

(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6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/100805 A1

(51) 国際特許分類:

C09C 1/62 (2006.01) **C09D 11/00** (2014.01)
C09C 3/10 (2006.01) **C09D 201/00** (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028725

(22) 国際出願日: 2017年8月8日(08.08.2017)

(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 2016-234107 2016年12月1日(01.12.2016) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3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
D I C 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 D I C 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 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba
(JP). 小坂 典生(KOSAKA Norio); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C
株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C株式会社内 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, JO, JP, KE, KG, KH,
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,
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: RESIN-COATED METAL PIGMENT

(54) 発明の名称: 樹脂被覆金属顔料

(57) Abstract: In a conventional process for treating an aluminium pigment with an acidic monomer, the outermost surface of the pigment is corroded and resultantly smoothness becomes poor or formation of a polymer coating film having an even thickness becomes impossible, hence glossiness and brightness of the pigment are deteriorated due to scattering of incident light. Furthermore, chemical resistance becomes deteriorated due to the presence of portions (pinholes) not covered by a polymer. The inventor of the present invention has found that a resin-coated metal pigment, which is coated with a polymer comprising an aldehyde group-containing monomer, can have an excellent surface smoothness and resultantly have a uniform resin coating, and thereby shows bright and shiny appearance. Thus, the resin-coated metal pigment according to the present invention has been completed.

(57) 要約: 酸性モノマーでアルミ顔料を処理する過程で、顔料の最表面が腐食されて平滑性が損なわれたり、高分子被膜が均一な厚みで形成されないため、入射光の散乱による光沢・輝度感の低下をもたらしていた。さらに、高分子被覆されていない部分(ピンホール)が存在することで耐薬品性の低下をもたらしていた。アルデヒド基を有する単量体を含有する重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料は、表面平滑性が優れることにより樹脂の被覆が均一となることで光輝感であることを見出し、本発明の樹脂被覆金属顔料を完成させるに至った。



WO 2018/100805 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂被覆金属顔料

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料に関する。

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。

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 例えば特許文献1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。

[0006] また特許文献2では、振動的外的作用を付加しながら溶剤中に金属顔料粒子を分散させ、分子内に一個以上の二重結合を有する単量体及び／又はオリゴ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、樹脂被覆層の表面粗さが一定以下であり、顔料分散性、耐薬品性、密着性、光沢

保持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

[0007] 特許文献1：特開昭62-253668号公報

特許文献2：国際公開第2011/033655号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし上記の技術では、酸性モノマーでアルミ顔料を処理する過程で、顔料の最表面が腐食されて平滑性が損なわれたり、高分子被膜が均一な厚みで形成されないため、入射光の散乱による光沢・輝度感の低下をもたらしていた。さらに、高分子被覆されていない部分（ピンホール）が存在することで耐薬品性の低下をもたらしていた。

課題を解決するための手段

[0009] 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、アルデヒド基を有する単量体を含有する重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料は、表面平滑性が優れることにより樹脂の被覆が均一となることで光輝感であることを見出し、本発明の樹脂被覆金属顔料を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は、

（１）共重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料であって、１個以上のアルデヒド基と１個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（Ａ）を必須成分とした共重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料。

（２）さらに、１個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（Ｂ）を含み、１個以上のアルデヒド基と１個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（Ａ）および１個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（Ｂ）の pK_a （酸解離定数の負の常用対数値）が5.0以下の成分含有量が5質量％以下である樹脂被覆金属顔料。

（３）前記樹脂被覆金属顔料の金属粒子含有量と被覆樹脂含有量の合計量1

00質量%に対し、樹脂含有量が0.05質量%～30質量%である樹脂被覆金属顔料。

(4) 前記いずれか記載の樹脂被覆金属顔料を含む塗料、インク又は成形品。
に関するものである。

発明の効果

[0011] 金属顔料表面の平滑性が良好のため、光輝性が良好な樹脂被覆金属顔料、および該樹脂被覆金属顔料を含む塗料、インク、成形品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] <<樹脂被覆金属顔料>>

