

(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
2024年11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237253 A1

(51) 国際特許分類:

C09C 3/06 (2006.01) *A61K 8/28* (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01) *A61K 8/29* (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) *A61Q 1/04* (2006.01)
A61K 8/26 (2006.01) *A61Q 1/10* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017832

(22) 国際出願日: 2024年5月14日(14.05.2024)

(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 2023-080336 2023年5月15日(15.05.2023) JP

(71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP];
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 堀口 治子 (HORIGUCHI Haruko);
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号
日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) **Title:** BRILLIANT PIGMENT, PIGMENT-CONTAINING COMPOSITION, AND PIGMENT-CONTAINING COATED BODY

(54) 発明の名称: 光輝性顔料、顔料含有組成物、及び顔料含有塗装体

(57) **Abstract:** Provided is a brilliant pigment comprising: a flaky substrate; an optical interference film on the flaky substrate; and composite particles attached to the optical interference film and containing pigment particles and oxide particles. The pigment particles include, for example, an organic pigment. The oxide particles include, for example, at least one selected from the group consisting of silicon oxide, aluminum oxide, zirconium oxide, titanium oxide, zinc oxide, iron oxide, tin oxide, niobium oxide, and cerium oxide. The optical interference film contains, for example, titanium oxide.

(57) 要約: フレーク状基体と、フレーク状基体上の光干渉膜と、光干渉膜に付着した、顔料粒子及び酸化物粒子を含む複合粒子と、を備えた、光輝性顔料とする。顔料粒子は、例えば有機顔料を含む。酸化物粒子は、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化錫、酸化ニオブ、及び酸化セリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含む。光干渉膜は、例えば酸化チタンを含む。

WO 2024/237253 A1

明 細 書

発明の名称： 光輝性顔料、顔料含有組成物、及び顔料含有塗装体
技術分野

[0001] 本発明は、光輝性顔料、より具体的には、フレーク状基体と、フレーク状基体上の光干渉膜と、を備えた光輝性顔料に関する。さらに本発明は、光輝性顔料を含む顔料含有組成物及び顔料含有塗装体に関する。

背景技術

[0002] 光輝性顔料は、光干渉膜の光干渉効果によりパール調の光沢を発する。光輝性顔料は、塗料、化粧品等の製品に添加され、それらの製品に粒子状の鮮やかな光の反射を与える。代表的な光干渉膜は酸化チタン膜である。光干渉膜と共に色素を用いた光輝性顔料も知られている。例えば、特許文献1には、酸化チタン膜で被覆した雲母（酸化チタン被覆雲母）を赤色有機色素でさらに被覆した化粧品用添加剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-315426号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 色素の使用は、光輝性顔料からの反射光の色調等を調整する手法として有用である。しかし本発明者の検討によると、色素として顔料粒子を光干渉膜上に付着させた光輝性顔料からは、所望の反射光が得られないことがある。本発明は、光干渉膜と共に顔料粒子を含む、新たな光輝性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

[0005] 本発明は、
フレーク状基体と、
前記フレーク状基体上の光干渉膜と、

前記光干渉膜上に付着した、顔料粒子及び酸化物粒子を含む複合粒子と、
を備えた、

光輝性顔料、を提供する。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、光干渉膜と共に顔料粒子を含む、新たな光輝性顔料が提供される。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。本明細書において、「主成分」は、質量基準で含有率が最も高い成分を意味する。また、平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）等を用いた、20個以上、好ましくは50個の対象物の観察結果に基づいて定めることができる。平均粒径は、例えば、最長径と、最長径の中点における最長径に直交する方向の径との平均により定まる個々の対象物の粒径の算術平均である。

[0008] （フレーク状基体）

フレーク状基体は、鱗片状基体とも呼ばれる微小な板状の薄片である。フレーク状基体は、例えば、フレーク状ガラス、フレーク状アルミナ、雲母、タルク又はセリサイトである。フレーク状基体は、好ましくはフレーク状ガラス、フレーク状アルミナ又は雲母である。雲母は天然雲母であっても合成雲母であってもよい。

