

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4331281号  
(P4331281)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 3/22 (2006.01)	CO8J 3/22
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20
CO9C 1/62 (2006.01)	CO9C 1/62
CO9C 3/10 (2006.01)	CO9C 3/10

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-36593
(22) 出願日	平成10年2月4日(1998.2.4)
(65) 公開番号	特開平10-231367
(43) 公開日	平成10年9月2日(1998.9.2)
審査請求日	平成16年10月26日(2004.10.26)
(31) 優先権主張番号	19704943.5
(32) 優先日	平成9年2月10日(1997.2.10)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者	505422707 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ ーハー
	ドイツ・51369・レーフエルクーゼン (番地なし)
(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プラスチック、ラッカー及び建築材料を着色するための無機顔料ペレット並びにその製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも1つの無機顔料及び顔料に対して0.1~10重量%の量の、少なくとも1つの水溶性、親水性または疎水性/親水性の、25で液体の助剤物質或いは水溶性、親水性または疎水性/親水性の助剤物質の、25で液体の混合物を含み且つ50~1500 $\mu\text{m}$ の平均粒径、0.3~1.8g/cm<sup>3</sup>のかさ密度及び顔料に基づいて2重量%の含水量を有し、

前記水溶性、親水性または疎水性/親水性の、25で液体の助剤物質が、

25で液体の、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、並びに、

25で液体の、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールの液体混合物

からなる群から選択される

無機顔料ペレット(但し、6水素アルコールを含まない)。

## 【請求項 2】

少なくとも1つの無機顔料を、酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化クロム、光堅牢性顔料、バナジン酸ビスマス、カーボンブラック、及びこれらの混合物からなる群から選択する、請求項1のペレット。

## 【請求項 3】

ペレットが更に保存剤、消泡剤、保持剤、沈降防止剤、潤滑剤または乳化剤を含む、請求項1のペレット。

## 【請求項 4】

少なくとも 1 つの無機顔料粉末を、顔料粉末に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量 % の量の、少なくとも 1 つの水溶性、親水性または疎水性 / 親水性の、2 5 で液体の助剤物質或いは水溶性、親水性または疎水性 / 親水性の助剤物質の、2 5 で液体の混合物と混合し、そして得られた混合物を直接または水性懸濁液の形でペレット化する工程を含んでなり、

前記水溶性、親水性または疎水性 / 親水性の、2 5 で液体の助剤物質が、

2 5 で液体の、ポリエチレンギリコール及びポリプロピレンギリコール、並びに、

2 5 で液体の、ポリエチレンギリコール又はポリプロピレンギリコールの液体混合物からなる群から選択される

無機顔料ペレット (但し、6 水素アルコールを含まない) の製造方法。

【請求項 5】

10

ペレット化工程が 1 または 2 流体ノズルによる或いは微噴霧乾燥器による並流または向流噴霧工程を用いることを含み、生成するペレットが 5 0 ~ 5 0 0  $\mu\text{m}$  の平均粒径を有する、請求項 4 の方法。

【請求項 6】

ペレット化工程が回転ディスク、回転ドラム、混合器による、或いは流動床法による集塊を含み、生成するペレットが 1 0 0 ~ 1 5 0 0  $\mu\text{m}$  の平均粒径を有する、請求項 4 の方法。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの無機顔料粉末を、少なくとも 1 つの水溶性、親水性または疎水性 / 親水性の液体助剤物質或いは水溶性、親水性または疎水性 / 親水性の助剤物質の、2 5 で液体の混合物と混合し、得られた混合物を圧縮しそして粉碎し、この混合物の 1 つの画分が 1 0 0 ~ 1 0 0 0  $\mu\text{m}$  の平均粒径を有する、請求項 4 の方法。

