

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4511926号
(P4511926)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | | | |
|-------------|---------------|------------------|---------|--------|---|
| C01B | 33/113 | (2006.01) | C O 1 B | 33/113 | Z |
| A61K | 8/25 | (2006.01) | C O 1 B | 33/113 | A |
| A61Q | 1/02 | (2006.01) | A 6 1 K | 8/25 | |
| A61Q | 3/02 | (2006.01) | A 6 1 Q | 1/02 | |
| A61Q | 5/02 | (2006.01) | A 6 1 Q | 3/02 | |

請求項の数 12 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-513386 (P2004-513386)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月16日 (2003.6.16)
 (65) 公表番号 特表2005-529835 (P2005-529835A)
 (43) 公表日 平成17年10月6日 (2005.10.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/050229
 (87) 國際公開番号 WO2003/106569
 (87) 國際公開日 平成15年12月24日 (2003.12.24)
 審査請求日 平成18年6月16日 (2006.6.16)
 (31) 優先権主張番号 102 27 229.8
 (32) 優先日 平成14年6月18日 (2002.6.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 03405017.9
 (32) 優先日 平成15年1月17日 (2003.1.17)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

SiO_y (0.70 y 1.8) の面平行な構造を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造又は SiO_x (0.03 x 0.95) の面平行な構造を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造。

【請求項 2】

SiO_y (0.70 y 1.8) 層を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層を含む面平行な顔料又は SiO_x (0.03 x 0.95) の面平行な構造を加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層を含む面平行な顔料。 10

【請求項 3】

SiO_y (0.70 y 1.8) 層を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層が前記顔料のコアを形成する、請求項 2 記載の顔料。

【請求項 4】

1.65 を超える屈折率を有する絶縁材料のさらなる層を含む、請求項 3 記載の顔料。

【請求項 5】

前記絶縁材料が、炭化ケイ素 (SiC)、硫化亜鉛 (ZnS)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ジルコニア (ZrO_2)、二酸化チタン (TiO_2)、炭素、酸化インジウム (In) 20

O_3)、酸化インジウムスズ(ITO)、五酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化クロム(Cr₂O₃)、酸化セリウム(CeO₂)、酸化イットリウム(Y₂O₃)、酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)、酸化鉄(Fe₃O₄, Fe₂O₃)、窒化ハフニウム(HfN)、炭化ハフニウム(HfC)、酸化ハフニウム(HfO₂)、酸化ランタン(La₂O₃)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ネオジム(Nd₂O₃)、酸化プラセオジム(Pr₆O₁₁)、酸化サマリウム(Sm₂O₃)、三酸化アンチモン(Sb₂O₃)、一酸化ケイ素(SiO)、三酸化セレン(Se₂O₃)、酸化スズ(SnO₂)、三酸化タンゲステン(WO₃)又はこれらの組み合わせ、又はこれらの酸化物の混合物あるいはチタン酸鉄、酸化鉄水和物、亜酸化チタン又はこれらの化合物の混合物もしくは混合相から選択される、請求項4記載の顔料。

10

【請求項6】

(a) SiO_y (0.70 < y < 1.8)層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、

(b) 反射層、及び

(c) SiO_y (0.70 < y < 1.8)層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層

をこの順序で含む、請求項2記載の顔料。

【請求項7】

前記顔料が、

(a2) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、

(b2) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c2) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層

をこの順序で含む、又は

前記顔料が、

(a3) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、

(b3) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c3) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層

をこの順序で含む、請求項2記載の顔料。

【請求項8】

前記顔料が、

(a4) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、

(b4) $\text{SiO}_{1.00-1.8}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c4) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層

をこの順序で含む、又は

前記顔料が、

(a5) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、

(b5) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c5) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層

20

30

40

50

をこの順序で含む、又は

前記顔料が、

(a6) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(b6) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、及び

(c6) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層

をこの順序で含む、又は

前記顔料が、

(a7) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(b7) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、及び

(c7) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層

をこの順序で含む、請求項2記載の顔料。

【請求項9】

高分子量有機材料と、前記高分子量有機材料に基づいて0.01～80重量%の、請求項2～8のいずれか1項記載の顔料とを含む組成物。

【請求項10】

そのものの全重量に基づいて、請求項1記載のケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造又は請求項2～8のいずれか1項記載の顔料0.0001～90重量%と、化粧品に適したキャリヤ材料10～99.9999重量%とを含む化粧品調製物又は配合物。

【請求項11】

インクジェット印刷における、織物を染色するため、表面コーティング、印刷インク、プラスチック、化粧品、セラミックス及びガラスのためのうわぐすりを着色するための、請求項2～8のいずれか1項記載の顔料の使用。

【請求項12】

ケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造を製造する方法であって、

a) 可動支持体に剥離剤を蒸着させて剥離剤層を製造する工程、

b) 前記剥離剤層に SiO_y 層を蒸着させる工程、

c) 前記剥離剤層を溶媒に溶解させる工程、

d) 前記 SiO_y (0.70≤y≤1.8)を前記溶媒から分離する工程、及び

e) 前記 SiO_y を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱する工程

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 SiO_y (0.70≤y≤1.8)の面平行な構造を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造(ケイ素／酸化ケイ素フレーク)又は SiO_x (0.03≤x≤0.95)の面平行な構造を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造、その製造方法及び干渉顔料の製造のためのその使用に関する。

【0002】

第一の態様で、本発明は、ケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造に関する。

【0003】

ケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造の粒子は一般に、長さ1μm～5mm、幅1μm～2mm、厚さ20nm～2μmであり、長さ対厚さの比が少なくとも2:1であり、ケイ素／酸化ケイ素粒子は二つの実質的に平行な面(その間の距離がコアの最短軸である)を有する。

10

20

30

40

50

【0004】

本発明のフレークは均一な形状ではない。それでも、簡潔に説明するため、フレークは「直径」を有するものとして参照する。ケイ素／酸化ケイ素フレークは、高い面平行性及び平均厚さの±10%、特に±5%の範囲の既定厚さを有する。ケイ素／酸化ケイ素フレークは、厚さ20～2000nm、特に100～350nmである。ここでは、フレークの直径が約1～60μmの好ましい範囲、約5～40μmのより好ましい範囲にあることが好ましい。したがって、本発明のフレークのアスペクト比は、約2.5～625の好ましい範囲、約50～250のより好ましい範囲にある。

【0005】

「 $\text{SiO}_y(0.70 \leq y \leq 1.80)$ 」とは、酸化ケイ素層の平均値でケイ素に対する酸素のモル比が0.70～1.80であることをいう。酸化ケイ素層の組成は、E S C A（化学分析用電子分光法）によって決定することができる。

10

【0006】

「 $\text{SiO}_x(0.03 \leq x \leq 0.95)$ 」とは、酸化ケイ素層の平均値でケイ素に対する酸素のモル比が0.03～0.95であることをいう。酸化ケイ素層の組成は、E S C A（化学分析用電子分光法）によって決定することができる。

【0007】

「ケイ素／酸化ケイ素層又はフレーク」は、 SiO_y 又は SiO_x の面平行な構造を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱し、場合によって酸化的熱処理することによって得られる面平行な構造を含む。

20

【0008】

本発明にしたがって、「アルミニウム」は、アルミニウム及びアルミニウム合金を含む。アルミニウム合金は、たとえば、G. WassermannのUllmann's Enzyklopädie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, S. 281 to 292に記載されている。特に適切なものは、WO00/12634の10～12頁に記載されている、アルミニウムの他にケイ素、マグネシウム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、バナジウム、鉛、アンチモン、スズ、カドミウム、ビスマス、チタン、クロム及び／又は鉄を20重量%未満、好ましくは10重量%未満の量で含む腐食安定性アルミニウム合金である。

【0009】

本発明を、「 SiO_y フレーク」に基づいてさらに詳細に説明するが、それに限定されない。

30

【0010】

ケイ素／酸化ケイ素フレークは、

- a) (可動)支持体に剥離剤を蒸着させて剥離剤層を製造する工程、
- b) 剥離剤層に $\text{SiO}_y(0.70 \leq y \leq 1.80)$ 、好ましくは $0.70 \leq y \leq 0.99$ 又は $1.0 \leq y \leq 1.80$ 層を蒸着させる工程、
- c) 剥離剤層を溶媒に溶解させる工程、
- d) SiO_y を溶媒から分離する工程、及び
- e) SiO_y を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱する工程

を含む方法によって調製される。

40

【0011】

工程b)で、 SiO_y 層は、Siと SiO_2 、 SiO_y 又はそれらの混合物との混合物(Siと SiO_2 との重量比は、好ましくは0.15:1～0.75:1の範囲である)を含む、特にSiと SiO_2 との化学量論的混合物を含む仕込み原料を入れた蒸発器又はケイ素を20重量%までの量で含有する一酸化ケイ素を含む仕込み原料を入れた蒸発器から蒸着させる。工程c)は、好都合には、工程a)及びb)での圧力よりも高く、かつ大気圧よりも低い圧力で実施される。この方法によって得られる SiO_y フレークは、好ましくは20～2000nm、特に20～500nmの範囲の厚さを有し、面平行な構造の表面積に対する厚さの比は好ましくは $0.01 \mu\text{m}^{-1}$ 未満である。これによって製造される面平行な構造は、高い厚さ均一性によって識別される。

50

【0012】

工程b)の $\text{SiO}_{1.00-1.8}$ 層は、好ましくは、蒸発器中1300を超える温度での Si と SiO_2 との混合物の反応によって発生した一酸化ケイ素蒸気から形成される。

【0013】

工程b)の $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層は、好ましくは、ケイ素を20重量%までの量で含有する一酸化ケイ素を1300を超える温度で蒸発させることによって形成される。

【0014】

数 10^{-2}Pa の工業用真空中で Si (Si/SiO_2 又は SiO/Si ではなく)を蒸発させるならば、0.95未満の酸素含量を有する酸化ケイ素、すなわち SiO_x (0.03×0.95、特に0.05×0.50、とりわけ0.10×0.30)を得ることができる。 10

【0015】

工程a)及びb)の蒸着は、好ましくは0.5Pa未満の真空中で実施される。工程c)の剥離剤層の溶解は、好ましくは $1 \sim 5 \times 10^4\text{Pa}$ 、特に $600 \sim 10^4\text{Pa}$ 、とりわけ $10^3 \sim 5 \times 10^3\text{Pa}$ の範囲の圧力で実施される。

