

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-503191

(P2006-503191A)

(43) 公表日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int.C1.

D O 6 P 1/673 (2006.01)
D O 6 P 5/00 (2006.01)

F 1

D O 6 P 1/673
D O 6 P 5/00 1 1 7 A

テーマコード(参考)

4 H 0 5 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-544122 (P2004-544122)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月9日 (2003.10.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年6月16日 (2005.6.16)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/011188
 (87) 國際公開番号 WO2004/035911
 (87) 國際公開日 平成16年4月29日 (2004.4.29)
 (31) 優先権主張番号 02405889.3
 (32) 優先日 平成14年10月17日 (2002.10.17)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 396023948
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリーディング インコーポレーテッド
 C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s H o l d i n g I n c.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光沢顔料で織物纖維材料を浸染または捺染する方法

(57) 【要約】

本発明は、織物纖維材料を浸染または捺染する方法であつて、光沢顔料AまたはBを使用し、A(a)実質的に透明な材料または金属反射性の材料からなるコア、およびA(b)ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03~0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも1つのコーティング、またはB(a)ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03~0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になるコアを含む方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

織物纖維材料を浸染または捺染する方法であって、
光沢顔料AまたはBを使用し、
A(a)実質的に透明な材料または金属反射性の材料からなるコア、および
A(b)ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03~0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも1つのコーティング、または
B(a)ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03~0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になるコア
を含む方法。

10

【請求項 2】

光沢顔料AのコアA(a)が、雲母、 SiO_y (式中、yは、0.95~1.8である)、 SiO_2 、または $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の混合物からなる、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

光沢顔料AのコアA(a)が、Ag、Al、Au、Cu、Cr、Ge、Mo、Ni、Si、Ti、Zn、それらの合金、グラファイト、 Fe_2O_3 および MoS_2 から選択され、好ましくはAlである、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

光沢顔料Aが、下記の層構造：
 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ または $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (式中、xは0.03~0.95であり、yは0.95~1.8である)を有する、請求項1記載の方法。

20

【請求項 5】

光沢顔料Aが、下記の層構造：
 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ または $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (式中、xは0.03~0.95であり、yは0.95~1.8である)を有し、

30

コアが、1~50 μm の平均直径および20~500nmの厚さを有する小板であり、
 SiO_x 層の厚さが、5~200nmであり、
 SiO_y 層または SiO_2 層の厚さが、1~200nmであり、
 TiO_2 層の厚さが、1~180nmである、請求項4記載の方法。

【請求項 6】

光沢顔料BのコアB(a)が、20~350nmの厚さを有する、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

0~500nmの厚さを有し、かつ100原子%のケイ素に基づいて、95原子%を超える酸素に結合した17~51原子%のケイ素を含む層B(b)が、光沢顔料BのコアB(a)に適用されている、請求項1または6のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 8】

0~300nmの厚さを有し、かつ50~100%の透明度と粒子の最大可視反射光の波長で条件

【数1】

$$\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$$

を満たす複素屈折率 $n+ik$ とを有する、実質的に炭素、有機化合物、金属、誘電体またはそれらの混合物からなる層B(c)が、光沢顔料BのコアB(a)に適用されている、請求項1または請求項6のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 9】

0 ~ 3 0 0 nmの厚さを有し、かつ 5 0 ~ 1 0 0 %の透明度と粒子の最大可視反射の波長で条件

【数 2】

$$\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$$

を満たす複素屈折率 $n + ik$ を有する、実質的に炭素、有機化合物、金属、誘電体またはそれらの混合物からなる層 B (c) が、光沢顔料 B の層 B (b) に適用されている、請求項 1、6 および 7 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 10】

織物纖維材料を捺染する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

織物纖維材料を、転写捺染法または熱転写法によって捺染する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、顔料浸染法または顔料捺染法により、着色した光沢顔料を使用して纖維材料を浸染または捺染する方法に関するものである。

20

【0 0 0 2】

光沢顔料は、エフェクト顔料、すなわちその放射反射が、平らな表面に対する角度によって、異なる輝度および / または異なる反射スペクトルを有する反射性扁平粒子である。エフェクト顔料を使用して被覆された表面では、例えば、エフェクト顔料粒子は、表面被覆内において、表面に対して実質的に平行に整列する傾向にあり、その結果、その着色された被覆面は、固定白色光源からの照射を受けると、視角およびエフェクト顔料の性質によって、異なる色彩を呈することができる。

【0 0 0 3】

エフェクト顔料に入射する光は、大部分が、反射されるが、比較的小さな部分は、吸収される。扁平顔料コアに薄い層を適用することは、干渉現象を誘発し、反射光線の強度とスペクトルとが、入射角および視角によって変わる。

30

【0 0 0 4】

本発明は、織物纖維材料を浸染または捺染する方法であって、光沢顔料 A または B を使用し、A (a) 実質的に透明な材料または金属反射性の材料からなるコア、および A (b) ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して 0 . 0 3 ~ 0 . 9 5 である、1 種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも 1 つのコーティング、または B (a) ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して 0 . 0 3 ~ 0 . 9 5 である、1 種以上の酸化ケイ素から実質的になるコアを含む方法に関する。

【0 0 0 5】

本発明により使用される光沢顔料 A または B は、一般に 2 μ m ~ 5 mm の長さ、2 μ m ~ 2 mm の幅、および 2 0 nm ~ 1 . 5 μ m の厚さ、ならびに少なくとも 2 : 1 の長さ対厚さの比を有する粒子であって、該粒子は、二つの実質的に平行な面を含むコアを有し、それらの面の間の距離がコアの最短軸である。

40

【0 0 0 6】

光沢顔料 A の場合、コアは、その平行な面に適用される SiO_x 層 (式中、0 . 0 3 \times 0 . 9 5 である) および任意に更なる層を有する、実質的に透明な材料または金属反射性の材料からなる。

【0 0 0 7】

光沢顔料 B の場合、コアは、 SiO_x (式中、0 . 0 3 \times 0 . 9 5 である) からなり、任意に、その平行な面に適用される一つ以上の更なる層を有する。

50

【0008】

更なる層は、平行な面または表面全体を覆うことができる。

【0009】

本発明により使用される光沢顔料Aは、好ましくは、下記の層構造を有する：

A (c) SiO₂、

A (b) ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03～0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも1つのコーティング、

A (a) 実質的に透明な材料または金属反射性の材料からなるコア、および

A (b) ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03～0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも1つのコーティング、

A (c) SiO₂、

【0010】

あるいは

A (d) その組成が、コーティング (b) のそれと異なる、望ましい固体材料からなるコーティング、

A (c) SiO₂、

A (b) ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03～0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも1つのコーティング、

A (a) 実質的に透明な材料または金属の反射性材料からなるコア、および

A (b) ケイ素に対する酸素のモル比が、平均して0.03～0.95である、1種以上の酸化ケイ素から実質的になる少なくとも1つのコーティング、

A (c) SiO₂、

A (d) その組成が、コーティング (b) のそれと異なる、あらゆる望ましい固形物からなるコーティング。

【0011】

コアA (a) が、金属反射性の材料からなる場合、その材料は、好ましくはAl、Au、Cu、Cr、Ge、Mo、Ni、Si、Ti、Zn、それらの合金、グラファイト、Fe₂O₃ およびMoS₂ から選択される。特に好ましいものは、Alである。

【0012】

コアA (a) が、透明な材料からなるとき、その材料は、好ましくは雲母、SiO_y (式中、yは、0.95～1.8である)、SiO₂ またはSiO₂ / TiO₂ の混合物から選択される。特に好ましいものはSiO_y または二酸化ケイ素である。

