

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6935505号
(P6935505)

(45) 発行日 令和3年9月15日(2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月27日(2021.8.27)

(51) Int. Cl.		F I	
CO9C	1/24	(2006.01)	CO9C 1/24
CO1G	49/08	(2006.01)	CO1G 49/08 B
CO8K	9/00	(2006.01)	CO8K 9/00
CO8L	101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO9C	3/06	(2006.01)	CO9C 3/06

請求項の数 12 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-553343 (P2019-553343)	(73) 特許権者	505422707
(86) (22) 出願日	平成30年3月19日 (2018.3.19)		ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2020-515686 (P2020-515686A)		ドイツ・50569・ケルン・ケネディブ ラッツ・1
(43) 公表日	令和2年5月28日 (2020.5.28)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/056863		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02018/177789	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開日	平成30年10月4日 (2018.10.4)		弁理士 実広 信哉
審査請求日	令和1年9月27日 (2019.9.27)	(74) 代理人	100133400
(31) 優先権主張番号	17164231.7		弁理士 阿部 達彦
(32) 優先日	平成29年3月31日 (2017.3.31)	(72) 発明者	カイ・ピュトイエ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ドイツ・47229・デュイスブルク・ラ イヒスシュトラーセ・6
(31) 優先権主張番号	17179589.1		
(32) 優先日	平成29年7月4日 (2017.7.4)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Al を含有する酸化鉄顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式： $Fe_{2-x}Al_xO_3$

(式中、x 値は、0.01 ~ 0.25 である)

のアルミニウム含有酸化鉄顔料であって、

DIN EN ISO 787-25:2007 に準拠して、それぞれの場合において、アルキド樹脂中で原色として測定して、 a^* 値が $30.5 \sim 32.5$ CIE L A B 単位であり、 b^* 値が $25.5 \sim 30.5$ CIE L A B 単位であり、かつ彩度 C_{ab}^* が $39.8 \sim 44.6$ CIE L A B 単位であることを特徴とする、アルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 2】

$6.5 \sim 12.5$ m² / g の、BET 法による比表面積を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 3】

ヘマタイト構造で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 4】

マンガンとクロムとの合計含量が、前記アルミニウム含有酸化鉄顔料を基準にして 500 ppm 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 5】

マグネシウムの量が、前記アルミニウム含有酸化鉄顔料を基準にして 500 ppm 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 6】

0.8 重量% 未満の水分含量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 7】

有機及び/又は無機コーティングを有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

10

【請求項 8】

DIN EN 12877-2 に準拠して、200 から 320 への温度上昇時の彩度 (C_{ab}^*) の変化 (C_{ab}^*) によって決定して、HDPE ポリエチレン中において 1% の顔料添加量で測定される熱安定性が、3CIELAB 単位未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 9】

前記式において、前記 A1 の指数 x は、0.01 ~ 0.10 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

【請求項 10】

前記式において、前記 A1 の指数 x は、0.11 ~ 0.25 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有ヘマタイト顔料を製造するためのプロセスであって、少なくとも a) 沈殿、b) 酸化、及び c) 焼成の工程を含むプロセスにおいて、

a1) 鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液であって、鉄イオン対 Al イオンのモル比が 199 : 1 ~ 7 : 1 である水溶液が、アルカリ性化合物としてのアルカリ金属水酸化物と反応され、ここで、鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む前記水溶液は、前記アルカリ性化合物の初期仕込み物に計量仕込みされ、前記水溶液が、前記水溶液中の鉄の全量を基準にして 5 ~ 30 mol% の Fe (III) 画分を有する、又は

30

a2) 鉄のイオン及び硫酸塩のイオンを含む水溶液が、アルカリ性化合物としてのアルカリ金属水酸化物、及び少なくとも 1 種のアルミニウム化合物と反応され、ここで、前記溶液中の鉄対前記アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比は、199 : 1 ~ 7 : 1 であり、且つ、前記アルカリ性化合物は、初期仕込み物として、少なくとも 1 種のアルミニウム化合物と共に導入され、且つ、鉄のイオン及び硫酸塩のイオンを含む前記水溶液は、計量仕込みされ、

b) 工程 a1) 又は a2) 後に得られる水性懸濁液が、酸化剤の存在下で酸化され、且つ

c) 工程 b) 後に得られる酸化反応生成物が、酸化性雰囲気中において 500 ~ 1100 の温度で焼成される

40

ことを特徴とする、プロセス。

【請求項 12】

ペースト、ペイント、プラスチック、紙及び建築材料の着色のための、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のアルミニウム含有酸化鉄顔料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な Al 含有酸化鉄顔料、それらを製造するためのプロセス並びにペースト、ペイント、プラスチック、紙及び建築材料の着色のためのそれらの使用に関する。

【背景技術】

50

【0002】

従来技術を代表するハイグレードな赤色酸化鉄顔料は、通常、96.5重量%～最大で99.5重量%の Fe_2O_3 含量を有する単一相のヘマタイトである。

【0003】

直接赤色酸化鉄顔料の場合、最大で2.5重量%の水が含まれ、大部分がヘマタイト格子中に結合される一方、焼成によって得ることが可能な赤色顔料は、結晶水を含まず、そのため、より高い Fe_2O_3 含量を有する。

【0004】

これらの赤色顔料を製造するため、従来技術に対応する多くのプロセスが存在し、近年では、顔料特性に関して改良を達成することを可能にする各種の手段が見出されてきた。

10

【0005】

工業的に特に重要なプロセスとしては、Copperasプロセス、沈殿プロセス及びPennimanプロセス、並びに、ゲータイト及びマグネタイトをベースとする酸化鉄前駆体の焼成法がある。

【0006】

これらの赤色顔料の重要な使用分野は、インキ及びペイント（溶媒系、水系及び粉体コーティング）、プラスチック、並びに、紙及び積層品であり、顔料添加量は、最高で約35重量%までのレベルである。

【0007】

赤色酸化鉄顔料の色特性の測定に関しては、長く確立された試験方法が存在し、そこでは、赤色酸化鉄顔料を使用して着色された媒体、例えばプラスチック又はペイント系の試験片の着色度が測定される。