[0009] フレーク状基体の好ましい平均厚みは、5 μm 以下、特に2 μm 以下、例えば0.1～5 μm であり、さらには0.15～2 μm である。フレーク状基体の平均厚みは、20個以上、好ましくは50個のフレーク状基体の厚みの平均値により定められる。個々のフレーク状基体の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定することができる。フレーク状基体の好ましい平均粒径は、3～600 μm 、特に4～500 μm 、例えば5～200 μm である。

[0010] 特に好ましいフレーク状基体はフレーク状ガラスである。フレーク状ガラ

スの主面は、雲母等の結晶性粒体と比較して平滑性に優れ、入射する光の干渉により鮮やかな干渉光を発現させることに適している。フレーク状ガラスを構成するガラス組成物は、特に制限はないが、例えば、酸化ケイ素を主成分とし、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウム等その他の金属酸化物成分をさらに含むものを使用できる。具体的なガラス組成物としては、ソーダライムガラス、Aガラス、Cガラス、Eガラス、ECRガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス等を例示できる。

[0011] (光干渉膜)

光干渉膜は、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化錫、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化クロム、及び酸化バナジウムからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。光干渉膜は、単層であっても複数層から構成されていてもよい。光干渉膜を構成する各層は、例えば、上述した酸化物の少なくとも1種を含み、好ましくは上述した酸化物のいずれかを主成分とする。光干渉膜は、酸化チタンを含んでいてもよく、酸化チタンを主成分とする層を含んでいてもよい。

[0012] 光干渉膜は、その層の数及び配置と各層を構成する材料とに応じた多様な干渉光を発現する。例えば、単層膜である酸化チタン膜からは、厚み100nm程度で黄色、厚み130nm程度で赤色、厚み160nm程度で青色、厚み175nm程度で緑色の干渉色が得られる。ただし、成膜条件その他によっては、酸化チタン膜の膜厚が同じであっても色調が微妙に異なることはある。

[0013] 酸化チタンは、屈折率が高く、発色性に優れた膜の形成に適している。酸化チタンは、アナターゼ型、ブルーカイト型、ルチル型の3種の結晶型を有し、アナターゼ型及びルチル型が工業的に量産されている。好ましい酸化チタンの結晶型はルチル型である。ルチル型の酸化チタンは、光触媒活性が低いために光輝性顔料が添加される塗料等のマトリクス材料に影響を与えにくく、屈折率が最も高い。

[0014] フレーク状基体上へのルチル型酸化チタン膜の成膜は、例えば特開 2001-31421 号公報、特開 2003-12962 号公報等が開示されている方法を参照して実施すればよい。上記公報が開示されている方法では、四塩化チタン等のチタン化合物を含む溶液中においてフレーク状ガラス上にルチル型酸化チタンが析出して被膜が形成される。チタン化合物を含む、温度 55～85℃、pH 1.3 以下の溶液に、アルカリ性化合物又はアルカリ性溶液を添加することにより、ルチル型酸化チタンをフレーク状ガラス上に析出させることができる。予めフレーク状ガラスに錫又は錫化合物を付着させておく錫処理を実施しておく、と、ルチル型酸化チタンの析出は促進される。この方法を用いれば、結晶転移のための加熱を必要とせずにルチル型酸化チタン膜を形成することができる。ただし、酸化チタン膜その他の膜の製法が液相成膜法に限られるわけではなく、スパッタリング法に代表される気相成膜法を適用してもよい。

[0015] 多層膜である光干渉膜からはさらに多様な干渉光が得られる。ここでは、多層膜である光干渉膜の積層構成のみを以下に例示する。

- ・ フレーク状基体／酸化ケイ素／酸化チタン
- ・ フレーク状基体／酸化ケイ素／酸化鉄
- ・ フレーク状基体／酸化ケイ素／酸化チタン／酸化鉄
- ・ フレーク状基体／酸化ケイ素／酸化チタン／酸化アルミニウム
- ・ フレーク状基体／酸化ケイ素／酸化チタン／酸化ケイ素／酸化チタン
- ・ フレーク状基体／酸化チタン／酸化鉄
- ・ フレーク状基体／酸化チタン／酸化アルミニウム
- ・ フレーク状基体／酸化チタン／酸化ケイ素／酸化チタン
- ・ フレーク状基体／酸化錫／酸化チタン
- ・ フレーク状基体／酸化アルミニウム／酸化チタン
- ・ フレーク状基体／酸化鉄／酸化チタン

