(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月15日(15.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/047359 A1

(51) 国際特許分類:
C09C 3/10 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2016/082258

(22) 国際出願日： 2016年10月31日(31.10.2016)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-174100 2016年9月6日(06.09.2016) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：仲澤 大助 (**NAKAZAWA Daisuke**); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 小坂典生(**KOSAKA Norio**); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 杉山 和弘 (**SUGIYAMA Kazuhiro**); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 大坪 拓哉(**OTSUBO Takuya**); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

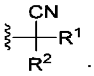
(74) 代理人：棚井 澄雄，外 (**TANAI Sumio** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** RESIN COATED INORGANIC OR METALLIC PIGMENT

(54) 発明の名称： 樹脂被覆無機又は金属顔料



… (１)

(57) Abstract: A resin coated inorganic or metallic pigment comprising: a monomer (B1) of a radically polymerizable unsaturated carboxylic acid or radically polymerizable phosphate ester and a monomer (B2) including 3-6 (meth) acryloyloxy groups per molecule, said monomers (B1 and B2) being radically polymerized in a polymerization initiator (C) including a nitrile group; and an acrylic copolymer (B) formed upon inorganic or metallic particles (A). The resin coated inorganic or metallic pigment is characterized by: the inorganic or metallic particles (A) being coated by a coating resin containing the acrylic copolymer (B); and including a structure indicated by general formula (1) and derived from the polymerization initiator (C), at the end of the acrylic copolymer (B). [In formula (1), R^1 indicates a methyl group and R^2 indicates a C2-5 alkyl group, etc.]

(57) 要約：ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルの単量体（Ｂ１）と、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体（Ｂ２）とを、ニトリル基を含む重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させ、無機又は金属粒子（Ａ）上にアクリル系共重合体（Ｂ）を形成させてなり、前記無機又は金属粒子（Ａ）が、前記アクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆され、前記アクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、前記重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造を含むことを特徴とする、樹脂被覆無機又は金属顔料。［式（１）中、R^1はメチル基を表し、R^2は炭素数２～５のアルキル基等を表す。］

WO 2018/047359 A1

［続葉有］

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称 ： 樹脂被覆無機又は金属顔料

技術分野

[0001] 本発明は、表面が樹脂により被覆された樹脂被覆無機又は金属顔料に関する。

背景技術

[0002] メタリック塗料は、自動車の車体や内装部品、及び冷蔵庫・洗濯機に代表される家庭用電化製品や、スマートフォン、モバイルコンピューターに代表される携帯用電子機器等に塗装され、主にメタリック調の質感を付与する目的で、広く使用されている。メタリック塗料には、通常、扁平形状（鱗片形状又は平板状ともいう）を有するアルミニウム・銅・ニッケル・チタンなどの金属粉や、マイカ等の無機粒子等に代表されるメタリック顔料が配合される。

従来、これらのメタリック顔料では、表面に金属原子、もしくは無機化合物分子が露出しているため、酸、アルカリ、化学薬品等と反応して顔料表面の平滑性が損なわれ、メタリック塗装の光輝感が損なわれたり、また塗膜が浸食を受けて基材表面が露出したりして、塗装された筐体全体の耐久性を損なわせる原因ともなってきた。

これらの問題を解決するため、メタリック顔料の表面に高分子被膜を形成し、酸、アルカリ、化学薬品への耐久性を付与する試みがなされてきた。

[0003] 例えば特許文献１、及び特許文献２では、ラジカル重合性二重結合を３個以上有するモノマー、ラジカル重合性不飽和カルボン酸及び／またはラジカル重合性二重結合を有するリン酸エステルを重合して得られる共重合体で顔料表面を被覆することにより、耐水性、耐薬品性、耐指紋跡性に優れたアルミニウム顔料が得られるという。

また、特許文献３では、ラジカル重合性二重結合を３個以上有するモノマー、ラジカル重合性二重結合１個とベンゼン環１個を有するモノマー、（メ

タ）アクリル酸を重合して得られる共重合体で顔料表面を被覆することにより、金属光沢、耐薬品性、耐電圧性に優れたアルミニウム顔料が得られるという。

また、特許文献４では、１個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーと、１個以上のラジカル重合性二重結合と、９～１２個の炭素原子を含む橋かけ環構造を有するモノマーを重合して得られる共重合体で顔料表面を被覆することにより、塗料の保存安定性、耐湿性に優れたアルミニウム顔料が得られるという。

また、特許文献５では、モリブデン酸アミン塩と金属顔料を混合させ、更にラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸又はホスホン酸エステル、ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤、ラジカル重合性二重結合を２個以上有するモノマーを重合して得られる共重合体で顔料表面を被覆することにより、塗料の貯蔵安定性、金属光沢、密着性、耐薬品性に優れたアルミニウム顔料が得られるという。

また、特許文献６では、ケイ素酸化物、ケイ素亜酸化物、ケイ素酸化物水和物、ケイ素水酸化物、およびそれらの混合物からなる群より選択されるケイ素成分を有する無機ネットワークと、前記無機ネットワークに少なくとも部分的に共有結合的に結合された、エポキシ、アクリレート、メタクリレート、ビニル、およびそれらの混合物からなる群より選択される官能性を備えたモノマーを重合して得られる共重合体で顔料表面を被覆することにより、機械的安定性、低ガス発生性に優れたアルミニウム顔料が得られるという。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６２－２５３６６８号公報

