

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3643144号

(P3643144)

(45) 発行日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(24) 登録日 平成17年2月4日(2005.2.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09C	1/00	C09C	1/00
C08K	3/10	C08K	3/10
C09C	1/40	C09C	1/40
C09C	3/06	C09C	3/06
C09C	3/12	C09C	3/12

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-218303
 (22) 出願日 平成7年8月4日(1995.8.4)
 (65) 公開番号 特開平9-48930
 (43) 公開日 平成9年2月18日(1997.2.18)
 審査請求日 平成14年7月17日(2002.7.17)

(73) 特許権者 000114536
 メルク株式会社
 東京都目黒区下目黒1丁目8番1号 アル
 コタワー
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72) 発明者 西間木 敦子
 福島県いわき市泉町黒須野字江越51-1
 5 メルク・ジャパン株式会社小名浜工場
 内
 (72) 発明者 矢澤 昌彦
 福島県いわき市泉町黒須野字江越51-1
 5 メルク・ジャパン株式会社小名浜工場
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な真珠光沢顔料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

薄片状基質表面に酸化チタンを被覆し、次いでその被覆粒子の表面に燐酸金属化合物、又は燐酸金属化合物及び金属酸化物を組み合わせて順次被覆された真珠光沢顔料であって、燐酸金属化合物、又は燐酸金属化合物及び金属酸化物を構成する金属元素が、Zn、Al、Mg、BiおよびSiからなる群から選択されることを特徴とする、真珠光沢顔料。

【請求項2】

燐酸金属化合物、又は燐酸金属化合物及び金属酸化物を構成する金属元素が、Zn、Al、およびSiであって、それらの金属化合物が順次被覆されたものであることを特徴とする、請求項1に記載の真珠光沢顔料。

【請求項3】

燐酸金属化合物がその化合物を構成する燐酸分の量がP₂O₅換算で酸化チタンに対して0.1～5重量%の量割合であり、燐酸金属化合物及び金属酸化物を構成する金属元素がZn及びAl及びSiであって、それらの金属化合物が順次被覆されたものであり、かつそれらの量割合がそれぞれ、ZnO₂換算で酸化チタンに対して0.5～10重量%、Al₂O₃換算で酸化チタンに対して0.5～10重量%およびSiO₂換算で酸化チタンに対して0.5～5重量%の量割合であることを特徴とする請求項1または2に記載の真珠光沢顔料。

【請求項4】

真珠光沢顔料がシランカップリング剤、オルガノシロキサン化合物または脂肪族カルボ

10

20

ン酸から選択された少なくとも1種で表面被覆処理が施されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の真珠光沢顔料。

【請求項5】

請求項1～4に記載の真珠光沢顔料を含有することを特徴とする樹脂組成物、塗料およびインク。

【請求項6】

薄片状基質の水懸濁液を調製し、その基質表面にチタン塩を用いて加水分解法により生成する酸化チタン水和物を被覆し、次いでその被覆粒子表面に、燐酸又は燐酸塩化合物とZn塩を添加した後、アルカリを用いてZn塩の加水分解生成物並びにその燐酸金属塩を形成させ、次にAl塩とアルカリを用いて中和加水分解物を形成させ、更に珪酸塩化合物を添加してその加水分解物を形成させ、それぞれ順次被覆させた後、濾取し、水洗し、次いで乾燥および焼成することを特徴とする、請求項3に記載の真珠光沢顔料の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、薄片状基質をベースとした新規な真珠光沢顔料に関する。更に詳しく言えば、本発明は、光及び熱等の作用による耐変色性、樹脂とのなじみ（分散性）に優れた新規な真珠光沢顔料、その製造方法、およびその真珠光沢顔料を含有せしめた樹脂組成物、塗料、インクに関するものである。

【0002】

20

【背景技術】

従来、薄片状基質上に高屈折率の金属酸化物、例えば二酸化チタンや酸化ジルコニウム等を被覆して光の反射の干渉による干渉色によって真珠光沢色を発現せしめたり、さらにはこれらに着色系の金属酸化物、例えば酸化鉄や酸化クロム等、または着色顔料・染料等をこの被覆層に含浸させて有色系の真珠光沢を発現せしめた真珠光沢顔料が知られ、広く利用されている。

【0003】

これらのうち、白色系（干渉色も含む）の真珠光沢顔料では酸化チタンをベースにした被覆層で構成されているものがよく知られている。この酸化チタンは光学活性物質としてよく知られ（例えば、岡崎進、色材、60[6]333-341(1987)参照）、これを塗料やインクに混合したり、プラスチックに練り込んだりした場合、光又は熱エネルギーを引き金にして経時的にこの酸化チタンと接触している樹脂成分が劣化（チョーキング；白亜化）することが報告されている（例えば、岡崎進、色材、60[6]333-341(1987)、坪村宏“光電気化学とエネルギー変換”東京化学同人(1980)P.198参照）。また、ポリオレフィンよりなるプラスチックに練り込む場合、酸化チタンがフェノール系（例えばBHT等）またはアニリン系光安定剤と反応して配位錯体ないし配位化合物を形成して変色が起こるとされている（例えばD.A.Holzen, “TI-PURE”テクニカルレポート,デュポンジャパン, No.84-003(1)参照）。この種の問題は酸化チタンが表面被覆されている真珠光沢顔料でも同様に起こっている。

