

(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7月5日(05.07.2018)

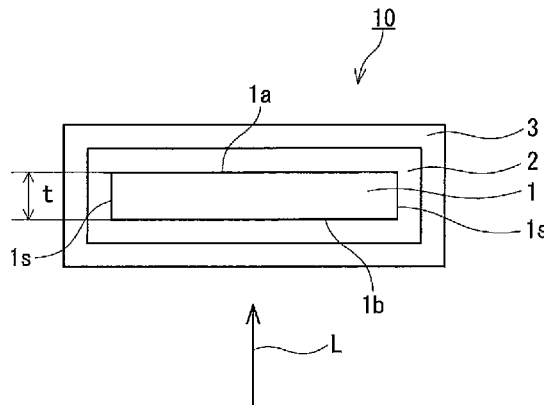


(10) 国際公開番号  
**WO 2018/123125 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C09C 3/06* (2006.01)      *C09D 17/00* (2006.01)  
*C09C 1/28* (2006.01)      *C09D 133/12* (2006.01)  
*C09C 1/40* (2006.01)      *C09D 169/00* (2006.01)  
*C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2017/028500
- (22) 国際出願日:                      2017年8月4日(04.08.2017)
- (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 2016-250514    2016年12月26日(26.12.2016) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP];  
 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 浩一郎 (NAKAMURA Koichiro);  
 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).  
 日置 雅博 (HIOKI Masahiro); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: GLITTER PIGMENT, PIGMENT-CONTAINING COMPOSITION, AND PIGMENT-CONTAINING COATED OBJECT

(54) 発明の名称: 光輝性顔料、顔料含有組成物、及び顔料含有塗装体



(57) Abstract: The present invention provides a novel glitter pigment suitable for providing a high luster white reflective light. This glitter pigment is provided with a flaked substrate 1 and a silicon oxide layer 2 and titanium oxide layer 3 formed thereon in said order. When the flaked substrate is glass flakes, the thickness of the glass flakes is 284–322 nm, the thickness of the silicon oxide layer is 89–109 nm, and the thickness of the titanium oxide layer is 51–86 nm. When the flaked substrate is alumina flakes, the thickness of the alumina flakes is 260–280 nm, the thickness of the silicon oxide layer is 79–102 nm, and the thickness of the titanium oxide layer is 47–87 nm.

(57) 要約: 本発明は、輝度が高い白色系の反射光の提供に適した新たな光輝性顔料を提供する。本発明による光輝性顔料は、フレーク状基体1と、この上にこの順に形成された酸化ケイ素層2及び酸化チタン層3と、を備え、フレーク状基体がフレーク状ガラスである場合は、フレーク状ガラスの厚みが284～322nm、酸化ケイ素層の厚みが89～109nm、酸化チタン層の厚みが51～86nmとする。フレーク状基体がフレーク状アルミナである場合は、フレーク状アルミナの厚みが260～280nm、酸化ケイ素層の厚みが79～102nm、酸化チタン層の厚みが47～87nmとする。

WO 2018/123125 A1

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：光輝性顔料、顔料含有組成物、及び顔料含有塗装体  
**技術分野**

[0001] 本発明は、光輝性顔料、具体的にはフレーク状ガラス又はフレーク状アルミナを基体として含む光輝性顔料に関し、より具体的には輝度が高い白色系の反射光を提供できる光輝性顔料に関する。本発明はさらに、光輝性顔料を含有する組成物、及び塗膜が光輝性顔料を含む塗装体に関する。

### 背景技術

[0002] 白色系の顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の粒状体が広く使用されている。粒状の顔料と比較し、フレーク状の顔料は、反射光の輝度を引き上げ、顔料の光沢を向上させる観点からは有利である。塗膜中ではフレーク状の顔料の主面が塗膜面に沿って配向するため、フレーク状の顔料は特に塗膜からの反射光の輝度の向上に適している。また、フレーク状の顔料を配合した化粧料は、使用時の伸びが良好であり、滑らかな感触を使用者に与えることに適している。

[0003] フレーク状の白色系顔料としては、オキシ塩化ビスマス（BiOCl）のフレーク体が知られている。オキシ塩化ビスマスのフレーク体は、三塩化ビスマスを加水分解することにより得ることができる。この白色系顔料からの反射光は、比較的高い輝度を有するものとなる。特許文献1には、オキシ塩化ビスマスの不十分な耐光性を改善するために、有機系紫外線吸収剤等の対紫外線安定化剤を顔料に添加することが提案されている。

[0004] しかし、オキシ塩化ビスマスの耐光性改善のために配合される添加物は、顔料の製造コストをさらに引き上げることになる。オキシ塩化物ではなく、酸化物に代表される安定な化合物により構成されたフレーク状の白色系顔料であれば、耐光性を向上させるための添加物は不要となる。

[0005] 特許文献2には、フレーク状ガラス上に酸化ケイ素層と酸化チタン層とをこの順に成膜して作製された白色系顔料が開示されている。特許文献2の実

施例1～8によると、反射光の輝度の指標となるL\*値は73～76の範囲にある（表2）。この反射光は、その彩度C\*が2.16～3.6の範囲にある白色系の光である。特許文献2の実施例1～8には、フレーク状ガラスの厚みの平均値が700nmであったこと、酸化ケイ素層の厚みは7～70nmであったことと共に、酸化ケイ素層の厚みが70nmであるときにL\*値が最高値を記録したことが示されている（表3；実施例1、2）。一方、酸化チタン層の厚みについての具体的開示はない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2005-532467号公報  
特許文献2：特表2006-510797号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献2の実施例1、2において反射光の輝度が最大となる酸化チタン層の厚みは光学シミュレーションによって計算できる。詳細を後述する光学シミュレーションによると、L\*値が最大となる酸化チタン層の厚みは70～80nm程度であり、このときのL\*値は、周囲を空気とする場合で67程度、周囲を樹脂（ポリメチルメタクリレート（PMMA））とする場合で49程度である（本願表7、9参照）。特許文献2で実測されている反射光のL\*値76は、計算によるL\*値を上回っている。このL\*値の相違は、光学シミュレーションでは顔料1枚からの反射光が算出されるのに対し、フレーク状の白色系顔料を分散させた塗料カード（特許文献2実施例参照）からは塗料カードの厚み方向に重複して存在する複数枚の顔料からの反射光が観察されるために生じている（本願表9参照）。
- [0008] 反射光の輝度をより高くするためには、高屈折率層である酸化チタン層と低屈折率層である酸化ケイ素層との2層からなる光学干渉系の層数を増やすことが考えられる。この手法は特許文献2にも示唆されている（段落003

2)。しかし、層数の増加は、製造コストと顔料の厚みの増大をもたらす。

[0009] そこで本発明は、層数を増加させることなく、輝度が高い白色系の反射光を提供することに適した新たな光輝性顔料を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者の検討により、フレーク状ガラス等のフレーク状基体を酸化ケイ素層及び酸化チタン層と共に光学干渉系を構成する層として利用すれば、白色系の反射光の輝度のさらなる向上が可能になることが見出された。すなわち、本発明では、フレーク状基体は、層を形成するための基体としてのみならず、光学干渉系の内部に組み込まれて利用される。

[0011] 本発明は、

フレーク状基体と、前記フレーク状基体上にこの順に形成された酸化ケイ素層及び酸化チタン層と、を備え、

前記酸化ケイ素層及び前記酸化チタン層は、前記フレーク状基体の互いに反対側にある第1主面上及び第2主面上に形成され、

前記フレーク状基体は、フレーク状ガラス又はフレーク状アルミナであり、

、

a) 前記フレーク状基体が前記フレーク状ガラスである場合は、

前記フレーク状ガラスの厚みが284 nm以上322 nm以下であり、

前記酸化ケイ素層の厚みが89 nm以上109 nm以下であり、

前記酸化チタン層の厚みが51 nm以上86 nm以下であり、

b) 前記フレーク状基体が前記フレーク状アルミナである場合は、

前記フレーク状アルミナの厚みが260 nm以上280 nm以下であり、

前記酸化ケイ素層の厚みが79 nm以上102 nm以下であり、

前記酸化チタン層の厚みが47 nm以上87 nm以下であり、

前記フレーク状基体の厚み方向に沿って、前記酸化チタン層、前記酸化ケイ素層、前記フレーク状基体、前記酸化ケイ素層及び前記酸化チタン層がこの順に積層している5層構成の光学干渉系により、白色系の反射光が得られる、光輝性顔料を提供する。

