

(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2010-531804

(P2010-531804A)

(43) 公表日 平成22年9月30日 (2010.9.30)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
<b>C O 1 G</b> 51/00	(2006.01)	C O 1 G	51/00	A	4 G O 4 8
<b>C O 9 D</b> 17/00	(2006.01)	C O 9 D	17/00		4 G O 6 2
<b>C O 3 C</b> 8/16	(2006.01)	C O 3 C	8/16		4 J O 3 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-515168 (P2010-515168)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年6月27日 (2008.6.27)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月25日 (2009.12.25)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/068511		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/006268		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年1月8日 (2009.1.8)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	11/823,650		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年6月28日 (2007.6.28)	(74) 代理人	100077481
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色顔料組成物、厚膜黒色顔料組成物、導電性単一層厚膜組成物、およびそれから形成された黒色導電性電極

## (57) 【要約】

本発明は、顔料組成物、厚膜黒色顔料組成物、導電性単一層厚膜組成物、かかる黒色導電性組成物から製造された黒色電極およびかかる電極を形成する方法に関し、および交流プラズマディスプレイパネル装置 (AC PDP) を含むフラットパネルディスプレイ用途におけるかかる組成物、電極、および方法の使用に関する。

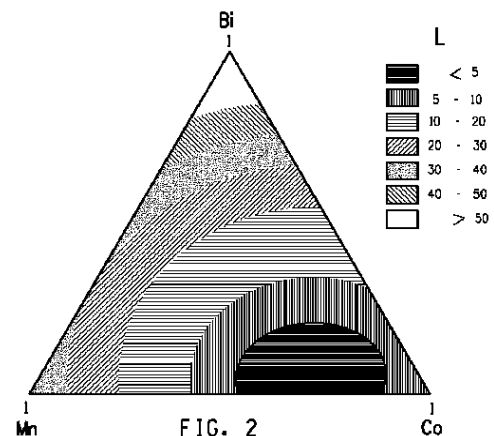


FIG. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式  $\text{Bi}_{2.6-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{4.0-z}$

[ 上式中、 $x$  および  $y$  の合計が  $7.8 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $1.3$  である ] の顔料組成物。

## 【請求項 2】

$x$  および  $y$  の合計が  $13 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $2.6$  である、請求項 1 に記載の顔料組成物。

## 【請求項 3】

$x$  および  $y$  の合計が  $15.6 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $5$  である、請求項 1 に記載の顔料組成物。

## 【請求項 4】

マンガンおよびコバルトの一部が、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Si}$ 、ランタニド金属およびそれらの混合物からなる群から選択される 1 つ以上の元素で置換される、請求項 1 に記載の顔料組成物。

## 【請求項 5】

顔料組成物が過剰な塩基を用いて酸化条件下で酸性溶液からの可溶性金属硝酸塩の沈殿によって調製される、請求項 1 に記載の顔料組成物。

## 【請求項 6】

前記顔料が無機材料の高温反応によって調製される、請求項 1 に記載の顔料組成物。

## 【請求項 7】

$4 \sim 10$  の範囲の  $L^*$  値を有する黒色顔料としての請求項 1 に記載の組成物の使用。

## 【請求項 8】

フラットパネルディスプレイ用途における請求項 1 に記載の組成物の使用。

## 【請求項 9】

( e ) 式  $\text{Bi}_{2.6-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{4.0-z}$

[ 上式中、 $x$  および  $y$  の合計が  $7.8 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $1.3$  である ] の黒色顔料と、

( f )  $400 \sim 600$  の範囲の軟化点を有する 1 つ以上のガラスフリットと、

( g ) 有機ポリマーバインダーと、

( h ) 有機溶剤と

を含む厚膜黒色組成物。

## 【請求項 10】

光開始剤と光硬化性モノマーとをさらに含む、請求項 9 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

電気導電性粉末をさらに含む、請求項 10 に記載の組成物。

## 【請求項 12】

組成物が表面上に堆積され、焼成されてガラスの着色層を生じる、請求項 8 に記載の組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、顔料組成物、厚膜黒色顔料組成物、導電性単一層厚膜組成物、かかる黒色導電性組成物から製造された黒色電極およびかかる電極を形成する方法に関し、より具体的には本発明はさらに、交流プラズマディスプレイパネル装置 ( AC PDP ) などのフラットパネルディスプレイ用途におけるかかる組成物、電極、および方法の使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

本発明の背景はプラズマディスプレイパネル ( PDP ) 用途に関して論じられるが、本

10

20

30

40

50

発明はまた、一般的にはフラットパネルディスプレイ用途、ならびに黒色セラミック誘電体において有用であると理解されている。

【0003】

PDPは典型的に、互いに反対側に配置された一対の前部および後部絶縁基材を含み、一定間隔で支持された絶縁基材によって各々画定されたディスプレイ要素として複数のセルと、絶縁基材の間に配置されたセルバリアとを形成し、2つの交差電極が絶縁基材の内部表面上に配置され、誘電体層が電極の間に挿入され、交流の印加によって複数のセルに電気放電を生じさせる。交流のこの印加のために、セルバリアの壁表面上に形成された蛍光スクリーンは、(典型的に前側ガラス基材またはプレートと呼ばれる)透明な絶縁基材を通過される光およびディスプレイ画像を放射する。

10

【0004】

PDP製造業者の関心分野の1つはディスプレイのコントラストであり、それは消費者によって見られる最終画像に影響を与える。ディスプレイのコントラストを改良するために、PDPデバイスの前側ガラス基材上に配置された電極および導体からの外部光の反射を減少させることが不可欠である。この反射の減少は、ディスプレイの前側プレートを通して見られる時に電極および導体を黒色にすることによって達成されうる。黒色顔料を用いて、黒色エナメル層の後ろに回路を作製することによって、適用された回路の外観を改良する。ディスプレイ用途において、パネルが活発に見られる時にディスプレイの発光ピクセルと非発光領域との間のコントラストを強化するように黒色顔料を含有する組成物が付着される。

20

【0005】

PDP製造業者の別の関心の的は環境的性質であり、PDPデバイスに使用されたいくつかの通常の黒色導体組成物および黒色電極に含有された鉛およびカドミウムである。組成物および電極の必要とされた物理的および電気的性質を維持したまま黒色導体組成物および電極に含有された鉛およびカドミウムを低減および/または除くことが望ましい。

【0006】

Kandaらに対する米国特許第5,851,732号明細書および第6,075,319号明細書には、基材および導体電極配置の間に形成された $\text{RuO}_2$ 、ルテニウムベースのポリナリー(polyary)酸化物またはそれらの混合物のうちの少なくとも1つの導電性層を含有する光形成性黒色電極が開示されている。

30

【0007】

ビスマスルテニウムパイロクロールおよび鉛ビスマスルテニウムパイロクロール、および他の化合物が黒色顔料として使用されている。

【0008】

米国特許公開第2006-0231806A1号明細書には、顔料として、好ましくは $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有するビスマスガラスおよびビスマスルテニウムパイロクロール、銅ビスマスルテニウムパイロクロール、およびガドリニウムビスマスパイロクロール(pyrochlore)が開示されている。

【0009】

さらに、いくつかの先行技術の組成物は、顔料として「スピネル」を利用している。本明細書において用いられる時、スピネルは式 $\text{AB}_2\text{O}_4$ (式中、AおよびBはカチオンを表す)によって定義される鉱物酸化物である。理想的なスピネルの式は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ であるが、1~6の原子価を有する約30の元素がAまたはBカチオン部位において置換することが知られており、スピネル結晶構造を有する150をはるかに超える合成化合物をもたらす。スピネルは尖頭八面体晶癖を有し、また、急速に冷却された高温スラグおよび溶岩中に樹枝状雪片形態(すなわち、枝分れまたは樹木状跡の形態で別の鉱物中に結晶化する鉱物)を形成する。これまでのところ性質において記録されている命名されたスピネル鉱物は、 $\text{A}^{2+}$ 対 $\text{B}^{3+}$ カチオンの母材として生じる酸化物である。

40

【0010】

Rangavittal N.ら著、Eur. J. Solid State Inor

50

g . C h e m . , v . 3 1 , p . 4 0 9 ( 1 9 9 4 年 ) は、立方晶酸化物 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のいくつかの誘導体 (  $\text{Bi}$  原子は以下の金属  $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}$ 、または  $\text{Pb}$  のいずれか一つによって置換される ) のカチオン分布を調製し、報告している。特に、それらは、ビスマスの相当な部分がコバルトで置換されうる広範囲の化合物を調製することが可能であることを示した。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明者らは、ディスプレイのコントラストを改良し、上述の環境問題を回避する新規な顔料組成物を開発した。

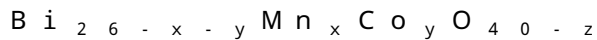
#### 【 発明の概要 】

#### 【 課題を解決するための手段 】

10

#### 【 0 0 1 2 】

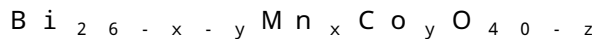
本発明は、式



1 . [ 上式中、 $x$  および  $y$  の合計が  $7.8 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $1.3$  である ] の顔料組成物に関する。いくつかの実施形態において、 $x$  および  $y$  の合計が  $13 \sim 20.8$  であり、そこで  $x$  または  $y$  が少なくとも  $2.6$  である。他の実施形態において、 $x$  および  $y$  の合計が  $15.6 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $5$  である。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明はさらに、式



[ 上式中、 $x$  および  $y$  の合計が  $7.8 \sim 20.8$  であり、 $x$  または  $y$  が少なくとも  $1.3$  である ] の黒色顔料と、

20

( a )  $400 \sim 600$  の範囲の軟化点を有する 1 つ以上のガラスフリットと、

( b ) 有機ポリマーバインダーと、

( c ) 有機溶剤とを含む厚膜黒色組成物に関する。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明はさらに、 $\text{AC-PDP}$  デバイス自体に関する。いくつかの実施態様において、本発明は単一層バス (  $\text{SLB}$  ) 電極、フラットパネルディスプレイ用途におけるそれらの使用、およびこのような電極の形成における特定の新規な厚膜組成物の使用に関する。あるいは、いくつかの他の実施形態において、本発明は多層バス電極に関する。

30

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 酸化ビスマス、二酸化マンガン、および酸化第二鉄系の  $L^*$  色指数の当てはめ二次モデルの三線輪郭プロットを示す。

