

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/050893 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09C 1/62 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)  
C09C 3/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075917
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-214582 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 久保 勝信(KUBO, Katsunobu); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 小林 聡史(KOBAYASHI, Satoshi); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 青木 健史(AOKI, Takefumi); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市

北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METALLIC COLOR PIGMENT AND COLORED ARTICLE

(54) 発明の名称: 着色メタリック顔料および着色物

(57) Abstract: This metallic color pigment contains a metallic pigment, a color pigment, a first compound and a second compound, and is characterized in that: the color pigment adheres to the surface of the metallic pigment in the coexistence of the first compound and the second compound; the first compound is a compound that has two or more carboxyl groups; and the second compound is a compound that has one or more amino groups.

(57) 要約: 本発明の着色メタリック顔料は、メタリック顔料と着色顔料と第 1 化合物と第 2 化合物とを含み、該着色顔料は、該第 1 化合物および該第 2 化合物の共存下で該メタリック顔料の表面に付着しており、該第 1 化合物は、2 個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、該第 2 化合物は、1 個以上のアミノ基を有する化合物である、ことを特徴とする。



WO 2014/050893 A1

## 明 細 書

発明の名称：着色メタリック顔料および着色物

### 技術分野

[0001] 本発明は、着色メタリック顔料および着色物に関する。

### 背景技術

[0002] メタリック感覚の美粧効果を得るために、アルミニウム微粉末などのメタリック顔料が広く使用されている。また近年、種々の色調を有する着色メタリック顔料が開発されている。

[0003] このような着色メタリック顔料としては、一般にメタリック顔料の表面に着色顔料を含有した樹脂皮膜を形成したものが知られている。たとえば、二重結合を有するモノマーは可溶であるが、このモノマーを重合したポリマー（樹脂）は不溶であるような有機溶剤中に、モノマー、メタリック顔料および着色顔料を添加し混合した後、これに重合開始剤を加えてモノマーを重合させ、メタリック顔料の表面に着色顔料を含有する樹脂層を形成させたものが知られている。しかし、この方法で得られた着色メタリック顔料は、光沢レベルが良好なものや彩度の高いものは得られていない。

[0004] このため、これを解決するための技術として、たとえば特開平01-315470号公報（特許文献1）には、メタリック顔料の表面に、二重結合を有する1種以上のカルボン酸を熱重合した、1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸を介して着色顔料を化学吸着させてなる着色メタリック顔料が開示されている。

[0005] また、特開平09-124973号公報（特許文献2）には、分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物で表面処理された着色顔料をアルミニウムフレークなどの基体粒子に付着させてなる着色メタリック顔料が開示されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平01-315470号公報

特許文献2：特開平09-124973号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1は予めメタリック顔料の表面を処理するものであり、特許文献2は予め着色顔料の表面を処理するものであるため、これら両者は全く異なったアプローチがとられていた。しかし、これら両技術は、互いに表面に他の化合物を予め付着させた状態で着色顔料をメタリック顔料に付着させるという点では共通していた。

[0008] しかしながら、このように他の化合物を予め付着させた状態で着色顔料をメタリック顔料に付着させる技術では、メタリック顔料と着色顔料間の付着力には限界があり、さらに強固な付着力が必要であると考えられていた。これら両者間の強固な付着力が着色メタリック顔料の良好な光沢または高い彩度を可能とするためである。

[0009] なお、上記両技術において予め表面に付着する化合物は、特許文献1ではカルボン酸が使用され、特許文献2ではアミンが使用されていたため、これら両技術を併用すると酸-塩基の塩形成による凝集が生じ、両技術を併用することは不可能と考えられていた。

[0010] そこで、本発明は、これら両技術とは全く異なったアプローチをとり、着色顔料がメタリック顔料の表面に強固に付着することにより、良好な光沢または高い彩度を有する着色メタリック顔料を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特許文献1や特許文献2のように、メタリック顔料または着色顔料の各表面に予め他の化合物を付着させた状態で着色顔料をメタリック顔料の表面に付着させるのではなく、他の化合物の共存化で着色顔料をメタリック顔料の表面に直接付着させる方が強固な付着状態が得られるとの知見を得、この知見に基づきさらに検討を重ねることにより本発明を完成させたものである。

[0012] すなわち、本発明の着色メタリック顔料は、メタリック顔料と着色顔料と第1化合物と第2化合物とを含み、該着色顔料は、該第1化合物および該第2化合物の共存下で該メタリック顔料の表面に付着しており、該第1化合物は、2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、該第2化合物は、1個以上のアミノ基を有する化合物である、ことを特徴とする。

[0013] ここで、該第1化合物は、不飽和カルボン酸の重合体または二塩基酸であることが好ましく、不飽和カルボン酸の重合体であることがより好ましい。また、該第2化合物は、1個以上のアミノ基を有するアミンであることが好ましい。さらに、該第1化合物は、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸を重合した重合カルボン酸、または、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸とアクリル酸とを重合した重合カルボン酸であることが好ましく、該第2化合物は、エチレンジアミン、フェニレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、脂環式ジアミン、脂環式トリアミン、脂環式テトラアミン、および脂環式多価アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種のアミンであることが好ましい。

[0014] また、本発明の着色メタリック顔料は、表面に保護層が形成されていることが好ましい。

[0015] また、本発明は、着色メタリック顔料を含む、着色物にも係わる。

### 発明の効果

[0016] 本発明の着色メタリック顔料は、着色顔料がメタリック顔料に強固に付着し、以って良好な光沢または高い彩度を有するという優れた効果を有する。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

#### <着色メタリック顔料>

本発明の着色メタリック顔料は、メタリック顔料と着色顔料と第1化合物と第2化合物とを含み、該着色顔料は、該第1化合物および該第2化合物の共存下で該メタリック顔料の表面に付着しており、該第1化合物は、2個以

上のカルボキシル基を有する化合物であり、該第2化合物は、1個以上のアミノ基を有する化合物であることを特徴とする。

[0018] このように本発明の着色メタリック顔料は、従来技術のようにメタリック顔料や着色顔料の表面に予め他の化合物を付着させた状態で、着色顔料をメタリック顔料の表面に付着させるというアプローチを採用するものではなく、全く異なったアプローチを採用するものである。すなわち、本発明で用いる着色顔料は、他の化合物が表面に予め付着した状態で使用するのではなく、本質的に他の化合物が付着していない状態で直接的にメタリック顔料の表面に付着している。また、この場合、本質的にメタリック顔料の表面にも予め他の化合物は付着していない。ただ、これら両者が付着する場合において、後述の第1化合物および第2化合物が共存しているのである。