20

【0008】

赤色酸化鉄顔料の着色度を測定するために確立されている標準的なパラメーターとしては、CIELAB色空間と呼ばれるパラメーターが挙げられる。この系では、この三次元色空間中のすべての知覚可能な色は、座標 L^* （明度）、 a^* （赤-緑値）及び b^* （黄-青値）を有する色位置によって定義される。 a^* 値が正であるほど、色の赤色度が高く、及び b^* 値が正であるほど、色の黄色度が高い。対照的に、 b^* 値が負であるほど、青色が強くなる。これらのパラメーターに加えて、彩度 C_{ab}^* （クロマ又は色度とも呼ばれる）も多くの場合に述べられる。この値は、 a^* 及び b^* の直積であり、 a^* 及び b^* の二乗和の平方根を表す。値 a^* 、 b^* 、 L^* 及び C_{ab}^* は、無次元数であり、一般に「CIELAB単位」として認識される。

30

【0009】

赤色酸化鉄顔料の測色法では、ペイント系について確立された試験は、長油性アルキド樹脂における試験法である（DIN EN ISO 11664-4:2011-07及びDIN EN ISO 787-25:2007に準拠）。使用可能なアルキド樹脂は、以前にはAlkydal L64（Bayer製）であった。それ以来、他の同様のアルキド樹脂、例えばWorlee Kyd P 151（Worlee Chemie GmbH製）が使用されてきた。

【0010】

プラスチックにおける対応する測色法は、例えば、1重量%の顔料添加量のレベルにおけるポリエチレン（高密度ポリエチレン、HDPE）で実施される。

40

【0011】

さらに、プラスチックの着色で多くの場合に要求されることは、典型的に加工時に必要とされる温度に暴露されても色特性がほとんど変化してはならないことである。これに関連する評価で重要な基準は、彩度 C_{ab}^* の、元の値に対する変化である。

【0012】

市場ですでに長く確立されている1つの赤色顔料は、Copperas Red（登録商標）R 1599D（Huntsman製）である。しかしながら、この製品の b^* 値は、特に依然として改良する必要がある。同じことは、例えば、従来技術に記載されてい

50

る他の赤色ヘマタイト顔料、例えば（特許文献 1）からのものにも当てはまる（表 1 を参照されたい）。

【 0 0 1 3 】

【 表 1 】

表1:WorleeKyd P 151における色値(原色、光源D65/10度)

従来技術による赤色顔料	a*	b*	Cab*	Al 含量 [%]
R1599 D (Huntsman)	31.4	24.5	39.9	—
実施例 1 国際公開第 2016/038152 号パンフレット	31.1	24.7	39.6	—
実施例 3 独国特許出願公開第 102004/024013 A1 号 明細書	31.3	23.0	38.8	1.0
実施例 1 独国特許出願公開第 2826941 A1 号明細書	30.2	23.0	38.0	0.95
実施例 Fe:Al=95:5 opt. T=700°C で焼成 欧州特許出願公開第 1380542 号明細書	28.1	22.9	36.3	1.7
欧州特許出願公開第 187331 号明細書, 実施例 7 同様の製法	27.7	19.9	34.1	1.3

【 0 0 1 4 】

これらの赤色顔料をさらに改良するため又はそれらの製法をさらに改良するため、すでに多くの試みがなされてきた。

【 0 0 1 5 】

例えば、（特許文献 2）（（特許文献 3））は、改良された色相を有する Al ドープヘマタイトを提供するために、沈殿剤 MgO 及び特定の沈殿方法の使用を試みた（実施例 7

10

20

30

40

50

及び8を参照されたい)。b*値のわずかな向上が認められたものの(比較例B対Aを参照されたい)、Alを含まないヘマタイトにおいてNaOHに代えてMgOを使用した結果として、(特許文献2)で見出された絶対的な色値は、Alドープヘマタイトでさえ、特にb*値に関して、依然として改良の必要があった。いずれの場合でも、マグネシウムの存在は、Mgフェライトの生成をもたらし、それは、良好な色品質を有さない。(特許文献3)に記載されているMgO及び変形形態の添加物の、本発明の手順に対する比較は、本発明の比較例IIIに見出すことができる(結果については、表3~5を参照されたい)。

【0016】

(特許文献4)でも同様に、改良された赤色顔料を提供するための経路を採用する試みがなされた。すなわち、硝酸鉄/硝酸アルミニウム溶液から出発し、有機化合物を使用してゲルが生成され、これにより、焼成後にAlドープ酸化鉄がもたらされ、これは、800のその最適焼成温度(図4Bを参照されたい)でも、色が依然として非常に純粋ではなく、a*値は、27.6CIELAB単位にすぎない。色に関して、さらに、このAlドープ顔料は、純ヘマタイトに対する改良ではなく、650のその最適焼成温度(図4Aを参照されたい)において、同じCIELAB単位で29のより高いa*値を有する。したがって、(特許文献4)における経路でも、所望の目的に到達しない。Fe:Alの比を95:5として(特許文献4)からの顔料を再現すると、表1の値は、700の最適焼成温度で得られた(本発明の比較実験IIを参照されたい)。

【0017】

(特許文献5)は、同様に、Al含有赤色顔料を記載しており、それは、ニトロベンゼン還元プロセスによって得られる。しかしながら、この場合もやはり、その色品質の改良が必要とされる赤色顔料が得られる(以下の表1を参照されたい)。それらは、マグネタイト前駆体上にAlを沈殿させることにより製造される。

【0018】

(特許文献6)によれば、Al含有赤色酸化鉄顔料は、微細に粉碎したゲータイト(-FeOOH)前駆体をアルミニウム化合物でコーティングし、次いで焼成することにより製造される。例えば、その明細書中の実施例3を再実験すると、Al含有赤色酸化鉄顔料が生じ、その色特性は、しかしながら、依然として改良の必要がある(表1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】国際公開第2016/038152号パンフレット

【特許文献2】独国特許第3500470号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第187331号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第1380542A1号明細書

【特許文献5】独国特許第2826941号明細書

【特許文献6】独国特許出願公開第102004/024013A1号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

したがって、本発明の目的は、従来技術における赤色酸化鉄顔料に対して色空間を拡張する赤色顔料を提供することであった。これらの新規な顔料は、好ましくは、例えばプラスチック中において、同様により高い彩度C_{a,b}*及び特に改良された熱安定性を有するような顔料である。特定のAl含有酸化鉄顔料がこの目的を達成することが見出された。

【課題を解決するための手段】

【0021】

したがって、本発明は、式Fe_{2-x}Al_xO₃(ここで、x値は、0.01~0.25である)のAl含有酸化鉄顔料において、それぞれの場合において、DIN EN ISO 787-25:2007に従い、アルキド樹脂中の原色(full shade)

