

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3713086号

(P3713086)

(45) 発行日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(24) 登録日 平成17年8月26日(2005.8.26)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**C09C** 1/42  
**A61K** 7/02  
**A61K** 7/021  
**C08K** 3/22  
**C08K** 9/02

C09C 1/42  
A61K 7/02  
A61K 7/021  
C08K 3/22  
C08K 9/02

P

請求項の数 9 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-332073  
(22) 出願日 平成7年12月20日(1995.12.20)  
(65) 公開番号 特開平8-231880  
(43) 公開日 平成8年9月10日(1996.9.10)  
審査請求日 平成14年10月3日(2002.10.3)  
(31) 優先権主張番号 P 44 45 394/9  
(32) 優先日 平成6年12月21日(1994.12.21)  
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者 591032596  
メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ  
ト ベシュレンクテル ハフツング  
Merck Patent Gesell  
schaft mit beschräe  
nkter Haftung  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
ルムシュタット フランクフルター シュ  
トラーセ 250  
Frankfurter Str. 25  
0, D-64293 Darmstadt  
, Federal Republic o  
f Germany

(74) 復代理人 100118957

弁理士 岡 晴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無光沢有色顔料、その製造方法及び用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

60 μm未満の粒径を有する乾式粉碎した不規則な粒子形態の無光沢の無機薄片状基質をベースとする無光沢の酸化鉄含有有色顔料であって、酸化鉄被覆が、黄色FeO(OH)及び/又はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを特徴とする有色顔料。

【請求項 2】

酸化鉄含有層が、FeO(OH)を400～1000の温度で脱水することによって製造した均一なFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る請求項1記載の有色顔料。

【請求項 3】

酸化鉄又は水酸化鉄の含有量が、全顔料に対して5～70重量%である請求項1又は2記載の有色顔料。

【請求項 4】

無機薄片状基質が、雲母である請求項1～3のいずれか1項に記載の有色顔料。

【請求項 5】

1種又はそれ以上の無色金属酸化物、シラン化合物又はステアリン酸塩、あるいはこれらの化合物の組合せから成る被覆層をさらに含んでいる請求項1～4のいずれか1項に記載の有色顔料。

【請求項 6】

60 μm未満の粒径を有する乾式粉碎した不規則な粒子形態の無光沢の無機薄片状基質の水性懸濁液を初期投入材料として使用し、鉄(II)塩の水溶液を5～40の温度及 20

び6～9のpHで添加し、そして空気及び/又は酸素を反応溶液に通気した後、被覆顔料を分離、洗浄、乾燥し、あるいは更に400～1000の温度で焼成することを特徴とする請求項1記載の有色顔料を製造する方法。

【請求項7】

請求項1記載の有色顔料を塗料、インク、プラスチック、または化粧品類に使用方法。

【請求項8】

請求項1記載の有色顔料を含有することを特徴とする配合物。

【請求項9】

請求項1記載の有色顔料を含有することを特徴とするレーザーマーキング可能なプラスチック類。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、60μm未満の粒径を有する乾式粉碎した無機薄片状基質に基づく無光沢の酸化鉄含有有色顔料であって、特に酸化鉄被覆が、黄色FeO(OH)及び/又はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である有色顔料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の吸収顔料は、例えば酸化鉄を一例として挙げることができるが、通常、典型的に0.1～1μmである平均粒径を有する非常に小さな粒子から成り、特定の波長又は波長域の入射光を吸収し、かつ残りの光を実質的に拡散して反射し、吸収した光の補色を発色する。そのような顔料は、一般に粗い凸凹した表面を有し、幾分不透明である。光学特性が、顔料粒子の平均粒径によって影響され、平均粒径が小さくなるにつれて色の鮮明さ及び深さが増大する。特に有利な特性が、1μm未満の平均径を有する顔料粒子によって確保されている。しかしながら、この種の超微細な顔料粒子は、一般に、粒径が小さくなるにつれて分散性が低下することが知られている。 20

