

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7616845号
(P7616845)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類

F I

C O 9 C 3/10 (2006.01)

C O 9 C 3/10

C O 9 C 1/36 (2006.01)

C O 9 C 1/36

C O 9 C 3/06 (2006.01)

C O 9 C 3/06

請求項の数 7 (全52頁)

(21)出願番号	特願2020-148177(P2020-148177)	(73)特許権者	596170170
(22)出願日	令和2年9月3日(2020.9.3)		ゼロックス コーポレイション
(65)公開番号	特開2021-42375(P2021-42375A)		XEROX CORPORATION
(43)公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)		アメリカ合衆国 コネチカット州 068
審査請求日	令和5年9月1日(2023.9.1)		51-1056 ノーウォーク メリット
(31)優先権主張番号	62/897,534		7 2 0 1
(32)優先日	令和1年9月9日(2019.9.9)	(74)代理人	100094569
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 田中 伸一郎
	米国(US)	(74)代理人	100109070
(31)優先権主張番号	16/946,631		弁理士 須田 洋之
(32)優先日	令和2年6月30日(2020.6.30)	(74)代理人	100067013
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 大塚 文昭
	米国(US)	(74)代理人	
早期審査対象出願		(74)代理人	西島 孝喜
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペンダント顔料を有するポリアミド及び関連する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、エポキシを有する化合物を用いて官能化して、ペンダントエポキシを有する表面処理顔料を生成することと、
前記ペンダントエポキシをポリアミド骨格の窒素元素と反応させて、顔料ーペンダントポリアミド（PPーポリアミド）を得ることと、
を含む方法であって、前記金属酸化物粒子が前記顔料粒子とは異なる粒子である、方法。

【請求項2】

前記エポキシドを有する前記化合物は、（3ーグリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、（3ーグリシドキシプロピル）トリエトキシシラン、ジエトキシ（3ーグリシジルオキシプロピル）メチルシラン及び1，3ービス（3ーグリシジルオキシプロピル）テトラメチルシロキサン、2ー（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3ーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3ーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、5，6ーエポキシヘキシルトリエトキシシラン、並びにこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、Al₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、SnO₂、Cr₂O₃、ZnO、CuO、NiO、酸化ジルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される1つ以上を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 CaSO_4 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される1つ以上を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバカアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10, 10、ナイロン10, 12、ナイロン10, 14、ナイロン10, 18、ナイロン6, 18、ナイロン6, 12、ナイロン6, 14、ナイロン12, 12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項6】

前記ペンダントエポキシをポリアミド骨格の窒素元素と前記反応させることは、 70°C ～ 200°C で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記顔料の前記ポリアミドに対する重量比は、 $1:10$ ～ $1:1000$ である、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本開示は、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有するポリアミドの組成物、合成方法、及び適用に関する。例えば、粒子は、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有するポリアミドを含んでもよい。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリマーは、フィルム、袋、粒子、及びフィラメントなどの押出成形された物体を作製するために使用されることが多い。熱可塑性ポリマーの一例は、ポリアミドである。ナイロンのようなポリアミドは、物理的特性を損なうことなく高温又は低温に耐える能力を有するオフホワイト色ポリマーである。したがって、ポリアミドで形成された物体は、動力工具、自動車部品、ギア、及び電気器具部品のような要求の厳しい用途に使用することができる。場合によっては、その用途は、着色されることとなるポリアミド製部品を必要とする場合がある。顔料は、微粒子であるため、顔料は、ポリアミド中で均一に混合することが困難である可能性があり、これにより、結果として得られる部品の着色が不均一になる。

30

【0003】

顔料の均質な組み込みが特に重要である1つの用途は、積層造形としても既知の三次元（3D）印刷の急速に成長している技術分野である。3D印刷は、従来、ラピッドプロトタイプング作業に使用されてきたが、この技術は、ラピッドプロトタイプよりも完全に異なる構造的及び機械的許容誤差を有し得る商業的及び産業的物体の製造への採用が増えている。

40

【0004】

3D印刷は、（a）溶融した若しくは固化可能な材料の小滴若しくは流れ、又は（b）その後の固結化のための正確な堆積位置にある粉末微粒子のいずれかを、任意の数の複雑な形状を有し得る、より大きい物体へと堆積させることによって動作する。このような堆積及び固結化プロセスは、典型的には、コンピュータの制御下で行われて、より大きい物体の層ごとの造形をもたらす。特定の実施例では、粉末微粒子の固結化は、レーザーを使用して選択的レーザー焼結（SLS: selective laser sintering）を促進する3D印刷システムで行われ得る。

【0005】

50

３Ｄ印刷で使用可能な粉末微粒子としては、熱可塑性エラストマーを含む熱可塑性ポリマー、金属、及び他の固化可能物質が挙げられる。熱可塑性ポリマーの一例は、ナイロンである。ナイロンは、物理的特性を損なうことなく高温又は低温に耐える能力を有するオフホワイト色ポリマーである。したがって、ナイロンは、動力工具、自動車部品、ギア、及び電気器具部品のような要求の厳しい用途で 사용할 ことができる。

【０００６】

３Ｄ印刷で微粒子顔料を使用する場合、微粒子は、小さな熔融液滴又は出力微粒子（power particulate）全体に均一に分散されるべきであり、あるいは最終的な物体の着色は、不均一となる。

【発明の概要】

【０００７】

本開示は、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンドントを有するポリアミドの組成物、合成方法、及び適用に関する。例えば、粒子は、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンドントを有するポリアミドを含んでもよい。

【０００８】

本明細書には、顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、エポキシを有する化合物で官能化して、ペンドントエポキシを有する表面処理顔料を生成することと、ペンドントエポキシをポリアミドと反応させて顔料－ペンドントポリアミド（ＰＰ－ポリアミド）を得ることと、を含む方法が記載されている。

【０００９】

本明細書には、顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、カルボン酸表面処理を有するシリカ粒子を用いて官能化して、ペンドントカルボン酸を有する表面処理顔料を生成することと、ペンドントカルボン酸をペンドント酸クロリドに変換することと、ペンドント酸クロリドをポリアミドと反応させてＰＰ－ポリアミドを得ることと、を含む方法が記載されている。

【００１０】

本明細書には、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンドントを有するポリアミドを含む組成物が記載されており、顔料は、顔料粒子の表面上に金属酸化物粒子を含む。

【００１１】

また、本明細書には、前述の組成物を含む物体も記載されている。

【００１２】

本明細書には、ＰＰ－ポリアミドを有するポリアミドと、ＰＰ－ポリアミドと不混和性であるキャリア流体と、所望により乳化安定剤と、を含む混合物を、ＰＰ－ポリアミドの融点又は軟化温度を超える温度及びキャリア流体中にＰＰ－ポリアミドを分散させるのに十分高い剪断速度で混合することと、ＰＰ－ポリアミドの融点又は軟化温度未満まで混合物を冷却して固化粒子を形成することとであって、固化粒子は、ＰＰ－ポリアミドと、存在する場合、固化粒子の外側表面に会合した乳化安定剤と、を含む、ことと、を含む方法が記載されている。

【００１３】

本明細書には、ＰＰ－ポリアミドを有し、円形度が約０．９０～約１．０であるポリアミドを含む粒子を含む組成物が記載されている。当該粒子は、粒子の外側表面に会合した１つ以上の乳化安定剤を更に含んでもよい。

【００１４】

また、本明細書には、（ＰＰ－ポリアミドを含む）当該粒子を、所望により他の熱可塑性ポリマー粒子と組み合わせて特定の形状に表面に堆積させることと、堆積されると、粒子の少なくとも一部を加熱して、粒子の固結化を促進し、固結化体を形成することと、を含む方法も開示されている。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

以下の図は、本開示の特定の態様を例示するために含まれ、排他的な構成として見られ

10

20

30

40

50

るべきではない。開示される主題は、本開示の利益を有する当業者に想到されるような、形態及び機能において相当な修正、変更、組み合わせ、及び等価物が可能である。

【0016】

【図1】本開示の非限定的な例示的方法100のフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本開示は、本明細書ではペンダント顔料又はPP-ポリアミドを有するポリアミドとも称される、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有するポリアミドの組成物、合成方法、及び適用方法に関する。ポリアミドは、顔料粒子で官能化されるため、PP-ポリアミドを組み込む物体は、より均一に分散した顔料を有することとなる。

10

【0018】

本開示はまた、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有するポリアミドを含む粒子（本明細書では顔料ペンダントポリアミド又はPP-ポリアミドとも称される）及び関連する方法に関する。より具体的には、本開示は、1つ以上のPP-ポリアミド及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマーを含む高度に球状のポリマー粒子を作製する方法を含む。当該ポリマー粒子は、とりわけ、積層造形の出発材料として有用であり得る。

【0019】

本明細書に記載のポリマー粒子は、例えば、1つ以上のPP-ポリアミド及び所望により1つ以上の追加の熱可塑性ポリマーが、使用される場合、PP-ポリアミド及び追加の熱可塑性ポリマーと不混和性であるキャリア流体中に溶融物として分散される、溶融乳化方法によって製造され得る。十分な量の剪断力が混合物に付与されて、ポリマー溶融物がキャリア流体中に液滴を形成する。

20

【0020】

顔料は、ポリアミドの骨格鎖からのペンダントであるため、これらの粒子を含む積層造形方法によって製造される物体は、顔料が物体内で移動することができないため、均一な色を長期間維持する必要がある。

【0021】

定義及び試験方法

本明細書で使用するとき、用語「顔料」は、紫外線又は可視光を吸収かつ／又は屈折させる粒子を指す。本明細書で使用するとき、「表面処理顔料」は、顔料粒子の表面に化学的に結合した酸化物粒子及び／又は物理的に結合した酸化物粒子を有する顔料を指す。

30

【0022】

本明細書で使用するとき、用語「不混和性」は、組み合わせられたときに、周囲気圧にて室温で、又は室温で固体である場合は構成成分の融点で、互いに5重量%未満の溶融度を有する2つ以上の相を形成する構成成分の混合物を指す。例えば、10,000g／モルの分子量を有するポリエチレンオキシドは、室温で固体であり、65℃の融点を有する。したがって、室温で液体である材料及び当該ポリエチレンオキシドが65℃で5重量%未満の溶融度を有する場合、当該ポリエチレンオキシドは当該材料と不混和性である。

【0023】

本明細書で使用するとき、用語「熱可塑性ポリマー」は、加熱及び冷却において可逆的に軟化及び硬化するプラスチックポリマー材料を指す。熱可塑性ポリマーは、熱可塑性エラストマーを包含する。

40

【0024】

本明細書で使用するとき、用語「エラストマー」は、結晶性「硬質」部分及び非晶性「軟質」部分を含むコポリマーを指す。ポリウレタンの場合、結晶性部分は、ウレタン官能性及び任意選択の鎖延長基を含むポリウレタンの一部を含んでもよく、軟質部分は、例えば、ポリオールを含んでもよい。

【0025】

本明細書で使用するとき、用語「ポリウレタン」は、ジイソシアネートと、ポリオールと、任意の鎖延長剤との間のポリマー反応生成物を指す。

50

【0026】

本明細書で使用する時、用語「酸化物」は、金属酸化物及び非金属酸化物の両方を指す。本開示の目的のために、ケイ素は、金属であるとみなされる。

【0027】

本明細書で使用する時、乳化安定剤と表面との間の用語「会合した」、「会合」、及びその文法的な変形は、表面への乳化安定剤の化学結合及び／又は物理的接着を指す。理論に制限されるものではないが、ポリマーと乳化安定剤との間の本明細書に記載される会合は、主に、水素結合及び／又は他の機構による物理的接着であると考えられる。しかしながら、化学結合がある程度発生している可能性がある。

【0028】

本明細書で使用する時、ナノ粒子、及びポリマー粒子の表面に対しての用語「埋め込まれた」は、ナノ粒子がポリマー粒子の表面上に単純に堆積された場合に生じるよりも大きい程度でポリマーがナノ粒子と接触しているように、ナノ粒子が少なくとも部分的に表面内に延在することを指す。

【0029】

本明細書では、D10、D50、D90、及び直径のスペンは、粒径を記載するために本明細書で主に使用される。本明細書で使用する時、用語「D10」は、（別段の指定がない限り体積基準で）試料の10%が該直径値未満の直径を有する粒子からなっている直径を指す。本明細書で使用する時、用語「D50」は、（別段の指定がない限り体積基準で）試料の50%が該直径値未満の直径を有する粒子からなっている直径を指す。本明細書で使用する時、用語「D90」は、（別段の指定がない限り体積基準で）試料の90%が該直径値未満の直径を有する粒子からなっている直径を指す。

【0030】

本明細書で使用する時、直径を指す時の用語「直径スペン」及び「スペン」及び「スペンサイズ」は、粒径分布の広がり指標を提供し、 $(D90 - D10) / D50$ として計算される（繰り返すが、それぞれのD値は、別途記載のない限り、体積に基づく）。

【0031】

粒径は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000又は光学デジタル顕微鏡写真の分析を使用して、光散乱技術によって決定され得る。別途記載のない限り、光散乱技術は、粒径を分析するために使用される。

【0032】

光散乱技術については、対照試料は、Malvern Analytical Ltd. から入手した商標名Quatily Audit Standards QAS4002の $15\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の範囲内の直径を有するガラスビーズであった。別途記載のない限り、試料を乾燥粉末として分析した。分析された粒子は空気中に分散され、MASTERSIZER（商標）3000と共にAERO S乾燥粉末分散モジュールを使用して分析された。粒径は、サイズの関数としての体積密度のプロットから、計器ソフトウェアを使用して導出された。

【0033】

粒径測定及び直径スペンはまた、光学デジタル顕微鏡法によって決定され得る。光学画像は、粒径分析のためのバージョン2.3.5.1ソフトウェア（システムバージョン1.93）を使用するKeyence VHX-2000デジタル顕微鏡を使用して得られる。

【0034】

本明細書で使用する時、ふるいについて言及する場合、孔／スクリーンサイズは、U.S.A. Standard Sieve（ASTM E11-17）に記載されている。

【0035】

本明細書で使用する時、粒子に対する用語「円形度」及び「球形度」は、粒子が完全な球体にどのくらい近いかを指す。円形度を決定するために、粒子の光学顕微鏡画像が撮影される。顕微鏡画像の平面内の粒子の周辺部（P）及び面積（A）が（例えば、Mal

10

20

30

40

50

vern Instrumentsから入手可能なSYSMEX FPIA 3000粒子形状及び粒径分析器を使用して)計算される。粒子の円形度は C_{EA}/P であり、 C_{EA} は、実際の粒子の面積(A)に相当する面積を有する円の円周である。

【0036】

本明細書で使用する時、用語「焼結期(sintering window)」は、融解温度(T_m) オンセットと結晶化温度(T_c) オンセットとの間の差、すなわち($T_m - T_c$) オンセットを指す。 T_m 、 T_m (オンセット)、 T_c 、及び T_c (オンセット) は、ASTM E794-06 (2018) による示差走査熱量測定で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度及び $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度を使用して測定される。

【0037】

本明細書で使用する時、用語「剪断力」は、流体中で機械的攪拌を誘導する攪拌又は類似のプロセスを指す。

【0038】

本明細書で使用する時、用語「アスペクト比」は、長さを幅で割った比率を指し、長さは幅よりも大きい。

【0039】

別途記載のない限り、ポリマーの融点は、ASTM E794-06 (2018) で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度及び冷却速度を使用して決定される。

【0040】

別途記載のない限り、ポリマーの軟化温度又は軟化点は、ASTM D6090-17 によって決定される。軟化温度は、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で0.50グラムのサンプルを使用して、Mettler-Toledoから入手可能なカップアンドボール装置を使用することによって測定され得る。

【0041】

安息角は、粉末の流動性の尺度である。安息角の測定値は、ASTM D6393-14「Standard Test Method for Bulk Solids Characterized by Carr Indices」を使用するHosokawa Micron Powder Characteristics Tester PT-Rを使用して決定された。

【0042】

ハウスナー比(H_r)は、粉末の流動性の尺度であり、 $H_r = \rho_{\text{tap}} / \rho_{\text{bulk}}$ によって計算され、 ρ_{bulk} は、ASTM D6393-14による嵩密度であり、 ρ_{tap} はASTM D6393-14によるタップ密度である。

【0043】

本明細書で使用する時、分散媒の粘度は、別途記載のない限り、ASTM D445-19で測定される、 25°C での運動粘度である。商業的に獲得された分散媒(例えば、PDMS油)については、本明細書に引用される運動粘度データは、前述のASTMに従って測定されたか、又は別の標準測定技術に従って測定されたかにかかわらず、製造業者によって提供されたものである。

【0044】

顔料-ペンダントポリアミド

一般に、本開示の組成物、合成方法、及び適用方法は、表面処理顔料の酸化物粒子をポリアミドの窒素に化学的に結合させるリンカーを使用する。その結果、PP-ポリアミドが得られる。表面処理顔料は、表面上にいくつかの酸化物粒子を有するため、表面処理顔料粒子は、ポリアミドの架橋剤として作用することができる。

【0045】

ポリアミドの例としては、限定するものではないが、ポリカプロアミド(ナイロン6、ポリアミド6、又はPA6)、ポリ(ヘキサメチレンスクシンアミド)(ナイロン4,6、ポリアミド4,6、又はPA4,6)、ポリヘキサメチレンアジポアミド(ナイロン6,6、ポリアミド6,6、又はPA6,6)、ポリペンタメチレンアジポアミド(ナイロ

10

20

30

40

50

ン5, 6、ポリアミド5, 6、又はPA5, 6)、ポリヘキサメチレンセバシンアミド(ナイロン6, 10、ポリアミド6, 10、又はPA6, 10)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11、ポリアミド11、又はPA11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12、ポリアミド12、又はPA12)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T、ポリアミド6T、又はPA6T)、ナイロン10, 10(ポリアミド10, 10又はPA10, 10)、ナイロン10, 12(ポリアミド10, 12又はPA10, 12)、ナイロン10, 14(ポリアミド10, 14又はPA10, 14)、ナイロン10, 18(ポリアミド10, 18又はPA10, 18)、ナイロン6, 18(ポリアミド6, 18又はPA6, 18)、ナイロン6, 12(ポリアミド6, 12又はPA6, 12)、ナイロン6, 14(ポリアミド6, 14又はPA6, 14)、ナイロン12, 12(ポリアミド12, 12又はPA12, 12)、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド(アラミド)など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。コポリアミドも使用され得る。コポリアミドの例としては、限定するものではないが、PA11/10, 10、PA6/11、PA6, 6/6、PA11/12、PA10, 10/10, 12、PA10, 10/10, 14、PA11/10, 36、PA11/6, 36、PA10, 10/10, 36、PA6T/6, 6など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。ポリアミドエラストマーの例としては、限定するものではないが、ポリエステルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリカーボネートエステルアミド、及びポリエーテル-ブロック-アミドエラストマーが挙げられる。本明細書において、単一の番号が後に続くポリアミドは、それぞれの窒素間にその個数の骨格鎖炭素を有するポリアミドである。第1の番号カンマ第2の番号が後に続くポリアミドは、ペンダント=Oを有さない区分の窒素の間に第1の番号数の骨格鎖炭素と、ペンダント=Oを有する区分の窒素の間に第2の番号数の骨格鎖炭素と、を有するポリアミドである。非限定的な例として、ナイロン6, 10は、 $[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO]_n$ である。番号(複数可)バックスラッシュ番号(複数可)が続くポリアミドは、バックスラッシュの前後の番号によって示されるポリアミドのコポリマーである。

【0046】

顔料は、金顔料、銀アルミニウム顔料、青銅顔料、金青銅顔料、ステンレス鋼顔料、亜鉛顔料、鉄顔料、スズ顔料及び銅顔料などの、色、金属色、及び/又は真珠光沢色をポリアミドに付与してもよい。顔料の例としては、限定するものではないが、合成雲母(例えば、フルオロフロゴパイト)、天然雲母(例えば、マスコパイト)、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、SiO₂フレーク、Al₂O₃フレーク、ガラスフレーク、針状顔料(例えば、BiOCl、有色ガラス繊維、 α -Fe₂O₃及び α -FeOOH)、CaSO₄、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料(例えば、Alフレーク及び青銅)、光学的可変顔料(OVP)、液晶ポリマー顔料(LCP)、ホログラフィック顔料など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0047】

顔料の表面のコーティングであり得る金属酸化物の例としては、限定するものではないが、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、Al₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、SnO₂、Cr₂O₃、ZnO、CuO、NiO、酸化ジルコニウム、酸化鉄チタン(チタン酸鉄)、他の金属酸化物など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。好ましい金属酸化物としては、TiO₂及び/又はFe₂O₃が挙げられる。