【0013】

コーティングA (d) の材料は、有利には、金属酸化物、例えばTiO₂、ZrO₂、SiO、SiO₂、SnO₂、GeO₂、ZnO、Al₂O₃、V₂O₅、Fe₂O₃、Cr₂O₃、PbTiO₃ もしくはCuOまたはそれらの混合物である。

【0014】

好ましい実施態様では、本発明により使用される光沢顔料Aは、下記の層構造：SiO₂ / SiO_x / SiO_y / SiO_x / SiO₂、SiO₂ / SiO_x / SiO₂ / SiO_x / SiO₂、SiO₂ / SiO_x / Al / SiO_x / SiO₂、TiO₂ / SiO₂ / SiO_x / SiO₂ / SiO_x / SiO₂ / SiO₂ / TiO₂ またはTiO₂ / SiO₂ / SiO_x / Al / SiO_x / SiO₂ / TiO₂ (式中、xは、0.03～0.95であり、yは、0.95～1.8である)を有する。

【0015】

コアA (a) は、1～50 μmの平均直径および20～500 nmの厚さを有する小板である。

SiO_x層A (b) の厚さは、一般的には5～200 nmであり、好ましくは5～100 nmである。

SiO₂層A (c) の厚さは、一般的には1～200 nmであり、好ましくは2～100 nmである。

TiO_2 層 A (d) の厚さは、一般的には 1 ~ 200 nm であり、好ましくは 10 ~ 150 nm である。

【0016】

好ましくは、 Al 、 SiO_y または SiO_2 のコアに対して鏡像対称的に配置されている SiO 、 SiO_2 および TiO_2 層は、それぞれ同じ層厚を有する。更なる実施態様において、支持層は、異なる層厚を有する金属酸化物に両側を囲まれていてもよい。

【0017】

特に好ましくは、本発明により使用される光沢顔料 A は、下記の層構造： $SiO_2 / SiO_x / SiO_y / SiO_x / SiO_2$ 、 $SiO_2 / SiO_x / SiO_2 / SiO_x / SiO_2$ または $TiO_2 / SiO_2 / SiO_x / SiO_2 / SiO_x / SiO_2 / TiO_2$ (式中、x は、0.03 ~ 0.95、好ましくは 0.05 ~ 0.5 であり、y は、0.95 ~ 1.8、好ましくは 1.1 ~ 1.5 である) を有し、コアは、1 ~ 50 μm の平均直径および 20 ~ 500 nm の厚さを有する小板であり、 SiO_x 層の厚さは、5 ~ 200 nm、好ましくは 5 ~ 100 nm であり、 SiO_y 層または SiO_2 層の厚さは、1 ~ 200 nm、好ましくは 2 ~ 100 nm であり、 TiO_2 層の厚さは、1 ~ 180 nm、好ましくは 50 ~ 160 nm である。

【0018】

SiO_y (式中、0.95 y 1.8、好ましくは 1.1 y 1.5 である) のコア A (a) を有する小板状または面平行な光沢顔料 A は、下記の工程：
 i) (移動可能な) キャリヤー上に分離剤を蒸着し、分離剤層を製造する工程、
 ii) 分離剤層上に SiO_x 層 (0.03 x 0.95) を蒸着する工程、
 iii) 工程 ii) で得られた SiO_x 層上に SiO_y 層 (0.95 y 1.8) を蒸着する工程、
 iv) 工程 iii) で得られた SiO_y 層上に SiO_x 層 (0.03 x 0.95) を蒸着する工程、
 v) 分離剤層を溶媒に溶解する工程、
 vi) 溶媒から光沢顔料を分離する工程
 を含む製法によって得られるが、
 工程 iii) の SiO_y 層は、 Si および SiO_2 の混合物、 SiO_y またはそれらの混合物を含む仕込み原料を含む気化器から蒸着し、そして SiO_x 層は、ケイ素を充填した気化器から蒸着する。

【0019】

上記の製法は、天然雲母エフェクト顔料および湿式法で製造されるエフェクト顔料と比較して、高度な面平行性と、平均の厚さの ± 10 %、好ましくは ± 5 % の範囲で定義された厚さとを有する光沢顔料 A を提供する。

【0020】

キャリヤー上に凝縮された分離剤は、表面被覆、有機溶剤もしくは水に溶けやすく、真空中で気化しやすい有機物質、例えば、アントラセン、アントラキノン、アセトアミドフェノール、アセチルサリチル酸、ショウノウ酸無水物、ベンズイミダゾール、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ビフェニル-2,2-ジカルボン酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ジヒドロキシアントラキノン、ヒダントイン、3-ヒドロキシ安息香酸、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸一水和物、4-ヒドロキシクマリン、7-ヒドロキシクマリン、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、イソフタル酸、4,4-メチレン-ビス-3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物、フタルイミドおよびそのカリウム塩、フェノールフタレン、フェノチアジン、サッカリンおよびその塩、テトラフェニルメタン、トリフェニレン、トリフェニルメタノールまたはこれらの物質の少なくとも 2 種の混合物であってもよい。分離剤は、好ましくは水に溶けやすく、真空中で気化しやすい無機塩 (例えば、D E 19844357 参照)、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウムアルミ

10

20

30

40

50

ニウムおよび四ホウ酸二ナトリウムである。

【0021】

SiO_y 層は、例えば D E 4 3 4 2 5 7 4 C 1 および U S 6 2 0 2 5 9 1 に記載される気化器中の微細なケイ素と粉末石英 (SiO_2)との好ましくは化学量論的な混合物を、高真空下 1 3 0 0 超に加熱することにより得られる。反応生成物は、一酸化ケイ素ガスであって、真空下、通過するキャリヤーに直接当てられ、そしてそこで SiO として凝縮する。非化学量論的混合物もまた使用されてもよい。気化器は、 Si および SiO_2 の混合物、 SiO_y またはそれらの混合物からなる仕込み原料を含むが、互いに反応する物質 (Si および SiO_2) の粒子の大きさは、有利には 0.3 mm 未満である。 Si と SiO_2 との重量比は、有利には 0.15 : 1 ~ 0.75 : 1 (重量部) の範囲であり；好ましくは、化学量論的混合物が存在する。気化器に存在する SiO_x は、直接気化する。 Si と SiO_2 は、1 3 0 0 以上の温度で反応して、一酸化ケイ素蒸気を形成する。

10

【0022】

本発明によれば、工程 v) は、工程 i) ~ i v) の圧より高く、かつ大気圧より低い圧で実施される。

【0023】

(移動可能な) キャリヤーは、好ましくはポリマーコーティングを有するかまたは有しない 1 つ以上の連続した金属ベルト、あるいは 1 つ以上のポリイミドまたはポリエチレンテレフタレートベルトを含む。(移動可能な) キャリヤーは、軸を中心に回転する 1 つ以上の円盤、円筒または他の回転対称体を更に含んでもよい。

20

【0024】

光沢顔料は、好ましくは洗浄およびその後の濾過、沈殿、遠心分離、デカンテーションまたは蒸発により、分離剤の溶媒から分離される。更に、光沢顔料は、溶媒に含まれる溶解分離剤の洗浄後、溶媒と共に凍結され、その後凍結乾燥の工程に付されてもよく、その結果、溶媒が、三重点未満での昇華の結果として分離され、そして乾燥生成物が、個々の面平行構造の形態で後に残る。

