

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-255984

(P2005-255984A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09C 1/00	C09C 1/00	4J037
C09C 3/00	C09C 3/00	4J038
C09D 7/12	C09D 7/12	
C09D 201/00	C09D 201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-27558 (P2005-27558)	(71) 出願人	399054321 東洋アルミニウム株式会社
(22) 出願日	平成17年2月3日(2005.2.3)		大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号
(31) 優先権主張番号	特願2004-28244 (P2004-28244)	(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎
(32) 優先日	平成16年2月4日(2004.2.4)	(74) 代理人	100085132 弁理士 森田 俊雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100083703 弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781 弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316 弁理士 野田 久登

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 意匠性および耐候性に優れた着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物を提供する。

【解決手段】 金属と金属酸化物との複合体であって300～600nmの波長域における光の反射率が80%以下であるフレーク状基材に、好ましくは特定の顔料を付着させる着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物である。該フレーク状基材は、銅または銅合金と、金属酸化物との複合体であることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属と金属酸化物との複合体であって、300nm～600nmの波長域における光の反射率が80%以下であるフレーク状基材に顔料を付着させてなる着色フレーク顔料。

【請求項 2】

前記顔料が、ジケトピロロピロール系、キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、ジオキサジン系、アントラキノ系、イソインドリノン系、イソインドリン系、インダンスロン系、アンサンスロン系、フラバンスロン系、ピランスロン系、ベンゾイミダゾロン系、フタロン系、キノフタロン系、トリフェニルメタンキノフタロン系、アントラピリミジン系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アゾメチン金属錯体系または縮合アゾ系またはその他のアゾ顔料系、黄鉛系、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、バナジン酸ビスマス、スピネルから選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の着色フレーク顔料。

10

【請求項 3】

前記フレーク状基材が、銅または銅合金と、金属酸化物との複合体である請求項1に記載の着色フレーク顔料。

【請求項 4】

前記フレーク状基材が酸化鉄で被覆されたアルミニウムフレークである請求項1に記載の着色フレーク顔料。

【請求項 5】

平均粒子径が1～50μmの範囲内、平均厚みが0.1～2μmの範囲内、真比重が2～6の範囲内である請求項1～4のいずれかに記載の着色フレーク顔料。

20

【請求項 6】

表面の少なくとも一部が樹脂で被覆されてなる請求項1～5のいずれかに記載の着色フレーク顔料。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれかに記載の着色フレーク顔料を含有する塗料組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、意匠性および耐候性に優れた着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

従来、機械製品やプラスチック製品に施されるメタリック塗装等において光沢感を付与するためには、アルミニウムフレーク等の金属フレークと着色顔料とからなる塗料が一般的に用いられている。中でも、金属フレーク顔料に着色顔料を付着させた着色フレーク顔料は、鮮やかな色調が得られるとともに下地色の隠蔽性が良いという点で優れた性能を有している。これらの着色フレーク顔料には、ジケトピロロピロール系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、スレン系、ペリノン系、ペリレン系、キノフタロン系、フタロシアニン系等の有機顔料あるいは酸化鉄、カーボンブラック等の無機顔料が使用される。

40

【0003】

たとえば特許文献1には、メタリック顔料表面に重合性二重結合を有するモノマーからなるポリマーによって着色顔料を均一に付着せしめた着色メタリック顔料、特許文献2には、特に金属である破片と、その上に保持されて固体着色剤を包み込んだ重合体マトリックスとの組み合わせからなる着色顔料、特許文献3には、メタリック顔料の表面に、二重結合を有する1種以上のカルボン酸を熱重合した、1種以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸を介して着色顔料を化学吸着させてなる一次着色メタリック顔料、特許文献4には、着色顔料100重量部に対し0.2～100重量部の一塩基性

50

芳香族カルボン酸を着色顔料の表面に被覆させてなることを特徴とする表面処理着色顔料、特許文献5には、表面に有機着色顔料の蒸着層を有する着色金属フレーク顔料、特許文献6には、着色顔料100重量部に対し0.2~100重量部の分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物を着色顔料の表面に被覆させてなることを特徴とする表面処理着色顔料、がそれぞれ提案されている。

【0004】

しかし、これらの着色金属フレーク顔料においては、アルミニウム等からなる顔料表面での光の反射により、表面に付着させた着色顔料が光劣化し易いという問題が有る。特にイエロー、レッドの色域では、耐候性と意匠性の両方を兼ね備えた着色アルミニウム顔料を得ることは困難であった。

10

【特許文献1】特開昭58-141248号公報

【特許文献2】特表平5-508424号公報

【特許文献3】特開平1-315470号公報

【特許文献4】特開平9-40885号公報

【特許文献5】特開平9-59532号公報

【特許文献6】特開平9-124973号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記の課題を解決し、特定の表面を持ったフレーク状基材を使用することにより、意匠性および耐候性に優れた着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、金属と金属酸化物との複合体であって、300~600nmの波長域における光の反射率が80%以下であるフレーク状基材に顔料を付着させてなる着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物に関する。