【0003】

吸収顔料のうち、酸化鉄顔料は、とりわけそれらの耐候性、耐光性及び赤色から黄色、また褐色から黒色に及ぶ広い色域のために特に高度な経済的重要性を有している。酸化鉄含有着色薄片状顔料は、多くの参考文献に記載されている。これらの参考文献は、特に、必要に応じて、例えばTiO<sub>2</sub>等の他の金属酸化物と共にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を雲母等の薄片状無機基質に付与することに関するものである。そのような顔料は、DE23 13 331号に開示されている。DE41 37 764号は、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>又はZrO<sub>2</sub>の薄片をベースとする酸化鉄顔料を特許請求している。「コスメティクス・アンド・トイレットリーズ(Cosmetics & Toiletries)」、107巻、4号、53頁以降において、雲母をFeO(OH)又はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で被覆することによって得られる透明酸化鉄含有顔料が記載されている。 30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

薄片状基質をベースとする酸化鉄含有顔料、いわゆる真珠光沢顔料は、吸収顔料とは異なる光学特性を与える滑らかな表面及び代表的には15～100μmの比較的大きな粒径を有している。真珠光沢顔料とは、透明又は半透明の基質材料に由来するに他ならない特性である高光沢及び低隠蔽力によって特徴づけられる。しかしながら、多くの用途に、例えばおしろい等の化粧品には光沢のない高隠蔽力の有色顔料が必要とされている。 40

【0005】

したがって、本発明の目的は、マストーンに加えて高い隠蔽力を有し、容易に分散することができ、かつ上述の不利をなんら有さない無光沢有色顔料を見出すことにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはここで、驚くべきことに  $60\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒径を有する乾式粉碎した無機薄片状基質を黄色  $\text{FeO}(\text{OH})$  及び / 又は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  で被覆することによって、高色調の無光沢の酸化鉄含有顔料が得られることを見出した。

#### 【0007】

色強度、色相、光沢及び隠蔽力に関し、本発明の有色顔料は、酸化鉄含有真珠光沢顔料と非常に異なる。このことは、被覆膜の化学組成だけが顔料の特性を決定するのではなく、特に基材基質の構造及び特性、そしてまた被覆方法を含む他の要因の全般にわたって果たすべき役割があることを明らかに示している。基質表面上に  $\text{FeO}(\text{OH})$  又は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の被覆とを組合せて不規則な粒子形態の無光沢基質とを使用することによって、不規則な表面形状及び光の吸収の結果として無光沢の1色だけを呈する有色顔料が得られる。

10

#### 【0008】

したがって、本発明は、 $60\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒径を有する乾式粉碎した不規則な粒子形態の無光沢の無機薄片状基質をベースとする無光沢の酸化鉄含有有色顔料であって、酸化鉄被覆が、黄色  $\text{FeO}(\text{OH})$  及び / 又は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であることを特徴とする有色顔料に関する。

#### 【0009】

また、本発明は、 $60\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒径を有する乾式粉碎した不規則な粒子形態の無光沢の無機薄片状基質の水性懸濁液を初期投入材料として用い、鉄(II)塩の水溶液を  $5\sim 40$  の温度及び  $6\sim 9$  の pH で攪拌しながら添加し、そして空気及び / 又は純酸素を反応溶液に通気した後、被覆顔料を分離、洗浄、乾燥し、そして更に所望によって  $400\sim 1000$  の温度で焼成することを特徴とする本発明の有色顔料を製造する方法にも関する。

20

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明による有色顔料の本質的な構成要素はベース基質にある。適する薄片状無機基質は、例えば雲母、タルク、カオリン及び絹雲母等の全てのフィロケイ酸塩類、そして合成雲母である。雲母、例えば白雲母又は金雲母を使用するのが好ましい。一般的に使用する基質は、 $60\text{ }\mu\text{m}$  未満、好ましくは  $25\text{ }\mu\text{m}$  未満、特に  $15\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒径を有している。基質として使用する出発材料は、公知のものであり、薄片状基質を乾式粉碎し、引き続き所望の粒径に分級することによって得ることができる。乾式粉碎したフィロケイ酸塩類は、それらの元の薄片状形態を非常に大きく喪失したものとなる。かくして、例えばボールミルでの白雲母の乾式粉碎によって、薄片状構造の欠いた不規則な形状の粒子から実質的に成る白色の無光沢粉末を得る。