10

20

30

40

50

として測定される30.5～32.5 C I E L A B 単位の a^* 値及び25.5～30.5 C I E L A B 単位の b^* 値を有することを特徴とする Al 含有酸化鉄顔料に関する。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、加工温度の関数としての、ポリエチレン(HD-PE)中の C_{ab}^* 値のプロファイルを示す。

【図2】図2は、原色ダイアグラム(Worlee Kyd P 151、光源D65/10度)における最適焼成温度の測定結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

ここで、本発明の Al 含有酸化鉄についての測色は、DIN EN ISO 787-25:2007に従い、好ましくは光源D65/10度を用い、長油性アルキド樹脂、例えば Worlee Kyd P 151 (Worlee Chemie GmbH製)中で実施される。

【0024】

本発明の Al 含有酸化鉄は、好ましくは、ヘマタイト構造で存在する。この場合、アルミニウムは、好ましくは、八面体格子サイトにおいて Fe^{3+} イオンに代わって位置する。

【0025】

好ましい Al 含有酸化鉄は、39.8～44.6 C I E L A B 単位の彩度 C_{ab}^* を有する。ここで、 C_{ab}^* は、上述のワニス系中で測定される a^* 及び b^* の平方和の平方根を表す。

【0026】

本発明の顔料は、好ましくは、200 から320 への温度上昇時の彩度 (C_{ab}^*) の変化 (C_{ab}^*) により DIN EN 12877-2に従って決定され、HDPE ポリエチレン中において1%の顔料添加量で測定される、3 C I E L A B 単位未満、好ましくは1.5 C I E L A B 単位未満の熱安定性を有する。

【0027】

本発明の顔料の1つの好ましい実施形態では、式における Al の指数 x は、0.01～0.10、より特に0.025～0.075の数である。

【0028】

同様に、式において、Al の指数 x が0.11～0.25、より特に0.12～0.15である本発明の顔料が好ましい。

【0029】

本発明の顔料は、同様に、0.8重量%未満、好ましくは0.5重量%未満の水分含量を有することが好ましい。

【0030】

さらなる好ましい実施形態では、本発明の顔料は、顔料を基準にして0.1重量%未満、好ましくは0.01重量%未満の塩化物含量を有する。

【0031】

マンガンとクロムとの量は、同様に、極めて少ないことが好ましい。マンガンとクロムとの合計量は、顔料を基準にして好ましくは500 ppm未満、極めて好ましくは100 ppm未満である。

【0032】

マグネシウムについて、同様に、その比率が好ましくは極めて低いことが当てはまる。マグネシウムの量は、顔料を基準にして好ましくは500 ppm未満、極めて好ましくは100 ppm未満である。

【0033】

本発明の顔料は、6.5～12.5 m^2/g の、BET法による比表面積を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0034】

本発明の顔料は、コーティングされ得る。その場合、それらは、有機及び/又は無機化合物から選択される1種又は複数のコーティングを有し得る。

【0035】

有機コーティング材料としては、例えば、以下のものが挙げられる：多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、それらの一価のアルコールを用いたエーテル化反応生成物及びカルボン酸を用いたエステル化反応生成物、並びにシリコンオイル。

【0036】

適切な無機コーティング材料は、好ましくは、Al、Si、Zr及びMgの無色酸化物又は水酸化物、特に Al_2O_3 である。

10

【0037】

本発明の顔料がコーティングされる場合、コーティング材料は、顔料を基準にして0.01~3重量%の量で用いられることが好ましい。

【0038】

プロセス

本発明は、本発明の顔料を製造するためのプロセスであって、少なくともa)沈殿、b)酸化、及びc)焼成の工程を含むプロセスにおいて、

a1)鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液であって、鉄イオン対Alイオンのモル比は、199:1~7:1である、水溶液が、アルカリ性化合物としてのアルカリ金属水酸化物、例えばNaOH、LiOH又はKOH、より特にNaOHと反応され、ここで、鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液は、アルカリ性化合物の初期仕込み物であって、好ましくはその水溶液の形態における初期仕込み物に計量仕込みされるか、又は

20

a2)鉄のイオン及び硫酸塩のイオンを含む水溶液が、アルカリ性化合物としてのアルカリ金属水酸化物、例えばNaOH、LiOH又はKOH、より特にNaOH及び少なくとも1種のアルミニウム化合物、好ましくはアルミン酸アルカリ金属、より特にアルミン酸ナトリウムと反応され、ここで、溶液中の鉄対アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比は、199:1~7:1であり、且つアルカリ性化合物は、初期仕込み物として、少なくとも1種のアルミニウム化合物、好ましくはアルミン酸アルカリ金属溶液と共に特に水溶液の形態で導入され、且つ鉄のイオン及び硫酸塩のイオンを含む水溶液は、計量仕込みされ、

30

b)工程a)後に得られる水性懸濁液が、酸化剤の存在下で酸化され、及び

c)工程b)後に得られる酸化反応生成物が、酸化性雰囲気中において500~1100の温度で焼成されることを特徴とするプロセスにさらに関する。

【0039】

ここで、199:1~7:1のFe:Alの比率は、 $Fe_{2-x}Al_xO_3$ の目標組成物中において、0.01~0.25のx値に対応する。

【0040】

沈殿a1)

鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液は、対応する硫酸塩含有の鉄塩の溶液を、アルミニウムイオンを含む溶液と混合することによって得ることができ、それらは、それぞれ対応する鉄の前駆体及びアルミニウム化合物から事前に得ることができる。

40

【0041】

例えば、そのような硫酸鉄溶液のための硫酸鉄(II)は、鉄の酸洗いプラント若しくは硫酸塩プロセスによる TiO_2 製造から、又は金属の鉄、炭酸鉄、水酸化鉄若しくは酸化鉄を硫酸中に溶解させることによって得ることもできる。

【0042】

本発明の顔料を製造するために、全鉄含量が80~95g/Lであり、マンガンとクロ

50

ムとの合計含量が250mg/L未満である硫酸鉄(II)溶液の形態である、極めて純粋な鉄の原料物質を使用することが好ましい。

【0043】

使用する溶液は、その溶液を基準にして500ppm未満、好ましくは100ppm未満のマグネシウム含量を含むことが好ましい。

【0044】

工程a)に従った沈殿法で好ましいのは、鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液であって、鉄イオンが、溶液中の鉄の全量を基準にして好ましくは5~30mol%、より特に10~20mol%のFe(III)の画分を有する、鉄(II)イオン及び鉄(III)イオンの混合物の形態で存在する水溶液である。