30

【0004】

40

本発明者らは、先に上記の欠点の改善された変色防止、並びに粉体粒子同士の凝集の無い分散性の良好な真珠光沢顔料を提供した（特開平6-16964号公報参照）。この真珠光沢顔料は予め二酸化チタンを雲母粒子に被覆した白色系の真珠光沢顔料を原料として、この白色系二酸化チタン被覆雲母粒子上（すなわち外層）に湿式法により珪素、アルミ、亜鉛の各金属酸化物（または水和物）を順次被覆したものであり、その被覆層によって外部からの光・熱エネルギーの酸化チタンへの到達を減少させ、かつ顔料自体の分散性を向上させようとするものであった。しかし、この製法は2回の加水分解反応および乾式処理（乾燥並びに焼成）の各処理操作を繰り返す必要があり製造工程上不利な製造方法によるものであった。

【0005】

50

一方、従来の酸化チタンをベースとした金属酸化物を薄片状基質に被覆した真珠光沢顔料を樹脂の系に組み込む場合、しばしば顔料が樹脂組成物表面に移行し、これが成形機中の混練ロール、カレンダーロール、等の表面を汚し、プレートアウトと言う現象を生じ、強いては製品、ロット間のばらつきの原因となっている。このプレートアウトの問題解決には樹脂成分の配合成分の改良による方法（例えば特開昭63-317557号公報参照）、その他、真珠光沢顔料においては、例えば3級アミノ基を持つポリエステルポリウレタンブロック共重合体を直接被覆した真珠光沢顔料（特開昭63-46266号公報参照）のような表面を特殊な高分子物質で処理した顔料が提案されている。しかしこれらの真珠光沢顔料は練り込む樹脂の種類が制限されると言う問題があった。

【0006】

また、酸化チタンをベースとした金属酸化物被覆薄片状基質顔料そのものをそのままインクの原料として用いた場合、特にオフセット印刷等では、パール光沢を強調する為に顔料濃度を上げると、印刷転写時に印刷枚数の経過に伴って印刷ムラが生じてくるという問題があった。これは顔料とインキメジウムとの親和（分散）性が悪いため、顔料がメジウムから分離を起こしてロールや版やブランケットにたまる、いわゆるパイリングという現象が起こるためである。

【0007】

本発明は、このような従来技術が有している問題点を解決することを目的とするものである。即ち本発明は、真珠光沢顔料を塗料やインクに混合して使用する場合、あるいはプラスチックに組み込んで使用する場合、真珠光沢顔料の耐変色性並びに、その組み込む場合の製造時のプレートアウトの低減、さらにはインキの印刷特性を改良した真珠光沢顔料、それらの簡便な製造方法、並びにその製造法によって得られた真珠光沢顔料を含有せしめた樹脂、塗料およびインク組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【発明の開示】

本発明者らは、上記目的を達成するため燐酸化合物と金属酸化物の種類と、その組み合わせに注目して鋭意研究を重ねた結果、薄片状基質表面に酸化チタンと燐酸金属化合物、又は酸化チタンと燐酸金属化合物およびその他の金属の酸化物を組み合わせて順次被覆処理することにより目的の真珠光沢を保持しつつ、耐変色性、および樹脂との親和（分散）性、およびインクでの印刷適正が著しく向上することを見いだした。

【0009】

即ち、本発明は、薄片状基質表面に酸化チタンを被覆し、さらにその被覆粒子表面に燐酸金属化合物又は燐酸金属化合物及び金属酸化物を被覆せしめたことを特徴とする新規な真珠光沢顔料を提供するものである。

【0010】

また、本発明は薄片状基質表面に酸化チタンを被覆した後、

a) 被覆する燐酸金属化合物を構成するその燐酸分の量が P_2O_5 換算で酸化チタン(TiO_2 基準)に対して0.1~5重量%の量割合であり、かつ燐酸金属化合物及び金属酸化物を構成する金属元素の種類がZn、Al、Zr、MgまたはBiから選ばれた少なくとも1種であって、その量が金属酸化物換算で酸化チタン(TiO_2 基準)に対して0.5~10重量%の量割合であるもの、または、

b) 被覆する燐酸金属化合物を構成する燐酸分の量が P_2O_5 換算で酸化チタン(TiO_2 基準)に対して0.1~5重量%の量割合であり、燐酸金属化合物及び金属酸化物を構成する金属の種類がZn及びAl及びSiであって、それらの金属化合物が順次被覆されたものであり、それらの量割合がそれぞれ、 ZnO_2 換算で酸化チタン(TiO_2 基準)に対して0.5~10重量%、 Al_2O_3 換算で酸化チタン(TiO_2 基準)に対して0.5~10重量%、 SiO_2 換算で酸化チタン(TiO_2 基準)に対して0.5~5重量%の量割合のものがそれぞれ被覆されたものである新規な真珠光沢顔料を提供するものである。

