

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6265980号
(P6265980)

(45) 発行日 平成30年1月24日 (2018. 1. 24)

(24) 登録日 平成30年1月5日 (2018. 1. 5)

(51) Int. Cl.		F I	
C09C	3/06	(2006.01)	C09C 3/06
C09C	1/36	(2006.01)	C09C 1/36
C09D	17/00	(2006.01)	C09D 17/00
C01G	23/04	(2006.01)	C01G 23/04

B

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-518887 (P2015-518887)	(73) 特許権者	592039299
(86) (22) 出願日	平成25年6月20日 (2013. 6. 20)		クロノス インターナショナル インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2015-527429 (P2015-527429A)		KRONOS INTERNATIONAL, INC.
(43) 公表日	平成27年9月17日 (2015. 9. 17)		ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/001827		ペッシュシュトラーセ 5
(87) 国際公開番号	W02014/000873		Peschstrasse 5, D-51373 Leverkusen, Germany
(87) 国際公開日	平成26年1月3日 (2014. 1. 3)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成28年5月26日 (2016. 5. 26)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	102012012931. 9	(74) 代理人	100156812
(32) 優先日	平成24年6月29日 (2012. 6. 29)		弁理士 篠 良一
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102013009390. 2		
(32) 優先日	平成25年6月5日 (2013. 6. 5)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機粒子の表面処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機顔料粒子の表面処理方法であって、以下の工程：

- a) 無機顔料粒子の水性懸濁液を調製する工程、
- b) 別個の容器内で、少なくとも2種の成分を水溶液中で混合し、かつpH値を制御することにより水溶液から沈降生成物として無機化合物を沈降させ、かつ沈降生成物の懸濁液を生成させる工程、その際、該沈降生成物は微細な一次粒子の凝集体から及び/又は単結晶からなるものであり、前記無機化合物が、ケイ素の酸化物、アルミニウムの酸化物又はケイ素及びアルミニウムの酸化物であり、前記pH値は、ケイ素の酸化物の場合、pH値9～10未満であり、アルミニウムの酸化物の場合pH値4.5～7であり、ケイ素及びアルミニウムの酸化物の場合pH値が最高で10である、
- c) 前記沈降生成物の懸濁液を前記無機顔料粒子の水性懸濁液に添加する工程を特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

前記無機顔料粒子が二酸化チタン粒子である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記沈降生成物が緩い凝集体構造を有している、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記の沈降した微細な一次粒子が主に結晶質である、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

前記無機顔料粒子が、予めすでに表面処理されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

以下の工程：

- a) 無機顔料粒子の水性懸濁液を調製する工程、
- b) 別個の容器内で、4.5 ~ 7 の pH 値で、アルカリ性アルミニウム化合物と酸性成分を混合するか、又は酸性アルミニウム化合物とアルカリ性成分を混合することにより水溶液から沈降生成物として酸化アルミニウムを沈降させ、かつ酸化アルミニウムの水性懸濁液を生成させる工程、
- c) 前記酸化アルミニウムの懸濁液を前記無機顔料粒子の水性懸濁液に添加する工程を特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

以下の工程：

- a) 無機顔料粒子の水性懸濁液を調製する工程、
- b) 別個の容器内で、アルカリ性ケイ酸塩溶液とアルカリ性若しくは酸性のアルミニウム化合物を混合し、かつ酸性若しくはアルカリ性の成分を添加して pH 値を最高で 10 にすることにより水溶液から沈降生成物としてアルモケイ酸塩を沈降させ、かつアルモケイ酸塩の水性懸濁液を生成させる工程、
- c) 前記アルモケイ酸塩の懸濁液を前記無機顔料粒子の水性懸濁液に添加する工程を特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 8】

以下の工程：

- a) 少なくとも 8、好ましくは少なくとも 9 の pH 値を有する未処理の二酸化チタン粒子の水性懸濁液を調製し、
次いで、まずリン酸及びアルカリ性アルミニウム化合物を添加し、
次いで、酸性アルミニウム化合物を添加する工程であって、その際、pH 値が 4.5 ~ 7 になるものとする、
- b) 別個の容器内で、4.5 ~ 7 の pH 値を有する水溶液から沈降生成物としてアルミニウムの酸化物を沈降させ、その際、該溶液は、少なくとも 1 種のアルカリ性アルミニウム化合物と酸性成分から、又は少なくとも 1 種の酸性アルミニウム化合物とアルカリ性成分から製造されたものとし、かつ、アルミニウムの酸化物の水性懸濁液を生成させる工程であって、その際、該沈降生成物は微細な一次粒子の凝集体から及び / 又は単結晶からなるものとする、
- c) 前記アルミニウムの酸化物の懸濁液を前記無機顔料粒子の水性懸濁液に添加する工程を特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記無機顔料粒子を、引き続き 1 つ以上のさらなる表面処理に供する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

プラスチック、被覆又はラミネートにおける、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法により製造された顔料粒子の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機顔料粒子、特に二酸化チタン顔料粒子の表面処理方法、並びにラミネート、被覆及びプラスチックにおける該顔料粒子の使用に関する。

