

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/104112 A1

(51) 国際特許分類: **C09C 3/06**

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007283

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 9 日 (09.06.2003)

(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2003-147701 2003 年 5 月 26 日 (26.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉄鉱業株式会社 (NITTETSU MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8377 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 中塚 勝人 (NAKATSUKA, Katsuto) [JP/JP]; 〒982-0252 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の1403号 Miyagi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸本章 (KISHI-MOTO, Akira) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 新子 貴史 (ATARASHI, Takafumi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 小倉 慎一 (OGURA, Shinichi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 星野 希宜

(HOSHINO, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 干場 哲朗 (HOSHIBA, Tetsurou) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WHITE POWDER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 白色粉体およびその製造方法

(57) Abstract: A white powder exhibiting high brightness which comprises substrate particles and, formed on the surface thereof in the following order, a titanium oxide film and a metallic silver film. The white powder preferably has a brightness (L*) of 75 or higher and the substrate particle preferably has a brightness (L*) of 70 or lower. Further, the substrate particle preferably is a magnetic material, and the titanium oxide film preferably has a film thickness of 5 to 500 nm.

(57) 要約: 明度の高い白色粉体およびその製造方法を提供する。基体粒子の表面に、酸化チタン膜と金属銀膜とをこの順に有する白色粉体であって、明度L*が75以上であることが好ましく、基体粒子の明度L*が70以下であることが好ましい。また、基体粒子が磁性体であることが好ましく、酸化チタン膜の膜厚が5~500nmであることが好ましい。



WO 2004/104112 A1

明 細 書

白色粉体およびその製造方法

技術分野

本発明は、白色粉体に関し、詳細には従来のもよりも明度（白色度）が高く、カラーインキ、プラスチック・紙用カラーフィラー、カラートナー、インクジェットプリンター用カラーインク等多種の目的に用いられるの白色粉体およびその製造方法に関する。

背景技術

粉体を種々の用途に使用するために、その粉体を別の物質で被覆して新たな機能を付加する技術が知られている。例えば、従来の1成分系カラー磁性トナーやカラー磁性インキは、鉄粉等の磁性を有する基体粒子上に、着色層を設けて作成するものである。この1成分系カラー磁性トナーやカラー磁性インキにより鮮明なカラー画像を得るには、磁性トナー、インク自身を鮮やかな色に着色する必要があるが、その基体となる磁性体粒子は一般に黒色であるため、その表面に直接着色層を設けても全体として暗色となってしまう。

これに対して、本発明者らは、先に、基体粒子の表面に超音波を印加しながら金属銀膜を形成し、その膜の反射作用により、粉体を白色化する方法を提案している（例えば、特許文献1参照。）。上記に挙げた金属銀被覆膜を設けた粉体は、入射光を全て反射して白色の粉体とすることができ、この様にして得られた白色粉体を白色磁性トナーやインクとしたり、更にこの白色粉体の表面に着色層を設け、鮮やかな色に着色されたカラー磁性トナーやインクを製造することができる可能性を示唆している。

