

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6697465号
(P6697465)

(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月28日 (2020.4.28)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 C 3/06 (2006.01)	C O 9 C 3/06
C O 9 C 1/30 (2006.01)	C O 9 C 1/30
C O 9 C 1/00 (2006.01)	C O 9 C 1/00
C O 1 B 32/182 (2017.01)	C O 1 B 32/182
C O 1 B 32/20 (2017.01)	C O 1 B 32/20

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-531473 (P2017-531473)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月23日 (2015.11.23)
 (65) 公表番号 特表2018-506599 (P2018-506599A)
 (43) 公表日 平成30年3月8日 (2018.3.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/002351
 (87) 国際公開番号 W02016/091354
 (87) 国際公開日 平成28年6月16日 (2016.6.16)
 審査請求日 平成30年11月22日 (2018.11.22)
 (31) 優先権主張番号 102014018276.2
 (32) 優先日 平成26年12月12日 (2014.12.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
ドイツ (DE)

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

(74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性着色干渉顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレーク形状の支持体をベースとする導電性着色干渉顔料であって、支持体は、天然または合成のマイカフレーク、または S i O₂ フレークであり、支持体は、1 以上の層を含むコーティングを有し、支持体から遠く隔離された最外層は、この層の重量に基づき少なくとも 95 重量%の炭素からなり、黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含み、

最外層は、この最外層の下にある層を取り囲み、1 ～ 3 nm の範囲の幾何学的厚さを有し

ん、
導電性着色干渉顔料は、フレーク形状の支持体と最外層との間に、二酸化チタンおよび／
または二酸化チタン水和物の層、または T i O₂ 層／S i O₂ 層／T i O₂ 層を含む少な
くとも一層の三層系を含み、

二酸化チタンまたは二酸化チタン水和物の層は化学量論的組成で存在して最外層と隣接し

ん、
T i O₂ 層の少なくとも 1 つの幾何学的層厚は 70 nm より大きく、
導電性着色干渉顔料の比粉体抵抗が 10 ～ 1000 Ω ・ cm の範囲である、
前記導電性着色干渉顔料。

【請求項 2】

最外層の結晶性炭素含有層が少なくとも 98 重量%の炭素からなることを特徴とする、
 請求項 1 に記載の干渉顔料。

10

20

【請求項 3】

最外層の結晶性炭素含有層の割合が、顔料の重量に基づいて、0.5～5重量%であることを特徴とする、請求項1または2に記載の干渉顔料。

【請求項 4】

干渉顔料が1～250 μmの範囲の粒径を有し、ここで、10 μmより小さい粒径を有する干渉顔料が、干渉顔料からなる顔料粉中に最大30容積%で存在することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の干渉顔料。

【請求項 5】

二酸化チタンおよび／または二酸化チタン水和物の層、またはTiO₂層／SiO₂層／TiO₂層を含む少なくとも一層の三層系を含む1つ以上の層で被覆されている、天然または合成のマイカフレーク、またはSiO₂フレークであるフレーク形状の支持体粒子が、この層の重量に基づいて少なくとも95重量%の炭素からなり、黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含み1～3 nmの範囲の幾何学的厚さを有する連続最外層で、500℃～700℃の範囲の温度での炭素含有化合物の熱分解により、気体の炭素含有化合物のフィードでキャリアガス流の反応器内で、被覆される、請求項1～4のいずれか一項に記載の導電性着色干渉顔料の調製方法であって、炭素含有化合物がアセトンまたは2-メチル-3-ブチン-2-オールである、前記方法

10

【請求項 6】

フレーク形状の支持体粒子が、反応器内で移動するように保持されることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

20

【請求項 7】

塗料、コーティング、印刷インク、コーティング組成物、セキュリティ応用、プラスチック、セラミック材料、ガラス、紙、フィルムにおける、熱保護における、床カバーリングにおける、レーザーマーキング用、ドライ配合物または顔料配合物における、請求項1～4のいずれか一項に記載の導電性着色干渉顔料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性着色干渉顔料、特に、黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含む最外層を有する半透明のフレーク形状の干渉顔料、かかる顔料の調製方法、およびこのように調製された顔料の使用に関する。

30

【0002】

導電性顔料は、今日いろいろの応用領域、例えば、非常に広い、いろいろなタイプの帯電防止コーティング、帯電防止フロアカバーリング、防爆室の帯電防止仕上げ、スクリーンコーティングおよび電気技術の包装に、磁界制御断熱材に、またはプラスチックのコーティング用の導電性プライマーに使用されている。

【0003】

カーボンブラックまたは黒鉛は導電性フィラーとしてそれぞれの応用媒体に使用することは未だ通常のことである。しかしながら、カーボンブラックまたは黒鉛の使用は、添加される材料の暗着色をもたらし、それはしばしば欠点として受け止められる。

40

【0004】

透明基材に基づく、特にマイカフレークに基づく導電性顔料は、したがって既に知られており、ここしばらくの間入手可能である。これらの顔料は、一般的にマイカ基材上にドーパされた酸化錫を含む少なくとも1つの導電性コーティングを有する。アンチモンをドーパした二酸化錫は、しばしば使用される。このタイプの顔料は、例えば、Merck KGaA、ドイツのMinatec（登録商標）31 CMまたはMinatec（登録商標）51 CMとして商業的に入手可能である。それらは、とりわけDE 38 42 330、DE 42 37 990、EP 0 139 557、EP 0 359 569およびEP 0 743 654の特許明細書に記載されている。

50

【0005】

かかる顔料は、高透明性と固有の蒼白色を有し、よってカーボンブラックまたは黒鉛の使用に対し、多くの光学的利点を提供するが、通常は、未着色または淡灰色の固有の色を有する。着色および／または不透明の導電性適用媒体を達成するために、導電性顔料は他の着色剤と組み合わせて使用されねばならない。かかる組合せは、技術的には可能であるが、極めて高い顔料重量濃縮を適用媒体にもたらし。特に、着色剤の使用は適用媒体における導電性経路の形成を減少または中断し、電気抵抗の相当な増加が起こるという結果を伴う。この増加は、適用システムが技術的に顔料充填の限界を必要とせず、その超過は加工上の問題、または所望の技術結果を達成する際に問題をもたらし、等しく増加する導電性顔料の濃度によってすべての場合には、補償され得ない。

10

【0006】

したがって、満足する隠蔽力を有する着色導電性適用媒体が、さらなる着色剤を使用するニーズなしに得ることができるという、導電性顔料のニーズがある。

【0007】

透明性効果顔料と比較して改善された隠蔽力を有する効果顔料は、既に知られている。一般的に、不透明の支持材料または透明支持材料上の半透明層は効果顔料の隠蔽力を増加させるために使用される。支持フレークまたはコーティングの不透明性は、ここで例えば粒子状のカーボンブラックを誘電材料に含有させることによって達成され得る。かかる支持体またはコーティングを含む顔料は、“炭素含有”顔料として知られている。

【0008】

20

炭素含有層を有する効果顔料は、その製造中にフレーク形状の支持体に既にある金属酸化物層が還元されることが、例えばEP 0 525 526およびEP 0 735 114公報に記載されている。