【0016】

工程a)で支持体に蒸着される剥離剤は、ラッカー(表面コーティング)、ポリマー、たとえばU.S.-B-6, 398, 999に記載されているような(熱可塑性)ポリマー、特にアクリルもしくはスチレンポリマー又はそれらの混合物、有機溶媒又は水に可溶性であり、真空中で蒸発させることができる有機物質、たとえばアントラセン、アントラキノン、アセトアミドフェノール、アセチルサリチル酸、ショウノウ酸無水物、ベンズイミダゾール、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ビフェニル-2, 2-ジカルボン酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ジヒドロキシアントラキノン、ヒダントイン、3-ヒドロキシ安息香酸、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸一水和物、4-ヒドロキシクマリン、7-ヒドロキシクマリン、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、イソフタル酸、4, 4-メチレン-ビス-3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、ナフタレン-1, 8-ジカルボン酸無水物、フタルイミド及びそのカリウム塩、フェノールフタレイン、フェノチアジン、サッカリン及びその塩、テトラフェニルメタン、トリフェニレン、トリフェニルメタノール又はこれらの物質の少なくとも2種の混合物であることができる。剥離剤は、好ましくは、水溶性であり、真空中で蒸発可能である無機塩(たとえばD.E.19844357を参照)、たとえば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウムアルミニウム及び四ホウ酸二ナトリウムである。 20

【0017】

可動支持体は、軸を中心に回転する1個以上の円板、円柱又は他の回転対称体からなることができ(WO 01/25500を参照)、好ましくは、ポリマーコーティングを有しても有しなくてもよい1個以上の連続した金属ベルト又は1個以上のポリイミドもしくはポリエチレンテレフタレートベルトからなる(D.E.19844357)。 30

【0018】

工程d)は、洗浄ならびにその後のろ過、沈降、遠心分離、デカンテーション及び/又は蒸発を含むこともできる。しかし、 SiO_y の面平行な構造はまた、工程d)で溶媒とともに凍結させたのち、凍結乾燥の処理に付してもよく、それによって三重点未満での昇華の結果として溶媒が分別され、乾燥した SiO_y が個々の面平行な構造の形態で後に残る。 40

【0019】

その後、工程d)で分離した SiO_y の面平行な構造を、無酸素雰囲気、たとえばアルゴン及び/又はヘリウム中又は 13Pa (10^{-1}Torr)未満の真空中、少なくとも400、特に400を超える温度で、好ましくはばら材料の形態で、流動床中、好ましくは900~1100の範囲の温度で加熱すると、ケイ素/酸化ケイ素フレークが形成する。 50

【0020】

本発明はまた、この方法によって得ることができる、好ましくは20～2000nm、特に20～500nmの範囲の厚さを有するケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造に関する。

【0021】

超高真空下を除き、数 10^{-2} Paの工業用真空では、蒸発したSiOは常に SiO_y ($1 < y < 1.8$ 、特に $1.1 < y < 1.8$)として凝縮する。理由は、高真空装置は、表面からのガス放出の結果として、蒸発温度で反応しやすいSiOと反応する痕跡量の水蒸気を常に含むからである。

【0022】

閉鎖されてループを形成するベルト形の支持体は、そのさらなる行程で、公知の構造形態の動的真空ロックチャンバ(US6270840を参照)を通過して、 $1 \sim 5 \times 10^4$ Paの圧力、好ましくは $600 \sim 10^4$ Paの圧力、特に $10^3 \sim 5 \times 10^3$ Paの圧力の領域に入り、そこで溶解浴に浸漬される。溶媒の温度は、その蒸気圧が指示された圧力範囲に入るよう選択されるべきである。機械的支援により、剥離剤層が急速に溶解し、生成物層がフレークに碎散し、そのフレークが懸濁液の形態で溶媒中に存在する。ベルトは、そのさらなる行程で、乾燥させられ、なおもそれに付着する汚染物質が除去される。ベルトは、第二の群の動的真空ロックチャンバを通過して蒸発チャンバに戻り、そこで、剥離剤及びSiOの生成物層をコーティングする工程が繰り返される。

【0023】

そして、生成物構造及び溶媒ならびにそれに溶解した剥離剤を含む、両方の場合に存在する懸濁液を、さらなる処理で、公知の技術にしたがって分離する。そのためには、まず、生成物構造を液中で濃縮し、新鮮な溶媒で数回すすいで、溶解した剥離剤を洗い流す。そして、まだ湿潤している固体の形態の生成物を、ろ過、沈降、遠心分離、デカンテーション又は蒸発によって分別する。

【0024】

そして、生成物を、粉碎又は風ひによって所望の粒度にし、さらなる使用のために送り出すことができる。

【0025】

ケイ素／酸化ケイ素フレークの製造では、変形態様が可能である。

【0026】

蒸発区域中、いくつかの剥離剤及び生成物蒸発器をベルトの走行方向に一列に並べることが可能である。この手段により、装置の点でほとんど追加の出費なしに、S+P+S+P(Sは分離剤層であり、Pは生成物層である)の連続層が得られる。蒸発器の数が倍になり、ベルト速度が同じであるならば、二倍の量の生成物が得られる。

【0027】

大気圧で洗浄したのちの面平行な構造の分離は、固形分約50%まで濃縮しておいた懸濁液を凍結させ、それを公知の方法で約-10及び50Pa圧で凍結乾燥に付すことにより、穏やかな条件下で実施することができる。乾燥質が生成物として後に残り、それを、コーティング又は化学転換によってさらに処理する工程に付すことができる。

【0028】

連続ベルトを使用する代りに、WO01/25500にしたがって、回転体を有する装置の中で、剥離剤及びSiOを蒸着させる工程、溶解させる工程及び支持体を乾燥させる工程を実施することにより、生成物を製造することが可能である。回転体は、1個以上の円板、円柱又は他の回転対称体であることができる。

【0029】

ケイ素／酸化ケイ素フレークそのものは、1.4～1.55の範囲の屈折率を有する透明な樹脂に埋め込まれた場合、色を示さないということに注目すべきである。そのような場合、埋め込まれた半透明なフレークはUV吸収剤として作用する。

【0030】

SiO_y 粒子(又は SiO_x 粒子)を無酸素雰囲気、すなわちアルゴン又はヘリウム雰囲気中又は 13 Pa (10^{-1} Torr)未満の真空中、400を超える、特に400～1100

10

20

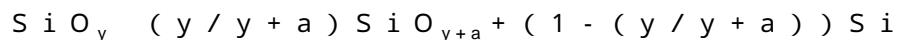
30

40

50

の温度で加熱することにより、 SiO_y が SiO_2 と Si とで不均化すると推測される。

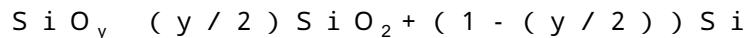
【0031】



【0032】

この不均化で、 $(1 - (y / y + a)) \text{Si}$ を含有する SiO_{y+a} フレークが形成する（0.70 y 1.8、特に0.70 y 0.99又は1 y 1.8であり、0.05 a 1.30であり、 $y + a$ の和は2以下である）。 SiO_{y+a} は、酸素で富化された亜酸化ケイ素である。 SiO_y の Si 及び SiO_2 への完全な転換が好ましい。

【0033】



10

【0034】

400 ~ 900 の温度範囲では、形成するケイ素は非晶質である。900 ~ 1100 の温度範囲で、ケイ素微結晶が形成する。平均微結晶サイズは、1 ~ 20 nm、特に2 ~ 10 nmの範囲である。サイズは、一つには、温度に依存する。すなわち、1100 では、900 でよりも大きな微結晶が形成する。他方、 SiO_y の酸素レベルが高くなればなるほど、より小さな微結晶が形成する傾向が明かに見られる。調製に依存して、 Si を含有する面平行な SiO_{y+a} 粒子、特に SiO_2 粒子は、フォトルミネセンスを示すことができる。たとえば、真空中900 で少なくとも1時間加熱しておいた $\text{SiO}_{0.86}$ の面平行な構造（例2を参照）は、800 nmよりも大きい、特に840 nmよりも大きい波長でフォトルミネセンスを示す（励起波長：~300 nm）。

20

【0035】

ケイ素 / 酸化ケイ素フレークは、干渉顔料に加工する前に、酸化的熱処理に付すことができる。この目的には公知の方法が利用可能である。空気又は他の酸素含有ガスを、200 を超える、好ましくは400 を超える、特に500 ~ 1000 の温度で数時間、ばら材料の形態又は流動床の中にあるケイ素 / 酸化ケイ素フレークに通す。

【0036】

表面コーティング層の表面に対してほぼ平行なケイ素 / 酸化ケイ素の面平行な構造の向きを達成するためには、公知の化学物質、たとえば市販のシランオリゴマーを表面コーティングに加えることによって構造の表面張力を変化させることができる。また、商品名DY NASILAN（商標）、HYDROSIL（商標）、PROTECTOSIL（商標）として知られるようなオリゴマーを、液相から又は凝縮によって面平行な構造の表面に直接付着させたのち、面平行な構造を表面コーティングに導入することもできる。

30

【0037】

白色ないしわずかに黄色を帯びる酸化ケイ素フレークとは対照的に、 10^{-1}Torr 未満の真空中900 で約1時間加熱された SiO_y フレーク（ケイ素 / 酸化ケイ素フレーク）は、空気中で色づき、半透明になる。観察される色は、フレークの厚さに依存し、観察角度に依存して変化する。化粧品のような特定の用途では、ケイ素 / 酸化ケイ素フレークはそのままで使用することができるが、塗料の用途では、ケイ素 / 酸化ケイ素フレークは、さらなる層、たとえば以上の金属酸化物及び / 又は金属層を設けられなければならず、金属酸化物の場合、好都合には、高い屈折率を有する金属酸化物層がはじめに付着される。適切な場合には、金属酸化物を還元することも可能である（DE-A-1950223 1、WO97/39065、DE-A-19843014及びWO00/17277）。

40

【0038】

したがって、本発明はまた、 SiO_y 層（0.70 y 1.8）を無酸素雰囲気中400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素 / 酸化ケイ素層を含む面平行な顔料に関し、特に

(a) SiO_y (0.70 y 1.8) 層を無酸素雰囲気中400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素 / 酸化ケイ素基材層、

(b) 高い屈折率の金属酸化物、及び

(c) 場合によっては、高い屈折率の金属酸化物の上の、低い屈折率の金属酸化物

50

を含む面平行な顔料、又は

SiO_x (0.03×0.95 、特に 0.05×0.50 、とりわけ 0.10×0.30) の面平行な構造を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層を含む面平行な顔料、又は

(a) SiO_y (0.70×1.8) 層を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素基材層、半透明な金属層を含む面平行な顔料に関する。

【0039】

コーティング層の形成には種々のコーティング法を使用することができる。コーティング層を形成するのに適切な方法は、真空蒸着、ゾル・ゲル加水分解、流動床中の CVD (U S - A - 5 , 364 , 467 及び U S - A - 5 , 763 , 086) 及び電気化学的付着を含む。もう一つの付着方法は、プラズマによって化学種を活性化するプラズマ化学蒸着 (PECVD) である。このような方法は WO 02 / 31058 で詳細に開示されている。