【0007】

顔料としては、ジケトピロロピロール系、キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、ジオキサジン系、アントラキノン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、インダンスロン系、アンサンスロン系、フラバンスロン系、ピランスロン系、ベンゾイミダゾロン系、フタロン系、キノフタロン系、トリフェニルメタンキノフタロン系、アントラピリミジン系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アゾメチン金属錯体系または縮合アゾ系またはその他のアゾ顔料系、黄鉛系、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、バナジン酸ピスマス、スピネルから選ばれる少なくとも一種が好ましく用いられる。

30

【0008】

本発明におけるフレーク状基材は、銅または銅合金と金属酸化物との複合体であることが好ましく、フレーク状基材が酸化鉄で被覆されたアルミニウムフレークであることもまた好ましい。

40

【0009】

本発明の着色フレーク顔料は、好ましくは平均粒子径が1~50 μ mの範囲内、平均厚みが0.1~2 μ mの範囲内、真比重が2~6の範囲内とされる。

【0010】

さらに本発明の着色フレーク顔料の表面における少なくとも一部が樹脂で被覆されていることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、特定の表面を持ったフレーク状基材を使用することにより、意匠性および耐候性に優れた着色フレーク顔料およびこれを含有する塗料組成物を提供することが

50

可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、実施の形態を示して本発明をより詳細に説明する。

【0013】

<フレーク状基材>

本発明の特徴は、着色フレーク顔料の基材として、金属と金属酸化物との複合体であって、300nm～600nmの波長域における光の反射率が80%以下であるフレーク状基材を使用する点にある。これにより、これまで耐候性の問題で困難とされてきたイエロー系、レッド系の着色顔料を使用しても、耐候性の優れた着色アルミニウム顔料が得られる。300nm～600nmの波長域における光の反射率が80%以下であるフレーク状基材を用いることにより、基材表面でエネルギーの高い光成分が吸収されるため、着色顔料の光による劣化が軽減される。このため、耐候性の優れた着色フレーク顔料を提供することが可能となる。300nm～600nmの波長域における反射率が80%以上のフレーク状基材では、着色顔料の光による劣化を十分な程度軽減することができず、目的とする耐候性が得られない。

10

【0014】

本発明の着色フレーク顔料においては、フレーク状基材が金属と金属酸化物との複合体からなる。本発明において、「金属と金属酸化物との複合体」とは、金属の表面のうち一部または全部が金属酸化物によって被覆されてなるもの、金属と金属酸化物とが層状構造をなし、該層状構造が1層または多層であるもの、等を含み、金属と金属酸化物とが複合化される態様は限定されず、該複合体がフレーク状の形態を有していれば良い。フレーク状基材があらかじめ金属酸化物によって着色されているため、その上に付着させる顔料の量を少なくしても鮮やかな色調が得られる。従来は着色アルミニウム顔料の技術では、鮮やかな色調を得るために多量の着色顔料を使用する必要があったため、結果的に着色フレーク顔料の厚みが厚くなり、良好な塗膜外観を得ることが困難であった。本発明によれば、付着させる顔料を少なくすることができ、彩度、塗膜外観共に良好な塗膜が得られる。

20

【0015】

金属と金属酸化物との複合体であって、300nm～600nmの波長域における光の反射率が80%以下であるフレーク状基材としては、アルミニウムフレークに酸化鉄、バナジウム酸ピスマス、スピネル顔料等の超微粒子を被覆した酸化物被覆アルミニウムフレークや、アルミニウムフレーク表面に酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化クロム、金属等からなる単層または複層の着色皮膜が形成されたアルミニウムフレーク、さらには表面が酸化された銅、亜鉛、錫、ニッケル、鉄、チタン等またはそれらの合金からなる金属フレーク等が用いられる。表面が酸化された金属フレークを使用する場合、金属フレーク中の酸素含有量は0.5～10質量%の範囲内であることが好ましい。酸素含有量が0.5質量%以上であれば300nm～600nmの波長域における光の反射率を効果的に低下させることができるため十分な耐候性が得られ、10質量%以下であれば金属フレークの光輝感が低下しない。

30

40

【0016】

金属フレーク表面を酸化する方法としては、酸素存在雰囲気中で加熱する方法、水蒸気存在雰囲気中に所望の期間放置する方法等が挙げられる。

【0017】

本発明において特に好ましいフレーク状基材は、表面が酸化された銅フレーク、または酸化鉄被覆アルミニウムフレークである。酸化鉄被覆アルミニウムフレークとしては、粒径10～80nm程度の酸化鉄(ヘマタイト)もしくは水酸化第二鉄(ゲーサイト)の超微粒子を付着させたもの、あるいはCVD法によりアルミニウムフレーク表面にカルボニル鉄を熱分解析出させたもの、水溶液中で塩化第二鉄、硫酸第二鉄等を中和析出させたものなどが好適に使用され得る。

