



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107922753 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201680046050.0

(22) 申请日 2016.08.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107922753 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据
2015-160205 2015.08.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/073660 2016.08.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/030077 JA 2017.02.23

(73) 专利权人 旭化成株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 关口浩幸 杉本笃俊

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C09C 1/64 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 11/322 (2014.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(56) 对比文件
US 6454847 B1, 2002.09.24
CN 1701101 A, 2005.11.23
CN 102389977 A, 2012.03.28

审查员 史巍

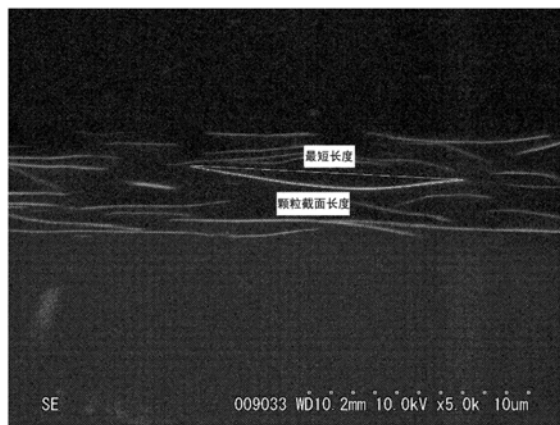
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

铝颜料、铝颜料的制造方法、含有铝颜料的
涂料组合物、涂膜、具有该涂膜的物品、油墨组合
物、及印刷物

(57) 摘要

一种铝颜料,其以60%~100%的个数比率
含有颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)为
0.95~1.00的平面颗粒、并且铝颜料的颗粒的平
均粒径d50为4 μm ~15 μm 。



1. 一种铝颜料, 其以60%~100%的个数比率含有颗粒的平面性即最短长度/颗粒截面长度为0.95~1.00的平面颗粒、

并且铝颜料的颗粒的平均粒径d50为4 μm ~15 μm ,

并且所述铝颜料的颗粒的平均厚度t为0.082 μm ~0.12 μm ,

并且所述铝颜料的颗粒的平均粒径d50 (μm) 与平均厚度t (μm) 之比d50/t为100以上。

2. 根据权利要求1所述的铝颜料, 其以60%~98%的个数比率含有所述平面颗粒。

3. 根据权利要求1或2所述的铝颜料, 其中, 所述铝颜料的颗粒的平均粒径d50 (μm) 与平均厚度t (μm) 之比d50/t为100~250。

4. 根据权利要求1或2所述的铝颜料, 其中, 所述铝颜料的颗粒的表面的平均粗糙度Ra为2~12nm。

5. 一种铝颜料的制造方法, 其为权利要求1~4中任一项所述的铝颜料的制造方法, 其具有: 通过具备球磨机的磨碎装置将雾化铝粉磨碎的工序。

6. 一种涂料组合物, 其含有权利要求1~4中任一项所述的铝颜料。

7. 一种涂膜, 其含有权利要求6所述的涂料组合物。

8. 一种物品, 其具有权利要求7所述的涂膜。

9. 一种油墨组合物, 其含有权利要求1~4中任一项所述的铝颜料。

10. 一种印刷物, 其含有权利要求9所述的油墨组合物。

铝颜料、铝颜料的制造方法、含有铝颜料的涂料组合物、涂膜、 具有该涂膜的物品、油墨组合物、及印刷物

技术领域

[0001] 本发明涉及铝颜料及其制造方法、含有铝颜料的涂料组合物、涂膜、具有该涂膜的物品、油墨组合物、以及印刷物。

背景技术

[0002] 一直以来，铝颜料作为兼具其它颜料没有的独特的金属感、和对于基底的优异的遮盖力的颜料，多用于各种领域。

[0003] 近年，在汽车车身涂装、汽车内装用零件涂装、光学仪器用金属涂装等中，为镜样且具有高级感的外观得到重视，从发挥该产品所具有的本来功能和同等以上的价值观的观点考虑，预想今后进一步得到重视。

[0004] 作为实现上述优异的外观特性的方法，可列举出铝颜料的颗粒的微粒化。已知若将铝颜料的颗粒微粒化则对于致密感的提高有效果。

[0005] 但是，若将铝颜料的颗粒微粒化，则存在涂膜中的颗粒的取向性降低，从而亮度降低、散射光的产生增加之类的问题。

[0006] 为了改善上述问题，可列举出铝颗粒的薄膜化等方法。

[0007] 例如专利文献1中公开了，通过将原料铝粉末的磨碎时间延长，将铝颗粒薄膜化，金属光泽优异，可以实现镀覆样的外观的铝颜料。

[0008] 另外，专利文献2、专利文献3中对于规定的薄膜铝颜料进行了公开，通过特定铝颗粒的厚度分布(相对的宽度 Δh 的范围)、径厚比，实现分散性等作业性的提高。

[0009] 另外，专利文献4中对于利用金属蒸镀法的铝颜料的制造方法进行了公开，该制造方法中，采用与通过使用了粉碎机的机械加工进行的铝颜料的制造方法完全不同的方法，制造将铝颗粒膜厚变薄且设定为单一厚度、平滑性也非常优异的铝颜料，能够得到致密感、高亮度、高光泽。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1：日本特开2003-82258号公报

[0013] 专利文献2：日本特开2014-159583号公报

[0014] 专利文献3：国际公开第2004/087816号小册子

[0015] 专利文献4：日本特表2002-528639号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 另一方面，观察汽车车身涂装、汽车内装用零件涂装、光学仪器用金属涂装中的外观设计性的倾向，可知除了一直以来需要高的高光泽且高亮度的金属样的外观设计之外，对于具有致密感、进而正反射范围内的亮度极高、散射光的产生非常少的镜样的金属外观

设计的要求也提高。

[0018] 另外,在凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷等的高级印刷油墨领域中,对同等的镜样的金属外观设计的要求也提高。

[0019] 但是,上述专利文献1~3中记载的铝颜料,通过将铝颗粒薄地延伸来得到优异的金属光泽,从高的致密感、正反射范围内的高亮度、和低的散射光产生全部实现的观点考虑,存在仍然得不到充分的特性的问题。