[0016] 上記積層構成において「／」は層の境界を示す。各層は、表示した酸化物を主成分とする層であってもよく、表示した酸化物から構成された層であっ

てもよい。なお、光干渉膜は好ましくはフレーク状基体の表面全体を覆うように形成されるが、上記の表示では、便宜上、フレーク状基体の一方の主面上の多層膜のみが記載されている。

[0017] (複合粒子)

複合粒子は、顔料粒子と酸化物粒子とを含む。複合粒子は、1つの顔料粒子と複数の酸化物粒子とを含んでいてもよく、複数の顔料粒子と複数の酸化物粒子とを含んでいてもよい。複合粒子には、5以上、10以上、30以上、50以上、場合によっては100以上の酸化物粒子が含まれていてもよい。複合粒子に含まれる顔料粒子の数も、上記に例示した下限以上であってもよい。複合粒子に含まれ得る顔料粒子の数及び酸化物粒子の数の上限は、特に制限されないが、それぞれ、例えば10000以下、5000以下、3000以下、1000以下、さらには500以下である。

[0018] (顔料粒子)

顔料は、無機顔料及び／又は有機顔料を含んでいてもよく、有機顔料を含んでいてもよい。顔料は、非金属材料により構成されていてもよい。無機顔料としては、黄色酸化鉄、複合酸化物イエロー、ビスマスイエロー等の黄色顔料；モリブデンレッド、弁柄（酸化鉄赤）等の赤色顔料；酸化クロムグリーン、水酸化クロムグリーン、複合酸化物グリーン等の緑色顔料；紺青（プルシアンブルー）、群青（ウルトラマリンブルー）、複合酸化物ブルー（例えばコバルトブルー）等の青色顔料；マンガンバイオレット等の紫色顔料を例示できる。有機顔料としては、アゾ顔料、イソインドリン・イソインドリノン顔料、金属錯体顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料、キノフタロン顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、トリアリールメタン顔料を例示できる。

[0019] アゾ顔料は、溶性アゾ顔料及び不溶性アゾ顔料のいずれであってもよい。溶性アゾ顔料は、通常、カップリング反応後に、バリウムその他の金属塩等で不溶化（レーキ化）を実施して製造されることから、アゾレーキ顔料とも

呼ばれる。アゾレーキ顔料としては、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系、ナフトールAS系、アセト酢酸アリリド系、ナフタレンスルホン酸系の顔料を例示できる。アゾレーキ顔料は、黄色から赤色にかけての色調を示すものが多い。アゾレーキ顔料に代表されるアゾ顔料は、高着色力で鮮明性に優れ、本実施形態の光輝性顔料による効果を顕著なものとする上で適している。

[0020] 顔料粒子のサイズに特段の制限はなく、顔料として機能することに適した大きさを有し得る。顔料粒子の平均粒径は、例えば、50 nm以上1 μ m以下である。この平均粒径の下限は、70 nm以上、80 nm以上、100 nm以上、さらに150 nm以上であってもよい。この平均粒径の上限は、800 nm以下、700 nm以下、600 nm以下、さらに500 nm以下であってもよい。

[0021] (酸化物粒子)

酸化物粒子は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化バナジウム、及び酸化鉄からなる群より選択される少なくとも1種の酸化物を含んでいてもよい。酸化物粒子は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種の酸化物を含んでいてもよい。酸化物粒子は、酸化ケイ素を含んでいてもよく、酸化ケイ素を主成分として含んでいてもよい。酸化ケイ素は、光透過性が高く基本的に無色であって、顔料との併用に特に適している。

[0022] 酸化物粒子のサイズに特段の制限はないが、その平均粒径は、例えば、5 nm以上500 nm以下である。この平均粒径の下限は、10 nm以上、30 nm以上、さらに50 nm以上であってもよい。この平均粒径の上限は、500 nm以下、200 nm以下、さらに150 nm以下であってもよい。酸化物粒子の平均粒径は、顔料粒子の平均粒径より小さくてもよい。

[0023] 酸化物粒子は、光干渉膜上において複数の顔料粒子が直接接触した状態で

凝集することを防止する。顔料粒子のみの凝集は、顔料粒子の見かけ上の粒径の増大をもたらし、光干渉膜上からの脱落の要因になり得る。顔料粒子の脱落は、光干渉膜と顔料粒子との組み合わせによる反射色の発現を阻害する。なお、酸化物粒子は、表面に存在する水酸基により顔料粒子を光干渉膜上に保持する作用を奏している可能性がある。