本実施形態の樹脂被覆金属顔料（「樹脂被覆金属顔料」と省略することがある。）は、扁平形状の金属粒子表面が、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料である。また、前記共重合体が、さらに1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）を含み、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）および1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）の、 pK_a （酸解離定数の負の常用対数値）が5.0以下である単量体の含有量が5質量%以下である、樹脂被覆金属顔料である。

[0013] <金属粒子>

実施形態に係る粒子は、無機粒子又は金属粒子であってもよく、無機又は金属を含む任意の粒子であってもよい。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（鱗片形状）のアルミニウム粒子が特に好ましい。

[0014] 実施形態に係る金属粒子は、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。扁平形状のアルミニウム粒子を用いる場合には、略球状のアルミニウム粒子を磨砕・加工して扁平形状のアルミニウム粒子にしてもよく、蒸着等の方法により扁平形状のアルミニウムに加工してもよい。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等が挙げられる。コーンフレークまたはシルバ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。

[0015] 以下、粒子の形状について説明する。通常、顔料としての粒子は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を対象にして求められた平均値であってもよい。

[0016] 粒子の平均粒径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $0.1\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ であってよく、 $1\mu\text{m}\sim80\mu\text{m}$ であってよく、 $5\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ であってよい。

[0017] 粒子の平均粒径とは、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 d_{50} として算出可能である。

[0018] 優れた光輝性及び分散性が得られるとの観点から、粒子の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 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、粒子の平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。粒子の平均粒径が $100\mu\text{m}$ 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、粒子の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 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] 粒子が扁平形状である場合、粒子の平均厚みは、 $1\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $0.001\mu\text{m}\sim1\mu\text{m}$ であってよく、 $0.01\sim0.8\mu\text{m}$ であってよく、 $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ であってよい。粒子の平均厚みは、1個の粒子に

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。

[0020] 粒子の平均粒径（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。

[0021] 粒子の表面粗さ R_a は、20nm以下が好ましく、15nm以下がより好ましい。粒子の表面粗さ R_c 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 R_a 及び／又は R_c が上記の上限値以下であることにより、粒子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。

[0022] 粒子の形状に関し、上記の平均粒径、平均厚み、 R/t 、 R_a 、 R_c 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。

[0023] <共重合体>

実施形態に係る共重合体は、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分としたものである。また、共重合体は、さらに1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）を含み、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）および1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）の pK_a （酸解離定数の負の常用対数値）が5.0以下の成分含有量が、5質量%以下であってもよい。

[0024] 実施形態に係る単量体（A）は、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体である。

[0025] 上記化合物の一般例としては、アクロレイン、メタクロレイン、2-エチルアクロレイン、クロトンアルデヒド、2-ペンテナール、2-ヘキセナール、2-ヘプテナール、2-オクテナール、2-ノネナール、2-デセナール

ル、2-ドデセナール、2-オクタデセナール、3-メチル-2-ブテナール、2-エチルブテナール、2-メチルペンテナール、2-エチルペンテナール、2,4-ヘキサジエナール、2,4-ヘプタジエナール、2,4-オクタジエナール、シンナムアルデヒド、 α -アミルシンナムアルデヒド、 α -メチルシンナムアルデヒド、 α -ヘキシルシンナムアルデヒド、 α -ブロモシンナムアルデヒド、2-ヒドロキシシンナムアルデヒド、2-ニトロシンナムアルデヒド、4-アジドシンナムアルデヒド、4-メトキシシンナムアルデヒド、*trans*-4-ブロモシンナムアルデヒド、4-ニトロシンナムアルデヒド、4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド、4-フルオロシンナムアルデヒド、2-フラルアクロレイン、ゲラニール、ネラル、シトラール、ファルネサルなどが挙げられる。これらは単独でまたは組み合わせて使用できる。

[0026] 1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体は、酸性を示す官能基がふくまれていないため、アルミニウムのようなイオン化傾向の高い金属表面を処理した場合でも、顔料表面での腐食が発生しない。従って、顔料表面の平滑性が維持されるため、高い光沢、輝度を有する樹脂被覆金属顔料を得ることが可能となった。

[0027] 実施形態に係る、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）は、1分子当たり1～6個のラジカル重合性二重結合を含む単量体である。これらは単独もしくは複数を組み合わせて使用できる。

