

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6027441号
(P6027441)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl.		F I	
C09C	1/00	(2006.01)	C09C 1/00
C09C	1/28	(2006.01)	C09C 1/28
C09C	1/40	(2006.01)	C09C 1/40
C09C	3/06	(2006.01)	C09C 3/06

請求項の数 14 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2012-525073 (P2012-525073)	(73) 特許権者	502099902
(86) (22) 出願日	平成22年8月9日(2010.8.9)		エックアルト ゲゼルシャフト ミット ベ
(65) 公表番号	特表2013-502467 (P2013-502467A)		シュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成25年1月24日(2013.1.24)		E c k a r t G m b H
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/004866		ドイツ連邦共和国 9 1 2 3 5
(87) 国際公開番号	W02011/020571		ハーテン
(87) 国際公開日	平成23年2月24日(2011.2.24)	(74) 代理人	100106611
審査請求日	平成25年6月13日(2013.6.13)		弁理士 辻田 幸史
審査番号	不服2015-17939 (P2015-17939/J1)	(74) 代理人	100087745
審査請求日	平成27年10月1日(2015.10.1)		弁理士 清水 善廣
(31) 優先権主張番号	102009037933.9	(74) 代理人	100098545
(32) 優先日	平成21年8月19日(2009.8.19)		弁理士 阿部 伸一
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非銀色の干渉色および狭いサイズ分布を有する高光沢多層効果顔料、およびそれを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光学活性なコーティングを備えた微小板形状の透明な基材を含む多層真珠光沢顔料であって、光学活性なコーティングが、少なくとも、

(a) 二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、二酸化スズ、酸化アンチモン、これらの水和物、これらの金属の水酸化物、これらの混合物からなる群より選択される物質からなる、 $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 A、

(b) 二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、これらの水和物、酸化ホウ素、これらの混合物からなる群より選択される物質からなる、 $n < 1.8$ の屈折率を有する低屈折率層 B、

(c) 二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、二酸化スズ、酸化アンチモン、これらの水和物、これらの金属の水酸化物、これらの混合物からなる群より選択される物質からなる、 $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 C

ならびにさらに

(d) 任意の少なくとも1層の外側保護層 D

を含み、

そして多層真珠光沢顔料が、スパン D (そのスパン D は式 (I) に従って計算される) を $0.7 \sim 1.3$ の範囲とする、

・ $D_{10} : 10 \sim 30 \mu m$ 、 $D_{50} : 25 \sim 45 \mu m$ 、 $D_{90} : 40 \sim 70 \mu m$ の組み合わせ

・ $D_{10} : 20 \sim 45 \mu m$ 、 $D_{50} : 30 \sim 65 \mu m$ 、 $D_{90} : 70 \sim 110 \mu m$ の組

み合わせ

・ D_{10} : 25 ~ 65 μm 、 D_{50} : 40 ~ 140 μm 、 D_{90} : 120 ~ 180 μm
の組み合わせ

・ D_{10} : 75 ~ 110 μm 、 D_{50} : 135 ~ 250 μm 、 D_{90} : 400 ~ 490 μm
の組み合わせ

のいずれかの組み合わせの範囲に含まれる指数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均
サイズ分布関数の累積度数分布を有し、かつ、その彩度値 C^*_{15} が > 20 であることを
特徴とする、多層真珠光沢顔料。

$$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (\text{I})$$

【請求項 2】

多層真珠光沢顔料が、銀色の干渉色を有していないことを特徴とする、請求項 1 の多層
真珠光沢顔料。

【請求項 3】

層 B が、非吸収性であることを特徴とする、請求項 1 または 2 の多層真珠光沢顔料。

【請求項 4】

層 A の光学層厚みが、30 nm ~ 900 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1
~ 3 のいずれかの多層真珠光沢顔料。

【請求項 5】

層 B の光学層厚みが、30 nm ~ 500 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1
~ 4 のいずれかの多層真珠光沢顔料。

【請求項 6】

層 B の光学層厚みが、30 nm ~ 150 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1
~ 5 のいずれかの多層真珠光沢顔料。

【請求項 7】

層 C の光学層厚みが、30 nm ~ 900 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1
~ 6 のいずれかの多層真珠光沢顔料。

【請求項 8】

層 A および C が、それぞれの場合において、酸化チタンを含むことを特徴とする、請求
項 1 ~ 7 のいずれかの多層真珠光沢顔料。

【請求項 9】

層 B が、酸化ケイ素を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかの多層真珠光沢
顔料。

【請求項 10】

微小板形状の基材が、天然マイカ、合成マイカ、ガラスフレーク、 SiO_2 微小板、 Al_2O_3 微小板、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請
求項 1 ~ 9 のいずれかの多層真珠光沢顔料。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかの多層真珠光沢顔料を製造するための方法であって、
方法が、以下の工程：

(i) コーティングされる微小板形状の透明な基材をサイズ分級して、コーティングされ
る微小板形状の透明な基材が、スパン D (スパン D は式 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ に従って定義される) を 0.7 ~ 1.3 の範囲とする特性値 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90}
を有する体積平均サイズ分布関数を有するようにする工程、

(ii) 微小板形状の透明な基材に対して、少なくとも層 A ~ C、さらには、場合によっ
ては、少なくとも 1 層の層 D を適用する工程、

または

(iii) 微小板形状の透明な基材に対して、少なくとも層 A ~ C、さらには、場合によ
っては、少なくとも 1 層の層 D を適用する工程、

(iv) コーティングされた微小板形状の透明な基材をサイズ分級して、コーティングさ
れた微小板形状の透明な基材が、スパン D (スパン D は式 $D = (D_{90} - D_{10})$

10

20

30

40

50

／ D_{50} に従って定義される)を0.7～1.3の範囲とする特性値 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数を有するようにする工程、を含むことを特徴とする方法。

【請求項12】

化粧品配合物、プラスチック、フィルム、織物、セラミック材料、ガラス、およびコーティング組成物における、請求項1～10のいずれかの多層真珠光沢顔料の使用。

【請求項13】

請求項1～10のいずれかの多層真珠光沢顔料を示すか、またはそれらを含むことを特徴とする、物品。

【請求項14】

請求項1～10のいずれかの多層真珠光沢顔料を示すか、またはそれらを含むことを特徴とする、調製物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非銀色の干渉色を有する高光輝多層真珠光沢顔料、それを製造するための方法、ならびに化粧品配合物、プラスチック、フィルム、織物、セラミック材料、ガラス、およびコーティング組成物、たとえば、塗料、印刷インキ、液状インキ、ワニスまたは粉体コーティングにおけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴニオクロマチック光輝顔料が、EP 0 753 545 B2に記載されている。ここでは、無色の低屈折率コーティング、および反射性で選択的もしくは非選択的吸収性コーティング、さらには場合によっては外側保護層を含む、少なくとも1層のスタックが、多層コーティングした高屈折率で非金属製の微小板形状の基材に対して適用されている。基材に適用される層スタックの数が増える程、低屈折率の無色のコーティングの層の厚みが薄くなっている。そのゴニオクロマチック光輝顔料は、2種以上の強い干渉色の間で、角度依存的な変色を示す。

【0003】

WO 2004/067645 A2においては、高屈折率と低屈折率が交互になっている奇数の、すなわち少なくとも3層を用いて、透明な基材をコーティングしている。その隣接層の間の屈折率の差は、少なくとも0.2である。それらの層の内の少なくとも1層は、他の層とはその光学的厚さが異なっている。したがって、そのようにして得られる多層効果顔料は、その中で、それぞれの層の光学的厚さが干渉のための光の波長の四分の一の奇数倍である層構成を有していない(非「四分の一波長スタック」構成)。

【0004】

WO 2006/088759 A1においては、二酸化チタンを用い、少なくとも150nmの光学層厚みを有する低屈折率層を用い、次いで、ほぼ45～240nmの光学層厚みを有する二酸化チタンを含む高屈折率層を再び用いて、多層効果顔料がコーティングされている。第一の二酸化チタン層が、基材に銀色の光輝を与えるのに対して、得られた多層効果顔料は銀色の光輝を有していない。低屈折率層の光学層厚みのために、その多層効果顔料は、カラーフロップ性を有している。この場合もまた、WO 2004/067645 A2の場合と同様に、隣接層が少なくとも0.2の屈折率差を有している。この場合も、その意図するところは、その中で、それぞれの層の光学的厚さが干渉のための光の波長の四分の一の奇数倍である層構成を有することではない(非「四分の一波長スタック」構成)。

【0005】

交互に低屈折率と高屈折率の金属酸化物の層を用いてコーティングした透明な支持材料からなる、強い干渉色を有するか、および/または干渉色の強い角度依存性を有する多層干渉顔料が、EP 0 948 572 B1に記載されている。その屈折率の差は、少

10

20

30

40

50

なくとも0.1である。層の数と厚みは、期待される効果および使用される基材に依存する。たとえば、マイカ基材の上の $TiO_2 - SiO_2 - TiO_2$ 構成を考えると、層の厚みが $< 100\text{ nm}$ の光学的に薄い TiO_2 層および SiO_2 層を使用した場合には、青色の干渉色を有する顔料が得られるが、その顔料は、純粋な TiO_2 -マイカ顔料よりも強く着色される。層の厚みが $> 100\text{ nm}$ の厚い SiO_2 層を介入させると、干渉色の角度依存性が顕著に強い顔料が得られる。

【0006】

JP 07246366には、高屈折率と低屈折率の交互の層から構成されている光学的干渉性材料が記載されているが、そのそれぞれの層の光学的厚さは、干渉のための光の波長の四分の一の奇数倍である（「四分の一波長スタック」構成）。

10

【0007】

高屈折率層、低屈折率無色層、非吸収性高屈折率層、および場合によっては外側保護層を含む少なくとも一つの層配列を有する、多層コーティングした、微小板形状の基材をベースとする干渉顔料は、EP 1 025 168に従って製造することができる。基材と第一の層との間、および/または個々の層の間に、さらなる着色または無色の金属酸化物層が存在していてもよい。その干渉顔料には、2層以上の同一または異なった層スタックの組合せが含まれていてもよいが、ただの1層のスタックで基材をコーティングするのが好ましい。カラーフロップ性を向上させる目的で、干渉顔料に4層のスタックまでは含めてもよいが、基材の上のすべての層の厚みが、 $3\text{ }\mu\text{m}$ を超えないようにするべきである。

20

【0008】

少なくとも3層の、高屈折率と低屈折率の交互の層を用いてコーティングした、ガラスフレークをベースとする多層顔料が、WO 2003/006558 A2に記載されている。この場合のガラスフレークは、 $< 1\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有している。強い着色に加えて、その多層顔料は強いカラーフロップ性も示す。

【0009】

WO 2004/055119 A1には、コーティングした微小板形状の基材をベースとする干渉顔料の記載がある。この場合、その基材は、 SiO_2 の第一の層で被覆され、次いでそれに対してたとえば TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 または Fe_3O_4 からなる高屈折率層が適用されるか、または高屈折率層と低屈折率層が交互に存在する干渉システムが適用される。場合によっては、その顔料が外側保護層をさらに有していてもよい。この方法では、銀白色の干渉顔料または鮮やかな干渉色を有する干渉顔料が得られるが、それらは、たとえば機械的安定性および光安定性のような特性性能を特色としているが、極端に高い光沢は有していない。その干渉顔料の色は、角度依存性を、まったく、または最小限にしか有していない。