[0020] 另外,对于专利文献4中记载的铝颜料而言,通过利用蒸镀法制造而具有高的致密感和高亮度,但是与上述同样地,从高的致密感、正反射范围内的高亮度、和低的散射光产生全部实现的观点考虑,存在仍然得不到充分的特性的问题。

[0021] 如上所述,以往提出的技术都存在得不到高的致密感、正反射范围内的高亮度和少的散射光产生能够全部实现的铝颜料的问题。

[0022] 因此,本发明中,鉴于上述现有技术的问题,其目的在于,提供高的致密感、正反射范围内的高亮度、和少的散射光产生能够全部令人满意的、光学特性优异的、能够实现镜样的金属外观设计的铝颜料。

[0023] 用于解决问题的方案

[0024] 本发明人等对于上述现有技术的问题进行深入研究,结果发现,着眼于铝颜料的颗粒的截面形状,对于处于涂膜截面的颗粒的截面形状而言,使颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)处于0.95~1.00的范围内的颗粒的比率处于特定的范围,进而使颗粒的平均粒径(d50)处于特定的范围内,由此获得得到高的致密感、正反射范围内的亮度极高、散射光的产生少的、能够表现出镜样的金属外观设计的铝颜料,从而完成了本发明。

[0025] 即,本发明如下所述。

[0026] [1]一种铝颜料,其以60%~100%的个数比率含有颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)为0.95~1.00的平面颗粒、

[0027] 并且铝颜料的颗粒的平均粒径d50为4 μ m~15 μ m。

[0028] [2]根据前述[1]所述的铝颜料,其以60%~98%的个数比率含有前述平面颗粒。

[0029] [3]根据前述[1]或[2]所述的铝颜料,其中,前述铝颜料的颗粒的平均厚度t为0.03 μ m~0.12 μ m。

[0030] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的铝颜料,其中,前述铝颜料的颗粒的平均粒径d50(μ m)与平均厚度t(μ m)之比(d50/t)为90~250。

[0031] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的铝颜料,其中,前述铝颜料的颗粒的表面的平均粗糙度Ra为2~12nm。

[0032] [6]一种铝颜料的制造方法,其为前述[1]~[5]中任一项所述的铝颜料的制造方法,其具有:通过具备球磨机的磨碎装置将雾化铝粉磨碎的工序。

[0033] [7]一种涂料组合物,其含有前述[1]~[5]中任一项所述的铝颜料。

[0034] [8]一种涂膜,其含有前述[7]所述的涂料组合物。

[0035] [9]一种物品,其具有前述[8]所述的涂膜。

[0036] [10]一种油墨组合物,其含有前述[1]~[5]中任一项所述的铝颜料。

[0037] [11]一种印刷物,其含有[10]所述的油墨组合物。

[0038] 发明的效果

[0039] 根据本发明,可以提供得到高的致密感、正反射范围内的亮度极高、且散射光的产生少的、能够表现出镜样的金属外观设计铝颜料的。

附图说明

[0040] 图1表示用于说明铝颜料的颗粒平面性的评价方法的、使用场致发射型的FE-SEM (HITACHI制/S-4700)得到的铝颜料的颗粒截面的FE-SEM图像的照片的一例。

[0041] 图2表示[实施例2]的铝颜料的颗粒截面的、使用场致发射型的FE-SEM (HITACHI制/S-4700)得到的FE-SEM图像的照片。

[0042] 图3表示[比较例1]的铝颜料的颗粒截面的、使用场致发射型的FE-SEM (HITACHI制/S-4700)得到的FE-SEM图像的照片。

具体实施方式

[0043] 以下对于用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。

[0044] 以下的本实施方式为用于说明本发明的例示,宗旨并非在于将本发明限定于以下的内容。本发明在其主旨的范围内可以适当变形来实施。

[0045] [铝颜料]

[0046] 本实施方式的铝颜料是以60%~100%的个数比率含有颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)为0.95~1.00的平面颗粒、并且铝颜料的颗粒的平均粒径d50为4 μ m~15 μ m。

[0047] 对于本实施方式的铝颜料而言,颗粒的平均粒径d50、颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)、平均厚度t(μ m)如下所述定义。

[0048] 平均粒径d50(μ m)为中值粒径,该平均粒径d50可以使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定。

[0049] 本实施方式的铝颜料的平均粒径d50为4 μ m~15 μ m。

[0050] 本实施方式的铝颜料的颗粒的平均粒径d50若处于上述数值范围内即可,符合最终目的的外观设计性来选择微粒、小颗粒即可。

[0051] 通过颗粒的平均粒径d50为4 μ m以上,使用了本实施方式的铝颜料的涂膜中,颗粒在一定方向取向,可以使光的散射降低,进而也可以提高亮度,所以优选。

[0052] 另外,通过平均粒径为15 μ m以下,容易将后述的颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)调整于优选的范围内,可以得到具有致密感的金属涂膜,所以优选。

[0053] 本实施方式的铝颜料的颗粒的平均粒径优选为5 μ m以上且13 μ m以下、更优选6 μ m以上且12 μ m以下。

[0054] 铝颜料的平均粒径d50,可以通过在后述的铝颜料的制造方法中,使用球磨机将原料雾化铝粉磨碎的工序中,适当调整原料雾化铝粉的粒径、每一个磨碎球的质量、磨碎装置的转速来控制。

[0055] 颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)可以通过获得利用含有本实施方式的铝颜料的涂料组合物形成的涂膜的截面的FE-SEM图像、利用图像解析软件计测来求出。

[0056] 对于计测方法进行说明。

[0057] 前述涂膜的截面的FE-SEM图像中,颗粒截面的两顶端用直线连接的计测值作为“最短长度”。另外,颗粒截面的两顶端沿着颗粒截面的形状连接而成的线的计测值作为“颗

