



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월02일

(11) 등록번호 10-2563182

(24) 등록일자 2023년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09B 67/46 (2006.01) C09D 11/037 (2014.01)

C09D 11/10 (2014.01) C09D 11/326 (2014.01)

(52) CPC특허분류

C09B 67/009 (2013.01)

C09D 11/037 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7032378

(22) 출원일자(국제) 2016년04월08일

심사청구일자 2021년04월02일

(85) 번역문제출일자 2017년11월08일

(65) 공개번호 10-2017-0135941

(43) 공개일자 2017년12월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/026554

(87) 국제공개번호 WO 2016/164662

국제공개일자 2016년10월13일

(30) 우선권주장

62/145,741 2015년04월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014534317 A*

WO2015035107 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

루브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드

미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247)

(72) 발명자

셋퍼드, 던

영국 엠9 8제트에스 버클리 그레이터 맨체스터 피.오.박스 42

컬베크, 엘리엇트

영국 엠9 8제트에스 버클리 그레이터 맨체스터 피.오.박스 42

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 장식용 세라믹 시장을 위한 개질된 폴리아크릴레이트 분산제

(57) 요약

본 발명은 혼합된 금속 산화물 안료를 매질에 분산시키기 위해 구조식 $-\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 사용하는 비수성 매질 중에 분산된 무기 혼합된 금속 산화물 안료 조성물을 제공한다. 금속 산화물 안료는 세라믹 또는 유리 물품을 착색시키는데 사용되는 유형이다. 혼합된 금속 산화물 입자 크기를 요망되는 범위로 감소시키기 위한 비드를 사용하는 밀링 공정이 또한 기술된다. 노즐을 통해 분산된 분산액을 사용하고 후속하여 착색된 물품을 소성시켜 세라믹 또는 유리 물품 상에 이미지를 디지털 방식으로 인쇄하는데 혼합된 금속 산화물 분산액을 사용하는 방법이 또한 기술된다.

(52) CPC특허분류

C09D 11/10 (2013.01)

C09D 11/326 (2013.01)

명세서

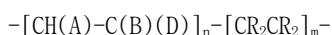
청구범위

청구항 1

a) 20-79 중량%의, 지방족 탄화수소, 지방산 에스테르 및 글리콜 에테르/에스테르로부터 선택되는 연속 상 액체 유기 매질;

b) 400℃ 또는 그 초과 또는 600℃ 또는 그 초과에서 소성 후 완전한 색 강도 및 색조를 발생시키는 미립자 형태의 20-60 중량%의 혼합된 금속 산화물 세라믹 안료로서, Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn 및 Zr의 군으로부터 선택되는 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하는 혼합된 금속 산화물의 적어도 하나의 세라믹 안료인, 혼합된 금속 산화물 세라믹 안료;

c) 하기 구조식의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 1-20 중량%의 분산제를 포함하는 안료 분산액 조성물:



상기 식에서,

$-\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})-$ 및 $-\text{CR}_2\text{CR}_2-$ 의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의의 순서로 존재할 수 있으며;

n은 10-1400이며;

m은 0-140이며;

n은 m보다 적어도 10배 크며;

각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, F, Cl 및 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 하이드로카르빌 기이며;

A는 H 또는 B이고;

B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-\text{C}(=\text{O})-$ 만 될 수 있고, 이때 상기 질소 원자는 카르보닐의 탄소에 화학적으로 결합하여 사이클릭 이미드를 형성할 수 있으며;

D는 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2\text{B}$ 이고, 여기에서, D는 A가 $-\text{H}$ 인 경우 $-\text{CH}_2\text{B}$ 만 될 수 있으며;

E는 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{W}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_\epsilon$ (여기서, ϵ 는 1 또는 2임), 및 $-\text{W}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$ 로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에서 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} -알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량%의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯되며, 이들 반대 이온은 소듐, 리튬, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -알칸올아민을 포함하는 아민일 수 있으며;

G는 $\text{CO-X-(C}_y\text{H}_{2y}\text{O)}_t\text{-R'}$ 이고;

X는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{N}(\text{H})-$ 또는 $-\text{N}=$ 이며, X는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 형태의 B 기에 인접한 경우 $-\text{N}=$ 만 될 수 있어, B 기는 질소와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;

y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;

y는 전체 분산제 구조 내에서 30% 또는 그 미만의 반복 모노머 단위체에서 2일 수 있으며;

R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 하이드로카르빌 기이며;

t는 6-67이며;

반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하여 B 단위체의 각 유형의 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, C(=O)- 단위체가 0%-45%이다.

청구항 2

제1 항에 있어서, 15 몰% 또는 그 초과 X가 -N(H)- 또는 -N= 또는 -N(H)-와 -N=의 혼합물 중 어느 하나여야 하는 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서, 15 몰% 미만의 X 단위체가 -N(H)-와 -N=의 혼합물이며, y는 적어도 15 몰%의 G 기 중 적어도 85 몰%의 임의의 $-(C_3H_5O)_t-$ 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유하는 조성물.

청구항 4

제1 항 내지 제3 항 중의 어느 한 항에 있어서, 혼합된 금속 산화물 세라믹 안료가 Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn 및 Zr의 군으로부터 선택되는 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하는 혼합된 금속 산화물의 적어도 하나의 세라믹 안료인 조성물.

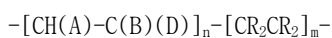
청구항 5

2 마이크로미터 초과와 건조 분말 부피 평균 입자 직경 D_{50} 을 갖는 혼합된 금속 산화물 무기 미립자를 지방족 탄화수소, 지방산 에스테르 및 글리콜 에테르/에스테르로부터 선택되는 연속 매질에서 700 나노미터 미만의 D_{50} 입자 크기로 밀링시키는 방법으로서, 상기 방법은

a) 상기 연속 매질, 상기 혼합된 금속 산화물 무기 미립자 (상기 혼합된 금속 산화물 무기 미립자는 400℃ 또는 그 초과 또는 600℃ 또는 그 초과에서 소성 후 이의 색 강도 및 색조를 발생시키는 혼합된 금속 산화물 안료이며, 상기 혼합된 금속 산화물 안료는 Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn 및 Zr의 군으로부터 선택되는 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하고; 선택적으로 유리질 유약 물질을 포함하며, 2마이크론 초과와 건조 분말 부피 평균 입자 직경을 가짐), 및 하기 구조식의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 블렌딩시키는 단계;

b) 5분 내지 60시간 동안 비드 밀을 사용하여 상기 연속 매질 중에 상기 분산제로 분산된 상기 혼합된 금속 산화물 안료를 밀링시켜 상기 연속 매질 중에 상기 혼합된 금속 산화물의 분산액을 형성시키는 단계; 및

c) 부피 평균 입자 직경 D_{50} 이 700 나노미터 미만임을 확인하는 단계를 포함하는 방법:



상기 식에서,

$-\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})-$ 및 $-\text{CR}_2\text{CR}_2-$ 의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의의 순서로 존재할 수 있으며:

n은 10-1400이며;

m은 0-140이며;

n은 m보다 적어도 10배 크며;

각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, F, Cl 및/또는 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기이며;

A는 H 또는 B이고;

B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-\text{C}(=\text{O})-$ 만 될 수 있고, 이때 상기 질소 원자는 카르보닐의 탄소에 화학적으로 결합하여 사이클릭 이

미드를 형성할 수 있으며;

D는 -H 또는 -CH₃ 또는 -CH₂B이고, 여기에서, D는 A가 -H인 경우 -CH₂B만 될 수 있으며;

E는 -CO₂H, -W-P(=O)-(OH)_ε (여기서, ε는 1 또는 2임), 및 -W-S(=O)₂-OH로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에서 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개의 반복 단위체의 폴리(C₂₋₄ 알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량%의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯되며, 이들 반대 이온은 리튬, 소듐, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리-C₁-C₃-알칸올아민을 포함하는 아민일 수 있으며;

G는 CO-X-(C_yH_{2y}O)_t-R' 이고;

X는 -O- 또는 -N(H)- 또는 -N=이며, X는 -C(=O)- 형태의 B 기에 인접한 경우 -N=만 될 수 있어, B 기는 질소 원자와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;

y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;

y는 전체 분산제 구조 내의 G에서 30% 또는 그 미만의 반복 (C_yH_{2y}O)- 단위체에서 2일 수 있으며;

R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C₁-C₃₆ 하이드로카르빌 기이며;

t는 6-67이며;

반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하는 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, C(=O)- 단위체가 0%-45%이다.

청구항 6

제5 항에 있어서, 상기 혼합된 금속 산화물 안료가 Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn 및 Zr의 군으로부터 선택되는 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하는 방법.

청구항 7

제5 항에 있어서, 연속 매질이 분산액의 중량을 기준으로 하여 7 중량% 미만의 물을 포함하는 방법.

청구항 8

제7 항에 있어서, 연속 매질이 분산액의 중량을 기준으로 하여 5 중량% 미만의 물을 포함하는 방법.

청구항 9

제5 항 내지 제7 항 중의 어느 한 항에 있어서, 15 몰% 또는 그 초과 X가 -N(H)- 또는 -N= 또는 -N(H)-와 -N=의 혼합물 중 어느 하나여야 하는 방법.

청구항 10

제5 항 내지 제7 항 중의 어느 한 항에 있어서, 15 몰% 미만의 X 단위체가 -N(H)-와 -N=의 혼합물이며, y는 적어도 15 몰%의 G 기 중 적어도 85 몰%의 임의의 -(C_yH_{2y}O)_t- 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유하는 방법.

청구항 11

노즐을 통해 분사된 잉크를 사용하여 세라믹 물품 또는 유리 물품 기재 상에 디지털 방식으로 인쇄하는 방법으로서,

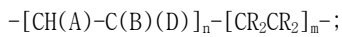
a) 지방족 탄화수소, 지방산 에스테르 및 글리콜 에테르/에스테르로부터 선택되는 연속 매질 중에 하기 구조식의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제로 분산된 혼합된 금속 산화물을 제공하는 단계로서, 상기 혼합된

금속 산화물은 Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn 및 Zr의 군으로부터 선택되는 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하는 혼합된 금속 산화물의 적어도 하나의 세라믹 안료인 단계;

b) 상기 분산제를 사용하여 상기 연속 매질 중에 분산된 상기 혼합된 금속 산화물을 상기 기재 상에 분사시켜 안료 디지털 이미지를 (선택적으로, 세라믹 표면 상의 유약 전의 층(들) 상에) 형성시키는 단계로서, 상기 기재 상의 상기 안료 디지털 이미지는 상기 세라믹 기재를 소성시키거나 상기 유리 기재를 가열하여 템퍼링 또는 어닐링시킬 때 착색 이미지로 발생하는, 단계; 및

c) 선택적으로 상기 디지털 이미지 위에 유약을 적용하는 단계; 및

d) 400℃ 또는 그 초과 또는 600℃ 또는 그 초과에서 상기 세라믹 물품을 가열하거나 상기 유리 물품을 가열하여 어닐링 또는 템퍼링하는 단계로서, 혼합된 금속 산화물로부터의 상기 이미지는 그 색상으로 가열시 최적의 색 강도를 발생하는 단계를 포함하는 방법;



상기 식에서,

$-\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})-$ 및 $-\text{CR}_2\text{CR}_2-$ 의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의의 순서로 존재할 수 있으며;

n은 10-1400이며;

m은 0-140이며;

n은 m보다 적어도 10배 크며;

각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, F, Cl 및/또는 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 하이드로카르빌 기이며;

A는 H 또는 B이고;

B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-\text{C}(=\text{O})-$ 만 될 수 있고, 이때 상기 질소 원자는 카르보닐의 탄소에 화학적으로 결합하여 사이클릭 이미드를 형성할 수 있으며;

D는 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2\text{B}$ 이고, 여기에서, D는 A가 $-\text{H}$ 인 경우 $-\text{CH}_2\text{B}$ 만 될 수 있으며;

E는 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{W}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_\epsilon$ (여기서, ϵ 는 1 또는 2임), 및 $-\text{W}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$ 로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에서 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} 알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량%의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯되며, 이들 반대 이온은 리튬, 소듐, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -알칸올아민을 포함하는 아민일 수 있으며;

G는 $\text{CO}-\text{X}-(\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{O})_t-\text{R}'$ 이고;

X는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{N}(\text{H})-$ 또는 $-\text{N}=-$ 이며, X는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 형태의 B 기에 인접한 경우 $-\text{N}=-$ 만 될 수 있어 B 기는 질소와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;

y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;

t는 전체 분산제 구조 내의 30% 또는 그 미만의 반복 $-(\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{O})-$ 단위체에서 2일 수 있으며;

R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 하이드로카르빌 기이며;

t는 6-67이며;

반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하여 B 단위체의 각 유형의 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, C(=O)- 단위체가 0%-45%이다.

