \sim C_5$ エステル末端基を有する1～5個の繰り返し単位の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドである。非極性有機液体として、非ハロゲン化芳香族炭化水素（例えば、トルエンおよびキシレン）、ハロゲン化芳香族炭化水素（例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン）、非ハロゲン化脂肪族炭化水素（例えば、6個またはそれ超の炭素原子を含有する直鎖および分枝の脂肪族炭化水素であり、完全に飽和したものと部分的に飽和したものと両方）、ハロゲン化脂肪族炭化水素（例えば、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン）および天然の非極性有機物（例えば、植物油、ヒマワリ油状物質、あまに油、テルペンおよびグリセリド）が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

一実施形態では、式（1）の分散剤（式中、Rは、ポリエーテル鎖である）を用いたセラミック混合金属酸化物の分散に使用される好ましい溶媒として、石油蒸留物（ $C_{16} \sim C_{20}$ アルカン混合物および環状アルカンを含む様々な沸騰画分）、パラフィン、ミネラルスピリット、オクタン酸オクチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ヤシ油脂肪酸2-エチルヘキシル、アジピン酸ジオクチル、ラウリン酸イソプロピル、ヤシ油脂肪酸エチルヘキシル、ビス-2-エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、モノ-2-エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、ジカプリル酸プロピレングリコール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコール（メチルエーテル）、ジ-プロピレングリコール（n-ブチルエーテル）、およびイソプロピルビスフェノール、例えば、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-イソプロピル-フェニル）プロパンなどが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

一実施形態では、式（1）の分散剤（式中、Rはポリイソブチレン鎖である）を用いたセラミック混合金属酸化物の分散に使用される好ましい溶媒として、石油蒸留物（様々な沸騰画分）、パラフィン、ミネラルスピリット、オクタン酸（octonate）オクチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ヤシ油脂肪酸2-エチルヘキシル、アジピン酸ジオクチル、ラウリン酸イソプロピル、ヤシ油脂肪酸エチルヘキシル、ビス-2-エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、モノ-2-エチルヘキサン酸トリプロピレングリコール、ジカプリル酸プロピレングリコール、およびイソプロピルビスフェノールが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

有機液体、任意選択で、媒体中の分散物の重量に対して、5重量%未満、より望ましくは2重量%未満、好ましくは1重量%未満の水をさらに含有する。一実施形態では、有機液体は水を含まない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

所望する場合、組成物は、他の任意選択の成分、例えば、樹脂（ただし、これらが有機媒体をすでに構成していないものとする）、結合剤、流動化薬剤、沈殿防止剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、レオロジー改変剤、平滑化剤、光沢改変剤および防腐剤を含有し得る。

【 0 0 5 3 】

組成物は通常 1 ~ 8 5 重量 % の微粒子固体を含有し、その正確な量は、固体の性質ならば固体および非極性有機液体の相対密度に依存する。例えば、固体が無機物質、無機顔料、フィラーまたは増量剤などである組成物は、一実施形態では、組成物の総重量に対して、3 0 ~ 9 0 重量 % の固体を含有する。

10

【 0 0 5 4 】

組成物は、6 0 0 超で焼成したセラミック物品、または 4 0 0 超でアニーリングもしくは焼き戻しをしたガラスに対する着色のための分散物を調製するための任意の従来の公知の方法で調製してもよい。したがって、固体、有機媒体および分散剤は、任意の順序で混合してもよく、次いでこの混合物を、分散物が形成されるまで、固体の粒子を適当なサイズに減少させるための、例えば、ボールミリング、ビーズミリング、砂礫ミリングまたはプラスチックミリングなどによる機械的処理の対象下におく。大きな粒径顔料が、分散剤で連続的な媒体中に分散され、所望の粒径範囲へと初期のプレミックスまたはプレミル粉碎され、次いでビーズタイプのミルに移されて、微粒子を 2 0 0 ~ 6 0 0 ナノメートルの D_{50} 直径（体積平均粒径の測定による）へとさらに破壊することができるように、様々な粒径および分散装置を順次使用して、全ミリング時間および費用を最小限に抑えることができることが予期される。