粒截面长度”。

[0058] 最短长度与颗粒截面长度之比(最短长度/颗粒截面长度)的值作为颗粒的平面性定义。

[0059] 颗粒的平面性越接近1.00则表示颗粒的翘曲和形变越小。

[0060] 通过前述定义求出100个颗粒的平面性。

[0061] 对于颗粒的平面性的程度,进行区别的阈值设为0.95,将0.95~1.00的范围内的颗粒定义为平面颗粒,其比率以(%:个数比率)求出。

[0062] 涂膜截面的制作、FE-SEM图像的获得、图像解析可以通过后述的实施例中记载的方法实施。

[0063] 本实施方式的铝颜料以60%~100%的个数比率含有上述的颗粒的平面性为0.95~1.00的范围内的平面颗粒。

[0064] 通过平面颗粒的比率为60%以上,可以提高正反射范围内的亮度、减少散射光,得到优选的外观设计。

[0065] 即,本实施方式的铝颜料中,通过以60%~100%含有颗粒的平面性为0.95~1.00的范围内的颗粒,得到正反射范围内的亮度极高、进而散射光非常少的镜样的金属外观设计。

[0066] 颗粒的平面性处于0.95~1.00的范围内的颗粒的含有比率优选为60%以上且98%以下、更优选65%以上且98%以下、进一步优选70%以上且98%以下。

[0067] 通过平面颗粒的比率为98%以下,为了制造本实施方式的铝颜料所需要的磨碎时间不会极端延长、生产率优异。

[0068] 本实施方式的铝颜料的颗粒的平均厚度 t (μm)可以通过使用前述的颗粒的平面性的测定中适用的涂膜截面的FE-SEM图像、并且使用图像解析软件计测来求出。

[0069] 具体而言,在涂膜截面的FE-SEM图像中,随机选择颗粒100个,实施颗粒的截面厚度的自动计测,算出100个的算术平均值,由此可以求出上述平均厚度。

[0070] 本实施方式的铝颜料的颗粒的平均厚度 t (μm)优选为 $0.03\mu\text{m}$ ~ $0.12\mu\text{m}$ 。

[0071] 通过平均厚度 t 为 $0.03\mu\text{m}$ 以上,容易将上述颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)控制于0.95~1.00的范围内,正反射范围内的亮度高、可以降低散射光,所以优选。

[0072] 通过颗粒的平均厚度 t 为 $0.12\mu\text{m}$ 以下,可以合适地调整颗粒端部的阴影面积,得到致密感,另外可以减少散射光,所以优选。

[0073] 本实施方式的铝颜料的颗粒的平均厚度 t (μm)更优选为 $0.03\mu\text{m}$ 以上且 $0.10\mu\text{m}$ 以下、进一步优选 $0.04\mu\text{m}$ 以上且 $0.09\mu\text{m}$ 以下。

[0074] 本实施方式的铝颜料的颗粒的平均粒径 d_{50} 与平均厚度 t 之比(d_{50}/t)为铝颗粒的径厚比,本实施方式中,该径厚比优选为90~250。

[0075] 通过径厚比为90以上,得到正反射范围内的更高的亮度、以及更高的遮盖力,用于薄膜涂装的情况下,涂膜中以镜样得到高级感。

[0076] 另外,通过径厚比为250以下,可以防止颗粒的翘曲、形变和裂纹,不会产生颗粒的断裂,可以使散射光的产生非常少。

[0077] 本实施方式的铝颜料的颗粒的径厚比(d_{50}/t)更优选为100以上且250以下、进一步优选130以上且250以下。

[0078] 本实施方式的铝颜料的颗粒的表面的平均粗糙度Ra为表示铝颜料的颗粒的表面的平滑性的指标,可以通过包括原子间力显微镜等的扫描探针显微镜 (SPM、Scanning Probe Microscope) 测定。

[0079] 该平均粗糙度Ra优选为2~12nm。

[0080] 通过平均粗糙度Ra为12nm以下,颗粒表面的平滑性高,因此光的正反射光量升高,得到更高的亮度感。通过平均粗糙度Ra为2nm以上,为了制造本实施方式的铝颜料所需要的磨碎时间不会极端延长、生产率优异。

[0081] 该Ra更优选为2~10nm、进一步优选2~8nm。

[0082] [铝颜料的制造方法]

[0083] 以下对于上述的本实施方式的铝颜料的制造方法进行说明。

[0084] 本实施方式的铝颜料的制造方法具有通过具备球磨机的磨碎装置将雾化铝粉磨碎的工序。

[0085] 通过对于增大成为原料的雾化铝粉的粒径、减小每一个磨碎球的质量、减小磨碎装置的转速等条件进行适当调整、进行组合,可以增大上述颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)为0.95~1.00的平面颗粒的比率。

[0086] 另外,通过对于增大每一个磨碎球的质量、增大磨碎装置的转速、使铝颜料的颗粒的平均厚度t变薄等条件进行适当调整、进行组合,可以减小上述平面颗粒的比率。

[0087] 除了进行上述操作之外,还考虑到将平均粒径(d50)调整于本实施方式的范围内、以及使生产率良好来确定磨碎条件。

[0088] 考虑到平均粒径d50处于4 μ m~15 μ m的范围内的情况下,对于特别优选的磨碎条件而言组合下述条件:作为原料,使用优选粒径1.5~5.0 μ m、更优选粒径1.5~4.0 μ m的雾化铝粉,磨碎装置中使用的每一个磨碎球的质量优选为0.08~11.00mg、更优选0.08~9.00mg,磨碎装置的转速相对于临界转速(Nc)为33%~78%、更优选36%~57%。

[0089] 通过上述方法调整铝颗粒受到的由磨碎球施加的冲击力,并且使铝颗粒的平均粒径d50(μ m)与平均厚度t(μ m)之比处于90~250的范围内,由此得到以60%~100%的个数比率含有颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)为0.95~1.00的范围内的平面颗粒的本实施方式的铝颜料。

[0090] 对于球磨机等中使用的磨碎球的比重,从使上述平面颗粒的比率容易增大的观点考虑、以及从提高铝颗粒的表面平滑性的观点考虑,优选为8以下、更优选7.5以下、进一步优选7以下。

[0091] 需要说明的是,磨碎球的比重优选比磨碎溶剂的比重大。通过磨碎球的比重比磨碎溶剂的比重大,可以防止磨碎球漂浮于溶剂,充分得到磨碎球之间的剪切应力,存在磨碎充分进行的倾向。

[0092] 作为本实施方式的铝颜料的制造方法中使用的磨碎球,从铝颗粒的表面平滑性的调整和磨碎球的耐久性的观点考虑,优选不锈钢球、氧化锆球、玻璃球等表面平滑性高的磨碎球。