20

【0025】

気化された SiO から出発して移動可能なキャリヤー上に凝縮された亜酸化ケイ素は、式 SiO_y (式中、0.95 y 1.8、好ましくは 1.1 y 1.5 であり、1 未満の y 値は、気化器材料における過剰なケイ素を用いて得られる) に相当する。超高真空下を除き、数 10^{-2} Pa の工業用真空中では、気化された SiO は、常に SiO_y (式中、1 y 1.8、特に、1.1 y 1.5 である) として凝縮し、それは高真空装置は、表面からのガス放出の結果、容易に反応しやすい SiO と気化温度で反応する微量の水蒸気を常に含有するからである。 SiO_y 層は、酸化熱処理により SiO_2 層に転換することができる。

30

【0026】

数 10^{-2} Pa の工業用真空中で、 Si が SiO の代わりに気化されるならば、等モル未満の酸素含有量を有する酸化ケイ素、すなわち SiO_x (式中 0.03 x 0.95、特に 0.05 x 0.5、最も特に 0.1 x 0.3 である) が得られ、そしてそれらは、薄い層であっても、高い屈折率と共に酸化に対して驚くべき高い安定性を有する。酸素の存在下、150 ~ 500、好ましくは 175 ~ 300 での加熱は、予期しないことには、非常に薄い、例えば厚さ約 20 nm の表面的な二酸化ケイ素層をもたらし、そしてその方法は、連続層 SiO_2 / SiO_x / SiO_2 / SiO_x / SiO_2 を有する構造を形成するのに、非常に好都合な方法である。より厚い二酸化ケイ素層を望むなら、それは、上記のように、 SiO_y の蒸着およびその酸化加熱処理により、都合よく形成することができる。

40

【0027】

詳細には、塩、例えば $NaCl$ 、続いて SiO_x および SiO_y の層が、0.5 Pa 未満の真空下、気化器を通過する、連続した金属ベルトであってもよいキャリヤー上に引き続いて蒸着されるが、塩の蒸着の厚さは、約 20 ~ 100 nm、好ましくは 30 ~ 60 nm で

50

ある。その更なる過程で、閉じられてループを形成するベルト状のキャリヤーは、公知の構成（参照：U S 6 2 7 0 8 4 0）のダイナミック真空ロックチャンバーを通過して、 $1 \sim 5 \times 10^4$ Pa 壓、好ましくは $6 0 0 \sim 1 0^9$ Pa 壓、特には $1 0^3 \sim 5 \times 1 0^3$ Pa 壓の範囲に入り、そこでそれは、分離槽に浸される。溶媒の温度は、その蒸気圧が指示された圧力範囲内になるように選択されるべきである。機械的な支援により、分離剤層は急速に溶解し、生成物層はフレークに分解し、その後それらは溶媒中に懸濁物の形態で存在する。その更なる過程で、ベルト状のキャリヤーは乾燥され、なおもそれにつき付いている汚染物質が除かれる。ベルト状のキャリヤーは、ダイナミック真空ロックチャンバーの第2グループを通過して気化室へ戻り、そこで分離剤層および生成物層での被覆工程が繰り返される。

10

【0028】

生成物の構成物とそこに溶解された分離剤を有する溶媒とを含む、両方のケースで得られた懸濁液は、その後、公知の技術により、更なる操作で分離される。そのために、生成物の構成物は、まず液体中で濃縮され、溶解された分離剤を洗い流すため、新鮮な溶媒で数回すすぐれる。生成物は、その後、未に濡れた固体の形態で、濾過、沈殿、遠心分離、デカンテーションまたは蒸発により分離される。

【0029】

乾燥後、生成物は、酸化熱処理に付すことができ、そこで SiO_y が SiO_2 に転換される。公知の方法が、その目的のために利用できる。空気または他の酸素含有気体が、200 を超える、好ましくは400 を超える、特には $5 0 0 \sim 1 0 0 0$ の温度で数時間、面平行な構造を通過するが、その構造は、固定されていない材料の形態で、または流動床で存在する。生成物は、その後、粉碎または風ひにより所望の粒径にされ、そして更なる使用のため送り出すことができる。

20

【0030】

気化ゾーンにおいてベルトの走行方向に複数の分離剤および生成物気化器を順に配置することができる。その手段により、装置に関して追加費用ほとんどなしで S + P + S + P の連続層が得られる（式中、S は、分離剤層であり、P は、生成物層である）。気化器の数が倍化され、かつベルトのスピードが同じであれば、2倍の量の生成物が得られる。

【0031】

大気圧での洗浄後、面平行な構造を分別することは、約 50 % の固形分に濃縮されている懸濁液を凍結させ、それを公知の方法で、約 -10 、 50 Pa 壓での凍結乾燥に付すことにより、穏やかな条件下で、実施することができる。乾燥物質が、生成物として後に残るが、その生成物を、コーティングまたは化学転換により更に処理する工程に付すことができる。

30

【0032】

連続したベルトを使用する代わりに、D E 1 9 9 5 2 0 3 2 に従って、回転体を有する装置で、分離剤および SiO の蒸着工程、分離工程ならびにキャリヤーの乾燥工程を実施することにより、生成物を生成することができる。回転体は、一つ以上の円盤、円筒または他のどのような回転対称体であってもよい。

【0033】

上記の製法は、非常に優れた安定性を有する光沢顔料であって、高い彩度と隠蔽力を有する広い範囲での考えられる色相を特徴とする光沢顔料を高い生産速度で製造することを可能にする。

40

【0034】

上記の製法に従って製造される光沢顔料は、特に高度の色純度と光沢を有していて、極めて剪断安定性である。キャリヤーから分離された顔料小板は、互いに、実質的に同一で、かつ再現性のある光学的性質、例えば特定の角度から観察されるときの同じ色相を有するが、それは色合いの深みを容易に制御できるからである。

【0035】

任意な TiO_2 でのコーティングは、更に強烈な色彩をもたらすことができ、好ましく

50

は、湿式化学法による析出により塗布される。

【0036】

酸化チタン層は、例えば、DE19501307に記載された方法と同様に、一つ以上のチタン酸エステルの制御された加水分解により、適切な場合には有機溶媒および塩基性触媒の存在下、ゾル・ゲル法を使用して、酸化チタン層を製造することにより得られる。適切な塩基性触媒は、例えば、トリエチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミン、ジメチルエタノールアミンおよびメトキシプロピルアミンなどのアミンである。有機溶媒は、C₁～C₄アルコール、特にイソプロパノールなどの水混和性の有機溶媒である。

【0037】

適切なチタン酸エステルは、アルキルアルコラートおよびアリールアルコラート、カルボキシラートおよびカルボキシラジカル-もしくはアルキルラジカル-もしくはアリールラジカル置換アルキルアルコラートまたはチタンのカルボキシラートを含む群から選択される。テトライソプロピルチタネートの使用が好ましい。加えて、チタンアセチルアセトンなどのチタニウムのアセチルアセトン類およびアセトアセチルアセトン類を使用してもよい。本発明の実施態様によれば、US3553001に記載された方法は、二酸化チタン層の適用のため使用される。

【0038】

チタン塩水溶液は、塗布される材料の懸濁液にゆっくりと添加されるが、その懸濁液は、約50～100、特に70～80に加熱されており、更に約0.5～5、特に約1.2～2.5の実質的に一定のpH値が、例えば、アンモニア水溶液またはアルカリ金属水酸化物水溶液などの塩基を同時に計量供給することにより維持される。析出されたTiO₂の所望の層厚さが達成されるとすぐに、チタン塩水溶液および塩基の添加が停止される。