[0019] 第1化合物は、2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、本質的に酸である。これに対して第2化合物は、1個以上のアミノ基を有する化合物であり、本質的に塩基である。このため、これらの第1化合物および第2化合物をそれぞれ予めメタリック顔料および着色顔料の表面に付着させた状態でこれらを混合すると、酸-塩基の塩形成による凝集が急激に発生し、着色顔料を選択的にメタリック顔料の表面に付着させることが不可能となる。

[0020] これに対し、着色顔料を第1化合物および第2化合物の共存下でメタリック顔料の表面に付着させると、驚くことに上記のような凝集は一切発生せず、着色顔料がメタリック顔料の表面に強固に付着することが見出された。この詳細なメカニズムは不明ながら、恐らく、第1化合物と第2化合物のミクロな状態での凝集が発生し、これがマクロな凝集状態となる前に個々のメタリック顔料表面に堆積し、この堆積が着色顔料を取り込みながら進行するため、結果的に第1化合物および第2化合物の作用により着色顔料がメタリック顔料の表面に強固に付着するものと推測される。

[0021] したがって、本発明において、着色顔料がメタリック顔料の表面に付着するという場合は、必ずしも着色顔料とメタリック顔料とが直接接触している場合のみを意味するものではなく、第1化合物および／または第2化合物が

両者間に介在する状態で着色顔料がメタリック顔料に付着しているような態様をも意味するものである。よって、着色顔料が「第1化合物および第2化合物の共存下でメタリック顔料の表面に付着」するとは、物理的には、着色顔料とメタリック顔料とが直接接触して付着している態様ならびに第1化合物および／または第2化合物が両者間に介在する状態で着色顔料がメタリック顔料に付着している態様の両者を含むものとする。なお、本発明においては、通常、複数個の着色顔料が1個のメタリック顔料の表面に付着した態様を有し、第1化合物および第2化合物は、着色顔料を介して、または介さずに、メタリック顔料上に存在するものと考えられる。

[0022] このように本発明の着色メタリック顔料は、着色顔料がメタリック顔料に強固に付着しているため、良好な光沢または高い彩度を示す。

[0023] ここで、本発明の着色メタリック顔料の平均粒径は、特に限定されるものではないが、好ましくは1～300 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5～50 $\mu\text{m}$ である。平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 未満の場合、メタリック感が減退する場合があり、300 $\mu\text{m}$ を超えると塗膜表面の平滑性を損なう場合がある。なお、本発明において平均粒径とは、レーザー回折法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布に基づき、その体積平均を算出して求められる体積平均粒径をいう。

[0024] <メタリック顔料>

本発明の着色メタリック顔料を構成するメタリック顔料は、メタリック感を呈するものであれば従来公知のメタリック顔料をいずれも用いることができ、特に限定されるものではない。

[0025] たとえば、このようなメタリック顔料としては、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属により構成されるメタリック顔料およびこれらの金属を含む合金により構成されるメタリック顔料を挙げることができる。これらのメタリック顔料の中でもアルミニウムからなるアルミニウム顔料は、反射率が高く金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすく、特に好適である。

[0026] なお、このようなメタリック顔料には、無機化合物粒子（ガラス、マイカ、およびアルミナまたはチタニアなどのセラミックス粒子等）、またはそれらの表面にめっき等により金属による被膜を形成することでメタリック感を呈するようにした粒子も含まれる。

[0027] 以下、このようなメタリック顔料として特に好適なアルミニウム顔料について説明する。ここで、本発明に用いるアルミニウム顔料の組成としては、アルミニウムのみから構成されていてもよいし、またアルミニウム基合金から構成されていてもよく、アルミニウムの純度は特に限定されない。また、その表面には耐食性や意匠性を向上させるための金属酸化物被膜などの表面処理が施されていてもよい。

[0028] また、本発明に用いるアルミニウム顔料の形状は、粒状、板状、塊状、フレーク状（鱗片状）など種々の形状のものをを用いることができるが、塗料として使用した場合、塗膜に優れたメタリック感および輝度を与えるためにはフレーク状であることが好ましい。

[0029] そして、本発明に用いるアルミニウム顔料の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。また、この平均粒径は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

[0030] 上記平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合、製造工程での取り扱いが容易であり、アルミニウム顔料は凝集しにくい傾向を示し、平均粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合、塗料として使用した場合に塗膜表面が荒れるのを防止でき、好ましい意匠を実現できる。

[0031] さらに、本発明に用いるアルミニウム顔料の平均厚みは、特に限定されるものではないが、 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、平均厚みは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。この平均厚みが $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合、製造工程の容易さの点で有利であり、平均厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合、塗膜等の塗料組成物の外観の点で有利である。

[0032] ここで、本発明に用いるアルミニウム顔料の平均粒径は、レーザー回折法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布に基づき、その体積平均を算出して求められる。また、平均厚みは、アルミニウム顔料の隠ぺい力と密度により算出される。

[0033] また、本発明に用いるアルミニウム顔料を得る方法としては、特に限定されず、たとえばボールミルやアトライターミルの中で粉碎媒体の存在下、原料となるアルミニウム粉末を脂肪酸等の粉碎助剤を用いて粉碎もしくは磨砕することにより製造されるものでもよいし、フィルム上にアルミニウムを蒸着させたアルミニウム蒸着箔を破砕することにより得られるものでもよい。上記粉碎媒体としては、ミネラルスピリット、ソルベントナフサなどの高引火点の鉱物油を使用することができる。

[0034] なお、以上の説明は、アルミニウム顔料以外のメタリック顔料についても同様である。

#### <着色顔料>

本発明の着色メタリック顔料を構成する着色顔料は、従来公知の顔料を特に限定することなく使用することができる。

[0035] 本発明におけるメタリック顔料は、主として金属光沢を付与する作用を有するものであり、色彩的には無彩色となることが多いため、この着色顔料は、主として有彩色の色彩を付与する作用を有するものである。しかし、有彩色のみに限定されることはなく、たとえば白色や黒色等の無彩色を付与する作用を有していてもよい。

[0036] このような着色顔料としては、たとえば次のようなものを例示することができる。すなわち、ジケトピロロピロール系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、スレン系、ペリノン系、ペリレン系、キノフタロン系、フタロシアニン系、等の有機顔料、酸化鉄、カーボンブラック等の無機顔料を挙げることができる。

[0037] 具体的にはフタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダン

スロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノ、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化鉄、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、バナジウム酸ビスマス、複合酸化物焼成顔料、アニリンブラック、カーボンブラック、チタンブラック、酸化チタン、超微粒子酸化チタンなどを例示することができる。

[0038] また、本発明の着色メタリック顔料が化粧品に使用される場合には、皮膚への安全性を考慮して、各国で定められた化粧品用および医薬品用タール色素、化粧品原料基準を満たした顔料など化粧品で一般的に使用される着色顔料も使用できる。

