

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6412334号  
(P6412334)

(45) 発行日 平成30年10月24日 (2018. 10. 24)

(24) 登録日 平成30年10月5日 (2018.10.5)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO1F</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO1F</b>	<b>7/02</b>	<b>Z</b>
<b>CO9C</b>	<b>1/40</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO9C</b>	<b>1/40</b>	
<b>CO9C</b>	<b>3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO9C</b>	<b>3/06</b>	
<b>CO9D</b>	<b>7/40</b>	<b>(2018.01)</b>	<b>CO9D</b>	<b>7/40</b>	
<b>CO9D</b>	<b>201/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO9D</b>	<b>201/00</b>	

請求項の数 17 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-93904 (P2014-93904)  
 (22) 出願日 平成26年4月30日 (2014. 4. 30)  
 (65) 公開番号 特開2014-218424 (P2014-218424A)  
 (43) 公開日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)  
 審査請求日 平成29年4月28日 (2017. 4. 28)  
 (31) 優先権主張番号 13002294.0  
 (32) 優先日 平成25年4月30日 (2013. 4. 30)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット  
 ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
 ルムシュタット フランクフルター シュ  
 トラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 O, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic of Germany

(74) 代理人 100123788  
 弁理士 宮崎 昭夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -アルミナフレーク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$550 \sim 1000 \text{ nm}$  の粒子厚さ、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$  の  $D_{50}$  値、 $30 \sim 45 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値、および  $9.5 \mu\text{m}$  未満の  $D_{10}$  値を有する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレーク。

【請求項 2】

前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークが  $\alpha$ -アルミナフレークであることを特徴とする請求項 1 に記載の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレーク。

【請求項 3】

$D_{90}$  値が  $30 \sim 40 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレーク。

【請求項 4】

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、またはそれらの組合せでドーブされていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレーク。

【請求項 5】

前記ドーブの量が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークを基準にして  $0.01 \sim 5$  重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレーク。

【請求項 6】

前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークが  $\text{TiO}_2$  によってドーブされていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレーク。

## 【請求項 7】

前記  $Al_2O_3$  フレークが、金属酸化物、少なくとも二つの金属酸化物の混合物、金属、金属硫化物、亜酸化チタン、酸化チタン、 $FeO(OH)$ 、金属合金、または希土類化合物の、少なくとも一つの層でコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレーク。

## 【請求項 8】

前記  $Al_2O_3$  フレークが、金属酸化物、または、少なくとも二つの金属酸化物の混合物の、少なくとも一つの層でコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレーク。

## 【請求項 9】

前記  $Al_2O_3$  フレークが、以下の層配列でコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレーク：

- $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2 / Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $Fe_3O_4$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2 / Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  20
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $SiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $SiO_2 / Al_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  +  $Al_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SnO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SnO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SnO_2$  +  $Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$  30
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $Fe_3O_4$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  40
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2 / Al_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $Al_2O_3$
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  + プルシアンブルー
  - $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  + カルミンレッド、
- ここで  $TiO_2 / Fe_2O_3$  および  $SiO_2 / Al_2O_3$  はそれぞれ、 $TiO_2$  と  $Fe_2O_3$  との混合物の層、および、 $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  との混合物の層を意味する。

## 【請求項 10】

前記  $Al_2O_3$  フレークが、ルチル形態またはアナターゼ形態の  $TiO_2$  によってコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレーク。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 1】

前記  $Al_2O_3$  フレークが、ルチル形態の  $TiO_2$  によってコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレーク。

## 【請求項 1 2】

前記  $Al_2O_3$  フレークが、顔料全体を基準として  $Al_2O_3$  フレーク 40 ~ 90 重量% 及びコーティング 10 ~ 60 重量% からなることを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレーク。

## 【請求項 1 3】

以下の工程によって特徴づけられる請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレークの調製方法：

(1) 少なくとも一つの水溶性及び/又は不溶性のアルミニウム塩の、水溶液またはスラリーの調製、

(2) そのアルミニウム塩溶液にアルカリ溶液を添加して、水酸化アルミニウム粒子を沈殿させること、及び、その沈殿の前、間もしくは後にその水溶液に対してリン化合物を添加すること、

(3) 水を蒸発させ、続いて工程 (2) の沈殿生成物を乾燥させて、粒子とアルカリ塩を含むアルミナの乾燥物を形成すること、

(4) 溶融塩中に  $Al_2O_3$  フレークを得るために、工程 (3) で得られた乾燥物をか焼すること、

(5) 工程 (4) で得られたか焼した物の水溶性部分を除去すること、

(6) 粒径および厚さを調整すること。

## 【請求項 1 4】

工程 (2) において、前記沈殿の前、間もしくは後にその水溶液に対して少なくとも 1 種のドーパントを添加する、請求項 1 3 に記載の調製方法。

## 【請求項 1 5】

塗料、コーティング、自動車用コーティング、自動車仕上げ、工業用コーティング、塗料、粉体塗料、印刷インキ、セキュリティ印刷インキ、プラスチック、セラミック材料、化粧品、ガラス、紙、紙コーティング、電子写真印刷プロセスのためのトナー、種子、温室シート及び防水シート、機械またはデバイスの絶縁のための熱伝導性、自己支持性、電気絶縁性、可撓性のシート、の分野での配合物における効果顔料のための基材としての、紙またはプラスチックのレーザーマーキングにおける吸収体、プラスチックのレーザー溶接における吸収体としての、水、有機および/または水性溶媒との顔料ペーストにおける、顔料調製物および乾燥調製物における、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレークの使用。

## 【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレークを、配合物全体を基準として、0.01 ~ 95 重量% の量で含有する配合物。

## 【請求項 1 7】

水、ポリオール類、極性および非極性油、脂肪、ワックス、フィルム形成剤、ポリマー、コポリマー、界面活性剤、フリーラジカル捕捉剤、酸化防止剤、安定剤、臭気増強剤、シリコン油、乳化剤、溶媒、防腐剤、増粘剤、レオロジー添加剤、香料、着色料、効果顔料、UV 吸収剤、界面活性助剤および/または化粧品用活性化合物、充填剤、結合剤、真珠光沢顔料、着色顔料及び有機染料の群から選ばれた少なくとも一種の成分を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の  $Al_2O_3$  フレークを含有する配合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、 $Al_2O_3$  フレークに関し、また塗料、工業用塗料、自動車用塗料、印刷インキ、化粧品処方におけるその使用、特に効果顔料のための透明基材としてその使用