【0039】

滴定法とも称されているこの方法は、過剰のチタン塩が避けられるという事実によって特徴づけられる。それは、水和されたTiO₂での均一なコーティングに必要な量であり、かつ塗布される粒子の有効表面によって単位時間当たり吸収することができる量だけを、単位時間当たり、加水分解のために供給することにより達成することができる。基本的に、TiO₂のアナターゼ形が出発顔料の表面に形成する。しかし、少量のSnO₂を添加することにより、ルチル構造を形成させることは可能である。例えば、WO93/08237に記載されているように、二酸化スズを、二酸化チタンの析出前に、付着させることができる。

【0040】

適切な場合には、SiO₂保護層を二酸化チタン層の上に適用することができ、それに対して下記の方法を使用してもよい：ソーダ水ガラス溶液を、約50～100、特に70～80に加熱しておいた、塗布される材料の懸濁液に計量供給する。同時に10%塩酸を添加することにより、pHを4～10、好ましくは6.5～8.5に維持する。水ガラス溶液の添加後、攪拌を更に30分間実施する。

【0041】

TiO₂層の上に、SiO₂、Al₂O₃、AlOOH、B₂O₃またはそれらの混合物、好ましくはSiO₂などの低屈折率の金属酸化物を適用し、さらに後者の層の上に更なるTiO₂層を適用することにより、色がより強烈で、より透明な顔料を得ることが可能である。

【0042】

仕上がり顔料をその後被覆またはその後の処理に付すことが更に可能であり、そのことが、光、天候および化学的な安定性を更に増大させ、あるいは顔料の取り扱い、特に多様な媒体へのその配合を容易にする。例えば、DE2215191、DE3151354、DE3235017またはDE3334598に記載された手順が、その後の処理またはその後の被覆として適切である。

【0043】

光沢顔料BのコアB(a)は、好ましくは20~350nmの厚さを有する。

【0044】

一つ以上の更なる層が、任意に、 SiO_x の光沢顔料BのコアB(a)の平行な面に適用される。

【0045】

本発明により使用される光沢顔料Bの一つの実施態様では、0~500nmの厚さを有し、100原子%のケイ素に基づき、95原子%を超える酸素と結合された17~51原子%のケイ素を含む層B(b)が、コアB(a)に適用される。

【0046】

本発明により使用される光沢顔料Bの更なる実施態様では、0~300nmの厚さを有し、50~100%の透明度と粒子の最大可視反射の波長で条件

【0047】

【数3】

$$\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$$

【0048】

を満たす複素屈折率 $n + ik$ とを有する、実質的に炭素、有機化合物、金属、誘電体またはそれらの混合物からなる層B(c)が、コアB(a)に直接的にか、または上記実施態様の層B(b)にかのどちらかに適用される。

【0049】

層B(b)および/またはB(c)は、好ましくは、組成および層厚の両方の点で、コアB(a)に関して対称的に配列される。

【0050】

任意に存在する層B(b)および/またはB(c)に加えて、更なる層がまた存在してもよい。

【0051】

本発明により使用される光沢顔料Bは、好ましくは、少なくとも一つの層B(b)およびB(c)を有する粒子、好ましくは少なくとも一つの層B(b)を有する粒子、特に層B(c)および層B(b)の両方を有する粒子を含む。したがって、特に好ましいものは、連続層B(b)-B(a)-B(b)およびB(c)-B(b)-B(a)-B(b)-B(c)を有する粒子である。

【0052】

光沢顔料粒子Bは、好ましくは5~20μmの長さおよび幅ならびに60nm~1.0mmの厚さを有する。

【0053】

コアB(a)は、好ましくは60~93原子%、特に65~91原子%のケイ素を含む。コアB(a)のケイ素は、100原子%のケイ素に基づき、好ましくは5~50原子%の酸素、特に10~30原子%の酸素と結合される。

【0054】

コアB(b)は、好ましくは20~250nmの厚さを有し、かつ好ましくは100原子%のケイ素につき150原子%を超える酸素と結合される20~40原子%のケイ素を含み、特に100原子%のケイ素につき178原子%を超える酸素と結合される30~36原子%のケイ素を含む。最も好ましくは、層B(b)の少なくとも90原子%が、 SiO_2 からなる。

【0055】

層B(c)は、好ましくは20~250nm、特に30~100nmの厚さを有する。

【0056】

層B(b)およびB(c)は、存在する必要はないが、色特性および安定性に関して、個別レベルでも組み合わせでも優位性を提供する。更なる層を、任意に前記の層に適用し

10

20

20

30

40

50

てもよい。層B(c)は、特にそれが、蒸着法において最後の層として適用されるか、または蒸着後すぐに形成されるときには有益な実用上の利点を提供する。その後、更なる層をより単純な、例えは化学的な方法を使用して適用してもよい。

【0057】

例えは、連続層B(c)-B(a)-B(c)を有する粒子を製造することもまた可能である。層B(c)のために有用な材料は、例えは金属、例えはAg、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti、V、それらの合金、無機もしくは有機の顔料または着色剤、グラファイト、およびEP0982376に開示されているようなグラファイトに類似している化合物、金属酸化物、例えはMoS₂、TiO₂、ZrO₂、SiO、SiO₂、SnO₂、GeO₂、ZnO、Al₂O₃、V₂O₅、Fe₂O₃、Cr₂O₃、PbTiO₃またはCuO、ならびにそれらの混合物である。しかし、層B(c)は、例えは従来の定義による固有抵抗が、少なくとも10¹⁰·cmである多くの誘電物質のいずれか一つからなっていてもよく、そのことは、同様に当業者に極めてよく知られている。

【0058】

層B(c)の透明度は、有利には少なくとも50%であり、せいぜい50%の反射率に相当する。当業者は、金属を使用して、適切に薄い層により、例えは約3nmまでのAlもしくはAuまたは約10nmまでのCoもしくはCuを使用して、この透明度を達成する方法を知っているであろう。無色のまたは着色された誘電体の場合、より大きな厚さが可能である。

10

20

30

40

50

【0059】

等モル未満の酸素含有量(SiO_x、式中0.03×0.95、特に0.05×0.5、より特に0.1×0.3)を有する酸化ケイ素は、たとえ薄い層においても高い屈折率とともに酸化に対する驚くべき高い安定性を有している。酸素の存在下で150~500、好ましくは200~300での加水分解または加熱は、予想外に、大変薄い、例えは約20nmの厚さの表面的な二酸化ケイ素層をもたらし、その方法は、連続層B(b)-B(a)-B(b)を有する構造を形成する大変便利な方法である。もし、より厚い二酸化ケイ素層が所望されるならば、それらは、一酸化ケイ素の蒸着およびそれに続く熱処理により、WO00/43565の二番目の実施例の方法と同様に、簡便に製造することができる。一酸化ケイ素の真下にある、等モル未満の酸素含有量を有する酸化ケイ素の層が不变のままであるということは、有益である。

【0060】

例えはB(c)-B(b)-B(a)-B(b)-B(c)を得るために、その後、更なる層を、連続層B(b)-B(a)-B(b)を有する構造に適用してもよく、そのB(c)-B(b)-B(a)-B(b)-B(c)は、連続層B(b)-B(a)-B(b)を有する構造上への層B(c)の湿式化学的適用により特に簡便に製造することができる。

【0061】

コアB(a)は、例えはDE19844357、EP0990715、USS135812、USS6270840、WO93/08237、WO00/18978、WO01/57287またはそれらに引用されている参考文献のいずれにも開示されているように、例えは、後に容易に溶解することのできる媒質上への蒸着により製造される。コアB(a)を蒸着するため、金属性ケイ素が、有益に使用されるが、そのケイ素は、高い純度である必要がない。99.999重量%未満、例えは50~99.9重量%、特に55~99重量%、より特に60~98重量%、極めて特に65~90重量%の含有量を有するケイ素を使用することが好ましい。不純物、例えは主族13、14、15の元素および/または遷移元素、例えはFe、Al、Ge、Snおよび/またはNbが存在してもよい。

