

(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
2016年3月31日(31.03.2016)



(10) 国際公開番号

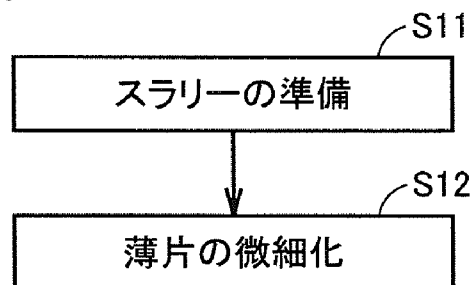
WO 2016/047253 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/04 (2006.01) B22F 9/12 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) C09C 1/64 (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01) C09C 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070367
- (22) 国際出願日: 2015年7月16日(16.07.2015)
- (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 2014-194961 2014年9月25日(25.09.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中尾 貴之(NAKAO, Takayuki); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METALLIC FLAKE PIGMENT

(54) 発明の名称: フレーク状金属顔料の製造方法

FIG.1



S11 Preparation of slurry
S12 Micronization of flakes

(57) Abstract: Provided is a method by which metallic flake pigments can be produced more efficiently than by conventional techniques. The method for producing a metallic flake pigment according to the present invention comprises the steps of preparing a slurry containing metallic flakes and micronizing the flakes by high-pressure injection of the slurry.

(57) 要約: 従来に比して効率よくフレーク状金属顔料を製造する方法を提供する。本発明のフレーク状金属顔料の製造方法は、金属からなる薄片を含むスラリーを準備する工程と、スラリーを高圧噴射させて薄片を微細化する工程と、を含む。



WO 2016/047253 A1

明 細 書

発明の名称： フレーク状金属顔料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フレーク状金属顔料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、フレーク形状の金属顔料（以下、「フレーク状金属顔料」ともいう）は、塗膜を形成した際に優れたメタリック感を発揮することから、塗料、インクなどに利用されている。このようなフレーク状金属顔料は、これまで、以下のようなボールミル法により製造されていた。

[0003] まず、原料となる金属粉末と有機溶媒と高級脂肪酸などの磨砕助剤とを準備する。次に、これらを円筒形のドラム内に投入して、さらにメディア（ボール）を投入する。そして、ドラムを回転させてドラム内の金属粉末に対して機械的な力を加えることにより、金属粉末をフレーク化する。

[0004] このようなボールミル法は、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上、最大粒子径が $20\mu\text{m}$ を超える粉末を製造するには適しており、製造された粉末は、スプレー塗装、スクリーン印刷などの塗布技術において、広く利用されている。

[0005] ところで、近年、プラスチックフィルム上に薄い金属蒸着膜を形成し、それを破碎してフレーク状金属顔料を製造する真空蒸着法が知られている。これによれば、ボールミル法で得られるフレーク状金属顔料に比して厚みが均一であり、平滑かつ平坦な表面を有し、金属調に優れるフレーク状金属顔料を製造することができる。

[0006] たとえば、特開2008-174712号公報（特許文献1）には、真空蒸着法によりアルミニウム蒸着層を形成し、これを溶媒中で超音波処理することにより剥離、微細化、分散処理を行うことにより、所望の粒径のアルミニウム顔料を作製する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-174712号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記のような超音波処理は、金属蒸着膜を所望の粒子径に破碎するのに多くの時間を要する。特に、粒子径を細かくしたい場合や、金属蒸着層の厚みが大きい場合には、粉碎が進まず、所望の粒子径に破碎できない。このため、金属蒸着膜を所望の粒子径に効率よく破碎する方法が望まれている。

[0009] 本発明は、上記のような現状に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、従来に比して効率よくフレーク状金属顔料を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らの検討により、特許文献1に開示されるような方法では、所望のアルミニウム顔料が得られるまでには長い処理時間が必要であり、また、微細なフレーク状顔料を得ようとしても、実質的に、必要とされる程度にまで金属顔料を微細化することは困難であることが分かった。

[0011] そこで、従来とは異なる技術での破碎プロセスの検討が必要であると考え、さらなる検討を重ねたところ、その厚みに対して十分に大きい面を有する薄片を作製し、これを高圧噴射させて薄片に外力を加えることによって、この薄片を効率的に破碎できることを見出した。本発明はこの知見に基づき完成されたものである。

[0012] すなわち、本発明の一態様に係るフレーク状金属顔料の製造方法は、金属からなる薄片を含むスラリーを準備する工程と、スラリーを高圧噴射させて薄片を微細化する工程と、を含むことを特徴とする。

[0013] 上記フレーク状金属顔料の製造方法において好ましくは、微細化する工程は、スラリーを70MPa以上の圧力で噴射部から反応室内に噴射させる工程と、噴射されたスラリーに含まれる薄片を反応室内に配置される硬質体に衝突させる工程と、を備える。

[0014] 上記フレーク状金属顔料の製造方法において好ましくは、微細化する工程は、スラリーを70MPa以上の圧力で噴射部から反応室内に噴射させる工程と、噴射部から噴射されたスラリー同士を衝突させることにより、スラリーに含まれる薄片同士を衝突させる工程と、を備える。なお、噴射部は2つ以上備えるのが好ましく、この場合、それぞれの噴射部からスラリーが噴射され、噴射されたそれぞれのスラリーに含まれる薄片同士が衝突するので、効率的に微細化することができる。

[0015] 上記フレーク状金属顔料の製造方法において好ましくは、薄片は、真空蒸着法により得られたアルミニウムからなる。

発明の効果

[0016] 本発明のフレーク状金属顔料の製造法によれば、効率よくフレーク状金属顔料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施形態に係るフレーク状金属顔料の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2A]実施形態に係るフレーク状金属顔料の製造方法において、準備されるスラリーに含まれる薄片の形状を説明するための模式的な側面図である。