10

20

30

40

50

に関する。

【背景技術】

【0002】

天然または合成の透明なフレークに基づく真珠光沢顔料を使用することによって、真珠光沢、金属光沢、カラーフロップ又は多色効果を付与することが達成できる。 -  $Al_2O_3$  フレークに基づく真珠光沢顔料は、文献でよく知られており、メルク社の商標 Xiralllic (登録商標) の名で市販されている。

【0003】

効果顔料用基材の重要な因子は、粒径 (particle size)、形状、表面特性、屈折率などである。大きな粒子と小さな粒子とは、粒子表面での光の反射と透過の比率が異なるので、鮮やかで均一な色とするためには、粒径の均一性が重要である。また粒径は光の波長に密接に関係するため、粒径は真珠光沢顔料の着色 (coloration) に大きな影響を与える。つまり、粒径が小さければ小さいほど、表面積がより大きいことから、それによって着色が増加し、反射率が高まり、より鮮やかな色が提供される。しかしながら、 -  $Al_2O_3$  のフレークの表面に金属または金属酸化物をコーティングする場合、それらの上に均一なコーティングを行うのは通常容易ではなく、その結果アスペクト比の減少につながり、それによって光の干渉の効果が減少し、得られる真珠光沢色の光沢度 (glossiness) が低下する。

10

【0004】

アスペクト比 (粒子直径 / 厚さ) が 5 ~ 10 で、10  $\mu m$  よりも大きい粒子直径を有する六角形のフレーク状の -  $Al_2O_3$  は、特開昭 57 - 111239 号で知られている。

20

【0005】

特開平 3 - 72572 号は 0.5 ~ 3  $\mu m$  の平均粒子直径を有するフレーク状の -  $Al_2O_3$  を開示している。

【0006】

特開平 4 - 39362 号は、板状に成長した c 軸に垂直な面を有する六方晶系の微細な板状粒子の形態での  $Al_2O_3$  を記載している。

【0007】

(主成分としての) 酸化アルミニウムおよび (微量成分としての) 二酸化チタンからなる  $Al_2O_3$  フレークは、US 5702519 に開示されている。その  $Al_2O_3$  フレークは、約 5 ~ 60  $\mu m$  の平均粒子直径、1  $\mu m$  未満の厚さ、および 20 超 (> 20) のアスペクト比を有する。

30

【0008】

WO 2006 / 101306 A1 および WO 2008 / 026829 A1 は、亜鉛がドーブ (dope) された  $Al_2O_3$  フレークと、これらの  $Al_2O_3$  フレークに基づく真珠光沢顔料に関する。その  $Al_2O_3$  フレークは、0.5  $\mu m$  以下の平均厚さ、15  $\mu m$  以上 (15  $\mu m$ ) の平均粒子直径、および 50  $\mu m$  以上 (50  $\mu m$ ) の大きなアスペクト比 (直径 / 厚さ) を有する。これらの亜鉛ドーブ  $Al_2O_3$  フレークは、酸性条件下では安定でなく、従ってすべての用途には適していない。

40

【0009】

従来技術の  $Al_2O_3$  フレークは、それらが高い化学的安定性を有していないこと、および / または化粧品、塗料用途におけるフレークの使用のための所望の滑らかさを持っていないという、不利な点を有する。

【発明の概要】

【0010】

本発明の目的は、高い化学的安定性、滑らかな表面、及び高い白色度を同時に有する改良された  $Al_2O_3$  フレークを提供することである。

【0011】

驚くべきことに、そのようなアルミナフレーク及びアルミナフレークに基づく効果顔料

50

の特性が、正確に規定された寸法および粒径分布を有するアルミナフレークを使用することによって、高められることが見出された。特にアルミナフレーク及びアルミナフレークに基づく効果顔料の光学的特性は、粒径分布を変更することによって影響され得る。

**【0012】**

したがって、本発明は、それらが500nm以上(500nm)の厚さ、30~45μmのD<sub>90</sub>値、15~30μmのD<sub>50</sub>値を有するという事実によって区別される透明なアルミナフレークに関する。

**【0013】**

従来技術と比較して、本発明に係るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークは、全ての用途において、改良された光学特性、特に増加した彩度(chroma)と光沢(luster)と組み合わせられたきらめき(shimmer)効果または微光(glimmer)効果を示すと同時に、高い化学的安定性を示す。

**【0014】**

本発明に係るコーティングされた及びコーティングされていないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークは、高度な艶(gloss)を強い干渉色および非常に顕著な光輝(glitter)効果と組み合わせるので、特に有効な効果が、種々の適用媒体(application media)において達成できる。

**【0015】**

本発明に係るアルミナフレークは、特に工業用途に使用するための、効果顔料のための基材として特に使用される。しかしながら、それらはまた、アルミナフレークが通常使用される全ての配合物において、例えば、インキ、コーティング、好ましくは自動車用コーティング、プラスチック、化粧品配合物において、および効果顔料の基材として、使用することができる。

**【0016】**

本発明のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークは、体積粒径分画(volume size fractions)が以下のよう分布したガウス分布によって特徴づけられる粒径分布を有する：

- D<sub>50</sub>が、15~30μm、好ましくは15~25μmの範囲であり、
- D<sub>90</sub>が、30~45μm、好ましくは30~40μmの範囲である。

**【0017】**

この特許出願において、アルミナフレークのD<sub>10</sub>、D<sub>50</sub>及びD<sub>90</sub>は、Malvern MS 2000を用いて評価される。

**【0018】**

粒度分布D<sub>50</sub>はまた、メジアン直径または粒径分布の中央値として知られており、それは、累積分布における50%での粒子直径の値であり、顔料の粒径を特徴付ける重要なパラメータの一つである。

**【0019】**

これに対応して、D<sub>90</sub>値は、等価球(sphere equivalents)の形態でやはりレーザー粒度測定法によって決定されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの最大長手寸法を示しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の全体のうち、90%の粒子が、最大に達するかまたはそれより下になる(attain at maximum, or fall below)。

