

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5765867号
(P5765867)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015.8.19)

(24) 登録日 平成27年6月26日(2015.6.26)

(51) Int.Cl.	F 1
CO9C 1/00	(2006.01)
CO1G 45/00	(2006.01)
CO9D 7/12	(2006.01)
CO9D 11/00	(2014.01)
CO9D 201/00	(2006.01)
	CO9C 1/00
	CO1G 45/00
	CO9D 7/12
	CO9D 11/00
	CO9D 201/00

請求項の数 8 外国語出願 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2001-172656 (P2001-172656)
(22) 出願日	平成13年6月7日(2001.6.7)
(65) 公開番号	特開2002-38048 (P2002-38048A)
(43) 公開日	平成14年2月6日(2002.2.6)
審査請求日	平成20年6月9日(2008.6.9)
審判番号	不服2013-19779 (P2013-19779/J1)
審判請求日	平成25年10月10日(2013.10.10)
(31) 優先権主張番号	09/589549
(32) 優先日	平成12年6月7日(2000.6.7)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501479961 フェロ ゲゼルシャフト ミット ベシュ レンクテル ハフツング F e r r o G m b H ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン グートロイトシュトラーゼ 2 15 G u t t e u t s t r a s s e 2 1 5, D - 6 0 3 2 7 F r a n k f u r t a m M a i n, G e r m a n y
(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】希土類マンガン酸化物を含有するコーティング組成物又はエナメル組成物、支持体マトリクス又は製品の着色法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体キャリアと、該キャリア中に分散させられた希土類マンガン酸化物を含む顔料とを含むコーティング組成物であって、前記顔料は、Y Mn O₃である、コーティング組成物。

【請求項 2】

前記顔料が、コーティング組成物の0.1~50質量%を構成する、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

少なくとも1種のガラスフリットと、希土類マンガン酸化物を含む顔料とを含むエナメル組成物であって、前記希土類マンガン酸化物が、Y Mn O₃である、エナメル組成物。

【請求項 4】

前記顔料が、エナメル組成物の0.1~70質量%を構成し、かつ、前記少なくとも1種のガラスフリットが、エナメル組成物の30~99.9質量%を構成する、請求項3に記載のエナメル組成物。

【請求項 5】

支持体マトリクスと、該支持体マトリクス中に分散させられた希土類マンガン酸化物を含む顔料とを含む製品であって、前記希土類マンガン酸化物が、Y Mn O₃である、製品。

【請求項 6】

10

20

支持体マトリクスを着色する方法であって、
該支持体マトリクス中に、希土類マンガン酸化物として、Y Mn O₃を分散させる工程を含む、方法。

【請求項 7】

製品を着色する方法であって、
該製品に、請求項 1 又は 2 に記載のコーティング組成物又は請求項 3 又は 4 に記載のエナメル組成物を供給することによって、当該製品に希土類マンガン酸化物である Y Mn O₃を顔料として供給する工程を含む、方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の方法であって、
前記支持体マトリクス又は前記製品が、ガラス又はプラスチックである、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来の顔料調製物を上回る種々の利点を有する顔料に関するものである。更に詳細には、本発明は、顔料塗布における使用のための希土類マンガン酸化物の使用に関するものである。希土類成分には、イットリウム、ランタン及び / 又は周期律表のランタン系列の金属が含まれる。この顔料は、プラスチック、塗料、コーティング、ガラスエナメル及び他の材料に使用できる。

【0002】

【背景情報】

顔料は、塗料、インキ、プラスチック、ゴム、セラミックス、エナメル及びガラスのような種々の用途に広く用いられている。無機顔料を用いるための種々の理由が存在している。顔料は、色特性及び反射特性を可視光反射スペクトルにおけるのと同等に紫外線 (U V) 反射スペクトル及び赤外線 (I R) 反射スペクトルに付与することもある。この作用を該顔料の能力は、どの波長が散乱し、光が顔料に干渉する際に吸収されるのかに左右される。幅広く多様な用途に適するようにするために、顔料は、高度な耐光堅牢性と高温安定性を示していかなければならない。多数の無機顔料及びその用途の多くの概要是、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology の第 4 版、第 18 卷、1996 年、に見出される。従来の顔料の分類は、文献「DCMA: Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments」、第 2 版、1982 年、1 月、中にも記載されている。

【0003】

プラスチック工業における代表的な黒色又は暗色に着色された顔料は、カーボンブラック、Cr - Fe ベースのヘマタイトブラック又は種々の元素から配合された黒色であり、通常、スピネルタイプの構造に配置された Ni、Mn、Cu、Fe 及び Cr の元素の 2 種又はそれ以上を含有している。陽光に露出されるプラスチック用途では、カーボンブラック顔料は、可視領域のみならず、赤外領域においても光を吸収する。これは、露光した着色表面上の温度を上昇させることになり、冷却費用の上昇又は露光部分の早すぎる破損又は劣化につながることもある。従来の Cu - Cr 酸化物組成物は、他の添加物を含有していることもあるが、特に良好な I R 反射特性を有しているわけではなく、カーボンブラックが安定しており、露出温度を上回る適当に高められた温度で有用である。

【0004】

Cr - Fe からなるヘマタイト顔料及び遷移金属酸化物からなるスピネル顔料は、I R 反射特性を示すことが多い。これは、顔料が、可視領域におけるよりも多くの光を可視領域外、詳細には赤外領域において反射しているということである。これにより、対象物が赤外線にさらされている場合に、他の顔料と同じ色を、より低い温度で得られる。

【0005】

10

20

30

40

50

現在、the Dry Color Manufacturers Association Classifications (DCMA)において分類された顔料のいくつかは、そのIR反射能力のために用いられている。IR反射能力は、スペクトルの可視領域、即ち、400～700nmの波長と比べて、スペクトルの太陽の赤外線領域、即ち、700～2500nmの波長で得られた反射の相対量によって決定される。通常の黒色顔料、例えばカーボンブラックは、両方の領域で低い反射率を有している。増大したIR反射率を得るためにには、分類DCMA 13-50-9、クロム・鉄・ニッケル・ブラック・スピネル又はDCMA 3-05-3、クロム・グリーン・ブラック・スピネルからの無機黒色顔料が、従来は、前記の用途に用いられている。DCMA 13-30-3、コバルト・クロマイト・グリーン/スピネル顔料によつても、相対的に高いIR反射率が得られる。マンガンは、発色団として、いくつかの金属酸化物混合顔料に用いられている。コランダム構造において、マンガン・アルミナ・ピンク・コランダム (DCMA 3-04-5) を形成させるために使用されている。ルチル構造における発色団として褐色顔料、例えばマンガン・アンチモン・チタン・バフ・ルチル (DCMA 11-20-6)、マンガン・クロム・アンチモン・チタン・褐色・ルチル (DCMA 11-46-7) 及びマンガン・ニオブ・チタン・褐色ルチル (DCMA 11-47-7) を形成させるために使用されている。また、多くのスピネル顔料中の成分も褐色又は黒色を形成させる。例えば、マンガン・フェライト・ブラック・スピネル (DCMA 13-41-9)、クロム・鉄・マンガン・褐色・スピネル (DCMA 13-48-7) 及びクロム・マンガン・亜鉛・褐色・スピネル (DCMA 13-51-7) である。