特許文献2：特開２０１４－１８５３２８号公報

特許文献3：特開２００５－１４６１１１号公報

特許文献4：特開２０１０－２７０２８１号公報

特許文献5：特開２００８－２０１８２１号公報

特許文献6：特表２００９－５０３２０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし上記の技術では、メタリック顔料表面に被覆されている高分子被膜は均一な厚みではないためメタリック塗料として元来要求される光輝感が損なわれるばかりではなく、場合によっては被覆されていない部分（ピンホール）が存在する場合があり、耐薬品性が乏しく、塗膜の耐久性に悪影響を及ぼしていた。

[0006] 上記のような技術背景に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、光輝性が良好で、アルカリ等の薬品に対する耐薬品性に優れた、顔料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、無機又は金属粒子表面を被覆するアクリル系共重合体の重合において、特定の重合開始剤を用いることで、光輝性が良好で、耐薬品性に優れた顔料が得られることを見出し、本発明を完成させた。

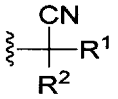
[0008] すなわち、本発明は、ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルの単量体（Ｂ１）と、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体（Ｂ２）とを、ニトリル基を含む重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させ、無機又は金属粒子（Ａ）上にアクリル系共重合体（Ｂ）を形成させてなり、

前記無機又は金属粒子（Ａ）が、前記共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆され、

前記アクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、前記重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造を含むことを特徴とする、樹脂被覆無機又は金属顔料を提供するものである。

[0009]

［化1］


… （１）

[0010] ［式（１）中、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～５のアルキル基、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ^{2a}で表される基、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨＲ^{2a}で表される基｛前記Ｒ^{2a}は炭素数１～８のアルキル基を表す。｝を表し、前記Ｒ^{1}と前記Ｒ^{2}とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。］

発明の効果

[0011] 本発明の樹脂被覆無機又は金属顔料は、ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルの単量体（Ｂ１）と、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体（Ｂ２）とを、ニトリル基を含む重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させることにより、被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するものとなり、光輝性が良好で、アルカリ等の薬品に対する耐薬品性に優れる。

発明を実施するための形態

[0012] ≪樹脂被覆無機又は金属顔料≫

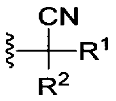
本実施形態の樹脂被覆無機又は金属顔料（「被覆顔料」と省略することがある。）は、ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルの単量体（Ｂ１）と、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体（Ｂ２）とを、ニトリル基を含む重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させ、無機又は金属粒子（Ａ）上にアクリル系共重合体（Ｂ）を形成させてなり、

前記無機又は金属粒子（Ａ）が、前記共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆され、

前記アクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、前記重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造を含む。

[0013]

［化2］



… （１）

[0014] ［式（１）中、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～５のアルキル基、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ^{2a}で表される基、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨＲ^{2a}で表される基｛前記Ｒ^{2a}は炭素数１～８のアルキル基を表す。｝を表し、前記Ｒ^{1}と前記Ｒ^{2}とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。］

[0015] ＜粒子（Ａ）＞

実施形態に係る無機又は金属粒子（Ａ）（「粒子（Ａ）」と省略することがある。）は、無機粒子又は金属粒子であって、無機又は金属を含む任意の粒子が挙げられる。金属としては、元素の周期表１～１５族に属するもののうち、第１周期及び第２周期のものを除いたものが挙げられる。無機及び／又は金属材料としては、雲母チタン、ガラス粉末、アルミニウム粉、銀粉、銅粉、ブロンズ粉、亜鉛粉、ステンレス粉、ニッケル粉などを例示できる。これらのなかでは、金属粉子が好ましく、扁平形状（鱗片形状）の金属粒子がより好ましく、アルミニウム粒子がさらに好ましく、光輝性の観点から扁平形状のアルミニウム粒子が特に好ましい。

[0016] 実施形態に係る無機又は金属粒子（Ａ）は、従来公知の方法で製造されたものを広く用いることができる。扁平形状の粒子（Ａ）を用いる場合には、略球状粒子を磨砕・加工して扁平形状の粒子にしてもよいし、もともと扁平形状に合成・加工された粒子を用いてもよい。扁平形状のアルミニウム粒子の加工方法としては、ボールミルを用いる方法や蒸着を利用する方法が挙げられる。コーンフレークまたはシルバーダラーと呼ばれる形状のアルミニウム粒子や蒸着アルミニウム粒子等が例示される。

[0017] 以下、粒子（Ａ）の形状について説明する。通常、顔料としての粒子（Ａ）は１個のみで提供されることは想定されないため、下記に示す値は、提供される複数個の粒子（Ａ）を対象にして求められた平均値であってもよい。

[0018] 粒子（Ａ）の平均粒径は、１００μｍ以下であってよく、０．１μｍ～１００μｍであってよく、１μｍ～８０μｍであってよく、５μｍ～５０μｍであってよい。

粒子（Ａ）の平均粒径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された体積基準の累積粒度分布から、体積基準メジアン径ｄ５０として算出可能である。

優れた光輝性及び分散性が得られるとの観点から、粒子（Ａ）の平均粒径は０．１μｍ以上であることが好ましい。なかでも、特に優れた光輝性及び分散性が得られるとの観点から、粒子（Ａ）の平均粒径は５μｍ以上であることが好ましい。粒子（Ａ）の平均粒径が１００μｍ以下であると、粒子の沈殿が生じ難く、且つ光輝性も良好であるため好ましい。なかでも特に、粒子（Ａ）の平均粒径が５０μｍ以下であると、粒子の沈殿が生じ難く、且つ光輝性も良好であるため好ましい。