30

【0010】

熱的および機械的に安定な、厚み $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の薄いガラス微小板をベースとする効果顔料が、WO 2002/090448 A2から公知である。その効果顔料は、1層または複数の高屈折率層および/または低屈折率層で被覆されていてもよい。そのガラスフレークは800の軟化温度を有している。

40

【0011】

WO 2006/110359 A2によれば、効果顔料の光学的性質は、適切な粒子サイズ分布によって影響を受けることができる。ここに記載されている、分級され、単一の金属酸化物層を用いてコーティングしたガラス微小板は、少なくとも $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $9.5\text{ }\mu\text{m}$ の D_{10} を有している。その顔料は $85\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは約 $45\text{ }\mu\text{m}$ の D_{90} のサイズ範囲を有していなければならないというのが欠点である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、非銀色の干渉色と同時に、真珠光沢顔料に典型的な深みのある光輝と

50

透明性の組合せを示す高い彩度を有し、従来技術から公知の真珠光沢顔料に比較して高い光沢を有する、高光輝多層真珠光沢顔料を提供することにある。本発明のさらなる目的は、この多層真珠光沢顔料を製造するための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明がその上に基礎をおく目的は、光学活性なコーティングを備えた微小板形状の透明な基材を含む多層真珠光沢顔料を提供することにより達成されたが、その光学活性なコーティングは、少なくとも、

(a) $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 A、

(b) $n < 1.8$ の屈折率を有する低屈折率層 B、

(c) $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 C

ならびにさらに

(d) 任意の少なくとも 1 層の外側保護層 D、

を含み、

そしてその多層真珠光沢顔料は、スパン D を $0.7 \sim 1.4$ の範囲とする指数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数の累積度数分布を有しているが、そのスパン D は、式 (I) に従って計算される。

$$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

【0014】

好適な展開法は、従属請求項 2 ~ 11 において明示されている。

【0015】

本発明がその上に基礎をおく目的は、さらに、本発明の多層真珠光沢顔料を製造するための方法を提供することによっても達成されたが、それには以下の工程が含まれる：

(i) コーティングされる微小板形状の透明な基材をサイズ分級して、コーティングされる微小板形状の透明な基材が、スパン D (スパン D は式 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ に従って定義される) を $0.7 \sim 1.4$ の範囲とする特性値 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数を有するようにする工程、

(ii) 微小板形状の透明な基材に対して、少なくとも層 A ~ C、さらには、場合によっては、少なくとも 1 層の層 D を適用する工程、

または

(iii) 微小板形状の透明な基材に対して、少なくとも層 A ~ C、さらには、場合によっては、少なくとも 1 層の層 D を適用する工程、

(iv) コーティングされた微小板形状の透明な基材をサイズ分級して、コーティングされた微小板形状の透明な基材が、スパン D (スパン D は式 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ に従って定義される) を $0.7 \sim 1.4$ の範囲とする特性値 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数を有するようにする工程。

【0016】

微小板形状の基材のコーティングは、工程 (i) においてサイズ分級した後に、工程 (ii) において実施するのが好ましい。

【0017】

本発明によってさらに提供されるのは、化粧品配合物、プラスチック、フィルム、織物、セラミック材料、ガラス、ならびにコーティング組成物、たとえば、塗料、印刷インキ、液状インキ、ワニス、および粉体コーティングにおける、本発明の多層真珠光沢顔料の使用である。したがって、本発明は、本発明の多層真珠光沢顔料を含む調製物を提供する。本発明はさらに、本発明の多層真珠光沢顔料を用いて、たとえばコーティングまたは印刷により提供される物品も目的としている。したがって、コーティングした物品、たとえば、車体構造物、表面仕上げ要素など、または印刷された物品、たとえば、紙、カード、フィルム、織物などは同様に、本発明の一部である。

【0018】

艶消、淡色または強色のような色の知覚作用は、その色の飽和度 (彩度とも呼ばれる)

10

20

30

40

50

に決定的に依存する。彩度は存在しているグレーの量によって決まる。グレーの程度が高いほど、色の飽和度が低くなる。

【0019】

CIE L*a*b*カラーシステムのポイントFを考えると、それは、L*（明度）、a*（赤-緑軸）、およびb*（黄-青軸）の3座標によって決められる。色座標のa*およびb*は、極座標C*（彩度）およびh*（色角度、色軌跡）によって表してもよいが、その定義は次式で与えられる。

【数1】

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

10

$$h^* = \frac{180}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

【0020】

したがって、彩度は、座標システムの原点から定義すべきポイントFを指しているベクトルの長さに相当する。C*の値が小さい程、ポイントFがその色座標システムの無彩色なグレー領域に近い。したがって、彩度は、面a*、b*に垂直なL*軸またはグレー軸からの距離である（図1）。

20

【0021】

銀色の干渉色を有する効果顔料は、彩度値が低いことを特徴としており、別の言い方をすれば、その干渉色が無彩色である。

【0022】

非銀色の干渉色を有する多層真珠光沢顔料は、本発明の目的においては、その彩度値C*₁₅が>20である多層真珠光沢顔料であると理解されたい。

【0023】

この場合における彩度値は、以下の適用から求める：6重量%の多層真珠光沢顔料を含むニトロセルロースワニス（Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e; Morton）（重量%の数字はワニスの全重量を基準にしたものである）を、D₅₀値に応じて、表1に従った湿膜厚みで、BYK-Gardnerブラック/ホワイトドロウダウンチャート（Byko-Chart 2853）に適用し、次いで、室温で乾燥させる。次いで、BYK-MAC（BYK Gardner）を使用し、ドロウダウンチャートの黒色バックグラウンド上で測定して、これらのドロウダウンチャートについての測色評価を実施する。入射角は45度であり、採用した彩度値は、15度の観察角におけるものである。

30

【0024】

【表1】

表1：多層真珠光沢顔料のD₅₀値の関数としての湿膜厚み

D ₅₀ 値	ワイヤドクター
< 40 μm	36 μm
40 μm~85 μm	76 μm
> 85 μm	100 μm

40

【0025】

驚くべきことには、本発明者らは、0.7~1.4の範囲のspan D = (D₉₀ - D₁₀) / D₅₀を有する本発明の多層真珠光沢顔料が、極端に強い光沢と顕著に高い彩度を示すことを観察した。

【0026】

50

多層真珠光沢顔料のサイズ分布は、本発明においては、 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ として定義されるスパン D を使用して特性表記される。そのスパンが小さい程、サイズ分布が狭い。

【0027】

レーザー回折法によって得られた、体積平均サイズ分布関数の累積度数分布における D_{10} 、 D_{50} 、または D_{90} 値は、多層真珠光沢顔料のそれぞれ10%、50%、および90%が、それぞれで表示される数値と同じかまたはそれより小さい直径を有していることを示している。この場合においては、そのサイズ分布曲線は、Malvern製の機器（機器名：Malvern Mastersizer 2000）を使用し、メーカーの取扱説明書に従って求める。この機器においては、Mieの理論に従って散乱光の信号を評価したが、それには、粒子の部分における屈折および吸収の挙動も含まれている（図2）。

10

【0028】

本発明の多層真珠光沢顔料は、0.7～1.4の範囲、好ましくは0.7～1.3の範囲、より好ましくは0.8～1.2の範囲、極めて好ましくは0.8～1.1の範囲のスパン D を有している。さらに好ましい実施態様においては、そのスパン D は0.85～1.05の範囲である。

【0029】

多層真珠光沢顔料が、1.4を超えるスパン D を有していると、得られた多層真珠光沢顔料は高光輝ではない。サイズ分布のスパンが0.7未満の多層真珠光沢顔料は、通常の方法で調製するには極めて手間がかかり、そのためにもはや経済的に製造することができない。

20

【0030】

コーティングされる微小板形状の透明な基材のスパン D は、実質的には、本発明の多層真珠光沢顔料のそれに相当していて、1.4、好ましくは1.3、より好ましくは1.2、極めて好ましくは1.1、特に好ましくは1.05である。

【0031】

本発明の多層真珠光沢顔料は、あらゆる所望の平均粒子サイズ（ D_{50} ）を持たせることができる。本発明の多層真珠光沢顔料の D_{50} 値は、3～350 μm の範囲に設定するのが好ましい。本発明の多層真珠光沢顔料は、3～15 μm の範囲、または10～35 μm の範囲、または25～45 μm の範囲、または30～65 μm の範囲、または40～140 μm の範囲、または135～250 μm の範囲の D_{50} 値を有するのが好ましい。

30

【0032】

本発明の多層真珠光沢顔料の D_{10} 値は、1～120 μm の範囲に入るのが好ましい。本発明の多層真珠光沢顔料は、表2に示した D_{10} 、 D_{50} 、および D_{90} 値の組合せを有しているのが好ましい。この文脈においては、表2の D_{10} 、 D_{50} 、および D_{90} 値は、スパン D が0.7～1.4の範囲、好ましくは0.7～1.3の範囲、より好ましくは0.8～1.2の範囲、極めて好ましくは0.8～1.1の範囲、特に好ましくは0.85～1.05の範囲となるようにのみ、組み合わせられる。スパン D が0.7～1.4の範囲とならないような D_{10} 、 D_{50} 、および D_{90} 値の組合せは、本発明の実施態様ではない。

40

【0033】

【表 2】

表 2 : D₁₀、D₅₀、および D₉₀ 値の範囲の好ましい組合せ

D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
1-5	3-15	8-25
5-25	10-35	20-45
10-30	25-45	40-70
20-45	30-65	70-110
25-65	40-140	120-180
75-110	135-250	400-490

10

【0034】

この文脈においては、驚くべきことには、D₅₀ 値を用いて特性表記される多層真珠光沢顔料のサイズはさほど重要ではなく、その代わりに、スパン $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ が 0.7 ~ 1.4 の狭い範囲にあるのが重要であるということが見出された。多層真珠光沢顔料の D₅₀ 値は、たとえば、15、20、25 または 30 μm、さらには 50、80、100、150、200、250、300 または 350 μm であってよい。

【0035】

コーティングされる適切な微小板形状の透明な基材は、非金属の、天然または合成の微小板形状の基材である。基材は、実質的に透明であるのが好ましく、透明であるのがより好ましいが、これは、それらが可視光線に対して少なくとも部分的に透過性であるということの意味している。

20

【0036】

本発明の一つの好ましい実施態様においては、その微小板形状の透明な基材を、天然マイカ、合成マイカ、ガラスフレーク、SiO₂ 微小板、Al₂O₃ 微小板、ポリマー微小板、微小板形状のオキシ塩化ビスマス、有機 - 無機層ハイブリッドを含む微小板形状の基材、およびそれらの混合物からなる群より選択してよい。微小板形状の透明な基材は、天然マイカ、合成マイカ、ガラスフレーク、SiO₂ 微小板、Al₂O₃ 微小板、およびそれらの混合物からなる群より選択されるのが好ましい。微小板形状の透明な基材は、天然マイカ、合成マイカ、ガラスフレーク、およびそれらの混合物からなる群より選択されるのが特に好ましい。特に好ましいのは、ガラスフレークおよび合成マイカ、ならびにそれらの混合物である。