【0006】

上記の顔料は、多くの用途にとって、所望の明度を提供したり、所望の化学的性質を有したり及び/又は所望の赤外反射特性を提供したりしないこともある。本発明は、改善された色、組成及び性能特性を有する顔料を提供する。

【0007】

【発明の概要】

本発明は、式： $(RE_xMn)_O_y$ [式中、REは、イットリウム、ランタン及び周期律表のランタン系列の元素から選択された少なくとも1つの希土類元素であり、xは、0.01～9.9であり、yは、電気的中性を維持するのに必要とされる酸素原子の個数を示す]で示すことができる希土類マンガン酸化物顔料に関するものである。有利に、xは、0.08～1.2、更に有利に0.25～4の範囲内であり、yは、 $x+1 \sim 2x+2$ の範囲内である。これらの着色剤は、塗料、インキ、プラスチック、ガラス、セラミックス等のような用途でのその使用によって、着色された物体又はコーティングを形成させるために使用することができる。

【0008】

本発明の1つの態様により、可視スペクトルにおける好ましい色特性を付与する希土類マンガン酸化物顔料が得られる。例えば濃い黒色は、前記顔料によって得られるが、そのいくつかは、色合いが帶青色であることもある。希土類マンガン酸化物顔料は、優れた安定性及び耐光性を示している。これらの性質は、着色剤用途の広い範囲で望ましいものである。

【0009】

本発明の別の態様において、希土類マンガン酸化物顔料により、高い赤外反射率が得られる。イットリウムマンガン酸化物は、高いIR反射率を示す特に有利な顔料である。かかる高い赤外反射率は、該顔料を用いて着色された物体中の実質的に少ない発熱になることもある。

【0010】

本発明の別の態様により、高い温度にさらされた場合に別の色に変化することができる顔料が得られる。例えば、前記材料を含有する表面波、レザーマーキングによって高温にさらされる場合には、読み取り易いマークが得られる。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明の別の態様により、着色されたセラミック又はガラス製品のリサイクルを容易にする顔料が得られる。かかる着色されたセラミック又はガラス物体がリサイクルされる場合には、好ましくない色彩がリサイクルされたガラスに移ることは、コバルト、クロム、ニッケル及び他の元素を含有する通常の黒色着色剤を用いる場合よりも少ない。

【0012】

本発明の他の態様は、希土類マンガン酸化物顔料の製造、前記顔料への別の元素の置換及び該顔料の性質を向上させるための、該顔料上への保護的又は機能的コーティングの使用に関するものである。

【0013】

本発明の別の態様により、希土類マンガン酸化物顔料の製造法が得られる。1つの方法には、金属酸化物を生じることができる希土類含有粉体及びマンガン含有粉体を混合する工程及び該混合物をか焼する工程が含まれる。

【0014】

本発明のこれらの態様及び別の態様は、以下の説明から一層明白になる。

【0015】

【詳細な説明】

本発明は、希土類マンガン酸化物の顔料としての使用に関するものである。該顔料は、式： $(R_E_x Mn_y)O_y$ [式中、 R_E は、Y、La及び周期律表のランタン系列の元素、例えばCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選択された少なくとも1つの元素である]のものである。前記式中、 x は0.01～0.99であり、 y は、電気的中性を維持するのに必要とされる酸素原子の個数を示している。有利に、 x は、0.08～1.2、更に有利に0.25～4の範囲内である。 y の値は、有利に $x+1$ 以上、 $2x+2$ 以下である。1つの有利な化合物は、式： $R_E Mn_2 O_5$ である。しかしながら、他の化合物、例えば $R_E Mn_2 O_5$ も顔料としての使用に適している。有利な希土類元素には、Y、La、Ce、Pr、Nd、及びSmが含まれる。多くの用途にとって、特に有利な希土類には、Y、La、Pr及びNdが含まれる。

【0016】

希土類元素にYが含まれる本発明の1つの態様において、1つの有利な顔料は、式： $YMnO_3$ のものである。この化合物は、灰チタン石タイプの構造をベースとしている。他の適当な顔料は、式： $YMn_2 O_5$ のものである。La、ランタニド及び他のドーパントの置換基がイットリウムの代わりになることもあることが見出された。更に、Fe、Ni及び他の金属原子が、顔料のマンガン成分の代わりになることもある。

【0017】

Y-含有化合物以外に、強力な着色剤が、La又はランタニド-マンガン酸化物組成物から形成されることが見出された。例えばかかる化合物には、 $LaMnO_3$ 、 $CeMnO_3$ 、 $PrMnO_3$ 、 $NdMnO_3$ 等が含まれる。ランタン、セリウム又はプラセオジムが、化合物中に存在している場合には、かかる顔料は、典型的な黒色である。

【0018】

本発明の希土類マンガン酸化物顔料は、代表的には、約0.1～約20ミクロン、有利に約0.2～約10ミクロン、更に有利に約0.5～約5ミクロンの平均粒度を有している。

【0019】

上記の式の希土類マンガン酸化物材料は、好ましい着色剤特性を有することが見出された。該顔料は、有機化学組成物、例えばプラスチック、ゴム等、コーティング組成物、例えば塗料、印刷インキ等及び向き化学組成物、例えばガラスエナメル、ほうろう等を含む多くの用途において有用である。

【0020】

着色剤としての使用の他に、本発明の希土類マンガン酸化物顔料により、赤外反射率の改善及び低減された発熱特性が得られる。本願明細書で用いているように、「IR反射率」という語は、約700nmを上回る波長での材料の反射特性を意味するものである。I