30

#### 【0011】

本発明の方法は、簡単であり、容易に行うことができる。被覆は、乾式粉碎したフィロケイ酸塩類を何よりも先に水に懸濁させる湿式化学法によって行われる。次に、鉄(II)塩、例えば硫酸アンモニウム鉄(II)、ハロゲン化鉄(II)又は特に硫酸鉄(II)を、反応混合物の pH を金属塩の加水分解を引き起こす範囲に維持しながら  $5\sim 40$  、好ましくは  $10\sim 30$  の範囲の温度で添加する。この加水分解は、例えば  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  又はアンモニア等の塩基を同時に添加することによって最も都合よく達成される。しかしながら、適切な緩衝系を採用することもできる。pH は、好ましくは 6 以上、特に  $6\sim 9$  にすべきである。

40

#### 【0012】

好ましくは鉄(II)塩水溶液として鉄(II)塩を添加する間及び / 又は添加後に、空気及び / 又は純酸素を酸化剤として反応溶液に通気して、懸濁液中に二次的沈殿が生じないように酸化鉄を酸化鉄水和物として基質上に析出させる。

#### 【0013】

最後に、完成有色顔料を反応混合物から分離し、水洗し、そして一般的には  $80\sim 120$  の温度で乾燥させる。黄色顔料が得られ、そして  $400\sim 1000$  の温度で脱水する際に  $\text{FeO}(\text{OH})$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  へ転移するため橙色に色が変化する。

50

## 【0014】

所望の色強度に依って、この鉄酸化物含有層の厚さを、約300nmまでとする事ができ、好ましくは10～80nmである。本発明の有色顔料は、約80重量%まで、好ましくは50重量%までの $\text{FeO}(\text{OH})$ 又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むことができる。

## 【0015】

本発明の製造方法により、全ての公知の基質、1～150 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～60 $\mu\text{m}$ 、特に1～25 $\mu\text{m}$ の粒径を有する薄片状及び非薄片状の両基質を $\text{FeO}(\text{OH})$ 又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層で着色することができる。

## 【0016】

本発明の製造方法に特に適した基質は、フィロケイ酸塩類、例えばタルク、カオリン、絹雲母又は雲母、薄片状オキシ塩化ビスマス、硫酸バリウム、合成雲母、薄片状酸化鉄、アルミニウムフレーク等の金属顔料、例えばエッカート(Eckert)社の「スタンダード(Standard、商品名)」、特殊効果顔料、例えばバスフ(BASF)社の「パリオクロム(Paliochrom、登録商標)」、及び真珠光沢顔料、例えば「イリオジン(Iriodin)」の商品名でダルムシュタットのメルク社から得られる金属酸化物を被覆した雲母フレーク顔料である。後者の顔料は、例えばドイツ特許及び特許出願番号第14 67468号、第19 59 998号、第20 09 566号、第22 14545号、第22 15 191号、第22 44 298号、第23 13331号、第25 22 272号、第31 37 808号、第31 37809号、第31 51 343号、第31 51 354号、第31 51355号、第32 11 602号及び第32 35 017号から公知のものである。 $\text{TiO}_2$ 及び/又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ で被覆された雲母顔料、及び被覆されていない又は1種以上の金属酸化物で被覆された合成のサポートなし薄片、セラミックフレーク、ガラスフレーク又は $\text{SiO}_2$ フレークを用いるのが特に好ましい。かなりの場合に、本発明の有色顔料に被覆層を設けるのが得策である。このためには、単独で又は混合物として付与することのできる $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SbO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 又は $\text{SnO}_2$ 等の無色酸化物の被覆層を公知のように選択するのが得策である。特定の塗布系に適合するように表面を疎水化するために、本発明の有色顔料をシラン又は、例えばステアリン酸マグネシウム等の界面活性助剤で処理するのが得策である。この種の被覆層は、通常の方法で前もって乾燥した顔料に付与することができ、あるいは更により簡単に沈殿溶液から顔料を分離する前に付与することができる。この被覆層は、一般に酸化鉄及び/又は酸化鉄水和物の層より薄い。