20

【 0 0 5 5 】

1 ミクロンを超える体積平均粒子直径を有する金属酸化物顔料を、非極性溶媒中で 6 0 0 ナノメートル未満の粒径にミリングするための方法であって、a) 非極性有機媒体と、1 ミクロンを超える体積平均粒子直径を有する金属酸化物顔料と、式 $[R - X]_m - Q$ の分散化剤（式中、R は、

i) 反応して X を形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している C_{20-200} ヒドロカルビレン鎖、または

ii) 反応して X を形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する 1 ~ 1 5 個の原子の連結基を有するポリ (C_{3-16} - アルキレンオキシド) から得た 3 0 0 ~ 3 0 0 0 g / モルの分子量の一置換ポリエーテル鎖であって、アルキレンオキシドは C_{3-16} アルキレンオキシドの混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、または

iii) m が 1 を超える場合、i) と ii) の組合せ、または

iv) m が 1 を超える場合、i) もしくはその混合物と組み合わせた、Q のカルボニルと反応して X を形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、O および N などのヘテロ原子で任意選択で置換されている C_{1-19} のヒドロカルビレンであり、

m は、1 ~ 3、好ましくは 1 または 2 であり、

X は、O、NG、N またはその混合物であり、

G は、H もしくは任意選択で置換されている C_{1-36} ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、X と、任意選択で置換されているアルキル（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、

Q は、少なくとも 2 つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1 つまたは複数の無水物基などを含有する 2 ~ 2 4 個の炭素原子の化合物から誘導され、X と Q との間の結合は、X とのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Q の化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Q は、少なくとも 1 つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、O および N などのヘテロ原子、ならびに C 1 および Br などのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる）とをブレンドするステップと、b) 前記分散化剤を用いて前記非極性有機媒体中に分散された前記金属酸化物顔料を、例えば、微粒子 1 Kg 当たり 0 . 4 ~ 8 KW / 時間のミリ

30

40

50

ング速度で、または5分間～60時間のミリング時間、ビーズミルを使用してミリングするステップと、c)体積平均粒子直径 D_{50} が600ナノメートル未満であることを確認するステップとを含む方法。

【0056】

一実施形態では、混合金属酸化物顔料をミリングするために使用するビーズは、金属ビーズよりむしろセラミックビーズである。さらなる実施形態では、セラミックビーズを使用する場合、セラミックビーズは、二酸化ジルコニウム、イットリウム安定化したジルコニア、および/または炭化ケイ素であることが望ましい。ビーズは多くの場合直径0.3～0.4mmである。ミルは多くの場合水平なビーズミルであり、ミルの好評な製造元はNetzschである。ミリングは、多くの場合、300nmまたはそれ未満の D_{50} および500nmまたはそれ未満の D_{90} の体積平均粒子直径が達成される粒径分布の中央値をターゲットとしている。300nmの D_{50} とは、粒径分布に存在する粒子の50%が300nmを超える直径を有し、50%が300nm未満の直径を有する値である。ミリング時間は、約5分間～60時間であり、より望ましくは約5分間～48時間である。一実施形態では、上記に開示された期間にわたりミルにより使用されるエネルギーは、上記に開示された範囲内の D_{50} 粒子を得るために生成される微粒子1Kg当たり0.4～8KW/時間の範囲である。ミルは、より大きな粒子からより小さな粒子を分離するためにいくつかの分類方法を使用し、次いで異なるサイズの粒子を異なる程度までミリングすることができる。粘度、固形成分含有量などを制御するために、ミリング中に溶媒を加えてもよい。ミリングが1グラムの顔料の表面積を増加させ、その平均粒径を1ミクロン超から600、500、または300ナノメートル未満に減少させる間、分散剤はミリング中に順次または連続的に加えることができる。

10

20

【0057】

理論に拘束されることを望むことなく、いくつかの分散剤は、より大きな粒子への凝集に反して、ミリング中に新しく作り出された表面に到達し、破断した粒子の新規表面を安定化させることにおいて有効であると仮定される。いくつかの分散剤は、高エネルギーの混合中、より大きなサイズの凝集物への凝集に反して、微粒子により良く固着し、粒子をより良くコロイド状に安定化させる。

【0058】

本発明の組成物は液体の分散に特に適している。一実施形態では、このような分散組成物は、

30

- (a) 0.5～60部の微粒子固体、
 - (b) 0.5～30部の $[R-X]_m-Q$ の化合物、および
 - (c) 10～99部の有機液体
- を含み、全重量部および量(a)+(b)+(c)=100である。