[0024] 意外なことに、酸化物粒子は、それ自体によって、光干渉膜と顔料粒子との組み合わせによる発色の鮮やかさを向上させ得ることも見出された。酸化物粒子は、顔料粒子の間に介在することにより、光干渉膜の表面の広い領域が顔料粒子のみにより被覆されることを防止して、光干渉膜からの反射光を視認しやすくしている可能性がある。

[0025] (酸化物粒子／顔料粒子)

顔料粒子の量に対する酸化物粒子の量の比は、特に制限されないが、質量基準で、例えば0.25以上であってもよく、1.8以下であってもよい。この比の下限は、例えば0.3以上、0.4以上、0.5以上、0.7以上、さらに0.8以上、場合によっては1.0以上であってもよい。この比の上限は、例えば1.8以下、1.75以下、さらに1.7以下、場合によっては1.6以下であってもよい。顔料粒子に対する酸化物粒子の比を適切に調整すると、顔料粒子の脱落が確実に抑制され、光輝性顔料の発色の鮮やかさがさらに向上することがある。

[0026] (複合粒子／光輝性顔料)

光輝性顔料の量（顔料全体量）に対する複合粒子の量の比率は、特に制限されないが、質量基準で、例えば0.05%以上であってもよく、70%以下であってもよい。この比率の下限は、例えば0.1%以上、0.5%以上、さらに1%以上であってもよい。この比率の上限は、例えば50%以下、20%以下、さらに10%以下であってもよい。

[0027] (複合粒子の付着の態様)

複合粒子は、光干渉膜の表面の少なくとも一部が露出しているように、言い換えると光干渉膜を被覆しないように、付着していることが望ましい。光

輝性顔料の発色の鮮やかさの向上に適しているためである。

[0028] (追加の膜)

本実施形態の光輝性顔料は、複合粒子を被覆する膜をさらに備えていてもよい。この態様は、複合粒子の脱落を確実に抑制する上では望ましい。追加の膜は、光干渉膜を構成する酸化物として例示した酸化物を含むことができる。ただし、追加の膜は、光輝性顔料の発色に影響を及ぼすことがある。光輝性顔料においては、少なくとも複合粒子が、場合によっては光干渉膜の表面の一部及び複合粒子が露出していてもよい。

[0029] (色相)

L^*C^*h 表色系において h は色相角を示す。 h は、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 及び b^* と、 $h = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ の関係にある。本実施形態の光輝性顔料において、光干渉膜からの反射光の h と、顔料粒子からの反射光の h との相異は、 100 度以下、 80 度以下、さらに 60 度以下であってもよい。実施例で用いた光干渉膜及び顔料は、 h の相違が 60 度以下である。光干渉膜からの反射光の h は、具体的には、光干渉膜付きフレーク状基体の h として測定することができる。 h は、実施例の欄で述べる（色評価）により測定できる。 h の相異は、差分が 180 度より大きくなる場合は 360 度からその差分を引いた値により示される。したがって、 $h_1 = 340$ 度と $h_2 = 20$ 度との相異は、 320 度ではなく、 40 度である。本実施形態の光輝性顔料において、 c^* は、特に限定されないが、 30 以上、 40 以上、さらに 45 以上、場合によっては 50 以上であってもよい。 c^* は、色の鮮やかさを示す指標であって彩度と呼ばれ、 $c^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ の関係が成立する。

[0030] (顔料含有組成物及び顔料含有塗装体)

本実施形態による光輝性顔料は、例えば、各種組成物に配合して使用することが可能である。本発明は、その別の側面から、本発明による光輝性顔料を含む顔料含有組成物を提供する。顔料含有組成物としては、塗料、インキ、化粧料及び樹脂組成物から選ばれる少なくとも 1 つを例示できる。樹脂組成物としては、人造大理石成型品を例示できる。

[0031] また、本発明は、さらに別の側面から、本発明による光輝性顔料を含む塗膜と、塗膜を支持する基材とを備えた顔料含有塗装体を提供する。顔料含有塗装体は、塗装紙であってもよい。この場合の基材は紙であるが、基材は紙に限られるわけではなく、金属、樹脂、セラミックスその他であってもよい。塗膜は、本発明による顔料含有組成物から構成されていてもよく、本発明による顔料含有組成物を基材上に塗布することによって形成されていてもよい。