[図2B]実施形態に係るフレーク状金属顔料の製造方法において、準備されるスラリーに含まれる薄片の形状を説明するための模式的な平面図である。

[図3]微細化する工程の一例を説明するためのフロー図である。

[図4]微細化する工程の一例を説明するための模式図である。

[図5]微細化する工程の他の一例を説明するためのフロー図である。

[図6]微細化する工程の他の一例を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 《フレーク状金属顔料》

本実施形態に係るフレーク状金属顔料は、後述する本実施形態のフレーク状金属顔料の製造方法により製造されるものである。フレーク状金属顔料の粒子径は特に限定されないが、フロー式粒子像分析装置により測定された個

数分布における面積円相当径の50%累積頻度であるP50が、 $10.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0019] 「面積円相当径」とは、撮像した粒子画像の投影面積に相当する円の直径であり、「P50」とは、個数分布における面積円相当径の累積分布において、累積頻度が50%となる粒径である。なお、本願明細書において特に説明がない限り、「粒径」は上記「面積円相当径」を意味するものとする。

[0020] P50が $10.0\mu\text{m}$ 以下のフレーク状金属顔料は、従来の超音波処理によって短時間に効率よく製造することが難しいが、後述する本実施形態の製造方法によれば、効率のよい製造が可能となる。フレーク状金属顔料のP50は、 $5.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、P50の下限值は特に限定されないが、製造効率の面を考慮すれば、 $0.100\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.500\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.000\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

[0021] 上記フレーク状金属顔料は金属からなる。金属としては、画像形成において優れたメタリック感を発揮する金属であることが好ましく、たとえば、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス、ニッケルを挙げることができる。特に、優れたメタリック感を発揮することができること、さらに製造コストの観点から、アルミニウムであることが好ましい。なお、本明細書において「メタリック感」とは、きらきらとした、金属光沢のような輝度の高い色調であって視覚的に認識されるものである。

[0022] 上記アルミニウムは、金属アルミニウムからなることはもちろん、アルミニウム合金であってもよく、これらの混合物であってもよい。アルミニウム合金としては、主たる金属であるAlと、シリコン(Si)、マグネシウム(Mg)、および遷移金属から選ばれる少なくとも1種以上とからなる合金等を挙げることができる。ただし、安価に工業的生産が可能である点、高いメタリック感を示す点から、フレーク状金属顔料はAlからなることが好ましい。

[0023] また、フロー式粒子像分析装置としては、シスメックス株式会社製の商品

名「F P I A - 2 1 0 0」、「F P I A - 3 0 0 0」、「F P I A - 3 0 0 0 S」を挙げることができる。また、本明細書において、フロー式粒子像分析装置により測定される「P 5 0」とは、以下の測定条件で測定された値を意味する。また、後述する「P m a x」、「P 1 0」についても、同測定条件で測定された値を意味する。

[0024] 撮像ユニット：高倍率撮像ユニット

倍率：4 0 倍（接眼レンズ2 0 倍×対物レンズ2 倍）

測定モード：H P F 測定モード

測定時間：約2 分

測定溶媒：エタノール

二値化閾値設定係数：8 5 %

測定時の溶媒による希釈率：2 0 0 0 倍

シース液：エタノール。

[0025] 本実施形態のフレーク状金属顔料は、従来のボールミル法により製造されるフレーク状金属顔料、および特許文献1に開示される製造方法により製造されるアルミニウム顔料よりもシャープな粒度分布を有する傾向がある。

[0026] また、本実施形態のフレーク状金属顔料において、フロー式粒子像分析装置により測定した個数分布における面積円相当径の最大粒子径の値であるP m a xが1 5 μ m以下であることが好ましく、5 μ m以下であることがより好ましく、3 μ m以下であることがさらに好ましい。P m a xの値が1 5 μ m以下であれば、高い隠蔽性を発揮することができる。また、粒度分布がシャープになるため、優れたメタリック感を発揮することができる。

[0027] また、本実施形態のフレーク状金属顔料において、平均厚みtは特に限定されないが、通常、1 0 0 n m以下であればよい。ただし、本発明の製造方法により効率的な破碎を進めるためには、5 0 n m以下が好ましく、より好ましくは3 0 n m、さらには5 n m以上2 5 n m以下であることが好ましく、1 0 n m以上2 5 n m以下であることが特に好ましい。

[0028] ここで、平均厚みtは次のようにして測定することができる。すなわち、

まずアセトンで希釈したフレーク状金属顔料をガラス基板上に数滴滴下し、自然乾固させる。次に、原子間力顕微鏡（商品名：「Nanopics 1000」、セイコーインスツルメンツ株式会社製）を用いてこのガラス基板上に強制配向させたフレーク状金属顔料を20点抽出し、タッピングモードによってそれぞれの厚みを測定する。そして、測定した20点の厚みのうち、上位値および下位値の各3点の厚みを除外した残りの14点の厚みの平均値を求め、その平均値を平均厚み t とする。

[0029] 平均厚み t が5 nm未満の場合、光の多くがフレーク状金属顔料を透過してしまうことにより、メタリック感の低下、隠蔽性の低下等が引き起こされる場合がある。一方、平均厚み t が100 nmを超える場合、本実施形態の製造方法によるフレーク状金属顔料の粒度分布がブロードとなりやすい傾向にあり、その結果、輝度が低下し、メタリック感も低くなる場合がある。さらに、このようなフレーク状金属顔料を含むメタリック組成物を基体上に塗布した場合、基体上におけるフレーク状金属顔料同士の重なり起因する光の乱反射が顕著となり、良好なメタリック感が発揮され難くなる傾向にある。

[0030] また、本実施形態のフレーク状金属顔料は、その厚みが均一であることが好ましい。この場合、均質なメタリック感を有する塗膜を形成することができる。また、フレーク状金属顔料は、厚み方向に略平行するように向かいあう2つの面を有するが、この面は平坦であることが好ましい。この場合も、より均質なメタリック感を有する塗膜を形成することができる。