【 図 2 】 酸化ビスマス、酸化コバルト、および酸化第二鉄系の  $L^*$  色指数の当てはめ二次モデルの三線輪郭プロットを示す。

【 図 3 】 酸化ビスマス、二酸化マンガン、および酸化コバルト系の  $L^*$  色指数の当てはめ二次モデルの三線輪郭プロットを示す。

【 図 4 】 酸化ビスマス、二酸化マンガン、および酸化コバルト系の  $L^*$  色指数の当てはめ立方体モデルの三線輪郭プロットを示す。

40

【 図 5 A 】 亜クロム酸銅スピネルについて報告されたラインおよび強度と比較された市販の亜クロム酸銅黒色スピネル顔料の  $x$  線回折パターンを示す。

【 図 5 B 】 亜クロム酸銅スピネルについて報告されたラインおよび強度と比較された市販の亜クロム酸銅黒色スピネル顔料の  $x$  線回折パターンを示す。

【 図 6 A 】 スピネル構造の酸化コバルトについて報告されたラインおよび強度と比較された市販の黒色酸化コバルト顔料の  $x$  線回折パターンを示す。

【 図 6 B 】 スピネル構造の酸化コバルトについて報告されたラインおよび強度と比較された市販の黒色酸化コバルト顔料の  $x$  線回折パターンを示す。

【 図 7 A 】  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  構造の同様なビスマス含有量の酸化コバルトビスマスについて

50

報告されたラインおよび強度と比較された実施例 17 の x 線回折パターンを示す。

【図 7 B】 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  構造の同様なビスマス含有量の酸化コバルトビスマスについて報告されたラインおよび強度と比較された実施例 17 の x 線回折パターンを示す。

【図 8 A】市販の亜クロム酸銅黒色スピネルのパターンと対照された実施例 17 の顔料の x 線回折パターンを示す。

【図 8 B】市販の亜クロム酸銅黒色スピネルのパターンと対照された実施例 17 の顔料の x 線回折パターンを示す。

【発明を実施するための形態】

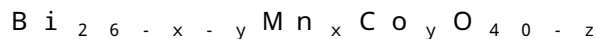
【0016】

A. 黒色顔料

本発明は、 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の Bi の Mn / Co 置換 (substitutions) に基づいた黒色顔料の新規な群を開示する。

【0017】

顔料は一般に、式



によって表すことができ、上式中、

x および y の合計が 7.8 ~ 20.8 であり、x または y が少なくとも 1.3 である。

【0018】

マンガンおよびコバルト全体の 1 / 3 まだが、特に + 2、+ 3、または + 4 原子価状態、および + 1 および + 5 原子価状態のより小さい程度まで、様々な 1 つ以上の他の金属、例えば Ni、Cu、Al、Ce、Pb、Ga、Mg、In、V、Li、P、Fe、Ti、Cr、Zn、Ge、Ni、Cd、Si、および他の金属によって置換されてもよい。

【0019】

高表面積酸化物を調製するための確立した方法を用いて、一連の混合金属酸化物は - 酸化ビスマス ( $\text{Bi}_{26}\text{O}_{40}$ ) をベースとして調製され、ビスマスの一部は 1 つ以上の金属イオンによって置換される。これらの顔料を簡単に調製するには、適切な金属硝酸塩の化学量論量を含む水溶液または酸溶液を混合し、次に、過剰な 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 3 % 過酸化水素水溶液を添加して顔料を沈殿させる。沈殿物を脱イオン水で洗浄して可溶性種 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、および  $\text{OH}^-$ ) を除去し、次に濾過によって採取する。濾過の後、熱風乾燥、凍結乾燥、または噴霧乾燥、または他の適用可能な方法によって過剰な水を濾液から乾燥させることによって粉末を得てもよい。この方法で作製された顔料粉末は、しばしば、100 m<sup>2</sup> / g を超える非常に高い表面積を有し、x 線回折に対して非晶質である。

【0020】

あるいは、顔料は、微細なおよび十分に混合された成分酸化物を 600 °C ~ 1000 °C の空气中で 16 時間加熱することによって調製されてもよい。次に引き続いて混合物を再び粉砕し、再加熱して完全な反応を確実にする。化合物中のビスマスの量が減少するとき、ほんのわずかの未反応コバルトまたは酸化マンガン、またはそれらのスピネルが複数焼成の後でも存続するので、この種の高温反応において単一相生成物を確実にすることはますます難しくなる。

【0021】

化合物を調製した後、粉末を特性決定するためにそれらの x 線回折パターンを測定し、Rigaku ZSX Mini 11 x 線蛍光分光計で半量的元素分析を定量し、Minolta CR-300 比色計を用いてそれらの色を測定した。

【0022】

図 5 A, B ~ 8 A, B に見られるように新規な顔料は単に、スピネル構造の公知の顔料の混合物ではない。図 5 A, B および 6 A, B は、国際回折データセンター (International Centre for Diffraction Data) によって報告された相当する化合物のラインおよび強度と共に、スピネル構造の市販の黒色顔料の x 線回折パターンを示す。対照的に、図 7 A, B は、実施例 17 に記載された新規な顔

10

20

30

40

50

料の x 線パターンを示す。このパターンは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  構造の同様なビスマス含有量の  $\text{Bi}-\text{Co}$  オキシドとよく一致する。図 5 A, B および図 7 A, B のパターンの視覚的なコントラストは図 8 A, B に示される。

#### 【0023】

調製された化合物の多くは黄色から褐色の色であるが、驚くべきことに、 $\text{Bi}-\text{Co}$  酸化ビスマスに同時に置換されたマンガンおよびコバルトの組合せは、15 未満の  $L^*$  色を有するかなり広範囲のこれまで開示されていない黒色顔料をもたらした。

#### 【0024】

この作業の顕著な予想外の部分は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  構造のコバルトおよびマンガンの同時置換の組合せは非常に暗い褐色から黒色の顔料 ( $L^* = < 4 \sim 10$ ) をもたらすが、この構造の  $\text{Co}$  または  $\text{Mn}$  のどちらかだけの置換は、それほど著しく暗くない顔料をもたらす ( $L^* > 10$ )。有用な黒色顔料は、置換の相当な部分が  $\text{Mn}/\text{Co}$  の組合せである限り、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のビスマスの付加的な金属置換を含有することによって調製されうる。

10

#### 【0025】

顔料が厚膜組成物に形成される時、以下の項目 B および C、および場合によりさらなる項目 D、E、および F を混入して厚膜組成物を形成する。本明細書において用いられる時、用語「厚膜」および「厚膜ペースト」は、有機媒体中の微粉固体の分散体を指し、ペースト稠度またはテープ注型適性スラリー稠度であり、スクリーン印刷および噴霧、浸漬、インクジェットまたはロールコーティングのために適したレオロジーを有する。本明細書において用いられる時、用語「厚膜」は、スクリーン印刷ビヒクルまたはテープ注型適性スラリー中の粉末の懸濁液を意味し、加工時に数ミクロン以上の厚さを有する膜を形成する。粉末は典型的に、機能相、ガラスの他、基材への接着のための他の添加剤を含む。ビヒクルは典型的に、レオロジーの理由から有機樹脂、溶剤および添加剤を含む。このようなペーストのための有機媒体は通常、溶剤に溶解された液体バインダーポリマーおよび様々なレオロジー剤から成り、それらの全てが、焼成プロセスの間、完全に熱分解性である。このようなペーストは抵抗性または導電性のどちらであってもよく、いくつかの場合、本質的に誘電性であってもよい。機能性固形分が焼成の間に焼結されることが必要とされる時、本発明の厚膜組成物は、無機バインダーを含有する。適した有機媒体材料のより詳細な考察は、Usala に対する米国特許第 4,536,535 号明細書（その内容を本願明細書に参照によって組み入れる）に見出される。用途に応じて、焼成された厚膜層は、単一プリントまたはテープ層について 0.5 ~ 300 ミクロンのオーダーであり、全ての範囲がそこに含まれる。Ag および黒色 2 層電極 PDP 用途において、焼成された厚さは、0.5 ~ 10 ミクロンの範囲であってもよく、PDP 用途の誘電体層について、焼成された誘電体厚膜層の厚さは 0.5 ~ 20 ミクロンの範囲であってもよい。

20

30

#### 【0026】

##### B. ガラスフリット

本発明において使用されたガラスバインダー（ガラスフリット）は、顔料および/または導電性成分の粒子の焼結を促進する。本発明は、厚膜組成物に形成される時、400 ~ 600 の範囲の軟化点を有する 1 つ以上のガラスフリットを含んでもよい。

40

#### 【0027】

1 つの実施態様において、本発明において使用されるガラスバインダーは、鉛を含有しない、低融点ガラスバインダーである。さらなる実施態様において、ガラスバインダーは、鉛を含有しないおよびカドミウムを含有しない  $\text{Bi}$  ベースの非晶質ガラスである。他の鉛を含有しない、低融点ガラスは  $\text{P}$  ベースのまたは  $\text{Zn}-\text{B}$  ベースの組成物であり、本組成物において有用である場合がある。しかしながら、 $\text{P}$  ベースのガラスは良い耐水性を有さず、 $\text{Zn}-\text{B}$  ガラスは、非晶質状態において得るのが難しく、従って  $\text{Bi}$  ベースのガラスが好ましい。 $\text{Bi}$  ガラスは、アルカリ金属を加えずに比較的低い融点を有するようにすることができ、粉末を製造する際の問題がほとんどない。本発明において、以下の特性を有する  $\text{Bi}$  ガラスが最も好ましい。

50

## (I) ガラス組成物

55 ~ 85 重量%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 0 ~ 20 重量%  $\text{SiO}_2$ 0 ~ 5 重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 ~ 20 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 0 ~ 20 重量%  $\text{ZnO}$ 

0 ~ 15 重量%  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、および  $\text{SrO}$  から選択される 1 つ以上の酸化物（酸化物の混合物の場合、最大合計は 15 重量% までである）。

0 ~ 3 重量%  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$  および  $\text{Li}_2\text{O}$  から選択される 1 つ以上の酸化物（酸化物混合物の場合、最大合計は 3 重量% までである）。

(II) 軟化点：400 ~ 600

本明細書において、「軟化点」は、示差熱分析（DTA）によって定量された軟化点を意味する。

## 【0028】

本発明において、ガラスバインダー組成物および軟化点は、得られた黒色電極の全ての性質の良いバランスを確実にするための重要な特性である。軟化点が 400 未満である時、有機材料が分解されている間にガラスの溶融が起こり、組成物にブリストアを生じさせる場合がある。このため、ガラスの軟化点が  $> 400$  であるのが好ましい。他方、ガラスは、使用される焼成温度において十分に軟化しなければならない。例えば、550 の焼成温度が用いられる場合、軟化点は  $< 520$  であるのがよい、軟化点が 520 を超える場合、電極の剥離がコーナーに生じ、抵抗等の性質が影響され、電極性質のバランスを損なう。（基材に応じて）より高い焼成温度が用いられる場合、600 までの軟化点を有するガラスを用いることができる。

