

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3577576号
(P3577576)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C09C 3/08
C09C 1/42
C09C 3/06
C09D 7/12
C09D 11/02C09C 3/08
C09C 1/42
C09C 3/06
C09D 7/12
C09D 11/02

請求項の数 12 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-118874
(22) 出願日 平成7年4月10日(1995.4.10)
(65) 公開番号 特開平8-283604
(43) 公開日 平成8年10月29日(1996.10.29)
審査請求日 平成14年3月27日(2002.3.27)(73) 特許権者 000114536
メルク株式会社
東京都目黒区下目黒1丁目8番1号 アル
コタワー
(74) 復代理人 100122895
弁理士 上村 吟子
(74) 代理人 100102842
弁理士 葛和 清司
(72) 発明者 國井 幸四郎
福島県いわき市泉町黒須野字江越51-1
5 メルク・ジャパン株式会社小名浜工場
内

最終頁に続く

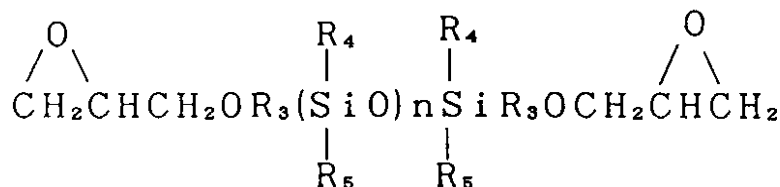
(54) 【発明の名称】 表面処理剤、表面処理薄片状顔料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(C)

【化1】

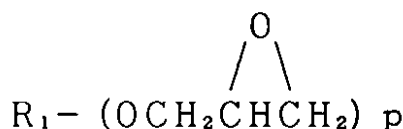


(式中、R₃は、-(CH₂)_m-のポリメチレン鎖であり、mは、1～12の範囲の数であり、nは、1～12の範囲の数であり、R₄とR₅は、同一または異なって水素または1～6の範囲の炭素原子からなるアルキル基を表す。)で表されるジグリシジルポリシロキサン化合物の1種もしくは2種以上を含有する表面処理剤により、表面が金属酸化物及び/または水和金属酸化物で構成される薄片状顔料を表面処理してなる、表面処理薄片状顔料。

【請求項2】

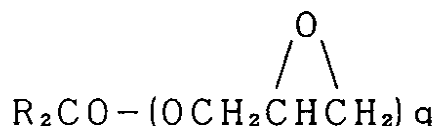
一般式(A)

【化 2】



(式中、 R_1 は、2価以上の多価アルコールの残基、 p は2以上の数を表す。)で表されるポリグリシジルエーテル化合物、または一般式(B)

【化 3】



(式中、 $\text{R}_2\text{CO}-$ は、2価以上の多価芳香族または多価脂肪族カルボン酸の残基、 q は、2以上の数を表す。)で表されるポリグリシジエステルの1種または2種以上をさらに含有する請求項1に記載の表面処理剤により、表面が金属酸化物及び/または水和金属酸化物で構成される薄片状顔料が表面処理されてなる、表面処理薄片状顔料。

【請求項 3】

表面が金属酸化物及び/または水和金属酸化物で構成される薄片状顔料に対し表面処理剤が、重量基準で0.3%~10%の量割合で表面処理されてなる、請求項1又は2に記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 4】

薄片状顔料が、雲母、合成雲母、セリサイト、カオリン、タルクからなる層状粘土鉱物から選択された薄片状基質上に金属酸化物及び/または水和金属酸化物層が形成されたものである、請求項1~3のいずれかに記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 5】

金属酸化物及び/または水和金属酸化物が、チタン、錫、鉄、ジルコニウム、セリウム、亜鉛、クロム、コバルト、アルミニウム、珪素、マンガン、銅の中から選択された1種以上の金属の酸化物及び/または水和金属酸化物である、請求項1~4のいずれかに記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 6】

薄片状顔料が、薄片状酸化鉄、薄片状アルミニウム固溶酸化鉄、薄片状酸化チタン、薄片状酸化珪素、薄片状酸化ジルコニウムから選ばれた薄片状金属酸化物、またはその薄片状金属酸化物に更に他の金属酸化物及び/または水和金属酸化物が被覆されたものである、請求項1~3のいずれかに記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 7】

薄片状金属酸化物に被覆される他の金属酸化物及び/または水和金属酸化物が、チタン、錫、鉄、ジルコニウム、セリウム、亜鉛、クロム、コバルト、アルミニウム、珪素、マンガン、銅の中から選択される1種以上の異種金属の酸化物及び/または水和金属酸化物である、請求項6に記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 8】

薄片状顔料が、シランカップリング剤で処理されたものである、請求項1~7のいずれかに記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 9】