[0031] また、本実施形態のフレーク状金属顔料において、 $P50$ に対する平均厚み t の比である $P50/t$ （但し、 $P50$ の単位と t の単位は同じとする）が1以上100以下であることが好ましく、3以上100以下であることがより好ましく、10以上50以下であることがさらに好ましい。

[0032] $P50/t$ で表されるアスペクト比が1未満の場合、フレーク状金属顔料の粒径に比して厚みが大きくなる傾向にあるため、これを含有するメタリック組成物を基体上に塗布した場合、基体上におけるフレーク状金属顔料同士

の重なりに起因する光の乱反射が顕著となり、良好なメタリック感が得難くなる傾向にある。

[0033] 一方、 $P50/t$ で表されるアスペクト比が100を超える場合、フレーク状金属顔料の厚みが非常に薄くなる傾向にあるため、光がフレーク状金属顔料を透過してしまうことにより、隠蔽性の低下等が引き起こされる場合がある。

[0034] また、本実施形態のフレーク状金属顔料において、 P_{max} に対する、フレーク状金属顔料のフロー式粒子像分析装置により測定した個数分布における10%累積頻度の値である $P10$ の比である $P_{max}/P10$ （但し、 P_{max} の単位と $P10$ の単位は同じとする）が、1以上21以下であることが好ましく、1以上18以下であることがより好ましく、2以上15以下であることがさらに好ましい。

[0035] $P_{max}/P10$ が、1以上21以下の場合、フレーク状金属顔料の粒度分布がシャープになるため、優れたメタリック感を発揮することができる。

[0036] 《メタリック組成物》

本実施形態のメタリック組成物は、上述のフレーク状金属顔料を含むメタリック組成物である。

[0037] 本実施形態のメタリック組成物の用途は特に限定されない。たとえば、塗料、インク、樹脂成形物、化粧品、電子回路部品の配線などのメタリック感や高精細度が求められる用途などが挙げられる。

[0038] 本実施形態のメタリック組成物は、上記フレーク状金属顔料の他に、任意の成分、たとえば、樹脂、溶剤、着色顔料（たとえば無機顔料、有機顔料等）等を含むことができる。また、界面活性剤などの分散剤を含んでもよく、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤を含んでもよい。

[0039] 上記樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、ビニル樹脂、ケイ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フッ素樹脂、ボイル油、塩化ゴム、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ポリイソシアネート樹脂、尿素樹脂などの2種類以上の組み合わせ

が好適に使用される。

[0040] 上記溶剤としては、アルコール系、グリコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、炭化水素系などの有機溶媒、水などを挙げることができる。ただし、水を用いる場合、上記フレーク状金属顔料がアルミニウムを含む、またはアルミニウムからなる場合、水とアルミニウムとの反応を抑制するために、フレーク状金属顔料の表面を任意の被膜で被覆することが好ましい。このような被膜としては、たとえば、金属酸化物、樹脂などからなる被膜を挙げることができる。

[0041] 本実施形態のメタリック組成物において、メタリック組成物中でのフレーク状金属顔料の配合量は特に制限されない。その配合量は用途により異なり、一般的には0.1質量%以上80質量%以下の範囲であることが好ましい。特に、インクジェット用のメタリック組成物として好適に用いられるためには、その配合量は0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがさらに好ましい。インクジェット用のメタリック組成物において、配合量が30質量%を超える場合、メタリック組成物はスラリー状を保つことができずにペースト状になり、均質な画像形成が困難になる傾向がある。また、0.5質量%未満の場合、十分な濃度を有する画像の形成が困難になる傾向がある。

[0042] また、本実施形態のメタリック組成物を基体に塗布する場合、塗布される対象となる基体の素材は特に制限されず、金属、セラミックス、ガラス等の無機物、合成樹脂、紙、各種電子基板などを挙げることができる。特に、第2の実施形態に係るメタリック組成物をインクジェットに用いる場合には、基体としては、非塗工印刷用紙、コート紙、光沢紙等の塗工印刷用紙等の紙類、合成樹脂フィルム、合成樹脂成形体、ガラス、金属、配管などの基板、衣類などの繊維類を挙げることができる。

[0043] 以上詳述したメタリック組成物は、公知の製造方法により製造することができる。たとえば、上述のフレーク状金属顔料と、分散剤と、溶剤とを混合

した後、攪拌機、ボールミル、ビーズミル、超音波、またはジェットミル等で分散液を調製する。その後、調製された分散液に、界面活性剤、樹脂、その他の添加剤を攪拌しながら加えることにより、メタリック組成物を製造することができる。

[0044] 《塗布物》

本実施形態の塗布物は、上述のメタリック組成物を適用した塗布物である。なお、塗布物とは、塗布対象物にメタリック組成物を塗布等により適用したものを意味する。

[0045] 本実施形態の塗布物によれば、上述のフレーク状金属顔料を適用するため、その塗布物は優れたメタリック感を備え、また、塗布対象物がフレーク状金属顔料により十分に隠蔽される。

[0046] 本実施形態の塗布物が備える塗膜の厚さは特に制限されず、また、この塗膜の下に他の下地層を備えてもよく、また、この塗膜の上に他のコート層を備えてもよい。なお、本実施形態の塗布対象物の例示は、上述のメタリック組成物の説明において例示した基体と同様であるため、その説明は繰り返さない。

[0047] 《フレーク状金属顔料の製造方法》

本実施形態のフレーク状金属顔料の製造方法は、フレーク状金属顔料を製造する方法であり、上述のフレーク状金属顔料を製造するのに好適である。具体的には、図1を参照し、金属からなる薄片を含むスラリーを準備する工程（スラリー準備工程：ステップS11）と、スラリーを高圧噴射させて薄片を微細化する工程（微細化工程：ステップS12）と、を含む。以下、図1～図6を用いながら、アルミニウムからなるフレーク状金属顔料を製造する方法の一例について詳述する。