**【0020】**

好ましい実施形態では、本発明に係るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークは、80nm未満、好ましくは5~60nm、特に10~50nmの厚み分布の標準偏差を有する。

**【0021】**

好ましい態様において、本発明に係るアルミナフレークのD<sub>10</sub>値は、9.5μm未満(<9.5)であり、好ましくは9.0μm以下(9.0)である。

**【0022】**

D<sub>10</sub>値は、等価球の形態でレーザー粒度測定法によって決定されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの長手方向の寸法の値を示しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの全体のうち、10%のフレークが最大に達するかまたはそれより下になる(attain at most, or fall below)。

10

20

30

40

50

## 【0023】

平均厚さは、 $Al_2O_3$  フレークが基板に対して実質的に面平行 (plane-parallel) に配向された硬化塗膜に基づいて決定される。この目的のために、硬化塗膜の横断面が走査型電子顕微鏡 (SEM) 下で検査され、 $Al_2O_3$  フレーク 100 個の厚さが測定され、統計的に平均化される。

## 【0024】

所望の粒径および厚さ分布は、選択されたふるい (selected screens) を通す分級など、フレークの適切な分級によって得ることができる。

## 【0025】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークは、500 nm 以上 (500 nm)、好ましくは 500 ~ 1000 nm、特に 600 ~ 900 nm の厚さを有する。

## 【0026】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークは、好ましくは 15 ~ 60、特に 20 ~ 45 のアスペクト比 (直径 / 厚さ比) を有する。

## 【0027】

好ましい実施形態において、本発明の  $Al_2O_3$  フレークは  $Al_2O_3$  フレークである。

## 【0028】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークは、文献に記載された、それ自体公知の方法により調製することができる。

## 【0029】

好ましい実施形態において、 $Al_2O_3$  フレークは、アルミニウム塩水溶液から出発して、炭酸アルカリ水溶液による沈殿 (precipitation) によって調製される。硫酸ナトリウムもしくは硫酸カリウム等のアルカリ金属塩、およびリン酸又はリン酸塩が、チタン化合物等のドーパント (dopant) と共に、出発溶液に添加される。沈殿工程の後には乾燥 (加熱による脱水、蒸発) が行われ、そして溶融塩処理が行われ、それは以下のステップを含む。

## 【0030】

$Al_2O_3$  フレークは、文献に記載された、それ自体公知の方法により調製することができる。

## 【0031】

好ましい実施形態において、 $Al_2O_3$  フレークは、アルミニウム塩水溶液から出発して、炭酸アルカリ水溶液による沈殿によって調製される。硫酸ナトリウムもしくは硫酸カリウム等のアルカリ金属塩、およびリン酸又はリン酸塩、並びに、任意選択で少なくとも 1 種のドーパント、例えば、チタン、ジルコニウム、シリカ、インジウム、スズ、亜鉛またはインジウム化合物、が、出発溶液に添加される。沈殿工程の後には乾燥 (加熱による脱水、蒸発) が行われ、そして溶融塩処理が行われ、それは以下のステップを含む。

## 【0032】

- (1) 少なくとも一つの水溶性及び / 又は不溶性の (water-soluble and/or insoluble) アルミニウム塩の、水溶液またはスラリーの調製、
- (2) そのアルミニウム塩溶液にアルカリ溶液を添加して、水酸化アルミニウム粒子を沈殿させること、及び、その沈殿の前、間もしくは後にその水溶液に対して、リン化合物及び任意選択で少なくとも 1 種のドーパントを添加すること、
- (3) 水を蒸発させ、続いて、工程 (2) の沈殿生成物を乾燥させて、粒子とアルカリ塩を含むアルミナの乾燥物を形成する (form the dried form of alumina containing particle and alkali salt) こと、
- (4) 溶融塩中に  $Al_2O_3$  フレークを得る (obtain  $Al_2O_3$  flakes in the molten salt) ために、工程 (3) で得られた乾燥物を、好ましくは 900 ~ 1400 の温度で、0.5 ~ 10 時間好ましくは 1 ~ 6 時間、か焼すること (calcination)、
- (5) 工程 (4) で得られたか焼した物の水溶性部分を除去すること、

(6) 例えばふるい分け、粉碎 (milling) および / または沈降 (sedimentation) により、粒径および厚さを調整すること。

【0033】

好適なアルミニウム塩の例は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ペーマイト、塩基性硫酸アルミニウム、およびそれらの組み合わせである。

【0034】

鉱化剤 (mineralizer) として作用する適当なアルカリ金属塩の例として、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム及び塩化カリウムが挙げられる。

10

【0035】

リン化合物は、好ましくは、リン酸、リン酸塩、二リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム (ammonium phosphate dibasic) およびリン酸カリウムから選択される。1種以上のリン化合物 (単数もしくは複数) の量は、アルミナフレークを基準として、好ましくは0.05~2重量%である。

【0036】

沈殿のためのpH調整剤の好ましい例は、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及びそれらの組み合わせである。

【0037】

粒径、厚さ、光学特性及び / 又は表面形態を制御するためには、 $Al_2O_3$  フレークを基準として0.01~5重量%の量で1種以上のドーパントを添加することが役立つだろう。

20

【0038】

ドーパントは、好ましくは、以下の化合物の群から選択される： $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$  およびそれらの組み合わせ。

【0039】

好ましい実施形態では、ドーパントは $TiO_2$ であり、好ましくは、 $Al_2O_3$  フレークを基準として0.05~3重量%の量で使用される。

【0040】

本発明に係る $Al_2O_3$  フレークは、効果顔料の製造における基材として非常に適している。この目的のために、 $Al_2O_3$  フレークは好ましくは、例えば、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $FeTiO_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $Co_3O_4$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_3$ 、 $NiO$ のような金属酸化物の、さらには亜酸化チタン (酸化状態が4未満 ( $4 <$ ) から2に部分的に還元された $TiO_2$ 、例えば $Ti_3O_5$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $TiO$ のような低酸化物)、酸窒化チタン、 $FeO(OH)$ の少なくとも1つの層、例えばAl、Fe、Cr、Ag、Au、Pt又はPdを含む薄い半透明の金属層、またはそれらの組み合わせのような、少なくとも1つの高屈折率層でコーティングされる。 $TiO_2$ 層は、ルチル形態またはアナターゼ形態であってよい。一般に、 $TiO_2$ がルチル形態であると、最高の品質と艶 (gloss) および同時に最も安定した効果顔料が得られる。ルチル形態のものを得るために、 $TiO_2$ をルチル型に導くことができる添加剤を用いることができる。二酸化スズのような有用なルチル誘導剤は、US 4038099およびUS 5433779及びEP 0271767に開示されている。