50

【0018】

<着色顔料>

本発明に使用される着色顔料としては、ジケトピロロピロール系、キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、ジオキサジン系、アントラキノ系、イソインドリノン系、イソインドリン系、インダンスロン系、アンサンスロン系、フラバンスロン系、ピランスロン系、ベンゾイミダゾロン系、フタロン系、キノフタロン系、トリフェニルメタンキノフタロン系、アントラピリミジン系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アゾメチン金属錯体系または縮合アゾ系またはその他のアゾ顔料系、等の有機系の顔料、および、黄鉛系、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、バナジン酸ビスマス、スピネル、等の無機系の顔料が例示される。より具体的には下記の顔料、すなわち、ピグメントオレンジ71、ピグメントオレンジ73、ピグメントレッド254、ピグメントレッド255、ピグメントレッド264、ピグメントレッド270、ピグメントレッド272、ピグメントバイオレット19、ピグメントレッド122、ピグメントレッド202、ピグメントレッド206、ピグメントレッド207、ピグメントレッド209、ピグメントオレンジ48、ピグメントレッド123、ピグメントレッド149、ピグメントレッド178、ピグメントレッド179、ピグメントレッド190、ピグメントレッド224、ピグメントバイオレット29、ピグメントオレンジ43、ピグメントレッド194、ピグメントバイオレット23、ピグメントバイオレット37、ピグメントイエロー24、ピグメントイエロー108、ピグメントオレンジ51、ピグメントレッド168、ピグメントレッド177、ピグメントイエロー109、ピグメントイエロー110、ピグメントイエロー173、ピグメントオレンジ61、ピグメントイエロー129、ピグメントイエロー153、ピグメントイエロー65、ピグメントオレンジ68、ピグメントレッド257等が使用される。

10

20

【0019】

これらの顔料は単独で用いても混合して用いても良い。着色顔料の一次粒子径については、好ましくは0.01~1 μ mの範囲内、より好ましくは0.02~0.1 μ mの範囲内のものが使用できる。一次粒子径が0.01 μ m以上の場合には顔料の分散が困難となる危険性が少なく、一次粒子径が1.0 μ m以下の場合にはフレーク状基材に均一に付着させることが困難となる危険性が少ない。

【0020】

着色顔料の付着量は、フレーク状基材100質量部に対し、0.5~50質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは2~30質量部の範囲内である。着色顔料の付着量は、フレーク状基材の比表面積に応じて増減させる事が望ましい。着色顔料の付着量が0.5質量部以上であれば十分な彩度が得られ、50質量部以下であればメタリック感が低下する危険性が少なく、着色フレーク顔料の光輝感が十分得られる。

30

【0021】

フレーク状基材に着色顔料を付着させる方法は特に限定されず、例えば前述の特許文献3~6等の公知技術文献に記載されている方法が好適に使用され得る。

【0022】

<着色フレーク顔料の製造方法>

フレーク状基材表面に着色顔料を付着させる最も好ましい方法は、分子中に2個のアミノ基を有し、かつカルボキシル基を持たないアミノ化合物、あるいは一塩基性芳香族カルボン酸を用いて、付着させる着色顔料を被覆して付着性を向上せしめ、非極性溶媒中でのヘテロ凝集現象を利用してフレーク状基材に着色顔料を付着させる方法である。なお、着色顔料には、上記の化合物の他に界面活性剤やキレート化合物等の顔料分散剤や、紫外線吸収剤等を付着させても良い。

40

【0023】

2個のアミノ基を有し、かつカルボキシル基を持たないアミノ化合物としては下記のものが例示される。すなわち、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタ

50

ン、1, 8 - ジアミノオクタン、1, 10 - ジアミノデカン、1, 12 - ジアミノドデカン、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 8 - ジアミノナフタレン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0024】

また、一塩基性芳香族カルボン酸としては下記のもものが例示される。すなわち、安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m - アミノ安息香酸、p - アミノ安息香酸、3 - アミノ - 4 - メチル安息香酸、p - アミノサリチル酸、1 - ナフトエ酸、2 - ナフトエ酸、ナフテン酸、3 - アミノ - 2 - ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸等

10

【0025】

2個のアミノ基を有し、かつカルボキシル基を持たないアミノ化合物あるいは一塩基性芳香族カルボン酸の添加量は、着色顔料100質量部に対し、0.2 ~ 100質量部、より好ましくは0.5 ~ 50質量部の範囲内とされることが好ましい。

【0026】

具体的に、着色顔料をフレーク状基材に付着させる好ましい方法としては、たとえば下記の工程が例示されるが、この方法に限定されるものではない。

【0027】

1) 上に挙げた2個のアミノ基を有し、かつカルボキシル基を持たないアミノ化合物、あるいは2個のアミノ基を有し、かつカルボキシル基を持たないアミノ化合物および一塩基性芳香族カルボン酸の存在下において、必要に応じて界面活性剤やキレート化合物等の分散剤を加え、着色顔料を非極性溶媒中で分散し、該着色顔料の分散体を作製する。ここで非極性溶媒としては、沸点が100 ~ 250 程度の範囲内である脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素、もしくはこれらの混合体が好適に使用され得る。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジン等が例示される。また、必要に応じてアルコールあるいはエステル系溶剤を顔料分散の補助剤として少量添加しても良い。