[0048] ＜スラリー準備工程＞

図1を参照し、本実施形態の製造方法において、まず、アルミニウムからなる薄片を含むスラリーが準備される（ステップS11）。準備されるスラリーは、アルミニウムからなるアルミニウム薄片と溶媒とを含む。

[0049] 図2Aに、アルミニウムからなる薄片（以下、「A1薄片」という）の形状の一例を示す模式的な側面図を、図2BにA1薄片の形状の一例を示す模式的な平面図を示す。図2Aを参照し、A1薄片10の厚み t_0 は、最終的に得ようとするフレーク状金属顔料の平均厚み（ t ）に基づいて設定すればよく、たとえば、100nm以下である。効率的な破碎を進めるためには、厚み t_0 は50nm以下が好ましく、30nm以下がより好ましく、5nm以上25nm以下がさらに好ましく、10nm以上25nm以下が特に好ましい。

[0050] この場合、製造されるフレーク状金属顔料の平均厚み t を所望の範囲に調整することが容易となる。また、後述する微細化工程において、A1薄片10の微細化を効率的に行うことができる。さらに、平均厚み t が100nmを超える場合、準備されるA1薄片10の機械的強度が高くなるので、微細化工程の時間が長くなり、生産性が著しく低下する傾向がある。

[0051] また、A1薄片10の粒径 D_{50} は特に限定されないが、1 μ m以上50 μ m以下であることが好ましい。A1薄片10の粒径 D_{50} が50 μ m以下の場合、後述する微細化工程において、微細化用のノズルの詰まりを抑制することができ、また、微細化を短時間で効率的に行うことができる。また、粒径 D_{50} が1 μ m未満のA1薄片10を工業的に得ることは実質的に難しい。なお、粒径 D_{50} とは、レーザー回折法により測定された体積累積粒度分布において、累積度50%の粒径を意味する。

[0052] 上記のようなA1薄片10は、ボールミル法、真空蒸着法などにより製造されたものを用いることができる。第4の実施形態においては、A1薄片10として、真空蒸着法により製造されたものを使用することが好ましい。なぜなら、真空蒸着法で製造されたA1薄片10は、ボールミル法により得られるものよりも比較的均等で薄い厚み t_0 を有しつつ、平滑、平坦な表面10aおよび表面10bを有することができるためである。

[0053] 真空蒸着法の一例について説明すると、まず、シート状基材、またはシート状基材の表面に剥離用樹脂層を形成したものを準備する。シート状基材と

しては、たとえば、PET（ポリエチレンテレフタレート）などからなるフィルムを用いることができる。剥離用樹脂層としては、ポリビニルアルコールなどからなる塗膜を用いることができる。

[0054] 次に、シート状基材の表面（剥離用樹脂層が形成されている場合には剥離用樹脂層の表面）に真空蒸着法によりアルミニウムからなる蒸着層を形成する。剥離用樹脂層を用いる場合、剥離用樹脂層と蒸着層とを交互に多数積層させ、多層構造としても良い。この蒸着層の厚みを5 nm以上25 nm以下とすることにより、Al薄片10の厚み t_0 を容易に5 nm以上25 nm以下に調整することができる。なお、厚み5 nm未満のアルミニウム層をシート状基材またはシート状基材面の剥離用樹脂層上に均一な連続層として形成することは実質的に困難である。

[0055] 次に、シート状基材の表面（剥離用樹脂層が形成されている場合には剥離用樹脂層の表面）を境界としてアルミニウム蒸着層を剥離し、この剥離したアルミニウム蒸着層を粉碎して、Al薄片10を得る。なお、必要に応じて、剥離したアルミニウム蒸着層を超音波処理することにより、Al薄片10の粒径D50をある程度まで小さくしてもよい。これにより、後述する微細化工程に要する時間を短縮することができる。

[0056] アルミニウム蒸着層の剥離の方法としては、たとえば、アルミニウム蒸着層が形成されたシート状基材を、シート状基材または剥離用樹脂層が溶解する溶剤中に浸漬して、アルミニウム蒸着層を剥離する方法が挙げられる。一般的には、剥離用樹脂層を溶解してシート状基材からアルミニウム蒸着層を剥離する方法が採用される。この場合、剥離されたアルミニウム蒸着層は溶剤中に存在するため、たとえば、この溶剤を超音波処理することにより、剥離されたアルミニウム蒸着層を粉碎することができる。

[0057] また、他のアルミニウム蒸着層の剥離の方法としては、たとえば、物理的に、アルミニウム蒸着層をシート状基材または剥離用樹脂層から引き剥がす方法が挙げられる。この場合、剥離されたアルミニウム蒸着層を破砕機等で破砕することにより、剥離されたアルミニウム蒸着層を粉碎することができ

る。

[0058] また、A I 薄片 1 0 として、市販の P V D 顔料を用いてもよい。P V D 顔料とは、一般的に、上述のような真空蒸着法を用いて製造された金属からなる薄片を意味する。

[0059] スラリーに含まれる溶媒としては、水、親水性有機溶媒、疎水性有機溶媒のいずれをも用いることができる。ただし、水はアルミニウムと反応しやすいため、フレーク状金属顔料がアルミニウムからなる場合には有機溶媒を用いることが好ましい。親水性有機溶媒としては、エチレングリコール、メチルエチルジグリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコール系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルジグリコールアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒などが挙げられる。疎水性有機溶媒としては、ミネラルスピリット、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、キシレン、トルエン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類が挙げられる。