【0011】

さらに本発明は、

1 薄片状基質の水懸濁液を調製し、その基質表面にチタン塩を用いて加水分解法により生成する酸化チタン水和物を被覆し、次いでその被覆粒子表面に燐酸又は燐酸塩化合物と、Zn、Al、Zr、MgまたはBiから選ばれた少なくとも1種の金属の塩を添加した後、アルカリを用いてそれらの金属塩の加水分解生成物並びにそれらの燐酸金属塩を形成せしめて被覆させた後、濾取し、水洗し、次いで乾燥および焼成することを特徴とする真珠光沢顔料の製造方法、または

2 薄片状基質の水懸濁液を調製し、その基質表面にチタン塩を用いて加水分解法により生成する酸化チタン水和物を被覆し、次いで、その被覆粒子表面に燐酸又は燐酸塩化合物とZn塩を添加した後、アルカリを用いてZn塩の加水分解生成物並びにその燐酸金属塩を形成させ、次にAl塩とアルカリを用いて中和加水分解物を形成させ、更に珪酸塩化合物を添加してその加水分解物を形成させ、それぞれ順次被覆させた後、濾取し、水洗し、次いで乾燥および焼成することを特徴とする真珠光沢顔料の製造方法を提供するものである。

【0012】

さらにまた本発明は、この様にして得られた真珠光沢顔料をシランカップリング剤、オルガノシロキサン化合物または脂肪族カルボン酸から選択された少なくとも1種を用いて表面被覆処理した真珠光沢顔料を提供するものであり、さらに本発明の真珠光沢顔料が配合された塗料、インクおよび樹脂組成物を提供するものである。

【0013】

本発明に係る新規な真珠光沢顔料は、真珠光沢顔料としてプラスチック、塗料、インク等に使用した場合耐変色性、樹脂の練り込みの容易性、また印刷適正に優れているものである。

【0014】

更に、本発明に係る製造方法は、薄片状基質を一旦懸濁液とした後、工程の中間で乾燥・焼成させるような中間工程を行う必要が無く、懸濁状態（湿式）で一貫して連続的に反応処理できるため、製造管理、省エネルギー的に極めて簡便有利な方法である。

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる薄片状基質としては、雲母、カオリン、タルク等の層状粘土鉱物、またチタン、アルミ、珪素、鉄等の金属から選ばれる薄片状の金属酸化物、ガラスフレーク等が挙げられる。特に真珠光沢顔料の薄片状基質用材料として広く用いられている雲母が容易に入手出来る事から好適に用いられる。大きさは、平均粒径が2～200μのもので、使用用途によってこの範囲の中で適宜選択される。例えば、インクに使用する場合は平均粒径の小さい10μ以下の物が好適に用いられる。厚さは2μ以下、好ましくは1μ以下のものが真珠光沢の発現の為に好適である。

【0016】

本発明において被覆される酸化チタンの量は15～200重量%（対薄片状基質）の範囲で任意に決めることができる。薄片状基質の粒径が小さい場合は単位表面積が大きいので被覆量を多くし、反対に粒径が大きい場合は単位表面積が小さいので被覆量は少なくなる。また基本的には干渉色を発現させる場合には光学的厚みを大きくする必要があり、シルバー調の色調の場合の被覆量よりは多くなる。従って、目的とする色調に応じて適宜酸化チタンの被覆量は決められる。

【0017】

本発明に係る薄片状基質上への酸化チタン水和物の被覆方法は、公知の方法、例えばチタン塩水溶液とアルカリ溶液をpHを一定（約2）に保ちながら同時添加して行う中和加水分解による方法、あるいはチタン塩化合物を予め加えておいて加熱する熱加水分解による方法の、何れの方法も採用することが出来る。また、この際、酸化チタンの結晶をルチル型とするために、ルチル化剤例えば錫塩を使用することができる。チタン塩としては四塩化チタン、三塩化チタン、硫酸チタニル等が入手し易さから好適に用いられる。

【0018】

10

20

30

40

50

この加水分解反応（酸化チタン水和物の被覆）の後、その懸濁液の系に磷酸又は磷酸塩化合物と所望の金属塩とが加えられ、磷酸金属化合物が形成されるが、この際の磷酸又は磷酸塩化合物としては、磷酸、縮合磷酸、及びそれらのアルカリ金属塩などが挙げられ、具体的には、磷酸、磷酸 2Na 、磷酸 1Na 、磷酸 2K 、磷酸 1K 、ピロ磷酸 K 、ピロ磷酸 Na 、トリポリ磷酸 K 、トリポリ磷酸 Na などが用いられる。入手が容易で且つコストの面から、磷酸、磷酸 2Na 、磷酸 2K が好適に用いられる。この磷酸又は磷酸塩化合物の量は最終生成物において酸化チタンの量に対して P_2O_5 換算で $0.1 \sim 5$ 重量%、好適には $1 \sim 4$ 重量%の量割合で使用される。これより少ない量では効果が低く、これより多くしても耐変色効果の上昇度合いが小さい。この際、磷酸塩化合物を加えた後 pH が 3 より上昇する場合は、次に添加する金属塩を加水分解させない範囲に、一旦塩酸などの酸を用いて pH 3 以下にまで下げて行うのが好ましい。

