

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3723113号
(P3723113)

(45) 発行日 平成17年12月7日(2005. 12. 7)

(24) 登録日 平成17年9月22日(2005. 9. 22)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09C 1/30
B41M 5/00
C01B 33/12
C09C 3/06
C09D 129/04C09C 1/30
B41M 5/00
C01B 33/12
C09C 3/06
C09D 129/04B
A

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-304103 (P2001-304103)
 (22) 出願日 平成13年9月28日(2001. 9. 28)
 (65) 公開番号 特開2002-201380 (P2002-201380A)
 (43) 公開日 平成14年7月19日(2002. 7. 19)
 審査請求日 平成14年1月9日(2002. 1. 9)
 (31) 優先権主張番号 10048616.9
 (32) 優先日 平成12年9月30日(2000. 9. 30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 501073862
 デグサ アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
 ニクゼンプラッツ 1
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 230100044
 弁護士 ラインハルト・アインゼル
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウムをドーブした沈降珪酸、その製造方法、その使用および沈降珪酸を含有する塗料製
 剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウムをドーブした沈降珪酸において、珪酸粒子が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい BET 表面積を有し、アルミニウムが均一に珪酸粒子に分配されていることを特徴とするアルミニウムをドーブした沈降珪酸。

【請求項 2】

沈降珪酸に Al_2O_3 がドーブされている請求項 1 記載のアルミニウムをドーブした沈降珪酸。

【請求項 3】

ドーブした珪酸が Al_2O_3 含量 $0.05 \sim 0.5$ 質量% を有する請求項 1 または 2 記載のアルミニウムをドーブした沈降珪酸。

【請求項 4】

ドーブした珪酸粒子が $15\text{ }\mu\text{m}$ より小さい平均粒度を有する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のアルミニウムをドーブした沈降珪酸。

【請求項 5】

ドーブした珪酸が DBP 吸収値 $500 \sim 200\text{ g}/100\text{ g}$ を有する請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のアルミニウムをドーブした沈降珪酸。

【請求項 6】

アルミニウムをドーブした沈降珪酸を製造する方法において、順次、

a) 水および珪酸ナトリウムからなる混合物を $70 \sim 86^\circ\text{C}$ に加熱し、珪酸ナトリウムの

10

20

半分が中和するまで硫酸を添加し、

b) 混合物を30～120分老化し、

c) 硫酸の添加により混合物を3.0～7.0のpH値に調節し、

d) 混合物を濾過し、フィルターケーキを洗浄し、

e) 洗浄したフィルターケーキを噴霧乾燥および／または粉碎し、

ただし処理工程a) および／またはc) でアルミニウム塩溶液を計量供給し、沈降珪酸が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有し、アルミニウムが均一に珪酸粒子に分配されていることを特徴とするアルミニウムをドーブした沈降珪酸の製造方法。

【請求項7】

処理工程a) でアルミニウム塩溶液を硫酸の前に水および珪酸ナトリウムからなる混合物に添加する請求項6記載の方法。 10

【請求項8】

処理工程a) および／またはc) 中に連続的にアルミニウム塩溶液を計量供給する請求項6記載の方法。

【請求項9】

硫酸を添加する前に処理工程c) でアルミニウム塩溶液を計量供給する請求項6記載の方法。

【請求項10】

処理工程a)、b) およびc) の少なくとも1個または2個以上をせん断下を実施する請求項6から9までのいずれか1項記載の方法。 20

【請求項11】

紙、フィルム、布への請求項1から5までのいずれか1項記載のアルミニウムをドーブした沈降珪酸の使用。

【請求項12】

塗料のつや消し剤としての請求項1から5までのいずれか1項記載のアルミニウムをドーブした沈降珪酸の使用。

【請求項13】

ポリビニルアルコールおよびアルミニウムをドーブした沈降珪酸を含有する紙用塗料製剤であり、沈降珪酸が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有し、アルミニウムが均一に珪酸粒子に分配されている、固体含量10～30質量%を有する懸濁液の形の紙用塗料製剤。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアルミニウムをドーブした沈降珪酸、その製造方法およびこのアルミニウムをドーブした沈降珪酸の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