[0060] スラリーにおける固形分含有量（すなわち、A I 薄片 1 0 の含有割合）は特に制限されず、後述する微細化工程において、噴射可能であればよい。たとえば、スラリーの全重量に対する A I 薄片 1 0 の含有量が 1 質量%以上 30 質量%以下であることが好ましく、1 質量%以上 20 質量%以下であることがより好ましく、1 質量%以上 10 質量%以下であることがさらに好ましい。含有量が 30 質量%を超える場合、スラリー状を保つことができずにペースト状になり、微細化用のノズルからの噴射が困難になる傾向がある。また、1 質量%未満の場合、微細化工程の効率性が低下する場合がある。

[0061] 得られた A I 薄片 1 0 が溶剤中に存在する場合、この A I 薄片 1 0 と溶剤

との混合物がスラリー状であれば、これを後述する微細化工程にそのまま用いることができる。また、混合物における固形分含有量が高く、混合物がペースト状である場合には、これにさらに溶媒を加えて、混合物中における固形分含有量を適切な範囲（粘度）に調整することにより、これを後述する微細化工程に用いることができる。ただし、この場合、アルミニウム蒸着層の剥離に用いる溶剤として、後述する溶媒を用いることが好ましい。なお、市販のA I薄片はスラリー状であることが多い。

[0062] 一方、得られたA I薄片10が粉末として存在する場合、これに溶媒を加えて混合物中における固形分含有量を適切な範囲に調整することにより、これを後述する微細化工程に用いることができる。

[0063] <微細化工程>

図1を参照し、上述のスラリー準備工程後、準備されたスラリーを高圧噴射させてA I薄片10を微細化する（ステップS12）。これにより、A I薄片10は面10aおよび面10bが分断されて微細化される。これにより、個数分布における面積円相当径の50%累積頻度であるP50が所望の粒子径のフレーク状金属顔料を効率的に製造することができる。

[0064] 高圧噴射によりA I薄片を微細化する方法は、スラリーに圧力を加えて高速で噴射させ、噴射されたスラリー内のA I薄片10に対して物理的な力を加えることによって破碎する方法である。本工程により微細化されるフレーク状金属顔料と、スラリー準備工程で準備されたA I薄片とを比較すると、両者の厚みは比較的近似するのに対し、両者の粒径は大きく異なることになる。高圧噴射によりA I薄片を微細化する方法としては、以下（1）～（4）の方法を挙げることができる。

[0065] （1）加圧により加速されたスラリーを硬質体に衝突させてスラリー内のA I薄片を硬質体に衝突させることにより、A I薄片を微細化する。

（2）特許第3151706号（特開平10-337457号公報）に開示されるように、加圧により加速されたスラリー同士を衝突させてスラリー内のA I薄片同士を衝突させることにより、A I薄片を微細化する。

(3) 上記(1)および(2)の方法を組み合わせたものであり、加速したスラリー同士を衝突させるとともに、加速したスラリーを硬質体に衝突させることにより、A I 薄片を微細化する。

(4) スラリーを加圧によって加速させることにより、スラリーにキャビテーション(加圧状態で高速で流れる原料中の圧力の低い部分が気化して、非常に短い時間に蒸気のポケットが生まれ、また非常に短時間でつぶれて消滅する現象)を起こさせ、スラリー内での気泡の生成、消滅に伴う衝撃によって、A I 薄片を微細化する。

[0066] 本実施形態においては、微細化の効率がよく、短時間で所望の粒径のフレーク状金属顔料を製造できる点から、上記(1)または(2)の方法を用いることが好ましい。特に、上記(1)の方法が微細化の効率が(2)よりも高いのでさらに好ましい。以下、図3および図4を用いながら上記(1)の方法について具体的に説明し、図5および図6を用いながら上記(2)の方法について具体的に説明する。

[0067] 上記(1)の方法について説明する。

図3および図4を参照し、まず、ステップS31において、スラリーを70MPa以上の圧力で噴射部としてのノズル41から反応室40内に噴射させる(噴射工程)。なお、図中の矢印は、スラリーの噴射方向を示している。次に、ステップS32において、噴射されたスラリーに含まれるA I 薄片10を反応室40内に配置される硬質体42に衝突させる(衝突工程)。これにより、A I 薄片10は微細化される。微細化された後のスラリーは、排出部43から反応室40の外部に取り出される。

[0068] ノズル41からの噴射時にスラリーに加えられる圧力は70MPa以上であって250MPa以下であることが好ましく、100MPa以上250MPa以下であることがより好ましい。本発明者は、このような圧力条件下であれば、A I 薄片10を効率的に微細化できることを確認している。

[0069] また、ノズル41の噴出口の直径は特に制限されないが、0.1mm以上0.5mm以下が好ましく、0.1mm以上0.30mm以下がより好まし

く、0.1 mm以上0.15 mm以下がさらに好ましい。この場合、スラリーを高速で噴射させることができ、またノズル41の詰まりも十分に抑制することができる。

[0070] 硬質体42の材質は特に制限されず、Al薄片10よりも高い硬度を有するものであればよい。このような材質としては、SiNなどのセラミックを挙げることができる。

[0071] また、スラリーの流量は10 L/時間以上200 L/時間以下が好ましく、40 L/時間以上150 L/時間以下がより好ましい。本発明者は、このような流量の場合にAl薄片10を効率的に微細化できることを確認している。

[0072] また、反応室40内に噴射されたスラリーは、不図示の還流口からノズル41内に戻されて、再度噴射させることができる。したがって、所定量のスラリーを用いて本工程を実施する場合に、噴射時間を長く設定して、スラリーを還流させるように設定することにより、スラリーを繰り返し硬質体42に衝突させることができる。本工程に供するスラリーの総量は特に制限されないが、その総量が50 g以上500 g以下の場合、この噴射時間（処理時間）は、0.05時間以上50時間以下であることが好ましく、1時間以上20時間以下であることが好ましい。この場合、微細化と処理時間とのバランスに優れる。