[0019] 粒子（Ａ）が扁平形状である場合、粒子（Ａ）の平均厚みは、１μｍ以下であってよく、０．００１μｍ～１μｍであってよく、０．０１～０．８μｍであってよく、０．０１～０．５μｍであってよい。粒子（Ａ）の平均厚みは、１個の粒子（Ａ）に対して、無作為に選定された領域における厚みの平均値をもとめ、そこからさらに複数個の粒子（Ａ）の厚みについての平均値とする。ここで複数個とは１０個以上とする。

粒子（Ａ）の平均粒径（Ｒ）と平均厚み（ｔ）の比Ｒ／ｔは、５以上であることが好ましく、５～３０００であってよく、１５～１５００であってよく、３０～７５０であってよい。粒子（Ａ）の前記Ｒ／ｔが上記の範囲内であることで、粒子が適度な薄片の形状となるため、優れた光輝性が得られやすい。

[0020] 粒子（Ａ）の表面粗さＲａは、２０ｎｍ以下が好ましく、１５ｎｍ以下がより好ましい。粒子（Ａ）の表面粗さＲｃは、８０ｎｍ以下が好ましく、６０ｎｍ以下がより好ましい。前記表面粗さＲａ及び／又はＲｃが上記の上限値以下であることにより、粒子（Ａ）の表面状態がより平滑となり、優れた

光輝性が発揮されやすい。

[0021] 粒子（Ａ）の形状に関し、上記の平均粒径、平均厚み、Ｒ／ｔ、Ｒａ、Ｒｃの５つの項目の数値範囲のうち、２つ以上の項目の数値範囲を満たしていることが好ましい。

[0022] ＜アクリル系共重合体（Ｂ）＞

実施形態に係るアクリル系共重合体（Ｂ）は、ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルの単量体（Ｂ１）（「単量体（Ｂ１）」と省略することがある。）と、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体（Ｂ２）（「単量体（Ｂ２）」と省略することがある。）と、のラジカル重合物である。実施形態に係るアクリル系共重合体（Ｂ）は、単量体（Ｂ１）に由来する構成単位、及び単量体（Ｂ２）に由来する構成単位を含む。

[0023] 実施形態に係る単量体（Ｂ１）は、ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルである。

ラジカル重合性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはこれら不飽和ジカルボン酸のハーフエステル等が挙げられる。これらの単量体は、１種または２種以上を併用して用いることができる。

ラジカル重合性リン酸エステルとしては、２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジ－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、トリ－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジ－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、トリ－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス（２－ヒドロキシエチルメタクリラート）ホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、２－メタクリロイルオ

キシプロピルホスフェート等が挙げられる。これらの単量体は、１種または２種以上を併用して用いることができる。

[0024] 実施形態に係る単量体（Ｂ２）は、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体である。

１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、グリセリントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどや、これら単量体のエチレンオキシド（ＥＯ）及び／又はプロピレンオキシド（ＰＯ）付加物、或いは、イソシアヌル酸ＥＯ変性トリアクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は１種または２種以上を併用して用いることができる。

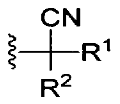
[0025] 被覆顔料における、アクリル系共重合体（Ｂ）の、単量体（Ｂ１）に由来する構成単位と単量体（Ｂ２）に由来する構成単位とのモル比率（Ｂ１：Ｂ２）は、被覆樹脂の被覆状態を良好とする観点から、１：１．５～１：１０が好ましく、１：１．５～１：８がより好ましく、１：１．５～１：７がさらに好ましい。

[0026] ＜重合開始剤（Ｃ）＞

実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）は、活性種として少なくともラジカルを発生させるラジカル重合開始剤であって、ニトリル基を含むものである。当該重合開始剤（Ｃ）としては、ニトリル基を含むアゾ重合開始剤が好ましい。

実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）を用いて、前記単量体（Ｂ１）と、前記単量体（Ｂ２）とをラジカル重合反応させると、得られたアクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造が含まれる。

[0027] [化3]


… (1)

[0028] ［式（１）中、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～５のアルキル基、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ^{2a}で表される基、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨＲ^{2a}で表される基｛前記Ｒ^{2a}は炭素数１～８のアルキル基を表す。｝を表し、前記Ｒ^{1}と前記Ｒ^{2}とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。］

[0029] Ｒ^{2}の炭素数２～５のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。炭素数２～５のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

[0030] Ｒ^{2a}の炭素数１～８のアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。炭素数１～８のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

[0031] 前記式（１）において、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～５の直鎖状のアルキル基を表すことが好ましい。

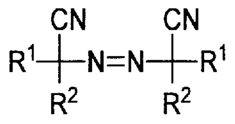
前記式（１）において、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～３のアルキル基を表すことが好ましい。

前記式（１）において、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～３の直鎖状のアルキル基を表すことが好ましい。

[0032] 実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）としては、下記一般式（２）で表される化合物が挙げられる。

[0033]

[化4]


…（２）

[0034] ［式（２）中、R^1及びR^2は、前記式（１）におけるものと同一の意味を表す。］

[0035] 実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）としては、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）等が挙げられ、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）が好ましい。