10

【0045】

それぞれの硫酸鉄(II)/(III)の混合物において、対応する好ましいFe(III)画分に設定することは、対応する量の鉄塩、好ましくは硫酸鉄(III)を添加するか、又は鉄塩溶液、好ましくは硫酸鉄(II)の溶液を例えば大気酸素を用いて、好ましくは80以上、特に80~100の温度又はH₂O₂を用いて、好ましくは20~70の温度で部分酸化することによって実施することができる。

【0046】

鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液中で使用されるAl成分は、アルミニウム塩、例えば塩化物、硫酸塩又はそうでなければ硝酸塩であり得、硫酸Al(III)が特に好ましい。

20

【0047】

工程a1)のための、鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液は、79:1~26:1、好ましくは17.2:1~7:1、より特に15.7:1~12.3:1のFe(II)及び/又はFe(III)対Alイオンの形態で鉄のモル比を含有することが好ましい。ここで、79:1~26:1のFe:Alの比率は、目標組成物Fe_{2-x}Al_xO₃中において、0.025~0.075のx値に対応し; 17.2:1~7:1のFe:Alの比率は、0.11~0.25のx値に対応し; 及び15.7:1~12.3:1のFe:Alの比率は、0.12~0.15のx値に対応する。

【0048】

鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含み、本発明において使用される水溶液は、Fe(III)及び/又はFe(II)含有硫酸塩溶液と、対応するAl含有の溶液とを混合することによって得ることが好ましい。

30

【0049】

工程a1)における反応は、攪拌機、ガス化容器及び反応温度にするための電気加熱を備えた適切な反応容器内において、沈殿剤としてのアルカリ性化合物を加熱することにより実施することが好ましい。

【0050】

反応温度は、好ましくは、20~100、より特に80~100、より好ましくは85~100である。

【0051】

鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液は、アルカリ性化合物の初期仕込み物であって、好ましくはその水溶液の形態における初期仕込み物に計量仕込みされる。この添加は、反応温度で実施することが好ましい。

40

【0052】

ここで、沈殿は、好ましくは、10超のpH、より特に10.5~14のpHで行われる。

【0053】

攪拌しながら添加することが好ましい。鉄のイオン、硫酸塩のイオン及びアルミニウムのイオンを含む水溶液中で特定のFe(II)対Fe(III)の比率がすでに設定されている場合、不活性ガス下で沈殿反応を進行させることが好ましい。任意選択的に、しか

50

しながら、 $Fe(II)/(III)$ の比率は、上述の酸化の手段により、沈殿中に設定され得る。

【0054】

沈殿のために使用されるアルカリ性化合物の量は、鉄イオンとアルミニウムイオンとの量の積であり、好ましくは、全 Fe 対 OH^- のモル比が $0.45 \sim 0.55$ であり、且つまた $Al(III)$ 対 OH^- のモル比が 0.33 であり、及びまた中和される遊離酸、例えば硫酸が任意選択的に存在する。

【0055】

沈殿a2)

本発明のさらに好ましい実施形態では、手順及び鉄イオン対アルミニウムイオンの比率は、基本的に沈殿a1)の場合と同じであるが、異なるのは、アルミニウム化合物が鉄(II)/(III)硫酸塩混合物中に存在せず、代わりに、沈殿剤として機能するアルカリ性化合物と共に初期仕込み物として導入されることである。

10

【0056】

アルミニウム化合物は、好ましくは、例えばアルミン酸 Na 水溶液であり、それは、アルカリ性の沈殿剤と混合され、次いで可溶性の Al イオンが得られる。

【0057】

沈殿剤として機能する適切なアルカリ性化合物は、a1)で特定したものである。

【0058】

アルカリ性の沈殿剤は、好ましくは、アルミン酸アルカリ金属の溶液と共に混合された初期仕込み物として含まれ、硫酸鉄(II)/(III)の混合物は、この初期仕込み物に計量仕込みされる。

20

【0059】

酸化b)

次いで、酸化剤を用いて沈殿を酸化する。使用する酸化剤は、好ましくは、酸素含有ガス、例えば空気である。この酸化は、工程a1)又はa2)後に得られる水性媒体、より特に沈殿の結果として得られる懸濁液中で起こることが好ましい。酸化剤、より特に酸素含有ガスは、工程a1)又はa2)後に得られる水性媒体中に導入されることが好ましい。

【0060】

工程b)における酸化は、ここで、特に $20 \sim 100$ 、より特に $80 \sim 100$ 、極めて好ましくは $85 \sim 100$ の温度で起こる。

30

【0061】

酸化の過程及びまた酸化工程の終了は、例えば、反応容器内において、市販のレドックス電極を使用したEMF測定によって確認することができる。反応混合物中に溶解されている鉄(II)イオンの枯渇は、電位のジャンプによって示される。

【0062】

酸化させた後、顔料前駆体、好ましくは形成されたマグネタイトは、濾過により単離され、好ましくは、濾液の導電率が特に $2000 \mu S/cm$ 未満、好ましくは $800 \mu S/cm$ 未満、より好ましくは $200 \mu S/cm$ 未満になるまで洗浄される。これに続けて、好ましくは、フィルターケーキが特に $30 \sim 250$ 、好ましくは $30 \sim 120$ の温度で乾燥される。

40

【0063】

焼成c)

$Fe_{2-x}Al_xO_3$ の組成を有する本発明の Al 含有酸化鉄顔料の製造は、好ましくは単離され、洗浄され、且つ乾燥されたフィルターケーキ(Al 含有マグネタイトと呼ぶこともできる)の形態である、工程b)後に得られる酸化反応生成物を好ましくは酸素含有ガス、より特に空気の存在下において $500 \sim 1100$ 、好ましくは $600 \sim 975$ の温度で焼成することにより達成される。

【0064】

50

本発明のプロセスの工程 c) に従った焼成中、最適焼成温度のレベルは、工程 b) 後に得られる酸化反応生成物の Al 含量に依存することに留意されたい。ここで、最適焼成温度とは、最大の a^* 値 (赤の成分) が得られた温度である。これは、焼成温度を連続して変化させることにより求めることができる。

【 0 0 6 5 】

色彩的特性、並びにバインダー及びプラスチック中での加工特性をさらに改良するために、工程 c) 後に得られた本発明の顔料を次いで粉碎及び / 又はコーティングにかけ得る。