[0073] また、本工程において、スラリーの温度は5℃以上250℃以下であることが好ましく、5℃以上150℃以下であることが好ましい。その理由は次のとおりである。すなわち、高圧で噴射させることにより、スラリーの温度は上昇する傾向にある。スラリーの温度が過剰に上昇すると、溶媒の沸点や自然発火温度等に到達してしまうことが懸念される。これに対し、この温度を少なくとも250℃以下に制御することにより、溶媒の幅広い選択が可能となるため、溶媒の蒸発、発火等を抑制することができる。また、本工程中に溶媒が安定的に存在することができるため、微細化処理の安定性が向上する。

[0074] 上記（２）の方法について説明する。

図５および図６を参照し、まず、ステップＳ５１において、スラリーを７０ＭＰａ以上の圧力下で噴射部としての２つのノズル６１ａ，６１ｂから反応室６０内に噴射させる（噴射工程）。なお、図６ではノズルの数は２つであるが、上記（２）の方法はこれに限定されるものではない。図中の矢印は、スラリーの噴射方向を示している。次に、ステップＳ５２において、ノズル６１ａ，６１ｂから噴射されたスラリー同士を衝突させることにより、それぞれのスラリーに含まれるＡ１薄片同士を衝突させる（衝突工程）。これにより、Ａ１薄片１０は微細化される。微細化された後のスラリーは、排出部６２から反応室６０の外部に取り出される。

[0075] なお、上記（２）の方法において、圧力等の他の条件の好ましい範囲は、上記（１）の方法と同様であるため、その説明は繰り返さない。

[0076] 以上、上記（１）の方法および上記（２）の方法について具体的に説明したが、上述のような高圧噴射を用いた微細化工程を実施可能な装置としては、ジーナス社製の「ジーナスＰＹ」、スギノマシン社製の「スターバースト」、ナノマイザー社製の「ナノマイザー」等が挙げられる。特に、「スターバースト」は、噴射工程用いる反応室の構成を種々選択することにより、上記（１）、（２）および（４）の方法に好適に利用することができ、「ジーナスＰＹ」は上記（３）の方法に好適に利用することができ、「ナノマイザー」は上記（４）の方法に好適に利用することができる。

[0077] 以上詳述した本実施形態のフレーク状金属顔料の製造方法によれば、スラリー準備工程および微細化工程を実施することにより、短時間で効率的に所望の粒径（形状）のフレーク状金属顔料を製造することができる。このような粒径を有するフレーク状金属顔料は、従来の製造方法では製造することができなかったものである。

[0078] また、本実施形態のフレーク状金属顔料の製造方法によって製造されたフレーク状金属顔料の P_{max} は、 $15.000\mu m$ 以下とすることも可能である。さらには、フレーク状金属顔料の P_{max}/P_{10} （但し、 P_{max}

の単位と P 1 0 の単位は同じとする) を、1 以上 2 1 以下とすることが可能であり、1 以上 1 8 以下とすることも可能である。その結果、得られたフレーク状金属顔料の粒度分布は、従来の製造方法により製造されたものよりもシャープな傾向となる。このため、高精細さが求められるインクジェットによるメタリック印刷に好適に用いることができる。

実施例

[0079] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0080] <実施例 1>

フレーク状金属顔料として、以下のようにして実施例 1 に係るフレーク状アルミニウム顔料を作製した。まず、市販の P V D 顔料を準備した。この P V D 顔料の特性は以下のとおりであった。

[0081] A l 薄片の厚さ：0. 0 2 μ m

A l 薄片の粒径 (D 5 0)：9 μ m

スラリーにおける固形分含有量：1 0 質量%

スラリーに含まれる溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下「P M A」という)。

[0082] 上記 P V D 顔料を P M A で 2 倍希釈することにより、P M A と A l 薄片とからなり、固形分含有量が 5 質量%のスラリーを 2 0 0 0 g 準備した (スラリー準備工程)。

[0083] 次に、株式会社スギノマシン社製の商品名「スターバースト 小型機」を用いて、準備したスラリーを高圧噴射させ、上記 (1) の方法 (加圧により加速されたスラリーを硬質体に衝突させてスラリー内の A l 薄片を硬質体に衝突させることにより、A l 薄片を微細化する方法) により A l 薄片を微細化した (微細化工程)。微細化工程における条件は以下のとおりであった。

[0084] スラリーに加えられる圧力：2 0 0 M P a

ノズルの噴出口の直径：0. 2 m m

硬質体の材質：S i N

スラリーの流量：60 L／時間

噴射時間：4 時間

モーター容量：7.5 kW。

[0085] 上述の微細化工程後、微細化されたフレーク状金属顔料を含むスラリー状の試料A1を、「スターバースト 小型機」より取り出した。取り出された試料A1は、PMAとフレーク状のアルミニウム顔料とからなるスラリーであって、その固形分含有量は5質量%であった。

[0086] <実施例2および実施例3>

微細化工程における噴射時間を、実施例2では0.3時間とし、実施例3では0.15時間とした以外は、実施例1と同様の方法によりフレーク状金属顔料を含むスラリー状の試料A2（実施例2）および試料A3（実施例3）を作製した。なお、試料A2および試料A3の固形分含有量はいずれも5質量%であった。

[0087] <比較例1>

実施例1と同様の方法によりスラリーを準備した後、上述の微細化工程に代えて、超音波ホモジナイザー（商品名：「MODEL US-300T」、株式会社日本精機製作所製）を用いて超音波処理した。処理に用いたスラリー量は500 mlのPPカップに分取した350 gとした。なお、超音波粉碎は発熱を伴うため、常時、氷水の浴槽に漬けた状態で粉碎を実施した。超音波処理の条件は以下のとおりであった。