30

40

【0041】

$Al_2O_3$  フレークに基づく好ましい効果顔料は、金属酸化物の一つ以上の層、好ましくはただ一つの金属酸化物層でコーティングされており、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ または $Cr_2O_3$ によってコーティングされていることが特に好ましい。特に $TiO_2$ または $Fe_2O_3$ でコーティングされた $Al_2O_3$  フレークが好ましい。

【0042】

各高屈折率層の厚さは、所望の干渉色に依存する。 $Al_2O_3$  フレークの表面上の各層

50

の厚さは、好ましくは20～400nm、好ましくは30～300nm、特に好ましくは30～200nmである。

【0043】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの表面上の層の数は、好ましくは1又は2であり、さらに3、4、5、6または7つの層である。

【0044】

特に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの表面上の高および低屈折率層からなる干渉パッケージは、増加した艶、及びさらに増加した干渉色またはカラーフロップを有する効果顔料をもたらす。

【0045】

コーティングのために適した無色の低屈折率材料は、好ましくは、金属酸化物またはそれに対応する酸化物水和物であって、例えば、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlO(OH)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が挙げられ、また、MgF<sub>2</sub>のような化合物又は前記金属酸化物の混合物が挙げられる。

【0046】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの表面に多層が付けられる場合、その干渉系は、特に、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>の層配列である。

【0047】

さらに、本発明に係る効果顔料は、外側層(outer layer)として半透明の金属層を有していてもよい。このタイプのコーティングは、例えば、DE3825702A1において知られている。その金属層は、好ましくは5～25nmの層厚さを有するクロム層またはアルミニウム層である。

【0048】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークは、例えば、クロム、ニッケル、銀、ビスマス、銅、錫、又はハステロイから選択される金属または金属合金の一つ以上の層でコーティングすることもできる。金属硫化物でコーティングされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークは、例えば、タングステン、モリブデン、セリウム、ランタン又は希土類元素の硫化物でコーティングされている。

【0049】

更に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークに基づく効果顔料は、最終的に、トップコート(top coat)として有機染料で、好ましくはプルシアンブルーまたはカルミンレッドで、コーティングすることができる。

【0050】

本発明に係るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークに基づく特に好ましい効果顔料は、以下の層配列を有する。

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	/	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	SiO <sub>2</sub>	+	TiO <sub>2</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	SiO <sub>2</sub>	+	TiO <sub>2</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	/	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	SiO <sub>2</sub>	+	TiO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	SiO <sub>2</sub>	+	TiO <sub>2</sub>	/	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	SiO <sub>2</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	SiO <sub>2</sub>	/	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	TiO <sub>2</sub>	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	SnO <sub>2</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	SnO <sub>2</sub>	+	TiO <sub>2</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	SnO <sub>2</sub>	+	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	+	SiO <sub>2</sub>						

10

20

30

40

50

$Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $Fe_2O_3$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $Fe_3O_4$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2 / Fe_2O_3$  10  
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $SiO_2 / Al_2O_3$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $Al_2O_3$   
 $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  + プルシアンブルー  
 $Al_2O_3$  フレーク +  $TiO_2$  + カルミンレッド。

## 【0051】

ここで  $TiO_2 / Fe_2O_3$  および  $SiO_2 / Al_2O_3$  はそれぞれ、 $TiO_2$  と  $Fe_2O_3$  との混合物の層、および、 $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  との混合物の層を意味する。

## 【0052】

上述した好ましい実施形態における  $TiO_2$  層（単数または複数）は、ルチルまたはアナターゼ形態であることができる。上述の好ましい実施形態の  $Al_2O_3$  フレークは、ドーブ又は非ドーブとすることができる。

## 【0053】

本出願において、用語「コーティング」又は「層」は、本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークを完全に包むこと（enveloping）を意味するものと解釈される。

## 【0054】

ドーブされた又は非ドーブの  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、好ましくは、顔料全体を基準として  $Al_2O_3$  フレーク 40 ~ 90 重量% およびコーティング 10 ~ 60 重量% で構成されている。

## 【0055】

$Al_2O_3$  フレークは、湿式化学コーティングによって、CVD 又は PVD プロセスによって、コーティングすることができる。

## 【0056】

一つ以上の層、好ましくは1つ以上の金属酸化物層での  $Al_2O_3$  フレークのコーティングは、好ましくは、湿式化学法によって行なわれる。真珠光沢顔料の製造のために開発された湿式化学コーティング法を使用することができる。このタイプの方法は、例えば、DE 1467468、DE 1959988、DE 2009566、DE 2214545、DE 2215191、DE 2244298、DE 2313331、DE 1522572、DE 3137808、DE 3137809、DE 3151343、DE 3151354、DE 3151355、DE 3211602、DE 3235017、また更に、当業者に知られた特許文献および他の出版物に記載されている。

## 【0057】

湿式コーティングの場合には、 $Al_2O_3$  フレークを水中に懸濁させ、一つ以上の加水分解性金属塩が加水分解に適した pH で添加され、それは、金属酸化物または金属酸化物水和物が、二次沈殿を生じることなく、フレーク上に直接沈殿するように選択される。pH は、通常、塩基および/または酸を同時計量添加することにより一定に保たれる。顔料は、その後、分離し、洗浄し、50 ~ 150 で 6 ~ 18 時間乾燥させ、0.5 ~ 3 時間か焼される。か焼温度は存在する各コーティング層に関連して最適化することができる。通常、か焼温度は 500 ~ 1000、好ましくは 600 ~ 900 である。所望であ

れば、顔料は、個々のコーティングを付けた後に分離し、乾燥し、必要に応じて焼し、次いで、さらなる層を付けるために再び再懸濁することができる。

【0058】

$Al_2O_3$  フレーク及び/又は既にコーティングされた  $Al_2O_3$  フレークに  $SiO_2$  層を付けることは、一般に適切な pH でのカリウム又はナトリウム水ガラスの溶液の添加によって行われる。