【0040】

原則的に、面平行な顔料は、ケイ素／酸化ケイ素層に加えて、本明細書では約 1.65 以下の屈折率と定義される「低い」屈折率を有する材料を含むこともできるし、本明細書では約 1.65 を超える屈折率と定義される「高い」屈折率を有する材料を含むこともできる。使用することができる種々の(絶縁)材料は、無機材料、たとえば金属酸化物、金属フッ化物、金属硫化物、金属窒化物、金属炭化物、それらの組み合わせなど及び無機絶縁材料を含む。これらの材料は入手しやすく、物理又は化学蒸着法によって容易に適用される。

【0041】

使用することができる適切な低屈折率絶縁材料の非限定的な例は、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 及び金属フッ化物、たとえばフッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化セリウム (CeF_3)、フッ化ランタン (LaF_3)、フッ化ナトリウムアルミニウム(たとえば Na_3AlF_6 又は $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)、フッ化ネオジム (NdF_3)、フッ化サマリウム (SmF_3)、フッ化バリウム (BaF_2)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化リチウム (LiF)、それらの組み合わせ又は約 1.65 以下の屈折率を有する他の低屈折率材料を含む。たとえば、ジエン又はアルケン、たとえばアクリレート(たとえばメタクリレート)、ペルフルオロアルケンのポリマー、ポリテトラフルオロエチレン (TEFLON)、フッ素化エチレンプロピレン (FEP) のポリマー、パリレン、 p -キシレン、それらの組み合わせなどをはじめとする有機モノマー及びポリマーを低屈折率材料として使用することができる。さらには、前記材料は、開示内容を引用例として本明細書に取り込む米国特許第 5,877,895 号に記載されている方法によって付着させることができる、蒸発させ、凝縮させ、架橋させた透明なアクリレート層を含む。適切な高屈折率絶縁材料の非限定的な例を以下に記す。

【0042】

半透明な金属層に適切な金属は、たとえば、Cr、Ti、Mo、W、Al、Cu、Ag、Au 又は Ni である。好ましい顔料は、以下の層構造：ケイ素／酸化ケイ素 + 金属 + SiO_2 + 高い屈折率を有する金属酸化物を有する。

【0043】

特に好ましい実施態様では、 SiO_y 層 (0.70×1.8) を無酸素雰囲気中 400 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素基材に基づく顔料は、ケイ素／酸化ケイ素基材の全面に適用される「高い」屈折率、すなわち、約 1.65 を超える、好ましくは約 2.0 を超える、もっとも好ましくは約 2.2 を超える屈折率を有する絶縁材料のさらなる層を含む。このような絶縁材料の例は、硫化亜鉛 (ZnS)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ジルコニア (ZrO_2)、二酸化チタン (TiO_2)、炭素、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化インジウムスズ (ITO)、五酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化イットリウム (Y_2O_5)

₃)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、酸化鉄、たとえば酸化鉄(II) / (III)(Fe_3O_4)及び酸化鉄(III)(Fe_2O_3)、窒化ハフニウム(HfN)、炭化ハフニウム(HfC)、酸化ハフニウム(HfO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ネオジム(Nd_2O_3)、酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)、一酸化ケイ素(SiO)、三酸化セレン(Se_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)、三酸化タンゲステン(WO_3)又はそれらの組み合わせである。絶縁材料は、好ましくは金属酸化物であり、金属酸化物は、吸収性を有してもよいし有しなくてもよい、単独の酸化物又は酸化物の混合物、たとえば TiO_2 、 CrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 又は ZnO であることが可能であり、 TiO_2 が特に好ましい。

10

【0044】

この実施態様では、ケイ素 / 酸化ケイ素基材の厚さは、一般に 20 ~ 1000 nm、好ましくは 50 ~ 500 nm であり、 TiO_2 層の厚さは、一般に 1 ~ 100 nm、好ましくは 5 ~ 50 nm である。

【0045】

TiO_2 層の上に低い屈折率の金属酸化物、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 B_2O_3 又はそれらの混合物、好ましくは SiO_2 を適用し、その層の上にさらなる TiO_2 層を適用することにより、より色が濃く、より透明である顔料を得ることが可能である(EP - A - 892832、EP - A - 753545、WO 93/08237、WO 98/53011、WO 9812266、WO 9838254、WO 99/20695、WO 00/42111 及び EP - A - 1213330)。

20

【0046】

天候及び光に対する安定化のため、さらなるコーティングをそのもの公知の方法で適用してもよい。

【0047】

高い屈折率の金属酸化物及び場合によってはその高い屈折率の金属酸化物の上に低い屈折率の金属酸化物又は半透明の金属層を含む、ケイ素 / 酸化ケイ素基材に基づく顔料が好ましい。

【0048】

湿式化学法によって以下に示す順序でコーティングされている、ケイ素 / 酸化ケイ素基材に基づく顔料が特に好ましい。

30

TiO_2 (基材 : ケイ素 / 酸化ケイ素層 : TiO_2)、(SnO_2) TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (基材 : ケイ素 / 酸化ケイ素、 Fe_2O_3 と TiO_2 との混合層)、 $\text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ (基材 : ケイ素 / 酸化ケイ素 : 第一の層 : TiO_2 : 第二の層 : Fe_2O_3)、 $\text{TiO}_2 / \text{ペルリンブルー}$ 、 $\text{TiO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 / \text{FeTiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ 、(SnO_2) $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ 又は $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

【0049】

金属酸化物層は、CVD(化学蒸着) によって適用することもできるし、湿式ケミカルコーティングによって適用することもできる。金属酸化物層は、水蒸気の存在(比較的低分子量の金属酸化物、たとえば磁鉄鉱) 又は酸素及び適切な場合には水蒸気の存在(たとえば酸化ニッケル及び酸化コバルト) における金属カルボニルの分解によって得ることができる。金属酸化物層は、特に、金属カルボニル(たとえば鉄ペンタカルボニル、クロムヘキサカルボニル、EP - A - 45851) の酸化的気相分解によって、金属アルコラート(たとえばチタン及びジルコニウムテトラ - n - 及び - イソ - プロパンオラート、DE - A - 4140900) もしくは金属ハロゲン化物(たとえば四塩化チタン、EP - A - 338428) の加水分解気相分解によって、オルガニルスズ化合物(特にアルキルスズ化合物、たとえばテトラブチルスズ及びテトラメチルスズ、DE - A - 4403678) の酸化的分解によって、又は EP - A - 668329 に記載されているオルガニルケイ素化合物(特にジ - tert - プトキシアセトキシラン) の気相加水分解によって適用され、コ

40

50

ーティング作業は、流動床反応器で実施することが可能である(EP-A-045851及びEP-A-106235)。Al₂O₃層(B)は、好都合にも、他の方法では不活性ガス下で実施される(DE-A-19516181)、アルミニウムコーティングされた顔料の冷却の間の制御された酸化によって得ることができる。

【0050】

ホスフェート、クロメート及び/又はバナデート含有ならびにホスフェート及びSiO₂含有金属酸化物層は、DE-A-4236332及びEP-A-678561に記載されている不動態化法にしたがって、金属の酸化ハロゲン化物(たとえばCrO₂C1₂、VOCl₃)、特にリンオキシハロゲン化物(たとえばPOCl₃)、リン酸及び亜リン酸エステル(たとえば亜リン酸ジ-及びトリ-メチルならびにジ-及びトリ-エチル)ならびにアミノ基含有オルガニルケイ素化合物(たとえば3-アミノプロピル-トリエトキシ-及び-トリメトキシ-シラン)の加水分解又は酸化的気相分解によって適用することができる。10

【0051】

好ましくは、金属ジルコニウム、チタン、鉄及び亜鉛の酸化物、これらの金属の酸化水和物、チタン酸鉄、亜酸化チタン又はこれらの混合物の層が湿式化学法による沈殿によって適用され、適切な場合には、金属酸化物を還元することが可能である。湿式ケミカルコーティングの場合、真珠光沢顔料の製造のために開発された湿式ケミカルコーティング法を使用することができる。これらは、たとえば、DE-A-1467468、DE-A-1959988、DE-A-2009566、DE-A-2214545、DE-A-215191、DE-A-2244298、DE-A-2313331、DE-A-22522572、DE-A-3137808、DE-A-3137809、DE-A-3151343、DE-A-3151354、DE-A-3151355、DE-A-3211602及びDE-A-3235017、DE1959988、WO93/08237及びWO98/53001に記載されている。20

【0052】

コーティングのためには、基材粒子を水に懸濁させ、1種以上の加水分解性金属塩を、金属酸化物又は金属酸化水和物が副次的な沈殿を発生させることなく粒子上に直接沈殿するように選択される、加水分解に適したpHで加える。pHは通常、同時に塩基を計量供給することによって一定に維持される。そして、顔料を分離し、洗浄し、乾燥させ、適切な場合には焼付けするが、当該コーティングに対して焼付け温度を最適化することが可能である。望むならば、個々のコーティングを適用したのち、顔料を分離し、乾燥させ、適切な場合には焼付けし、その後、さらなる層を沈殿させるために再懸濁させることもできる。30

【0053】

金属酸化物層は、たとえば、DE-A-19501307に記載されている方法と同様にして、適切な場合には有機溶媒及び塩基性触媒の存在で、ゾル-ゲル法による1種以上の金属酸エステルの制御された加水分解によって金属酸化物層を製造することによって得ることができる。適切な塩基性触媒は、たとえば、アミン、たとえばトリエチルアミン、エチレンジアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン及びメトキシプロピルアミンである。有機溶媒は、水混和性有機溶媒、たとえばC₁₋₄アルコール、特にイソブロパノールである。40

【0054】

適切な金属酸エステルは、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素のアルキル及びアリールアルコート、カルボキシレートならびにカルボキシリル基又はアルキル基又はアリール基で置換されたアルキルアルコート又はカルボキシリートから選択される。アルミニ酸トリイソプロピル、チタン酸テトライソプロピル、ジルコン酸テトライソプロピル、オルトケイ酸テトラエチル及びホウ酸トリエチルの使用が好ましい。加えて、前述の金属のアセチルアセトネート及びアセトアセチルアセトネートを使用してもよい。このタイプの金属酸エステルの好ましい例は、ジルコニウムアセチルア50

セトネート、アルミニウムアセチルアセトネート、チタンアセチルアセトネート及びアセトアセチルアルミン酸ジイソブチルオレイル又はジイソプロピルオレイルアセトアセチルアセトネートならびに金属酸エステルの混合物、たとえば混合アルミニウム／ケイ素金属酸エステルであるDynasil（登録商標）（Huls）である。

【0055】

高い屈折率を有する金属酸化物としては、二酸化チタンを使用することが好ましい。二酸化チタン層の適用には、U.S.-A.-3553001に記載されている方法が本発明の実施態様にしたがって使用される。

【0056】

約50～100、特に70～80に加熱しておいた、コーティングされる材料の懸濁液にチタン塩水溶液をゆっくりと加え、同時に塩基、たとえばアンモニア水溶液又はアルカリ金属水酸化物水溶液を計量供給することにより、約0.5～5、特に約1.2～2.5の実質的に一定のpH値を維持する。沈殿したTiO₂の所望の層厚さが達成されたとただちに、チタン塩溶液及び塩基の添加を止める。10