청구항 12

제11 항에 있어서, 혼합된 금속 산화물 안료가 세라믹 기체의 경우 600℃ 또는 그 초과에서 또는 유리 기체의 경우 400℃ 또는 그 초과에서 소성 후 이의 색 강도 및 색조를 발생시키는 방법.

청구항 13

제11 항에 있어서, 상기 혼합된 금속 산화물이 Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn 및 Zr의 양이 온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하는 혼합된 금속 산화물의 적어도 하나의 세라믹 안료인 방법.

청구항 14

제11 항 내지 제13 항 중의 어느 한 항에 있어서, 15 몰% 또는 그 초과 X가 -N(H)- 또는 -N= 또는 -N(H)-와 -N=의 혼합물 중 어느 하나여야 하는 방법.

청구항 15

제11 항 내지 제13 항 중의 어느 한 항에 있어서, 15 몰% 미만의 X 단위체가 -N(H)-와 -N=의 혼합물이며, y는 적어도 15 몰%의 G 기 중 적어도 85 몰%의 임의의 $-(C_2H_2O)_t-$ 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 분산제 및 분산되고 혼합된 금속 산화물 안료 조성물은 세라믹 물품 및 유리의 착색에 유용하다. 분산된 안료는 세라믹 물품 또는 유리 상에서 코팅의 고온 세라믹 소성 동안 이들의 색을 발생시키는 유형의 안료이다. 분산된 안료는 바람직하게는, 디지털 제어식 인쇄 작업 동안 노즐을 통해 분사(jetting)시키는데 적합하다. 분산제는 폴리(알킬렌 옥사이드)의 종결 하이드록실 또는 아민 기와 폴리산 폴리머의 카르복실산 기(들)의 반응을 통해 폴리(알킬렌 옥사이드) 측쇄로 작용기화된 폴리산 폴리머이다.

배경 기술

[0002] 수 천 년 동안 다양한 세라믹 물품, 예컨대, 조리용 및 서빙용 용기, 물 및 그 밖의 유체 컨테이너(container), 타일, 벽돌 등으로 문명이 이루어졌다. 이들은 전형적으로 안료 및 세라믹 물품의 상승된 온도 소성 동안 색 또는 보다 강렬한 색을 발생시키는 금속 산화물 유형 안료로 착색되거나 장식되었다. 금속 산화물 유형 착색 안료는 때로 착색 안료와 적용되거나 후속적으로 적용되는 세라믹 조성물 및/또는 보다 유리질의 조성물과 고온에서 화학적으로 상호작용하고 상호침투하여 색을 발생시키는 것으로 사료된다. 보다 유리질의 조성물은 흔히 세라믹 물품의 외면에 불침투성 또는 배리어(barrier) 특성을 제공하기 위한 것이었다(접촉할 수 있는 환경 물질로부터 세라믹 물품을 보호하기 위해).

[0003] 폴리머 유기 결합제 중의 통상적인 유기 안료 및 소수의 무기 안료(예컨대, TiO_2 , 실리카, 및 탈크)의 경우, 입자 크기 및 입자 균일성은 일정하고 강렬한 착색을 달성하는데 매우 중요하다. 무기 세라믹 착색에 이용되는 무기 혼합된 금속 산화물 안료는 일반적으로 유기 안료만큼 잘 이해되어 있지 않다. 무기 금속 산화물 안료의 입자 크기는 일반적으로 연구되지 않았으며, 안료의 입자 크기는 폴리머 유기 코팅 및 잉크에서의 사용을 위해 제어된 정도로 제어되었다.

[0004] WO2012/107379A1호는 폴리(옥시알킬렌카르보닐) 가용화 사슬을 지니는 아민 분산제에 관한 것이며, WO2012/116878A1호는 락트산을 기반으로 한 호모 또는 코폴리머를 지니는 폴리에틸렌이민으로부터의 분산제를 사용한 잉크젯 프린터용 세라믹 잉크에 관한 것이다.

[0005] WO2014/146992호는 폴리에틸렌이민 및 12-하이드록시스테아르산과 ϵ -카프로락톤의 코-폴리에스테르의 반응 생

성물인 분산제의 존재하에 세라믹 무기 안료를 밀링(milling)시킴에 의해 제조된 잉크젯 프린터용 잉크에 관한 것이다. W02015/035107호는 폴리에테르로 작용기화되고 아민 폴리염기 중과 반응한 폴리아크릴 코폴리머를 포함하는 분산제에 관한 것이다.

발명의 내용

발명의 개요

세라믹 타일(예컨대, 욕실 타일)의 착색은 수년 동안 스크린 인쇄 및 그라비아 인쇄 기술에 의해 주로 수성 포물레이션을 사용하여 수행되었으며, 전통적인 정전기적 분산제는 이러한 포물레이션에 충분하였다. 스크린 및 그라비아 인쇄와 같은 구형 인쇄 기술로부터 잉크 젯 노즐 기법을 사용하는 세라믹 물품 상으로의 디지털 인쇄로 전환하는 것에 대한 관심으로, 무기 금속 산화물 안료의 입자 크기를 감소시키고 잉크 젯 잉크 중 무기 금속 산화물의 콜로이드 입자를 안정화시켜 밀도가 더 높은 혼합된 금속 산화물 안료의 세틀링(settling) 및 잉크 젯 노즐의 막힘을 피하는 것이 또한 요구된다.

더욱 최근에는, 산업계는 전통적인 인쇄 방법에서 벗어나 대신에 디지털 인쇄를 사용하고 있다. 디지털 포물레이션에서, 지방족에서부터 물까지 다양한 극성을 갖는 훨씬 더 광범위한 용매 시스템이 사용된다. 이러한 포물레이션은 또한, 디지털 프린터를 사용하여 분사하는데 필요한 모든 요건을 충족시키기 위해 더욱 정교한 분산제를 필요로 한다. 통상적인 코팅 또는 잉크용의 많은 안료가 유기성인 경향이 있고 연속 매질 중 10 또는 20 중량% 이내의 밀도를 갖는 반면, 혼합된 금속 산화물 안료는 연속 상 중의 밀도의 2 내지 4배의 밀도를 가질 수 있어, 이러한 혼합된 금속 산화물 안료는 유기 매질 중의 콜로이드 입자로서 분산된 채 유지되기에는 훨씬 더 어렵다.

혼합된 금속 산화물을 위한 분산제는 폴리산의 카르복실산 기와 폴리(알킬렌 옥사이드)의 종결 하이드록실 또는 아민 기와의 에스테르, 아마이드, 또는 이미드 형성 반응으로부터 유도되는 빗살형(the teeth of the comb)의 콤(comb) 폴리머 분산제 구조를 생성시키기 위해 하이드록실 또는 아민 종결된 폴리(알킬렌 옥사이드)와 반응한 폴리산 폴리머로서 확인되었다. 폴리산 폴리머는 백본에서 약 10 내지 약 1540개의 반복 단위체를 갖는다. 빗살은 폴리산의 약 15 내지 85 몰%의 산성 기에 존재한다. 폴리(알킬렌 옥사이드) 빗살은 바람직하게는, 사슬 당 약 6 내지 67개의 반복 단위체를 가지며, 바람직하게는, 폴리산 폴리머에 그래프트되지 않은 말단 상에 비-반응 종결 하이드록실 또는 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기를 갖는다. 폴리(알킬렌 옥사이드)의 선택은 선택적으로 선호되는 폴리(프로필렌 옥사이드) 풍부 빗살을 갖는 연속 상에 의해 일반적으로 결정되며, 소량의 폴리(에틸렌 옥사이드)는 극성 연속 매질에 위한 것이며, 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 폴리(부틸렌 옥사이드) 빗살은 비-극성 연속 매질에 더욱 적합하다.

상기 분산제는, 잉크 젯 잉크 프린터를 사용하여 세라믹 타일 및 유리의 착색을 위한 콜로이드적으로 안정한 비수성 혼합된 금속 산화물 분산액 및 비수성 잉크 젯 잉크를 생산하기 위해 무기 안료(바람직하게는, 혼합된 금속 산화물 안료)를 분산시키는 탁월한 능력을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 따르면, 미립자 고형물; 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르 및/또는 극성 에테르, 또는 이들의 블렌드로부터 선택된 연속 매질; 및 하기 구조의 중심 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 포함하는 조성물이 제공된다:

-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR₂CR₂]_m- 화학식 (1)

상기 식에서, -[CH(A)-C(B)(D)]- 및 -[CR₂CR₂]-의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의의 순서로 존재할 수 있으며;

n은 10-1400(더욱 바람직하게는, 10-140)이며;

m은 0-140(더욱 바람직하게는, 0-14, 가장 바람직하게는, 0)이며;

n은 m보다 적어도 10배 크며;

각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, N, F, Cl 및/또는 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} (바람직하게는, C_1-C_{18} , 바람직하게는, C_1-C_6) 하이드로카르빌 기이며 [예를 들어, CR₂CR₂는 아크릴 폴리머로의 라디칼 반응 후 R₂C = CR₂ 함유 분자의 잔기임]; 바람직하게는, [CR₂CR₂]는 비-산성 모노머/반복 단위체이고;

- [0017] A는 H 또는 B이고;
- [0018] B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-C(=O)-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-C(=O)-$ 만 될 수 있고, 이때 상기 질소 원자는 카르보닐 기의 탄소에 화학적으로 결합하여 5원 또는 6원 사이클릭 이미드를 형성할 수 있으며;
- [0019] D는 $-H$ 또는 $-CH_3$ 또는 $-CH_2B$ 이고, 여기에서, D는 A가 $-H$ 인 경우 $-CH_2B$ 만 될 수 있으며;
- [0020] E는 $-CO_2H$, $-W-P(=O)-(OH)_\varepsilon$ (여기서, ε 는 1 또는 2임), 및 $-W-S(=O)_2-OH$ 로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에서 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} -알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량% (및 더욱 바람직하게는, 최대 0.3 중량%)의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯되며, 이들 반대 이온은 소듐, 리튬, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리- C_1-C_3 -알칸올아민(바람직하게는, 트리에탄올아민)을 포함하는 아민일 수 있으며;
- [0021] G는 $CO-X-(C_3H_5O)_t-R'$ 이고;
- [0022] X는 $-O-$ 또는 $-N(H)-$ 또는 $-N=$ 이며, X는 $-C(=O)-$ 형태의 B 기에 인접한 경우 $-N=$ 만 될 수 있어, B 기는 질소와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;
- [0023] y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;
- [0024] y는 전체 분산제 구조 내에서 30% 또는 그 미만의 반복 모노머 단위체, 더욱 바람직하게는, 22% 또는 그 미만의 모노머 단위체에서 2일 수 있으며;
- [0025] R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} (바람직하게는 C_1-C_{18} , 바람직하게는, C_1-C_6) 하이드로카르빌 기이며;
- [0026] t는 6-67(더욱 바람직하게는, 6-45)이며;
- [0027] 반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하여 B 단위체의 각 유형의 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, $C(=O)-$ 단위체가 0%-45%이며;
- [0028] 상기 분산제의 합성을 촉진하기 위해, G의 특성은 바람직하게는, 하기 카테고리 중 적어도 하나를 충족시킨다:
- [0029] 1) 15 몰% 또는 그 초과인 X는 $-N(H)-$ 또는 $-N=$ 또는 $-N(H)-$ 와 $-N=$ 의 혼합물 중 어느 하나여야 하거나, 2) y는 적어도 15 몰%의 G 기 중 적어도 85 몰%의 임의의 $-(C_3H_5O)_t-$ 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 발명의 상세한 설명
- [0031] 본 발명은 세라믹 잉크 젯 잉크 포플레이션에서 분산제 부류의 용도, 그러한 분산제를 미립자 고형물(혼합된 금속 산화물) 및 유기 매질(지방족 탄화수소, 지방산 에스테르 및 글리콜 에테르/에스테르)과 함께 함유하는 분산액, 및 미립자 고형물, 유기 매질 및 분산제를 포함하는 조성물 및 세라믹 잉크 젯 잉크 및 밀-베이스(mill-base)에서 이들의 용도에 관한 것이다. 잉크, 페인트 및 밀-베이스와 같은 많은 포플레이션은 유기 매질에 미립자 고형물을 균일하게 분배시키기 위한 효과적인 분산제를 필요로 한다.
- [0032] 한 구체예에서, 본 발명은 하기를 포함하는 안료 분산액 조성물에 관한 것이다:
- [0033] a) 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르 매질 및/또는 극성 에테르 매질 (더욱 바람직하게는, 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르 매질 및 극성 에테르 매질 중 하나 이상)을 포함하는 20-79 중량%의 연속 액체 매질;
- [0034] b) 상승된 온도에서 소성 후 완전한 색 강도 및 색조를 발생시키는 미립자 형태의 20-60 중량%의 혼합된 금속