薄片状顔料が、塗料用またはインク用である、請求項1~8のいずれかに記載の表面処理薄片状顔料。

【請求項 10】

薄片状顔料を攪拌混合機に仕込み、攪拌翼の周速度を3m/s~80m/sの条件で攪拌

10

20

30

40

50

しながら、請求項 2 に記載の一般式 (A) または (B) で表わされる化合物、または請求項 1 に記載の一般式 (C) で表される化合物の 1 種または 2 種以上をそのまま、又は溶剤で一旦希釈した溶液を徐々にその攪拌混合機に添加し、引き続き攪拌翼の周速度を $3 \text{ m/s} \sim 80 \text{ m/s}$ の条件で攪拌混合した後、 $60 \sim 160$ で加熱処理することを特徴とする表面処理薄片状顔料の製造方法。

【請求項 1 1】

薄片状顔料を攪拌混合機に仕込み、攪拌翼の周速度を $3 \text{ m/s} \sim 80 \text{ m/s}$ の条件で攪拌しながら、 $60 \sim 160$ に加熱し、請求項 2 に記載の一般式 (A) または (B) で表わされる化合物、または請求項 1 に記載の一般式 (C) で表される化合物の 1 種または 2 種以上をそのまま、又は溶剤で一旦希釈した溶液を徐々にその攪拌混合機に添加し、引き続き攪拌翼の周速度が $3 \text{ m/s} \sim 80 \text{ m/s}$ の条件で攪拌混合することを特徴とする表面処理薄片状顔料の製造方法。

10

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の表面処理薄片状顔料を含有してなる塗料組成物またはインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、無機粉体用表面処理剤、及びその表面処理剤を施した表面処理薄片状顔料に関するものである。更に詳しくは、塗料やインクにおいて貯蔵、輸送または塗装若しくは印刷中での沈降に伴うハードケーキの形成を抑制することができ、かつ耐水性の改良された塗装物ないし印刷物を提供することのできる表面処理された表面処理薄片状顔料に関するものである。

20

【0002】

【背景技術】

塗料、インク中の顔料、その他塗料を構成する不溶性物質が塗料製造後、時間の経過によって、貯蔵保管中に沈降分離したり、また塗装中の配管ラインでの移送中にデッドスペースに徐々に滞留して分離したりして、次第に初期設定した色合いからずれたり、色別れしたりして所望の塗装及び印刷ができなくなるという問題がある。また、塗料及びインクの種類を変更をする時など、しばしば、塗装・印刷ラインのデッドスペースに滞留していた前の塗料等が混入してきて悪影響を及ぼすことが起こる。

30

【0003】

従来、これらの沈降分離を防止する目的で、分散剤を添加したり、予め塗料中に沈降防止剤を配合したりすることが一般的に行なわれている。例えば一般的には、「塗料原料便覧」、188 頁、「3.2.1.9 増粘・沈降防止、たれ(だれ)防止」に記載されている沈降防止剤、例えば溶剤系の用途には有機ベントナイト系、アマイドワックス系、水添ひまし油ワックス系、金属石鹸類、酸化ポリエチレン系、硫酸エステル系アニオン活性剤、例えば楠本化成(株)のディスパロンシリーズ(商品名)、ヘキスト社製の 371(商品名)F 等が使用されている。しかし、これらの沈降防止剤は、何れの顔料、固形分にも効果を示すというような汎用的なものではなく、塗料、インクを構成する個々の樹脂、溶剤、顔料、染料等、それらの成分性状の組合せによって沈降防止剤の作用・効果が異なるため、その使用が限られたものとなっている。その上、添加した沈降防止剤は、効果を有効に発揮する部位、即ち固形物表面のみに作用するだけでなく、その他の部位である系全体に分布することになり、その分余計に消費され、従って添加量が多くなる傾向にあり、不利である。よって更に効果の高い沈降防止剤の開発が求められている。

40

【0004】

他方、顔料自身に沈降防止の機能を保有せしめた顔料、即ち表面に沈降防止処理を施した顔料が開発されている。この考えに基づく表面処理顔料としては、例えば、三級アミノ基を有するポリエステル・ポリウレタンブロック共重合体を可塑剤・溶剤・界面活性剤を用いて被覆された真珠光沢顔料(特開昭 63-46266 号公報参照)、ポリアクリレート

50

またはポリメタアクリレートを被覆した平板状顔料（特開平 5 - 1 7 1 0 5 8 号公報参照）、 $0.1 \sim 20 \mu$ の繊維状粒子を結合剤を用いて付着させたフレーク状基材（特開平 5 - 1 8 6 7 0 7 号公報参照）等が提案されている。

