

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6664962号  
(P6664962)

(45) 発行日 令和2年3月13日(2020.3.13)

(24) 登録日 令和2年2月21日(2020.2.21)

|                      |                  |               |
|----------------------|------------------|---------------|
| (51) Int.Cl.         |                  | F I           |
| <b>C O 4 B 35/00</b> | <b>(2006.01)</b> | C O 4 B 35/00 |
| <b>C O 4 B 35/48</b> | <b>(2006.01)</b> | C O 4 B 35/48 |
| <b>C O 4 B 41/85</b> | <b>(2006.01)</b> | C O 4 B 41/85 |
| <b>A 4 4 C 27/00</b> | <b>(2006.01)</b> | A 4 4 C 27/00 |

請求項の数 13 (全 22 頁)

|                    |                               |           |                     |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2015-548622 (P2015-548622)  | (73) 特許権者 | 515158788           |
| (86) (22) 出願日      | 平成25年12月20日 (2013.12.20)      |           | ロレックス エスアー          |
| (65) 公表番号          | 特表2016-501820 (P2016-501820A) |           | スイス国 26 ジュネーブ 1211  |
| (43) 公表日           | 平成28年1月21日 (2016.1.21)        |           | ルー フランソワ-デュソー 3-5-7 |
| (86) 国際出願番号        | PCT/EP2013/077605             | (74) 代理人  | 110002354           |
| (87) 国際公開番号        | W02014/096318                 |           | 特許業務法人平和国際特許事務所     |
| (87) 国際公開日         | 平成26年6月26日 (2014.6.26)        | (72) 発明者  | ユゲ、 ピエール            |
| 審査請求日              | 平成28年12月2日 (2016.12.2)        |           | フランス国 アランジュ 74200 エ |
| (31) 優先権主張番号       | 12198972.7                    | (72) 発明者  | フ アヴェニュー ド ロナ 274   |
| (32) 優先日           | 平成24年12月21日 (2012.12.21)      |           | ヴィアンヴェニュ、 カリーヌ      |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁 (EP)                    |           | フランス国 プランジー 74370 ル |
|                    |                               |           | ート デ ビュルネ 933       |
|                    |                               | 審査官       | 西垣 歩美               |
|                    |                               |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 着色工業用セラミック体及びそれを得る方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 安定化されたジルコニアである工業用セラミック材料、第1の顔料成分及びバインダー材料を含む組成物であって、前記組成物の総重量に対して前記第1の顔料成分が1~10重量%である、前記組成物を供給する工程、
  - b) 前記組成物からグリーン体を製造する工程、
  - c) 前記グリーン体を、700~1200の範囲の温度で熱処理して脱バインダーする工程
  - d) その後、前記グリーン体を、別の顔料成分としての金属含有調製剤によって処理する工程、及び
  - e) 前記処理されたグリーン体を焼結する工程
- を含む着色工業用セラミック体の製造方法。

【請求項2】

前記ジルコニアが、イットリア、カルシア、セリア、又はマグネシアで安定化されている請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第1の顔料成分が、化合物  $Al_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MoO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $NbO$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $NiO$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_2$ ,  $W_2O_5$  及び

WO<sub>3</sub> からなる群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 の顔料成分が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から選択される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 の顔料成分が、空間群 Fd - 3 m のスピネル結晶構造を示す複合無機顔料化合物である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 の顔料成分が、式 (Fe, Co, Ni, Zn, Mn)(Al, Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を有する請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記グリーン体を前記金属含有調製剤で部分的に処理する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記金属含有調製剤による処理が、金属含有の別の顔料成分の溶液で含浸させ、次いで前記含浸されたグリーン体を乾燥させることである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記含浸溶液が、Al, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti 及び Zn の少なくとも 1 種の塩の、水溶液、少なくとも 1 種の有機溶媒の溶液、又は水と少なくとも 1 種の有機溶媒との混合物の溶液である請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記含浸後の乾燥工程が、周囲温度で 12 ~ 24 時間、又は 60 ~ 100 で 1 ~ 60 分間行われる請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

別の顔料成分としての金属含有調製剤で処理された前記グリーン体を 1300 と 1550 の間の温度で焼結する請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

別の顔料成分としての金属含有調製剤で処理され、乾燥された前記グリーン体を 1300 と 1550 の間の温度で焼結する請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 13】

前記着色工業用セラミック体が、携帯時計ケース又は携帯時計ベゼルである請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な着色工業用セラミック体に関する。さらに、本発明は当該着色工業用セラミック体の形成方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

工業用セラミック製品を着色するための、当該製品の含浸が特許文献 1 に記載されている。着色セラミック製品は、成形部品を着色性の重金属化合物の水溶液で含浸させる特許文献 1 の教示に従って得られる。成形部品は粘土及びカオリン等の好適なセラミック材料から製造され、所望の形状に成形され、800 ~ 1400 の範囲で熱処理される。成形部品中には顔料は存在せず、着色は前記水溶液での含浸及びその後の熱処理によって達成される。

【0003】

特許文献 2 には、2 価又は 3 価の金属イオンに対するホスト格子として働く、スピネル構造又はルチル構造 (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 又は ZrSiO<sub>4</sub>) の無着色金属

50

酸化物を含むセラミックスを浸漬することが記載されている。イオンが水溶液の浸漬によって導入され、前記セラミックスを着色することができる。予備焼結、浸漬及び乾燥に用いる条件については記載がない。全ての実施例がTi/Sb/Cr溶液による粘土の浸漬に関し、黄土色を得ている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】DE2012304

【特許文献2】WO2000/15580

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】本発明による2色の時計ベゼルの模式図である。

【図2】浸漬及び焼結後の青色セラミックサンプルの浸漬領域が黒色となった微細構造の、後方散乱電子モードでの走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、好ましい特性を示す、2色着色された工業用セラミック体の製造方法を提供することである。好ましい特性とは、例えば、有利な機械的特性及び2色着色された工業用セラミック体の色の異なる領域の境界がシャープなことである。

【0007】

2色に着色された携帯時計部品、特にブルーブラック又はブラウンブラックのベゼル等の携帯時計ケースの部品は、単色のベゼルのものに匹敵する機械的特性及び美観が得られる。

【0008】

そのような部品の実現における主たる挑戦は、好ましい第2の色を予め着色されたセラミック及び/又はセラミック中に存在する顔料から得ること、及び、非常に好ましい機械的特性を維持しつつ、色の異なるゾーンの間境界が綺麗で、シャープであることを確実にすることである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

1. 工業用セラミック材料、第1の顔料成分及び任意にバインダー材料を含む組成物を供給する工程、

前記組成物からグリーン体を製造する工程、

任意に、前記グリーン体を脱バインダーする工程、

その後、前記グリーン体を、別の顔料成分としての金属含有調製剤によって処理する工程、及び

前記処理されたグリーン体を焼結する工程を含む着色工業用セラミック体の製造方法。

2. 前記組成物がバインダー材料を含み、前記グリーン体を脱バインダーする工程を含み、前記脱バインダーする工程は、前記グリーン体を熱処理するか、又は前記グリーン体を水溶液で処理し、次いで前記処理したグリーン体を乾燥することからなる形態1に記載の方法。

3. 前記工業用セラミック材料が、イットリア、カルシア、セリア、又はマグネシアで安定化されたジルコニアである形態1又は2に記載の方法。

4. 前記第1の顔料成分が、化合物 $Al_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MoO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $NbO$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $NiO$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_2$ ,  $W_2O_5$  及び  $WO_3$  からなる群から選択される形態1~3のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