【0062】

層B(b)またはB(c)もまた、例えは蒸着により、この場合(対称構造の場合)層B(b)またはB(c)の蒸着で開始して、製造されてもよく、その層B(b)またはB

(c) の上に、コアおよびその後、さらなる層B(b)またはB(c)が、蒸着される。

【0063】

蒸着層の蒸着および単離は、有利には光沢顔料Aのために上記された製法に従って行われる。

【0064】

光沢顔料AおよびBは、U.S.5,766,335、スイス特許出願番号1334/02およびヨーロッパ特許出願番号EP02405749.9およびEP03405024.5に記載されている。

【0065】

光沢顔料AおよびBは、それら自体でまたは混合して、本発明による製法で使用することができる。光沢顔料Aおよび/またはBと他のエフェクト顔料との混合物を使用することもまた可能である。

【0066】

本発明により使用される光沢顔料は、ゴニオクロマチック(goniochromatic)であり、結果として鮮明な、高彩度の(光沢のある)色を生じさせる。したがって、それらの顔料は、従来の透明顔料、例えば有機顔料、例えばジケトピロロピロール、キナクリドン、ジオキサジン、ペリレン、イソインドリノンなどとの組み合わせに非常に適している。透明顔料は、エフェクト顔料と類似の色を有することができる。しかし、例えば、透明顔料の色とエフェクト顔料の色とが補色である場合には、EP0388932またはEP0402943と同様に、特に興味のある組合せ効果が得られる。

【0067】

本発明による製法は、例えばTextile Chemist and Colorist 25 (1993) 31-37に記載されているように通常の顔料を使用して公知の織物浸染方法および捺染方法に従って実施される。

【0068】

光沢顔料および任意にそれらと組合せた従来の顔料は、分散された形態で、染料調合物、例えば染浴または捺染糊において有利に使用される。

【0069】

本発明により使用されるエフェクト顔料の分散の間に、およびそれらの処理の間、エフェクト顔料がより小さな部分に粉碎されないよう、比較的弱い剪断力しか発生しない状態が好ましく維持される。許容剪断力は、コアに対して許容されるものにおおよそ相当し、高分子量の有機材料におけるその穏やかな分散は、通常、当業者によく知られている。

【0070】

慣用の分散剤、好適には非イオン性分散剤を分散液の調製のために使用することができる。

【0071】

本発明による製法に適切なバインダーは、織物浸染および織物捺染において通常使用される顔料色素バインダー、例えばアクリラート系、ウレタン系またはブタジエン系バインダーを含む。そのようなバインダーは、当業者に知られている。

【0072】

適切なアクリルバインダーは、例えばアクリルポリマー、例えばポリ(メタ)アクリラート、または、(メタ)アクリラートと適切なコモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ビニル酢酸、ビニルオキシ酢酸、ビニルプロピオン酸、クロトン酸、アコニット酸、アリル酢酸、アリルオキシ酢酸、アリルマロン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、グルタコン酸もしくはアリルコハク酸との、またはこれらの酸のエステル、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクロレイン、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルカプロラクタム、スチレン誘導体もしくはビニルホスホン酸との混合ポリマー；ポリアミド誘導体；合成樹脂分散剤；ビニル系の混合ポリマー；ジアミド-アルデヒド予備縮合物；N-ビニルラク

10

20

30

40

50

タムを含む混合ポリマー、またはブタジエン系のポリマーである。適切なアクリルバインダーは、水性媒体または水混和性の有機溶媒を含む水性媒体に、適用可能な場合には塩基の添加により可溶になる。前記のアクリルバインダーは、水性製剤の形態で好ましく使用される。このようなアクリルバインダーは、酸の形態、または部分的にもしくは完全に中和された形態で商業的入手も可能であり、たとえばPrimal(登録商標)(Rohm & Haas)、Neocryls(登録商標)(NeoResins)、Carboceto(登録商標)(BF Goodrich)、Joncrylo(登録商標)(Johnson Polymers)またはALCOPRINT(登録商標)(Ciba Specialty Chemicals)バインダーがある。

【0073】

本発明の実施態様によれば、染料調合物、例えば捺染糊または染浴は、光沢顔料およびバインダーを含む濃縮製剤を使用して調製される。そのような製剤は、好ましくは水性製剤である。光沢顔料とバインダーとの重量比は、好ましくは1:1~1:50、特に1:1~1:10である。1:1~1:5の重量比が特に好ましい。光沢顔料は、好ましくは2~80g/kgの量で、特に5~50g/kgの量で製剤に存在する。バインダーは、好ましくは20~200g/kgの量で、特に30~150g/kgの量で製剤に存在する。

【0074】

染料調合物は、例えば顔料捺染で通常使用される更なる助剤、例えば架橋剤を追加的に含んでもよい。

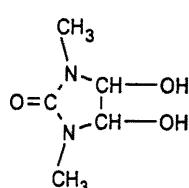
【0075】

適切な架橋剤は、例えば水溶性メラミン、ホルムアルデヒド/メラミンおよびホルムアルデヒド/ウレア樹脂、またはトリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンもしくはジメチロールウレアのような予備縮合物、またはホルムアミド、チオウレア、グアニジン、シアナミド、ジシアンジアミド、および/または、ナフタレンスルホン酸のナトリウム塩のような水溶性有機スルホナートとの水溶性ホルムアルデヒド(予備)縮合生成物、

または式:

【0076】

【化1】



【0077】

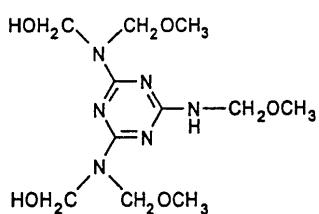
の化合物のようなグリオキサールウレア誘導体、および特に、非エーテル化もしくはエーテル化メラミン/ホルムアルデヒド縮合生成物またはN-メチロールウレア化合物のような窒素含有化合物のN-メチロール誘導体である。

【0078】

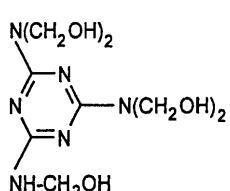
非エーテル化またはエーテル化メラミン/ホルムアルデヒド縮合生成物の例は、式:

【0079】

【化2】



及び



【0080】

10

20

30

40

50

の化合物である。

【0081】

非エーテル化またはエーテル化N-メチロールウレア化合物は、例えば、ホルムアルデヒドとウレアまたはウレア誘導体との反応生成物であり、この反応生成物は、次にエーテル化されていてもよく、適切なウレア誘導体は、例えばアルキレン基中にヒドロキシル基のような置換基をまた含有してもよい環状エチレンもしくはプロピレンウレア、ウロンまたは、非置換もしくは置換されたトリアゾン樹脂である。