30

【0037】

合成の微小板形状の透明な基材とは対照的に、天然マイカは、外来のイオンが組み込まれていることの結果としての汚染が色相を変化させる可能性があり、また、その表面が理想的な平滑ではなく、たとえば段差のような不規則性を有している可能性があるという欠点を有している。

【0038】

しかしながら、驚くべきことには、たとえ天然基材を使用した場合であっても、スパン D が 0.7 ~ 1.4 の範囲にあると、多くの通常のスパンの広い多層真珠光沢顔料と比較して、多くの多層真珠光沢顔料は光輝が増大するということが見出された。

40

【0039】

合成の基材、たとえば、ガラスフレークまたは合成マイカは、それとは対照的に、滑らかな表面、個々の基材粒子の中での一様な厚み、およびシャープなエッジを有している。その結果として、その表面には入射光および反射光のための散乱中心がほんのわずかしがなく、したがって、コーティングの後では、基材として天然マイカを用いた場合よりも、より高光輝の多層真珠光沢顔料が得られる。使用するガラスフレークは、好ましくは、EP 0 289 240 A1、WO 2 004 / 056716 A1、および WO 2 005 / 063637 A1 に記載された方法によって製造されたものである。使用可能

50

なガラスフレーク基材は、たとえば、EP 1 980 594 B1の教示に従った組成を有していてもよい。

【0040】

コーティングされる微小板形状の透明な基材の平均幾何学的厚みは、50 nm ~ 5000 nmの範囲、好ましくは60 nm ~ 3000 nmの範囲、より好ましくは70 nm ~ 2000 nmの範囲である。一つの実施態様においては、コーティングされる基材としてのガラスフレークにおける平均幾何学的厚みが、750 nm ~ 1500 nmの範囲である。このタイプのガラスフレークは、広いレベルで商品として入手可能である。より薄いガラスフレークでは、さらなる利点が見られる。基材が薄い程、本発明の多層真珠光沢顔料の層全体の厚みが薄くなる。したがって、この場合も同様に、その平均幾何学的厚みが100 nm ~ 700 nmの範囲であるガラスフレークが好ましく、平均幾何学的厚みは、より好ましくは150 nm ~ 600 nmの範囲、極めて好ましくは170 nm ~ 500 nmの範囲、特に好ましくは200 nm ~ 400 nmの範囲である。また別な実施態様においては、コーティングされる基材としての天然または合成のマイカにおける平均幾何学的厚みは、好ましくは100 nm ~ 700 nmの範囲、より好ましくは150 nm ~ 600 nmの範囲、極めて好ましくは170 nm ~ 500 nmの範囲、特に好ましくは200 nm ~ 400 nmの範囲である。

10

【0041】

高屈折率の金属酸化物を用いて、平均幾何学的厚みが50 nm未満の微小板形状の透明な基材をコーティングしたとすると、得られる多層真珠光沢顔料は、極端に破損しやすく、適用媒体の中に組み入れている間にも完全に破損される可能性があり、その結果、光輝が顕著に低下する。

20

【0042】

幾何学的な基材の厚みの平均が5000 nmを超えると、その多層真珠光沢顔料は全体として厚くなりすぎる可能性がある。これに伴って、比不透明性、すなわち、本発明の多層真珠光沢顔料の単位重量あたりで隠される表面積が小さくなり、さらには、適用媒体中における面に平行な配向が低下する。配向性が低下する結果として、今度は光輝が低下する。

【0043】

微小板形状の透明な基材の平均幾何学的厚みは、硬化させたワニス膜に基づいて求めるが、その膜の中では、多層真珠光沢顔料が、基材に対して実質的に面に平行に配列している。この目的のためには、硬化させたワニス膜の研磨断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、100個の多層真珠光沢顔料の微小板形状の透明な基材の幾何学的厚みを求めて、統計的に平均する。

30

【0044】

本発明の多層真珠光沢顔料は、少なくとも1種の光学活性なコーティングを用いて微小板形状の透明な基材をコーティングすることによって得られるが、それに含まれるのは、

a) $n > 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層A

b) $n < 1.8$ の屈折率を有する低屈折率層B

c) $n > 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層C

40

ならびにさらに

d) 任意の外側保護層D

である。層AおよびB、ならびにBおよびCは、外側保護層Dの下に多重的に適用されてもよい。基材に対して高屈折率層と低屈折率層を、常に交互に適用するのが好ましい。微小板形状の基材が、層A ~ C、場合によってはDを用いて、一度だけコーティングされているのが特に好ましい。

【0045】

本発明においては、層Aは、層の配列においては内側層であり、すなわち微小板形状の透明な基材に面しており、層Bは、層Aと層Cの間に位置しており、そして層Cは、微小板形状の透明な基材を基準にした層の配置において、外側層である。

50

【0046】

微小板形状の透明な基材と層Aの間には、1層または複数の、さらなる、好ましくは実質的に透明な層が配置されていてもよい。一つの好ましい展開においては、層Aが、微小板形状の透明な基材に直接適用される。

【0047】

層Aと層Bの間、さらには層Bと層Cの間には、相互に独立して、1層または複数の、さらなる、好ましくは実質的に透明な層が配置されていてもよい。一つの好ましい展開においては、層Bが層Aに直接適用される。また別な好ましい展開においては、層Cが層Bに直接適用される。

【0048】

層Aを微小板形状の透明な基材に直接適用し、層Bを層Aに直接適用し、そして層Cを層Bに直接適用し、そしてさらには任意の層Dを層Cに直接適用するのが特に好ましい。

【0049】

光学活性な層またはコーティングとしては、金属酸化物、金属酸化物水和物、金属水酸化物、金属フッ化物、金属オキシハライド、金属カルコゲニド、金属硫化物またはそれらの混合物を含む層を適用するのが好ましい。一つの好ましい変法においては、光学活性な層またはコーティングが、上述の物質からなっている。

【0050】

特に断らない限り、本発明の目的においては、層またはコーティングという用語は、相互に置き換え可能に使用される。

【0051】

高屈折率層AおよびCの屈折率は、それぞれの場合において、 $n > 1.8$ 、好ましくは $n > 1.9$ 、より好ましくは $n > 2.0$ である。低屈折率層Bの屈折率は、 $n < 1.8$ 、好ましくは $n < 1.7$ 、より好ましくは $n < 1.6$ である。

【0052】

高屈折率層AまたはCに適切な非吸収性物質としては、たとえば、以下のものが挙げられる：

- ・金属酸化物、たとえば、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、二酸化スズ、酸化アンチモン、およびそれらの混合物、
- ・上記の金属酸化物を構成する金属の水酸化物、
- ・上記の金属酸化物の水和物、
- ・金属硫化物、たとえば硫化亜鉛、
- ・金属オキシハライド、たとえばオキシ塩化ビスマス。

【0053】

さらなる実施態様においては、その高屈折率の金属酸化物コーティングが、少量の（一般的には5重量%の）さらなる、着色または無色の金属酸化物を含んでいてもよい。たとえば、二酸化チタン層が少量の酸化鉄でドーブされていてもよい。

【0054】

一つの好ましい実施態様においては、金属酸化物、金属水酸化物および/または金属酸化物水和物を、高屈折率層Aおよび/またはCとして使用する。金属酸化物を使用するのが特に好ましい。層AおよびCが二酸化チタンを含んでいれば、極めて特に好ましい。一つの実施態様においては、その層AおよびCが二酸化チタンからなっている。

【0055】

この場合においては、その二酸化チタンは、ルチルまたはアナターゼの結晶変態で存在していてもよい。二酸化チタン層はルチル形であるのが好ましい。ルチル形は、たとえばコーティングされる基材に対して二酸化スズの層を適用し、その後で二酸化チタン層を適用することによって得ることができる。この二酸化スズの層の上で、二酸化チタンがルチル変態の形で結晶化する。この二酸化スズは、別な層の形をとっていてもよく、その場合には、その層の厚みは、数ナノメートル、たとえば10nm未満、より好ましくは5nm未満、さらにより好ましくは3nm未満であってよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

低屈折率層 B としては、非吸収性物質が使用される。

これらの物質としては、たとえば以下のものが挙げられる：

- ・金属酸化物、たとえば、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、
- ・金属酸化物水和物、たとえば、酸化ケイ素水和物、酸化アルミニウム水和物、
- ・金属フッ化物、たとえば、フッ化マグネシウム、
- ・ $MgSiO_3$ 。

【 0 0 5 7 】

低屈折率の金属酸化物層には、場合によっては、構成成分として、アルカリ金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物が含まれていてもよい。

10

【 0 0 5 8 】

低屈折率層 B は、二酸化ケイ素を含んでいるのが好ましい。一つの実施態様においては、その低屈折率層 B が二酸化ケイ素からなっている。

【 0 0 5 9 】

干渉可能なコーティングは、基材を完全に包み込んでいてもよいし、あるいは基材の上に部分的にだけ存在していてもよい。本発明の多層真珠光沢顔料は、微小板形状の基材を完全に包み込み、その上側と下側の面だけでなく被覆している、一様で均質な構成のコーティングを特徴としている。

【 0 0 6 0 】

本発明の多層真珠光沢顔料の個々の層は、それぞれ、 / 4 層として設計されていてもよい。しかしながら、驚くべきことには、高い光輝があり、好ましくはさらに彩度の高い多層真珠光沢顔料を得るために、それらの層が / 4 層として設計されている必要はないということが見出された。高い光輝があり、好ましくはさらに高彩度の多層真珠光沢顔料を得るための、決定的に重要なパラメーターは、サイズ分布のスパンである。

20

【 0 0 6 1 】

高屈折率および低屈折率を有する非金属層の光学的厚さが、その多層真珠光沢顔料の光学的性質を決定する。それらの層の数と厚みは、期待される効果および使用される基材に依存する。 n が層の屈折率、 d がその厚みとすると、薄い層が示す干渉色は、 n と d の積、すなわち光学的厚さによって与えられる。普通の入射光のもとでの反射光に現れる膜の色は、次式の波長の光が強化されるか、

30

【 数 2 】

$$\lambda = \frac{4}{2N-1} \cdot nd$$

そして次式の波長の光が減衰されるかの結果である。

【 数 3 】

$$\lambda = \frac{2}{N} \cdot nd$$

40

式中、 N は正の整数である。膜の厚みの増加と共に起きる色の変化は、干渉を介して、特定の波長の光が強化されるか、あるいは減衰されるかの結果である。

【 0 0 6 2 】

多層顔料の場合においては、その干渉色は、特定の波長が強化されることによって決まり、多層顔料の中の 2 層以上が同一の光学的厚さを有しているのなら、層の数が多くなる程、その反射光の色が強くなる。さらに、低屈折率層 B の層厚みを適切に選択することによって、視野角に応じて特に強い色の変化を達成することができる。そのようにすれば、傑出したカラーフロップ性を発揮させることができる。

【 0 0 6 3 】

50

非銀色の干渉色を有する本発明の多層顔料は、高屈折率層AおよびCが、それぞれの場合において、30nm～900nmの範囲、好ましくは40nm～880nmの範囲、より好ましくは50nm～850nmの範囲の光学層厚みを有してよい。低屈折率層Bの光学層厚みは、30nm～500nmの範囲であってよい。