5. 前記第1の顔料成分が、 $Al_2O_3$ 及び $Fe_2O_3$ から選択される形態4に記載の方法。

6. 前記第1の顔料成分が、空間群Fd-3mのスピネル結晶構造を示す複合無機顔料化合物である形態1~3のいずれかに記載の方法。

7. 前記第1の顔料成分が、式 $(Fe, Co, Ni, Zn, Mn)(Al, Cr, Fe)_2O_4$ を有する形態6に記載の方法。

8. 前記グリーン体を脱バインダーするための熱処理を700~1200の範囲の温度で行う形態1~7のいずれかに記載の方法。

9. 前記グリーン体を前記金属含有調製剤で部分的に処理する形態1~8のいずれかに記載の方法。

10

10. 前記金属含有調製剤による処理が、金属含有の別の顔料成分の溶液で含浸させ、次いで前記含浸されたグリーン体を乾燥させることである形態1~9のいずれかに記載の方法。

11. 前記含浸溶液が、Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti及びZnの少なくとも1種の塩の水、及び/又は、適当ならば、少なくとも1種の有機溶媒の溶液である形態10に記載の方法。

12. 前記含浸後の乾燥工程が、周囲温度で12~24時間、又は60~100で1~60分間行われる形態10又は11に記載の方法。

13. 別の顔料成分としての金属含有調製剤で処理され、任意に乾燥された前記グリーン体を1300と1550の間の温度で焼結する形態1~12のいずれかに記載の方法

20

14. 前記着色工業用セラミック体が、形態14~16のいずれかに記載の携帯時計ケースベゼルである形態1~13のいずれかに記載の方法。

15. 工業用セラミック材料からなる着色工業用セラミック体であって、

前記工業用セラミック体は、色が異なる第1の着色領域及び第2の着色領域を含み、

前記第1の着色領域は、第1の顔料成分を含有し、及び

前記第2の着色領域は、前記第1の顔料成分と別の顔料成分とから形成される第2の顔料成分を含有する、

着色工業用セラミック体。

16. 前記第1の着色領域が、 $CoAl_2O_4$ 顔料等の空間群Fd-3mの立方相に対応する顔料成分を含有し、前記第2の着色領域が、前記顔料成分をCo, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti及びZnのうちの少なくとも1つと組み合わせる形態15に記載の着色工業用セラミック体。

30

17. 前記第1の着色領域が青色、茶色又は白色を有し、前記第2の着色領域が青色又は黒色を有する形態15又は16に記載の着色工業用セラミック体。

18. 携帯時計ケースベゼルである形態15~17のいずれかに記載の着色工業用セラミック体。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは、工業用ジルコニアセラミック部品の色が、金属塩溶液でそのグリーン体を含浸することによって修飾できることを発見した。例えば、青色又は茶色の顔料を含むジルコニアのグリーン体を、 $FeCl_3$ 、 $NiCl_2$ 及び $CrCl_3$ の水溶液で含浸させると、商業的に入手可能な黒色のセラミックの色と同等の黒色が得られる。2色着色された時計部品、特にブルーブラック又はブラウンブラックのベゼル等の携帯時計ケースの部品は、単色着色されたベゼルに匹敵する機械的特性及び美観が得られる。

40

【0011】

先ず、本発明の方法について説明する。

本発明の方法の第1工程では、工業用セラミック材料及び顔料成分を含む組成物からグリーン体を製造する。

【0012】

50

一般的には、工業用セラミック材料は、種々の用途範囲に好適にする多数の特性を示す。より詳細には、当該特性は、中でも、硬度、物理的安定性、極度の耐熱性、及び化学的不活性である。

【0013】

本発明の方法で製造される工業用セラミック体は、工業用セラミック材料からなる。好ましい工業用セラミック材料は、アルミナ、窒化アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、炭化ホウ素、窒化ホウ素、窒化物、カーバイド、及びジルコニウム、チタニウム、ハフニウム、ニオブ及びノ又はケイ素の炭窒化物；チタン酸バリウム、三価マグネシウム、チタニア及びジルコニア等の材料である。本発明では、アルミナ及びジルコニアが好ましく、ジルコニアが特に好ましい。

10

【0014】

工業用セラミック体の製造の技術分野で周知のように前記セラミック材料を安定化させるためにドーピングを行ってもよい。マグネシア、セリア、カルシア及びイットリア等の添加剤は、ジルコニアを安定化させて、熱処理及びその後の冷却の際の体積変化を最小限に抑えることができる。イットリアで安定化されたジルコニア(YSZ)は、酸化イットリウムの添加により酸化ジルコニアの特定の結晶構造が室温で安定化された、特に好ましい特性を示す酸化ジルコニウム系セラミックである。

【0015】

グリーン体製造用組成物は、さらに顔料成分を含有する。本発明の方法は、それに続く別の顔料成分である金属含有調製剤による処理を提供するため、グリーン体製造用組成物中に存在する顔料成分を、「第1の顔料成分」と呼ぶことがある。

20

【0016】

本発明において「顔料成分」とは、一般的に、典型的には焼結処理のような熱による処理後に焼結体に色を与える成分を意味する。この焼結後の色は、焼結を行う前に示されていてよい。その場合、「青色セラミック」という用語は、焼結前に青色の顔料を含む材料、又は焼結熱処理後に青色の顔料を形成する材料を意味する。また、顔料成分によって提供される色が白色であってもよく、そしてそれは、例えば、第1の領域の色として観察されてもよい。

【0017】

以下に説明するように、本発明の方法の一実施態様では、前記組成物から製造されたグリーン体は、グリーン体が金属含有調製剤と接触するという意味で、次の工程で金属含有調製剤で部分的に処理され、グリーン体表面の一部は処理されないままとなる。最終的に得られた焼結生成物のこの未処理部分に形成される色は、最初に提供された工業用セラミック材料を含有する組成物中に存在している第1顔料成分に依存する。

30

【0018】

なかでも、第1顔料成分として使用できる顔料成分は、焼結生成物に色を与える多価金属の酸化物又はナノ粒子である。好ましい金属元素としては、遷移金属及びランタノイド系列及びアクチノイド系列の金属元素が挙げられる。

【0019】

好ましい顔料成分は、金属粉、金属酸化物粉、加熱によって金属酸化物を形成するそれらの前駆体化合物、着色顔料又はこれらの材料の混合物である。特に好ましくはランタノイド類又はそれらの酸化物、及び周期律表の4~12族の金属又はそれらの酸化物である。金属Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Ti, V及びWが好ましく、それらの酸化物である化合物 $Al_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MoO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $NbO$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $NiO$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_2$ ,  $W_2O_5$ 及び $WO_3$ が好ましい。この金属酸化物のグループにおける好ましい実施形態は、 $Al_2O_3$ 及び $Fe_2O_3$ である。また、これらの金属を、焼結によって対応する酸化物に変換されるカルボン酸塩、炭酸塩、硝酸塩若しくはアセチルアセトナートの塩等の

40

50

金属塩又は金属錯体の形で用いることも好ましい。顔料成分は組み合わせてもよい。

【0020】

さらに好ましい顔料成分は、いわゆる、一般式  $AB_2O_4$  (Aは2価の金属カチオンであり、Bは3価の金属カチオンである)のスピネル型の複合無機着色顔料である。スピネル類の典型例は、 $CoAl_2O_4$  (アルミン酸コバルト)、 $MgAl_2O_4$  及び  $ZnAl_2O_4$  である。酸化状態が適合し得る限り、様々な金属元素がスピネル構造に組み込まれてもよい。例えば、 $Co^{2+}$  を  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  又は  $Fe^{2+}$  で置換することができ、 $Al^{3+}$  を  $Cr^{3+}$  又は  $Fe^{3+}$  で置換することができ、特に好ましい ( $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Mn$ ) ( $Cr$ 、 $Al$ 、 $Fe$ ) $_2O_4$  等の化合物が得られる。結晶構造は常に同じであり、空間群  $Fd-3m$  に対応している。

10

【0021】

他の複合無機着色顔料は、逆スピネル型構造、正方晶スピネル構造、ルチル構造又はヘマタイト若しくはコランダム構造を示す化合物の中から選択してもよい。

【0022】

青色顔料は、例えば、式  $(Co_{1-x}Zn_x)(Al_{1-y}Cr_y)_2O_4$  ( $x, y$  0) で、空間群  $Fd-3m$  に対応するスピネル結晶構造の化合物である。