【0002】

本発明の技術的背景

無機粒子、特に無機顔料粒子は、所定の特性、例えば表面電荷、分散特性、耐酸性又は

50

耐光性を変化させるためにしばしば表面処理される。顔料、特に二酸化チタンが使用される場合には、特に高い隠蔽力（不透明性）が生じ、これは特定の種類の表面処理により改善されうる。高い隠蔽力ないし高い不透明性は、例えば二酸化チタン顔料粒子を分散塗料において又はラミネート（装飾紙）において使用する際に必要とされる。

【 0 0 0 3 】

高められた隠蔽力は、通常は、できるだけ緩く多孔性の嵩高な構造を有しかつ個々の顔料粒子のためのスペーサーとして作用する二酸化ケイ素及び/又は酸化アルミニウムを用いた表面処理により達成される。また、前記顔料粒子は適した充填剤（例えば炭酸カルシウム、カオリン、タルク）と混合されてもよく、その際、該充填剤粒子は、いわゆる「体質顔料粒子」として同様に該顔料粒子のためのスペーサーとして利用される。

10

【 0 0 0 4 】

US 3, 591, 398号及びUS 4, 075, 031号には、顔料粒子の隠蔽力を向上させるために、多孔性SiO₂及びAl₂O₃被覆をTiO₂粒子上に堆積させる方法が開示されている。その際、被覆酸化物のアルカリ性前駆体化合物が7以下のpH値を有するTiO₂粒子の酸性の水性懸濁液中に施与され、かつ相応する酸化物が緩い構造で迅速に沈降する。

【 0 0 0 5 】

装飾紙は、装飾用の熱硬化性被覆材料の構成成分であり、該構成成分は、有利に家具表面の加工のため、及びラミネート床板のために使用されている。積層プレス材料はラミネートと称され、この場合には、例えば多数の含浸された、上下に積層された紙が互いに圧縮されているか、もしくは紙及び硬質繊維板又はチップボードが互いに圧縮されている。特殊な合成樹脂を使用することによって、前記ラミネートの極めて高い耐引掻性、耐衝撃性、耐薬品性及び耐熱性が達成される。

20

【 0 0 0 6 】

特殊紙（装飾紙）の使用により装飾表面の製造が可能となり、その際、該装飾紙は、例えば魅力のない木材表面用の被覆紙としてだけでなく、合成樹脂用の支持体としても利用される。装飾紙に課せられる要求は、特に、不透明性（隠蔽力）、耐光堅牢度（抗グレーイング性）、色堅牢度、湿潤強度、含浸性及び印刷適性である。装飾紙の製造方法の経済性は、特に紙中の顔料の不透明性により決まる。

【 0 0 0 7 】

装飾紙に必要とされる不透明性を達成するためには、二酸化チタンをベースとする顔料が原則として極めて適している。製紙の際に、一般に二酸化チタン顔料又は二酸化チタン顔料懸濁液はパルプ懸濁液と混合される。使用物質である顔料及びパルプの他に、一般に助剤、例えば湿潤強度付与剤、及び場合によっては他の添加剤、例えば所定の充填剤も使用される。

30

【 0 0 0 8 】

装飾紙の耐光堅牢度（抗グレーイング性）を改善するためには、二酸化チタン顔料は通常はアルミニウム化合物で、特にリン酸アルミニウムで被覆される。装飾紙における使用やその他の使用の際に、二酸化チタン顔料の不透明性を改善するためには、同様に特殊な表面処理が知られており、例えば分散塗料のための顔料の場合には、嵩高の金属酸化物層の堆積が知られており、その際、該堆積物は個々の顔料粒子のためのスペーサーとして作用する。

40

【 0 0 0 9 】

DE 10332650号A1によれば、抗グレーイング性が高くかつ同時に歩留まり及び不透明性が改善された二酸化チタン顔料の製造が可能である。該方法は、リン酸アルミニウム化合物を沈降させるために、アルミニウム成分及びリン成分を、一定に保持された少なくとも10のpH値で二酸化チタン懸濁液中に導入し、引き続きpH値を9未満に下げることの特徴としている。

【 0 0 1 0 】

DE 102011015856号A1には、高い抗グレーイング性及び良好な明度及び

50

不透明性を有するリン酸アルミニウムで被覆された二酸化チタン顔料の他の製造方法が記載されている。該方法の場合、まずリン酸が、そして引き続きアルカリ性及び酸性のアルミニウム化合物が二酸化チタン懸濁液中に導入される。

【0011】

WO2002/077107号A2には、高い抗グレーイング性だけでなく高い不透明性をも有する二酸化チタン顔料組成物が開示されている。前記顔料組成物は、2種の異なるタイプの二酸化チタン顔料の混合物からなる。Aタイプは、装飾紙における使用に適した、抗グレーイング性の高い、例えばリン酸アルミニウムで被覆された二酸化チタン顔料であり、Bタイプは、分散塗料における使用に適しており、緩く嵩高に堆積した高含分のSiO₂及びAl₂O₃を有する被覆を特徴とする二酸化チタン顔料である。前記組成物は、まず2つの異なるタイプの顔料を製造し、次いで均質に混合しなければならないという欠点を有している。