20

【請求項 8】

無機顔料ペレットを後処理する工程を含む、請求項 4 の方法。

【請求項 9】

後処理工程が顔料ペレットに対して 0 . 0 1 ~ 3 重量 % の量の、アルコール、エステル、シリコーン化合物、アミン、アミド、ポリオール、ポリエーテル、セルロース誘導体、ポリアクリレートまたはポリホスフェートの適用を含んでなる、請求項 8 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

30

本発明は、建築材料、ラッカー及びプラスチックを着色するための無機顔料ペレット並びにその製造法及び中でもそのペースト、懸濁及び分散塗料を製造するための使用法に関する。

【0 0 0 2】

最適に識別される色を達成するために、顔料は加工工程中に 1 次 ( p r i m a r y ) 粒子に粉碎しなければならない。得られる粉末は多量の粉塵を生成し、その細かさのために秤量装置中において粘着及び付着する傾向を示す。したがって毒物学的に危険な物質の場合には、加工工程において、人間に対する危険及び粉塵に由来する環境への危険に対処するための手段を講じねばならない。更に、危険のない不活性な物質、例えば酸化鉄顔料または二酸化チタン顔料に対してでさえ、粉塵の害を回避する市場の要求が増しつつある。

40

【0 0 0 3】

無機媒体中で使用する時に終始良好な識別される色を達成するためには、粉塵の回避と良好な流動性による秤量の改良とが、顔料の取扱の上で追求される対象である。この目的は、大なり小なりペレット化工程を顔料に適用することにより達成される。これに使用される工程は、例えば集塊または噴霧乾燥である。圧縮 ( c o m p a c t i o n ) 工程は、一般に得られるペレットの分散性が限定されるので、さほど適当でない。

【0 0 0 4】

顔料ペレットには、本質的に 2 つの相反する必要条件、即ちペレットの機械的安定性と使用する媒体への良好な分散特性とが同時に課せられている。機械的安定性は、製造業者と消費者の間での輸送に対する良好な輸送性並びに顔料の使用中の良好な秤量及び流動特性

50

に対して必要である。機械的安定性は、増大した付着力によってもたらされ、例えば中でも結合剤の量、また更には成形中に適用される圧縮圧に依存する。一方分散性は、ペレット化前の良好な粉碎（湿式及び乾式粉碎）により、混合中に適用される機械的エネルギー（剪断力）により、そして媒体への混合時における乾燥ペレットに存在する付着力を低減するための助剤物質の分散により影響される。しかしながら、比較的多量の分散助剤物質の使用は、助剤及び顔料の相対価格によって制限される。更に増大した含量の助剤物質は、対応して色の強度または散乱力を減じる。色強度の変化は一般に±5%以下であるから、その添加剤の使用量は例えそれが同時にカップリング剤及び分散助剤物質として作用するとしても制限される。更に添加剤は着色すべき媒体の使用特性、例えはプラスチックの強度またはノッチド衝撃強度、弹性体（重合体）の弹性及び韧性、並びに塗料及びラッカーのレオロジー特性を損なってはならない。

## 【0005】

無機顔料の公知の製造法は、例えは噴霧粒状化法（ディスクまたはジェットを用いる噴霧乾燥）及び集塊ペレット化法（混合器、流動床ペレット化機、プレートまたはドラム）または圧縮法である。

## 【0006】

ヨーロッパ特許第0257423号及び独国特許A第3841848号は、ポリ有機シロキサンを疎水性、親油性添加剤として使用する噴霧ペレット化法を記述する。言及される微噴霧（atomizing）乾燥器は、一般に微細物の割合の高い小さい粒径をもたらす。これは、物質の実質的な割合が直接使用できるペレットとして乾燥器から得られるのではなく、最初にフィルターに止まり、ついで工程に戻される微細物として得られるということを意味する。噴霧乾燥した生成物の場合には、疎水性化後処理が、非常に良好な流動性を有するが異常に多量の粉塵を与えるペレットをもたらす。