【0023】

茶色顔料は、例えば、イットリア化されたジルコニア (イットリアで安定化されたジルコニア) 中の  $Fe_2O_3$  である。

【0024】

白色顔料は、例えば、イットリア化されたジルコニア (イットリアで安定化されたジルコニア) 中の  $Al_2O_3$  である。

20

【0025】

工業用セラミック材料中に存在する第1顔料成分は、青色、茶色、白色又は緑色顔料のいずれでもよい。顔料は焼成する前は無色のこともあるので、本発明の方法との関係では「緑色、青色又は茶色顔料」とは、最終的な焼結工程後に緑色、青色又は茶色となる顔料を意味する。勿論、他の顔料は、単独で、及び/又は前述した顔料と組み合わせ、及び/又は例えば、赤色、黄色又は橙色顔料を互いに組み合わせ存在してもよい。

【0026】

通常は、1種類の顔料がグリーン体製造用組成物中に存在するが、本発明の方法で得られる最終焼結生成物で意図される効果によっては、1種よりも多い顔料成分が存在してもよい。

30

【0027】

工業用セラミック材料中の顔料成分の量は、所望の色強度が達成される量である。通常量は、工業用セラミック材料及び第1顔料成分を含む組成物の総重量に対して1~10重量%の間である。

【0028】

グリーン体製造用組成物は、工業用セラミック材料及び第1顔料成分の他に別の成分を含有してもよい。例えば、バインダー成分の存在は、グリーン体の製造に有利であり得る。

40

【0029】

グリーン体の製造に任意に用いられるバインダーは特に限定されず、グリーン体の形成を助けるのに好適な任意の材料を用いることができる。通常、バインダー材料は有機材料であり、この有機材料としては、ポリエチレン、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルアセテート、ポリオキシメチレン (POM)、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリテトラフルオロエチレン又はポリ(メタクリレート)-コ-エチレングリコールジメタクリレート (PMMA) 等のポリマー材料を選択できる。

【0030】

そのような有機バインダーの存在は、特定形状に成形することを容易にするという意味で、グリーン体の形成を容易にする。グリーン体の形成には、従来技術に記載された任意

50

の従来の方法を選択することができる。そのようなグリーン体製造のための従来の方法としては、射出成形、テープ成形、乾式成形、鑄込成形及び押出成形が挙げられる。これらの方法のいずれかで、さらなる処理に付される特定形状の生成物が得られる。

【0031】

射出供給原料に関し、グリーン体中のバインダー材料の量は、工業用セラミック材料及び顔料成分を含む組成物100重量部に対して15～25重量部の範囲で選択されることが好ましい。バインダー材料の量は、加圧成形用の粉体の場合等の射出成形以外の方法で用いられる材料と異なってもよい。

【0032】

射出供給原料に関し、グリーン体中のバインダー材料の量は、工業用セラミック材料及び顔料成分を含む組成物100重量部に対して15～25重量部の範囲で選択されることが好ましい。バインダー材料の量は、加圧成形用の粉体の場合等の射出成形以外の方法で用いられる材料と異なってもよい。

10

【0033】

グリーン体は形成及び成形後、第1熱処理工程で熱処理される。この第1熱処理工程では、グリーン体は、グリーン体の製造の際に存在していた場合にバインダーを除去するために熱処理される。従って、この第1熱処理工程は、通常、脱バインダー工程と呼ばれる。さらにこの第1熱処理工程は、グリーン体中の細孔容積を最適化し、グリーン体の材料を次の処理が可能ないように固化することを意図している。

【0034】

20

第1熱処理工程は、700～1200の範囲の温度で行う。この第1熱処理工程は、グリーン体の気孔率を適切なレベルにすることを意図している。やるべきでないことは、孔を消失させることである。第1焼結工程の好ましい温度範囲は、750～1150の間の範囲であり、第1焼結工程に選択される通常の温度は、900である。

【0035】

脱バインダー又は第1熱処理は、グリーン体に開口気孔を形成させ、このことは次の金属含有調剤での処理を容易にし、より良い最終結果に導く。750, 900, 950及び1100の温度での処理は、同程度の結果を導くことが観察された。次の処理が成功するためには、気孔の存在が必要である。好ましい範囲より高い温度での脱バインダー又は第1熱処理は、同じ処理工程で形成された気孔を閉じさせるおそれがある。

30

【0036】

本発明の方法には、所望のレベルの気孔率を達成する別の実施態様がある。所望の気孔率レベルを達成するために、熱処理工程の代わりに、グリーン体を水性溶液又は酸性溶液で処理することができる。水性組成物(aqueous composition)で処理できることは、実行を容易にし、予備焼結が必要とする加熱及びタイミングの注意深い制御を必要としないので、好ましい実施態様である。水性組成物での処理の前提は、この種類の処理に対するグリーン体の適合性である。

【0037】

これは、グリーン体製造用組成物に添加されているバインダーが容易に水に溶けるか、又はバインダー材料として添加されている成分の少なくとも1つが水に溶ける場合である。当分野で用いられるバインダー材料は、通常、水溶性成分だけでなく水不溶性成分からもなっている。水溶液での処理は、選択された条件下で水に可溶性成分を溶解し得る。水に溶解しない成分の存在を維持することで、グリーン体の形状の保持を助ける。

40

【0038】

グリーン体を多孔質にする処理のための水性組成物としては、水道水、蒸留水又は脱塩水を用いることができる。場合によっては、酸、塩又は塩基性物質等の任意の別の成分の添加を考慮してもよい。水性組成物でのグリーン体の処理時間は、バインダー材料の組成及び所望の気孔率レベルに依存する。処理温度は変更することができ、温度が高ければ工程が促進できることは自明である。

【0039】

50

水性組成物処理の場合、処理されたグリーン体は乾燥され、空孔に残った水が除去される。必要に応じて、水性組成物での処理の後に熱処理を行ってもよい。残存する水の存在は、本発明の方法の次の工程での意図した処理に悪影響を与える場合がある。そのため、多孔質グリーン体中には水が存在しないことが好ましい。

【0040】

次の工程で、脱バインダーされたグリーン体を金属含有調製剤で処理する。本発明の方法では、金属含有調製剤は別の顔料化合物又は成分として働く。それ故、「別の ( f u r t h e r ) 」という用語は、グリーン体製造用組成物中に存在する第1顔料成分との違いを提供する。

【0041】

金属含有調製剤での処理は、第1顔料成分の材料と相互作用できるように、脱バインダーされたグリーン体に金属含有調製剤中の金属を提供するという、目的とする効果が達成できれば任意の種類 of 処理を適用できる。

【0042】

金属含有調製剤処理の好適な方法としては、例えば、金属塩溶液での含浸、金属粒子含有ゲルでの含浸、金属酸化物粒子含有ゲルでの含浸、熱処理されたグリーン体の表面へのナノ粒子懸濁液の塗布、物理蒸着法 ( P V D ) を用いた表面への金属の蒸着、及び化学物理蒸着法 ( C V D ) を用いた表面への金属の蒸着である。これらの方法は、本発明の方法で用いられるのに好適であることがわかった。場合によっては、金属含有調製剤中の金属がグリーン体中に拡散し、第1顔料成分と相互作用可能になるように脱バインダーされたグリーン体の表面への金属の適用後に熱処理を行うことが必要な場合がある。

【0043】

最も好ましいことがわかった方法は、別の顔料成分の溶液で含浸する方法である。

【0044】

本発明でいうところの含浸は、含浸させる溶液 ( 含浸溶液 ) にグリーン体をディッピングすることによって達成できるが、インクジェット印刷、噴霧、刷毛塗り、シルクスクリーン印刷法若しくはパッド印刷、又は溶液を物体の表面に塗布する任意の別の好適な方法によっても達成できる。