【0048】

表面処理顔料は、前述の顔料と1つ以上の金属酸化物との任意の組み合わせであってもよく、単独、又は均一層内若しくは連続層内の混合物であってもよい。例えば、表面処理された真珠光沢顔料は、酸化チタン及び酸化鉄のような有色又は無色の金属酸化物でコーティングされている、層状ケイ酸塩のような、小板形状、透明又は半透明の基材に基づく顔料であってもよく、単独、又は均一層内若しくは連続層内の混合物であってもよい。特に好ましい表面処理顔料としては、TiO₂被覆雲母、Fe₂O₃被覆雲母、TiO₂/Fe₂O₃被覆雲母、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0049】

市販の表面処理顔料の例としては、限定するものではないが、REFLEX（商標）顔料（合成雲母系真珠光沢顔料、CQVから入手可能）、IRIODIN（商標）（雲母系金属酸化物被覆真珠光沢顔料、Merckから入手可能）（例えば、IRIODIN（商標）300「Gold Pearl」及びIRIODIN（商標）100「Silver Pearl」）、SUNGEM（商標）（ガラス小板系顔料、Sun Chemicalから入手可能）、SUNMICA（雲母系顔料、Sun Chemicalから入手可能）、SYNCRYSTAL（商標）（金属酸化物被覆合成フルオロフログバイトフレーク、Eckartから入手可能）など、並びにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。Merck製の他の金属色真珠光沢顔料としては、D50体積平均粒径（顔料の50%は、提示サイズ未満の体積サイズを有する）が22～37マイクロメートルであるTIMIRON（登録商標）Bronze MP60、D50サイズが22～37マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Copper MP-65、D50サイズが3～10マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Oriental Beige、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Aborigine Amber、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Passion Orange、D50サイズが7～14のCOLORONA（登録商標）Bronze Fine、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Bronze、D50サイズが28～42マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Bronze Sparkle、D50サイズが7～14マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Copper Fine、D50サイズが18～25のCOLORONA（登録商標）Copper、D50サイズが25～39マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Copper Sparkle、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Red Brown、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Russet、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Tibetan Ochre、D50サイズが7～14マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Sienna Fine、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Sienna、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Bordeaux、COLORONA（登録商標）Glitter Bordeaux、D50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Chameleonが挙げられる。また、Merck銀白色顔料などの金属酸化物粒子被覆を有するMerck雲母系顔料が好適であり、D50サイズが3～10マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Super Silk MP-1005、D50サイズが7～14マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Super Sheen MP-1001、D50サイズが9～13マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Super Silver Fine、D50サイズが15～21マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Pearl Sheen MP-30、D50サイズが11～20マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Satin MP-11171、D50サイズが18～25マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Ultra Luster MP-111、D50サイズが18～25マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Star Luster MP-111、D50サイズが22～37マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Pearl Flake MP-10、D50サイズが17～26マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Super Silver、D50サイズが28～38マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Sparkle MP-47、D50サイズが19～25マイクロメートルのTIMIRON（登録商標）Arctic Silver、D50サイズが15～22マイクロメートルのXIRONA（登録商標）Silver、D50サイズが25～45マイクロメートルのRONASTAR（登録商標）Silverなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。非常に明るい色について、Merck製の例としては、赤色の光沢効果

10

20

30

40

50

を与えるD50サイズが10～60マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Carmine Red、ピンクバイオレット色の光沢効果を与えるD50サイズが18～25マイクロメートルCOLORONA（登録商標）Magenta、明青色の光沢効果を与えるD50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Light Blue、暗青色の光沢効果を与えるD50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Dark Blue、緑色光沢色を与える18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Majestic Green、緑がかった金色の光沢色を与えるD50サイズが19～26マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Brilliant Green、濃緑色の光沢効果を与えるD50サイズが18～25マイクロメートルのCOLORONA（登録商標）Egyptian Emerald、紫色の光沢効果を与える18～25マイクロメートルサイズのCOLORONA（登録商標）Patagonian Purpleなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。DORADO（登録商標）PX 4001、DORADO（登録商標）PX 4261、DORADO（登録商標）PX 4271、DORADO（登録商標）PX 4310、DORADO（登録商標）PX 4331、DORADO（登録商標）PX 4542、PHOENIX（登録商標）XT、PHOENIX（登録商標）XT 2001、PHOENIX（登録商標）XT 3001、PHOENIX（登録商標）XT 4001、PHOENIX（登録商標）XT 5001、PHOENIX（登録商標）PX 1000、PHOENIX（登録商標）PX 1001、PHOENIX（登録商標）PX 1221、PHOENIX（登録商標）PX 1231、PHOENIX（登録商標）PX 1241、PHOENIX（登録商標）PX 1251、PHOENIX（登録商標）PX 1261、PHOENIX（登録商標）PX 1271、PHOENIX（登録商標）PX 1310、PHOENIX（登録商標）PX 1320、PHOENIX（登録商標）PX 1502、PHOENIX（登録商標）PX 1522、PHOENIX（登録商標）PX 1542、PHOENIX（登録商標）PX 2000、PHOENIX（登録商標）PX 2000 L、PHOENIX（登録商標）PX 2001、PHOENIX（登録商標）PX 2011、PHOENIX（登録商標）PX 2021、PHOENIX（登録商標）PX 2221、PHOENIX（登録商標）PX 2231、PHOENIX（登録商標）PX 2241、PHOENIX（登録商標）PX 2251、PHOENIX（登録商標）PX 2261、PHOENIX（登録商標）PX 2271、PHOENIX（登録商標）PX 3001、PHOENIX（登録商標）PX 4000、PHOENIX（登録商標）PX 4001、PHOENIX（登録商標）PX 4221、PHOENIX（登録商標）PX 4231、PHOENIX（登録商標）PX 4241、PHOENIX（登録商標）PX 4251、PHOENIX（登録商標）PX 4261、PHOENIX（登録商標）PX 4271、PHOENIX（登録商標）PX 4310、PHOENIX（登録商標）PX 4320、PHOENIX（登録商標）PX 4502、PHOENIX（登録商標）PX 4522、PHOENIX（登録商標）PX 4542、PHOENIX（登録商標）PX 5000、PHOENIX（登録商標）PX 5001、PHOENIX（登録商標）PX 5310、PHOENIX（登録商標）PX 5331など、並びにこれらの任意の組み合わせなどの、Eckart製の約18マイクロメートル～約50マイクロメートルのD50を有する雲母ベースの特殊効果顔料もまた使用してもよい。16マイクロメートルのDF-1667、55マイクロメートルのDF-2750、27マイクロメートルのDF-3500、35マイクロメートルのDF-3622、15マイクロメートルのDF-554、20マイクロメートルのDF-L-520AR、20マイクロメートルのLED-1708AR、13マイクロメートルのLED-2314AR、55マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 0452Z、47マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 1291X、36マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）、36マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 3331X、31マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 4352Z、33マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 4852X、20

10

20

30

40

50

マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 6222X、27マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 6352Z、25マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 6802X、14マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 8152Z、14マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 8153X、16マイクロメートルのSILBERCOTE（商標）PC 8602X、20マイクロメートルのSILVET（登録商標）／SILVEX（登録商標）890シリーズ、16マイクロメートルのSILVET（登録商標）／SILVEX（登録商標）950シリーズなど、及びこれらの任意の組み合わせなどの、Silberlineアルミニウムフレーク顔料などの特殊効果顔料を使用してもよい。

【0050】

表面処理顔料は、約1マイクロメートル～約500マイクロメートル（又は約1マイクロメートル～約25マイクロメートル、又は約5マイクロメートル～約50マイクロメートル、又は約25マイクロメートル～約200マイクロメートル、又は約100マイクロメートル～約300マイクロメートル、又は約250マイクロメートル～約500マイクロメートル）の平均直径（又はD50）を有してもよい。理論に束縛されるものではないが、より大きな顔料粒子は、ポリアミドに対してより多くの着色効果、金属的效果、及び／又は真珠光沢効果を付与すると考えられる。

【0051】

以下のスキーム1は、PP-ポリアミドの第1の非限定的な例示的合成である。より具体的には、二官能性結合試薬は、例えば、アルコキシシラン末端基及びグリシジル官能基を含有する。アルコキシシラン基（Si（-OCH₃）₃基で示され、そのような基のうちの1つ以上が加水分解されて-OH基になる場合がある）は、顔料の表面上の酸化物粒子（MO_x粒子）の表面に結合される。シランは、金属酸化物粒子のみに結合するように示されているが、シランはまた、顔料の組成に応じて顔料の表面に結合してもよい。次いで、グリシジル部分のエポキシは、（ナイロン6を使用して示される）ポリアミド中のアミドの窒素と反応して、PP-ポリアミドが得られる。エポキシは、末端エポキシとして示されているが、二官能性結合試薬は、そのような基の末端、ペンダント、又は末端及びペンダントの両方を含む1つ以上のグリシジル官能基（又はエポキシ基）を有してもよい。図示するように、顔料は、4つのポリアミド鎖に化学的に連結されており、また、顔料が架橋剤であってもよいことを示す。

【0052】

10

20

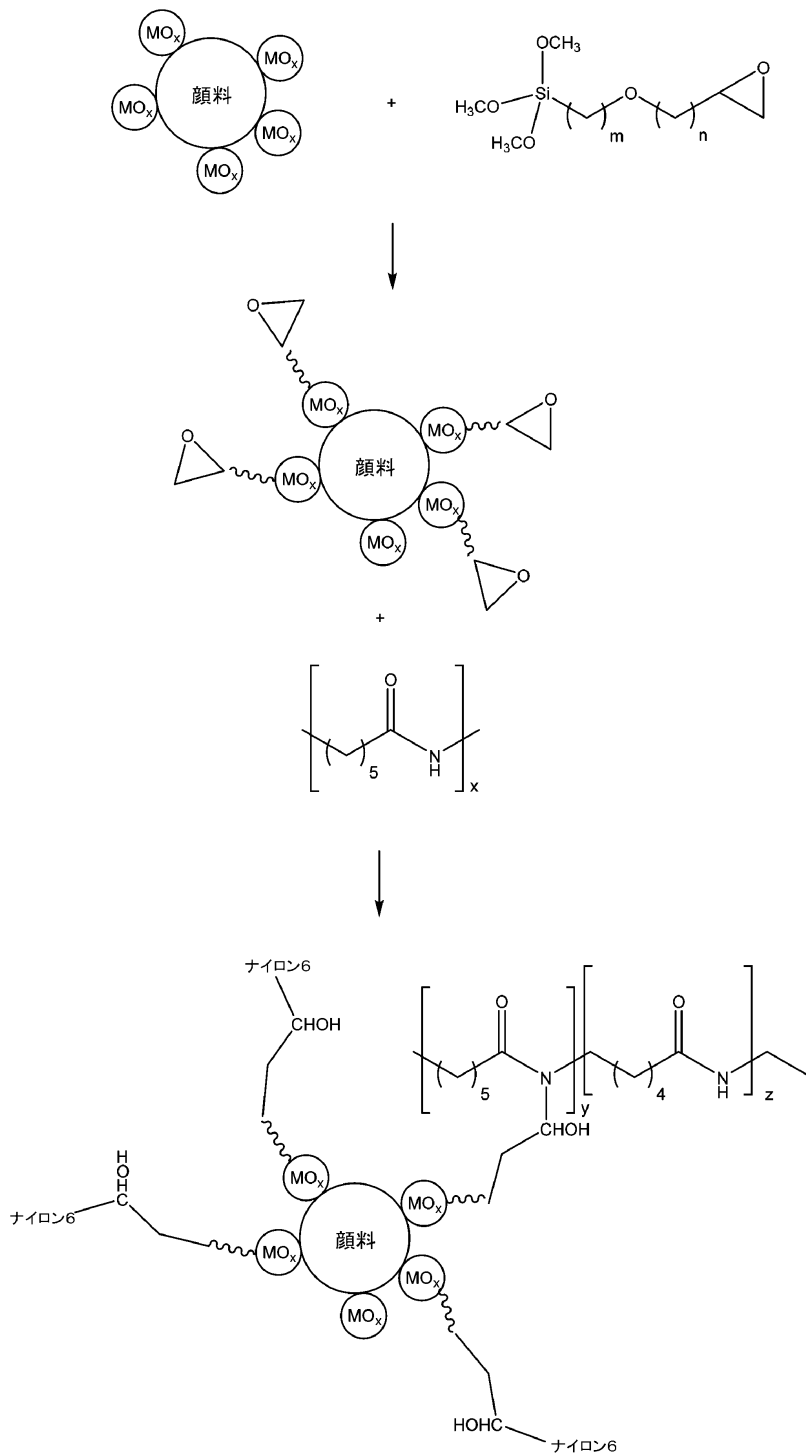
30

40

50

【化 1】

スキーム1



【0053】

グリシジル部分を有するシランの例としては、限定するものではないが、（3-グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）トリエトキシシラン、ジエトキシ（3-グリシジルオキシプロピル）メチルシラン及び1，3-ビス（3-グリシジルオキシプロピル）テトラメチルシロキサン、2-（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、5，6-エポキシヘキシルトリエトキシシランなど、及びにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0054】

10

20

30

40

50

シランカップリング反応は、既知の方法によって行うことができる。例えば、Glycidyl Alkoxysilane Reactivities Towards Simple Nucleophiles in Organic Media for Improved Molecular Structure Definition in Hybrid Materialsと題するRoyal Society of Chemistry Advances 2016, 6, 74087-74099においてX. Guillaryらが参照して概説されているような方法である。反応の結果は、反応条件、溶媒が水性、有機又はイオン性液体媒体であるかどうか、温度濃度、触媒、及び酸性又は塩基性条件の選択に大きく依存する。また、引用された米国特許第7,998,649号から、シリカ又はチタニア粒子表面である金属酸化物被覆雲母顔料を、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン又は(3-グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン又はジエトキシ(3-グリシドキシプロピル)メチルシラン又は1,3-ビス(3-トリシジルオキシプロピル)テトラメチルシロキサンの、0.85対0.15のモル比で、適切な量のエタノール又はメタノール、水、及びアンモニアと反応させ、エポキシド含有組成物を調製する。次いで、溶液を約2〜約10時間の間、室温又は40℃までわずかに上昇させて攪拌する。

【0055】

別の例では、シランカップリング反応は、シランの加水分解堆積(B. Arkles, CHEMTECH, 7, 766, 1977)により行うことができ、シランオリゴマーは、基材のOH基と水素結合している。乾燥中又は硬化中、水を失いながら基材との共有結合が形成される。反応性を高めるための方法としては、水素結合によって基材上のヒドロキシル基の酸性度を増加させるエステル交換触媒及びエステル交換剤が挙げられる。エステル交換触媒としては、ジブチルジアセトキシスズなどのスズ化合物、及びチタンイソプロポキシドなどのチタン酸塩が挙げられる。シランの約2重量%〜約3重量%のエステル交換触媒の組み込みは、多くの場合、反応及び堆積を効果的に促進し、他の場合は、チタン酸テトラブチルを含むか、又は、反応は、ベンジルジメチルアミンなどの触媒量のアミンを添加することによって促進することができる。反応条件は、カップリング剤が顔料に対して約0.1重量%〜約5重量%で存在してもよいこと、反応時間が約4時間〜約12時間であってもよいこと、温度が約50℃〜約120℃であってもよいこと、エタノール溶媒がメタノールよりも好ましく、溶媒中の水が約1重量%〜約5重量%の濃度であり、表面への付着中にシランの加水分解を促進することを含んでもよい。

【0056】

更に別の実施例では、シランカップリング反応は、トルエン、テトラヒドロフラン、及び/又は炭化水素溶液が約1重量%〜約10重量%のシランを含有して調整される、無水液相堆積によって行うことができる。混合物を、処理される基材(この例では顔料)と共に約12時間〜約24時間還流させる。処理された顔料を溶媒で洗浄する。次いで、溶媒を空気乾燥又は防爆オープン乾燥によって除去する。更なる硬化は必要ではない。

【0057】

金属顔料上のエポキシド基のポリアミドとの反応は、雰囲気(窒素又はアルゴン)下、約70℃〜約200℃(又は約70℃〜約150℃、又は約125℃〜約200℃)の温度で、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド又はトルエンなどの有機溶媒の存在下で行ってもよい。次いで、混合物を高温で約24時間攪拌する。混合物を室温に冷却した後、グラフト化ポリマーを濾過し、洗浄して、有機不純物及び未反応の出発試薬を除去する。

【0058】

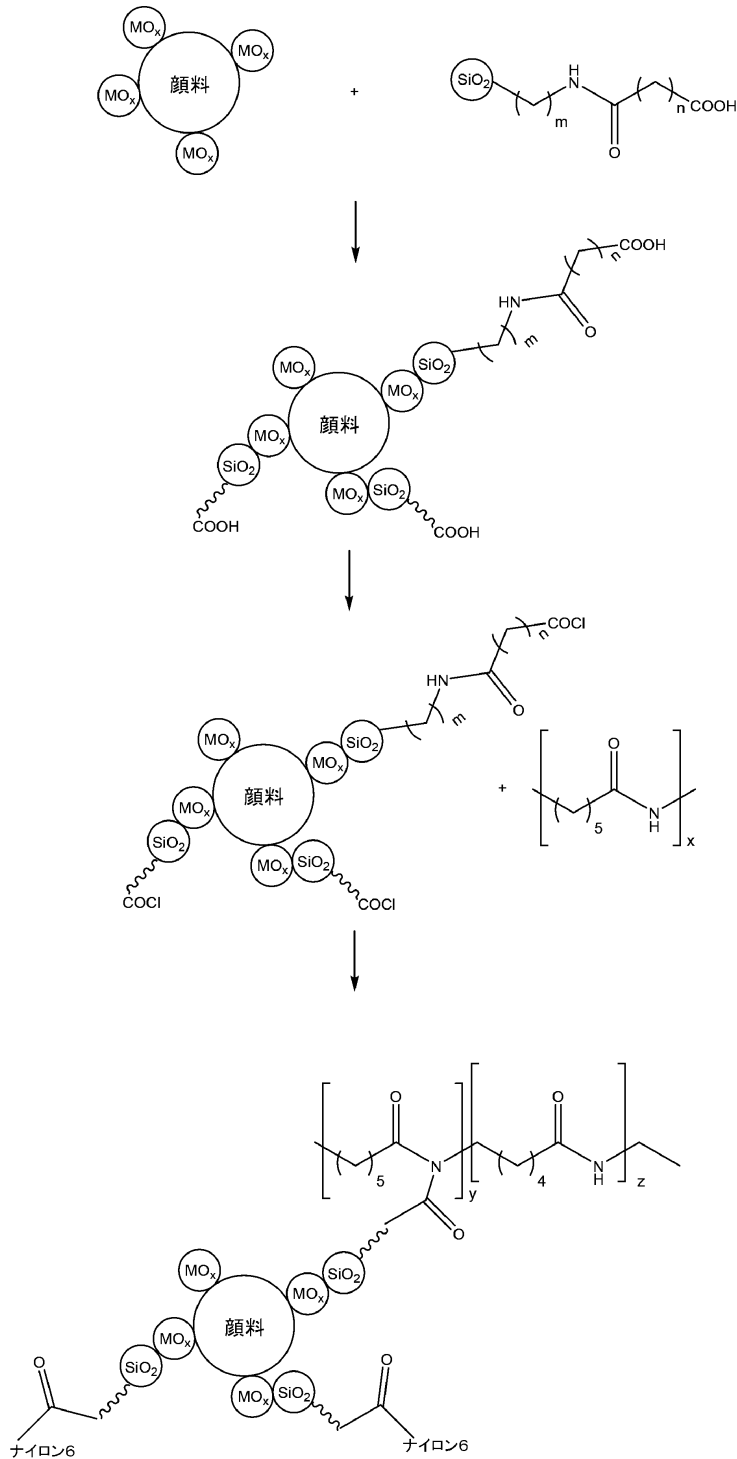
以下のスキーム2は、PP-ポリアミドの第2の非限定的な例示的合成である。より具体的には、(示されるような末端、ペンダント、又は末端及びペンダントの両方であってもよい)少なくとも1つのカルボン酸を有する表面官能性を有するシリカ粒子は、金属酸化物粒子上にグラフトされる(ただし、顔料組成物に応じて顔料にグラフトしてもよい)。次いで、官能化シリカ粒子由来のカルボン酸を酸クロリドに変換し、酸クロリドは、(