## 【0029】

本発明において使用されるガラスバインダーは好ましくは、Microtrac によって測定された時に  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の  $D_{50}$ （すなわち、粒子の  $1/2$  が特定のサイズより小さく、 $1/2$  がより大きい点）を有する。より好ましくは、ガラスバインダーは  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  の  $D_{50}$  を有する。通常、産業的に望ましい方法において、ガラスバインダーを調製するために酸化物、水酸化物、炭酸塩等の原材料を混合および融解し、クエンチング、機械的粉碎（湿潤、乾燥）によってカレットにし、次に湿潤粉碎の場合は乾燥させる。その後、必要ならば、所望のサイズに分級を実施する。本発明において使用されるガラスバインダーが、形成される黒色導電性層の厚さよりも小さい平均粒径を有するのが望ましい。

## 【0030】

異なった軟化点を有するガラスの組合せを本発明において用いてもよい。高軟化点ガラスを低軟化点ガラスと組み合わせることができる。各々の異なった軟化点ガラスの比率は必要とされる電極性質の正確なバランスによって決定される。ガラスバインダーの或る部分は 600 を超える軟化点を有するガラスからなってもよい。

## 【0031】

組成物の全重量に基づいて、ガラスバインダー含有量は  $0.5 \sim 20$  重量% であるのがよい。ガラスバインダー含有量が少なすぎる時、基材への結合は弱い。1 つの実施態様において、ガラスバインダーは、全黒色組成物の  $2 \sim 10$  重量パーセントの範囲において存在する。

## 【0032】

## (C) 有機物質

また、本発明の組成物は有機物質を含んでもよい。有機物質は、全組成物に基づいて  $2.5 \sim 5.9$  重量% の範囲で組成物中に存在する。本発明に含有された有機物質は、有機ポリマーバインダーおよび溶剤などの有機媒体を含んでもよい。有機物質は、光開始剤、光硬化性モノマー、オリゴマー、または化学線を用いてパターン形成できるように設計された不飽和有機ポリマーをさらに含んでもよい。これらは以下に説明される。

## 【0033】

## (D) 有機ポリマーバインダー

ポリマーバインダーは本発明の組成物に対し重要である。それは水性現像可能性および高い解像力を考慮して選択されなければならない。このような要件は下記のバインダーによって満たされる。このようなバインダーは(1)  $C_{1-10}$  アルキルアクリレート、 $C_{1-10}$  アルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレンまたはそれらの組合せなどの非酸性モノマーおよび(2) 全ポリマー重量の少なくとも15重量%のエチレン性不飽和カルボン酸を含有する酸性モノマーから製造されたコポリマーおよびインターポリマー(混合ポリマー)である。

## 【0034】

組成物中の酸性モノマー成分の存在は、本発明の技術において重要である。かかる酸官能基によって水性塩基、例えば0.4重量%炭酸ナトリウム水溶液中での現像が可能である。酸性モノマー含有量が15%未満である時、組成物は水性塩基で完全に洗去されない場合がある。酸性モノマー含有量が30%を超える時、組成物は現像条件では低安定性であり、また画像領域がごく一部現像される。適した酸性モノマーはエチレン性不飽和モノカルボン酸例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸等、エチレン性不飽和ジカルボン酸例えばフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルコハク酸およびマレイン酸等、それらの半エステル(ヘミエステル)、ならびに場合によりそれらの無水物および混合物であってもよい。低酸素雰囲気下できれいに燃焼するのでメタクリルポリマーはアクリルポリマーより好ましい。

## 【0035】

非酸性モノマーが上記のようにアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである時、ポリマーバインダー中の非酸性モノマー含有量は少なくとも50重量%、好ましくは70~75重量%であるのがよい。非酸性モノマーがスチレンまたは置換スチレンである時、ポリマーバインダー中の非酸性モノマー含有量は50重量%であるのがよく、残りの50重量%は酸無水物、例えば無水マレイン酸の半エステルである。好ましい置換スチレンは - メチルスチレンである。

## 【0036】

好ましいことではないが、ポリマーバインダーの非酸性部分は、ポリマーのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレンまたは置換スチレン部分を置換する他の非酸性モノマー約50重量%未満を含有することができる。例えば、それらには、アクリロニトリル、ビニルアセテート、およびアクリルアミドなどがある。しかしながら、このような場合、完全な燃焼はより難しいがためにこのようなモノマー含有量は全ポリマーバインダー重量の約25重量%未満であるのがよい。バインダーは、上に記載された基準を満たす単一コポリマーまたはコポリマーの組合せからなってもよい。上記のコポリマーに加えて、他の例には、ポリオレフィン例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレンおよびエチレン-プロピレンコポリマー等、ならびにポリエチレンオキサイドなど、低アルキレンオキサイドのポリマーなどのポリエーテルがある。

## 【0037】

これらのポリマーは、アクリル酸エステル重合の分野において通常に用いられる溶液重合技術によって調製されうる。

## 【0038】

典型的には、上述の酸性アクリル酸エステルポリマーは、 - または - エチレン性不飽和酸(酸性モノマー)を1つ以上の共重合可能なビニルモノマー(非酸性モノマー)と共に比較的低温(75~150)の有機溶媒中で混合することによって10~60%モノマー混合物溶液を得て、次いで重合触媒をモノマーに添加し、その後重合させることによって得られる。得られた混合物は、常圧下に溶媒の還流温度に加熱される。重合反応の終了後、得られた酸性ポリマー溶液を室温に冷却する。サンプルを採取してポリマーの粘度、分子量、および酸当量を測定する。

## 【0039】



上述の酸含有ポリマーバインダーは 50,000 未満の分子量を有するのがよい。

#### 【0040】

このような組成物がスクリーン印刷によってコートされる時、ポリマーバインダーは、60 を超える T<sub>g</sub> (ガラス転移温度) を有するのがよい。

#### 【0041】

##### (E) 光開始剤

適した光開始剤は、熱的に不活性であるが 185 未満で化学線に露光された時にフリーラジカルを発生する。これらの光開始剤は、共役した炭素環系に 2 つの分子内環 (intramolecular ring) を有する化合物であり、(未)置換多核キノン、例えば 9,10-アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントレンキノン、ベンズ(ザ)アントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフトセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、レテンキノン [字訳]、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセン-5,12-ジオンおよび 1,2,3,4-テトラヒドロベンズ(ザ)アントラセン-7,12-ジオンなどがある。有用である他の光開始剤は米国特許第 2,760,863 号明細書に記載されている [これらのうち、いくつかは 85 の低温でも熱的に活性であり、例えば隣接ケタールドニルアルコール、例えばベンゾインおよびピバロイン; アシロインエーテル、例えばベンゾインメチルまたはエチルエーテル; -メチルベンゾイン、-アリルベンゾイン、-フェニルベンゾイン、チオキサントンおよびその誘導体、水素供与体、炭化水素置換芳香族アシロイン等がある]。

#### 【0042】

開始剤のために、光還元性染料および還元剤を用いてもよい。これらは、米国特許第 2,850,445 号明細書、第 2,875,047 号明細書、第 3,097,096 号明細書、第 3,074,974 号明細書、第 3,097,097 号明細書および第 3,145,104 号明細書に開示されており、フェナジン、オキサジンおよびキノン、例えばミヒラーズケトン (Micher's ketone)、エチルミヒラーズケトン、およびベンゾフェノン、ならびにロイコ染料などの水素供与体-2,4,5-トリフェニルイミダゾリルダイマーおよびそれらの混合物などがある (米国特許第 3,427,161 号明細書、第 3,479,185 号明細書、および第 3,549,367 号明細書)。米国特許第 4,162,162 号明細書に開示された増感剤は光開始剤および光阻害剤 (photo inhibitors) と共に用いて有用である。光開始剤または光開始剤系は乾燥光重合性層の全重量に基づいて 0.05 重量% ~ 10 重量% で存在する。

#### 【0043】

##### (F) 光硬化性モノマー

本発明において用いられる光硬化性モノマー成分は、少なくとも 1 つの重合性エチレン基を有し、少なくとも 1 つの付加重合性エチレン性不飽和化合物を含有する。

#### 【0044】

これらの化合物は、フリーラジカルによってポリマーの形成を開始し、連鎖成長付加重合する。モノマー化合物は、ガス性でなく、すなわち、100 を超える沸点および有機ポリマーバインダーにおける可塑性作用を有している。

#### 【0045】

単独でまたは他のモノマーと組み合わせて使用されうる好ましいモノマーには、t-ブチル(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、デカメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパン

ジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、米国特許第3,380,381号明細書に記載された化合物、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレン-1,2-ジ(p-ヒドロキシエチル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノールAジ[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル]エーテル、ビスフェノールAジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]エーテル、1,4-ブタンジオールジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシボルビル(porpyl)トリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタンジオール[sic]トリ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1-フェニルエチレン1,2-ジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、および1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン[(メタ)アクリレートは、アクリレートおよびメタクリレートの両方を意味する]などがある。

10

#### 【0046】

300未満の分子量を有するエチレン性不飽和化合物、例えば、アルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールから調製されたアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレート、例えば1~10のエーテル結合含有C<sub>2-15</sub>アルキレングリコール、および米国特許第2,927,022号明細書に記載された化合物、例えば末端の付加重合性エチレン結合を含有する化合物が有用である。

20

#### 【0047】

他の有用なモノマーは、米国特許第5,032,490号明細書(その内容を本願明細書に参照によって組み入れる)に記載されている。

#### 【0048】

好ましいモノマーは、ポリオキシエチレン化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチル化ペンタエリトリトールアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、および1,10-デカンジオールジメタクリレートである。

30

#### 【0049】

他の好ましいモノマーは、モノヒドロキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:約200)、およびポリエチレングリコールジメタクリレート(分子量:約400)である。不飽和モノマー成分含有量は、乾燥光重合性層の全重量に基づいて1~20重量%である。

#### 【0050】

#### (G)有機媒体

有機媒体は、セラミックおよび他の基材上に微細粉碎組成物を含有する分散体の簡単なコーティングのために主に用いられる。このように、最初に、有機媒体は、安定した方法で固体成分を分散させることができるのがよく、第二に、有機媒体のレオロジー特性は、分散系に対して良い被覆性を与えることである。

40

#### 【0051】

有機媒体において、溶剤混合物であってもよい溶剤成分は、ポリマーおよび他の有機成分を完全溶解しうるものから選択されるのがよい。溶剤は、ペースト組成物成分に対して不活性である(反応性でない)溶剤から選択される。溶剤は、十分に高い揮発性を有し、従って比較的低い温度において周囲圧力下でコートされた時でも分散系からよく蒸発する溶剤から選択されるが、印刷プロセスの場合、室温においてスクリーン上のペーストの急速な乾燥をもたらすため、揮発性は高すぎないのがよい。ペースト組成物中で良好に使用されうる溶剤は、周囲圧力下で300未満、好ましくは250未満の沸点を有するの