珪酸ナトリウム溶液および硫酸を用いて珪酸ナトリウム溶液を沈殿させ、引き続き可溶性金属塩を添加することにより製造された、珪酸および珪酸アルミニウムは公知である。この製造方法においては種々の方法で金属イオン、例えばZrイオン、Tiイオン、Znイオンをその塩または溶液の形で添加する。これらのイオンは珪酸／珪酸塩表面の成分と化学的に結合することができ、簡単な洗浄により洗い落とせない。これらのイオンは珪酸／珪酸塩表面にカチオンの電荷を生じ、これにより例えばインキジェット紙の紙の塗装に使用する場合に、多くは無機塗料を定着するためにおよび紙塗装の光沢塗料に配慮される。 40

【0003】

製紙工業に使用するために、例えばインキジェット媒体にインキが十分に吸収され、塗料の光沢が得られる充填剤が必要である。印刷速度を高め、インキジェット印刷の際に印刷ポイントの大きさを小さくするために、急速な乾燥が不可欠である。これらの要求に対応する可能性は、珪酸含有塗料を媒体に被覆することである。これらの塗料は急速なインキ 50

の吸収を可能にし、斑点の鮮明度を改良し、インキ滴の決められた円形の拡散を促進する。更にインキの透過またはにじみを防ぎ、高い色密度を生じる。

【0004】

従って製紙工業に使用するために、例えばインキジェット紙またはインキジェットフィルムにインキが十分に吸収され、塗料の光沢が得られる、きわめて容易に分散する充填剤が必要である。

【0005】

ドーブしたおよびドーブしていない珪酸および珪酸塩の製造は、すでに広い範囲で、例えば欧州特許第0643015号、ドイツ特許第1172245号、欧州特許第0798266号、ドイツ特許第3144299号またはドイツ特許第1245006号に記載されている。

10

【0006】

これらに記載された珪酸を製造するための沈殿はすべて3つの処理工程、1) 水および場合による珪酸ナトリウム溶液の装入、塩またはその溶液(例えば硫酸ナトリウム)の添加によるpH値、導電性の場合による調節、2) 沈殿工程、ここで、多くの場合に硫酸のような無機酸の添加により、珪酸または珪酸塩の沈殿が引き起こされる、3) 引き続く処理の前の珪酸/珪酸塩懸濁液の酸性化、を含む。3つのすべての工程は決められた温度系、供給系およびpH系、場合による遮断工程および/または中間工程または種々の塩またはその溶液の添加を特徴とする。

【0007】

20

珪酸/珪酸塩の表面にカチオン性位置(面)を生じるために、沈殿した珪酸に少なくとも二価の金属イオンを添加する(欧州特許第0493203号)。これらの金属はアルカリ土類金属、希土類金属、遷移金属(例えばTi、Zr、Fe、Ni、Zn)またはアルミニウムであってもよい。これらの金属はイオンとしてその塩またはその溶液の形で添加することができる。この塩は有機塩または錯体、例えば炭酸塩、ポリ炭酸塩または無機塩、例えばハロゲン化物、オキシハロゲン化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、オキシ硫酸塩、水酸化物、オキシ水酸化物であってもよい。

【0008】

前記イオンは、珪酸もしくは珪酸塩の表面に吸収される(化学的に結合したおよび/または物理的に固定された)場合に、特にその作用を発揮する。しかしながらこのために、前記イオンの塩または溶液を用いるすでに沈殿した珪酸またはすでに沈殿した珪酸塩(その懸濁液)の処理は十分でない。

30

【0009】

欧州特許第0492263号はこれらの珪酸もしくはその製造方法を開示する。その製造のために金属塩を、ドーピングのために、すでに製造し、再懸濁した珪酸またはすでに沈殿したが、なお濾過していない珪酸懸濁液に被覆する。両方の場合に金属イオンが粒子の表面に析出するが、珪酸塩骨格への金属の化学結合は行われぬ。このやり方で製造したドーブした珪酸は容易に排出するかもしれない金属イオンが再び排出することがある。

【0010】

決められた粒度を得るために、珪酸をしばしば粉碎しなければならない。粉碎していない珪酸を、引き続く処理工程(例えば混合または混練により)で機械的負荷にさらし、当初の粒子が部分的に分解する。

40

【0011】

表面に異種金属がドーブした珪酸粒子が分解する場合は、この小さい粒子は異種原子を有しない表面を有する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、アルミニウムが十分に珪酸塩骨格に組み込まれているアルミニウムをドーブした珪酸を提供することである。