## 【0007】

ヨーロッパ特許第0424896号は、公知の強力な混合器を用い、低粉塵の細かいペレットを1段で製造する方法を開示する。この方法は、水性分散液の適用により、低含量のワックスを乳化剤及び湿潤剤と組み合わせて使用する。この方法では、20~50%以上の含水量が一般に得られる。これらのペレットは、乾燥し且つ寸法の大きい及び小さい画分から分離しなければならない。

## 【0008】

独国特許A第3132303号は、熱（40~60）の作用下に液化する結合剤と混合し且つ篩補助具（加圧）を用いる篩分け法によりペレット化する低粉塵の流動性無機顔料ペレットを記述する。

## 【0009】

ヨーロッパ特許第0144940号は、約50の温度の水と混合し、そして0.5~10重量%の表面活性物質及び更に鉛油または液化するワックスを50~200でスミアリング（smearing）点の達成されるまで添加することにより、濾過スラッジを出発物質として製造される低粉塵顔料ペレットを開示する。この操作は、強力な混合器で行われ、隨時続いてペレット化と乾燥工程を行う。水は最終性生物中に10~15%の量で存在するが、これはプラスチックへの混入に際して欠点である。

## 【0010】

独国特許A第2844710号は、ペレット化助剤物質を含む流動床における、顔料粉末に水を噴霧しつつ行われる顔料のペレット化を記述する。

## 【0011】

独国特許C第2819004号は、ポリヒドロキシ化合物の助剤物質として、セメントを製造するためのアルカリ金属アルミニネートのペレット化を記述する。

## 【0012】

英國特許A第2158084号は、融点40~150のポリエチレングリコールを使用し、顔料に対して33~66%のワックス含量を有する染料ペレットの製造法を記述する。

10

20

30

40

50

## 【0013】

米国特許第4952617号は、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエーテルを用いる水性系での改良された顔料分散液を記述する。

## 【0014】

独国特許C第4336612号は、改良された圧縮法による、特別な粘度の油を使用する疎水性化された顔料ペレットの製造法を記述する。

## 【0015】

米国特許第3843380号は、増粘剤または分散剤と組み合わせた増粘剤を用いる顔料ペレットの製造法を示す。

## 【0016】

かくして本発明の目的は、媒体に容易に分散でき、同時に例えば貯蔵及び運搬中に良好な安定性を示す、且つ製造法が簡単である無機顔料ペレットを提供することである。本発明は、顔料に対して0.1～10重量%の量の、1つまたはそれ以上の水溶性、親水性または疎水性/親水性の、25で液体の助剤物質、或いは水溶性、親水性または疎水性/親水性の助剤物質の、25で液体の混合物を含み、且つ50～1500μmの平均粒径、0.3～1.8g/cm<sup>3</sup>のかさ密度及び顔料に基づいて2重量%の含水量を有する、顔料ペレットを提供する。

10

## 【0017】

使用される顔料は、好ましくは酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化クロム、光堅牢性顔料、バナジン酸ビスマス、カーボンブラック（カーボン顔料）、及びこれらの混合物である。

20

## 【0018】

助剤物質として、好ましくは25で液体のポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールが使用される。脂肪族アルコールポリグリコールエーテルも適当である。

## 【0019】

顔料ペレットは、種々の方法で例えば噴霧乾燥集塊、ペレット化そして圧縮により製造される。顔料ペレットは、特に有利には水性顔料懸濁液から、適用時に分散促進活性を有する結合剤の助けを借りて製造しうる。ペレットは50～500μmの平均粒径を有する。分散性を改善するために、物質を懸濁液で湿式混合に供することができる。他の方法によれば、乾燥顔料粉末は、回転ディスク、回転ドラム、混合器により、或いは流動床法により、水、水性懸濁液または液体結合剤を用いて、80～1500μmの平均粒径を有するペレットに転化してもよい。