10

【0012】

例えばより高い効率及びそれにより達成可能な使用時のコスト削減により、公知の無機顔料に対して利点を有する無機顔料の製造方法が求められている。特に、改善された不透明性を有し、かつ同時に他の特性、例えば耐候性、抗グレーイング性、明度、耐食性等も最適化させる可能性を有する二酸化チタン顔料の代替的な経済的な製造方法が求められている。

【0013】

本発明の課題設定及び要約

20

本発明の課題は、無機顔料粒子、特に二酸化チタン顔料粒子の代替的な表面処理方法であって、該方法により該顔料粒子の不透明性及び/又は他の特性、例えば耐候性又は明度を改善することのできる方法を提供することである。

【0014】

前記課題は、無機顔料粒子の表面処理方法であって、以下の工程：

a) 無機顔料粒子の水性懸濁液を調製する工程、
 b) 別個の容器内で、水溶液から無機化合物を沈降させる工程、その際、該沈降生成物は微細な一次粒子の凝集体から及び/又は単結晶からなるものとする、
 c) 前記沈降生成物を前記無機顔料粒子の水性懸濁液に添加する工程を特徴とする、前記方法により解決される。

30

【0015】

他の好ましい方法バリエーションは、引用形式請求項に記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1a】実施例1により製造された、本発明による沈降生成物の透過型電子顕微鏡写真(TEM)を示す図。

【図1b】実施例1により製造された、本発明による沈降生成物の透過型電子顕微鏡写真(TEM)を示す図。

【図2a】実施例1により製造された、本発明により表面処理されたTiO₂顔料粒子のTEM写真を示す図。

40

【図2b】実施例1により製造された、本発明により表面処理されたTiO₂顔料粒子のTEM写真を示す図。

【図3】比較例1により製造された、従来通りに表面処理されたTiO₂顔料粒子のTEM写真を示す図。

【0017】

本発明の記載

ここで及びこれ以後、相応する含水酸化物、水酸化物ないしオキシ水酸化物(Oxidhydrate)も「酸化物」とであると解釈される。以下に開示されたpH値、温度、質量%若しくは体積%で示す濃度、粒径等に関する全てのデータは、当業者に公知のそれぞれの測定精度の範囲内にある全ての値を含むと解釈される。本願の範囲内で「有意な量」又は「有意な

50

割合」という表現は、測定精度の範囲内で混合物の特性に影響を及ぼす、成分の最小量を表す。

【0018】

本発明により使用される無機顔料粒子は、好ましくは、最大で約1 μm、特に0.1 ~ 1 μm、特に好ましくは約0.2 ~ 0.5 μmの平均粒径を有する。適した顔料粒子は、無機有色顔料粒子及び無機白色顔料粒子である。特に好ましいものは、二酸化チタン顔料粒子である。

【0019】

本発明は、無機顔料粒子の水性懸濁液から出発する。前記粒子は、予め、例えば攪拌ミルにおける粉碎に供されたものであってよい。前記粒子は、さらに、すでに例えば無機金属酸化物での表面被覆を備えていてよい。二酸化チタン顔料粒子の場合、塩化物法により、又は硫酸塩法により製造された材料を使用してよい。前記二酸化チタン粒子は、好ましくはアルミニウムドーピングされている。前記アルミニウムドーピングのレベルは、好ましくはAl₂O₃として算出して0.2 ~ 2.0質量%である。前記二酸化チタン粒子は、未処理のもの（二酸化チタン基体）か、又はすでに表面被覆されたものを使用することができる。前記表面被覆は1つ以上の層からなっていてよい。通常は、前記被覆は、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SnO₂、P₂O₅の化合物の1つ以上を含む。前記被覆を製造するための通常の組成物及び通常の方法様式は、当業者に知られている。特に、被覆層は緻密な及び/又は緩い構造を有していてよい。

【0020】

本発明によれば、無機顔料粒子の水性懸濁液に、無機化合物からの沈降生成物が添加され、前記沈降生成物は、微細な一次粒子の凝集体から及び/又は単結晶からなる。前記沈降生成物は、好ましくは酸化物又は硫酸塩を含有している。前記酸化物は、特に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム又は酸化チタン又はそれらの混合物である。前記の微細な一次粒子は、1つの寸法において、好ましくは200 nmまで、特に100 nmまで、特に好ましくは50 nmまでのサイズを有する。本発明の他の一実施形態においては、前記一次粒子は主に結晶質である。前記沈降生成物中の単結晶は、好ましくは3 μmまで、特に1 μmまでの辺長を有する。