20

【0028】

着色顔料を分散する方法としては、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等による粉碎媒体を使った分散方法が好ましく用いられる。

30

【0029】

2) 1) により作製した着色顔料の分散体にフレーク状基材を加えて分散し、着色顔料をフレーク状基材表面に付着させる(一次着色)。フレーク状基材表面への着色顔料の付着性を良好にするためには、フレーク状基材が脂肪酸等の有機系添加剤を含まないことが望ましい。なお、必要に応じて、フレーク状基材表面を無機酸基を有する化合物等であらかじめ被覆し着色顔料が付着しやすい表面状態にしておいても良い。この場合、無機酸基を有する化合物等はフレーク状基材表面の活性点を増加させることにより着色顔料の付着性を高める働きをする。上記の一次着色における分散方法としては、上に挙げた粉碎媒体を使用した分散方法の他にスターラーやディスパーによる攪拌も好適である。

40

【0030】

上述の無機酸基を有する化合物としては、たとえば、炭酸、硼酸、硫酸、硝酸、燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、珪酸、クロム酸、モリブデン酸、タングステン酸、チタン酸、バナジン酸、タンタル酸、およびそれらの縮合物等が挙げられる。特に、燐酸、モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸、およびそれらの縮合物であるピロ燐酸、ポリ燐酸、ポリモリブデン酸、ポリタングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸等が特に好ましい。ここで、ポリモリブデン酸、ポリタングステン酸には、一般式 $M_X O_Y \cdot m H_2 O_2 \cdot n H_2 O$ (ここで、Mは、金属Moあるいは金属Wを表わし、m, n, X, Yは正の整数を表わすものとする) で示される過酸化水素と金属Moあるいは金属Wから誘導される過酸化ポリ酸も含まれる。

50

【0031】

無機酸基の量は、フレーク状基材100質量部に対して0.05～5質量部の範囲内にあることが好ましい。無機酸基の量が0.05質量部以上であれば着色顔料をフレーク状基材表面に十分に付着させることができ、5質量部以下であればフレーク状基材の凝集などの問題が生じ難い。

【0032】

フレーク状基材表面に無機酸基を有する化合物を吸着させる方法は特に限定されるものではないが、たとえば、無機酸基を有する酸あるいはアンモニウム塩などの化合物を水あるいはアルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、ケトン系溶剤、などの親水性溶媒に溶解したものを、有機溶剤とフレーク状基材との混合物に添加し、スラリー状態あるいはペースト状態にて、攪拌混合あるいは混練し、フレーク状基材の表面に無機酸基を反応、吸着させる方法が好ましい。

10

【0033】

この場合、溶剤は、フレーク状基材100質量部に対して300～3000質量部の範囲内にあることが好ましく、500～1500質量部の範囲内にあることがさらに好ましい。溶剤の使用量が300質量部以上であれば、溶液の粘度が高くなり過ぎないためフレーク状基材が均一に拡散でき、溶剤の使用量が3000質量部以下であれば、吸着に要する時間が比較的短時間で済むという利点がある。

【0034】

3) 上記の方法でフレーク状基材に着色顔料を付着させて形成した着色フレーク顔料の表面の少なくとも一部に、必要に応じて樹脂を被覆する事により、フレーク状基材への着色顔料の付着をより強固にすることができる。着色フレーク顔料の表面が完全に樹脂で被覆されていることが好ましいが、完全に被覆されていない場合でも着色顔料の付着性を向上させることが可能である。該樹脂の量は、フレーク状基材100質量部に對し、0.5～100質量部、より好ましくは5～30質量部が適当である。樹脂の量が0.5質量部以上であれば、着色顔料の脱落が起こりにくい傾向があり、逆に100質量部以下であれば、塗膜のメタリック感や平滑性が良好となる傾向がある。

20

【0035】

一次着色されたフレーク顔料を樹脂で被覆する方法は、該一次着色フレーク顔料を炭化水素系あるいはアルコール系溶媒、特に好ましくは炭化水素系溶剤に分散した分散体に、後述するようなモノマーと過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤とを添加し、攪拌ながら加熱してモノマーを重合させ、該フレーク顔料表面に析出させる方法が好ましい。重合反応は無酸素雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行う事が望ましい。反応温度は50～150の範囲内、より好ましくは70～100の範囲内が適当である。反応温度が50以上であれば、重合反応の効率が不十分となる傾向が少なく、反応温度が150以下であれば、重合反応が急激に進行する危険性が少なく、着色フレーク顔料の表面に十分な量のポリマーが析出させ易い傾向がある。

30

【0036】

上記で重合させるモノマーとしては下記のもものが例示される。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4ブタンジオールジアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート、1,9ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ジ

40

50

ビニルベンゼン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド等が挙げられる。

【0037】

本発明で得られる着色フレーク顔料は、平均粒子径が1～50 μm、平均厚みが0.1～2 μm、真比重が2～6の範囲内にあることが望ましい。平均粒子径が1 μm以上では十分なメタリック感が得られ、意匠性が良好である。平均粒子径が50 μm以下では、塗装面の表面粗度が大きくなり過ぎず良好な塗膜外観が得られる。平均厚みが0.1 μm以上では着色層の厚みが薄くなり過ぎず十分な彩度が得られる。平均厚みが2 μm以下では塗膜の隠蔽性を十分有し、また塗装面の表面粗度が大きくなり過ぎず、良好な塗膜外観が得られる。