[0036] 実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）の、重合時温度９０～１００℃における半減期時間は、３～４５分であることが好ましく、４～４０分であることが好ましく、５～３５分であることがより好ましく、５～２０分であることがさらに好ましく、５～１０分であることが特に好ましい。

なお、実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）の、重合時温度９０～１００℃における半減期時間は、５～１５分であってもよく、１５～２５分であってもよく、２５～３５分であってもよい。

[0037] ＜粒子（Ａ）と被覆樹脂＞

以下、実施形態の被覆顔料における粒子（Ａ）及び被覆樹脂について説明する。ここで、通常、被覆顔料は、顔料の粒子１個のみで提供されることは想定されないため、下記に示す値は、提供される被覆顔料を対象にした平均値として求めてもよい。

[0038] 実施形態の被覆顔料において、粒子（Ａ）は、アクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆されている。

[0039] 被覆樹脂はアクリル系共重合体（Ｂ）を５０質量％以上含むものであることが好ましく、８０質量％以上含むものであることがより好ましく、９５質量％以上含むものであることがさらに好ましく、９９質量％以上含むものであることが特に好ましい。又は、被覆樹脂はアクリル系共重合体（Ｂ）のみ

からなるものであってもよい。

[0040] 本明細書において、粒子（Ａ）が「被覆樹脂に被覆されている」とは、粒子（Ａ）表面の一部又は全部に被覆樹脂が積層されている状態を意味する。被覆樹脂は、粒子（Ａ）の表面に直接結合していることが好ましい。結合の種類としては、共有結合、配位結合、イオン結合等の化学結合が挙げられる。被覆樹脂が粒子（Ａ）の表面に結合していることにより、粒子（Ａ）から被覆樹脂を剥がれ難くすることができる。

[0041] 実施形態の被覆顔料において、粒子（Ａ）と被覆樹脂との質量比（粒子（Ａ）：被覆樹脂）は、５０：５０～９９．９：０．１が好ましく、７０：３０～９９．７：０．３が特に好ましい。粒子（Ａ）と被覆樹脂との質量比が上記範囲内にあることで、粒子（Ａ）の光輝性と被覆樹脂の耐薬品性とのバランスが好ましいものとなる。また、粒子（Ａ）に対する被覆樹脂の被覆が薄くなることで、光輝感の観点からも好ましい。

プレコートメタル用途等耐薬品性が特に重要視される用途においては、光輝性と耐薬品性のバランスが取れる範囲内で被覆される樹脂が厚いほうが好ましく、７０：３０～９０：１０が特に好ましい。

また、光輝性が特に重要視される用途においては、アルミ顔料そのものが持つ光反射性を最大限活かすために、光輝性と耐薬品性のバランスが取れる範囲内で被覆される樹脂が薄いほうが好ましく、８０：２０～９９：１、特に８０：２０～９５：５が好ましい。

[0042] 実施形態の被覆顔料における、粒子（Ａ）の総表面積［m^2］あたりの単量体（Ｂ１）の質量［ｇ］（単量体（Ｂ１）の質量［ｇ］／粒子（Ａ）の総表面積［m^2］）は、5×10^{-4}～35×10^{-4}［$\mathrm{g/m^2}$］が好ましく、7×10^{-4}～25×10^{-4}［$\mathrm{g/m^2}$］がより好ましく、10×10^{-4}～20×10^{-4}［$\mathrm{g/m^2}$］がさらに好ましい。

粒子（Ａ）総表面積あたりの単量体（Ｂ１）の質量が上記範囲内にあることで、粒子（Ａ）の光輝性と被覆樹脂の耐薬品性とのバランスが好ましいものとなる。また、単量体（Ｂ１）は、アクリル系共重合体（Ｂ）の重合の起

点となり得るものであるので、粒子（Ａ）総表面積あたりの単量体（Ｂ１）の質量が６×１０$^{-4}$以上であることにより、粒子（Ａ）の表面上でのラジカル重合が、領域間でより均一な状態で進行すると考えられる。その結果、平滑で均一な厚みを有する被覆樹脂が得られる。

[0043] 粒子（Ａ）の総表面積は、比表面積計を用いて測定した粒子（Ａ）の比表面積と粒子（Ａ）の質量から計算することができる。

[0044] 前記被覆樹脂は樹脂粒を有していてよい。実施形態に係る樹脂粒は、粒子（Ａ）上で共重合体（Ｂ）がラジカル重合されることで形成され得るものであり、半球状の共重合物であり得る。

被覆樹脂の「平滑」及び「均一な厚み」の程度の指標として、実施形態の被覆顔料において、前記被覆樹脂の面積に対する、前記被覆樹脂の表面の、面積円相当径が２５ｎｍ以上の樹脂粒の総面積の割合が１５面積％以下であることが好ましく、１３面積％以下であることがより好ましく、５面積％以下であることがさらに好ましく、２面積％以下であることが特に好ましい。面積円相当径が２５ｎｍ以上の樹脂粒の総面積の割合が上記の上限値以下である被覆顔料は、被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するので、光輝性及び耐薬品性が大変に優れている。

前記被覆樹脂の面積（投影面積）に対する、前記被覆樹脂の表面の、面積円相当径が２５ｎｍ以上の樹脂粒の総面積（投影面積）の割合は、例えば、被覆顔料のＳＥＭ画像ファイルに対して、測定エリアで観察される樹脂粒１粒子ごとにＨｅｙｗｏｏｄ径（面積円相当径）を算出し、樹脂被覆アルミニウム顔料表面に観察される付着樹脂について、面積円相当径が２５ｎｍ以上の樹脂粒の割合（面積％）を下記式により計算できる。