【0045】

含浸溶液は、別の顔料成分を含有する溶液である。この別の顔料成分は、グリーン体製造用組成物中に存在する第1顔料成分とは異なる。

【0046】

含浸用溶液は水溶液であってもよいが、適切に必要な条件に依っては、少なくとも1種の有機溶媒を含有する溶液であってもよい。含浸溶液にグリーン体をディッピングすることを含む実施態様では、通常は水溶液を用いる。

【0047】

含浸溶液中の別の顔料成分は、任意の顔料成分であってもよい。別の顔料成分は、通常は多価金属の塩である。いずれにしても、別の顔料の種類は、それを適当な溶媒の溶液として提供できる化学形態を有するものである。

【0048】

含浸溶液中でそれらの塩として用いるのに好適な金属は、これらに限定されないが、例えば、Al, Co, Cr, Fe, Ni, Zn及びMnである。含浸溶液は、これらの金属のうちの1種の塩又は1種より多い金属の塩の組み合わせを含有してもよい。任意の塩の組み合わせが可能である。金属塩は、良好な溶解性を示す塩形態である、塩化物であり得る。硝酸塩及び硫酸塩等の他の塩も可能である。

【0049】

効果的であることがわかった溶液は、Fe, Cr及びNiの塩、例えば、その塩化物の組み合わせを含有する水溶液である。この特定の種類の溶液での含浸は、元の青色を黒色に変化させるのに有効である。青色のセラミックは、例えば、スピネル成分であるCoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と共にイットリア化されたジルコニアを含む組成物から形成されたセラミックで

10

20

30

40

50

ある。この組成物から製造されたグリーン体を、Fe、Cr及びNiの塩の組み合わせを含有する水溶液で含浸させることで、含浸された領域に黒色を生じさせる。同じFe、Cr及びNiを含有する含浸溶液を、茶色のセラミックである第1顔料成分としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とイットリア化されたジルコニアから製造されたグリーン体に含浸させることで黒色を生じさせる。例えば、イットリア化ジルコニアと緑色のクロム含有顔料の組み合わせから製造された緑色のセラミックの場合、同じ含浸溶液は、焼結生成物の色を緑色から黒色に変えることもできる。

#### 【0050】

黒色を得るための他の好ましい第2顔料成分の組み合わせは、Fe及びZn；Fe及びCr；Fe、Cr及びZn；Fe、Cr及びMn；Ni及びCr；及びNi、Cr及びMnである。

10

#### 【0051】

溶液中の各成分の濃度は、所望の色を得るために調整しなければならないが、(モールド若しくはセッタへの付着、変形、機械的特性の低下、又は破損等の)焼成後の問題も回避しなければならない。

#### 【0052】

グリーン体の表面全体を、別の顔料成分である金属含有調製剤で処理し、好ましくは含浸させることは可能であるが、本発明の典型的な実施態様では、グリーン体の全表面及び/又は体積の一部のみを処理する。このグリーン体の部分的な処理により、最終的な焼結後に、色の異なる第1着色領域と第2着色領域があるという意味で、異なる2色で着色された工業用セラミック体が製造される。図1に模式的に示したように、携帯時計ケース・ベゼルのような携帯時計部品4は、第1の色を示すその表面の第1部分と第1の色とは異なる第2の色を示すその表面の第2部分を有する。優先的には、茶/黒、青/黒、緑/黒、白/青、白/茶又は白/黒のように、2色の間のコントラストが強くなるように、色の違いを際立たせる。(少なくとも)2つの異なる処理調製剤で、異なる表面領域を、好ましい実施態様に従って、2つの異なる含浸溶液で部分的に処理することにより、多色の工業用セラミック体を製造することも可能である。

20

#### 【0053】

局所的な着色は、例えば、粘着テープ、感光性樹脂で物理マスキングし、その後に、ディッピングすることによってパッド印刷法若しくはシルクスクリーン印刷法若しくはインクジェット法によって溶液を局所的に堆積させることによって、又は、表面に液状溶液を局所的に、かつ制御して供給するのに適当な他の任意の方法で、実現できる。

30

#### 【0054】

金属含有調製剤での処理時間は、顔料成分の十分な導入を保障する。例えば、ディッピングによる含浸での処理の好ましい実施態様の1つでは、処理時間は15秒から20分間、好ましくは1~15分間、より好ましくは2~10分の間で実行されるように調整することができる。驚くべきことに、1分間未満の含浸時間で、非常に満足な結果が得られることが観察された。従って、15~45秒間という短時間での含浸で、所望の結果が得られる。これは、第1熱処理工程又は脱バインダー工程における熱処理に対して選択される温度には依存しない。750と1100の間の温度での前処理の効果を調査したところ、含浸に必要な時間に関してこの選択された温度の効果は観察できなかった。1、5及び15分の含浸の比較は、全ての異なる前処理温度で、1分の含浸で十分であることを示した。

40

#### 【0055】

本発明の方法による金属含有調製剤での処理方法、特に含浸溶液での好ましい含浸は、金属含有調製剤の金属成分をグリーン体中に侵入させる。グリーン体の深さ、即ち、グリーン体の表面に垂直な方向でのこの侵入は、例えば、表面の研磨処理又は同様の最終的な処理により消極的な影響を及ぼされない、色品質を良好にする。他方で、含浸溶液は、理想的には、横方向、即ち、グリーン体の表面に平行な方向には拡散すべきではない。何故なら横方向への拡散は、シャープではない着色ゾーンの境界をもたらす。本発明との関連

50

で、限定的な横方向への拡散が観察され、焼結生成物の着色ゾーン間の境界がシャープであることは予想外の観察である。

【 0 0 5 6 】

好ましい含浸処理で観察される拡散に影響し得る特性は、含浸溶液の粘度である。粘度の高い液体は、グリーン体中での拡散が少なく、従って、達成される結果の品質はより良好である。本発明では、任意の増粘剤を任意成分として使用できる。好適な増粘剤は、異なる種類のポリエチレングリコールであるが、基本的に、セルロースエーテル、ヒドロキシセルロースエーテル、グリセロール、エチレングリコール、ポリアクリルポリマー、ポリメタクリルポリマー、ビニルポリマー、ポリカルボン酸、ポリイミン及びポリアミド等の従来の任意の増粘剤を用いることができる。任意に存在する従来の増粘剤は、含浸の後の熱処理工程における熱処理の際に焼失する。

10

【 0 0 5 7 】

グリーン体の含浸は、単一の含浸溶液で通常は行われる。含浸溶液は全ての必要な成分を適切な濃度で含有する。

【 0 0 5 8 】

含浸又は他の別の処理方法の幾つかを連続して行い、それにより上述した基本的な方法での処理を順次幾つかの単一の調製剤で行うこともできる。連続した処理の順序が役割を持つようには思われない。例えば、塩化鉄(III)、塩化ニッケル及び塩化クロムの別々の溶液での連続的な含浸では、処理は塩化鉄(III)の溶液から始め、次に塩化ニッケルの溶液及び塩化クロムの溶液の順であるが、塩化ニッケルから始めて、塩化クロム及び塩化鉄(III)の順、又は任意の別の可能な工程順序でもよい。これらの異なる順序の処理で得られる最終結果は、実質的に同じであり、それによってこの最終結果は、色だけでなく機械的特性にも当てはまる。含浸を用いる本発明の方法において重要な工程である乾燥は、この特定の実施態様では、一連の各含浸の最後の含浸で含浸を完了した後に行う。しかしながら、各含浸工程の後に乾燥を行ってもよい。

20

【 0 0 5 9 】

1回より多い表面処理工程を含む別の実施態様は、最終生成物で2色より多い色が要求されるときに選択される。異なる処理が為された領域を含む別個の複数の処理が可能であり、この実施態様では、この方法は、複数の続く工程で選択された領域を別々に処理又は被覆することによって、例えば、複数の続く工程で、選択された領域を別々に被覆するか、又は、異なる領域に異なる溶液をインクジェットするかして、対処することができる。このようにして、最終の焼結生成物の異なるデザインが達成できる。