10

20

30

40

50

R波長には、近IR(750~2000nm)、中IR(2000~4000nm)及び遠IR(4000~5500nm)が含まれる。

【0021】

本発明の希土類マンガン酸化物顔料は、混合及びか焼のような処理又はゾルゲル法又は沈殿(その後に、か焼工程を続けてもよい)のような化学技術によって形成させることができる。該顔料組成物は、例えば、イットリウム、ランタン及び/又はランタニド含有粉体、例えば酸化物又は炭酸塩と、マンガン含有粉体、例えば炭酸マンガン、二酸化マンガン又は四酸化マンガンとを、所望の組成物を形成させるのに適する割合で混合し、次にか焼させることによって形成させることができる。イットリウム-マンガン酸化物顔料を製造するため特に有利な処理は、酸化イットリウム又は炭酸イットリウムを酸化マンガン又は炭酸マンガンの粉体との混合、引き続くか焼である。混合には、顔料を練り、乾燥又は湿潤で、微粉碎、配合等の処理が含まれ、次にか焼する。か焼には、全ての焼成処理、例えば周期窯、トンネル窯又はロータリー窯中でのか焼、フラッシュか焼及びスプレー熱分解及び、反応を促進させるためのより高い温度に材料の温度を上昇させる別の技術が含まれる。酸化イットリウム又は炭酸イットリウム対酸化マンガン又は炭酸マンガンのモル比は、有利に約1:10~約10:1、更に有利に約1:2~約2:1の範囲内である。この態様において、混合された粉体は、有利に、約700~約1500、更に有利に約900~約1300の温度でか焼させられる。か焼時間は、有利に約1~約60時間、更に有利に約2~約8時間である。即ち、顔料を形成させるために、酸化イットリウム56.5質量%及び二酸化マンガン43.5質量%を混合し、1200で4時間か焼させてもよい。イットリウム対マンガンの比は、所望の色特性を有する組成を達成するために調節することができる。同じモル比及びか焼手段を別の希土類組成物に使用してもよい。

10

【0022】

1つ又はそれ以上の層の完全又は部分的なコーティングは、本発明の顔料の表面に施与してもよい。無機顔料コーティングは、従来技術で公知である。本発明の顔料と一緒に用いるのに適するコーティング組成物の例は、米国特許第5851587号明細書、同第5976237号明細書及び同第5858080号明細書に開示されているが、これらは、参考のため本願明細書に挿入したものである。コーティングは、種々の理由で施与できる。顔料の表面と、使用されている媒体との間の好ましくない反応が存在する場合には、保護層を用いることが多い。これらの保護層は、代表的にはシリカ、アルミナ及び別の金属酸化物であるが、しかし、別の元素、化合物又は有機材料であってもよい。機能コーティングは、表面の導電性の変化、光学特性の改善又は表面反応性の向上のために施与してもよい。

20

【0023】

コーティング方法の例には、代表的には等電点によって溶液のpHを越えることによって開始される沈殿が含まれる。

30

【0024】

別の方法には、溶液又は懸濁液中にコーティング材料を含有する液体を用いる顔料粒子のコーティング及び固化したコーティングが顔料の表面上に生じるまでの該粒子の乾燥が含まれる。従来技術で公知の別 の方法を用いてもよい。

40

【0025】

本発明の顔料は、種々のタイプの支持体のための着色剤として使用することができる。希土類マンガン酸化物顔料を本発明の方法により添加してもよいプラスチック又はゴム組成物には、天然又は合成の高分子材料が含まれる。例には、天然樹脂、ゴム、クロロゴム、カゼイン、油変性アルキド樹脂、ビスコース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースアセトブチレート、ニトロセルロース及び別のセルロースエーテル又はセルロースエステルが含まれる。熱硬化性又は熱可塑性で重合、重付加又は重縮合によって製造される合成有機ポリマーを、本発明の顔料によって着色することもできる。例は、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸及び別のポリオレフィン及び置換さ

50

れたポリオレフィン並びにメタクリル酸エステル、ブタジエン及びこれらのコポリマーである。重付加樹脂及び重縮合樹脂の例は、ホルムアルデヒドとフェノールとの縮合生成物、フェノール樹脂、尿素、チオ尿素及びメラミン、アミノ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート及び/又はシリコーンである。これらのポリマーは、別個にか又は混合物として存在していてもよい。該ポリマーは、バルクプラスチック材料、ペレット、ファイバー等の形であってもよい。

【0026】

本発明の顔料は、ラッカー、ペイント又は印刷インキのための、亜麻仁油、ニトロセルロース、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ウレアホルムアルデヒド樹脂のような薄膜形成剤又は結合剤中で使用してもよい。

10

【0027】

本発明の希土類マンガン酸化物顔料は、液体又はペーストの形で貯蔵してもよい。希土類マンガン酸化物顔料に適する液体キャリアには、パイン油、植物油、鉛油、低分子量の石油留分、トリデシルアルコール、合成樹脂及び天然樹脂が含まれる。

【0028】

もう1つの態様において、支持体は、本発明による顔料を含むガラスセラミックエナメル組成物で被覆され、次に焼成させられてもよい。支持体には、例えば自動車ガラス、建築用ガラス、容器用ガラス、金属等を含むこともある。

【0029】

以下の実施例は、本発明の種々の態様を説明するためのものであり、本発明の範囲を制限しようとするものではない。

20

【0030】

例 1

顔料を、 MnO_2 87.0 g と Y_2O_3 112.9 g とを配合機中で混合し、次に、粉体をハンマーミル中で 0.02 インチ (約 0.05 cm) のスクリーンを通して混合することによって製造する。この粉体混合物を、窯の中で加熱して 1200 にし、この温度で 4 時間保持し、この後、冷却して室温にする。このか焼粉体を、1 時間湿式粉碎し、濾過し、かつ乾燥させる。得られた乾燥粉体は、イットリウム対マンガンの比 1 : 1 を有する式： $YMnO_3$ のイットリウム - 水マンガン鉛相である。この粉体は、高い IR 反射特性を示す青黒色顔料である。

30

【0031】

チントトライアルを、 $YMnO_3$ 顔料 2 g と TiO_2 7 g とを、RPC 樹脂系中で混合して、合わせた全体質量 72 g で製造する。この混合物を、加熱した二本ロール機上で 420 °F で 3 分間分散させる。マストートトライアルを、同じ方法によって製造するが、 TiO_2 を添加しない。明度イオ予備 1100 nm の波長での反射率の測定を、Data color CS-5 を用いて実施する。標準 CIELAB L* a* b* 系を、顔料の色の定義に使用する。L* は、サンプルの明度を表し、L* = 100 で、明度の上限を示し、L* = 0 で暗さの下限を示している。a* は、顔料の赤緑値を表し、プラスの a* 値は赤を示し、マイナスの a* 値は緑を示している。b* 値は、青又は黄明度を表し、プラスの b* 値は黄色を示し、マイナスの b* は、青色を示している。

40

【0032】

表 1 は、 $YMnO_3$ サンプルのチント及びマストーン明度及び IR 反射率値を一覧にしてある。

【0033】

表 1

$YMnO_3$ サンプルのチント及びマストーンの明度及び IR 反射率値

【0034】

【表 1】

	L*	a*	b*	1,100 nmでのIR反射率(%)
YMnO ₃ チント サンプル	61.83	- 4.12	-6.38	82.47
YMnO ₃ マストーン サンプル	29.31	- 1.72	-4.23	67.33