## 【0017】

本発明の無光沢有色顔料は、一方において高い色度及び高い隠蔽力によって、また他方において、通常の吸収顔料ではほとんど有り得ない明度の極めて高い再現性によって特徴づけられる。加えて、それらは、工業的な公知の系において有利な色を呈する。さらにまた、それらは、非常に良好な皮膚感触及び有利な吸油量値に特徴がある。これらの特性の結果として、本発明の顔料は、水系及び非水系化粧品、そしてまた、例えばおしろい等の固形化粧品、軟膏、乳液、唇用軟膏及び他の配合物に特に適しており、また一般に0.01～100重量%の濃度で使用する事ができる。これに加えて、本発明の有色顔料は、良好な分散性及び再分散性を示すので、塗料、ペイント及び印刷インキの分野から水系又は非水系被覆システムに好ましく使用される。さらに、本発明の顔料は、プラスチック類の着色に適している。

## 【0018】

したがって、本発明は、本発明の有色顔料を含有する配合物にも関する。

## 【0019】

さらに、本発明の顔料を含有するプラスチックは、レーザーマーキングに適している。本発明の有色顔料をプラスチック系に対して0.01～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、特に0.8～5重量%の濃度で添加すると、拭き取り引き剥しに対して耐性のある高コントラスト及び高鮮明度のレーザーマーキングが得られる。この着色プラスチック

は、通常の印刷技術がプラスチックのマーキングに従来使用された分野全てにおいて使用することができる。

【 0 0 2 0 】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するためのものではない。

【 0 0 2 1 】

実施例 1

12  $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する乾式粉碎した雲母 100 g を 2 リットルの水に懸濁させた。pH を 10 % 塩酸で 7.5 に調整した。FeSO<sub>4</sub> の水溶液 (420 ml の水に溶かした 120 g の FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) を 20 でこの顔料懸濁液に滴下した。同時に、酸素を 30 リットル/分の速度で懸濁液に通気した。反応の間、10 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を用いて pH を 7 ~ 8 で一定に保持した。FeSO<sub>4</sub> 溶液の添加が完了した後、15 分間攪拌を続行した。最後に、生成物を硫酸塩がなくなるまで水洗し、110 で乾燥させ、100  $\mu\text{m}$ までふるい分けた。完成顔料は、25.6 重量%の FeO (OH) を含み、特長ある鮮やかな黄橙色を呈した。

【 0 0 2 2 】

実施例 2

実施例 1 の生成物を 850 で 0.5 時間焼成した。非常に鮮明な橙色顔料を得た。

【 0 0 2 3 】

比較例 1

実施例 1 で使用した乾式粉碎した雲母を 15  $\mu\text{m}$ 未満の粒径を有する薄片状雲母に置き換えた。FeO (OH) での被覆を実施例 1 と同様に行った。

【 0 0 2 4 】

比較例 2

比較例 1 の生成物を 850 で 0.5 時間焼成した。

【 0 0 2 5 】

色特性の評価

実施例及び比較例で得た黄色及び橙色顔料を塗料基剤 (ニトロセルロースラッカー) に配合し、金属パネルに塗布した。色及び光沢特性を Lab 法 (DIN 5033、ハンター L AB) によって測定した。異なる測定配置 - 22.5° / 22.5° 及び 45° / 0° - の反射光 (光沢) を以下の式に従って被覆されたカードの輝度値 (L 値) から求めた。

【 0 0 2 6 】

光沢値 = { ( L<sub>22.5° / 22.5°</sub> - L<sub>45° / 0°</sub> ) / L<sub>22.5° / 22.5°</sub> } × 100

【 0 0 2 7 】

【表 1】

生成物	光沢値
実施例 1	30.6
比較例 1	50.6
実施例 2	34.4
比較例 2	42.8

10

20

30

40

50

乾式粉碎した雲母をベースとする実施例 1 及び 2 から得られた生成物は、薄片状雲母をベースとする顔料より実質的に低光沢を有していることが表から明らかである。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 C 3/06

C 0 9 C 3/12

C 0 9 D 17/00

F I

C 0 9 C 3/06

C 0 9 C 3/12

C 0 9 D 17/00

(74)代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(74)代理人 100120628

弁理士 岩田 慎一

(74)代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 クリストフ シュミット

ドイツ連邦共和国 6 5 9 3 1 フランクフルト ベッヒテンヴァルトシュトラッセ 4 1

(72)発明者 クラウディア サイベル

ドイツ連邦共和国 6 4 8 5 3 オッツベルク ハウプシュトラッセ 3

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開昭49 - 128027 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C09C 1/42

A61K 7/02

A61K 7/021

C08K 3/22

C08K 9/02

C09C 3/06

C09C 3/12

C09D 17/00