[0012] 本明細書において、「光学干渉系」とは、光学膜厚が可視域の波長上限である780nm以下にある層が厚み方向に連続して堆積することにより構成された層のユニットを意味する。ただし、厚みが25nm以下の薄い層、特に15nm以下のごく薄い層や、層を構成しない微小な島状の付着物、は、光学的な影響がごく限定されているため、光学干渉系を構成する層から除外して考える。したがって、上述の光学干渉系の層の間に厚みが上述の上限以下の微小な層が介在していたとしても、その光学干渉系の構成は5層のままである。一般に、光学干渉系を構成する層の数が増えるほど、可視域の透過又は反射特性を制御するための光学設計の自由度は高くなる。

[0013] また、本明細書において、「白色系」とは、 $L^*a^*b^*$ 表色系において、 $a^*$ 及び $b^*$ の絶対値が共に、30以下、好ましくは25以下、より好ましくは20以下、特に好ましくは15以下、であることをいう。「厚み」は、特に断らない限り、光学膜厚（厚み）ではなく物理膜厚（厚み）を意味する。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、耐光性に優れた酸化物により構成され、かつ高い輝度の反射光を提供することに適した白色系の光輝性顔料が提供される。また、本発明による5層構成の光学干渉系の各層の厚みは、製品単体として存在する場合、すなわち周囲が空気である場合のみならず、代表的な樹脂中に分散した状態においても高い輝度の反射光が得られるように調整されている。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明による光輝性顔料の一形態の構成を示す断面図である。

[図2]フレーク状基体の一形態を示す斜視図である。

[図3]フレーク状ガラスの製造装置の一例を示す模式図である。

[図4]フレーク状ガラスの製造装置の別の例を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0017] [光輝性顔料の層構成]

図1に示した一形態において、光輝性顔料10は、フレーク状基体1と、フレーク状基体1上にこの順に形成された酸化ケイ素層2及び酸化チタン層3と、を備えている。より詳しくは、酸化ケイ素層2及び酸化チタン層3は、フレーク状基体1の互いに反対側にある第1主面1a及び第2主面1b上に形成され、さらに側面1s上にも形成されている。言い換えると、酸化ケイ素層2と酸化チタン層3とからなる酸化物膜は、フレーク状基体1の全体を覆っている。酸化チタン層3は、フレーク状基体1を被覆する酸化物膜の最外層であって、外部雰囲気、典型的には空気、に接している。ただし、光輝性顔料10は、その光学膜厚が可視域の波長を超える付加的な層を酸化チタン層3の上に有していてもよい。この付加的な層は例えば保護層である。第1主面1a及び第2主面1bは、互いに実質的に平行な一対の面であって、その間隔はフレーク状基体1の厚みtに相当する。

[0018] フレーク状基体1の典型的な形状を図2に示す。図2に示したように、フレーク状基体1は、例えば鱗片状の薄片である。

[0019] 光輝性顔料10は、フレーク状基体1の厚みtに沿った方向について、酸化チタン層3／酸化ケイ素層2／フレーク状基体1／酸化ケイ素層2／酸化チタン層3を光学干渉系として有している。フレーク状基体1はフレーク状ガラス又はフレーク状アルミナである。

[0020] フレーク状基体がフレーク状ガラスである場合、光学干渉系の各層の厚みは以下のように調整される。カッコ内は、反射光の $a^*$ 及び $b^*$ の絶対値をより小さくかつ $L^*$ をより大きくすることに適した範囲である。

- ・ フレーク状ガラス：284～322nm（294～314nm）
- ・ 酸化ケイ素層：89～109nm（92～102nm）
- ・ 酸化チタン層：51～86nm（56～76nm）

[0021] ただし、樹脂に分散して用いる光輝性顔料については、樹脂の種類に応じて、各層の厚みを調整するとよい。例えば、樹脂がPMMA（ポリメチルメタクリレート）、ポリカーボネートである場合の好ましい厚みの範囲はそれぞれ以下のとおりである。

(PMMA)

- ・フレーク状ガラス：287～312 nm
- ・酸化ケイ素層：94～109 nm
- ・酸化チタン層：52～86 nm

(ポリカーボネート)

- ・フレーク状ガラス：286～306 nm
- ・酸化ケイ素層：94～104 nm
- ・酸化チタン層：56.5～86 nm

[0022] 上記2つの範囲の重複範囲は以下のとおりとなる。

- ・フレーク状ガラス：287～306 nm
- ・酸化ケイ素層：94～104 nm
- ・酸化チタン層：56.5～86 nm

[0023] フレーク状基体がフレーク状アルミナである場合、光学干渉系の各層の厚み（物理膜厚）は以下のように調整される。カッコ内は、反射光の $a^*$ 及び $b^*$ の絶対値をより小さくかつ $L^*$ をより大きくすることに適した範囲である。

- ・フレーク状アルミナ：260～280 nm (265～280 nm)
- ・酸化ケイ素層：79～102 nm (83～98 nm)
- ・酸化チタン層：47～87 nm (51.5～71.5 nm)

[0024] フレーク状アルミナについても、透明樹脂に分散して用いる光輝性顔料については、透明樹脂の種類に応じて、各層の厚みを調整するとよい。透明樹脂がPMMA、ポリカーボネートである場合の膜厚の好ましい範囲は以下のとおりである。

(PMMA)

- ・フレーク状アルミナ：260～275 nm
- ・酸化ケイ素層：79～102 nm
- ・酸化チタン層：47～84 nm

(ポリカーボネート)

- ・フレーク状アルミナ：260～278 nm



- ・酸化ケイ素層：79～97 nm
- ・酸化チタン層：47～82 nm

[0025] 上記2つの範囲の重複範囲は以下のとおりとなる。

- ・フレーク状アルミナ：260～275 nm
- ・酸化ケイ素層：79～97 nm
- ・酸化チタン層：47～82 nm

[0026] ただし上記に限らず、各層の厚みは、反射光についての $a^*$ 及び $b^*$ の絶対値が共に30以下の所定値以下、例えば15以下、となるように調整することができる。

[0027] 白色系の反射光を生じさせる従来の顔料は、基体のみにより構成されているか、2つの光学干渉系がフレーク状顔料の両側に配置された構成を有していた（特許文献2実施例1～8参照）。これに対し、光輝性顔料10では、2層構成の膜2、3とフレーク状基体1とが全体として1つの5層構成の光学干渉系を形成している。この5層構成の光学干渉系を構成する各層からの反射によって、光輝性顔料10からは白色系の反射光が提供される。より詳しくは、第1主面1a又は第2主面1bに実質的に垂直な方向から入射する光Lについての反射光が白色系（上述のとおり $L^*a^*b^*$ 表色系において $a^*$ 及び $b^*$ の絶対値が共に30以下）となる。形成された層は2層であるものの5層構成の光学干渉系を利用できるため、光輝性顔料10は、輝度が高い白色系の反射光を生じさせる観点からは、光学設計上、2層構成の光学干渉系を基材の両側に有する顔料よりも相対的に有利である。

[0028] 光学シミュレーションによると、例えば、厚み300 nmのフレーク状ガラスの表面を覆うように厚み97 nmの酸化ケイ素層及び厚み65.9 nmの酸化チタン層を順次形成した5層構成の光学干渉系を有する本実施形態の光輝性顔料からは、 $L^*$ 値が74の白色系の反射光（ $a^*:-4$ 、 $b^*:6$ ）が得られる（周囲を空気とする場合；本段落及び次の段落において同様）。酸化ケイ素層及び酸化チタン層の厚みを上記の値に保持しながらフレーク状ガラスの厚みを上述の適切な範囲（284～322 nm）よりも大きくした顔料

からも白色系の反射光が得られるが、そのL\*値は74未満となる。通常、フレーク状ガラスの光学厚みが可視域の波長よりも十分大きくなると、反射光の輝度及び色調はフレーク状ガラスの厚みの変化の影響を受けにくくなる。例えば、酸化ケイ素層及び酸化チタン層の厚みが上記の値であってフレーク状ガラスの厚みが1000nmから5000nmの範囲にある顔料からは、白色系であって輝度が61～67と狭い範囲内にある反射光が得られる。これに対し、酸化ケイ素層及び酸化チタン層の厚みを上記と同一としてフレーク状ガラスの厚みのみを300nmから400nmに増加させただけで、光輝性顔料の反射光のL\*値は74から63に低下する。また、フレーク状ガラスの厚みのみを300nmから200nmに減少させただけで、光輝性顔料の反射光のL\*値は74から55に低下し、反射光は着色して非白色系となる。フレーク状基体が薄くその光学厚みが可視域近傍以下の波長に相当する範囲では、フレーク状基体の厚みの変化に伴う反射光の輝度や色調の変化が大きくなる。しかし、この程度に薄いフレーク状基体を含む構成、すなわち5層構成の光学干渉系において各層の厚みを適切に制御すれば、白色系の反射光の輝度を高くすることが可能となる。