【0059】

一実施形態では、式 $[R-X]_m-Q$ の分散剤を使用して、セラミック物品を着色するために自己分散性または再分散性の顔料濃縮物を作製することができる。本実施形態では、蒸発させるか、または遠心分離で除去することができる連続媒体は、ミリングを行うために使用することができ、次いで、分散剤を表面に有する顔料は、必要となるまで、分散形態で濃縮し、保存し、送ることができる。微粒子固体と式 $[R-X]_m-Q$ の分散剤とを含む組成物が乾燥形態で必要とされる場合、有機液体は通常揮発性であることによって、蒸発などの単純な分離手段で微粒子固体から容易に除去することができる。一実施形態では、組成物は有機液体を含む。

40

【0060】

本発明の組成物は、式 $[R-X]_m-Q$ の化合物またはその塩の存在下で微粒子固体が有機液体中でミリングされるミルベースを調製するのに適切である。これらのミルベースは、特定の色彩強度および色合いを有するセラミック物品のための着色料を形成する正確な比で混合することができる。インクジェット技術による用途のための着色料は、インクジェットすることによって、600またはそれ超での焼成後にセラミック物品上に様々

50

な色、色合い、色彩強度などを形成することができる少なくとも3色および12色までの異なる色を含むことが予測される。

【0061】

通常、ミルベースは、ミルベースの総重量に対して、20～60重量%の微粒子固体を含有する。一実施形態では、微粒子固体は、ミルベースの10重量%以上または20重量%以上である。このようなミルベースは、ミリング前または後のいずれかに加えられる結合剤を任意選択で含有してもよい。

【0062】

ミルベース中の分散剤の量は、微粒子固体の量に依存するが、通常ミルベースの0.5～12重量%である。

【0063】

本発明の組成物から作製された分散物およびミルベースは、セラミック物品用の溶媒ベースのインク、特にインクが非水性媒体から塗布される場合、および特に600またはそれ超で焼成することによって、顔料色の特徴を発現するインクジェット式印刷されたセラミックオブジェクト、例えば、壁および床タイルなどにおける使用に対して顔料分散物として特に適切である。

【0064】

本開示は、ノズルを介して噴出されるインクを使用してセラミック物品またはガラス物品上にデジタル印刷するための、

a) 式 $[R-X]_m - Q$ の分散化剤 (式中、Rは、

i) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結している C_{20-200} ヒドロカルビレン鎖、または

ii) 反応してXを形成する末端ヒドロキシルもしくはアミン基に連結する1～15個の原子の連結基を有するポリ (C_{3-16} - アルキレンオキシド) から得た300～3000 g / モルの分子量の一置換ポリエーテル鎖であって、アルキレンオキシドは C_{3-16} アルキレンオキシドの混合物であってよい、一置換ポリエーテル鎖、または

iii) mが1を超える場合、i) と ii) の組合せ、または

iv) mが1を超える場合、i) もしくは ii) もしくはその混合物と組み合わせた、Qのカルボニルと反応してXを形成するヒドロキシルもしくはアミンに連結している、OおよびNなどのヘテロ原子で任意選択で置換されている C_{1-19} のヒドロカルビレンであり、

mは、1～3、好ましくは1または2であり、

Xは、O、NG、Nまたはその混合物であり、

Gは、Hもしくは任意選択で置換されている C_{1-36} ヒドロカルビレン基であるか、またはこれがアミンである場合には、Xと、任意選択で置換されているアルキル (メタ) アクリレートもしくは (メタ) アクリルアミドとのマイケル付加の残基であり、Qは、少なくとも2つまたはそれ超のカルボン酸またはその誘導体、例えば、1つまたは複数の無水物基などを含有する2～24個の炭素原子の化合物から誘導され、XとQとの間の結合は、Xとのエステル、アミドまたはイミド形成反応を介した、Qの化合物のカップリング由来のエステル、アミドまたはイミド基で表され、Qは、少なくとも1つの残存する、遊離の酸性カルボキシル基を含有し、OおよびNなどのヘテロ原子、ならびにClおよびBrなどのハロゲンまたはそのこれらの混合物を任意選択で含有することができる) を用いて、非極性有機媒体中に分散された金属酸化物顔料を準備し、

b) 前記分散化剤を使用して、前記非極性有機媒体中に分散された前記金属酸化物を、デジタル画像に従い噴出させることによって、焼成中、前記セラミック物品またはガラス物品上に発現する像を形成させ、