使用チップ：標準チップ（26Φ）

V-LEVEL：400 μA

処理時間：5 時間。

[0088] 上述の超音波処理後、得られた試料B1は、PMAとフレーク状のアルミニウム顔料とからなるスラリーであって、その固形分含有量は5質量%であった。

[0089] <フロー式粒子像分析装置による分析>

実施例1により得られた試料A1～A3および比較例1により得られた試

料B 1のそれぞれを、フロー式粒子像分析装置に供し、P 5 0、P m a xおよびP 1 0を測定した。なお、フロー式粒子像分析装置としてはシスメックス株式会社製の「F P I A - 3 0 0 0 S」を用い、測定条件は上記のとおりとした。

[0090] <フレーク状金属顔料の平均厚み>

試料A 1～A 3および試料B 1に含まれる各フレーク状金属顔料（フレーク状アルミニウム顔料）の平均厚み t を、上述の方法に従って、原子間力顕微鏡（商品名：「N a n o p i c s 1 0 0 0」、セイコーインスツルメンツ株式会社製）を用いて求めた。

[0091] [表1]

	P50 (μm)	Pmax (μm)	P10 (μm)	t (μm)	P50/ t	Pmax/P10	処理時間 (h)
実施例 1	0.474	3.359	0.307	0.0187	25.3	10.9	4
実施例 2	0.934	9.35	0.475	0.0187	49.9	19.7	0.3
実施例 3	1.474	12.1	0.589	0.0187	78.8	20.5	0.15
比較例 1	1.012	9.629	0.494	0.0187	54.1	19.5	5

[0092] 試料A 1～A 3および試料B 1の各測定結果および算出結果を表1に示す。なお、表1の「処理時間」とは、実施例1～3においては微細化工程での噴射時間を意味し、比較例1においては超音波処理での処理時間を意味する。

[0093] 実施例2と比較例1とを対比すると、両者ともP 5 0は同程度であったが、処理時間は実施例2のほうがはるかに短い。このように、本実施形態の製造方法によれば、効率的に所望の粒子径のフレーク状金属顔料を製造することができる。また、実施例1および実施例3においても、短時間で所望の粒子径のフレーク状金属顔料が得られている。

[0094] さらに、実施例1の試料A 1に関し、比較例1の試料B 1に比してP m a x / P 1 0の値が小さく、粒度分布がシャープであることが分かった。また、試料A 2に関し、P 5 0およびP m a x / P 1 0の値は比較例1と同程度であり、実施例2は、比較例1と比して処理時間が顕著に短いにも関わらず

、その粒度分布のシャープさは比較例 1 と同程度であることが分かった。

[0095] <塗膜の特性評価>

試料 A 1 ～ A 3 および試料 B 1 を用いて評価用メタリック組成物 A 1 ～ A 3 および評価用メタリック組成物 B 1 を作製し、これらを用いて次に述べる方法により、塗膜の特性評価用フィルム A 1 ～ A 3 および特性評価用フィルム B 1 を作製した。そして、両塗膜の特性を後述する方法により評価した。

[0096] (特性評価用フィルムの作製)

評価用メタリック組成物および塗膜の特性評価用フィルムは次のようにして作製した。まず、上記の実施例 1 で得られた試料 A 1 をフレーク状アルミニウム顔料の固形分量が 1.0 質量部となるように秤量した後、酢酸エチル 10 質量部で希釈し、さらに硝化綿ラッカー（硝化綿を 14 重量%含み、残部がトルエン、酢酸エチルおよびアルコール等の溶剤ならびに添加剤成分である混合物）4 質量部を加えることにより、評価用メタリック組成物 A 1 を調製した。同様にして、実施例 2、3 および比較例 1 で得られた試料 A 2、A 3 および B 1 を用いて評価用メタリック組成物 A 2、A 3 および B 1 を調製した。

[0097] 次に、自動塗工装置（商品名：「P I - 1 2 1 0」、テスター産業株式会社製）を用いて、上記で調製した評価用メタリック組成物 A を P E T フィルムに塗布し（# 8 のバーコーター使用、w e t 厚み：約 1 8. 3 μ m、スピード 7）、その後、室温（2 5 $^{\circ}$ C）、空气中で 1 時間自然乾燥させることにより、塗膜の特性評価用フィルム A 1 を作製した。同様にして上記で調製した評価用メタリック組成物 A 2、A 3 および B 1 を用いて評価用フィルム A 2、A 3 および B 1 を作製した。得られた評価用フィルム A 1 ～ A 3 および評価用フィルム B 1 はメタリック感を備えていた。

[0098] (隠蔽性の評価 1)

作製された評価用フィルム A 1 ～ A 3 および評価用フィルム B 1 の可視光透過率を測定した。可視光線透過率は、透過率測定装置（商品名：「Z - 1 0 0 1 D P」、日本電色工業株式会社製）を用いて測定した。可視光線透過

率は、数値が小さい程、光線が透過しにくい、すなわち、隠蔽力が高いことを示す。なお、各透過率は、塗膜を形成する前のPETフィルムの透過率を100%として算出し、これを比較して測定した。

[0099] (隠蔽性の評価2)

作製された評価用フィルムA1～A3および評価用フィルムB1の隠蔽力を目視により観察した。具体的には、直立スタンド形人工太陽照明灯（セリック株式会社製、本体XC-100形、スタンド形式ST-1500C）を使用して、塗布フィルムの光線透過性（隠蔽力）を目視にて10段階で評価した。0は塗布していないPETフィルムを示し、10は完全に光線を遮蔽する状態を示す。

[0100] [表2]

	隠蔽性の評価1 透過率(%)	隠蔽性の評価2 隠蔽力
実施例1	6.8	5
実施例2	7.1	5
実施例3	7.4	4
比較例1	7.2	4

[0101] 各隠蔽性の評価1および評価2の結果を表2に示す。実施例1と比較例1とを対比すると、隠蔽性の評価1において、実施例1のほうが透過率が低く、隠蔽性の評価2において、実施例1のほうが隠蔽力が高いことが分かった。したがって、実施例1のフレーク状アルミニウム顔料は、比較例1と比して高い隠ぺい力を発揮できることが分かった。