【0009】

こうして、淡灰色の無煙炭着色または黒顔料は、EP 0 525 526 B1において二酸化チタンでコーティングされた効果顔料および少なくとも1つのさらなる金属酸化物を熱分解によって不活性状態で炭素含有層で被覆して得られ、その間に、金属酸化物の金属は還元される。得られた顔料は、耐摩耗性として記載され、特に化粧品に使用される。電気的性質については何ら報告されていない。

【0010】

30

EP 0 735 114 A1には、還元TiO₂被覆されたシリカフレークに基づく光沢顔料を開示し、当該シリカフレークは、蒸発有機化合物およびアンモニアを含む気体混合物中の二酸化チタン被覆ケイ酸塩フレークから得られる。当該顔料は、凝縮水に耐性、および耐候性として記載され、それらの電気的性質は議論されていない。

【0011】

効果顔料の表面上のさまざまな組成物のポリマー層の分解は、良好な光沢挙動を有する着色または光学的に変化し得る効果顔料の調製を可能にし、例えば、EP 1 641 886 B1またはDE 699 16 717 T2から明らかである。こうして、EP 1 641 886 B1に記載の顔料は、その表面に少量の窒素を含有するのみである炭素含有イオン性組成物を含有し、一方で、DE 699 16 717 T2には、支持体材料上のコーティングが不飽和化合物中の窒素を5～25重量%を含む効果顔料を記載する。いずれの特許明細書も得られた顔料の電気的性質については記載がない。

40

【0012】

DE 2557796 C2、DE 4227082 A1およびEP 0 675 175 A2は、各々炭素含有顔料を開示し、コロイド状材料から得られた炭素が、効果顔料基材の上に沈殿した金属酸化物層に含有され、ここで、コロイドおよび金属酸化物でのカバリングが同時に起こり、炭素は熱分解によってコロイド状材料から続いて得られる。

【0013】

形成された効果顔料は、光沢および耐候性として記載されているが、EP 0 675

50

175によれば、導電性ではない。後者は、また含有された炭素粒子を取り囲み、層の導電性経路の形成を妨げる金属酸化物の高組成によってよく説明され得る。

【0014】

導電性効果顔料を得るために、DE 41 40 296 A1によれば、フレーク形状の顔料が、顔料の導電性を構築し、増加するために追加の金属酸化物粒子でドーピングされたカーボンブラックで浸透された金属酸化物層で被覆される。一方で、金属酸化物層は、一般的に二酸化チタン層であり、 SiO_2 または Al_2O_3 がカーボンブラック粒子に加えてそこに追加的に包含され、それが改善された導電性をもたらす。しかしながら、当該顔料はもっともよい場合でも $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の比粉体抵抗を達成するのみである。このようにして得られた顔料は、黒から淡灰色またはシルバークレイの色ニュアンスを有する。

10

【0015】

上記の公知技術の顔料は、未測定の電気的性質を有する良好な色特性か、暗着色の満足する導電性を有する。信頼性のあるスクリーニングまたは帯電防止電気特性を有する適用媒体の調製のために、しかしながら、最終製品の必須電気特性を保証するために、使用された導電性顔料の比粉体抵抗が高くとも $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である必要がある。加えて、必要の高導電性を有する魅力的な色特性を有する効果顔料のニーズが未だある。

【0016】

本発明の目的は、比粉体抵抗が高くとも $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、これらの顔料のみが提供されるコーティングが白色背景でさえもクリアな視覚可能性の明るい色を有する、すなわち顔料が良好な隠蔽力を有する、明るい干渉色を有する導電性効果顔料を提供することである。

20

【0017】

加えて、上記の顔料の調製方法を提供することも、本発明の目的である。

本発明のさらなる目的は、このタイプの顔料の使用を示すことにある。

【0018】

本発明の目的は、フレーク形状の支持体に基づく導電性着色干渉顔料によって達成され、ここで、支持体は、1以上の層を含むコーティングを有し、最外層は、支持体から最も遠く隔離され、この層の重量に基づいて少なくとも95重量%の炭素からなり、および黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含む。

30

【0019】

本発明の目的は、同様に前記導電性顔料の調製方法によって達成され、フレーク形状の支持体粒子は、1以上の層で被覆され得て、この層の重量に基づいて少なくとも95重量%の炭素からなり、黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含む最外層で、炭素含有化合物の熱分解により、気体の炭素含有化合物のフィードでキャリアガス流の反応器内で、被覆される。

【0020】

当該目的は、さらに、塗料、コーティング、印刷インク、コーティング組成物、セキュリティ応用、プラスチック、セラミック材料、ガラス、紙、フィルムにおける、熱保護における、フロアカバーリングにおける、レーザーマーキング用、ドライ調製または顔料調製における、上記の導電性干渉顔料の使用によって達成される。

40

【0021】

本発明は、導電性着色フレーク形状の干渉顔料に関し、当該顔料はフレーク形状支持体に基づき、1以上の層で被覆され、ここで、コーティングの最外層は、支持体から最も遠くに隔離され、この層の重量に基づき少なくとも95重量%の炭素からなり、および黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含む。

【0022】

最外層は、この層の重量に基づき少なくとも95重量%の炭素からなり、および黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含み、他に示されない限り、以下で“最外側の結晶性炭素含有層”と呼ばれる。

50

【0023】

本発明の好ましい態様は、最外側の結晶性炭素含有層が少なくとも98重量%の炭素からなる。

この最外側の結晶性炭素含有層は、支持体フレークまたは、支持体フレーク上のこの最外層の下にある層を取り囲み、好ましくはコンパクトで連続層として形成される。それは、0.5～20nmの範囲の幾何学的厚さを有するが、特に好ましくは1～5nmの範囲にある。0.5～3nmの範囲の低層厚において、これは単一のグラフェン層または黒鉛に相当し、それは非常に少ない(<10)炭素の層から構成される。

【0024】

カーボンブラックとしても知られる工業用ブラックに比べて、グラフェンおよび黒鉛もその両結晶は著しく高い秩序化を有する。カーボンブラックの用語は、細かに分割された炭素に適用され、工業的には熱分解によって、または炭化水素の不完全燃焼によって製造され、成長して1000nm未満の粒径を有する凝集体を形成する、球状の1次粒子からなる。それらは、少量の異質成分を含有する。

【0025】

一方で、グラフェンは黒鉛構造の単層を表し、その性質は、準無限サイズの多環式芳香族炭化水素に類似的に記載され、そのうちの炭素原子は、層中にはちの巣状の配置であり、黒鉛は、平坦な配置に縮合された環系の六角形に配置された炭素原子の層からなる炭素元素の同素形を表す。当該層は、互いに平行に結晶学的に3次元の長距離順に積み重ねられる。異なる配置の六方晶および菱面体晶の2つの同素形がある。

【0026】

黒鉛の同素形の炭素元素を含有する炭素のタイプは、構造的な欠陥に拘わらず、存在し(体積比例および結晶ドメインの均一性)、すなわち、材料における3次元の長距離順は、回折法によって実証され、黒鉛系炭素としても知られている。

【0027】

命名法によれば(W. Klose et. al., "Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff als Feststoff" [Terminology for the Description of Carbon as a Solid], Deutsche Keramische Gesellschaft, Specialist Committee Report No. 33, 3rd report of the Carbon Working Group, 2009参照)、それは、また、本発明による干渉顔料の結晶性炭素含有最外層を“黒鉛系炭素の層”として参照することを正当化する。