50

がよい。このような溶剤は、脂肪族アルコールまたはそれらのエステル、例えば酢酸エステルまたはプロピオン酸エステル；テルペン、例えば松脂、 $\alpha$ -または $\beta$ -テルピネオール、またはそれらの混合物；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、およびエチレングリコールエステル、例えばブチルセロソルブアセテート；ブチルカルビトールおよびカルビトールエステル、例えばブチルカルビトールアセテートおよびカルビトールアセテート；テキサノール（2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート）、および他の適した溶剤であってもよい。

#### 【0052】

また、本発明の組成物は、上に記載された成分の他に、下に記載された付加的な成分を含有してもよい。

#### 【0053】

##### （H）付加的な成分

これらは分散剤、安定剤、可塑剤、剥離剤（releases）、リムーバー（stripping agents）、脱泡剤、湿潤剤等であり、それらは本技術分野に公知である。一般的な材料は、米国特許第5，32，490号明細書（その内容を本願明細書に参照によって組み入れる）に開示されている。

#### 【0054】

##### （I）任意の導電性金属粒子

任意の導電性金属粒子が電極層組成物の形成において利用される。任意の導電性金属粒子は、金、銀、白金、パラジウム、銅、二酸化ルテニウム、ルテニウムのボラナリー（polanary）酸化物およびそれらの混合物を含む群から選択されてもよく、また、本発明において利用されてもよい。

#### 【0055】

画像形成可能でない厚膜組成物における顔料の適用

これらの新規な顔料を用いて、厚膜電子組成物は標準エチルセルローズ媒体および市販のビスマス含有酸化物ガラスを用いて製造された。これらの組成物が基材上に層として適用されて400～600℃で焼成される時、得られた膜は一般に黒色であり、 $L^*$ が4～10である。

#### 【0056】

組成空間の $L^*$ 色指数のモデリング

計画された実験を用いて酸化ビスマス、酸化第二鉄、二酸化マンガン系において顔料の色を調べた。混合物の実験は、特許の実施例1、2、5、7、ならびに酸化ビスマス、二酸化マンガン、および酸化第二鉄を含んだ。 $L^*$ 色指数は、ミニタブ-14を用いて二次混合モデルに当てはめられた。99%の $R^2$ まで二次混合モデルによる $L^*$ モデル当てはめが図1において示され、輪郭プロットとしてプロットされる。3線軸は、酸化物中の金属のモル%として示される。例えば、 $Bi_{1.3}Mn_{1.3}O_{4.0}$ を $Bi$ 、0.5、 $Mn$ 、0.5、 $Fe$ 、0.0として線図上にプロットすることができる。色は一般に、 $L^*$ 指数成分酸化物（酸化ビスマス、二酸化マンガン、および酸化第二鉄）の線形結合によって表される。色は、二酸化マンガンの近傍において最も暗く、酸化第二鉄の近くではそれほど暗くなく、酸化ビスマスの近くで次第に淡黄色に近づく。

#### 【0057】

図2は、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化第二鉄系の相当する3線輪郭プロットを示す。この場合、 $L^*$ の二次モデル（特許の実施例2，3，4、および6への当てはめ、99%の $R^2$ 、ならびに酸化ビスマス、酸化第二鉄、および酸化コバルトによって表されたコーナー）は、図1に示された二次モデルと非常に似ている。また、 $L^*$ 色は酸化コバルトの近くで最も低く（最も暗く）、顔料組成物が酸化第二鉄および/または酸化ビスマスの方向に動く時に次第に大きくなる（明るくなる）。

#### 【0058】

しかしながら、酸化ビスマス、酸化コバルト、二酸化マンガン系の場合、異なったおよび予想外のパターンを見る。特許の実施例1、3、4、8、9、12～33の $L^*$ 指数へ

10

20

30

40

50

の二次混合モデル当てはめ ( $R^2 = 86\%$ )、ならびに酸化ビスマス、酸化コバルト、および二酸化マンガンによって表されたコーナーポイントが図3に示される。大きな組成領域が10~70モル%の間のビスマスに存在し、そこでマンガン、コバルト、およびビスマス酸化物の組合せが結合して暗い顔料  $L^* < 20$  を形成し、そこで暗さは一般にマンガン/コバルト比とは無関係である。当てはめは、混合モデルの3次項の全セットを含有することによって改良されうる。図4のこのモデル ( $R^2 = 99\%$ ) において示されるように、線図の中心の最も低い  $L^*$  値の領域は、マンガンまたはコバルト含有量が約5モル%未満に低減される時により高い  $L^*$  の領域と境界を接している。最も低い  $L^*$  指数の領域は、33モル%コバルトおよび33モル%マンガン (34モル%ビスマス) をほぼ中心とした線図の中心である。

10

#### 【実施例】

#### 【0059】

##### 実施例

沈殿物中に形成された酸化物粉末のX線回折走査が行なわれたが、それらは常に非晶質粉末であった。この発見は、粉末の固有粒度が直径約30nmであることを示すSEM顕微鏡写真と一致している。これらの粉末の表面積は非常に高く、通常  $100\text{ m}^2/\text{g}$  を超える。これらの材料が実際に置換 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  をベースとしていることを裏づけるために、標準的高温方法を用いていくつかの実施例を準備した。実施例17のX線回折パターンは、Rangvitalらによって測定された  $\text{Bi}_{16}\text{Co}_{10}\text{O}_{40}$  のパターンとよく一致し、その  $L^*a^*b^*$  色指数は、同じ組成の沈殿化合物 (実施例16) のX線回折パターンとよく一致する。同様に、実施例25のX線回折パターンはRangvitalによって報告された  $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$  のパターンとよく一致する。文献報告において、少量 (5%) の未反応  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が持続性であり、我々の高温合成において、同様に少量のマンガン-コバルトスピネルが観察された。  $L^*$  指数は高温材料については同じぐらい低くはないが、置換 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  が、沈殿粉末についての適切な帰属であると考えての十分に似ている。

20

#### 【0060】

沈殿反応からより多くの結晶質粉末を製造する別の試みにおいて、組成物  $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$  の沈殿固体を調製し、次に塩基性硝酸ナトリウム溶液中に残し、攪拌し、5日間80°Cに加熱した。次に、オストワルド熟成粉末を濾過し、洗浄し、空気乾燥させた。この粉末のX線回折パターンはより結晶性であり、Rangvitalによって見出された  $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$  パターンに相当する一連の広い回折ピークを示した。このより結晶質の粉末の  $L^*$  色は、沈殿物を直接に濾過、洗浄、および乾燥させることによって製造された非晶質粉末の  $L^*$  色によく一致する。

30

#### 【0061】

明確なX線回折パターンを欠くので、置換 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  だけがBi-Co-Mn酸化物沈殿物中に形成される、最も低いビスマス含有量を確かめることは難しい。しかし、それにもかかわらずCo-Mnスピネルおよび置換 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相であると考えられるものの混合物は有効な黒色顔料である。

#### 【0062】

沈殿した後、顔料粉末の表面積は典型的に  $> 100\text{ m}^2/\text{g}$  である。本技術分野に公知であるように、このような高表面積の粉末は、有機媒体中に十分に分散するのが難しい。粉末は、粒子を焼結させ表面積を低減させるために300より高い温度で焼かれてもよい。顔料粉末をか焼するための典型的なプロファイルは3時間520°Cであり、それは元の表面積を約  $20\text{ m}^2/\text{g}$  に低減する。

40

#### 【0063】

この作業の間に調製された実施例の顔料組成物および色の一覧を表1に示す。表2は、粉末の理論的金属含有量 (全金属 = 100%) およびX線蛍光分光分析法の半量的分析法を用いて測定した時の組成の比較を記載する。

#### 【0064】

50

【表 1】

表 1. 粉末組成物および色指数

	公称組成物	CIELAB 1976 L*a*b* 色指数		
		L*	a*	b*
実施例 1	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$	18.25	2.08	0.69
実施例 2	$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_{13}\text{O}_{40}$	33.08	11.84	12.84
実施例 3	$\text{Bi}_{13}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$	16.05	1.43	0.31
実施例 4	$\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$	24.93	2.11	1.14
実施例 5	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Fe}_{6.5}\text{O}_{40}$	21.58	2.95	1.35
実施例 6	$\text{Bi}_8\text{Co}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$	8.15	1.54	0.00
実施例 7	$\text{Bi}_8\text{Mn}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$	10.37	1.62	0.29
実施例 8	$\text{Bi}_{5.2}\text{Co}_{20.8}\text{O}_{40}$	11.02	1.37	-0.02
実施例 9	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{20.8}\text{O}_{40}$	10.12	1.39	-0.10
実施例 10	$\text{Bi}_{11}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$	25.12	1.92	1.12
実施例 11	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$	20.40	2.29	0.80
実施例 12	$\text{Bi}_{20.8}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	30.64	1.59	1.73
実施例 13	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	14.80	1.45	0.31
実施例 14	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	13.00	1.40	0.09
実施例 15	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{3.9}\text{Co}_{3.9}\text{O}_{40}$	15.57	1.51	0.34
実施例 16	$\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	5.44	0.56	-0.40
実施例 17	$\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	6.77	0.08	-0.93
実施例 18	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.52	0.48	-0.42
実施例 19	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.00	0.44	-0.42
実施例 20	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	3.81	0.42	-0.41
実施例 21	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{9.75}\text{Co}_{3.25}\text{O}_{40}$	7.65	1.05	-0.29
実施例 22	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{3.25}\text{Co}_{9.75}\text{O}_{40}$	7.12	0.91	-0.32
実施例 23	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.53	0.49	-0.41
実施例 24	$\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$	4.44	0.47	-0.45
実施例 25	$\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$	11.27	0.39	-0.91
実施例 26	$\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{13}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.39	0.53	-0.38
実施例 27	$\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$	4.67	0.54	-0.39
実施例 28	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{10.4}\text{Co}_{10.4}\text{O}_{40}$	4.38	0.57	-0.42
実施例 29	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{18.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	4.54	0.59	-0.37
実施例 30	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{18.2}\text{O}_{40}$	6.68	0.97	0.37
実施例 31	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{19.5}\text{Co}_{1.3}\text{O}_{40}$	5.94	0.90	-0.33
実施例 32	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{1.3}\text{Co}_{19.5}\text{O}_{40}$	7.97	1.05	-0.26
実施例 33	$\text{Bi}_{2.6}\text{Mn}_{11.7}\text{Co}_{11.7}\text{O}_{40}$	4.42	0.52	-0.40
実施例 34	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Al}_5\text{O}_{40}$	5.13	0.33	-0.41
実施例 35	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ce}_5\text{O}_{40}$	11.30	1.37	-0.04
実施例 36	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Cu}_5\text{O}_{40}$	4.54	0.39	-0.27
実施例 37	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ni}_5\text{O}_{40}$	4.49	0.48	-0.48
実施例 38	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{O}_{40}$	4.97	0.43	-0.35
実施例 39	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Nd}_5\text{O}_{40}$	5.10	0.18	-0.41