[0102] また、実施例2と比較例1とを対比すると、両者は同程度のP50のフレーク状金属顔料を用いているにも関わらず、隠蔽性の評価1において、実施例2は、同程度のP50のフレーク状金属顔料を用いた比較例1に対して低い、または同程度の透過率であり、隠蔽性の評価2において、実施例2のほうが隠蔽力が高いことが分かった。したがって、実施例2のフレーク状アルミニウム顔料は比較例1と比して高い隠蔽性を発揮できることが分かった。

[0103] 以上のように本発明の実施形態および実施例について説明を行なったが、

上述の各実施形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

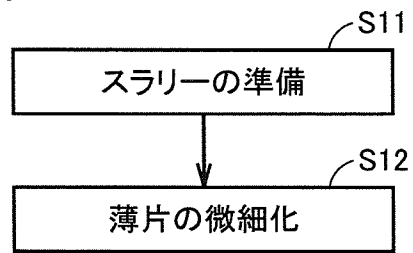
[0104] 今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] 金属からなる薄片を含むスラリーを準備する工程と、
 前記スラリーを高圧噴射させて前記薄片を微細化する工程と、を含むフレーク状金属顔料の製造方法。
- [請求項2] 前記微細化する工程は、
 前記スラリーを70MPa以上の圧力で噴射部から反応室内に噴射させる工程と、
 前記噴射された前記スラリーに含まれる前記薄片を前記反応室内に配置される硬質体に衝突させる工程と、を備える、請求項1に記載のフレーク状金属顔料の製造方法。
- [請求項3] 前記微細化する工程は、
 前記スラリーを70MPa以上の圧力で噴射部から反応室内に噴射させる工程と、
 前記噴射部から噴射された前記スラリー同士を衝突させることにより、前記スラリーに含まれる前記薄片同士を衝突させる工程と、を備える、請求項1に記載のフレーク状金属顔料の製造方法。
- [請求項4] 前記薄片は、真空蒸着法により得られたアルミニウムからなる、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のフレーク状金属顔料の製造方法。

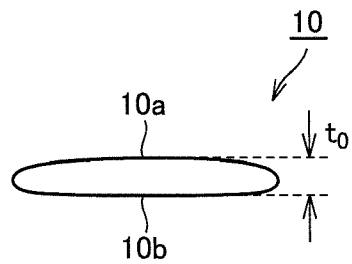
[図1]

FIG.1



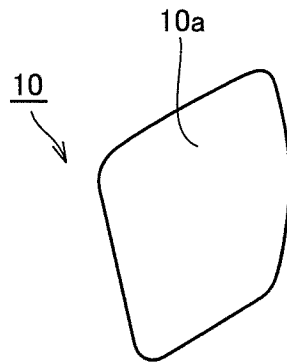
[図2A]

FIG.2A



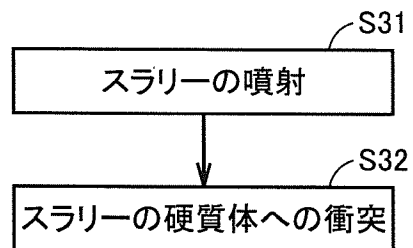
[図2B]

FIG.2B



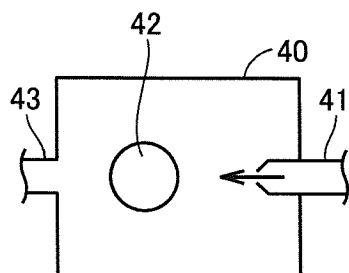
[図3]

FIG.3



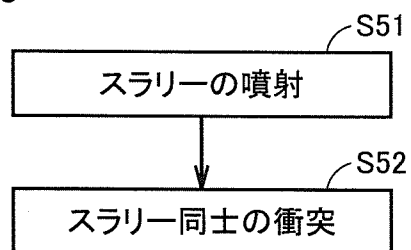
[図4]

FIG.4



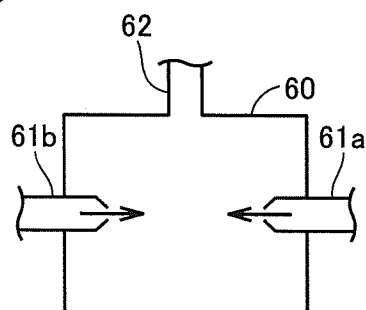
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/04(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, B22F9/12(2006.01)i, C09C1/64(2006.01)i, C09C3/04(2006.01)i

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)

B22F9/04, B22F1/00, B22F9/00, B22F9/12, C09C1/64, C09C3/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-23562 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraphs [0021] to [0023], [0043] to [0047] & WO 2013/011772 A1	1-4
Y	JP 2000-80409 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 March 2000 (21.03.2000), paragraph [0014] & US 2002/0050186 A1 & US 6395332 B1 & WO 2004/101201 A1	1-4
A	JP 2011-246718 A (Oike & Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), paragraphs [0069] to [0090] (Family: none)	1-4

☐ 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
17 August 2015 (17.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F9/04(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, B22F9/12(2006.01)i, C09C1/64(2006.01)i, C09C3/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B22F9/04, B22F1/00, B22F9/00, B22F9/12, C09C1/64, C09C3/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

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
Y	JP 2013-23562 A（東洋アルミニウム株式会社）2013.02.04, 【0021】 - 【0023】 , 【0043】 - 【0047】 & WO 2013/011772 A1	1-4
Y	JP 2000-80409 A（三井金属鉱業株式会社）2000.03.21, 【0014】 & US 2002/0050186 A1 & US 6395332 B1 & WO 2004/101201 A1	1-4
A	JP 2011-246718 A（尾池工業株式会社）2011.12.08, 【0069】 - 【0090】 （ファミリーなし）	1-4

☐ 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

1 7 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田中 永一

4 K

9 5 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5