【0028】

前記構造上の相違は、従来の工業用ブラックに比べてグラフェンおよび黒鉛結晶の少なくとも部分的に異なる性質をも説明する。こうして、前者は、例えば、標準粒子の工業用ブラックよりも著しく大きな導電性を有する。黒鉛結晶の電気伝導度は、個々の炭素面に対して異なる平行および垂直である。

【0029】

驚いたことに、本発明の発明者は、フレーク形状の支持体材料上に本質的に炭素(黒鉛系炭素の層)からなる最外層にグラフェンまたは黒鉛結晶の存在が実証され得る、効果顔料を調製することに今や成功した。これは、また、得られた顔料の高い導電性を説明し、支持体粒子上の最外層結晶性炭素含有層の幾何学的層厚を具体的には介して調整され得る。得られた顔料の導電性は、僅か数nmの非常に小さな幾何学的層厚でさえも著しく増加し、それは得られた顔料の著しく低下した比粉体抵抗を介して決定され得る。炭素層は、ラマン分光法によって特徴付けされる。

【0030】

評価は、"Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, A.C. Ferrari and J. Robertson, University Cambridge, 24.11.1999"に従って行われる。炭素層は、 sp^2 混成炭素原子によって相当するラマンスペクトルに見られる2個のピークで本質的に記載される。1580～1600 cm^{-1} の波長のGピーク(黒鉛)は、環および鎖の sp^2 混成炭素原子の伸縮振動に起因する。Dピーク(無秩序)は、対照的に、1360～1400 cm^{-1} の波長領域にあり、中央対称伸縮振動に起因する。純粋な

10

20

30

40

50

結晶性黒鉛において、この振動は禁止され、したがって、従属系でのみ起こる。得られたピークの波長および特徴付けされる材料の強度比 $I(D)/I(G)$ は、得られたラマンスペクトルによって決定され、区別は、黒鉛、NC 黒鉛（ナノ結晶性黒鉛）、a-C（非晶性炭素）、ta-C（四面体非晶性炭素）間の図 1 による図にしたがって、なされ得る。このように、本発明の顔料中のナノ結晶性黒鉛の存在が確認される。

【0031】

顔料または支持体材料は、それらの外形が平らな構造に対応し、その構造が、その上側および下側を有し、その長さおよび巾寸法が顔料および支持体材料の最も大きい寸法を表す 2 つの概略平行面を有する場合、フレーク形状と称される。フレークの厚さを表す前記表面間の分離は、対照的に小さな寸法を有する。

10

【0032】

ここで当該顔料の長さおよび巾寸法は、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、および特に $5 \sim 60 \mu\text{m}$ である。それは、また干渉顔料の粒径として通常参照される値を表す。これは、それ程重大ではないが、本発明の干渉顔料の狭い粒径分布が好ましい。適度に低減された微粉組成が特に好ましい。本発明による顔料からなる顔料粉体において、粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満を有する粒子の比率は、顔料粉体の体積に基づいて < 30 体積% である。

【0033】

粒径および粒径分布は、従来技術において通常のさまざまな方法によって決定し得る。しかしながら、Malvern Mastersizer 2000, APA200 (Malvern Instruments Ltd., UK の製品) による、標準プロセスのレーザー回折法の発明に従って好ましくは使用される。このプロセスは、標準状態において粒径および粒径分布が同時に測定される利点を有する。

20

【0034】

粒径および個々の粒子の厚さは、SEM（走査型電子顕微鏡）画像の援助でさらに測定される。これらの粒径および幾何学的粒子厚さは、直接測定によって測定され得る。平均値を測定するために、少なくとも 1000 個の粒子を個々に調べ、結果を平均化する。

【0035】

干渉顔料の厚さは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

本発明の干渉顔料は、 $2:1 \sim 500:1$ の範囲、好ましくは $20:1 \sim 200:1$ の範囲、特に $50:1 \sim 100:1$ の範囲の形状因子（長さまたは幅と厚さの比）を有する。

30

【0036】

顔料は、 $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($1 \times 10^6 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$) までの範囲の比粉体抵抗を有するならば、本発明の意味において導電性であるとみなされる。本発明による干渉顔料は、好ましくは、 $1 \times 10^4 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ までの範囲、特に $10 \sim 1000 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の比粉体抵抗を有する。ここに示された値は、電界強度が印加された測定電圧に適用される 10 V/mm までの電界強度に関連している。

【0037】

ここで、比粉体抵抗は、 10 kg の重量の援助で金属ラムを用いて金属電極に対して 2 cm の直径を有する Plexiglas 管中の各場合に 0.5 g の量の顔料を圧縮することによって測定される。このようにして圧縮された顔料の電気抵抗 R を測定する。圧縮された顔料の層の厚さ L は、以下の関係に従って、顔料粉体の比抵抗 ρ を与える。

40

【数 1】

$$\rho = R \cdot \pi \cdot (d/2)^2 / L \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}$$

【0038】

着色干渉顔料は、少なくとも 1 つのフレーク形状の支持体材料およびその上に配置された顔料が平面的に整列された適用媒体中に位置する 1 つ以上の薄層に基づいて、少なくとも太陽光の可視スペクトルの波長領域において、増大した光反射が裸眼で観察者に知覚可能であるように、干渉効果によって光を増幅または弱めることができる、効果顔料を意味

50

するように解釈される。この増加した選択的な光反射は、観察者によって明るい色として知覚される。これは、フレーク形状の支持体または層の材料から生じる吸収効果によって補充され得るか、または重ね合わされ得る。適用媒体が白色または黒色の背景に位置する場合、少なくとも1つの干渉色が適用媒体の観察者に見える。

【0039】

しかしながら、異なる干渉色は、異なる照明および／または視野角でも知覚され得る。この場合、光学的に変化し得る干渉顔料という用語が使用される。光学的に変化し得る顔料は、異なった照明および／または視野角で、異なる視覚的に知覚可能な色および／または輝度印象を残す顔料である。異なる色の印象の場合、この特性はカラーフロップと呼ばれる。

10

【0040】

本発明の干渉顔料は、各照明および／または視野角での同じ干渉色か、または異なる照明および／または視野角での異なる干渉色を有する、すなわち、当該干渉顔料は、(単)色的にまたは光学的に変化し得る。

【0041】

色特性の調整は、ここでは、材料、シーケンス、および顔料支持体および／または支持体上の個々の層の厚さを介して行われる。

【0042】

当該発明にしたがって、フレーク形状の支持体は、天然または合成のマイカフレーク、カオリン、セリサイトまたはタルクフレーク、 BiOCl フレーク、酸化鉄フレーク、 TiO_2 フレーク、ガラスフレーク、ケイ酸ホウ素フレーク、窒化ホウ素フレーク、 SiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレーク、金属フレーク、またはそれらの2またはそれ以上の混合物を含む。特に好ましいのは、天然または合成のいずれかのタイプのマイカフレーク、タルク、カオリンまたはセリサイト、フレーク状 SiO_2 、フレーク状 TiO_2 および／またはガラスフレークなどの他のフィロシリケートである。支持体フレークの粒子サイズは、本発明の干渉顔料に対して上で示した粒径、すなわち、 $1\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $2\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは、 $5\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。これら支持体フレークの厚さは、 $0.04\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、特に $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