[0028] 1分子当たり1個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレー

ト、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート；3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

- [0029] 1分子当たり2～6個の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む、所謂多官能単量体としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-E O変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸E O変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸E O変性トリ（メタ）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、トリメチロールプロパンE O変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）としては、例えば耐薬品性を求められる場合等には、被覆樹脂の架橋がより強固になるため、複数のラジカル重合性二重結合をもった単量体を

用いることが好ましく、2個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体を用いることが好ましく、3個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体を用いることがさらに好ましい。また、高輝度が求められるような場合には、樹脂分子が秩序よく配列することでより均一な被覆層を形成できる点で、1個以上2個以下のラジカル重合性二重結合を有する単量体を用いることが好ましく、1個のラジカル重合性二重結合を有する単量体を用いることがさらに好ましい。

[0030] 実施形態に係る、 pK_a （酸解離定数の負の常用対数値）が5.0以下である単量体は、分子中に1個以上のカルボキシル基を含むラジカル重合性不飽和カルボン酸や、分子中に1個以上のリン酸基を含むラジカル重合性リン酸エステル単量体や、分子中に1個以上のスルホン酸基を含むラジカル重合性スルホン酸単量体が挙げられる。

[0031] 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が、これらが樹脂組成中に占める割合は5質量%以下であることが好ましく、0質量%であることが好ましい。

[0032] ラジカル重合性リン酸エステル単量体としては、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が、これらが樹脂組成中に占める割合は5質量%以下であることが好ましく、0質量%であることが好ましい。

[0033] ラジカル重合性スルホン酸単量体としては、N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレート、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が、これらが樹脂組成中に占める割合は5質量%以下であることが好ましく、0質量%であることが好ましい。

[0034] 実施形態に係る単量体について、pKa（酸解離定数の負の常用対数値）が5.0以下である単量体の含有量が、5質量%以下でなければならない理由としては、pKaが5.0以下を示す酸によって金属顔料表面が腐食されることが広く知られているためである。腐食の程度は酸の強さ、即ちpKaに依存することが知られている。例えば酢酸（pKa：4.8）をアルミニウムに接触させた場合、その表面を強く腐食することがよく知られており、pKaに依存して金属顔料が腐食されることは容易に予想される。

[0035] pKaが5.0以下を示す単量体としては、単量体中にカルボキシル基やリン酸基やスルホ基を一定量以上有するモノマー等が挙げられる。例えば、アクリル酸のpKaは4.3である。また2-メタクリロイロキシエチルホスフェートのpKaは2.5（10%水溶液中）である。また、N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸のpKaは2.6（0.1%水溶液中）である。そのため、単量体中にはこれらカルボキシル基やリン酸基やスルホン酸基を有するモノマーは少ないほうが好ましく、実質的に含まれないのがより好ましい。

[0036] 樹脂被覆金属顔料における共重合体は、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）に由来する構成単位のリモル比率（A：B）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、1：1.5～1：7がより好ましく、1：1.5～1：4がさら

に好ましい。

[0037] <重合開始剤 (D)>

実施形態に係る重合開始剤 (D) 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り、例えば、アゾ重合開始剤が挙げられる。

[0038] 実施形態に係る重合開始剤 (D) としてニトリル基を含むアゾ重合開始剤を用いる場合、前記 1 個以上のアルデヒド基と 1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体 (A)、1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体 (B) とをラジカル重合反応させるものである。

[0039] 実施形態に係る重合開始剤 (D) としては、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、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 (シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパンニトリル) 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。

[0040] 実施形態に係る他の重合開始剤 (D) としては過酸化物が挙げられ、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジー (t-ブチル) シクロヘキシリデンジペルオキサイド等が例示されるが、これらに限定されない。

[0041] 実施形態に係る重合開始剤 (D) の、重合時温度は 70~120℃であってもよく、70~100℃であってもよい。半減期時間は、重合時温度や開始剤種により適宜設定することができる。