【 0 0 0 5 】

また一方で、金属酸化物や水和金属酸化物を薄片状基質上に被覆した真珠光沢顔料や、薄片状金属酸化物をベースとした薄片状顔料が一般に広く塗料、インク、プラスチック用の顔料として使用されている。しかし、これらの薄片状顔料を自動車用等の屋外用の塗料またはインク等にそのまま使用することは耐候性の点で問題があり、これを改良した技術が、例えば特公昭 5 5 - 4 1 4 7 号公報、特公平 6 - 4 3 5 6 5 号公報および特開平 1 - 2 9 2 0 6 7 号公報等

10

【 0 0 0 6 】

そして、この沈降防止抑制機能と同時に、塗装物や印刷物にした場合の耐水性の機能の両方の機能を兼ね備えるものは従来見られなかった。

【 0 0 0 7 】

【 発明の開示 】

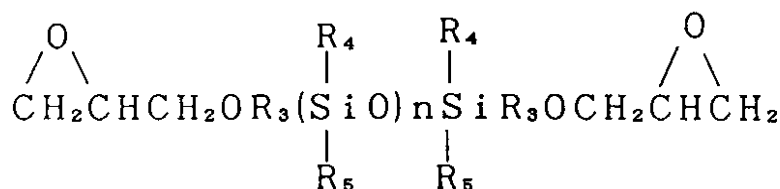
本発明者らは、上記の各種の問題点を解決するため鋭意研究開発を行った結果、塗料、インク等の貯蔵、輸送並びに使用時の薄片状顔料の沈降分離とそれに伴って問題となるハードケーキの形成を抑制し、かつ耐水性のある塗料、インク等に有用な新規な表面処理薄片状顔料を提供することに成功した。

20

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、一般式（C）

【 化 4 】



30

式中、 R_3 は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ のポリメチレン鎖であり、 m は、 $1 \sim 12$ の範囲の数であり、 n は、 $1 \sim 12$ の範囲の数であり、 R_4 と R_5 は、同一または異なって水素または $1 \sim 6$ の範囲の炭素原子からなるアルキル基を表す。）で表されるジグリシジルポリシロキサン化合物の 1 種もしくは 2 種以上を含有する表面処理剤により、表面が金属酸化物及び／または水和金属酸化物で構成される薄片状顔料を表面処理してなる、表面処理薄片状顔料を提供するものである。

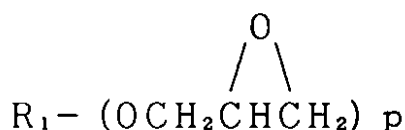
【 0 0 0 9 】

また、本発明は、

一般式（A）

40

【 化 5 】



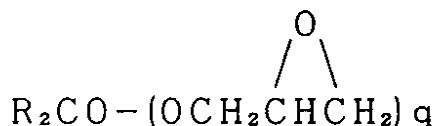
（式中、 R_1 は、2 価以上の多価アルコールの残基、 p は 2 以上の数を表す。）で表されるポリグリシジルエーテル化合物、または

【 0 0 1 0 】

一般式（B）

50

【化 6】



(式中、 $\text{R}_2\text{CO}-$ は、2価以上の多価芳香族または多価脂肪族カルボン酸の残基、 q は、2以上の数を表す。)で表されるポリグリシジルエステル化合物の1種または2種以上をさらに含有する前記表面処理剤により、表面が金属酸化物及び/または水和金属酸化物で構成される薄片状顔料が表面処理されてなる、表面処理薄片状顔料、及びその製造方法

10

【0011】

(式中、 R_3 は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ のポリメチレン鎖であり、 m は、1~12の範囲の数であり、 n は、1~12の範囲の数であり、 R_4 と R_5 は、同一または異なって水素または1~6の範囲の炭素原子からなるアルキル基を表す。)で表されるジグリシジルポリシロキサン化合物の1種もしくは2種以上を含有する表面が金属酸化物及び/または水和金属酸化物で構成される無機粉体用の表面処理剤、並びにその表面処理剤で表面処理が施された表面処理薄片顔料、及びその製造方法を提供するものである。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

本発明に係る表面処理剤である一般式(A)で表されるポリグリシジルエーテル化合物としては、例えば R_1 が、アルキレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール残基であるポリグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

【0013】

より具体的には(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1・6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリン(ポリ)グリセジルエーテル、トリメチロールプロパン(ポリ)グリセジルエーテル、ジグリセリン(ポリ)グリセジルエーテル、ポリグリセリン(ポリ)グリセジルエーテル、ソルビタン(ポリ)グリセジルエーテル、トリグリセジルトリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール(ポリ)グリセジルエーテル、ソルビトール(ポリ)グリセジルエーテル、等が挙げられる。