10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

【表 2】

表 2. 実施例の X 線蛍光半定量的分析

計算されたおよび実際の金属含有量 (100%金属ベース)

	公称組成物	Bi		Co		Mn		他の金属		
		計算	実際	計算	実際	計算	実際		計算	実際
実施例 1	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$	79.2	81.4			20.8	18.6			
実施例 2	$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_{13}\text{O}_{40}$	78.9	81.6					Fe	21.1	18.4
実施例 3	$\text{Bi}_{13}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$	78.0	79.8	22.0	20.2					
実施例 4	$\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$	68.9	72.8	31.1	27.2					
実施例 5	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Fe}_{6.5}\text{O}_{40}$	79.1	81.3			10.4	9.6	Fe	10.6	9.1
実施例 6	$\text{Bi}_8\text{Co}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$	61.8	59.6	19.6	21.1			Fe	18.6	19.2
実施例 7	$\text{Bi}_8\text{Mn}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$	62.6	63.5			18.8	15.9	Fe	18.5	20.6
実施例 8	$\text{Bi}_{5.2}\text{Co}_{20.8}\text{O}_{40}$	47.0	50.0	53.0	50.0					
実施例 9	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{20.8}\text{O}_{40}$	48.7	50.8			51.3	49.1			
実施例 10	$\text{Bi}_{11}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$	71.5	73.5	13.7	13.1			Cu	14.8	13.4
実施例 11	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$	72.1	73.6			12.9	12.8	Cu	15.0	13.6
実施例 12	$\text{Bi}_{20.8}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	93.6	94.8	3.3	2.7	3.1	2.5			
実施例 13	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	89.7	90.7	3.6	3.2	6.7	6.1			
実施例 14	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	89.4	90.2	7.2	6.3	3.4	3.5			
実施例 15	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{3.9}\text{Co}_{3.9}\text{O}_{40}$	89.5	90.3	5.4	4.9	5.0	4.8			
実施例 16	$\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	84.6	85.8	8.0	7.3	7.4	6.9			
実施例 17	$\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	84.6	79.2	8.0	10.2	7.4	10.6			
実施例 18	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	78.6		11.1		10.3				
実施例 19	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	78.6		11.1		10.3				
実施例 20	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	78.6		11.1		10.3				
実施例 21	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{9.75}\text{Co}_{3.25}\text{O}_{40}$	78.9	80.1	5.6	5.3	15.6	14.6			
実施例 22	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{3.25}\text{Co}_{9.75}\text{O}_{40}$	78.3	79.5	16.6	15.4	5.2	5.0			
実施例 23	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	78.6	79.7	11.1	10.2	10.3	10.0			
実施例 24	$\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$	64.7	66.7	18.3	16.5	17.0	16.7			
実施例 25	$\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$	64.7	64.9	18.3	16.9	17.0	18.1			
実施例 26	$\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{13}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	55.3	56.0	15.6	15.0	29.1	29.0			
実施例 27	$\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$	54.7	56.8	30.9	29.3	14.4	13.9			
実施例 28	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{10.4}\text{Co}_{10.4}\text{O}_{40}$	47.9	52.8	27.0	25.7	25.2	21.8			
実施例 29	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{18.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	47.2	49.9	6.2	6.6	46.6	43.4			
実施例 30	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{18.2}\text{O}_{40}$	48.5	49.4	6.8	6.6	44.6	44.0			
実施例 31	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{19.5}\text{Co}_{1.3}\text{O}_{40}$	48.6	52.5	3.4	3.1	47.9	44.4			
実施例 32	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{1.3}\text{Co}_{19.5}\text{O}_{40}$	47.1	49.0	49.8	47.6	3.1	3.4			
実施例 33	$\text{Bi}_{2.6}\text{Mn}_{11.7}\text{Co}_{11.7}\text{O}_{40}$	29.0	33.8	36.8	34.8	34.3	31.4			
実施例 34	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Al}_5\text{O}_{40}$	76.6	79.9	9.8	9.1	9.2	9.7	Al	4.5	1.2
実施例 35	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ce}_5\text{O}_{40}$	64.4	68.4	8.3	7.5	7.7	7.6	Ce	19.6	16.6
実施例 36	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Cu}_5\text{O}_{40}$	72.2	74.2	9.3	7.9	8.6	9.6	Cu	10.0	8.2
実施例 37	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ni}_5\text{O}_{40}$	72.7	75.5	9.3	7.7	8.7	8.5	Ni	9.3	8.3
実施例 38	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{O}_{40}$	73.0	76.9	9.4	5.9	8.7	9.1	Fe	8.9	8.1
実施例 39	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Nd}_5\text{O}_{40}$	64.0	66.4	8.2	7.0	7.7	7.3	Nd	20.1	19.3

【0066】

40

- 酸化ビスマス構造が広範囲の金属イオンによって置換されやすいことは文献から明らかである。それで、同様な金属イオンが、ここに記載された Co / Mn 含有酸化ビスマス顔料中に置換されうことは驚くべきことではない。

【0067】

実施例 34 ~ 39 に記載されたいくつかの化合物を調製し、そこで Co - Mn 含有量の約 1 / 3 は - 酸化ビスマス構造において置換することが知られた他の金属と取り換えられた。これらの実施例の各々が 4 ~ 11 の範囲の L\* 指数を有する比較的暗い顔料を製造した。これらの実施例を実施例 5、10、および 11 と対比することができ、そこでほぼ同等の Bi レベルで、Mn および Co の組合せがない場合には顔料はあまり暗くない。

【0068】

50

新規な黒色顔料の有用性を実証するために、ホウケイ酸ビスマスガラスを有する電子組成物中に黒色顔料を混入し、エチルセルロースベースの媒体に分散させ、一連の組成物を調製した。これらの組成物の調製は、実施例 40～43 に記載されている。顔料およびフリットを有機ビヒクル中に完全に分散させた後、記載したように試験加工品を作製し、焼成した。焼成した後、各々の単一加工品の  $L^*a^*b^*$  色指数を、ガラス/着色組成物界面上のガラススライドを通して測定した。結果の一覧を表 3 に記載する。400℃において、全ての加工品は、フリットの焼結および顔料の湿潤がないので著しく灰色である。焼成温度が上昇するとき、大部分の組成物、特に実施例 41 および 42 は、より低い  $L^*$  指数によって示されるようにより暗い色になる。最も高い  $B_i$  含有量を有する実施例 40 は、450℃においてその最も暗い色に達し、次いで、おそらく  $B_i$  ガラス中への顔料の分解または溶解のために徐々に明るくなる。顔料中の  $B_i$  含有量が最も低い実施例 43 は、低い焼成温度での焼結を抑えるようにみえるが、600℃において実施例 42 および 43 とほとんど同じぐらい暗い。

【0069】

【表 3】

表 3. 実施例 40～43 色指数対焼成温度

	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43
400 C				
$L^*$	27.1	30.7	24.4	25.1
$a^*$	0.42	0.55	0.72	0.99
$b^*$	-0.23	0.01	-0.1	0.14
450 C				
$L^*$	5.1	5.6	6.4	15.3
$a^*$	0.33	0.38	0.45	0.70
$b^*$	-0.6	-0.61	-0.58	-0.27
500 C				
$L^*$	5.3	5.4	5.1	10.9
$a^*$	0.35	0.46	0.33	0.60
$b^*$	-0.68	-0.67	-0.68	-0.46
550 C				
$L^*$	7.7	4.8	4.9	6.1
$a^*$	1.15	0.51	0.32	0.32
$b^*$	-0.49	-0.50	-0.51	-0.60
600 C				
$L^*$	21.4	5.3	4.4	5.3
$a^*$	3.04	0.64	0.37	0.25
$b^*$	0.84	-0.51	-0.46	-0.54

【0070】

実施例 45 は、Kanda らによって記載されたような銀粉末含有ペーストと併用されるように設計された感光性黒色ペースト中の新規な黒色顔料組成物の使用を示す。ペーストを調製するために、無機フリットおよび顔料を、Kanda によって記載された有機ビヒクル中に分散させた。次に、組成物をガラススライド上にスクリーン印刷し、乾燥させた。次いで、光画像形成可能な銀導体の層を黒色層の上に印刷し、乾燥させた。次に、2つの層を紫外線露光装置を用いて 400～800 mJ で露光し、約 15 秒間 85 F の 1% 炭酸ナトリウム溶液中で現像した。次いで、得られたパターン化導体を焼成し、Kanda らによってディスプレイ製造において有用な、不透明な黒色層の上に焼結 Ag を有する導電性網目を形成する。

【0071】

実施例 46 は、沈殿および乾燥された顔料粉末をか焼してその表面積を低減させること

ができることを示す。

【0072】

実施例47は、得られた焼成され膜の黒色性が、特に焼成された膜が薄い時にはか焼顔料粉末の表面積に依存することを示す。より暗い色は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積で観察される。

【0073】

実施例1

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.9グラムの硝酸ビスマス五水和物および8.98グラムの炭酸マンガンを55mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、120mlの30%水酸化ナトリウム溶液および177mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex（登録商標）ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

10

【0074】

実施例2

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.8グラムの硝酸ビスマス五水和物および31.47グラムの硝酸第二鉄九水和物を50mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、120mlの30%水酸化ナトリウム溶液および74mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex（登録商標）ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

20

【0075】

実施例3

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.44グラムの硝酸ビスマス五水和物および22.46グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を50mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、120mlの30%水酸化ナトリウム溶液および175mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex（登録商標）ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

30

【0076】

実施例4

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で19.28グラムの硝酸ビスマス五水和物、および18.51グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を25mlの70%硝酸および100mlの脱イオン水中に溶解した。次に、57mlの30%水酸化ナトリウム溶液および144mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex（登録商標）ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

40

【0077】

実施例5

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.9グラムの硝酸ビスマス五水和物、15.76グラムの硝酸第二鉄九水和物および4.49グラムの炭酸マンガンを53mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、120mlの30%

50



水酸化ナトリウム溶液および 88 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

【0078】

#### 実施例 6

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、23.20 グラムの硝酸ビスマス五水和物、21.73 グラムの硝酸第二鉄九水和物および 15.66 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 40 ml の 70 % 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、120 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 91 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた暗い褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

10

【0079】

#### 実施例 7

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、23.46 グラムの硝酸ビスマス五水和物、21.97 グラムの硝酸第二鉄九水和物および 18.91 グラムの 51 % 硝酸第一マンガン溶液を 40 ml の 70 % 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、123 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 91 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた暗い褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

20

【0080】

#### 実施例 8

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、10.68 グラムの硝酸ビスマス五水和物および 25.63 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 25 ml の 70 % 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、57 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 200 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

30

【0081】

#### 実施例 9

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、10.99 グラムの硝酸ビスマス五水和物および 33.43 グラムの 51 % 硝酸第一マンガン溶液を 25 ml の 70 % 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、57 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 200 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