c) 任意選択で、前記デジタル画像上にグレースを塗布し、

d) 高温で前記セラミック物品またはガラス物品を焼成することによって、前記金属酸化物にその色を発現させる方法もまた含む。

【0065】

10

20

30

40

50

混合金属酸化物の分散剤から作製されたコーティングまたはインクおよび本明細書の分散物は、2つの追加的詳細において、従来の有機結合剤ベースのコーティングおよびインクと異なる。本明細書のコーティングおよびインク中の結合剤（もしある場合には）は、有機物質よりも、むしろ実質的に（例えば、乾燥および熱処理したコーティングまたはインクに対して、 > 90 重量%、 > 95 重量%、または > 99 重量%）無機物質である。第2の有意な相違点は、本明細書の分散剤は、かなり揮発するか、または燃き尽くされる（例えば、加熱処理前の分散剤重量に対して、 > 80 重量%、 > 90 重量%、または > 99 重量%の分散剤は、揮発するか、または燃き尽くされる）。このように、有機結合剤系において、有機分散剤は、最終的なインクまたはコーティング中に、結合剤と微粒子物質との間の界面として保持される。本明細書のインクおよびコーティングにおいて、分散剤が存在するのは、物品およびコーティングまたはインクの加熱処理までのみである。加熱処理後、コーティングまたはインクおよび微粒子（例えば顔料（混合金属酸化物）またはグレーズのガラス質材料）が、微粒子とセラミックまたはガラスの無機物質との間の界面において、いかなる有機分散剤も実質的に含まないように、分散剤は実質的に燃き尽くされ、または揮発する。

10

20

30

40

50

【0066】

セラミック物品は、無機物質を縮合して、液体に追加的な機械的強度および抵抗性を提供する高温処理（例えば、約 $400 \sim 1200$ など）から追加的強度を生み出す、粘土および陶材から形成される様々な有用なおよび装飾用の品目を一般的に意味する。これらは、これらに限定されないが、様々なサイズおよび形状のタイル、カップ、広口瓶、陶製の壺、他の保存容器、ボウル、プレート、用具、宝石類、レンガなどを含む。セラミック物品は、住居内での使用または建築構造物などにおける外での使用を意図することができる。

【0067】

ガラス物品は、機能的および装飾用ガラス物品を含む。ガラスは、セラミックは一般的によくても半透明であり、一方でガラス（高い色彩強度に着色しない限り）は、サイズ10の活字が通常の太陽光条件下でガラス板を介して読み取ることができるように、一般的に約 0.5 mm の厚さで透明である。本明細書の目的のため、ガラス物品は、物品の全ガラス部分に対して、少なくとも 50 重量%の高濃度のシリカ（例えば SiO_2 ）を一般的に有するという点でセラミックとは異なる。ガラス組成物の例として、 59 重量%のシリカ、 2 重量%の Na_2O 、 25 重量%の PbO 、 12 重量%の K_2O 、 0.4 重量%のアルミナおよび 1.5 重量%の Zn を有する鉛酸化物ガラス；約 81 重量%のシリカ、 12 重量%の B_2O_3 、 4.5 重量%の Na_2O 、および 2 重量%の Al_2O_3 を有するナトリウムボロシリケートガラス；約 72 重量%のシリカ、 14.2 重量%の Na_2O 、 25 重量%の MgO 、 10 重量%の CaO 、および 0.6 重量%の Al_2O_3 を有するソーダ-石灰-シリカウィンドウガラス、および $95+$ 重量%のシリカを有する石英ガラスが挙げられる。ガラス物品として、これらに限定されないが、ガラス板（湾曲したおよび非平坦な板を含む）、管、バイアル、ビン、ピーカー、フラスコ、グラス、カップ、プレート、ボウル、皿、レンズ、容器、広口瓶、球ノボールなどを挙げることができる。過去には、無機インクへと形成された混合金属酸化物タイプの顔料でいくつかのガラス容器および物品を装飾するためにスクリーン印刷が使用されてきた。これらは、供給源、含有量、または商標の特定で含有量をいくらか永久的に特定することができる。

【0068】

以下の実施例は、本発明の例証を提供する。これらの実施例は非網羅的であり、本発明の範囲を限定することを意図していない。

【実施例】

【0069】

分散剤例1

MW1700（134，8部）のポリエーテルアミン（ C_{12-15} アルコールをブチレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニ

トリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導（80%活性）、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸の酸無水物（10部）を窒素下で撹拌しながら120 に加熱し、Dean Starkを容器に装着して、あらゆる水を収集した。2時間後、温度を160 に増加させた。160 で1時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。23.9mg KOH/gの酸価を有する暗い琥珀色の液体を得た（140部）。