30

【0014】

また一般式(B)で表されるポリグリシジルエステル化合物としては、フタル酸のジグリセジルエステル、アジピン酸のジグリセジルエステル等が挙げられる。

【0015】

更に一般式(C)で表される化合物としては、 R_3 の m が3で、 n は1で、 R_4 と R_5 がメチル基であるエポキシ当量(weight per epoxy equivalent; 以下同一定義)が180のジグリシジルポリシロキサン化合物(例えば1、3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン)、あるいは、その中で n が3で、エポキシ当量が260のジグリシジルポリシロキサン化合物、あるいは R_3 の m が3で、 R_4 、 R_5 がメチル基で、 n が8であるエポキシ当量が450であるジグリシジルポリシロキサン化合物等が挙げられる。

40

【0016】

表面処理剤の使用量については薄片状顔料に対し0.3~10重量%で使用され、好ましくは表面処理剤の種類によって若干異なるが0.5~5重量%で使用するのが好ましい。0.3重量%以下では期待する効果が充分でないし、10重量%以上では使用量の割に得られる効果が上がらない。

50

【 0 0 1 7 】

本発明で用いられる薄片状顔料としては表面が金属酸化物あるいは水和金属酸化物の状態のものであればよい。例えば雲母、合成雲母、セリサイト、カオリン、タルク等の層状粘土鉱物から選ばれる薄片状基質上にチタン、錫、鉄、ジルコニウム、セリウム、亜鉛、クロム、コバルト、アルミニウム、珪素、マンガン、銅の中から選ばれる１種以上の金属元素の酸化物若しくは水和金属酸化物として被覆された薄片状顔料、さらにそれらをシランカップリング剤等で耐候性処理された薄片状顔料が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

具体的には、酸化チタン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化コバルト、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マンガン、酸化銅等、またはそれらの水和金属酸化物、またはそれらの複合体（混合又は層状）を雲母に被覆したパール顔料が好適に用いられる。それらの代表的なものとしては、例えば、イリオジン類（商品名：メルク・ジヤパン製）が挙げられる。また雲母に被覆された酸化チタンが一部還元された低次酸化チタンの状態であるパール顔料等も当然用いられ、何れも公知の方法で製造される薄片状顔料が利用される。更にそれらを特開平１－２９２０６７号公報記載の方法で製造されたもの、より具体的にはイリオジンＷＩＩ（商品名）等も対象の薄片状顔料となる。

10

【 0 0 1 9 】

また本発明で用いられる他の薄片状顔料としては、酸化鉄からなる薄片状酸化鉄、アルミニウムを酸化鉄に固溶させた薄片状アルミニウム固溶酸化鉄、薄片状酸化チタン、薄片状酸化珪素、薄片状酸化ジルコニウムなどの薄片状金属酸化物、およびそれらの薄片状金属酸化物にその薄片状金属酸化物と異なる金属酸化物、具体的には酸化チタン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化コバルト、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マンガン、酸化銅から選ばれる金属酸化物若しくはそれらの水和金属酸化物を被覆した薄片状顔料、さらにはそれらを特開平１－２９２０６７号公報記載の方法で耐候性処理を施した薄片状顔料も含まれる。

20

【 0 0 2 0 】

以後、特記しない限りこれらを「薄片状顔料」と総称する。

本発明に係る製造方法としては、下記の a) または b) のいずれかの製造方法が採用される。

30

【 0 0 2 1 】

a) 薄片状顔料を攪拌混合機に仕込み、攪拌翼の周速度を $3\text{ m/s} \sim 80\text{ m/s}$ の条件で攪拌しながら、一般式 (A)、(B) または (C) で表される化合物から選択される１種または２種以上の化合物をそのまま、又は溶剤で一旦希釈した溶液を徐々にその攪拌混合機に添加し、引き続き攪拌翼の周速度を $3\text{ m/s} \sim 80\text{ m/s}$ の条件で攪拌混合し、 $60 \sim 160$ で加熱処理することを特徴とする製造方法。本書の「手続補正５」における [0 0 2 1] に対する補正につき説明します。先に、平成１４年３月２７日付及び平成１４年４月１０日付にて手続補正書を提出しましたが、平成１４年４月１０日付手続補正書（補正対象書類名：手続補正書、補正対象書類提出日：平成１４年３月２７日、補正対象項目名：手続補正３）は、平成１４年７月４日付の手続却下の処分により却下されました。今回の補正により、平成１４年３月２７日付手続補正書の「手続補正３」中 [0 0 2 1] の記載の中に誤って記載した、段落 [0 0 2 2] に該当する部分を併せて削除しました。

40

【 0 0 2 2 】

b) 薄片状顔料を攪拌混合機に仕込み、攪拌翼の周速度を $3\text{ m/s} \sim 80\text{ m/s}$ の条件で攪拌しながら、 $60 \sim 160$ に加熱してから、一般式 (A)、(B) または (C) で表される化合物から選択される１種又は２種以上の化合物をそのまま、又は溶剤で一旦希釈した溶液を徐々にその攪拌混合機に添加し、引き続き攪拌翼の周速度が $3\text{ m/s} \sim 80\text{ m/s}$ の条件で攪拌混合することを特徴とする製造方法。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る製造方法で用いられる攪拌混合機としては例えばワーリングブレンダー、ヘ