40

【0082】

#### 実施例 10

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、27.67 グラムの硝酸ビスマス五水和

50

物、および 11.32 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物、および 9.04 グラムの硝酸銅 ( i i ) 水和物を 40 ml の 70 % 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、91 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 88 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

#### 【0083】

##### 実施例 11

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、27.88 グラムの硝酸ビスマス五水和物、および 13.63 グラムの 51 % 硝酸第一マンガン溶液、および 9.12 グラムの硝酸銅 ( i i ) 水和物を 40 ml の 70 % 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に 114 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 86 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

#### 【0084】

##### 実施例 12

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、51.12 グラムの硝酸ビスマス五水和物、4.58 グラムの 51 % 硝酸第一マンガン溶液および 3.83 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 50 ml の 70 % 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、114 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 60 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた褐色の沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

#### 【0085】

##### 実施例 13

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、36.16 グラムの硝酸ビスマス五水和物、7.41 グラムの 51 % 硝酸第一マンガン溶液、および 3.10 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 40 ml の 70 % 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、91 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 72 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90 °C で乾燥させた。

#### 【0086】

##### 実施例 14

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、36.09 グラムの硝酸ビスマス五水和物、3.70 グラムの 51 % 硝酸第一マンガン溶液、および 6.19 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 40 ml の 70 % 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、91 ml の 30 % 水酸化ナトリウム溶液および 72 ml の 3 % 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 1

0 アリコートで洗浄し、次に P y r e x (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 9 0 C で乾燥させた。

【0087】

#### 実施例 15

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、36.13 グラムの硝酸ビスマス五水和物、5.55 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液、および 4.64 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 40 m l の 70% 硝酸および 100 m l の脱イオン水中に溶解した。次に、91 m l の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 72 m l の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 c m の W h a t m a n G F / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 m l の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に P y r e x (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 9 0 C で乾燥させた。

10

【0088】

#### 実施例 16

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、42.66 グラムの硝酸ビスマス五水和物、10.19 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液および 8.53 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 50 m l の 70% 硝酸および 200 m l の脱イオン水中に溶解した。次に、114 m l の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 133 m l の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 c m の W h a t m a n G F / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 m l の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に P y r e x (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 9 0 C で乾燥させた。

20

【0089】

#### 実施例 17

47.17 グラムの酸化ビスマス ( i i i )、5.42 グラムの酸化コバルト ( C o <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) および 7.76 グラムの炭酸マンガンを乳鉢および乳棒で一緒に微粉碎した。得られた混合物をアルミナるつぼ内に置き、20 時間 2 度 775 C において焼成し、焼成の間に粉末を再粉碎した。

30

【0090】

#### 実施例 18

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.67 グラムの硝酸ビスマス五水和物、4.46 グラムの炭酸マンガンおよび 11.30 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 52 m l の 70% 硝酸および 200 m l の脱イオン水中に溶解した。次に、120 m l の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 176 m l の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 c m の W h a t m a n G F / B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 m l の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に P y r e x (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 9 0 C で乾燥させた。

40

【0091】

#### 実施例 19

500 m l 容積のフラスコ内で、75.34 グラムの硝酸ビスマス五水和物、27.00 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液および 22.60 グラムの硝酸コバルト ( i i ) 六水和物を 100 m l の 70% 硝酸および 200 m l の脱イオン水中に溶解した。次いで溶液を脱イオン水で合計 500 m l にした。別個の 500 m l 容積のフラスコ内で、352 m l の 3% 過酸化水素水溶液を脱イオン水で 500 m l に希釈した。ペリストリックポンプ ( p e r i s t o l i c p u m p ) を用いて、Y 形コネクターを用いて 2 つの溶液を一緒に混合し、激しく攪拌されている 280 m l の 30% 水酸化ナトリウム溶液を保有

50

するステンレス鋼ビーカー中に約 10 分かけて放出した。溶液がビーカー中に完全に放出された後、それをさらに 1 時間攪拌した。得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次にステンレス鋼トレイに取り出し、凍結させた。次に、凍結された沈殿物を市販の凍結乾燥器を用いて凍結乾燥させた。

#### 【0092】

##### 実施例 20

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.67 グラムの硝酸ビスマス五水和物、14.78 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液および 11.30 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 50 ml の 70% 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、140 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 176 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次にステンレス鋼トレイに取り出し、凍結させた。次に、凍結された沈殿物を市販の凍結乾燥器を用いて凍結乾燥させた。

10

#### 【0093】

##### 実施例 21

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.79 グラムの硝酸ビスマス五水和物、6.72 グラムの炭酸マンガンをおよび 5.67 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 54 ml の 70% 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、123 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 177 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

20

#### 【0094】

##### 実施例 22

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.55 グラムの硝酸ビスマス五水和物、2.22 グラムの炭酸マンガンをおよび 16.90 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 51 ml の 70% 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、120 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 175 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

30

#### 【0095】

##### 実施例 23

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、37.67 グラムの硝酸ビスマス五水和物、14.78 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液および 11.30 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 50 ml の 70% 硝酸および 200 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、140 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 176 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

40

50

## 【0096】

## 実施例24

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、27.89グラムの硝酸ビスマス五水和物、19.99グラムの51%硝酸第一マンガン溶液および16.73グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を50mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、261mlの30%水酸化ナトリウム溶液および114mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex(登録商標)ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

10

## 【0097】

## 実施例25

54.12グラムの酸化ビスマス(i i i)、18.93グラムの酸化コバルト(C o<sub>3</sub> O<sub>4</sub>)および26.70グラムの炭酸マンガンを経鉢および乳棒と一緒に微粉碎した。得られた混合物をアルミナるつぼ内に置き、20時間2度750℃において焼成し、焼成の間に粉末を再粉碎した。

## 【0098】

## 実施例26

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、24.76グラムの硝酸ビスマス五水和物、35.50グラムの51%硝酸第一マンガン溶液および14.85グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を50mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、114mlの30%水酸化ナトリウム溶液および347mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex(登録商標)ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

20

## 【0099】

## 実施例27

2リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、24.56グラムの硝酸ビスマス五水和物、17.60グラムの51%硝酸第一マンガン溶液および29.47グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を50mlの70%硝酸および200mlの脱イオン水中に溶解した。次に、114mlの30%水酸化ナトリウム溶液および344mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex(登録商標)ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

30

## 【0100】

## 実施例28

1リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、17.33グラムの硝酸ビスマス五水和物、24.85グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、および20.80グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を40mlの70%硝酸および100mlの脱イオン水中に溶解した。次に、91mlの30%水酸化ナトリウム溶液および327mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex(登録商標)ガラス皿に取り出し、8時間90℃で乾燥させた。

40

50

## 【 0 1 0 1 】

## 実施例 2 9

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、17.52 グラムの硝酸ビスマス五水和物、43.95 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、および5.26 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を40 mlの70%硝酸および100 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、91 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および327 mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15 cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100 mlの脱イオン水の10 アリコートで洗浄し、次にPyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8時間90°Cで乾燥させた。

10

## 【 0 1 0 2 】

## 実施例 3 0

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、17.15 グラムの硝酸ビスマス五水和物、6.15 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、および36.01 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を40 mlの70%硝酸および100 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、91 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および327 mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15 cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100 mlの脱イオン水の10 アリコートで洗浄し、次にPyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8時間90°Cで乾燥させた。

20

## 【 0 1 0 3 】

## 実施例 3 1

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、10.97 グラムの硝酸ビスマス五水和物、29.48 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、および1.65 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を25 mlの70%硝酸および100 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、57 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および200 mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15 cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100 mlの脱イオン水の10 アリコートで洗浄し、次にPyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8時間90°Cで乾燥させた。

30

## 【 0 1 0 4 】

## 実施例 3 2

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、10.70 グラムの硝酸ビスマス五水和物、1.92 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、および24.07 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を25 mlの70%硝酸および100 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、57 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および200 mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径15 cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100 mlの脱イオン水の10 アリコートで洗浄し、次にPyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8時間90°Cで乾燥させた。

40

## 【 0 1 0 5 】

## 実施例 3 3

2 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、15.6 グラムの硝酸ビスマス五水和物、50.32 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液および42.12 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を50 mlの70%硝酸および200 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、114 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および656 mlの3%過酸化水素水

50

溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

【0106】

#### 実施例 34

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、29.29 グラムの硝酸ビスマス五水和物、9.54 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液、10.3 グラムの硝酸アルミニウム九水和物、および 7.99 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 40 ml の 70% 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、91 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 124 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

10

【0107】

#### 実施例 35

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、25.36 グラムの硝酸ビスマス五水和物、8.26 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液、10.32 グラムの硝酸セリウム (iii) 六水和物および 6.91 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 40 ml の 70% 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、91 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 108 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

20

【0108】

#### 実施例 36

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、20.22 グラムの硝酸ビスマス五水和物、6.59 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液、4.41 グラムの硝酸銅 2.5 水和物、および 5.52 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 25 ml の 70% 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、60 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 86 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

30

【0109】

#### 実施例 37

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、28.07 グラムの硝酸ビスマス五水和物、9.15 グラムの 51% 硝酸第一マンガン溶液、7.65 グラムのニッケル (ii) 、および 5.52 グラムの硝酸コバルト (ii) 六水和物を 40 ml の 70% 硝酸および 100 ml の脱イオン水中に溶解した。次に、91 ml の 30% 水酸化ナトリウム溶液および 119 ml の 3% 過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約 1 時間攪拌した。次に、得られた黑色沈殿物を、ブフナー漏斗に取り付けられた直径 15 cm の Whatman GF/B フィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を 100 ml の脱イオン水の 10 アリコートで洗浄し、次に Pyrex (登録商標) ガラス皿に取り出し、8 時間 90°C で乾燥させた。

40

【0110】

50

## 実施例 3 8

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、28.18 グラムの硝酸ビスマス五水和物、9.18 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、10.66 グラムの硝酸第二鉄九水和物、および7.66 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を40 mlの70%硝酸および100 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、91 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および91 mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、プフナー漏斗に取り付けられた直径15 cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100 mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex(登録商標)ガラス皿に取り出し、8時間90°Cで乾燥させた。

10

【0111】

## 実施例 3 9

1 リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、25.23 グラムの硝酸ビスマス五水和物、8.22 グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、8.53 グラムの酢酸ネオジム水和物および6.88 グラムの硝酸コバルト(i i)六水和物を40 mlの70%硝酸および100 mlの脱イオン水中に溶解した。次に、91 mlの30%水酸化ナトリウム溶液および107 mlの3%過酸化水素水溶液を、溶液を活発に攪拌しながらそれに同時に添加した。混合物を約1時間攪拌した。次に、得られた黒色沈殿物を、プフナー漏斗に取り付けられた直径15 cmのWhatman GF/Bフィルターディスクを通して濾過した。沈殿物を100 mlの脱イオン水の10アリコートで洗浄し、次にPyrex(登録商標)ガラス皿に取り出し、8時間90°Cで乾燥させた。