【0021】

前記の微細な一次粒子の沈降した凝集体は、好ましくは緩い構造を有する。本発明によれば、「緩い構造」若しくは「緩く構造化された凝集体」とは、一次粒子間に存在する間隙が電子顕微鏡下で視認可能であり、かつ該凝集体の約30体積%超を占めていることを意味する。前記凝集体は、以下でフレークとも称される。前記凝集体のサイズは、沈降及び分散の条件、例えばpH値、温度、時間及び核添加に依存する。この影響の可能性は、当業者に知られている。

【0022】

沈降生成物の製造は、少なくとも2種の成分を水溶液中で混合し、かつpH値及び/又は温度を適切に制御することにより行われ、その際、所望の無機化合物が沈降する。沈降に相応した成分や適した制御パラメータは、当業者に知られている。前記沈降は別個の容器内で行われ、その際、該容器は例えば、無機顔料粒子の懸濁液が中に存在しているコンテナへの導管であってもよい。前記導管は、さらに場合によりインラインミキサーを備えていてよい。

【0023】

酸化アルミニウム一次粒子の凝集体を沈降させるためには、本発明の一実施形態においては、例えば4.5 ~ 7のpH値を有する少なくとも2種の成分からの混合水溶液が調製される。前記の少なくとも2種の成分は、アルカリ性アルミニウム化合物（例えばアルミン酸ナトリウム）及び酸性成分、例えば酸又は酸性反応を示す塩（例えば硫酸アルミニウム）を含む。又は、前記の少なくとも2種の成分は、酸性アルミニウム化合物（例えば硫酸アルミニウム）及びアルカリ性成分、例えばアルカリ液又はアルカリ性反応を示す塩（例えばアルミン酸ナトリウム）を含む。前記混合溶液中で、酸化アルミニウムは緩く構造

10

20

30

40

50

化した凝集体で沈降する。

【0024】

酸化ケイ素一次粒子の凝集体を沈降させるためには、成分として、例えばアルカリ性アルカリ金属ケイ酸塩溶液（例えば水ガラス）及び酸（例えば H_2SO_4 又は HCl ）が使用される。 SiO_2 は、公知の通り約9～10未満のpH値で沈降する。

【0025】

本発明の特別な一実施形態においては、緩く構造化した凝集体はアルモケイ酸塩一次粒子から製造されてよい。この場合、アルカリ性ケイ酸塩溶液とアルカリ性アルミニウム化合物（例えばアルミン酸ナトリウム）とが混合され、次いで、若しくは同時に、酸又は酸性反応を示す成分（例えば硫酸アルミニウム）を用いて約10以下のpH値に調節され、その際、 SiO_2 及び Al_2O_3 は一緒になって緩く構造化した形で沈降する。また、アルカリ金属ケイ酸塩溶液と酸性反応を示すアルミニウム化合物（例えば硫酸アルミニウム）とを混合し、かつ、相応する量の酸若しくはアルカリ液を用いて約10以下のpH値に調節することもできる。

10

【0026】

本発明によれば、他の酸化物混合物の沈降生成物も製造可能である。

【0027】

本発明により別個の容器内で製造された前記沈降生成物は、引き続き前記顔料粒子懸濁液に好ましくは懸濁液形で攪拌下に添加される。前記添加後に前記沈降生成物及び前記顔料粒子が前記懸濁液中で化学的に安定となるように条件が選択される。

20

【0028】

本発明によれば、前記沈降生成物の凝集体は、連続していないフレークとして、前記無機顔料粒子上に、若しくは前記無機粒子間に堆積する（図2参照）。それとは対照的に、前記無機材料を前記粒子表面上にin situで沈降させることによる粒子の従来の表面処理の場合には、大部分が連続した層が前記粒子表面上に形成される（図3参照）。

【0029】

本発明による表面処理により、従来の表面処理に対して、特に個々の顔料粒子の間隔保持の改善と、それに伴う不透明性、明度及びコストに関する効率向上が可能となる。さらに、本発明による表面処理は前記無機化合物の沈降の際の自由度をもたらす。何故ならば、前記顔料粒子を、従来のin situ沈降の場合のような特殊な沈降条件下に置く必要がないためである。

30

【0030】

本発明による方法の特別な一実施形態においては、不透明性が高く、かつ抗グレーイング性が高い、ラミネートにおいて使用するための二酸化チタン顔料が製造される。この場合、前記二酸化チタン粒子表面上に、まずアルミニウム・リン化合物からの層が、場合によりオキシ水酸化アルミニウムと混合して堆積される。組成は、前記アルミニウム成分及び前記リン成分の使用量、及び場合により存在するドーピングされた Al_2O_3 の量に依存する。以下で、前記層は簡略的にアルミニウムオキシドホスフェート層と称される。前記アルミニウムオキシドホスフェート層は、以下のように製造される：

少なくとも8、好ましくは少なくとも9のpH値を有する好ましくは未処理の二酸化チタン粒子の水性懸濁液中に、まずリン酸及びアルカリ性アルミニウム化合物が添加され、次いで、酸性アルミニウム化合物が添加され、その際、pH値が4.5～7となり、かつアルミニウムオキシドホスフェート層が形成される。