10

【0019】

前記 1 の製法においては、磷酸金属化合物及び金属酸化物を構成する金属としては Zn 、 Al 、 Zr 、 Mg または Bi から選ばれた少なくとも1種の金属の塩が用いられる。この金属塩の量は金属酸化物換算で $0.5 \sim 10$ 重量%（対 TiO_2 ）が採用され、好ましくは $1 \sim 4$ 重量%がよい。その量が少なすぎると十分効果を期待できないし、また多すぎると粒子同士の凝集が起こったり、またそれと共に真珠光沢が失われる原因となる。これらの金属元素の原料としては、それぞれの塩化物、硫酸塩、硝酸塩、オキシ塩化物から入手し易さの点を考慮して適宜選んで用いられる。

【0020】

また前記 2 の製法では、さらに耐変色性を向上させ、かつ製造焼成時のシタリング（焼結）による粒子同士の凝結を防ぐ目的で、1 の製造法における磷酸又は磷酸塩化合物と Zn 塩の加水分解生成物の被覆処理を行った後、 Al 塩と Si 塩を、 Al_2O_3 換算で酸化チタンに対して（ TiO_2 として） $0.5 \sim 10$ 重量%および SiO_2 換算で酸化チタンに対して（ TiO_2 として） $0.5 \sim 5$ 重量%の量を順次被覆処理する方法が採用される。この Al 塩の使用は、特に焼成時の焼結防止作用により生成物の凝集低減効果に寄与するものであるが、その量が金属酸化物（ Al_2O_3 ）換算で 0.5 重量%以下の量ではその効果が極端に低下し、 10 重量%以上ではその効果の増加が見られない、のみならず顔料の真珠光沢感を低下させる原因となる。このより好ましい使用量は、薄片状基質の単位表面積によって影響されるが通常 $1 \sim 4$ 重量%である。また Si 塩の使用は、耐変色性効果を向上させる作用があり、その好ましい使用量としては、やはり薄片状基質の単位表面積に影響されるが金属酸化物（ SiO_2 ）換算で $1 \sim 3$ 重量%である。この量が少ないと、耐変色性効果が向上しないし、多くなると焼成時の焼結が進み凝結し、顔料の分散性が得られず、真珠光沢の発色が低下する。

20

30

【0021】

本発明で言う「磷酸金属化合物」及び「磷酸金属化合物及び金属酸化物」とは、前述したように、磷酸又は磷酸塩化合物と各種金属塩の加水分解生成物が薄片状基質上に付着し、乾燥・焼成されて形成される最終の状態をいい、必ずしもその解析はなされていないが、磷酸（又は磷酸塩化合物）と金属塩との使用量比によって、磷酸金属塩、磷酸金属塩と金属酸化物の混合物、 P_2O_5 と他の金属酸化物との混在物、 P_2O_5 と他の金属酸化物の複合物等により構成された状態になっているものと考えられる。

40

本発明に係る製造方法につき、より詳細に説明する。

【0022】

第一の製法（前記 1 の製法）；

第一工程：酸化チタン水和物の被覆

所望の粒度の薄片状基質を水に分散した懸濁液を 70 度以上に昇温し、この懸濁液に濃度を調整したチタン塩の水溶液を添加して pH を約 2 とし、さらにその pH を保ちながらアルカリ溶液と共に、引き続きそのチタン塩の水溶液を攪拌下添加する。所望の量が添加した後、引き続き約 10 分間攪拌する。

【0023】

50

第二工程：磷酸又は磷酸塩化合物及び金属塩の添加とその加水分解生成物の被覆第一工程により得られた懸濁液を攪拌しながら、更に第一工程で添加したチタン化合物の量から算出される酸化チタンの量に対して磷酸又は磷酸塩化合物を P_2O_5 換算で0.1～5重量%なる量と、Zn、Al、Zr、MgまたはBiの金属塩の少なくとも1種を、その金属酸化物換算で先に算出した酸化チタンに対し0.5～10重量%となる量を順次添加する。この時pHは特に制御せずそのまま約10分間攪拌する。この工程において、使用する磷酸塩化合物が例えば磷酸2Naやトリポリ磷酸Naの場合は幾分pHが上昇する。その時pHが3より上昇する場合は塩酸などの鉱酸を用いて一旦3以下に下げる。その後この懸濁液にアルカリ溶液を用いて徐々に滴下し、pH7.0まで上昇させる。