（特許文献1）

特開2000-313823号公報

しかしながら、上記特許文献1に記載の白色化技術では、得られる粉体の明度が十分ではなく、より明度の高い粉体を得るための白色化技術が望まれ

ていた。

したがって、本発明の目的は、従来の技術よりも明度の高い粉体を得られる白色化技術を提供しようとするものである。

発明の開示

本発明者らは、基体粒子と金属銀膜との間に酸化チタン膜を設けることにより粉体の白色度が著しく向上することを見出し本発明を成すに至った。

即ち本発明は以下の通りである。

(1) 基体粒子の表面に、酸化チタン膜と金属銀膜とをこの順に有する白色粉体。

(2) 明度 L^* が75以上である前記(1)の白色粉体。

(3) 基体粒子の明度 L^* が70以下である前記(1)の白色粉体。

(4) 基体粒子が磁性体である前記(1)の白色粉体。

(5) 酸化チタン膜の膜厚が5～500nmである前記(1)の白色粉体。

(6) 基体粒子の表面に、酸化チタン膜と金属銀膜とをこの順に形成する白色粉体の製造方法。

(7) 明度 L^* を75以上とする前記(6)の白色粉体の製造方法。

(8) 明度 L^* が70以下基体粒子を用いる前記(6)の白色粉体の製造方法。

(9) 基体粒子として磁性体を用いる前記(6)の白色粉体の製造方法。

(10) 酸化チタン膜の膜厚を5～500nmとする前記(6)の白色粉体の製造方法。

本発明の白色粉体によれば、基体粒子と金属銀膜との間に、酸化チタン膜を有することにより、明度を著しく向上させることができる。また、本発明の白色粉体によれば、基体粒子と金属銀膜との間に、酸化チタン膜を有することにより、従来の金属銀膜被覆白色粉体よりも金属銀膜の膜厚を薄くしても、従来のものと同等以上の明度を得ることができる。金属銀膜の膜厚を、従来の金属銀膜被覆白色粉体よりも薄くできることにより、例えば、基体粒子として磁性体を用いた場合に該白色粉体の磁化が従来のものより高くな

る等、基体粒子の機能を高度に発揮できる。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の白色粉体の基体粒子の表面に有する酸化チタン膜としては、主に、4 価の酸化チタン (IV) $[\text{TiO}_2]$ が用いられるが、2 価の酸化チタン (II) $[\text{TiO}]$ 、3 価の酸化チタン (III) $[\text{Ti}_2\text{O}_3]$ 、過酸化チタン $[\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 等も用いることが可能で、さらに酸化チタン (IV) の水和物である水酸化チタン (IV) $[\text{Ti}(\text{OH})_4]$ も有効に用いられ、その他水酸化チタン (II) $[\text{Ti}(\text{OH})_2]$ 、水酸化チタン (III) $[\text{Ti}(\text{OH})_3]$ 等も使用可能である。

本発明の白色粉体の基体粒子の表面に、酸化チタン膜を形成する方法としては、特に限定されず、公知のチタンアルコキシド (金属アルコキシド) の加水分解やチタン塩 (金属塩) 水溶液からの反応等の水系成膜によって形成することができる。

チタンアルコキシドの加水分解による基体粒子の表面への酸化チタン膜の形成方法としては、例えば、チタンアルコキシドをアルコール等と混合し溶液とし、この溶液に基体粒子を加え分散液とし、この分散液を攪拌しながら水を滴下するものである。より詳細には、国際公開第 96/28269 号パンフレットに記載の方法が挙げられる。

また、チタン塩水溶液からの反応等の水系成膜による基体粒子の表面への酸化チタン膜の形成方法としては、例えば、緩衝溶液中に、基体粒子を加え分散液とし、この分散液を攪拌しながらチタン塩水溶液を滴下するものである。より詳細には、特開平 11-131102 号公報に記載の方法が挙げられる。

上記のチタンアルコキシドの加水分解による方法と水系成膜による方法とを比較した場合、チタンアルコキシドの加水分解による方法は、溶媒として、引火性の高い有機系のものを使用し、原料として、高価な化合物である金属アルコキシドを使用しなければならない。引火性の高い有機溶媒を用いるためには、製造施設を防爆設備にする必要があり、温度、湿度の管理が厳しく、それを用いて製造した製品の価格も総合的に当然高価なものとなる。

よって、水系成膜による方法の方が、チタンアルコキシドの加水分解による方法よりも好ましい。

また、水系成膜による方法の中でも、近年、ペルオキシチタン酸を用いた方法が有効であることが見出された。

ペルオキシチタン酸溶液を用いた方法としては、例えば、緩衝溶液中に、基体粒子を加え分散液とし、この分散液を攪拌しながらペルオキシチタン酸溶液を滴下するものである。

ペルオキシチタン酸溶液は、3塩化チタン溶液あるいは4塩化チタン溶液に脱イオン水、アンモニア水、過酸化水素水を混合すること等によって、調製することができる。

本発明の白色粉体の酸化チタン膜の膜厚としては、基体粒子の材質、粒径、金属銀膜の厚さ、密度との関係によって異なるため、特に限定されないが、5～500nmの範囲が好ましく、10～200nmの範囲がより好ましく、50～200nmの範囲がさらに好ましい。

5nm以上であると明度が高さが十分になり、500nm以下であると、基体粒子として磁性体を用いた場合に該白色粉体の磁化が下がることが無い等、基体粒子の機能が高度に保持される。