40

【0031】

その後、一工程で、別個の容器内で、4.5～7のpH値を有する少なくとも2種の成分からの混合水溶液が製造される。前記の少なくとも2種の成分は、アルカリ性アルミニウム化合物（例えばアルミン酸ナトリウム）及び酸性成分、例えば酸又は酸性反応を示す塩（例えば硫酸アルミニウム）を含むか、又は、前記の少なくとも2種の成分は、酸性アルミニウム化合物（例えば硫酸アルミニウム）及びアルカリ性成分、例えばアルカリ液又はアルカリ性反応を示す塩（例えばアルミン酸ナトリウム）を含む。前記混合溶液中で、

50

無機アルミニウム化合物、特に酸化アルミニウムは、微細な一次粒子の凝集体の形で沈降する。前記凝集体は、好ましくは緩い構造を有する。

【0032】

次いで、前記の沈降した凝集体を含む混合溶液が、前記二酸化チタン懸濁液に添加され、その際、前記の沈降した凝集体はフレークとして前記二酸化チタン粒子の表面上に堆積する。

【0033】

次いで、必要であれば、前記二酸化チタン懸濁液のpH値が約5～7に調節される。

【0034】

リン酸の使用量は、 P_2O_5 として算出して、かつ TiO_2 に対して、好ましくは1.0～5.0質量%、特に1.5～3.5質量%、特に好ましくは2.0～3.0質量%である。

10

【0035】

前記の沈降した凝集体を含めたアルミニウム化合物の全添加量は、 Al_2O_3 として算出して、かつ TiO_2 に対して、好ましくは3.0～7.0質量%、特に4.0～6.0質量%である。

【0036】

前記の後処理された TiO_2 顔料は、当業者に公知の濾過方法により前記懸濁液から分離され、生じたフィルターケーキが洗浄され、それにより可溶性塩が除去される。

【0037】

20

前記の洗浄されたフィルターケーキに、ラミネートにおける前記顔料の耐光堅牢度を改善するために、乾燥の前又は間に、又は乾燥に引き続いて、硝酸塩含有化合物、例えば KNO_3 、 $NaNO_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ が、 NO_3 として算出して、かつ顔料に対して、0.05～0.5質量%の量で混入されてよい。さらに、前記顔料に、前記方法工程のうちの一つにおいて、流動特性の改善のために、 TiO_2 顔料の製造の際に通常用いられ、かつ当業者に公知である一連の有機化合物、例えばポリアルコール(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール)が添加されてよい。また、前記硝酸塩含有化合物の添加を乾燥の前又は間に行うのではなく、かかる物質の添加を粉碎の間に行うこともできる。

【0038】

30

前記方法の他の一実施形態においては、前記の処理された顔料は、200～400、好ましくは200～300で、約60～180分間熱処理に供される。

【0039】

本発明による方法の前記変法により製造された顔料は、比較顔料に対して、明度及び抗グレーイング性が同一で良好である場合に、改善された不透明性を示し、かつ装飾紙における使用に極めて適している。

【0040】

実施例

次に本発明を例示的に記載するが、これは本発明を限定するものではない。

【0041】

40

実施例1

400g/lの TiO_2 濃度を有する湿潤粉碎した TiO_2 顔料粒子懸濁液250mlを、 H_2SO_4 を用いてpH値が3となるように調節した。次いで、 Al_2O_3 2gを硫酸アルミニウム溶液の形で添加したところ、pH値が3未満となった。

【0042】

水溶液から沈降生成物を製造するために、5%NaOHを用いて Al_2O_3 濃度を100g/lに調節しておいたアルミン酸ナトリウム溶液100ml中に、温度60で、攪拌下にゆっくりと水ガラス溶液(100g/l SiO_2)100mlを添加した。次いで、pH値をHClを用いてゆっくりと10に下げ、室温で24時間攪拌した。微細な沈降物が生じた。

50

【0043】

図1a及び図1bは、前記沈降生成物の2枚の透過型電子顕微鏡写真(TEM)を示す。前記沈降生成物は、凝集した主に結晶質の粒子からなっており、該粒子は、特徴的な結晶面と一次粒子サイズを、100nm未満でも100nm超でも有する。図1aは、さらに、約300nmの辺長を有する単結晶を示す。

【0044】

次いで、前記沈降生成物を含む懸濁液40mlを、攪拌下に前記TiO₂懸濁液に導入した。次いで、前記TiO₂懸濁液のpH値を6~8に調節し、前記TiO₂粒子を分離し、洗浄し、そして105℃で乾燥させた。

【0045】

図2a及び2bは、前記の処理されたTiO₂顔料粒子の2枚のTEM写真を示す。前記写真は、前記の沈降した凝集体がTiO₂粒子間の連続していないスペーサーとして生じていることを示している(矢印参照)。

【0046】

前記の処理された顔料粒子の比表面積(BET)は、9.2m²/gであった。

【0047】

比較例1

400g/lのTiO₂濃度及び約12のpH値を有する湿潤粉碎したTiO₂顔料粒子懸濁液250mlに、60℃で、水ガラス水溶液(100g/l SiO₂)20ml及び硫酸アルミニウム溶液(100g/l Al₂O₃)20mlを同時に導入した。次いで、Al₂O₃ 2gを硫酸アルミニウム溶液の形で添加した。