10

【0038】

着色フレーク顔料の真比重は、次式により計算される。

$$a = (W_b + W_p + W_r) / (W_b / b + W_p / p + W_r / r)$$

a：着色フレーク顔料の真比重

W_b：着色フレーク顔料のフレーク状基材の重量分率

W_p：着色フレーク顔料の着色顔料の重量分率

W_r：着色フレーク顔料の樹脂の重量分率

b：フレーク状基材の真比重

p：着色顔料の真比重

r：樹脂の真比重

20

真比重が2以上になるような組成であれば、着色顔料と樹脂が過剰となる危険性が少なく、十分なメタリック感が得られる。一方真比重が6以下になるような組成であれば、着色フレーク顔料が塗料中で沈降し難く、塗装作業性が良好である。

【0039】

<塗料組成物>

本発明の塗料組成物は、本発明の着色フレーク顔料と、バインダとを含有する。本発明の塗料組成物に使用するバインダは特に限定されず、アルミニウム顔料等を含む塗料組成物に対して一般的に用いられるバインダを使用可能である。また、本発明の塗料組成物に使用するバインダとしては、一種または二種以上の樹脂を使用することができる。

30

【0040】

本発明の塗料組成物に使用するバインダの具体例としては、熱硬化型アクリル樹脂/メラミン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂/CAB/メラミン樹脂、熱硬化型ポリエステル(アルキド)樹脂/メラミン樹脂、熱硬化型ポリエステル(アルキド)樹脂/CAB/メラミン樹脂、イソシアネート硬化型ウレタン樹脂/常温硬化型アクリル樹脂、水希釈型アクリルエマルジョン樹脂/メラミン樹脂などの樹脂の組み合わせが挙げられる。

【0041】

本発明の塗料組成物に使用する溶剤は、特に有機溶剤に限定されず、一般のアルミニウム顔料等を含む塗料組成物に用いられる溶剤が使用可能であり、水をはじめとする親水性の溶剤も使用可能である。また、本発明の塗料組成物が粉体塗料組成物である場合には、溶剤を含有しなくてもよい。

40

【0042】

本発明の塗料組成物において使用可能な溶剤の具体例としては、ミネラルスピリット、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、などのアルコール類、n-プロパノン、2-ブタノン、などのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテルなどのエーテル類などの有機溶剤、

50

あるいは水などの親水性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は二種以上混合して用いるのが好ましく、溶剤の組成はバインダの溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性などを考慮して決定される。

【0043】

本発明の塗料組成物が溶液タイプの場合には、溶剤の使用量は着色フレーク顔料100質量部に対して50～3000質量部の範囲内にあることが好ましく、250～1000質量部の範囲内であることがさらに好ましい。50質量部以上では、塗料組成物の粘度が高くなり過ぎないため、着色フレーク顔料およびバインダの均一な拡散が容易である傾向があり、塗装作業性が良好となる。また3000質量部以下であれば、塗膜の固形分が薄くなり過ぎることがなく、塗膜のメタリック感や輝度の低下が防止できる。

10

【0044】

本発明の塗料組成物を粉体塗料として用いる場合には、ペースト状とした着色フレーク顔料を大気圧未満に減圧した状態で混合しながら50～150の範囲内で加熱することによってさらに溶剤を除去し、溶剤分が5質量%以下、好ましくは2質量%以下であるパウダー状とすることが好ましい。

【0045】

本発明の塗料組成物には、必要に応じて、顔料分散剤、消泡剤、沈降防止剤、硬化触媒などの添加剤や、本発明の着色フレーク顔料以外の他の着色顔料を配合しても良い。

【0046】

本発明の塗料組成物に配合される着色フレーク顔料の配合量は、バインダ100質量部に対して0.1～50質量部の範囲内にあることが好ましく、1.0～30質量部の範囲内がさらに好ましい。着色フレーク顔料が少なすぎると、目的とするメタリック感に優れた意匠性が得られず、多すぎると塗膜の鮮映性が低下する傾向がある。

20

【0047】

本発明の塗料組成物は、自動車、自動二輪車、自転車、航空機、船舶、その他機械製品、電気製品、通信機器、日用品、文具、化粧品、建築物などの分野において好適に使用することができる。

【0048】

<実施例>

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0049】

[実施例1]

市販のジケトピロロピロール系顔料(チバスペシャルティケミカルズ(株)製 イルガジンDPP Rubine TR)5gに、安息香酸0.05g、分散剤(川研ファインケミカルズ(株)製 プレナクトALM)0.05g、ミネラルスピリット30gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに平均粒子径10 μ m、平均厚み0.8 μ m、酸素含有量0.7%の表面酸化銅粉を100g、およびミネラルスピリット30gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット500gで洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、赤色の着色フレーク顔料(一次着色フレーク顔料)を得た。