ナイロン6を使用して示された) ポリアミド中のアミドの窒素と反応して、PP-ポリアミドが得られる。図示のように、顔料は、4つのポリアミド鎖に化学的に結合され、これは、表面被覆顔料(顔料の表面及び/又は金属酸化物粒子の表面)もまた架橋剤であってもよいことを示す。

【0059】

【化2】

スキーム2



【0060】

官能化シリカ粒子の例としては、限定するものではないが、3-アミノプロピル（3-オキソブタン）酸官能化シリカ、3-プロピルスルホン酸官能化シリカゲル、プロピルカルボン酸官能化シリカ、トリアミン四酢酸官能化シリカゲル、プロピオニルクロリド官

能化シリカゲル、3-カルボキシプロピル官能化シリカゲル、アミノメチルホスホン酸（AMP A）官能化シリカゲル、1, 4, 7, 10-テトラアザシクロドデカン-1, 4, 7, 10-四酢酸（DOT A）官能化シリカゲルなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0061】

官能化シリカの顔料へのグラフト化反応は、既知の方法によって行うことができる。スキーム1のグリシジル官能化被覆顔料と同様に、反応性アルコキシ（OR）官能基を含有するシランは、金属酸化物粒子及び／又は顔料の表面ヒドロキシル基と反応することができる。シラン溶液が金属酸化物粒子及び／又は顔料の表面ヒドロキシル基上に適用される
10
とき、遊離シラノール基は、最初に、周囲温度で金属酸化物粒子及び／又は顔料上のヒドロキシル（-OH）基と水素結合を形成する。次いで、SiO₂結合は、シラノール基とSiO₂結合の表面上の-OH基との間で縮合によって形成される。

【0062】

カルボン酸の、より反応性の高い酸クロリドへの変換は、既知の方法によって行うことができる。例えば、オキサリン酸クロリド（COCl）₂及び／又は塩化チオニルSOCl₂は、触媒と共に塩素化剤として使用されてもよい。当該反応のための溶媒としては、
限定するものではないが、ジメチルホルムアミド、ジクロロメタンなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられ得る。

【0063】

ポリアミドとの酸クロリド／ポリアミド反応は、既知の方法によって行われてもよい。
20
例えば、酸クロリド官能性を有する顔料は、約125℃～約250℃（又は約125℃～約200℃、又は約150℃～約225℃、又は約200℃～約250℃）で約15分～約1時間以上（又は約15分～約30分、又は約20分～約40分、又は約30分～約1時間）ポリアミドと熔融混合してもよい。

【0064】

スキーム1及びスキーム2には、ペンダントエポキシ部分又はカルボン酸部分を有する表面処理顔料を生成するための合成経路の非限定的な例が挙げられている。他の反応スキームが当業者には明らかとなるであろう。

【0065】

ペンダントエポキシ部分又はカルボン酸部分を有する表面処理顔料をポリアミドと反応させて本明細書に記載のPP-ポリアミドを得る。
30

【0066】

スキーム1、スキーム2、又は別のカップリング反応スキームにより、本明細書に記載のPP-ポリアミドは、約1:10～約1:1000（又は約1:10～約1:200、又は約1:100～約1:500、又は約1:250～約1:1000）のポリアミドに対する顔料の重量比を有してもよい。

【0067】

PP-ポリアミドの用途

本明細書に記載のPP-ポリアミドは、様々な物体（又は物品）を製造するために使用されてもよい。本明細書に記載のPP-ポリアミドは、単独で、又は他の熱可塑性ポリマー（例えば、光吸収体及び／又は他の熱可塑性ポリマーを含まないポリアミド）と組み合わせて使用してもよい。本開示の1つ以上のPP-ポリアミドと併せて使用されてもよい熱可塑性ポリマーの例としては、限定するものではないが、ポリアミド（例えば、顔料に結合されていないポリアミド）、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエテン、ポリエステル（例えば、ポリ乳酸）、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリフェニレン
40
50

スルフィド、ビニルポリマー、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロックを含むコポリマー（PEBA又はポリエーテルブロックアミド）、グラフト化又は非グラフト化熱可塑性ポリオレフィン、官能化又は非官能化エチレン／ビニルモノマーポリマー、官能化又は非官能化エチレン／アルキル（メタ）アクリレート、官能化又は非官能化（メタ）アクリル酸ポリマー、官能化又は非官能化エチレン／ビニルモノマー／アルキル（メタ）アクリレートターポリマー、エチレン／ビニルモノマー／カルボニルターポリマー、エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／カルボニルターポリマー、メチルメタクリレート－ブタジエンスチレン（MBS）型コア－シェルポリマー、ポリスチレン－block－ポリブタジエン－block－ポリ（メチルメタクリレート）（SBM）ブロックターポリマー、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フェノール樹脂、ポリ（エチレン／酢酸ビニル）、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン系ブロックコポリマー、ポリアクリロニトリル、シリコンなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。前述の1つ以上を含むコポリマーはまた、本明細書に記載される方法及びシステムにおいて使用され得る。

【0068】

必要に応じて、相溶化剤は、本明細書に記載のPP－ポリアミドを他の熱可塑性ポリマーと組み合わせるときに使用されてもよい。相溶化剤は、ポリマーのブレンド効率及び／又は有効性を改善することができる。ポリマー相溶化剤の例としては、限定するものではないが、PROPOLDER（商標）MPP2020 20（ポリプロピレン、Poly group Inc. から入手可能）、PROPOLDER（商標）MPP2040 40（ポリプロピレン、Poly group Inc. から入手可能）、NOVACOM（商標）HFS2100（無水マレイン酸官能化高密度ポリエチレンポリマー、Poly group Inc. から入手可能）、KEN－REACT（商標）CAPS（商標）L（商標）12／L（有機金属カップリング剤、Kenrich Petrochemicals から入手可能）、KEN－REACT（商標）CAPOW（商標）L（商標）12／H（有機金属カップリング剤、Kenrich Petrochemicals から入手可能）、KEN－REACT（商標）LICA（商標）12（有機金属カップリング剤、Kenrich Petrochemicals から入手可能）、KEN－REACT（商標）CAPS（商標）KPR（商標）12／LV（有機金属カップリング剤、Kenrich Petrochemicals から入手可能）、KEN－REACT（商標）CAPOW（商標）KPR（商標）12／H（有機金属カップリング剤、Kenrich Petrochemicals から入手可能）、KEN－REACT（商標）チタン酸&ジルコン酸（有機金属カップリング剤、Kenrich Petrochemicals から入手可能）、VISTAMAXX（商標）（エチレン－プロピレンコポリマー、ExxonMobil から入手可能）、SANTOPRENE（商標）（エチレン－プロピレン－ジエンゴム及びポリプロピレンの熱可塑性加硫物、ExxonMobil から入手可能）、VISTALON（商標）（エチレン－プロピレン－ジエンゴム、ExxonMobil から入手可能）、EXACT（商標）（プラストマー、ExxonMobil から入手可能）EXXELOR（商標）（ポリマー樹脂、ExxonMobil から入手可能）、FUSABOND（商標）M603（ランダムエチレンコポリマー、Dowから入手可能）、FUSABOND（商標）E226（無水物変性ポリエチレン、Dowから入手可能）、BYNEL（商標）41E710（共押出可能な接着剤樹脂、Dowから入手可能）、SURLYN（商標）1650（アイオノマー樹脂、Dowから入手可能）、FUSABOND（商標）P353（化学修飾ポリプロピレンコポリマー、Dowから入手可能）、ELVALOY（商標）PTW（エチレンターポリマー、Dowから入手可能）、ELVALOY（商標）3427AC（エチレン及びブチルアクリレートのコポリマー、Dowから入手可能）、LOTADER（商標）AX8840（エチレンアクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能）、LOTADER（商標）3210（エチレン

10

20

30

40

50

アクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能)、LOTADER (商標) 3410 (エチレンアクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能)、LOTADER (商標) 3430 (エチレンアクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能)、LOTADER (商標) 4700 (エチレンアクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能)、LOTADER (商標) AX8900 (エチレンアクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能)、LOTADER (商標) 4720 (エチレンアクリレート系ターポリマー、Arkemaから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 301 (BASFから入手可能なエポキシ用アミン)、BAXXODUR (商標) EC 311 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 303 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 280 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 201 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 130 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 130 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、BAXXODUR (商標) EC 110 (エポキシ用アミン、BASFから入手可能)、スチレン系、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネート、EASTMAN (商標) G-3003 (無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン、Eastmanから入手可能)、RETAIN (商標) (ポリマー変性剤、Dowから入手可能)、AMPLIFY TY (商標) (無水マレイン酸グラフトポリマー、Dowから入手可能)、INTUNE (商標) (オレフィンブロックコポリマー、Dowから入手可能) など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0069】

物体を製造するための方法としては、限定するものではないが、溶融押出、射出成形、圧縮成形、溶融紡糸、溶融乳化、噴霧乾燥 (例えば、粒子の形成)、極低温ミリング (又は極低温粉碎)、凍結乾燥ポリマー分散液、ポリマー分散体の沈殿など、及びこれらの任意の混成物が挙げられる。

【0070】

PP-ポリアミドが当該物品の全て又は一部であってもよいこのような方法によって製造されてもよい物品の例としては、限定するものではないが、粒子、フィルム、包装、玩具、家庭用品、自動車部品、航空宇宙／航空機関連部品、容器 (例えば、食品、飲料、化粧品、パーソナルケア組成物、医薬品などの用途)、靴底、家具部品、家庭用装飾品、プラスチックギア、ねじ、ナット、ボルト、ケーブルタイ、宝石、美術作品、彫刻、医療関係物品、プロテーゼ、整形外科用インプラント、教育における学習を支援する人造物の作製、手術において支援する3D解剖学的モデル、ロボット、生物医学的装置 (装具)、家電、歯科用具、電子機器、スポーツ用品などが挙げられる。更に、粒子は、塗料、粉末コーティング、インクジェット材料、電子写真トナー、3D印刷などが挙げられるがこれらに限定されない用途において有用であってもよい。

【0071】

加えて、本明細書に記載されるPP-ポリアミドは、物体を識別すること、物体を追跡すること、物体を認証すること、及び／又は物体の健全性を判定することに有用な特定の化学的フィンガープリントを有してもよい。更に、PP-ポリアミドが物体内に位置する場所の配置は、物体を識別する、物体を追跡し、物体を認証し、かつ／又は物体の健全性を判定するために物体のフィンガープリントを取得する他の層である。

【0072】

物体を識別する方法、物体を追跡する方法、物体を認証する方法、及び／又は物体の健全性を判定する方法は、(a) PP-ポリアミドを含む物体を電磁放射線に曝露すること、(b) 吸収かつ／又は再放射された電磁放射線に関連する1つ以上のスペクトルを感知すること、(c) そのスペクトルを、当該物体又は当該物体の一部で使用される光吸収体の既知のスペクトルと比較すること、を含んでもよい。所望により、スペクトル領域が物体上に位置する場所は、スペクトル領域が存在すべき既知の位置と比較されても

よい。比較（複数可）は、物体を識別かつ／又は認証するために使用することができる。追跡のために、比較（複数可）は、行われてもよく、かつ／又は、検出されたスペクトル及び／若しくはスペクトル領域は、物体の物理的位置と共にデータベースに記録されてもよい。更に、摩耗かつ／又はひび割れする物体の健全性を確認することができる。例えば、物品のコア部分は、光吸収体を含んでもよく、外側部分は、コア部分を覆い、光吸収体を含まなくてもよい（又は異なる光吸収体を含んでもよい）。次いで、スペクトルを比較するとき、コア内の光吸収体のスペクトル特徴の外観は、物体が寿命末期にあるか、又はその近くにあることを示し得る。

【0073】

非限定的な例として、本開示の3D印刷プロセスは、本開示の1つ以上のPP-ポリアミド（及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマー及び／又は1つ以上の相溶化剤）を含む粒子を特定の形状に表面に堆積させることと、堆積されると、粒子の少なくとも一部分を加熱して、粒子の固結化を促進し、固結化体（物体）を形成することであって、固結化体は、固結化後に約1%以下の空隙率を有することと、を含む。例えば、熱可塑性ポリマー粒子の加熱及び固結化は、選択的レーザー焼結によって加熱及び固結化が行われるように、レーザーを用いた3D印刷装置内で行われてもよい。

【0074】

非限定的な例として、本開示の3D印刷プロセスは、本開示の1つ以上のPP-ポリアミド（及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマー及び／又は1つ以上の相溶化剤）を含むフィラメントを、オリフィスを通して押出成型することであって、フィラメントは、押出成形時にポリマー溶融物となる、ことと、ポリマー溶融物をプラットフォーム上の第1の層として堆積させることと、層を冷却することと、第1の層上にポリマー溶融物の追加層を堆積させることと、追加層を冷却することと、少なくとも1つの追加層の堆積及び冷却を繰り返して、3D形状を生成することと、を含んでもよい。

【0075】

更に別の非限定的な例は、本開示の1つ以上のPP-ポリアミド（及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマー及び／又は1つ以上の相溶化剤）を含むポリマー溶融物を、オリフィスを通して押出成形して、フィルム、繊維（又はフィラメント）、粒子、ペレットなどを製造することを含んでもよい。

【0076】

熱可塑性ポリマー粒子及び製造方法

図は、本開示の非限定的な例示的方法100のフロー図である。熱可塑性ポリマー102（1つ以上のPP-ポリアミド及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマーを含む）、キャリア流体104、及び所望により乳化安定剤106を組み合わせ（108）、混合物110を生成する。構成成分102、104、及び106は、任意の順序で添加され、構成成分102、104、及び106を組み合わせるプロセス108中の混合及び／又は加熱を含み得る。

【0077】

次いで、混合物110は、熱可塑性ポリマー102の融点又は軟化温度を超える温度で混合物110に十分に高い剪断力を適用することによって処理されて（112）、溶融乳化物114が形成される。温度は熱可塑性ポリマー102の融点又は軟化温度よりも高いため、熱可塑性ポリマー102はポリマー溶融物となる。剪断速度は、液滴（すなわち、ポリマー乳化物114）として、分散媒104中にポリマー溶融物を分散させるのに十分であるべきである。理論に束縛されるものではないが、全ての他の要因が同じである場合、剪断力を高めると、分散媒104中のポリマー溶融物の液滴の大きさが減少するはずであると考えられる。しかしながら、ある点においては、剪断力を高め、液滴直径を減少させることによる収穫逡減が存在する場合があります、又は製造される粒子の質を低下させる液滴内容物への分裂が存在する場合もある。

【0078】

次いで、混合容器の内側及び／又は外側の溶融乳化物114が冷却されて（116）、

ポリマー液滴を熱可塑性ポリマー粒子（固化熱可塑性ポリマー粒子とも呼ばれる）へと固化される。次いで、冷却された混合物 118 が処理されて（120）、熱可塑性ポリマー粒子 122 が他の構成成分 124（例えば、分散媒 104、余剰乳化安定剤 106 など）から単離され、熱可塑性ポリマー粒子 122 が洗浄、ないしは別の方法で精製され得る。熱可塑性ポリマー粒子 122 は、熱可塑性ポリマー 102 を含み、含まれる場合、熱可塑性ポリマー粒子 122 の外側表面を被覆する乳化安定剤 106 の少なくとも一部を含む。乳化安定剤 106 又はその一部は、熱可塑性ポリマー粒子 122 上に均一なコーティングとして堆積されてもよい。場合によっては、温度（冷却速度を含む）、熱可塑性ポリマー 102 の種類、並びに乳化安定剤 106 の種類及びサイズなどの非限定的な要因に依存する場合があります。乳化安定剤 106 のナノ粒子は、熱可塑性ポリマー粒子 122 に会合する過程で、熱可塑性ポリマー粒子 122 の外側表面内に少なくとも部分的に埋め込まれてもよい。実施形態が実行されない場合でも、少なくとも乳化安定剤 106 内のナノ粒子は、熱可塑性ポリマー粒子 122 に強固に会合したまま、それらの更なる使用を促進し得る。対照的に、既に形成された（例えば、低温粉碎又は沈殿プロセスによって形成された）熱可塑性ポリマー微粒子と、シリカナノ粒子のような流動助剤との乾式ブレンドは、熱可塑性ポリマー微粒子上の流動助剤の堅牢で均一なコーティングをもたらさない。

【0079】

有利には、本明細書に記載されるシステム及び方法（例えば、方法 100）の分散媒及び洗浄溶媒は、再生かつ再利用することができる。当業者であれば、再生プロセスに必要な使用済み分散媒及び溶媒の任意の必要な洗浄を認識するであろう。

【0080】

熱可塑性ポリマー 102 及び分散媒 104 は、様々な処理温度（例えば、室温からプロセス温度まで）にて熱可塑性ポリマー 102 及び分散媒 104 が不混和性であるように選択されるべきである。考慮され得る追加の要因は、溶融ポリアミド 102 と分散媒 104 との間のプロセス温度における粘度の差（例えば、差又は比）である。粘度の差は、液滴破壊及び粒径分布に影響を及ぼし得る。理論に束縛されるものではないが、溶融ポリアミド 102 及び分散媒 104 の粘度が類似しすぎると、全体としての生成物の円形度が低減され得、粒子はより卵形になり、より細長い構造が観察されると考えられる。

【0081】

熱可塑性ポリマー 102 は、1つ以上の P P -ポリアミド及び所望により 1つ以上の他の熱可塑性ポリマーを含む。他の熱可塑性ポリマーの例としては、限定するものではないが、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエテン、ポリエステル（例えば、ポリ乳酸）、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリフェニレンスルフィド、ビニルポリマー、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロックを含むコポリマー（PEBA 又はポリエーテルブロックアミド）、グラフト化又は非グラフト化熱可塑性ポリオレフィン、官能化又は非官能化エチレン／ビニルモノマーポリマー、官能化又は非官能化エチレン／アルキル（メタ）アクリレート、官能化又は非官能化（メタ）アクリル酸ポリマー、官能化又は非官能化エチレン／ビニルモノマー／アルキル（メタ）アクリレートターポリマー、エチレン／ビニルモノマー／カルボニルターポリマー、エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／カルボニルターポリマー、メチルメタクリレート－ブタジエンスチレン（MBS）型コア－シェルポリマー、ポリスチレン－block－ポリブタジエン－block－ポリ（メチルメタクリレート）（SBM）ブロックターポリマー、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フェノール樹脂、ポリ（エチレン

／酢酸ビニル)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン系ブロックコポリマー、ポリアクリロニトリル、シリコーンなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。また、前述の1つ以上を含むコポリマーが本開示の方法及びシステムにおいて使用されてもよい。

【0082】

本開示の組成物及び方法における他の熱可塑性ポリマーは、エラストマー又は非エラストマーであってもよい。他の熱可塑性ポリマーの前述の例のいくつかは、ポリマーの正確な組成に応じてエラストマー又は非エラストマーであってもよい。例えば、エチレンとプロピレンとのコポリマーであるポリエチレンは、ポリマー中のプロピレンの量に応じて、エラストマーであっても又はエラストマーでなくてもよい。

【0083】

熱可塑性エラストマーは、一般に、6つのクラス、スチレン系ブロックコポリマー、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、熱可塑性加硫ゴム（エラストマー合金とも呼ばれる）、熱可塑性ポリウレタン、熱可塑性コポリエステル、及び熱可塑性ポリアミド（典型的にはポリアミドを含むブロックコポリマー）のうちの1つの範囲内にある。熱可塑性エラストマーの例は、Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd ed., B. M. Walker and C. P. Rader, eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 1988に見出すことができる。熱可塑性エラストマーの例としては、限定するものではないが、エラストマー性ポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロックを含むコポリマー（PEBA又はポリエーテルブロックアミド）、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン（MBS）型コア-シェルポリマー、ポリスチレン-ブロック-ポリブタジエン-ブロック-ポリ（メチルメタクリレート）（SBM）ブロックターポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン系ブロックコポリマー、及びポリアクリロニトリル）、シリコーンなどが挙げられる。弾性スチレン系ブロックコポリマーとしては、イソブレン、イソブチレン、ブチレン、エチレン／ブチレン、エチレン-プロピレン、及びエチレン-エチレン／プロピレンからなる群から選択される少なくとも1つのブロックが挙げられ得る。より具体的な弾性スチレン系ブロックコポリマーの例としては、限定するものではないが、ポリ（スチレン-エチレン／ブチレン）、ポリ（スチレン-エチレン／ブチレン-スチレン）、ポリ（スチレン-エチレン／プロピレン）、スチレン-エチレン／プロピレン-スチレン）、ポリ（スチレン-エチレン／プロピレン-スチレン-エチレン-プロピレン）、ポリ（スチレン-ブタジエン-スチレン）、ポリ（スチレン-ブチレン-ブタジエン-スチレン）など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0084】