[0032] 顔料含有組成物自体及び顔料含有塗装体自体の具体例はよく知られているから、ここでは、化粧料に関する以下の記載を除いて、その説明を省略する。

[0033] 化粧料としては、フェーシャル化粧料、メーキャップ化粧料、ヘア化粧料等が挙げられる。特に、アイシャドウ、ネイルエナメル、アイライナー、マスカラ、口紅、ファンシーパウダー等のメーキャップ化粧料において、本実施形態の光輝性顔料は好適に使用される。化粧料の形態としては、特に限定されないが、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状、クリーム状等が挙げられる。

[0034] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0035] (色評価)

上記実施例及び比較例から得た光輝性顔料の粉体と、用いた基体顔料（酸化チタン被覆フレーク状ガラス）の粉体に関し、分光測色計「CM-5」（コニカミノルタ製）を使用して測色を実施した。測色する粉体は微小シャーレ（φ3mm）に充填して測定に供した。光源はD65を用い、SCE（正反射光除去）法、視野角2°の条件で測色した。

[0036] (脱落試験)

ビーカーに光輝性顔料の粉体0.1gと20mLの水を入れ、攪拌子とスターラーを用いて、約200rpmで24時間攪拌した。攪拌後、上澄み液の着色を目視で観察して光輝性顔料から顔料粒子が脱落したかを確認した。

[0037] (顔料粒子付着量)

熱重量示唆熱分析装置（T G－D T A）にて、光輝性顔料に含まれる有機物濃度を測定した。この値を、顔料粒子を構成する顔料における有機物成分濃度（50質量％）で割ることにより、付着した顔料粒子の量を求めた。

[0038] （酸化物粒子付着量）

得られた光輝性顔料を炭酸ナトリウムとホウ酸で加熱溶解させ、さらに塩酸を加え溶解させた。これを塩酸と熱水で十分に洗浄し、濾紙を用いて固液分離した。濾液に含まれるシリカ量をモリブデン青吸光光度法により求めた。固体中のシリカ量は、フッ酸洗浄前後の重量差分により求めた。固液分離で得られた固体と、フッ酸にてシリカを溶解・洗浄させた固体それぞれの熱重量分析を行い、差分からシリカ量を求めた。濾液、固体それぞれのシリカ量の和より、光輝性顔料に含まれるシリカ濃度を求めた。さらに、基材として用いた酸化チタン被覆フレーク状ガラスも同様の方法でシリカ濃度を求め、光輝性顔料と基材のシリカの差分から、付着した酸化物粒子を構成するシリカ（酸化ケイ素）の量を求めた。

[0039] ＜光輝性顔料の作製＞

（実施例1）

エタノールと顔料とを顔料濃度が3質量％になるように混合し、0.3mのジルコニアボールを使用してビーズミルで分散し、顔料分散液を得た。顔料としては、アゾ顔料の一種である赤202を使用した。得られた顔料の平均粒径は、100nmから200nmの間にあった。一方で、フラスコにテトラメチルオルトシリケート（T M O S）51.3gを計り取り、これを攪拌しながら純水623.7gを加えてさらに1時間攪拌し、シリカ換算で3質量％のT M O S加水分解液を得た。次に、この加水分解液に表1に示した量の顔料分散液を投入し、顔料が分散したT M O S加水分解液を得た。

[0040] 上記とは別に、フラスコに純水891gと1NのT M A H（テトラメチルオルトシリケート）0.1gとを加え、さらに酸化チタン被覆フレーク状ガラス（日本板硝子社製「メタシャイン（登録商標）M T 1 0 8 0 R R」；平均粒径80μm、厚み1.3μm）100gを投入して攪拌し、フレーク状

ガラス分散液を得た。フレーク状ガラス分散液を攪拌しながら、顔料が分散したTMO S加水分解液を3.3 mL／分の速度で、投入したシリカ（酸化ケイ素）の質量が表1に示す値となるように滴下した。なお、TMO S加水分解液の添加中は、pHが8から9の範囲に維持されるように、1 NのTMAHも滴下した。その後、得られた分散液を噴霧乾燥して溶媒を除去し、得られた粉末を150℃で乾燥し、顔料と酸化ケイ素粒子とが複合化して酸化チタン膜に付着した光輝性顔料の粉体を得た。