【0035】

10

表1中に挙げた明度により明らかなように、チントサンプルは、65未満のL*値を有しており、マストーンサンプルは、30未満のL*値を有している。更に、マイナスのb*値は、例1の顔料が、チントサンプル中で白色TiO₂と混合されている場合に、若干の青灰色を生じるか又はマストーンサンプル中で単独で使用されている場合には、若干の青黒色を生じていることを示している。極めて多くの青色無機顔料が、灰色に所望の青色の色合いを付与するのに、コバルトベースの顔料、例えばアルミン酸コバルト(DCM A 13-26-2)を必要とするので、この青黒色は、特別の有用性を顔料に付与する。かかる従来の青色顔料は、そのコバルト含量のために、高価であるばかりでなく、多くの場合に、1200~1700 nmの間で劣った赤外反射特性を有している。

【0036】

20

図1は、通常の顔料と比較して、例1で製造した本発明のイットリウムマンガン酸化物顔料マストーンサンプルを用いて達成された改善されたIR反射特性を説明している。Y-Mn-O顔料の反射率曲線を、RPCマストーンライアルにおけるNi-Mn-Fe-Cr-O黒色顔料及びカーボンブラックと比較してある。図1中に示したY-Mn-Oマストーンサンプルを、例1において記載されているように、顔料2グラムと無着色RPC樹脂との混合によって製造した。比較サンプルを、同じ方法でRPCと合わせた。その都度、顔料を二本ロールミルによりRPC中に融合させ、次にプレスして平坦にした。

【0037】

30

図1中で説明されているように、本発明のイットリウムマンガン酸化物顔料からなる材料は、通常の着色剤と比して、可視波長での同等の色特性及び反射特性を有しているが、しかし、通常の顔料に比して、IR波長での著しく増大した反射特性を有している。本発明の顔料で着色された製品は、従って、可視波長では相対的に暗く、IR波長では相対的に明るく見える。これらの反射特性は、IR線の吸収による発熱を最小にせねばならない用途において非常に有利である。

【0038】

30

例えば1100 nmで50%を上回るIR反射率を示す図1において示したY-Mn-Oのような顔料を練り込んでいる製品は、通常、発熱試験を十分に実施されることになる。太陽光線からの熱エネルギーは、約2500 nmまでの波長で吸収される。本発明の1つの態様においては、本発明の希土類マグネシウム酸化物顔料は、有利に、2500 nmまで及びそれ以上の波長で高いIR反射率を示している。

40

【0039】

図1中で説明されているマストーン結果以外に、白色のTiO₂顔料と混合した場合の本発明のY-Mn-O顔料及び通常の顔料の色を評価するために、比較チントライアルを実施した。チントサンプルを、例1に記載したように、各顔料と、顔料等級のTiO₂を約10%含有する樹脂70 gとを混合することによって、製造した。これは、色配合物中で混合された場合に、他の顔料と比較した、本発明の顔料のIR反射特性を評価する方法を提供する。

【0040】

50

図2は、通常のNi-Mn-Fe-Cr-O、Cr-Fe-O及びカーボンブラックの

チントトライアルサンプルと比較した本発明のイットリウムマンガン酸化物顔料チントサンプルを用いて達成された改善したIR反射特性を説明している。図2中で説明されているように、本発明のイットリウムマンガン酸化物顔料からなるチントサンプルは、通常の着色剤に比して、可視波長での良好な色特性及び反射特性を有するが、しかし、通常の着色剤に比して、主として、IR波長での増大した反射特性を有している。図2中で示されたように、本発明のY-Mn-O顔料を含有するチントサンプルの反射率値は、IR領域の主要部分全体に亘って、75%を上回っており、IRスペクトルの若干の部分において80%を上回る反射率値を有している。

【0041】

図2中で実証されているように、チント施与において、イットリウムマンガン酸化物顔料は、スペクトルか可視領域よりも、スペクトルの赤外領域における1つ又はそれ以上の波長で多く反射している。反射率の増加量は、色配合物中の他の顔料及び該顔料を含有するマトリクスに比して、使用した顔料の量に左右される。例えば少量の顔料が添加される場合には、チントサンプルのTiO₂は、可視範囲における極めて高い反射率を生じるが、IR反射率の僅かな増大のみが期待されている。本発明の希土類マンガン酸化物顔料は、か焼され、約1～約6時間に亘り粉碎され、本願明細書の実施例において記載したようにRPCチント施与に使用されるが、これらは、700nmと2500nmの間の波長で、約50%以上、有利に約60%以上のIR反射率を達成することができる。本発明の顔料は、更に有利に、前記RPCチント施与において約70%以上のIR反射率を達成することができ、前記顔料のいくつかについては特に有利に約75～80%以上のIR反射率を有している。IR領域における反射率の改善の別の尺度は、クベルカ・ムンク(Kubelka-Munk)の散乱方程式: $K/S = (1 - R)^2 / 2R$ 、Rは、材料の測定された反射率であり、表面反射を説明する。完全に不透明なサンプルが、高散乱性顔料を添加することによって製造され、表面散乱の効果が無視できるほどである場合には、散乱係数(S)は、顔料自体の吸収係数(K)に対して計算することができる。著量の顔料等級のTiO₂を含有するサンプルにクベルカ・ムンクの式を適用することによって、出願入らのチントトライアルの特性及び製品の表面における反射の補正のために反射率値から代表的に4.5%差し引くことによって、K/Sを計算することができる。この計算は、光学領域におけるK/Sが、IR領域において、極めて高いか又はより多く吸収していることを示している。

【0042】

1の値を基準とした可視領域を用いる、約1ミクロンの平均粒度を有する本発明のYMnO₃顔料粉体のK/S値を示すプロットは、図3に提示してある。本発明の顔料は、有利に、可視領域での波長に比して、800nmを上回る赤外波長の少なくとも1つで約50%以下、更に有利に約30%以下、極めて有利に約15%以下のK/S値を示している。

【0043】

本発明により、本発明による顔料を練り込んでいるプラスチック、ラバー、ペイント及び他の組成物は、増大したIR反射特性のため、低減した発熱特性を有することもある。また、種々のタイプの支持体、例えば木材、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック及び低い発熱特性をもたらす有機コーティング又はペイントを得るための複合支持体を、本発明の顔料でコーティングできる。

【0044】

以下、表2に示してあるように、例1中で記載したように製造したYMnO₃顔料からなるマストーンサンプルは、同様のマストーンサンプル中に練り込まれた市販の顔料と比較してIR線にさらされた場合に、著しく減少した発熱を示している。表2に記載の比較顔料は、市販のものである: Columbian Chemical Co. Raven 450(カーボンブラック); Cerdec 10335(Co-Cr-Fe); 及びCerdec 10333(Ni-Mn-Cr-Fe)。IRに誘発された発熱を減少させる本発明の顔料の能力は、建築用、自動車用、軍用、航空宇宙用、工業用及びエレクト