面積円相当径２５ｎｍ以上の樹脂粒割合（面積％）＝測定エリアにおける面積円相当径２５ｎｍ以上の樹脂粒の総面積（μｍ^2）／測定エリア面積（μｍ^2）×１００

なお、測定に使用した画像は、被覆樹脂が撮像されていた部分のみを測定エリアとして使用し、面積円相当径２５ｎｍ以上の樹脂粒の総面積は、各面

積円相当径から算出するものとする。値は、複数個の被覆粒子の粒子表面に対しての観察結果の平均値として算出してよい。

[0045] 実施形態の被覆顔料は、一例として、後述の被覆顔料の製造方法により製造可能である。

実施形態の被覆顔料は、

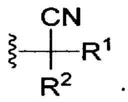
（ｉ）粒子（Ａ）と、単量体（Ｂ１）と、を反応させ、

（ｉｉ）前記単量体（Ｂ１）又はそれに由来する構造と、単量体（Ｂ２）とを、重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させることにより、粒子（Ａ）上にアクリル系共重合体（Ｂ）を形成させてなり、

前記無機又は金属粒子（Ａ）が、アクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆され、

前記アクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、前記重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造を含むものであってもよい。

[0046] [化5]



…（１）

[0047] 式（１）中、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～５のアルキル基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ^{2a}で表される基、又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｒ^{2a}で表される基｛前記Ｒ^{2a}は炭素数１～８のアルキル基を表す。｝を表し、前記Ｒ^{1}と前記Ｒ^{2}とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。］

[0048] 前記ラジカル重合反応は、開始剤の半減期時間が３～４５分の条件下で行われたものであることが好ましく、４～４０分の条件下で行われたものであることが好ましく、５～３５分の条件下で行われたものであることがより好ましく、５～２０分の条件下で行われたものであることがさらに好ましく、５～１０分の条件下で行われたものであることが特に好ましい。

なお、前記ラジカル重合反応は、開始剤の半減期時間が５～１５分の条件下で行われたものであってもよく、１５～２５分の条件下で行われたもので

あってもよく、２５～３５分の条件下で行われたものであってもよい。

[0049] ＜塗料・インク＞

実施形態の被覆顔料は、塗料又はインクとして利用可能である。一実施形態として、実施形態の被覆顔料を含有する塗料又はインクを提供できる。塗料としては、粉体塗料、家具塗装用塗料、電化製品塗装用塗料、自動車塗装用塗料、プラスチック塗装用塗料等が挙げられる。インクとしては、印刷用インク、包装材印刷用インク等が挙げられる。

[0050] 塗料又はインクは、実施形態の被覆顔料と、分散媒と塗料又はインク用樹脂とを含有してもよい。分散媒としては、金属顔料の分散に用いられる任意の分散媒を用いることができ、従来公知の分散媒を用いてもよい。分散媒としては、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、ホワイトスピリッツ等の脂肪族炭化水素系溶剤、及びミネラルスピリット等の芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の混合系溶剤等が挙げられる。

塗料又はインク用樹脂としては、塗料またはインクへと配合される任意の樹脂を用いることができ、従来公知の樹脂を用いてもよい。樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩ビ酢ビ共重合樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

また、塗料又はインク用顔料としては、実施形態の被覆顔料の他に、実施形態の被覆顔料に該当しない、塗料またはインクへと配合される任意の着色顔料を更に含有することができ、従来公知の着色顔料を用いてもよい。着色顔料としては、フタロシアニン系顔料、ハロゲン化フタロシアニン系顔料、

キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料、アゾメチン金属錯体系顔料、インダンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、ベンゾイミダゾロン系顔料、縮合アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラピリミジン系顔料、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、バナジウム酸ビスマスが挙げられる。

[0051] 例えば、塗料又はインクは被覆顔料を０．５～５０質量％含有することが好ましく、５～４０質量％含有することがより好ましく、１０～３０質量％含有することがさらに好ましい。

[0052] 塗料又はインクは、実施形態の被覆顔料の他に、必要に応じて老化防止剤、防腐剤、防軟剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、帯電防止剤などの各種添加剤を含有してもよい。

[0053] 実施形態の被覆顔料は、重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させたアクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆されている。実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）を用いて、前記単量体（Ｂ１）と、前記単量体（Ｂ２）とをラジカル重合反応させると、得られたアクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するものとなり、被覆顔料は、光輝感が良好で且つ耐薬品性に優れたものとなる。このことは、おそらく、重合開始剤（Ｃ）の重合時温度における半減期時間が比較的短いために、時間あたりに供給されるラジカルの量が増加し、形成される樹脂粒の大きさが小さくなり、形成される樹脂粒の数が増え、領域間でのラジカル重合反応の進行がより均一な状態となり、その結果、平滑で均一な厚みを有する被覆樹脂が形成されることによるものと考えられる。

[0054] 重合開始剤（Ｃ）を用いることで、従来技術に比して得られるアクリル系共重合体（Ｂ）の分子量は小さくなる。その結果、樹脂表面にて成長する樹脂粒のサイズは従来技術に比して小さくなる。この結果、形成された半球状の共重合物である樹脂粒同士の間に生じる空隙面積は無視できるほど小さくすることが出来る。これは、無機または金属粒子の露出面積がほとんどなく

