

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583138号
(P5583138)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int. Cl. F I

C09D 17/00	(2006.01)	C09D 17/00
C09C 1/48	(2006.01)	C09C 1/48
C09C 3/08	(2006.01)	C09C 3/08
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12
C09D 5/24	(2006.01)	C09D 5/24

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-537941 (P2011-537941)
 (86) (22) 出願日 平成21年11月19日(2009.11.19)
 (65) 公表番号 特表2012-509969 (P2012-509969A)
 (43) 公表日 平成24年4月26日(2012.4.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/065500
 (87) 国際公開番号 W02010/060858
 (87) 国際公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)
 審査請求日 平成23年11月9日(2011.11.9)
 (31) 優先権主張番号 102008044116.3
 (32) 優先日 平成20年11月27日(2008.11.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 511004139
 エボニック カーボンブラック ゲゼルシ
 ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
 ツング
 Evonik Carbon Black
 GmbH
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
 ッハー ショーセー 4
 Rodenbacher Chausse
 e 4, D-63457 Hanau,
 Germany

(74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

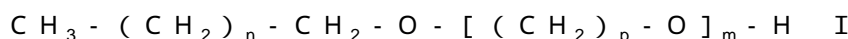
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料粒状物、その製造方法及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料粒状物であって、
 前記顔料粒状物を基準として40～65質量%の顔料と、前記顔料粒状物を基準として少
 なくとも10質量%の一般式I



{ここで、 $n = 8 \sim 18$ 、 $p = 1 \sim 4$ 及び $m = 35 \sim 100$ である}で示される化合物と
 を含有しており、一般式Iの化合物対顔料の質量比が、 0.0021 g/m^2 を乗じた前記顔
 料のSTSA表面積[単位： m^2/g]以上であり、かつ前記顔料粒状物の質量加重平均粒度
 が $< 20 \mu\text{m}$ である

ことを特徴とする、顔料粒状物。

【請求項 2】

顔料が、有色顔料、カーボンエーロゲル又はカーボンブラックである、請求項1記載の
 顔料粒状物。

【請求項 3】

一般式Iの化合物が、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C}$
 $\text{H}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 -$
 $\text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{C}$
 $\text{H}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_2 - \text{O} - [$

10

20

$(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 又は $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ である、請求項 1 又は 2 記載の顔料粒状物。

【請求項 4】

残留水分が、0 ~ 20 質量%である、請求項 1 記載の顔料粒状物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の顔料粒状物の製造方法であって、顔料と、一般式 I の化合物とを、溶剤中に分散させ、引き続き得られた分散液を乾燥させて、前記顔料粒状物を基準として 40 ~ 65 質量%の顔料と、前記顔料粒状物を基準として少なくとも 10 質量%の一般式 I の化合物とを含有しており、一般式 I の化合物対顔料の質量比が、 0.0021 g/m^2 を乗じた前記顔料の STSA 表面積 [単位: m^2/g] 以上である顔料粒状物を得る

ことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の顔料粒状物の製造方法。

【請求項 6】

水をベースとするペイント系及び塗装系、エマルジョンペイント、印刷インキ、インキシステム及びコーティングシステムにおいて着色するため及び/又は帯電防止加工するための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の顔料粒状物の使用。

【請求項 7】

塗料であって、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の少なくとも 1 つの顔料粒状物を含有することを特徴とする、塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料粒状物、その製造方法及びその使用に関する。

【0002】

粉末顔料は、熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチックの着色に使用される。粉末顔料の利点は、これらがキャリアー材料に依存しないことである。しかしながらこの利点は、しばしば分散性を犠牲にして達成される。

【0003】

分散性を改善するために、前記顔料は、樹脂 (DE 2540355) で又はポリマー (US 3133893) で被覆される。

【0004】

特殊な乾燥法は、EP 0036520 から知られており、その際に微粒状の顔料と、臨界温度が前記顔料の分解温度を下回る液体とが、加圧下に、前記液体の臨界温度を上回る温度に加熱され、ついで放圧され、その際に温度は常に、前記液体の露点曲線を上回り維持される。

【0005】

そのうえ、EP 0282855 からは、有機顔料及び/又はカーボンブラックと、アルキルベンゼンスルホナート又は特殊なスルホコハク酸エステルの中からの界面活性剤とを含有し、かつ、場合により湿式粉碎後に、水性媒体からのスプレー乾燥又は凍結乾燥により乾燥される顔料配合物が知られている。

【0006】

EP 1103173 からは、顔料とポリエーテルポリオールとを含有する、種を着色するための顔料配合物が知られている。

【0007】

EP 857764 からは、無機顔料と、顔料を基準として 0.1 ~ 10 質量%の量の水溶性親

10

20

30

40

50

水性又は疎水性／親水性の助剤とを含有し、かつ50～1500 μmの平均粒度を有する無機顔料粒状物が知られている。

【0008】

さらに、EP 1090081からは、顔料と式 $[CH_3(CH_2)_n][CH_3(CH_2)_m]CH[(CH_2)_pO(AO)_qH]$ の分散剤とを含有する水性分散液が知られている。