산화물 세라믹 안료;

[0035] c) 하기 구조식의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 1-20 중량%의 분산제:

[0036] $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$

[0037] 상기 식에서, $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}-$ 및 $-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}-$ 의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의의 순서일 수 있으며, 여기에서, 중량%는 매질 중의 분산제와 혼합된 금속 산화물의 분산액의 중량을 기준으로 하며;

[0038] n은 10-1400(더욱 바람직하게는, 10-140)이며;

[0039] m은 0-140(더욱 바람직하게는, 0-14, 가장 바람직하게는, 0)이며;

[0040] n은 m보다 적어도 10배 크며;

[0041] 각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, N, F, Cl 및/또는 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ (바람직하게는, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, 바람직하게는, $\text{C}_1\text{-C}_6$) 하이드로카르빌 기이며 [예를 들어, CR_2CR_2 는 아크릴 폴리머로의 라디칼 반응 후 $\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$ 함유 분자의 잔기임];

[0042] A는 H 또는 B이고;

[0043] B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-\text{C(=O)}-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-\text{C(=O)}-$ 만 될 수 있고, 이때 상기 질소 원자는 카르보닐 기의 탄소에 화학적으로 결합하여 5원 또는 6원 사이클릭 이미드를 형성할 수 있으며;

[0044] D는 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2\text{B}$ 이고, 여기에서, D는 A가 $-\text{H}$ 인 경우 $-\text{CH}_2\text{B}$ 만 될 수 있으며;

[0045] E는 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{W-P(=O)}-(\text{OH})_\varepsilon$ (여기서, ε 는 1 또는 2임), 및 $-\text{W-S(=O)}_2-\text{OH}$ 로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} -알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량% (및 더욱 바람직하게는, 최대 0.3 중량%)의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯되며, 이들 반대 이온은 소듐, 리튬, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -알칸올아민(바람직하게는, 트리에탄올아민)을 포함하는 아민일 수 있으며;

[0046] 상기 염은 약 140 내지 100,000 g/몰의 분자량을 갖는 선형 또는 분지형일 수 있는 2개 이상의 아민 기를 갖는 폴리아민과 같은 아민 폴리염기성 중을 바람직하게는, 함유하지 않으며(바람직하게는, 1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는, 0.3 중량% 미만 및 바람직하게는, 0.1 중량% 미만);

[0047] G는 $\text{CO-X-(C}_y\text{H}_{2y}\text{O)}_t\text{-R'}$ 이고;

[0048] X는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{N(H)}-$ 또는 $-\text{N=}$ 이며, X는 $-\text{C(=O)}-$ 형태의 B 기에 인접한 경우 $-\text{N=}$ 만 될 수 있어, B 기는 질소와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;

[0049] y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;

[0050] y는 전체 분산제 구조 내에서 30% 또는 그 미만의 반복 모노머 단위체, 및 더욱 바람직하게는, 22% 또는 그 미만의 모노머 단위체에서 2일 수 있으며;

[0051] R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 하이드로카르빌 기(바람직하게는, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 하이드로카르빌 기)이며;

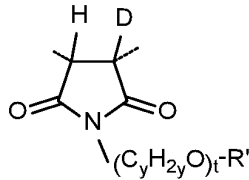
[0052] t는 6-67(더욱 바람직하게는, 6-45)이며;

[0053] 반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하는 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, $\text{C(=O)}-$ 단위체가 0%-45%이며;

[0054] 상기 첨가제를 합성할 수 있게 하기 위해서 G의 특성이 하기 카테고리들 중 적어도 하나에 속해야 한다:

[0055] 1) 15 몰% 또는 그 초과인 X는 -N(H)- 또는 -N= 또는 -N(H)-와 -N=의 혼합물 중 어느 하나여야 하거나, 2) y는 적어도 15 몰%의 G 기 중 적어도 85 몰%의 임의의 $-(C_yH_{2y}O)_t-$ 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유한다.

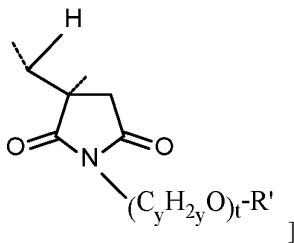
[0056] X가 NH일 때, 0-100%의 NH는 인접한 $-CO_2H$ (A 또는 B로 정의됨)와 반응하여 -N=를 제공할 수 있고/거나 (아래에 도시된 바와 같은 5원 이미드 고리 반복 단위체):



[0057]

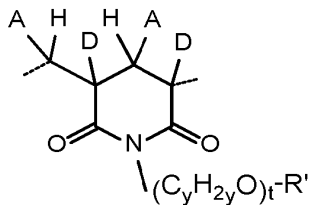
[0058] $-CH_2-CO_2H$ (D로 정의됨)와 반응하여 하기 나타낸 바와 같은 5원 이미드를 제공할 수 있고/거나:

[0059] [반복 단위체는 하기 구조임:



[0060]

[0061] 폴리산으로부터의 인접한 반복 단위체 중 2개는 인접한 B는 $-CO_2H$ 이고 X가 -N(H)-인 경우 하기 도시된 바와 같이 6원 이미드 고리를 형성할 수 있다:



[0062]

[0063] 상기 식에서, A, D, t, y 및 R'은 상기 정의된 바와 같고, 짧은 점선은 폴리산 분자의 나머지가 반복 단위체에 부착되는 곳을 나타낸다.

[0064] 한 구체예에서, 본 발명은 2 마이크론 초과인 건조 분말 부피 평균 입자 직경 D_{50} 을 갖는 혼합된 금속 산화물 무기 미립자를 연속 매질에서 700 나노미터 미만의 D_{50} 입자 크기로 밀링시키는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은

[0065] a) 상기 연속 매질, 상기 혼합된 금속 산화물 무기 미립자 (상기 혼합된 금속 산화물 무기 미립자는 상승된 온도에서 소성 후 이의 색 강도 및 색조를 발생시키는 혼합된 금속 산화물 안료이며; 선택적으로 유리질 유약 (glaze) 물질을 포함하며, 2마이크론 초과인 건조 분말 부피 평균 입자 직경을 가짐), 및 하기 구조식의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 블렌딩시키는 단계;

[0066] b) 5분 내지 60시간 동안 비드 밀을 사용하여 상기 연속 매질 중에 상기 분산제로 분산된 상기 혼합된 금속 산화물 안료를 밀링시키는 단계; 및

[0067] c) 부피 평균 입자 직경 D_{50} 이 700 나노미터 미만임을 확인하는 단계를 포함한다:

[0068] $-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR_2CR_2]_m-$

[0069] 상기 식에서, $-[CH(A)-C(B)(D)]-$ 및 $-[CR_2CR_2]-$ 의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의

의 순서로 존재할 수 있으며;

- [0070] n은 10-1400(더욱 바람직하게는, 10-140)이며;
- [0071] m은 0-140(더욱 바람직하게는, 0-14, 가장 바람직하게는, 0)이며;
- [0072] n은 m보다 적어도 10배 크며;
- [0073] 각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, N, F, Cl 및/또는 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} (바람직하게는, C_1-C_{18} , 바람직하게는, C_1-C_6) 하이드로카르빌 기이며 [예를 들어, CR_2CR_2 는 아크릴 폴리머로의 라디칼 반응 후 $R_2C = CR_2$ 함유 분자의 잔기임];
- [0074] A는 H 또는 B이고;
- [0075] B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-C(=O)-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-C(=O)-$ 만 될 수 있고, 이때 상기 질소 원자는 카르보닐의 탄소에 화학적으로 결합하여 사이클릭 이미드를 형성할 수 있으며;
- [0076] D는 $-H$ 또는 $-CH_3$ 또는 $-CH_2B$ 이고, 여기에서, D는 A가 $-H$ 인 경우 $-CH_2B$ 만 될 수 있으며;
- [0077] E는 $-CO_2H$, $-W-P(=O)-(OH)_\varepsilon$ (여기서, ε 는 1 또는 2임), 및 $-W-S(=O)_2-OH$ 로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에서 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} 알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량% (및 더욱 바람직하게는, 최대 0.3 중량%)의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯되며, 이들 반대 이온은 소듐, 리튬, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리- C_1-C_3 -알칸올아민(바람직하게는, 트리에탄올아민)을 포함하는 아민일 수 있으며;
- [0078] G는 $CO-X-(C_yH_{2y}O)_t-R'$ 이고;
- [0079] X는 $-O-$ 또는 $-N(H)-$ 또는 $-N=$ 이며, X는 $-C(=O)-$ 형태의 B 기에 인접한 경우 $-N=$ 만 될 수 있어, B 기는 질소 원자와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;
- [0080] y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;
- [0081] y는 전체 분산제 구조 내에서 30% 또는 그 미만의 반복 모노머 단위체, 및 더욱 바람직하게는, 22% 또는 그 미만의 모노머 단위체에서 2일 수 있으며;
- [0082] R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} (바람직하게는 C_1-C_{18} , 바람직하게는, C_1-C_6) 하이드로카르빌 기이며;
- [0083] t는 6-67(더욱 바람직하게는, 6-45)이며;
- [0084] 반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하는 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, $C(=O)-$ 단위체가 0%-45%이며;
- [0085] 상기 첨가제를 합성할 수 있게 하기 위해서 G의 특성이 하기 카테고리들 중 적어도 하나에 속해야 한다:
- [0086] 1) 15 몰% 또는 그 초과 X는 $-N(H)-$ 또는 $-N=$ 또는 $-N(H)-$ 와 $-N=$ 의 혼합물이어야 하거나;
- [0087] 2) y는 적어도 15 몰%의 G 기에서 적어도 85 몰%의 임의의 $-(C_yH_{2y}O)_t-$ 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유한다.
- [0088] 한 구체예에서, 본 발명은 노즐을 통해 분사된 잉크를 사용하여 세라믹 물품 또는 유리 물품 기재 상에 디지털 방식으로 인쇄하는 방법에 관한 것이며;
- [0089] a) 연속 매질 중에 하기 구조식의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제로 분산된 혼합된 금속 산화물을 제

공하는 단계;

- [0090] b) 상기 분산제를 사용하여 상기 연속 매질 중에 분산된 상기 혼합된 금속 산화물을 상기 기재 상에 분사시켜 안료 디지털 이미지를 (선택적으로, 세라믹 표면 상의 유약 전의 층(들) 상에) 형성시키는 단계로서, 상기 기재 상의 상기 안료 디지털 이미지는 상기 세라믹 기재를 소성시키거나 상기 유리 기재를 가열하여 템퍼링 또는 어닐링시킬 때 착색 이미지로 발생하는, 단계; 및
- [0091] c) 선택적으로 상기 디지털 이미지 위에 유약을 적용하는 단계; 및
- [0092] d) 상승된 온도에서 상기 세라믹 물품을 가열하거나 상기 유리 물품을 가열하여 어닐링 또는 템퍼링하는 단계로서, 혼합된 금속 산화물로부터의 상기 이미지는 그 색상으로 가열시 최적의 색 강도를 발생하는 단계를 포함한다:
- [0093] $-[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m-$;
- [0094] 상기 식에서, $-[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]-$ 및 $-[\text{CR}_2\text{CR}_2]-$ 의 반복 단위체는 랜덤형, 블록형 및 이들의 혼합형과 같은 임의의 순서로 존재할 수 있으며;
- [0095] n은 10-1400(더욱 바람직하게는, 10-140)이며;
- [0096] m은 0-140(더욱 바람직하게는, 0-14, 가장 바람직하게는, 0)이며;
- [0097] n은 m보다 적어도 10배 크며;
- [0098] 각각의 R은 독립적으로 H, 또는 O, N, F, Cl 및/또는 Br 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 사이클릭; 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} (바람직하게는, C_1-C_{18} , 바람직하게는, C_1-C_6) 하이드로카르빌 기이며 [예를 들어, CR_2CR_2 는 아크릴 폴리머로의 라디칼 반응 후 $\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$ 함유 분자의 잔기임];
- [0099] A는 H 또는 B이고;
- [0100] B는 독립적으로, E 또는 G 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 이고, 여기에서, B는 질소 원자를 포함하는 X 기를 포함하는 G 기에 인접한 경우 $-\text{C}(=\text{O})-$ 만 될 수 있고, 이 때 상기 질소 원자는 카르보닐의 탄소에 화학적으로 결합하여 사이클릭 이미드를 형성할 수 있으며;
- [0101] D는 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2\text{B}$ 이고, 여기에서, D는 A가 $-\text{H}$ 인 경우 $-\text{CH}_2\text{B}$ 만 될 수 있으며;
- [0102] E는 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{W}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_\epsilon$ (여기서, ϵ 는 1 또는 2임), 및 $-\text{W}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$ 로부터 선택되는 산성 기이며, 여기에서 W는 각 반복 단위체에서 독립적으로 a1) 백본 탄소 원자와 인 또는 황 원자 사이의 직접 연결, b1) 에테르, 에스테르 또는 아마이드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 선택적으로 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결기, 또는 c1) 에테르, 에스테르, 또는 아마이드 연결 기를 선택적으로 포함하는 최대 7개의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} 알킬렌옥사이드)이며; 여기에서, 산성 기의 일부는 염 형태로 존재할 수 있어, 최대 1 중량% (및 더욱 바람직하게는, 최대 0.3 중량%)의 분산제는 염의 반대 이온으로부터 비롯될 수 있으며, 이들 반대 이온은 소듐, 리튬, 및 포타슘을 포함하는 금속 이온, 또는 암모늄 및 트리- C_1-C_3 -알칸올아민(바람직하게는, 트리에탄올아민)을 포함하는 아민일 수 있으며;
- [0103] G는 $\text{CO}-\text{X}-(\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{O})_1-\text{R}'$ 이고;
- [0104] X는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{N}(\text{H})-$ 또는 $-\text{N}=$ 이며, X는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 형태의 B 기에 인접한 경우 $-\text{N}=$ 만 될 수 있어 B 기는 질소와 함께 사이클릭 이미드를 형성할 수 있음이 주목되며;
- [0105] y는 각 반복 단위체에서 독립적으로 2, 3 또는 4이며;
- [0106] y는 전체 분산제 구조 내에서 30% 또는 그 미만의 반복 모노머 단위체, 및 더욱 바람직하게는, 22% 또는 그 미만의 모노머 단위체에서 2일 수 있으며;
- [0107] R'는 사이클릭, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} (바람직하게는, C_1-C_{18} , 바람직하게는, C_1-C_6) 하이드로카르빌 기이며;