[0039] メタリック顔料への付着性、耐候性および着色力の面から特に好ましい顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンゴールド、アントラキノ、インダンスレンブルー、ジケトピロロピロール、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジ、アントラピリミジンイエロー、ジオキサジンバイオレット、ペリレンマルーン、アゾメチン銅錯体、ベンズイミダゾロン系モノアゾ顔料、透明酸化鉄、カーボンブラック、超微粒子酸化チタン等を挙げることができる。

[0040] このような着色顔料の一次粒子径については、特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内、より好ましくは $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内のものが使用できる。一次粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上の場合には顔料の分散が困難となる危険性が少なく、一次粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の場合にはメタリック顔料表面に均一に付着させることが困難となる危険性が少ない。

[0041] 着色顔料の付着量は、メタリック顔料100質量部に対して、1質量部以上200質量部以下、より好ましくは5質量部以上100質量部以下である。付着量は、メタリック顔料の比表面積に応じて適宜調整することが好ましい。付着量が1質量部未満の場合は最終的に得られる着色メタリック顔料に

ついて十分な彩度が得られず、また付着量が200質量部を超える場合は、最終的に得られる着色メタリック顔料の光輝感が低下する。

[0042] なお、本発明の着色顔料は、所定の条件下で粒子状態を保持する限り、染料として分類されるものも含まれる。

[0043] <第1化合物>

本発明の着色メタリック顔料を構成する第1化合物は、2個以上のカルボキシル基を有する化合物である。このような第1化合物は、後述の第2化合物と相乗的に作用することにより、着色顔料をメタリック顔料の表面に付着させる作用を有するものである。

[0044] このような第1化合物は、2個以上のカルボキシル基を有する化合物である限り、特に限定することなく使用することができ、1分子中のカルボキシル基数の上限は特に限定されない。

[0045] このような第1化合物としては、2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸が好ましく、少なくとも1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸またはその重合体、または二塩基酸がより好ましい。また、このような重合体としては、不飽和カルボン酸の重合体が好ましく、特に熱重合カルボン酸が好ましい。熱重合カルボン酸とは、二重結合を有する1種類以上のカルボン酸を熱重合して得られた1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸を意味する。

[0046] このような不飽和カルボン酸の重合体の出発原料の例としては、二重結合とカルボキシル基とを有する化合物である3-オクテン酸、10-ウンデセン酸、オレイン酸、リノール酸、エライジン酸、アクリル酸、リノレン酸や、工業的に供給されている脂肪酸混合物であるトール油脂肪酸、パーム油脂肪酸、米糠油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸等を挙げることができる。これらを各単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

[0047] このような不飽和カルボン酸の重合体のより好ましい例としては、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸を重合した重合カルボン酸、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸とアクリル酸とを重合した重合カルボン酸、トール油脂肪

酸を重合した重合カルボン酸等を例示することができ、特に熱重合カルボン酸である、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸を熱重合した熱重合カルボン酸、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸とアクリル酸とを熱重合した熱重合カルボン酸等を例示することができる。

[0048] また、このような重合カルボン酸の市販品としては、ハリダイマー 200、ハリダイマー 300、ダイアシッド 1550（以上各商品名、ハリマ化成社製）、プリポール 1017（商品名、ユニケマ社製）、エンポール 1008（商品名、コグニス社製）、ユニダ임 27（商品名、アリゾナケミカル社製）、バーサダ임 216（商品名、ヘンケルジャパン社製）などを挙げることができる。

[0049] 二塩基酸の例としては、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アセトンジカルボン酸、ドデカン二酸、エイコサ二酸、エイコサジエン二酸、エチルオクタデカン二酸、ジメチルエイコサン二酸、オクタデカンジエンジ二酸、イソドコサジエン二酸、イソドコサン二酸、イソエイコサジエン二酸、ブチルオクタン二酸、ジアルコキシカルボニルイソドコサジエン二酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の二塩基酸であることが好ましい。

[0050] ここで、着色メタリック顔料に含まれる第 1 化合物の量は、使用するメタリック顔料の表面積と使用する着色顔料の量により異なるが、メタリック顔料 100 質量部に対し、0.1 質量部以上 30 質量部以下であることが好ましく、特に 0.5 質量部以上 20 質量部以下であることがより好ましい。0.1 質量部未満であれば着色顔料をメタリック顔料の表面に十分に付着させることができず、30 質量部を超えてもかかる効果に変わりがなく経済的に不利となる。

[0051] <第 2 化合物>

本発明の着色メタリック顔料を構成する第 2 化合物は、1 個以上のアミノ基を有する化合物である。このような第 2 化合物は、上記の第 1 化合物と相乗的に作用することにより、着色顔料をメタリック顔料の表面に付着させる

作用を有するものである。

[0052] このような第2化合物は、1個以上のアミノ基を有する化合物である限り、特に限定することなく使用することができ、1分子中のアミノ基数の上限は限定されない。このような第2化合物としては、特に1個以上のアミノ基を有するアミンが好ましい。着色顔料をメタリック顔料の表面に特に強固に付着させる作用を有するためである。なお、本発明でいうアミノ基とは、アンモニア、第一級アミンまたは第二級アミンから水素を除去した1価の官能基をいう。

[0053] そして、このような1個以上のアミノ基を有するアミンとしては、2個以上のアミノ基を有するアミンが好ましく、より具体的には、エチレンジアミン、フェニレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,12-ドデカレンジアミン、脂環式ジアミン、脂環式トリアミン、脂環式テトラアミン、および脂環式多価アミン（アミノ基の数が5個以上のもの）からなる群より選ばれる少なくとも1種のアミンを挙げることができる。

[0054] ここで、着色メタリック顔料に含まれる第2化合物の量は、使用するメタリック顔料の表面積と使用する着色顔料の量により異なるが、メタリック顔料100質量部に対し、0.1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、特に0.5質量部以上20質量部以下であることがより好ましい。0.1質量部未満であれば着色顔料をメタリック顔料の表面に十分に付着させることができず、30質量部を超えると凝集が発生し着色顔料をメタリック顔料の表面に十分に付着させることができなくなる。

[0055] <保護層>

本発明の着色メタリック顔料は、表面に保護層が形成されていることが好ましい。この保護層は、着色メタリック顔料を緻密に被覆することにより、着色顔料の付着性をさらに向上させるとともに、耐水性を付与する作用を有するものである。なお、ここでいう耐水性とは、着色メタリック顔料を水性塗料や水性インキ中に配合する等して水分と接触させた場合に、ガスの発生

を抑制する作用をいう。また、保護層は、着色メタリック顔料の全表面を被覆していることが好ましいが、製造条件等により、着色メタリック顔料の表面の一部が保護層により被覆されていなくてもよい。