[0042] <粒子と被覆樹脂>

以下、実施形態の樹脂被覆金属顔料における粒子及び被覆樹脂について説明する。ここで、通常、樹脂被覆金属顔料は、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、提供される樹脂被覆金属顔料を対象にした平均値として求めてもよい。

- [0043] 実施形態の樹脂被覆金属顔料において、粒子は、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を含有する被覆樹脂に被覆されている。
- [0044] 被覆樹脂は1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を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1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体のみからなるものであってもよい。
- [0045] 本明細書において、粒子が「被覆樹脂に被覆されている」とは、粒子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。被覆樹脂が粒子の表面に結合していることにより、粒子から被覆樹脂を剥がれ難くすることができる。
- [0046] 金属粒子含有量と被覆樹脂含有量の合計量100質量%に対し、樹脂含有量は0.05質量%～30質量%が好ましく、10質量%～20質量%がより好ましい。
- [0047] 粒子と被覆樹脂との質量比が上記範囲内にあることで、粒子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。
- [0048] 実施形態の樹脂被覆金属顔料における、粒子の総表面積[m²]あたりの、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）の質量[g]は、金属顔料の表面積に応じて適宜設定されるものである。
- [0049] 粒子総表面積あたりの、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）の質量が適性範囲内にあることで、粒子

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、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）は、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体の重合の起点となり得るものである。粒子総表面積あたりの、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）の質量が適性範囲であることにより、粒子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。

[0050] 粒子の総表面積は、比表面積計を用いて測定した粒子の比表面積と粒子の質量から計算することができる。

[0051] 前記被覆樹脂は樹脂粒を有してよい。実施形態に係る樹脂粒は、粒子上で共重合体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。

[0052] 被覆樹脂の「平滑」及び「均一な厚み」の程度の指標として、実施形態の樹脂被覆金属顔料において、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25 nm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25 nm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樹脂被覆金属顔料は、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。

[0053] 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25 nm以上の樹脂粒の総面積（投影面積）の割合は、例えば、樹脂被覆金属顔料の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、樹脂被覆金属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25 nm以上の樹脂粒の割合（面積%）を下記式により計算できる。

[0054] 面積円相当径 25 nm 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 25 nm 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 25 nm 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。

[0055] 実施形態の樹脂被覆金属顔料は、一例として、後述の樹脂被覆金属顔料の製造方法により製造可能である。

[0056] 実施形態の樹脂被覆金属顔料は、

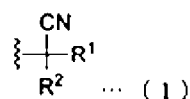
（i）金属粒子と、1 個以上のアルデヒド基と 1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）と、を反応させ、

（i i）前記 1 個以上のアルデヒド基と 1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）又はそれに由来する構造と、1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）とを、重合開始剤（D）にてラジカル重合反応させることにより、金属粒子上に 1 個以上のアルデヒド基と 1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を形成させてなり、

前記金属粒子が、1 個以上のアルデヒド基と 1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を含有する被覆樹脂に被覆され、

前記 1 個以上のアルデヒド基と 1 個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体の末端に、前記重合開始剤（D）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。

[0057] [化1]



[0058] [式（1）中、R¹ はメチル基を表し、R² は炭素数 1～5 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R¹と前記R²とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。〕

金属粒子、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体(A)を必須成分とした共重合体、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体(A)、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体(B)、重合開始剤(D)、及び式(1)について、上記で例示したものが挙げられる。

[0059] 前記ラジカル重合反応は、開始剤の半減期時間を特に定めることなく行うことができる。但し、7～50分の条件下で行われることが好ましく、より短い半減期時間で行われたものがさらに好ましい。

[0060] <塗料・インク>

実施形態の樹脂被覆金属顔料は、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、実施形態の樹脂金属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。

[0061] 塗料又はインクは、実施形態の樹脂被覆金属顔料と、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。

[0062] 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。

[0063] また、塗料又はインク用顔料としては、実施形態の樹脂被覆金属顔料の他に、実施形態の樹脂被覆金属顔料に該当しない、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。

[0064] 例えば、塗料又はインクは樹脂被覆金属顔料を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、5～30質量%含有することがさらに好ましい。

[0065] 塗料又はインクは、実施形態の樹脂被覆金属顔料の他に、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。