【0059】

さらに、コーティングは流動床反応器内において気相コーティングによって行うこともでき、例えば、対応する真珠光沢顔料の調製のための EP 0 0 4 5 8 5 1 および EP 0 1 0 6 2 3 5 で提案されている方法を使用することができる。

10

【0060】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料の色相および彩度は、コーティング量またはそれから得られた層の厚さを種々選択することによって、非常に広い範囲で変化させることができる。特定の色相と彩度のための微調整は、視覚または測定技術の制御下で所望の色に近づけることにより、量の単純な選択を超えて実現することができる。

【0061】

光、水、および天候への安定性を高めるためには、適用分野にもよるが、仕上げた顔料に後コーティング (post-coating) または後処理を施すことがしばしば推奨される。適当な後コーティングまたは後処理は例えば DE 2 2 1 5 1 9 1 C 2、DE - A 3 1 5 1 3 5 4、DE - A 3 2 3 5 0 1 7 または DE - A 3 3 3 4 5 9 8 に記載された方法である。この後コーティングは、化学的および光化学的な安定性を更に増加させ、または、顔料の取扱い、特に様々な媒体への配合を簡素化する。耐候性、分散性および/またはユーザ媒体との適合性 (compatibility with the user media) を向上させるために、例えば、 $Al_2O_3$  または  $ZrO_2$  またはこれらの混合物の機能性コーティング (functional coatings) を、その顔料表面に付けることができる。更に、例えば EP 0 0 9 0 2 5 9、EP 0 6 3 4 4 5 9、WO 9 9 / 5 7 2 0 4、WO 9 6 / 3 2 4 4 6、WO 9 9 / 5 7 2 0 4、US 5 7 5 9 2 5 5、US 5 5 7 1 8 5 1、WO 0 1 / 9 2 4 2 5、または、J. J. P on j e e, P h i l i p s T e c h n i c a l R e v i e w, V o l . 4 4, N o . 3, 8 1 f f. 及び P. H. H a r d i n g J. C. B e r g, J. A d h e s i o n S c i. T e c h n o l. V o l. 1 1 N o. 4, p p. 4 7 1 - 4 9 3 に記載されているように、例えばシランを用いた有機の後コーティングが可能である。

20

30

【0062】

本発明によれば、所望の粒径分布を有する  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料が、プラスチック、化粧品、特に自動車用塗料を含むあらゆるタイプの組成物において有用であることが見出された。

【0063】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレーク及び  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、好ましくは、塗料、自動車用コーティング、工業用コーティング、印刷インキおよび化粧品配合物の領域からの、多様なカラーシステム (color systems) に適合する。例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷およびオフセットオーバーバーニッシング (offset overvarnishing) 用の印刷インキの調製のために、多様な結合剤、特に水溶性グレード、例えば、B A S F 社、マラブ社 (Marabu)、プレル社 (Proll)、セリコル社 (Sericol)、ハートマン社 (Hartmann)、ゲーブル・シュミット社 (Gebr. Schmidt)、シクパ社 (Sicpa)、アルベルグ社 (Aarberg)、ジューベルグ社 (Siegburg)、G S B - ウォール社 (GSB-Wahl)、フォルマン社 (Follmann)、ルコ社 (Ruco)、またはコーツスクリーン I N K S 社 (Coates Screen INKS GmbH) によって販売されているもの、が適している。印刷インキは、水性または溶剤型とすることができる。本発明に係る  $Al_2O_3$  フレーク及び効果顔料は、さらにまた、紙およびプラスチックのレーザーマーキングのため、また例えば温室用シートなどの農業分野での用途のため、そして、例えば、テントオーニング (tent awnings) の着色のために、適している。

40

50

## 【0064】

様々な用途のために、本発明に係るコーティングされた及びコーティングされていない  $Al_2O_3$  フレークは、たとえば、透明および不透明な白色、有色および黒色の顔料などの有機染料、有機顔料または他の顔料との混合物において、また、フレーク形態の酸化鉄、有機顔料、ホログラム顔料、LCP（液晶ポリマー）、および、金属酸化物被覆雲母と  $SiO_2$  フレーク等に基づく従来の透明、有色および黒色の光沢顔料との混合物においても、有利に使用できることは言うまでもない。本発明に係る顔料は、市販の顔料及び充填剤と任意の比率で混合することができる。

## 【0065】

挙げることができる充填剤は、例えば、天然および合成の雲母、ナイロン粉末、純粋のまたは充填したメラミン樹脂、タルク、 $SiO_2$ 、ガラス、カオリン、亜鉛、カルシウム、マグネシウムもしくはアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物、 $BiOCl$ 、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭素、およびこれらの材料の物理的または化学的組合せである。充填剤の粒子形状に関する制限はない。それは、要求に応じて、例えば、フレーク状、球状または針状が可能である。

10

## 【0066】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレーク及び  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、シンプルで扱いやすい。 $Al_2O_3$  フレーク及び  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、それが単純な攪拌によって使用される系に組み込むことができる。 $Al_2O_3$  フレークと効果顔料には手間のかかる粉砕および分散は必要ではない。

20

## 【0067】

本発明に係る  $Al_2O_3$  フレーク及び  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、コーティング材料、印刷インキ、プラスチック、農業用フィルム、ボタンペースト（button pastes）の着色（pigmenting）のために、種子のコーティングのために、食品、薬剤のコーティングまたは化粧品配合物の着色（coloring）のために使用することができる。着色のために使用される系における  $Al_2O_3$  フレークおよび効果顔料の濃度は、系内の全固形分を基準として、通常 0.01 から 50 重量%の間、好ましくは 0.1 から 5 重量%の間である。この濃度は、通常、具体的な用途に依存している。

## 【0068】

0.1 から 50 重量%、特に 0.5 から 7 重量%の量で本発明に係る  $Al_2O_3$  フレーク及び  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料を含有するプラスチックは、特別の艶及びきらめき効果のためにしばしば注目に値する。

30

## 【0069】

コーティング分野、特に自動車用コーティング、自動車仕上げにおいては、本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、0.5 ~ 10 重量%の量で用いられる。

## 【0070】

コーティング材料においては、本発明に係る  $Al_2O_3$  フレーク及び  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料は、所望の色および艶が、単一層のコーティング（1コート系、又は2コート系におけるベースコートとして）によって得られるという利点を有する。