30

## 【0020】

ペレットは、例えば乾燥顔料、例えば最終生成物から、粗い物及び/または細かい物の篩分け-粉碎、篩分け及び再循環或いはプレートまたは回転ドラムでの更なる集塊ペレット化のような連続工程を含む穏やかな圧縮により製造してもよい。圧縮ペレット化の場合、圧縮に対して0.1～50kN/cmの線形力（linear force）を使用する。この場合、液体結合剤による液体架橋の結果ある量の付着効果が顔料粒子間に想定される。少量の、例えば顔料に対して3%以下の量の水が液体結合剤として考慮できる。回転ディスクまたは混合器を用いる通常の集塊ペレット化において、乾燥段階は、一般に比較的多量の、例えば6～25%の水を用いた場合に行われる。乾燥は分散性を損なうかもしれない。1%の含水量は、しばしば塊の生成またはケーキ化をもたらす。低蒸気圧及び/または高沸点(>180)の液体が圧縮に好適に使用される。残存する水分または残存液体の性質及び量も、噴霧乾燥及び集塊ペレット化に関係する。かくして乾燥時の含水量は、一般に1%で、決して2%以上であるべきでない。水は、輸送中または貯蔵中に通常の包装、例えば紙などを通しての蒸発で、少量蒸散しうる。改良された分散性及び同時に改良された付着性をもたらす結合剤を有する噴霧されたペレットは特に好適である。低蒸気圧または高沸点を有する結合剤、例えば多価アルコールまたは縮合ポリオールはこの関連で考慮できる。同時に乳化塗料、下塗り塗料及び色合わせペーストへの分散性を改良する顔料ペレットに適当な結合剤は、多価アルコール例えばジオール、グリセロール、

40

50

ソルビトール、トリメチロールプロパン、ポリプロピレングリコール及び脂肪族アルコールポリグリコールエーテルである。最後の2つは室温で液体である。ポリエチレングリコール単独または他の液体化合物との混合物は、融点が35より高くないならば特に適当である。35～約100の融点は、しばしば軟化された結合剤のためにペレット化中に固まるまたはケーク化するペレットを生成する。かくして低蒸気圧、高沸点、及び高々35の固化点を有する液体結合剤は、噴霧ペレット化及び圧縮によるペレット化の両方に對して特に適當な結合剤である。

#### 【0021】

この関連において、親水性または親水性／疎水性系は、分散塗料、多目的色合わせペーストまたはラッカー系（例えば水溶性ラッカー）で使用するのに考慮される。多価アルコール、糖、セルロース及びセルロール誘導体、スルホネート、ポリアクリレート、ホスフェート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアスパルチニ酸、ポリヒドロキシ化合物、そのエーテル及びエステル形は、親水性結合剤及び分散剤として使用される。疎水性基は、脂肪族アルコール、脂肪酸の誘導体、長鎖アルキル基またはアリール基及びシリコーン化合物であつてよい。

10

#### 【0022】

次の実施例は、本発明を更に詳細に例示することを意図する。

#### 【0023】

##### 【実施例】

###### 実施例1

20

酸化鉄イエロー懸濁液 [バイフェロックス ( Bay ferrox ) 3920、バイエル社 ( Baye r A G ) の製品] を、固体に対して4重量%のポリエチレングリコール400（分子量400）と共に、固体濃度25重量%で、ノズル1mmの噴霧乾燥器に導入し、10～13バールの圧力で微噴霧化し、乾燥した。残存水分は0.6重量%であり、平均粒径は146μmであった。同一の酸化鉄イエローを、直径200mmのローラーを有する圧縮機により、0.7kN/cmの線形力で上述したポリエチレングリコールと共に圧縮し、メッシュ寸法1.5mmの篩を通して寸法を減じ、ついで後続ロール処理をした。最終生成物は平均粒径755μmを有した。後続ロール処理後、更に生成物をメッシュ寸法500μmの篩を通過させ、その量の40～50重量%をなす細かい画分を検討した。

30

#### 【0024】

下表1はデータを示す。

#### 【0025】

##### 【表1】

表 1 :