50

ンシェルミキサー、フローミキサー、マイクロスピードミキサー等の使用が推奨される。

【0024】

また攪拌翼の周速度の好ましい範囲は $3\text{ m/s} \sim 80\text{ m/s}$ であり、 3 m/s 以下の低速度では一部凝集したり、造粒したり、処理剤が不均一に付着して、期待される性能の表面処理薄片状顔料が得られない。更に 80 m/s 以上の高速度で処理すると薄片状顔料は破壊され好ましくない。

【0025】

この製造過程での熱処理は表面処理剤を薄片状顔料表面に固着するために行なうもので、熱処理を行なわないと、効果が低下する。従ってこれらの化合物は表面でなんらかの反応が起こっているものと想定される。この熱処理温度は $60 \sim 160$ が好ましく、表面処理剤の沸点並びに反応活性によって適宜の温度に設定される。

10

【0026】

例えば一般式 (A) の化合物であるトリメチロールプロパン (ポリ) グリセジルエーテルでは $100 \sim 150$ 、一般式 (B) の化合物であるフタル酸ジグリセジルエステルの場合は $80 \sim 150$ 、一般式 (C) の化合物である 1, 3 - ビス (3 - グリシドキシプロピル) - 1, 3, 3, テトラメチルジシロキサン (エポキシ当量 180) の場合は $90 \sim 150$ が推奨される。熱処理温度が 60 以下では表面処理剤が十分に固着しない。また、 160 以上ではこれらの処理剤が揮発したり熱分解されてしまって効果が減少し、しかも製造上の熱損失が大きく、好ましくない。

【0027】

20

この熱処理は薄片状顔料と表面処理剤とを攪拌混合しなから行なう方法 (b) も、また薄片状顔料と表面処理剤を攪拌混合した後、別に加熱する方法 (a) も行なわれるが、特に熱処理を攪拌混合しながら行なう方法 (b) が、熱処理と同時に粒子同士の凝集を防ぐ意味で生産効率上好ましい。攪拌混合後に熱処理する製造方法 (a) では、その後に解砕工程を入れる方法もとられる。この解砕のためには、攪拌混合機をそのまま利用することも、また新たに他の解砕機、例えばピーターミル等を使用してもよい。

【0028】

また本発明に係る表面処理剤は、粘度が高い場合には、予めメタノールや、エタノール等のアルコール類、アセトン、MEK、MIBK等のケトン類またはB、T、X等の芳香族系の溶剤が、塗料・インクに悪影響しないものであれば適宜選択し、希釈剤として用いることも可能である。この場合は熱処理すると同時にその溶剤を蒸散せしめる方法が採用される。例えば減圧したり、不活性なガスを送気する方法が採用される。

30

【0029】

【効果】

本発明に係る表面処理薄片状顔料は、塗料やインク中での貯蔵、輸送、使用中のハードケ-キの形成が抑制され、かつ得られた塗膜、印刷物の耐水性が改善され、極めて優れた特性を有することが確認された。また耐水性をそれ程要求しない分野、例えばプラスチックへの練り込み等にも一般の顔料と同様に利用することができる。

【0030】

以下、本発明を実施例、各種評価テストならびに応用例を掲げて更に具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

40

【0031】

【実施例】

- 表面処理薄片状顔料の製造 -

〔実施例1〕

薄片状顔料として 100 g のイリオジン 103 と、表面処理剤として 2 g のトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルとをワーリングブレンダーに仕込み、 72 m/s の周速で 30 秒間攪拌した。得られた粉体を恒温槽を用いて 130 で 15 時間熱処理した。更にその後ワーリングブレンダーを用いて 72 m/s の周速で 15 秒間攪拌し、表面処理薄片状顔料を得た。

50

【 0 0 3 2 】

〔 実施例 2 ～ 1 0 〕

実施例 1 に記載の方法に準拠して、薄片状顔料と、表面処理剤を変え、表 1 に示す各種の表面処理薄片状顔料を得た。

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

表 1 表面処理薄片状顔料の調製

薄片状顔料	表面処理剤	使用量 (%)	
実施例 1	Iriodin103 ^{注1)}	トリメチロール [°] ロハ [°] ンホ [°] リク [°] リシジ [°] ルエーテル	2
実施例 2	Iriodin103	0-フタル酸ジ [°] ク [°] リシジ [°] ルエステル	3
実施例 3	Iriodin103	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	2
実施例 4	Iriodin103	トリメチロール [°] ロハ [°] ンホ [°] リク [°] リシジ [°] ルエーテルと 0-フタル酸ジ [°] ク [°] リシジ [°] ルエステル と 1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	0.5 0.5 2
実施例 5	Iriodin103	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	1
実施例 6	Iriodin103	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	4
実施例 7	Iriodin103	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシアルキル)-1、1、3、3- ホ [°] リシロキサ [°] ン (m=3, n=8, R ₄ =R ₅ (-CH ₃), エ [°] キシ当量:450)	2
実施例 8	Iriodin103WII ^{注2)}	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	2
実施例 9	Iriodin300 ^{注3)}	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	2
実施例 1 0	Iriodin300WII ^{注4)}	1・3-ヒス(3-グ [°] リシト [°] キシフ [°] ロビ [°] ル)-1、1、3、3- テトラメチルジ [°] シロキサ [°] ン(エ [°] キシ当量:180)	2