10

20

30

40

50

口ニクス用の用途に特に重要である。

【0045】

表 2

赤外線により誘発された発熱測定値 A S T M D 4 8 0 3

【0046】

【表2】

サンプル	最高温度 (°F)	発熱差 (°F)
カーボンブラック	210.0	---
YMnO ₃	175.1	-34.9
Co-Cr-Fe	204	-6.0
Ni-Mn-Cr-Fe	190.2	-19.8

10

【0047】

例 2

顔料を、例1中で記載したように製造するが、1200のか焼温度の代わりに、各粉体混合物を窯の中で1100又は1300の温度になるまで加熱し、この温度で、4時間保持し、次に、室温にまで冷却した。

【0048】

か焼した粉体を、ボールミル中で4時間、湿式造粒し、濾過及び乾燥させる。この乾燥粉体は、1:1のイットリウム対マンガンの比を有する式：YMnO₃のイットリウムマンガン酸塩相を有している。該粉体は、ブルーブラックであり、表3中に示してあるように色特性及び高いIR反射特性を示している。それぞれの場合に、L*値は、65以下である。

20

【0049】

表 3

チントYMnO₃サンプルの明度及びIR反射率値

【0050】

【表3】

30

YMnO ₃ か焼温度 (°C)	L*	a*	b*	1,100 nmでのIR反射率(%)
1,100	63.8 7	- 3.40	- 5.36	78.93
1,300	63.7 9	- 3.55	- 5.48	74.13

【0051】

例 3

例1と同様に製造したYMnO₃顔料を、代表的なCu-Crスピネルブラックと比較してガラス支持体上で、代表的な自動車ガラスエナメルコーティングを試験した。露出温度は、100~1250°Fの範囲内であった。YMnO₃顔料は、ガラスエナメル中で1200°Fの温度までは安定性であった。約2000°Fの温度で、支持体ガラスは溶融した。本発明のイットリウムマンガン酸化物顔料が、溶融ガラスの着色を示さなかった場所では、通常のCu-Crブラックは、ガラス表面上に、緑の色を残したが、これは、残留Cr酸化物によるものと思われる。これは、本発明の希土類マンガン酸化物顔料が、着色されたガラス物体がリサイクルされる用途に一層適していることがあることを証明している。

40

【0052】

例 4

50

いくつかの顔料組成物は、以下のようにして製造される。表 4 に挙げた調製物を、調理用ミキサーで 2 分間混合した。各粉体混合物を窯の中で 1200 になるまで加熱し、この温度で 4 時間に亘って保持し、次に、室温にまで冷却した。か焼した粉体を、ジルコニアビーズ媒体を用いて 6 時間、湿式造粒し、濾別及び乾燥させる。この乾燥粉体を、R P V C チントサンプル中で試験した。

【0053】

表 4

顔料出発材料（グラム量）

【0054】

【表 4】

10

サンプル No.	MnO ₂	Y ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
1	87	112. 9					
2	87	111. 8	1.7				
3	87	90.3	17.0				
4	87	111. 8		13.5			
5	87	90.3		1.3			
6	86.2	112. 9			0.8		
7	78.3	112. 9			8.0		
8	78.3	112. 9				5.1	
9	78.3	112. 9					7.6

【0055】

例 4 において製造した顔料チントサンプルは、表 5 に記載した明度及び IR 反射率値を有している。全ての場合に、このチントサンプルは、60 以下の L* 値を示し、各顔料は、濃青色を示した。添加物の多くは、1100 nm での IR 反射率に対して重大な影響を及ぼすことはなかった。

20

30

【0056】

表 5

チントサンプルの明度及び IR 反射率値

【0057】

【表 5】

サンプル No.	L*	a*	b*	1,100 nm での IR 反射率 (%)
1	57.5	-	-	81.20
	9	5.81	7.56	
2	57.5	-	-	67.51
	2	5.62	7.31	
3	56.0	-	-	37.65
	4	4.38	5.49	
4	57.5	-	-	45.22
	6	5.53	7.59	
5	57.6	-	-	67.34
	0	5.13	5.06	
6	57.5	-	-	80.24
	3	5.74	7.52	
7	56.6	-	-	73.34
	3	5.74	6.37	
8	57.2	-	-	70.79
	4	5.35	7.57	
9	56.0	-	-	54.57
	7	3.87	5.48	

【0058】

例 5

顔料を、 $MnO_2 234.2 g$ と $Y_2O_3 112.9 g$ とをミキサーの中で混合し、次に、粉体をハンマーミル中で 0.02 インチ (約 0.05 cm) のスクリーンを通して混合することによって製造する。この粉体混合物を窯の中で 1100 になるまで加熱し、この温度で、4 時間に亘って保持し、次に、室温にまで冷却させる。か焼した粉体を、ジルコニア媒体を用いて 2 時間、湿式造粒し、濾過及び乾燥させる。結果として生じた $Y Mn_2O_5$ 乾燥粉体を、例 1 と同じ方法でチントサンプル中に練り込んだ。このチントサンプルは、 $L^* = 54.58$ 、 $a^* = 1.04$ 及び $b^* = -1.25$ の明度を有している。また、このチントサンプルは、1100 nm で 82.10 % の IR 反射率値を有している。該組成物は、高い IR 反射特性を有する帶赤の色合いの黒色である。

【0059】

例 6

顔料を、 $MnO_2 43.5 g$ と $Pr_6O_{11} 85.0 g$ とをミキサーの中で混合することによって製造する。この粉体混合物を、窯の中で 1200 になるまで加熱し、この温度で、4 時間に亘って保持し、次に、室温にまで冷却した。か焼した粉体を、ジルコニア媒体を用いて 6 時間、湿式造粒し、濾過及び乾燥させる。この顔料を、R P V C マストーンサンプル中で、同じ R P V C マストーンサンプル中の市販の Cu - Cr 顔料、Shepherd 1 Cu - Cr スピネルと比較して試験した。明度は、表 6 中に示してある。

【0060】

表 6

マストーンサンプルの明度

【0061】

【表 6】

10

20

40

50

サンプル	L*	a*	b*
Cu-Cr	26.24	0.04	-0.92
Pr-Mn-O	27.12	-0.03	-0.33

【0062】

R P V C マストーン試験以外に、例 6 の Pr - Mn - O 顔料を、1250 ° F まで燃焼させたガラスエナメル中で試験した。このガラスエナメルは、通常の無鉛フリットに顔料 25 質量 % を加えたものである。例 6 の Pr - Mn - O 顔料は、表 7 中で示したように、この適用において使用した通常の Cu - Cr 顔料よりも暗い L* 値及び青い色合いを保持した。 10