ポリアミドの例としては、限定するものではないが、上記のポリアミドが挙げられる。ポリアミドエラストマーの例としては、限定するものではないが、ポリエステルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリカーボネート-エステルアミド、及びポリエーテル-ブロック-アミドエラストマーが挙げられる。

【0085】

ポリウレタンの例としては、限定するものではないが、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルポリウレタン、混合ポリエーテル及びポリエステルポリウレタンなど、並びにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。熱可塑性ポリウレタンの例としては、限定するものではないが、ポリ[4, 4'-メチレンビス（フェニルイソシアネート）-alt-1, 4-ブタンジオール／ジ（プロピレングリコール）／ポリカプロラクトン]、ELASTOLLAN（登録商標）1190A（ポリエーテルポリウレタンエラストマー、BASFから入手可能）、ELASTOLLAN（登録商標）1190A10（ポリエーテルポリウレタンエラストマー、BASFから入手可能）など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0086】

相溶化剤は、PP-ポリアミドと1つ以上の熱可塑性ポリマーとのブレンド効率性及び

10

20

30

40

50

有効性を改善するために所望により使用されてもよい。ポリマー相溶化剤の例としては、限定するものではないが、上記の相溶化剤が挙げられる。

【0087】

熱可塑性ポリマー102（1つ以上のPP-ポリアミド及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマーを含む）は、約50℃～約450℃（又は約50℃～約125℃、又は約100℃～約175℃、又は約150℃～約280℃、又は約200℃～約350℃、又は約300℃～約450℃）の融点又は軟化温度を有してもよい。

【0088】

熱可塑性ポリマー102は、約-50℃～約400℃（又は約-50℃～約0℃、又は約-25℃～約50℃、又は約0℃～約150℃、又は約100℃～約250℃、又は約150℃～約300℃、又は約200℃～約400℃）のガラス転移温度（ASTM E 1356-08（2014）で10℃/分の昇温及び冷却速度を使用）を有してもよい。

【0089】

熱可塑性ポリマー102は、添加剤を任意に含んでもよい。典型的には、添加剤は、熱可塑性ポリマー102を混合物110に添加する前に存在するものである。したがって、熱可塑性ポリマー-熔融液滴及び結果として得られる熱可塑性ポリマー粒子において、添加剤は熱可塑性ポリマー全体に分散される。それに応じて、明確にするために、この添加剤は本明細書では「内部添加剤」と呼ばれる。内部添加剤は、混合物110又はウェルを予め作製する直前に、熱可塑性ポリマーとブレンドされてもよい。

【0090】

本明細書に記載の組成物（例えば、混合物110及び熱可塑性ポリマー粒子122）中の成分量を説明する場合、内部添加剤を含まない熱可塑性ポリマー102に基づく重量パーセントである。例えば、10重量%の内部添加剤及び90重量%の熱可塑性ポリマーを含む100gの熱可塑性ポリマー102の重量に対して1重量%の乳化安定剤を含む組成物は、0.9gの乳化安定剤と、90gの熱可塑性ポリマーと、10gの内部添加剤と、を含む組成物である。

【0091】

内部添加剤は、熱可塑性ポリマー102の約0.1重量%～約60重量%（又は約0.1重量%～約5重量%、又は約1重量%～約10重量%、又は約5重量%～約20重量%、又は約10重量%～約30重量%、又は約25重量%～約50重量%、又は約40重量%～約60重量%）で熱可塑性ポリマー102中に存在し得る。例えば、熱可塑性ポリマー102は、約70重量%～約85重量%の熱可塑性ポリマーと、約15重量%～約30重量%のガラス繊維又は炭素繊維のような内部添加剤と、を含み得る。

【0092】

内部添加剤の例としては、限定するものではないが、充填剤、強化剤、顔料、pH調整剤など、及びこれらの組み合わせが挙げられる。充填剤の例としては、限定するものではないが、ガラス繊維、ガラス粒子、鉱物繊維、炭素繊維、酸化物粒子（例えば、二酸化チタン及び二酸化ジルコニウム）、金属粒子（例えば、アルミニウム粉末）など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。顔料の例としては、限定するものではないが、有機顔料、無機顔料、カーボンブラックなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0093】

熱可塑性ポリマー102は、組み合わされた熱可塑性ポリマー102及び分散媒104の約5重量%～約60重量%（又は約5重量%～約25重量%、又は約10重量%～約30重量%、又は約20重量%～約45重量%、又は約25重量%～約50重量%、又は約40重量%～約60重量%）で混合物110中に存在し得る。

【0094】

好適な分散媒104は、25℃で約1,000cSt～約150,000cSt（又は約1,000cSt～約60,000cSt、又は約40,000cSt～約100,000cSt、又は約75,000cSt～約150,000cSt）の粘度を有する。

【0095】

分散媒 104 の例としては、限定するものではないが、シリコンオイル、フッ素化シリコンオイル、ペルフルオロシリコンオイル、ポリエチレングリコール、アルキル末端ポリエチレングリコール（例えば、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TDG）のような C1-C4 末端アルキル基）、パラフィン、流動ワセリン、ミンクオイル、タートルオイル、大豆油、ペルヒドロスクアレン、スイートアーモンドオイル、カロフィラムオイル、パームオイル、パールリームオイル、グレープシードオイル、ゴマ油、トウモロコシ油、菜種油、ヒマワリ油、綿実油、杏油、ヒマシ油、アボカド油、ホホバ油、オリーブ油、穀物胚芽油、ラノリン酸のエステル、オレイン酸のエステル、ラウリン酸のエステル、ステアリン酸のエステル、脂肪族エステル、高級脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪酸で修飾されたポリシロキサン、脂肪族アルコールで修飾されたポリシロキサン、ポリオキシアルキレンで修飾されたポリシロキサンなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。シリコンオイルの例としては、限定するものではないが、ポリジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、アルキル変性メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性メチルフェニルポリシロキサン、フッ素変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性メチルフェニルポリシロキサンなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。分散媒 104 は、1 つ以上の相を有してもよい。例えば、脂肪酸で修飾されたポリシロキサン及び脂肪族アルコールで修飾されたポリシロキサン（好ましくは、脂肪酸及び脂肪族アルコールと同様の鎖長を有する）は、単相分散媒 104 を形成し得る。別の例では、シリコンオイル及びアルキル末端ポリエチレングリコールを含む分散媒 104 は、二相分散媒 104 を形成し得る。

【0096】

分散媒 104 は、組み合わせられた熱可塑性ポリマー 102 及び分散媒 104 の約 40 重量%～約 95 重量%（又は約 75 重量%～約 95 重量%、又は約 70 重量%～約 90 重量%、又は約 55 重量%～約 80 重量%、又は約 50 重量%～約 75 重量%、又は約 40 重量%～約 60 重量%）で混合物 110 中に存在し得る。

【0097】

場合によっては、分散媒 104 は、約 0.6 g/cm^3 ～約 1.5 g/cm^3 の密度を有してもよく、熱可塑性ポリマー 102 は、約 0.7 g/cm^3 ～約 1.7 g/cm^3 の密度を有し、熱可塑性ポリマーは、分散媒の密度と同様の密度、それより低い密度、又はそれより高い密度を有する。

【0098】

本開示の方法及び組成物に使用される乳化安定剤は、ナノ粒子（例えば、酸化物ナノ粒子、カーボンブラック、ポリマーナノ粒子、及びこれらの組み合わせ）、界面活性剤など、及びこれらの任意の組み合わせを含んでもよい。

【0099】

酸化物ナノ粒子は、金属酸化物ナノ粒子、非金属酸化物ナノ粒子、又はこれらの混合物であってもよい。酸化物ナノ粒子の例としては、限定するものではないが、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化ホウ素、酸化セリウム、酸化タリウム、酸化タングステンなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。アルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、及びアルミノホウケイ酸塩のような混合された金属酸化物及び／又は非金属酸化物もまた、金属酸化物という用語に含まれる。酸化物ナノ粒子は、親水性であっても又は疎水性であってもよく、天然の粒子であっても又は粒子の表面処理の結果であってもよい。例えば、ジメチルシリル、トリメチルシリルなどのような疎水性表面処理を有するシリカナノ粒子が本開示の方法及び組成物に使用されてもよい。加えて、メタクリレート官能基のような機能的な表面処理を施したシリカが、本開示の方法及び組成物に使用されてもよい。非官能化酸化物ナノ粒子もまた同様に、使用に好適であり得る。

【0100】

シリカナノ粒子の市販の例としては、限定するものではないが、E v o n i kから入手可能なA E R O S I L（登録商標）（例えば、A E R O S I L（登録商標）R 8 1 2 S（疎水変性表面及び $260 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のB E T表面積を有する平均直径約7 nmのシリカナノ粒子）、A E R O S I L（登録商標）R X 5 0（疎水変性表面及び $35 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ のB E T表面積を有する平均直径約40 nmのシリカナノ粒子）、A E R O S I L（登録商標）3 8 0（疎水変性表面及び $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するシリカナノ粒子））など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0101】

カーボンブラックは、本明細書に開示される組成物及び方法において乳化安定剤として存在し得る別の種類のナノ粒子である。様々な等級のカーボンブラックが当業者に馴染みのあるものであり、そのうちのいずれかが本明細書で使用され得る。赤外線を吸収することができる他のナノ粒子が同様に使用されてもよい。

10

【0102】

ポリマーナノ粒子は、本明細書の開示において乳化安定剤として存在し得る別の種類のナノ粒子である。好適なポリマーナノ粒子は、本明細書内の開示による溶融乳化によって処理されたときに溶融しないように、熱硬化性である及び／又は架橋されている1つ以上のポリマーを含んでもよい。高い融点又は分解点を有する高分子量熱可塑性ポリマーは、同様に、好適なポリマーナノ粒子乳化安定剤を含んでもよい。

【0103】

ナノ粒子は、約1 nm～約500 nm（又は約10 nm～約150 nm、又は約25 nm～約100 nm、又は約100 nm～約250 nm、又は約250 nm～約500 nm）の平均直径（体積に基づくD50）を有し得る。

20

【0104】

ナノ粒子は、約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ （又は約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は約 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ）のB E T表面積を有し得る。

【0105】

ナノ粒子は、熱可塑性ポリマー102の重量に基づいて、約0.01重量%～約10重量%（又は約0.01重量%～約1重量%、又は約0.1重量%～約3重量%、又は約1重量%～約5重量%、又は約5重量%～約10重量%）の濃度で混合物110中に含まれてもよい。

30

【0106】

界面活性剤は、アニオン性、カオチン性、非イオン性、又は双極性イオン性であり得る。界面活性剤の例としては、限定するものではないが、ドデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ソルビタン、ポリ〔ジメチルシロキサン-コー〔〔3-（2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ）プロピルメチルシロキサン〕、ドキュセートナトリウム（ナトリウム1，4-ビス（2-エチルヘキソキシ）-1，4-ジオキソブタン-2-スルホネート）など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。界面活性剤の市販の例としては、限定するものではないが、C A L F A X（登録商標）D B-45（ドデシルジフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウム、P i l o t C h e m i c a l sから入手可能）、S P A N（登録商標）80（ソルビタンマレエート非イオン性界面活性剤）、M E R P O L（登録商標）界面活性剤（S t e p a n C o m p a n yから入手可能）、T E R G I T O L（商標）T M N-6（水溶性非イオン性界面活性剤、D O Wから入手可能）、T R I T O N（登録商標）X-100（オクチルフェノールエトキシレート、S i g m a A l d r i c hから入手可能）、I G E P A L（登録商標）C A-520（ポリオキシエチレン（5）イソオクチルフェニルエーテル、S i g m a A l d r i c hから入手可能）、B R I J（登録商標）S 10（ポリエチレングリコールオクタデシルエーテル、S i g m a A l d r i c hから入手可能）など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

40

【0107】

界面活性剤は、ポリアミド102の重量に基づいて約0.01重量%～約10重量%（

50

又は約 0.01 重量%～約 1 重量%、又は約 0.5 重量%～約 2 重量%、又は約 1 重量%～約 3 重量%、又は約 2 重量%～約 5 重量%、又は約 5 重量%～約 10 重量%) の濃度で混合物 110 中に含まれ得る。あるいは、混合物 110 は、界面活性剤を含まなくても（又は不在であっても）よい。

【0108】

界面活性剤に対するナノ粒子の重量比は、約 1:10～約 10:1（又は約 1:10～約 1:1、又は約 1:5～約 5:1、又は約 1:1～約 10:1）であってもよい。

【0109】

上述のように、構成成分 102、104、及び 106 は、任意の順番で添加され、構成成分 102、104、及び 106 を含むプロセス 108 中の混合及び／又は加熱を含み得る。例えば、乳化安定剤 106 は、熱可塑性ポリマー 102 を添加する前に、まず分散媒 104 に分散されてもよく、任意選択的に当該分散液の加熱を伴う。別の非限定的な例では、熱可塑性ポリマー 102 は、分散媒 104 及び乳化安定剤 106 が一緒に又はいずれかの順序で添加されるポリマー溶融物を製造するために加熱され得る。更に別の非限定的な例では、熱可塑性ポリマー 102 及びキャリア流体 104 は、熱可塑性ポリマー 102 の融点又は軟化温度を超える温度、及びキャリア流体 104 中に熱可塑性ポリマー溶融物を分散させるのに十分な剪断速度で混合することができる。次いで、乳化安定剤 106 は、混合物 110 を形成するために添加され、設定された期間に好適なプロセス条件で維持され得る。

【0110】

構成成分 102、104、及び 106 を任意の組み合わせで組み合わせること（108）は、処理 112 に使用される混合装置及び／又は別の好適な容器内で行われ得る。非限定的な例として、熱可塑性ポリマー 102 は、処理 112 に使用される混合装置内で熱可塑性ポリマー 102 の融点又は軟化温度を超える温度まで加熱されてもよく、乳化安定剤 106 は、別の容器内で分散媒 104 中に分散されてもよい。次いで、当該分散液は、処理 112 に使用される混合装置内で熱可塑性ポリマー 102 の溶融物に添加されてもよい。

【0111】

溶融乳化物 114 を製造するために処理 112 に使用される混合装置は、溶融乳化物 114 を熱可塑性ポリマー 102 の融点又は軟化温度を超える温度に維持し、ポリマー溶融物を液滴として分散媒 104 中に分散させるのに十分な剪断速度を適用することができるべきである。

【0112】

溶融乳化物 114 を製造するために処理 112 に使用される混合装置の例としては、限定するものではないが、押し出し機（例えば、連続押し出し機、バッチ押し出し機など）、攪拌反応器、ブレンダ、インラインホモジナイザシステムを備える反応器など、及びそこから派生する装置が挙げられる。

【0113】

設定された期間に好適なプロセス条件（例えば、温度、剪断速度など）での処理 112 及び溶融乳化物 114 の形成。

【0114】

処理 112 及び溶融乳化物 114 の形成の温度は、熱可塑性ポリマー 102 の融点又は軟化温度を超える、かつ混合物 110 中の任意の構成成分 102、104、及び 106 の分解温度未満の温度であるべきである。例えば、処理 112 及び溶融乳化物 114 の形成の温度が、混合物 110 中の任意の構成成分 102、104、及び 106 の分解温度未満であるという条件で、処理 112 及び溶融乳化物 114 の形成の温度は、熱可塑性ポリマー 102 の融点又は軟化温度を超える約 1℃～約 50℃（又は約 1℃～約 25℃、又は約 5℃～約 30℃、又は約 20℃～約 50℃）であってもよい。

【0115】

処理 112 及び溶融乳化物 114 の形成の剪断速度は、ポリマー溶融物を液滴として分散媒 104 中に分散させるのに十分な高さであるべきである。当該液滴は、約 1000 μ

10

20

30

40

50

m以下（又は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $250\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $50\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $250\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $750\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $500\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ ）の直径を有する液滴を含むべきである。

【0116】

処理112及び溶融乳化物114の形成の当該温度及び剪断速度を維持する時間は、10秒～18時間以上（又は10秒～30分、又は5分～1時間、又は15分～2時間、又は1時間～6時間、又は3時間～18時間）であってもよい。理論に束縛されるものではないが、液滴直径の定常状態には、処理112が停止され得る時点で到達すると考えられる。その時間は、とりわけ、温度、剪断速度、熱可塑性ポリマー102の組成、分散媒104の組成、及び乳化安定剤106の組成に依存し得る。

10

【0117】

溶融乳化物114は、その後冷却されてもよい（116）。冷却116は低速（例えば、周囲条件下で溶融乳化物を冷却することを可能にする）から高速（例えば、急冷）であり得る。例えば、冷却速度は、約 $10^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ ～約 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ から急冷（例えばドライアイス）によりほぼ瞬時（又は約 $10^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ ～約 $60^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、又は約 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～約 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、又は約 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～約 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、又は約 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～約 $60^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、又は約 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ～約 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、又は約 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ～約 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ）の範囲であってもよい。

【0118】

冷却中、剪断力はほとんど又は全く溶融乳化物114に適用されなくてもよい。場合によっては、加熱中に適用される剪断力が冷却中に適用されてもよい。

20

【0119】

溶融乳化物114の冷却116から得られる冷却された混合物118は、固化熱可塑性ポリマー粒子122（又は単純に熱可塑性ポリマー粒子）及び他の構成成分124（例えば、分散媒104、余剰乳化安定剤106など）を含む。熱可塑性ポリマー粒子は、分散媒中に分散されてもよく、又は分散媒中に沈降してもよい。

【0120】

冷却された混合物118は、その後、他の構成成分124から別個の熱可塑性ポリマー粒子122（又は単純に熱可塑性ポリマー粒子122）に処理されてもよい（120）。好適な処理としては、限定するものではないが、洗浄、濾過、遠心分離、デカントなど、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

30

【0121】

熱可塑性ポリマー粒子122を洗浄するために使用される溶媒は一般に、（a）分散媒104と混和性であり、（b）熱可塑性ポリマー102と非反応性（例えば、非膨潤性及び非溶融性）であるべきである。溶媒の選択は、とりわけ、分散媒の組成及び熱可塑性ポリマー102の組成に依存することになる。

【0122】

溶媒の例としては、限定するものではないが、炭化水素溶媒（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、デカン、ドデカン、トリデカン、及びテトラデカン）、芳香族炭化水素溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルナフタレン、及びクレゾール）、エーテル溶媒（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、及びジオキサン）、ケトン溶媒（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン）、アルコール溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及びn-プロパノール）、エステル溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、及び酪酸ブチル）、ハロゲン化溶媒（例えば、クロロホルム、プロモフォーム、1,2-ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、及びヘキサフルオロイソプロパノール）、水など、並びにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

40

【0123】

50

溶媒は、空気乾燥、熱乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥、又はこれらのハイブリッドなどの適切な方法を用いて乾燥することによって、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 から除去されてもよい。加熱は、好ましくは、熱可塑性ポリマーのガラス転移点より低い温度（例えば、約 5 0 °C ~ 約 1 5 0 °C）で行われてもよい。

【0 1 2 4】

他の構成成分 1 2 4 から分離した後の熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 は、所望により、精製された熱可塑性ポリマー粒子 1 2 8 を生成するように更に分類されてもよい。例えば、粒径分布を狭くする（又は直径スパンを減少させる）ために、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 は、約 1 0 μm ~ 約 2 5 0 μm （又は約 1 0 μm ~ 約 1 0 0 μm 、又は約 5 0 μm ~ 約 2 0 0 μm 、又は約 1 5 0 μm ~ 約 2 5 0 μm ）の孔径を有するふるいに通過させられ得る。

10

【0 1 2 5】

別の例示的な精製技術では、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 は、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 の表面に会合したナノ粒子の実質的に全てを維持しながら、界面活性剤を除去するために水で洗浄されてもよい。更に別の例示的な精製技術では、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 は、所望の最終生成物を得るために添加剤とブレンドされてもよい。明確にするために、かかる添加剤は、粒子が固化した後に本明細書に記載される方法から得られる熱可塑性粒子 1 2 2 又は他の粒子とブレンドされるため、かかる添加剤は、本明細書では「外部添加剤」と呼ばれる。外部添加剤の例としては、流動助剤、他のポリマー粒子、充填剤など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

20

【0 1 2 6】

場合によっては、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 の製造に使用される界面活性剤は、下流用途において不必要であり得る。それに応じて、更に別の例示的な精製技術は、熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 から（例えば、洗浄及び／又は熱分解により）界面活性剤を少なくとも実質的に除去することを含んでもよい。

【0 1 2 7】

熱可塑性ポリマー粒子 1 2 2 及び／又は精製熱可塑性ポリマー粒子 1 2 8（粒子 1 2 2 / 1 2 8 と呼ばれる）は、組成、物理的構造などによって特徴付けられ得る。