【0057】

滴定法とも呼ばれるこの方法は、過剰なチタン塩を避けられるという事実によって識別される。これは、水和TiO₂による均一なコーティングに必要であり、コーティングされる粒子の利用可能な表面によって単位時間あたり吸収ができる量だけを単位時間あたり加水分解のために供給することによって達成される。原則的に、アナタース形TiO₂が出発顔料の表面に形成する。しかし、少量のSnO₂を加えることにより、ルチル形構造を形成させることも可能である。たとえば、WO93/08237に記載されているように、二酸化スズを付着させたのち二酸化チタンを沈殿させ、二酸化チタンでコーティングされた生成物を800～900で焼成することができる。20

【0058】

適切な場合には、二酸化チタン層の上にSiO₂保護層を適用することができ、そのためには以下の方法を使用することができる。約50～100、特に70～80に加熱しておいた、コーティングされる材料の懸濁液にソーダ水ガラス溶液を計量供給する。同時に10%塩酸を加えることによってpHを4～10、好ましくは6.5～8.5に維持する。水ガラス溶液を加えたのち、攪拌を30分間実施する。

【0059】

TiO₂層の上に「低い」屈折率、すなわち約1.65未満の屈折率の金属酸化物、たとえばSiO₂、Al₂O₃、AlOOH、B₂O₃又はそれらの混合物、好ましくはSiO₂を適用し、その層の上にさらなるFe₂O₃及び／又はTiO₂層を適用することにより、より色が濃く、より透明である顔料を得ることが可能である。ケイ素／酸化ケイ素基材及び高い屈折率の金属酸化物と低い屈折率の金属酸化物との交互の層を含むこのようなマルチコート干渉顔料は、WO98/53011及びWO99/20695に記載されている方法と同様にして調製することができる。30

【0060】

加えて、さらなる層、たとえば色付きの金属酸化物もしくはベルリンブルー、遷移金属、たとえばFe、Cu、Ni、Co、Crの化合物又は有機化合物、たとえば染料もしくは染色レーキを適用することにより、顔料の粉末色を変えることが可能である。40

【0061】

さらに、完成した顔料を、光、天候及び化学的安定性をさらに高める、又は顔料の取り扱い、特に種々の媒体へのその練込みを容易にする後続のコーティング又は後続の処理に付すことが可能である。たとえば、DE-A-2215191、DE-A-3151354、DE-A-3235017又はDE-A-3334598に記載されている手順が、後続の処理又は後続のコーティングとして適切である。

【0062】

加えて、本発明の顔料はまた、難溶性で固着性の無機又は有機着色剤でコーティングすることができる。好ましいものは、染色レーキ、特にアルミニウム染色レーキの使用であ50

る。そのためには、水酸化アルミニウム層を沈殿させ、それを、第二の工程で、染色レーキを使用することによって染色する(D E - A - 2 4 2 9 7 6 2 及び D E 2 9 2 8 2 8 7)。

【 0 0 6 3 】

さらには、本発明の顔料はまた、錯塩顔料、特にシアノ鉄酸錯体のさらなるコーティングを有することができる(E P - A - 1 4 1 1 7 3 及び D E - A - 2 3 1 3 3 3 2)。

【 0 0 6 4 】

さらなる好ましい実施態様で、顔料は、

(a 1) SiO_x 層、特に SiO_y (0 . 7 0 y 1 . 8)層を無酸素雰囲気中 4 0 0 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素 / 酸化ケイ素層、

(b 1) 反射層、特に金属層、及び

(c 1) SiO_x 層、特に SiO_y (0 . 7 0 y 1 . 8)層を無酸素雰囲気中 4 0 0 を超える温度で加熱することによって得られるケイ素 / 酸化ケイ素層、ならびに

場合によってはさらなる層

をこの順序で含む。

【 0 0 6 5 】

SiO_y / 反射材料 / SiO_y 粒子を加熱することによって得られる、層(a 1)、(b 1)及び(c 1)を含む顔料は、

a) 可動支持体に剥離剤を蒸着させて剥離剤層を製造する工程、

b 1) 剥離剤層に SiO_y (0 . 7 0 y 1 . 8 、好ましくは 0 . 7 0 y 0 . 9 2 0)又は 1 . 0 y 1 . 8 、特に 1 . 1 y 1 . 8)層を蒸着させる工程、

b 2) 工程(b 1)で得られた層に反射材料、特にアルミニウムを蒸着させる工程、

b 3) SiO_y 層を金属層に蒸着させる工程、

c) 剥離剤層を溶媒に溶解させる工程、

d) SiO_y / 反射材料 / SiO_y 粒子を溶媒から分離する工程、及び

e) SiO_y / 反射材料 / SiO_y 粒子を無酸素雰囲気中 4 0 0 を超える温度で加熱する工程

を含む方法によって調製される。

【 0 0 6 6 】

工程(b 3)を省略するならば、層(a 1)及び(b 1)を含む非対称な顔料が得られる。

【 0 0 6 7 】

好ましい実施態様では、上記顔料は、(ケイ素 / 酸化ケイ素) / 反射材料 / (ケイ素 / 酸化ケイ素)基材(上記を参照)の全面に適用される「高い」屈折率、すなわち、約 1 . 6 5 を超える屈折率を有する絶縁材料のさらなる層を含む。絶縁材料は、好ましくは金属酸化物であり、金属酸化物は、吸収性を有してもよいし有しなくてもよい、単独の酸化物又は酸化物の混合物、たとえば CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 又は ZnO であることが可能であり、 CeO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 が特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

反射層は、好ましくは、金属反射材料、特に Ag、Al、Au、Cu、Cr、Ge、Mo、Ni、Si、Ti、それらの合金、黒鉛、 Fe_2O_3 又は MoS_2 、特に好ましくは Al 又は MoS_2 からなる。Al が反射層を形成し、反射層が保持されるべきであるならば、Al と、隣接層に含有されるケイ素及び / 又は酸化ケイ素との反応を防ぐため、6 0 0 を超える温度は避けるべきである。Al が反射層を形成し、フレークが 6 0 0 を超える温度に加熱されるならば、Al は、隣接層に含有されるケイ素及び / 又は酸化ケイ素と反応し、反射層は透明なケイ酸アルミニウム層に転換される。

【 0 0 6 9 】

Al が層(b 1)の金属として使用されるならば、層(b 1)の厚さは、一般に 2 0 ~ 1 0 0 nm、特に 4 0 ~ 6 0 nm である。Al は、1 0 0 0 を超える温度で蒸発させる。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

層(a 1)及び(c 1)の厚さは、一般に 2 ~ 5 0 0 nm、特に 5 0 ~ 3 0 0 nm である。

【 0 0 7 1 】

加えて、無酸素雰囲気中の熱処理のうち、フレークを、空気又は他の酸素含有ガス中、2 0 0 を超える、好ましくは 4 0 0 を超える、特に 5 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で酸化的熱処理に付すことができる。

【 0 0 7 2 】

さらには、ケイ素 / 酸化ケイ素の面平行な構造を、その表面から出発して、部分的に炭化ケイ素(SiC)に転換することが可能である(本出願に関して、この処理を「浸炭」と呼ぶ。 P C T / E P O 3 / 0 1 3 2 3 を参照)。この処理工程は、変化した化学的及び物理的性質をもたらす。

10

【 0 0 7 3 】

部分的に SiC に転換されたのち、面平行な構造の表面は、酸化ケイ素に比較して、より高い硬さ、電気絶縁性の低下及び SiO₂ 構造の場合の 8 % に対して 8 0 % までの赤外線反射率によって識別される。本発明によると、転換は、すべての面で、すなわち、構造の側縁でさえも起こる。このような転換は、酸化ケイ素が炭素含有ガスの存在で高温で反応して SiC を形成するという事実を利用する。このような手段によって得られる面平行な構造は新規であり、本発明はそれにも関する。

【 0 0 7 4 】

したがって、本発明はまた、炭化ケイ素(SiC)を含む層を表面に有する面平行なケイ素 / 酸化ケイ素基材に基づく面平行な構造(顔料)に関する。 SiO_y - SiC 反応は、面平行な構造の表面から出発して起こり、したがって、鋭い遷移ではなく勾配を生じさせる。これは、この実施態様では、 SiC 含有層が、(ケイ素 / 酸化ケイ素)_a 及び(SiC)_b(0 < a < 1、かつ 0 < b < 1、顔料の表面に近いところでは b が 1 であり、 a が 0 であり、ケイ素 / 酸化ケイ素基材との境界に近づくにつれ SiC の量が 0 に近づく)からなることを意味する。

20

【 0 0 7 5 】

そのためには、 SiO_y フレークを、無酸素雰囲気、好ましくはアルゴン中、4 0 0 を超える、特に 9 0 0 を超える温度で加熱したのち、最高約 1 5 0 0 まで加熱可能な気密反応器の中で、好ましくはばら材料の形態で、5 0 0 ~ 1 5 0 0 、好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0 0 で、有利には酸素を排除しながら、アルキン、たとえばアセチレン、アルカン、たとえばメタン、アルケン、芳香族化合物など及びそれらの混合物から選択される炭素含有ガス(場合によっては酸素含有化合物、たとえばアルデヒド、ケトン、水、一酸化炭素、二酸化炭素など又はそれらの混合物と混合している)と反応させる。反応を調質するために、不活性ガス、たとえばアルゴン又はヘリウムを炭素含有ガスと混合してもよい。

30

【 0 0 7 6 】

約 5 0 0 未満の温度ではこの反応は一般に進行が遅すぎるが、約 1 5 0 0 を超える温度では、反応容器を不活性材料、たとえば SiC 、炭素、黒鉛又はこれらの複合材料で高価にライニングすることを要する。約 1 Pa 未満の圧力でも反応は一般に進行が遅すぎるが、特に、炭素含有ガスの反応性が低めである場合又は炭素含有ガスが不活性ガスで高度に希釈されている場合、たとえば H I P (「熱間静水圧加工」) システムで通常に使用されているように、約 4 0 0 0 バールまでの圧力で作業することが完全に可能である。

40

【 0 0 7 7 】

このような浸炭では、すべての SiO_y を反応させて SiC を形成することが可能である。好ましくは、 SiO_y の 5 ~ 9 0 重量 % が反応して SiC を形成する。

【 0 0 7 8 】

炭化物形成が停止したのち、場合によっては、面平行な構造中になおも存在する残留酸化ケイ素を、酸素含有ガスでの酸化により、形成された SiC を破壊することなく、 SiO₂ に転換することが可能である。この場合、面平行な構造の大きな比表面積のため、酸素の存在で約 4 0 0 の温度を超えるべきではない。本発明にしたがって製造される構造

50

の厚さは、大部分の用途で 20 ~ 2000 nm、好ましくは 20 ~ 500 nm である。過度に高い酸化温度を使用するならば、SiC の SiO₂への完全な転換が結果的に起こるであろう。