## 【0071】

例えば凹版、オフセット又はスクリーン印刷用の印刷インキや塗料のための、バインダー系の着色において、エッカー社（Eckart GmbH）からの *Stapa*（登録商標）-アルミニウム及び金青銅ペーストを伴う  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料が特に好適であることが証明されている。効果顔料は、2 ~ 50 重量%、好ましくは 5 ~ 30 重量%、特に 8 ~ 15 % 重量で印刷インキ中に配合される。金属効果顔料と組み合わせられて本発明による効果顔料を含有する印刷インキは、より純粋な色相を示し、粘度値が良好であることから印刷性が改良されている。

40

## 【0072】

本発明は同様に、本発明に係るコーティングされた又はコーティングされていない  $Al_2O_3$  フレーク、ならびに更に、効果顔料、バインダー及び、所望であれば添加剤を含む

50

、顔料調製物 (pigment preparations) を提供し、該調製物は実質的に溶媒を含まず (solvent-free) 自由流動性の顆粒 (free-flowing granules) の形態である。このような顆粒は、本発明に係る  $Al_2O_3$  フレークまたは効果顔料を 95 重量%まで含有する。本発明の  $Al_2O_3$  フレークに基づく効果顔料が、添加剤有りもしくは無で、バインダーと、水および/または有機溶剤でペースト化され、次いでそのペーストが乾燥されて、コンパクトな粒子状の形態 (compact particulate form)、例えば顆粒、ペレット、ブリケット、マスターバッチまたは錠剤にされた顔料調整物は、印刷インキのための前駆物質 (precursor) として特に好適である。

【0073】

従って、本発明は、塗料、コーティング、自動車用コーティング、自動車仕上げ、工業用コーティング、塗料、粉体塗料、印刷インキ、セキュリティ印刷インキ、プラスチック、セラミック材料、化粧品の分野での配合物におけるコーティングされた (= 効果顔料) 及びコーティングされていない  $Al_2O_3$  フレークの使用にも関する。コーティングされた及びコーティングされていない  $Al_2O_3$  フレークは、さらに、ガラスに、紙に、紙コーティングに、電子写真印刷プロセス用トナーに、種子に、温室シート及び防水シートに、機械または装置の絶縁のための熱伝導性、自己支持性、電気絶縁性、可撓性のシートに、紙およびプラスチックのレーザーマーキングにおける吸収体 (absorber) として、プラスチックのレーザー溶接における吸収体として、水、有機および/または水性溶媒との顔料ペーストに、例えば粒状物等の顔料調製物および乾燥調製物に、例えば産業及び自動車分野のクリアーコートに、太陽光遮蔽に、特に自動車コーティング及び自動仕上げにおける充填剤として、用いることができる。

【0074】

この出願におけるすべてのパーセンテージのデータは、特に断りのない限り、重量パーセントである。

【0075】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明することを意図しており、本発明を限定しない。上記及び下記において、全てのパーセンテージは重量パーセントである。

【実施例】

【0076】

例

比較例 1 (US 5702519 の例 2)

硫酸アルミニウム 18 水和物 111.9 g、無水硫酸ナトリウム 57.3 g および硫酸カリウム 46.9 g を、60 超に加熱することによって脱イオン水 300 ml に溶解させる。その得られた溶液に 34.4% の硫酸チタニル溶液 1.0 g を添加する。得られた溶液を水溶液 (a) と指定する。

【0077】

脱イオン水 150 ml 中にリン酸三ナトリウム (sodium tertiary phosphate) 12 水和物 0.45 g と炭酸ナトリウム 54.0 g を入れる。得られた溶液を水溶液 (b) と指定する。

【0078】

水溶液 (b) を攪拌しながら約 60 に保たれた水溶液 (a) に添加する。攪拌を 15 分間続ける。2 つの溶液から得られた混合物はゲルである。このゲルを蒸発乾固させ、乾燥した生成物を 1200 で 5 時間加熱する。加熱された生成物に水を添加して遊離硫酸を溶解させる。不溶性固体を濾別し、水で洗浄し、最後に乾燥させる。得られたアルミナフレークを、X 線回折法により調べる。回折パターンは、コランダム構造 ( - アルミナ構造) に起因するピークのみを有している。D<sub>50</sub> は 13.0 μm、D<sub>90</sub> は 22.0 μm、厚さは 200 nm である。

【0079】

実施例 1:  $Al_2O_3$  フレークの製造

硫酸アルミニウム 18 水和物 74.6 g、遷移アルミナ (C10W: 日本軽金属 (株))

10

20

30

40

50

製) 5.7 g、無水硫酸ナトリウム 57.3 g および硫酸カリウム 46.9 g を、60 超に加熱することによって脱イオン水 450 ml に溶解させる。その得られた溶液に硫酸チタニルの 34.4% 溶液 1.2 g を添加する。得られた溶液を水溶液 (a) と指定する。

【0080】

脱イオン水 300 ml 中にリン酸三ナトリウム 12 水和物 0.010 g と炭酸ナトリウム 55.0 g を入れる。得られた溶液を水溶液 (b) と指定する。

【0081】

水溶液 (b) を攪拌しながら、約 60 に保たれた水溶液 (a) に添加する。攪拌を 30 分間続ける。2つの溶液から得られた混合物はスラリーである。このスラリーを蒸発乾燥させ、乾燥した生成物を 1230 で 4.5 時間加熱する。加熱された生成物に水を添加して遊離硫酸を溶解させる。不溶性固体を濾別し、水で洗浄し、25 ミクロンの開口を有する篩 (sieve) で濾別する。そして最後にそれを乾燥させた。得られたアルミナフレークを、X線回折法により調べる。回折パターンは、コランダム構造 ( - アルミナ構造) に起因するピークのみを持っている。

【0082】

$D_{50}$  は 19.6  $\mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  は 38.8  $\mu\text{m}$ 、平均厚さは 700 nm である。

【0083】

比較例 1.1 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークのコーティング

比較例 1 のアルミナフレーク 20 g を、脱イオン水 400 ml 中に懸濁させる。得られた懸濁液 (約 65 に保持) にリットル当たり 125 g の  $\text{TiCl}_4$  を含有する溶液を添加する。同時に、 $\text{NaOH}$  の 10% 溶液を添加して、pH を 2.1 に維持する。得られた生成物が銀色を呈したとき、 $\text{TiCl}_4$  溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を 850 で 30 分間か焼して、白っぽくて少し艶のある真珠光沢顔料を得る。