【0009】

さらに、US 6063182及びDE 19731572からは顔料配合物が、かつUS 5837044からはインクジェットインキが、知られている。

【0010】

WO 2003055959からは、粒子状固体と、水素とは異なる少なくとも1つの末端基を有するポリグリコールもしくはジオール又はアルキルスルホナートの群から選択される化合物0.05～9質量%とを含有する粒子状固体配合物が知られている。

【0011】

さらに、US 2005090609からは、ポリエーテルをベースとする少なくとも1つの非イオン表面活性添加剤をとりわけ10～40質量%含有する、50～5000 μmの平均粒度及び15 m²/gのBET表面積を有する顔料粒状物が知られている。

【0012】

これらの知られた顔料配合物は、分散挙動が、水又は水ベースの塗装系中で添加剤を添加せずには劣悪であるという欠点を有する。

【0013】

DE 102007026551からは、少なくとも1つの顔料と、一般式 $CH_3 - (CH_2)_n - CH_2 - O - [(CH_2)_p - O]_m - H$ {ここで、 $n = 8 \sim 18$ 、 $p = 1 \sim 4$ 及び $m = 15 \sim 25$ である} の少なくとも1つの化合物とを含有する顔料配合物が知られている。

【0014】

本発明の課題は、水又は水ベースの塗装系中での良好な分散挙動を、前記塗料の極めて良好な彩色性(Koloristik)と同時に有し、かつ架橋された塗膜中で、顔料粒状物の成分のうちの1つも浮きままだら(Aufschwimmen)(塗膜の表面への移行)が起こらない、顔料粒状物を製造することである。

【0015】

本発明の対象は、顔料粒状物であって、この顔料粒状物が、前記顔料粒状物を基準として40～65質量%、好ましくは43～63質量%、特に好ましくは45～60質量%、極めて特に好ましくは45～56質量%の顔料と、前記顔料粒状物を基準として、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも12質量%、特に好ましくは少なくとも15質量%、極めて特に好ましくは少なくとも20質量%の一般式 I

$CH_3 - (CH_2)_n - CH_2 - O - [(CH_2)_p - O]_m - H$ I

{ここで、 $n = 8 \sim 18$ 、好ましくは $n = 10 \sim 18$ 、特に好ましくは $n = 12 \sim 17$ 、極めて特に好ましくは $n = 14 \sim 16$ 、 $p = 1 \sim 4$ 、好ましくは $p = 2$ 、及び $m = 35 \sim 100$ 、好ましくは $m = 35 \sim 90$ 、特に好ましくは $m = 40 \sim 80$ 、極めて特に好ましくは $m = 45 \sim 70$ である} で示される化合物とを含有し、一般式 I の化合物対顔料の質量比が、0.0021 g/m² を乗じた前記顔料の STSA 表面積 [単位: m²/g] 以上であり、かつ前記顔料粒状物の質量加重平均粒度が、< 20 μm、好ましくは < 15 μm、特に好ましくは < 12 μm、極めて特に好ましくは < 9 μm であることにより特徴付けられている。

【0016】

一般式 I の化合物対顔料の質量比についての下限を定めることにより、一般式 I の化合物での顔料表面積 (STSA 表面積) の最小限の被覆が保証されることができる。

【0017】

前記顔料の STSA 表面積は、385 m²/g 以下、好ましくは 380 m²/g 以下であることができる。

【0018】

10

20

30

40

50

S T S A 表面積は、顔料カーボンブラック以外の顔料については、ASTM D 6556 (2004) に従い測定される。顔料カーボンブラックについては、その試料は、ASTM D 6556 (2004) とは相違し、105 で乾燥される。

【0019】

前記顔料粒状物の質量加重平均粒度は、ISO 13320-1に従って、レーザー回折分光法を用いて測定される。この測定は、Sympatec社製のレーザー回折分光計HELLOS中で行われる。前記顔料粒状物の分散は、1パールの分散空気圧で行われる。粒度分布の評価は、フラウンホーファー理論に従い行われる。

【0020】

顔料として、カーボンブラック、カーボンエーロゲル又は有色顔料が使用されることが

10

【0021】

有色顔料として、例えば黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、マゼンタ顔料、スミレ色顔料、青色顔料、シアン顔料、緑色顔料又は茶色顔料が使用されることができ。有色顔料として、無機青色顔料、例えば紺青、群青、コバルトブルー又は混相青色顔料(Mischphasen blaupigmente)、又は有機青色顔料、例えばフタロシアニンブルー又はインダンスレンブルーが、使用されることができ。

【0022】

カーボンブラックとして、ファーンブラック、ガスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、WO 98/45361又はDE 19613796から知られたSi含有カーボンブラック、DE 19521565から知られたインバージョンブラック(Inversionsrusse)、及びWO 98/42778から知られた金属含有カーボンブラックが使用されることができ。カーボンブラックとして、8~80nm、好ましくは10~35nmの平均一次粒子直径、及び40~200ml/100g、好ましくは60~150ml/100gのOAN数を有する顔料カーボンブラックが好ましくは使用されることができ。

20

【0023】

ガスブラックは、8~30nm、好ましくは10~25nmの平均一次粒子直径を有することができる。ガスブラックは、2~5、好ましくは3.5~4.5のpH値を有することができる。