【0013】

50

【課題を解決するための手段】

従って本発明の対象は、アルミニウムをドーブした沈降珪酸であり、その際珪酸粒子が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有し、アルミニウムが均一に珪酸粒子に分配されている。

【0014】

有利には Al_2O_3 のドーピングを実施する。他のアルミニウム化合物を使用する場合の質量割合は Al_2O_3 に算定することができる。

【0015】

本発明による珪酸は有利には以下のパラメータを有し、これは独立にまたは同時に満足することができる。 Al_2O_3 含量 $0.05\sim0.5$ 質量%、有利には $0.05\sim0.25$ 質量%、DBP吸収値 $500\sim200\text{ g}/100\text{ g}$ 、有利には $250\sim350\text{ g}/100\text{ g}$ 、粒度 $15\text{ }\mu\text{m}$ 未満、有利には $5\sim12\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $10\sim12\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0016】

本発明による沈降珪酸のBET表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、有利には $350\sim800\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に有利には $350\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0017】

更に本発明の対象はアルミニウムをドーブした沈降珪酸の製造方法であり、その際、順次、

a) 水および珪酸ナトリウムからなる混合物を $70\sim86^\circ\text{C}$ に加熱し、珪酸ナトリウムの半分が中和するまで硫酸を添加し、

b) 混合物を $30\sim120$ 分老化し、

c) 硫酸の添加により混合物を $3.0\sim7.0$ のpH値に調節し、

d) 混合物を濾過し、フィルターケーキを洗浄し、

e) 洗浄したフィルターケーキを噴霧乾燥および／または粉碎し、

ただし処理工程a) および／またはc) でアルミニウム塩溶液を計量供給し、沈降珪酸が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有し、アルミニウムが均一に珪酸粒子に分配されている。

【0018】

こうして得られた沈降珪酸を、製造後に濾過し、水に再分散したフィルターケーキの形で再び使用するか、またはフィルターケーキを乾燥し（例えば噴霧乾燥機、ノズルカラム乾燥機、回転式瓶型乾燥機、桶型乾燥機または回転管形炉中で）かつ粉碎した（乾式または湿式、例えば湿式ジェットミル中で）後に再び使用することができる。

【0019】

前記アルミニウム塩を、その塩の形で、例えば塩化物、硝酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物、オキシ塩化物、磷酸塩、オキシ水酸化物、オキシ硫酸塩、ポリ炭酸塩および／または硫酸塩の形で、本発明の方法の種々の時点でおよび種々の段階で、すなわち沈殿に供給することができる。アルミニウム塩溶液を処理工程a) および／または処理工程c) 中に連続的に混合物に計量供給することが可能である。更にアルミニウム塩溶液を処理工程a) および／またはc) でそれぞれ硫酸を添加する前に混合物に計量供給することができる。すべての実施例においてなお成長状態にある珪酸／珪酸塩表面でのイオンの最適な組み込みもしくは良好な化学的・物理的結合が保証され、少ない量のアルミニウムイオンによっても珪酸粒子表面での高い有効な濃度が保証される。

【0020】

この形式のドーピングにおいてアルミニウムが珪酸構造および／または珪酸塩構造の分解によってのみ再び除去できることが強調されるべきである。

【0021】

アルミニウム塩を全部の沈殿時間中に添加する場合は、これを珪酸／珪酸塩の内部構造に組み込む。これにより本発明による珪酸の選択的な引き続く粉碎（乾式粉碎または湿式粉碎）の際に再び全部の表面にカチオンの位置（面）を有する粒子が得られる。

【0022】

10

20

30

40

50

しかしながら、アルミニウムのパーセント割合は、特に硫酸の添加終了時に添加を行う場合は、粒子の表面領域で、粒子材料により平均化された質量%の何倍もの値であってもよい。

【0023】

特別の実施態様において処理工程 a)、b) および c) の 1 個以上でせん断下に、例えばディスパックス (Dispax) 反応器を用いて処理することができる。

【0024】

アルミニウムの供給は硫酸溶液中で行うことができる。有利には硫酸アルミニウムを硫酸に溶解し、これを珪酸の沈殿に使用する。

【0025】

温度、攪拌速度、予め入れた珪酸ナトリウム溶液または硫酸の濃度のような沈殿反応の一般的なパラメータはドーブしていない沈降珪酸の製造の際のパラメータに相当し、例えばドイツ特許第 1 1 7 2 2 4 5 号、欧州特許第 0 7 9 8 2 6 6 号、ドイツ特許第 3 1 4 4 2 9 9 号またはドイツ特許第 1 2 4 5 0 0 6 号を参照することができる。