【 0 0 7 9 】

本発明はさらに、小板形態の SiO_z 基材に基づき、炭化ケイ素 (SiC) を含む層を SiO_z (0.95 z 2) 基材の表面に有する新規な (面平行な) 顔料に関する。顔料は、剪断安定性が高く、プラスチック、表面コーティング又は印刷インクでは高い彩度及び優れた堅ろう性をもたらし、干渉顔料の場合には高度な角度依存呈色性をもたらす。

【 0 0 8 0 】

顔料粒子は一般に、長さ 1 μm ~ 5 mm、幅 1 μm ~ 2 mm、厚さ 20 nm ~ 1.5 μm あり、長さ対厚さの比が少なくとも 2 : 1 であり、SiO_z のコアを有する粒子は、二つの実質的に平行な面 (その間の距離がコアの最短軸である) を有し、コアの全面に適用された SiC 含有層及び場合によってはさらなる層を有する。好ましい実施態様では、顔料は、SiC / ケイ素 / 酸化ケイ素基材 (上記を参照) の全面に適用される「高い」屈折率、すなわち、約 1.65 を超える屈折率を有する絶縁材料のさらなる層を含む。絶縁材料は、好ましくは金属酸化物であり、金属酸化物は、吸収性を有してもよいし有しなくてもよい、単独の酸化物又は酸化物の混合物、たとえば CeO₂、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Cr₂O₃ 又は ZnO であることが可能であり、CeO₂、TiO₂ 及び ZrO₂ が特に好ましい。

【 0 0 8 1 】

この実施態様では、SiC / (ケイ素 / 酸化ケイ素) フレークの厚さは、一般に 20 ~ 1000 nm、好ましくは 20 ~ 500 nm であり、TiO₂ 層の厚さは、一般に 1 ~ 100 nm、好ましくは 5 ~ 50 nm である。

【 0 0 8 2 】

高い屈折率を有する金属酸化物の層の代りに、U.S.-B-6, 524, 381 の材料、たとえばダイアモンド様炭素及び非晶質炭素を、たとえば U.S.-B-6, 524, 381 に記載されているプラズマ支援真空法 (振動コンベヤ、回転ドラムコーラ、振動ドラムコーラ及び自由落下チャンバを使用) により、ケイ素 / 酸化ケイ素基材に付着させることができる。

【 0 0 8 3 】

したがって、本発明はまた、炭素層、特に厚さ 10 ~ 150 nm のダイアモンド様炭素層を表面に有する面平行なケイ素 / 酸化ケイ素基材に基づく面平行な構造 (顔料) に関する。

【 0 0 8 4 】

たとえば U.S.-B-6, 015, 597 に記載されている方法では、ダイアモンド様ネットワーク (D.L.N.) コーティングを、炭素含有ガス、たとえばアセチレン、メタン、ブタジエン及びそれらの混合物ならびに場合によっては Ar ならびに場合によってはさらなる成分を含有するガスからプラズマ付着によって粒子に付着させる。付着は、減圧 (大気圧に対して) 及び制御された環境で起こる。炭素含有ガスに電場を印加することにより、反応室中に炭素富化されたプラズマを発生させる。コーティングする粒子を反応器中で容器に保持し、プラズマに隣接している間に励起させる。プラズマ内の種が粒子表面に作用して共有結合を形成し、粒子の表面に D.L.N. を生じさせる。

【 0 0 8 5 】

「ダイアモンド様ネットワーク」 (D.L.N.) とは、炭素で構成され、場合によっては、水素、窒素、酸素、フッ素、ケイ素、硫黄、チタン及び銅からなる群より選択される 1 種以上のさらなる成分を含む非晶質膜又はコーティングをいう。ダイアモンド様ネットワークは炭素を約 30 ~ 100 原子 % 含み、場合によって含まれるさらなる成分が残余を構成する。

【 0 0 8 6 】

さらなる好ましい実施態様で、顔料は、

10

20

30

40

50

(a 2) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(b 2) $\text{SiO}_{1.00-1.8}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(c 2) $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、及び

場合によってはさらなる層

をこの順序で含む。

【0087】

層(a 2)、(b 2)及び(c 2)を含む顔料は、

10

a) 可動支持体に剥離剤を蒸着させて剥離剤層を製造する工程、

b 1) 剥離剤層に SiO_y (0.70 ≤ y ≤ 0.99)層を蒸着させる工程、

b 2) 工程(b 1)で得られた層に SiO_y (1.0 ≤ y ≤ 1.8)層を蒸着させる工程、

b 3) 工程(b 2)で得られた層に SiO_y 層を蒸着させる工程、

c) 剥離剤層を溶媒に溶解させる工程、

d) $\text{SiO}_y / \text{Al} / \text{SiO}_y$ 粒子を溶媒から分離する工程、及び

e) $\text{SiO}_{0.70-0.99} / \text{SiO}_{1.0-1.8} / \text{SiO}_{0.70-0.99}$ 粒子を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱する工程

を含む方法によって調製される。

20

【0088】

工程(b 3)を省略するならば、層(a 2)及び(b 2)を含む非対称な顔料が得られる。

【0089】

工程b)の $\text{SiO}_{1.00-1.8}$ 層は、好ましくは、蒸発器中1300℃を超える温度での Si と SiO_2 との混合物の反応によって発生する一酸化ケイ素蒸気から形成される。

【0090】

工程b)の $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 層は、好ましくは、ケイ素を20重量%までの量で含有する一酸化ケイ素を1300℃を超える温度で蒸発させることによって形成される。

【0091】

30

たとえば、屈折率1.6を有する無機絶縁体(たとえば SiO_2 、 SiO(OH)_2 など)の厚さ2~250nm(好ましくは厚さ10~100nm)のさらなる保護層によって耐候性を高めることができる。

【0092】

好ましい実施態様では、顔料は、上記顔料(上記を参照)の全面に適用される「高い」屈折率、すなわち、約1.65を超える屈折率を有する絶縁材料のさらなる層を含む。絶縁材料は、好ましくは金属酸化物であり、金属酸化物は、吸収性を有してもよいし有しなくてもよい、単独の酸化物又は酸化物の混合物、たとえば CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 又は ZnO であることが可能であり、 CeO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 が特に好ましい。

40

【0093】

層(b 2)の厚さは、一般に50~400nm、特に50~300nmである。

【0094】

層(a 2)及び(c 2)の厚さは、一般に50~200nm、特に50~100nmである。

【0095】

加えて、無酸素雰囲気における熱処理ののち、フレークを、空気又は他の酸素含有ガス中、200℃を超える、好ましくは400℃を超える、特に500~1000℃の温度で酸化的熱処理に付すことができる。

【0096】

50

さらには、上記のケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造を、その表面から出発して、部分的に炭化ケイ素（SiC）に転換することが可能である（本出願に関して、この処理を「浸炭」と呼ぶ。PCT/EPO3/01323を参照）。この処理工程は、変化した化学的及び物理的性質をもたらす。

【0097】

高い屈折率を有する金属酸化物の層の代りに、ダイアモンド様炭素及び非晶質炭素のような材料を、上記のようにプラズマ支援真空法（振動コンベヤ、回転ドラムコーラ、振動ドラムコーラ及び自由落下チャンバを使用）によって付着させることができる。

【0098】

さらなる好ましい実施態様で、顔料は、

(a3) SiO_{1.00-1.8}層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(b3) SiO_{0.70-0.99}層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(c3) SiO_{1.00-1.8}層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、及び

場合によってはさらなる層

をこの順序で含む。

【0099】

層(a3)、(b3)及び(c3)を含む顔料は、

a) 可動支持体に剥離剤を蒸着させて剥離剤層を製造する工程、

b1) 剥離剤層にSiO_{y(1.0-y)1.8}層を蒸着させる工程、

b2) 工程(b1)で得られた層にSiO_{y(0.70-y)0.99}層を蒸着させる工程、

b3) 工程(b2)で得られた金属層にSiO_{y(1.0-y)1.8}層を蒸着させる工程、

c) 剥離剤層を溶媒に溶解させる工程、

d) SiO_y/Al/SiO_y粒子を溶媒から分離する工程、及び

e) SiO_{1.0-1.8}/SiO_{0.70-0.99}/SiO_{1.0-1.8}粒子を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱する工程

を含む方法によって調製される。

【0100】

工程b1)及びb3)のSiO_{1.00-1.8}層は、好ましくは、蒸発器中1300℃を超える温度でのSiとSiO₂との混合物の反応によって発生する一酸化ケイ素蒸気から形成される。

【0101】

工程b2)のSiO_{0.70-0.99}層は、好ましくは、ケイ素を20重量%までの量で含有する一酸化ケイ素を1300℃を超える温度で蒸発させることによって形成される。

【0102】

工程(b3)を省略するならば、層(a3)及び(b3)を含む非対称な顔料が得られる。

【0103】

たとえば、屈折率1.6を有する無機絶縁体（たとえばSiO₂、SiO(OH)₂など）の厚さ2~250nm（好ましくは厚さ10~100nm）のさらなる保護層によって耐候性を高めることができる。このような層は、たとえば、基礎顔料の酸化的熱処理によって形成することができる。

【0104】

好ましい実施態様では、顔料は、ケイ素／酸化ケイ素／反射材料／ケイ素／酸化ケイ素基材（上記を参照）の全面に適用される「高い」屈折率、すなわち、約1.65を超える屈折率を有する絶縁材料のさらなる層を含む。絶縁材料は、好ましくは金属酸化物であり

10

20

30

40

50

、金属酸化物は、吸収性を有してもよいし有しなくてもよい、単独の酸化物又は酸化物の混合物、たとえばCeO₂、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Cr₂O₃又はZnOであることが可能であり、CeO₂、TiO₂及びZrO₂が特に好ましい。

【0105】

層(b2)の厚さは、一般に50~400nm、特に100~300nmである。

【0106】

層(a3)及び(c3)の厚さは、一般に50~200nm、特に50~100nmである。

【0107】

加えて、無酸素雰囲気における熱処理ののち、フレークを、空気又は他の酸素含有ガス中、200を超える、好ましくは400を超える、特に500~1000の温度で酸化的加熱処理に付すことができる。 10

【0108】

数10⁻²Paの工業用真空中でSi(Si/SiO₂又はSiO/Siではなく)を蒸発させるならば、0.70未満の酸素含量を有する酸化ケイ素、すなわちSiO_x(0.03×0.69、特に0.05×0.50、とりわけ0.10×0.30)を得ることができる(PCT/EPO3/02196)。

【0109】

したがって、さらなる好ましい実施態様で、顔料は、

(a4) SiO_{0.03-0.69}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、 20

(b4) SiO_{1.00-1.8}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c4) SiO_{0.03-0.69}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、ならびに

場合によってはさらなる層

をこの順序で含むか、又は

顔料は、

(a5) SiO_{0.03-0.69}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、 30

(b5) SiO_{0.70-0.99}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c5) SiO_{0.03-0.69}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、ならびに