【0024】

ファーンブラックは、8~80nm、好ましくは10~50nmの平均一次粒子直径、及び40~200ml/100g、好ましくは50~180ml/100gのOAN値を有することができる。

30

【0025】

カーボンブラック顔料の油吸収値(OAN)の測定は、ASTM D 2414に従って行われる。ASTM D 2414 (2000)とは相違し、カーボンブラック顔料は105で恒量まで乾燥され、かつ前記油価は、カーボンブラック顔料100gあたりのmlで記載される。

【0026】

顔料カーボンブラックのpH値の測定は、DIN ISO 787/9 (1995)に従って行われる。DIN ISO 787/9 (1995)とは相違し、脱イオン水が使用され(使用前に煮沸されない)、10%のカーボンブラック顔料濃度で操作され、カーボンブラック顔料懸濁液は、1分間攪拌され、湿潤のために、エタノール5滴が一様に常に添加され、かつpH値は、表示が一定になった後に読み取られる。

40

【0027】

平均一次粒度は、DIN 53206に従い測定される。粒度計数装置TGZ3を用いる校正されたTEM写真に基づく平均一次粒度の直接測定である。

【0028】

顔料として使用されるカーボンエーロゲルは、20~1500m²/g、好ましくは100~1200m²/g、特に好ましくは400~900m²/gのBET値を有することができる。

【0029】

50

BET表面積の測定は、DIN ISO 9277 (1995)に従い、QUANTACHROME社製の収着測定装置NOVA e2000中で行われる。

【0030】

顔料として使用されるカーボンエーロゲルは、 $0.005 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ のメソ孔容積を有することができる。

【0031】

顔料として使用されるカーボンエーロゲルは、 $1.8 \sim 50 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 45 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 35 \text{ nm}$ の平均メソ孔径を有することができる。

【0032】

メソ孔容積及び細孔半径分布の測定は、DIN 66134 (1998)に従い、BJH法により $0.99 \sim 0.34$ の相対圧力範囲 p/p_0 中でプロットされた等温線の脱着データから行われる。

10

【0033】

さらに、顔料として使用されるカーボンエーロゲルは、 $0.01 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ のミクロ孔容積を有することができる。

【0034】

ミクロ孔容積の測定は、DIN 66135-1、66135-2、66135-3 (2001)に従い、t-プロット法により行われる。t-プロットの評価は、その場合に、de Boerの等式により行われる。

20

【0035】

顔料として使用されるカーボンエーロゲルは、 $1 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、極めて特に好ましくは $0.5 \sim 0.95 \mu\text{m}$ の平均粒度を有することができる。

【0036】

前記顔料は、顔料の混合物であることができる。

【0037】

一般式Iの化合物は、好ましくは $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_m - \text{H}$ {ここで、 $n = 10, 12, 14, 16$ 又は 18 及び $m = 35 \sim 100$ である}であることができる。

30

例えば、一般式Iの化合物は、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{35} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{60} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ 又は $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_2 - \text{O} - [(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_{90} - \text{H}$ であることができる。

40

【0038】

前記顔料粒状物は、殺生物剤、pH調整剤、保湿剤、付着剤(Haftungsmittel)、流動助剤又は消泡剤を含有することができる。

【0039】

前記顔料粒状物は、沈降シリカ及び/又は熱分解シリカを含有することができる。

【0040】

本発明による顔料粒状物は、分散剤を含有することができる。前記分散剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性又は両性の湿潤剤であることができる。本発明による顔料粒

50

状物は、一般式 I の化合物以外に、分散剤不含であることができる。

【 0 0 4 1 】

前記顔料粒状物は、前記顔料粒状物を基準として、40～65質量%、好ましくは43～63質量%、特に好ましくは45～60質量%、極めて特に好ましくは45～56質量%の顔料、前記顔料粒状物を基準として、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも12質量%、特に好ましくは少なくとも15質量%、極めて特に好ましくは少なくとも20質量%の一般式 I



{ここで、 $n = 8 \sim 18$ 、好ましくは $n = 10 \sim 18$ 、特に好ましくは $n = 12 \sim 17$ 、極めて特に好ましくは $n = 14 \sim 16$ 、 $p = 1 \sim 4$ 、好ましくは $p = 2$ 、及び $m = 35 \sim 100$ 、好ましくは $m = 35 \sim 90$ 、特に好ましくは $m = 40 \sim 80$ 、極めて特に好ましくは $m = 45 \sim 70$ である}で示される化合物、場合によりpH調整剤、場合により保湿剤、場合により付着剤、場合により消泡剤、場合により流動助剤及び場合により殺生物剤からなることができ、 0.0021 g/m^2 を乗じた前記顔料のSTSA表面積[単位： m^2/g]以上の一般式 I の化合物対顔料の質量比を有することができ、かつ $< 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $< 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $< 12 \mu\text{m}$ 、極めて特に好ましくは $< 9 \mu\text{m}$ の前記顔料粒状物の質量加重平均粒度を有することができる。