分散剤例 2

【0070】

MW1650のポリエーテルアミン（300部）、（C₁₂₋₁₅ アルコールをプロピレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニトリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導（85%活性）、およびクエン酸一水和物（30部）を窒素下で撹拌しながら120 に加熱し、Dean Starkを容器に装着して、あらゆる水を収集した。2時間後、温度を150 に増加させた。150 で8時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。25.1mg KOH/gの酸価を有する琥珀色の液体を得た（315部）。

分散剤例 3

【0071】

MW1700のポリエーテルアミン（220部）、（C₁₂₋₁₅ アルコールをブチレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニトリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導（80%活性）、およびクエン酸一水和物（20部）を窒素下で撹拌しながら120 に加熱し、Dean Starkを容器に装着して、あらゆる水を収集した。2時間後、温度を150 に増加させた。150 で8時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。23mg KOH/gの酸価を有する、琥珀色の液体を得た（230部）。

分散剤例 4

【0072】

MW1650のポリエーテルアミン（100部）、（C₁₂₋₁₅ アルコールをプロピレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニトリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導（85%活性）、および1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物（8.3部）を窒素下で撹拌しながら120 に加熱し、Dean Starkを容器に装着して、あらゆる水を収集した。2時間後、温度を160 に増加させた。160 で1時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。27.7mg KOH/gの酸価を有する、暗い琥珀色の液体を得た（106部）。

分散剤例 5

【0073】

Surfonamine B100（ex Huntsman）（91.7部）および1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物（17.6部）を窒素下で撹拌しながら120 に加熱し、Dean Starkを容器に装着して、あらゆる水を収集した。14時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。49.6mg KOH/gの酸価を有する、琥珀色の液体を得た（103部）。

分散剤例 6

【0074】

MW1700のポリエーテルアミン（102.2部）、（C₁₂₋₁₅ アルコールをブチレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニトリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導（80%活性）、およびコハク酸無水物（4.4部）を窒素下で撹拌しながら70 に加熱した。3時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。23.8mg KOH/gの酸価を有するオレンジ色の粘性の液体を得た（230部）。

分散剤例 7

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

MW 1 6 5 0 のポリエーテルアミン (1 0 5 . 4 部)、(C₁₂ ~ C₁₅ アルコールをプロピレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニトリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導 (8 5 % 活性))、およびホモフタル酸 (8 . 9 部) を窒素下で攪拌しながら 1 2 0 に加熱し、Dean Stark を容器に装着して、あらゆる水を収集した。2 時間後、温度を 1 6 0 に増加させた。1 6 0 で 3 . 5 時間後、混合物をガラス広口瓶に注入した。2 5 m g K O H / g の酸価を有する、暗い琥珀色の液体を得た (1 0 6 部)。

分散剤例 8

【 0 0 7 6 】

MW 1 0 6 0 のポリイソブチレンアミン (炭化水素油中 6 5 % の活性) (5 3 7 . 3 5 部)、(ポリイソブチレンおよびエチレンジアミンから誘導)、および 1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物 (6 3 . 3 部) を窒素下で攪拌しながら 1 2 0 に加熱し、Dean Stark を容器に装着して、あらゆる溶媒および水を収集した。1 時間後、温度を 1 6 0 に増加させた。1 6 0 でさらに 3 時間後、混合物を攪拌しながら 1 0 0 に冷却させ、次いで Exxsol D 1 4 0 (1 8 1 . 6 部) を加えた。混合物を 1 時間攪拌し、次いでガラス広口瓶に注入した。黒色の液体を得た (7 5 7 部) (5 5 % 活性)。

分散剤例 9

【 0 0 7 7 】

MW 1 0 6 0 のポリイソブチレンアミン (炭化水素油中 6 5 % 活性) (8 9 . 6 部)、(ポリイソブチレンおよびエチレンジアミンから誘導)、およびクエン酸一水和物 (1 1 . 5 部) を窒素下で攪拌しながら 1 2 0 に加熱し、Dean Stark を容器に装着して、あらゆる溶媒および水を収集した。次いで Exxsol D 1 4 0 (2 0 部) を加えた。1 時間後、温度を 1 6 0 に増加させた。1 6 0 でさらに 7 . 5 時間後、混合物を攪拌しながら 1 0 0 に冷却させ、次いでガラス広口瓶に注入した。黒色の液体を得た (8 5 部) (7 7 % 活性)。