[0066] 実施形態の樹脂被覆金属顔料は、重合開始剤（D）にてラジカル重合反応させた、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を含有する被覆樹脂に被覆されていることが好ましい。実施形態に係る重合開始剤（D）を用いて、前記1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）と、前記1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）と

をラジカル重合反応させると、得られた１個以上のアルデヒド基と１個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（Ａ）を必須成分とした共重合体を含む被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するものとなり、樹脂被覆金属顔料は、光輝感が良好で且つ耐薬品性に優れたものとなる。

[0067] 本発明の樹脂被覆金属顔料に被覆されている樹脂表面の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体である樹脂粒同士の間を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。

[0068] また、樹脂粒の直径が小さいと樹脂被覆金属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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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樹脂被覆金属顔料と比べて、より被覆樹脂の厚みを少なくできるということであり、本来の粒子の輝きがより良好に発揮される。

[0072] ≪樹脂被覆金属顔料の製造方法≫

実施形態の樹脂被覆金属顔料の製造方法は、

（ｉ）金属粒子と、１個以上のアルデヒド基と１個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（Ａ）と、を反応させる工程、

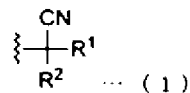
（ｉｉ）前記１個以上のアルデヒド基と１個以上のラジカル重合性二重結

合を有する単量体（A）又はそれに由来する構造と、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）とを、重合開始剤（D）にてラジカル重合反応させることにより、金属粒子上に1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を形成させる工程を有し、

前記金属粒子が、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を含有する被覆樹脂に被覆される。

[0073] 前記1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体の末端に、前記重合開始剤（D）に由来する下記一般式（1）で表される構造を含んでもよい。

[0074] [化2]



[0075] [式（1）中、R¹はメチル基を表し、R²は炭素数1～5のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{2a}$ で表される基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{2a}$ 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R¹と前記R²とが互いに結合した環状構造を形成してもよい。]

[0076] 実施形態の樹脂被覆金属顔料の製造方法において、金属粒子、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）、重合開始剤（D）、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。

[0077] 前記工程（i）は、粒子と、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）と、を反応させて前記粒子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。

[0078] 前記工程（i）は、粒子の最表面の原子と、1個以上のアルデヒド基と1

個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（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。

[0079] 上記工程（i）によれば、粒子の表面に、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）、又は反応の結果生じた1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）に由来する構造が結合した状態となる。粒子の表面に結合した、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）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。

[0080] 上記工程（i i）によれば、粒子の表面に、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を形成できる。

[0081] 上記工程（i）及び工程（i i）を経て製造された樹脂被覆金属顔料の、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体は、金属粒子の側から、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）に由来する構成単位、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）に由来する構成単位をこの順に有するものとなり得る。

[0082] 工程（i）及び工程（i i）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、金属粒子と、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）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（i i）における反応液は、金属粒子と1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）との反応物と、重合開始剤（D）と、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）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。

[0083] 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。これらは、単独で用いても複数種の混合溶媒で用いても良い。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。

[0084] 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、70～120℃であってもよく、70～100℃であってもよい。

[0085] 実施形態の樹脂被覆金属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、実施形態の樹脂被覆金属顔料が製造される。

[0086] 実施形態に係る重合開始剤（D）を用いて、前記1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）と、前記1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）とをラジカル重合反応させると、得られた1個以上のアルデヒド基と1個以上の重合性二重結合基を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体を含む被覆樹脂が平滑で均一な厚みを有するものとなり、樹脂被覆金属顔料は、光輝感が良好で且つ耐薬品性に優れたものとなる。

[0087] 実施形態に係る樹脂被覆金属顔料を含む成型品としては、実施形態に係る樹脂被覆金属顔料を含む塗料やインキが塗布され加飾された各種成型品が挙げられ、例えば包装容器やマニキュアなどの化粧料、各種プラスチック塗装品等が例示される。また別の形態として、実施形態に係る樹脂被覆金属顔料を内添した成型品も挙げられ、例えば電気機器筐体や自動車内装、メイキャップやファンデーションなどの化粧料やプラスチック容器等が例示される。