【0064】

上述のような層配列を有している、本発明の一つの好ましい実施態様においては、層Bは、150nm、好ましくは<140nm、さらにより好ましくは<130nmの光学層厚みを有している。層Bの光学層厚みが、30nmから150nmまでの範囲、好ましくは40nm～140nmの範囲、より好ましくは50nm～130nmの範囲であれば、極めて好適であることが判った。

10

【0065】

層Bの光学層厚みが150nmであると、本発明の多層真珠光沢顔料は、角度依存性の干渉色を実質的に示さない。この実施態様においては、本発明の多層真珠光沢顔料はただ一つだけの干渉色を有していて、その強度が、視野角の関数として、明から暗へと変化する。

【0066】

上述のような層配列を有している、本発明のさらに好ましい展開においては、層Bが、>150nm、好ましくは>180nm、さらにより好ましくは>220nmの光学層厚みを有している。層Bの光学層厚みが、>150nmから500nmまでの範囲、好ましくは180nm～480nmの範囲、より好ましくは220nm～450nmの範囲であれば、極めて好適であることが判った。

20

【0067】

層Bの光学層厚みが>150nmであると、本発明の多層真珠光沢顔料は、角度依存性の干渉色を有する。この実施態様においては、本発明の多層真珠光沢顔料は、視野角に依存して少なくとも二つの干渉色を示す。本発明の多層真珠光沢顔料のこの実施態様は、さらにゴニオクロマチック多層真珠光沢顔料とみなされてもよい。したがって、本発明のこの変法を用いると、強いカラーフロップ性を有する高光輝な多層真珠光沢顔料が得られる。この多層真珠光沢顔料は、たとえば、赤色から緑色まで、あるいは青色から黄色までの干渉色の変化を有していてもよい。

【0068】

30

低屈折率層Bの光学層厚みに依存して、カラーフロップ性なし、わずかなカラーフロップ性あり、そして強いカラーフロップ性あり、といった多層真珠光沢顔料の間における変化は、連続的に移行する。低屈折率層Bの光学層厚みが150nmを超えるようになると、最初に、わずかなカラーフロップ性しか示さない多層真珠光沢顔料が得られるが、層Bの光学層厚みがさらに増えていくにつれて、最後には強いカラーフロップ性となる。強いカラーフロップ性は、典型的には、CIE Lab色座標システムの複数の象限にわたって広がる。

【0069】

本明細書において示す層厚みは、特に断らない限り、光学層厚みである。光学層厚みは、本発明においては、層を構成している物質の、幾何学的層厚みと屈折率の積を意味している。対象としている物質の屈折率についての値としては、それぞれの場合において、文献から公知の値を使用している。本発明においては、幾何学的層厚みは、基材に対して面に平行に配向した多層真珠光沢顔料を含むワニスの研磨断面のSEMの顕微鏡写真をベースに求めている。

40

【0070】

多層真珠光沢顔料は、さらに、少なくとも1層の、光、天候、および/または薬品に対する多層真珠光沢顔料の安定性を向上させる外側保護層Dを備えていてもよい。外側保護層Dは、アフターコートであってもよく、そのことによって、各種の媒体の中への組入れにおける顔料の取扱いが容易になる。

【0071】

50

本発明の多層真珠光沢顔料の外側保護層Dは、元素Si、AlまたはCeの1種または2種の金属酸化物層を含むか、または好ましくはそれらからなってもよい。一つの変法においては、酸化ケイ素層、好ましくはSiO₂層を、最外金属酸化物層として適用する。この場合においては、WO 2006/021386 A1に記載されているように、最初にまず酸化セリウム層を適用し、次いでSiO₂層を適用するという順序が特に好ましい(その特許の内容を参照としてここに引用することにより、本明細書に取り入れたものとする)。

【0072】

外側保護層Dは、さらに、表面を有機化学的に修飾したものであってもよい。たとえば、1種または複数のシランをこの外側保護層に適用してもよい。そのシランは、1~24個のC原子、好ましくは6~18個のC原子の分岐鎖または非分岐状のアルキル基を有するアルキルシランであってよい。

10

【0073】

別な方法として、そのシランが、プラスチック、塗料またはインキのバインダーなどに対して化学的に結合することが可能な有機官能性シランであってよい。

【0074】

表面修飾剤として好適に使用され、適切な官能基を有する有機官能性シランは、市場で入手可能であり、たとえば、Evonikにより製造され、“Dynasylan”の商品名で販売されている。さらなる製品は、Momentiveから(Silquestシラン)、またはWackerから、例として、GENIOSIL製品群からの標準的なシランおよびγ-シランを購入することが可能である。

20

【0075】

これらの製品の例を以下に挙げる：3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan MEMO、Silquest A-174NT)、ビニルトリメトキシ[またはエトキシ]シラン(Dynasylan VTMOもしくはVTEO、Silquest A-151もしくはA-171)、メチルトリメトキシ[またはエトキシ]シラン(Dynasylan MTMSもしくはMTES)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan MTMO; Silquest A-189)、3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan GLYMO、Silquest A-187)、トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート(Silquest Y-11597)、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド(Silquest A-1289)、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド(Silquest A-1589)、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(Silquest A-186)、ビス(トリエトキシシリル)エタン(Silquest Y-9805)、ガンマ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン(Silquest A-Link35、GENIOSIL GF40)、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシ[またはエトキシ]シラン(GENIOSIL XL33、XL36)、(メタクリロイルオキシメチル)メチル[またはエチル]ジメトキシシラン(GENIOSIL XL32、XL34)、(イソシアナトメチル)メチルジメトキシシラン、(イソシアナトメチル)トリメトキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸(GENIOSIL GF20)、(メタクリロイルオキシメチル)メチルジエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルリアセトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン(GENIOSIL XL10)、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン(

30

40

50

GENIOSIL GF58)、およびビニルトリアセトキシシラン。

【0076】

有機官能性シランとしては、以下のものを使用するのが好ましい：3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan MEMO、Silquest A-174NT)、ビニルトリメトキシ[またはエトキシ]シラン(Dynasylan VTMOもしくはVTEO、Silquest A-151もしくはA-171)、メチルトリメトキシ[またはエトキシ]シラン(Dynasylan MTMSもしくはMTES)、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(Silquest A-186)、ビス(トリエトキシシリル)エタン(Silquest Y-9805)、ガンマ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン(Silquest A-Link35、GENIOSIL GF40)、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシ[またはエトキシ]シラン(GENIOSIL XL33、XL36)、(メタクリロイルオキシメチル)メチル[またはエチル]ジメトキシシラン(GENIOSIL XL32、XL34)、3-(トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸(GENIOSIL GF20)、ビニルトリメトキシシラン(GENIOSIL XL10)および/またはビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン(GENIOSIL GF58)。

10

【0077】

しかしながら、本発明の多層真珠光沢顔料に他の有機官能性シランを適用することもまた可能である。

20

【0078】

さらに、水性予加水分解物を使用することも可能であるが、それは、たとえばDegussaから商品として入手可能である。このようなものとしては、特に以下のものが挙げられる：水性アミノシロキサン(Dynasylan Hydrosil 1151)、水性アミノ-ノアルキル官能性シロキサン(Dynasylan Hydrosil 2627または2909)、水性ジアミノ官能性シロキサン(Dynasylan Hydrosil 2776)、水性エポキシ官能性シロキサン(Dynasylan Hydrosil 2926)、アミノ-ノアルキル官能性オリゴシロキサン(Dynasylan 1146)、ビニル-ノアルキル官能性オリゴシロキサン(Dynasylan 6598)、オリゴマー性ビニルシラン(Dynasylan 6490)またはオリゴマー性短鎖アルキル官能性シラン(Dynasylan 9896)。

30

【0079】

一つの好ましい実施態様においては、有機官能性シラン混合物に、少なくとも1種のアミノ官能性シランと、さらに少なくとも1種の官能性結合基を含まないシランが含まれている。アミノ官能基は、バインダーの中に存在している大部分の基と、1種または複数の化学的相互作用を持つことが可能な官能基である。これには、たとえば、バインダーのイソシアネート官能基もしくはカルボキシレート官能基などとの共有結合、またはOH官能基もしくはCOOR官能基などとの水素結合、またはその他のイオン性相互作用が含まれてよい。したがって、アミノ官能基は、多層真珠光沢顔料を各種のバインダーに化学的に結合させる目的には、特に極めて好適である。

40

【0080】

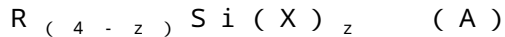
この目的のためには、以下の化合物を使用するのが好ましい：3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan AMMO; Silquest A-1110)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(Dynasylan AMEO)、[3-(2-アミノエチル)アミノプロピル]トリメトキシシラン(Dynasylan DAMO、Silquest A-1120)、[3-(2-アミノエチル)アミノプロピル]トリエトキシシラン、トリアミノ官能性トリメトキシシラン(Silquest A-1130)、ビス(ガンマ-トリメトキシシリルプロピル)アミン(Silquest A-1170)、N-エチル-ガンマ-アミノイソブチルトリメトキシシラン(Silquest A-Link15)、N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン

50

(Silquest Y-9669)、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン(Silquest A-1637)、N-シクロヘキシルアミノメチルメチルジエトキシシラン(GENIOSIL XL924)、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン(GENIOSIL XL926)、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン(GENIOSIL XL973)、およびそれらの混合物。

【0081】

さらに好ましい実施態様においては、その官能性結合基を含まないシランがアルキルシランである。そのアルキルシランは式(A)を有するのが好ましい。



【0082】

この式においては、zは1~3の整数であり、Rは、10~22個のC原子を有する、置換または非置換、非分岐状または分岐状のアルキル鎖であり、Xはハロゲン基および/またはアルコキシ基である。少なくとも12個のC原子のアルキル鎖を有するアルキルシランが好ましい。Rは、Siに対して環状に結合されていてもよく、その場合、zは典型的には2である。

【0083】

本発明の多層真珠光沢顔料の表面またはその上に、上述のシランおよびシラン混合物に加えて、さらなる有機化学的修飾剤、たとえば、置換もしくは非置換のアルキル基、ポリエーテル、チオエーテル、シロキサンなど、およびそれらの混合物が配置されていてもよい。しかしながら、無機化学的修飾剤(たとえば、 Al_2O_3 または ZrO_2 またはそれらの混合物)を顔料表面に適用することもまた可能であるが、これらの修飾剤は、たとえば、それぞれの適用媒体の中における分散性および/または相溶性を向上させることができる。

【0084】

表面修飾によって、たとえば、顔料表面の親水性または疎水性を改変したりおよび/または設定したりすることができる。たとえば、表面修飾によって、本発明の多層真珠光沢顔料のリーフィング性または非リーフィング性を改変したりおよび/または設定したりすることができる。リーフィングは、適用媒体、たとえば塗料または印刷インキの中で、本発明の多層真珠光沢顔料が、適用媒体の界面または表面、またはそれに近いところに配置されるということを意味している。