【0063】

表 7

ガラスエナメルサンプルの明度

【0064】

【表 7】

サンプル	L*	a*	b*
Cu-Cr	3.02	-0.56	0.57
Pr-Mn-O	2.85	-0.56	-0.62

20

【0065】

次に、ガラスエナメルを、砂床の上に置き、1000 にまで再加熱した。ガラス物体の表面上の残りの色は、リサイクルされたガラス中に存在することになる退色の尺度である。例 6 の Pr - Mn - O 顔料は、ガラスの退色よりもはるかに少ない退色を示した。この試験は、若干主観的であるが、コーティングされていないガラスサンプル及び、通常の着色ガラスエナメル及び Pr - Mn - O 着色ガラスエナメルでガラスが着色された面積の明度を測定した。色の結果は、表 8 に示してある。

【0066】

表 8

30

再加熱したガラスエナメルサンプルの明度

【0067】

【表 8】

再加熱サンプル	L*	a*	b*	dL*
熔融ガラス (未ヨーティング)	41.61	- 6.93	1.28	-
Cu-Cr	32.92	- 0.74	3.38	- 8.68
Pr-Mn-O	39.85	- 2.66	1.71	- 1.75

40

【0068】

これらのデータは、新規 Pr - Mn - O 顔料が、従来の顔料よりもはるかに僅かにガラスを変色させるという視覚的評価を裏付けている。これは、ガラス製品のリサイクル性に関する非常に重要な利点である。

【0069】

例 7

例 6 の Pr - Mn - O 顔料を、例 1 で記載した R P V C チント施与において試験した。明度は、表 9 に記載してある。

【0070】

50

例 8

顔料を、 MnO_2 43.5 g と La_2O_3 67.6 g とをミキサーの中で混合することによって製造する。この粉体混合物を、窯の中で 1200 になるまで加熱し、この温度で、4 時間に亘って保持し、次に、室温にまで冷却した。か焼した粉体を、ジルコニア媒体を用いて 6 時間、湿式造粒し、濾過及び乾燥させる。生じた $La-Mn-O$ 顔料を、R P V C チント施与において試験する。明度は、表 9 に記載してある。

【0071】

例 9

顔料を、 MnO_2 43.5 g と CeO_2 81.1 g とをミキサーの中で混合することによって製造する。この粉体混合物を、窯の中で 1200 になるまで加熱し、この温度で、4 時間に亘って保持し、次に、室温にまで冷却した。か焼した粉体を、ジルコニア媒体を用いて 6 時間、湿式造粒し、濾過及び乾燥させる。生じた $Ce-Mn-O$ 顔料を、R P V C チント施与において試験する。明度は、表 9 に記載してある。

【0072】

例 10

顔料を、 MnO_2 10.88 g と Nd_2O_3 21.02 g とを乳鉢及び乳棒で混合することによって製造する。この粉体混合物を、窯の中で 1200 になるまで加熱し、この温度で、4 時間に亘って保持し、次に、室温にまで冷却した。か焼した粉体を、ジルコニア媒体を用いて 6 時間、湿式造粒し、濾過及び乾燥させる。生じた $Nd-Mn-O$ 顔料を、R P V C チント施与において試験する。明度は、表 9 に記載してある。

【0073】

表 9

チントサンプルの明度

【0074】

【表 9】

サンプル	L*	a*	b*
Pr-Mn-O	49.39	-1.61	-3.70
La-Mn-O	49.86	-1.81	-2.89
Ce-Mn-O	72.62	6.74	16.71
Nd-Mn-O	49.46	-1.09	-1.73

【0075】

表 9 に挙げた顔料サンプルのうち、 $Pr-Mn-O$ 、 $La-Mn-O$ 及び $Nd-Mn-O$ のサンプルは、黒色顔料として並外れた能力を発揮している。これらのチントサンプルのそれぞれの L^* 値は、50 未満である。これらは、ダークグレーの色合いを生じるだけでなく、これらの顔料は、多くの通常のスピネル黒色顔料よりも大きな着色力も備えている。

【0076】

例 11

Pr を含有するいくつかの付加的な顔料組成物を、例 6 で記載したのと同じ方法で調製した。出発材料の質量（グラム）、各サンプルのか焼温度、各サンプルのチント施与における L^* 、 a^* 及び b^* の値を表 10 に挙げてある。表 10 において、 CoO_x は、金属顔料が、ほぼ 72.5 質量% である混合した酸化状態の酸化コバルトを表している。

【0077】

表 10

チントサンプルの明度

【0078】

【表 10】

10

20

30

40

サンプル No.	MnO ₂	Pr ₆ O ₁₁	CoO _x	CuO	温度 (°C)	L*	a*	b*
10	87	170.3			1,200	50. 6	- 1.6	- 4.0
11	43.5	170.3	40.9		1,200	44. 9	- 0.4	- 3.7
12	29	170.3	27.3	26. 0	1,100	47. 5	- 0.1	- 1.5

【0079】

前記の例から、本発明の顔料が、可視スペクトルにおける好ましい着色剤特性を有していると分かる。顔料をか焼させ、約1～約6時間造粒し、前記の例で記載したR P V Cチント施与で用いるが、これらは、約65以下、有利に約60以下のC I E L A B L*明度を達成できる。本発明の顔料は、更に有利に、前記R P V Cチント施与において約55以下のL*値を達成できるし、該顔料のいくつかについては特に有利に約50以下のL*値を有している。これらの顔料をか焼させ、約1～約6時間造粒し、前記の例で記載したR P V Cマストーン施与において用いるが、これらは、有利に、35以下、更に有利に約30以下のC I E L A B L*値を達成できる。

【0080】

顔料着色特性の別の尺度は、濃度に関して規定されている。顔料濃度は、例えばチント施与においてTiO₂のような散乱顔料と混合した場合に、基準顔料に比して、所望の色を生じさせるのにどの程度の量の顔料が必要とされるかという尺度である。例えば、基準顔料と同じ色を生じさせるために2倍の顔料をTiO₂と混合されなければならないサンプル中では、そのような顔料は、基準顔料の半分の濃さであるか又は50%の濃度を有している。濃度は、明度が基準サンプルと同じになるまでサンプルに顔料を添加し、次に必要とされた顔料の量に基づいて濃度の値を計算することによって測定することができる。黒色顔料について、濃度の値は、L*値に密接にかかわっている。濃い黒色顔料は、低いL*値を生じるのに対して、薄い黒色顔料は、高いL*値を生じている。表11には、通常のCerdec 10333Ni-Mn-Cr及びCerdec 10335Co-Cr-Feの黒色顔料と、本発明のY-Mn-O及びPr-Mn-Oの顔料とを比較して、基準Cu-Cr黒色顔料(Sheperd 1 Cu-Cr)を含有するチントサンプルの濃度、L*、a*及びb*の値をまとめてある。表11中に挙げたY-Mn-O顔料は、例4で記載したようにして製造したのに対して、Pr-Mn-O顔料は、例6で記載したようにして製造した。