なることを意味し、酸またはアルカリによって腐食され難く、優れた耐薬品性を担保することが可能となる。

また、樹脂粒の直径が小さいと樹脂被覆顔料表面の凹凸が小さくなるため、光の乱反射が起こりにくく、光輝感の低下を防ぐことが出来る。

被覆樹脂の層を厚くすれば耐薬品性を向上させることができるが、被覆樹脂の層が厚くなると光輝性が損なわれてしまう。一方、実施形態の被覆樹脂は、被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するので、光輝性、及び耐薬品性が非常に良好である。

樹脂の表面が平滑でないと凸部に力が加えられた場合に剥がれやすさの原因となってしまう。一方、実施形態の被覆樹脂は、被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するので、光輝性、耐薬品性、に加え、塗膜耐久性も良好となり得る。

被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有することは、同等の耐薬品性を有する被覆顔料と比べて、より被覆樹脂の厚みを少なくできるということであり、本来の粒子（Ａ）の輝きがより良好に発揮される。

[0055] ≪被覆顔料の製造方法≫

実施形態の被覆顔料の製造方法は、

（ｉ）粒子（Ａ）と、単量体（Ｂ１）と、を反応させる工程、

（ｉｉ）前記単量体（Ｂ１）又はそれに由来する構造と、単量体（Ｂ２）とを、重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させることにより、粒子（Ａ）上にアクリル系共重合体（Ｂ）を形成させる工程、とを有し、

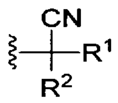
前記粒子（Ａ）が、アクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆され、

前記ラジカル重合反応は、開始剤の半減期時間が３～４５分の条件下で行い、

前記アクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、前記重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造を含む。

[0056]

[化6]



… (1)

[0057] ［式（１）中、Ｒ^{1}はメチル基を表し、Ｒ^{2}は炭素数２～５のアルキル基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ^{2a}で表される基、又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｒ^{2a}で表される基｛前記Ｒ^{2a}は炭素数１～８のアルキル基を表す。｝を表し、前記Ｒ^{1}と前記Ｒ^{2}とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。］

[0058] 実施形態の被覆顔料の製造方法において、金属粒子（Ａ）、共重合体（Ｂ）、単量体（Ｂ１）、単量体（Ｂ２）、重合開始剤（Ｃ）、及び式（１）について、上記≪樹脂被覆無機又は金属顔料≫で例示したものが挙げられ、詳細な説明を省略する。

[0059] 前記工程（ｉ）は、粒子（Ａ）と、単量体（Ｂ１）と、を反応させて粒子（Ａ）との間に結合を形成させる工程であってもよい。結合の種類としては、共有結合、配位結合、イオン結合等の化学結合が挙げられる。

[0060] 前記工程（ｉ）は、粒子（Ａ）の最表面の原子と、単量体（Ｂ１）との間に結合を形成させる工程であってもよい。結合の種類としては、共有結合、配位結合、イオン結合等の化学結合が挙げられる。

[0061] 上記工程（ｉ）によれば、粒子（Ａ）の表面に、単量体（Ｂ１）、又は反応の結果生じた単量体（Ｂ１）に由来する構造が結合した状態となる。粒子（Ａ）の表面に結合した単量体（Ｂ１）又はそれに由来する構造は、続くラジカル重合の起点となり得る。

上記工程（ｉｉ）によれば、粒子（Ａ）の表面に、アクリル系共重合体（Ｂ）を形成できる。

[0062] 上記工程（ｉ）及び工程（ｉｉ）を経て製造された被覆顔料の、アクリル系共重合体（Ｂ）は、粒子（Ａ）の側から、単量体（Ｂ１）に由来する構成単位、単量体（Ｂ２）に由来する構成単位をこの順に有するものとなり得る。

[0063] 工程（ｉ）及び工程（ｉｉ）において、反応は反応液中で進行させることができる。工程（ｉ）における反応液は、粒子（Ａ）と、単量体（Ｂ１）と、溶媒及び／又は分散媒と、必要に応じその他の成分と、を含むことができる。工程（ｉｉ）における反応液は、粒子（Ａ）と単量体（Ｂ１）との反応物と、重合開始剤（Ｃ）と、単量体（Ｂ２）と、溶媒及び／又は分散媒と、必要に応じその他の成分と、を含むことができる。

[0064] 溶媒及び／又は分散媒としては、有機溶剤が挙げられる。有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ミネラルスピリット等の石油系溶剤を例示できる。その他の成分としては、ラジカル重合反応の連鎖移動剤等が挙げられる。

[0065] 工程（ｉ）における反応液の温度は、一例として、８０～１２０℃程度が挙げられる。

工程（ｉｉ）における反応液の温度は、ラジカル重合反応の反応温度であり、一例として、８０～１１０℃であることが好ましく、８５～１０５℃であることがより好ましく、９０～１００℃であることがさらに好ましい。

[0066] 前記ラジカル重合反応は、重合開始剤（Ｃ）の半減期時間が３～４５分の条件下で行われたものであることが好ましく、４～４０分の条件下で行われたものであることが好ましく、５～３５分の条件下で行われたものであることがより好ましく、５～２０分の条件下で行われたものであることがさらに好ましく、５～１０分の条件下で行われたものであることが特に好ましい。