[0093] 另一方面,表面平滑性低的钢球、氧化铝球等,从铝颗粒的表面平滑性的调整和磨碎球的耐久性的观点考虑不优选。

[0094] 因此,例如不锈钢球的情况下,优选使用通过机械的研磨和化学的研磨而提高了

表面平滑性的不锈钢球。

[0095] 每一个磨碎球的质量如上所述优选为0.08~11.00mg。

[0096] 通过使用质量为0.08mg/个以上的磨碎球,磨碎球不会分别运动、而以集团或块状运动,因此可以防止磨碎球之间的剪切应力降低而不进行磨碎的现象、所谓群动(group motion)的产生。

[0097] 另外,通过使用质量为11.00mg/个以下的磨碎球,防止对于铝粉末施加过大的冲击力,可以防止翘曲、形变、裂纹等的产生。

[0098] 作为成为原料的雾化铝粉,优选铝以外的杂质少。

[0099] 雾化铝粉的纯度优选为99.5%以上、更优选99.7%以上、进一步优选99.8%以上。

[0100] 成为原料的雾化铝粉的平均粒径优选为1.5~5.0 μm 、更优选1.5~4.0 μm 。

[0101] 通过雾化铝粉为1.5 μm 以上的平均粒径,在磨碎加工时,对于颗粒施加的能量不会过大,可以防止颗粒的翘曲、形变,可以将颗粒形状保持良好,所以优选。

[0102] 另外,通过雾化铝粉为5.0 μm 以下的平均粒径,可以将该磨碎加工品的颗粒的平均粒径调整于15 μm 以下,存在合适地得到本实施方式的铝颜料的倾向。

[0103] 作为成为原料的雾化铝粉的形状,优选为球状粉、泪滴状粉。通过使用它们,存在磨碎时的铝颜料的形状不易走样的倾向。另一方面,针状粉、不定形粉由于磨碎时的铝颜料的形状容易走样而不优选。

[0104] 优选在通过具备球磨机的磨碎装置制造本实施方式的铝颜料时,使用磨碎溶剂。

[0105] 作为磨碎溶剂的种类,不限于以下,可列举出例如一直以来使用的矿物油精、溶剂油等烃系溶剂、醇系、醚系、酮系、酯系等低粘度的溶剂。

[0106] 作为雾化铝粉的磨碎条件,优选磨碎溶剂的体积相对于雾化铝粉的铝的质量为1.5~16.0倍、更优选2.0~12.0倍。通过磨碎溶剂的体积相对于雾化铝粉的铝的质量为1.5倍以上,可以防止雾化铝粉的长时间磨碎所伴随的翘曲、形变、裂纹等,所以优选。

[0107] 另外,通过磨碎溶剂的体积相对于雾化铝粉的铝的质量为16.0倍以下,磨碎时的磨机内的均匀性提高,雾化铝粉与磨碎介质有效地接触,存在合适地进行磨碎的倾向。

[0108] 磨碎球的体积相对于磨碎溶剂的体积(磨碎球的体积/磨碎溶剂的体积)优选为0.5~3.5倍、更优选0.8~2.5倍。

[0109] 通过磨碎球的体积相对于磨碎溶剂的体积为0.5倍以上,磨碎时的磨机内的磨碎球的均匀性提高,存在合适地进行磨碎的倾向。

[0110] 另外,通过磨碎球的体积相对于磨碎溶剂的体积为3.5倍以下,磨机内的磨碎球的比率处于合适的范围内,球的层叠不会过高,由此由于磨碎应力所导致的颗粒的翘曲、形变、裂纹等形状劣化的问题得以防止,可以防止亮度降低、散射光变强,所以优选。

[0111] 通过具备球磨机的磨碎装置制造本实施方式的铝颜料时,除了上述磨碎溶剂之外,优选还使用磨碎助剂。

[0112] 作为磨碎助剂,若表现出作为非漂浮颜料的特性即可,则不限于以下,可列举出例如油酸等高级不饱和脂肪酸、硬脂胺等高级脂肪族胺、硬脂醇、油醇等高级脂肪族醇;硬脂酸酰胺、油酸酰胺等高级脂肪酸酰胺;硬脂酸铝、油酸铝等高级脂肪酸金属盐等。

[0113] 对于磨碎助剂相对于雾化铝粉的质量,优选以0.2~30质量%的量使用。

[0114] 对于雾化铝粉的磨碎中使用的球磨机,优选直径为0.6m ϕ ~2.4m ϕ 、更优选0.8m

$\phi \sim 2.0\text{m}\phi$ 。

[0115] 通过使用直径 $0.6\text{m}\phi$ 以上的球磨机,磨碎球的层叠不会过低,磨碎加工时对于铝颗粒施加的压力处于合适的范围内,存在磨碎合适地进行的倾向。

[0116] 另外,通过使用直径 $2.4\text{m}\phi$ 以下的球磨机,磨碎球的层叠不会过高,由于球的重叠所导致的颗粒的翘曲、形变、裂纹等形状劣化的问题得以防止,可以防止亮度降低、散射光变强,所以优选。

[0117] 雾化铝粉的磨碎时的球磨机的转速如上所述,相对于临界转速(N_c)优选为33%~78%、更优选36%~57%。

[0118] 通过转速/临界转速之比为33%以上,球磨机内的铝浆料、球运动的均匀性得到保持,所以优选。

[0119] 另外,通过转速/临界转速之比为78%以下,磨碎球被搅上来、或者由于自重而落下的行为得到防止,铝颗粒受到的由磨碎球施加的冲击力不会过高,颗粒的翘曲、形变、裂纹等形状劣化的问题得到防止,所以优选。

[0120] 需要说明的是,本实施方式的铝颜料,除了具有将上述雾化铝粉磨碎的工序的制造方法以外,还可以通过真空蒸镀法制造。

[0121] [涂料组合物]