【0081】

表 11

チントサンプルの相対濃度及び明度

【0082】

【表11】

サンプル	濃度	L*	a*	b*
Shepherd 1 Cu-Cr	100	55.5 7	- 1.63	- 4.23
10333 Ni-Mn-Fe-Cr	116.4	53.7 3	0.02	- 3.98
10335 Co-Cr-Fe	91.3	56.6 6	- 0.63	- 3.18
Y-Mn-O	82.4	57.9 2	- 5.59	- 7.36
Pr-Mn-O	145.2	51.3 9	- 1.45	- 3.84

10

20

30

40

50

【0083】

表11中に挙げた濃度の値及びチント明度によって示したように、本発明の希土類マンガン酸化物顔料は、通常の顔料に匹敵するかそれよりも高い濃度を有している。多くの材料は、黒色が劣った顔料特性を有することを示しているので、それ故、無機黒色化合物が極めて多数存在するにもかかわらず、相対的に制限された範囲の数の市販の薬品が、黒色顔料のために現在用いられている。従って、本発明の希土類マンガン酸化物化合物は、顔料として用いられる場合には、濃黒色を生じる能力を有している。塗膜の光沢又は表面の滑らかさのような他の特性は、既存の無機黒色顔料に比して改善することもできる。本発明の顔料は、代表的には、基準Shepherd 1 Cu-Cr黒色顔料に比して少なくとも約50%、有利に少なくとも約80%の濃度を有している。本発明の顔料のいくつかは、基準Cu-Cr黒色顔料に比して、少なくとも100%又は120%の濃度を有している。かかる濃度は、チント施与並びに本発明の希土類マンガン酸化物顔料を含むように変性された通常のインキ及びペイント配合物のような他の用途において達成することができる。10

【0084】

表10中に挙げたPr-Mn-Oサンプルを、X線回折分析によって特性決定した。図4は、標準JCPDS回折ファイル中に唯一公表されたPr、Mn及びO元素を含む化合物の上に重ねた、表10中に挙げたPr-Mn-OサンプルNo.10からのX線回折パターンである。Pr-Mn-Oサンプルの図4中に示されたピークは、一定の角度の方向でのX線反射を表しているが、これは、以下の式： $n = 2d \sin \theta$ 、式中、d = 結晶面の間の間隔、 θ は、反射が生じる入射角度である、よって表すことができる。結晶面の間の間隔(d間隔)は、代表的に相対強度のパーセントで記載されている識別目的のために用いられる強度の近似値と関連している。前記X線回折パターンに現れる異なるピークは、サンプルの結晶構造のタイプ及びサンプルのd間隔のを示している。図4中に見られるように、本発明のPr-Mn-O顔料は、前記化合物のX線回折パターンと一致しないピークを有するX線回折パターンと一致している。表10中に挙げたPr-Mn-OサンプルNo.11及び12の同じX線回折トライアルも、Pr-Mn-OサンプルNo.10と同じ回折パターンを生じる著量の相を明らかにした。20

【0085】

図5中に示したように、Pr-Mn-OサンプルNo.10のX線回折パターンは、JCPDS回折ファイル中に記載された斜方性の $(La_{0.6}Ca_{0.4})MnO_3$ 相により一層密接に関連している。これにより、表10中に挙げたPr-Mn-Oサンプルが、同じ結晶構造を含むという示唆が得られる。30

【0086】

表10中に挙げたPr-Mn-Oサンプルは、図4及び5中に示したX線回折パターンを示しており、

1つのピークとして現れているほぼ2.721(100%)オングストローム及び2.728(71%)オングストローム、1.571(24%)オングストローム、1.926(23%)オングストローム及び2.222(13%)オングストロームのd間隔を有している。このd間隔は、極めて僅かであり、例えば約5%までである。括弧の中に記載した強度は、識別目的のために用いた近似値であり、特定の結晶構造につき著しく変動することがある。40

【0087】

本発明の1つの態様において、本質的に図4及び5において示したX線回折パターンを生じる結晶構造及びd間隔を有する化合物は、極めて有利な色素特性を有することが見出された。任意の特殊な理論によって束縛することを意図するものではないが、プラセオジム及びマンガンを含有するかかるX線回折パターンを示す顔料は、極めて強力な着色剤特性を有しているように思われる。これは、化合物の結晶構造並びに多様な酸化状態がマンガン及びプラセオジムの両方によって保持でき、他方で、金属原子対酸素原子の表に挙げた比率をなおも保持する、即ち、Pr及びMnは、両方とも3+の状態であってもよいか50

又は Pr^{4+} 及び Mn^{2+} の状態に変えることもあるという事実に基づくものであることもある。この変化により、増大された光学的吸収がもたらされることもある。

【0088】

本発明の希土類マンガン酸化物顔料には、いくつかの利点がある。いくつかの場合には、本発明の顔料の使用は、これらが、可視範囲における良好な色素特性を有するという事実に基づいている。これらは、広範に亘る用途において安定性であり、優れた熱及び耐光性の能力を有している。本発明の顔料のいくつかの他の利点は、IR反射率が、通常の顔料に比して高いということである。本発明の希土類マンガン酸化物顔料の別の利点は、その化学的性質に基づいている。ガラス及びセラミック工業用の代表的着色剤は、銅、ニッケル又はクロムをその配合物中に含有していることがある。これらの顔料を用いて装飾されたガラスをリサイクルする際には、上記の元素が、好ましくない色又は物理的性質をリサイクルされたガラス中に生じてしまう。しかしながら、本発明の希土類マンガン酸化物化合物は、リサイクルされた物体を本質的に変色させることがなく、リサイクルされた材料における問題も少ない。従って、より一層厳しいリサイクル運動のために、従来の着色剤を使用できないところに、本発明の着色剤を使用することができる。

【0089】

本発明の詳細な態様は、説明のために先に記載したのであって、本発明の細部の多数の変法が、添付の請求項において定義された本発明から逸脱することのないものであることは当業者により明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、通常の $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Fe}-\text{O}$ 及びカーボンブラック顔料と比較した、マストーン施与における本発明の黒色 $\text{Y}-\text{Mn}-\text{O}$ 顔料の可視及び赤外反射特性を説明するグラフ図である。

【図2】 図2は、通常の $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Fe}-\text{O}$ 及びカーボンブラック顔料と比較した、チント施与における本発明の黒色 $\text{Y}-\text{Mn}-\text{O}$ 顔料の可視及び赤外反射特性を説明するグラフ図である。

【図3】 図3は、通常の $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Fe}-\text{O}$ 及びカーボンブラック顔料と比較した、本発明の黒色 $\text{Y}-\text{Mn}-\text{O}$ 顔料の、400~700ナノメートルの可視範囲で、可視及び赤外のクベルカ・ムンクの散乱値(K/S)、正規化して1、を説明するグラフ図である。