[0029] 光学膜厚が可視域の波長上限である780nm以下にあるフレーク状ガラスの物理膜厚（物理厚み）は、500nm程度以下である。また、光学膜厚が780nm以下にあるフレーク状アルミナの物理膜厚は、450nm程度以下である。汎用のフレーク状基体の厚みは500nm以上であるが、厚さが500nm未満程度のフレーク状ガラス及びフレーク状アルミナも知られている。しかし、従来、薄いフレーク状基体を含む光学干渉系は、白色系の反射光ではなく、着色された反射光を得るために用いられてきた。

[0030] 例えば、特許文献2の実施例21及び22では、平均厚み500nmのフレーク状ガラス上にガラスに対して10%の酸化ケイ素層、すなわち厚み25nm（ガラス両主面上で計50nm）の酸化ケイ素層が形成され、その上に酸化鉄層（実施例21）又は酸化チタン層（実施例22）が形成されている。実施例21からは弁柄色の顔料が得られ、実施例22からも所定の色相

角度を有する明るい干渉色を有する顔料、すなわち着色光を呈する顔料が得られている。特許文献2の実施例11においても、厚みが200nm程度のフレーク状アルミナが使用され、「著しく優れた彩度（「着色力」）」が得られたことが確認されている。これらの実施例から明らかなように、従来、5層程度以上の積層構成を利用する光学干渉系は、基本的に、彩度C\*が大きい、すなわち着色された反射光を提供するものとして設計されてきた。これに対し、本実施形態による光学干渉系は、彩度C\*が小さい白色系の反射光を提供する。

[0031] なお、特許文献2の実施例22では、使用されている原料の量から計算すると酸化ケイ素層の厚みは35～45nm程度である。仮に実施例22において酸化チタン層の厚みを白色系の反射光が得られるように最適化したとしても、その白色系の反射光の輝度は十分に高くはならない（光学シミュレーションによると酸化チタン層の厚みを60～70nm程度としたときに周囲を空気とする顔料からL\*値58程度の反射光が得られるに過ぎない）。実施例22において酸化チタン層の厚みを調整して得られる最高のL\*値は、着色した反射光について達成される（酸化チタン層の厚み90nmのときにやや黄色がかった緑色のL\*値62～65程度の反射光が得られる）。

[0032] 本実施形態による5層構成の光学干渉系を利用すれば、光学シミュレーションによって算出される顔料からの白色系反射光のL\*a\*b\*表色系におけるL\*値を、例えば68以上、好ましくは70以上、より好ましくは71以上、さらに好ましくは72以上、特に好ましくは73以上、にまで高くすることが可能となる。このL\*値は顔料1枚からの反射光であるから、複数枚の顔料から光が反射する実際の塗膜等からは、これよりも相対的に大きい、例えば80以上、さらには82以上、特に85以上程度のL\*値が得られることもある。なお、この段落で記述しているL\*値は、光輝性顔料が単体として存在する場合、言い換えると塗膜等の固体又は液体マトリックスに囲まれず周囲の雰囲気気を空気としている状態での値である。

[0033] 本実施形態による5層構成の光学干渉系を利用すれば、光学シミュレーシ

ョンによって算出される顔料1枚からの波長550nmにおける反射率Rを、40%以上、さらに42%以上、特に44%以上、場合によっては46%以上にまで高くすることが可能となる。ここで、「波長550nm」は視感度が高い波長として選択されている。なお、この段落でも、光輝性顔料が単体として存在する場合、言い換えると塗膜等のマトリックスに囲まれず周囲の雰囲気気を空気としている状態での反射率Rを記述している。

[0034] 本実施形態による5層構成の光学干渉系は、周囲の雰囲気気が空気である場合のみならず周囲が樹脂である場合、言い換えると塗膜中に分散している場合も考慮して、各層の膜厚が設計されているため、汎用性に優れている。

[0035] [フレーク状基体]

フレーク状基体は、フレーク状ガラス又はフレーク状アルミナである。これらのフレーク状基体は、量産されているために入手が容易であって、安定した酸化物により構成されている。

[0036] (フレーク状ガラス)

フレーク状ガラスは、鱗片状ガラス等とも呼ばれる微細な板状のガラス基体である。フレーク状ガラスを構成するガラス組成物は、特に制限はないが、通常、二酸化珪素を主成分とし、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウム等その他の金属酸化物成分をさらに含むものが用いられる。なお、ここでは、「主成分」を質量基準で含有率が最大となる成分を意味する用語として用いている。用い得るガラス組成物としては、ソーダライムガラス、Aガラス、Cガラス、Eガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス等を例示できる。これらのガラス組成物の屈折率は、その主成分が同一（二酸化ケイ素）であることから、多少の相違はあるが概ね1.50~1.60の範囲内にある。ガラス組成物としては、ソーダライムガラス、Cガラス、Eガラス、ホウケイ酸ガラスが好ましく、これらの屈折率は1.52~1.58の範囲内にある。

[0037] フレーク状ガラスの好ましい平均粒径は、1~1000 $\mu\text{m}$ 、さらに3~500 $\mu\text{m}$ 、特に5~200 $\mu\text{m}$ である。なお、フレーク状ガラスの平均粒

径は、レーザ回折法により測定した光散乱相当径の粒度分布において、粒径が小さい側からの体積累積が50%に相当する粒径(D50)により定めることとする。

[0038] フレーク状ガラスの厚みは、汎用品については0.4~5 $\mu$ m程度である。しかし、酸化ケイ素層と酸化チタン層との積層膜との組み合わせにおいて輝度が高い白色系の反射光を得るために、フレーク状ガラスの厚みは上述したごく狭い範囲(284~322nm)に設定される。この範囲の厚みを有するフレーク状ガラスは、従来から知られている方法、例えばブロー法、ロータリー法により、製造することができる。

[0039] 図3に、ブロー法によりフレーク状ガラスを製造するための装置の一例を示す。この製造装置は、耐火窯槽12、ブローノズル15及び押圧ロール17を備えている。耐火窯槽12(溶解槽)で溶融されたガラス素地11は、ブローノズル15に送り込まれたガスによって、風船状に膨らまされ、中空状ガラス膜16となる。中空状ガラス膜16を押圧ロール17により粉砕することにより、フレーク状ガラス1が得られる。中空状ガラス膜16の引張速度、ブローノズル15から送り込むガスの流量等を調節することにより、フレーク状ガラス1の厚みを制御できる。

[0040] 図4に、ロータリー法によりフレーク状ガラスを製造するための装置の一例を示す。この装置は、回転カップ22、1組の環状プレート23及び環状サイクロン型捕集機24を備えている。溶融ガラス素地11は、回転カップ22に流し込まれ、遠心力によって回転カップ22の上縁部から放射状に流出し、環状プレート23の間を通過して空気流で吸引され、環状サイクロン型捕集機24に導入される。環状プレート23を通過する間に、ガラスが薄膜の形で冷却及び固化し、さらに微小片に破砕されることにより、フレーク状ガラス1が得られる。環状プレート23の間隔、空気流の速度等を調節することによって、フレーク状ガラス1の厚みを制御できる。

[0041] (フレーク状アルミナ)

フレーク状アルミナは、フレーク状ガラスと共に、汎用のフレーク状基体

である。フレーク状アルミナを構成するアルミナは、 $\alpha$ -アルミナ（屈折率 1.76）が好ましい。

[0042] フレーク状アルミナの好ましい平均粒径は、1~1000 $\mu\text{m}$ 、さらに3~500 $\mu\text{m}$ 、特に5~200 $\mu\text{m}$ 、とりわけ10~100 $\mu\text{m}$ である。フレーク状アルミナの平均粒径は、フレーク状ガラスの平均粒径と同様、上述の粒径（D50）により定めることとする。

[0043] フレーク状アルミナの厚みは、一般には1 $\mu\text{m}$ 程度以下で、0.8 $\mu\text{m}$ 程度の厚みの汎用品も市販されている。しかし、酸化ケイ素層と酸化チタン層との積層膜との組み合わせにおいて輝度が高い白色系の反射光を得るために、フレーク状アルミナの厚みはごく狭い範囲（260~280nm）に設定される。フレーク状アルミナは、従来から知られている方法、例えば、アルミニウム塩を溶解した水溶液に水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリとリン酸、リン酸塩等のリン化合物とを投入して水酸化アルミニウムを含む沈殿物を得て、この沈殿物を適宜熱処理等する方法、により製造することができる。この方法は、具体的には、以下の工程を具備していてもよい。