【0 1 2 8】

上述のように、乳化安定剤は、ポリマー溶融物と分散媒との間の界面にある。その結果、混合物が冷却されると、乳化安定剤は、当該界面に、又はその付近に留まる。したがって、粒子 1 2 2 / 1 2 8 の構造は、一般に、（a）粒子 1 2 2 / 1 2 8 の外側表面上に分散された、かつ／又は（b）粒子 1 2 2 / 1 2 8 の外側部分（例えば、外側の 1 体積％）に埋め込まれた乳化安定剤を含む。

30

【0 1 2 9】

更に、ポリマー溶融液滴の内部に空隙が形成される場合、乳化安定剤 1 0 6 は、一般に、空隙の内部と熱可塑性ポリマーとの間の界面に存在する（及び／又は埋め込まれる）べきである。空隙は、一般に、熱可塑性ポリマーを含まない。むしろ、空隙は、例えば、分散媒、空気を含むか、又は空っぽであり得る。粒子 1 2 2 / 1 2 8 は、粒子 1 2 2 / 1 2 8 の約 5 重量％以下（又は約 0 . 0 0 1 重量％ ~ 約 5 重量％、又は約 0 . 0 0 1 重量％ ~ 約 0 . 1 重量％、又は約 0 . 0 1 重量％ ~ 約 0 . 5 重量％、又は約 0 . 1 重量％ ~ 約 2 重量％、又は約 1 重量％ ~ 約 5 重量％）の分散媒を含み得る。

40

【0 1 3 0】

熱可塑性ポリマー 1 0 2 は、粒子 1 2 2 / 1 2 8 の約 9 0 重量％ ~ 約 9 9 . 5 重量％（又は約 9 0 重量％ ~ 約 9 5 重量％、又は約 9 2 重量％ ~ 約 9 7 重量％、又は約 9 5 重量％ ~ 約 9 9 . 5 重量％）で粒子 1 2 2 / 1 2 8 中に存在し得る。

【0 1 3 1】

含まれる場合、乳化安定剤 1 0 6 は、粒子 1 2 2 / 1 2 8 の約 1 0 重量％以下（又は約 0 . 0 1 重量％ ~ 約 1 0 重量％、又は約 0 . 0 1 重量％ ~ 約 1 重量％、又は約 0 . 5 重量％ ~ 約 5 重量％、又は約 3 重量％ ~ 約 7 重量％、又は約 5 重量％ ~ 約 1 0 重量％）で粒子

50

122／128中に存在してもよい。界面活性剤又は別の乳化安定剤を少なくとも実質的に除去するために精製された場合、乳化安定剤106は、0.01重量%未満（又は0重量%～約0.01重量%、又は0重量%～0.001重量%）で粒子128中に存在し得る。

【0132】

本明細書の開示による熱可塑性微粒子を形成する際、シリカナノ粒子などのナノ粒子の少なくとも一部は、熱可塑性微粒子の外側表面上にコーティングとして配置され得る。界面活性剤の少なくとも一部は、使用される場合、同様に外側表面に会合し得る。コーティングは、外側表面上に実質的に均一に配置され得る。コーティングに関して本明細書で使用する時、用語「実質的に均一」は、コーティング組成物（例えば、ナノ粒子及び／又は界面活性剤）、特に外側表面全体によって被覆される表面位置における均一なコーティング厚さを指す。乳化安定剤106は、粒子122／128の表面積の少なくとも5%（又は約5%～約100%、又は約5%～約25%、又は約20%～約50%、又は約40%～約70%、又は約50%～約80%、又は約60%～約90%、又は約70%～約100%）を被覆するコーティングを形成し得る。界面活性剤又は別の乳化安定剤を少なくとも実質的に除去するために精製された場合、乳化安定剤106は、粒子128の表面積の25%未満（又は0%～約25%、又は約0.1%～約5%、又は約0.1%～約1%、又は約1%～約5%、又は約1%～約10%、又は約5%～約15%、又は約10%～約25%）で粒子128中に存在し得る。粒子122／128の外側表面上の乳化安定剤106の被覆率は、走査型電子顕微鏡画像（SEM顕微鏡写真）の画像解析を用いて決定してもよい。乳化安定剤106は、粒子122／128の表面積の少なくとも5%（又は約5%～約100%、又は約5%～約25%、又は約20%～約50%、又は約40%～約70%、又は約50%～約80%、又は約60%～約90%、又は約70%～約100%）を被覆するコーティングを形成し得る。界面活性剤又は別の乳化安定剤を少なくとも実質的に除去するために精製された場合、乳化安定剤106は、粒子128の表面積の25%未満（又は0%～約25%、又は約0.1%～約5%、又は約0.1%～約1%、又は約1%～約5%、又は約1%～約10%、又は約5%～約15%、又は約10%～約25%）で粒子128中に存在し得る。粒子122／128の外側表面上の乳化安定剤106の被覆率は、SEM顕微鏡写真の画像解析を用いて決定されてもよい。

【0133】

粒子122／128は、約0.1 μ m～約125 μ m（又は約0.1 μ m～約5 μ m、約1 μ m～約10 μ m、約5 μ m～約30 μ m、又は約1 μ m～約25 μ m、又は約25 μ m～約75 μ m、又は約50 μ m～約85 μ m、又は約75 μ m～約125 μ m）のD10と、約0.5 μ m～約200 μ m（又は約0.5 μ m～約10 μ m、又は約5 μ m～約50 μ m、又は約30 μ m～約100 μ m、又は約30 μ m～約70 μ m、又は約25 μ m～約50 μ m、又は約50 μ m～約100 μ m、又は約75 μ m～約150 μ m、又は約100 μ m～約200 μ m）のD50と、約3 μ m～約300 μ m（又は約3 μ m～約15 μ m、又は約10 μ m～約50 μ m、又は約25 μ m～約75 μ m、又は約70 μ m～約200 μ m、又は約60 μ m～約150 μ m、又は約150 μ m～約300 μ m）のD90と、を有し得、D10<D50<D90である。粒子122／128はまた、約0.2～約10（又は約0.2～約0.5、又は約0.4～約0.8、又は約0.5～約1.0、又は約1～約3、又は約2～約5、又は約5～約10）の直径スパンを有し得る。限定するものではないが、1.0以上の直径スパン値は広いとみなされ、直径スパン値0.75以下は狭いとみなされる。限定するものではないが、1.0以上の直径スパン値は広いとみなされ、直径スパン値0.75以下は狭いとみなされる。

【0134】

第1の非限定的な例では、粒子122／128は、約0.1 μ m～約10 μ mのD10、約0.5 μ m～約25 μ mのD50、及び約3 μ m～約50 μ mのD90を有し得、D10<D50<D90である。当該粒子122／128は、約0.2～約2の直径スパンを有してもよい。

【0135】

第2の非限定的な例では、粒子122/128は、約5 μm ～約30 μm のD10、約30 μm ～約70 μm のD50、及び約70 μm ～約120 μm のD90を有し得、D10<D50<D90である。当該粒子122/128は、約1.0～約2.5の直径スパンを有し得る。

【0136】

第3の非限定的な例では、粒子122/128は、約25 μm ～約60 μm のD10、約60 μm ～約110 μm のD50、及び約110 μm ～約175 μm のD90を有し得、D10<D50<D90である。当該粒子122/128は、約0.6～約1.5の直径スパンを有し得る。

10

【0137】

第4の非限定的な例では、粒子122/128は、約75 μm ～約125 μm のD10、約100 μm ～約200 μm のD50、及び約125 μm ～約300 μm のD90を有し得、D10<D50<D90である。当該粒子122/128は、約0.2～約1.2の直径スパンを有し得る。

【0138】

第5の非限定的な例では、粒子122/128は、約1 μm ～約50 μm （又は約5 μm ～約30 μm 、又は約1 μm ～約25 μm 、又は約25 μm ～約50 μm ）のD10と、約25 μm ～約100 μm （又は約30 μm ～約100 μm 、又は約30 μm ～約70 μm 、又は約25 μm ～約50 μm 、又は約50 μm ～約100 μm ）のD50と、約60 μm ～約300 μm （又は約70 μm ～約200 μm 、又は約60 μm ～約150 μm 、又は約150 μm ～約300 μm ）のD90と、を有し得、D10<D50<D90である。粒子122/128はまた、約0.4～約3（又は約0.6～約2、又は約0.4～約1.5、又は約1～約3）の直径スパンを有し得る。

20

【0139】

粒子122/128は、約0.9以上（又は約0.90～約1.0、又は約0.93～約0.99、又は約0.95～約0.99、又は約0.97～約0.99、又は約0.98～1.0）の円形度を有してもよい。

【0140】

粒子122/128は、約25°～約45°（又は約25°～約35°、又は約30°～約40°、又は約35°～約45°）の安息角を有してもよい。

30

【0141】

粒子122/128は、約1.0～約1.5（又は約1.0～約1.2、又は約1.1～約1.3、又は約1.2～約1.35、又は約1.3～約1.5）のハウスナー比を有し得る。

【0142】

粒子122/128は、約0.3 g/cm³～約0.8 g/cm³（又は約0.3 g/cm³～約0.6 g/cm³、又は約0.4 g/cm³～約0.7 g/cm³、又は約0.5 g/cm³～約0.6 g/cm³、又は約0.5 g/cm³～約0.8 g/cm³）の嵩密度を有し得る。

40

【0143】

処理112の温度及び剪断速度、並びに成分102、104、及び106の組成及び相対濃度に応じて、粒子122/128を構成する構造の異なる形状が観察されている。典型的には、粒子122/128は、実質的に球状の粒子（約0.97以上の円形度を有する）を含む。しかしながら、粒子122/128では、ディスク構造及び細長い構造を含む他の構造が観察されている。したがって、粒子122/128は、（a）0.97以上の円形度を有する実質的に球状の粒子、（b）約2～約10のアスペクト比を有するディスク構造、及び（c）10以上のアスペクト比を有する細長い構造のうちの1つ以上を含み得る。（a）、（b）、及び（c）構造のそれぞれは、（a）、（b）、及び（c）構造の外側表面上に分散された乳化安定剤、及び／又は（a）、（b）、及び（c）構造の

50

外側部分に埋め込まれた乳化安定剤を有する。(a)、(b)、及び(c)構造のうちの少なくともいくつかは凝集し得る。例えば、(c)の細長い構造は、(a)の実質的に球状の粒子の表面上に位置し得る。

【0144】

粒子122/128は、熱可塑性ポリマー102(1つ以上のPP-ポリアミド及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマーを含む)の焼結期のうち、10℃以内、好ましくは5℃以内の焼結期を有してもよい。

【0145】

3次元印刷

本明細書に記載のPP-ポリアミドを含む粒子は、3D印刷を含む様々な用途において有用であってもよい。本開示の3D印刷プロセスは、本開示のPP-ポリアミド粒子(例えば、1つ以上のPP-ポリアミド及び所望により1つ以上の他の熱可塑性ポリマーを含む粒子)を特定の形状に表面に堆積させることと、堆積されると、粒子の少なくとも一部分を加熱して、粒子の固結化を促進し、固結化体(物体)を形成することにより、固結化体は、固結化後に約1%以下の空隙率を有する、ことと、を含み得る。例えば、熱可塑性ポリマー粒子の加熱及び固結化は、選択的レーザー焼結によって加熱及び固結化が行われるように、レーザーを用いた3D印刷装置内で行われてもよい。

【0146】

本開示の熱可塑性ポリマー粒子を使用して3D印刷され得る物体の例としては、限定するものではないが、容器(例えば、食品、飲料、化粧品、パーソナルケア組成物、医薬品などの用途)、靴底、玩具、家具部品及び家庭用装飾品、プラスチックギア、ねじ、ナット、ボルト、ケーブルタイ、自動車部品、医療関係物品、プロテーゼ、整形外科用インプラント、航空宇宙/航空機関連部品、教育学習を支援する人造物の作製、手術を支援するための3D解剖学的モデル、ロボット、生物医学的装置(装具)、家電、歯科用具、電子機器、スポーツ用品などが挙げられる。

【0147】

本開示の1つ以上のPP-ポリアミドを含む粒子の他の用途としては、限定するものではないが、塗料及び粉末コーティングにおける充填剤、インクジェット材料及び電子写真トナーなどとしての使用が挙げられる。

【0148】

例示的实施形態

第1の非限定的な例示的实施形態は、顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、エポキシ(末端、ペンダント、又はそのような基の末端及びペンダントの両方を含む)を有する化合物を用いて官能化して、ペンダントエポキシを有する表面処理顔料を生成することと、ペンダントエポキシをポリアミドと反応させて、顔料-ペンダントポリアミド(PP-ポリアミド)を得ることと、を含む方法である。第1の非限定的な例示的实施形態は、要素1であって、エポキシドを有する化合物は、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、ジエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)メチルシラン及び1,3-ビス(3-ドジシリルオキシプロピル)テトラメチルシロキサン、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素1と、要素2であって、金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 、酸化ジルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される1つ以上を含む、要素2と、要素3であって、顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 $CaSO_4$ 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される1つ以上を含む、要素3と、要素4であって、ポリアミドは、ポリカ

プロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10、10、ナイロン10、12、ナイロン10、14、ナイロン10、18、ナイロン6、18、ナイロン6、12、ナイロン6、14、ナイロン12、12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素4と、要素5であって、ペンダントエポキシのポリアミドとの反応は、約70℃～約200℃で行われる、要素5と、要素6であって、ポリアミドに対する顔料の重量比は、約1：10～約1：1000である、要素6と、を更に含む。組み合わせの例としては、限定するものではないが、要素2～6のうちの1つ以上と組み合わせた要素1、要素3～6のうちの1つ以上と組み合わせた要素2、要素4～6のうちの1つ以上と組み合わせた要素3、及び要素4～6のうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。

【0149】

第2の非限定的な例示的实施形態は、（所望により要素1～6のうちの1つ以上を含む）第1の非限定的な例示的实施形態の方法に従って製造されたPP-ポリアミドである。

【0150】

第3の非限定的な例示的实施形態は、顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、カルボン酸（末端、ペンダント、又はそのような基の末端及びペンダントの両方を含む）表面処理を有するシリカ粒子を用いて官能化して、ペンダントカルボン酸を有する表面処理顔料を生成することと、ペンダントカルボン酸をペンダント酸クロリドに変換することと、ペンダント酸クロリドをポリアミドと反応させて、顔料-ペンダントポリアミド（PP-ポリアミド）を得ることと、を含む。第3の非限定的な例示的实施形態は、要素7であって、金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 、酸化ジルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される1つ以上を含む、要素7、要素8であって、顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 $CaSO_4$ 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される1つ以上を含む、要素8、要素9であって、カルボン酸表面処理を有するシリカ粒子は、3-アミノプロピル（3-オキシブタン）酸官能化シリカ、3-プロピルスルホン酸官能化シリカゲル、プロピルカルボン酸官能化シリカ、トリアミン四酢酸官能化シリカゲル、プロピオニルクロリド官能化シリカゲル、3-カルボキシプロピル官能化シリカゲル、アミノメチルホスホン酸（AMPA）官能化シリカゲル、及び1、4、7、10-テトラアザシクロドデカン-1、4、7、10-四酢酸（DOTA）官能化シリカゲルからなる群から選択される1つ以上を含む、要素9、要素10であって、ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10、10、ナイロン10、12、ナイロン10、14、ナイロン10、18、ナイロン6、18、ナイロン6、12、ナイロン6、14、ナイロン12、12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素10、要素11であって、ペンダント酸クロリドのポリアミドとの反応は、ペンダント酸クロリドによる官能性を有する顔料粒子をポリアミドと15分～約1時間、約125℃～約250℃で熔融混合することを含む、要素11、及び、要素12であって、ポリアミドに対する顔料の重量比は、約1：10～約1：1000である、要素12、のうちの1つ以上を更に含むことができる。組み合わせの例としては、限定するものではないが、要素8～12のうちの1つ以上と組み合わせた要素7、要素9～12のうちの1つ以上と組み合わせた要素8、要素10～12のうちの1つ以上と組み合わせた要素9、及び要素10～12のうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0151】

第4の非限定的な例示的实施形態は、(所望により要素7～12のうちの1つ以上を含む)第3の非限定的な例示的实施形態の方法に従って製造されたPP-ポリアミドである。

【0152】

第5の非限定的な例示的实施形態は、ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペダントを有するポリアミドを含む組成物であり、顔料は、顔料粒子の表面上に金属酸化物粒子を含む。第3の非限定的な例示的实施形態は、要素13であって、ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ(ヘキサメチレンスクシンアミド)、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバカアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10, 10、ナイロン10, 12、ナイロン10, 14、ナイロン10, 18、ナイロン6, 18、ナイロン6, 12、ナイロン6, 14、ナイロン12, 12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素13、要素14であって、ポリアミドに対する顔料の重量比は、約1:10～約1:1000である、要素14、要素15であって、顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、SiO₂フレーク、Al₂O₃フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、CaSO₄、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される1つ以上である、要素15、のうちの1つ以上を更に含んでもよい。

【0153】

第6の非限定的な例示的实施形態は、第1又は第3の非限定的な例示的实施形態によって製造され得る、(所望により要素13～15のうちの1つ以上を含む)第5の非限定的な例示的实施形態の組成物の組成物を含む物体である。

【0154】

第7の非限定的な例示的实施形態は、特定の形状に表面に粒子を堆積させることであって、堆積されると、粒子は、(所望により要素13～15のうちの1つ以上を含む)第5の非限定的な例示的实施形態の組成物を含む、ことと、粒子の少なくとも一部を加熱して、粒子の固結化を促進し、固結化体を形成することと、を含む、方法である。更に、第7の非限定的な例示的实施形態の粒子は、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエテン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ビニルポリマー、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロックを含むコポリマー、グラフト化又は非グラフト化熱可塑性ポリオレフィン、官能化又は非官能化エチレン/ビニルモノマーポリマー、官能化又は非官能化エチレン/アルキル(メタ)アクリレート、官能化又は非官能化(メタ)アクリル酸ポリマー、官能化又は非官能化エチレン/ビニルモノマー/アルキル(メタ)アクリレートターポリマー、エチレン/ビニルモノマー/カルボニルターポリマー、エチレン/アルキル(メタ)アクリレート/カルボニルターポリマー、メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン型コア-シェルポリマー、ポリスチレン-ブロック-ポリブタジエン-ブロック-ポリ(メチルメタクリレート)ブロックターポリマー、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン系ブロックコポリマー、ポリアクリロニトリル、シリコーン、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される熱可塑性ポリマーを更に含んでもよい。

【0155】

第8の非限定的な例示的实施形態は、ポリアミドであって、ポリアミドは、ポリアミド

(PP-ポリアミド)の骨格鎖からの顔料ペダントを有する、ポリアミドと、PP-ポリアミドと不混和性であるキャリア流体と、所望により乳化安定剤と、を含む混合物を、PP-ポリアミドの融点又は軟化温度を超える温度及びキャリア流体中にPP-ポリアミドを分散させるのに十分に高い剪断速度で混合することと、PP-ポリアミドの融点又は軟化温度未満まで混合物を冷却して固化粒子を形成することであって、固化粒子は、PP-ポリアミドと、存在する場合、固化粒子の外側表面に会合した乳化安定剤と、を含む、ことと、を含む方法である。

【0156】

第9の非限定的な例示的实施形態は、ポリアミドを含む固化粒子であって、ポリアミドは、ポリアミド(PP-ポリアミド)の骨格鎖からの顔料ペダントを有し、約0.90～約1.0の円形度を有する、固化粒子を含む組成物である。