分散剤例 1 0

【 0 0 7 8 】

MW 1 6 0 0 のポリエーテルアルコール (9 6 3 . 6 部) (プロピレンオキシドと反応させた C₁₂ ~ C₁₅ アルコールから誘導)、クエン酸一水和物 (1 2 6 . 1 部)、およびオルトリン酸 (3 . 2 5 部) を窒素下で攪拌しながら 1 7 0 に加熱し、Dean Stark を容器に装着して、あらゆる水を収集した。1 0 時間後、6 3 . 2 m g K O H / g の酸価を有するオレンジ色の液体を得た。

分散剤例 1 1

【 0 0 7 9 】

MW 1 6 0 0 のポリエーテルアルコール (6 1 . 9 部)、(プロピレンオキシドと反応させた C₁₂ ~ C₁₅ アルコールから誘導)、1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物 (7 . 5 7 部)、およびオルトリン酸 (0 . 7 部) を窒素下で攪拌しながら 1 2 0 に加熱し、冷却器を装着した。2 4 時間後、MW 1 6 5 0 のポリエーテルアミン (7 . 9 6 部)、(C₁₂ ~ C₁₅ アルコールをプロピレンオキシドと反応させ、これに続いて、生成したポリエーテルアルコールをアクリロニトリルに塩基触媒付加し、続いて水素付加することによって、アミンを得ることにより誘導 (8 5 % 活性)) を加えた。3 時間後、冷却器を外した。1 6 時間半後、6 2 . 8 5 m g K O H / g の酸価を有する、褐色の透明な液体を得た。

分散剤例 1 2

【 0 0 8 0 】

MW 1 6 0 0 のポリエーテルアルコール (4 8 1 . 8 部)、(プロピレンオキシドと反応させた C₁₂ ~ C₁₅ アルコールから誘導)、クエン酸一水和物 (6 2 . 9 9 部)、およびオルトリン酸 (1 . 6 3 部) を窒素下で攪拌しながら 1 7 0 に加熱し、Dean S

10

20

30

40

50

t a r kを容器に装着して、あらゆる水を収集した。18時間後、32.96mg KOH/gの酸価を有する、オレンジ色の液体を得た。

比較例 A

【0081】

比較例 Aは、Jeffamine (商標) M2005 (200部) および1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物 (17.75部) を使用して、30.2mg KOH/gの酸価を有する琥珀色の液体 (211部) を得る、米国特許第7, 265, 197号の実施例1である。

比較によるミリング試験

Pigment Red 233 分散物

10

【0082】

分散物は、Exsol D140 (ex. ExxonMobil) (205.06部) に分散剤 (28.69部、100%活性) を溶解することにより調製する。Siccocer F Pink 10307 顔料 (ex. BASF) (191.25部) を各混合物に加え、ノコギリ歯のインペラを2000rpmで60min使用してそれぞれをプレミックスした。

Pigment Brown 33 分散物

【0083】

分散物は、Exsol D140 (ex. ExxonMobil) (216部) に分散剤 (24部、100%活性) を溶解することによって調製する。Siccocer F Brown 2726 顔料 (ex. BASF) (160部) を各混合物に加え、ノコギリ歯インペラを2000rpmで60min使用してそれぞれをプレミックスした。

20

Pigment Yellow 159 分散物

【0084】

分散物は、Exsol D140 (ex. ExxonMobil) (193部) に分散剤 (27部、100%活性) を溶解することによって調製する。Siccocer F Yellow 2214 顔料 (ex. BASF) (180部) を各混合物に加え、ノコギリ歯インペラを2000rpmで60min使用してそれぞれをプレミックスした。

ヤシ油脂肪酸エチルヘキシルおよびラウリン酸イソプロピル中Pigment Yellow 159 分散物

30

【0085】

分散物は、ヤシ油脂肪酸エチルヘキシル (ex. Croda) (160.28部) およびラウリン酸イソプロピル (ex. Sigma Aldrich) (53.43部) に分散剤 (36.05部、100%活性) を溶解することによって調製する。Siccocer F Yellow 2214 顔料 (ex. BASF) (200.25部) を各混合物に加え、ノコギリ歯インペラを2000rpmで30min使用してそれぞれをプレミックスした。

ミリスチン酸イソプロピル (iso Propyl Mistrate) およびアジピン酸ジオクチル中Pigment Yellow 159 分散物

【0086】

40

分散物は、ミリスチン酸イソプロピル (ex. Sigma Aldrich) (198.72部) およびアジピン酸ジオクチル (di-octyl abdicate) (ex. Sigma Aldrich) (49.68部) に分散剤 (21.60部、100%活性) を溶解することによって調製する。Siccocer F Yellow 2214 顔料 (ex. BASF) (180部) を各混合物に加え、ノコギリ歯インペラを2000rpmで30min使用してそれぞれをプレミックスした。