- [0108] t는 6-67(더욱 바람직하게는, 6-45)이며;
- [0109] 반복 단위체에서 전체 B 단위체를 기준으로 하여 각 유형의 B 단위체의 몰%는 G 단위체가 15%-60%이며, E 단위체가 10-85%이며, C(=O)- 단위체가 0%-45%이며;
- [0110] 상기 첨가제를 합성할 수 있게 하기 위해서 G의 특성이 하기 카테고리들 중 적어도 하나에 속해야 한다:
- [0111] 1) 15 몰% 또는 그 초과인 X는 -N(H)- 또는 -N= 또는 -N(H)-와 -N=의 혼합물이어야 하거나;
- [0112] 2) y는 적어도 15 몰%의 G 기에서 적어도 85 몰%의 임의의 $-(C_3H_5O)_t-$ 사슬의 반복 단위체에서 2이며, 나머지 85 몰% 또는 그 미만의 G 기는 탄소 원자가 6개 이하인 R' 기를 함유한다.
- [0113] 분산제는 극성 내지 비교적 비극성 탄화수소의 다양한 것들을 포함하는 광범위한 연속 매질에 대해 상기 일반적인 기술된 바와 같음이 이해된다. 일반적으로, 분산제의 폴리머 백본은 혼합된 금속 산화물 미립자에 분산제를 고정시키는 기능을 할 것이다. 분산제의 G의 폴리에테르 세그먼트는 분산제가 미립자를 분산시키는 기능을 하는 경우 연속 매질 내로 연장되며 입체 장벽 층을 제공하는 가용화 사슬로서 기능한다. 폴리에테르 사슬이 연속 상과 더욱 양립가능할 수록 이들은 입체 안정화 사슬로서 더욱 우수하게 기능할 것이다. G 기의 극성은 포물레이션에 사용된 연속 상 (예를 들어, 용매)의 극성과 유사해야 한다. 연속 상(예를 들어, 용매)이 포물레이션 중의 지방족 탄화수소인 경우, G는 바람직하게는, 비-극성 폴리(알킬렌 옥사이드)를 포함하며, 바람직하게는, 3 또는 4인 y 예컨대, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 주로 포함할 것이다. 연속 상(예를 들어, 용매)이 포물레이션 중의 글리콜 에테르 또는 에스테르인 경우, G는 바람직하게는, 더욱 극성이며, 바람직하게는, 3 또는 4인 y 예컨대, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드로 주로 이루어질 것이며, y는 최대 30 몰%의 반복 단위체에서 2(예컨대, 에틸렌 옥사이드)이다. 한 구체예에서, 하나의 G 반복 단위체 중 하나의 폴리(알킬렌 옥사이드)는 폴리에틸렌 옥사이드 풍부(예를 들어, y = 2)일 수 있는 반면, 또 다른 G 반복 단위체 중의 또 다른 폴리(알킬렌 옥사이드)는 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 폴리(부틸렌 옥사이드) 풍부일 수 있으며, 단 y=2 및 y=3 또는 4의 평균 몰은 이전 문장의 제한을 충족시켜야 한다.
- [0114] **정의.** 대상을 단순화하기 위해 본 발명자들은 "메트" 주위에 괄호를 사용하여 명명된 분자가 선택적으로 메틸 치환기를 포함할 수 있음을 나타낼 것이며 예컨대, (메트)아크릴산은 메타크릴산 및/또는 아크릴산을 나타낼 것이며, 메틸 (메트)아크릴레이트는 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 나타낼 것이다. 본 발명자들은 임의의 형태 예컨대, 산 형태, 염 형태, 또는 2개의 카르복실산이 물리적으로 인접하여 무수물 고리를 형성할 수 있는 경우, 무수물 형태의 카르복실산을 나타내기 위해 기호 표현 C(=O)-OH를 사용할 것이다. 용어 -N=은 3개의 다른 비-수소 원자에 결합된 질소, 및 바람직하게는, 하나의 결합 부위에서 폴리에테르에 결합되고 나머지 두 결합 부위에서 2개의 상이한 카르보닐에 결합하는 (이미드 형성) 질소를 나타낼 것이다.
- [0115] 용어 하이드로카르빌은 통상적인 또는 특정된 양의 다른 헤테로원자 (예컨대, O, N, F, Cl 및 Br)를 선택적으로 포함할 수 있는 일가 탄화수소 기를 나타낼 것이다. 용어 하이드로카르빌렌은 통상적인 또는 특정된 양의 다른 헤테로원자를 선택적으로 포함할 수 있는 이가 탄화수소 기를 나타낼 것이다. 본 발명자들은 하나의 수소가 제거된 탄화수소 타입 기를 기술하기 위해 용어 하이드로카르빌을 사용할 것이다. 본 명세서에서 하이드로카르빌은 탄화수소 유사물을 의미할 것이며, 바람직하게는, 기에서 4개 탄소 원자마다 최대 1개 산소 및/또는 질소를 포함할 수 있으나, 바람직하게는, 단지 탄소 및 수소 원자이다. 의심의 여지를 피하기 위해, 본 발명자가 카르복실산 또는 카르보닐 기를 계수할 때, 본 발명자들은 디카르복실산 및 이미드의 무수물을 2개의 카르보닐 기를 갖는 것으로 계수할 것이다.
- [0116] 폴리에테르 화학식에서, 본 발명자들은 더 큰 알킬렌 옥사이드 단위체가 선형 및 분지형을 포함하는 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드와 부틸렌 옥사이드의 조합물을 포함하는 것으로 의도한다. 본 발명자들은 또한, 이러한 개념을 표현하기 위해 y가 우세하게는, 3 및/또는 4인 C_3H_5O 를 사용할 것이다. 본 발명자들은 폴리에테르가 랜덤형 또는 블록형일 수 있음을 의도하며, 폴리에테르를 임의의 특정 반복 단위체의 단일 블록 또는 블록들로 제한하고자 의도하지 않는다. 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르 모노아민 또는 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르의 폴리에테르 사슬 조성은 본 발명의 폴리머가 극성 또는 비-극성 매질 중에 사용되는 지에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 폴리머가 극성 매질에 사용되는 경우, 폴리에테르는 0 내지 30 몰%, 또는 0 내지 25 몰%, 또는 0 내지 15 몰%의 에틸렌 옥사이드를 함유할 수 있으며, 70 내지 100 몰%, 또는 75 내지 100 몰%, 또는 85 내지 100 몰%의 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드를 함유할 수 있다. 본 발명의 폴리머가 비-극성 매질에 사용되는 경우, 폴리에테르는 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드를 함유할 수 있다. 한 구체예에서, 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르 모노아민 또는

폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르는 (i) 폴리프로필렌 옥사이드 호모폴리머 또는 (ii) 폴리부틸렌 옥사이드 호모폴리머 또는 (iii) 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 코폴리머 중 어느 하나의 폴리에테르 사슬을 함유할 수 있다.

- [0117] 바람직하게는, 혼합된 금속 산화물, 분산제, 및 연속 매질의 분산액이 잉크 젯 인쇄를 위한 바람직한 점도로 조절된다. 요망되는 점도는 25℃ 및 30s⁻¹에서 약 1, 2, 또는 3 내지 약 15, 20, 30 또는 50 cps를 포함한다.
- [0118] 한 구체예에서, 화학식 1의 분산제의 분자량은 2000 내지 200,000 또는 300,000 g/몰이고, 바람직하게는, 2000 내지 75,000 또는 100,000g/몰이다. 한 구체예에서, 분산제는 화학식에서 90, 95 또는 98 중량% 또는 그 초과로 명시된 반복 단위체, 및 2, 5 또는 10 중량% 또는 그 미만의 비-명시된 종결 기로 구성된다. 종결 기는 폴리산의 통상적인 중합 공정 동안 폴리머 내로 혼입되는 사슬 전달 단편 및 자유 라디칼 개시제 종의 널리 공지된 단편이다. 분산제의 폴리산 백본은 알려지지 않은 기원의 또는 중합 동안 이작용성, 삼작용성 또는 사작용성 모노머의 사용으로부터의 소수개의 (그러나 많지 않은) 분지점을 가질 수 있다. 종결 기의 중량 비는 폴리산 성분의 분자량에 따라 달라질 수 있으며, 저분자량 분산제는 상기 종결 기의 더 높은 중량 백분율을 갖는다.
- [0119] 한 구체예에서, 잉크는 비수성 매질 중의 혼합된 금속 산화물의 분산액을 포함한다. 또 다른 구체예에서, 잉크는 잉크 젯 잉크의 형태로 존재한다.
- [0120] 또 다른 구체예에서, 잉크는 연속 매질, 분산제, 혼합된 금속 산화물 안료 및 분산 또는 잉크에 대한 임의의 선택적인 성분을 포함하는 잉크를 함유하는 챔버를 포함하는 잉크 젯 프린터 카트리지에 존재한다.
- [0121] 한 구체예에서, 폴리산은 주로 폴리(메트)아크릴산일 것이다 (예를 들어, 50% 초과로 반복 단위체는 (메트)아크릴산 중합으로부터의 통상적인 반복 단위체일 것이다). 한 구체예에서, 폴리산은 말레산 또는 말레산 무수물로부터의 5 내지 50 수%(number percent)의 반복 단위체를 포함할 것이다.
- [0122] 다양한 바람직한 특징 및 구체예는 비제한적인 예시에 의해 하기에 기술될 것이다.
- [0123] X가 -NH- 또는 -N=인 경우, G 기는 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르 모노아민으로부터 유도될 수 있다. 이러한 유형의 모노아민 화합물은 Huntsman Corporation의 Surfonamine[®] 또는 JeffamineTM 아민으로서 시중에서 입수가 가능하다. Surfonamine[®] 아민의 특정 예는 B-60(9:1의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비), B-200(29:6의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비) 및 B-100 (프로필렌 옥사이드 만 함유)이다. 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르 모노아민은 C₁₋₃₆ 모노-하이드로카르빌 알코올 개시제를 단독의 또는 에틸렌 옥사이드와의 혼합물로서의 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드와 반응시켜 알코올-말단 폴리머 사슬을 형성시키고, 이어서 알코올-말단 폴리머 사슬을 많은 실시예에 기재된 바와 같이 아민으로 전환시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0124] X가 산소인 경우, G 기는 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르로부터 유도될 수 있다. 이러한 모노-알킬 에테르는 다양한 공급처 예컨대, Sigma-Aldrich, Croda, BASF 및 Ineos로부터 입수가 가능하다.
- [0125] 폴리산은 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있으며 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 폴리에테르 중으로 작용기화될 수 있다. 예를 들어, 폴리산은 임의의 공지된 중합 기법 또는 벌크, 용액, 현탁액 또는 에멀전 공정을 이용한 중합 기법의 조합에 의한, 폴리(메트)아크릴산 또는 폴리(메트)아크릴산/말레산 코폴리머의 에스테르화 또는 아미드화, 또는 (메트)아크릴산과 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 아미드의 중합 또는 (메트)아크릴산과 말레산 (또는 말레산 무수물), (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 아미드 및 말레산 에스테르 및/또는 아미드의 중합에 의해 제조될 수 있다. 중합은 라디칼, 음이온, 양이온, 원자 전달 또는 기 전달 중합 공정 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0126] 한 구체예에서, 상기 공정은 당업자에 의해 다양한 코폴리머 예컨대, 폴리(메트)아크릴-코-말레산; 폴리(아크릴-코-이타콘산; 폴리(아크릴-코-AMPS 산, 폴리(이타콘-코-아크릴레이트 산; 폴리(이타콘-코-아크릴아미드 산; 등을 폴리(메트)아크릴산 대신에 사용하여 수행될 수 있다. 다양한 불포화된 코-모노머는 폴리산 내로 혼입될 수 있다.
- [0127] 자유 산 형태 또는 염으로 존재할 수 있는 설포산 기를 함유하는 음이온성 모노에틸렌계 불포화된 모노머의 예는 알릴설포산, 메탈릴설포산, 스티렌설포산, 비닐설포산, 비닐 벤질설포산, 알릴옥시벤젠설포산, 2-아크릴아미도-2-메틸에탄설포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산, 2-아크릴아미도-2-메틸부탄설포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸에탄설포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판설포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸부탄설포산, 아크릴로

일옥시메틸설포산, 2-(아크릴로일)옥시에틸설포산, 3-(아크릴로일)옥시프로필설포산, 4-(아크릴로일)옥시부틸설포산, 메타크릴로일옥시메틸설포산, 2-(메타크릴로일)옥시에틸설포산, 3-(메타크릴로일)옥시프로필설포산, 4-(메타크릴로일)옥시부틸설포산, 및 이들의 염을 포함한다.