10

【 0 0 4 2 】

前記顔料粒状物は、DIN ISO 787-2に従い測定される0～20質量%、好ましくは0.1～5質量%の残留水分を有することができる。

20

【 0 0 4 3 】

前記顔料粒状物は、pH調整剤0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%を含有することができる。

【 0 0 4 4 】

前記顔料粒状物は、保湿剤0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%を含有することができる。

【 0 0 4 5 】

前記顔料粒状物は、付着剤0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%を含有することができる。

【 0 0 4 6 】

前記顔料粒状物は、消泡剤0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%を含有することができる。

30

【 0 0 4 7 】

前記顔料粒状物は、流動助剤0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%を含有することができる。

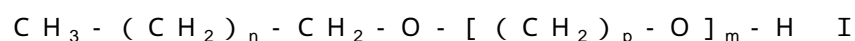
【 0 0 4 8 】

前記顔料粒状物は、殺生物剤0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%を含有することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明の一実施態様において、前記顔料粒状物は、前記顔料粒状物を基準として、40～65質量%、好ましくは43～63質量%、特に好ましくは45～60質量%、極めて特に好ましくは45～56質量%の、ガスブラック、ファーネスブラック、ピグメントイエロー74、ピグメントブルー15：3及びピグメントレッド122の群から選択される顔料、前記顔料粒状物を基準として、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも12質量%、特に好ましくは少なくとも15質量%、極めて特に好ましくは少なくとも20質量%の一般式 I

40



{ここで、 $n = 8 \sim 18$ 、好ましくは $n = 10 \sim 18$ 、特に好ましくは $n = 12 \sim 17$ 、極めて特に好ましくは $n = 14 \sim 16$ 、 $p = 1 \sim 4$ 、好ましくは $p = 2$ 、及び $m = 35 \sim 100$ 、好ましくは $m = 35 \sim 90$ 、特に好ましくは $m = 40 \sim 80$ 、極めて特に好まし

50

くは $m = 45 \sim 70$ である } で示される化合物、場合により pH 調整剤、場合により保湿剤、場合により付着剤、場合により消泡剤、場合により流動助剤及び場合により殺生物剤からなることができ、 0.0021 g/m^2 を乗じた前記顔料の S T S A 表面積 [単位 : m^2/g] 以上の一般式 I の化合物対顔料の質量比を有することができ、かつ $< 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $< 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $< 12 \mu\text{m}$ 、極めて特に好ましくは $< 9 \mu\text{m}$ の前記顔料粒状物の質量加重平均粒度を有することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明のさらなる対象は、本発明による顔料粒状物の製造方法であって、前記方法は、前記顔料粒状物を基準として、 $40 \sim 65$ 質量%、好ましくは $43 \sim 63$ 質量%、特に好ましくは $45 \sim 60$ 質量%、極めて特に好ましくは $45 \sim 56$ 質量% の顔料、及び前記顔料粒状物を基準として、少なくとも 10 質量%、好ましくは少なくとも 12 質量%、特に好ましくは少なくとも 15 質量%、極めて特に好ましくは少なくとも 20 質量% の、 0.0021 g/m^2 を乗じた前記顔料の S T S A 表面積 [単位 : m^2/g] 以上の一般式 I の化合物対顔料の質量比を有する一般式 I の化合物を、溶剤中に分散させ、かつ引き続き得られた分散液を乾燥させることにより特徴付けられている。

10

【 0 0 5 1 】

溶剤として、水、グリコール、グリセリン、アルコール、ケトン又は前記の化合物の混合物が使用されることができる。

【 0 0 5 2 】

分散は、ビードミル、プラネタリ形ミル、超音波、攪拌装置及び混合装置、ディソルバー、振盪ミキサー、例えば Scandex、ローター - ステーター分散装置、例えば Ultra-Turra x、又は高圧ホモジナイザーを用いて行われることができる。

20

【 0 0 5 3 】

分散液の乾燥は、凍結乾燥、赤外乾燥、マイクロ波乾燥又はスプレー乾燥を用いて行われることができる。

【 0 0 5 4 】

スプレー乾燥は、スプレードライヤー中で、並流、半向流 (噴水式噴霧) 中でのノズル噴霧又は向流ガス操作で行われることができる。

【 0 0 5 5 】

スプレードライヤー中での噴霧は、その場合に、一流体ノズル又は多流体ノズルを用いて行われることができる。ノズル開口部は、 $0.01 \sim 3 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ であることができる。噴霧器媒体として、気体状物質、例えば空気、窒素、 CO_2 及びアルゴンが、使用されることができる。ノズルとして、ソリッドコーンノズル、ホローコーンノズル、平射ノズル及び直射ノズルが使用されることができる。

30

【 0 0 5 6 】

スプレードライヤー中への得られた分散液の噴霧は、外部場により補助されることができる。外部場は、電場又は音場、例えば超音波であることができる。

【 0 0 5 7 】

スプレードライヤー中への得られた分散液の噴霧は、回転噴霧器、圧力噴霧器、振動噴霧器又はベンチュリノズルによって行われることができる。

40

【 0 0 5 8 】

スプレードライヤー中への噴霧により発生される液滴の大きさは、 $50 \text{ nm} \sim 3 \text{ mm}$ 、好ましくは $100 \text{ nm} \sim 1 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $200 \text{ nm} \sim 0.5 \text{ mm}$ であることができる。