【0087】

次いで、Netzsch LabStar/Mini Mill および「ミニ」粉碎チャンパー (0.161) を以下の条件下で使用して各プレミックスをミリングした; 75%ビーズ充填、0.3~0.4mmのYTZ (登録商標) ビーズを4000rpmで、ポ

50

ンブスピード15rpmおよびミリング温度30～40で行った。これを、500nm未満の D_{50} および900nm未満の D_{90} の粒径が達成されるまで続けた。Y T Z（登録商標）は、Nikkato Corporationの商標であり、粉碎媒体は、Nikkato Corp.とTosoh Corp. of Tokyo, Japanの共同開発である。粒径は、ミリング分散物の試料（0.04部）を取り、トルエン（8部）中で希釈し、Nanotracs DLS粒径分析器で粒径を測定することによって得た。

【表1】

表1: Pigment Red 233分散物

薬剤	ミリング時間 (分)	30s ⁻¹ での 粘度 cps	30s ⁻¹ での粘度 cps (40°Cで3週間後)	粒径 nm D_{50}/D_{90}	粒径 nm D_{50}/D_{90} (40°Cで3週間 後)
分散剤例 1	40	20	19	283/453	341/505
分散剤例 2	60	17	14	303/468	411/713
分散剤例 4	90	14.5	18	294/473	291/460
分散剤例 5	30	10	18	299/388	302/490
分散剤例 6	60	21	18	369/742	328/691
分散剤例 7	50	17	14	306/453	336/543
分散剤例 8	60	25	22	335/518	335/509
分散剤例 9	60	33	23	434/818	386/710
分散剤例 10	45	16	11.5	271/399	264/382
分散剤例 12	45	16.5	15	273/436	243/416
比較例 A	ミリングしな かった	不適用	不適用	不適用	不適用
対照(分散剤なし)	不適用	不適用	不適用	nm	nm

対照は不具合を起こし、ミリングでゲル状になった。

【表2】

表2: Pigment Brown 33分散物

薬剤	ミリング時間 (分)	30s ⁻¹ での 粘度 cps	30s ⁻¹ での粘度 cps (40°Cで3週間後)	粒径 nm D_{50}/D_{90}	粒径 nm D_{50}/D_{90} (40°Cで3週間 後)
分散剤例 1	60	9	12.5	241/461	275/416
分散剤例 3	60	10.5	14	244/535	278/424
分散剤例 6	60	9	15.5	253/400	250/401
分散剤例 8	120	23	21	264/638	290/401
対照(分散剤なし)	不適用	不適用	不適用	693	3850

対照は不具合を起こし、ミリングでゲル状になった。

【表 3】

表3: Pigment Yellow 159分散物

薬剤	ミリング時間 (分)	30s ⁻¹ での 粘度 cps	30s ⁻¹ での粘度 cps (40℃で3週間後)	粒径 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒径 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40℃で3週間 後)
分散剤例 1	60	17	17	268/430	241/367
分散剤例 3	30	13	14	412/527	236/569
分散剤例 6	30	16	16	281/381	285/404
分散剤例 8	120	33	29	283/560	259/391
対照(分散剤なし)	不適用	不適用	不適用	nm	nm

10

対照は不具合を起こし、ミリングでゲル状になった。

【表 4】

表4: ヤシ油脂肪酸エチルヘキシルおよびラウリン酸イソプロピル中Pigment Yellow 159分散物

薬剤	ミリング時間 (分)	30s ⁻¹ での 粘度 cps	30s ⁻¹ での粘度 cps (40℃で3週間 後)	粒径 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒径 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40℃で 3週間後)
分散剤例 11	90	25	22.5	273/586	245/482
対照(分散剤なし)	不適用	不適用	不適用	nm	nm

20

対照は不具合を起こし、ミリングでゲル状になった。

【表 5】

表5: ミリスチン酸イソプロピルおよびアジピン酸ジオクチル中Pigment Yellow 159分散物

薬剤	ミリング時間 (分)	30s ⁻¹ での 粘度 cps	30s ⁻¹ での粘度 cps (40℃で3週間 後)	粒径 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒径 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40℃で 3週間後)
分散剤例 1	45	16	15	241/310	235/482
分散剤例 4	45	18	17	253/354	256/382
対照(分散剤なし)	不適用	不適用	不適用	nm	nm