[0128] 유리 산 형태 또는 염으로 존재할 수 있는 인산 또는 포스폰산 기를 함유하는 음이온의 모노에틸렌계 불포화된 모노머의 예는 모노비닐 포스페이트, 모노알릴 포스페이트, 3-부테닐포스폰산, 모노-3-부테닐포스페이트, 모노(4-비닐옥시부틸) 포스페이트, [하이드록시알킬(메트)아크릴레이트, 하이드록시알킬(메트)아크릴아미드 또는 분자량 Mn 150-700의 이들의 폴리알콕실레이트 유도체 예컨대, 2 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 4 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, N-하이드록시에틸아크릴아미드, N-하이드록시에틸메타크릴아미드 하이드록시폴리(에틸렌옥사이드)(메트)아크릴레이트, 및 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트]의 포스페이트 에스테르, 모노(2-하이드록시-3-비닐옥시프로필) 포스페이트, 모노(1-포스포녹시메틸-2-비닐옥시에틸) 포스페이트, 모노(3-알릴옥시-2-하이드록시프로필) 포스페이트, 모노(2-알릴옥시-1-포스포녹시메틸에틸) 포스페이트, 이들의 염 및/또는 에스테르, 특히, C₁ 내지 C₈ 모노알킬, 디알킬 및, 적합하게는, 인산 및/또는 포스폰산 기를 함유하는 모노머의 트리알킬 에스테르를 포함한다. 기타 적합한 포스폰산 모노머는 WO 99/25780 A1호에 기재되어 있으며, 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산을 포함한다. 추가의 적합한 인 작용성 모노머는 US 4,733,005에 기재된 1,2-에틸렌계 불포화된 (하이드록시)포스포닐알킬 (메트)아크릴레이트 모노머이며, (하이드록시)포스포닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다. 한 바람직한 모노머는 비닐포스폰산, 또는 이의 가수분해가능한 에스테르이다.

[0129] 한 구체예에서, 폴리산 성분의 최대 10 또는 5 몰% (더욱 바람직하게는, 최대 2 또는 최대 1 몰% 및 바람직하게는, 0 몰%)의 반복 단위체는 탄소-대-탄소 이중결합 (예를 들어, C(R₂)=CR₂)을 함유하며, 황 또는 인으로부터의 카르복실 기 또는 산을 함유하지 않는 자유 라디칼 중합성 모노머로부터 유래될 수 있으며, 이러한 반복 단위체는 스티렌, 에틸렌, 프로펜, 부텐, (메트)아크릴산 및 C₁-C₁₈ 알코올의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 및 (메트)아크릴레이트 하이드록실 에스테르 예컨대, 하이드록실 에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록실 부틸 (메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트, (메트)아크릴아미드, 비닐 치환된 헤테로사이클 예컨대, 비닐 피롤리딘, 비닐 이미다졸, 비닐 카르바졸, 2-비닐피리딘, 및 4-비닐피리딘으로부터 비롯될 것이다. 본 발명자가 최대 10, 5, 2, 또는 1 몰%의 반복 단위체가 상이한 모노머일 수 있다고 말하더라도, 본 발명자는 폴리에테르로 작용기화 되기 전의 폴리산 성분을 설명하고 있다.

[0130] 한 구체예에서, 본 발명은 수용액 또는 고형물 중 어느 하나로서의 폴리산 (전형적으로, 700 내지 50,000, 또는 700 내지 28,000의 수평균 분자량을 가짐)을 본원에서 정의된 바와 같은 G-H와 4:1 내지 25:1, 및 더욱 바람직하게는, 5:1 내지 20:1의 폴리에테르(G-H) 대 폴리산의 중량 비로 선택적으로, 촉매 전형적으로, 산 또는 염기 촉매의 존재하에 120 내지 200℃의 온도에서 불활성 대기하에 2 내지 72시간 동안 반응시켜, 반응에 존재하거나 반응 동안 생성된 물이 확실히 제거되게 함으로써 수득되거나 수득가능한 화합물을 제공한다.

[0131] 또 다른 구체예에서, 잉크는 프린트헤드로부터 잉크를 추진시키기 위해 압전, 열, 음향 및 정전 메커니즘을 포함하는 종류의 잉크 젯 프린터로부터 인쇄되는 유형이다. 바람직하게는, 이러한 잉크가 사용되는 프린터는 압전 또는 전자음향 드롭 온 디맨드(DOD) 유형이다.

[0132] 또 다른 구체예에서, 잉크는 세라믹 물체, 예컨대, 접시, 사발, 받침 접시, 컵, 장식용 세라믹, 기와를 포함하는 물품 또는 타일, 또는 유리 기재 예를 들어, 판유리 또는 음료수 잔, 용기, 컵 등과 같은 물품 중 어느 하나를 포함하는 기재 상에 인쇄된다.

[0133] 또 다른 구체예는 기재 예를 들어, 단일 패스 인라인(single pass inline)에 의해 세라믹 타일 상에 그리고 멀티 패스 오프 라인(multi pass off line) DOD 프린터에 의해 유리 물품 상에 인쇄되는 잉크 젯 잉크이다.

[0134] 미립자 고형물은 세라믹 타일의 착색에 이용되는 혼합된 금속 산화물이다. 특정 하이라이트는 금속 불순물로 인한 줄무늬 및 가로무늬가 없고 훨씬 밝은 셰이드를 제공하는 더욱 균일한 컬러 셰이드 패턴을 생성하기 위해 착색된 혼합된 금속 산화물 무기 안료 내에 존재하는 금속 오염물의 분산액을 포함한다.

[0135] 본 발명은 세라믹 잉크 젯 잉크 포물레이션에서 분산제 부류의 용도, 그러한 분산제를 미립자 고형물(혼합된 금속 산화물) 및 연속 매질(지방족 탄화수소, 중간-극성 지방산 에스테르, 또는 극성 글리콜 에테르/에스테르, 및 이들의 다양한 블렌드를 포함할 수 있음)과 함께 함유하는 분산액, 및 미립자 고형물, 연속 매질 및 분산제를 포함하는 조성물 및 세라믹 잉크 젯 잉크 및 밀-베이스에서 이들의 용도에 관한 것이다. 잉크, 페인트 및 밀-베

이스와 같은 많은 포플레이션은 연속 매질에 미립자 고형물을 균일하게 안정화시키기 위한 효과적인 분산제를 필요로 한다.

- [0136] 잉크 젯 잉크에 의한 세라믹 타일의 착색은 빠르게 성장하는 기술이고 짧은 밀링 시간 내에 다양한 연속 매질에서 D_{50} 입자 크기가 700nm 미만인 혼합된 금속 산화물의 안정한 잉크 젯 잉크 분산액을 제공하는 것이 문제가 되어 왔다.
- [0137] 현 출원의 분산제를 이용하는 것은 훨씬 감소된 밀링 시간의 낮은 입자 크기, 증가된 밀베이스 수율 및 폐기물의 감소로 이어지는 분산액의 우수한 여과성, 훨씬 밝은 셰이드 및 혼합된 금속 산화물에서 발견되는 금속 불순물의 더 나은 분산을 지닌 혼합된 금속 산화물을 함유하는 안정한 잉크 젯 잉크 분산액을 제공하였다.
- [0138] 본 발명에 따르면 잉크 젯 잉크 프린터를 이용하여 세라믹 타일을 착색하기 위한 잉크 젯 잉크로서 사용되거나 잉크 젯 잉크로서 부분적으로 사용되는 미립자 고형물, 연속 매질(비수성), 및 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기르 갖는 분산제를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0139] 미립자 고형물은 밀링 공정으로부터의 오염물로서 및/또는 불순물로서 존재하는 밀링 장비 또는 비드의 연마제 마모로부터의 요망되지 않는 금속 불순물을 함유할 수 있는 혼합된 금속 산화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0140] 연속 매질은 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르, 폴리글리콜 에테르/에스테르, 또는 이들의 양립가능한 블렌드일 수 있다.
- [0141] 극성 용매는 다양한 저분자량의 모노하이드릭 또는 폴리하이드릭 알코올, 글리콜, 글리콜 에테르, 폴리글리콜, 저분자량의 모노 및 폴리하이드록실 화합물과 축합된 저분자량 모노 및 폴리산을 비롯한 지방산 에스테르 등일 수 있다. C_{15-20} 지방산의 지방산 에스테르는 저분자량의 포화된 모노 및 폴리산으로부터의 에스테르보다 덜 극성인 지방산 에스테르인 경향을 띤다.
- [0142] 한 구체예에서, 비-극성 유기 액체는 지방족 기 또는 이들의 혼합물을 포함하는 화합물, 바람직하게는, 6 내지 40개의 탄소 원자의 탄화수소, 4 내지 30개 탄소 원자의 알코올을 갖는 4 내지 30개 탄소 원자의 다양한 카르복실산의 에스테르, 및 하이드록실, C_1-C_5 에테르, 또는 C_2-C_5 에스테르 말단 기를 갖는 1 내지 5개의 반복 단위체의 C_2 내지 C_4 알킬렌 옥사이드이다. 비-극성 유기 액체는 비-할로겐화된 지방족 탄화수소 (예를 들어, 완전히 포화된 및 부분적으로 포화된 둘 모두의 6개 또는 그 초과 탄소 원자를 함유하는 선형 및 분지형 지방족 탄화수소), 및 천연 비-극성 유기물 (예를 들어, 식물성 오일, 해바라기유, 아마인유, 테르펜 및 글리세리드)를 포함한다.
- [0143] 한 구체예에서, 화학식 (1)의 분산제를 갖는 세라믹 혼합된 금속 산화물의 분산액에 사용된 바람직한 용매는 석유 증류물 (C_{16-20} 알칸 혼합물 및 사이클릭 알칸을 포함하는 다양한 비등 분획물), 파라핀, 미네랄 스피릿, 옥틸 옥타노에이트, 2-에틸헥실-스테아레이트, 2-에틸헥실-코코에이트, 디-옥틸 아디페이트, 이소프로필 라우레이트, 에틸헥실 코코에이트, 프로필렌 글리콜 디카프틸레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노-2-에틸헥사노에이트, 트리에틸렌 글리콜 비스-2-에틸헥사노에이트, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 (메틸 에테르), 디-프로필렌 글리콜 (n-부틸 에테르), 이소프로필 비스페놀 에컨데, 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필-페닐)프로판, 이소프로필 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 스테아레이트, 이소세틸 라우레이트, 이소세틸 스테아레이트, 에틸헥실 팔미테이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0144] 한 구체예에서, 유기 액체 매질은 물을 함유하지 않는다. 본원에 사용된 바와 같이, 물을 실질적으로 함유하지 않는다는 표현은 반응이 최소량의 물 예를 들어, 정상적인 공정에서 제거되지 않은 오염물 또는 미량을 함유한다는 것을 나타낸다. 한 구체예에서, 연속 매질의 유기 액체는 선택적으로, 분산액의 중량을 기준으로 하여 7 중량% 미만, 더욱 바람직하게는, 5 중량% 미만, 및 바람직하게는, 1 중량% 미만의 물을 함유한다. 한 구체예에서, 연속 매질은 물을 함유하지 않는다.
- [0145] 본 발명의 유기 액체는 극성 매질 또는 비-극성 매질일 수 있다. 유기 액체와 관련된 용어 "극성"은, 유기 액체가 명칭 "A Three Dimensional Approach to Solubility"의 논문[Crowley et al. in Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, at page 269]에 기재된 바와 같이, 중간 내지 강한 결합을 형성할 수 있음을 의미한다. 극성 유기 액체는 일반적으로 상기 언급된 논문에 정의된 바와 같이 5 또는 그 초과 유전 상수를 지닌다. 비극성 액체는 전형적으로 5 미만의 유전 상수를 지닌다.