[0044] i) アルミニウム塩が溶解した水溶液又はアルミニウム塩を含むスラリーにアルカリを添加して水酸化アルミニウムを含む沈殿物を生成させる工程

ii) 工程 i) の前若しくは後、又は工程 i) において沈殿物を生成させながら、リン化合物と、必要に応じてドーパントとを、水溶液、スラリー又は沈殿物に添加する工程

iii) 工程 i) 及び ii) の後に、沈殿物を乾燥させて乾燥体を得る工程

iv) 乾燥体を例えば900~1400 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5~10時間の条件で熱処理して熔融塩中においてアルミナフレークを得る工程

v) 熱処理による生成物の水溶性部分を水洗等により除去する工程

vi) 篩い分け法、粉碎法、沈降法等を適宜組み合わせ、アルミナフレークの平均粒径及び厚みを調整する工程

[0045] 上記ドーパントは、例えば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素である。ドーパントの添加量は、アルミナフレークに対して0.05~3重量

%程度の微量とすることが好ましい。

[0046] アルミナフレークの厚みは、上記に例示した方法において、アルミニウム塩、アルカリ、リン化合物等の化合物の濃度、熱処理温度等の熱処理条件等を適宜調整すれば、制御することができる。その上で上記工程 v i) において適切な条件を設定すれば、厚みを所望の範囲に制御したアルミナフレークを得ることができる。

[0047] [酸化ケイ素層と酸化チタン層との積層膜]

フレーク状基体上には酸化ケイ素層と酸化チタン層とがこの順に積層される。これらの層は、基体の種類に応じ、それぞれ上述した厚みとなるように形成される。これらの層の成膜技術は既に確立されており、所望の膜厚となるように形成することそれ自体は容易である。

[0048] 酸化ケイ素層は、例えば、珪酸ナトリウム（水ガラス）からの析出、テトラアルコキシシランの加水分解による析出等の析出工程と、その後の加熱による縮合工程とを含む方法によって形成することができる。この方法の詳細は例えば特許文献 2 に開示されている。

[0049] 酸化チタン層は、ルチル型酸化チタンにより構成されていることが好ましい。酸化チタンの結晶形態としてはアナターゼ型も知られている。しかし、アナターゼ型の酸化チタンは光触媒としての活性が高く、周囲の有機物を分解することがある。光学干渉ユニットを構成する酸化チタン層には、相対的に安定な結晶形態であって屈折率が高いルチル型が適している。

[0050] ルチル型酸化チタン層は、アナターゼ型酸化チタンを 800℃ 程度以上の高温に加熱してルチル型へと転移させることにより形成することができる。また、酸化チタン層を形成すべき表面にスズ化合物を付着させて酸化チタンを析出させることにより、高温での加熱を要することなく、ルチル型酸化チタン層を形成することができる。後者の方法の詳細は、特許文献 2、特開 2001-31421 号公報等が開示されている。

[0051] [顔料含有組成物及び顔料含有塗装体]

本発明による光輝性顔料は、各種組成物に配合されることにより鮮やかな

白色系の発色を示す。本発明は、その別の側面から、本発明による光輝性顔料を含む顔料含有組成物を提供する。顔料含有組成物としては、塗料、インキ、化粧料及び樹脂組成物から選ばれる少なくとも1つを例示できる。樹脂組成物としては、光輝性顔料と共に、PMMA及び／又はポリカーボネートである樹脂を含むものを例示できる。樹脂組成物は、人造大理石成型品であってもよい。

[0052] また、本発明は、さらに別の側面から、基材と、本発明による光輝性顔料を含む、基材上に形成された塗膜とを備えた顔料含有塗装体を提供する。顔料含有塗装体は、塗装紙であってもよい。この場合の基材は紙であるが、基材は紙に限られるわけではなく、金属、樹脂、セラミックスその他であってもよい。塗膜は、本発明による顔料含有組成物から構成されていてもよく、本発明による顔料含有組成物を基材上に塗布することによって形成されていてもよい。

[0053] [光学シミュレーション]

フレーク状基体上に酸化ケイ素層と酸化チタン層とがこの順に形成され、フレーク状基体と共に光学干渉系を構成している顔料における基体及び層の厚みと反射特性との関係を計算した。反射特性を含む光学特性は、よく知られているとおり、積層構造（フレーク状基体及び層）を構成する材料の各波長における屈折率（ $n$ ）及び消衰係数（ $k$ ）と厚みとから、光の直進性と反射や屈折（スネル）の法則とに基づいて計算することができる。幾何光学の理論により計算される反射特性が実際の製品の特性に高いレベルで一致することは周知である。

[0054] 今回の計算に用いた構成のモデルは、周囲（外部環境）／ $TiO_2$ ／ $SiO_2$ ／フレーク状基体（フレーク状ガラス又はフレーク状アルミナ）／ $SiO_2$ ／ $TiO_2$ ／周囲（外部環境）である。フレーク状ガラスとしてはソーダライムガラスを想定し、フレーク状アルミナとしては $\alpha$ -アルミナを想定した。酸化チタン層はルチル型とした。周囲は、空気（屈折率1.0）又は樹脂とした。樹脂としては、代表的な透明樹脂であるPMMA（ポリメチルメタクリ



レート；屈折率 1.49）及びポリカーボネート（屈折率 1.59）を想定した。想定した光源は D65 光源であり、想定した光の入射角は 5 度であり、想定した反射光の測定位置は反射角 5 度の方向である。反射特性についての計算結果を以下の表に示す。R は波長 550 nm における反射率（%）であり、L\*、a\* 及び b\* の数値は L\*a\*b\* 表色系に基づく。表 1～3 には、オキシ塩化ビスマスのフレーク状体についての計算結果も示す。

[0055] [表1]

基材：ガラス、周囲：空気

| 基材    | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性 |    |     |     |
|-------|---------|------------------|------------------|------|----|-----|-----|
|       | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R(%) | L* | a*  | b*  |
| BiOCl | 100     | 0                | 0                | 24   | 56 | -4  | 39  |
| BiOCl | 200     | 0                | 0                | 26   | 58 | -31 | 12  |
| BiOCl | 300     | 0                | 0                | 10   | 37 | 8   | -35 |
| ガラス   | 274.0   | 97.0             | 65.9             | 46   | 74 | -45 | 26  |
| ガラス   | 284.0   | 97.0             | 65.9             | 47   | 74 | -29 | 19  |
| ガラス   | 294.0   | 97.0             | 65.9             | 47   | 74 | -13 | 11  |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 65.9             | 46   | 74 | 0   | 3   |
| ガラス   | 314.0   | 97.0             | 65.9             | 44   | 72 | 14  | -5  |
| ガラス   | 324.0   | 97.0             | 65.9             | 41   | 70 | 26  | -11 |
| ガラス   | 334.0   | 97.0             | 65.9             | 38   | 68 | 34  | -16 |
| ガラス   | 344.0   | 97.0             | 65.9             | 35   | 66 | 38  | -19 |
| ガラス   | 354.0   | 97.0             | 65.9             | 32   | 63 | 38  | -19 |
| ガラス   | 304.0   | 77.0             | 65.9             | 44   | 72 | -49 | 22  |
| ガラス   | 304.0   | 87.0             | 65.9             | 47   | 74 | -23 | 14  |
| ガラス   | 304.0   | 92.0             | 65.9             | 47   | 74 | -10 | 8   |
| ガラス   | 304.0   | 94.5             | 65.9             | 47   | 74 | -4  | 6   |
| ガラス   | 304.0   | 99.5             | 65.9             | 46   | 78 | -7  | 0   |
| ガラス   | 304.0   | 102.0            | 65.9             | 44   | 73 | 12  | -2  |
| ガラス   | 304.0   | 107.0            | 65.9             | 43   | 71 | 21  | -6  |
| ガラス   | 304.0   | 112.0            | 65.9             | 40   | 70 | 29  | -10 |
| ガラス   | 304.0   | 117.0            | 65.9             | 37   | 68 | 34  | -11 |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 45.9             | 38   | 68 | -41 | 12  |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 50.9             | 42   | 71 | -30 | 10  |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 55.9             | 44   | 72 | -18 | 7   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 60.9             | 46   | 73 | -8  | 5   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 63.4             | 46   | 74 | -3  | 4   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 68.4             | 46   | 73 | 6   | 2   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 70.9             | 45   | 73 | 10  | 2   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 75.9             | 44   | 72 | 17  | 2   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 80.9             | 41   | 70 | 23  | 4   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 85.9             | 38   | 68 | 27  | 9   |
| ガラス   | 304.0   | 97.0             | 90.9             | 34   | 65 | 31  | 15  |