40

対照は不具合を起こし、ミリングでゲル状になった。

【0088】

上に言及された文献のそれぞれは、本明細書に参照により援用されている。実施例の場合、または他に明示的に示されている場合を除いて、物質の量、反応条件、分子量、炭素原子の数などを特定している、本記載におけるすべての数値的な量は、「約」という単語により修飾されていると理解されるものとする。他に指摘されていない限り、本明細書で言及された各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および通常商用グレードで存在すると考えられている他のこのような物質を含有し得る商用グレードの物質と

50

して解釈されるべきである。しかし、各化学成分の量は、他に指摘されていない限り、商用材料中に通常存在し得る任意の溶媒または希釈剤油を除いて提示される。本明細書に示されている最高量および最低量、範囲、ならびに比の境界は独立して組み合わせることができることを理解されたい。同様に、本発明の各構成要素に対する範囲および量は、他の構成要素のいずれに対する範囲または量と一緒に使用することができる。

【 0 0 8 9 】

本発明はその好ましい実施形態との関連で説明されているが、様々なその変化形が、明細書を読むことによって当業者には明らかとなることを理解されたい。したがって、本明細書で開示されている本発明は、このような変化形を添付の特許請求の範囲の範囲内に入るものとして網羅することを意図していることを理解されたい。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/023963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D11/00 C09D11/30 C09D11/322 C09D11/326 C09D17/00
C09B67/04 C09B67/00 C09B67/22

ADD.

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)

C09D C09B

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)

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.
A	US 7 265 197 B2 (HUBER GREGORY T [US] ET AL) 4 September 2007 (2007-09-04) claims 1-13; examples 1-4 -----	1-19
A	W0 2008/070601 A2 (LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS INC) 12 June 2008 (2008-06-12) paragraphs [0091] - [0095], [0125] -----	1-19
X	US 2010/035958 A1 (THETFORD DEAN [GB]) 11 February 2010 (2010-02-11) paragraphs [0076], [0077], [0083], [0084], [0107], [0109] - [0122]; claims 1-11 -----	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2015

Date of mailing of the international search report

30/06/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, Gabriele

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/023963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7265197	B2	04-09-2007	AT 429467 T 15-05-2009
		CA 2548019 A1	23-06-2005
		EP 1692229 A1	23-08-2006
		US 2005120911 A1	09-06-2005
		WO 2005056693 A1	23-06-2005

WO 2008070601	A2	12-06-2008	CN 101547951 A 30-09-2009
		EP 2099839 A2	16-09-2009
		JP 5235894 B2	10-07-2013
		JP 5686787 B2	18-03-2015
		JP 2010511752 A	15-04-2010
		JP 2013032546 A	14-02-2013
		KR 20090087121 A	14-08-2009
		TW 200837091 A	16-09-2008
		US 2010324206 A1	23-12-2010
		WO 2008070601 A2	12-06-2008

US 2010035958	A1	11-02-2010	CN 101528692 A 09-09-2009
		CN 102532514 A	04-07-2012
		EP 2064179 A2	03-06-2009
		EP 2463275 A1	13-06-2012
		EP 2514744 A1	24-10-2012
		US 2010035958 A1	11-02-2010
		US 2012165385 A1	28-06-2012
		WO 2008028954 A2	13-03-2008

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 M 5/00 1 0 0

(81)指定国 AP(BW, 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, MC, 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, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 コールベック, エリオット

イギリス国 エム9 8ゼットエス グレイター マンチェスター, ブラックリー, ヘキサゴン タワー, フロア 10, ルブリゾル リミテッド

(72)発明者 ファームストン, クリス

イギリス国 エム9 8ゼットエス グレイター マンチェスター, ブラックリー, ヘキサゴン タワー, フロア 10, ルブリゾル リミテッド

(72)発明者 セトフォード, ディーン

イギリス国 エム9 8ゼットエス グレイター マンチェスター, ブラックリー, ヘキサゴン タワー, フロア 10, ルブリゾル リミテッド

F ターム(参考) 2C056 EE18 FB01 FC02 FD07

2H186 AA18 AB12 DA18 FA13 FA18 FB04 FB15 FB24 FB28 FB29

FB48 FB54

4J037 AA09 AA10 AA19 AA22 AA25 CC25 DD05 EE43 FF03 FF15

4J039 AD01 BA13 BD02 BE01 CA02 EA44 EA46 FA04 FA06 GA24