【0024】

10

第三工程：後処理工程

第二工程で得られた懸濁液を濾取し、溶解性遊離塩を水洗除去し、乾燥した後、700度～1200度で焼成し、目的とする真珠光沢顔料を得る。

【0025】

第二の製法（前記 2 の製法）；

第一の製法における第二工程を以下の操作に変更する。

【0026】

第一工程により得られた懸濁液を攪拌しながら、第一工程で添加したチタン塩の量から算出される酸化チタンの量に対して磷酸又は磷酸塩化合物を P_2O_5 換算で0.1～5重量%なる量と、Zn塩を酸化物換算で先に算出した酸化チタンに対し0.5～10重量%となる量とを添加する。この時特にpHは制御せずそのまま約10分間攪拌する。この工程において、使用する磷酸塩化合物が例えば磷酸2Naやトリポリ磷酸Naの場合は幾分pHが上昇する。pHが3より上昇する場合は塩酸などの鉱酸を用いて一旦pH3以下に下げる。次に、この懸濁液にアルカリ溶液を徐々に滴下し、pH5.5に上げる。この懸濁液に Al_2O_3 換算で酸化チタン当たり0.5～10重量%になるような量のAl金属塩水溶液をアルカリ溶液と同時にpHを5.5に保ちながら添加する。その後 SiO_2 換算で酸化チタン当たり0.5～5重量%となる量の珪酸塩化合物の水溶液をpH制御せず徐々に添加し、添加終了後、更に10分間攪拌する。

20

この後、上記第一の製法の第三工程の処理を行って、目的とする真珠光沢顔料を得る。

【0027】

30

本発明は、更に上記各第三工程を経て得られた真珠光沢顔料にシランカップリング剤や、オルガノシロキサン化合物、脂肪族カルボン酸等の表面処理剤で表面処理した顔料も含まれる。これらの表面処理によって更に樹脂とのなじみや耐変色性の効果が増加する。この場合のシランカップリング剤としては炭素鎖長が8以上の脂肪族鎖を有するアルキルトリメトキシシラン類が好適に用いられる。また、オルガノシロキサンとしては、メチルヒドロジェンポリシロキサンが好適に用いられる。本発明で採用されるこれらの表面処理の方法としては、上記第一の製法若しくは第二の製法の第三工程を経て得られた真珠光沢顔料をヘンシェルミキサー、ワーリング社製のハイスピードブレンダーミキサーなどの攪拌混合機に仕込、攪拌しながら表面処理剤を添加して混合する方法、あるいは一括して仕込み混合する方法が採用され、この際、必要に応じて攪拌時に加熱処理を施したり、あるいは表面処理剤を予め有機溶剤に希釈混合しておいて添加したのち、加熱して脱溶剤する方法などの手段が採られる。

40

【0028】

次に、実施例、比較例および各種試験例を掲げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの例により何ら制限されるものではない。

実施例 1

(a 1) 白雲母（粒径約10～60 μm ）80gを脱塩水1リットルに懸濁し、攪拌しながら、75 に加熱した。その懸濁液に、1リットル当たり四塩化チタン414gを溶解させた四塩化チタン水溶液を添加してpHを2.2に調整し、5分間保持した。その後、32%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.2に維持しながら、さらに前述の四

50

塩化チタン溶液を徐々に滴下した。四塩化チタン水溶液を合計で188ml添加すると、シルバー色の光沢を示す水酸化チタン被覆雲母の懸濁液が得られた。

(b 1) この得られた懸濁液に85%リン酸1.1gと塩化亜鉛2.0gを添加し、10分間攪拌保持した後、32%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下し、pHを7.0に調整した。

(c 1) さらに、この懸濁液から被覆顔料を濾別し、さらに脱塩水で洗浄乾燥した後、900の状態焼成し、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

【0029】

実施例2

実施例1の(b 1)の工程において使用したリン酸の代わりにリン酸水素二ナトリウム12水和物3.5gを添加し、このときpHが多少上昇するがそのまま約10分間攪拌保持し、その後pHを塩酸水溶液で2.2に調節して塩化亜鉛(ZnCl₂粉末)2.0gを添加したほかは、実施例1記載の方法に準じ、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

【0030】

実施例3

実施例1の(b 1)の工程において使用した塩化亜鉛の代わりに塩化アルミニウム6水和物2.4gを使用したほかは、実施例1記載の方法に準じて処理し、真珠光沢顔料を得た。

【0031】

実施例4

実施例1の(b 1)の工程において使用した塩化亜鉛の代わりに塩化マグネシウム6水和物3.0gを使用したほかは、実施例1記載の方法に準じて処理し、真珠光沢顔料を得た。

【0032】

実施例5

実施例1の(b 1)の工程における塩化亜鉛の代わりにオキシ塩化ジルコニウム水溶液(ZrO₂; 20%含有)3.2gを脱塩水で60gとした水溶液を約20分で滴下したのち、10分間攪拌保持し、次いで水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり加えpH値を7に調整する操作を行ったほかは、実施例1記載の方法に準じて処理し、真珠光沢顔料を得た。

【0033】

実施例6

実施例1の(a 1)の工程の後、(b-1)の工程の操作における最終pHを5.5に調整し、引き続き水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを5.5に維持しながら6%塩化アルミニウム6水和物水溶液94.8gを約30分で滴下した。この後、さらにケイ酸ナトリウム(SiO₂: 36%)溶液1.67gを水で希釈して11.1gとし、それを約10分で滴下する工程を付加し、以後実施例1の(c-1)の操作を行い、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