[0056]

[表2]

基材：ガラス、周囲：PMMA

| 基材    | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性 |    |     |     |
|-------|---------|------------------|------------------|------|----|-----|-----|
|       | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R(%) | L* | a*  | b*  |
| BiOCl | 100     | 0                | 0                | 4    | 23 | -3  | 21  |
| BiOCl | 200     | 0                | 0                | 5    | 25 | -21 | 5   |
| BiOCl | 300     | 0                | 0                | 2    | 13 | 6   | -25 |
| ガラス   | 277.0   | 99.0             | 67.1             | 25   | 57 | -31 | 27  |
| ガラス   | 282.0   | 99.0             | 67.1             | 25   | 57 | -23 | 23  |
| ガラス   | 287.0   | 99.0             | 67.1             | 25   | 57 | -16 | 19  |
| ガラス   | 292.0   | 99.0             | 67.1             | 24   | 56 | -8  | 14  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 67.1             | 24   | 56 | -1  | 9   |
| ガラス   | 302.0   | 99.0             | 67.1             | 23   | 55 | 6   | 4   |
| ガラス   | 307.0   | 99.0             | 67.1             | 22   | 54 | 13  | -1  |
| ガラス   | 312.0   | 99.0             | 67.1             | 21   | 53 | 19  | -6  |
| ガラス   | 317.0   | 99.0             | 67.1             | 20   | 52 | 24  | -10 |
| ガラス   | 322.0   | 99.0             | 67.1             | 19   | 51 | 29  | -14 |
| ガラス   | 327.0   | 99.0             | 67.1             | 18   | 50 | 34  | -17 |
| ガラス   | 297.0   | 84.0             | 67.1             | 24   | 56 | -35 | 25  |
| ガラス   | 297.0   | 89.0             | 67.1             | 25   | 57 | -24 | 21  |
| ガラス   | 297.0   | 94.0             | 67.1             | 24   | 57 | -12 | 15  |
| ガラス   | 297.0   | 104.0            | 67.1             | 23   | 55 | 9   | 3   |
| ガラス   | 297.0   | 109.0            | 67.1             | 21   | 53 | 19  | -3  |
| ガラス   | 297.0   | 114.0            | 67.1             | 20   | 51 | 26  | -7  |
| ガラス   | 297.0   | 119.0            | 67.1             | 18   | 49 | 32  | -11 |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 32.1             | 12   | 41 | 7   | -11 |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 42.1             | 16   | 46 | 16  | -15 |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 47.1             | 17   | 48 | 20  | -17 |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 52.1             | 22   | 54 | -18 | 11  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 57.1             | 23   | 55 | -12 | 10  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 62.1             | 24   | 56 | -6  | 9   |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 72.1             | 24   | 56 | 4   | 9   |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 77.1             | 23   | 55 | 8   | 11  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 82.1             | 22   | 54 | 12  | 14  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 87.1             | 20   | 52 | 16  | 18  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 92.1             | 13   | 42 | -12 | -1  |
| ガラス   | 297.0   | 99.0             | 97.1             | 11   | 40 | 36  | 8   |

[0057]

[表3]

基材：ガラス、周囲：ポリカーボネート

| 基材    | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性 |    |     |     |
|-------|---------|------------------|------------------|------|----|-----|-----|
|       | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R(%) | L* | a*  | b*  |
| BiOCl | 100     | 0                | 0                | 3    | 19 | -3  | 19  |
| BiOCl | 200     | 0                | 0                | 3    | 20 | -19 | 4   |
| BiOCl | 300     | 0                | 0                | 1    | 10 | 5   | -22 |
| ガラス   | 270.7   | 94.0             | 67.5             | 16   | 47 | -34 | 22  |
| ガラス   | 275.7   | 94.0             | 67.5             | 16   | 47 | -27 | 19  |
| ガラス   | 285.7   | 94.0             | 67.5             | 16   | 47 | -14 | 12  |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 67.5             | 15   | 46 | -1  | 3   |
| ガラス   | 305.7   | 94.0             | 67.5             | 14   | 45 | 12  | -5  |
| ガラス   | 315.7   | 94.0             | 67.5             | 13   | 43 | 22  | -12 |
| ガラス   | 325.7   | 94.0             | 67.5             | 12   | 41 | 30  | -17 |
| ガラス   | 330.7   | 94.0             | 67.5             | 11   | 40 | 32  | -19 |
| ガラス   | 295.7   | 97.1             | 67.5             | 15   | 46 | -36 | 21  |
| ガラス   | 295.7   | 84.0             | 67.5             | 16   | 47 | -24 | 16  |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 67.5             | 15   | 46 | -1  | 3   |
| ガラス   | 295.7   | 104.0            | 67.5             | 13   | 43 | 19  | -8  |
| ガラス   | 295.7   | 109.0            | 67.5             | 12   | 42 | 26  | -12 |
| ガラス   | 295.7   | 114.0            | 67.5             | 11   | 40 | 31  | -15 |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 36.5             | 9    | 36 | -31 | 10  |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 41.5             | 11   | 39 | -27 | 9   |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 46.5             | 12   | 42 | -23 | 7   |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 56.5             | 14   | 45 | -12 | 5   |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 66.5             | 15   | 46 | -2  | 3   |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 76.5             | 15   | 45 | 7   | 5   |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 86.5             | 13   | 42 | 14  | 12  |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 96.5             | 10   | 38 | 20  | 22  |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 101.5            | 9    | 36 | 22  | 28  |
| ガラス   | 295.7   | 94.0             | 106.5            | 7    | 33 | 25  | 34  |

[0058] 表1～3より、周囲が空気であっても透明樹脂であっても、a\*及びb\*の絶対値が30以下である反射光が得られるフレーク状ガラス及び各層の厚みは以下の範囲が適切であること、以下の範囲から空气中で従来よりも高い（68程度以上の）L\*が得られること、が確認できる。

- ・ フレーク状ガラス：284 nm以上322 nm以下
- ・ 酸化ケイ素層の厚み：89 nm以上109 nm以下
- ・ 酸化チタン層の厚み：51 nm以上86 nm以下

[0059]

[表4]

基材：アルミナ、周囲：空気

| 基材   | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性 |    |     |     |
|------|---------|------------------|------------------|------|----|-----|-----|
|      | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R(%) | L* | a*  | b*  |
| アルミナ | 255.0   | 88.0             | 61.5             | 54   | 78 | -36 | 26  |
| アルミナ | 260.0   | 88.0             | 61.5             | 54   | 79 | -27 | 21  |
| アルミナ | 265.0   | 88.0             | 61.5             | 54   | 78 | -18 | 16  |
| アルミナ | 270.0   | 88.0             | 61.5             | 53   | 78 | -9  | 10  |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 61.5             | 52   | 77 | 1   | 3   |
| アルミナ | 280.0   | 88.0             | 61.5             | 51   | 76 | 8   | -2  |
| アルミナ | 285.0   | 88.0             | 61.5             | 49   | 75 | 16  | -7  |
| アルミナ | 295.0   | 88.0             | 61.5             | 44   | 72 | 30  | -17 |
| アルミナ | 300.0   | 88.0             | 61.5             | 42   | 71 | 35  | -21 |
| アルミナ | 275.0   | 73.0             | 61.5             | 50   | 76 | -34 | 18  |
| アルミナ | 275.0   | 78.0             | 61.5             | 51   | 77 | -22 | 14  |
| アルミナ | 275.0   | 83.0             | 61.5             | 52   | 77 | -11 | 9   |
| アルミナ | 275.0   | 93.0             | 61.5             | 51   | 77 | 10  | -1  |
| アルミナ | 275.0   | 98.0             | 61.5             | 50   | 76 | 18  | -5  |
| アルミナ | 275.0   | 103.0            | 61.5             | 48   | 75 | 26  | -9  |
| アルミナ | 275.0   | 108.0            | 61.5             | 45   | 73 | 32  | -11 |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 41.5             | 40   | 69 | -39 | 12  |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 46.5             | 45   | 73 | -29 | 11  |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 51.5             | 48   | 75 | -18 | 8   |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 56.5             | 51   | 77 | -9  | 6   |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 66.5             | 52   | 77 | 8   | 2   |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 71.5             | 52   | 77 | 15  | 1   |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 81.5             | 47   | 74 | 26  | 4   |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 86.5             | 44   | 72 | 30  | 8   |
| アルミナ | 275.0   | 88.0             | 91.5             | 40   | 70 | 32  | 14  |