【0048】

その後、前記懸濁液のpH値を7に調節し、前記TiO₂粒子を分離し、洗浄し、そして105℃で乾燥させた。

【0049】

図3は、前記の処理されたTiO₂顔料粒子のTEM写真を示す。前記写真は、in situで沈降した酸化物が、ほぼ連続した層として前記TiO₂粒子の表面上に存在していることを示している。

【0050】

前記の処理された顔料粒子の比表面積(BET)は、15.3m²/gであった。

【0051】

実施例2

450g/lのTiO₂濃度、Al₂O₃ 1.2質量%に相当するTiO₂粒子のアルミニウムドーピング、及びpH値10を有する、塩化物法からの湿潤粉碎したTiO₂顔料粒子懸濁液に、P₂O₅ 2.5質量%を75% H₃PO₄の形で添加した。その際、pH値が約2となった。次いで、Al₂O₃ 2.0質量%をアルミン酸ナトリウムとして添加した。その際、pH値が約10となった。その後、前記懸濁液を、次の工程で、硫酸アルミニウム(Al₂O₃ 1.1~1.3質量%に相当)の添加によりpH値が5となるように調節した。

【0052】

次いで、pH値5を有する硫酸アルミニウム及びアルミン酸ナトリウムの成分からの混合水溶液を製造し、該水溶液中で、凝集した一次粒子から沈降生成物が形成した。前記沈降生成物を含む混合溶液を、前記TiO₂懸濁液に、TiO₂に対して1.2質量%のAl₂O₃の添加量に相当する量で添加した。

【0053】

次いで、前記懸濁液をアルカリ性アルミン酸ナトリウム溶液を用いてpH値が6となるように調節した。

【0054】

前記の後処理されたTiO₂懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。前記の洗浄されたフィルターペーストを、NO₃約0.18質量%をNaNO₃として添加した後

10

20

30

40

50

に、噴霧乾燥器中で乾燥させ、次いでジェットミルで粉碎した。

【0055】

前記の製造された顔料は、以下の組成を有していた（それぞれ酸化物として示したもの）： P_2O_5 2.2質量%、 Al_2O_3 5.1質量%（それぞれ TiO_2 基体に対して）、及び NO_3 0.17質量%。

【0056】

比較例2

450g/lの TiO_2 濃度、 Al_2O_3 1.2質量%に相当する TiO_2 粒子のアルミニウムドーピング、及びpH値10を有する、塩化物法からの湿潤粉碎した TiO_2 顔料粒子懸濁液に、 P_2O_5 2.5質量%を75% H_3PO_4 の形で添加した。その際、pH値が約2となった。次いで、 Al_2O_3 2.0質量%をアルミン酸ナトリウムとして添加した。その際、pH値が約10となった。その後、前記懸濁液を、次の工程で、硫酸アルミニウム（ Al_2O_3 1.1~1.3質量%に相当）の添加によりpH値が5となるように調節した。

【0057】

次いで、 Al_2O_3 1.2質量%を、硫酸アルミニウム溶液及びアルミン酸ナトリウム溶液の同時添加の形で混入し、それによってpH値を5に保持した（固定pH法）。次いで、前記懸濁液をアルカリ性アルミン酸ナトリウム溶液を用いてpH値が6となるように調節した。

【0058】

前記の後処理された TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。前記の洗浄されたフィルターペーストを、 NO_3 約0.18質量%を $NaNO_3$ として添加した後に、噴霧乾燥器中で乾燥させ、次いでジェットミルで粉碎した。

【0059】

前記の製造された顔料は、以下の組成を有していた（それぞれ酸化物として示したもの）： P_2O_5 2.3質量%、 Al_2O_3 5.5質量%（それぞれ TiO_2 基体に対して）、及び NO_3 0.18質量%。

【0060】

試験法及び試験結果

ラミネート製造（実験室規模）

実施例2及び比較例2により製造された二酸化チタン顔料を、パルプで処理して装飾紙にし、次いでその光学的特性及び耐光堅牢度に関して、圧縮したラミネートにおいて試験した。そのために、試験すべき二酸化チタン顔料をパルプに混和し、約80g/m²の坪量及び約30g/m²の TiO_2 質量割合を有するシートを製造した。

【0061】

前記装飾紙の光学的特性、ひいては前記二酸化チタン顔料の品質を評価するためには、装飾紙を同じ灰分含有量で比較することが重要である。このためには、前記シートの形成に使用する量の二酸化チタン顔料を、歩留まりに応じて、紙中の所望の TiO_2 質量割合（ここでは、30+1g/m²）若しくは所望の坪量（ここでは、80+1g/m²）に適合させることが必要である。シートの形成のために、これらの試験においてパルプ（炉乾燥）1.65gをベースとした。方法様式及び使用した助剤は、当業者に知られている。