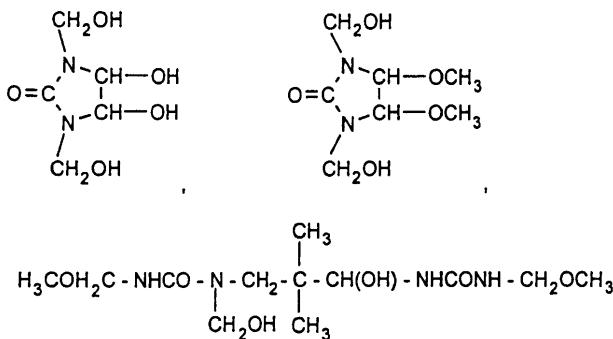
【0082】

対応するN-メチロール尿素化合物の例は、非変性もしくは変性されたN-メチロールヒドロキシエチレン尿素生成物、例えば式：

10

【0083】

【化3】



20

【0084】

の化合物、またはプロピレン尿素もしくはエチレン尿素／メラミンに基づくメチロール化生成物である。

【0085】

好適な架橋剤は、非変性または変性されたN-メチロールヒドロキシエチレン尿素化合物、プロピレン尿素またはエチレン尿素／メラミンに基づくメチロール化生成物、および特に、非エーテル化またはエーテル化されたメラミン／ホルムアルデヒド縮合生成物である。2種以上の異なる水溶性架橋剤の混合物、例えば非エーテル化および部分的にエーテル化されたメラミン／ホルムアルデヒド縮合物からなる混合物を使用することも可能である。

30

【0086】

適切な架橋剤は、例えばALCOPRINT（登録商標）（Ciba Specialty Chemicals）の名前で、商業的に知られている。

【0087】

必要に応じて、架橋触媒を追加的に使用してもよい。

【0088】

本発明による製法に適切な架橋触媒は、Textilhilfsmittelkatalog（織物助剤のカタログ）1991, Konradin Verlag R. Kohlhammer, Leinfelden-Echterdingen 1991から知られているように、例えば防しわおよび防縮加工に触媒として普通に用いられている全ての薬剤である。適切な架橋触媒の例は、無機酸、例えばリン酸；ルイス酸、例えば塩化亜鉛、ジルコニウムオキシクロリド、 NaBF_4 、 AlCl_3 、 MgCl_2 ；アンモニウム塩、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム；または有機アミンのハロゲン化水素酸塩、特に塩酸塩、例えば $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$ である。好ましいものは、アンモニウム塩またはマグネシウム含有ルイス酸の使用、特に、塩化アンモニウムまたは塩化マグネシウムの使用である。

40

【0089】

浸染されたまたは捺染された繊維材料の軟らかさを増加させ、かくして特定の手触りを得るために、本発明により使用される染料調合物は、織物軟化剤を追加的に含んでもよい

50

。織物軟化剤は、織維産業で公知である。それらは、ノニオン性、アニオン活性、カチオン性または両性の軟化剤である。シリコーンの乳剤、主に高分子量の、-ジメチルポリシロキサンは、特別な位置を占める。シリコーンの乳剤に基づく織物軟化剤が、好ましい。そのような織物軟化剤は、例えばAVIVAN(登録商標)またはULTRATEX(登録商標)(Ciba Specialty Chemicals)の名前で、市販されている。

【0090】

必要に応じて、染料調合物は、追加的に、ブチロラクトンまたはリン酸水素ナトリウムのような酸ドナー、保存料、金属イオン封鎖剤、乳化剤、水不溶性溶剤、酸化剤または脱気剤を含んでいてもよい。

【0091】

適切な保存料は、特にホルムアルデヒド供与剤、例えば、パラホルムアルデヒド及びトリオキサン、特に約30～40重量%ホルムアルデヒド水溶液であり；適切な金属イオン封鎖剤は、例えばニトリロ三酢酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、特にポリメタリン酸ナトリウム、更に特にヘキサメタリン酸ナトリウムであり；適切な乳化剤は、特にアルキレンオキシドと脂肪アルコールとの付加物、特にオレイルアルコールとエチレンオキシドとの付加物であり；適切な水不溶性溶媒は、高沸点の飽和炭化水素、特に約160～210の沸点範囲を有するパラフィン類(いわゆるホワイトスピリッツ)であり；適切な酸化剤は、例えば、芳香族ニトロ化合物、特にアルキレンオキシド付加物の形態であってもよい芳香族モノ-もしくはジニトロカルボン酸またはスルホン酸、特にニトロベンゼンスルホン酸であり、そして適切な脱気剤は、例えば、高沸点溶媒、特にテレピン油、高級アルコール類、好ましくはC₈～C₁₀アルコール類、テルペンアルコール類または鉛油および/またはシリコーン油に基づく脱気剤、特に鉛油とシリコーン油混合物約15～25重量%および2-エチル-n-ヘキサノールのようなC₈アルコール約75～85重量%からなる市販製剤である。

【0092】

染料調合物は、多様な方法で、特に水性染浴の形態および捺染糊の形態で織維材料に適用することができる。それらは、特にパッド染法による染色および捺染に適している。捺染が好適である。

【0093】

他の適切な製法は、泡染法、スプレー染法およびインクジェット捺染法によるか、例えば、カーペット捺染で使用されるクロモジェット(chromojet)法による捺染である。

【0094】

光沢顔料が、染浴または捺染糊で使用される量は、色の所望の深みにより変化してもよく、染色される材料の重量に基づき、一般に0.01～1.5重量%、特に0.1～1.0重量%であり、捺染糊1kgにつき光沢顔料0.05～200g、特に1.0～100gが有利であることがわかっている。

【0095】

本発明の好ましい実施態様によれば、染料調合物は、まず光沢顔料以外の全ての成分を含む製剤を調製することにより作られる。その後、光沢顔料は、必要量で製剤に配合される。上記の重量比および量情報が、この場合に適用される。

【0096】

好ましくは、本発明による染料調合物は、捺染糊の形態で使用される。

【0097】

捺染糊は、通常、捺染糊1kgにつきバインダー1～400g、特に20～250gを含む。

【0098】

光沢顔料およびバインダーを含むことに加えて、捺染糊は、有利には、合成由来の増粘剤、例えばポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミドならびにそれらのコポリマーおよびターポリマーをベースとする増粘剤を含む。

【0099】

10

20

30

40

50

ポリメタクリル酸のカリウム塩またはナトリウム塩に基づく増粘剤は、そのような増粘剤が使用される場合、アンモニアまたはアンモニウム塩の添加を、有利には部分的にまたは完全に省くことができるので、好ましく使用される。

【0100】

その他の増粘剤の例は、市販されているアルギン酸増粘剤、澱粉エーテル、イナゴマメ粉エーテルおよびセルロースエーテルである。適切なセルロースエーテルは、例えばメチル-、エチル-、カルボキシメチル-、ヒドロキシエチル-、メチルヒドロキシエチル-、ヒドロキシプロピル-およびヒドロキシプロピルメチルセルロースである。適切なアルギン酸塩は、特にアルカリ金属アルギン酸塩、好ましくはアルギン酸ナトリウムである。

【0101】

繊維材料の捺染では、捺染糊は、有利には、従来の設計の捺染機、例えば凸版捺染機、ロータリスクリーン捺染機、ローラー捺染機およびフラットスクリーン捺染機を使用して、繊維材料に直接、表面全体にわたってまたは所々に適用される。

【0102】

本発明による製法の一つの興味ある実施態様では、織物繊維材料を転写捺染法または熱転写法(thermoprinting)により捺染する。その製法では、まずキャリヤー材料、例えば紙のウェブを捺染した後、更なるステップで、捺染物をキャリヤー材料から織物繊維材料へ移染させる。転写捺染法または熱転写法は、例えばN. L. Moore, J. Soc. Dyers and Colourists, 09/1974, pages 318 to 325から、当業者に知られている。