[0056] 上記保護層は、少なくとも1個の重合性二重結合を有するモノマーおよび／またはオリゴマーをラジカル重合させることにより得られる樹脂、または、Al、Si、Ti、Cr、Zr、Mo、およびCeからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物または水酸化物で構成されていることが好ましい。また、保護層は当該樹脂と当該酸化物または当該水酸化物との両方により構成されていてもよく、この場合、当該樹脂と当該酸化物または当該水酸化物との層形成の順序は特に限定されない。

[0057] 保護層を構成する樹脂は、メタリック顔料表面に付着させた着色顔料を強固に固定することができ、着色顔料の剥落を防ぐことが可能となる。ここで、保護層を構成する樹脂は、少なくとも1個の重合性二重結合を有するモノマーおよび／またはオリゴマーがラジカル重合することにより高分子化し、樹脂状となったものをいう。したがって、このような樹脂は、このように少なくとも1個の重合性二重結合を有するモノマーおよび／またはオリゴマーをラジカル重合させることにより得られるため、上記の着色メタリック顔料上またはその周辺でこのようなラジカル重合を実行することにより、着色メタリック顔料の表面にラジカル重合性樹脂からなる保護層を形成することができる。このようなラジカル重合性樹脂の形成により着色メタリック顔料の表面に安定で緻密な被覆層が形成されるので、最終的に得られる着色メタリック顔料からの着色顔料の剥離を飛躍的に減少させることができる。

[0058] このような樹脂を形成する場合、ラジカル重合性樹脂の量は、メタリック顔料100質量部に対し、0.5～100質量部、より好ましくは5～50質量部が適当である。ラジカル重合性樹脂の量は、メタリック顔料の比表面積、被覆するラジカル重合性樹脂の密度等を勘案して適宜決定することができる。

[0059] なお、このようなラジカル重合性樹脂で構成される樹脂の厚みは特に限定

されないが、5 nm以上200 nm以下であれば着色メタリック顔料の耐水性（5 nm未満では不十分）および塗膜等の塗料組成物の外観（200 nmを超えると外観が損なわれる）の点で有利である。厚みの測定方法は、走査電子顕微鏡等による着色メタリック顔料の断面観察により測定できる。

[0060] 着色メタリック顔料を樹脂で被覆する具体的な方法は、該着色メタリック顔料を炭化水素系あるいはアルコール系溶媒（好ましくは炭化水素系溶剤）に分散した分散体に、モノマーおよび／またはオリゴマーと過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤とを添加し、攪拌させながら加熱してモノマーおよび／またはオリゴマーをラジカル重合させ、該着色メタリック顔料表面に析出させる方法が好ましい。

[0061] この場合、重合開始剤の添加量は、モノマーおよび／またはオリゴマー100質量部に対して1質量部以上30質量部以下とすることが好ましい。重合反応は、無酸素雰囲気、たとえば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行なうことが望ましい。反応温度は50～150℃、より好ましくは70～110℃が適当である。また、反応時間は30分以上30時間以下が好ましい。

[0062] 上記のモノマーおよび／またはオリゴマーとしては、下記のもものが例示される。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレ

ート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、（2-ヒドロキシエチル）メタクリレートアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジオクチル-2-アクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアッシッドフォスフェート、ビス（2-クロロエチル）ビニルホスホネート、ジ-2-メタクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、トリ-2-メタクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジ-2-アクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、トリ-2-アクリロイルオキシエチルアッシッドフォスフェート、ジアリルジブチルホスホノサキシネート、アクリル変性ポリエステル（重合度2～20程度）、アクリル変性ポリエーテル（重合度2～20程度）、アクリル変性ウレタン（重合度2～20程度）、アクリル変性エポキシ（重合度2～20程度）、アクリル変性スピラン（重合度2～20程度）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0063] 中でも、当該モノマーおよび／またはオリゴマーとして、重合性二重結合を2個以上有するモノマーおよび／またはオリゴマーを使用した場合には、

3次元架橋したラジカル重合性樹脂からなる樹脂が形成され、耐水性が一層向上する点で有利である。

[0064] なお、着色メタリック顔料において、保護層が樹脂で構成されているか否かの同定は、質量分析法、NMRなどによる重合開始剤残基の分析、より簡易的には分子量、分子量分布、ガラス転移点、有機溶剤への溶解性などにより確認することができる。

[0065] また、保護層を構成する酸化物または水酸化物は、Al、Si、Ti、Cr、Zr、Mo、およびCeからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物または水酸化物である。このような酸化物または水酸化物を用いることにより、着色メタリック顔料の表面に水に対して安定で緻密な被膜が形成されるため、最終的に得られる着色メタリック顔料の耐水性が飛躍的に向上する。なお、このような酸化物および水酸化物は、先に付着させる着色顔料の発色を阻害しないためにも無色であることが好ましい。

[0066] このような酸化物または水酸化物の具体例を挙げると、たとえば酸化珪素、ポリシロキサンの縮合物、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、水酸化アルミニウム、酸化モリブデン、酸化クロム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、水酸化セリウム等が例示できる。これらの中でも、酸化珪素および／またはポリシロキサンの縮合物（すなわち、酸化珪素のみ、ポリシロキサンの縮合物のみ、およびこれら両者の混合物）が透明性、安全性、生産コストの面で特に好ましい。

[0067] このような酸化物または水酸化物は、1種のみであるいは2種以上の混合物で保護層を構成することができる。なお、酸化珪素およびポリシロキサンの縮合物は、ともにSiの酸化物であり、ポリシロキサンの縮合物とは、有機珪素化合物がシロキサン結合で縮合した化合物を意味する。

[0068] このような酸化物または水酸化物の使用量は、メタリック顔料100質量部に対し、0.5質量部以上100質量部以下、より好ましくは5質量部以上30質量部以下が好ましい。使用量は、目的とする保護層の厚み、メタリック顔料の比表面積、被覆する酸化物または水酸化物の密度等を勘案して決

定することができる。なお、このような酸化物または水酸化物で構成される保護層の厚みは特に限定されないが、5 nm以上200 nm以下であれば着色メタリック顔料の耐水性（5 nm未満では不十分）および塗膜等の塗料組成物の外観（200 nmを超えると外観が損なわれる）の点で有利である。厚みの測定方法は、走査電子顕微鏡等による着色メタリック顔料の断面観察により測定できる。

[0069] 着色メタリック顔料を酸化物または水酸化物で被覆する方法は、特に限定されないが、該着色メタリック顔料を水および／または親水性溶媒に分散した分散体に、Al、Si、Ti、Cr、Zr、Mo、およびCeのいずれかの塩またはアルコキシド等の前駆体化合物を加え、さらにその前駆体化合物を中和させる中和剤または加水分解させる加水分解触媒を加えることにより、着色メタリック顔料の表面に酸化物または水酸化物を析出させる方法を挙げることができる。