【0157】

第8及び第9の例示的实施形態は、要素16であって、乳化安定剤は、混合物中に含まれ(又は固化粒子が乳化安定剤を更に含む)、乳化安定剤は、固化粒子の外側表面に会合している、要素16、要素17であって、要素16であり、固化粒子の少なくとも一部は、空隙/ポリマー界面で乳化安定剤を含む空隙を有する、要素17、要素18であって、要素17であり、空隙は、キャリア流体を含む、要素18、要素19であって、要素17であり、乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、ナノ粒子は、空隙/ポリマー界面に埋め込まれている、要素19、要素20であって、要素16であり、固化粒子は、固化粒子の表面上に細長い構造体を更に含み、細長い構造体は、細長い構造体の外側表面に会合した乳化安定剤を有するPP-ポリアミドを含む、要素20、要素21であって、要素16であり、乳化安定剤は、固化粒子の表面の5%未満を被覆するコーティングを形成する、要素21、要素22であって、要素16であり、乳化安定剤は、固化粒子の表面の少なくとも5%を被覆するコーティングを形成する、要素22、要素23であって、要素16であり、乳化安定剤は、固化粒子の表面の少なくとも25%を被覆するコーティングを形成する、要素23、要素24であって、要素16であり、乳化安定剤は、固化粒子の表面の少なくとも50%を被覆するコーティングを形成する、要素24、要素25であって、要素16であり、乳化安定剤は、PP-ポリアミドの0.05重量%～5重量%で混合物(又は固化粒子)中に存在する、要素25、要素26であって、要素16であり、乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、ナノ粒子は、1nm～500nmの平均直径を有する、要素26、要素27であって、要素16であり、乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、ナノ粒子は、酸化物ナノ粒子を含む、要素27、要素28であって、要素16であり、乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、ナノ粒子は、カーボンブラックを含む、要素28、要素29であって、要素16であり、乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、ナノ粒子は、ポリマーナノ粒子を含む、要素29、要素30であって、混合物は、PP-ポリアミドではない熱可塑性ポリマーを更に含む(又は、固化粒子は、PP-ポリアミドではない熱可塑性ポリマーを更に含む)、要素30、要素31であって、混合物は、PP-ポリアミドのポリアミドを更に含むが、PP-ポリアミドからの顔料ペダントを有さない(又は固化粒子は、PP-ポリアミドのポリアミドを更に含むが、PP-ポリアミドからの顔料ペダントを有さない)、要素31、要素32であって、顔料は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、SiO₂フレーク、Al₂O₃フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、CaSO₄、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、ホログラフィック顔料、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素32、要素33であって、ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ(ヘキサメチレンスクシンアミド)、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10, 10、ナイロン10, 12、ナイロン10, 14、ナイロン10, 18、ナイロン6, 18、ナイロン6, 12、ナイロン6, 14、ナイロン12, 12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素33、要素34

10

20

30

40

50

であって、ポリアミドに対する顔料の重量比は、約1：10～約1：1000である、要素34、要素35であって、固化粒子は、約0.1 μm ～約125 μm のD10、約0.5 μm ～約200 μm のD50、及び約3 μm ～約300 μm のD90を有し、D10<D50<D90である、要素35、要素36であって、固化粒子は、約0.2～約10の直径スパンを有する、要素36、要素37であって、固化粒子は、約5 μm ～約30 μm のD10、約30 μm ～約70 μm のD50、及び約70 μm ～約120 μm のD90を有し、D10<D50<D90である、要素37、要素38であって、要素37であり、固化粒子は、約1.0～約2.5の直径スパンを有する、要素38、要素39であって、固化粒子は、約25 μm ～約60 μm のD10、約60 μm ～約110 μm のD50、及び約110 μm ～約175 μm のD90を有し、D10<D50<D90である、要素39、要素40であって、要素39であり、固化粒子は、約0.6～約1.5の直径スパンを有する、要素40、要素41であって、固化粒子は、約75 μm ～約125 μm のD10、約100 μm ～約200 μm のD50、及び約125 μm ～約300 μm のD90を有し、D10<D50<D90である、要素41、要素42であって、要素41であり、固化粒子は、約0.2～約1.2の直径スパンを有する、要素42、要素43であって、固化粒子は、約0.90～約1.0の円形度を有する、要素43、及び、要素44であって、固化粒子は、約1.0～約1.5のハウスナー比を有する、要素44、のうちの1つ以上を含んでもよい。組み合わせの例としては、限定するものではないが、要素17～19のうちの1つ以上と組み合わせた要素16、要素20～24うちの1つと組み合わせ、所望により、要素17～19のうちの1つ以上と更に組み合わせた要素16、（所望により要素20～24のうちの1つと組み合わせ、かつ／又は所望により要素17～19のうちの1つ以上と組み合わせ、）要素25～29のうちの1つ以上と組み合わせた要素16、（所望により要素17～29のうちの1つ以上と組み合わせ、）要素30～44のうちの1つ以上と組み合わせた要素16、要素30～34のうちの2つ以上の組み合わせ、要素35～44のうちの1つ以上と組み合わせた要素30～34のうちの1つ以上、並びに、要素35～42のうちの1つ以上と組み合わせた要素43及び／又は要素44が挙げられる。

【0158】

更に、第8の非限定的な例示的实施形態は、要素45であって、PP-ポリアミドは、混合物の5重量%～60重量%で混合物中に存在する、要素45、要素46であって、キャリア流体は、シリコンオイル、フッ素化シリコンオイル、ペルフルオロシリコンオイル、ポリエチレングリコール、パラフィン、液体石油ゼリー、ミンクオイル、タートルオイル、大豆油、ペルヒドロスクアレン、スイートアーモンド油、カロフィラム油、パーム油、パールリーム油、グレープシード油、ゴマ油、トウモロコシ油、菜種油、ヒマワリ油、綿実油、杏油、ヒマシ油、アボカド油、ホホバ油、オリーブ油、穀物胚芽油、ラノリン酸のエステル、オレイン酸のエステル、ラウリン酸のエステル、ステアリン酸のエステル、脂肪酸エステル、高級脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪酸で修飾されたポリシロキサン、脂肪族アルコールで修飾されたポリシロキサン、ポリオキシアルキレンで修飾されたポリシロキサン、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素46、要素47であって、シリコンオイルは、ポリジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、アルキル変性メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性メチルフェニルポリシロキサン、フッ素変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性メチルフェニルポリシロキサン、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、要素47、要素48であって、キャリア流体は、25℃で1000cSt～150,000cStの粘度を有する、要素48、並びに、要素49であって、キャリア流体は、0.6g/cm³～1.5g/cm³の密度を有する、要素49、のうちの1つ以上を更に含んでもよい。組み合わせの例としては、限定するものではないが、要素45～49のうちの1つ以上と組み合わせた要素16～44の1つ以上、及び要素45～49のうちの2つ以上が挙げられる。

【0159】

節

第1節．顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、エポキシ（末端、ペンダント、又はそのような基の末端及びペンダントの両方を含む）を有する化合物を用いて官能化して、ペンダントエポキシを有する表面処理顔料を生成することと、前記ペンダントエポキシをポリアミドと反応させて顔料－ペンダントポリアミド（PP－ポリアミド）を得ることと、を含む、方法。

【0160】

第2節．前記エポキシドを有する前記化合物は、（3－グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、（3－グリシドキシプロピル）トリエトキシシラン、ジエトキシ（3－グリシジルオキシプロピル）メチルシラン及び1，3－ビス（3－ドリシジルオキシプロピル）テトラメチルシロキサン、2－（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、5，6－エポキシヘキシルトリエトキシシラン、並びにこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第1節に記載の方法。

【0161】

第3節．前記金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 、酸化ジルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される1つ以上を含む、第1節に記載の方法。

【0162】

第4節．前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 CaSO_4 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される1つ以上を含む、第1節に記載の方法。

【0163】

第5節．前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10，10、ナイロン10，12、ナイロン10，14、ナイロン10，18、ナイロン6，18、ナイロン6，12、ナイロン6，14、ナイロン12，12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第1節に記載の方法。

【0164】

第6節．前記ペンダントエポキシとポリアミドとの反応は、約70℃～約200℃で行われる、第1節に記載の方法。

【0165】

第7節．前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約1：10～約1：1000である、第1節に記載の方法。

【0166】

第8節．顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、カルボン酸（末端、ペンダント、又はそのような基の末端及びペンダントの両方を含む）表面処理を有するシリカ粒子を用いて官能化して、ペンダントカルボン酸を有する表面処理顔料を生成することと、ペンダントカルボン酸をペンダント酸クロリドに変換することと、ペンダント酸クロリドをポリアミドと反応させて顔料－ペンダントポリアミド（PP－ポリアミド）を得ることと、を含む。

【0167】

第9節．前記金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 、酸化ジ

10

20

30

40

50

ルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される１つ以上を含む、第８節に記載の方法。

【０１６８】

第１０節．前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 CaSO_4 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される１つ以上を含む、第８節に記載の方法。

【０１６９】

第１１節．前記カルボン酸表面処理を有する前記シリカ粒子は、３－アミノプロピルー（３－オキソブタン）酸官能化シリカ、３－プロピルスルホン酸官能化シリカゲル、プロピルカルボン酸官能化シリカ、トリアミン四酢酸官能化シリカゲル、プロピオニルクロリド官能化シリカゲル、３－カルボキシプロピル官能化シリカゲル、アミノメチルホスホン酸（ＡＭＰＡ）官能化シリカゲル、及び１，４，７，１０－テトラアザシクロドデカン－１，４，７，１０－四酢酸（ＤＯＴＡ）官能化シリカゲルからなる群から選択される１つ以上を含む、第８節に記載の方法。

【０１７０】

第１２節．前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン１０，１０、ナイロン１０，１２、ナイロン１０，１４、ナイロン１０，１８、ナイロン６，１８、ナイロン６，１２、ナイロン６，１４、ナイロン１２，１２、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第８節に記載の方法。

【０１７１】

第１３節．前記ペンダント酸クロリドの前記ポリアミドとの前記反応は、前記ペンダント酸クロリドによる官能性を有する前記顔料粒子を、前記ポリアミドと１５分～約１時間、約１２５℃～約２５０℃で溶融混合することを含む、第８節に記載の方法。

【０１７２】

第１４節．前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約１：１０～約１：１０００である、第８節に記載の方法。

【０１７３】

第１５節．ポリアミドを含む組成物であって、前記ポリアミドは、前記ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有するポリアミドであり、前記顔料は、顔料粒子の表面上に金属酸化物粒子を含む、組成物。

【０１７４】

第１６節．前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン１０，１０、ナイロン１０，１２、ナイロン１０，１４、ナイロン１０，１８、ナイロン６，１８、ナイロン６，１２、ナイロン６，１４、ナイロン１２，１２、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第１５節に記載の組成物。

【０１７５】

第１７節．前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約１：１０～約１：１０００である、第１５節に記載の組成物。

【０１７６】

第１８節．前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 CaSO_4 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料

10

20

30

40

50

、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される１つ以上を含む、第１５節に記載の組成物。

【０１７７】

第１９節．第１５節に記載の組成物を含む物品。

【０１７８】

第２０節．特定の形状に表面に粒子を堆積させることであって、堆積されると、前記粒子は、請求項１５～１８のうちの一項に記載の前記ポリアミドを含む、ことと、前記粒子の少なくとも一部を加熱して、前記粒子の固結化を促進し、固結化体を形成することと、を含む、方法。

【０１７９】

第２１節．前記粒子は、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ビニルポリマー、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロックを含むコポリマー、グラフト化又は非グラフト化熱可塑性ポリオレフィン、官能化又は非官能化エチレン／ビニルモノマーポリマー、官能化又は非官能化エチレン／アルキル（メタ）アクリレート、官能化又は非官能化（メタ）アクリル酸ポリマー、官能化又は非官能化エチレン／ビニルモノマー／アルキル（メタ）アクリレートターポリマー、エチレン／ビニルモノマー／カルボニルターポリマー、エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／カルボニルターポリマー、メチルメタクリレートブタジエンスチレン型コアシェルポリマー、ポリスチレン－block－ポリブタジエン－block－ポリ（メチルメタクリレート）ブロックターポリマー、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリ（エチレン／酢酸ビニル）、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン系ブロックコポリマー、ポリアクリロニトリル、シリコーン、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される熱可塑性ポリマーを更に含む、第２０節に記載の方法。

【０１８０】

第２２節．ポリアミドであって、前記ポリアミドは、前記ポリアミド（ＰＰ－ポリアミド）の骨格鎖からの顔料ペダントを有するポリアミドである、ポリアミドと、前記ＰＰ－ポリアミドと不混和性であるキャリア流体と、所望により乳化安定剤と、を含む混合物を、前記ＰＰ－ポリアミドの融点又は軟化温度を超える温度及び前記キャリア流体中に前記ＰＰ－ポリアミドを分散させるのに十分に高い剪断速度で混合することと、前記ＰＰ－ポリアミドの前記融点又は前記軟化温度未満まで前記混合物を冷却して固化粒子を形成することであって、前記固化粒子は、前記ＰＰ－ポリアミドと、存在する場合、前記固化粒子の外側表面に会合した前記乳化安定剤と、を含む、ことと、を含む、方法。

【０１８１】

第２３節．前記乳化安定剤は、前記混合物中に含まれ、前記乳化安定剤は、前記固化粒子の外側表面に会合している、第２２節に記載の方法。

【０１８２】

第２４節．前記乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は、前記固化粒子の前記外側表面に埋め込まれている、第２３節に記載の方法。

【０１８３】

第２５節．前記混合物は、前記ＰＰ－ポリアミドではない熱可塑性ポリマーを更に含む、第２２節に記載の方法。

【０１８４】

第２６節．前記混合物は、前記ＰＰ－ポリアミドの前記ポリアミドを更に含むが、前記

PP-ポリアミドからの顔料ペンドントを有さない、第22節に記載の方法。

【0185】

第27節．前記顔料は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 CaSO_4 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、ホログラフィック顔料、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第22節に記載の方法。

【0186】

第28節．前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10, 10、ナイロン10, 12、ナイロン10, 14、ナイロン10, 18、ナイロン6, 18、ナイロン6, 12、ナイロン6, 14、ナイロン12, 12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第22節に記載の方法。

【0187】

第29節．前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約1:10～約1:1000である、第22節に記載の方法。

【0188】

第30節．前記固化粒子の少なくとも一部は、空隙／ポリマー界面において前記乳化安定剤を含む空隙を有する、第22節に記載の方法。

【0189】

第31節．前記乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は、前記空隙／ポリマー界面に埋め込まれている、第30節に記載の方法。

【0190】

第32節．前記空隙は、前記キャリア流体を含む、第30節に記載の方法。

【0191】

第33節．前記固化粒子は、前記固化粒子の前記表面上に細長い構造体を更に含み、前記細長い構造体は、前記細長い構造体の外側表面に会合した前記乳化安定剤を有する前記PP-ポリアミドを含む、第22節に記載の方法。

【0192】

第34節．前記乳化安定剤が含まれており、前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の5%未満を被覆するコーティングを形成する、第22節に記載の方法。

【0193】

第35節．前記乳化安定剤が含まれており、前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の少なくとも5%を被覆するコーティングを形成する、第22節に記載の方法。

【0194】

第36節．前記乳化安定剤が含まれており、前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の少なくとも25%を被覆するコーティングを形成する、第22節に記載の方法。

【0195】

第37節．前記乳化安定剤が含まれており、前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の少なくとも50%を被覆するコーティングを形成する、第22節に記載の方法。

【0196】

第38節．前記PP-ポリアミドは、前記混合物の5重量%～60重量%で前記混合物中に存在する、第22節に記載の方法。

【0197】

第39節．前記乳化安定剤が含まれており、前記乳化安定剤は、前記PP-ポリアミドの0.05重量%～5重量%で前記混合物中に存在する、第22節に記載の方法。

【0198】

第40節．前記乳化安定剤が含まれており、前記乳化安定剤は、前記ナノ粒子を含み、

10

20

30

40

50

前記ナノ粒子は、1 nm～500 nmの平均直径を有する、第22節に記載の方法。

【0199】

第41節．前記キャリア流体は、シリコンオイル、フッ素化シリコンオイル、ペル
フッ素化シリコンオイル、ポリエチレングリコール、パラフィン、液体石油ゼリー、ミ
ンクオイル、タートルオイル、大豆油、ペルヒドロスクアレン、スイートアーモンド油、
カロフィラム油、パーム油、パールリーム油、グレープシード油、ゴマ油、トウモロコシ
油、菜種油、ヒマワリ油、綿実油、杏油、ヒマシ油、アボカド油、ホホバ油、オリーブ油
、穀物胚芽油、ラノリン酸のエステル、オレイン酸のエステル、ラウリン酸のエステル、
ステアリン酸のエステル、脂肪酸エステル、高級脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪酸で修
飾されたポリシロキサン、脂肪族アルコールで修饰されたポリシロキサン、ポリオキシア
ルキレンで修饰されたポリシロキサン、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選
択される、第22節に記載の方法。

10

【0200】

第42節．前記シリコンオイルは、ポリジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシ
ロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、アルキル変性メチルフェニルポリシ
ロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性メチルフェニルポリシロキサン
、フッ素変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性メチルフェニルポリシロキサン、ポリ
エーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性メチルフェニルポリシロキサン
、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、第41節に記載の方法。

【0201】

第43節．前記キャリア流体は、25℃で1000 cSt～150,000 cStの粘
度を有する、第22節に記載の方法。

20

【0202】

第44節．前記キャリア流体は、0.6 g/cm³～1.5 g/cm³の密度を有する
、第22節に記載の方法。

【0203】

第45節．混合することは、押し出し機内で行われる、第22節に記載の方法。

【0204】

第46節．混合することは、攪拌反応器内で行われる、第22節に記載の方法。

【0205】

第47節．前記混合物は、界面活性剤を更に含む、第22節に記載の方法。

30

【0206】

第48節．前記固化粒子は、約0.1 μm～約125 μmのD10、約0.5 μm～約
200 μmのD50、及び約3 μm～約300 μmのD90を有し、D10<D50<D
90である、第22節に記載の方法。

【0207】

第49節．前記固化粒子は、約0.2～約10の直径スパンを有する、第22節に記載
の方法。

【0208】

第50節．前記固化粒子は、約5 μm～約30 μmのD10、約30 μm～約70 μm
のD50、及び約70 μm～約120 μmのD90を有し、D10<D50<D90であ
る、第22節に記載の方法。

40

【0209】

第51節．前記固化粒子は、約1.0～約2.5の直径スパンを有する、第50節に記
載の方法。

【0210】

第52節．前記固化粒子は、約25 μm～約60 μmのD10、約60 μm～約110
μmのD50、及び約110 μm～約175 μmのD90を有し、D10<D50<D9
0である、第22節に記載の方法。

【0211】

50

第 5 3 節．前記固化粒子は、約 0.6 ～約 1.5 の直径スパンを有する、第 5 2 節に記載の方法。

【0212】

第 5 4 節．前記固化粒子は、約 75 μm ～約 125 μm の D10、約 100 μm ～約 200 μm の D50、及び約 125 μm ～約 300 μm の D90 を有し、 $D10 < D50 < D90$ である、第 2 2 節に記載の方法。

【0213】

第 5 5 節．前記固化粒子は、約 0.2 ～約 1.2 の直径スパンを有する、第 5 4 節に記載の方法。

【0214】

第 5 6 節．前記固化粒子は、約 0.90 ～約 1.0 の円形度を有する、第 2 2 節に記載の方法。

【0215】

第 5 7 節．前記固化粒子は、約 1.0 ～約 1.5 のハウスナー比を有する、第 2 2 節に記載の方法。

【0216】

第 5 8 節．前記乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は、酸化物ナノ粒子を含む、第 2 2 節に記載の方法。

【0217】

第 5 9 節．前記乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は、カーボンブラックを含む、第 2 2 節に記載の方法。

【0218】

第 6 0 節．前記乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は、ポリマーナノ粒子を含む、第 2 2 節に記載の方法。

【0219】

第 6 1 節．ポリアミドであって、前記ポリアミドは、前記ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有する、ポリアミド（PP-ポリアミド）を含み、約 0.90 ～約 1.0 の円形度を有する、粒子を含む、組成物。

【0220】

第 6 2 節．前記粒子は、前記 PP-ポリアミドではない熱可塑性ポリマーを更に含む、第 6 1 節に記載の組成物。

【0221】

第 6 3 節．前記粒子は、前記 PP-ポリアミドの前記ポリアミドを更に含むが、前記 PP-ポリアミドからの顔料ペンダントを有さない、第 6 1 節に記載の組成物。

【0222】

第 6 4 節．前記粒子は、前記粒子の外側表面に会合した乳化安定剤を更に含む、第 6 1 節に記載の組成物。

【0223】

第 6 5 節．前記粒子の少なくとも一部は、空隙／ポリマー界面において前記乳化安定剤を含む空隙を有する、第 6 1 節に記載の組成物。

【0224】

第 6 6 節．前記乳化安定剤は、ナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は、前記空隙／ポリマー界面に埋め込まれている、第 6 5 節に記載の組成物。

【0225】

第 6 7 節．前記空隙は、前記キャリア流体を含む、第 6 5 節に記載の組成物。

【0226】

第 6 8 節．前記粒子は、前記粒子の表面上に細長い構造体を更に含む、前記細長い構造体は、前記細長い構造体の外側表面に会合した前記乳化安定剤を有する前記 PP-ポリアミドを含む、第 6 1 節に記載の組成物。

【0227】

10

20

30

40

50

第 6 9 節．前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の 5 % 未満を被覆するコーティングを形成する、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 2 8 】

第 7 0 節．前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の少なくとも 5 % を被覆するコーティングを形成する、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 2 9 】