[0122] 本实施方式的涂料组合物含有上述本实施方式的铝颜料。

[0123] 本实施方式的涂料组合物除了铝颜料之外,还可以组合使用云母、着色颜料等。

[0124] 另外,本实施方式的涂料组合物中可以组合使用各种树脂、抗氧化剂、光稳定剂、阻聚剂、表面活性剂等各种添加剂。

[0125] 本实施方式的涂料组合物可以通过将铝颜料和其它根据需要的各种材料混合来制造。

[0126] 本实施方式的涂料组合物可以用作金属涂料。

[0127] [涂膜、具备该涂膜的物品]

[0128] 本实施方式的涂膜含有上述本实施方式的铝颜料,且可以通过将上述涂料组合物涂布于规定基材来形成。

[0129] 作为前述基材,可以选择各种物品,可以根据该所选择的物品,在目的的物品形成本实施方式的涂膜。

[0130] 作为该物品,可列举出例如汽车车身、汽车内装用零件、家电、便携式电话机、智能手机、PC、平板(tablet)、相机、电视等光学仪器等。

[0131] 作为涂膜的形成方法,没有特别限定,可以根据目的的物品适当适用以往公知的方法。

[0132] [油墨组合物、印刷物]

[0133] 本实施方式的油墨组合物含有上述本实施方式的铝颜料。

[0134] 本实施方式的油墨组合物除了上述铝颜料之外,还可以组合使用规定的着色颜料、溶剂等。

[0135] 另外,本实施方式的油墨组合物中可以组合使用各种树脂、抗氧化剂、光稳定剂、阻聚剂、表面活性剂等各种添加剂。

[0136] 本实施方式的油墨组合物可以通过将铝颜料、其它根据需要的各种材料混合来制

造,可以用作金属油墨。

[0137] 另外,本实施方式的印刷物含有上述本实施方式的铝颜料,可以通过使用上述油墨组合物进行印刷来形成。作为印刷物,可列举出通过凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷等形成涂膜的油墨印刷物。

[0138] [其它的用途]

[0139] 另外,本实施方式的铝颜料也可以与树脂等混炼、用作耐水性的粘结剂、填料。

[0140] 实施例

[0141] 以下示出实施例和比较例对于本实施方式进行更详细说明。

[0142] 本实施方式不受以下的实施例的任何限定。

[0143] 需要说明的是,实施例和比较例中使用的各种物性的测定方法如下所述。

[0144] [(I) 颗粒的平均厚度:t]

[0145] ((1) 涂装板的制作)

[0146] 使用后述的实施例和比较例中得到的铝颜料,按下述组成制作金属糊剂涂料。

[0147] 铝颜料:2g

[0148] 稀释剂:50g

[0149] (武藏涂料株式会社制、商品名“PLA-ACE thinner No.2726”)

[0150] 丙烯酸系树脂:33g

[0151] (武藏涂料株式会社制、商品名“PLA-ACE No.7160”)

[0152] 使用空气喷雾装置,将上述涂料以干燥膜厚20 μ m的方式涂装于ABS树脂板,在60℃的烘箱干燥30分钟,得到金属基底涂装板。

[0153] 在前述的金属基底涂装板上,使用空气喷雾装置涂装按下述组成制作的表面涂层涂料。

[0154] HITALOID VARNISH 3685S(日立化成株式会社制):25g

[0155] 混合稀释剂:20g

[0156] (溶剂混合比率/甲苯:45质量%、乙酸丁酯:30质量%、乙酸乙酯:20质量%、2-乙氧基-1-甲氧基丙烷:5质量%)

[0157] Duranate TPA100(Asahi Kasei Chemicals Corporation制):5g

[0158] 前述涂装后,在60℃的烘箱干燥30分钟,得到评价用涂装板。

[0159] ((2) 涂膜的截面制作)

[0160] 使用如上所述制造的评价用涂装板,按下述步骤制作涂膜截面。

[0161] 使用剪刀,将前述评价用涂装板切断为2cm见方的尺寸。

[0162] 对于所切断的2cm见方的评价用涂装板,使用大型旋转式切片机(大和光机工业制/RV-240),反复切削涂膜截面,去除在截面突起的微小的铝·丙烯酸系树脂。

[0163] 对于通过前述得到的涂膜截面,使用离子铣削装置(日本电子制/IB-09010CP),设定成离子束能够照射至由涂膜截面离开20 μ m的部分,进行离子铣削处理,制作后述的FE-SEM图像获得用的涂膜截面。

[0164] ((3) 颗粒截面(FE-SEM图像)的获得)

[0165] 将前述((2) 涂膜的截面制作)中得到的涂膜截面(涂装板)平行粘接于SEM试样台,使用场致发射型的FE-SEM(HITACHI制/S-4700),获得前述涂膜截面的FE-SEM图像。

[0166] 对于FE-SEM观察・获得的条件而言,加速电压的设定以5.0kV进行调整,图像倍率设为1万倍及5千倍。颗粒的厚度以高倍率的1万倍进行测定。另一方面,后述的颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)以5千倍进行测定。

[0167] 另外,在获得(capture)FE-SEM图像之前,进行电子学轴校准处理,从而FE-SEM图像的铝颗粒与丙烯酸系树脂的边界线没有形变。

[0168] ((4)解析(颗粒截面中的颗粒的平均厚度计测))

[0169] 使用按前述((I)-(3))的颗粒截面(FE-SEM图像)的获得步骤得到的FE-SEM图像(1万倍)和图像解析软件Win Roof version 5.5(MITANI CORPORATION制),实施铝颗粒截面中的颗粒的厚度的计测以及平均厚度的算出。

[0170] 将实施铝颗粒的截面中的颗粒的厚度计测的FE-SEM图像进行图像显示,选择ROI线,使ROI线符合图像的5 μ m级别(scale),由登记・变更输入长度・单位进行设定。

[0171] 接着,显示应该实施铝颗粒的截面的厚度计测的图像,选择长方形ROI,使长方形ROI符合颗粒的截面来实施2值处理。

[0172] 接着选择测定的垂直弦长的计测项目后,实施计测,将利用图像解析软件得到的自动计测值(垂直弦长值)以图像显示。

[0173] 如此,使用前述的图像解析软件Win Roof version 5.5,选择后述的[(IV)平均粒径:d50]的平均粒径:d50的 $\pm 50\%$ 以内的颗粒100个,实施铝颗粒的截面中的厚度的自动计测,算出100个的算术平均值,求出颗粒的平均厚度t。