【0085】

表面修飾剤には、さらに反応性の化学基、たとえば、アクリレート、メタクリレート、ビニル、イソシアネート、シアノ、エポキシ、ヒドロキシルもしくはアミノ基、またはそれらが混在して含まれていてもよい。これらの化学的反応性基によって、適用媒体または適用媒体の成分、たとえばバインダーに対する化学的な結合、特に共有結合の形成が可能となる。この手段によって、たとえば、硬化させたワニス、塗料または印刷インキの化学的および/または物理的性質、たとえば湿度、日射、UV抵抗性などの環境的な影響、あるいは引掻き性などの機械的な影響に対する抵抗性を改良することが可能となる。

【0086】

化学的反応性基と適用媒体もしくは適用媒体の成分の間の化学反応は、たとえばUV光および/または熱の形態のエネルギーを照射することによって誘起してもよい。

【0087】

シランを用いてアフターコーティングされるか、および/または外側保護層を備えた多層真珠光沢顔料を化粧品配合物の中に組み入れるためには、それに対応するシランおよび/または外側保護層の物質が、化粧品に関する法律で許可されているかどうかを確認しておく必要がある。

【0088】

さらなる実施態様においては、本発明は、光学活性なコーティングを備えた微小板形状の透明な基材を含む多層真珠光沢顔料を含むが、その光学活性なコーティングは、少なくとも、

10

20

30

40

50

- (a) $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 A、
 (b) $n < 1.8$ の屈折率を有する非吸収性低屈折率層 B、
 (c) $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 C
 ならびにさらに
 (d) 任意の少なくとも 1 層の外側保護層 D

を含み、

そしてその多層真珠光沢顔料は、スパン D を $0.8 \sim 1.2$ の範囲とする指数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数の累積度数分布を有しているが、そのスパン D は、式 (I) に従って計算される。

$$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

10

【0089】

さらなる実施態様においては、その高屈折率層 A および C がそれぞれの場合において二酸化チタンを含み、その低屈折率層 B が二酸化ケイ素を含む。さらなる実施態様においては、その高屈折率層 A および C がそれぞれの場合において二酸化チタンからなり、その低屈折率層 B が二酸化ケイ素からなる。

【0090】

さらなる実施態様においては、本発明は、光学活性なコーティングを備えた微小板形状の透明な基材を含む多層真珠光沢顔料を含むが、その光学活性なコーティングは、少なくとも、

- (a) $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 A、
 (b) $n < 1.8$ の屈折率を有する非吸収性低屈折率層 B、
 (c) $n = 1.8$ の屈折率を有する非吸収性高屈折率層 C
 ならびにさらに
 (d) 任意の少なくとも 1 層の外側保護層 D

20

を含み、

そしてその多層真珠光沢顔料は、スパン D を $0.8 \sim 1.2$ の範囲とする指数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数の累積度数分布を有しているが、そのスパン D は、式 (I) に従って計算され、

$$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

そして、その多層真珠光沢顔料が、 > 20 の彩度 C^*_{15} を有する。

30

【0091】

さらなる実施態様においては、本発明は、光学活性なコーティングを備えた微小板形状の透明な基材を含む多層真珠光沢顔料を含むが、その光学活性なコーティングは、少なくとも、

- (a) $n = 1.8$ の屈折率および $30 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ の光学層厚みを有する非吸収性高屈折率層 A、
 (b) $n < 1.8$ の屈折率および $> 150 \text{ nm}$ の光学層厚みを有する非吸収性低屈折率層 B、
 (c) $n = 1.8$ の屈折率および $30 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ の光学層厚みを有する非吸収性高屈折率層 C
 ならびにさらに
 (d) 任意の少なくとも 1 層の外側保護層 D

40

を含み、

そしてその多層真珠光沢顔料は、スパン D を $0.8 \sim 1.2$ の範囲とする指数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数の累積度数分布を有しているが、そのスパン D は、次式に従って計算される。

$$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

【0092】

さらなる実施態様においては、本発明は、光学活性なコーティングを備えた微小板形状の透明な基材を含む多層真珠光沢顔料を含むが、その光学活性なコーティングは、少なく

50

とも、

(a) $n = 1.8$ の屈折率および $30 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ の光学層厚みを有する非吸収性高屈折率層 A、

(b) $n < 1.8$ の屈折率および 150 nm の光学層厚みを有する非吸収性低屈折率層 B、

(c) $n = 1.8$ の屈折率および $30 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ の光学層厚みを有する非吸収性高屈折率層 C

ならびにさらに

(d) 任意の少なくとも 1 層の外側保護層 D

を含み、

そしてその多層真珠光沢顔料は、スパン D を $0.8 \sim 1.2$ の範囲とする指数 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数の累積度数分布を有しているが、そのスパン D は、次式に従って計算される。

$$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

【0093】

多層真珠光沢顔料を製造するための方法には、以下の工程が含まれる：

(i) コーティングされる微小板形状の透明な基材をサイズ分級して、コーティングされる微小板形状の透明な基材が、スパン D (スパン D は式 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ に従って定義される) を $0.7 \sim 1.4$ の範囲とする特性値 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数を有するようにする工程、

(ii) 微小板形状の透明な基材に対して、少なくとも層 A ~ C、さらには、場合によっては、少なくとも 1 層の層 D を適用する工程、

または

(iii) 微小板形状の透明な基材に対して、少なくとも層 A ~ C、さらには、場合によっては、少なくとも 1 層の層 D を適用する工程、

(iv) コーティングされた微小板形状の透明な基材をサイズ分級して、コーティングされた微小板形状の透明な基材が、スパン D (スパン D は式 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ に従って定義される) を $0.7 \sim 1.4$ の範囲とする特性値 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を有する体積平均サイズ分布関数を有するようにする工程。

【0094】

最初の基材が大きすぎるような場合には、場合によっては、サイズ分級より前に微粉碎工程を実施することも可能である。

【0095】

サイズ分級は、基材をコーティングする前または後に実施してよい。しかしながら、基材を最初に分級し、次いでコーティングするのが有利である。多層真珠光沢顔料が本発明に従ったサイズ分布になるまで、サイズ分級を実施し、場合によっては繰り返す。

【0096】

コーティングされる基材に対して、適切な微粉碎および/または分級操作を施すことによって、基材におけるスパン D を狭くすることができる。コーティングされる基材は、たとえばボールミル、ジェットもしくは攪拌ボールミル、エッジランナーミル、またはディソルバーを使用して微粉碎してよい。たとえば多重湿式篩別のような適切な分級操作によって、最終的な画分のスパン D を調節することができる。他の分級方法としては、サイクロンにおける遠心分離法や、分散体からの沈降法などが挙げられる。

【0097】

微粉碎および分級操作は、連続で実施してもよいし、場合によっては、相互に組み合わせてもよい。従って、微粉碎操作の後に分級操作をしてもよく、それに続けて、微細な画分に対してさらに微粉碎操作を行い、これを繰り返してもよい。

【0098】

金属酸化物層は、湿式化学的に適用するのが好ましいが、その場合には、真珠光沢顔料を製造するために開発された湿式化学的コーティング方法を採用すればよい。湿式コーテ

10

20

30

40

50

ィングの場合においては、基材粒子を水中に懸濁させ、加水分解に適し、かつその金属酸化物および/または金属酸化物水和物をコーティングされる基材の上に直接沈殿させて、いかなる場合であっても二次沈殿がないように選択したpHで、1種または複数の加水分解性金属塩または水ガラス溶液と混合する。そのpHは典型的には、塩基および/または酸を同時に計量添加することによって、一定に維持する。次いで顔料を分離し、洗浄し、50～150 で6～18時間かけて乾燥させ、場合によっては0.5～3時間かけて焼成するが、存在している特定のコーティングに合わせて、焼成温度を最適化することが可能である。一般的に言えば、焼成温度は550～1000 の間、好ましくは600～900 の間である。所望により、顔料は、個々のコーティングを適用した後に、分離し、乾燥させ、そして場合によっては焼成し、その後で、再懸濁させて、さらなる層を沈殿させてもよい。

10

【0099】

コーティングされる基材の上にSiO₂層を沈殿させることは、適切なpHで、カリウムもしくはナトリウム水ガラス溶液を添加することによって実施してもよい。別な方法として、アルコキシシラン、たとえばテトラエトキシシランから出発して、ゾル-ゲル法によってSiO₂層を適用してもよい。

【0100】

本発明の多層真珠光沢顔料は、さらに、透明で隠蔽力のある白色顔料、着色顔料、および黒色顔料、さらには他の効果顔料とのブレンド物の形で、有利に使用することができる。

20

【0101】

本発明の多層真珠光沢顔料は、顔料調製物および乾式製品を製造するために使用することができる。

【0102】

さらに、本発明の多層真珠光沢顔料は、たとえば、以下の用途に使用することができる：化粧品配合物、プラスチック、セラミック材料、ガラス、およびコーティング組成物、たとえば、塗料、たとえばオフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキシ印刷もしくは証券印刷、またはブロンズ印刷のための印刷インキ、液状インキ、トナー中、コーティング材料、たとえば自動車仕上げ材料もしくは粉体コーティング材料、紙およびプラスチックのレーザーマーキングのため、種子着色のため、食品または医薬品の着色のため、または、(農業用)フィルム、ターポリンもしくは織物の着色のため。

30

【0103】

化粧品配合物においては、非銀色の干渉色を有する本発明の多層真珠光沢顔料は、特定の用途に適した原料物質、助剤、および有効成分と組み合わせることができる。配合物中の多層真珠光沢顔料の濃度は、リンスオフ製品の場合の0.001重量%からリーブオン製品の場合の40.0重量%までの間としてよい。

【0104】

より詳しくは、本発明の多層真珠光沢顔料はたとえば以下のような化粧品において使用するのに適している：ボディパウダー、フェースパウダー、プレストパウダーおよびルースパウダー、フェースメイクアップ、パウダークリーム、クリームメイクアップ、エマルションメイクアップ、ワックスメイクアップ、ファウンデーション、ムースメイクアップ、紅、アイメイクアップたとえばアイシャドー、マスカラ、アイライナー、リキッドタイプアイライナー、アイブローペンシル、リップケアスティック、リップスティック、リップグロス、リップライナー、ヘアスタイリング組成物たとえばヘアスプレー、ヘアムース、ヘアジェル、ヘアワックス、ヘアマスカラ、恒久的もしくは半恒久的ヘアカラー、一時的ヘアカラー、スキンケア組成物たとえばローション、ジェル、およびエマルション、ならびにさらにはネイルワニス組成物。

40

【0105】

化粧品用途においては、特定の色彩効果を得るため、本発明の多層真珠光沢顔料だけではなく、さらなる着色料および/または慣用される効果顔料またはそれらの混合物を各種

50

の割合で使用することも可能である。使用される慣用の効果顔料は、たとえば以下のようなものであってよい：高屈折率の金属酸化物でコーティングした天然マイカをベースとする市販の真珠光沢顔料（たとえば、Eckart製のPrestige製品群）、BiOCl微小板、TiO₂微小板、高屈折率の金属酸化物を用いてコーティングした合成マイカをベースとするか、または高屈折率の金属酸化物を用いてコーティングしたガラス微小板をベースとする真珠光沢顔料（たとえば、Eckart製のMIRAGE製品群）、Al₂O₃、SiO₂もしくはTiO₂の微小板。さらに、メタリック効果顔料、たとえばEckart製のVisionaire製品群を添加することもまた可能である。着色料は、無機または有機の顔料から選択すればよい。

【0106】

10

以下において、いくつもの実施例を用いて、本発明をより詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例に限定される訳ではない。