40

【0050】

上記により得られた一次着色フレーク顔料100g(固形分として)をミネラルスピリット500gに分散させたスラリーに、アクリル酸1.5g、トリメチロールプロパンリアクリレート1.5g、スチレン1.5g、エポキシ化ポリブタジエン1.5gを添加し、窒素雰囲気下、80で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.5gを添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分85%のペースト状の着色フレーク顔料を得た。

50

【0051】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は10 μ m、平均厚みは1.5 μ m、真比重は5.3であった。また、この時用いた表面酸化銅粉の300nm~600nmの波長域における光の反射率は54%であった。ただし、各特性値の測定方法は以下の通りである。

(1) 酸素含有量

不活性ガス融解法による(堀場製作所製 EMGA2800)。

(2) 平均粒径

レーザー回折法による(ハネウェル(Honeywell)社製 マイクロトラックHRA)。

(3) 平均厚み

光学顕微鏡を用いた着色フレークの断面観察から求めた、フレーク100個の厚みの平均値による。

(4) 真比重

アルキメデス法による。

(5) 300nm~600nmの波長域における光の反射率の測定方法と測定値

ウシオ電機株式会社製の分光反射率計「URE-30」を用い、下記の条件で作製した塗料をOHPフィルムに100 μ mのドクターブレードにて塗装した試料を、OHPフィルムの裏面(塗装面と反対側)から測定した。得られた分光反射率曲線より、面積法に基づいて300nm~600nmの平均反射率を算出した。

基材フレーク:20質量部(固形分として)

アクリルラッカー(日本ペイント(株)製 オートクリヤー):50質量部

上記をホモキサーにて7000rpmで5分間分散し、塗料化した。

【0052】

[実施例2]

市販のキナクリドン系顔料(チバスペシャリティケミカルズ(株)製 シンカシャレットY RT-759-D)20gに、安息香酸0.1g、分散剤(川研ファインケミカルズ(株)製 プレンアクトALM)0.1g、ミネラルスピリット30gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに平均粒子径15 μ m、平均厚み0.3 μ m、酸素含有量1.5%の表面酸化銅粉を100g、およびミネラルスピリット30gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット500gで洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、赤色の着色フレーク顔料(一次着色フレーク顔料)を得た。

【0053】

上記により得られた一次着色フレーク顔料100g(固形分として)をミネラルスピリット500gに分散させたスラリーに、アクリル酸2g、トリメチロールプロパントリアクリレート2g、スチレン2g、エポキシ化ポリブタジエン2gを添加し、窒素雰囲気下、80 $^{\circ}$ Cで加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.5gを添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分85%のペースト状の着色フレーク顔料を得た。

【0054】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は15 μ m、平均厚みは1.0 μ m、真比重は3.6であった。また、この時用いた表面酸化銅粉の300nm~600nmの波長域における光の反射率は41%であった。

【0055】

[実施例3]

市販のキナクリドン系顔料(チバスペシャリティケミカルズ(株)製 シンカシャマゼンタRT-355-D)5gに、安息香酸0.05g、分散剤(川研ファインケミカルズ(株)製 プレンアクトALM)0.05g、ミネラルスピリット30gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのポットミルで2

10

20

30

40

50

4時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに平均粒子径 $17\mu\text{m}$ 、平均厚み $1.2\mu\text{m}$ の酸化鉄被覆着色アルミニウム顔料(東洋アルミニウム(株)製 GD2600)を 50g 、およびミネラルスピリット 30g を追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 500g で洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、赤色の着色フレーク顔料(一次着色フレーク顔料)を得た。

【0056】

上記により得られた一次着色フレーク顔料 50g (固形分として)をミネラルスピリット 500g に分散させたスラリーに、アクリル酸 1.5g 、トリメチロールプロパントリアクリレート 1.5g 、スチレン 1.5g 、エポキシ化ポリブタジエン 1.5g を添加し、窒素雰囲気下、 80 で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル 0.5g を添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分 85% のペースト状の着色フレーク顔料を得た。

10

【0057】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は $17\mu\text{m}$ 、平均厚みは $1.8\mu\text{m}$ 、真比重は 2.3 であった。また、この時用いた酸化鉄被覆アルミニウム顔料の $300\text{nm}\sim 600\text{nm}$ の波長域における光の反射率は 35% であった。

【0058】

[実施例4]

市販のジオキサジン系顔料(ヘキスト社(株)製 Hostaperm Violet RL NF) 10g に、安息香酸 0.1g 、分散剤(川研ファインケミカルズ(株)製 プレナクトALM) 0.1g 、ミネラルスピリット 30g を加え、直径 1mm のガラスビーズ 500g を挿入した直径 5cm 、内容積 500cc のポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに平均粒子径 $20\mu\text{m}$ 、空气中 500 で表面酸化処理した平均厚み $0.08\mu\text{m}$ 、酸素含有量 2.8% のニッケル粉を 100g 、およびミネラルスピリット 30g を追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 500g で洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、紫色の着色フレーク顔料(一次着色フレーク顔料)を得た。