【 0 0 5 9 】

スプレー乾燥は、 $80 \sim 500$ 、好ましくは $80 \sim 250$ の入口温度で、実施されることができる。出口温度は、 $10 \sim 150$ 、好ましくは $15 \sim 90$ であることができる。

【 0 0 6 0 】

スプレー乾燥は、 $0.03 \sim 1.2$ パールのノズル下流の圧力レベルで実施されること

50

ができる。

【0061】

スプレー乾燥は、0.8～8バールのノズル中の圧力レベルで実施されることができる。

【0062】

分散液の乾燥は、好ましくはスプレー乾燥により、80～500、好ましくは80～250の入口温度、0.8～8バールのノズル中の圧力レベル及び0.01～3mm、好ましくは0.05～2mm、特に好ましくは0.1～1.5mmのノズル開口部で、実施されることができる。

【0063】

本発明による顔料粒状物は、水をベースとするペイント系及び塗装系、エマルションペイント、印刷インキ、インキシステム及びコーティングシステムにおける着色及び/又は帯電防止加工に使用されることができる。

10

【0064】

本発明のさらなる対象は、本発明による少なくとも1つの顔料粒状物を含有する塗料である。

【0065】

本発明による顔料粒状物は、有利には、水又は水ベースの塗装系中での極めて良好な分散性("Stir in")を、前記塗料の極めて良好な彩色性と同時に有し、かつ架橋された塗膜中で、前記顔料粒状物のうちの1つの成分の浮きまだら(塗膜の表面への移行)を示さない。

20

【実施例】

【0066】

例1～8：

例1～8についての顔料粒状物の製造。

水性顔料分散液の組成は、第1表に示されている。

【0067】

【表 1】

成分 [質量%]	顔料分散液							
	1	2	3	4	5	6	7	8
例	比較例	比較例	比較例	比較例				
Farbruß S 160	14							
Farbruß FW 171		19,3	12	13	11,7	12	13	13
Alkanol S 20	8							
Alkanol S 60				9,1	9,7	10	10,8	11,7
Lutensol AO 30		12,9	10,4					
AMP 90	0,1			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2-ジメチルアミノエタノール		0,1	0,1					
TEGO Antifoam XP 7001		0,1	0,25					
Acticide MBS	0,3	0,3	0,3					
イソプロパノール					2,4			
水	77,6	67,3	76,95	77,7	76	77,8	76	75,1
合計	100	100	100	100	100	100	100	100

第 1 表

【 0 0 6 8 】

Alkanol S 20は、Tego社の一般式 I の化合物 {ここで、 $p = 2$ 、 $m = 20$ 及び $n = 16$ である} である (物質群: 脂肪アルコールエトキシラート)。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

Alkanol S 60は、Tego社の一般式 I の化合物 {ここで、 $p = 2$ 、 $m = 60$ 及び $n = 16$ である} である (物質群: 脂肪アルコールエトキシラート)。

【0070】

Lutensol A0 30は、BASF AG社の一般式 I の化合物 {ここで、 $p = 2$ 、 $m = 30$ 及び $n = 11 \sim 13$ である} である (物質群: オキシ - アルコールエトキシラート)。

【0071】

Farbruss S 160は、Evonik Degussa GmbH社製の $123 \text{ m}^2/\text{g}$ の平均 S T S A を有するガスブラックである。

【0072】

Farbruss FW 171は、Evonik Degussa GmbH社製の $380 \text{ m}^2/\text{g}$ の平均 S T S A を有するファーネスブラックである。

10

【0073】

AMP 90は、Angus Chemie社製の 2 - アミノ - 2 - メチル - プロパノールである。

【0074】

2 - ジメチルアミノエタノールは、Merck KGaA社製のアミンである。

【0075】

TEGO Antifoam XP 7001は、Evonik Tego社製の消泡剤である。

【0076】

Acticide MBSは、Thor Chemie社製の殺生物剤である。

【0077】

20

1. 例 1 ~ 8 用の湿潤剤溶液の調製

一般式 I の化合物をまず最初に溶解し、かつ使用すべき水を約 45 に加熱する。引き続き、双方の成分を第 1 表による量比のとおり、ディソルバーを用いて 60 min 混合する。引き続き、湿潤剤溶液に、第 1 表に挙げられた pH 調節剤、場合により消泡剤、イソプロパノール及び殺生物剤を添加する。

【0078】

2. 調製された湿潤剤溶液中への前記顔料の導入 / 予備分散

多様な顔料分散液 1 ~ 8 を製造するために、相応する顔料を、調製された湿潤剤溶液中へゆっくりと攪拌しながら導入する。

【0079】

30

3. 分散

2 の項で調製された顔料分散液 1 ~ 8 を、酸化ジルコニウム粉碎体 ($0.75 \sim 1.0 \text{ mm}$ 、イットリウム安定化) を用いる型式 CoBall-Mill MS12 の FrymaKoruma 社のアニュラーギャップボールミル (RSKM) を用いて、分散させる。粉碎体充填度は 60 % であり、周速は 12 m/s である。それぞれ 9 パスで走らせる。顔料分散液 1 ~ 8 は、分散後に、低粘度の均質な分散液となる。