- [0146] 그러한 적당히 강한 수소 결합 액체의 많은 특정 예는 명칭 "Compatibility and Solubility"의 문헌[Ibert Mellan(1968년 Noyes Development Corporation에 의해 공개됨) in Table 2.14 on pages 39-40]에 제공되고, 이러한 액체들은 모두 본원에 사용된 용어 극성 유기 액체의 범위 내에 있다.
- [0147] 현 분산제의 장점은 감소된 밀링 시간, 균질한 색의 셰이드로 이어지는 임의의 금속 불순물 및/또는 오염물의 더 나은 분산, 더 밝은 셰이드, 저장 중 더 우수한 입자 크기 안정성, 개선된 여과성 및 증가된 분산/잉크 수율, 감소된 시네레시스(syneresis), 감소된 침강 및 더 적은 상 분리일 것이다.
- [0148] 바람직한 미립자 고형물은 세라믹 타일 및 유리의 착색에 사용된 혼합된 금속 산화물이다. 본 발명의 목적상, 혼합된 금속 산화물은 동일하거나 상이한 산화 상태의 적어도 2개의 상이한 금속을 함유하는 고형물로서 해석된다. 본 발명의 분산제를 사용하는 것으로부터의 특정 개선은 밀링 장비의 연마제 마모로부터 유래된 금속 오염물의 감소를 포함하는데, 그 이유는 특정 혼합된 금속 산화물이 밀링되기 힘들고, 이러한 안료를 밀링시키기 위해 경질 세라믹 비드를 필요로 하기 때문이다. 본 발명의 분산제는 요망되는 입자 크기를 충족시키는데 필요한 밀링 시간을 단축시키는 경향이 있다. 경질 세라믹 비드를 사용하여 비드 밀에 대한 전체 밀링 시간이 감소하는 경우, 비드와 밀의 내부 성분 둘 모두에 대한 연마제 마모의 양은 일반적으로 감소한다. 연마제 마모를 감소시키는 것은 밀의 내부 부분과 비드로부터 더 적은 금속 오염물이 밀링된 생성물 내로 도입된다는 것을 의미한다. 금속 오염물은 일반적으로 대부분의 안료 결합제 기반 코팅에서 색을 적게 나타내지만, 금속 오염물은 세라믹 물품 및 유리를 착색시키기 위해 600℃ 초과로 소성되는 혼합된 금속 산화물에서 컬러 셰이드 및 색 강도에 상당한 영향을 미칠 수 있다.
- [0149] 본 발명은 또한 비-극성 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르 매질 및/또는 극성 에테르 매질에서 2 마이크로초과의 초기 부피 평균 입자 직경을 갖는 금속 산화물 안료를 700 나노미터 미만의 평균 입자 크기로 밀링시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은
- [0150] (a) 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르 매질 및/또는 극성 에테르 매질, 2 마이크로초과의 50% 부피 평균 입자 직경을 갖는 유리질 유약 물질을 선택적으로 포함하는 혼합된 금속 산화물 안료, 및 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 블렌딩하는 단계,
- [0151] (b) 미립자 Kg 당 0.4 내지 8 KWatt/시간의 밀링 속도 또는 5분 내지 60시간의 밀링 시간 동안 예컨대, 비드 밀을 사용하여 상기 지방족 탄화수소, 중간-극성 에스테르 매질 및/또는 극성 에테르 매질 중에 상기 분산제로 분산된 상기 혼합된 금속 산화물 안료를 밀링시키는 단계; 및
- [0152] (c) 입자의 50% 부피의 평균 입자 직경이 700 나노미터 미만인 것을 확인하는 단계를 포함한다. 한 구체예에서, 미립자 물질은 밀링 공정의 시작시에 2 마이크로미터 초과와 건조 분말 부피 평균 입자 직경 D_{50} 을 가질 수 있다.
- [0153] 본 발명은 또한
- [0154] a) 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제로 연속 매질에 분산된 혼합된 금속 산화물 안료를 제공하는 단계로서, 미립자 고형물이 상승된 온도에서 소성 후 이의 색 강도 및 색상을 발생시키는 혼합된 금속 산화물 안료인, 단계;
- [0155] b) 디지털 이미지에 따라 상기 분산제를 사용하여 상기 연속 매질 중에 분산된 상기 금속 산화물을 분사시켜 소성 동안 상기 세라믹 또는 유리 물품 상에 색 강도를 발생시키는 기재(선택적으로 세라믹 표면 상의 유약 전의 층 위에) 상의 이미지를 형성시키는 단계;
- [0156] c) 선택적으로 상기 디지털 이미지 위에 유약을 적용하는 단계; 및
- [0157] d) 600℃ 초과와 온도에서 상기 세라믹 물품을 소성시키거나 400℃ 초과와 온도에서 상기 유리 물품을 템퍼링(tempering)하거나 어닐링(annealing)하여 상기 혼합된 금속 산화물이 이의 색상을 발생하도록 하는 단계에 의해, 노즐을 통해 분사된 잉크를 이용하여 세라믹 물품 또는 유리 물품 상에 디지털 인쇄하는 방법을 제공한다. 유약 전의 층은 커튼 코터(curtain coater) 또는 스프레이 코터(spray coater)와 같은 전통적인 방법을 이용하여 적용될 수 있다. 대안적으로 유약 전의 층은 잉크 젯 프린터 기술을 이용하여 적용될 수 있었다. 위의 상기 유약 전의 층은 단일 유약 전의 층 또는 다중 유약 전의 층일 수 있다. 유약 전의 층은 일반적으로 세라믹 기재의 표면을 매끈하게 하는 것을 돕기 위해 적용되며 선택적으로 완성된 세라믹 물품의 특성을 최적화하기 위해 세라믹 또는 유약의 표면에 성분들을 첨가한다. 유약 전의 층(들)은 착색제를 포함할 수 있다.

- [0158] 특정 분산제는, 잉크 젯 잉크 프린터를 사용하여 세라믹 타일 또는 유리를 착색하기 위한 콜로이드적으로 안정한 비수성 분산액, 비수성 잉크 젯 잉크 분산액 및 최종 비수성 잉크 젯 잉크를 생산하기 위해 무기 안료(특히 그러한 혼합된 금속 산화물)를 분산시키는 탁월한 능력을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 따르면, 혼합된 금속 산화물 미립자 고형물, 연속 매질 및 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 포함하는 잉크 젯 잉크 조성물이 제공된다.
- [0159] 산업적 적용
- [0160] 잉크 젯 잉크 기술에 의한 세라믹 타일의 착색은 잉크 젯 잉크를 통한 디지털 인쇄에 이용가능한 이미지의 다양성 및 품질로 인해 빠르게 성장하고 있는 적용분야이다. 세라믹 물품 및 타일에 대한 더 과거의 인쇄 공정에서 사용된 혼합된 금속 산화물의 입자 크기는 흔히 너무 커서 대부분의 잉크 젯 프린터의 노즐을 쉽게 통과할 수 없었다. 짧은 밀링 시간 내에 다양한 연속 매질에서 700nm 미만의 D_{50} 입자 크기를 지니는 혼합된 금속 산화물의 콜로이드적으로 안정한 잉크 젯 잉크 분산액을 제공하는 것이 문제가 되어 왔다.
- [0161] 한 구체예에서, 화학식 1의 화합물은 세라믹 물품, 예컨대, 세라믹 타일 또는 유리를 착색시키는데 사용되는 유형의 혼합된 금속 산화물 안료를 위한 분산제이고, 여기서 안료는 안료를 저장도의 색으로부터 강렬한 영구적인 색으로 만들기 위해 600°C 및 그 초과에서의 소성에 노출될 것이다.
- [0162] 조성물에 존재하는 미립자 고형물은 임의의 무기 고형 물질(예컨대, 유기 매질에 실질적으로 불용성인 안료 또는 유약 형성 화합물)일 수 있고, 상승된 온도에서의 소성 후에 요망되는 색을 제공한다. 한 구체예에서, 미립자 고형물은 안료이다. 또 다른 구체예에서, 미립자 고형물은 유약 화합물의 형성을 돕는 알루미늄 또는 실리카 풍부 화합물이거나 이를 포함한다. 예를 들어, 미립자 고형물은 Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn 및 Zr로부터 선택되는 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유하는(더욱 바람직하게는, Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn 및 Zr의 양이온 형태의 2개 또는 그 초과 원소의 조합물을 함유함) 혼합된 금속 산화물의 적어도 하나의 세라믹 안료일 수 있다.
- [0163] 한 구체예에서, 본 발명의 잉크 조성물은 혼합된 금속 산화물 안료가 세라믹 물품, 예컨대, 세라믹 타일, 기와, 접시, 받침 접시, 사발 등의 위에, 또는 유리, 물품 예컨대, 유리관, 음료수 잔 상에 또는 디지털 이미지에 따라 분사되는 적용에서 분사 효율 개선, 노즐 플러징 감소, 세틀링 감소, 더욱 용이한 여과성, 덜 빈번한 필터 플러징, 및 보다 일관된 분사를 제공한다. 이러한 적용에서, 본 발명의 분산제의 사용은 밀링 장비 및 비드/볼로부터 낮은 농도의 금속 및 금속 산화물 마모 오염물을 발생시킨다. 한 구체예에서, 조성물은 더 낮은 안료 입자 크기, 더 우수한 콜로이드 안정성, 내부 밀 표면 및 비드로부터 동반되는 금속의 더 적은 양으로 제공하였다.
- [0164] 세라믹 물체 또는 유리의 착색에 바람직한 안료는 안료 옐로우 159(Zr-Si-Pr, 지르콘 프라세오디뮴 옐로우 또는 프라세오디뮴 옐로우 지르콘), 예컨대, BASF Sicocer® F Yellow 2200; 안료 레드 232(Zr-Si-Fe 지르콘), 예컨대, BASF Sicocer® F Coral 2300; 안료 레드 233(Ca-Sn-Si-Cr, 크롬 주석 핑크 스핀); 안료 브라운 33(Zn-Fe-Cr, 스피넬), 예컨대, BASF Sicocer® Brown 2700; 안료 블루 72(Co-Al-Cr, 코발트 스피넬 청색); 안료 블루 28(Co-Al 스피넬), 예컨대, BASF Sicocer® Blue 2501; 안료 블루 36(Co-Al 스피넬), 예컨대, BASF Sicocer® Cyan2500; 안료 블랙 27(Co-Mn-Fe-Cr 스피넬), 예컨대, BASF Sicocer® Black 2900; 및 안료 화이트 12(Zr-Si), 예컨대, BASF Sicocer® White EDT/AK-4409/2이다.
- [0165] 요망되는 경우, 조성물은 다른 임의의 성분, 예를 들어, 수지(이들이 사전에 유기 매질을 구성하지 않은 경우), 결합제, 유동화제, 항-침강제, 가소제, 계면활성제, 소포제, 레올로지 개질제, 균염제, 광택 개질제 및 보존제를 함유할 수 있다.
- [0166] 조성물은 전형적으로 20 내지 40 또는 60 중량%의 미립자 고형물을 함유하며, 정확한 양은 고형물의 성질, 및 고형물과 연속 매질의 상대 밀도에 의존적이다. 예를 들어, 고형물이 무기 물질, 예컨대, 무기 안료, 충전제 또는 증량제인 조성물은 한 구체예에서 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 20 내지 60 중량%의 고형물을 함유한다.
- [0167] 조성물은 600°C 초과에서 소성되는 세라믹 물품 또는 400°C 초과에서 어닐링되거나 템퍼링되는 유리의 착색을 위한 분산액을 제조하기 위해, 공지된 임의의 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 고형물, 연속 매질 및 분산제는 임의의 순서로 혼합될 수 있고, 이후 혼합물은 기계적으로 처리되어, 예를 들어, 볼 밀링(ball milling), 비드 밀링(bead milling), 그래벨 밀링(gravel milling) 또는 플라스틱 밀링(plastic milling)에 의

해 분산액이 형성될 때까지 고형물의 입자를 적합한 크기로 감소시킬 수 있다. 큰 입자 크기의 안료가 분산제, 초기 예비-혼합 또는 예비-밀링 그라인딩으로 연속 매질 중 요망되는 입자 크기 범위로 분산된 후, 비드 유형 밀로 옮겨져 추가로 미립자 입자가 D_{50} 200-700 나노미터 직경으로(부피 평균 입자 크기 측정에 의해) 파쇄될 수 있도록, 순차적으로 전체 밀링 시간 및 비용을 최소화시키기 위해 다양한 입자 크기 및 분산 장비가 사용될 수 있는 것으로 예상된다.