20

【0059】

上記により得られた一次着色フレーク顔料 100g (固形分として)をミネラルスピリット 500g に分散させたスラリーに、アクリル酸 2g 、トリメチロールプロパントリアクリレート 2g 、スチレン 2g 、エポキシ化ポリブタジエン 2g を添加し、窒素雰囲気下、 80 で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル 0.5g を添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分 85% のペースト状の着色フレーク顔料を得た。

30

【0060】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 、平均厚みは $0.2\mu\text{m}$ 、真比重は 4.2 であった。また、この時用いた表面酸化ニッケル粉の $300\text{nm}\sim 600\text{nm}$ の波長域における光の反射率は 62% であった。

40

【0061】

[実施例5]

市販のアゾメチン金属錯体系顔料(チバスベシャリティケミカルズ(株)製 イルガジンイエロー5GLT) 3g に、安息香酸 0.1g 、分散剤(川研ファインケミカルズ(株)製 プレナクトALM) 0.1g 、ミネラルスピリット 30g を加え、直径 1mm のガラスビーズ 500g を挿入した直径 5cm 、内容積 500cc のポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに平均粒子径 $35\mu\text{m}$ 、平均厚み $1.5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素被覆ブロンズ粉($\text{Cu}/\text{Zn}=70/30$ 、酸化ケイ素 4%)を 100g 、およびミネラルスピリット 30g を追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 500g で洗い出す事により、ガラスビーズと分離し

50

、その後濾過することにより、オレンジ色の着色フレーク顔料（一次着色フレーク顔料）を得た。

【0062】

上記により得られた一次着色フレーク顔料100g（固形分として）をミネラルスピリット500gに分散させたスラリーに、アクリル酸1g、トリメチロールプロパントリアクリレート1g、スチレン1g、エポキシ化ポリブタジエン1gを添加し、窒素雰囲気下、80で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.5gを添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分85%のペースト状の着色フレーク顔料を得た。

【0063】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は35 μ m、平均厚みは2.2 μ m、真比重は6.1であった。また、この時用いた酸化ケイ素被覆ブロンズ粉の300nm~600nmの波長域における光の反射率は46%であった。

【0064】

[実施例6]

市販のフタロシアニンブルー顔料（東洋インキ製造（株）製 シアニンブルーMR-3）3gに、安息香酸0.1g、ミネラルスピリット30gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに平均粒子径17 μ m、平均厚み1.2 μ mの酸化鉄被覆着色アルミニウム顔料（東洋アルミニウム（株）製 GD2600）を50g、およびミネラルスピリット30gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット500gで洗い出すことにより、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、緑色の着色フレーク顔料（一次着色フレーク顔料）を得た。

【0065】

上記より得られた一次着色フレーク顔料50g（固形分として）をミネラルスピリット500gに分散させたスラリーに、アクリル酸1.5g、トリメチロールプロパントリアクリレート1.5g、スチレン1.5g、エポキシ化ポリブタジエン1.5gを添加し、窒素雰囲気下、80で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.5gを添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分85%のペースト状の着色フレーク顔料を得た。

【0066】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は17 μ m、平均厚みは1.8 μ m、真比重は2.3であった。また、この時用いた酸化鉄被覆アルミニウム顔料の300nm~600nmの波長域における光の反射率は35%であった。

【0067】

[比較例1]

市販の赤色着色顔料（チバスベシャリティケミカルズ（株）製 イルガジンDPP Rubine TR）12gに、安息香酸0.5g、分散剤（川研ファインケミカルズ（株）製 プレンアクトALM）0.2g、ミネラルスピリット30gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに市販のアルミニウムペースト（東洋アルミニウム（株）製 TCR3040）を42.8g（金属分として30g）、およびミネラルスピリット30gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット500gで洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、一次着色アルミニウム顔料を得た。

【0068】

上記により得られた一次着色アルミニウム顔料20g（固形分として）をミネラルスピリット200gに分散させたスラリーに、アクリル酸1g、トリメチロールプロパントリアクリレート1g、スチレン1g、エポキシ化ポリブタジエン1gを添加し、窒素中で80で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.5gを添加

10

20

30

40

50

してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分60%のペースト状の着色アルミニウム顔料を得た。

【0069】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は17 μ m、平均厚みは2.0 μ m、真比重は1.8であった。また、この時用いたアルミニウムペーストの300nm~600nmの波長域における光の反射率は83%であった。

【0070】

[比較例2]

市販のジオキサジン系顔料(ヘキスト社(株)製 Hostaperm Violet RL NF)6gに、安息香酸0.5g、分散剤(川研ファインケミカルズ(株)製 プレンアクトALM)0.2g、ミネラルスピリット30gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに市販のアルミニウムペースト(東洋アルミニウム(株)製 TCR3040)を42.8g(金属分として30g)、およびミネラルスピリット30gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット500gで洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、一次着色アルミニウム顔料を得た。