30

【 0 0 6 0 】

含浸溶液をグリーン体に含浸させた後、得られた含浸されたグリーン体を完全乾燥させる。本発明において典型的な乾燥工程は、数分～数時間の大気中での乾燥であり、例えば、周囲温度で3～24時間、又は12～24時間等である。他の温度は、周囲温度と100の間で任意の温度、例えば、60と100の間の温度を同様に選択できる。乾燥工程の時間は、選択した温度に適合させることができる。例えば、乾燥工程の温度を60～100の間で選択したときは、乾燥時間は1～60分の間とすることができる。条件を変えても色は変化しないが、好ましい処理方法として含浸を用いる本発明の方法では、乾燥工程は必須の工程である。工業的環境では、焼結の前に水及びHCl(塩化物塩を用いる場合)をできるだけ完全に除去するために、乾燥工程を最適化することが重要であり得る。

40

【 0 0 6 1 】

金属含有調製剤での他の処理方法は、通常、独立した乾燥工程を必要としない。

【 0 0 6 2 】

乾燥後、処理後のグリーン体(the treated body)を焼結する。従来の焼結法を用いる場合、即ち、グリーン体を従来の焼結方法で圧縮する場合、焼結は、1300～1550の範囲の温度で行う。通常は、1500の温度で焼結を行う。温度はそのときの環境に依存し、例えば、焼結の効果は上記の好ましい温度範囲の低い部分の

50

ような低温での焼結を可能にする酸化鉄の存在によって促進されることが観察される。1つの例として、(例えば、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶液のような)鉄塩のみを含有する含浸溶液での処理を、異なる温度で調査した。1500 から1470 へとたった30 処理温度を下げることによって、粒子を典型的なジルコニア粒サイズである $0.5\ \mu\text{m}$ 付近に維持し、 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ のサイズの立方相の大きな粒子が出現していない焼結生成物のミクロ構造が改善されるという意味で、この焼結の観察された結果が改善する。従って、含浸溶液の組成は、焼結条件、特に焼結温度の決定に関連する条件である。

#### 【0063】

焼結方式は、一定時間(いわゆるソーク時間)焼結温度が一定を保持しなければならないことを意味する。通常は、焼結効果を達成するためには2時間のソーク時間で十分である。必要に応じて、 $1.5\sim 3$ 時間の間等のより短い又はより長いソーク時間を選択してもよい。全焼結手順は、最終的な焼結温度に達するまでの加熱期間及びソーク時間が終了した後の冷却期間を必要とする。加熱及び冷却を含む全焼結手順の時間は、 $24\sim 32$ 時間の間であってよい。より長い焼結手順を使用することもできる。また、他の条件及び従来の焼結手段以外の手段を用いることもできる。例えば、放電プラズマ焼結法、熱間等静圧圧縮又はマイクロ波アシスト焼結法が挙げられる。このような場合、焼結条件を適合させなければならない。

10

#### 【0064】

焼結の間に、含浸された領域(含浸領域)の色(金属含有調製剤で処理されたセラミック体の領域の色、より詳細には、含浸溶液で含浸されたセラミック体の領域の色を意味する)、及び場合によっては、基材の色(セラミック体の処理されていない領域の色を意味する)が形成される。本発明の着色工業用セラミック体の典型的な配置によれば、これらの2つの領域の色は異なっている。

20

#### 【0065】

含浸溶液で含浸されていないセラミック体の領域の色は、グリーン体製造に用いる、第1顔料を含有する組成物に依存する。非限定的な例として、その色は、イットリア化ジルコニア中に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が存在する場合にはえび茶色(茶色)、イットリア化ジルコニア中に緑色の顔料が存在する場合には緑色、イットリア化ジルコニア中に(スピネル顔料としての $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )アルミン酸コバルトが存在する場合には青色、又はイットリア化ジルコニア中に酸化アルミニウムが存在する場合には白色になり得る。別の顔料を含有する調製剤で処理された領域は別の色を呈する。処理された領域で得られる色は、グリーン体製造に用いられる組成物中の第1顔料成分だけでなく、金属含有調製剤の組成にも依存する。何故なら処理後(特に含浸後)の色は、グリーン体製造に用いる組成物中の顔料成分と処理調製剤中の別の顔料成分、より詳細には含浸溶液調製剤中の別の顔料成分との間の相互作用によって作り出されるからである。

30

#### 【0066】

本発明の好ましい実施態様によれば、含浸されていない表面は青色であるのに対し、含浸された表面は黒色を呈する。黒色と青色の組み合わせは、観察し易いコントラストを提供するので非常に好ましい。この色の組み合わせは第1顔料成分としてアルミン酸コバルト及び、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 及び $\text{Ni}$ を含有する調製剤での処理を含む好ましい実施態様で、及び、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 及び $\text{Ni}$ の塩の水溶液による含浸を含むより好ましい実施態様で達成される。

40

#### 【0067】

好ましい実施態様として含浸を用いる場合、含浸の効率は、含浸溶液中に存在する対イオンの種類には依存しないように見える。この様子を $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 及び $\text{Cr}$ を含有する含浸溶液との関連で調査した。これらの金属塩は塩化物だけでなく硝酸塩として提供し、異なる組み合わせで調査した。全ての組み合わせで、含浸された領域で、基準の黒色に類似した黒色を提供した。

#### 【0068】

色の変化は、第1顔料成分の結晶格子中の元素の置換によって引き起こされると考えら

50

れる。

【0069】

研磨されたペレットについてX線回折測定を行ったところ、正方相が優勢なイットリア安定化ジルコニアの通常の3つの相（正方晶、立方晶及び単斜晶）の存在を示した。

【0070】

顔料は、青色セラミックのスピネル型 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 顔料又は黒色セラミックの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 顔料と同じ相の、空間群Fd-3mの立方相に対応している。この相は、例えば、対応する酸化状態のAl, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni又はZnによって占有され得る、 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 及び/又は $\text{Fe}^{2+}$ /  $\text{Fe}^{3+}$ サイトに他の元素を受け入れることが知られている。組成によっては、色及び格子パラメーターが変化し、それによってX線ラインがシフトする。

10

【0071】

顔料粒子のサイズは、含浸された及び含浸されていないサンプルで同等である（典型的には1~2 $\mu\text{m}$ 、図2参照）。セラミック粒子のミクロ構造は均一で、典型的な~0.5 $\mu\text{m}$ の粒径を有し微細である。

【0072】

グリーン体製造用組成物中に存在する顔料及び金属含有調製剤中の元素は、おそらく焼結生成物中で単一の相を形成するだろう。顔料成分としてアルミン酸コバルトを含有するイットリア化ジルコニアを含浸した後に得られる焼結生成物で、含浸されたサンプルに関して化学分析を行い、含浸によって添加された元素が、顔料のCo及びAlと関連して焼結されたセラミック中に存在することを示した。添加元素は、スピネル $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 様粒子に対応するゾーンの外では検出されない。

20

【0073】

本発明の方法の別の実施態様では、金属含有調製剤で処理されないセラミック体の領域が、イットリア化ジルコニアが第1顔料成分としてアルミナを含有する場合のような白色である。この材料から製造されたグリーン体のコバルト含有溶液での含浸は、焼結後に青色着色された含浸領域を形成させる。この場合、生じた青色はその場で生成されたスピネル顔料 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ に基づくと推測される。この青色顔料のその場での形成は、Co金属イオンとアルミナとの反応に基づく。この実施態様では、含浸溶液は、とりわけ金属Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti及びZnの塩を含有することができる。この実施態様に好ましい含浸溶液は、Fe, Ni及びCr; Co及びCr; Cr; Cr, Co及びZn;並びにNi及びCrの塩を含有する溶液である。通常、塩は塩化物であるが、硝酸塩及び硫酸塩等の他の塩でもよい。