【0026】

本発明によるアルミニウムをドーブした沈降珪酸の使用

特にすべての形式のいわゆるインキジェット印刷およびその使用される方法に使用する現在のインキはアニオン特性を有する。従って着色剤 (塗料および顔料) の定着、色の鮮やかさ、印刷の鮮明性および印刷の濃さに関して、印刷すべき媒体が、表面にもしくは表面領域に、少なくとも部分的なカチオン性表面を有することが重要である。

【0027】

珪酸および珪酸塩は現在すでに多方面で前記の塗料製剤 (例えば紙の塗装、フィルムの塗装) に使用される。表面に活性な、すなわち実現できるカチオン性位置 (面) を形成するこの珪酸および珪酸塩の変性は、しばしば使用されるアニオン性着色剤により現在の要求に従う。

【0028】

屈折率への組み込まれた金属イオンの影響にもとづき、例えば珪酸/珪酸塩をフィルムの塗装に使用する際に、透明な媒体への使用に関する他の利点を生じることができる。

【0029】

従って本発明の対象は、本発明によるアルミニウムをドーブした珪酸もしくは本発明の方法により製造したドーブした珪酸を、印刷可能な媒体を製造する際の添加剤としてまたはつや消し剤として使用することである。

【0030】

本発明の珪酸は、特に、例えばインキジェット紙の紙の塗装におよび他の印刷可能な媒体、例えばフィルム、オーバーヘッド用フィルムまたは印刷可能な織物、布または一般的な紙の塗装に使用することができる。

【0031】

本発明の珪酸は、乾燥したおよび場合により粉碎した生成物として使用するだけでなく、分散液として使用することができる。引き続く処理の利点もしくは費用の利点は、特に本発明の沈降珪酸もしくは沈降珪酸塩の分散したフィルターケーキの使用である。

【0032】

本発明の沈降珪酸は更に、例えばドイツ特許第 1 1 7 2 2 4 5 号、欧州特許第 0 7 9 8 2 6 6 号、ドイツ特許第 3 1 4 4 2 9 9 号またはドイツ特許第 1 0 7 4 5 5 9 号に記載されるように、シランで処理することにより完全にまたは部分的に疎水化することができる。

【0033】

紙の製造の際の使用に関して、本発明の珪酸の分散液に製紙工業で常用の助剤、例えばポリアルコール、ポリビニルアルコール、合成または天然のポリマー、顔料 (TiO₂、Fe 酸化物、Al 金属フィルター) およびドーブしていない珪酸 (沈降珪酸またはエーロシル) を混合することが可能である。

【0034】

10

20

30

40

50

本発明のもう1つの対象は、ポリビニルアルコールおよび $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有するアルミニウムをドーブした沈降珪酸を含有する紙用の塗料製剤であり、その際アルミニウムが固体含量10～30質量%を有する懸濁液の形で珪酸粒子に均一に分配されている。アルミニウムをドーブした沈降珪酸は前記のように製造することができる。本発明の塗料製剤中に水、ラテックス、スチレンアクリレート、ポリ酢酸ビニルおよび／またはポリビニルピロリドンのような他の成分が含有されていてもよい。

【0035】

本発明によるアルミニウムをドーブした沈降珪酸は更に塗料につや消し剤として使用することができる。

【0036】

塗料として、例えばアルキド樹脂塗料またはその他の焼き付け塗料を使用することができる。

【0037】

【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。本発明は実施例に限定されない。

【0038】

標準に記載された組成物は沈降珪酸のほかに熱分解により製造した珪酸を含有し、これは同様に色の鮮明度を高めるために寄与する。従って本発明による沈降珪酸を使用する際に熱分解性珪酸をさらに添加しなくても良好な結果を達成することが明らかである。