【0071】

上記により得られた一次着色アルミニウム顔料20g(固形分として)をミネラルスピリット200gに分散させたスラリーに、アクリル酸0.3g、トリメチロールプロパントリアクリレート1g、スチレン1g、エポキシ化ポリブタジエン1gを添加し、窒素中で80 $^{\circ}$ で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.5gを添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分60%のペースト状の着色アルミニウム顔料を得た。

【0072】

得られた着色フレーク顔料の平均粒径は17 μ m、平均厚みは1.2 μ m、真比重は2.0であった。

【0073】

[実施例7~12、比較例3~4]

実施例1~6、比較例1~2で得られた着色フレーク顔料を用い下記の組成の塗料組成物を作製し、自動車用カチオン電着塗料を電着させた表面処理鋼板(JISG3310の鋼板に燐酸亜鉛系化成処理を行ったもの)にポリエステル/メラミン樹脂系の中塗り塗装を施した鋼板に塗装した。

【0074】

この電着塗装および中塗り塗装を施した鋼板におよびクリアーコート用塗料組成物を2コート1ベイク方式でエアースプレー塗装し、140 $^{\circ}$ で30分間焼き付けて、メタリック塗膜を作成した。硬化乾燥後の着色ベースコート層およびクリアーコート層の膜厚はそれぞれ20 μ mおよび40 μ mであった。

【0075】

(本発明による着色ベースコート用塗料組成物)

着色フレーク顔料(実施例1~6、比較例1~2)(固形分)	10部	40
熱硬化アクリル樹脂(固形分)	80部	
ブチル化メラミン樹脂(固形分)	20部	
(クリアーコート用塗料組成物)		
熱硬化アクリル樹脂(固形分)	80部	
ブチル化メラミン樹脂(固形分)	20部	

得られた塗板の彩度および外観(鮮映性)について目視で5段階評価(数値が高い方が良)した結果を表1に示す。

【0076】

また、得られた塗板の耐候性をスーパーキセノン促進耐候性試験機(スガ試験機(株))

製 スーパーキセノンウェザーメーターS X 75) で1000時間テストしてその変色の度合いを色差計(ミノルタ(株)製「CR300」)の色差(テスト前後の塗板のL*, a*, b* 値の、それぞれの差の2乗和の平方根。単位なし。)で評価した結果をも表1に示す。

【0077】

(彩度)

[実施例7~11、比較例3~4]

- 1: 淡い赤色で、彩度が低い。
- 2: 赤色であるが、鮮やかさに欠ける。
- 3: 普通の赤色である(一般赤色メタリックと同等である)。
- 4: 彩度は高いが、少し濁りがある。
- 5: 鮮やかな赤色で、彩度が非常に高い。

10

【0078】

[実施例12]

- 1: 淡い緑色で、彩度が低い。
- 2: 緑色であるが、鮮やかさに欠ける。
- 3: 普通の緑色である(一般緑色メタリックと同等である)。
- 4: 彩度は高いが、少し濁りがある。
- 5: 鮮やかな緑色で、彩度が非常に高い。

20

【0079】

(外観)

- 1: 着色フレークの突き出しがあり、塗膜表面の光沢が悪い。
- 2: 塗膜表面に凹凸があり、あまり光沢が無い。
- 3: 塗面はほぼ滑らかであるが、艶が不足。
- 4: 塗膜表面に艶がある。
- 5: 塗膜表面の艶が高い。

【0080】

【表1】

	使用した着色フレーク顔料	塗膜彩度	塗膜外観	塗膜耐候性
実施例7	実施例1	5	4	1.3
実施例8	実施例2	4	5	0.6
実施例9	実施例3	5	4	0.4
実施例10	実施例4	4	5	1.5
実施例11	実施例5	5	3	0.5
実施例12	実施例6	4	4	0.3
比較例3	比較例1	3	3	7.4
比較例4	比較例2	5	5	10.2

30

40

【0081】

表1に示す結果より、本発明に係る着色フレーク顔料を含む塗料組成物を塗装した実施例7~12の塗板においては、塗膜彩度、塗膜外観が比較例3および比較例4と比べて遜色無く、さらに塗膜耐候性に関しては、比較例3および比較例4と比べて著しく良好な値

50

を示している。これらの結果から、本発明の着色フレーク顔料を含む塗料組成物を用いることにより、良好な塗膜彩度、塗膜外観と優れた耐候性とを両立することが可能であることが分かる。

【0082】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明の着色フレーク顔料を使用した塗料やインキを使用することにより、これまで耐候性が悪く不可能とされてきたイエロー、レッドの色域を含め様々な色域において、意匠性、耐候性の優れた塗膜を得ることが出来る。

フロントページの続き

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 将行

(72)発明者 橋詰 良樹

大阪府大阪府中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内

F ターム(参考) 4J037 AA04 AA05 AA08 AA15 CA02 CA09 CA14 CA23 CB09 CB16
CB23 CB28 CC16 DD05 DD10 DD24 EE04 EE12 EE19 EE28
EE29 EE43 FF03 FF22
4J038 BA042 CG001 DA152 DD001 DG262 HA066 KA03 KA08 KA15 KA20
MA02 MA09 MA10 NA02 NA03 PA02 PA19