【0062】

次いで、シートの上二酸化チタン含有量（灰分 [%]）を測定した。前記二酸化チタン含有量を測定するために、製造した紙の所定の質量を迅速灰化装置を用いて900 で灰化した。残留物を計量することにより、 TiO_2 の質量割合（灰分 [%]）を算出した。灰分含有量の算出のために、以下の式をもとにした：

$$\text{灰分含有量 [g/m}^2\text{]} = (\text{灰分 [\%]} \times \text{坪量 [g/m}^2\text{]}) / 100 [\%]$$

紙のさらなる加工には、含浸及び圧縮によるラミネート形成が含まれる。この樹脂処理すべきシートをメラミン樹脂溶液中に完全に浸漬し、その後2つのナイフの間に引き込むことにより所定の樹脂塗工量を保証し、次いで、空気循環乾燥炉中で130 で前縮合

10

20

30

40

50

させた。前記樹脂塗工量は、前記シート質量の110～140%であった。前記シートは5.7～6.2質量%の残留湿分を有していた。前記の縮合させたシートを、フェノール樹脂に含浸させた芯紙と白色若しくは黒色の下層紙と一緒に統合して、圧縮パッケージにした。

【0063】

光学特性を測定するために、前記圧縮パッケージは以下の構成を有していた：装飾紙、白色若しくは黒色の下層紙、芯紙6枚、白色若しくは黒色の下層紙、装飾紙。

【0064】

抗グレーイング性を測定するために、前記圧縮パッケージは以下の構成を有していた：装飾紙、芯紙5枚、白色下層紙。

10

【0065】

前記パッケージの圧縮を、Wickert Laminat-Pressse Typ 2742を用いて、140の温度及び90バールの圧力で、300秒の加圧時間で行った。

【0066】

試験

前記ラミネートの光学特性及び抗グレーイング性の測定を、市販の機器（分光光度計、キセノン灯耐候試験機器）を用いて行った。積層プレス材料の光学特性を評価するために、DIN 6174による色彩値(CIELAB L^* 、 $-a^*$ 、 $-b^*$)をELREPHO^(R) 3300色彩計を用いて、白色及び黒色の下層紙上で測定した。

【0067】

明度についての基準として、白色の下層紙上でのCIELAB色彩値 L^* ($L^*_{白}$)を用いた。

20

【0068】

不透明性は、紙の光透過性又は透過率についての基準である。ラミネートの不透明性についての基準として、次の変数を選択した：黒色の下層紙上で測定したラミネートの明度であるCIELAB $L^*_{黒}$ 、及び、黒色の下層紙上で測定したY値 ($Y_{黒}$)と白色の下層紙上のY値 ($Y_{白}$)とから算出した不透明性値 $L[\%] = (Y_{黒} / Y_{白}) \times 100$ 。CIELAB $L^*_{黒}$ と $L[\%]$ のどちらの値も、30.0g/m²の灰分含有量に規格化する。前記二酸化チタン顔料若しくは前記二酸化チタン顔料混合物の抗グレーイング性(耐光堅牢度)を評価するために、相応するラミネートサンプルをXENOTEST^(R) Alphaで露光させる。DIN 6174による色彩値CIELAB L^* 、 a^* 及び b^* を、XENOTEST^(R) Alphaでの96時間にわたる露光の前及び後に測定した。光源はUV照射強度70W/m²のキセノンアークランプである。前記機器の試料空間内の温度は45であり、相対湿度は30%である。試料を「回転運転」(Wendelauf)で露光する。抗グレーイング性についての基準として、 $L^* = L^*_{前} - L^*_{後}$ だけでなく、 $E = ((L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ も記載した。

30

【0069】

試験結果

表に、本発明による顔料を用いて(実施例2)若しくは比較顔料を用いて(比較例2)製造されたラミネートについての試験結果を示す。本発明による顔料を用いて製造されたラミネートが、明度値及び抗グレーイング性値が同一の場合に、従来技術により製造された顔料を含有するラミネートよりも高い不透明性を示すことが判明した。

40

【0070】

【表 1】

表

	灰分含有量 [g/m ³]	不透明性		CIELAB L* _白	抗グレーイング性	
		L* _黒	L [%]		ΔL^*	ΔE
実施例 2	30,0	90,4	90,8	93,6	-0,56	0,56
比較例 2	29,9	90,2	90,4	93,6	-0,56	0,57

10

【0071】

結論

図 2 及び図 3 及び相応する比表面積 (BET) の比較から明らかであるように、本発明による方法は、従来通りに後処理された顔料とは明らかに異なる表面特性を有する顔料をもたらす。本発明による表面処理によって、従来の表面処理に対して、特に個々の顔料粒子の間隔保持の改善と、それに伴う不透明性、明度及びコストに関する効率向上が可能となる。