- [0168] 연속 매질에서 2 마이크론 초과와 부피 평균 입자 직경을 갖는 혼합된 금속 산화물 안료를 700 나노미터 미만의 입자 크기로 밀링시키는 방법으로서, 상기 방법은;
- [0169] a) 연속 매질, 2 마이크론 초과와 부피 평균 입자 직경을 갖는 혼합된 금속 산화물 안료, 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 블렌딩하는 단계;
- [0170] b) 미립자 Kg 당 0.4 내지 8 KWatt/시간의 밀링 속도 또는 5분 내지 60시간의 밀링 시간 동안 예컨대, 비드 밀을 사용하여 상기 연속 매질 중에 상기 분산제로 분산된 상기 혼합된 금속 산화물 안료를 밀링시키는 단계; 및
- [0171] (c) 부피 평균 입자 직경 D_{50} 이 700 나노미터 미만인 것을 확인하는 단계를 포함한다.
- [0172] 한 구체예에서, 혼합된 금속 산화물 안료를 밀링시키는데 사용되는 비드는 금속 비드보다는 오히려 세라믹 비드이다. 세라믹 비드를 사용하는 추가의 구체예에서, 세라믹 비드는 지르코늄 디옥사이드, 이트륨 안정화된 지르코니아, 및/또는 실리콘 카바이드인 것이 바람직하다. 비드의 직경은 흔히 0.3 내지 0.4 mm이다. 밀은 흔히 수평 비드 밀이고, 밀의 보편적인 공급업체는 Netzsch이다. 밀링은 흔히 300 nm 또는 그 미만의 D_{50} 또는 500 nm 또는 그 미만의 D_{90} 의 부피 평균 입자 직경이 달성되는 입자 크기 분포의 중간 값을 표적으로 한다. 300nm의 D_{50} 은 입자 크기 분포에 존재하는 입자의 50%가 300 nm 초과와 직경을 지니고 50%는 300 nm 미만의 직경을 지니는 값이다. 밀링 시간은 약 5분 내지 60시간이며, 더욱 바람직하게는, 약 5분 내지 48시간이다. 한 구체예에서, 상기 개시된 기간에 걸쳐 밀에 의해 이용되는 에너지는 상기 개시된 범위의 D_{50} 입자를 제공하기 위해 생산된 미립자의 Kg 당 0.4 내지 8 KWatt/시간의 범위이다. 밀은 더 큰 입자로부터 더 작은 입자를 분리한 후, 상이한 사이징된 입자를 상이한 정도로 밀링시키기 위해 일부 분류 방법을 사용할 수 있다. 용매는 점도, 고형물 함량 등을 제어하기 위해 밀링 동안 첨가될 수 있다. 분산제는 밀링 동안 순차적으로 또는 연속적으로 첨가될 수 있는데, 그 이유는 밀링이 안료(그랩)의 표면적을 증가시키고, 이의 D_{50} 평균 입자 크기를 2 마이크론 초과에서 700, 600, 500, 또는 300 나노미터 미만으로 감소시키기 때문이다.
- [0173] 이론으로 국한시키려는 것은 아니지만, 일부 분산제는 밀링 동안 새롭게 표면이 생성되게 되고, 더 큰 입자로의 응집에 대해 파쇄된 입자의 새로운 표면을 안정화시키는데 더욱 효과적인 것으로 가정된다. 일부 분산제는 미립자를 더 우수하게 고정시키고, 더 크게 사이징된 응집체로의 응집에 대해 고에너지 혼합 동안 입자를 더 우수하게 콜로이드적으로 안정화시킨다.
- [0174] 본 발명의 조성물은 액체 분산액에 특히 적합하다. 한 구체예에서, 그러한 분산 조성물은
- [0175] (a) 20 내지 60부의 혼합된 금속 산화물 미립자 고형물;
- [0176] (b) 1 내지 20부의, 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제; 및
- [0177] (c) 20 내지 79부의 연속 매질을 포함하며, 모든 부는 중량부이며, 양 (a) +(b) +(c)+잉크에 대한 선택적 성분 = 100이다.
- [0178] 한 구체예에서, 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제는 세라믹 물품을 착색시키기 위해 자체 분산가능하거나 재분산가능한 안료 농축물을 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 구체예에서, 증발될 수 있거나 원심분리에 의해 제거될 수 있는 연속 매질은 밀링을 실행하기 위해 사용될 수 있으며, 이후 그 위에 분산제를 지니는 안료는 분산 형태가 필요할 때까지 농축, 저장, 운반 등등이 될 수 있다. 미립자 고형물 및 건조 형태의 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제를 포함하는 조성물이 필요한 경우, 유기 액체는, 증발과 같은 간단한 분리 수단에 의해 미립자 고형물로부터 용이하게 제거될 수 있도록 전형적으로 휘발성이다. 한 구체예에서, 조성물은 지정된 낮은 수준의 물을 갖거나 물을 함유하지 않는 유기 액체 연속 매질을 포함한다.
- [0179] 본 발명의 조성물은 밀-베이스를 제조하기에 적합하며, 여기서 미립자 고형물은 구조식 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-$

[CR_2CR_2]_m-의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 화합물의 존재하에 유기 액체에서 밀링된다. 이러한 밀-베이스는 특정 색 강도 및 셰이드를 지니는 세라믹 물품을 위한 착색제를 형성시키기 위해 정확한 비율로 혼합될 수 있다. 잉크 젯 기술에 의한 적용을 위한 착색제는, 600℃ 또는 그 초과에서 소성된 후 세라믹 물품 상에 다양한 색, 셰이드, 강도 등을 형성시키도록 잉크 분사될 수 있는 3개 이상 및 12개 이하의 여러 색을 포함할 것으로 예상된다.

[0180] 전형적으로, 밀-베이스는 밀-베이스의 총 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%의 미립자 고형물을 함유한다. 한 구체예에서, 미립자 고형물은 밀-베이스의 20 중량% 이상 또는 25 중량% 이상이다. 그러한 밀-베이스는 선택적으로 밀링 전 또는 그 후에 첨가되는 결합제를 함유할 수 있다.

[0181] 밀-베이스 중의 분산제의 양은 미립자 고형물의 양에 의존적이지만, 전형적으로 밀베이스의 1 내지 20 중량%이다.

[0182] 본 발명의 조성물로부터 제조된 분산액 및 밀-베이스는 벽 및 바닥 타일과 같이 안료 색 특징을 발생시키기 위해 세라믹 물품, 특히 600℃ 또는 그 초과에서 소성되는 잉크 젯 인쇄된 세라믹 물체를 위한 용매-기반 잉크에 사용하기 위한 안료 분산액으로서 특히 적합하다.

[0183] 본 발명은 또한

[0184] a) 구조식 $-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR_2CR_2]_m-$ 의 중앙 부분 및 종결 말단 기를 갖는 분산제로 연속 매질에 분산된 혼합된 금속 산화물 안료를 제공하는 단계:

[0185] b) 디지털 이미지에 따라 상기 분산제 및 상기 연속 매질 중에 분산된 상기 혼합된 금속 산화물을 분사시켜 소성 동안 상기 세라믹 물품 또는 유리 물품 상에 발생하는 이미지를 형성시키는 단계(이때 상기 세라믹 물품은 상기 디지털 이미지를 수신하기 전에 선택적으로 그 위에 하나 이상의 유약 전의 층(들)을 선택적으로 지님);

[0186] c) 선택적으로, 상기 디지털 이미지 위에 유약을 적용하는 단계; 및

[0187] d) 상승된 온도에서 상기 세라믹 물품 또는 유리 물품을 소성시켜 상기 혼합된 금속 산화물이 이의 색을 발생하도록 하는 단계를 포함하는, 노즐을 통해 분사된 잉크를 이용하여 세라믹 물품 또는 유리 물품 상에 디지털 인쇄하는 방법을 포함한다.

[0188] 본 명세서의 혼합된 금속 산화물 분산액 및 분산제로부터 제조된 코팅 또는 잉크는 더 구체적으로 두 가지 면에서 통상적인 유기 결합제 기반 코팅 및 잉크와 상이하다. 바람직한 구체예에서, 본 명세서의 코팅 및 잉크 중의 결합제(존재시)는 실질적으로(예컨대, 건조되고 열 처리된 코팅 또는 잉크를 기준으로 ≥ 90 중량%, ≥ 95 중량%, 또는 ≥ 99 중량%) 유기 물질보다는 오히려 무기 물질이다. 두 번째 유의한 차이점은 본 명세서의 분산제가 상당히 휘발되거나 소각된다는 점이다(예컨대, 열 처리 전 분산제의 중량을 기준으로 분산제의 ≥ 80 중량%, ≥ 90 중량%, 또는 ≥ 99 중량%가 휘발되거나 소각됨). 따라서, 유기 결합제 시스템에서 유기 분산제는 결합제와 미립자 물질 사이의 계면으로서 최종 잉크 또는 코팅에서 유지된다. 본 명세서의 잉크 및 코팅에서, 분산제는 잉크를 용융시켜 세라믹 또는 유리 기재에 융합시키기 위해 물품 및 코팅 또는 잉크의 열 처리까지만 존재한다. 열 처리 후, 분산제는 실질적으로, 코팅 또는 잉크 및 미립자(예컨대, 안료(혼합된 금속 산화물) 또는 유약의 유리 질 물질)가 미립자와 세라믹 또는 유리의 무기 물질 사이의 계면에 어떠한 유기 분산제도 실질적으로 함유하지 않도록 소각되거나 휘발된다.

[0189] 세라믹 물품은 일반적으로, 추가의 기계적 강도 및 액체에 대한 저항성을 제공하는 무기 물질을 융합시키는 상승된 온도로의 처리(예컨대, 약 400 내지 약 1200℃)로부터 추가의 강도를 발생시키는 점토 및 자기로부터 형성된 다양한 유용한 및 장식용 품목을 의미할 것이다. 이들은 다양한 크기 및 모양의 타일, 컵, 병, 항아리, 그 밖의 저장 용기, 사발, 판, 용구, 주얼리, 벽돌, 바닥, 천장 및 벽 타일 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 세라믹 물품은 주택 내부의 용도로 또는 빌딩 건설에서와 같은 외부 용도로 의도될 수 있다.

[0190] 유리 물품은 기능성 및 장식용 유리 물품을 포함한다. 사이즈 텐 타입(size ten type)이 보통의 햇빛 조건하에 유리 판을 통해 관독될 수 있는 약 0.5 mm의 두께에서 유리(진하게 착색되지 않은 경우)가 일반적으로 투명할 때에 세라믹은 일반적으로 기껏해야 반투명하다는 점에서 유리(와 세라믹은 상이하다. 본 명세서의 목적상, 유리 물품은 일반적으로 물품의 전체 유리 부분을 기준으로 적어도 50 중량%의 고농도의 실리카(예컨대, SiO_2)를 지닐 것이다. 유리 조성물의 예는 59 중량%의 실리카, 2 중량%의 Na_2O , 25 중량%의 PbO , 12 중량%의 K_2O , 0.4 중량%의 알루미늄 및 1.5 중량%의 Zn의 납-산화물 유리; 약 81 중량%의 실리카, 12 중량%의 B_2O_3 , 4.5 중량%의

Na₂O, 및 2 중량%의 Al₂O₃를 지니는 소듐 보로실리케이트 유리; 약 72 중량%의 실리카, 14.2 중량%의 Na₂O, 25 중량%의 MgO, 10 중량%의 CaO, 및 0.6 중량%의 Al₂O₃를 지니는 소다-석회-실리카 창 유리; 및 95+중량%의 실리카를 지니는 용융된 실리카 유리를 포함한다. 유리 물품은 일반적으로 유리 판(곡선형 및 비-평판형 판 포함), 튜브, 바이알, 보틀(bottle), 비이커, 플라스크, 유리, 컵, 플레이트, 사발, 팬, 렌즈, 용기, 병, 구체/공 등을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 과거에, 스크린 인쇄는 무기 잉크 내로 형성된 혼합된 금속 산화물 유형 안료로 일부 유리 용기 및 물품을 장식하는데 사용되었다. 이들은 공급원, 함량, 또는 상표 식별로 함량을 다소 영구적으로 식별할 수 있다.