30

【0074】

本発明の方法の別の実施態様では、第1工程でセラミック体の全表面を、例えば、第1含浸溶液で処理し、第2工程で表面の一部のみを、例えば、第2含浸溶液で処理する。この二重処理、特に二重含浸の形態の処理は、含浸されていない出発原料で得られる色とは異なる2色を得ることを可能にする。このような二重処理は、例えば、基材の色を精密に調整するために利益があり得る。具体例として、これにより、第1及び第2含浸溶液の組み合わせで得られる、第2のよりコントラストの強い色との組み合わせで、含浸されていない出発原料の色より暗い色合い若しくは色相（例えば、Fe, Ni, Cr及び/又はCo含有溶液で含浸する場合）又はより明るい色合い若しくは色相（例えば、Al含有溶液で含浸する場合）が得られる。別の例として、セラミック体の表面の一部のみを第1工程で、例えば、第1含浸溶液で処理し、表面の他の部分を第2工程で、例えば、第2含浸溶液で処理することができる。

40

【0075】

最終的に、着色工業用セラミック体の製造の最後の作業として、生成物を研磨し、意図された用途に応じた外観を実現するための他の任意の最終処理を行ってもよい。この最後の作業は任意であり、焼結生成物の意図された用途に依存する。

【0076】

50

また、最終の色が、以下の複数の工程及び材料のパラメーターによって影響され得ることに注意しなければならない：基材の色、焼結温度、含浸工程の前の基材の細孔径分布、含浸を用いる場合の含浸液の粘度、及び含浸液及び基材の表面張力、調製剤又は溶液中の金属及び金属塩の濃度、乾燥動力学及び乾燥条件（温度及び時間等）、処理に用いる方法及び条件（含浸の場合、ディッピング法又はインクジェット法の選択、インクジェット法の場合の滴径、解像度及び印刷反復回数等のパラメーター）。従って、所定の実験状況に対して工程のパラメーターの調整及び最適化が必要であろう。

【0077】

最後に、本発明の方法は、多数の驚くべき効果を示す：

- 硬度、靱性及び弾性率等の機械的特性が、含浸によって影響されない；
- 金属含有調製剤による処理で得られる色が、商業的に入手可能な材料の色と同じか非常に近い；
- 微細構造が均一できめ細かいままである；及び
- 添加された元素が、例えば、スピネル  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  様粒子のような顔料成分相に局在している。

10

【0078】

次に、着色工業用セラミック体について説明する。

【0079】

本発明の着色工業用セラミック体は、着色工業用セラミック体の製造方法に関連して上述したようなセラミック材料を含有する。

20

【0080】

本発明による着色工業用セラミック体の形状は特に限定されず、任意の形状を示す。

本発明による着色工業用セラミック体は、前述した本発明の方法を適用することによって達成される色の異なる複数の領域を有する。任意の色の組み合わせが可能であり、第1領域は、例えば、青色、白色、茶色、赤色又は緑色であり、第2領域は青色、緑色、茶色又は黒色である。複数の色の選択は、目的とする工業用セラミック体の用途に依存し、技術的並びに、純粋に審美的理由がそれらの選択に役割を果たしてもよい。

【0081】

着色工業用セラミック体は、色が異なる第1着色領域と第2着色領域とを含む。本発明をアレンジすることによって、例えば、さらい色が異なる第3領域及び第4領域のように、色が異なる別の複数の領域を可能にする。この選択肢は、本発明の別の可能な実施態様として具体的に意図されているが、更に詳細には検討しない。

30

【0082】

色が異なる2つの領域の具体的な色は、存在する顔料成分によって決まる。第1領域の顔料成分は、この第1領域だけでなく第2領域での所望の色に基づいて選択される。

【0083】

工業用セラミック体の第1領域が青色を呈し、第2領域が黒色を呈することが特に好ましい。第1領域の別の可能な色は茶色若しくはえび茶色、緑色又は白色である。別の好ましい組み合わせは、第1領域が白色で、第2領域が青色又は黒色である。

【0084】

色の異なる2つの領域の間の境界がシャープな線に沿っていることは、本発明の工業用セラミック体の特別な特徴である。これは、そのようなシャープな線に沿って工業用セラミック体の第2領域の第2の色を形成を可能にする、着色工業用セラミック体の製造のための本発明の方法の利点の1つである。本発明の方法で第2の色を形成は金属含有調製剤での、好ましくは溶液での含浸処理に基づいているが、この処理は工業用セラミック体の基材中で溶液の著しい横への拡散を導かない。このことは本発明の方法の驚くべき効果の1つである。

40

【0085】

本発明の着色工業用セラミック体は、通常は空孔が無く、高密度で硬い等の材料の通常

50

わせについて一般によく知られている。これには、多くの場合に特定の機能のためにセラミック材料を選択する動機付けとなる、特に有利な機械抵抗を含む。含浸による第2領域の着色、その後の乾燥及び焼結は、含浸されていない第1領域に比べて機械的特性の低下を招くかもしれない。驚くべきことに、本発明の着色工業用セラミック体が同じタイプの含浸されていないセラミック材料の特性と同等の機械的特性を示すことが観察される。

【0086】

本発明の着色工業用セラミック体は、様々な用途に用いることができる。本発明の着色工業用セラミック体は従来の着色工業用セラミック体の通常の特性を示すので、工業用セラミック体が通常用いられる全ての用途に用いることができる。

【0087】

着色の追加的な側面は、明らかに、本発明の着色工業用セラミック体を、着色が付加価値を提供する用途に非常に適したものにすることである。そのような用途としては、通常は、携帯時計の外装部品、携帯時計ケース、ブローチ、ネクタイピン、カフスポタン、携帯電話の外装部品及び家電製品の装飾品等の装飾品に見られる。着色工業用セラミック体は、携帯時計ケース及び2色の携帯時計部品、特に青色 - 黒色又は茶色 - 黒色ベゼル等の携帯時計ケースの部品の用途に特に適している。機械的特性と審美的特性との組み合わせがこれを非常に好適な用途にしている。

【0088】

図1は、本発明による着色携帯時計ベゼル4の概略図である。携帯時計ベゼル4は、第1領域1及び第2着色領域2を含む。第2着色領域2は、第2領域に限定された含浸工程によって製造されている。

【実施例】

【0089】

実施例中で用いる方法：

密度

密度は、無水エタノールを用いるアルキメデス法に従って測定する。各サンプルを3回ずつ測定し、平均値を算出する。

【0090】

色彩測定

サンプルを機械加工し研磨した後、自由な側（即ち、熱処理の間、サンプルホルダーと接触しなかった側）の異なる3箇所で7mmの測定開口でL \* a \* b \* 測定を行う。装置は、D65光源を有するMinolta CM3610dである。色彩測定は、測定値と基準サンプル（標準顔料によって得られる目標色の市販のセラミック）の色の間の色差E<sub>Lab</sub>（又はE）として示される。E<sub>Lab</sub>は、 $E = (L^2 + a^2 + b^2)^{0.5}$ で算出される。

【0091】

韌性

韌性の測定は、KB250 Prueftechnik GmbHの機器による圧入（indentation）によって行った。HV5圧入は、15秒間、5kgの負荷を掛けて実現した。韌性は、K. Niiharaによって提案された式によって評価する。

$$K1c = 0.0089 (E / Hv)^{2/5} \cdot P / (a / c)^{0.5}$$

式中、Eは弾性係数（例えば、超音波顕微鏡法によって測定された）であり、HvはGPa（単位）で表した硬度であり、PはN（単位）で表した負荷であり、aは圧入部の対角線の半分（half-diagonal of the indentation）であり、cは圧入によって形成された亀裂の長さである。