【0084】

実施例 1.1 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークのコーティング

実施例 1 のアルミナフレーク 20 g を、脱イオン水 400 ml 中に懸濁する。得られた懸濁液 (約 65 に保持) に対してリットル当たり 125 g の  $\text{TiCl}_4$  を含有する溶液を添加する。同時に、 $\text{NaOH}$  の 10% 溶液を添加して pH を 2.1 に維持する。得られた生成物が銀色を呈したとき、 $\text{TiCl}_4$  溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を 850 で 30 分間か焼して、強い光輝効果を有し、高度に白っぽくて艶のある真珠光沢顔料を得る。

【0085】

比較例 1.2 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークのコーティング

比較例 1 のアルミナフレーク 20 g を、脱イオン水 400 ml 中に懸濁する。(約 75 に維持された) 得られた懸濁液に対して、リットル当たり 300 g の  $\text{FeCl}_3$  を含有する溶液を添加する。同時に、 $\text{NaOH}$  の 10% 溶液を加えて、pH を 3.0 に維持する。得られた生成物が最も赤みを帯びた色 (a most reddish color) を呈したとき、 $\text{FeCl}_3$  溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を 800 で 30 分間か焼して、中程度の光沢と茶色がかった赤色の真珠光沢顔料を得る。

【0086】

実施例 1.2 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フレークのコーティング

実施例 1 のアルミナフレーク 20 g を脱イオン水 400 ml 中に懸濁する。(約 75 に維持された) 得られた懸濁液に対して、リットル当たり 300 g の  $\text{FeCl}_3$  を含有する溶液を添加する。同時に、 $\text{NaOH}$  の 10% 溶液を加えて、pH を 3.0 に維持する。得られた生成物が最も赤みを帯びた色を呈したときに、 $\text{FeCl}_3$  溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を 800 で 30 分間か焼して、強い光輝効果を有し、高光沢で純粋な赤色の真珠光沢顔料を得る。

10

20

30

40

50

## 【0087】

比較例1.3: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フレークのコーティング

比較例1のアルミナフレーク20gを、脱イオン水400ml中に懸濁する。(約65に保持された)得られた懸濁液に対して、リットル当たり50gのSnCl<sub>4</sub>を含む溶液を添加する。同時に、SnCl<sub>4</sub>溶液の総添加量が17mlとなるまで、NaOHの10%溶液を添加して、pHを2.1に維持する。次に、その結果得られた懸濁液に対して、リットル当たり125gのTiCl<sub>4</sub>を含有する溶液を添加した。同時に、NaOHの10%溶液を添加してpHを2.1に維持する。得られた生成物が銀色を呈したとき、TiCl<sub>4</sub>溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を850で30分間か焼して、白っぽくて少し艶のある真珠光沢顔料を得る。

10

## 【0088】

実施例1.3: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フレークのコーティング

実施例1のアルミナフレーク20gを、脱イオン水400ml中に懸濁する。(約65に保持された)得られた懸濁液に対して、リットル当たり50gのSnCl<sub>4</sub>を含む溶液を添加する。同時に、SnCl<sub>4</sub>溶液の総添加量が17mlとなるまで、NaOHの10%溶液を添加して、pHを2.1に維持する。次に、その結果得られた懸濁液に対して、リットル当たり125gのTiCl<sub>4</sub>を含有する溶液を添加した。同時に、NaOHの10%溶液を添加してpHを2.1に維持する。得られた生成物が銀色を呈したとき、TiCl<sub>4</sub>溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を850で30分間か焼して、強い光輝効果を有し、高度に白っぽくて高度に艶のある真珠光沢顔料を得る。光沢角(luster angle)において、その艶のある外観が、比較例1.3と比較して、より広い角度で見ることができる。

20

## 【0089】

比較例1.4: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フレークのコーティング

比較例1のアルミナフレーク20gを、脱イオン水400ml中に懸濁する。(約65に保持された)得られた懸濁液に対して、リットル当たり125gのTiCl<sub>4</sub>を含有する溶液を添加する。同時に、NaOHの10%溶液を添加してpHを2.1に維持する。得られた生成物が黄色がかった色を呈したとき、TiCl<sub>4</sub>溶液の添加を停止する。次いで、得られた懸濁液に対して、リットル当たり50gのNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を含有する溶液を添加する。同時に、HClの10%溶液を添加して、pHを7に維持する。次いで、得られた懸濁液に対して、リットル当たり125gのTiCl<sub>4</sub>を含有する溶液を、添加する。同時に、NaOHの10%溶液を添加して、pHを2.1に維持する。得られた生成物が青みがかった色を呈したとき、TiCl<sub>4</sub>溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を850で30分間か焼して、青みがかった白色で少し艶のある真珠光沢顔料を得る。

30

## 【0090】

実施例1.4: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フレークのコーティング

実施例1のアルミナフレーク20gを、脱イオン水400ml中に懸濁する。(約65に保持された)得られた懸濁液に対して、リットル当たり125gのTiCl<sub>4</sub>を含有する溶液を添加する。同時に、NaOHの10%溶液を添加してpHを2.1に維持する。得られた生成物が黄色がかった色を呈したとき、TiCl<sub>4</sub>溶液の添加を停止する。次いで、得られた懸濁液に対して、リットル当たり50gのNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を含有する溶液を添加する。同時に、HClの10%溶液を添加して、pHを7に維持する。次いで得られた懸濁液に対して、リットル当たり125gのTiCl<sub>4</sub>を含有する溶液を、添加する。同時に、NaOHの10%溶液を添加して、pHを2.1に維持する。得られた生成物が青みがかった色を呈したとき、TiCl<sub>4</sub>溶液の添加を停止する。懸濁固形物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。最後に、乾燥した固形物を850で30分間か焼して、強い光輝効果を有し、高度に青みがかった高度に艶のある真珠光沢顔料を得る。光沢角において、より強く青みがかった色および高度に艶のある外観が、比較例1.4と比較して、