[0070] 上記の親水性溶媒の例としては以下のものが挙げられる：

メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトン。

[0071] 上記の酸化物または水酸化物の前駆体化合物の例としては以下のものが挙げられる：硝酸アルミニウム、硝酸セリウム、酢酸セリウム、硫酸チタニル、モリブデン酸アンモニウム等の塩、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラブトキシジルコニウム、トリイソプロポキシアルミニウム等およびそれらの縮合物。

[0072] 上記中和剤および加水分解触媒の例としては以下のものが挙げられる：

中和剤：アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等。

塩基性加水分解触媒：モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アンモニア、エチレンジアミン、*t*-ブチルアミン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-2-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、尿素、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等。

酸性加水分解触媒：珽酸、酢酸、硝酸、硫酸、磷酸、ホスホン酸等。

[0073] このような酸化物または水酸化物としては、特に酸化珪素および／またはポリシロキサンの縮合物が好ましく、これらによる保護層の形成方法としては、酸化珪素の場合であれば、たとえば着色メタリック顔料と珪素化合物を含む溶液とを、塩基性または酸性に保ちながらスラリー状態またはペースト状態で攪拌または混練する方法等が採用でき、これにより着色メタリック顔料の表面に酸化珪素からなる保護層を形成することができる。また、ポリシロキサンの縮合物の場合であれば、たとえば着色メタリック顔料とアルコキシシランの共存下、アルコキシシランを加水分解および縮合することによって着色メタリック顔料の表面にポリシロキサンの縮合物からなる保護層を形成することができる。しかしながら、これらの方法のみに限定されるものではない。

[0074] <製造方法>

本発明の着色メタリック顔料は、上記のような構成、特に着色顔料が第1化合物および第2化合物の共存下でメタリック顔料の表面に付着していることを特徴とするが、着色顔料を第1化合物および第2化合物の共存下でメタリック顔料の表面に付着させる方法、すなわち本発明の着色メタリック顔料の製造方法は特に限定されない。

[0075] たとえば、メタリック顔料と第1化合物と第2化合物と着色顔料とを混合することにより、本発明の上記のような構成の着色メタリック顔料を製造することができる。このように、簡単な方法で製造できることも本発明の特徴である。

[0076] なお、上記の混合においても、メタリック顔料、第1化合物、第2化合物および着色顔料をどのような順序で混合しても差し支えなく、その順序は特に限定されない。たとえば、全ての成分を一度に加えて混合してもよいし、各成分を順番に加えながら混合してもよい。また、着色顔料は、そのまま加えてもよいし、加える前に予め分散機などで分散したものをを用いてもよい。

[0077] なお、上記の混合に際しては、各成分を分散または溶解させるために溶媒を用いるのが好ましい。また、混合方法としては、スラリー状態で攪拌機などを用いて混合してもよいし、ペースト状態でニーダーミキサーなどの混練機を用いて混合してもよい。

[0078] また、この混合に際し、メタリック顔料と第1化合物との混合比は、メタリック顔料1質量部に対し、第1化合物を0.01～0.3質量部とすることが好ましく、0.05～0.2質量部とすることがより好ましい。同様に、メタリック顔料と第2化合物との混合比は、メタリック顔料1質量部に対し、第2化合物を0.01～0.3質量部とすることが好ましく、0.05～0.2質量部とすることがより好ましい。なお、第1化合物および第2化合物の混合比が0.01質量部未満では着色顔料の付着が十分に生じない場合があり、0.3質量部を超えても着色顔料の付着性に変化はない。しかしながら、第1化合物と第2化合物の混合比をこれらの範囲に限定するものではない。

[0079] 一方、メタリック顔料と着色顔料の混合比は、メタリック顔料1質量部に対し、着色顔料を0.01～3質量部とすることが好ましく、0.1～1質量部とすることがより好ましい。

[0080] 一方、スラリー状態またはペースト状態とする溶媒は、特に限定されない。水、アルコール、エーテルなどの極性溶媒を使用することもできるし、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの非極性溶媒を使用することもできる。しかし、メタリック顔料に対する溶媒による腐食の影響を避けるためには、非極性溶媒を使用することが好ましい。

[0081] このような非極性溶媒としては、沸点が100℃から250℃程度の範囲

にある脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらの混合物等を好適に使用できる。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0082] メタリック顔料と非極性溶媒との混合比は、特に限定されないが、メタリック顔料1質量部に対し、非極性溶媒を0.1～5質量部とすることが好ましい。0.1質量部未満では各成分の分散または溶解が困難となる場合があり、5質量部を超えると最終的に得られた着色メタリック顔料と溶媒とを分離する濾過工程に長時間を要する場合があり、生産性が低下する場合がある。

[0083] 混合時間も特に限定されないが、1分から2時間の範囲内で行なうのが好ましく、1分から1時間以内とすることがより好ましい。1分未満では着色顔料の付着が十分ではなく得られた着色メタリック顔料の意匠性が低下する場合があり、2時間を超えても着色顔料の付着性に変化はなく、生産性が低下する場合がある。また、混合時間を必要以上に長くするとメタリック顔料自体の変形が生じる場合がある。

[0084] 混合時の温度も特に限定されないが、0℃から150℃の範囲内とすることが好ましい。0℃未満では着色顔料が十分に付着しない場合があり、150℃を超えても着色顔料の付着性に変化はなく、エネルギーのロスにつながる場合がある。

[0085] なお、上記の混合を行なう前に、使用するメタリック顔料の表面に付着した脂肪酸等を除去する工程として脱脂工程を行なうことが好ましい。特に、アルミニウム顔料のように脂肪酸等の粉砕助剤を用いて製造されたメタリック顔料の場合には、その表面に粉砕助剤である脂肪酸等が付着しており、これが着色顔料の付着を阻害するおそれがあるため、混合を行なう前に脱脂工程を行なうことが好ましい。

[0086] このような脱脂工程の方法は特に限定されないが、たとえばメタリック顔料を大量の溶媒中に分散して表面に付着した脂肪酸等を除去する方法や、メ

タリック顔料を他の化合物と接触または混合することによりその表面を処理し脂肪酸等を除去する方法などを挙げることができる。後者の方法の場合、たとえば、モリブデンを含む化合物でメタリック顔料の表面を処理したり、上述の保護層の一例であるAl、Si、Ti、Cr、Zr、MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物または水酸化物でメタリック顔料の表面を処理したり、上述の第1化合物でメタリック顔料の表面を処理したりすることにより、脂肪酸等を除去することができる。なお、このような脱脂工程において脂肪酸等が完全に除去されている必要はなく、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば脂肪酸等が付着していてもよい。