20

【0072】

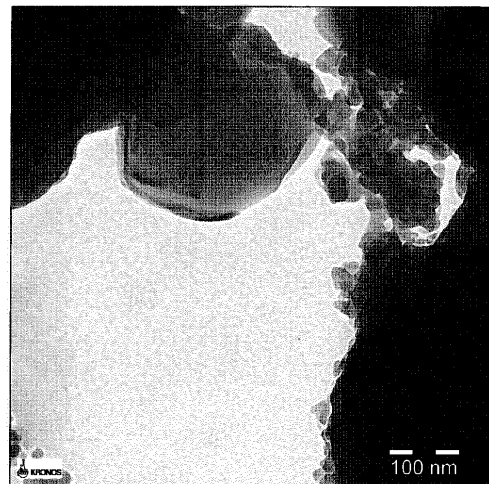
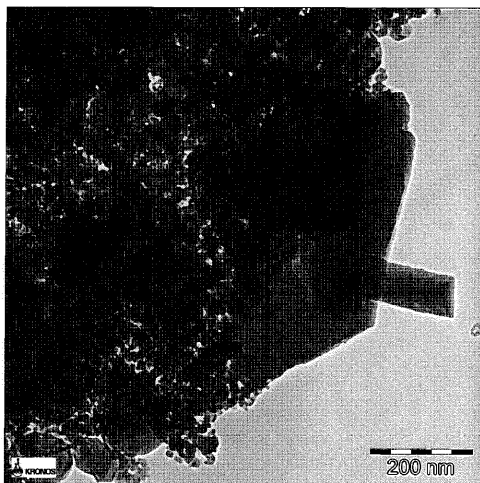
さらに、本発明による表面処理は、前記無機化合物の沈降の際の自由度をもたらす。何故ならば、前記顔料粒子を、従来の *in situ* 沈降の場合のような特殊な沈降条件下に置く必要がないためである。

【図 1 a)】

【図 1 b)】

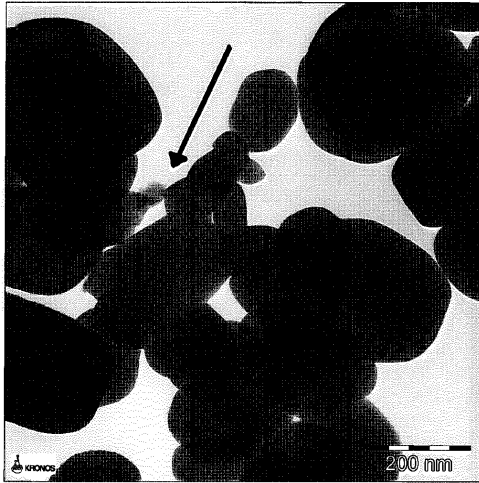
Figur 1a)

Figur 1b)



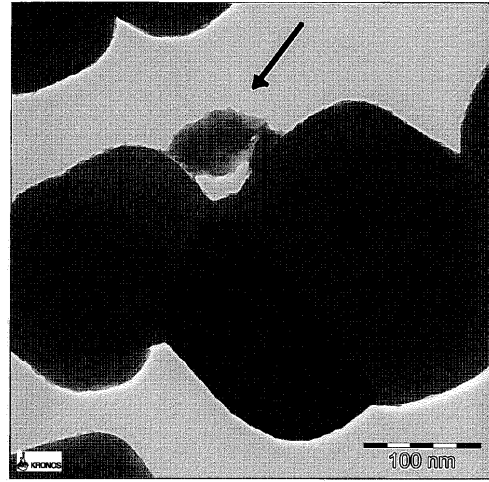
【 2 a) 】

Figur 2a)



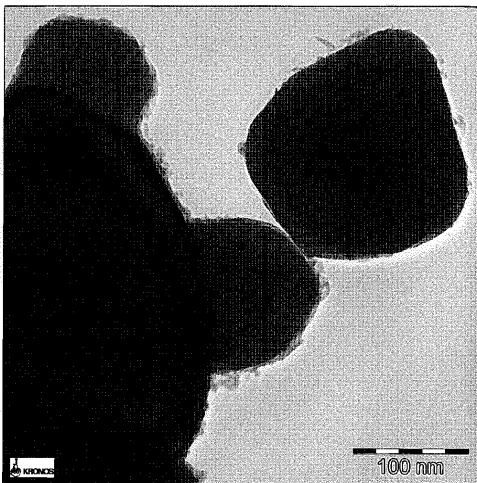
【 2 b) 】

Figur 2b)



【 3 】

Figur 3



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 フォルカー ユルゲンス
ドイツ連邦共和国 キルヒフンデム ハインスベルガー シュトラーセ 44
- (72)発明者 アレクサンダー ブライダー
ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン フリッシェンベルク 29
- (72)発明者 フランク メアシュ
ドイツ連邦共和国 ライヒリンゲン オッター - シェル - シュトラーセ 21
- (72)発明者 ズィークフリート プリューム
ドイツ連邦共和国 ラーティンゲン - エッガーシャイト アンデアデッカーズヴァイデ 24
- (72)発明者 フォルカー シュミット
ドイツ連邦共和国 ライヒリンゲン クラーデンプーラ 42

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特表2002-500257(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C	3/06
C01G	23/04
C09C	1/36
C09D	17/00