場合によってはさらなる層

をこの順序で含む。

【0110】

酸素の存在で150~500、好ましくは175~300での加熱は、予想外にも非常に薄い、たとえば厚さ約20nmの表面的な二酸化ケイ素層を生じさせ、これは、連続層SiO₂/(a4)/(b4)/(c4)/SiO₂を有する構造を製造する非常に簡便な方法を表す。 40

【0111】

さらなる好ましい実施態様で、顔料は、

(a6) SiO_{0.70-0.99}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、

(b6) SiO_{0.03-0.69}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、及び

(c6) SiO_{0.70-0.99}層を無酸素雰囲気中400を超える温度で加熱することによって得られるケイ素/酸化ケイ素層、ならびに

場合によってはさらなる層、又は

(a7) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、

(b7) $\text{SiO}_{0.03-0.69}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、及び

(c7) $\text{SiO}_{1.00-1.80}$ 層を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層、ならびに

場合によってはさらなる層
をこの順序で含む。

【0112】

さらには、上記のケイ素／酸化ケイ素の面平行な構造を、その表面から出発して、部分的に炭化ケイ素(SiC)に転換することが可能である(本出願に関して、この処理を「浸炭」と呼ぶ。PCT/EPO3/01323を参照)。この処理工程は、変化した化学的及び物理的性質をもたらす。

【0113】

高い屈折率を有する金属酸化物の層の代りに、ダイアモンド様炭素及び非晶質炭素のような材料を、上記のようにプラズマ支援真空法(振動コンベヤ、回転ドラムコーラ、振動ドラムコーラ及び自由落下チャンバを使用)によって付着させることができる。

【0114】

特定の実施態様では、たとえば、顔料は、構造 $X / \text{Al} / X / C / X / \text{Al} / X / C$ 、 $X / C / X / C / X / C / X / C / X / C$ 、 $\text{Al} / X / \text{Al} / X / \text{Al} / X / \text{Cr} / X / \text{Al} / X / \text{Cr}$ 、 $\text{MoS}_2 / X / \text{Al} / X / \text{MoS}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / X / \text{Al} / X / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoS}_2 / X / \text{酸化雲母} / X / \text{MoS}_2$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3 / X / \text{酸化雲母} / X / \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($X = \text{SiO}_y (0.70 < y < 1.8)$)の面平行な構造を無酸素雰囲気中400℃を超える温度で加熱することによって得られるケイ素／酸化ケイ素層)から選択することができる。

【0115】

黒鉛質、炭素質及び非晶質炭素、ガラス質炭素、ダイアモンド様炭素、非晶質水素化炭素、たとえば非晶質水素化ダイアモンド様炭素、炭素化合物、それらの種々の組み合わせなどをはじめとする種々の形態の炭素(C)を本発明に使用することができる。付着方法から生じる異なる光学的性質を有する他の形態の炭素、たとえばアーク蒸発炭素、イオン支援炭素I及びイオン支援炭素IIを使用することもできる。

【0116】

本発明の顔料は、すべての通例の目的に、たとえばポリマーの練込み着色、表面コーティング(自動車分野のためのものをはじめとする特殊効果仕上げ塗装を含む)及び印刷インクならびにたとえば化粧品への適用に使用することができる。このような用途は、参考文献、たとえば「Industrielle Organische Pigmente」(W. Herbst and K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York、全面改訂第二版1995)から公知である。

【0117】

本発明の顔料が干渉顔料(エフェクト顔料)である場合、本発明の顔料は、ゴニオクロマチックであり、鮮やかで高彩度の(光沢のある)色を生じさせる。したがって、これらの顔料は、従来の透明顔料、たとえば有機顔料、たとえばジケトピロロピロール、キナクリドン、ジオキサジン、ペリレン、イソインドリノンなどとの組み合わせに非常に適し、透明顔料がエフェクト顔料と類似した色を有することができる。しかし、たとえばEP388932又はEP402943と同様に、透明顔料の色とエフェクト顔料の色とが補色である場合に、特に興味深い組み合わせ効果が得られる。

【0118】

高分子量有機材料を着色するために本発明の顔料を使用すると、優れた結果を得ることができる。

【0119】

本発明の顔料又は顔料組成物を使用して着色することができる高分子量有機材料は、天

10

20

30

40

50

然起源であっても合成起源であってもよい。高分子量有機材料は通常、約 $10^3 \sim 10^8$ g/mol又はそれを超える分子量を有する。これらは、たとえば、天然樹脂、乾性油、ゴムもしくはカゼイン又はそれらから誘導される天然物質、たとえば塩素化ゴム、油改質アルキド樹脂、ビスコース、セルロースエーテルもしくはエステル、たとえばエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオニ酸セルロース、酢酸セルロースもしくはニトロセルロースであることができるが、特に、重合、重縮合又は重付加によって得られるような完全合成有機ポリマー（熱硬化性プラスチック及び熱可塑性樹脂）である。重合樹脂のクラスのうち、特にポリオレフィン、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン又はポリイソブチレン及び置換ポリオレフィン、たとえば塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はブタジエンの重合物ならびに前記モノマーの共重合物、たとえば特にABS又はEVAを挙げることができる。

【0120】

重付加樹脂及び重縮合樹脂の系のうち、たとえば、ホルムアルデヒドとフェノール類との縮合物、いわゆるフェノラスト及びホルムアルデヒドと尿素、チオ尿素又はメラミンとの縮合物、いわゆるアミノラスト及び表面コーティング樹脂として使用されるポリエステル、飽和樹脂、たとえばアルキド樹脂又は不飽和樹脂、たとえばマレイン酸樹脂ならびに直鎖状ポリエステル及びポリアミド、ポリウレタン又はシリコーンを挙げができる。

【0121】

前記高分子量化合物は、単独で存在してもよいし、混合物としてプラスチック素材又は溶融体の形態で存在してもよい。これらはまた、それらのモノマーの形態で存在することもできるし、重合状態で、表面コーティング又は印刷インクのための膜形成剤又はバインダー、たとえば煮アマニ油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂及び尿素・ホルムアルデヒド樹脂又はアクリル樹脂として溶解した形態で存在することもできる。

【0122】

意図する目的に依存して、本発明の顔料又は顔料組成物は、トナーとして又は調製物の形態で使用することが有利であることがわかった。コンディショニング法又は意図する用途に依存して、高分子量有機材料、特にポリエチレンを着色するためのエフェクト顔料の使用に悪影響を及ぼさないという条件で、コンディショニング工程の前又は後で特定量のテキスチャー改善剤を顔料に加えることが有利であるかもしれない。適切な薬剤は、特に、炭素原子を少なくとも18個含有する脂肪酸、たとえばステアリン酸もしくはベヘン酸又はそれらのアミドもしくは金属塩、特にマグネシウム塩及び可塑剤、ロウ、樹脂酸、たとえばアビエチン酸、ロジン石鹼、アルキルフェノール類又は脂肪族アルコール、たとえばステアリルアルコール又は炭素原子8~22個を含有する脂肪族1,2-ジヒドロキシ化合物、たとえば1,2-ドデカンジオールならびに変性松やマレイン酸樹脂又はフル酸松や樹脂である。テキスチャー改善剤は、最終生成物に基づいて好ましくは0.1~30重量%、特に2~15重量%の量で加えられる。

【0123】

本発明の顔料は、着色される高分子量有機材料に着色有効量で加えることができる。高分子量有機材料と、高分子量有機材料に基づいて0.01~80重量%、好ましくは0.1~30重量%の本発明の顔料とを含む着色された組成物が有利である。多くの場合、1~20重量%、特に約10重量%の濃度を実用上使用することができる。

【0124】

高い濃度、たとえば30重量%を超える濃度は普通、比較的低い顔料含量を有する色付き材料を製造するための着色剤として使用することができる濃縮物（「マスタバッチ」）の形態にあるが、本発明の顔料は、通例の配合物中で異例に低い粘度を有するため、それでも十分に加工することができる。

【0125】

有機材料を着色する目的には、本発明の顔料を単独で使用してもよい。しかし、異なる色相又は色効果を達成するために、本発明のエフェクト顔料に加えて、所望の量の他の色

10

20

30

40

50

付与成分、たとえば白、有色、黒又はエフェクト顔料を高分子量有機物質に加えることも可能である。有色顔料が本発明のエフェクト顔料と混合して使用される場合、合計量は、高分子量有機材料に基づいて好ましくは0.1~10重量%である。本発明のエフェクト顔料と、別の色、特に補色の有色顔料との好ましい組み合わせによって特に高い角度依存呈色性が得られ、エフェクト顔料を使用して得られる着色と、有色顔料を使用して得られる着色とは、10°の計測角で20~340、特に150~210の色相差(H^*)を示す。

【0126】

好ましくは、本発明のエフェクト顔料は透明な有色顔料と組み合わされ、このとき、透明な有色顔料は、本発明のエフェクト顔料と同じ媒体中に存在することもできるし、隣接媒体中に存在することもできる。エフェクト顔料と有色顔料とが好都合に隣接媒体中に存在する構造の例は、多層エフェクト表面コーティングである。10

【0127】

本発明の顔料による高分子量有機物質の着色は、たとえば、ロールミル又は混合もしくは粉碎装置を使用して、適切な場合にはマスタバッチの形態にある当該顔料を基材と混合することによって実施される。そして、着色された材料を、そのものは公知の方法、たとえば圧延、圧縮成形、押し出し、コーティング、流延又は射出成形によって所望の最終形態にする。顔料の練込みの前又は後で、プラスチック工業で通例の添加物、たとえば可塑剤、充填剤又は安定剤を通例の量でポリマーに加えることができる。特に、非剛性の成形物を製造する、又はそれらの脆性を下げるためには、成形の前に可塑剤、たとえばリン酸、フタル酸又はセバシン酸のエステルを高分子量化合物に加えることが望ましい。20

【0128】

表面コーティング及び印刷インクを着色する場合、高分子量有機材料及び本発明の顔料を、適切な場合には通例の添加物、たとえば充填剤、他の顔料、乾燥剤又は可塑剤とともに、同じ有機溶媒又は溶媒混合物中に微分散又は溶解させる。このとき、個々の成分を別々に溶解又は分散させることも可能であるし、いくつかの成分をいっしょに溶解又は分散させ、その後ではじめてすべての成分を合わせることも可能である。

【0129】

着色される高分子量有機材料への本発明の顔料の分散及び本発明の顔料組成物の加工は、好ましくは、エフェクト顔料がより小さな部分に碎散しないよう比較的弱い剪断力しか発生しない条件で実施される。30

【0130】

たとえばプラスチック、表面コーティング又は印刷インク、特に表面コーティング又は印刷インク、とりわけ表面コーティングで得られる着色は、優れた性質、特に極めて高い彩度、抜群の堅ろう性及び高い角度依存呈色性によって識別される。