第 7 1 節．前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の少なくとも 2 5 % を被覆するコーティングを形成する、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 3 0 】

第 7 2 節．前記乳化安定剤は、前記固化粒子の前記表面の少なくとも 5 0 % を被覆するコーティングを形成する、第 6 1 節に記載の組成物。

10

【 0 2 3 1 】

第 7 3 節．前記乳化安定剤は、1 nm ～ 5 0 0 nm の平均直径を有するナノ粒子を含む、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 3 2 】

第 7 4 節．前記固化粒子は、約 0 . 5 μ m ～ 約 1 2 5 μ m の D 1 0 、約 1 μ m ～ 約 2 0 0 μ m の D 5 0 、及び約 7 0 μ m ～ 約 3 0 0 μ m の D 9 0 を有し、 $D 1 0 < D 5 0 < D 9 0$ である、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 3 3 】

第 7 5 節．前記固化粒子は、約 0 . 2 ～ 約 1 0 の直径スパンを有する、第 6 1 節に記載の組成物。

20

【 0 2 3 4 】

第 7 6 節．前記固化粒子は、約 5 μ m ～ 約 3 0 μ m の D 1 0 、約 3 0 μ m ～ 約 7 0 μ m の D 5 0 、及び約 7 0 μ m ～ 約 1 2 0 μ m の D 9 0 を有し、 $D 1 0 < D 5 0 < D 9 0$ である、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 3 5 】

第 7 7 節．前記固化粒子は、約 1 . 0 ～ 約 2 . 5 の直径スパンを有する、第 7 6 節に記載の組成物。

【 0 2 3 6 】

第 7 8 節．前記固化粒子は、約 2 5 μ m ～ 約 6 0 μ m の D 1 0 、約 6 0 μ m ～ 約 1 1 0 μ m の D 5 0 、及び約 1 1 0 μ m ～ 約 1 7 5 μ m の D 9 0 を有し、 $D 1 0 < D 5 0 < D 9 0$ である、第 6 1 節に記載の組成物。

30

【 0 2 3 7 】

第 7 9 節．前記固化粒子は、約 0 . 6 ～ 約 1 . 5 の直径スパンを有する、第 7 8 節に記載の組成物。

【 0 2 3 8 】

第 8 0 節．前記固化粒子は、約 7 5 μ m ～ 約 1 2 5 μ m の D 1 0 、約 1 0 0 μ m ～ 約 2 0 0 μ m の D 5 0 、及び約 1 2 5 μ m ～ 約 3 0 0 μ m の D 9 0 を有し、 $D 1 0 < D 5 0 < D 9 0$ である、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 3 9 】

40

第 8 1 節．前記固化粒子は、約 0 . 2 ～ 約 1 . 2 の直径スパンを有する、第 8 0 節に記載の組成物。

【 0 2 4 0 】

第 8 2 節．前記固化粒子は、約 1 . 0 ～ 約 1 . 5 のハウスナー比を有する、第 6 1 節に記載の組成物。

【 0 2 4 1 】

第 8 3 節．第 6 1 節に記載の前記組成物を、所望により他の熱可塑性ポリマー粒子と組み合わせる特定の形状に表面に堆積させることと、堆積されると、前記粒子の少なくとも一部を加熱して、前記粒子の固結化を促進し、固結化体を形成することと、を含む方法。

【 0 2 4 2 】

50

別途記載のない限り、本明細書及び関連する特許請求の範囲で使用される成分、分子量などの特性、反応条件などの量を表す全ての数は、全ての場合において、用語「約」によって修飾されているものとして理解されるべきである。したがって、それとは反対の指示がない限り、以下の明細書及び添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、本発明の具現化によって得られると考えられる所望の特性に応じて変化してもよい近似値である。少なくとも、請求項の範囲への均等論の適用を制限しようとするものではなく、それぞれの数値パラメータは、報告された有効数字の数に照らして、通常の下捨五入法を適用することによって解釈されるべきである。

【0243】

1つ以上の発明要素を組み込む1つ以上の例示的な具現化が本明細書に提示される。明確にするために、物理的実装の全ての特徴は、本出願に記載又は表示されていない。本発明の1つ以上の要素を組み込んだ物理的実施形態の開発において、実装及び時により変化する、システム関連、ビジネス関連、政府関連、及び他の制約によるコンプライアンスなどの開発者の目標を達成するために、数多くの実装固有の決定がなされなければならないことが理解される。開発者の努力には時間がかかる場合があるが、それにもかかわらず、そのような努力は、当業者にとって日常的な作業であり、本開示の利益を得るものとなるであろう。

【0244】

組成物及び方法は、様々な構成成分又は工程を「含む」という用語で本明細書に記載されているが、組成物及び方法はまた、様々な構成成分及び工程「から本質的になる」又は「からなる」可能性がある。

【0245】

本発明の実施形態のより良好な理解を促進するために、好ましい又は代表的な実施形態の以下の実施例が与えられる。以下の実施例は、本発明の範囲を制限するか、又は定義するために読まれるべきではない。

【実施例】

【0246】

理論的实施例1：(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシランと反応させ、溶液中でポリアミド樹脂により架橋された、IRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl 顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水に懸濁した100gのIRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl 顔料（E. Merck KGaA, Darmstadtから入手可能）を添加し、激しく攪拌しながら40℃に加熱する。2.5%塩酸を用いて懸濁液をpH 3.3に調整し、温度を75℃に上昇させる。

【0247】

続いて、3.0gの(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン（Millipore Sigmaから入手可能）を10分間かけて添加し、2.5%塩酸溶液を用いてpHを一定に保つ。添加が終了してから、攪拌を75℃で2時間継続すると、その間にシランが加水分解して、その結果生じるシラノールが無機顔料表面に会合する。

【0248】

続いて、反応温度を75℃に維持しながら、2.5%水酸化ナトリウム溶液を1時間かけて非常にゆっくりと使用して反応系をpH 8.0に調整し、その時間内に縮合反応が起こり、結果として生じるシロキサン結合は、後続の官能化のために未反応エポキシ末端基を残したまま、顔料表面に結合する。攪拌を75℃で更に1時間継続して反応を完了させると、pHは、7.0に低下する。生成物を真空濾過を用いて濾別し、脱イオン水で洗浄し、140℃で約16時間乾燥させる。

【0249】

続いて、ナイロン6，6などの100gのポリアミド樹脂を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に激しく攪拌しながら溶解させる。この混合物に、10gのエポキシド官

10

20

30

40

50

能化IRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料を上方から添加し、連続攪拌している反応混合物を150℃まで2時間上昇させて、ポリアミド樹脂のアミノ官能基と、IRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料の表面をコーティングしているペンダントグリシジルオキシプロピル（エポキシド）基との硬化反応を促進する。ポリアミド樹脂が硬化し、懸濁したIRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料をコーティングした後、真空濾過を用いて粒子を濾過することによって溶媒を除去し、材料を真空オーブン内で24時間、十分に乾燥させる。次いで、この混合物の一部を、PDMSとのHaake反応において非顔料ペンダントポリアミドと混合して、粒子を形成する。

【0250】

顔料表面上にポリアミド樹脂によって架橋された2.5gのIRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料ーペンダント及び27.5gのナイロン6,6を用いて、300mLの混合容器を取り付けたHaakeミキサー内でのホットメルト乳化により、比粘度が60,000の150gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と熔融混合する。ミキサーを230℃に加熱し、200rpmで20分間混合する。次いで、混合物をHaakeから冷面上に排出して、迅速な急冷冷却をもたらす。次いで、結果として得られる混合物を90mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PPーポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。PPーポリアミド粒子を1000mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、PPーポリアミド粒子を、ドラフト内のアルミニウムパン内で一晩空気乾燥させる。所望により、乾燥したPPーポリアミド粒子は、150μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PPーポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZE R（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約0.85のスパンを有して約50μmであると予測される。

【0251】

理論的实施例2：（3ーグリシジルオキシプロピル）トリメトキシシランと反応させた、ポリアミド樹脂とその場合架橋する、BLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水に懸濁した100gのBLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold顔料、製品コードN-2002 S（Creation of Quality Value Company Ltd.から入手可能）を添加し、激しく攪拌しながら40℃に加熱する。2.5%塩酸を用いて懸濁液をpH3.3に調整し、温度を75℃に上昇させる。

【0252】

続いて、3.0gの（3ーグリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン（Millipore Sigmaから入手可能）を10分間かけて添加し、2.5%塩酸溶液を用いてpHを一定に保つ。添加が終了してから、攪拌を75℃で2時間継続すると、その間にシランが加水分解して、その結果生じるシラノールが無機顔料表面に会合する。

【0253】

続いて、反応温度を75℃に維持しながら、2.5%水酸化ナトリウム溶液を1時間かけて非常にゆっくりと使用して反応系をpH8.0に調整し、その時間内に縮合反応が起こり、結果として生じるシロキサン結合は、後続の官能化のために未反応エポキシ末端基を残したまま、顔料表面に結合する。攪拌を75℃で更に1時間継続して反応を完了させると、pHは、7.0に低下する。生成物を真空濾過を用いて濾別し、脱イオン水で洗浄し、140℃で約16時間乾燥させる。

【0254】

続いて、ナイロン6,6などの50gのポリアミド樹脂を、熔融混合された10gの上記エポキシド表面官能化雲母顔料Blondiee（登録商標）Metallic Su

10

20

30

40

50

per GoldとHaakeミキサー中で150℃～200℃で20～30分間熔融混合して、ポリアミド樹脂のアミノ基とのエポキシドの架橋反応を促進する。結果として生じる顔料ーペンダントポリアミド樹脂濃縮物を、Haakeミキサーから排出し、冷却し、着色ポリアミドのマイクロメートルサイズ粒子へのその後の組み込みのために、微粉末にすりつぶす。

【0255】

1.5gのBLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold顔料ーペンダント架橋した顔料表面上のポリアミド樹脂及び28.5gのナイロン6,6を用いて、300mLの混合容器を取り付けたHaakeミキサー内でのホットメルト乳化により、比粘度が30,000の150gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と熔融混合する。ミキサーを230℃に加熱し、200rpmで20分間混合する。

10

【0256】

次いで、混合物をHaakeから冷面上に排出して、迅速な急冷冷却をもたらす。次いで、結果として得られる混合物を90mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PPーポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を1000mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を、ドラフト内のアルミニウムパン内で一晚空気乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PPーポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約1.20の

20

【0257】

理論的实施例3：（3ーグリシジルオキシプロピル）トリメトキシシランと反応させ、溶液中でポリアミド樹脂により架橋された、REFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水に懸濁した100gのREFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E顔料（Creation of Quality Value Company Ltd. から入手可能）を添加し、激しく攪拌しながら40℃に加熱する。2.5%塩酸を用いて懸濁液をpH3.3に調整し、温度を75℃に上昇させる。

30

【0258】

続いて、3.0gの（3ーグリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン（Millipore Sigmaから入手可能）を10分間かけて添加し、2.5%塩酸溶液を用いてpHを一定に保つ。添加が終了してから、攪拌を75℃で2時間継続すると、その間にシランが加水分解して、その結果生じるシラノールが無機顔料表面に会合する。

【0259】

続いて、反応温度を75℃に維持しながら、2.5%水酸化ナトリウム溶液を1時間かけて非常にゆっくりと使用して反応系をpH8.0に調整し、その時間内に縮合反応が起こり、結果として生じるシロキサン結合は、後続の官能化のために未反応エポキシ末端基を残したまま、顔料表面に結合する。攪拌を75℃で更に1時間継続して反応を完了させると、pHは、7.0に低下する。生成物を真空濾過を用いて濾別し、脱イオン水で洗浄し、140℃で約16時間乾燥させる。

40

【0260】

続いて、ナイロン6,6などの100gのポリアミド樹脂を、Nーメチルー2ーピロリドン（NMP）に激しく攪拌しながら溶解させる。この混合物に、10gのエポキシド官能化REFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E顔料を上方から添加し、連続攪拌している反応混合物を150℃まで2時間上昇させて、ポリアミド樹脂のアミノ官能基と、REFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E顔料の表面をコーティングしているペンダントグリシジルオキシブ

50

ロピル（エポキシド）基との硬化反応を促進する。ポリアミド樹脂が硬化し、懸濁した R E F L E X（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E 顔料をコーティングした後、真空濾過を用いて粒子を濾過することによって溶媒を除去し、材料を真空オーブン内で24時間十分に乾燥させる。次いで、この混合物の一部を、PDMSとの H a a k e 反応において非顔料ペンダントポリアミドと混合して、粒子を形成する。

【0261】

ポリアミド樹脂によって顔料表面上に架橋された50gのR E F L E X（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E 顔料ペンダント及び550gのナイロン6, 6を、25mm二軸押し出し機（Werner & Pfleiderer ZSK-25）中でのホットメルト乳化により、比粘度が10,000の2000gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と熔融混合する。ポリマーペレットを最初に押し出し機に添加し、温度230℃及び900rpmにし、次いで、内部に分散されたAEROSIL（登録商標）R812シリカナノ粒子（PP-ポリアミドに対して1.1重量%）を有する予熱したキャリア流体を、押し出し機内の熔融ポリマーに添加する。

【0262】

次いで、混合物を容器内に排出し、数時間かけて室温まで冷却する。次いで、結果として得られる混合物を90mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PP-ポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を2000mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を周囲温度の真空オーブン内で一晩乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PP-ポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約1.30のスパンを有して約75μmであると予測される。

【0263】

理論的实施例4：（3-グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシランと反応させ、ポリアミド樹脂とその場架橋する、R e f l e x（登録商標）G l i t t e r B l u e R-781E 顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを装備した2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水に懸濁した100gのR e f l e x（登録商標）G l i t t e r B l u e 顔料、製品コードR-781E（Creation of Quality Value Company Ltd.から入手可能）を添加し、激しく攪拌しながら40℃に加熱する。2.5%塩酸を用いて懸濁液をpH3.3に調整し、温度を75℃に上昇させる。

【0264】

続いて、3.0gの（3-グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン（M i l l i p o r e S i g m aから入手可能）を10分間かけて添加し、2.5%塩酸溶液を用いてpHを一定に保つ。添加が終了してから、攪拌を75℃で2時間継続すると、その間にシランが加水分解して、その結果生じるシラノールが無機顔料表面に会合する。

【0265】

続いて、反応温度を75℃に維持しながら、2.5%水酸化ナトリウム溶液を1時間かけて非常にゆっくりと使用して反応系をpH8.0に調整し、その時間内に縮合反応が起こり、結果として生じるシロキサン結合は、後続の官能化のために未反応エポキシ末端基を残したまま、顔料表面に結合する。攪拌を75℃で更に1時間継続して反応を完了させると、pHは、7.0に低下する。生成物を真空濾過を用いて濾別し、脱イオン水で洗浄し、140℃で約16時間乾燥させる。

【0266】

続いて、ナイロン6, 6などの50gのポリアミド樹脂を、熔融混合された10gの上記エポキシド表面官能化雲母顔料R e f l e x（登録商標）G l i t B l u e R-871EとH a a k eミキサー内で150℃～200℃で20～30分間熔融混合して、ポリア

10

20

30

40

50

ミド樹脂のアミノ基とのエポキシドの架橋反応を促進する。結果として生じる顔料－ペンダントポリアミド樹脂濃縮物を、H a a k eミキサーから排出し、冷却し、着色ポリアミドのマイクロメートルサイズ粒子へのその後の組み込みのために、微粉末にすりつぶす。

【0267】

30 gのREFLEX（登録商標）Glitter Blue R-871E顔料－ペンダント架橋した顔料表面上のポリアミド樹脂及び570 gのナイロン6, 6を用いて、25 mm二軸押し出し機（Werner & Pfleiderer ZSK-25）中でのホットメルト乳化により、比粘度が10, 000の2000 gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と熔融混合する。ポリマーペレットを最初に押し出し機に添加し、温度230℃及び900 rpmにし、次いで、内部に分散させたAEROSIL（登録商標）R812Sシリカナノ粒子（PP－ポリアミドに対して1.1重量%）を有する予熱したキャリア流体を、押し出し機内の熔融ポリマーに添加する。

【0268】

次いで、混合物を容器内に排出し、数時間かけて室温まで冷却する。次いで、結果として得られる混合物を90 mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PP－ポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を2000 mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を周囲温度の真空オープン内で一晩乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150 µmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PP－ポリアミド粒子は、Malvern MASTER SIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（µm）は、約1.10のスパンを有して約65 µmであると予測される。

【0269】

理論的实施例5：3－アミノプロピル（3－オキシブタン）酸官能化シリカナノ粒子と反応させ、ポリアミド樹脂によりその場架橋された、IRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900 mLの脱イオン水及びジメチルホルムアミド（DMF）中で2.5重量%ローディングのコロイド分散液として100 mLの3－アミノプロピル（3－オキシブタン）酸官能化シリカナノ粒子（Millipore Sigmaから入手可能）に懸濁した、100 gのIRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料（E. Merck KGaA, Darmstadt, Germanyから入手可能）を添加する。混合物を4時間激しく攪拌しながら40℃に加熱して、顔料の表面上へのシリカナノ粒子の吸着を促進した。懸濁液を室温に冷却し、濾過して水及びDMF溶媒を除去する。遊離カルボン酸官能基を有する官能化顔料粒子を、40℃の真空オープン内で24時間乾燥させて、官能化顔料粉末を生成する。

【0270】

50 mLの乾燥塩化メチレン中の塩化チオニル（5.46 mL、0.075 mol）及びベンゾトリアゾール（8.93 g、0.075 mol）の透明な粘稠原液（1.5 mol濃度）を、室温で混合しながら調製した。この溶液の一部（1.25 mmol）をゆっくり添加して、雲母顔料の表面上のペンダントカルボン酸官能基を酸クロリドに変換して、ポリアミド樹脂中のアミノポリアミド基による硬化を可能にする。

【0271】

表面カルボン酸で官能化された乾燥雲母顔料IRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl（約110 g）を、一定攪拌しながら500 mLの乾燥塩化メチレン中に懸濁させる。この混合物に、20 mLの塩化チオニル－ベンゾトリアゾール混合物を室温で30分かけてゆっくりと添加する。反応が進行するにつれて、ベンゾトリアゾール塩酸塩が溶液から沈殿し始め、カルボン酸の変換により酸クロリドに変換されていることを示す。反応混合物を更に30分間混合し、次いで、混合物を濾過して溶媒を除去し、水で完全に洗浄した後、真空オープン内で24時間乾燥させる。

【0272】

続いて、ナイロン6，6などのポリアミド樹脂50gを、溶融混合された10gの上記酸クロリド表面官能化雲母顔料IRIODIN（登録商標）100 Silver PearlとHaakeミキサー中で150℃～200℃で20～30分間混合して、ポリアミド樹脂のアミノ基との酸クロリドの架橋反応を促進する。結果として生じる顔料－ペンダントポリアミド樹脂濃縮物を、Haakeミキサーから排出し、冷却し、着色ポリアミドのマイクロメートルサイズ粒子へのその後の組み込みのために、微粉末にすりつぶす。

【0273】

1.5gのIRIODIN（登録商標）100 Silver Pearl顔料－ペンダント架橋した顔料表面上のポリアミド樹脂及び28.5gのナイロン6，6を用いて、300mLの混合容器を取り付けたHaakeミキサー内でのホットメルト乳化により、内部に分散されたAEROSIL（登録商標）R812シリカナノ粒子（PP－ポリアミドに対して0.75重量%）を含有する、比粘度が30，000の150gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と溶融混合する。ミキサーを230℃に加熱し、200rpmで15分間混合する。

【0274】

次いで、混合物をHaakeから冷面上に排出して、迅速な急冷冷却をもたらす。次いで、結果として得られる混合物を90mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PP－ポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を1000mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を、ドラフト内のアルミニウムパン内で一晩空気乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PP－ポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約1.10のスパンを有して約55μmであると予測される。

【0275】

理論的实施例6：3－アミノプロピル（3－オキソブタン）酸官能化シリカナノ粒子と反応させ、ポリアミド樹脂によりその場架橋された、BLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水及びDMF中で2.5重量%ローディングのコロイド分散液として100mLの3－アミノプロピル（3－オキソブタン酸）酸官能化シリカナノ粒子（Millipore Sigmaから入手可能）に懸濁した、100gのBLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold（Creation of Quality Value Company Ltd. から入手可能）を添加する。混合物を4時間激しく攪拌しながら40℃に加熱して、顔料の表面上へのシリカナノ粒子の吸着を促進した。懸濁液を室温に冷却し、濾過して水及びDMF溶媒を除去する。遊離カルボン酸官能基を有する官能化顔料粒子を、40℃の真空オープン内で24時間乾燥させて、官能化顔料粉末を生成する。