【0092】

微小硬度

HV1微小硬度を、LEICA VMHT MOTの機器で15秒間、1kgの負荷で測定した。サンプル毎に10回測定した。

【0093】

10

20

30

40

50

## ヤング率

ヤング率及びポアソン比を、超音波顕微鏡法（超音波による非破壊制御）によって測定した。相対的な測定不確か性は、両方のパラメーターで2%である。

【0094】

## 実施例1

## 塩化物系溶液

下記溶液を試験し、青色ジルコニア上の黒色の着色（mol/L又はMの濃度）を得た：

【0095】

【表1】

| 溶液      | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | ZnCl <sub>2</sub><br>[M] | MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>[M] |
|---------|---|---|---|--------------------------|---|
| S1      | 0.57  | 0.65  | 0.44  |                          |   |
| S2      | 0.29  | 0.33  | 0.22  |                          |   |
| S5      | 0.77  | 0.88  | 0.59  |                          |   |
| S5+PEG1 | 0.77  | 0.88  | 0.59  |                          |   |
| S5+PEG2 | 0.77  | 0.88  | 0.59  |                          |   |
| S6      | 1.72  |   |   |                          |   |
| S7      | 1.72  |   |   | 0.24                     |   |
| S8      | 0.77  |   | 0.59  |                          |   |
| S9      | 1.00  |   | 0.59  |                          |   |
| S10     | 1.00  |   | 0.77  |                          |   |
| S11     | 0.77  |   | 0.59  |                          | 0.1   |
| S12     | 0.77  |   | 0.59  |                          | 0.2   |

【0096】

溶液S5は、より高い塩濃度を有する溶液S1に対応する（ $S5 = S1 \times 1.35$ ）。

S6は、Niを含まず、Feのみを含む溶液である。

S7は、Niを含まず、Fe及びZnを含む溶液である。

S8は、Niを含まず、Cr及びFeをベースとする溶液である。

S9及びS10は、より深い黒色を得るために、S8をベースとし、より高いイオン濃度を有する溶液である。

【0097】

溶液S6及びS7に、1100 で前処理された基材を5分間含浸させ、乾燥し、1500 で2時間のソーク時間で焼結した。

【0098】

EDXによる組成分析により、添加された元素が青色顔料粒子に局在していることが示された。

【0099】

溶液S1, S5（全てのバリエーション）, S6及びS7で含浸されたサンプルについて色彩測定を行った（S1：750、900、950及び1100で前処理されたサンプル；S5：750、900、950、1100及び1150で前処理

10

20

30

40

50

されたサンプル；S 6 及び S 7：1 1 0 0 のみで前処理されたサンプル）。測定は2つの異なる深さ（通常は、表面及び0.4 mmの深さ）で実施し、サンプルの全体の着色均一性を評価した。深さ0.4 mmの差は、通常、セラミックの携帯時計ケースベゼルの半分の厚さに相当する。

【0100】

溶液及び前処理に関係無く、得られた黒色着色は、Mnのみを含有する溶液以外（ $E < 2$ ）は、市販の標準品に非常に近かった（ $E < 1$ ）（結果は表に示していない）。色は基材表面及び0.4 mmの深さで同じである。

【0101】

基材の青色着色は、含浸されたゾーンの近くまでは修飾しなかった。

10

【0102】

拡散長さ及び境界のシャープさに対する溶液の粘度の影響を、溶液S 5にポリエチレングリコール（PEG 20）を添加することによって検討した。この添加によって、溶液S 5の粘度は4.3 [mPa・s]から6.1 [mPa・s]に、溶液S 5 - PEG 1及びS 5 - PEG 2では8.0 [mPa・s]にそれぞれ増加した。PEGの存在は、目に見えて毛管拡散を遅くした。しかしながら、均一な着色を低下させたように見えた。

【0103】

実施例 2

塩化物及び硝酸塩系溶液

下記に示す硝酸塩系溶液及び塩化物系溶液をインクジェット法による堆積のために処方した。これらの溶液は、実施例 1の溶液S 5よりも低い塩濃度を有する。硝酸塩は溶液の溶解限度を高くするために使用した（クロム塩以外は、塩化物形態より溶解度が高い）。同程度の濃度で最も高い溶解度はFe及びNiの硝酸塩及びCrの塩化物を用いることによって得られた。上記の全ての溶液で、標準の黒色に近い黒色が得られた。

20

【0104】

【表 2】

| 溶液   | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O<br>[M] | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] |
|------|---|---|---|
| SN1' | 0.77  | 0.22  | 0.145                                       |
| SN3' | 0.77  | 0.44  | 0.29  |
| SN5' | 0.77  | 0.88  | 0.59  |

30

【0105】

最良の結果は、Fe及びNiの硝酸塩並びにCrの塩化物からなる溶液SN 1'で得られた。溶液SN 1'は、イオン濃度が低くても、 $E < 1$ の黒色着色を可能にする。

【0106】

実施例 3

硝酸塩系溶液

下記に列挙する塩化物を含まない溶液も試験した。Fe - Ni - Cr溶液は、標準の黒色に近い黒色を与えた。概して、塩化物及び硝酸塩系溶液では同程度の結果を得た。

40

【0107】

【表 3】

| 溶液 | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O<br>[M] | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O<br>[M] |
|----|---|---|---|
| N1 | 0.77  | 0.22  | 0.145   |
| N3 | 0.77  | 0.44  | 0.29  |
| N5 | 0.77  | 0.88  | 0.59  |

10

## 【0108】

## 実施例 4

茶色 / えび茶色基材上で試験された溶液

以下の溶液は、茶色 / えび茶色のイットリア化ジルコニア基材上で首尾よく試験できた。

## 【0109】

【表 4】

| 溶液      | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>[M] |
|---------|---|---|---|---|---|
| S1      | 0.57  | 0.65  | 0.44  |   |   |
| S1+Mn   |   | 0.65  | 0.44  |   | 0.1   |
| S1+Mn2  |   | 0.65  | 0.44  |   | 0.2   |
| S5      | 0.77  | 0.88  | 0.59  |   |   |
| S5-CrNi |   | 0.88  | 0.59  |   |   |
| S5+Mn   |   | 0.88  | 0.59  | 0.1   |   |
| S5+Mn2  |   | 0.88  | 0.59  | 0.2   |   |
| S5-S4a  |   |   |   | 0.1   |   |
| S5-S4b  |   |   |   | 0.2   |   |
| SC1     |   |   |   |   | 0.5   |
| SC2     |   |   |   |   | 1.0   |

20

30

## 【0110】

Mn含有溶液SC1及びSC2も、えび茶色基材上に黒色を得る満足な結果を得た。

## 【0111】

## 実施例 5

白色基材上で試験された溶液

溶液SB1及びSB2では、白色のイットリア化ジルコニアを第1顔料成分としてのアルミナで含浸させたところ、青色が得られた。

## 【0112】

下記表5に、アルミナでドーブされた白色イットリア化ジルコニアで得られた結果をまとめる。

## 【0113】

40

【表 5】

| 溶液  | CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O [M] |
|-----|---|
| SB1 | 0.42                                    |
| SB2 | 0.84                                    |

## 【0114】

アルミナでドーブされた白色イットリア化ジルコニアを用いることにより、溶液SB1及びSB2は、白色及び青色の2着色の生成物が得られた。

10

## 【0115】

同様に、黒色と白色の着色が、例えば、(実施例1で記載した)溶液S1及びS2でイットリア化ジルコニアを用いて得られた。

## 【0116】

## 実施例6

固定された塩濃度に対する含浸時間及び前処理温度の影響

前処理(脱バインダー熱処理)温度、最終的な色と組成に依存する開口気孔率の影響、及びセラミックの含浸時間の影響を試験した。青色基材については、温度を750~1150の間で変化させ(試験温度:750,900,950,1100及び1150)、含浸時間を1~15分の間で変化させた。

20

## 【0117】

前処理温度750,900,950及び1100で得られた結果は、同程度であった。これらの結果は用いた基材に依存している:茶色ジルコニアについては、前処理温度が青色ジルコニアより低い。