[0060]

[表5]

基材：アルミナ、周囲：PMMA

| 基材   | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性 |    |     |     |
|------|---------|------------------|------------------|------|----|-----|-----|
|      | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R(%) | L* | a*  | b*  |
| アルミナ | 250.0   | 94.0             | 64.0             | 35   | 66 | -24 | 33  |
| アルミナ | 255.0   | 94.0             | 64.0             | 34   | 65 | -15 | 27  |
| アルミナ | 260.0   | 94.0             | 64.0             | 33   | 64 | -6  | 19  |
| アルミナ | 262.5   | 94.0             | 64.0             | 33   | 64 | -2  | -16 |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 64.0             | 32   | 63 | 3   | 12  |
| アルミナ | 270.0   | 94.0             | 64.0             | 31   | 62 | 11  | 4   |
| アルミナ | 275.0   | 94.0             | 64.0             | 29   | 61 | 20  | -3  |
| アルミナ | 280.0   | 94.0             | 64.0             | 27   | 59 | 27  | -10 |
| アルミナ | 285.0   | 94.0             | 64.0             | 25   | 57 | 34  | -16 |
| アルミナ | 265.0   | 74.0             | 64.0             | 31   | 62 | -36 | 29  |
| アルミナ | 265.0   | 79.0             | 64.0             | 32   | 63 | -26 | 27  |
| アルミナ | 265.0   | 84.0             | 64.0             | 33   | 64 | -16 | 23  |
| アルミナ | 265.0   | 89.0             | 64.0             | 33   | 64 | -7  | 17  |
| アルミナ | 265.0   | 99.0             | 64.0             | 31   | 62 | 11  | 7   |
| アルミナ | 265.0   | 104.0            | 64.0             | 29   | 61 | 19  | 2   |
| アルミナ | 265.0   | 109.0            | 64.0             | 28   | 60 | 27  | -2  |
| アルミナ | 265.0   | 114.0            | 64.0             | 26   | 58 | 32  | -5  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 14.0             | 10   | 39 | -16 | 27  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 19.0             | 13   | 43 | -21 | 25  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 24.0             | 16   | 47 | -23 | 23  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 39.0             | 24   | 57 | -19 | 19  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 44.0             | 27   | 59 | -16 | 17  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 49.0             | 29   | 61 | -11 | 15  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 54.0             | 31   | 62 | -7  | 14  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 74.0             | 31   | 63 | 11  | 13  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 79.0             | 30   | 62 | 15  | 15  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 84.0             | 29   | 61 | 18  | 19  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 89.0             | 27   | 59 | 21  | 23  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 94.0             | 25   | 57 | 23  | 29  |
| アルミナ | 265.0   | 94.0             | 99.0             | 23   | 55 | 26  | 35  |

[0061]

[表6]

基材：アルミナ、周囲：ポリカーボネート

| 基材   | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性  |    |     |     |
|------|---------|------------------|------------------|-------|----|-----|-----|
|      | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R (%) | L* | a*  | b*  |
| アルミナ | 248.1   | 87.2             | 62.3             | 25    | 57 | -32 | 31  |
| アルミナ | 253.1   | 87.2             | 62.3             | 25    | 57 | -23 | 27  |
| アルミナ | 258.1   | 87.2             | 62.3             | 24    | 56 | -15 | 21  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 62.3             | 23    | 55 | 3   | 7   |
| アルミナ | 278.1   | 87.2             | 62.3             | 20    | 52 | 19  | -7  |
| アルミナ | 283.1   | 87.2             | 62.3             | 19    | 50 | 26  | -13 |
| アルミナ | 288.1   | 87.2             | 62.3             | 17    | 49 | 33  | -19 |
| アルミナ | 268.1   | 99.0             | 62.3             | 21    | 53 | -37 | 25  |
| アルミナ | 268.1   | 72.2             | 62.3             | 22    | 54 | -27 | 22  |
| アルミナ | 268.1   | 77.2             | 62.3             | 23    | 55 | -17 | 18  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 62.3             | 23    | 55 | 3   | 7   |
| アルミナ | 268.1   | 97.2             | 62.3             | 21    | 53 | 20  | -3  |
| アルミナ | 268.1   | 102.2            | 62.3             | 19    | 51 | 27  | -7  |
| アルミナ | 268.1   | 107.2            | 62.3             | 18    | 49 | 32  | -10 |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 32.3             | 14    | 44 | -19 | 16  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 42.3             | 18    | 49 | -14 | 12  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 52.3             | 21    | 53 | -6  | 9   |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 62.3             | 23    | 55 | 3   | 7   |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 72.3             | 22    | 54 | 11  | 8   |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 82.3             | 21    | 53 | 17  | 13  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 92.3             | 18    | 49 | 23  | 21  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 97.3             | 16    | 47 | 25  | 27  |
| アルミナ | 268.1   | 87.2             | 102.3            | 15    | 45 | 27  | 32  |

[0062] 表4～6より、周囲が空気であっても透明樹脂であっても、a\*及びb\*の絶対値が30以下である反射光が得られるフレーク状アルミナ及び各層の厚みは以下の範囲が適切であること、以下の範囲から空気中でかなり高い（72程度以上の）L\*が得られること、が確認できる。

- ・フレーク状アルミナ：260nm以上280nm以下
- ・酸化ケイ素層：79nm以上102nm以下、
- ・酸化チタン層：47nm以上87nm以下

[0063] 上記と同様にして計算した、フレーク状ガラスの厚みを700nm、酸化ケイ素層の厚みを70nmとした場合の結果を表7に示す（特許文献2実施例1～8参照）。反射光のL\*値が67以下であること、及びL\*値を最大にする酸化チタン層の膜厚が70～80nmであることが理解できる。

[0064]

[表7]

基材：ガラス、周囲：空気

| 基材  | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性  |    |     |     |
|-----|---------|------------------|------------------|-------|----|-----|-----|
|     | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R (%) | L* | a*  | b*  |
| ガラス | 700     | 70               | 40               | 24    | 56 | -10 | -25 |
| ガラス | 700     | 70               | 50               | 30    | 62 | -17 | -20 |
| ガラス | 700     | 70               | 60               | 35    | 66 | -19 | -13 |
| ガラス | 700     | 70               | 70               | 37    | 67 | -16 | -4  |
| ガラス | 700     | 70               | 80               | 37    | 67 | -11 | 6   |
| ガラス | 700     | 70               | 90               | 35    | 65 | -5  | 20  |
| ガラス | 700     | 70               | 100              | 30    | 62 | 2   | 36  |
| ガラス | 700     | 70               | 110              | 25    | 57 | 12  | 46  |

[0065] [表8]

基材：ガラス、周囲：空気

| 基材  | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性  |    |     |     |
|-----|---------|------------------|------------------|-------|----|-----|-----|
|     | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R (%) | L* | a*  | b*  |
| ガラス | 300     | 70               | 10               | 5     | 28 | 10  | -8  |
| ガラス | 300     | 70               | 20               | 7     | 32 | 47  | -43 |
| ガラス | 300     | 70               | 30               | 10    | 38 | 34  | -49 |
| ガラス | 300     | 70               | 40               | 17    | 48 | -11 | -34 |
| ガラス | 300     | 70               | 50               | 26    | 58 | -53 | -11 |
| ガラス | 300     | 70               | 60               | 35    | 66 | -69 | 11  |
| ガラス | 300     | 70               | 70               | 42    | 71 | -62 | 25  |
| ガラス | 300     | 70               | 80               | 45    | 73 | -43 | 31  |
| ガラス | 300     | 70               | 90               | 44    | 72 | -23 | 35  |
| ガラス | 300     | 70               | 100              | 39    | 68 | -4  | 43  |
| ガラス | 300     | 70               | 110              | 30    | 62 | 16  | 49  |
| ガラス | 300     | 70               | 120              | 21    | 53 | 37  | 30  |
| ガラス | 300     | 70               | 130              | 13    | 43 | 56  | -10 |
| ガラス | 300     | 70               | 140              | 8     | 35 | 63  | -42 |
| ガラス | 300     | 70               | 150              | 7     | 32 | 48  | -56 |
| ガラス | 300     | 70               | 160              | 8     | 35 | 15  | -52 |
| ガラス | 300     | 70               | 170              | 12    | 42 | -17 | -37 |
| ガラス | 300     | 70               | 180              | 15    | 46 | -28 | -28 |
| ガラス | 300     | 70               | 190              | 24    | 56 | -55 | 0   |
| ガラス | 300     | 70               | 200              | 30    | 61 | -64 | 17  |