【0039】

例A1～A3

沈殿容器に水47kgおよび珪酸ナトリウム($d = 1.35\text{ g/cm}^3$ 、モジュール $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3.3$)16kgを供給し、混合物を攪拌下に 75°C に加熱する。この沈殿受け器に30分で硫酸(50%、 $d = 1.340\text{ g/cm}^3$)を毎分41.2mlの速度で供給する。同時にこの第1沈殿段階で第2の供給位置を介して硫酸アルミニウム($d = 1.284\text{ g/cm}^3$ 、7.38質量%)を供給する。沈殿時間25分後せん断装置(Dispax反応器)を接続する。酸添加の終了後しばらくして珪酸が凝結を開始する。酸供給を60分間中断する(待機段階)。その後毎分47.2mlで更に35分の時間にわたり引き続く酸の添加を行い、同時に硫酸アルミニウムを添加する。その後生じる珪酸懸濁液はpH値3.4を有し、固体含量73.5g/lを有する。せん断装置を取り外す。

【0040】

懸濁液をフィルタープレスを介して供給し、硫酸塩不含有に洗浄する。フィルターケーキを噴霧乾燥し、粉末を d_{50} 値 $10.5 \sim 11.5\text{ }\mu\text{m}$ に粉碎し、引き続き濾過する。

【0041】

乾燥生成物は以下の物理的・化学的特性を有する。

【0042】

【表1】

10

20

30

名 称	単位	例 A1	例 A2	比較例 A3
Al ₂ (SO ₄) ₃ -溶液	[l]	0	0.26	2.25
配量速度	[ml/min]	0		
pH		6.0	7.1	6.4
比表面積	[m ² /g]	280	315	305
DBP 吸収値	[g/100g]	320	310	240
タッピング密度	[g/l]	70	70	110
粒度分布 (Malvern)				
d ₁₀	[μm]	5.1	4.8	4.7
d ₅₀	[μm]	11.4	11.0	10.1
d ₉₀	[μm]	21.2	20.7	18.3
Al ₂ O ₃ 含量	[%]	0	0.5	3.8

10

【0043】

例 B1～B3

15%もしくは14%～18%の固体含量を有する純粋な珪酸を基礎とする塗料の調製を行う。ブルックフィールドによる粘度測定を、塗料を混成した1日後に5rpm、10rpm、20rpm、50rpmおよび100rpmで行う。製造した塗料を標準的な粗い紙に塗布し、引き続き紙試料を乾燥し、カレンダー処理する。四色印刷でのプリンター試験をHP Deskjet 550CおよびEpson Stylus Color 800により行う。

20

【0044】

全体的評価は混合特性、ふき取り特性、塗料の付着、吸収特性および印刷能力を含む。

【0045】

例えばインキジェット塗料、特に標準組成物を製造するために、全部の水量にポリビニルアルコール (PVA) 30部を予め入れ、95℃で溶解する。引き続き珪酸または珪酸混合物 (沈降珪酸および熱分解性珪酸) を1000rpmで混合し、その後3000rpmで30分間分散する。

30

【0046】

塗料は通常のように添加剤および同時結合剤を添加しない。塗料組成物は最適な特性になるまで更に改良しない。種々の媒体に関する塗料組成は、特にデグサヒュルス (Degussa Huel s) 社、分類FPの技術情報No1212に示される。本発明による沈降珪酸の使用は他の組成物に転用することができる。

【0047】

試料の塗装はダウコーター (Dow Coater) により毎分50mで一枚ずつ行う (DINA4)。Dowトンネル乾燥機中で乾燥した紙をカレンダーにより45℃、9パーラでつや出しする。紙をHP 550CおよびEpson Stylus Color 800により四色印刷モードで印刷する。

40

【0048】

【表2】

名 称	単位	B1	例 B2	比較例 B3	標準組成物
沈降珪酸		例 A1	例 A2	例 A3	Sip. 30/MOX 170
固形分	[g/l]	14	16	18	15
粘度 (ブルックフィールド) (Brookfield) 撈拌後 [mPa*s]	5 r.p.m	10240	6880	720	360
	10 r.p.m	5680	4520	640	420
	20 r.p.m	3180	3000	640	385
	50 r.p.m	1620	1830	680	300
	100 r.p.m	1030	1315	680	250
塗料の付着		中程度	中程度	中程度	良好
塗料の滑らかさ		中程度-粗い	中程度	滑らか	滑らか-中程度