20

【0112】

## 実施例 4 0

16 グラムのエチルセルロース媒体、0.8 グラムの大豆レチシン、5.6 グラムの(R3838)、8.4 グラムの(R3899)および実施例16からの黒色顔料5.20 グラムを混合し、次に3本ロールミルで分散させた。組成物の20 μmの湿潤膜を一連のガラススライド上にドクターブレードで掻き取った。湿潤膜を150°Cの炉内で10分間乾燥させた。次に個々のガラススライドを以下の温度: 400、450、500、550、および600°Cの1つにおいて15分間焼成した。

30

【0113】

## 実施例 4 1

16 グラムのエチルセルロース媒体、0.8 グラムの大豆レチシン、5.6 グラムの(R3838)、8.4 グラムの(R3899)および実施例8からの黒色顔料5.20 グラムを混合し、次に3本ロールミルで分散させた。組成物の20 μmの湿潤膜を一連のガラススライド上にドクターブレードで掻き取った。湿潤膜を150°Cの炉内で10分間乾燥させた。次に個々のガラススライドを以下の温度: 400、450、500、550、および600°Cの1つにおいて15分間焼成した。

40

【0114】

## 実施例 4 2

16 グラムのエチルセルロース媒体、0.8 グラムの大豆レチシン、5.6 グラムの(R3838)、8.4 グラムの(R3899)および実施例11からの黒色顔料5.20 グラムを混合し、次に3本ロールミルで分散させた。組成物の20 μmの湿潤膜を一連のガラススライド上にドクターブレードで掻き取った。湿潤膜を150°Cの炉内で10分間乾燥させた。次に個々のガラススライドを以下の温度: 400、450、500、550、および600°Cの1つにおいて15分間焼成した。

50

【0115】

## 実施例 4 3

16 グラムのエチルセルロース媒体、0.8 グラムの大豆レチシン、5.6 グラムの(R3838)、8.4 グラムの(R3899)および実施例14からの黒色顔料5.20 グラムを混合し、次に3本ロールミルで分散させた。組成物の20 μmの湿潤膜を一連の

50



ガラススライド上にドクターブレードで掻き取った。湿潤膜を150℃の炉内で10分間乾燥させた。次に個々のガラススライドを以下の温度：400、450、500、550、および600℃の1つにおいて15分間焼成した。

#### 【0116】

##### 実施例44

Kandaによって記載された種類の光画像形成可能な組成物を調製するために、ビニクル33% (75%メチルメタクリレートおよび25%メタクリル酸のコポリマー34.8%、Mw. 約=7000、Tg=120、酸No.=164; 46.6%2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3モノイソブチレート; 1.5%PVP/VA S-630、ISP Corp; 8.8%ジエチルチオキサントン; 8.2%エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート; 0.06%1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]-ノン-2-エン-N,N'-ジオキシド)、8.0%トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレートモノマー、1%マロン酸、0.2%ブチル化ビドロキシトルエン、6.8%2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3モノイソブチレート、27%ガラス粉末BT328-日本山村硝子、8%ガラス粉末BT2602-5-日本山村硝子、および実施例24の顔料16%を混合した。3本ロールミルを用いて組成物を分散させた。組成物をその後(sus b s e q u e n t e d)ガラススライド上に4umの乾燥厚さにスクリーン印刷し、15分間100℃で箱形炉内で乾燥させた。さらに、加工品のいくつかをDuPont DC204 Fodel (登録商標) Ag導体を用いて約10umの乾燥厚さでオーバープリントし、15分間100℃で箱形炉内で乾燥させた。次に、単一層または2層構造のどちらかの加工品を、平行紫外線露光源を有するフォトリソツールによって露光した。露光された加工品を、現像剤溶液として1重量%炭酸ナトリウム水溶液を保有するコンベヤー付噴霧処理装置を用いて現像した。現像剤の温度を約30℃に維持し、現像剤溶液を10~20psiで噴霧した。現像された加工品を乾燥させるために、現像後に強制空気流で過剰な水を吹き落とした。次に、乾燥された加工品を10分間580℃のピーク温度を有する90分のプロファイルを用いて通常に焼成した。加工品を顕微鏡で検査し、約40ミクロン幅の現像されたラインがきれいにパターン化されることを示した。次いで、ガラススライドの裏面からの黒色層の色を、多数の基準で較正されたMinolta CR-300比色計を用いて測定した。単一層黒色加工品のL\*指数は20.0であり、黒色/DC204加工品のL\*指数は6.3であった。黒色組成物が6um乾燥厚さに印刷され、同じ条件で加工された時、黒色加工品および黒色/DC204加工品の両方のL\*指数が5.1であった。

#### 【0117】

##### 実施例45

700グラムの濃硝酸を2リットルの脱イオン水に添加した。次いで611.1グラムの硝酸ビスマス五水和物、465.4グラムの51%硝酸第一マンガン溶液、および367.1グラムの硝酸コバルト(ii)六水和物を酸溶液に添加し、溶解されるまで攪拌した。溶液を付加的な脱イオン水で5リットルに希釈し、溶液Aと呼んだ。溶液Bを調製するために、500mlの35%過酸化水素水溶液を4.5リットルの脱イオン水で希釈した。2チャンネルペリストリックポンプを用いてY形コネクタの2つのチャンネルを通して180ml/分の速度で2つの溶液をポンプで送り、Yコネクタの残りのチャンネルに取り付けられた25cmの長さの1/2管材を通して流れる時に混合させた。次に、活発に攪拌されている2.4kgの30%水酸化ナトリウム溶液中に混合物を滴下させた。黒色沈殿物が直ぐに形成された。反応の終了時、フィルターに移される前に温かい溶液をさらに1時間攪拌させた。沈殿物を濾過して濾液の大部分を除去し、次に、1リットルの脱イオン水の数個のアリコートで洗浄するが、それらはさらなる濾過によって連続的に除去された。次に、洗浄された沈殿物をステンレス鋼トレイに移し、市販の装置を用いて凍結し、凍結乾燥させた。凍結乾燥された粉末の表面積は約100m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0118】

##### 実施例46

10

20

30

40

50

次いで、実施例 4 6 の粉末からの 4 つの 1 0 0 g 試料をアルミナるつぼ内に置き、様々な条件において箱形炉内で焼して以下の表 4 に示された、低くなる表面積を達成した。

【 0 1 1 9 】

【 表 4 】

表 4

時間 (hrs)	温度 (°C)	表面積 m <sup>2</sup> /g
3	470	41.1
3	520	24.0
3	570	15.2
5	600	8.3

10

【 0 1 2 0 】

実施例 4 7

実施例 4 6 の組成を有する光画像形成可能なペーストを、実施例 4 6 の顔料を用いて調製した。得られた加工品を実施例 4 5 の同じ条件を用いて加工した。加工品の L \* 指数は、校正された M i n o l t a C R - 3 0 0 比色計を用いて測定した。結果を以下の表 5 に示す。

【 0 1 2 1 】

【 表 5 】

20

表 5. 乾燥された黒色層の厚さ 4 um

顔料の表面積 (m <sup>2</sup> /g)	8.3	15.2	24.0	41.1
黒色だけの L*	4.5	4.8	9.8	24.3
黒色 + DC204 の L*	5.0	5.7	6.9	9.7