[0087] なお、本発明の着色メタリック顔料の表面に保護層が形成される場合は、上記のようにして得られた着色メタリック顔料の表面に、たとえば上述のような方法で保護層を形成することができる。

[0088] <着色物>

本発明は、着色メタリック顔料を含む着色物にも係わる。かかる着色物としては、たとえば、塗料組成物、インキ組成物、樹脂成形品、化粧品等を挙げることができる。

[0089] ここで、塗料組成物またはインキ組成物としては、通常、着色メタリック顔料と樹脂成分と溶剤とを含む組成物を挙げることができる。特に溶剤として親水性溶剤を使用した水性組成物は、耐水性に優れ安定で発色に優れたものとなる。

[0090] このような組成物に含まれる着色メタリック顔料の量は、樹脂成分100質量部に対して0.1質量部以上50質量部以下、より好ましくは1質量部以上30質量部以下とすることが好ましい。着色メタリック顔料が0.1質量部より少ないと目的とする意匠性が得られず、50質量部より多いと塗膜の鮮映性が低下する。

[0091] このような組成物中の溶剤の配合量は、樹脂成分100質量部に対して1質量部以上100質量部以下、より好ましくは5質量部以上50質量部以下とすることが好ましい。溶剤が1質量部より少ないと組成物中への着色メタ

リック顔料の分散性が不十分となり、１００質量部より多いと組成物を乾燥および硬化させる際に蒸発する溶剤による環境汚染が問題となる。

[0092] このような組成物に配合される樹脂成分は、特に限定されないが、たとえば熱硬化型アクリル樹脂／メラミン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂／ＣＡＢ（セルロースアセテートブチレート）／メラミン樹脂、熱硬化型ポリエステル（アルキド）樹脂／メラミン樹脂、熱硬化型ポリエステル（アルキド）／ＣＡＢ／メラミン樹脂、イソシアネート硬化型ウレタン樹脂／常温硬化型アクリル樹脂、水希釈型アクリルエマルジョン／メラミン樹脂等を例示することができる。

[0093] このような組成物に配合される溶剤は、特に限定されないが、水、アルコール系、グリコール系、ケトン系、エステル系等の親水性溶剤（たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトン、酢酸エチル、酢酸プロピル等）、芳香族系、脂環族系、炭化水素系溶剤等の油性溶剤（たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、ミネラルスピリット等）を使用することができる。

[0094] また、このような組成物には、必要に応じて、顔料分散剤、消泡剤、沈降防止剤、硬化触媒等の添加剤や、他の着色顔料を配合することもできる。

[0095] 一方、上記樹脂成形品としては、着色メタリック顔料を練り込んだ樹脂成形品を挙げることができる。なお、ここでいう樹脂成形品には、最終の成形品ばかりではなく、着色目的の母材樹脂に配合する目的として使用される着色メタリック顔料を含んだ合成樹脂着色用マスターバッチや、当該合成樹脂着色用マスターバッチと着色目的の母材樹脂とをペレット状に混練した着色ペレットのような中間仕掛品も含まれる。

- [0096] このような樹脂成形品を構成する樹脂としては特に限定されないが、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ABS樹脂、AS樹脂等を挙げることができる。1種または2種以上を用いることができる。
- [0097] このような樹脂成形品に含まれる着色メタリック顔料の量は、通常、樹脂100質量部に対して0.005～80質量部程度、好ましくは10～80質量部程度とすればよい。ただし、用いる着色メタリック顔料の性状、樹脂の種類、最終製品の用途によっては上記範囲外となる場合がある。
- [0098] また一方、着色メタリック顔料を含んだ化粧料は、パール顔料を含んだ化粧料よりも優れた隠蔽力を有し、仮に水を含んでいても鮮やかな色合いを得ることができる。このような化粧料は、その種類が特に限定されるものではないが、たとえば口紅、ファンデーション、頬紅、アイシャドウ、ネイルエナメル、マスカラ等のメーキャップ化粧料、ヘアジェル、ヘアワックス、ヘアトリートメント、シャンプー、ヘアマニキュア等の毛髪化粧料、化粧水、下地クリーム、日焼け止め等の基礎化粧料等を挙げることができる。
- [0099] このような化粧料において、着色メタリック顔料以外の構成成分としては、油脂（オリーブ油、ひまし油等）、ロウ類（ミツロウ、カルナバロウ、ラノリン等）、炭化水素油（流動パラフィン、スクワラン、ポリブデン酸）、脂肪酸エステル（ミリスチン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、アジピン酸ジイソプロピル、トリミリスチン酸グリセリル等）、高級脂肪酸（オレイン酸、イソステアリン酸等）、高級アルコール（イソステアリルアルコール、オレイルアルコール等）、シリコン油（ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等）、フッ素化合物（パーフルオロポリエーテル等）等を挙げることができる。
- [0100] また、このような化粧料には、必要に応じて界面活性剤、保湿剤、多価アルコール、水溶性高分子、皮膜形成剤、非水溶性高分子、高分子エマルション、粉末、顔料、染料、レーキ、低級アルコール、紫外線吸収剤、ビタミン

類、酸化防止剤、抗菌剤、香料等を含むことができる。

- [0101] なお、化粧料に含まれる着色メタリック顔料の量は、0.1～99質量%の範囲とすることができ、さらに好ましくは1～80質量%である。また、化粧料に対する着色メタリック顔料の調合方法は、特に限定されず通常の化粧料の製造方法を適用することができる。また分散方法としては、ディスパー、ロールミル等が好適である。

## 実施例

- [0102] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0103] <実施例1>

三ツロフラスコにミネラルスピリット300mlを入れ、これにメタリック顔料としてアルミニウム顔料（商品名：「アルミニウムペーストCS460」（金属分50%、平均粒径16 $\mu$ m）、東洋アルミニウム株式会社製）を200.0g、および第1化合物としてアクリル酸と大豆油脂肪酸とを熱重合した二重結合を有するカルボン酸（商品名：「ダイアシッド1550」、ハリマ化成株式会社製）20.0gを加え、加熱および攪拌した後、常温まで冷却し、これを濾過することにより、脱脂工程を行なった。これにより、第1化合物で脱脂処理されたメタリック顔料を得た。

- [0104] 次に、溶媒としてミネラルスピリット400ml、着色顔料として黄色顔料（商品名：「IRGAZIN YELLOW 5GLT」、BASFジャパン株式会社製）70.0g、上記で脱脂処理したメタリック顔料200.0g、上記と同じ第1化合物20.0g、および第2化合物としてエチルアミン20.0gを混練機に入れ、0～150℃で1分～1時間攪拌することにより、着色顔料が第1化合物および第2化合物の共存下でメタリック顔料の表面に付着した着色メタリック顔料を含有するスラリーを得た。