【0107】

I. 顔料の調製

A. 基材の分級

本発明実施例1：狭いスパン D = 1.0を有するガラスフレークの分級

FD水中の200gのガラスフレーク(GF100M、Glassflake Ltd製)の懸濁液(FD = 完全脱イオン化、ほぼ3重量%含量)を、100μmの篩で分級し、その篩下を、63μmの篩でもう一度篩別した。63μmの篩で得られた篩上について、この篩別プロセスを2回繰り返した。これによって、次の粒子サイズ分布(Malvern Mastersizer 2000)を有するガラスフレーク画分が得られた：D₁₀ = 50μm、D₅₀ = 82μm、D₉₀ = 132μm、スパン D = 1.0。

20

【0108】

比較例1：広いスパン D = 2.0を有するガラスフレークの分級

FD水中の200gのガラスフレーク(GF100M、Glassflake Ltd製)の懸濁液(ほぼ3重量%含量)を、150μmの篩で分級し、その篩下を、34μmの篩でもう一度篩別した。34μmの篩で得られた篩上について、この篩別プロセスを2回繰り返した。これによって、次の粒子サイズ分布(Malvern Mastersizer 2000)を有するガラスフレーク画分が得られた：D₁₀ = 25μm、D₅₀ = 88μm、D₉₀ = 200μm、スパン D = 1.99。

30

【0109】

本発明実施例2：狭いスパン D = 1.2を有する合成マイカの分級

FD水中の200gの人工マイカSanbao10-40(Shantou F.T.Z. Sanbao Pearl Luster Mica Tech Co., Ltd. China)の懸濁液(約3重量%含量)を、34μmの篩で分級し、その篩下を、20μmの篩でもう一度篩別した。20μmの篩で得られた篩上について、この篩別プロセスを2回繰り返した。これによって、次の粒子サイズ分布(Malvern Mastersizer 2000)を有するマイカ画分が得られた：D₁₀ = 14μm、D₅₀ = 26μm、D₉₀ = 45μm、スパン D = 1.2。

40

【0110】

比較例2：広いスパン D = 3.7を有する合成マイカの分級

1000gの市販の分級されていない合成/人工マイカSanbao(Shantou F.T.Z. Sanbao Pearl Luster Mica Tech Co., Ltd. China製)を、1000mLのFD水と混合し、次いでAmerican Cyanamid Company製の実験室用エッジランナーミル中で、ほぼ1時間かけて層剥離させた。

【0111】

次いでそのケーキを、FD水で希釈して25重量%の固形分含量とし、Pendraulik TD200実験室用ディソルバーの中で1時間かけて処理した。この処理の過程では、冷却することによって、懸濁液の温度が80を超えないように注意するべきであ

50

る。

【0112】

次いでその懸濁液にFD水を加えて3重量%の固形分含量とし、Sweco Separator実験室用篩で篩別して $< 250 \mu\text{m}$ とした。

【0113】

そうして得られたマイカ画分を、次いで、ブフナーロート上で吸引により濾過分離し、得られたフィルターケーキを、さらなるコーティングのための出発材料として使用した。

【0114】

これによって、次の粒子サイズ分布(Malvern Mastersizer 2000)を有するマイカ画分が得られた： $D_{10} = 17.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 74.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 292.3 \mu\text{m}$ 、スパン $D = 3.7$ 。

10

【0115】

本発明実施例3：狭いスパン $D = 1.0$ を有するガラスフレークの分級

FD水中の200gのガラスフレーク(GF100M、Glassflake Ltd製)の懸濁液(ほぼ3重量%含量)を、 $63 \mu\text{m}$ の篩で分級し、その篩下を、 $34 \mu\text{m}$ の篩でもう一度篩別した。 $34 \mu\text{m}$ の篩で得られた篩上について、この篩別プロセスを2回繰り返した。これによって、次の粒子サイズ分布(Malvern Mastersizer 2000)を有するガラスフレーク画分が得られた： $D_{10} = 32 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 62 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 93 \mu\text{m}$ 、スパン $D = 1.0$ 。

【0116】

20

B. 単層顔料の調製(多層真珠光沢顔料のための出発材料)

比較例3：本発明実施例4のための出発材料の調製

200gの本発明実施例1からのガラスフレークを、乱流攪拌しながら、2000mLのFD水の中に懸濁させ、加熱して80とした。希HClを使用してその懸濁液のpHを1.9に調節し、次いで「 SnO_2 」の第一の層をそのガラスフレークの上に沈殿させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、3gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10mLの濃HCl+50mLのFD水の中)からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、75mLの TiCl_4 溶液(200g TiO_2 /L-FD水)をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。これに続けて、さらに15分間攪拌し、濾過し、FD水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず100で乾燥させ、次いで650で30分間かけて焼成した。これによって、銀色の干渉色を有する光輝効果顔料が得られた。

30

【0117】

比較例4：本発明実施例5のための出発材料の調製

200gの本発明実施例3からのガラスフレークを、乱流攪拌しながら、2000mLのFD水の中に懸濁させ、加熱して80とした。希HClを使用してその懸濁液のpHを1.9に調節し、次いで「 SnO_2 」の第一の層をそのガラスフレークの上に沈殿させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、3gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10mLの濃HCl+50mLのFD水の中)からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、77mLの TiCl_4 溶液(200g TiO_2 /L-FD水)をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。これに続けて、さらに15分間攪拌し、濾過し、FD水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず100で乾燥させ、次いで650で30分間かけて焼成した。これによって、銀色の干渉色を有する光輝効果顔料が得られた。

40

50

【 0 1 1 8 】

比較例 5 : 合成マイカ / TiO_2 (ルチル)

200 g の本発明実施例 2 からの合成マイカを、乱流攪拌しながら、2000 mL の FD 水の中に懸濁させ、加熱して 80 とした。希 HCl を使用してその懸濁液の pH を 1.9 に調節し、次いで「 SnO_2 」の第一の層をその合成マイカの上に沈殿させた。この層は、pH を一定に保つために 10 % 重量強度の NaOH 溶液を同時に計量添加しながら、5 g の $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10 mL の濃 HCl + 50 mL の FD 水の中) からなる溶液を 1 時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに 15 分間攪拌した。その後、希 HCl を使用して pH を 1.6 にまで下げ、次いで、900 mL の $TiCl_4$ 溶液 (200 g TiO_2 / L - FD 水) をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10 % 重量強度の NaOH 溶液を用いたカウンター調節によって、pH を 1.6 の一定に保った。これに続けて、さらに 15 分間攪拌し、濾過し、FD 水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず 100 で乾燥させ、次いで 750 で 30 分間かけて焼成した。これによって、青色の干渉色を有する光輝真珠光沢顔料が得られた。

10

【 0 1 1 9 】

比較例 6 : 比較例 7 のための出発材料の調製

200 g の比較例 1 からのガラスフレークを、乱流攪拌しながら、2000 mL の FD 水の中に懸濁させ、加熱して 80 とした。希 HCl を使用してその懸濁液の pH を 1.9 に調節し、次いで「 SnO_2 」の第一の層をそのガラスフレークの上に沈殿させた。この層は、pH を一定に保つために 10 % 重量強度の NaOH 溶液を同時に計量添加しながら、3 g の $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10 mL の濃 HCl + 50 mL の FD 水の中) からなる溶液を 1 時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに 15 分間攪拌した。その後、希 HCl を使用して pH を 1.6 にまで下げ、次いで、75 mL の $TiCl_4$ 溶液 (200 g TiO_2 / L - FD 水) をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10 % 重量強度の NaOH 溶液を用いたカウンター調節によって、pH を 1.6 の一定に保った。これに続けて、さらに 15 分間攪拌し、濾過し、FD 水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず 100 で乾燥させ、次いで 650 で 30 分間かけて焼成した。これによって、銀色の干渉色を有する光輝効果顔料が得られた。

20

30

【 0 1 2 0 】

C . 多層真珠光沢顔料の調製

本発明実施例 4 : ガラスフレーク / TiO_2 (ルチル) / SiO_2 / TiO_2 (ルチル)

200 g の比較例 3 からの TiO_2 コーティングしたガラスフレークを、乱流攪拌しながら、1300 mL の FD 水の中に懸濁させ、加熱して 80 とした。5 % 重量強度の NaOH 溶液を使用して pH を 7.5 にまで上げ、次いで 15 分間攪拌した。次いで、その懸濁液の中に水ガラス溶液 (255 g の水ガラス溶液、27 重量 % SiO_2 、255 g の FD 水と混合) を徐々に導入し、pH は 7.5 の一定に保った。この後、さらに 20 分間攪拌し、pH を 1.9 にまで下げた。次いで、 SiO_2 の表面の上に「 SnO_2 」の層を堆積させた。この層は、pH を一定に保つために 10 % 重量強度の NaOH 溶液を同時に計量添加しながら、3 g の $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10 mL の濃 HCl + 50 mL の FD 水の中) からなる溶液を 1 時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに 15 分間攪拌した。その後、希 HCl を使用して pH を 1.6 にまで下げ、次いで、95 mL の $TiCl_4$ 溶液 (200 g TiO_2 / L - FD 水) をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10 % 重量強度の NaOH 溶液を用いたカウンター調節によって、pH を 1.6 の一定に保った。これに続けて、さらに 15 分間攪拌し、濾過し、FD 水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず 100 で乾燥させ、次いで 650 で 30 分間かけて焼成した。これによって、反射角では赤色の干渉色を有する極めて高光輝な多層真珠光沢顔料が得られたが、このものは、フラットな観察角では緑色がかった金色の色調に変化する。

40

50

【0121】

比較例7：ガラスフレーク / TiO_2 (ルチル) / SiO_2 / TiO_2 (ルチル)

200gの比較例6からの TiO_2 コーティングしたガラスフレークを、乱流攪拌しながら、1300mLのFD水の中に懸濁させ、加熱して80とした。5%重量強度のNaOH溶液を使用してpHを7.5にまで上げ、次いで15分間攪拌した。次いで、その懸濁液の中に水ガラス溶液(255gの水ガラス溶液、27重量% SiO_2 、255gのFD水と混合)を徐々に導入し、pHは7.5の一定に保った。この後、さらに20分間攪拌し、pHを1.9にまで下げた。次いで、 SiO_2 の表面の上に「 SnO_2 」の層を堆積させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、3gの $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10mLの濃HCl+50mLのFD水の中)からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、95mLの $TiCl_4$ 溶液(200g TiO_2 /L-FD水)をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。これに続けて、さらに15分間攪拌し、濾過し、FD水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず100で乾燥させ、次いで650で30分間かけて焼成した。これによって、赤色がかった青色の干渉色を有する多層真珠光沢顔料が得られた。

10

【0122】

比較例8：合成マイカ / TiO_2 (ルチル) / SiO_2 / TiO_2 (ルチル)