生成物	工程	PEG* 400、 重量%	残存 水分、 重量%	6mmカップ からの ドレイン 時間、秒； 粉塵化性	平均 P S** μm	迅速試験 (150 μm) 1000/2000 /4500 rpm	相対 色強 度*** %
粉末	-	-	-	流動せず； ひどい 粉塵化	-	3/1/1	100
ペレッ ト	噴霧 乾燥	4	0.6	19； 僅かに 粉塵化	146	1/1/1	99
ペレッ ト	圧縮	5	-	33； 低粉塵化	755	4/1/1	98
ペレッ ト	篩； 500 μm； 微細物	5	-	- 僅かに 粉塵化	453	2/1/1	-

\* P E G - ポリエチレングリコール、分子量400

\*\* P S - 粒径

\*\*\* TiO<sub>2</sub> バイエルチタン<sup>®</sup> R-KB-2との、比1:5での明色化性

迅速試験：1000、2000及び4500 rpmで10分間の分散エネルギー  
(湿ったフィルムの厚さ150 μm)。分散性試験／評価を参照。

## 【0026】

## 実施例2

バイフェロックス130M(酸化鉄レッド、バイエル社の製品)の懸濁液を、固体に対して4重量%のポリエチレングリコール400(分子量400)と共に固体濃度50重量%で、入り口温度300の噴霧乾燥器の口径1.2mmのノズルから噴霧した。平均粒径は149 μmであった。ペレットは非常に良く流動し、粉末に匹敵する分散性及び色強度を示した。

## 【0027】

同一の酸化鉄レッドを、ポリエチレングリコール400の3重量%と混合し、ベペックス(Bepeex)ローラー圧縮機(200/100型)により0.8kN/cmで圧縮し、メッシュ寸法1.5mmの篩を通して寸法を減じ、ついで後ロール処理をした。最終生成物は平均粒径776 μmを有した。実験を繰り返し、更に0.5mmのメッシュ寸法まで篩わけを行った。分散性は適当であり、色強度は粉末と同じように良好であり、粉塵化及び流動性はそれより良かった。

## 【0028】

下表2はデータを示す。

## 【0029】

## 【表2】

10

20

30

40

表 2 :

生成物	工程	PEG* 400、 重量%	6mmカップ からの ドレイン 時間、秒； 粉塵化性	平均 P S** $\mu\text{m}$	迅速試験 (150 $\mu\text{m}$ ) 1000/2000 4500 rpm	レッド 色強 度**** %
粉末	-	-	流動せず； ひどい 粉塵化	-	1/1	100
ペレット	噴霧 乾燥***	4	21	149	1/1	99
ペレット	圧縮	3	37； 低粉塵化	776	2/1	99
ペレット	圧縮、 篩； 500 $\mu\text{m}$ ； 微細物	3	39	396	2/1	99

\* PEG-ポリエチレングリコール、分子量400

\*\* P S-粒径

\*\*\* 残存水分0.3重量%

\*\*\*\* TiO<sub>2</sub>バイエルチタン<sup>R</sup> R-KB-2との、比1:5での明色性

## 【0030】

無機着色顔料の分散塗料中の分散性を、高速攪拌機により試験した。

30

## 【0031】

試験媒体 PVA乳化液(酢酸ビニル、ベルサチン酸ビニルエステル)に基づく分散塗料  
、pvc\* 5.5%

pvc\* = 顔料容量濃度

方法 白色分散塗料180gを最初に容器に入れ、ついで試験すべき無機着色顔料60gを攪拌しながら散布する(バイエルチタンR-KB-2/無機着色顔料の重量比=5/1)