【 0 0 6 6 】

無機コーティングの場合、工程 c) に続けてコーティングすることが好ましい。適切である好ましい無機コーティング材料は、好ましくは、Al、Si、Zr 及び Mg の無色の酸化物又は水酸化物、特に Al_2O_3 である。

【 0 0 6 7 】

無機コーティングの存在下又は非存在下において、本発明の Al 含有酸化鉄をさらに摩砕にかけることも同様に好ましい。好適な摩砕方法は、例えば、ジェットミル粉碎、ペンジュラム摩砕又はそうでなければ湿式摩砕操作である。

【 0 0 6 8 】

摩砕の過程において、有機コーティング材料を添加することが好ましく可能であり、その例としては、以下のものが挙げられる：多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、それらの一価のアルコールとのエーテル化反応生成物及びカルボン酸とのエステル化反応生成物、並びにシリコンオイル。それらのコーティング材料は、摩砕助剤として同様に機能することができる。

【 0 0 6 9 】

計量添加で好ましいコーティング材料の量は、無機コーティング材料の場合に 0 . 0 1 ~ 3 重量 % 及び有機コーティング材料の場合に 0 . 0 1 ~ 1 重量 % であり得る。これに関連して、有機及び無機のコーティング材料の合計は、0 . 0 1 ~ 3 重量 % である。

【 0 0 7 0 】

使用

本発明は、ペースト、ペイント、プラスチック、紙及び建築材料を着色するための、本発明の顔料の使用にさらに関する。

【 0 0 7 1 】

測定方法

原色の測色値の試験

原色の測色値は、DIN EN ISO 787 25 : 2007 に従い、以下に記載する試験ペーストを使用して求めた。

【 0 0 7 2 】

5 g のチキソトロップ化した長油性アルキド樹脂 (Worlee Kyd P 151) をプレート直径 240 mm のプレート式ペイント分散機 (TFAM) の底部に塗布し、対象の赤色酸化鉄顔料を試験ペーストと共に加工して、10 % の PVC (顔料容積濃度) を有する着色されたペーストを形成した。

【 0 0 7 3 】

試験ペーストは、95 重量 % のアルキド樹脂 (Worlee kyd P 151、Worlee - Chemie GmbH (DE) 製) 及び 5 重量 % の Luvotix HAT チキソトロップ剤 (Lehmann & Voss & Co KG、DE) を含有する。Luvotix を、70 ~ 75 に予熱されたアルキド樹脂中に攪拌することにより組み入れ、混合したペーストを加熱して、溶解が起きるまで 95 とする。冷却してから、ペーストを 3 本ロールミルにかけて気泡が抜けるまでロールかけする。

【 0 0 7 4 】

赤色顔料は、以下に従って計量された。

10

20

30

40

【数1】

$$m_p = \frac{PVK * m_b * \rho_p}{(100 - PVK) * \rho_b}$$

m_p = 赤色酸化鉄顔料の質量

PVC = 顔料の容積濃度

m_b = バインダーの質量

ρ = 顔料の密度

ρ_b = バインダーの密度

【0075】

完成したペーストをペーストプレートに移し、 $d/8$ 度、光源D65/10度、光沢(DIN 5033, Part 7準拠のCIELAB色空間)として600色彩計で測色にかけた。

【0076】

ポリエチレン(高密度ポリエチレン、HD-PE)中での赤色酸化鉄顔料の熱安定性の測定

ポリエチレン(HD-PE)中での熱安定性は、DIN EN 12 877 2により、方法Bに従って原色で試験した。

HD-PEのグレード：DOW KT 10000UE(ペレット)

加工装置：

- Schwabenthan Polytect 30 P一軸エクストルuder
- Arburg 221 K-350-100射出成形機

色彩計及び測色法：

- Dacolor 600

測定光学系： $d/8$ 度

光源：D65/10度、光沢

手順

14gの赤色酸化鉄顔料を1400gのHD-PEペレットとPEドラム中のポリテンパウチ内で20分間かけて混練した(顔料添加量1%)。次いで、そのバッチを一軸エクストルuder中において180、60rpmで押出加工した。これらの予備分散させたペレット(粒径3mm)を上述の射出成形機内で加工して、寸法6*4cm、厚み3mmを有するPEブラックとした。出発温度は、200であり(熱安定性の C_{ab} のための参照も同様)、温度は、20刻みで320まで上昇させた。

【実施例】

【0077】

本発明実施例1

電気分解法で得られた金属の鉄(Allied Metals Corp.の市販製品)並びにそれぞれの場合にMn及びCr含量が1ppm未満であるものを硫酸(96重量%、超高純度、水で希釈; Bernd Kraftからの市販製品)中に常法に従って溶解させた溶液を使用して、 Fe^{2+} 含量が92.15g/L、 Fe^{3+} 含量が0.08g/L、遊離硫酸の含量が1.22重量%、及びpHが0.9である硫酸鉄(II)溶液(溶液1)を調製した。

【0078】

電気分解法で得られた金属の鉄(Allied Metals Corp.の市販製品)並びにそれぞれの場合にMn及びCr含量が1ppm未満であるものの超高純度硫酸(B

10

20

30

40

50

ernd Kraftからの市販製品)中の溶液を使用し、同様に硫酸鉄(II)溶液の第二の部分を作製した。この溶液の形態の FeSO_4 の12molを、35重量%強度溶液(Merckからの市販製品)の946mLの形態における過酸化水素の12mol及び上述の96重量%強度の酸の形態における H_2SO_4 の5molと反応させ、温度を約20度から約70度に上げた。これにより、64.6g/Lの Fe^{3+} 、11.15g/Lの Fe^{2+} 及び3.02重量%の遊離硫酸を含む鉄(III)含有硫酸塩溶液が得られた(溶液2)。

【0079】

12.45L(15.4kg)の溶液1、3.12L(3.82kg)の溶液2、及び396mL(523g)の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(Al含量4.3重量%) (Feralcoの市販製品)を混合することにより、 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}/\text{Al(III)}$ 硫酸化物混合物が製造され、それは、20.542molの Fe(II) 、3.625molの Fe(III) 及び0.833molの Al(III) のモル組成並びに16.0Lの全容積を有した。

10

【0080】

ガス化器、ヒーター、攪拌機及び液体計量装置を備えた30Lの攪拌容器に7.17Lの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH含量、316g/L)を仕込み、この初期仕込み物を N_2 ブランケットング(80L/h)と共に加熱して90とした。上述の $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}/\text{Al(III)}$ 硫酸化物混合物をこのアルカリ溶液に、 N_2 ブランケットング及び攪拌と共に90で45分かけて一定速度で計量仕込みした。