[0174] [(II)颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)的评价]

[0175] 使用按前述((I)-(3))颗粒截面(FE-SEM图像)的获得步骤得到的FE-SEM图像(5千倍)、以及前述((I)-(4))解析中使用的图像解析软件,实施铝颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)的测定。

[0176] 进行颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)的测定的一例的图像如图1所示。

[0177] 选择前述图像解析软件Win Roof version 5.5的直线工具和曲线工具,铝颗粒的截面的两顶端用直线连接的计测值作为最短长度、两顶端沿着铝颗粒的截面连接而成的线的计测值作为颗粒截面长度,(最短长度/颗粒截面长度)的值作为铝颗粒的平面性。

[0178] 重复实施这种前述步骤,求出100个颗粒的平面性的值。

[0179] 另外,为了求出平面性的值而选择的铝颗粒作为后述的[IV]的平均粒径:d50的 $\pm 50\%$ 以内的颗粒。

[0180] 颗粒的平面性的值越接近1.00则表示颗粒的翘曲、形变等的程度越小。

[0181] 需要说明的是,图2表示后述的[实施例2]的铝颜料的颗粒的截面的、使用场致发射型的FE-SEM(HITACHI制/S-4700)得到的FE-SEM图像的照片。

[0182] 另外,图3表示后述的[比较例1]的铝颜料的颗粒的截面的、使用场致发射型的FE-SEM(HITACHI制/S-4700)得到的FE-SEM图像的照片。

[0183] 若将图2与图3进行对比则可知图2中,颗粒截面长度接近最短长度。

[0184] [(III)平面颗粒的比率]

[0185] 由通过前述的(II)求出的100个颗粒的平面性(最短长度/颗粒截面长度)的值,将颗粒的平面性的阈值设为0.95,求出满足于0.95~1.00的范围的铝颗粒的比率。

[0186] 对于本实施方式的铝颜料而言,颗粒的平面性处于0.95~1.00的范围内的平面颗

粒的个数比率为60%~100%。

[0187] [(IV) 平均粒径:d50]

[0188] 铝颜料的平均粒径(d50)通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置(LA-300/株式会社堀场制作所)测定。

[0189] 作为测定溶剂,使用矿物油精。

[0190] 测定根据仪器操作说明书实施,作为注意事项,成为试样的铝颜料,作为前处理进行2分钟的超声波分散后,投入到分散槽之中,确认形成适当浓度后,开始测定。

[0191] 测定结束后,d50自动显示。

[0192] [(V) 径厚比(d50/t)]

[0193] 前述(IV)中测得的平均粒径:d50值除以前述求出解析·算术平均值的颗粒的平均厚度:t得到的值(d50/t)作为径厚比算出。

[0194] [(VI) 颗粒的平均粗糙度:Ra]

[0195] 铝颜料的平均粗糙度Ra通过下述方法测定。

[0196] ((1) 前处理)

[0197] 后述的实施例、比较例中得到的铝颜料,由于为与矿物油精、溶剂油的混合物,因此实施洗涤处理。

[0198] 将Al糊剂100mg采集于螺纹管,添加甲苯5mL。

[0199] 用手摇振荡数10秒进行分散,实施离心分离。

[0200] 去除上清液再次添加甲苯5mL,同样地实施分散和离心分离。

[0201] 采集所沉淀的Al糊剂少量(数mg左右),分散于甲苯5mL,滴加到1cm见方的硅晶圆,进行风干。

[0202] ((2) 测定用图像的获得)

[0203] 颗粒的平均粗糙度Ra的测定在以下的条件下实施。

[0204] 选择可以确保4μm见方视野的颗粒,通过下述条件,获得测定用的图像。

[0205] 装置:Bruker AXS制Dimension Icon

[0206] 测定模式:轻敲模式(Tapping mode)

[0207] 探针:NCH型Si单晶探针(k=040N/m typ)

[0208] 测定视野:4μm见方/512像素(pixel)

[0209] ((3) 解析和Ra的算出)

[0210] 解析使用装置附属的解析软件实施。

[0211] 进行一次倾斜度校正后,使用粗糙度解析功能算出Ra。

[0212] 软件:Nanoscope Analysis(装置附属的解析软件)

[0213] 测定后的校正:一次倾斜度校正

[0214] 粗糙度计测:Ra(自动算出)

[0215] [(VII) 亮度、散射光量、致密感的评价]

[0216] ((1) 涂料和涂装板的制作)

[0217] 使用通过后述的实施例和比较例得到的铝颜料,按下述组成制作金属糊剂涂料。

[0218] 铝颜料:2g

[0219] 混合稀释剂:6g

- [0220] (溶剂混合比率/甲乙酮:40质量%、乙酸乙酯:40质量%、异丙醇:20质量%)
- [0221] 聚氨酯树脂:8g
- [0222] (三洋化成工业株式会社制商品名“Sanplen IB系列1700D”)
- [0223] 接着使用棒涂机(No.6),将上述金属糊剂涂料以干燥膜厚3 μ m的方式涂装于PET薄膜上,在室温下干燥,得到金属糊剂的评价用涂装板。
- [0224] ((2)亮度、散射光量、致密感的测定)
- [0225] 亮度使用变角比色计(Suga Test Instruments Co.,Ltd.制)评价。
- [0226] 入射角设为45度,以除了在涂膜表面反射的镜面反射范围的光之外的接近于正反射光的受光角5度(L5)的设定,测定亮度。
- [0227] 亮度为与源自铝颜料的正反射光强度成比例的参数,测定值越大则正反射光强度越高,判断优异。
- [0228] 散射光量使用MA68II多角度分光比色计(America X-Rite Inc.制)进行评价。
- [0229] 几何条件设为入射45度、全范围的受光(较之正反射角)15度、25度、45度、75度、110度。
- [0230] 散射光量为相当于较之正反射角110度的受光量L的值的参数(L110),测定值越小则涂装板的散射光越少,判断作为光学的特性优异。
- [0231] 作为表示致密感的指标的评价,使用BYK-mac(BYK-Gardner制),评价颗粒感。
- [0232] 为了评价颗粒感,用相机检测器(0度)检出扩散光(-15度、45度、75度),明、暗的部分的均匀性作为数值表示。
- [0233] 对于明、暗的部分的均匀性的测定值,读取粒度(Graininess)的值,数值越小则判断表示越得到致密感。
- [0234] [实施例1]
- [0235] 向内径2m、长度30cm的球磨机内填充包含原料雾化铝粉(平均粒径:2 μ m)9.5kg、矿物油精45.8kg、和油酸570g的配混物,使用直径0.8mm的氧化锆球309kg进行磨碎。
- [0236] 氧化锆球使用包含ZrO₂主要成分94质量%以上、并且圆形率95%以上的氧化锆球。
- [0237] 球磨机的转速设为13rpm、进行80小时磨碎。
- [0238] 磨碎结束后,磨机内的浆料用矿物油精洗出,施加于400目的振动筛,所通过的浆料利用过滤器过滤、浓缩,得到加热残留成分76质量%的滤饼。
- [0239] 将所得到的滤饼转移到立式混合机内,加入规定量的溶剂油,混合20分钟,得到加热残留成分66质量%的铝颜料。
- [0240] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII),进行亮度、散射光量、和致密感的评价。
- [0241] 评价结果如表1所示。
- [0242] [实施例2]
- [0243] 使用原料雾化铝粉(平均粒径:2.2 μ m),球磨机的转速设为11rpm,进行110小时磨碎。
- [0244] 其它条件进行与[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。
- [0245] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。
- [0246] 评价结果如表1所示。