【0080】

4. スプレー乾燥

顔料分散液 1 ~ 8 を、引き続きスプレー乾燥させる (Buechi 190 Mini Spray Dryer、ノズル開口部 0.5 mm 、ノズル中の圧力レベル 2 バール)。前記分散液を、ホースポンプを用い噴霧ノズルに搬送し、かつ 200 の入口温度及び 80 の出口温度で乾燥させる。沈殿はサイクロンによって行われる。

40

これから、第 2 表に計算された前記顔料粒状物の組成が生じる。前記計算の際に、助剤 AMP 90、2 - ジメチルアミノエタノール、Antifoam XP 7001、Acticide MBS 及びイソプロパノールが、僅かな含分及び低い沸点に基づいて、スプレー乾燥後にもはや顧慮されることができないことが想定される。さらに、顔料粒状物の残留水分を測定し、かつ 100 % から減じられるので、残部は、前記顔料及び一般式 I の化合物に分けられる。

【0081】

【表 2】

第 2 表

成分 [%]	比較例								本発明による顔料粒状物							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
例																
Farbruß S 160	62,6															
Farbruß FW 171		58,7	53,0	58,0	51,7	52,0	53,0	51,1								
Alkanol S 20	35,9															
Alkanol S 60				40,6	43,2	43,4	44,2	46,1								
Lutensol AO 30		39,2	45,1													
残留水分	1,5	2,1	1,9	1,4	5,1	4,6	2,8	2,8								
合計	100	100	100	100	100	100	100	100								
質量加重平均粒度 $d_{50,3}$ [μm]	7,61	8,01	7,88	6,75	7,54	6,18	8,12	9,34								
式 I の化合物／顔料の質量比	0,57	0,67	0,85	0,70	0,84	0,84	0,83	0,90								

【0082】

塗料試験

本発明による塗料に対する参考塗料 A ~ C として、相応する Farbruss S160 及び FW 171 をベースとして従来の分散により製造される塗料が採用される。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

a . 参考塗料 A ~ C の製造

Farbruss S160及びFW 171用の参考塗料のミルベース(Reibgut)組成は、次の記載により行われる：

- 1 . 蒸留水 4 8 . 4 g
 - 2 . Tego Dispers 760W、3 5 % 2 0 . 8 g
 - 3 . Tego Foamex 830 0 . 3 g
 - 4 . AMP 90 0 . 1 g
 - 5 . Farbruss 1 0 . 4 g
- 合計 8 0 . 0 g

10

カーボンブラック濃度 1 3 %。

【 0 0 8 4 】

Tego Dispers 760W、3 5 %は、Tego社製の湿潤助剤及び分散助剤である。

【 0 0 8 5 】

Tego Foamex 830は、Tego社製の消泡剤である。

【 0 0 8 6 】

品目 1 ~ 4 を、Skandex分散ビーカー (1 8 0 ml、直径 5 . 3 cm、高さ 1 2 . 5 cm) 中へ秤量し、かつスパチュラで均質化する。1 0 5 で予備乾燥された顔料カーボンブラックを秤量して加え、スパチュラを用いて全量が湿潤されるまでかき混ぜる。

【 0 0 8 7 】

ミルベースの予備分散を、5 分間、実験室用ディソルバー (Pendraulik、LR 34) を用いて 4 0 0 0 rpmで直径 4 0 mmの分散ディスクを用いて行う。

20

【 0 0 8 8 】

予備分散後に、p H 値制御を行う。p H 値を、AMP 90の添加により 8 . 5 ~ 9 . 0 の値に調節する。

【 0 0 8 9 】

ついで、ミルベースに、Chromanit鋼ビーズ、直径 3 mmを 5 4 0 g添加する。

【 0 0 9 0 】

Farbrussの粉碎を、実験室用振盪機 (Skandex-分散機BA-S 20) を用いて行う。分散時間は 6 0 分である。実験室用振盪機の冷却は、その際に段階 2 に調節される。

30

【 0 0 9 1 】

分散過程後に、ミルベースを、V A 鋼ふるいを通してふるい分けし、かつ 3 5 0 ml プラスチックビーカー中に捕集する。引き続き、改めて p H 値制御を実施し、かつ p H 値を、場合によりAMP 90の添加により、8 . 2 ~ 8 . 7 の値に調節する。

【 0 0 9 2 】

希釈結合剤(Auflackbindemittel)として、Alberdingk & Boley社、Alberdingk U710 (3 0 %) のポリウレタン分散液が使用される。