20

【0043】

本発明の第1の態様において、支持体フレークは結晶性炭素含有層で直接被覆されてもよい。この場合、干渉色を確立するために、支持体フレークは均一な材料組成を有し、最も均一な層厚を可能にさせる必要がある。かかるフレークは合成的に最適に製造し得る。と言うのは、前記条件は、入手可能な合成製造法で生成する支持体フレークの場合の方が、例えば、マイカ、タルクなどの天然フィロシリケートの場合よりもより良く適合し得るからである。ガラス、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および／または BiOCl を含む支持体フレークは、基材がこの層の重量に基づき少なくとも95重量%の炭素からなり、黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含む層で直接被覆される場合、したがって特に好ましい。

30

【0044】

本発明の第2の態様において、1以上の誘電層が好ましく、少なくともその1つは、 $n\geq 1.8$ の範囲の屈折率 n を有する1以上の材料から作られるが、フレーク形状の支持体および最外側の結晶性炭素含有層の間にある。

40

【0045】

$n\geq 1.8$ の範囲の屈折率を有する材料は、高屈折率と呼ばれる。

【0046】

本発明にしたがって顔料にあるこのタイプの高屈折率材料は、好ましくは金属酸化物および／または金属酸化物水和物、すなわち、二酸化チタン、二酸化チタン水和物、二酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム水和物、酸化錫、酸化錫水和物、酸化亜鉛、酸化亜鉛水和物、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、ゲーサイト、酸化クロム、酸化コバルト、および／またはその混合相である。それらは、フレーク形状の支持体と最外側の結晶性炭

50

素含有層との間の1または複数の層に存在してもよい。高屈折率材料の層は、二酸化シリコン、二酸化シリコン水和物、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物および／またはその混合相などの金属酸化物および／または金属酸化物水和物などの低屈折率材料、または MgF_2 の層と交互に適用されてもよい。

【0047】

低屈折率材料は、 $n < 1.8$ の範囲の屈折率 n を有する。低屈折率材料の1層または複数の層の層厚は、特に限定されず、 $1 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 200 \text{ nm}$ である。生成した干渉顔料の光学的に変化し得る挙動が所望の場合、低屈折率材料の少なくとも1層の幾何学的層厚は少なくとも 30 nm 、好ましくは少なくとも 50 nm である。

【0048】

$n \geq 1.8$ の範囲の屈折率 n を有する材料を含む層の層厚は、 $1 \sim 350 \text{ nm}$ であり、特に $20 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲である。しかしながら、本発明にしたがえば、少なくとも1つの高屈折率層が 70 nm より大なる幾何学的層厚を有する場合、好ましい。特に、これら層の少なくとも1つの幾何学的層厚は、 $80 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲である。かかる層厚を有する高屈折率材料を含む少なくとも1層が存在すれば、本発明により得られる導電性干渉顔料の明るい干渉色は、それぞれの場合の示された範囲の高屈折率層の特定の層厚によって、直ちに確立され得る。

【0049】

本発明による光学的に変化し得る顔料は、対照的に、複数の誘電層が、高屈折率／低屈折率／高屈折率材料の材料順に好ましくは適用され、フレーク形状の支持体と最外側の結晶性炭素含有層の間に配置される場合に、得られ得る。この層構造の場合であっても、高屈折率材料を含む層の少なくとも1層が上記範囲の幾何学的層厚を有する場合、有利である。

【0050】

$n \geq 1.8$ の範囲の屈折率 n を有する誘電層または複数の誘電層は、特に好ましくは、二酸化チタンおよび／または二酸化チタン水和物からなり、化学量論的組成で存在する、すなわち、還元状態ではない。

【0051】

本発明によれば、特に好ましくは、二酸化チタン（アナターゼまたはルチル変性）および／または二酸化チタン水和物（下の TiO_2 層）の層がフレーク形状の支持体と最外側の結晶性炭素含有層の間に位置するか、または少なくとも SiO_2 層／ TiO_2 層、 TiO_2 層／ SiO_2 層、または TiO_2 層／ SiO_2 層／ TiO_2 層を含む3層系からなる層構造が、フレーク形状の支持体と最外側の結晶性炭素含有層の間に位置する導電性顔料であり、ここで、全ての場合において、 TiO_2 層の少なくとも1つの幾何学的層厚は、好ましくは 70 nm より大きくあるべきである。

【0052】

特に好ましくは、二酸化チタン（アナターゼまたはルチル変性）および／または二酸化チタン水和物の層または TiO_2 層／ SiO_2 層／ TiO_2 層を含む少なくとも一層の三層系が、天然または合成マイカ、 SiO_2 フレーク、 TiO_2 フレーク、 Al_2O_3 フレークまたはガラスフレークを含むフレーク形状の支持体上に位置し、いずれの場合にも最外側の結晶性炭素含有層が続く、導電性干渉顔料である。特に、この層構造におけるフレーク形状の支持体材料は、好ましくは、天然または合成マイカおよび SiO_2 フレークである。ここでもまた、少なくとも1つの TiO_2 層の幾何学的な層厚は、各々の場合において、好ましくは少なくとも 70 nm 、特に $80 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にあるべきである。

【0053】

本発明による導電性着色干渉顔料は、半透明、すなわち、それらは平面配置の場合適用媒体中で、入射可視光の一部を透過または反射するばかりでなく、可視光波長領域においてある比率の入射光を吸収もする。これは、干渉顔料の層系に何もさらに吸収材がない場合、最外側の結晶性炭素含有層の吸収能力に本質的に帰する。驚いたことに、ここで、本発明による導電性干渉顔料の吸収能力はその導電性の程度と相関することが見いだされた

10

20

30

40

50

。その結果、本発明による顔料の電気伝導度は、最外側の結晶性炭素含有層の層厚が増加するにつれて、連続的に増加する。

【0054】

対照的に、最外側の結晶性炭素含有層の幾何学的な層厚が1～5 nmの範囲である場合、干渉色または角度依存性干渉色、および最外側の結晶性炭素含有層の下にある層によって、および支持体材料によって生成される光沢および彩度は、ほとんど変化しない。しかしながら、適用媒体中で本発明による顔料で達成することができる ΔL 値、ひいては隠蔽力の程度は、最外側の結晶質炭素含有層の層厚が増加するにつれて変化する。

【0055】

ΔL 値は、干渉顔料の透明性の尺度である。それが特に高ければ、干渉顔料は高い透明性を有するが、隠蔽力はなく、一方で、非常に低い ΔL 値は、干渉顔料が高い隠蔽力を有する表示である。

【0056】

干渉顔料がこうしてより透明か、またはより不透明かは、干渉顔料を黒／白コーティング試験チャートに含むコーティングの明度 L^* によって決定される。測定は、CIE $L^*a^*b^*$ カラー空間において好適な測定器、例えば、ETA FX11 色度計 (STEAG-ETAPtic GmbH, Inc.の分光計) によって実施される。測定は、マストーン角 $45^\circ/90^\circ$

(照射角 45° 、測定角 90°)で、各々の場合に被覆された黒と白のコーティング試験チャートの上で実施される。 L^* 値は、いずれの場合も以下の式に挿入して決定される：