200gの、3.7のスペンを有する比較例2からの合成マイカを、乱流攪拌しながら、2000mLのFD水の中に懸濁させ、加熱して80とした。希HClを使用してその懸濁液のpHを1.9に調節し、次いで「 SnO_2 」の第一の層をその合成マイカの上に沈殿させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、6gの $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10mLの濃HCl+50mLのFD水の中)からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、320mLの $TiCl_4$ 溶液(200g TiO_2 /L-FD水)をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。その後、5%重量強度のNaOH溶液を使用してpHを7.5にまで上げ、15分間攪拌を実施した。次いで、その懸濁液の中に水ガラス溶液(200gの水ガラス溶液、24重量% SiO_2 、207gのFD水と混合)を徐々に導入し、pHは7.5の一定に保った。この後、さらに20分間攪拌し、pHをふたたび1.9にまで下げた。次いで、 SiO_2 の表面の上に「 SnO_2 」の第二の層を堆積させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、6gの $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10mLの濃HCl+50mLのFD水の中)からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、300mLの $TiCl_4$ 溶液(200g TiO_2 /L-FD水)をその懸濁液の中に計量添加した。この添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。これに続けて、さらに15分間攪拌し、濾過し、FD水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず100で乾燥させ、次いで750で30分間かけて焼成した。これによって、青色の干渉色と3.7のスペンを有する弱光輝な多層真珠光沢顔料が得られた。

20

30

40

【0123】

本発明実施例5：ガラスフレーク / TiO_2 (ルチル) / SiO_2 / TiO_2 (ルチル)

200gの比較例4からの TiO_2 コーティングしたガラスフレークを、乱流攪拌しながら、1300mLのFD水の中に懸濁させ、加熱して80とした。5%重量強度のNaOH溶液を使用してpHを7.5にまで上げ、次いで15分間攪拌した。次いで、その

50

懸濁液の中に水ガラス溶液（40 gの水ガラス溶液、27重量% SiO_2 、40 gのFD水と混合）を徐々に導入し、pHは7.5の一定に保った。この後、さらに20分間攪拌し、pHを1.9にまで下げた。次いで、 SiO_2 の表面の上に「 SnO_2 」の層を堆積させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、3 gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （10 mLの濃HCl + 50 mLのFD水の中）からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、200 mLの TiCl_4 溶液（200 g TiO_2 / L - FD水）をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。これに続けて、さらに15分間攪拌し、濾過し、FD水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず100 で乾燥させ、次いで650 で30分間かけて焼成した。これによって、金色の干渉色を有する極めて高光輝な多層真珠光沢顔料が得られた。

10

【0124】

本発明実施例6：合成マイカ/ TiO_2 （ルチル）/ SiO_2 / TiO_2 （ルチル）

200 gの、1.2のспанを有する本発明実施例2からの合成マイカを、乱流攪拌しながら、2000 mLのFD水の中に懸濁させ、加熱して80 とした。希HClを使用してその懸濁液のpHを1.9に調節し、次いで「 SnO_2 」の第一の層をその合成マイカの上に沈殿させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、6 gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （10 mLの濃HCl + 50 mLのFD水の中）からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、100 mLの TiCl_4 溶液（200 g TiO_2 / L - FD水）をその懸濁液の中に計量添加した。その添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。その後、5%重量強度のNaOH溶液を使用してpHを7.5にまで上げ、15分間攪拌を実施した。次いで、その懸濁液の中に水ガラス溶液（200 gの水ガラス溶液、24重量% SiO_2 、207 gのFD水と混合）を徐々に導入し、pHは7.5の一定に保った。この後、さらに20分間攪拌し、pHをふたたび1.9にまで下げた。次いで、 SiO_2 の表面の上に「 SnO_2 」の第二の層を堆積させた。この層は、pHを一定に保つために10%重量強度のNaOH溶液を同時に計量添加しながら、6 gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （10 mLの濃HCl + 50 mLのFD水の中）からなる溶液を1時間以上かけて添加することによって形成した。完全に沈殿させるために、その懸濁液をさらに15分間攪拌した。その後、希HClを使用してpHを1.6にまで下げ、次いで、100 mLの TiCl_4 溶液（200 g TiO_2 / L - FD水）をその懸濁液の中に計量添加した。この添加に際しては、10%重量強度のNaOH溶液を用いたカウンター調節によって、pHを1.6の一定に保った。これに続けて、さらに15分間攪拌し、濾過し、FD水を用いてフィルターケーキを洗浄した。そのフィルターケーキを、まず100 で乾燥させ、次いで750 で30分間かけて焼成した。これによって、極めて青い干渉色を有する極めて鮮やかな多層真珠光沢顔料が得られた。

20

30

40

【0125】

II. 物性解析

IIa. 角度依存性の色彩の測定

彩度値を測定するために、慣用されるニトロセルローズワニス（Dr. Renger Ercó Bronzemischlack 2615e; Morton製）の中に、顔料添加量が（湿ワニスの全重量を基準にして）6重量%のレベルとなるように、多層真珠光沢顔料を攪拌しながら組み入れた。多層真珠光沢顔料をまず導入し、次いでブラシを用いてワニスの中に分散させた。

【0126】

できあがったワニスを、ドローダウン装置（RK Print Coat Instr

50

．Ltd．Citenco K101)を用い、多層真珠光沢顔料の D_{50} 値に応じて、表1に従った湿膜厚みで、Byk-Gardnerブラック/ホワイトドローダウンチャート(Byko-Chart2853)の上に適用し、次いで、室温で乾燥させた。

【0127】

メーカーの取扱説明書に従って、多角度測色計Byk Mac(Byk Gardner製)を、入射角を45度の一定で使用し、 L^* および C^* の値を、反射角に対する各種の観察角で求めた。反射角に比較的近い、15度および-15度の観察角が特に適切であった。本発明の多層真珠光沢顔料の適切な彩度値は、 C^*_{15} 値としたが、これは、反射角から15度ずらした角度で測定したものであった。

【0128】

反射性の強いサンプル(理想的な鏡面の場合)は、実質的に全ての入射光をいわゆる反射角で反射した。この場合、干渉色の色が最も強く表れた。測定の過程で反射角から離れるほど、測定可能な光量、したがって干渉効果が低下した。

【0129】

IIb．光沢の測定

光沢は指向性反射の尺度であり、Micro-Tri-Gloss機器を使用して特性解析することができる。したがって、散乱性の強いサンプルほど、低い光沢を示す。

【0130】

IIaからのニトロワニス適用物を、Byk Gardner製のMicro-Tri-Gloss光沢メーターを使用し、黒色のバックグラウンドの上で、高い光沢のサンプルでは20度、中程度の光沢のサンプルでは60度の測定角で測定にかけた。60度における光沢値が70グロスユニットを超えた場合には、そのサンプルは20度で測定する(Byk-Gardnerカタログ2007/2008、p.14)。

【0131】

IIc．粒子サイズの測定：

サイズ分布曲線は、Malvern製の機器(機器名：Malvern Mastersizer 2000)を使用し、メーカーの取扱説明書に従って求めた。この目的のために、約0.1gの対象としている顔料を、分散助剤を添加せず連続的に攪拌して水性懸濁液の形態とし、パスツールピペットを用いて測定機器のサンプル調製セルの中に入れ、繰り返し測定した。個々の測定結果から、平均値を求めた。この場合、散乱光信号は、Mieの理論に従って評価したが、それには、粒子の屈折および吸収の挙動も含まれている(図2)。

【0132】

本発明の文脈においては、平均サイズ D_{50} は、レーザー回折法によって得られた体積平均サイズ分布関数の累積篩下曲線の D_{50} 値を指している。 D_{50} 値は、その顔料の50%が、表記された値、たとえば $20\mu\text{m}$ と同じかまたはそれより小さい直径を有しているということを示している。

【0133】

したがって、 D_{90} 値は、その顔料の90%が、当該の数値と同じかまたはそれより小さい直径を有しているということを示している。

【0134】

さらに、 D_{10} 値は、その顔料の10%が、当該の数値と同じかまたはそれより小さい直径を有しているということを示している。

【0135】

$D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ で定義されるスパン D は、分布の幅を与えている。

【0136】

III．結果

【0137】

10

20

30

40

【表 3】

表 3：効果顔料の特性解析

効果顔料	構成	光沢、20度	C* ₁₅	スパン
比較例 3	ガラスフレーク/TiO ₂	78.0	6.0	1.1
比較例 4	ガラスフレーク/TiO ₂	44.0	5.7	1.1
比較例 6	ガラスフレーク/TiO ₂	67.8	6.4	2.0
本発明 実施例 4	ガラスフレーク /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	95.4	24.4	1.1
比較例 7	ガラスフレーク /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	70.5	14.6	2.0
本発明 実施例 5	ガラスフレーク /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	53.7	21.3	1.1

10

【0138】

表 3 におけるデータから、ガラスフレーク / TiO₂ / SiO₂ / TiO₂ の層構成と低いスパンを有する本発明実施例 4 が、その出発材料と比較して、17.4 ユニットの強い光沢上昇を示したということを見取れる。広いスパンを有する比較例 7 の場合では、光沢値の向上が、わずかに 2.7 ユニットしか認められなかった。本発明実施例 4 の 24.4 ユニットの彩度もまた、14.6 ユニットである比較例 7 に比較して、顕著に高くなっている。

20

【0139】

本発明実施例 5 においては、出発材料である比較例 4 に比較して、光沢値が 9.7 ユニット高くなることが認められる。

【0140】

【表 4】

表 4：効果顔料の特性解析

効果顔料	構成	光沢、60度	C* ₁₅	スパン
本発明 実施例 6	合成マイカ /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	67.9	29.1	1.2
比較例 5	合成マイカ/TiO ₂	29.5	25.6	1.2
比較例 8	合成マイカ /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	19.1	16.5	3.7

30

【0141】

表 4 からは、比較例 5 および 8 に比較して、本発明実施例 6 では、極端な光輝上昇効果が観察される。狭いスパンと多層化技術を組み合わせると、個々の技術に比較して、顕著な利点がある。

40

【0142】

図 3 においては、スパンが狭いことによって、多層真珠光沢効果顔料の光輝が顕著に向上するだけでなく、彩度値もまた明らかに向上することが顕著に認められる。図 3 においては、合成マイカ / TiO₂ (ほぼ 50 nm) / SiO₂ (ほぼ 40 nm) の構成で、基材の上における二酸化チタン層の厚みを増やし、1.2 のスパンを有している場合のカラープロファイルを、同一の構成ではあるがスパンが 3.7 の基材の場合のカラープロファイルと比較して観察している。

【0143】

50

I V . 実用例

以下の化粧品用途の実施例では、上述の実施例の一つによって製造した本発明の多層真珠光沢顔料を使用した。

【 0 1 4 4 】

実施例 7 : 透明リップスティック

【 0 1 4 5 】

【 表 5 】

INCI 名称	製品名	重量%	メーカー
相 A		100.00	
エチレンジアミン/水素化ダイマ ージリノレートコポリマー ビ ス-ジ-C14~18 アルキルアミド	Sylvaclear A2614V	28.00	www.arizonachemical.com
ビス-ステアリルエチレンジアミ ン/ネオペンチルグリコール/水素 化ダイマージリノレート	Sylvaclear C75V	28.00	www.arizonachemical.com
流動パラフィン	流動パラフィン	13.80	www.heess.de
Macadamia integrifolia 種油	Floramac Hawaiian macadamia oil refined	10.00	www.floratech.com
ミリスチン酸イソプロピル	ミリスチン酸イソプロピル	6.00	www.vwr.com
安息香酸 C12~15 アルキル	Sympatens-LBZ	6.00	www.kolb.ch
カプリル酸/カプリン酸トリグリ セリド	Miglyol 812	7.00	www.sasolwax.com
プロピルパラベン	4-ヒドロキシ安息香酸プロピ ル	0.20	www.sigmaaldrich.com
相 B			
多層真珠光沢顔料	多層真珠光沢顔料	1.00	