【 0 0 9 3 】

こうして製造されたミルベースの希釈(Auflackung)を、次の記載に従って行う：

例 1 ~ 3 に対する参考塗料 A 及び B 用の希釈：

40

- 1 . ミルベース 5 . 6 g
 - 2 . Alberdingk U710、3 0 % 2 4 . 4 g
- 合計 3 0 g

カーボンブラック濃度、合計 2 . 4 %。

【 0 0 9 4 】

例 4 ~ 8 に対する参考塗料 C 用の希釈：

- 1 . ミルベース 5 . 6 g
 - 2 . Alberdingk U710、3 0 % 4 2 . 9 g
- 合計 4 8 . 5 g

カーボンブラック濃度、合計 1 . 5 %。

50

【 0 0 9 5 】

ミルベース量及び結合剤量を、記載された順序で 1 8 0 ml 混合ビーカー中へ秤量し、引き続きスパチュラを用いて強力に 1 0 分間均質化する。1 時間後に、つぶゲージ値（練磨度(Mahlfeinheit)）の測定を、DIN EN ISO 1524に従ってErichsen社製のおつぶゲージブロックを用いて行う。

【 0 0 9 6 】

b . 顔料粒状物 1 ~ 8 をベースとする塗料の製造（第 2 表）

Skandex分散ビーカー（1 8 0 ml、直径 5 . 3 cm、高さ 1 2 . 5 cm）中に、脱塩水を装入し、それぞれ粒状物 1 ~ 8 の 1 つを、スパチュラを用いて混ぜ入れる。引き続き、分散を、ディソルバーを用いて 3 0 0 0 rpm で 1 0 分間、4 0 mm の直径を有するディソルバーディスクを用いて行う。

10

【 0 0 9 7 】

脱塩水対粒状物の比を、顔料 1 5 質量% の濃度となるように選択する。ペーストを一晩放置する。

【 0 0 9 8 】

こうして製造された濃厚ペーストの希釈を、Alberdingk & Boley社製の希釈結合剤Alberdingk U710（3 0 %）を用いて行う。

【 0 0 9 9 】

例 1 ~ 3 の塗料についての希釈のカーボンブラック濃度は、2 . 4 % であり、例 4 ~ 8 の塗料についての希釈のカーボンブラック濃度は、1 . 5 % である。

20

【 0 1 0 0 】

ペースト量及び結合剤量を 1 8 0 ml 混合ビーカー中に秤量し、引き続き、強力にスパチュラを用いて 1 0 分間均質化する。1 時間後に、つぶゲージ値（練磨度）の測定を、DIN EN ISO 1524に従ってErichsen社製のおつぶゲージブロックを用いて行う。

【 0 1 0 1 】

c . a による参考塗料 A ~ C 及び b による塗料の塗布及び彩色性の測定

完成した塗料を、ガラスプレート（1 3 0 × 9 0 × 1 mm）上に、2 0 0 μm のスリット高さを有するコーティングバー(Lackhantel)を用いて、湿式で、均一な張力及び圧力で附着させる。そのためには、完成した塗料 2 ml を、プラスチックピペットを用いて塗膜用に取り出し、かつ長さ 5 cm 及び幅約 1 cm の筋(Streifen)中でガラスプレート上へ施与する。塗料筋中に気泡が存在しないことに顧慮されるべきである。コーティングバーを塗料筋上に載せ、かつ均一にプレート全体へ附着させる。長さが約 1 0 cm 及び幅が 6 cm である塗膜が生成される。

30

【 0 1 0 2 】

附着させた後に、ガラスプレート上にある湿った塗膜を、室温で 3 0 分間排気し、引き続きコーティングされたガラスプレートを、8 0 °C で 3 0 分間強制乾燥させる。

【 0 1 0 3 】

彩色性の測定を、測定装置Pausch Q-Color 35及びSoftware WinQC+を用いて実施する。全ての測定を、下からコーティングされたガラスを通して行う。

【 0 1 0 4 】

彩色的データの計算：

色相から独立した黒値 M_y 及び色相に依存した黒値 M_c :

測定（イルミナント D 6 5 / 1 0 ）の三刺激値 Y からは、まず最初に色相から独立した黒値 M_y （等式 1）を計算する：

【数 1】

$$(1) \quad M_y = 100 \cdot \log\left(\frac{100}{Y}\right)$$

【 0 1 0 5 】

引き続き、色相に依存した黒値（等式 2）を計算する：

50

【数 2】

$$(2) \quad Mc = 100 \cdot \left(\log \left(\frac{X_n}{X} \right) - \log \left(\frac{Z_n}{Z} \right) + \log \left(\frac{Y_n}{Y} \right) \right)$$

$X_n / Z_n / Y_n$ (DIN 6174) = イルミナント及び観察者を基準とした座標原点の三刺激値 (DIN 5033/第7部、イルミナント D 65 / 10°)

$X_n = 94.81 \quad Z_n = 107.34 \quad Y_n = 100.0$

$X / Y / Z$ = 試験体の測定から計算される三刺激値。

【0106】

絶対色相寄与度 (Absoluter Farbtonbeitrag) d M :

黒値 M c 及び M y から、絶対色相寄与度 d M (等式 3) を計算する :

$$(3) \quad d M = M c - M y .$$

【0107】

第3表において、顔料粒状物 1 ~ 8 の塗料試験の結果が、参考塗料の塗料試験の対応する結果と対比されている。色の深み M_Y の値が大きければ大きいほど、対応する塗膜は色がますます深くなる ("より黒くなる")。底色 d M の値が大きければ大きいほど、塗膜中の顔料分布がますます安定になり、かつ黒色の塗膜がますます青色に見える。積極的な評価のためには、対応する顔料粒状物をベースとする塗膜の色の深み M_Y 及び底色 d M の値が少なくとも、対応する参考塗膜の色の深み値 M_Y 及び底色 d M のレベルになければなら