実施例

[0088] 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。なお、特に断わりがない限り「部」、「%」は質量基準である。

[0089]〔樹脂被覆アルミニウム顔料の製造〕

本発明に係る樹脂被覆アルミニウム顔料を、下記のとおり製造した。

[0090] <実施例 1>

容量 3 L の 4 つ口フラスコに、顔料としてアルミニウムペースト「MAX AL 64064」（B e n d a - L u t z W e r k e 社製、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 、金属分 67%）300 g、溶剤として酢酸ノルマルブチル 1150 g を加え、不活性ガス雰囲気下で 100°C に昇温した。次に単量体 A としてシンナムアルデヒド 3.4 g を加え、 100°C で 1 時間攪拌した。この工程により、顔料表面と単量体 A との間に化学結合が形成された。

[0091] 次に、モノマー溶液（単量体 B としてトリメチロールプロパントリメタクリレート 31 g を上述の溶剤である酢酸ノルマルブチルに溶解させ、30% 溶液に調製したもの）と開始剤溶液（開始剤として 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.5 g を上述の溶剤である酢酸ノルマルブチルに溶解させ、2.5% 溶液に調製したもの）を加え、 100°C で 4 時間重合した。重合終了後、常温まで冷却し、この反応液を濾過し、上述の溶剤である酢酸ノルマルブチル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粒子（X-1）を得た。この粒子における金属分と樹脂被覆層の質量比は 85 : 15 であった。

[0092] <実施例 2-4>

各原料を表 1 に示した化合物、仕込み量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樹脂被覆アルミニウム粒子（X-2）～（X-4）を得た。これら粒子における金属分と樹脂被覆層の質量比は表 1 に併記した。

[0093] <実施例 5-6>

各原料を表 1 に示した化合物、仕込み量に変更し、かつ反応温度を 70°C 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

る樹脂被覆アルミニウム粒子（X-5）～（X-6）を得た。これら粒子における金属分と樹脂被覆層の質量比は表1に併記した。

[0094] <実施例7-10>

各原料を表1に示した化合物、仕込み量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樹脂被覆アルミニウム粒子（X-7）～（X-10）を得た。これら粒子における金属分と樹脂被覆層の質量比は表1に併記した。

[0095] <比較例1>

容量3Lの4つ口フラスコに、顔料としてアルミニウムペースト「MAX AL 64064」（Benda-Lutz Werke社製、平均粒径15 μ m、金属分67%）300g、溶剤として酢酸ノルマルブチル1150gを加え、不活性ガス雰囲気下で100℃に昇温した。次に単量体Aに代えてアクリル酸2.0gを加え、100℃で1時間攪拌した。この工程により、顔料表面とアクリル酸との間に化学結合が形成された。なお、アクリル酸のpKaは4.3である。

[0096] 次に、モノマー溶液（単量体Bとしてトリメチロールプロパントリメタクリレート31gを上述の溶剤である酢酸ノルマルブチルに溶解させ、30%溶液に調製したもの）と開始剤溶液（開始剤として2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.5gを上述

の溶剤である酢酸ノルマルブチルに溶解させ、2.5%溶液に調製したもの）を加え、100℃で4時間重合した。重合終了後、常温まで冷却し、この反応液を濾過し、原料B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粒子（Y-1）を得た。この粒子における金属分と樹脂被覆層の質量比は86:14であった。

[0097] <比較例2>

各原料を表1に示した化合物、仕込み量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樹脂被覆アルミニウム粒子（Y

－ 2) を得た。これら粒子における金属分と樹脂被覆層の質量比は表 1 に併記した。なお、2－メタクリロイロキシエチルホスフェートの pK_a は 2.5 (10 質量%水溶液中) である。

[0098] [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	比較例1	比較例2
顔料 (金属粒子)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
溶剤	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	800	800
単量体 A	3.4	6.8			1150	1150		5.1	5.1	5.1		
			5.6									
				3.8								
					1.8	3.6						
単量体 B							27.5			18.3		
								31				
	31	31	31	31	31	31				10	31	31
									24.5			
その他単量体											2	
												5.8
開始剤 D	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
					0.5	0.5						
樹脂含有量 / (金属粒子含有量 + 被覆樹脂含有量) (質量%)	14.8%	16.0%	15.6%	14.9%	14.2%	14.9%	14.1%	15.4%	13.0%	14.4%	14.3%	15.7%
pKaが5.0以下である単量体の含有量 (質量%)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	6.0%	15.5%