【 0 0 3 4 】

注 1) I r i o d i n 1 0 3 : ルチル型酸化チタン被覆雲母、

注 2) I r i o d i n 1 0 3 W I I : 上記の顔料を含水酸化ジルコニウム系複合無機処理と有機物で処理を施したもの(以下W I I 処理品という)

注 3) I r i o d i n 3 0 0 : 酸化チタン酸化鉄被覆雲母

10

20

30

40

50

注4) I r i o d i n 3 0 0 W I I : 3 0 0 W I I 処理品

【0035】

〔実施例11〕

薄片状顔料として100gのイリオジン504(酸化鉄被覆雲母)と、表面処理剤として2gの1、3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン(エポキシ当量180)とをワーリングブレンダーに仕込み、50m/sの周速度で1分間攪拌した。得られた粉体を恒温槽を用いて130で15時間熱処理した。更にその後ワーリングブレンダーを用いて50m/sの周速度で15秒間攪拌し、表面処理薄片状顔料を得た。

【0036】

10

〔実施例12〕

実施例11記載の方法に準拠して、薄片状顔料をイリオジン504WII(酸化鉄被覆雲母のWII処理物)に変え表面処理薄片状顔料を得た。

【0037】

〔実施例13〕

薄片状顔料として100gのイリオジン103と、表面処理剤として2gのプロピレングリコールジグリシジルエーテルとをワーリングブレンダーに仕込み、72m/sの周速度で30秒間攪拌した。得られた粉体を恒温槽を用いて110で15時間熱処理した。更にその後ワーリングブレンダーを用いて72m/sの周速度で15秒間攪拌し、表面処理薄片状顔料を得た。

20

【0038】

〔実施例14〕

薄片状顔料として100gのイリオジン103をワーリングブレンダーに仕込み、30m/sの周速度で攪拌しながら130まで昇温し、表面処理剤として2gの1・3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン(エポキシ当量180)を仕込み、72m/s周速度で10分間処理した。更に130を維持し周速度30m/sで30分間攪拌熱処理し表面処理薄片状顔料を得た。

【0039】

〔実施例15〕

薄片状顔料として3kgの103WIIを20Lヘンシェルミキサーに仕込み、周速度10m/sの下で攪拌しながら表面処理剤として60gの1・3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン(エポキシ当量180)を徐々に添加し、周速度50m/sで10分間攪拌処理した。更に周速度10m/sで攪拌しながら130に昇温し30分間熱処理し表面処理薄片状顔料を得た。

30

【0040】

〔実施例16〕

薄片状顔料として100gの粒度分布が3 μ m~35 μ mで平均粒径が15 μ mの薄片状酸化鉄顔料と表面処理剤として2gの1・3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン(エポキシ当量180)をワーリングブレンダーに仕込み、50m/sの周速度で1分間攪拌した。得られた粉体を恒温槽を用いて130で15時間熱処理した。更にその後ワーリングブレンダーを用いて50m/sの周速度で15秒間攪拌し、表面処理顔料を得た。

40

【0041】

〔実施例17〕

薄片状酸化鉄のWII処理品100gと表面処理剤として2gの1、3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン(エポキシ当量180)とをワーリングブレンダーに仕込み、50m/sの周速度で1分間攪拌した。得られた粉体を恒温槽を用いて130で15時間熱処理した。更にその後ワーリングブレンダーを用いて50m/sの周速度で15秒間攪拌し、表面処理顔料を得た。

【0042】

50

- 沈降性テスト -

〔実施例 18 ～ 34〕

「評価塗料の調製条件及び評価」

A：溶剤系評価用塗料の調製

実施例 1 ～ 17 で得られた表面処理薄片状顔料 2.54 g と下記に示す組成の塗料樹脂組成物 105 g とを振とう機を用いて混合し評価用塗料を得た。

【0043】

(評価塗料樹脂組成)；

アクリディック 47-712 (大日本インキ化学 (株) 製)

: 70 重量部

スーパーベッカミン G821-60 (大日本インキ化学 (株) 製)