[0191] 하기 실시예는 본 발명의 예시를 제공한다. 이러한 실시예들은 완전한 것이 아니며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

[0192] 실시예

[0193] 성분 목록

[0194] CarbosperseTM K752 - 폴리아크릴산 MW 2000 물에서 63% 활성 ex Lubrizol.

[0195] CarbosperseTM K732 - 폴리아크릴산 MW 5000 물에서 50% 활성 ex Lubrizol.

[0196] 폴리(아크릴산-코-말레산) MW 3000 물에서 50% 활성 ex Sigma Aldrich.

[0197] 폴리에테르아민 A: 폴리에테르아민 A로서 불리는 MW1650의 폴리에테르아민(C₁₂₋₁₅ 알코올로부터 유도되는 것으로서, 이를 프로필렌 옥사이드와 반응시키고 이어서 생성된 폴리에테르 알코올의 아크릴로니트릴로의 염기 촉매된 첨가 후 후속 수소화에 의해 아민(85% 활성)을 제공함으로써 유도됨)

[0198] 폴리에테르알코올 A : 폴리에테르 알코올 A로 불리는 MW1570의 폴리에테르 알코올(프로필렌 옥사이드와 반응한 C₁₂₋₁₅ 알코올로부터 유도됨)

[0199] SurfonamineTM B-200 ex Huntsman으로서, 2000g/몰 분자량 아민 종결됨, 6/29의 EO/PO

[0200] 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르는 MW500의 폴리에테르 알코올임 (에틸렌 옥사이드와 반응한 메탄올로부터 유도됨) ex Aldrich

[0201] 실시예 1:

[0202] CarbosperseTM K752 (32.3 중량부) 및 폴리에테르아민 A (119.15 부)를 1시간 동안 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 80℃로 가열하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 4시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 24시간 동안 160℃로 상승시켜 갈색 점성 액체를 생성하였다.

[0203] 실시예 2:

[0204] Carbosperse K752 (12.8 부) 및 폴리에테르아민 A (106.24 부)를 1시간 동안 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 80℃로 가열하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 5시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 16시간 동안 160℃로 상승시켜 갈색 점성 액체를 생성하였다.

[0205] 실시예 3:

[0206] Carbosperse K752 (15.02 부) 및 폴리에테르아민 A (166.23 부)를 1시간 동안 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 80℃로 가열하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 5시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 40시간 동안 160℃로 상승시켜 갈색 점성 액체를 생성하였다.

[0207] 실시예 4:

[0208] Carbosperse K752 (36.9 부) 및 폴리에테르아민 A (203.91 부)를 1시간 동안 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 80℃로 가열하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 5시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 23시간 동안 160℃로 상승시켜 갈색 액체를 생성하였다.

[0209] 실시예 5:

[0210] 폴리에테르아민 A (120.22 부) 및 이소프로필 알코올 (13.87 부)을 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 50

℃로 가열한 후, Carbosperse™ K732 (27.41 부)를 반응 혼합물에 천천히 첨가하였다. 생성 혼합물을 1시간 동안 교반하고 이어서 온도를 추가 1시간 동안 80℃로 상승시켰다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 3 1/2시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 18시간 동안 160℃로 상승시켜 어두운 적/갈색 액체를 생성하였다.

[0211] 실시예 6:

폴리에테르아민 A (119.94 부) 및 이소프로필 알코올 (18.69 부)을 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 50℃로 가열한 후, 폴리(아크릴산-코-말레산) (35.69 부)를 반응 혼합물에 천천히 첨가하였다. 생성 혼합물을 1시간 동안 교반하고 이어서 온도를 추가 1시간 동안 80℃로 상승시켰다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 3 1/2시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 18시간 동안 160℃로 상승시켜 어두운 적/갈색 액체를 생성하였다.

[0213] 실시예 7:

Carbosperse K752 (24.52 부) 및 폴리에테르아민 A (22.6 부), 폴리에테르알코올 A (84.27 부)를 2시간 동안 반응 용기에 장착된 트랩으로 질소하에 120℃로 가열하였다. 그 후 온도를 3시간 동안 140℃로 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 24시간 동안 180℃로 상승시켜 갈색 액체를 생성하였다.

[0215] 실시예 8:

Carbosperse K752 (125.5), 폴리에테르아민 A (669.44 부) 및 Isopropyl alcohol (72 부)를 1시간 동안 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 80℃로 가열하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 4 1/2시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 16 1/2시간 동안 160℃로 상승시켜 어두운 갈색 액체를 생성하였다.

[0217] 실시예 9:

Carbosperse K752 (19.12 부) 및 Surfonamine B-200 (120.46 부)를 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 80℃로 가열하고 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 4시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 34시간 동안 150℃로 상승시켜 갈색 액체를 생성하였다.

[0219] 실시예 10:

Carbosperse K752 (70.55 부), 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 MW500 (30.87 부) 및 폴리에테르아민 A (450.79 부)를 반응 용기에 장착된 응축기로 질소 하에 120℃로 1시간 동안 가열하였다. 그 후, 응축기를 트랩과 교환하고 온도를 130℃로 5시간 동안 상승시켰다. 그 후, 온도를 추가 18시간 동안 180℃로 상승시켜 갈색 점성 액체를 생성하였다.

[0221] 비교 밀링 시험

[0222] 석유 증류물 분산액 A에서 안료 Sicocer Yellow 2200

분산제(100% 활성으로서 27 부)를 석유 증류물 (Exxsol™ D140 ex. Exxon Mobil)(243 부)에 용해시켜 분산액을 제조하였다. Sicocer Yellow 2200 안료(ex.BASF)(180 부)를 각 혼합물에 첨가하고, 각각을 톱니 임펠러(saw tooth impeller)를 사용하여 2000 rpm에서 30분 동안 예비혼합하였다. 그 후 예비 혼합물을 Netzsch LabStar/Mini Mill 및 "미니(mini)" 그라인딩 챔버(0.16 리터)를 사용하여 다음 조건 하에 90분 동안 밀링시켰다: 3000 rpm에서 0.3-0.4mm YTZ 비드의 70% 비드 충전, 15rpm의 펌프 속도 및 20-30℃의 밀링 온도. 밀링 분산액(0.04 부)의 샘플을 취하고, 이를 톨루엔 (8 부)에 희석시키고, Nanotracs DLS 입자 크기 분석기 상에서 입자 크기를 측정함으로써 입자 크기를 얻었다.

[0224] 에틸헥실 코코에이트 및 이소프로필 미리스테이트 혼합물 분산액 B에서 안료 Sicocer Yellow 2200

분산제(100% 활성으로서 36.05 부)를 Crodamol OC LQ (ex. sigma Aldrich)(151.73 부) 및 이소프로필 미리스테이트(ex. sigma Aldrich)(61.97 부)에 용해시켜 분산액을 제조하였다. Sicocer Yellow 2200 안료(ex. BASF)(200.25 부)를 각 혼합물에 첨가하고, 각각을 톱니 임펠러를 사용하여 2000 rpm에서 30분 동안 예비혼합하였다. 그 후 예비 혼합물을 Netzsch LabStar/Mini Mill 및 "미니" 그라인딩 챔버(0.16l)를 사용하여 90분 동안 다음 조건 하에 밀링시켰다: 3000 rpm에서 0.3-0.4mm YTZ 비드의 87.5% 비드 충전, 15rpm의 펌프 속도 및 20-30℃의 밀링 온도. 밀링 분산액(0.04 부)의 샘플을 취하고, 이를 톨루엔(8 부)에 희석시키고, Nanotracs DLS 입

자 크기 분석기 상에서 입자 크기를 측정함으로써 입자 크기를 얻었다.

[0226] Dowanol TPM 분산액 C에서 안료 Sicocer Yellow 2200

[0227] 분산제(100% 활성으로서 24 부)를 Dowanol TPM (ex. Dow Chemicals) (216 부)에 용해시켜 분산액을 제조하였다. Sicocer Yellow 2200 안료(ex. BASF)(160.00 부)를 각 혼합물에 첨가하고, 각각을 톱니 임펠러를 사용하여 2000 rpm에서 30분 동안 예비혼합하였다. 그 후 예비 혼합물을 Netzsch LabStar/Mini Mill 및 "미니" 그라인딩 챔버(0.161)를 사용하여 90분 동안 다음 조건 하에 밀링시켰다: 3000 rpm에서 0.3-0.4mm YTZ 비드의 70% 비드 충전, 15rpm의 펌프 속도 및 20-30℃의 밀링 온도. 밀링 분산액(0.04 부)의 샘플을 취하고, 이를 톨루엔(8 부)에 희석시키고, Nanotracs DLS 입자 크기 분석기 상에서 입자 크기를 측정함으로써 입자 크기를 얻었다.

[0228] 석유 중류물 분산액 D에서 안료 Sicocer F Pink 10309

[0229] 분산제(100% 활성으로서 28.69 부)를 Exsol D140 (ex.ExxonMobil) (205.06 부)에 용해시켜 분산액을 제조하였다. Sicocer F 핑크 10307 안료(ex. BASF)(191.25 부)를 각 혼합물에 첨가하고, 각각을 톱니 임펠러를 사용하여 2000 rpm에서 60분 동안 예비혼합하였다. 그 후 예비 혼합물을 Netzsch LabStar/Mini Mill 및 "미니" 그라인딩 챔버(0.161)를 사용하여 90분 동안 다음 조건 하에 밀링시켰다: 3000rpm에서 0.3-0.4mm YTZ 비드의 70% 비드 충전, 15rpm의 펌프 속도 및 20-30℃의 밀링 온도. 밀링 분산액(0.04 부)의 샘플을 취하고, 이를 톨루엔(8 부)에 희석시키고, Nanotracs DLS 입자 크기 분석기 상에서 입자 크기를 측정함으로써 입자 크기를 얻었다.

[0230] 표 1. Exsol D140 분산액 A에서 안료 Sicocer Yellow 2200

제제	점도 cps @30s ⁻¹	점도 cps @30s ⁻¹ (40°C 에서 3 주 후)	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40°C 에서 3 주 후)
분산제 Ex. 1	26	23	304.0/522.0	281.5/431.0
분산제 Ex. 2	17.5	16	356.0/558.0	271.1/461.0
분산제 Ex. 3	15.5	15	230.8/337.0	261.1/389.0
분산제 Ex. 4	18	17.5	275.5/458.0	275.3/458.0
분산제 Ex. 5	19	19.5	281.4/394.0	275.2/437.0
분산제 Ex. 6	19	15.5	260.3/359.0	245.3/396.0
분산제 Ex. 7	18.5	17	264.0/384.0	283.2/411.0
대조군(분산제 비함유)	N/A	N/A	nm	nm

[0231] 대조군은 밀링시 실패하여 겔화됨.

[0232] 표 2. 에틸헥실 코코에이트 및 이소프로필 미리스테이트 혼합물 분산액 B에서 안료 Sicocer Yellow 2200

제제	점도 cps @30s ⁻¹	점도 cps @30s ⁻¹ (40°C 에서 3 주 후)	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40°C 에서 3 주 후)
분산제 Ex. 8	26	25	307/493	289/432
분산제 Ex. 6	27	25	263/530	305/458
대조군 (분산제 비함유)	N/A	N/A	nm	nm

[0233] 대조군은 밀링시 실패하여 겔화됨.

[0236] 표 3 Dowanol TPM 분산액 C에서 안료 Sicocer Yellow 2200

제제	점도 cps @30s ⁻¹	점도 cps @30s ⁻¹ (40°C 에서 3 주 후)	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40°C 에서 3 주 후)
분산제 Ex. 1	36	40	272/415	309/546
분산제 Ex. 9	44	40	340/504	331/487
대조군(분산제 비함유)	N/A	N/A	nm	nm

[0237]

[0238]

[0239]

대조군은 밀링시 실패하여 겔화됨.

표 4 Exxsol D140 분산액 D에서 안료 Sicocer F Pink 10309

제제	점도 cps @30s ⁻¹	점도 cps @30s ⁻¹ (40°C 에서 3 주 후)	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀	입자 크기 nm D ₅₀ /D ₉₀ (40°C 에서 3 주 후)
분산제 Ex. 10	15	19	293/410	307/466
대조군(분산제 비함유)	N/A	N/A	nm	nm

[0240]

[0241]

[0242]

대조군은 밀링시 실패하여 겔화됨.

본 발명은 이의 바람직한 구체예와 관련하여 설명되었지만, 이의 다양한 변형예가 본 명세서를 읽을 때에 당업자에게 명백해질 것임을 이해해야 한다. 따라서, 본원에 개시된 본 발명은 그러한 변형예를 첨부된 청구항의 범위 내에 속하는 것으로 포함하고자 의도된 것임을 이해해야 한다.