【数2】

$$\Delta L = (L^*_{45/90/\text{白}} - L^*_{45/90/\text{黒}})$$

(隠蔽力HPの、ホフマイスター法 ($HP = 100 / (L^*_{45/90/\text{白}} - L^*_{45/90/\text{黒}})$) にしたがう、真珠光沢顔料の色度計評価 "Mondial Couleur 85" Congress, Monte Carlo, 1985) による測定)

【0057】

(本発明にしたがう測定に対して、各々の場合LCアクリルラッカー (Merck Article No. 270046) を1.65重量%の比率で有する顔料分散体が、泡を含まないように調製され、 $500\mu\text{m}$ の棒状アプリケータを用いて従来の黒／白チャートに塗布し、乾燥する。当該顔料は、乾燥層に13重量%の濃度で存在する (PWC 13%)。 L^* 値は、STEGA ETA-Optic GmbH, Inc.のETA FX11 色度計を用いて照射角 45° および測定角 90° で測定される。)

【0058】

本発明による導電性着色干渉顔料は、10～30の範囲の ΔL 値を有し、それらは上記の方法によって測定される。この ΔL の範囲において、本発明による干渉顔料は高導電性を有し、顔料の比粉体抵抗は、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、好ましくは、 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり、特に、10～1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲である。高導電性は、僅か1～5 nmの範囲の顔料上の外側の結晶性炭素含有層の幾何学的層の厚さで達成し得る。この最外側の結晶性炭素含有層のここにおける重量比率は、顔料の重量に基づいて0.5～5重量%である。

【0059】

ΔL 値が10～30の範囲にある本発明による顔料は、高い光沢、強い干渉色、または高い彩度を有する光学的に変化し得る色挙動を有し、良好な隠蔽力を有し、結合剤、溶媒、従来の黒白被覆試験チャートに適用され、乾燥された本発明の顔料は、白塗り試験チャートおよび黒塗り塗装試験チャートの両方において高い目に見える隠蔽力を有し、透明干渉顔料の場合、黒色被覆試験チャート上でのみ観察し得る。顔料の最外層の結晶性炭素含有層は、層厚が薄いにもかかわらず、顔料の機械的応力に対してさえも、安定で耐摩耗性およびコンパクトであり、その結果、品質損失が予想されることはない。

【0060】

本発明はまた、1つ以上の層で被覆されていてもよいフレーク形状の支持体粒子が、こ

10

20

30

40

50

の層の重量に基づいて少なくとも95重量%の炭素からなり、黒鉛および／またはグラフェンの形態の結晶性炭素を含む最外層で、炭素含有化合物の熱分解により、気体の炭素含有化合物のフィードでキャリアガス流の反応器内で、被覆される前記導電性着色干渉顔料の調製方法に関する。

【0061】

当該プロセスに採用される粒子の出発材料は、非被覆形態の上記フレーク形状の支持体粒子であるか、または、好ましくは、しかしながら1以上の層で予めすでに被覆された支持体粒子である。全ての支持体および層材料および既に上記した層シーケンスがここでは可能である。

【0062】

粒子、フレーク形状の支持体および、また予めすでに被覆された支持体の両方は、商業的に入手可能である。一般的に予備被覆されていない支持体材料は、また、所望および必須の寸法分布に存在させるために、1以上の研磨プロセスに付されねばならず、予備被覆支持体材料は、好ましくは従来の干渉顔料であり、既に相当するサイズ範囲のものを殆どのメーカーから調達可能である。然もなくは、商業的に入手可能である干渉顔料は、本発明によるプロセスに導入される前に、研磨および／または分級プロセスに付され得る。

【0063】

しかしながら、前記支持体粒子は、最外側の結晶質炭素含有層でのコーティングの前に、効果顔料として一般的に行われている従来のコーティング法によって、1つ以上の誘電層でコーティングすることもできる。湿式化学およびCVD、PVDまたはゾル／ゲルプロセス、これらはすべて、通常、効果顔料のコーティングに使用されているが、それらの両方をここで使用することができる。しかしながら、コーティングプロセスが実施され得る容易性のために、および、またコスト上の理由から、無機出発材料での湿式化学プロセスの使用が好ましい。これらについては以下で簡単に説明する。言及された他の全てのプロセスは、同様に当業者によく知られており、さらなる説明を必要としない。

【0064】

支持体上の少なくともTiO₂の層で被覆された干渉顔料の調製は、干渉顔料の調製のための従来のプロセスによって、好ましくは湿式化学プロセスによって行われる。これらは、例えば、DE 14 67 468、DE 19 59 998、DE 20 09 566、DE 22 14 545、DE 22 15 191、DE 22 44 298、DE 23 13 331、DE 25 22 572、DE 31 37 808、DE 31 37 809、DE 31 51 355、DE 32 11 602およびDE 32 35 017の明細書に記載されている。

【0065】

この目的のために、基材フレークは水中で懸濁される。TiO₂層は、好ましくはUS 3, 553, 001に記載のプロセスにここでは類似的に適用される。このプロセスにおいて、水性チタン塩溶液がゆっくりと被覆される顔料の懸濁物に添加され、懸濁物を50～100℃に加熱し、pHは、塩基、例えば水酸化アンモニウム水溶液、またはアルカリ金属水溶液を同時に添加することによって実質的に一定に、0.5～5の範囲に保たれる。顔料フレーク上の所望のTiO₂厚みに達したら、チタン塩溶液および塩基の添加は終了する。チタン塩溶液はあまりにゆっくりと添加するので、顔料フレーク上の加水分解物の準完全な堆積が起こり、実質的に二次沈殿はない。プロセスは、滴定プロセスとして知られている。

【0066】

低屈折率材料の層が適用される場合、SiO₂層の適用がここに実施例によって説明される。

【0067】

SiO₂層の適用のために、ナトリウム、またはカリウム水ガラス溶液が一般的に採用される。二酸化シリコンまたは二酸化シリコン水和物の沈殿は、6～10の範囲のpH、好ましくは7～9の範囲のpHで行われる。

【0068】

被覆された支持体粒子は、通常、被覆された支持体粒子の洗浄、乾燥、好ましくは焼成によって、干渉顔料のための通常の仕方で後処理される。必要であれば、これに続いて粉碎および／または分級工程を行ってもよい。

フレーク形状の支持体粒子は、予め被覆され、反応器にその後導入される。

【0069】

本発明によるプロセスが行われ得る好適な反応器は、回転管炉および流動床式反応器の両方で、後者は優先的に使用される。コーティング・プロセスは、キャリアガス流で行われる。使用されるキャリアガスは、不活性ガス、合成空気またはフォーミングガスである。述べ得る不活性ガスの例は、窒素およびアルゴンで、窒素が優先的に使用される。

10

【0070】

気体の炭素含有化合物は、キャリアガスへ供給される。これは、好ましくは揮発性炭化水素から成り、それは炭素のほか、水素および場合によって酸素のみを含有する。述べ得る例は、アセトン、エチンまたは2-メチル-3-ブチン-2-オールである。アセトンおよび2-メチル-3-ブチン-2-オールは、優先的に使用され、特にアセトンが好ましい。しかしながら、キャリアガスは、それ自身気体の炭素含有化合物からなり、それは、この場合、キャリアガスの機能および気体の炭素含有化合物の機能の両方を取り得る。