【0103】

捺染された後、有利には、繊維材料を、好ましくは80～120の温度で乾燥させる。

【0104】

その後、捺染の固定化を、例えば熱処理により行うことができ、その処理は、好ましくは120～190の温度で行なう。その場合、固定化は、好ましくは1～8分かかる。

【0105】

しかし、固定化は、また電離放射線でまたは紫外線の照射により実施することができる。

【0106】

紫外線が使用されるとき、光開始剤の存在が通常必要とされる。光開始剤は、放射線を吸収し、重合を開始する遊離基を生成する。適切な光開始剤は、当業者に知られている。

【0107】

固定化に続き、浸染または捺染された繊維材料を、必要により、通常の方法で洗浄し、乾燥させてもよい。

【0108】

本発明による製法は、非常に多種多様な繊維材料、例えば羊毛、絹、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、アラミド、ポリオレフィン、例えばポリエチレンもしくはポリプロピレン、ポリエステルまたはポリウレタンを浸染または捺染するのに適している。

【0109】

好ましいものは、セルロースを含む繊維材料である。セルロースを含む適切な繊維材料は、全体的にまたは部分的にセルロースからなる材料である。例は、天然繊維材料、例えば綿、リネンまたは麻、再生繊維材料、例えばビスコース、ポリノジックまたはキュプラアンモニアレーションである。セルロースを含む混合繊維材料、即ち、セルロースとその他の繊維の混合物、特に綿/ポリエステル繊維材料も適切である。

【0110】

それらの繊維の織物、編物またはウェブが主に使用される。

【0111】

本発明による製法を使用して、その色が、視角によって変化する(フロップ効果)織物を得ることは可能である。特に、TiO₂コーティングを有しない光沢顔料は、ケイ素お

10

20

30

40

50

より酸素だけからなるが、それらが、重金属を含んでいないという事実のおかげで、織物応用に際立って適している。

【0112】

本発明による製法により得られる着色および捺染は、極めて高い彩度および高いゴニオクロマチック性により、特に際立つ。それらはまた、良好で全般的な堅牢特性、例えば、良好な光堅牢性、湿潤に対する良好な堅牢性、例えば洗濯、水、海水、クロス染め及び汗に対する堅牢性、塩素に対する良好な堅牢性、摩擦に対する堅牢性、アイロン掛けに対する堅牢性およびプリーツ加工に対する堅牢性を有する。

【0113】

下記の実施例は、本発明を、その範囲を限定することなく、説明するのに役立つ。他の記述がないかぎり、温度は、摂氏度で与えられ、実施例の部は、重量部であり、百分率は、重量%である。重量部と容量部との間の関係は、キログラムとリットルとの間の関係と同様である。

【0114】

調製例 1a ~ 1e (光沢顔料A) :

NaCl 約 50 nm の層を、真空槽中、約 10^{-2} Pa 未満の圧力で金属キャリヤー上に蒸着した。その後、同一圧力で、下記の材料: Si、SiO および Si を順に蒸着させ、それにより、層構造 $SiO_x / SiO_y / SiO_x$ を有する膜を、金属ベルト上に形成した。その後、分離剤を水に溶解させると、フレークが基材から離れた。大気圧で、得られた懸濁液を濾過により濃縮し、脱イオン水で数回洗浄し、存在する Na^+ および Cl^- イオンを除去した。続いて乾燥工程、さらに適用できる場合には、200 に加熱された空気が通過するオープン中で、2 時間 200 でバラ材料の形態での面平行な SiO_x 構造の加熱工程を実施した。小板を加熱すると、厚さ約 20 nm の SiO_2 層が、 SiO_x 層の表面に形成される。冷却後、粉碎および風ひによる等級付けを実施した。

【0115】

上記の製法により、下記の表 1 に記載された生成物が得られた。

【0116】

【表 1】

表 1

実施例	SiO _{0.2} [nm]	SiO ₂ [nm]	SiO _{0.2} [nm]	色合い	色合いの変化
1a	45	160	45	つや消しの橙色	つや消しの橙色から つや消しの黄緑色
1b	45	240	45	つや消しの青緑色	つや消しの青緑色から つや消しの紫色
1c	45	260	45	光沢のある青緑色	光沢のある青緑色から 光沢のある紫色
1d	45	280	45	光沢のある緑色	光沢のある緑色から 紫色
1e	45	440	45	光沢のある黄緑色	光沢のある黄緑色から 光沢のある緑色

10

20

30

40

50

【0117】

調製例1により得られた顔料は、視角を変えると、色の変化を示した。

【0118】

調製例2a～2k(光沢顔料B)：

2a)ケイ素の顆粒(純度：95重量%Si)が入っている黒鉛るつぼおよび塩化ナトリウムが入っている黒鉛るつぼを、対象物としての回転アルミニウム製ドラムを有する真空蒸着チャンバで蒸着すべき材料として配置した。約0.1Paの圧力で、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させ、その後、100秒のうちに、低酸化化合物の形態でのケイ素100nmを蒸着させた(存在する酸素の一部との反応により)。被覆されたアルミニウム製のドラムを水に浸し；粒子に粉碎した生成物を濾過により回収し、水洗し、さらに150で風乾させた。ゴニオクロマチック効果を有する鮮明な緑色の粉末が得られた。

2b)実施手順は、実施例2aに類似しているが、低酸化化合物の形態でのケイ素120nmを蒸着させた。ゴニオクロマチック効果を有する鮮明な橙赤色の粉末が得られた。

2c)実施手順は、実施例2aに類似しているが、低酸化化合物の形態でのケイ素125nmを、蒸着させた。ゴニオクロマチック効果を有する鮮明な赤色の粉末が、得られた。

2d)実施手順は、実施例2aに類似しているが、低酸化化合物の形態でのケイ素130nmを、蒸着させた。ゴニオクロマチック効果を有する鮮明な紫色の粉末が得られた。

2e)実施手順は、実施例2aに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを、蒸着させた後、一酸化ケイ素25nm、低酸化化合物の形態でのケイ素90nmを、蒸着させ、そして再び一酸化ケイ素25nmを、蒸着させた。引き続いて、加熱を250で空气中で1時間実施すると、外層が二酸化ケイ素に転換され、同時に厚さが増加した。強いゴニオクロマチック効果を有する鮮明な紫色の粉末が得られた。

2f)実施手順は、実施例2eに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させた後、TiO₂50nm、二酸化ケイ素25nm、低酸化化合物の形態でのケイ素50nm、二酸化ケイ素25nmおよびTiO₂50nmを蒸着させた。強いゴニオクロマチック効果を有する紫色の粉末が得られた。

2g)実施手順は、実施例2eに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させた後、TiO₂50nm、二酸化ケイ素50nm、低酸化化合物の形態でのケイ素50nm、二酸化ケイ素50nmおよびTiO₂50nmを蒸着させた。強いゴニオクロマチック効果を有する青色の粉末が得られた。

2h)実施手順は、実施例2eに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させた後、TiO₂50nm、二酸化ケイ素100nm、低酸化化合物の形態でのケイ素50nm、二酸化ケイ素100nmおよびTiO₂50nmを蒸着させた。高い彩度および強いゴニオクロマチック効果を有する黄緑色の粉末が得られた。

2i)実施手順は、実施例2eに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させた後、TiO₂100nm、二酸化ケイ素100nm、低酸化化合物の形態でのケイ素100nm、二酸化ケイ素100nmおよびTiO₂100nmを蒸着させた。強いゴニオクロマチック効果を有する赤紫色の粉末が得られた。

2j)実施手順は、実施例2eに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させた後、TiO₂100nm、二酸化ケイ素50nm、低酸化化合物の形態でのケイ素100nm、二酸化ケイ素50nmおよびTiO₂100nmを蒸着させた。強いゴニオクロマチック効果を有する橙色の粉末が得られた。

2k)実施手順は、実施例2eに類似しているが、まず塩化ナトリウム100nmを蒸着させた後、TiO₂100nm、二酸化ケイ素25nm、低酸化化合物の形態でのケイ素100nm、二酸化ケイ素25nmおよびTiO₂100nmを蒸着させた。強いゴニオクロマチック効果を有する黄色の粉末が得られた。