【 0 1 4 6 】

多層真珠光沢顔料は、0.01%~5.0重量%の範囲で使用することができる。パラ
ンスをとるために流動パラフィンを使用することができる。

【 0 1 4 7 】

相 A を加熱して 85 とし、次いで相 B を相 A に添加し、それらの相を混合した。次い
で、その混合物を、75 の温度で、リップスティックの型に入れた。

【 0 1 4 8 】

実施例 8 : ボディローション (シリコーン中水)

【 0 1 4 9 】

10

20

30

40

【表 6】

INCI 名称	製品名	重量%	メーカー
相 A		100.00	
シクロペンタシロキサン (および) ジメチコノール	Dow Corning 1501	11.20	www.dowcorning.com
シクロペンタシロキサン	Dow Corning 245	5.75	www.dowcorning.com
シクロペンタシロキサン (および) PEG/PPG/-18/18 ジメチコノール	Dow Corning 5225C	13.80	www.dowcorning.com
C30~45 アルキルメチコノール	Dow Corning Cosmetic Wax AMS-C30	3.45	www.dowcorning.com
多層真珠光沢顔料	多層真珠光沢顔料	1.50	
相 B			
ポリソルベート 20	Tween 20	0.60	www.uniqema.com
フェノキシエタノール (および) メチルパラベン (および) エチルパラベン (および) ブチルパラベン	Uniphen P-23	0.35	www.induchem.com
塩化ナトリウム	塩化ナトリウム	0.75	www.vwr.com
Aqua	水	63.10	

10

20

【 0 1 5 0 】

多層真珠光沢顔料は、0.5% ~ 2.5 重量%の範囲で使用することができる。バランスをとるために水を使用することができる。

【 0 1 5 1 】

相 A を混合し、加熱して 75 ℃ とし、相 B を混合してから加熱して 70 ℃ とし、次いで相 A に相 B を均質化させながら徐々に添加した。攪拌しながら、そのエマルジョンを冷却し、適切な容器に小分けした。

30

【 0 1 5 2 】

実施例 9 : シャワージェル

【 0 1 5 3 】

【表 7】

INCI 名称	製品名	重量%	メーカー
相 A		100.00	
多層真珠光沢顔料	多層真珠光沢顔料	0.01	
Aqua	水	68.21	
Blue 1 (0.5 重量%水溶液)	Blue 1	0.10	www.sunchemicals.com
アクリレート/C10~30 アルキル アクリレートクロスポリマー	Carbopol ETD2020	1.00	www.noveon.com
プロピレングリコール	1, 2-プロパンジオール	1.00	www.vwr.com
相 B			
TEA-硫酸ラウリル	Texapon T42	22.00	www.cognis.com
ココミド DEA	Rewomid DC212S	3.00	www.degussa.com
ココミドプロピルベタイン	Tego Betain F50	4.00	www.cognis.com
EDTA2 ナトリウム	Edeta BD	0.05	www.basf.com
相 C			
トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	0.30	www.vwr.com
フェノキシエタノール、エチルヘ キシルグリセリン	Euxyl PE9010	0.60	www.schuelke.com

10

20

【0154】

多層真珠光沢顔料は、0.01%～1.0重量%の範囲で使用してよい。バランスをとるために水を使用することができる。

【0155】

Carbopol を相 A の中に分散させ、15 分間攪拌し、次いで加熱して 65 とした。その後、相 B の原料物質を個別にゆっくりと攪拌しながら相 A に添加した。次いでその混合物を冷却して 40 とし、相 C を添加した。

30

【0156】

実施例 10：ヘアジェル

【0157】

【表 8】

INCI 名称	製品名	重量%	メーカー
相 A		100.00	
多層真珠光沢顔料	多層真珠光沢顔料	0.10	
アクリロイルジメチルタウリン 酸アンモニウム/VP コポリマー	Aristoflex AVC	1.40	www.clariant.com
クエン酸	クエン酸	0.10	www.vwr.com
Aqua	水	55.10	
相 B			
PVP	Luviskol K30 パウダー	1.50	www.basf.com
プロピレングリコール、ジアゾリ ジニル、尿素、メチルパラベン、 プロピルパラベン	Germaben II	0.20	www.ispcorp.com
トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	1.20	www.vwr.com
水	Aqua	40.40	

10

【0158】

多層真珠光沢顔料は、0.01%～0.5重量%の範囲で使用することができる。バランスをとるために水を使用することができる。

【0159】

顔料を相 A の水と共に攪拌し、Aristoflex AVP およびクエン酸を攪拌しながら添加し、その組成物を 800 rpm の速度で 15 分間混合した。相 B の構成成分を溶解させて均質な溶液とし、次いで相 B を相 A に添加し、その組成物を混合した。

【0160】

実施例 11：ボディパウダー

【0161】

20

【表 9】

INCI 名称	製品名	重量%	メーカー
相 A		100.00	
マイカ	Silk Mica	42.20	www.vwr.com
タルク	Talc Powder	18.00	www.riedeldehaen.com
窒化ホウ素	Softouch CCS102	5.00	www.advceramics.com
ナイロン-12	Orgasol 2002D/Nat	8.00	www.atofinchemicals.com
ステアリン酸マグネシウム	ステアリン酸マグネシウム	6.00	www.sigmaaldrich.com
メチルパラベン、プロピルパラベン	Rokonsal SSH-1	0.30	www.biochema.com
マイカ (および) 酸化鉄	Prestige Soft Bronze	9.00	www.eckart.net
多層真珠光沢顔料	多層真珠光沢顔料	0.50	
マイカ (および) 二酸化チタン	Prestige Magic Orange	9.00	www.eckart.net
相 B			
ステアリン酸トリデシル (および) トリメリト酸トリデシル (および) ヘキサカプリル酸/ヘキサカプリン酸ジペンタエリスリチル	Lipovol MOS-130	2.00	www.lipochemicals.com

10

20

【 0 1 6 2 】

多層真珠光沢顔料は、0.2%～5.0重量%の範囲で使用することができる。バランスをとるためにマイカを使用することができる。

【 0 1 6 3 】

相 A の構成成分を互いに混合し、次いで相 B を相 A に添加した。混合後に、容器に小分けする。

30

【 0 1 6 4 】

実施例 12 : リップグロス

【 0 1 6 5 】

【表 10】

INCI 名称	製品名	重量%	メーカー
相 A		100.00	
水素化ポリイソブテン (および) エチレン/プロピレン/スチレンコ ポリマー (および) ブチレン/エ チレン/スチレンコポリマー	Versagel ME750	78.90	www.penreco.com
Simmondsia Chinensis (ホホバ) 種油	Jojoba oil-natural/golden	2.00	www.biochemica.com
カプリリルトリメチコーン	Silcare Silicone 31M50	7.00	www.clariant.com
ステアリルジメチコーン	Silcare Silicone 41M65	3.20	www.clariant.com
水素化ポリデセン	Nexbase 2002	4.00	www.jandekker.com
ミリスチン酸イソプロピル	ミリスチン酸イソプロピル	4.50	www.vwr.com
相 B			
多層真珠光沢顔料	多層真珠光沢顔料	0.20	
プロピルパラベン	4-ヒドロキシ安息香酸プロピ ル	0.20	www.sigmaaldrich.com

10

20

【0166】

多層真珠光沢顔料は、0.01%～0.50重量%の範囲で使用することができる。バランスをとるためにVersagel ME750を使用することができる。

【0167】

相Aを加熱して85とし、次いで相Bの構成成分を別個に相Aに添加し、その混合物を攪拌してその粘稠度を均一にしたら、その時点でそれをリップグロス容器に小分けした。

【図面の簡単な説明】

30

【0168】

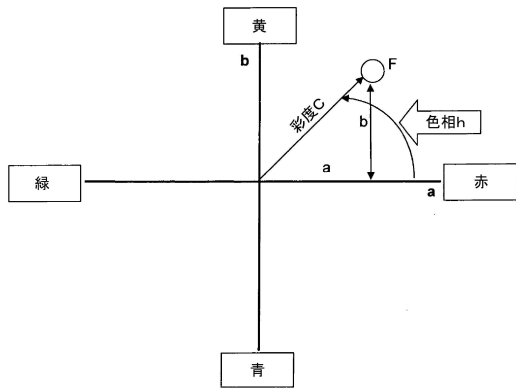
【図1】CIE Labカラーシステム

【図2】レーザー回折における粒子の性質の影響

【図3】外側TiO₂コーティングのカラープロファイル

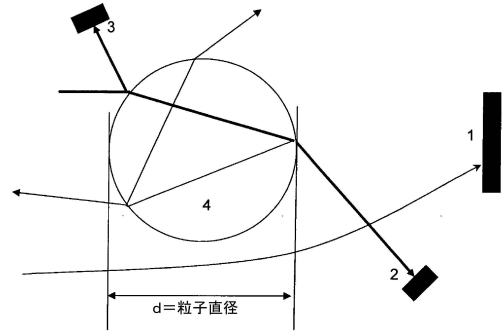
【 図 1 】

図1:



【 図 2 】

図2:レーザー回折における粒子の性質の影響

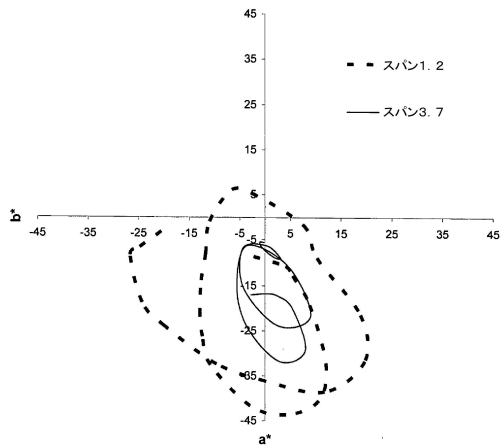


- 粒子の性質:
 d:直径
 1:回折
 2:屈折
 3:反射
 4:吸収

【 図 3 】

図3:外側TiO₂コーティングのカラープロファイル

外側TiO₂コーティングの際のカラープロファイル
 多層構成:TiO₂/SiO₂/TiO₂



フロントページの続き

- (72)発明者 ディーク シューマツハ
ドイツ, ペグニッツ 9 1 2 5 7, フリードリヒ - エンゲルハート - シュトラーセ 1 1
- (72)発明者 ミヒャエル グリュナー
ドイツ, アウエルバッハ 9 1 2 7 5, ヴェルック 1 0
- (72)発明者 ギュンター カウツ
ドイツ, ノイハウス 9 1 2 8 4, アム シュオエンビューヒル 2 4

合議体

審判長 豊永 茂弘
審判官 國島 明弘
審判官 原 賢一

- (56)参考文献 特表2005 - 502738 (JP, A)
特表2010 - 538096 (JP, A)
特開2008 - 174698 (JP, A)
特表2008 - 534753 (JP, A)
特表2008 - 510866 (JP, A)
特表2011 - 515508 (JP, A)
特表2005 - 502738 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C1/00 - 3/12