【0071】

本発明による方法の成功のためには、フレーク形状の支持体粒子が運動しており、反応中に反応器内で動きを保持されることが特に重要である。この目的のために、フレーク形状の支持体粒子は、反応中に適切に流動化されなければならない。キャリアガスの流れおよび気体の炭素含有化合物による支持体粒子の流動化が十分でなければ、したがって、振動および／または振とう装置などの好適な流動化装置を使用すべきである。

20

【0072】

反応器中のフレーク形状の支持体粒子の適切な流動化の後で、反応温度が設定される。コーティング・プロセス中の温度は、反応器中で設定され、炭素含有気体化合物は、熱分解的に分解される。本発明にしたがって、それは400℃～900℃の範囲、好ましくは500℃～700℃の範囲であり、分解される炭素含有化合物のタイプによって設定される。

【0073】

30

気体の炭素含有化合物は、反応温度に達する前か後、またはその確立中に、反応器に任意にフィードし得る。必要な反応温度に到達する前のフィードが、好ましい。気体の炭素含有化合物およびキャリアガスが反応器へフィードする前に適切な比で混合物の形態に既にあり、当該反応器へ一緒にフィードされれば特に好ましい。フィードインされる炭素含有化合物の量は、ここでは温度および／または相当する気体化合物の蒸気圧によって制御され得る。熱分解反応の完遂後、および最外側層の所望の厚さに達した後に、炭素源を断つ。

【0074】

反応時間は約5～200分、好ましくは10～150分である。この反応時間内に、層の重量に基づいて、少なくとも95重量%、好ましくは少なくとも98重量%の炭素からなり、グラフェンおよび／または黒鉛の形態の結晶性炭素を含むコンパクトな連続最外層は、使用されたフレーク形状の支持体粒子に適用される。この層の厚さは、反応最中に一定に増加し、反応の選択された期間を介して制御され得る。生成した顔料の電気伝導度および隠蔽力は、最外層の層厚に伴い増加する。

40

【0075】

生成した顔料の光沢および彩度の両方は、また、5nm超の最外層の層厚の場合に逆に影響するので、本発明のプロセスにおいて、最外側の結晶性炭素を含む層の幾何学的層の厚さは好ましくは、僅か1～5nmの範囲の値に設定される。

【0076】

熱処理後に、得られた干渉顔料は冷却され、分級される。必要ならば、1以上の研磨プ

50

ロセスが、得られた顔料のさらなる分離のために分級の前または後で、行われ得る。

【0077】

本発明によるプロセスは、バッチ式および連続式の両方で行い得る。加えて、短時間のスパンで顔料の高収量を可能にし、したがって経済的見地からも魅力がある。

【0078】

本発明は、また、塗料、コーティング、印刷インク、コーティング組成物、セキュリティ応用、プラスチック、セラミック材料、ガラス、紙、フィルムにおける、熱保護における、床カバーリングにおける、レーザーマーキング用、ドライ調製または顔料調製における、顔料の使用に関する。

【0079】

それらの高干渉性着色強度、存在し得、比較的高い隠蔽力であり得る光学的变化し得る挙動の故に、本発明による顔料は、上述のタイプの適用媒体の顔料化のための使用のためのそれらの色特性に起因してのみ、適切である。それらは、従来の干渉顔料と同じように、ここで使用される。しかしながら、魅力的な色特性のほかに、導電性コーティングを要求する技術的応用の使用のために、本発明による顔料は、特にそれらに適する高い導電性を有することは特に有利である。

【0080】

こうして、それらは、塗装または印刷プロセスまたは他の従来のコーティング・プロセスによって製造し得るさまざまな基材上の着色された導電性コーティングの製造に特に適している。本発明による顔料は、薄いコーティングにおいてさえも依然として良好な導電性を有するので、それと共に導電性である高い光沢、高い彩度および良好な隠蔽力を有する薄いコーティングをそれによって得ることができる。したがって、今日まで利用可能な従来技術の顔料では利用できなかった導電性顔料の潜在的な使用を、例えば、対応するコーティング層または印刷層の比表面抵抗として測定した、電氣的に散逸する範囲、すなわち 10^9 オーム～ 10^6 オームの範囲の帯電防止の抵抗を有する着色塗料および印刷層に見出すことが可能である。

【0081】

本発明による顔料は、セキュリティ応用、特にセキュリティ印刷にも非常に適している。肉眼には見えないが、対応する検出器を使用して読み出すことができる隠されたセキュリティ特徴の産出に、それらを使用し得る。こうして、本発明による顔料の助けで、明るい干渉色および良好な導電性を有する印刷画像を生じさせる印刷インクを生産することが可能である。導電性は単独でここでは目視不可のセキュリティ特徴として働く。しかしながら、本発明による顔料は、本発明の顔料を一部用いて、および同じ色を有する非導電性顔料または顔料混合物を一部用いて印刷され得る印刷画像の産出に特に適する。かかる印刷画像は、均一な色印象を生じさせるが、ある領域は導電性で、他の領域は非導電性であり、それは、電気特性または熱画像によって読み出し得る隠されたセキュリティ特徴として利用され得る。

【0082】

セキュリティ製品は、少数言及するが、例えば、銀行券、小切手、クレジットカード、株式、パスポート、身分証明書、運転免許証、入場券、収入印、税スタンプなどである。これらは、例えば本発明による導電性、着色干渉顔料を含有するバーコード、2Dデータマトリクス・コード、英数字またはロゴで提供され得る。

【0083】

塗料およびコーティングにおける顔料の使用に際して、例えば粉体塗料、自動車用塗料、グラビア、オフセット、スクリーン、またはフレキソグラフ印刷インク、野外用などの塗料などの、当業者に既知の応用のすべての領域が可能である。印刷インクの調製のために、非常に多数のバインダー、例えばアクリレート、メタクリレート、ポリエステル、ポリウレタン、ニトロセルロース、エチルセルロース、ポリアミド、ポリビニルブチラート、フェノール樹脂、メラミン樹脂、マレイン樹脂、でんぷん、またはポリビニルアルコールに基づく、特に水溶性か、溶剤含有タイプもまた好適である。塗料は、水系または溶剤

10

20

30

40

50

系塗料で、塗料成分の選択は、当業者の一般的知識に委ねられる。

【0084】

本発明による顔料は、導電性プラスチックおよびフィルム生産用の生産用、より詳細には導電性を要求する、当業者に既知のすべての応用のために同様に有利に採用され得る。ここで好適なプラスチックは、例えば熱硬化性、熱可塑性のすべての標準プラスチックである。本発明による顔料は、従来の真珠光沢または干渉顔料として、同じ条件に付される。プラスチックへの導入の特別な特徴は、したがって、例えばR. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Pearlescent pigments, Curt Vincentz Verlag, 1996, 83 ffに記載されている。

【0085】

本発明による顔料は、流動性顔料配合物、およびドライ配合物の調製にも好適で、それには本発明による顔料の1以上、任意にさらなる顔料、着色剤、バインダーおよび任意に1以上の添加剤を含む。ドライ配合物は、0～8重量%、好ましくは、2～8重量%、特に3～6重量%の水および/または溶剤、または溶剤混合物を含む配合物を意味するように解される。ドライ配合物は、好ましくはパーレット、ペレット、グラニュール、チップ、ソーセージ、ブリケットの形態であり、約0.2～80mmの粒径を有する。