毛管現象による溶液の吸収は、取り込みの殆どが含浸最初の1分間で起きるほどに非常に速い(試験は、1分、5分又は15分の浸漬後に前処理温度750,900,950及び1100で行った。)

## 【0118】

## 実施例7

含浸最前部の拡散に対する前処理温度及び溶液組成の影響

30

理想的には、良好な着色を与える深さに溶液は浸透すべきであるが、横方向には拡散せず、二色のゾーンの間の境界がシャープなままであるべきである。セラミック中での溶液の拡散及び境界のシャープさの両方に対する、前処理温度及び溶液組成の影響を検討した。各サンプルを5分間浸漬した。サンプルの乾燥(大気中40で12時間)の前後で含浸領域の幅を測定した。次に、サンプルを焼結し、研削し、研磨して境界のシャープさを観察した。

## 【0119】

750,900,950及び1100での前処理では、溶液の拡散は同程度である。また、これらの結果は用いた基材に依存する。即ち、茶色ジルコニアでは、温度は青色ジルコニアよりも低い。

40

## 【0120】

## 実施例8

溶液の濃度

各溶液の濃度は、例えば、表1に示すように、色に影響を与えることなく変化させることができた。

## 【0121】

## 実施例9

連続した含浸

1100で前処理されたサンプルを、別々の複数の溶液(Cr、Ni、及びFe塩のうちの1種だけの溶液)に、及び、逐次的にCr、次にNi、最後にFe溶液に2分間ず

50

つ含浸させ、Cr、Ni及びFeを組み合わせた溶液S5で含浸されたサンプルと比較した。

【0122】

色及び密度に関し、逐次含浸で、溶液S5に近似した結果 ( $E = 0.1$ ) を得た。

【0123】

Cr、Ni又はFeのみの複数の溶液での含浸は、黒色標準色と比較して異なる色をもたらした。FeCl<sub>3</sub>は青味がかかった黒色を作り出し；NiCl<sub>2</sub>又はCrCl<sub>3</sub>は濃紺色を作り出す。

【0124】

【表6】

| 溶液      | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>[M] |
|---------|---|---|---|
| S5      | 0.77  | 0.88  | 0.59  |
| S5 逐次含浸 | 0.77  | 0.88  | 0.59  |
| S5-S1   | 0.77  |   |   |
| S5-S2   |   | 0.88  |   |
| S5-S3   |   |   | 0.59  |

【0125】

実施例10

焼結

幾つかの溶液で粒子の成長が観察された。これは、立方相の割合の増加にとっては典型的であり、高い焼結温度に起因する。また、酸化鉄が焼結を促進し、焼結温度を下げることを可能にすることは知られている。

従って、溶液組成によって、最良の結果を得るために焼結条件を調整することができる。

【0126】

実施例11

2色ベゼルの実現

射出成形、次いで含浸によって2色のセラミックベゼルを実現した。ベゼルは、窪み (hollows) を有する滑らかな表面を示した。青色イットリア化ジルコニアの脱バインダーされたグリーン体を、実施例1に記載の溶液S1、S5及びS6及び希釈されたS6溶液等の溶液に通常は30秒間ディッピングし、950又は1100で予備焼結することによって含浸を行った。

【0127】

含浸後、ベゼルの、1500の焼結及び最終の研磨の前に空气中、周囲温度で12～24時間乾燥させた。全ての場合に、着色は青色ゾーンと黒色のゾーンの間に十分シャープな境界を有していた。

【0128】

異なる加工工程で、成分の幾何学的及び機械的特性を変化させることができる。焼結後に行われる機械的操作だけでなく、焼成後に観察される収縮に応じて、溶液の組成及び/又は処理条件を適合させなければならないかもしれない。

【0129】

実施例12

えび茶色/茶色基材

えび茶色(茶色)ジルコニアは、通常、イットリア化ジルコニアにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加す

10

20

30

40

50

ることによって得られる。上記溶液（及び、特に、溶液 S 1 , S 5 及び S B 2 ）でも、茶色 - 黒色の 2 色のベゼルが得られる。

【 0 1 3 0 】

脱バインダー及び予備焼結の条件は、出発物質に対して最適化した。焼結条件も適合させた。含浸は、1 分間行い、次いで空気中で 2 4 時間乾燥した。

【 0 1 3 1 】

実施例 1 3

緑色基材

実施例 1 に記載した溶液 S 1 でも、緑色顔料を含むイットリア化ジルコニアを有する緑色 - 黒色 2 色のベゼルが得られた。

10

【 0 1 3 2 】

実施例 1 4

えび茶色 / 茶色基材

えび茶色（茶色）のジルコニアは、通常、イットリア化ジルコニアに  $Fe_2O_3$  を添加することによって得られる。溶液 SA 1 , SA 2 及び SA 3 で、茶色 - 淡褐色 2 色のベゼルを得ることができる。即ち、アルミニウム塩を含有する含浸溶液を用いることで、より薄い色が得られる。

【 0 1 3 3 】

例えば、ベゼル全体を溶液 SA 4 で含浸し、次いでベゼルの一部を溶液 S 5 で含浸する二重含浸も試験した。この二重含浸によって、含浸されていない出発材料の色よりも薄い淡褐色の淡褐色 - 黒色ベゼルが得られる。

20

【 0 1 3 4 】

脱バインダー及び前焼結条件は、出発材料に最適化した。焼結条件も適合させた。含浸は、1 分間行い、次いで空気中で 2 4 時間乾燥を行った。

【 0 1 3 5 】

【表 7】

| 溶液  | $AlCl_3$ [M] | $Al(NO_3)_3$ [M] |
|-----|--------------|------------------|
| SA1 | 1            | 0                |
| SA2 | 1.5          | 0                |
| SA3 | 2            | 0                |
| SA4 | 0            | 2                |

30

【 0 1 3 6 】

実施例 1 5

緑色基材

実施例 1 4 に記載した溶液 SA 1 でも、緑色顔料を含むイットリア化ジルコニアの緑色 - 青色 2 色のベゼルが得られた。

40

【 0 1 3 7 】

実施例 1 6

青色基材

実施例 1 4 に記載の溶液 SA 1 , SA 2 及び SA 3 でも、実施例 1 の青色ジルコニアの青色 - ライトブルー色 2 色のベゼルが得られる。即ち、アルミニウム塩を含有する含浸溶液を用いることによって、より薄い色が得られる。

【符号の説明】

【 0 1 3 8 】

- 1 第 1 領域
- 2 第 2（着色）領域

50

4 携帯時計ベゼル

【図1】

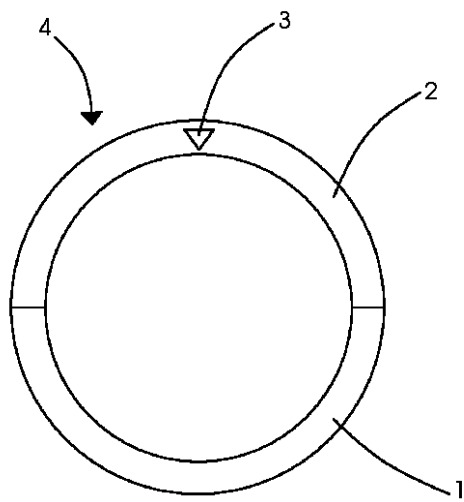


Figure 1

【図2】

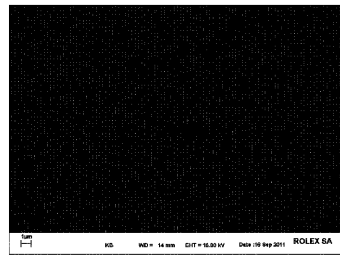


Figure 2

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭62-132757(JP,A)  
特開平07-291630(JP,A)  
欧州特許出願公開第02500009(EP,A1)  
特開平03-005366(JP,A)  
再公表特許第2009/096478(JP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00  
C04B 41/85 - 41/88  
A44C 27/00  
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)