【0119】

実施例1：

下記の成分を混合することにより増粘剤原液を調整した：

水600部

10

20

30

40

50

脱気剤 (Lyoprint (登録商標) AP) * 5 部

アンモニア (25%) 5 部

アクリレート系バインダー (Alcoprint (登録商標) PB-HC) * 100 部

増粘剤 (Alcoprint (登録商標) PTP) * 14 部

* Ciba Specialty Chemicalsの製品

【0120】

増粘剤を高速の攪拌器により混合物中で均質化した。

【0121】

上記増粘剤原液の粘度は、約 14000 mPas ± 10 % であった (Brookfield RVT, 25 10 每回 20 回転、スピンドル 5)。

【0122】

調製例 1a からの光沢顔料 0.8 部を上記の増粘剤原液 99.2 部に配合することにより、捺染糊を製造した。

【0123】

綿織物を、ツイマーフラットスクリーン捺染機で捺染糊を使用して捺染した (スクリーン 64、スキージ、12mm、p = 6、v = 3)。捺染物を、120 で 2 分間乾燥させ、その後 150 で 5 分間固定化させた。つや消しの橙色からつや消しの黄緑色の強いゴニオクロマチック効果および湿潤もしくは光に対する良好な堅牢性を有する捺染物が得られた。

【0124】

実施例 2 ~ 5 :

手順は、実施例 1 で記載した光沢顔料 A の量の代わりに、下記の表 2 に示す光沢顔料 A の一つを同一の量で使用した以外、実施例 1 と同様にして、強いゴニオクロマチック効果ならびに湿潤および光に対する良好な堅牢性を有する捺染物を同様に製造した。

【0125】

【表 2】

表 2

実施例	実施例からの光沢顔料 A	色	30
2	1b	つや消しの青緑色からつや消しの紫色	
3	1c	光沢のある青緑色から光沢のある紫色	
4	1d	光沢のある緑色から紫色	
5	1e	光沢のある黄緑色から光沢のある緑色	

【0126】

実施例 6 ~ 16 :

手順は、実施例 1 で記載した光沢顔料 A の量の代わりに、調製例 2a、2b、2c、2d、2e、2f、2g、2h、2i、2j および 2k からの光沢顔料 B の一つを同一の量を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、強いゴニオクロマチック効果ならびに湿潤および光に対する良好な堅牢性を有する捺染物を同様に製造した。

【0127】

実施例 17 :

下記成分を混合することにより原液調製した :

水 676 部

消泡剤 (DF-66 25%) 10 部

分散剤 (Albegal (登録商標) A) * 5 部

40

50

増粘剤 (Irgapadol (登録商標) MP) * 10部
 バインダー (Irgaphor (登録商標) SPD-B) * 100部
 織物軟化剤 (Avivan (登録商標) MS) * 9部
 * Ciba Specialty Chemicalsの製品

【0128】

綿布を、上記原液80部、調製例1aからの光沢顔料0.8部および水19.2部を含む染料組成物でパッディングした。含浸織物を乾燥し、140～170で2～5分間固定化した。もう一つの方法として、乾燥および固定化を185で1分間行うこともできる。つや消しの橙色からつや消しの黄緑色の強いゴニオクロマチック効果ならびに湿潤および光に対する良好な堅牢性を有する彩色が得られた。

10

【0129】

実施例18～32：

手順は、調製例1aからの光沢顔料の量の代わりに、調製例1b、1c、1d、1e、2a、2b、2c、2d、2e、2f、2g、2h、2i、2jおよび2kからの光沢顔料の一つを同一の量を使用した以外、実施例17と同様にして、強いゴニオクロマチック効果ならびに湿潤および光に対する優れた堅牢性を有する彩色を同様に製造した。

【0130】

実施例33：

下記成分を混合することにより原液を調製した。

水 643部

20

消泡剤 (DF-66 25%) 10部
 増粘剤 (Irgapadol (登録商標) MP) * 25部
 織物軟化剤 (Avivan (登録商標) MS) * 60部
 湿潤剤 (Cibaflow (登録商標) PAD) * 2部
 バインダー (Cibatex (登録商標) EM) * 20部
 バインダー (Dicrylan (登録商標) AM) * 40部
 * Ciba Specialty Chemicalsの製品

【0131】

綿布を、上記原液80部、調製例1aからの光沢顔料0.8部および水19.2部を含む染料組成物でパッディングした。含浸織物を乾燥し、140～170で2～5分間固定化した。もう一つの方法として、乾燥および固定化を185で1分間行うこともできる。つや消しの橙色からつや消しの黄緑色の強いゴニオクロマチック効果ならびに湿潤および光に対する良好な堅牢性を有する彩色が得られた。

30

【0132】

実施例34～48：

手順は、調製例1aからの光沢顔料の量の代わりに、調製例1b、1c、1d、1e、2a、2b、2c、2d、2e、2f、2g、2h、2i、2jおよび2kからの光沢顔料の一つを同一の量を使用した以外、実施例33と同様であり、強いゴニオクロマチック効果ならびに湿潤および光に対する良好な堅牢性を有する彩色を同様に製造した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 03/11188
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D06P1/44		
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) IPC 7 D06P C09C C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 955 404 A (ESPRIADA GMBH) 10 November 1999 (1999-11-10) paragraph '0010! claims -----	1-11
A	EP 0 581 537 A (MICROFIBRES INC) 2 February 1994 (1994-02-02) column 2, line 30 - line 49 -----	1-11
A	US 3 766 105 A (CHAN K) 16 October 1973 (1973-10-16) column 1, line 34 - line 72 -----	1-11
A	US 5 766 335 A (BONNARD NATACHA ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) cited in the application column 2, line 62 - column 3, line 58 ----- -/-	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document 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.		
"8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 19 April 2004		Date of mailing of the International search report 04/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fioocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11188

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 04 888 A (ECKART STANDARD BRONZEPULVER) 9 August 2001 (2001-08-09) claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/11188

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0955404	A	10-11-1999	DE 29808044 U1 EP 0955404 A1		30-07-1998 10-11-1999
EP 0581537	A	02-02-1994	EP 0581537 A1		02-02-1994
US 3766105	A	16-10-1973	NONE		
US 5766335	A	16-06-1998	CA 2203585 A1 EP 0803549 A2 JP 10060303 A DE 59704636 D1 TW 448218 B		25-10-1997 29-10-1997 03-03-1998 25-10-2001 01-08-2001
DE 10004888	A	09-08-2001	DE 10004888 A1 AU 2852301 A CA 2398165 A1 WO D157287 A1 EP 1252355 A1 EP 1266977 A2 EP 1266978 A2 JP 2003528168 T US 2003075079 A1		09-08-2001 14-08-2001 22-07-2002 09-08-2001 30-10-2002 18-12-2002 18-12-2002 24-09-2003 24-04-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU ,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ブヤルト, パトリーチエ
スイス国、ツェーハー - 4153 ライナッハ、オーバラー・レーブベルクヴェーク 29

(72)発明者 シュトラーン, ウルリッヒ
スイス国、ツェーハー - 4147 エーシュ、シャルテンフルーヴェーク 49

(72)発明者 ケンツィヒ, アレックス
スイス国、ツェーハー - 4106 テルヴィル、イム・ローゼンガルテン 32

Fターム(参考) 4H057 AA02 BA15 BA27 BA42 BA90 DA01 FA17 GA04 GA05 GA07
HA20 HA90 JA10 JB02