【0034】

実施例7

(a-2) 白雲母(粒径約5~20μm)60gを脱塩水1リットルに懸濁し、攪拌しながら、75に加熱した。その懸濁液に、1リットル当たり四塩化チタン414gを溶解させた四塩化チタン水溶液を添加して、pHを2.2に調整し、5分間保持した。その後、32%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.2に維持しながら、さらに前述の四塩化チタン溶液を徐々に滴下した。四塩化チタン水溶液を合計で211ml添加すると、シルバー色の光沢を示す水酸化チタン被覆雲母の懸濁液が得られた。

(b 2) この得られた懸濁液に85%リン酸1.3gと塩化亜鉛2.3gを添加し10分間攪拌保持した後、32%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下し、pHを5.5に調整した。つぎにpHを5.5を維持しながら6%塩化アルミニウム6水和物の水溶液124gを約30分で滴下した。この後、ケイ酸ナトリウム(SiO₂: 36%)溶液2.2g

10

20

30

40

50

を水で希釈して14.7gとし、それを約10分で滴下し、約10分間保持した。

(c 2) さらに、この懸濁液から顔料を濾別、さらに脱塩水で洗浄乾燥した後、930の状態で焼成し、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

【0035】

実施例8

(a-3) 白雲母(粒径約5~20 μ m)60gを脱塩水1リットルに懸濁し、攪拌しながら、75に加熱した。その懸濁液に、ルチル化剤として1リットル当たり四塩化錫5水和物53gを溶解させた水溶液22.6mlを調製し、この水溶液を32%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.0に維持しながら徐々に滴下した。15分間攪拌保持した後、32%水酸化ナトリウム水溶液でpH2.0を維持しながら、1リットル当たり四塩化チタン414gを含む溶液を徐々に滴下した。四塩化チタン溶液を220ml添加すると、シルバー色の光沢を示す水酸化チタン被覆雲母の懸濁液が得られた。

10

(b 3) この得られた懸濁液に85%リン酸1.3gと塩化亜鉛2.3gを添加し10分間攪拌保持した後、32%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下し、pHを5.5に調整した。つぎにpHを5.5に維持しながら6%塩化アルミニウム6水和物水溶液127gを約30分で滴下した。この後、ケイ酸ナトリウム(SiO₂:36%)溶液2.2gを水で希釈して14.7gとし、それを約10分で滴下し、約10分間攪拌保持した。

(c-3) その後実施例7の(c-2)と同様の操作を行い、真珠光沢顔料を得た。

【0036】

比較例1

20

実施例1の(a 1)と同様の操作を行った後、実施例1の(c 1)の操作を行い酸化チタン被覆顔料を得た。

比較例2

実施例7の(a-2)と同様の操作を行った後、実施例7の(c-2)の操作を行い酸化チタン被覆顔料を得た。

比較例3

実施例8の(a-3)と同様の操作を行った後、実施例7の(c-2)の操作を行いルチル型酸化チタン被覆顔料を得た。

【0037】

実施例9

30

(a 4) 白雲母(粒径約2~8 μ m)140gを脱塩水1.75リットルに懸濁し、攪拌しながら、75に加熱した。その懸濁液に、1リットル当たり四塩化チタン414gを溶解させた四塩化チタン水溶液を添加して、pHを2.2に調整し、5分間保持した。その後、32%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.2に維持しながら、さらに前述の四塩化チタン溶液を徐々に滴下した。四塩化チタン水溶液を合計で810ml添加すると、シルバー色の光沢を示す水酸化チタン被覆雲母の懸濁液が得られた。

(b 4) この得られた懸濁液に85%リン酸5.2gと塩化亜鉛9.2gを添加し10分間攪拌保持した後、32%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下し、pHを5.5に調整した。

(c 4) さらにこの懸濁液から顔料を濾別、さらに脱塩水で洗浄乾燥した後、880で焼成し、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

40

【0038】

実施例10

実施例9の(b-4)の工程における塩化亜鉛の代わりに塩化アルミニウムを用いて85%リン酸8.2gと塩化アルミニウム6水和塩17.2gを使用したほかは、同実施例記載の方法に準じて、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

【0039】

実施例11

(a 5) 白雲母(粒径約2~8 μ m)140gを脱塩水1.75リットルに懸濁し、攪拌しながら、75に加熱した。その懸濁液に、1リットル当たり四塩化チタン414

50

gを溶解させた四塩化チタン水溶液を添加して、pHを2.2に調整し、5分間攪拌保持した。その後、3.2%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.2に維持しながら、さらに前述の四塩化チタン溶液を徐々に滴下した。四塩化チタン水溶液を合計で810ml添加すると、シルバー色の光沢を示す水酸化チタン被覆雲母の懸濁液が得られた。

(b 5) この得られた懸濁液に3.8%硝酸ビスマス5水和塩希硝酸水溶液241gを添加し5分間攪拌保持した後、8.5%リン酸水溶液をゆっくり滴下し、pHを5.5に調整した。