40

50

より広い角度で見ることができる。

【0091】

測定

粒径  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  及び  $D_{90}$  の評価

アルミナフレークの  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  及び  $D_{90}$  は、Malvern MS2000 を使用して評価される。

【0092】

厚さ、粒径及び厚さ分布の測定

0.01 g/l のアルミナフレークスラリーを調製し、シリコンウェーハのような平坦な基板上にこのスラリー 0.1 ml を滴下する。基板を乾燥し、適当なサイズに切断する。基板は、SEM (走査電子顕微鏡) の架台上にほぼ垂直に傾いた角度で設置され、アルミナフレークの厚さが測定される。

【0093】

100 個超のアルミナフレークの厚さが測定されて、厚さ分布が計算される。厚さの標準偏差は、ガウス分布の式で計算される。

【0094】

噴霧されたパネルの調製

自動車用ベースコート塗料を、次の処方に従って調製する。

【0095】

【表1】

<ベースコート系>アクリル・メラミン樹脂系	
「アクリディック®47-712」*	70 pbw
「Superbekkamine®G821-60」**	30 pbw
トルエン	30 pbw
酢酸エチル	50 pbw

\* 大日本インキ化学工業株式会社からのアクリル樹脂

\*\* 大日本インキ化学工業株式会社からのメラミン樹脂

<ベースコート系>アクリル・メラミン樹脂系	
n-ブタノール	110 pbw
ソルベツ®#150	40 pbw

【0096】

なお、表において、pbw は質量部を表し、MIBK はメチルイソブチルケトンを表す。

【0097】

上記アクリル・メラミン樹脂系 (100 pbw) を、前述の例の 1 つに従う真珠光沢顔料 20 pbw に配合する。得られたコンパウンド (compound) をシンナーで希釈して、得られる塗料が噴霧に適した稠度 (カップ # 4 で 12 ~ 15 秒) を有するようにする。この塗料は、ベースコート層を形成するために噴霧によって基板に塗布される。

【0098】

そのベースコート層は、以下の処方に従って調製される無色のトップクリヤコート塗料でさらにコーティングされる。

【0099】

10

20

30

40

【表 2】

＜トップクリヤコート系＞	
「アクリディック®47-712」	14 pbw
「Superbekkamine®L117-60」	6 pbw
トルエン	4 pbw
MIBK	4 pbw
ブチルセロソルブ	3 pbw

10

## 【0100】

トップクリヤコーティングを40の空気に30分間暴露し、次いで、135で30分間硬化する。

## 【0101】

ヘイズ - グロス (Haze-gloss) (BYK) は、光沢およびヘイズを評価するための分析装置である。本特許出願において、60°での鏡面光沢 (mirror gloss) の値が、ヘイズ - グロスにより測定され、光沢の値を表している。従来技術と比較して、コーティングされた  $Al_2O_3$  フレークは、光沢の非常に高い値を示している。高い光沢値は、用途において良好な外観を達成するために必要である。この装置により測定したヘイズ値は、反射角の広がり (spreading) の影響を受けている。本特許出願において、より広い広がり角は、真珠光沢の外観のために重要である。本発明のコーティングされた  $Al_2O_3$  フレークは、非常に高いヘイズ - グロス値を示している。

20

## 【0102】

評価結果をはっきり区別するために、トップクリヤコートでコーティングされる前にベースコートで噴霧されたパネルがヘイズ - グロス測定のために使用される。

## 【0103】

ウェーブ - スキャンデュアル (BYK) が、試料の表面平坦性を測定するための分析装置として使用される。Waの値は0.1 ~ 0.3 mmの範囲の周期的な平坦度 (cyclic flatness) を表している。この特許出願におけるより小さな値は、本発明に係る顔料の利点を示すより平坦な面を示している。

30

## 【0104】

トップクリヤコートによってスプレーされたパネルについて、Waが測定される。表面がより平坦であると、より良い仕上げ外観を示す。

## 【0105】

BYK - mac が、光輝効果を評価するために使用される。SG値は、光輝を表わす。ウェーブ - スキャンデュアル (BYK) が、塗料の仕上がり品質を評価するために使用される。

## 【0106】

上記の例に係る真珠光沢顔料の光学的性質を以下の表にまとめる。下表において、Eは実施例を表し、CEは比較例を表す。

40

## 【0107】

【表 3】

表 1

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	TiO <sub>2</sub> で被 覆された Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレークの 粒度分布 (μm)			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク の平均厚 さ (nm)	TiO <sub>2</sub> で被覆さ れた Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク の光学特性	
		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>		SG	Wa
E1	E1.1	9.0	19.6	38.8	700	8.5	13
CE1	CE1.1	4.8	13.0	22.0	200	2	21

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D	11/037 (2014.01)	C 0 9 D 11/037
A 6 1 K	8/26 (2006.01)	A 6 1 K 8/26
A 6 1 Q	1/00 (2006.01)	A 6 1 Q 1/00

(74)代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 鈴木 龍太

福島県いわき市泉もえぎ台 1 - 3 6 - 3 コージータウン 2 - A

(72)発明者 ゲーアハルト プファッフ

ドイツ連邦共和国 6 4 8 3 9 ミュンスター タンネンシュトラッセ 2 デー

(72)発明者 サビーネ ショエン

ドイツ連邦共和国 4 5 7 0 1 ハーテン アウグスト - シュミット - シュトラッセ 3 5

(72)発明者 佐々木 富美子

福島県いわき市泉町 2 - 1 0 - 1 1 ベル・ウィンズ 1 0 1

(72)発明者 小林 覚

福島県いわき市泉玉露 1 - 2 3 - 3 パスタイム I I 1 0 3

(72)発明者 國井 幸四郎

福島県いわき市平下高久宇川和久 3 2

(72)発明者 武中 裕二

福島県いわき市小名浜住吉飯塚 4 3 - 2 アルバータ 2 0 1

(72)発明者 新田 勝久

福島県いわき市湘南台 1 - 3 - 2

審査官 手島 理

(56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 0 2 5 3 9 ( J P , A )

特表 2 0 0 8 - 5 3 4 7 5 3 ( J P , A )

特表 2 0 1 0 - 5 0 2 7 7 4 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 3 / 0 8 5 0 4 9 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0

C 0 9 C 1 / 0 0 - 3 / 1 2

C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 0 0

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9

A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0