20

【0081】

沈殿反応の終了後、空気を導入しながら(約40L/h)、温度90、反応時間9.5時間以内で酸化が起こり、マグネタイト(酸化反応生成物)を形成した。

【0082】

酸化反応生成物の製造のためのバッチ量をまとめて表2に示す。

【0083】

酸化反応生成物の水性懸濁液を公知の方法で濾過し、濾液の導電率が $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満になるまで洗浄し、且つフィルターケーキを温度40で乾燥させた後に以下の特性値が得られた:

比表面積(BET法による): $32.6\text{m}^2/\text{g}$

Fe含量: 67.9重量%

Al含量: 1.0重量%。

30

【0084】

このように単離された酸化反応生成物を、チャンバーキルン中、酸化性雰囲気(空気存在下)、滞留時間30分、最適焼成温度775(精度 ± 5)で焼成した。最適焼成温度を求めるために各種の温度で試験した(表3を参照されたい)。得られた本発明の顔料の特性解析をし(表4に示す)、Worlee Kyd P 151(原色)で測色試験した(測色値については、表5を参照されたい)。

【0085】

同じ赤色顔料をHD-PE中で加工し、その熱安定性を、200~320の加工温度の関数として彩度 C_{ab}^* を測定することによって確認した(表6及び図1を参照されたい)。

40

【0086】

本発明実施例2

この実施例での手順は、本発明実施例1の場合と同じであり、19.833molの Fe(II) 、3.5molの Fe(III) 及び1.667molの Al(III) のモル組成を有する硫酸塩混合物並びに全容積15.0Lを用いた。それは、 Fe^{2+} 含量が99.21g/Lであり、及び Fe^{3+} 含量が0.12g/Lであり、及び H_2SO_4 含量が0.095重量%である硫酸鉄(II)溶液の10.84L(13.5kg)と、3.03L(3.705kg)の本発明実施例1における溶液2と、1.1L(1.36k

50

g) の $Al_2(SO_4)_3$ 溶液 (Al 含量、3.3 重量% (Feralco からの市販製品) とを混合することにより得られた。初期仕込み物は、NaOH 含量 316 g/L を有する 7.39 L の水酸化ナトリウム水溶液であった。

【0087】

85 において、酸化時間は、約 10.5 時間であった。

【0088】

酸化反応生成物の製造のためのバッチ量をまとめて表 2 に示す。

【0089】

乾燥後のこの酸化反応生成物の特性解析から以下のデータが得られた：

比表面積 (BET 法による) : 35.8 m² / g

Fe 含量 : 65.2 重量%

Al 含量 : 3.1 重量%。

10

【0090】

この酸化反応生成物を、チャンパーキルン中、酸化性雰囲気、滞留時間 30 分、最適焼成温度 900 (精度 ± 5) で焼成した。最適焼成温度を求めるために各種の温度で試験した (表 3 を参照されたい)。得られた本発明の顔料の特性解析をし (表 4 に示す)、Worlee Kyd P 151 (原色) で測色試験した (測色値については、表 5 を参照されたい)。

【0091】

同じ赤色顔料を HD-PE 中で加工し、本発明実施例 1 に記載したように、その熱安定性を、彩度 C_{ab}^* を測定することによって確認した (表 6 及び図 1 を参照されたい)。

20

【0092】

比較例 I

この比較例では、本発明実施例 1 の手順に従い、Al を添加していない酸化反応生成物を製造した。この場合における硫酸塩の混合物は、21.25 mol の Fe (II) 及び 3.75 mol の Fe (III) のモル組成並びに全容積 16.3 L を有した (表 2 を参照されたい)。それは、Fe²⁺ 含量 86.07 g/L、Fe³⁺ 含量 0.57 g/L 及び H₂SO₄ 含量 0.86 重量% を有する硫酸鉄 (II) 溶液の 13.79 L (16.93 kg) と、Fe³⁺ 含量 84.12 g/L、Fe²⁺ 含量 0.19 g/L 及び遊離硫酸含量 3.56 重量% を有する硫酸鉄 (III) 溶液の 2.49 L (3.12 kg) とを混合することにより得られた。初期仕込み物は、NaOH 含量 320 g/L を有する 7.53 L の水酸化ナトリウム水溶液であった。

30

【0093】

85 において約 7 時間の酸化時間後及び水性懸濁液の処理後、以下のデータを有する酸化反応生成物が得られた：

比表面積 (BET 法による) : 19.0 m² / g

Fe 含量 : 70.4 重量%

Al 含量 : 0.01 重量%。

【0094】

この酸化反応生成物を、チャンパーキルン中、酸化性雰囲気、滞留時間 30 分、最適焼成温度 700 (精度 ± 5) で焼成した。最適焼成温度を求めるために各種の温度で試験した (表 3 を参照されたい)。

40

【0095】

得られた Al 無添加の本発明ではない顔料の特性解析をし (表 4 に示す)、Worlee Kyd P 151 (原色) で測色試験した (測色値については、表 5 を参照されたい)。

【0096】

同じ赤色顔料を HD-PE 中で加工し、本発明実施例 1 に記載したように、その熱安定性を、彩度 C_{ab}^* を測定することによって求めた (表 6 及び図 1 を参照されたい)。

【0097】

50

本発明実施例1(0.81%Al)及び2(2.2%Al)の本発明のAl含有顔料は、8.6~9.6m²/gの範囲の、BET法による比表面積を有するハイグレードなAl含有赤色酸化鉄顔料を示し、それらは、合計で100ppm未満のMn及びCr含量、250ppm未満のCl含量及び0.01重量%未満の低いH₂O含量で特徴付けられる極めて高い化学的純度を示す(表5を参照されたい)。

【0098】

4種の従来技術の赤色ヘマタイト顔料に対して、WorleeKyd P 151(原色)における本発明のAl含有顔料の測色値は、顕著に高く(表5を参照されたい)、それにより、赤色酸化鉄顔料のためのCIELAB色空間において、具体的には以下を有する新しい領域を開いた：

$$a^* = 0.7 \text{ CIELAB 単位}$$

$$b^* = 5.2 \text{ CIELAB 単位}$$

$$C^* = 4.0 \text{ CIELAB 単位}.$$

【0099】

同時に、従来技術と比較して、本発明のAl含有赤色顔料は、HD-PEにおける顕著に高い熱安定性(200対320のC_{a b}^{*}値;表6を参照されたい)と共に、具体的には以下の顕著に高い彩度C_{a b}^{*}を特徴とする：