[0247] [实施例3]

[0248] 使用原料雾化铝粉(平均粒径:3.5 μ m),填充包含矿物油精53.4kg、和油酸950g的配混物,球磨机的转速设为17rpm,进行45小时磨碎。

[0249] 其它条件进行与[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0250] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0251] 评价结果如表1所示。

[0252] [实施例4]

[0253] 使用填充有与前述[实施例2]相同的配混物的原料,仅将利用球磨机的磨碎时间变更为150小时,进行磨碎。

[0254] 其它条件进行与[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0255] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0256] 评价结果如表1所示。

[0257] [实施例5]

[0258] 使用原料雾化铝粉(平均粒径:1.7 μ m),使用该原料雾化铝粉8.6kg、油酸515g。其它配混与[实施例1]相同。

[0259] 另外,利用球磨机的磨碎时间设为105小时,进行磨碎。

[0260] 磨碎结束后,得到加热残留成分74质量%的滤饼,除此之外进行与[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0261] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0262] 评价结果如表1所示。

[0263] [实施例6]

[0264] 使用直径1.3mm的玻璃球309kg。另外,填充与[实施例2]相同的配混物,球磨机的转速设为11rpm,进行120小时磨碎。

[0265] 其它条件进行与[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0266] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0267] 评价结果如表1所示。

[0268] [比较例1]

[0269] 填充与前述[实施例1]相同的配混物,球磨机的转速设为24rpm,进行55小时磨碎。

[0270] 其它条件进行与前述[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0271] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0272] 评价结果如表1所示。

[0273] [比较例2]

[0274] 填充与前述[实施例1]相同的配混物,球磨机转速设为24rpm,进行80小时磨碎。

[0275] 其它条件进行与前述[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0276] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0277] 评价结果如表1所示。

[0278] [比较例3]

[0279] 使用与前述[实施例2]相同的原料雾化铝粉,并且填充量也与实施例2相同,使用矿物油精82.0kg、油酸950g、直径2.0mm的氧化锆球309kg。球磨机的转速设为17rpm,进行40

小时磨碎。

[0280] 另外,磨碎结束后,得到加热残留成分78质量%的滤饼,除此之外进行与前述[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0281] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0282] 评价结果如表1所示。

[0283] [比较例4]

[0284] 使用原料雾化铝粉(平均粒径:4.4 μm),使用该原料雾化铝粉9.5kg、矿物油精42.0kg、硬脂胺950g、直径2.4mm钢球408kg。

[0285] 球磨机的转速设为17rpm,进行8小时磨碎。

[0286] 另外,磨碎结束后,得到加热残留成分82质量%的滤饼,除此之外进行与前述[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0287] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0288] 评价结果如表1所示。

[0289] [比较例5]

[0290] 使用原料雾化铝粉(平均粒径:6.0 μm)。

[0291] 球磨机的转速设为17rpm,进行40小时磨碎。

[0292] 其它条件进行与前述[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0293] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0294] 评价结果如表1所示。

[0295] [比较例6]

[0296] 使用与前述[实施例1]相同的原料雾化铝粉,并且填充量也与实施例1相同。

[0297] 使用直径3.0mm的玻璃球309kg,球磨机的转速设为17rpm,进行65小时磨碎。

[0298] 其它条件进行与前述[实施例1]相同的操作,得到铝颜料。

[0299] 对于所得到的铝颜料,通过上述(VII)进行亮度、散射光量、和致密感的评价。

[0300] 评价结果如表1所示。

[0301] [比较例7]

[0302] Eckart制Metalure L 55700的利用金属蒸镀法的铝颜料的亮度、散射光量、和致密感的评价结果如表1所示。

[0303] [表1]

[0304]

	平面颗粒比率 (%)	颗粒平均厚度 (100个的平均值) (μm)	平均粒径 (d_{50}) (μm)	径厚比 (d_{50}/t)	平均粗糙度 (Ra) (nm)	致密感 (颗粒感)	亮度 (L5)	散射光量 (L110)
实施例 1	82	0.082	8.0	98	4.8	2.0	439	16.1
实施例 2	78	0.075	9.3	124	5.4	2.2	438	16.4
实施例 3	86	0.087	14.5	149	4.2	2.4	418	18.2
实施例 4	68	0.057	12.1	212	6.8	2.2	462	16.7
实施例 5	64	0.045	10.2	227	7.6	2.1	455	16.8
实施例 6	86	0.066	10.2	155	5.0	2.1	440	17.2
比较例 1	36	0.042	11.8	281	12.8	2.2	377	21.8
比较例 2	9	0.028	12.8	457	14.6	2.2	348	24.7
比较例 3	50	0.118	8.5	72	11.1	2.1	370	21.9
比较例 4	56	0.142	17.6	124	9.8	3.6	342	32.2
比较例 5	72	0.114	21.0	184	7.2	4.3	381	24.8
比较例 6	41	0.060	12.0	200	12.0	2.5	363	26.8
比较例 7	55	0.041	11.2	273	2.5	2.0	475	21.4