[0041]（実施例2－5及び比較例1）

顔料分散液の投入量と、顔料が分散したTMO S加水分解液のシリカ換算による滴下量とをそれぞれ表1に示した値となるように変更した点を除いては、実施例1と同様にして光輝性顔料を得た。ただし、比較例1では、TMO Sを使用しなかった。

[0042] [表1]

	顔料分散液投入量	TMOS投入量	顔料付着量	酸化物付着量	酸化物量／顔料量	L*	a*	b*	c*	脱落
比較例1	82.0	0.00	0.35	0.00	0.00	72.5	29.7	-2.1	29.8	あり
実施例1	82.7	1.03	0.94	0.51	0.54	58.3	48.2	4.0	48.4	なし
実施例2	83.3	1.76	0.97	1.12	1.16	52.2	53.4	11.1	54.5	なし
実施例3	84.3	2.96	0.98	1.33	1.35	52.7	52.5	9.7	53.4	なし
実施例4	85.3	4.00	0.95	1.43	1.51	58.1	51.7	1.0	51.7	なし
実施例5	53.3	1.08	0.92	0.61	0.66	59.5	48.9	2.25	49.0	なし

・投入量及び付着量は、光干渉膜付きフレーク状基体100gに対する量（g）

・TMOS投入量はシリカ換算値

[0043] なお、投入した各原料から算出した、顔料量に対する酸化物量の比「酸化物量／顔料量」は、比較例1：0、実施例1：0.42、実施例2：0.70、実施例3：1.17、実施例4：1.56、実施例5：0.68である。

[0044] SEMを用いて観察したところ、各実施例において、光干渉膜の表面には、顔料粒子と酸化物粒子とを含む複合粒子が付着していた。ただし、光干渉膜の表面の一部は露出していた。

[0045] <顔料含有組成物の作製>

(アイシャドウ)

表2に示した区分Aの体質顔料及び球状粉体をディスポカップに入れてスパチュラで混合した。その後、混合物をミキサーに投入して1分間混合した。さらに、着色顔料及び光輝性顔料を投入し、ミキサーでさらに30秒間混合した。引き続き、区分Bの原料をミキサーに投入してさらに1分間混合した。得られた粉末を取り出し、適量を金型に入れてプレスしてアイシャドウを得た。

[0046] [表2]

(質量部)				
区分	分類	製品名 (原料)	メーカー	処方
A	体質顔料	JA-46R (タルク)	浅田製粉	8.5
		GMS-4C (セリサイト)	キンセイマテック	1.6
		NK-10G (合成マイカ)	日本光研	1.6
	着色顔料	IRS30S03X (30%赤 202 内包シリカ球状粒子、8 μ m)	日本板硝子	0.2
	球状粉体	WS22S13 (30%酸化チタン内包シリカ球状粒子、4 μ m)	日本板硝子	0.8
	光輝性顔料	実施例2		5.2
B	油分	ノムコート (α -オレフィンオリゴマー)	日清オイリオ	0.20
		P-150 (ワセリン)	日興リカ	1.20
		KF-96-6 (シリコーンオイル)	信越シリコーン	0.40
	界面活性剤	コスモール 182V (セスキイソステアリン酸ソルビタン)	日清オイリオ	0.20
	酸化防止剤	イーミックス D	エザイクド・ケミカル	0.01
	防腐剤	エチルパラベン	東京化成工業	0.07
計				20

[0047] 得られたアイシャドウからは鮮やかな赤色が観察された。また、手の甲の上に塗布して観察すると、角度によらず、くすみがない透明感のある赤色が視認された。特に正反射方向からは、光輝感のある赤色が視認された。

[0048] (リップグロス)

表3に示した区分Aの原料をディスポカップに計り取り、80～90℃で湯煎して原料を溶かしながら混合した。さらに、区分Bの光輝性顔料を添加して混合し、透明容器に流し入れた。

[0049]

[表3]