試験条件 高速攪拌機ディスク(直径4cm)を用いて次の分散条件を確立した。

2000 rpm (4.3m秒<sup>-1</sup>) 20分4500 rpm (9.4m秒<sup>-1</sup>) 10分

40

個々の分散時間後、コーティングを濡れフィルム厚さ90及び150  $\mu\text{m}$ (コーティング  
・ナイフ・ギャップ)で適用し、室温で乾燥した。乾燥したときコーティングを鋭い刃の  
道具で剥離し、分散していない顔料粒子を、点または筋として表面上に出現させた。容易に  
分散しうるペレットの場合には、1000 rpmで10分の攪拌を行って差別化した。

## 【0032】

評価 ペレットに適用する分散エネルギーを1~5の評価尺度で評価した。

## 【0033】

レベル1 しみ(specks)なし

レベル2 残りしみなし

レベル3 適度にしみ

50

レベル4 多くのしみ

レベル5 非常に多くのしみ

レベル1及び2だけは良好な分散性を示し、レベル3からは適用した分散エネルギーでの評価は不適当であった。

【0034】

DIN53234に従う乳化塗料中無機着色顔料の相対色強度の試験

分散性に対して記述したように分散塗料を準備した。この乾燥したコーティングを次の方  
法で評価した。

【0035】

乾燥したコーティングを色度計 [データフラッシュ (Dataflash) 2000、測定ジェオメトリー: D / 8°、光沢での光源 C / 2°] で測定した。試料顔料 (P) 及び参考顔料 (B) の標準X、Y、Z色値をこの方法で決定した。 10

【0036】

相対色強度 F (%) の計算には、次の方程式を適用した。

【0037】

【数1】

$$\text{相対色強度 (\%)} = \frac{(K/S)^* \text{ 試料}}{(K/S)^* \text{ 参照}} \times 100$$

20

【0038】

計算はDIN53234に従って行った。

【0039】

DIN55992による微粉塵の測定

粉末またはペレットの粉塵特性を、ヒューバッハ (Heubach) 粉塵計で測定した。空気流が規定の速度で流れる回転ドラムから放出される微粉塵を、ガラス纖維フィルターで重量により決定した。異なる露呈時間後に測定を行うことにより、粉塵の生成傾向を、機械的負荷の関数としてプロットした。 30

【0040】

粉塵値を、粉末と比較して、重量で評価した。容器間の移動時における目的の粉塵の肉眼による観察も、比較のために使用した。

【0041】

DIN53211によるドレイン (drain) 試験での流動拳動の試験

円錐形の底を持つ円筒状容器 (容量 100 ml) から規定された孔 (一般に 6 mm) を通るドレイン時間 (秒) を測定することにより流動拳動を決定した。

【0042】

中位粒径

一般にウルマンの工業化学辞典、第5版、第B2巻 (1988)、2~23ページに記述されるように、篩分析により中位粒径を決定した。 40

【0043】

それぞれDIN4188及びDIN ISO 3310/1に従い、鋸のないスチールから作った試験篩を備えたレッチュ (Retsch<sup>R</sup>) 振動型VE1篩機に試料 100.0 g を置いた。粒子の寸法分布に依存して、開口 1000、800、600、500、250、180、125、80 及び 40 μm の 6~8 つの篩を選んだ。1 mm の振幅で 2 分間の篩分けは、対応する画分を与えた。各画分の中位粒径 (MPS) は、画分を限定する試験篩の開口の平均値であると推定され、例えば画分 40~80 μm の中位粒径は 60 μm となる。ついで試料の中位粒径を下式で計算した。

【0044】

【数2】

40

50

(画分A\*のM P S画分A) + (画分B\*のM P S画分B) +...

---

100

---

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンター・リンデ  
ドイツ4 7 8 0 0 クレーフエルト・デスバティネスシユトラーセ 9 5  
(72)発明者 カイ・ピクトエ  
ドイツ4 7 2 2 9 ドウイスブルク・ライクスシユトラーセ 6  
(72)発明者 マンフレート・アイテル  
ドイツ4 7 9 0 6 ケンペン・フォン - ベーリング - シュトラーセ 7 7

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開昭5 4 - 1 3 4 0 8 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/22  
C08K 3/00- 13/08