なお、前記ラジカル重合反応は、開始剤の半減期時間が５～１５分の条件下で行われたものであってもよく、１５～２５分の条件下で行われたものであってもよく、２５～３５分の条件下で行われたものであってもよい。

[0067] 実施形態の被覆顔料の製造方法によれば、上記工程（ｉ）及び工程（ｉｉ

）を行うことにより、実施形態の被覆顔料が製造される。

[0068] 実施形態に係る重合開始剤（Ｃ）を用いて、前記単量体（Ｂ１）と、前記単量体（Ｂ２）とをラジカル重合反応させると、得られたアクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するものとなり、被覆顔料は、光輝感が良好で且つ耐薬品性に優れたものとなる。

実施例

[0069] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断わりがない限り「部」、「％」は質量基準である。

[0070] 〔樹脂被覆アルミニウム顔料の製造〕

本発明に係る被覆顔料を、下記のとおり製造した。

[0071] ＜実施例１＞

容量３Ｌの４つ口フラスコに、原料Ａ（アルミニウムペースト「ＭＡＸＡＬ　６４０６４」、Ｂｅｎｄａ－Ｌｕｔｚ　Ｗｅｒｋｅ社製、平均粒径１５μｍ、扁平形状、金属分６７質量％）３２６ｇと、ミネラルスピリット（ＪＸ日鉱日石エネルギー社製）１０８０ｇを加え、不活性ガス雰囲気下で１００℃に昇温した。次に原料Ｂ１：アクリル酸２ｇを加え、１００℃で１時間攪拌した。この工程により、原料Ａのアルミニウム粒子表面と原料Ｂ１のアクリル酸との化学結合が形成された。結合の形成はＦＴ－ＩＲにより確認された。

次に、原料Ｂ２：トリメチロールプロパントリメタクリレート３３ｇと開始剤溶液（原料Ｃ：２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）０．５ｇをミネラルスピリットに溶解させ、２．５重量パーセント溶液に調製したもの）を加え、１００℃で４時間重合した。本実施例の開始剤の半減期時間は６分であった。重合終了後、常温まで冷却し、この反応液を濾過し、ミネラルスピリットを用いて洗浄することにより、ペースト状の光輝材料である樹脂被覆アルミニウム顔料を得た。この粒子における金属分と樹脂被覆層の重量比は８６：１４であった。

[0072] <実施例２～１５>

原料Ａ～Ｃ及びミネラルスピリットを、表１に示した化合物、仕込み量（ｇ）に変更した以外は実施例１と同様に合成を行い、ペースト状の光輝材料である実施例２～１５の樹脂被覆アルミニウム顔料を得た。各実施例における重合反応温度、及び開始剤の半減期時間は表１に併記した。

[0073] <比較例１～２>

原料Ａ～Ｃ及びミネラルスピリットを、表１に示した化合物、仕込み量（ｇ）に変更した以外は実施例１と同様に合成を行い、ペースト状の光輝材料である比較例１～２の樹脂被覆アルミニウム顔料を得た。各比較例における重合反応温度、及び開始剤の半減期時間は表１に併記した。

[0074] 得られた樹脂被覆アルミニウム顔料の評価を、以下の方法により行った。

[0075] 〔耐薬品性の評価〕

樹脂被覆アルミニウム顔料（不揮発分）４．４質量部と、ワニス｛ベッコライト（登録商標）Ｍ－６００３－６０、ＤＩＣ株式会社製｝１２．３質量部、スーパーベッカミン（登録商標）Ｌ－１０５－６０（ＤＩＣ株式会社製）１．８質量部、スーパーベッカミン（登録商標）Ｊ－８２０－６０（ＤＩＣ株式会社製）１．８質量部と、ミネラルスピリットおよび混合溶剤｛ソルベッソ（登録商標）１００（エクソン　モービル社製）：ｎ－ブタノール＝１：２｝計９．６質量部とを混ぜて、プラスチック板に塗装した。得られた塗板を３０分間常温で乾燥した後、該塗板を１４０℃にて１５分間加熱して塗膜を硬化させた。

上記で得られた塗板上に、スポイトにて１０％（ｗ／ｖ）水酸化ナトリウム水溶液を３滴垂らし、室温で１５時間保管した。その後、塗板を水洗、乾燥し、水酸化ナトリウム水溶液滴下前後での塗膜の色差を目視評価することにより、耐薬品性を求めた。耐薬品性の評価としては、「○」：水酸化ナトリウム水溶液滴下前後で色差が確認できないか、もしくは僅かに溶解が見られた場合、「×」：水酸化ナトリウム水溶液滴下部分のアルミニウムが完全に溶解した場合、として相対評価を行った。結果を表１に示す。