- 1.7 ~ - 2.3 CIELAB単位のC_{a b}^{*}(従来技術)に対する最大で-1.3 CIELAB単位のC_{a b}^{*}(本発明)

最大で39.4 CIELAB単位のC_{a b}^{*}(従来技術)に対する最大で43.4 CIELAB単位のC_{a b}^{*}(本発明)。

【0100】

比較例II

欧州特許出願公開第A1380542号明細書に記載されている、95:5のFe:Alの比率を有するAlドープ顔料をその実施例におけるデータに基づいて再現した。欧州特許出願公開第A1380542号明細書の図4Bは、各種の温度でのこの実施例のa^{*}及びb^{*}の値を含むものの、この色データを測定した正確な方法を含んでいない。上述の本発明の実施例の色データの測定と同じ方法において、欧州特許出願公開第A1380542号明細書の実施例に従って製造した顔料について測定した。

【0101】

最適焼成温度を求めるために各種の温度で試験した(表3を参照されたい)。この場合、欧州特許出願公開第A1380542号明細書からの図4Bのものに関連するさらなる温度として、700で同様に試験し、最適焼成温度であることが判明した。

【0102】

得られた本発明ではない顔料の特性解析をし(表4に示す)、WorleeKyd P 151(原色)で測色試験した(測色値については、表5を参照されたい)。

【0103】

本発明の試験系では、同様に、欧州特許出願公開第A1380542号明細書に従って製造したFe:Al=95:5の系でのa^{*}及びb^{*}値は、本発明のそれぞれの範囲の十分に外側である。

【0104】

比較例III

本発明実施例1を繰り返したが、ただし、欧州特許出願公開第A187331号明細書の実施例7におけるAlドープ酸化鉄の製造に採用されるように、沈殿剤としてNaOHに代えてMgOを使用し、Mgが二価の性質を有することから半分のモル量とした。さらに、初期仕込み物は、NaOHではなく、Fe(II)/Fe(III)/Al(III)硫酸化物混合物であり、欧州特許出願公開第A187331号明細書に記載されているのと同様に初期仕込み物にMgO沈殿剤を添加した。そのようにして、異なる沈殿剤及び異なる添加順序の違いを欧州特許出願公開第A187331号明細書から本発明の本発明実施例1に置き換えた。

10

20

30

40

50

【0105】

製造された顔料について、上述の本発明実施例での色データの測定と同様に測定した。

【0106】

最適焼成温度を求めるために各種の温度で試験した(表3を参照されたい)。本発明実施例2との対照性が図2に見られる。

【0107】

得られた本発明ではない顔料の特性解析をし(表4に示す)、Worlee Kyd P 151(原色)で測色試験した(測色値については、表5を参照されたい)。

【0108】

本発明の現実の試験系では、同様に、欧州特許出願公開第A187331号明細書と同様に製造した実施例7における a^* 及び b^* 値は、本発明のそれぞれの範囲の十分に外側である。

10

【0109】

【表2】

表2:酸化反応生成物を製造するためのバッチ量(工程b)

実施例の酸化反応生成物	バッチ量(単位、mol)					FeSO ₄ /NaOH 比率
	Me _{tot}	Fe _{tot}	Fe(II)	Fe(III)	Al(III)	
本発明実施例1	25	24.167	20.542	3.625	0.833	0.541
本発明実施例2	25	23.333	19.833	3.5	1.667	0.484
比較例I	25	25	21.25	3.75	0	0.484

20

【0110】

【表 3】

表 3:最適焼成温度の測定(WorleeKyd P 151 における測色値、原色、光源 D65/10 度)

顔料	焼成温度 [°C]	比表面積 (BET) [m ² /g]	色値、原色	
			a*	b*
本発明実施例 1	700	13.9	26.1	23.9
	750	11.8	27.5	24.0
	775	8.6	31.9	25.9
	800	7.5	31.8	25.1
	825	5.7	30.7	22.4
	850	4.7	30.2	21.2
	900	3.0	25.2	14.0
本発明実施例 2	700	14.2	31.4	28.9
	750	13.4	31.2	29.1
	800	11.8	31.4	29.6
	850	11.6	31.7	29.8
	900	9.6	32.1	29.6
	950	8.5	31.5	29.2
比較例 I	600	7.9	29.1	21.0
	650	7.1	29.8	21.1
	700	6.2	30.1	20.7
	750	5.7	30.0	20.0
	800	4.9	29.4	18.8
比較例 II	300	26.7	24.3	19.8
	500	20.4	25.8	20.5
	650	17.1	27.8	22.6
	700	14.9	28.1	22.9
	800	10.3	27.7	23.2
	1000	3.1	23.8	14.8
比較例 III	650	21.1	26.3	19.5
	700	12.9	26.8	19.7
	750	11.3	27.3	20.0
	800	8.0	27.7	19.9
	850	5.9	27.5	19.4
	900	4.3	25.7	17.7
	950	2.4	19.7	13.1

最適焼成温度は、太字で強調している。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

【表 4】

表4:酸化反応生成物を焼成した後の本発明の顔料の特性解析

顔料	赤色顔料の 最適焼成温度 [°C]	比表面積 (BET) [m ² /g]	全Fe [wt%]	分析値				
				Al		Mn [ppm]	Cr [ppm]	Cl [ppm]
				[wt%]	x*			
本発明実施例 1	775	8.6	69	0.81	0.047	<1	22	3
本発明実施例 2	900	9.6	66	2.2	0.129	2.1	13	8
比較例 I	700	6.2	70.4	<0.01	<0.001	n.d.**	n.d.**	n.d.**
比較例 II	700	14.9	n.d.**	1.7***	0.1***	n.d.**	n.d.**	n.d.**
比較例 III	800	8.0	58.9	1.3	0.08	29**	n.d.**	n.d.**

* Fe_{2-x}Al_xO₃ との関連,

**測定せず

*** 欧州特許出願公開第 A1380542 号明細書からのデータに準拠

【表 5】

表 5: WorleeKyd P 151 における測色値(原色、光源 D65/10 度)