【0276】

50mLの乾燥塩化メチレン中の塩化チオニル（5.46mL、0.075mol）及びベンゾトリアゾール（8.93g、0.075mol）の透明な粘稠原液（1.5モル濃度）を、室温で混合しながら調製した。この溶液の一部（1.25mmol）をゆっくり添加して、雲母顔料の表面上のペンダントカルボン酸官能基を酸クロリドに変換して、ポリアミド樹脂中のアミノポリアミド基による硬化を可能にする。

【0277】

表面カルボン酸で官能化された乾燥雲母顔料BLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold（約110g）を、一定攪拌しながら500mLの乾燥塩化メチレン中に懸濁させる。この混合物に、20mLの塩化チオニル－ベンゾトリアゾール混合物を室温で30分かけてゆっくりと添加する。反応が進行するにつれて、ベンゾトリ

アゾール塩酸塩が溶液から沈殿し始め、カルボン酸の変換により酸クロリドに変換されていることを示す。反応混合物を更に30分間混合し、次いで、混合物を濾過して溶媒を除去し、水で完全に洗浄した後、真空オーブン内で24時間乾燥させる。

【0278】

続いて、ナイロン6, 6などの50gのポリアミド樹脂を、溶融混合された10gの上記酸クロリド表面官能化雲母顔料Blondiee（登録商標）Metallic Super GoldとHaakeミキサー中で150℃～200℃で20～30分間溶融混合して、ポリアミド樹脂のアミノ基との酸クロリドの架橋反応を促進する。結果として生じる顔料-ペンダントポリアミド樹脂濃縮物を、Haakeミキサーから排出し、冷却し、着色ポリアミドのマイクロメートルサイズ粒子へのその後の組み込みのために、微粉末にすりつぶす。

10

【0279】

1.5gのBLONDIEE（登録商標）Metallic Super Gold顔料-ペンダント架橋した顔料表面上のポリアミド樹脂及び28.5gのナイロン6, 6を用いて、300mLの混合容器を取り付けたHaakeミキサー内でホットメルト乳化により、内部に分散されたAEROSIL（登録商標）R812Sシリカナノ粒子（PP-ポリアミドに対して1.00重量%）を含有する、比粘度が30,000の150gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と溶融混合する。ミキサーを230℃に加熱し、200rpmで15分間混合する。

【0280】

20

次いで、混合物をHaakeから冷面上に排出して、迅速な急冷冷却をもたらす。次いで、結果として得られる混合物を90mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PP-ポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を1000mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を、ドラフト内のアルミニウムパン内で一晚空気乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PP-ポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約0.95のスパンを有して約50μmであると予測される。

【0281】

30

理論的实施例7：3-アミノプロピル（3-オキソブタン）酸官能化シリカナノ粒子と反応させ、ポリアミド樹脂によりその場架橋された、REFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水及びDMF中で2.5重量%ローディングのコロイド分散液として100mLの3-アミノプロピル（3-オキソブタン酸）酸官能化シリカナノ粒子（Millipore Sigmaから入手可能）に懸濁した、100gのREFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E（Creation of Quality Value Company Ltd. から入手可能）を添加する。混合物を4時間激しく攪拌しながら40℃に加熱して、顔料の表面上へのシリカナノ粒子の吸着を促進した。懸濁液を室温に冷却し、濾過して水及びDMF溶媒を除去する。遊離カルボン酸官能基を有する官能化顔料粒子を、40℃の真空オーブン内で24時間乾燥させて、官能化顔料粉末を生成する。

40

【0282】

50mLの乾燥塩化メチレン中の塩化チオニル（5.46mL、0.075mol）及びベンゾトリアゾール（8.93g、0.075mol）の透明な粘稠原液（1.5モル濃度）を、室温で混合しながら調製した。この溶液の一部（1.25mmol）をゆっくり添加して、雲母顔料の表面上のペンダントカルボン酸官能基を酸クロリドに変換して、ポリアミド樹脂中のアミノポリアミド基による硬化を可能にする。

【0283】

50

表面カルボン酸で官能化された乾燥雲母顔料 REFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E（約110g）を、一定攪拌しながら500mLの乾燥塩化メチレン中に懸濁させる。この混合物に、20mLの塩化チオニルベンゾトリアゾール混合物を室温で30分かけてゆっくりと添加する。反応が進行するにつれて、ベンゾトリアゾール塩酸塩が溶液から沈殿し始め、カルボン酸の変換により酸クロリドに変換されていることを示す。反応混合物を更に30分間混合し、次いで、混合物を濾過して溶媒を除去し、水で完全に洗浄した後、真空オープン内で24時間乾燥させる。

【0284】

続いて、ナイロン6，6などの50gのポリアミド樹脂を、溶融混合された10gの上記酸クロリド表面官能化雲母顔料 Reflex（登録商標）100 Sparkle Violet R-706EとHaakeミキサー内で150℃～200℃で20～30分間溶融混合して、ポリアミド樹脂のアミノ基との酸クロリドの架橋反応を促進する。結果として生じる顔料ーペンダントポリアミド樹脂濃縮物を、Haakeミキサーから排出し、冷却し、着色ポリアミドのマイクロメートルサイズ粒子へのその後の組み込みのために、微粉末にすりつぶす。

【0285】

30gのREFLEX（登録商標）100 Sparkle Violet R-706E顔料ーペンダント架橋した顔料表面上のポリアミド樹脂及び570gのナイロン6，6を用いて、25mm二軸押し出し機（Werner & Pfleiderer ZSK-25）中でのホットメルト乳化により、比粘度が20，000の2000gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と溶融混合する。ポリマーペレットを押し出し機に最初に添加し、温度230℃及び1100rpmにし、次いで、内部に分散させたAEROSIL（登録商標）R812シリカナノ粒子（PPーポリアミドに対して1.1重量%）を有する予熱したキャリア流体を、押し出し機内の溶融ポリマーに添加する。

【0286】

次いで、混合物を容器内に排出し、数時間かけて室温まで冷却する。次いで、結果として得られる混合物を90mm WHATMAN（登録商標）#1濾紙（Sigma Aldrichから入手可能）によって濾過して、PPーポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を2000mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を周囲温度の真空オープン内で一晩乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PPーポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約1.30のスパンを有して約55μmであると予測される。

【0287】

理論的实施例8：3ーアミノプロピル（3ーオキシブタン）酸官能化シリカナノ粒子と反応させ、ポリアミド樹脂によりその場架橋された、REFLEX（登録商標）Glitter Blue R-781E顔料

オーバーヘッド機械式攪拌器及び加熱マントルを備えた2リットルのガラス反応器に、900mLの脱イオン水及びDMF中で2.5重量%ローディングのコロイド分散液として100mLの3ーアミノプロピル（3ーオキシブタン酸）酸官能化シリカナノ粒子（Millipore Sigmaから入手可能）に懸濁した、100gのREFLEX（登録商標）Glitter Blue顔料、製品コードR-781E（Creation of Quality Value Company Ltd. から入手可能）を添加する。混合物を4時間激しく攪拌しながら40℃に加熱して、顔料の表面上へのシリカナノ粒子の吸着を促進した。懸濁液を室温に冷却し、濾過して水及びDMF溶媒を除去する。遊離カルボン酸官能基を有する官能化顔料粒子を、40℃の真空オープン内で24時間乾燥させて、官能化顔料粉末を生成する。

【0288】

50mLの乾燥塩化メチレン中の塩化チオニル（5.46mL、0.075mol）及

10

20

30

40

50

びベンゾトリアゾール（8.93 g、0.075 mol）の透明な粘稠原液（1.5 モル濃度）を、室温で混合しながら調製した。この溶液の一部（1.25 mmol）をゆっくり添加して、雲母顔料の表面上のペンダントカルボン酸官能基を酸クロリドに変換して、ポリアミド樹脂中のアミノポリアミド基による硬化を可能にする。

【0289】

表面カルボン酸で官能化された乾燥雲母顔料 REFLEX（登録商標）GLITTER BLUE（約110 g）を、一定攪拌しながら500 mLの乾燥塩化メチレン中に懸濁させる。この混合物に、20 mLの塩化チオニルベンゾトリアゾール混合物を室温で30分かけてゆっくりと添加する。反応が進行するにつれて、ベンゾトリアゾール塩酸塩が溶液から沈殿し始め、カルボン酸の変換により酸クロリドに変換されていることを示す。反応混合物を更に30分間混合し、次いで、混合物を濾過して溶媒を除去し、水で完全に洗浄した後、真空オープン内で24時間乾燥させる。

【0290】

続いて、ナイロン6, 6などの50 gのポリアミド樹脂を、溶融混合された10 gの上記酸クロリド表面官能化雲母顔料 Reflex（登録商標）GLITTER BLUEと Haake ミキサー内で150℃～200℃で20～30分間溶融混合して、ポリアミド樹脂のアミノ基との酸クロリドの架橋反応を促進する。結果として生じる顔料-ペンダントポリアミド樹脂濃縮物を、Haake ミキサーから排出し、冷却し、着色ポリアミドのマイクロメートルサイズ粒子へのその後の組み込みのために、微粉末にすりつぶす。

【0291】

1.5 gの Reflex（登録商標）GLITTER BLUE 顔料-ペンダント架橋した顔料表面上のポリアミド樹脂及び28.5 gのナイロン6, 6を用いて、300 mLの混合容器を取り付けた Haake ミキサー内でホットメルト乳化により、内部に分散された AEROSIL（登録商標）R812S シリカナノ粒子（PP-ポリアミドに対して0.75重量%）を含有する、比粘度が60,000の150 gのポリジメチルシロキサン（PDMS）と溶融混合する。ミキサーを230℃に加熱し、200 rpmで20分間混合する。

【0292】

次いで、混合物を Haake から冷面上に排出して、迅速な急冷冷却をもたらす。次いで、結果として得られる混合物を90 mm WHATMAN（登録商標）#1 濾紙（Sigma Aldrich から入手可能）によって濾過して、PP-ポリアミド粒子をキャリア流体から分離する。粒子を1000 mLの酢酸エチルで3回洗浄する。次いで、粒子を、ドラフト内のアルミニウムパン内で一晚空気乾燥させる。所望により、乾燥粒子は、150 μmのふるいを通してふるい分けすることができる。次いで、PP-ポリアミド粒子は、Malvern MASTERSIZER（商標）3000によりサイズについて、SEM顕微鏡写真により形態について特徴付けられる。D50（μm）は、約0.85のスペンを有して約75 μmであると予測される。

【0293】

理論的实施例9：一般的なエポキシド及びポリアミドの反応条件

金属顔料上のエポキシド基のポリアミドとの反応は、雰囲気（窒素又はアルゴン）下、約70℃～約200℃（又は約70℃～約150℃、約125℃～約200℃）の温度で、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、トルエンなどの有機溶媒、及びこれらの任意の組み合わせの存在下で実施してもよい。次いで、混合物を高温で約24時間攪拌する。混合物を室温に冷却した後、グラフト化ポリマーを濾過し、洗浄して、有機不純物及び未反応の出発試薬を除去する。

【0294】

したがって、本発明は、上述した目的及び利点、並びにその中の固有の利点を達成するように十分に適合されている。本発明は、本明細書の教示の利益を有する当業者には明らかな、異なるが等価な方法で修正かつ実施してもよい。上記に開示された特定の実施例及び構成は単なる例示に過ぎない。更に、以下の特許請求の範囲に記載されるものの以外

10

20

30

40

50

の、本明細書に示される構造又は設計の詳細に限定することを意図するものではない。したがって、上記に開示された特定の例示的实施例は、変更されるか、組み合わせるか、又は修正されてもよく、そのような全ての変形例は、本発明の範囲内及び趣旨内で考慮されることは明らかである。本明細書で例示的に開示される本発明は、本明細書に具体的に開示されていない任意の要素、及び／又は本明細書に開示される任意の要素の非存在下で実施されてもよい。組成物及び方法は、様々な構成成分又は工程を「含む (comprising)」、「含む (containing)」、又は「含む (including)」という用語で記載されているが、組成物及び方法はまた、様々な構成成分及び工程「から本質的になる」又は「からなる」可能性がある。上に開示された全ての数及び範囲は、多少異なる場合がある。下限及び上限を有する数値範囲が開示されるときはいつでも、その範囲内にある任意の数及び任意の含まれる範囲が具体的に開示される。とりわけ、本明細書に開示される (「約 a ~ 約 b (from about a to about b)」、又は等しく「約 a ~ b (approximately a to b)」、又は等しく「約 a ~ b (from approximately a - b)」という形態の) 値の全ての範囲は、広範な値の範囲内に包含される全ての数及び範囲を記載するものと理解されるべきである。また、特許請求の範囲における用語は、特許権所有者によって明示的かつ明確に定義されない限り、平易な通常の意味を有する。加えて、請求項で使用する時、不定冠詞「a」又は「an」は、本明細書において、それが導入する要素のうちの1つ又は1つ以上を意味するように定義される。

10

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

20

〔1〕方法であって、

顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、エポキシを有する化合物を用いて官能化して、ペンダントエポキシを有する表面処理顔料を生成することと、

前記ペンダントエポキシをポリアミドと反応させて、顔料-ペンダントポリアミド (P-P-ポリアミド) を得ることと、を含む、方法。

〔2〕前記エポキシドを有する前記化合物は、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、ジエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)メチルシラン及び1,3-ビス(3-ドリシジルオキシプロピル)テトラメチルシロキサン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、並びにこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕に記載の方法。

30

〔3〕前記金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸窒化チタン、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 、酸化ジルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される1つ以上を含む、前記〔1〕に記載の方法。

〔4〕前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 $CaSO_4$ 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される1つ以上を含む、前記〔1〕に記載の方法。

40

〔5〕前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ(ヘキサメチレンスクシンアミド)、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン10,10、ナイロン10,12、ナイロン10,14、ナイロン10,18、ナイロン6,18、ナイロン6,12、ナイロン6,14、ナイロン12,12、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕に記載の方法。

〔6〕前記ペンダントエポキシをポリアミドと前記反応させることは、約70℃~約200℃で行われる、前記〔1〕に記載の方法。

50

〔 7 〕 前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約 1 : 1 0 ~ 約 1 : 1 0 0 0 である、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 8 〕 方法であって、

顔料粒子に結合された金属酸化物粒子を、カルボン酸表面処理を有するシリカ粒子を用いて官能化して、ペンダントカルボン酸を有する表面処理顔料を生成することと、

前記ペンダントカルボン酸をペンダント酸クロリドに変換することと、

前記ペンダント酸クロリドをポリアミドと反応させて、顔料-ペンダントポリアミド（ P P -ポリアミド）を得ることと、を含む、方法。

〔 9 〕 前記金属酸化物粒子は、二酸化チタン、亜酸化チタン、酸化チタン、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 、酸化ジルコニウム、及び酸化鉄チタンからなる群から選択される 1 つ以上を含む、前記〔 8 〕に記載の方法。

〔 1 0 〕 前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 $CaSO_4$ 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及びホログラフィック顔料からなる群から選択される 1 つ以上を含む、前記〔 8 〕に記載の方法。

〔 1 1 〕 前記カルボン酸表面処理を有する前記シリカ粒子は、3 - アミノプロピル（ 3 - オキシプロパン）酸官能化シリカ、3 - プロピルスルホン酸官能化シリカゲル、プロピルカルボン酸官能化シリカ、トリアミン四酢酸官能化シリカゲル、プロピオニルクロリド官能化シリカゲル、3 - カルボキシプロピル官能化シリカゲル、アミノメチルホスホン酸（ AMPA ）官能化シリカゲル、及び 1 , 4 , 7 , 1 0 - テトラアザシクロドデカン - 1 , 4 , 7 , 1 0 - 四酢酸（ DOT A ）官能化シリカゲルからなる群から選択される 1 つ以上を含む、前記〔 8 〕に記載の方法。

〔 1 2 〕 前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン 1 0 , 1 0 、ナイロン 1 0 , 1 2 、ナイロン 1 0 , 1 4 、ナイロン 1 0 , 1 8 、ナイロン 6 , 1 8 、ナイロン 6 , 1 2 、ナイロン 6 , 1 4 、ナイロン 1 2 , 1 2 、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、前記〔 8 〕に記載の方法。

〔 1 3 〕 前記ペンダント酸クロリドを前記ポリアミドと前記反応させることは、前記ペンダント酸クロリドによる官能性を有する前記顔料粒子を、前記ポリアミドと 1 5 分 ~ 約 1 時間、約 1 2 5 ° C ~ 約 2 5 0 ° C で溶融混合することを含む、前記〔 8 〕に記載の方法。

〔 1 4 〕 前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約 1 : 1 0 ~ 約 1 : 1 0 0 0 である、前記〔 8 〕に記載の方法。

〔 1 5 〕 組成物であって、

ポリアミドを含み、前記ポリアミドは、前記ポリアミドの骨格鎖からの顔料ペンダントを有し、前記顔料は、顔料粒子の表面上に金属酸化物粒子を含む、組成物。

〔 1 6 〕 前記ポリアミドは、ポリカプロアミド、ポリ（ヘキサメチレンスクシンアミド）、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリペンタメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ナイロン 1 0 , 1 0 、ナイロン 1 0 , 1 2 、ナイロン 1 0 , 1 4 、ナイロン 1 0 , 1 8 、ナイロン 6 , 1 8 、ナイロン 6 , 1 2 、ナイロン 6 , 1 4 、ナイロン 1 2 , 1 2 、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、これらの任意のコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、前記〔 1 5 〕に記載の組成物。

〔 1 7 〕 前記ポリアミドに対する前記顔料の重量比は、約 1 : 1 0 ~ 約 1 : 1 0 0 0 である、前記〔 1 5 〕に記載の組成物。

〔 1 8 〕 前記顔料粒子は、合成雲母、天然雲母、タルク、絹雲母、カオリン、ガラス、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、ガラスフレーク、針状顔料、 $CaSO_4$ 、酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、金属効果顔料、光学的可変顔料、液晶ポリマー顔料、及び

10

20

30

40

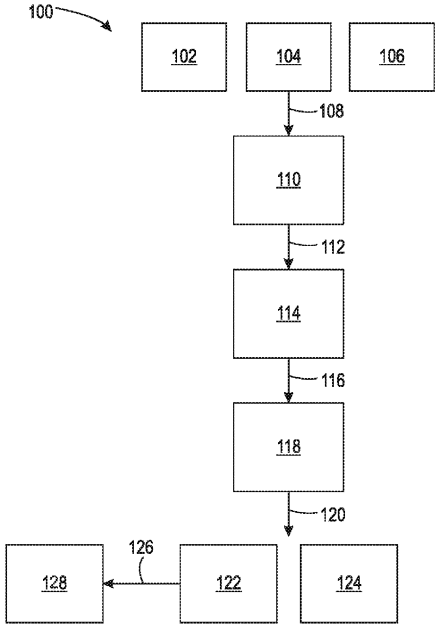
50

ホログラフィック顔料からなる群から選択される１つ以上を含む、前記〔１５〕に記載の組成物。

〔１９〕 前記〔１５〕に記載の組成物を含む物品。

【図面】

【図１】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
- (74)代理人 100139712
弁理士 那須 威夫
- (72)発明者 ヴァレリー・エム・ファルジア
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 7ヴィ8 オークビル リンドハースト・ドライブ 2468
- (72)発明者 クリスティーナ・レセコー
カナダ国 オンタリオ州 エム4ダブリュ 3ジー9 トロント ブロアー・ストリート・イースト
88 ナンバー2707
- (72)発明者 マイケル・エス・ホーキンス
カナダ国 オンタリオ州 エヌ1エス 3エル5 ケンブリッジ ヒルクレスト・ドライブ 14
- (72)発明者 シバンティ・イーシュワリ・スリスカンダ
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 5ビー8 ミシサガ マナー・ヒル・ドライブ 2251
- (72)発明者 ロバート・クラリッジ
カナダ国 オンタリオ州 エヌ2シー 2エム7 キッチンナー トレイナー・アベニュー 131 ユニ
ット 9
- (72)発明者 キャロライン・パトリシア・ムーアラグ
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジー 4エイ7 ミシサガ カンターベリー・ロード 1278
- (72)発明者 カレン・エイ・モファット
カナダ国 オンタリオ州 エヌ3アール 7ピー8 ブラントフォード ロイヤル・オーク・ドライブ
35
- 審査官 桜田 政美
- (56)参考文献 特開2015-078321 (JP, A)
国際公開第2019/110490 (WO, A1)
特表2017-508016 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09C 3/10
C09C 1/36
C09C 3/06