区分	製品名（原料）	メーカー	（質量部）	
			処方 1	処方 2
A	サラコス 5408 （テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル）	日清オイリオ	46.7	46.7
	コスモール 168ARV （ヘキサ（ヒドロキシステアリン酸／ステアリン酸／ロジン酸）ジペンタエリスリチル）	日清オイリオ	4.0	4.0
	コスモール 222（リンゴ酸ジイソステアリル）	日清オイリオ	37.0	37.0
	ノムコート TAB（オクチルメトキシシナメート）	日清オイリオ	2.7	2.7
	パールソール 1789 （トープチルメトキシジベンゾイルメタン）	DSM ニュートリジョン ジャパン	0.1	0.1
	アエロジル R972 （ジメチルジクロロシランで表面処理したヒュームドシリカ）	日本アエロジル	0.7	0.7
	レオパール（高分子エステル）	千葉製粉	7.7	7.7
	エチルパラベン		0.2	0.2
B	光輝性顔料（実施例 2）		1.0	
	光輝性顔料（比較例 1）			1.0
計			100.1	100.1

[0050] 処方 1 のリップグロスは、鮮やかなピンク色のパール感が際立つ外観になった。処方 2 は、透明感及び輝度感には優れていたが、脱落して凝集した赤顔料が観察された。唇に塗ると、処方 1 からはつや感と共に血色感が得られた。処方 2 からはつや感は得られたが血色感は得られなかった。

[0051]（本発明の実施形態の例示）

以上説明したとおり、本発明は、第一形態として、
フレーク状基体と、
前記フレーク状基体上の光干渉膜と、
前記光干渉膜に付着した、顔料粒子及び酸化物粒子を含む複合粒子と、を
備えた、
光輝性顔料、を提供する。

[0052] 本発明は、第二形態として、前記顔料粒子は、有機顔料を含む、第一形態に記載の光輝性顔料、を提供する。

[0053] 本発明は、第三形態として、前記酸化物粒子は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化錫、酸化ニオブ、及び酸化セリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、第一形態又は第二形態の光輝性顔料、を提供する。

- [0054] 本発明は、第四形態として、前記酸化物粒子は、酸化ケイ素を含む、第三形態の光輝性顔料、を提供する。
- [0055] 本発明は、第五形態として、前記光干渉膜は、酸化チタンを含む、第一形態から第四形態のいずれか1つの光輝性顔料、提供する。
- [0056] 本発明は、第六形態として、前記フレーク状基体は、フレーク状ガラスである、第一形態から第五形態のいずれか1つの光輝性顔料、を提供する。
- [0057] 本発明は、第七形態として、前記顔料粒子の量に対する前記酸化物粒子の量の比が、質量基準で、0.25以上である、第一形態から第六形態のいずれか1つの光輝性顔料、を提供する。
- [0058] 本発明は、第八形態として、前記顔料粒子の量に対する前記酸化物粒子の量の比が、質量基準で、1.8以下である、第一形態から第七形態のいずれか1つの光輝性顔料、を提供する。
- [0059] 本発明は、第九形態として、第一形態から第八形態のいずれか1つの光輝性顔料を含む、顔料含有組成物、を提供する。
- [0060] 本発明は、第十形態として、第一形態から第八形態のいずれか1つの光輝性顔料を含む塗膜と、前記塗膜を支持する基材と、を備えた顔料含有塗装体、を提供する。

請求の範囲

- [請求項1] フレーク状基体と、
前記フレーク状基体上の光干渉膜と、
前記光干渉膜に付着した、顔料粒子及び酸化物粒子を含む複合粒子と、を備えた、
光輝性顔料。
- [請求項2] 前記顔料粒子は、有機顔料を含む、請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項3] 前記酸化物粒子は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化錫、酸化ニオブ、及び酸化セリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項4] 前記酸化物粒子は、酸化ケイ素を含む、請求項3に記載の光輝性顔料。
- [請求項5] 前記光干渉膜は、酸化チタンを含む、請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項6] 前記フレーク状基体は、フレーク状ガラスである、請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項7] 前記顔料粒子の量に対する前記酸化物粒子の量の比が、質量基準で、0.25以上である、請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項8] 前記顔料粒子の量に対する前記酸化物粒子の量の比が、質量基準で、1.8以下である、請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を含む、顔料含有組成物。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を含む塗膜と、前記塗膜を支持する基材と、を備えた顔料含有塗装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09C 3/06</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/19</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/25</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/26</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/27</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/28</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/29</i> (2006.01)i; <i>A61Q 1/04</i> (2006.01)i; <i>A61Q 1/10</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/08</i> (2006.01)i FI: C09C3/06; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/27; A61K8/28; A61K8/29; A61Q1/04; A61Q1/10; C09C3/08 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) C09C3/06; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/27; A61K8/28; A61K8/29; A61Q1/04; A61Q1/10; C09C3/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2006-176742 A (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) 06 July 2006 (2006-07-06) claims 1-12, examples 1-3, paragraph [0050]	1-10
A	JP 2014-098056 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 29 May 2014 (2014-05-29) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2012-21089 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2020-076071 A (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) 21 May 2020 (2020-05-21) entire text, all drawings	1-10
A	JP 10-087433 A (POLA CHEM. IND., INC.) 07 April 1998 (1998-04-07) entire text, all drawings	1-10
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 07 June 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/017832