(c 5) さらにこの懸濁液から顔料を濾別し、さらに脱塩水で洗浄乾燥した後、880で20分間焼成し、シルバー色の光沢を有する真珠光沢顔料を得た。

【0040】

比較例4

実施例9の(a-4)と同様の操作を行った後、実施例9(c-4)の操作を行い酸化チタン被覆顔料を得た。

比較例5

実施例9の(b-4)の工程において85%リン酸のみを5.7gを使用し、同実施例記載の方法に準じて、酸化チタン被覆顔料を得た。

【0041】

実施例12

容積1200ccの混合器(ワーリング社製:ハイスピードブレンダーミキサー)に、実施例6で得られた真珠光沢顔料98gと、オルガノシロキサン化合物としてSH1107(東レ・ダウコーニングシリコン社製)2gを投入し、攪拌混合を行ない、更に130で加熱処理して、粉体流動性に富む表面処理真珠光沢顔料を得た。

【0042】

実施例13

容積1200ccの混合器(ワーリング社製:ハイスピードブレンダーミキサー)に、実施例6で得られた真珠光沢顔料98gと、ステアリン酸2gを投入し、70に加熱しながら攪拌混合を行ない、粉体流動性に富む表面処理真珠光沢顔料を得た。

【0043】

耐変色性評価試験

1 n-プロピルガレートによる評価

変色性の評価法として、酸化チタンとの接触によって変色するフェノール系の安定剤化合物の一種のn-プロピルガレートを用い、実施例記載の本発明の顔料および比較例記載の顔料の変色性を比較評価した。

【0044】

[試験試料の作成]

A:実施例および比較例で得られた顔料1gと、インキメジウム(大日精化製、VSメジウム)9gをビーカーに加え、均一になるまで十分攪拌混合した。

B:実施例および比較例で得られた顔料1gと、ノルマルプロピルガレート(関東化学(株)製 1級)1%を含んだインキメジウム(大日精化製、VSメジウム)9gをビーカーに加え均一になるまで十分攪拌混合した。

【0045】

[試験方法]

バーコーターNo.20で白黒隠蔽試験紙にAおよびBの試料をコーティングし、乾燥後、色差計(ミノルタカメラ社製 CR-200)を用いて、この2つのb値(黄色)を測定した。次にこれらのb値の差のb値(B試料のb値-A試料のb値)を算出した。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

10

20

30

40

表 1

試料	Δb	
実施例 1	+0.2	
実施例 2	+0.8	
実施例 3	+0.6	
実施例 4	+0.6	10
実施例 5	+0.7	
実施例 6	+0.3	
実施例 7	+0.4	
実施例 8	+0.3	
比較例 1	+5.9	
比較例 2	+6.7	20
比較例 3	+4.8	

表 1 に示すとおり、本発明による顔料は、何れも b 値が小さく、耐変色性に優れていることが認められた。

【0047】

2 ブラックランプによる評価

紫外領域を主な光源とするブラックランプを用いて耐光性を評価した。

[試験片の作成]

HDP E (三井石油化学工業(株)製 ハイゼックス 2100J) 98.8 g と濡れ剤(流動
パラフィン、日本石油製 ハイホワイト 120) 0.1 g を配合した物に、試料顔料 1 g
及び酸化防止剤(BHT 吉富製薬製 ヨシノックス) 0.1 g を加え、よく混合する。こ
の混合物を射出成形し、縦 14.8 cm 横 7.5 cm 厚さ 0.2 cm の試験片を作成した。

【0048】

[評価方法]

光源として紫外領域発光のブラックランプ(20w ニッポ製) 1 個を備えた光キャビネ
ットを用意し、前記試験片を光源より 20 cm はなして、室温で 2 週間照射・放置し、その
前後の b 値を色差計にて測定しその差を b 値とし算出した。その結果を表 2 に示す。

【0049】

【表 2】

40

表 2

試 料	Δb
実施例 2	+1.7
実施例 6	+0.7
実施例 7	+0.7
実施例 8	+1.1
イリオジン100	+5.1(メルクジャパン(株)製)
イリオジン120	+5.4(メルクジャパン(株)製)

10

【0050】

表2から明らかとなり、本発明の真珠光沢顔料は、イリオジン100(10~60 μ の雲母片に酸化チタン29%被覆した物)、イリオジン120(5~20 μ の雲母片に酸化チタン38%被覆した物)に比較して、 b 値が小さく、極めて耐変色性に優れていることが認められた。

20

【0051】

3 光照射と結露サイクルによる評価

紫外線と結露(湿潤)のサイクル試験評価を行った。

[試験片の作成]

前記の作成方法において、HDPEをハイゼックス6200B(三井石油化学工業製)に替え、同様にして試験片を作成した。

【0052】

[評価方法]

紫外線蛍光灯を光源とし照射と結露のサイクル試験を、耐候試験機(スガ試験機(株)製 デューパネル光コントロールウェザーメーター)を用い、試験片を取付、200時間暴

30

露し、その前後の b 値を色差計にて測定し、 b を算出した。その結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