【図4】 図4は、公知の回折パターンの上に重ねた本発明の $\text{Pr}-\text{Mn}-\text{O}$ 顔料からのX線回折パターンである。

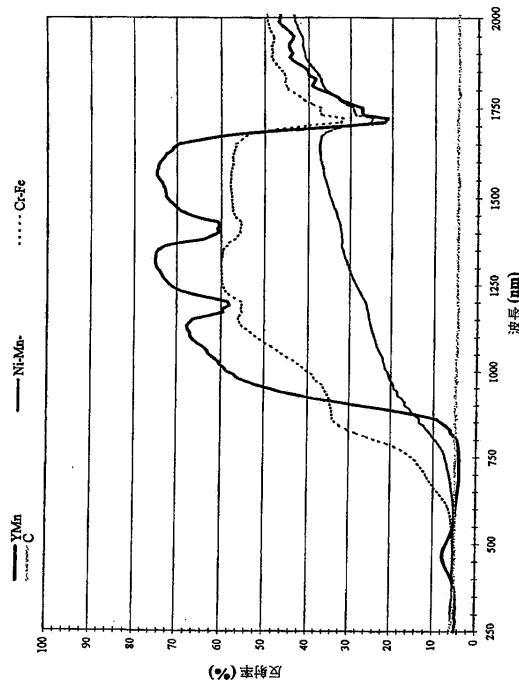
【図5】 図5は、別の公知の回折パターンに重ねた本発明の $\text{Pr}-\text{Mn}-\text{O}$ 顔料からのX線回折パターンである。

10

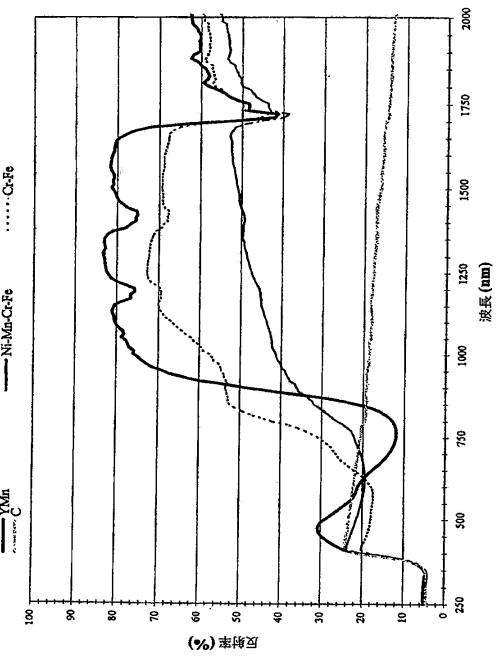
20

30

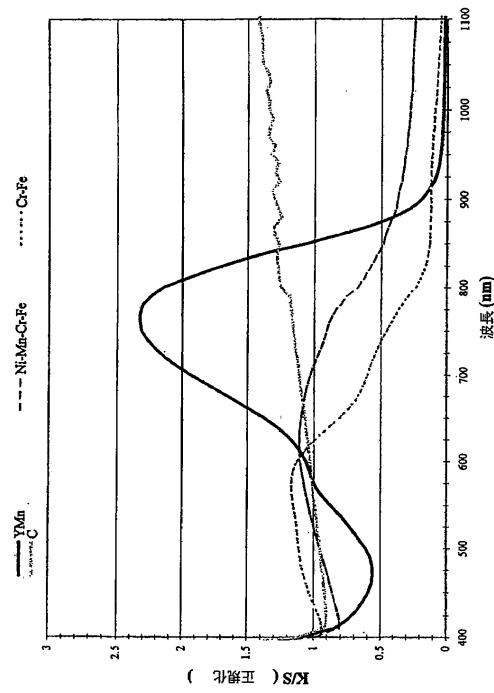
【 义 1 】



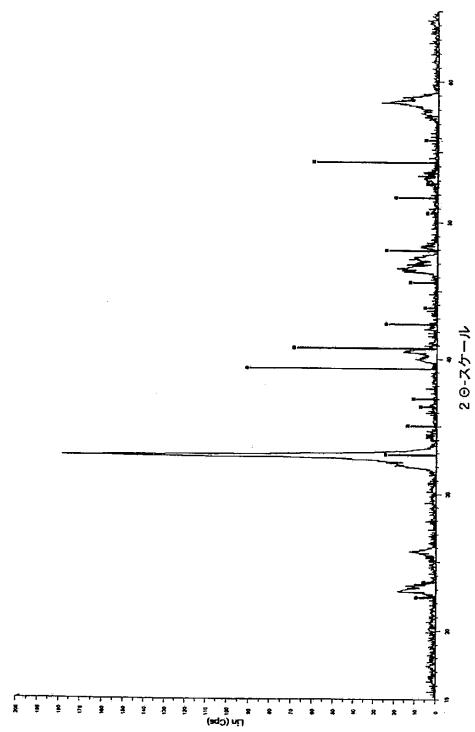
【 図 2 】



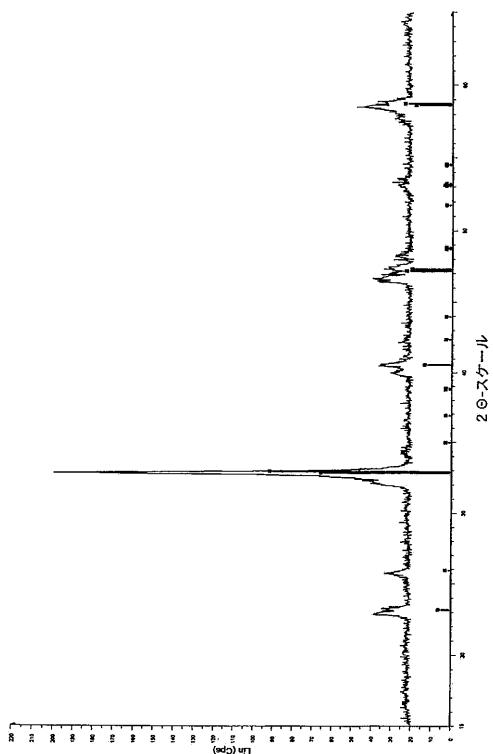
【 四 3 】



【 四 4 】



【図5】



フロントページの続き

(74)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(72)発明者 ダニエル ラッセル スウィラー

アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア ユーエス - ワシントン マム ドライヴ 5

(72)発明者 エノス エイルズ アクスティル ザ サード

アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア ユーエス - ワシントン フランクリン ファームズ ロード
280

合議体

審判長 山田 靖

審判官 菅野 芳男

審判官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平8-208226(JP, A)

特開平5-117558(JP, A)

特開2000-53901(JP, A)

特開2000-505772(JP, A)

特開平8-319133(JP, A)

特開平6-48798(JP, A)

特開平9-211499(JP, A)

特開平11-297479(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C1/00