[0066] 表8に示すように、酸化ケイ素層と酸化チタン層との好ましい厚みの組み合わせ（70 nm、70～80 nm、表7参照）を薄いフレーク状ガラスに適用すると、L\*値は上昇するが白色系の反射光は得られない。また、a\*及びb\*の絶対値が30以下の反射光が得られる膜厚の組み合わせ（酸化チタン層10 nm、180 nm）では、L\*値が大幅に低下する。厚いフレーク状基体

を用いる場合に適した膜厚をそのまま薄いフレーク状基体に持ち込むと、着色した反射光については高い輝度を得られるが、白色系の反射光については高い輝度を得られない。特許文献2から理解できるように、従来、酸化ケイ素層と酸化チタン層との膜厚の調整は、所定の膜厚の酸化ケイ素層の上に反射光を観察しながら酸化チタン層の膜厚を増やしていく手法が採用されることが多かった（表8）。この手法によると、酸化チタン層の厚みをその他の層の厚みとの関係において適切に調整することはできるが、その他の層を含む各層の厚みを相互に適切となるように調整することは難しい。

[0067] 以上の光学シミュレーションではすべて顔料1枚からの反射光の特性が算出されることになる。しかし、実際の塗膜等には顔料が光線の透過方向に複数枚存在するため、反射光の輝度がこれよりも高く観察される。これを光学シミュレーションにより再現すると、例えば以下のとおりとなる。

[0068] [表9]

基材：ガラス、周囲：PMMA

| 基材  |     | 膜厚 (nm) |                  |                  | 反射特性 |    |     |    |
|-----|-----|---------|------------------|------------------|------|----|-----|----|
| 種類  | 積層数 | フレーク    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | R(%) | L* | a*  | b* |
| ガラス | 1   | 700     | 70               | 80               | 18   | 49 | -9  | 0  |
| ガラス | 2   | 700     | 70               | 80               | 28   | 60 | -10 | 1  |
| ガラス | 3   | 700     | 70               | 80               | 36   | 66 | -10 | 1  |
| ガラス | 4   | 700     | 70               | 80               | 41   | 70 | -11 | 1  |
| ガラス | 5   | 700     | 70               | 80               | 45   | 73 | -11 | 1  |
| ガラス | 6   | 700     | 70               | 80               | 49   | 75 | -11 | 1  |

[0069] 塗膜中では3～6枚程度の顔料からの反射光が観察されることはよく経験される。光学シミュレーションによるL\*値は、特許文献2の実施例1、2で測定された反射光のL\*値（76）とほぼ一致している。



## 請求の範囲

- [請求項1] フレーク状基体と、前記フレーク状基体上にこの順に形成された酸化ケイ素層及び酸化チタン層と、を備え、
- 前記酸化ケイ素層及び前記酸化チタン層は、前記フレーク状基体の互いに反対側にある第1主面上及び第2主面上に形成され、
- 前記フレーク状基体は、フレーク状ガラス又はフレーク状アルミナであり、
- a) 前記フレーク状基体が前記フレーク状ガラスである場合は、
- 前記フレーク状ガラスの厚みが284 nm以上322 nm以下であり、
- 前記酸化ケイ素層の厚みが89 nm以上109 nm以下であり、
- 前記酸化チタン層の厚みが51 nm以上86 nm以下であり、
- b) 前記フレーク状基体が前記フレーク状アルミナである場合は、
- 前記フレーク状アルミナの厚みが260 nm以上280 nm以下であり、
- 前記酸化ケイ素層の厚みが79 nm以上102 nm以下であり、
- 前記酸化チタン層の厚みが47 nm以上87 nm以下であり、
- 前記フレーク状基体の厚み方向に沿って、前記酸化チタン層、前記酸化ケイ素層、前記フレーク状基体、前記酸化ケイ素層及び前記酸化チタン層がこの順に積層している5層構成の光学干渉系により、白色系の反射光が得られる、光輝性顔料。
- [請求項2] 前記フレーク状基体が前記フレーク状ガラスであり、
- 前記フレーク状ガラスの厚みが294 nm以上314 nm以下であり、
- 前記酸化ケイ素層の厚みが92 nm以上102 nm以下であり、
- 前記酸化チタン層の厚みが56 nm以上76 nm以下である、
- 請求項1に記載の光輝性顔料。
- [請求項3] 前記フレーク状基体が前記フレーク状ガラスであり、

前記フレーク状ガラスの厚みが287 nm以上306 nm以下であり、

前記酸化ケイ素層の厚みが94 nm以上104 nm以下であり、  
前記酸化チタン層の厚みが56.5 nm以上86 nm以下である、  
請求項1に記載の光輝性顔料。

[請求項4]

前記フレーク状基体が前記フレーク状アルミナであり、  
前記フレーク状アルミナの厚みが265 nm以上280 nm以下であり、

前記酸化ケイ素層の厚みが83 nm以上98 nm以下であり、  
前記酸化チタン層の厚みが51.5 nm以上71.5 nm以下である、

請求項1に記載の光輝性顔料。

[請求項5]

前記フレーク状基体が前記フレーク状アルミナであり、  
前記フレーク状アルミナの厚みが260 nm以上275 nm以下であり、

前記酸化ケイ素層の厚みが79 nm以上97 nm以下であり、  
前記酸化チタン層の厚みが47 nm以上82 nm以下である、  
請求項1に記載の光輝性顔料。

[請求項6]

請求項1に記載の光輝性顔料を含む顔料含有組成物。

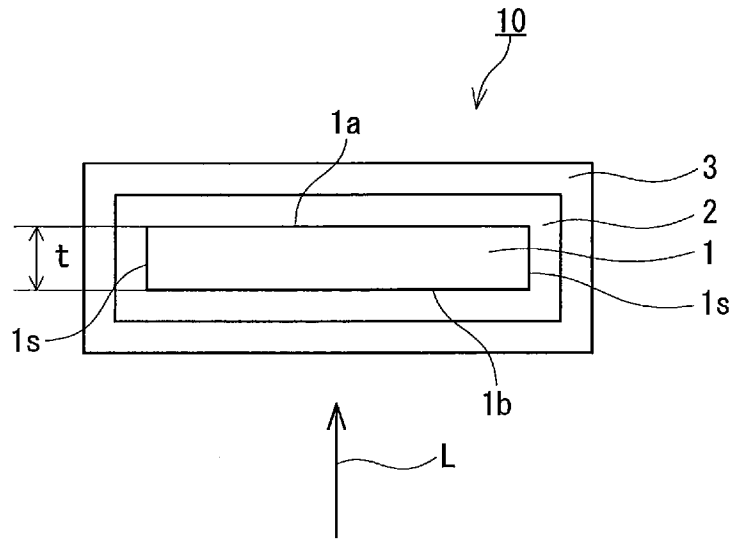
[請求項7]

前記光輝性顔料と共に、ポリメチルメタクリレート（PMMA）及び／又はポリカーボネートを含む請求項6に記載の顔料含有組成物。

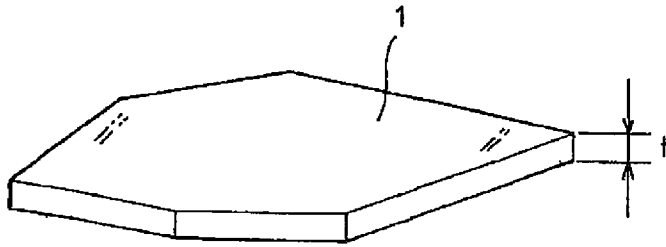
[請求項8]

基材と、請求項1に記載の光輝性顔料を含む、前記基材上に形成された塗膜とを備えた顔料含有塗装体。

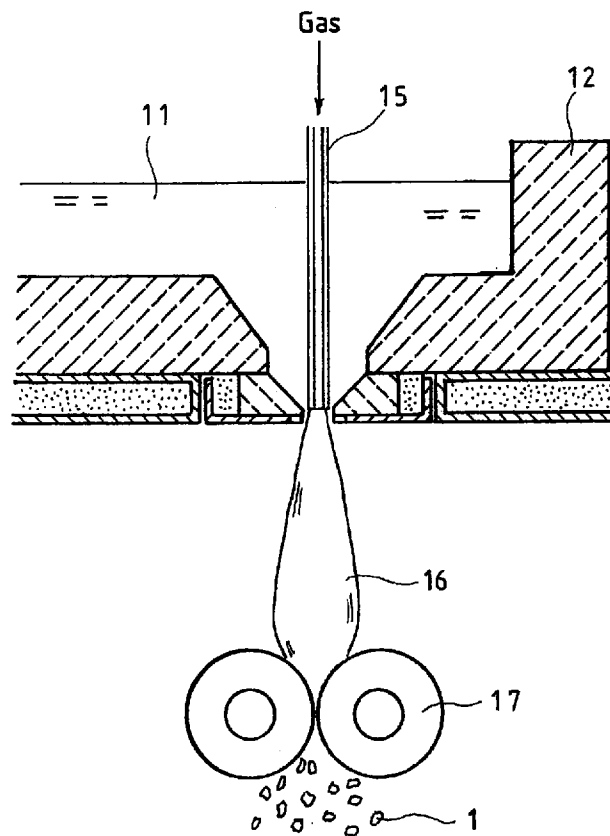
[図1]