30

【 0 1 2 2 】

【 表 6 】

表 6. 乾燥された黒色層の厚さ 6 um

顔料の表面積 (m <sup>2</sup> /g)	8.3	15.2	24.0	41.1
黒色だけの L*	4.6	4.7	4.6	12.0

【 図 1 】

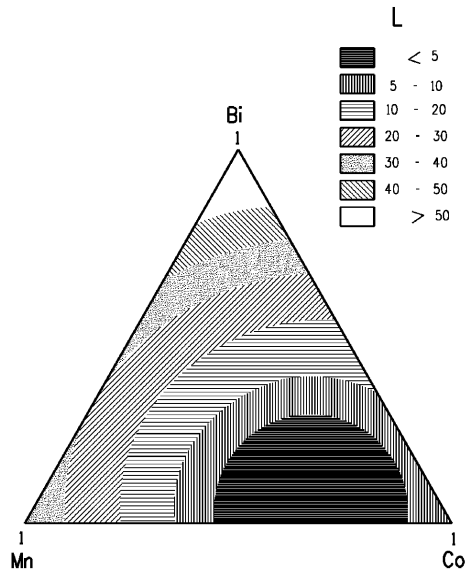


FIG. 1

【 図 2 】

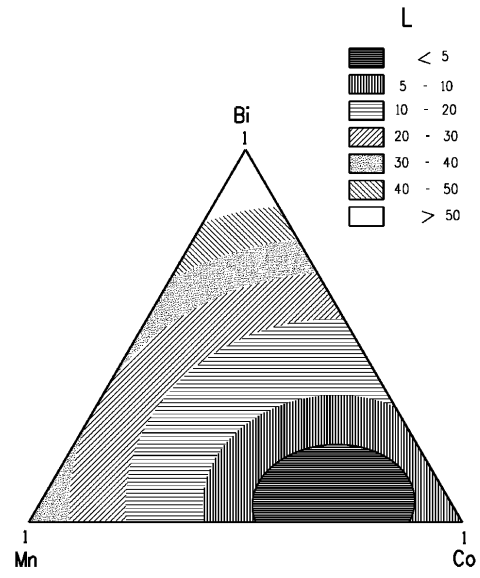


FIG. 2

【 図 3 】

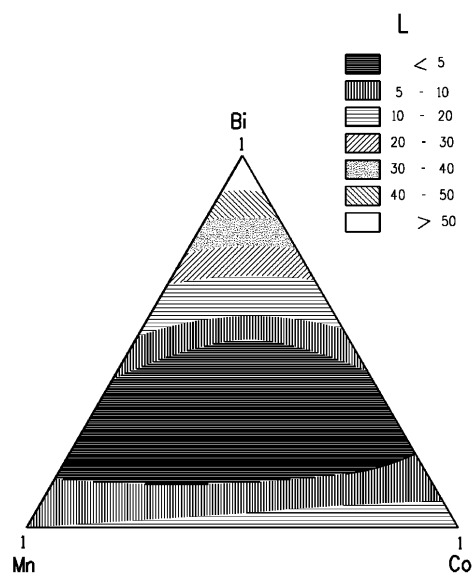


FIG. 3

【 図 4 】

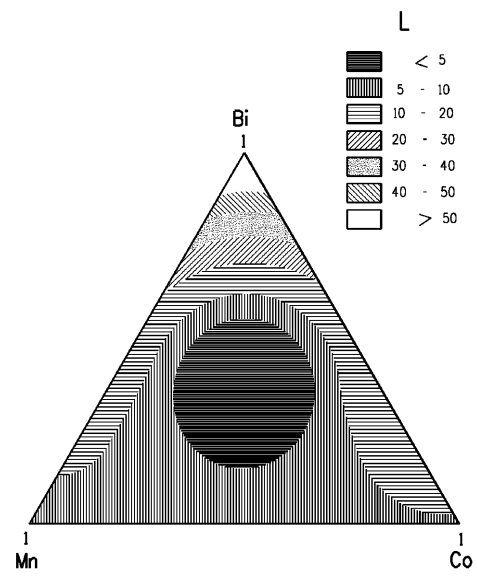
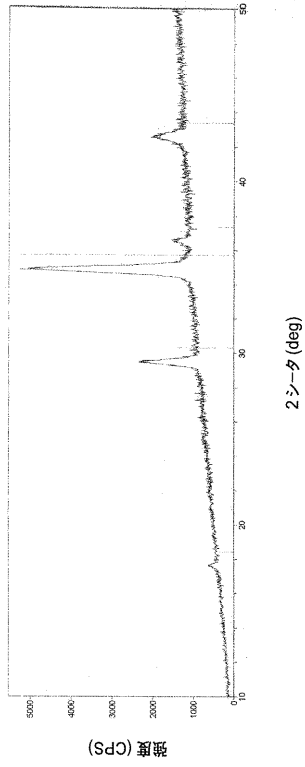
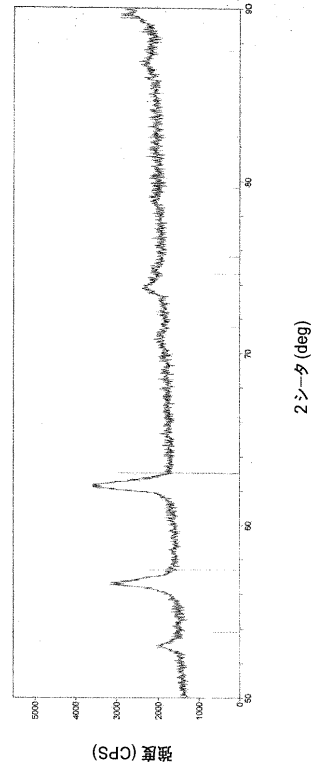


FIG. 4

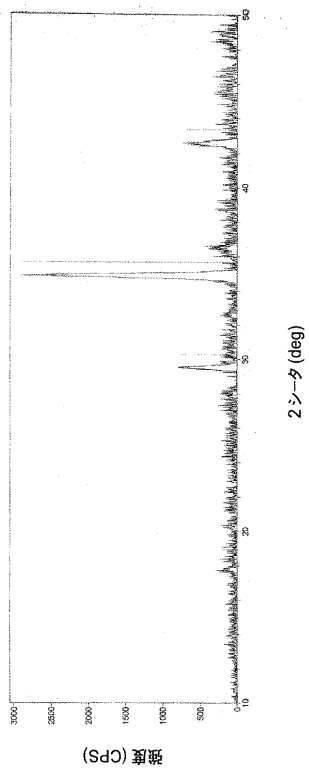
【図 5 A】



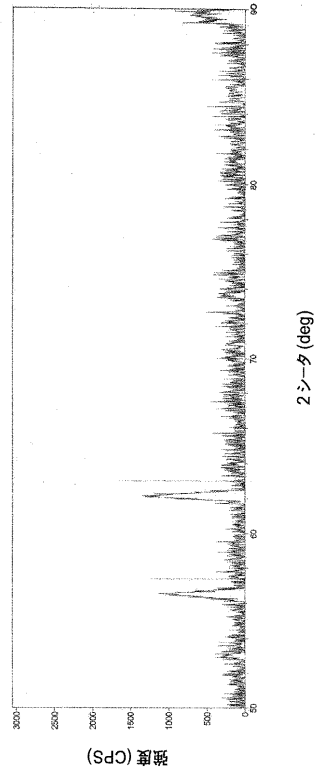
【図 5 B】



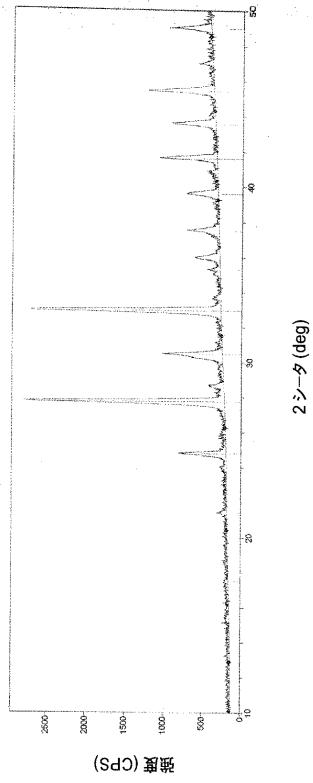
【図 6 A】



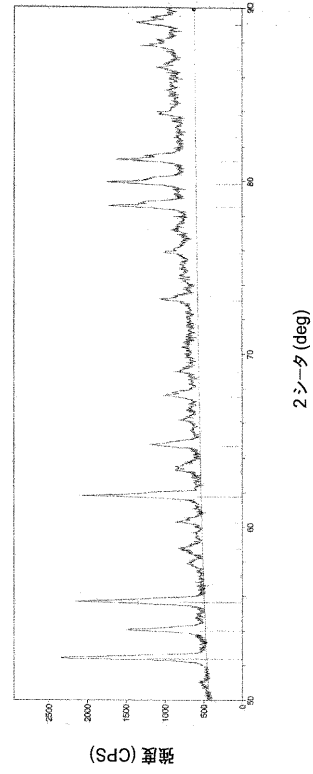
【図 6 B】



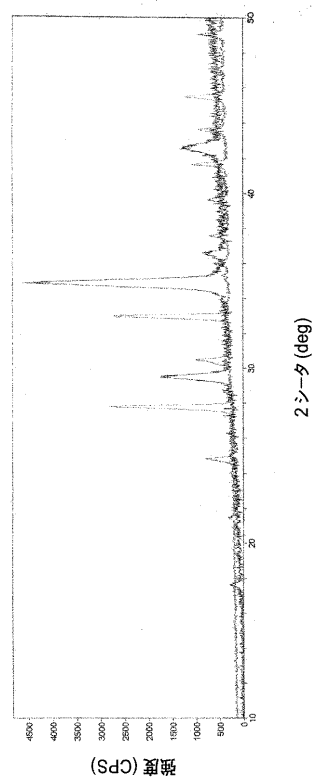
【図 7 A】



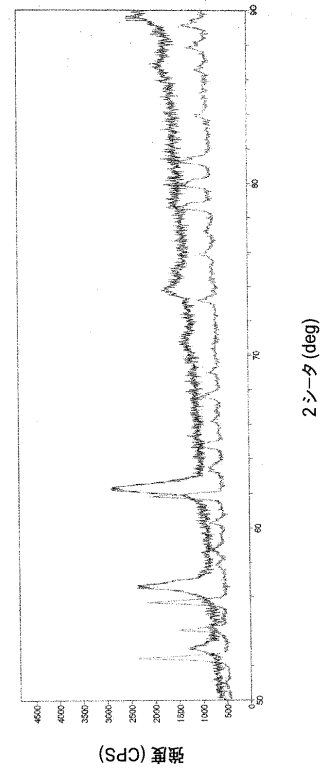
【図 7 B】



【図 8 A】



【図 8 B】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2008/068511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. C01G3/00	C01G29/00	C01G45/00	C01G45/12	C01G49/00
C01G51/00	C01G53/00	C09C1/00	C03C8/00	C03C8/16
C03C17/23				
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)				
C01G C09C C03C H01J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	RANGAVITTAL N ET AL: "A study of cubic bismuth oxides of the type $\text{Bi}_{26-x}\text{MxO}_{40-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or $\text{Pb}$ ) related to $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ " EUROPEAN JOURNAL OF SOLID STATE AND INORGANIC CHEMISTRY, GAUTHIER-VILLARS, PARIS, FR, vol. 31, no. 5, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 409-422, XP009107799 ISSN: 0992-4361 cited in the application			1-3, 5, 6
A				4, 7-12
A	WO 00/37362 A (DMC 2 DEGUSSA METALS CATALYSTS [DE]) 29 June 2000 (2000-06-29) claims			1-12
-/-				
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 principles 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 "8" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report	
11 November 2008			20/11/2008	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  Nobis, Barbara	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/068511

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/051287 A1 (KAITO RYOUZOU [JP]) 9 March 2006 (2006-03-09) claims	1-12
A	JP 2007 145989 A (SK KAKEN CO LTD) 14 June 2007 (2007-06-14) the whole document	1-12
A	WO 2007/063816 A (TORAY INDUSTRIES [JP]; TANAKA AKIHIKO [JP]; TAKADA HIDENOBU [JP]; TANE) 7 June 2007 (2007-06-07) the whole document	1,4
A	JP 09 237570 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM; UKIMA CHEM & COLOUR MFG) 9 September 1997 (1997-09-09) abstract	8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/068511

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0037362	A	29-06-2000	AU 3038300 A	12-07-2000
			DE 69905495 D1	27-03-2003
			DE 69905495 T2	18-12-2003
			EP 1140704 A1	10-10-2001
			JP 2002532379 T	02-10-2002
US 2006051287	A1	09-03-2006	NONE	
JP 2007145989	A	14-06-2007	NONE	
WO 2007063816	A	07-06-2007	KR 20080071579 A	04-08-2008
			US 2008268382 A1	30-10-2008
JP 9237570	A	09-09-1997	JP 3347934 B2	20-11-2002



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジェローム デビッド スミス

アメリカ合衆国 27513 ノースカロライナ州 カリー マスカティン コート 103

(72)発明者 ペドロ エー・ヒメネス

プエルトリコ グアイナボ ユーアールビー・ティエツラルタ 1 ガビオータ ストリート エフ - 7

(72)発明者 トニー ジャクソン

アメリカ合衆国 27529 ノースカロライナ州 ガーナー ホワイト キャップ レーン 127

F ターム(参考) 4G048 AA03 AB01 AC04 AC05 AD02 AD03 AE05 AE07 AE08  
 4G062 AA08 BB01 BB05 BB07 BB08 DA01 DA02 DA03 DA04 DB01  
 DB02 DB03 DC03 DC04 DD01 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01  
 EA01 EA02 EA03 EA10 EB01 EB02 EB03 EC01 EC02 EC03  
 ED01 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01 EF02 EF03 EF04 EG01  
 EG02 EG03 EG04 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01  
 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA06 GA07 GB01 GC01 GD01  
 GE01 HH01 HH02 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15  
 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05  
 KK07 KK10 MM05 MM12 MM23 NN32 PP09  
 4J037 AA05 AA11 AA12 AA13 AA14 AA17 AA19 AA24 AA29 CC00  
 EE19