: 30 重量部

トルエン : 30 重量部

酢酸エチル : 50 重量部

N-ブタノール : 10 重量部

ソルベッソ #150 (ダイシン化学 (株) 製) : 40 重量部

ディスパロン 6900-20X (楠本化成製) : 0.3 重量部

10

20

【0044】

この調製した溶剤系評価用塗料を栓付きの 100 cc のシリンダー (沈降管) に 100 cc 仕込み室温にて 24 時間静置した。このシリンダーを振とう器にセットし、沈降した分離顔料が分散するに要する振とう回数を測定する。振とう回数の少ない方が沈降分離によるハードケーキの形成が少ないことを示す。

【0045】

表 2 に表面処理を施さない薄片状顔料 (比較例 1 ～ 8)、並びに本発明に基づいて表面処理を施した実施例 1 ～ 17 で得られた表面処理薄片状顔料を用いた場合 (実施例 18 ～ 34) の沈降性テストの振とう回数を示す。この結果、本発明による表面処理薄片状顔料は、何れも振とう回数が少なく、沈降分離層のハードケーキの形成が抑制されていることが認められた。

30

【0046】

【表 2】

表2 沈降性テスト

用いた薄片状顔料	振とう回数	分類	
イリオジン 1 0 3	7 0	比較例 1	
実施例 1 試料	2 4	実施例 1 8	
実施例 2 試料	2 5	実施例 1 9	10
実施例 3 試料	2 0	実施例 2 0	
実施例 4 試料	2 4	実施例 2 1	
実施例 5 試料	2 6	実施例 2 2	
実施例 6 試料	2 8	実施例 2 3	
実施例 7 試料	2 8	実施例 2 4	
実施例 1 3 試料	3 0	実施例 2 5	20

実施例 1 4 試料	2 5	実施例 2 6	
イリオジン 1 0 3 W I I	6 0	比較例 2	
実施例 8 試料	4 0	実施例 2 7	
実施例 1 5 試料	4 2	実施例 2 8	
イリオジン 3 0 0	7 2	比較例 3	10
実施例 9 試料	3 0	実施例 2 9	
イリオジン 3 0 0 W I I	6 5	比較例 4	
実施例 1 0 試料	3 0	実施例 3 0	
イリオジン 5 0 4	4 2	比較例 5	20
実施例 1 1 試料	2 1	実施例 3 1	
イリオジン 5 0 4 W I I	5 2	比較例 6	
実施例 1 2 試料	2 5	実施例 3 2	
薄片状酸化鉄（粒径 3 ～ 3 5 μ 、平均径 1 5 μ ）	5 0	比較例 7	
実施例 1 6 試料	3 0	実施例 3 3	30
薄片状酸化鉄 W I I 処理品	5 3	比較例 8	
実施例 1 7 試料	3 2	実施例 3 4	

【 0 0 4 7 】

- 耐水吐テスト -

(塗料の調製)

A (溶剤系) : 下記に示す樹脂溶剤組成物 1 0 0 g に対し、評価用薄片状顔料を 4 . 3 5 40 g 混合し、ベース塗料とした。

【 0 0 4 8 】

溶剤系樹脂組成；

アクリディック 47-712 (大日本インキ化学 (株) 製)

: 70 重量部

スーパーベッカミン G 821-60 (大日本インキ化学 (株) 製)

: 30 重量部

トルエン

: 30 重量部

酢酸エチル

: 50 重量部

N-ブタノール

: 10 重量部

ソルベッソ #150 (ダイシン化学 (株) 製) : 40 重量部

10

【0049】

更に、下記に示す樹脂溶剤組成物をトップクリヤーとした。

トップクリヤー樹脂組成；

アクリディック 44-179 (大日本インキ化学 (株) 製) : 70 重量部

スーパーベッカミン L-117-60 (大日本インキ化学 (株) 製)

: 30 重量部

トルエン

: 20 重量部

MIBK

: 20 重量部

ブチルセロソルフ

: 10 重量部

20

【0050】

B (水系) : 下記に示す水系樹脂組成物 100 g に対し、評価用薄片状顔料を、4.2 g 混合しベース塗料とした。

30

水系樹脂組成物；

ウォーターゾル S-751 (大日本インキ化学 (株) 製) : 70 重量部

ウォーターゾル S-695 (大日本インキ化学 (株) 製) : 30 重量部

イソプロパノール : 100 重量部

【0051】

(黒塗り塗板作製)

下記に示す樹脂組成の下塗焼付け塗料をボンデ板にスプレー (吐出圧 4 kg/cm^2) にて乾燥塗膜が 30 から 35 μm になるように塗布し 10 分間風乾し、150 で 40 分間焼付けした。更に塗膜表面を水研磨し、きれいに乾燥させた。

下塗焼付け塗料組成；

40

スーパーラック F 47 黒 (日本ペイント (株) 製) : 100 重量部

ニッペンナー 741 (日本ペイント (株) 製) : 100 重量部

【0052】

(塗板の作製)