表 3

試 料	Δb
実施例 6	+2.3
実施例 7	+2.6
実施例 8	+1.0
イリオジン100	+5.3
イリオジン120	+6.7

40

表3より、本発明に係る顔料は何れも変色性が低いことが認められる。

【0054】

4 アンモニアガス雰囲気下での暴露評価

アンモニアガス雰囲気下で蛍光灯を照射し評価した。

50

[試験片の作成]

HDP A (三井石油化学工業製 ハイゼックス 2100 J) 980 g と顔料 20 g をヘンシェルミキサーに仕込、均一混合し、この混合物を射出成形し、前記と同様にして試験片を作成した。

【 0055 】

[評価方法]

28%アンモニア水 500 ml を入れたデシケーター (中板の径: 210 mm) 中に、試験片をセット、密閉して、その試験片の表面の照度が約 2000 Lux になるように調整して、室温で 100 時間蛍光灯を照射した。その前後の b 値を色差計にて測定し、b を算出した。その結果を表 4 に示す。

【 0056 】

【表 4】

表 4

試 料	Δb
実施例 6	+1.0
実施例 7	+1.0
イリオジン 100	+5.4
イリオジン 120	+7.8

10

20

表 4 より、本発明に係る顔料は何れも変色性が低いことが認められる。

【 0057 】

オフセット印刷試験

オフセット印刷適性の評価を以下の方法に従い行なった。

[インク調製]

インキメジウム (東洋インキ (株) 製: TK マーク 5、ニュー超光沢メジウム M) 64 g に真珠光沢顔料 36 g を加え、これを小平製作所 (株) 製 3 本ロール (NS - 400 B) で均一になるまで混練し評価用インクを調製した。

30

【 0058 】

[顔料転移性評価]

(株)明製作所製 RI テスター (RI - 2) のゴムロールに評価用インク 0.4 cc を 3 点に分けて盛り付けた後、インクを 3 分間混練した。顔料を転写するためのアート紙を固定したブランケットを毎分 1000 回転の速度で 1 回転させ、ゴムロール上の顔料を写し取った。そのアート紙表面を金属顕微鏡にて撮影し、その写真から顔料の単位面積当たりの占める面積を計測した。この占有面積を顔料転移量とし、この数字の大きいもの程、顔料転移性に優れると判断される。また、顔料を移し取った後の RI テスターの金属、及びゴムロール上のパイリングの有無を観察した。パイリングの見られない顔料は、インキメジウムとの親和 (分散) 性が良好であると判断させる。それらの結果を表 5 に示す。

40

【 0059 】

【表 5】

表 5

試料	顔料転移量(cm ²)	パイリング
実施例 9	114	無
実施例10	108	無
実施例11	102	無
比較例 4	88	有
比較例 5	90	無

10

【0060】

表5より、本発明に係る顔料は、比較例に比し、顔料転移量が高く、同時にパイリングが見られず、オフセット印刷適正に優れていることが認められる。

また、実施例9及び10で得られた顔料を、実機によるオフセット印刷適正をリヨービ(株)製のオフセット印刷機(Ryobi:3302M)で評価した結果、パイリングを発生しないことが確認された。

【0061】

20

耐プレートアウト性評価試験

プラスチックに配合し加工した際に問題となる顔料のプレートアウト性評価を、下記の方法に従い行なった。

[試験試料の作成]

150 に加熱した2本ロールで、軟質ポリ塩化ビニルコンパウンド(PVC 100部に対しDOP 80部含有する)100部に顔料5部を配合したコンパウンドを3分間混練した。ロールに巻き付いたシートを除去し、更に同じ温度で軟質ポリ塩化ビニルコンパウンドを3分間混練し、ロール表面に付着している顔料(プレートアウト顔料)を移し取り、約1.5mm厚のシート状に加工した。このシートをロール面から剥し、170 20k g/cm²のプレス条件で0.5mm厚のシートに再加工し評価用試料とした。

30

【0062】

[プレートアウト性評価]

作成した評価用試料中、任意の12箇所分布している顔料の数を金属顕微鏡を用いて倍率100倍で計測し、その数の平均をプレートアウト量とした。この値が小さいもの程、耐プレートアウト性に優れる。結果を表6に示す。

【0063】

【表6】

表 6

試料	プレートアウト量
実施例 6	122
実施例12	39
実施例13	102
比較例 1	338

40

表6より、本発明に係る顔料は、何れもプレートアウト量が少なく耐プレートアウト性に優れていることが認められた。

50

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 9 D 5/36 C 0 9 D 5/36
C 0 9 D 11/00 C 0 9 D 11/00

(72) 発明者 新田 勝久
福島県いわき市泉町黒須野字江越 5 1 - 1 5 メルク・ジャパン株式会社小名浜工場内

審査官 山田 泰之

(56) 参考文献 特開平 0 1 - 2 9 2 0 6 7 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 7 8 2 6 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 1 6 5 0 9 (J P , A)
特開昭 5 8 - 1 7 4 4 4 9 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 8 7 7 7 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C09C 1/00
C08K 3/10
C09C 1/40
C09C 3/06
C09C 3/12
C09D 5/36
C09D 11/00