【0131】

着色される高分子量有機材料が表面コーティングである場合、それは特に特殊表面コーティング、とりわけ自動車仕上げ塗装である。

【0132】

本発明の顔料はまた、唇や肌のメイクアップ及び髪や爪の着色にも適している。40

【0133】

したがって、本発明は、そのものの全重量に基づいて、本発明のケイ素/酸化ケイ素フレーク及び/又は顔料0.0001~90重量%と、化粧品に適したキャリヤ材料10~99.999重量%とを含む化粧品調製物又は配合物に関する。

【0134】

このような化粧品調製物又は配合物は、たとえば、リップスティック、ほお紅、ファンデーション、ネイルエナメル及びヘアシャンプーである。

【0135】

顔料は、単独で使用してもよいし、混合物の形態で使用してもよい。加えて、本発明の顔料を他の顔料及び/又は着色剤とともに、たとえば先に記載したように又は化粧品調製50

物で公知のように組み合わせて使用することが可能である。

【0136】

本発明の化粧品調製物及び配合物は、好ましくは、本発明の顔料を、調製物の全重量に基づいて0.005~50重量%の量で含有する。

【0137】

本発明の化粧品調製物及び配合物に適したキャリヤ材料は、そのような組成物に使用される通例の物質を含む。

【0138】

本発明の化粧品調製物及び配合物は、たとえばスティック、軟膏、クリーム、エマルジョン、懸濁液、分散液、粉末又は溶液の形態であってもよい。これらは、たとえば、リップスティック、マスカラ剤、ほお紅、アイシャドー、ファンデーション、アイライナー、パウダー又はネイルエナメルである。

【0139】

調製物がスティック、たとえばリップスティック、アイシャドー、ほお紅又はファンデーションの形態にあるならば、調製物は、そのかなりの部分が、1種以上のロウ、たとえばオゾケライト、ラノリン、ラノリンアルコール、水添ラノリン、アセチル化ラノリン、ラノリンロウ、蜜ロウ、カンデリラロウ、微晶質ロウ、カルナバロウ、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ココアバター、ラノリン脂肪酸、ペトロラタム、石油ゼリー、
25 で固体であるモノ-、ジ-もしくはトリ-グリセリド又はそれらの脂肪エステル、シリコーンロウ、たとえばメチルオクタデカン-オキシポリシロキサン及びポリ(ジメチルシロキシ)ステアロキシシロキサン、ステアリン酸モノエタノールアミン、マツ脂及びその誘導体、たとえばアピエチン酸グリコール及びアピエチン酸グリセロール、
25 で固体である水添油、糖グリセリドならびにカルシウム、マグネシウム、ジルコニウム及びアルミニウムのオレイン酸塩、ミリスチン酸塩、ラノリン脂肪酸塩、ステアリン酸塩及びジヒドロキシステアリン酸塩からなることができる脂肪成分からなる。

【0140】

脂肪成分はまた、少なくとも1種のロウと、少なくとも1種の油との混合物からなることもでき、その場合、たとえば以下の油が適切である。パラフィン油、パーセリン油、ペルヒドロキシスクアレン、スイートアーモンド油、アボカド油、カロフィラム油、ヒマシ油、ゴマ油、ホホバ油、約310~410の沸点を有する鉛油、シリコーン油、たとえばジメチルポリシロキサン、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、オレイルアルコール、穀粒油、たとえば小麦胚芽油、イソプロピルラノレート、イソプロピルパルミテート、イソプロピルミリステート、ブチルミリステート、セチルミリステート、ヘキサデシルステアレート、ブチルステアレート、デシルオレエート、アセチルグリセリド、アルコール及びポリアルコール、たとえばグリコール及びグリセロールのオクタノエート及びデカノエート、アルコール及びポリアルコール、たとえばセチルアルコール、イソステアリルアルコール、イソセチルラノレート、イソプロピルアジペート、ヘキシリラウレート及びオクチルドデカノールのリシノレエート。

【0141】

スティックの形態のこのような調製物中の脂肪成分は一般に、調製物の全重量の99.91重量%までを構成することができる。

【0142】

本発明の化粧品調製物及び配合物は、さらなる成分、たとえばグリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、モノアルカノールアミド、無着色ポリマー、無機又は有機充填剤、防腐剤、UVフィルタ又は化粧品で通例である他の補助剤及び添加物、たとえば、天然又は合成もしくは部分的に合成のジ-もしくはトリ-グリセリド、鉛油、シリコーン油、ロウ、脂肪アルコール、Guerbetアルコールもしくはそのエステル、親油性機能的化粧品有効成分、たとえば日焼け止めフィルタ又はそれらの物質の混合物をさらに含むことができる。

【0143】

10

20

30

40

50

皮膚化粧品に適した親油性機能的化粧品有効成分、有効成分組成物又は有効成分抽出物は、経皮的又は局所的な適用に関して認可されている成分又は成分の混合物である。例として以下を挙げることができる。

【0144】

皮膚表面及び毛髪に対して清浄作用を有する有効成分。これらは、皮膚を清浄するように働くすべての物質、たとえば油、石鹼、合成洗剤及び固形物質を含む。

【0145】

脱臭及び発汗抑制作用を有する有効成分。これらは、アルミニウム塩又は亜鉛塩に基づく制汗剤、殺菌性又は静菌性脱臭物質、たとえばトリクロサン、ヘキサクロロフェン、アルコール及びカチオン性物質、たとえば第四級アンモニウム塩を含む脱臭剤ならびに吸臭剤、たとえばGrillocin(登録商標)(リシノール酸亜鉛と種々の添加剤との組み合わせ)又はクエン酸トリエチル(場合によっては酸化防止剤、たとえばブチルヒドロキシトルエンと組み合わされている)又はイオン交換樹脂を含む。

【0146】

陽光に対する防護を提供する有効成分(UVフィルタ)。適切な有効成分は、陽光からのUV線を吸収し、それを熱に転換することができるフィルタ物質(日焼け止め)である。所望の作用に依存して、以下の光防護剤が好ましい。約280~315nmの範囲の、日焼けを生じさせる高エネルギーUV線を選択的に吸収し、より長い、たとえば315~400nmの波長範囲(UV-A範囲)を透過させる光防護剤(UV-B吸収剤)ならびにより長い315~400nmのUV-A範囲の波長の放射線だけを吸収する光防護剤(UV-A吸収剤)。適切な光防護剤は、たとえば、p-アミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、ジフェニルアクリレート誘導体、ベンゾフラン誘導体、1個以上の有機ケイ素基を含むポリマーUV吸収剤、ケイ皮酸誘導体、ショウノウ誘導体、トリアニリノ-s-トリアジン誘導体、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸及びその塩、メンチルアントラニレート、ベンゾトリアゾール誘導体のクラスからの有機UV吸収剤及び/又は酸化アルミニウムもしくは二酸化ケイ素でコーティングされたTiO₂、酸化亜鉛もしくは雲母から選択される無機マイクロ顔料である。

【0147】

昆虫に対する有効成分(駆除剤)は、昆虫が皮膚に触れ、そこで活性化することを防ぐための薬剤である。昆虫を駆逐し、ゆっくりと揮発する。もっともよく使用される駆除剤はジエチルトルアミド(DEET)である。他の一般的な駆除剤は、たとえば、「Pflege kosmetik」(W. Raab and U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991)の161頁に見られる。

【0148】

化学的及び機械的な影響に対する防護のための有効成分。これらは、皮膚と外部の有害物質との間にバリヤを形成するすべての物質、たとえばパラフィン油、シリコーン油、植物油、PCL製品及び水性溶液に対する防護のためのラノリン、膜形成剤、たとえばアルギン酸ナトリウム、アルギン酸トリエタノールアミン、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール又は有機溶媒の影響に対する防護のためのセルロースエーテル又は皮膚に対する激しい機械的応力に対する防護のための「潤滑剤」としての、鉱油、植物油もしくはシリコーン油に基づく物質を含む。

【0149】

保湿物質。たとえば以下の物質が水分調整剤(保湿剤)として使用される。乳酸ナトリウム、尿素、アルコール、ソルビトール、グリセロール、プロピレン glycole、コラーゲン、エラスチン及びヒアルロン酸。

【0150】

角質新生効果を有する有効成分：過酸化ベンゾイル、レチノイン酸、コロイド硫黄及びレゾルシノール。

【0151】

抗微生物剤、たとえばトリクロサン又は第四級アンモニウム化合物。

10

20

30

40

50

【0152】

経皮的に適用することができる油性又は油溶性ビタミン又はビタミン誘導体、たとえばビタミンA（遊離酸又はその誘導体の形態のレチノール）、パンテノール、パントテン酸、葉酸及びそれらの組み合わせ、ビタミンE（トコフェロール）、ビタミンF、必須脂肪酸又はナイアシンアミド（ニコチン酸アミド）。

【0153】

ビタミンベースの胎盤抽出物、特にビタミンA、C、E、B₁、B₂、B₆、B₁₂、葉酸及びビオチンを含む有効成分組成物、アミノ酸及び酵素ならびに微量元素マグネシウム、ケイ素、リン、カルシウム、マンガン、鉄又は銅の化合物。

【0154】

ビフィズス族の細菌の不活性化及び壊変培養物から得られる皮膚修復複合体。 10

【0155】

植物及び植物抽出物、たとえばアルニカ、アロエ、サルオガセ、ツタ、イラクサ、チョウセンニンジン、ヘナ、カミツレ、マリゴールド、ローズマリー、セージ、トクサ又はタイム。

【0156】

動物抽出物、たとえばロイヤルゼリー、プロポリス、タンパク質又は胸腺抽出物。

【0157】

経皮的に適用することができる化粧油：Miglyol 812タイプのニュートラルオイル、アブリコット核油、アボカド油、ババスト油、綿実油、ルリヂサ油、アザミ油、落花生油、ガングマ - オリザノール、ローズヒップシード油、大麻油、ヘーゼルナッツ油、クロフサスグリ種子油、ホホバ油、サクランボ種子油、サーモン油、アマニ油、コーンシード油、マカダミアナッツ油、アーモンド油、月見草油、ミンク油、オリーブ油、ピーカンナッツ油、桃仁油、ピスタチオナッツ油、菜種油、ライスシード油、ヒマシ油、ベニバナ油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ油、ティーツリー油、グレープシード油又は小麦胚芽油。 20

【0158】

ステイック形態の調製物は、好ましくは無水であるが、特定の場合には、一般に化粧品調製物の全重量に基づいて40重量%を超えない一定量の水を含んでもよい。

【0159】

本発明の化粧品調製物及び配合物が半固体生成物の形態、すなわち軟膏又はクリームの形態にあるならば、それも同じく無水であってもよいし水性であってもよい。このような調製物及び配合物は、たとえば、マスカラ、アイライナー、ファンデーション、ほお紅、アイシャドー又は目の下のくまを手入れするための組成物である。 30

【0160】

他方、このような軟膏又はクリームが水性であるならば、それは特に、顔料とは別に脂肪相1~98.8重量%、水相1~98.8重量%及び乳化剤0.2~30重量%を含む油中水型又は水中油型のエマルションである。