[0305] 由表1可知,本发明的铝颜料致密且亮度极高、散射光量非常少。

[0306] 本申请基于2015年8月14日在日本国专利局申请的日本专利申请(日本特愿2015-160205),将其内容作为参照引进于此。

[0307] 产业上的可利用性

[0308] 本发明的铝颜料作为汽车车身、汽车内装用零件的高级金属涂料、汽车修补用金属涂料、家电用金属涂料、便携式电话机、智能手机、PC、平板(tablet)、相机、电视等光学仪器用金属涂料、PCM、工业用金属涂料、凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷等高级金属印刷油墨领域、以及高级金属树脂混入用材料,具有产业上的可利用性。

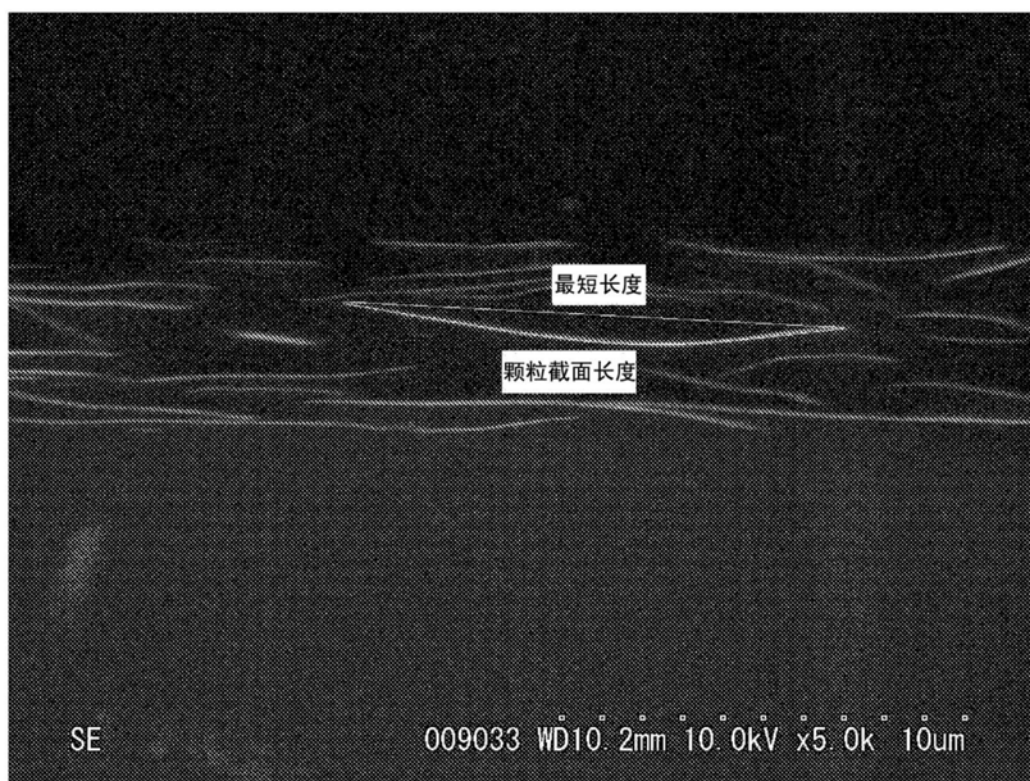


图1

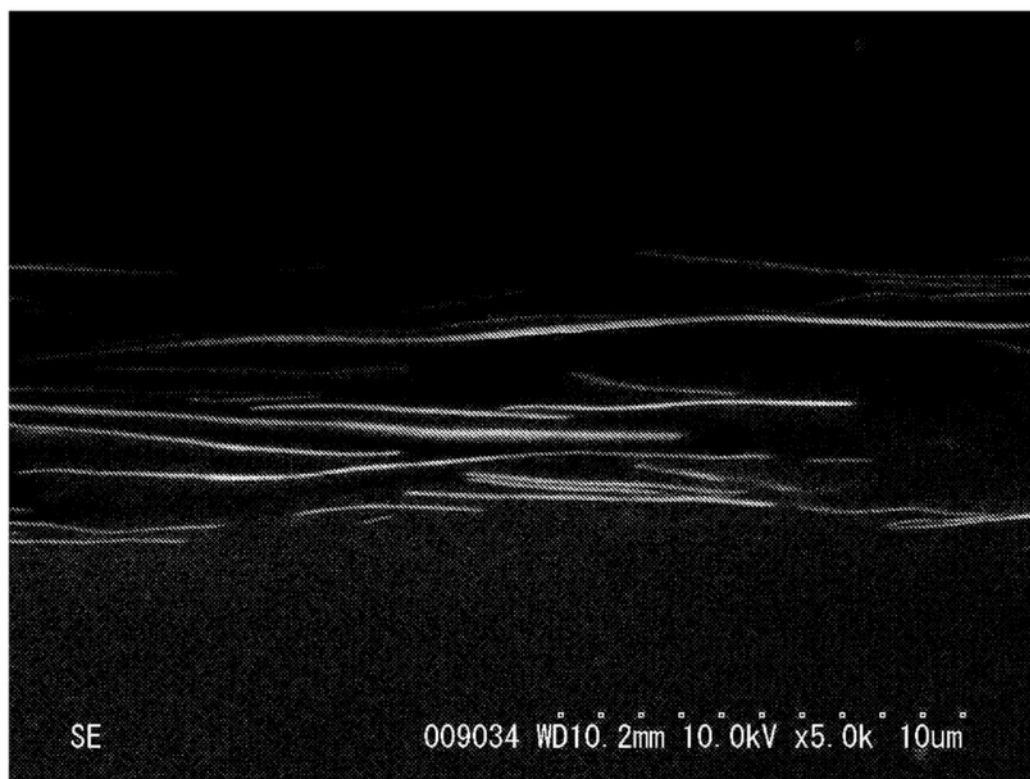


图2



图3