- [0105] 引続き、上記で得られた着色メタリック顔料含有スラリー640gをミネラルスピリット1000mlが入った三ツロフラスコに入れ、さらにアクリル酸1.0gを添加して攪拌した。次いでトリメチロールプロパントリメタ

クリレート 30.0 g およびアゾビスイソブチロニトリル 10.0 g をそれぞれミネラルスピリット 150 ml に溶解したものを添加して、加熱（50～150℃）および攪拌（30分～30時間）した後、常温まで冷却し、これを濾過することにより、表面に樹脂からなる保護層が形成された本発明の着色メタリック顔料を得た。

[0106] <実施例 2>

第2化合物としてエチルアミン 20.0 g をトリエタノールアミン 20.0 g に置き換えることを除き、他は全て実施例 1 と同様にして、保護層が形成された本発明の着色メタリック顔料を得た。

[0107] <実施例 3>

第2化合物としてエチルアミン 20.0 g をエチレンジアミン 20.0 g に置き換えることを除き、他は全て実施例 1 と同様にして、保護層が形成された本発明の着色メタリック顔料を得た。

[0108] <実施例 4>

着色顔料である黄色顔料 70.0 g を赤色顔料（商品名：「IRGAZIN DPP RED BTR」、BASF ジャパン株式会社製）100 g に置き換えるとともに、第2化合物としてエチルアミン 20.0 g を脂環式多価アミン（商品名：「アデカスタブ LA-67」、ADEKA 社製）20.0 g に置き換えることを除き、他は全て実施例 1 と同様にして、保護層が形成された本発明の着色メタリック顔料を得た。

[0109] <実施例 5>

着色顔料である黄色顔料 70.0 g を青色顔料（商品名：「LONOL BLUE 7185-PM」、東洋インキ製造株式会社製）100 g に置き換えるとともに、第2化合物としてエチルアミン 20.0 g をジプロピレントリアミン 20.0 g に置き換えることを除き、他は全て実施例 1 と同様にして、保護層が形成された本発明の着色メタリック顔料を得た。

[0110] <実施例 6>

実施例 1 において、脱脂工程に次いで、着色顔料、脱脂処理したメタリッ

ク顔料、第1化合物および第2化合物を混練機に入れる工程に用いる第1化合物として、アクリル酸と大豆油脂肪酸とを熱重合した二重結合を有するカルボン酸（商品名：「ダイアシッド1550」、ハリマ化成株式会社製）20.0gを、二塩基酸であるアジピン酸（ヘキサン二酸）20.0gに置き換えることを除き、他は全て実施例1と同様にして、保護層が形成された本発明の着色メタリック顔料を得た。

[0111] <比較例1>

脱脂工程を行なわなかったこと、および着色顔料とメタリック顔料とを混合する際に、第1化合物のみを共存させ第2化合物を共存させなかったことを除き、他は全て実施例1と同様にして、保護層が形成された着色メタリック顔料を得た。このような着色メタリック顔料は、特許文献1に記載された着色メタリック顔料に相当する。

[0112] <比較例2>

脱脂工程を行なわなかったこと、および着色顔料とメタリック顔料とを混合する際に、第2化合物で表面処理された着色顔料（具体的には、黄色顔料（50.0g）、エチレンジアミン（25.0g）、ミネラルスピリット（400ml）をポットミルで分散した）を用い第1化合物および第2化合物を共存させなかったことを除き、他は全て実施例1と同様にして、保護層が形成された着色メタリック顔料を得た。このような着色メタリック顔料は、特許文献2に記載された着色メタリック顔料に相当する。

[0113] <評価試験>

上記のようにして得られた実施例1～6および比較例1～2の着色メタリック顔料を用いて以下の試験を行なった。

[0114] <試験1>

実施例1～6および比較例1～2で得られた各着色メタリック顔料4.0gを市販のアクリルラッカー（商品名：「アクリック#2000クリヤー」、関西ペイント（株）製）20gに分散して塗料組成物を作製し、両面アート紙上に150μmドクターブレードを用いてこの塗料組成物を塗布するこ

とにより塗板を作製した。

[0115] そして、このようにして作成された各塗板の光沢値を光沢計（商品名：「VG-2000」、日本電色工業社製）を用いて測定した。光沢値は、入射角  $60^\circ$  における測定値である。光沢値は、数値が高い程、高光沢であることを示す。その結果を表 1 に示す。

[0116] <試験 2>

上記で得られた各塗板の彩度値をマルチアングル分光測色計（商品名：「X-Rite MA-68II」、X-Rite社製）を用いて測定した。彩度値（ $C^*$ ）は、入射角  $45^\circ$ 、オフセット角  $15^\circ$  における測定値である  $a^*$  値および  $b^*$  値を用い、次式により計算した。彩度値（ $C^*$ ）は、数値が高い程、高彩度であることを示す。その結果を表 1 に示す。

[0117] 彩度値（ $C^*$ ） =  $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$

<試験 3>

容量 20 ml の試験管に、実施例 1～6 および比較例 1～2 で得られた各着色メタリック顔料を固形分として 0.2 g および酢酸エチル 20 g を加え、よく振って分散させた後、3 時間静置し、着色顔料の溶出状態を観察した。この試験において、着色顔料のメタリック顔料に対する付着力が不十分な場合には上澄み液が溶出した着色顔料によって着色し、付着力が良好な場合には上澄み液が透明となる。上澄み液の透明度を目視評価し、下記の 4 段階で示した。上澄み液が無色透明に近い程、安定した発色であること（すなわち着色顔料の付着性が高いこと）を表わす。その結果を表 1 に示す。

A：無色透明である。

B：透明であるが、僅かに着色している。

C：透明であるが着色している。

D：不透明で着色している。

[0118]

[表1]

|       | <試験 1><br>光沢値 | <試験 2><br>彩度値 | <試験 3><br>付着性 |
|-------|---------------|---------------|---------------|
| 実施例 1 | 16            | 43            | A             |
| 実施例 2 | 18            | 47            | A             |
| 実施例 3 | 18            | 45            | A             |
| 実施例 4 | 16            | 49            | A             |
| 実施例 5 | 15            | 42            | A             |
| 実施例 6 | 15            | 44            | A             |
| 比較例 1 | 13            | 32            | C             |
| 比較例 2 | 15            | 35            | B             |

[0119] 表 1 より明らかなように、各実施例の着色メタリック顔料は、比較例の着色メタリック顔料に比し、良好な光沢または高い彩度を有し、メタリック顔料に対する着色顔料の付着性にも優れていた。したがって、本発明の着色メタリック顔料は、着色顔料がメタリック顔料に強固に付着し、以って良好な光沢または高い彩度を有するという優れた効果を有することが確認できた。