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-239310 A (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) 17 September 1996 (1996-09-17) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2004-506804 A (ENGELHARD CORPORATION) 04 March 2004 (2004-03-04) entire text, all drawings	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017832

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-176742	A	06 July 2006	US 2007/0134179 A1 claims 1-12, examples 1-3, paragraph [0062] EP 1707599 A1 CN 1910243 A	
JP	2014-098056	A	29 May 2014	(Family: none)	
JP	2012-21089	A	02 February 2012	(Family: none)	
JP	2020-076071	A	21 May 2020	US 2018/0155551 A1 EP 3305857 A1 CN 107614627 A	
JP	10-087433	A	07 April 1998	(Family: none)	
JP	8-239310	A	17 September 1996	(Family: none)	
JP	2004-506804	A	04 March 2004	US 6471762 B1 WO 2002/016505 A2 EP 1311623 A2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09C 3/06(2006.01)i; A61K 8/19(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i; A61K 8/26(2006.01)i;
A61K 8/27(2006.01)i; A61K 8/28(2006.01)i; A61K 8/29(2006.01)i; A61Q 1/04(2006.01)i;
A61Q 1/10(2006.01)i; C09C 3/08(2006.01)i
FI: C09C3/06; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/27; A61K8/28; A61K8/29; A61Q1/04; A61Q1/10;
C09C3/08

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（IPC））

C09C3/06; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/27; A61K8/28; A61K8/29; A61Q1/04; A61Q1/10; C09C3/08

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1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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 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 請求項の番号
X	JP 2006-176742 A（日本板硝子株式会社）06.07.2006（2006-07-06） 請求項1-12、実施例1-3、[0050]	1-10
A	JP 2014-098056 A（関西ペイント株式会社）29.05.2014（2014-05-29） 全文、全図	1-10
A	JP 2012-21089 A（関西ペイント株式会社）02.02.2012（2012-02-02） 全文、全図	1-10
A	JP 2020-076071 A（日本板硝子株式会社）21.05.2020（2020-05-21） 全文、全図	1-10
A	JP 10-087433 A（ポーラ化成工業株式会社）07.04.1998（1998-04-07） 全文、全図	1-10

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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抵触するものではなく、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
07.06.2024

国際調査報告の発送日
02.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

河村 明希乃 4V 2566

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
A	JP 8-239310 A (日本板硝子株式会社) 17.09.1996 (1996 - 09 - 17) 全文、全図	1-10
A	JP 2004-506804 A (エンゲルハート・コーポレーション) 04.03.2004 (2004 - 03 - 04) 全文、全図	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/017832

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-176742	A	06.07.2006	US 2007/0134179 A1 請求項 1 - 12、実施例 1 - 3、[0062] EP 1707599 A1 CN 1910243 A	
JP	2014-098056	A	29.05.2014	(ファミリーなし)	
JP	2012-21089	A	02.02.2012	(ファミリーなし)	
JP	2020-076071	A	21.05.2020	US 2018/0155551 A1 EP 3305857 A1 CN 107614627 A	
JP	10-087433	A	07.04.1998	(ファミリーなし)	
JP	8-239310	A	17.09.1996	(ファミリーなし)	
JP	2004-506804	A	04.03.2004	US 6471762 B1 WO 2002/016505 A2 EP 1311623 A2	