【0086】

それらの導電性、および色特性のために、本発明による干渉顔料は、例えば帯電防止仕上の装飾表面に、特に有利に使用され得る。調製工程でよく制御し得る電気特性に加えて、本発明による干渉顔料は、良好な隠蔽力、高干渉着色強度を有し、任意に光学的に変化し得る挙動を発揮し、その結果、上記の応用領域の然もなくは透明誘電層の着色のための使用に理想的で、導電性に加えて魅力的な色の適用媒体を提供するためにも、吸収性着色剤、または他の効果顔料と混合する必要がない。

【0087】

本発明による干渉顔料は、またレーザーマーキングに特に好適である。それらが表面コーティング、プリント、またはプラスチック製品に添加された場合、顔料上の最外側の結晶性炭素層は完全にまたは部分的に除去されるか、レーザー照射によってCO₂へ変換され、着色された魅力的なレーザーマーキングを応用媒体に与える。

【0088】

本発明による干渉顔料のそれぞれの適用媒体における濃度は、着色および所望された導電性に関する特性に依存し、従来のレシピを基に、そこで当業者によって選択される。

【0089】

本発明による干渉顔料は魅力的な光学および導電性特性を有し、非常に広い多様性の応用に単独の効果顔料としてこのように使用し得るが、応用に依りて、必要であればそれらを有機および/または無機着色剤（特に白および着色顔料）および/または他の導電性材料および/または他の非導電性効果顔料と混合し、またはそれらと一緒に応用、例えばコーティングに使用することは、無論可能であり、また有利である。

【0090】

加えて、本発明による干渉顔料は、また、さまざまな色で互いに、または応用のための利点がそこから生じれば、異なって設定された電気伝導度（のもの）と混合し得る。

上記のすべての混合物の場合の混合比は、本発明による顔料の有利な特性が、添加混合された異質の顔料によって逆に影響されない限り、無限である。本発明による顔料は、応用に有益な添加剤、フィラーおよび/またはバインダー系と任意の比で混合し得る。

【0091】

本発明による顔料は、高強度の魅力的な明るい干渉色を有し、所望すれば、光学的に変化し得る挙動、および同時に半透明としての高隠蔽力を有し、良好な導電特性を有する。導電性顔料の従来の応用に加えて、それらは、したがってセキュリティ応用の、およびレーザーマーキングのためのセキュリティ特徴の産出に特に適する。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図 1】図 1 は、A.C. Ferrari and J. Robertson, University of Cambridgeの方法によるラマン分光法の助けを得て炭素の特徴付けを行うための図を示す。

【図 2】図 2 は、例 1 に従う顔料の比粉体抵抗と ΔL との関係を説明するための図である。

【図 3】図 3 は、コーティング層の比表面抵抗と例 3 にしたがう顔料の ΔL との関係を説明する図である。

【0093】

本発明は、実施例を参照して以下に説明されるよう意図されるが、それらに限定されない。

実施例

10

例 1 :

すべての発明の実施例において、低端部にディストリビューター板を、および上端部に顔料を溜めておくためのフィルター系を取付けた縦型円筒状反応空間を含む流動床装置が、反応器として用いられる。流動床装置は、加熱可能で、振動デバイスを備える。顔料は、顔料床に対してキャリアガス流によって、必要であれば、追加して振動デバイスの使用によって流動化される。反応温度は、各々のケースでは 500°C ~ 700°C の範囲である。揮発性炭素含有化合物（炭素前駆体）はキャリアガスと共に混合物中の反応器へフィードされる。

反応時間は、30 ~ 120 分である。

【0094】

20

500 g の干渉顔料は、赤い干渉色（Iriodin（登録商標） 7215 Ultra Red, 粒径10-60 μm , d_{50} 約25 μm , 体積重量、マイカ上の TiO_2 、Merck KGaA, ドイツ連邦共和国）を有し、流動床装置に初めに導入される。キャリアガスの窒素はアセトンを含む気体洗浄ボトルを通過させて、こうしてアセトンで飽和される。気体窒素／アセトン混合物は、流動床装置を通し、顔料はキャリアガス流によって、もし必要であれば、振動デバイスのスイッチをつけて流動化させる。 500°C ~ 700°C の反応温度範囲に到達されれば、得られた顔料は、反応時間の30、60、90、120時間の後に、数バッチで除去され、炭素組成、比粉体抵抗および ΔL 値を調査する。結果を表 1 に示す。

【0095】

【表 1】

30

表 1:

T 反応時間 【分】	比粉体抵抗 [Ohm*cm]	炭素重量組成 [%]	ΔL - 値
0	$> 10^9$	0.0	50.9
30	1132.5	0.6	23.4
60	815.7	0.8	22.8
90	185.8	1.0	19.0
120	54.5	1.3	14.7

40

【0096】

ラマン分光法によって調べた例 1（30、60、90 および 120 分の反応時間）にしたがう顔料のすべてのサンプルは、最外層にナノ結晶性炭素の存在を確認する。得られた顔料は、赤色の干渉色、高い光沢および炭素組成の増加に伴って増加する隠蔽力を示す。

【0097】

例 2 :

50

青の干渉色を有する500gの干渉顔料(Iriodin(登録商標) 7225 Ultra Blue, 粒径10-60 μm , マイカ上の TiO_2 , Merck KGaA, ドイツ連邦共和国)を流動床式装置へ初めに導入する。キャリアガスの窒素は、2-メチル-3-ブチン-2-オールを含有する30~90℃に加熱された気体洗浄ボトルを通過させて、こうして後者を濃縮する。気体の窒素/2-メチル-3-ブチン-2-オール混合物を流動床装置へ通し、顔料はキャリアガス流によって、必要であれば、振動デバイスのスイッチをつけて流動化される。反応温度は500℃~700℃に設定する。顔料サンプルは、反応前、および120分後に取り、炭素組成、比粉体抵抗、および ΔL 値を調べる。結果を表2に示す。

【0098】

【表2】

10

表2:

T (反応時間 【分】)	比粉体抵抗 [Ohm*cm]	C重量組成 [%]	ΔL 値
0	$> 10^9$	0.0	61.3
120	62.4	2.9	14.7

20

ラマン分光法(反応時間120分)により調べた例2の顔料試料は、最外層のナノ結晶炭素の存在を確認している。

得られた顔料は、青色の干渉色、高い光沢、および半透明性を有する比較的高い隠蔽力を示す。

【0099】

例3:

いずれの場合も、例1にしたがって赤色干渉顔料1kgを、例1に記載の方法により、結晶性炭素含有層を用いてさまざまな反応時間で被覆する。炭素組成が使用された干渉顔料の重量に基づいて0.5~2.3重量%(カーボン層を含まず)を有する顔料が得られる。