本発明の顔料	a*	b*	Cab*	Al 含量	
				[wt%]	x
本発明実施例 1	31.9	25.9	41.1	0.81	0.047
本発明実施例 2	32.1	29.9	43.9	2.2	0.129
比較例 I	30.0	20.7	36.5	<0.01	<0.001
比較例 II	28.1	22.9	36.3	1.7***	0.1***
比較例 III	27.7	19.9	34.1	1.3	0.8
従来技術による赤色 顔料	a*	b*	Cab*	Al 含量	
				[wt%]	x
R1599 D	31.4	24.5	39.9	—	
実施例 1 国際公開第 2016/038152 号 パンフレット	31.1	24.7	39.6	—	
実施例 3 独国特許出願公開第 102004/024013 A1 号 明細書	31.3	23	38.8	1.0	0.059
実施例 1 独国特許出願公開第 2836941 A1 号明細書	30.2	23	38	0.95	0.056

*** 欧州特許出願公開第 A1380542 号明細書からのデータに準拠

【 0 1 1 3 】

【表 6】

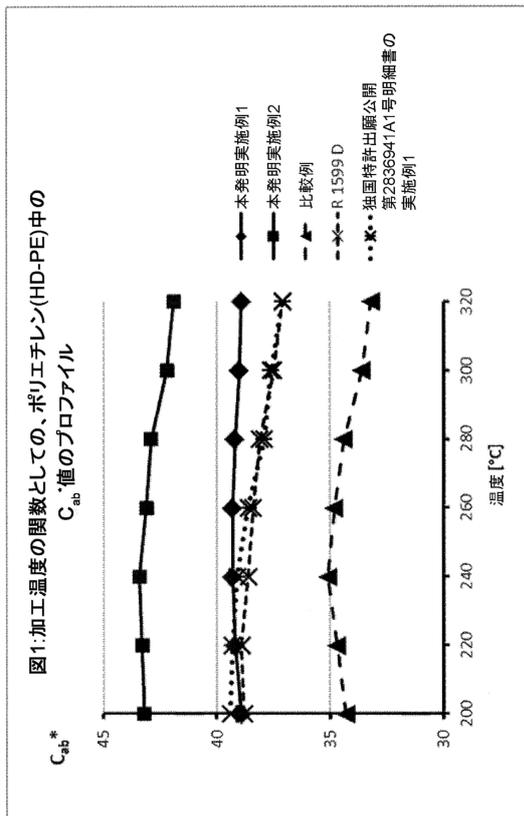
表 6: 図 1 のためのデータ

加工 温度[°C]	本発明 実施例 1 C _{ab} *	本発明 実施例 2 C _{ab} *	比較例 C _{ab} *	R 1599D (Huntsman) C _{ab} *	実施例 1 独国特許出願 公開第 2836941 A1 号明細書 C _{ab} *
200	38.9	43.2	34.3	38.8	39.4
220	39.2	43.3	34.7	38.9	39.3
240	39.3	43.4	35.1	38.6	39.1
260	39.3	43.1	34.8	38.4	38.6
280	39.2	42.9	34.4	38.1	37.9
300	39	42.2	33.6	37.5	37.6
320	38.9	41.9	33.2	37.1	37.1
ΔC_{ab}^* (ΔT 200 ~ 320°C)	± 0	-1.3	-1.1	-1.7	-2.3

10

20

【 図 1 】



【 図 2 】

原色ダイアグラム(WorleeKyd P 151、光源D65/10度)における
最適焼成温度の測定

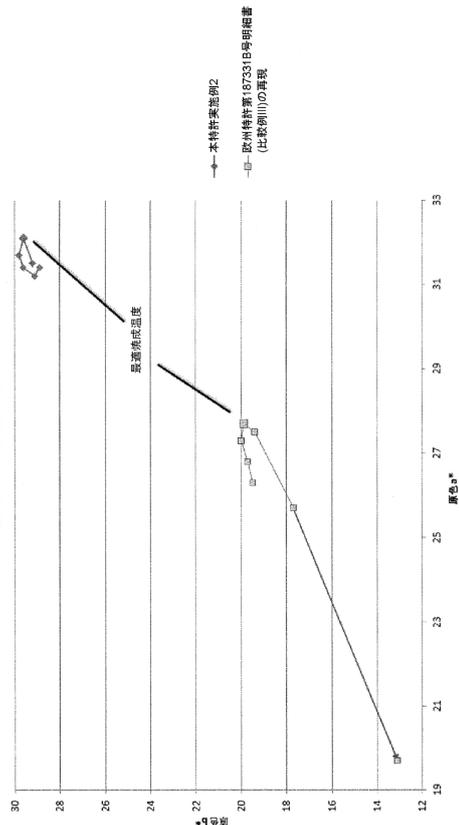


図 2:

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 9 C	3/08 (2006.01)	C 0 9 C	3/08
C 0 9 D	7/61 (2018.01)	C 0 9 D	7/61
C 0 9 D	7/62 (2018.01)	C 0 9 D	7/62
C 0 9 D	17/00 (2006.01)	C 0 9 D	17/00
C 0 9 D	201/00 (2006.01)	C 0 9 D	201/00
D 2 1 H	19/38 (2006.01)	D 2 1 H	19/38

(31)優先権主張番号 18155087.2

(32)優先日 平成30年2月5日(2018.2.5)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

- (72)発明者 クリスティーネ・カトライン
ドイツ・40474・デュッセルドルフ・フリードリッヒ-ラウ-シュトラッセ・18
- (72)発明者 カルステン・ローゼンハーン
ドイツ・47906・ケンペン・レルヒエンヴェーク・10
- (72)発明者 ユルゲン・キシケヴィッツ
ドイツ・40883・ラーティンゲン・アン・デア・デッカースヴァイデ・22
- (72)発明者 ウルリヒ・マイゼン
ドイツ・53925・カル・シェフェナーシュトラッセ・18アー
- (72)発明者 ペーター・ケーラー
ドイツ・47809・クレーフェルト・ヨハンセナウ・120

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開2004-043208(JP,A)
特開昭58-009827(JP,A)
特開昭58-002226(JP,A)
特開昭61-163121(JP,A)
特開2018-070441(JP,A)
特開平11-102238(JP,A)
特開平11-228144(JP,A)
特開2015-086126(JP,A)
特開2006-008990(JP,A)
特表2017-530080(JP,A)
特開平09-118528(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 C 1 / 2 4
C 0 1 G 4 9 / 0 8
C 0 8 K 9 / 0 0
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 9 C 3 / 0 6
C 0 9 C 3 / 0 8
C 0 9 D 7 / 6 1
C 0 9 D 7 / 6 2
C 0 9 D 1 7 / 0 0

C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
D 2 1 H 1 9 / 3 8