A (溶剤系) : 上記に示す黒塗り塗板に上記溶剤系ベース塗料を 15 ~ 20 μm になるようにスプレー (吐出圧 5 kg/cm^2) にて塗布し 10 分間風乾後、トップクリヤー塗料を塗膜厚が 25 ~ 30 μm になるように塗装し、30 分間風乾後、防爆式乾燥機にて 130 で 20 分間焼付けを行い試験塗板を作製した。

【0053】

B (水系) : 上記に示す黒塗り塗板に水系ベース塗料を 15 ~ 20 μm になるようにスプ

50

レー（吐出圧 6 kg/cm^2 ）にて塗布し 10 分間風乾後 80 で 20 分間予備乾燥させた後、トップクリヤーを乾燥塗膜厚が $25 \sim 30 \mu\text{m}$ になるように塗布し 30 分間風乾し防爆式乾燥機にて 140 で 30 分間焼付けを行い試験塗板を作製した。

【0054】

（耐水性テスト及び評価方法）

A（溶剤系）：温水 80 の浴槽に、上記塗板の作製 A により作製した塗板を 8 時間浸漬し、取り出し後、浸漬部分のちぢみ変化を目視にて 3 段階で評価した。

【0055】

B（水系）：温水 80 の浴槽に、上記塗板の作製 B により作製した塗板を 3 時間浸漬し、取り出し後、浸漬部分のちぢみ変化を目視にて 3 段階で評価した。表面処理を施さない薄片状顔料、並びに本発明で得られた表面処理薄片状顔料を用いた場合の耐水性テストの対比した評価結果を表 3 に示す。

10

【0056】

【表 3】

表 3 耐水性テスト結果

使用薄片状顔料	溶剤系塗料	水系塗料	
イリオジン 1 0 3	×	×	
実施例 1 試料	○	△	
実施例 2 試料	△	△	
実施例 3 試料	○	△	10
実施例 4 試料	△	△	
実施例 5 試料	△	△	
実施例 6 試料	△	△	
実施例 7 試料	△	△	
実施例 1 3 試料	△	△	
実施例 1 4 試料	△	△	20
1 0 3 W I I	△	×	
実施例 8 試料	○	△	
実施例 1 5 試料	○	△	
イリオジン 3 0 0	△	×	
実施例 9 試料	○	△	30
イリオジン 3 0 0 W I I	△	△	
実施例 1 0 試料	○	○	
イリオジン 5 0 4	×	×	
実施例 1 1 試料	△	△	
イリオジン 5 0 4 W I I	△	×	40
実施例 1 2 試料	○	△	

薄片状酸化鉄	×	×
(粒径3～35 μ 、平均径15 μ)		
実施例16 試料	△	△

薄片状酸化鉄W I I 処理品	△	×
実施例17 試料	○	△

10

【0057】

表中、×：著しいちぢみ、△：多少のちぢみ、○：わずかなちぢみを、それぞれ表す。何れも、本発明により処理した薄片状顔料（実施例1～17）は耐水性が極めて向上していることが認められた。

【0058】

【応用例】

20

応用例1

この応用例は印刷インク用顔料として使用した水性インクのグラビアインクの一応用例を示すものである。

インク組成；

アクアPACメジウム（東洋インキ（株）製）：50重量部

実施例で得られた顔料：12.5重量部

上記配合によるインクにイオン交換水を加え、ザンカップNo.3で粘度を20secに調整し印刷する。

【0059】

応用例2

30

この応用例は印刷インク用顔料として使用したグラビアインクの一応用例を示すものである。

インク組成；

CCSTメジウム（ニトロセルロース系樹脂：東洋インキ（株）製）

：40重量部

実施例で得られた顔料

：8重量部

上記配合によるインクにNC102溶剤（東洋インキ（株））を加え、ザンカップNo.3で粘度を20secに調整し印刷する。

40

【0060】

応用例3

この例は、プラスチック着色用顔料として使用した一例を示すものである。

プラスチック配合組成；

ポリエチレン樹脂（ペレット）：100重量部

実施例で得られた顔料：1重量部

ステアリン酸亜鉛：0.2重量部

流動パラフィン：0.1重量部

上記の配合によるペレットをドライブレンドし射出成形機を用いて射出成形を行う。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 9 D 183/00 C 0 9 D 183/00

(72)発明者 堀江 佳史
福島県いわき市泉町黒須野字江越5 1 - 1 5 メルク・ジヤパン株式会社小名浜工場内

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平0 2 - 0 8 6 6 6 2 (J P , A)
特開平0 4 - 0 1 1 6 2 4 (J P , A)
特開平0 4 - 1 9 8 2 7 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

C09C 3/08
C09C 1/42
C09C 3/06
C09D 7/12
C09D 11/02
C09D183/00