10

【 0 0 4 9 】

【表 3】

HP 550 C による印刷能力の評価

名 称	単 位	例 B1	例 B2	比較例 B3	標準組成物
色強度	マゼンタ／黄／ シアン	3+	1	3+	2
	黒	2-	2+	2-	2
斑点の鮮明度	インキの黒	2	2+	2+	3
色のぼかし	濃い色から淡い色へ	1	1	1	1
斑点の鮮明度	印刷の黒	2-	2+	2-	2
	黒の輪郭	2+	2+	2+	3-
ハーフトーン		1-	1	1	2+
全体的評価		14	10	13,25	15,25

20

30

【 0 0 5 0 】

【表 4】

Epson Stylus Color 800 による印刷能力の評価

名 称	単 位	例 B1	例 B2	比較例 B3	標準組成物
色強度	マゼンタ／黄／シアン	2-	2+	2+	2
	黒	1-	1	1	2+
斑点の鮮明度	インキの黒	2+	1	1	2
色のぼかし	濃い色から淡い色へ	1-	1	1	1
斑点の鮮明度	印刷の黒	1-	1	1	2+
	黒の輪郭	1-	1	1	2+
ハーフトーン		1-	1	1	1-
全体的評価		11,75	7,75	7,75	11,75

10

【0051】

20

粘度、塗装および印刷能力の全体的評価は、本発明によるアルミニウムをドーブした沈降珪酸のインキジェット媒体への使用に関する利点を示す。

【0052】

【表5】

色強度		斑点の鮮明度		色のぼかし		斑点の鮮明度		印刷のハフトーン			
マゼンタ/黄/シアン		黒		インキの黒		濃い色から淡い色へ		黒の輪郭			
色強度		黒		インキの黒		濃い色から淡い色へ		黒の輪郭			
1+	鮮やか 強烈	1	完全な色、 強烈	1	明らかな分離、 きわめてよいからよ いまでの鮮やかさ	1	明らかな分離、 明らかな輪郭	1	明らかな分離、きわめ てよいからよまでの 鮮やかさ	1	グレートーン、 最適な明度、細 かい線の輪郭 はつきり
1	無光沢、 強烈	2	わずかな分離、 きわめてよいから中 程の鮮やかさ	2	わずかな分離、 きわめてよいから中 程の鮮やかさ	2	わずかな分離、 きわめてよいから中 程の鮮やかさ	2	明らかな分離、きわめ てよいからよまでの 鮮やかさ	2	グレートーン、 最適な明度、細 かい線の輪郭 はつきり
2	無光沢、 強い	3	洗った色、 強い	3	洗った色、 強い	3	洗った色、 強い	3	明らかな分離、きわめ てよいからよまでの 鮮やかさ	3	グレートーン、 最適な明度、細 かい線の輪郭 はつきり
3+	鮮やか、 しみがあ	4	洗った色、 強い	4	洗った色、 強い	4	洗った色、 強い	4	明らかな分離、きわめ てよいからよまでの 鮮やかさ	4	グレートーン、 最適な明度、細 かい線の輪郭 はつきり
3	無光沢、 しみがあ	5	洗った色、 強い	5	洗った色、 強い	5	洗った色、 強い	5	明らかな分離、きわめ てよいからよまでの 鮮やかさ	5	グレートーン、 最適な明度、細 かい線の輪郭 はつきり
3-	強烈、 大理石模様	6	洗った色、 強い	6	洗った色、 強い	6	洗った色、 強い	6	明らかな分離、きわめ てよいからよまでの 鮮やかさ	6	グレートーン、 最適な明度、細 かい線の輪郭 はつきり
4	無光沢、 大理石模様										
5	強い、 大理石模様										
6	無光沢および/ または大理石模様										

フロントページの続き

- (72)発明者 ユルゲン シューベルト
ドイツ連邦共和国 ヴァッハトベルク ガルテンシュトラーセ 11
- (72)発明者 クラウスーディーター ヘルヴィッヒ
ドイツ連邦共和国 パート ホンネフ フーベルトゥスシュトラーセ 13
- (72)発明者 アストリート ミュラー
ドイツ連邦共和国 メンブリス アム タンネンベルク 8

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平08-277346 (JP, A)
特表平10-504012 (JP, A)
特開平10-287417 (JP, A)
特開昭53-050095 (JP, A)
特開平06-271311 (JP, A)
特開平02-014809 (JP, A)
特開平02-110144 (JP, A)
特開平11-240712 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09C 1/30
B41M 5/00
C01B 33/12
C09C 3/06
C09D129/04