30

【0100】

カーボン層は、SEM写真、元素分析、示差熱分析およびラマン分光法によって特徴付けされる。SEM写真グラフでは、約3~9層のグラファイトに相当する1~3nmの厚さを有する連続炭素層が顔料の表面上に明らかである。ラマンスペクトルは、本質的に黒鉛状炭素の存在を示す。さらに、顔料の比粉体抵抗および色彩値は、白黒塗装試験チャートから決定される。顔料の明度コントラスト ΔL に対する比粉体抵抗の依存性を図2に示す。この図は、10~30の範囲の顔料の ΔL 値で、 $< 1 \times 10^6$ オーム・cm、好ましくは $< 1 \times 10^4$ オーム・cmの範囲の比粉体抵抗の存在を示す。

【0101】

40

例4:

使用の例

例3の顔料をNCラッカー(溶媒混合物中の12%のコロジウム/アクリル酸ブチル)に分散させる。PETフィルムは、それぞれのコーティング配合物で被覆される。乾燥コーティング層中の顔料の顔料重量濃度(PWC)は42%であり、コーティング層の層厚は40 μm である。コーティング層の乾燥後、コーティング層の個々の表面抵抗を、パネートング電極(1cmの電極分離、長さ10cm)を用いて100V/cmの電界強度で測定する。

結果を図3に示す。結果は、本発明による顔料を用いて、光学的に魅力的なコーティングおよび導電性のコーティングの両方が得られることを示す。顔料重量濃度を増加させる

50

ことにより、導電性の最も低い顔料であっても帯電防止範囲 ($< 10^9$ オーム) の導電率を達成することができ、非常に高導電性の顔料の PWC もまたこの目的のために低減し得る。

対照的に、Iriodin (登録商標) 7215ウルトラレッドとカーボンブラックをブレンドすることによって得ることができる同じ色のコーティング層は、電気伝導度を全く有さない。

【0102】

比較例

例1からの赤色干渉顔料 (Iriodin (登録商標) 7215 Ultra Red) とカーボンブラック (Orion Engineered Carbons, Inc. の Printex L) との混合物を、それぞれの場合の混合物が表3に示す炭素組成を有するように調製される。いずれの場合も、得られた混合物の比粉体抵抗が測定される。さらに、黒／白塗装試験チャートには、バインダーおよび溶剤を別にして、対応する顔料混合物のみを含むコーティングが設けられている。乾燥したコーティングの ΔL 値は上記のように測定される。

【0103】

【表3】

表3:

比粉体抵抗 [Ohm*cm]	カーボンブラック組成 [%]	ΔL - 値
$> 10^9$	0.0	50.9
$> 10^9$	0.5	12.5
$> 10^9$	1.0	9.8
$> 10^9$	1.5	6.3
$> 10^9$	2.0	5.0
$> 10^9$	2.5	4.3

1×10^6 オーム・cm未満の所望の比粉体抵抗は、カーボンブラック／干渉顔料混合物では達成できない。加えて、ブレンドは、塗装応用において ΔL 値を示し、これは、カーボンブラックの添加量が最小であっても非常に大きく減少し、カーボンブラックの添加量によっては具体的に確立され得ない。

【0104】

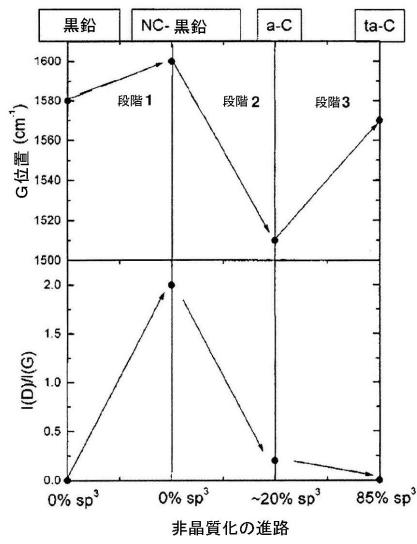
比較例2:

効果顔料、取り分け、干渉顔料の表面上の炭素含有コーティングは、干渉顔料の表面上のポリマーコーティングの分解によって得られることは、従来技術から公知である。

したがって、比較として、50 g の Iriodin (登録商標) 7215 Ultra Red (例1参照) を 10 g のフルフリルアルコールとよく混合する。フルフリルアルコールの重合は、続いて塩酸の添加によって開始される。ポリフルフリルアルコールの最外層を有する干渉顔料が得られる。顔料粉体を続いて不活性ガス下で $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熱分解させる。得られた暗色の顔料は、5.8%の炭素重量比および 6.3×10^6 オーム・cmの比粉体抵抗を有する。黒白塗装試験チャートのコーティングから測定された ΔL 値は 5.3 である。

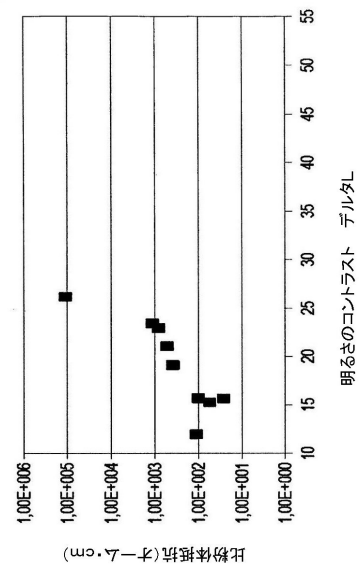
【図 1】

図 1



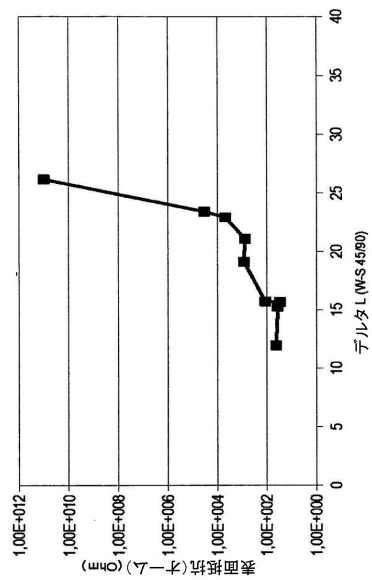
【図 2】

図 2



【図 3】

図3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 201/00	(2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 5/24	(2006.01)	C 0 9 D 5/24
C 0 9 D 7/62	(2018.01)	C 0 9 D 7/62
C 0 9 D 11/037	(2014.01)	C 0 9 D 11/037
C 0 9 D 11/322	(2014.01)	C 0 9 D 11/322
C 0 8 L 101/00	(2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 9/02	(2006.01)	C 0 8 K 9/02
B 4 1 M 3/14	(2006.01)	B 4 1 M 3/14
C 0 4 B 35/80	(2006.01)	C 0 4 B 35/80

- (72)発明者 リューガー, ラインホルト
 ドイツ連邦共和国 6 3 3 2 2 レーダーマルク、シラーシュトラッセ 1 1
 (72)発明者 クライスト, ビョルン
 ドイツ連邦共和国 6 7 5 7 8 ギムスハイム、シラーシュトラッセ 2 8

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特表2003-512497 (JP, A)
 特開昭61-192749 (JP, A)
 特開平08-269358 (JP, A)
 米国特許第03087827 (US, A)
 特開平05-194875 (JP, A)
 特表2004-510013 (JP, A)
 特開2000-001628 (JP, A)
 米国特許出願公開第2004/0165272 (US, A1)
 中国特許出願公開第1451029 (CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 C 3/06
 C 0 9 C 1/00
 C 0 9 C 1/30
 C 0 9 D 5/24