[0120] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0121] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 請求の範囲

- [請求項1]           メタリック顔料と着色顔料と第1化合物と第2化合物とを含み、  
前記着色顔料は、前記第1化合物および前記第2化合物の共存下で  
前記メタリック顔料の表面に付着しており、  
前記第1化合物は、2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、  
前記第2化合物は、1個以上のアミノ基を有する化合物である、着色メタリック顔料。
- [請求項2]           前記第1化合物は、不飽和カルボン酸の重合体であり、  
前記第2化合物は、1個以上のアミノ基を有するアミンである、請求項1記載の着色メタリック顔料。
- [請求項3]           前記第1化合物は、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸を重合した重合カルボン酸、または、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸とアクリル酸とを重合した重合カルボン酸であり、  
前記第2化合物は、エチレンジアミン、フェニレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、脂環式ジアミン、脂環式トリアミン、脂環式テトラアミン、および脂環式多価アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種のアミンである、請求項2記載の着色メタリック顔料。
- [請求項4]           表面に保護層が形成されている、請求項1～3のいずれかに記載の着色メタリック顔料。
- [請求項5]           請求項1～4のいずれかに記載の着色メタリック顔料を含む、着色物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075917

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C1/62(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C1/62, C09C3/08, C09C3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2012-031408 A (Silberline Manufacturing Co., Inc.),<br>16 February 2012 (16.02.2012),<br>claims 1, 2; paragraphs [0007], [0058] to [0069]; example 9<br>& US 2012/0022198 A1 & EP 2410022 A1<br>& WO 2012/012223 A2 & DE 102011051993 A<br>& CA 2745862 A & CN 102337059 A<br>& AU 2011203317 A & KR 10-2012-0010172 A | 1-2, 4-5              |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 November, 2013 (20.11.13)

Date of mailing of the international search report  
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 63-027419 A (Pola Chemical Industries Inc.),<br>05 February 1988 (05.02.1988),<br>claims; page 3, upper right column, line 6 to<br>lower left column, line 2; page 4, upper left<br>column, line 18 to upper right column, line 11;<br>page 4, lower left column, line 9 to page 5,<br>lower right column, line 6<br>(Family: none) | 1-2, 4-5              |
| A         | JP 9-316357 A (Toyo Aluminium Kabushiki<br>Kaisha),<br>09 December 1997 (09.12.1997),<br>claim 1; paragraphs [0005] to [0007], [0048] to<br>[0083]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                   | 1-5                   |
| A         | JP 9-071734 A (Toyo Aluminium Kabushiki<br>Kaisha),<br>18 March 1997 (18.03.1997),<br>claim 1; paragraphs [0006], [0043] to [0050]<br>& US 5912283 A & EP 755986 A2<br>& DE 69615106 D                                                                                                                                                 | 1-5                   |
| A         | JP 10-168339 A (Toyo Aluminium Kabushiki<br>Kaisha),<br>23 June 1998 (23.06.1998),<br>claims 1, 3, 5; paragraphs [0009], [0022] to<br>[0024], [0036] to [0037], [0039] to [0071]<br>(Family: none)                                                                                                                                     | 1-5                   |
| A         | JP 2000-273349 A (Nippon Paint Co., Ltd.),<br>03 October 2000 (03.10.2000),<br>claim 1; paragraphs [0006], [0018] to [0019],<br>[0025] to [0029]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                     | 1-5                   |
| A         | JP 1-315470 A (Showa Aluminum Powder Kabushiki<br>Kaisha),<br>20 December 1989 (20.12.1989),<br>claims; page 4, upper left column, line 7 to<br>upper right column, line 8; page 6, lower left<br>column, line 9 to page 7, lower right column,<br>line 19<br>& US 5037475 A                                                           | 1-5                   |
| A         | JP 5-156182 A (Nippon Paint Co., Ltd.),<br>22 June 1993 (22.06.1993),<br>claim 1; paragraphs [0028] to [0041]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                        | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C1/62(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C1/62, C09C3/08, C09C3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2012-031408 A（シルバーライン マニファクチュアリング カ<br>ンパニー, インク.）2012.02.16,<br>【請求項1】、【請求項2】、段落【0007】、【0058】 - 【0069】 実施例9<br>& US 2012/0022198 A1 & EP 2410022 A1 & WO 2012/012223 A2<br>& DE 102011051993 A & CA 2745862 A & CN 102337059 A<br>& AU 2011203317 A & KR 10-2012-0010172 A | 1-2, 4-5       |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                     | 関連する<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 63-027419 A (ポーラ化成工業株式会社) 1988. 02. 05,<br>特許請求の範囲, 第 3 頁右上欄第 6 行-左下欄第 2 行, 第 4 頁左上欄第<br>18 行-右上欄第 11 行, 第 4 頁左下欄第 9 行-第 5 頁右下欄第 6 行<br>(ファミリーなし)  | 1-2, 4-5       |
| A                     | JP 9-316357 A (東洋アルミニウム株式会社) 1997. 12. 09,<br>【請求項 1】, 段落【0005】 - 【0007】, 【0048】 - 【0083】<br>(ファミリーなし)                                                | 1-5            |
| A                     | JP 9-071734 A (東洋アルミニウム株式会社) 1997. 03. 18,<br>【請求項 1】, 段落【0006】, 【0043】 - 【0050】<br>& US 5912283 A & EP 755986 A2 & DE 69615106 D                     | 1-5            |
| A                     | JP 10-168339 A (東洋アルミニウム株式会社) 1998. 06. 23,<br>【請求項 1】, 【請求項 3】, 【請求項 5】, 段落【0009】, 【0022】 - 【0024】,<br>【0036】 - 【0037】, 【0039】 - 【0071】<br>(ファミリーなし) | 1-5            |
| A                     | JP 2000-273349 A (日本ペイント株式会社) 2000. 10. 03,<br>【請求項 1】, 段落【0006】, 【0018】 - 【0019】, 【0025】 - 【0029】<br>(ファミリーなし)                                       | 1-5            |
| A                     | JP 1-315470 A (昭和アルミパウダー株式会社) 1989. 12. 20,<br>特許請求の範囲, 第 4 頁左上欄第 7 行-右上欄第 8 行, 第 6 頁左下欄第<br>9 行-第 7 頁右下欄第 19 行<br>& US 5037475 A                     | 1-5            |
| A                     | JP 5-156182 A (日本ペイント株式会社) 1993. 06. 22,<br>【請求項 1】, 段落【0028】 - 【0041】<br>(ファミリーなし)                                                                   | 1-5            |