[0076]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2
原料A	MAXAL 64064 (平均粒径15μm)	326	326	326	326	326	326	326	326	326	326	326					326	326
	MAXAL 64054 (平均粒径17μm)												326					
	MAXAL 64047 (平均粒径21.5μm)													326				
	MAXAL 64065 (平均粒径14μm)														326			
	MAXAL 64046 (平均粒径9μm)															326		
有機溶剤	ミネラルスピリット	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080					1080	1080	1080	1080		
	酢酸ノルマルプロピル								1080	1080	1080	1080					1080	1080
原料B1	アクリル酸	2	2	2	1	5			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	メタクリル酸						2											
	2－メタクリロイロキシエチルホスフェート							5										
原料B2	トリメチロールプロパントリアクリレート										33	16.5						
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	33	33	33	33	33	33	33				16.5	33	33	33	33	33	33
	ペンタエリスリトールトリアクリレート								19.5									
	ペンタエリスリトールテトラアクリレート								13.5									
	ジペンタエリスリトールペンタアクリレート									11.6								
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート									21.4								
原料C	2, 2'－アゾビス(2－メチルブチロニトリル)	0.5	2.2	3.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	2, 2'－アゾビス－2, 4－ジメチルバレロニトリル																	0.5
	アゾビスイソブチロニトリル																0.2	
ラジカル重合反応温度[℃]		100	95	100	100	95	100	100	90	90	90	90	100	100	100	100	80	70
半減期時間[min]		6	18	6	6	18	6	6	35	35	35	35	6	6	6	6	75	49
塗膜化評価	耐アルカリ性 (10%NaOHスポット試験、15時間後)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

[0077] 表１に示す結果から、重合開始剤として、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル又はアゾビスイソブチロニトリルを用いて製造された比較例１～２の樹脂被覆アルミニウム顔料と比較して、重合開始剤として、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）を用いて製造された実施例１～１５の樹脂被覆アルミニウム顔料は、塗膜化後の耐アルカリ性に優れることが示された。これは、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）は半減期時間が短いため、アルミニウム粒子表面に平滑で均一な厚さで樹脂が被覆されたことによるものと考えられる。

[0078] 各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはなく、請求項（クレーム）の範囲によってのみ限定される。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、光輝性が良好で、アルカリ等の薬品に対する耐薬品性に優れた、顔料を提供することができる。

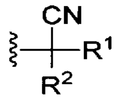
請求の範囲

[請求項1] ラジカル重合性不飽和カルボン酸又はラジカル重合性リン酸エステルの単量体（Ｂ１）と、１分子当たり３～６個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体（Ｂ２）とを、ニトリル基を含む重合開始剤（Ｃ）にてラジカル重合反応させ、無機又は金属粒子（Ａ）上にアクリル系共重合体（Ｂ）を形成させてなり、

前記無機又は金属粒子（Ａ）が、前記アクリル系共重合体（Ｂ）を含有する被覆樹脂に被覆され、

前記アクリル系共重合体（Ｂ）の末端に、前記重合開始剤（Ｃ）に由来する下記一般式（１）で表される構造を含むことを特徴とする、樹脂被覆無機又は金属顔料。

[化1]


…（1）

［式（１）中、R^1はメチル基を表し、R^2は炭素数２～５のアルキル基、－Ｃ（＝Ｏ）ＯR^{2a}で表される基、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨR^{2a}で表される基｛前記R^{2a}は炭素数１～８のアルキル基を表す。｝を表し、前記R^1と前記R^2とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。］

[請求項2] 前記R^1はメチル基を表し、R^2は炭素数２～５の直鎖状のアルキル基を表す、請求項１に記載の樹脂被覆無機又は金属顔料。

[請求項3] 前記R^1はメチル基を表し、R^2は炭素数２～３のアルキル基を表す、請求項１に記載の樹脂被覆無機又は金属顔料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09C3/10(2006.01)i, *C09C1/62*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)n

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)
C09C3/10, C09C1/62, C09D7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 1996/038506 A1 (Asahi Kasei Metals, Ltd.), 05 December 1996 (05.12.1996), examples; page 8, line 28 to page 9, line 3 & TW 425419 B & CN 1185798 A	1-2 3
X A	JP 2002-226733 A (Asahi Kasei Metals, Ltd.), 14 August 2002 (14.08.2002), examples; paragraph [0051] (Family: none)	1-2 3
X A	JP 2008-201821 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), examples; paragraph [0027] (Family: none)	1-2 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December 2016 (16.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915,Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-227798 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), examples; paragraph [0021] (Family: none)	1-2 3
X A	WO 2011/033655 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), examples; paragraph [0025] & US 2012/0165454 A1 examples; paragraph [0045] & EP 2479224 A1 & KR 10-2012-0035217 A & CN 102575114 A	1-2 3
X A	JP 2014-185328 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), examples; paragraph [0038] (Family: none)	1-2 3
A	JP 2004-231735 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2009-227710 A (DIC Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８２２５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C3/10(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C3/10, C09C1/62, C09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 1996/038506 A1 (旭化成メタルズ株式会社) 1996.12.05 実施例、第 8 頁第 28 行-第 9 頁第 3 行 & TW 425419 B & CN 1185798 A	1-2 3
X A	JP 2002-226733 A (旭化成メタルズ株式会社) 2002.08.14 実施例、[0051] (ファミリーなし)	1-2 3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　１６．１２．２０１６

国際調査報告の発送日　２７．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　３３４３
牟田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2008-201821 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.09.04 実施例、[0027] (ファミリーなし)	1-2 3
X A	JP 2009-227798 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009.10.08 実施例、[0021] (ファミリーなし)	1-2 3
X A	WO 2011/033655 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011.03.24 実施例、[0025] & US 2012/0165454 A1, Examples, [0045] & EP 2479224 A1 & KR 10-2012-0035217 A & CN 102575114 A	1-2 3
X A	JP 2014-185328 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.10.02 実施例、[0038] (ファミリーなし)	1-2 3
A	JP 2004-231735 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.08.19 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2009-227710 A (ＤＩＣ株式会社) 2009.10.08 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3