【0161】

このような軟膏及びクリームはまた、さらなる従来の添加物、たとえば香料、酸化防止剤、防腐剤、ゲル形成剤、UVフィルタ、着色剤、顔料、真珠光沢剤、無着色ポリマー及び無機又は有機充填剤を含むことができる。 40

【0162】

調製物が粉末の形態にあるならば、それは実質的にミネラルもしくは無機又は有機充填剤、たとえば滑石、カオリン、デンプン、ポリエチレン粉末又はポリアミド粉末及び補助剤、たとえばバインダー、着色剤などからなる。

【0163】

このような調製物も同じく、化粧品で従来から使用されている種々の補助剤、たとえば芳香、酸化防止剤、防腐剤などを含むことができる。

【0164】

本発明の化粧品調製物及び配合物がネイルエナメルであるならば、それは本質的に溶媒

50

系の溶液の形態のニトロセルロース及び天然又は合成のポリマーからなり、その溶液が他の補助剤、たとえば真珠光沢剤を含むことが可能である。

【0165】

その実施態様では、着色されたポリマーは約0.1~5重量%の量で存在する。

【0166】

本発明の化粧品調製物及び配合物はまた、毛髪を着色するのに使用することができ、その場合、化粧品工業で従来から使用されているベース物質及び本発明の顔料で構成されるシャンプー、クリーム又はゲルの形態で使用される。

【0167】

本発明の化粧品調製物及び配合物は、従来の方法で、たとえば各成分を、場合によっては混合物が融解するよう加熱しながら、いっしょに混合又は攪拌することによって調製される。
10

【0168】

以下の例が本発明を説明するが、その範囲を限定することはない。断りない限り、%及び部はそれぞれ重量%及び重量部である。

【0169】

例

例1

基本的な点でU.S.270840に記載されているシステムと同様に構成されている真空システムにおいて、蒸発器から順に、剥離剤として塩化ナトリウム(NaCl)を約900で、SiとSiO₂との反応生成物として一酸化ケイ素(SiO)を1350~1550で蒸発させた。NaClの層厚さは通常30~50nmであり、SiO_yの層厚さは、最終生成物の意図する目的に依存して100~2000nm、この場合は215~385nmであった。蒸発を約0.02Paで実施して、毎分NaCl約11g及びSiO約72gの量に到達させた。後で剥離剤の溶解によって層を分離するために、蒸着が実施された支持体に脱イオン水を約3000Paで吹き付け、スクレーパを使用する機械的支援及び超音波によって処理した。NaClは溶解し、不溶性であるSiO_y層はフレークに碎散した。溶解チャンバから懸濁液を連続的に取り出し、大気圧で、ろ過によって濃縮し、脱イオン水で数回すすいで、存在するNa⁺及びCl⁻イオンを除去した。これに続き、粉碎、ふるい分け及び乾燥の各工程を実施した。すべての粒子は、平均粒径40ミクロン未満であった。次いで、モリブデンるつぼにこれらのSiOフレークを充填し、石英チューブの中にセットした。SiOフレークを詰めたMoるつぼを含む石英チューブを、真空が約13Pa(10⁻¹Torr)に達するまで排気した。次いで、チューブを室温から900まで段階的に加熱した。石英チューブを900で少なくとも1時間維持した。加熱中、SiOフレークの色が変化し、SiO粉末はますます不透明になった。室温まで放冷すると、フルカラーの粉末が得られ、この粉末は、観察角に依存して色の変化を示し、その色は、SiOフレークの厚さに依存した。
20

【0170】

ケイ素/酸化ケイ素フレークの反射色(CIE-L*a*b*)を、標準D65光源による照射により、10°の観察角で測定した。
40

【0171】

【表1】

| ケイ素/酸化ケイ素フレークの厚さ[nm] | 色(空気中) | L* | C* | H |
|----------------------|--------|----|----|-----|
| 215 | 青 | 27 | 27 | 270 |
| 245 | 青ないし緑 | 37 | 16 | 213 |
| 260 | 緑 | 45 | 17 | 177 |
| 385 | 紫 | 24 | 34 | 307 |

【0172】

例2

Si/SiO_2 の混合物の代りに、 Si 15重量%を含有する SiO の混合物を使用したことを除き、例1を繰り返した。得られたフレークは、ケイ素に対する酸素の比が約0.86であり、厚さ約120nmであり、平均粒径が40ミクロン未満であった。次いで、モリブデンるつぼにこれらの $\text{SiO}_{0.86}$ フレークを充填し、石英チューブの中にセットした。 $\text{SiO}_{0.86}$ フレークを詰めたMるつぼを含む石英チューブを、真空が約13Pa(10^{-1}Torr)に達するまで排気した。次いで、チューブを室温から900まで段階的に加熱した。石英チューブを900で少なくとも1時間維持した。加熱中、酸化ケイ素フレークの色が変化し、酸化ケイ素粉末はますます不透明になった。室温まで放冷すると、フルカラーの粉末が得られ、この粉末は、観察角に依存して色の変化を示し(青/紫/黄/オレンジ)、その色は、酸化ケイ素フレークの厚さに依存した。 $\text{SiO}_{0.86}$ の面平行な構造は、890~900nmでフォトルミネセンスを示した(励起波長: ~300nm)。

【0173】

比較例1

Si/SiO_2 の混合物の代りに SiO を使用したことを除き、例1を繰り返した。得られた黄色のフレークは、ケイ素に対する酸素の比が約1.0であり、厚さ約120nmであり、観察角に依存する色変化を示さなかった。

【0174】

例3

次いで、厚さ215nmの例1のケイ素/酸化ケイ素フレークを従来の湿式化学法によって TiO_2 でコーティングした。 TiO_2 の厚さが約30nmに達したところで TiO_2 付着を停止した。得られた TiO_2 でコーティングされた SiO フレークは、空气中で非常に鮮やかな黄ないし緑色を示した。

【0175】

TiO_2 でコーティングされたケイ素/酸化ケイ素フレークの反射色(CIE-L*a*b*)を、標準D65光源による照射により、10°の観察角で測定した。

【0176】

【表2】

| TiO_2 コーティングされた SiO フレークの厚さ | 色 | L* | C* | H |
|---|------------|----|----|----|
| 275 nm | 黄ないし緑(空气中) | 67 | 50 | 99 |
| 275 nm | 黄(樹脂中) | 46 | 44 | 86 |

【0177】

例4

基本的な点でUS6270840に記載されているシステムと同様に構成されている真空システムにおいて、蒸発器から順に、剥離剤として塩化ナトリウム(NaCl)を約900で、 Si (15重量%)/ SiO (85重量%)を1350~1550で、 Si と SiO_2 との反応生成物として一酸化ケイ素(SiO)を1350~1550で蒸発させた。NaClの層厚さは通常30~50nmであり、(SiO/Si)(50~200nm)/ SiO (50~400nm)/(SiO/Si)(50~200nm)の層厚さは180~800nmであった。蒸発を約0.02Paで実施した。後で剥離剤の溶解によって層を分離するために、蒸着が実施された支持体に脱イオン水を約3000Paで吹き付け、スクレーパを使用する機械的支援及び超音波によって処理した。NaClは溶解し、不溶性である(SiO/Si)/ SiO /(SiO/Si)層はフレークに碎散した。溶解チャンバから懸濁液を連続的に取り出し、大気圧で、ろ過によって濃縮し、脱イオン水で数回すすいで、存在する Na^+ 及び Cl^- イオンを除去した。これに続き、粉碎、ふるい分け及び乾燥の各工程

10

20

30

40

50

を実施した。すべての粒子は、平均粒径40ミクロン未満であった。次いで、モリブデンるつぼにこれらの(SiO/Si)/SiO/(SiO/Si)フレークを充填し、石英チューブの中にセットした。(SiO/Si)/SiO/(SiO/Si)フレークを詰めたMоるつぼを含む石英チューブを、真空が約13Pa(10⁻¹Torr)に達するまで排気した。次いで、チューブを室温から900まで段階的に加熱した。石英チューブを900で少なくとも1時間維持した。室温まで放冷すると、フルカラーの粉末が得られ、この粉末は、観察角に依存して色の変化を示し、SiO₂マトリックス中のSiの濃度差が異なる屈折率、ひいては干渉色につながった。

【0178】

(ケイ素/酸化ケイ素)/酸化ケイ素/(ケイ素/酸化ケイ素)フレークの反射色(CIE-L* C* h)を、標準D65光源による照射により、10°の観察角で測定した。

【0179】

【表3】

| ケイ素/酸化ケイ素フレークの厚さ [nm] | 色(空気中) | L* | C* | H |
|--|--------|----|----|-----|
| (SiO/Si)(60 nm)/ SiO(120 nm)/ (SiO/Si)(60 nm) ¹⁾ | 緑/黄 | 51 | 38 | 152 |
| (SiO/Si)(60 nm)/ SiO(120 nm)/ (SiO/Si)(60 nm) ²⁾ | 黄土 | 47 | 29 | 35 |
| (SiO/Si)(60 nm)/ SiO(100 nm)/ (SiO/Si)(60 nm) ¹⁾ | 緑 | 50 | 33 | 182 |
| SiO/Si)(60 nm)/ SiO(100 nm)/ (SiO/Si)(60 nm) ²⁾ | 緑ないし黄 | 46 | 42 | 140 |

¹⁾ 900°Cで焼成する前の生成物。色変移: 緑/黄 → 濃緑

²⁾ 900°Cで焼成した後の生成物。色変移: 黄土 → 緑/黄

³⁾ 900°Cで焼成する前の生成物。色変移: 緑 → 赤/オレンジ

10

20

30

 フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I |
|--------------------------|----------------|
| C 0 8 K 3/34 (2006.01) | A 6 1 Q 5/02 |
| C 0 8 L 101/00 (2006.01) | C 0 8 K 3/34 |
| C 0 9 C 1/28 (2006.01) | C 0 8 L 101/00 |
| C 0 9 D 11/00 (2006.01) | C 0 9 C 1/28 |
| | C 0 9 D 11/00 |

(31)優先権主張番号 03100548.1

(32)優先日 平成15年3月6日(2003.3.6)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(72)発明者 ブヤルト, バトリー・チエ

スイス国、ツェーハー - 4 1 5 3 ライナッハ、オーバラー・レーブベルクヴェーク 2 9

(72)発明者 レイバッハ, ホルガー

ドイツ国、7 9 6 5 0 ショップハイム、ラントシュトラーセ 1 5

(72)発明者 ヴァイネルト, ヒルマール

ドイツ国、8 7 6 0 0 カウフボイレン、シュールシュトラーセ 1

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 国際公開第02/031058 (WO, A1)

国際公開第02/010290 (WO, A1)

国際公開第00/043457 (WO, A1)

特開平10-060303 (JP, A)

米国特許第3438796 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/46

A61K 8/00-8/99

A61Q 1/00-90/00

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/16

C09C 1/00-3/12

C09D 11/00-11/20