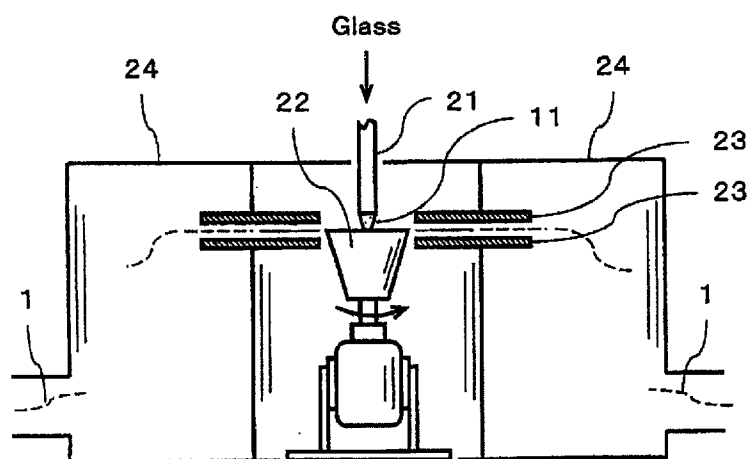
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/028500

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C09C3/06(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, C09C1/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, C09D133/12(2006.01)i, C09D169/00(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)  
*C09C3/06, C09C1/28, C09C1/40, C09D7/12, C09D17/00, C09D133/12, C09D169/00*

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 2011-520764 A (Merck Patent GmbH),<br>21 July 2011 (21.07.2011),<br>claims; paragraphs [0003] to [0004], [0033],<br>[0038] to [0039]; examples<br>& US 2011/0129674 A1<br>claims; paragraphs [0003] to [0004], [0048],<br>[0053], [0069]; examples<br>& WO 2009/152907 A1 & EP 2280910 A1<br>& DE 102008025277 A1 & KR 10-2011-0017399 A<br>& CN 102046551 A | 1-8                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>23 August 2017 (23.08.17) | Date of mailing of the international search report<br>05 September 2017 (05.09.17) |
|--|--|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--|---|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028500

## 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 2006-510797 A (Merck Patent GmbH),<br>30 March 2006 (30.03.2006),<br>claims; paragraphs [0011], [0019] to [0030];<br>examples<br>& US 2006/0225609 A1<br>claims; paragraphs [0011], [0023] to [0034];<br>examples<br>& WO 2004/055119 A1 & EP 1572812 A1<br>& CN 1729254 A & AU 2003292216 A<br>& TW 200422355 A                    | 1-8                   |
| A         | JP 2009-527605 A (Eckart GmbH),<br>30 July 2009 (30.07.2009),<br>claims; paragraphs [0020] to [0021]; examples<br>& US 2009/0056591 A1<br>claims; paragraphs [0019] to [0020]; examples<br>& WO 2007/098897 A2 & EP 1987104 A2<br>& DE 102006009130 A1 & CN 101389713 A  | 1-8                   |
| A         | JP 2014-218425 A (Merck Patent GmbH),<br>20 November 2014 (20.11.2014),<br>claims; paragraphs [0010], [0024], [0037] to<br>[0042], [0047]; examples<br>& US 2014/0322536 A1<br>claims; paragraphs [0010], [0027], [0045] to<br>[0050], [0055]; examples<br>& EP 2799398 A2 & CN 104130598 A<br>& KR 10-2014-0130049 A & TW 201505853 A | 1-8                   |
| A         | JP 2010-208040 A (The Pilot Ink Co., Ltd.),<br>24 September 2010 (24.09.2010),<br>claims; paragraphs [0004], [0009]; examples<br>(Family: none)  | 1-8                   |
| A         | JP 2010-502774 A (Korea Research Institute of<br>Chemical Technology),<br>28 January 2010 (28.01.2010),<br>claims; paragraphs [0012] to [0013], [0018];<br>examples<br>& US 2009/0320719 A1<br>claims; paragraphs [0013] to [0014], [0027];<br>examples<br>& WO 2008/026829 A1 & EP 2057237 A1<br>& KR 10-0743674 B1 & CN 101535419 A  | 1-8                   |
| A         | WO 2005/028566 A1 (Nippon Sheet Glass Co.,<br>Ltd.),<br>31 March 2005 (31.03.2005),<br>claims; paragraphs [0006] to [0011]; examples<br>& US 2007/0032573 A1<br>claims; paragraphs [0005] to [0011]; examples<br>& EP 1666541 A1 & KR 10-2006-0090226 A<br>& CN 1856550 A  | 1-8                   |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09C3/06(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, C09C1/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, C09D133/12(2006.01)i, C09D169/00(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. C09C3/06, C09C1/28, C09C1/40, C09D7/12, C09D17/00, C09D133/12, C09D169/00

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| A               | JP 2011-520764 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ<br>シュレンクテル ハフツング) 2011.07.21,<br>特許請求の範囲, 段落[0003]-[0004], [0033], [0038]-[0039],<br>実施例<br>& US 2011/0129674 A1, 特許請求の範囲, 段落[0003]-[0004],<br>[0048], [0053], [0069], 実施例<br>& WO 2009/152907 A1 & EP 2280910 A1 & DE 102008025277 A1<br>& KR 10-2011-0017399 A & CN 102046551 A | 1-8            |

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                                 | 「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     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」 同一パテントファミリー文献   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |   |

国際調査を完了した日

23.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

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)  
仁科 努

4Z 4079

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<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-510797 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ<br>シュレンクテル ハフトング) 2006. 03. 30,<br>特許請求の範囲, 段落[0011], [0019]-[0030], 実施例<br>& US 2006/0225609 A1, 特許請求の範囲, 段落[0011],<br>[0023]-[0034], 実施例<br>& WO 2004/055119 A1 & EP 1572812 A1 & CN 1729254 A<br>& AU 2003292216 A & TW 200422355 A                    | 1-8            |
| A                     | JP 2009-527605 A (エッカルト ゲゼルシャフト ミット ベシュ<br>レンクテル ハフトング) 2009. 07. 30,<br>特許請求の範囲, 段落[0020]-[0021], 実施例<br>& US 2009/0056591 A1, 特許請求の範囲, 段落[0019]-[0020],<br>実施例<br>& WO 2007/098897 A2 & EP 1987104 A2 & DE 102006009130 A1<br>& CN 101389713 A   | 1-8            |
| A                     | JP 2014-218425 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ<br>シュレンクテル ハフトング) 2014. 11. 20, 特許請求の範囲,<br>段落[0010], [0024], [0037]-[0042], [0047], 実施例<br>& US 2014/0322536 A1, 特許請求の範囲, 段落[0010], [0027],<br>[0045]-[0050], [0055], 実施例<br>& EP 2799398 A2 & CN 104130598 A & KR 10-2014-0130049 A<br>& TW 201505853 A | 1-8            |
| A                     | JP 2010-208040 A (パイロットインキ株式会社) 2010. 09. 24,<br>特許請求の範囲, 段落[0004], [0009], 実施例<br>(ファミリーなし)   | 1-8            |
| A                     | JP 2010-502774 A (コリア リサーチ インスティテュート オブ<br>ケミカル テクノロジー) 2010. 01. 28,<br>特許請求の範囲, 段落[0012]-[0013], [0018], 実施例<br>& US 2009/0320719 A1, 特許請求の範囲, 段落[0013]-[0014],<br>[0027], 実施例<br>& WO 2008/026829 A1 & EP 2057237 A1 & KR 10-0743674 B1<br>& CN 101535419 A                                     | 1-8            |
| A                     | WO 2005/028566 A1 (日本板硝子株式会社) 2005. 03. 31,<br>請求の範囲, 段落[0006]-[0011], 実施例<br>& US 2007/0032573 A1, 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0011],<br>実施例<br>& EP 1666541 A1 & KR 10-2006-0090226 A & CN 1856550 A  | 1-8            |