ない。さらに、練磨度は、10 μ m 未満の値を有するべきであり、かつ光学的に良好な表面が斑点及び凝集された顔料粒子を有さずに存在するべきであり、かつ式 I の化合物は、48h の貯蔵時間後に塗膜の表面に移行して (浮きまだけが生じて) はならない。

【0108】

10

20

【 表 3 】

第 3 表

塗料	顔料粒状物/ 顔料カーボンブラック	M _y ガラスを 通して	dM ガラスを 通して	練磨度 [μm]	表面の品質, 浮きまだけら
参考塗料 A	Farbruß S160	267	8	< 10	良
参考塗料 1	例 1	254	-1	斑点のある	マツト、斑点のある、式 I の化合物の浮き まだけらが生じる
参考塗料 B	Farbruß FW 171	319	10	< 10	良
参考塗料 2	例 2	304	10	> 50	粗い表面、目に見える PB アグロメレート
参考塗料 3	例 3	312	11	< 10	式 I の化合物の浮きまだけらが生じる
参考塗料 C	Farbruß FW 171	303	10	< 10	良
参考塗料 4	例 4	290	8	14 斑点 20 個まで	斑点のある表面、式 I の化合物の浮き まだけらなし
本発明による 塗料 ⁵	例 5	315	13	< 10	良
本発明による 塗料 ⁶	例 6	313	12	< 10	良
本発明による 塗料 ⁷	例 7	304	12	< 10	良
本発明による 塗料 ⁸	例 8	321	13	< 10	良

【 0 1 0 9 】

参考塗料 1 は、参考塗料 A の彩色剤を構成しない。色の深み M_y 及び青色の底色 d M は、構成されない。表面は良ではなく、かつ m = 20 である式 I の化合物の浮きまだけらが生じる。

10

20

30

40

50

【0110】

参考塗料2は、参考塗料Bの彩色性を達成しない。色の深み M_V は達成されない。その表面は粗く、目に見える顔料アグロメレートを伴う。式Iの化合物対顔料カーボンブラックの比は低すぎる。 $m = 30$ である化合物Iの浮きまだけが生じる。

【0111】

参考塗料3は、参考塗料Bの彩色性をほぼ達成する。練磨度は良である。式Iの化合物対顔料カーボンブラックの比は良である。しかしながら、 $m = 30$ である式Iの化合物の浮きまだけが依然として生じる。

【0112】

$m = 60$ である式Iの化合物を含有する参考塗料4では、もはや浮きまだけは生じない。しかしながら、式Iの化合物対顔料カーボンブラックFW 171の比は小さすぎる。塗膜の表面は斑点があり、練磨度は良ではなく、かつ参考塗料Cの彩色的なデータは達成されない。

10

【0113】

本発明による塗料5~8は、参考塗料Cの彩色的なデータよりも優れている。練磨度は $< 10 \mu\text{m}$ であり、かつ塗膜の表面は斑点がなく、かつ良である。式Iの化合物の浮きまだけは生じない。

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 11/00	(2014.01)	C 0 9 D 11/00	
C 0 9 B 67/02	(2006.01)	C 0 9 B 67/02	B
C 0 9 B 67/46	(2006.01)	C 0 9 B 67/46	B
C 0 9 B 67/20	(2006.01)	C 0 9 B 67/20	F
		C 0 9 B 67/20	G

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 クリスティアン ゲッツ

ドイツ連邦共和国 ゼーリゲンシュタット レアヒェンヴェーク 1ベ-

(72)発明者 ゲルト タウバー

ドイツ連邦共和国 ゼーリゲンシュタット メーリケシュトラッセ 7

(72)発明者 ラルフ マッキントッシュ

ドイツ連邦共和国 ハーナウ フォルストハウスシュトラッセ 9

(72)発明者 ヴェルナー カルビッツ

ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ハーナウアー ラントシュトラッセ 9

(72)発明者 フランク シュテンガー

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ アム ヘアシュタイナー ヴェーク 1

(72)発明者 リューディガー メアチュ

ドイツ連邦共和国 ヴィースパーデン フリッツ-ロイター-シュトラッセ 1

(72)発明者 マンディ ミュールバッハ

ドイツ連邦共和国 ゼーリゲンシュタット アシャッフエンブルガー シュトラッセ 96 ハー

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特表2005-526867(JP,A)

特開2002-317054(JP,A)

特表2007-533776(JP,A)

国際公開第2008/022923(WO,A1)

特表2002-514679(JP,A)

特表2010-529243(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 7 / 0 0

C 0 9 B 6 7 / 0 2

C 0 9 B 6 7 / 4 6

C 0 9 C 1 / 4 8
C 0 9 C 3 / 0 8
C 0 9 D 5 / 2 4
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 1 1 / 0 0
C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
C 0 9 B 6 7 / 2 0