- [0099] 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。
- [0100] 〔輝度の評価〕 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、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）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。
- [0101] 上記で得られた塗膜の輝度感を目視評価することにより、輝度評価を行った。輝度評価としては、「優」：塗膜輝度が高い場合を「5」、「劣」：塗膜輝度が低い場合を「1」として、5段階で相対評価を行った。結果を表2に示す。
- [0102]

[表2]

	輝度評価
実施例 1	4
実施例 2	4
実施例 3	4
実施例 4	4
実施例 5	4
実施例 6	4
実施例 7	5
実施例 8	4
実施例 9	3
実施例 10	4
比較例 1	1
比較例 2	1

請求の範囲

- [請求項1] 共重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料であって、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）を必須成分とした共重合体で被覆された樹脂被覆金属顔料。
- [請求項2] さらに、1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）を含み、1個以上のアルデヒド基と1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（A）および1個以上のラジカル重合性二重結合を有する単量体（B）の pK_a （酸解離定数の負の常用対数値）が5.0以下の成分含有量が5質量%以下である請求項1記載の樹脂被覆金属顔料。
- [請求項3] 前記樹脂被覆金属顔料の金属粒子含有量と被覆樹脂含有量の合計量100質量%に対し、樹脂含有量が0.05質量%～30質量%である、請求項1または2記載の樹脂被覆金属顔料。
- [請求項4] 請求項1～請求項3いずれか1項記載の樹脂被覆金属顔料を含む塗料、インクまたは成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C1/62(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, C09D201/00(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)
C09C1/62, C09C3/10, C09D7/12, C09D11/00, C09D201/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2012-241039 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 10 December 2012 (10.12.2012), (Family: none)	1-4
A	WO 2005/044926 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), & US 2007/0166531 A1 & EP 1690901 A1	1-4
A	JP 2010-70617 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 02 April 2010 (02.04.2010), & US 2011/0195244 A1 & WO 2010/032654 A1 & EP 2325267 A1 & CN 102159652 A & KR 10-2011-0066918 A	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
01 September 2017 (01.09.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

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/JP2017/028725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-185328 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), (Family: none)	1-4
A	JP 2012-25826 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), (Family: none)	1-4
A	JP 2007-119671 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 17 May 2007 (17.05.2007), & US 2009/0131584 A1 & WO 2007/052447 A1 & EP 1950257 A1 & KR 10-2008-0056211 A & CA 2622230 A & CN 101300310 A	1-4
A	JP 2005-240013 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 08 September 2005 (08.09.2005), (Family: none)	1-4
A	JP 2004-224824 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09C1/62(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, C09D201/00(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 (IPC))

Int.Cl. C09C1/62, C09C3/10, C09D7/12, C09D11/00, C09D201/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2012-241039 A (東洋アルミニウム株式会社) 2012.12.10, (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2005/044926 A1 (関西ペイント株式会社) 2005.05.19, & US 2007/0166531 A1 & EP 1690901 A1	1-4
A	JP 2010-70617 A (東洋アルミニウム株式会社) 2010.04.02, & US 2011/0195244 A1 & WO 2010/032654 A1 & EP 2325267 A1 & CN 102159652 A & KR 10-2011-0066918 A	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

01.09.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

上條 のぶよ

4Z

9454

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
A	JP 2014-185328 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014. 10. 02, (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2012-25826 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2012. 02. 09, (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2007-119671 A (東洋アルミニウム株式会社) 2007. 05. 17, & US 2009/0131584 A1 & WO 2007/052447 A1 & EP 1950257 A1 & KR 10-2008-0056211 A & CA 2622230 A & CN 101300310 A	1 - 4
A	JP 2005-240013 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005. 09. 08, (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2004-224824 A (三菱レイヨン株式会社) 2004. 08. 12, (ファミリーなし)	1 - 4