本発明の白色粉体における、金属銀膜の形成方法としては、特に限定されず、公知の方法が挙げられ、中でも公知の無電解メッキ方法等が挙げられる。

以下に、この公知の無電解メッキ法による金属銀膜の製膜の一例を説明する。

まず、水1000mlにブドウ糖20～150gと酒石酸1.5～14gを80～100℃のウォーターバス中で湯浴させながら順次溶解し10分以上保持する。これを室温まで冷却したあとアルコール50～2000mlを添加する。この際のアルコール添加量が50mlより少ないと還元反応が起こらないことがあり、2000mlより多すぎると銀を還元するのに必要なブドウ糖および酒石酸イオンの濃度を低くして反応が起こらないことがある。得られた混合物を還元液とする。アルコールはメタノールでもエタノールでも両者の混合物でも使用可能である。

次に、硝酸銀 100 g にアンモニア水溶液（28%）を硝酸銀が完全に溶解するまで加え、その後水 1～4 リットルを添加する。この際加える水の量が少ないと pH が下がって銀が再び錯体として沈殿することがあり、多すぎると銀の濃度が下がるため還元液と混ぜたときに十分な厚さの被膜を得られないことがある。このとき硝酸銀を先に水に溶解し、その後でアンモニア水を添加してもよい。次に 0.5～2 規定の水酸化ナトリウム水溶液 1～4 リットルを添加すると黒あるいは黒褐色の錯体が沈殿する。この黒色の沈殿が無くなるまで十分に攪拌しながらアンモニア水溶液（28%）を添加して銀液とする。

上記により得られた銀液に、基体粒子の表面に酸化チタン膜を形成した粉体を加える。その添加量は形成する金属銀膜の厚みおよび基体粉体の色や粒径に依存するので、硝酸銀 100 g に対し 5～500 g が適当である。粉体の量が少なすぎると金属銀膜が厚くなりすぎて基体粉体の特性を小さくしてしまうことがある。逆に多すぎると金属銀膜が薄くなりすぎて暗灰色の粉体となってしまうことがある。

粉体を添加後十分に攪拌するが、できるだけ高速で行い、あるいは超音波洗浄機などを用いて十分に分散させるほうが望ましい。十分、分散させた後、攪拌および超音波印加を続けながら銀液と同容量の程度の還元液を添加し還元反応が終るまで 1～30 分、好ましくは 3～15 分攪拌し、粉体の表面に金属銀膜を形成させる。この際の反応時間が 1 分より短いと十分な被覆膜が得られないことがあり、30 分ぐらい経過すると金属銀の析出が完了してしまうことがある。固形分を濾過し、洗浄を繰返して十分にアンモニアイオンを除去する。この際十分にアンモニアイオンを取除かなければアンモニアと銀が反応し金属銀被覆膜の色の悪化をまねくことがある。次にこの濾過ケーキを真空乾燥し白色粉体を得る。

本発明の白色粉体に用いられる基体粒子としては、特に限定されず、金属を含む無機物でも、有機物でもよく磁性体、誘電体、導電体および絶縁体等でもよい。基体が金属の場合、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄

等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。また、その基体が金属化合物の場合には、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属フッ化物、金属炭酸塩、金属磷酸塩などを挙げるができる。

さらに、基体粉体として、金属以外では、半金属、非金属の化合物、特に酸化物、炭化物、窒化物であり、シリカ、ガラスビーズ等を使用することができる。その他の無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、合成雲母、白雲母、など雲母類、カオリン等を用いることができる。

有機物としては、樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破碎の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。但し、樹脂粒子を基体とする場合、乾燥における加熱温度は樹脂の融点以下でなければならない。

基体の形状としては、球体、亜球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉碎物のような全く不定形な粉体も使用可能である。これらの基体は、粒径については特に限定するものでないが、 $0.01\mu\text{m}$ ～数mmの範囲のものが好ましい。

また、基体の比重としては、0.1～10.5の範囲のものが用いられるが、得られた粉体を液体等に分散させて使用する場合には、流動性、浮遊性の面から0.1～5.5が好ましく、より好ましくは0.1～2.8、更に、好ましくは0.5～1.8の範囲である。得られた粉体を液体等に分散させて使用する場合、基体の比重が0.1以上であれば液体中の浮力が大きすぎず、膜を多層あるいは非常に厚くする必要がない。一方、10.5以下であると、浮遊させるための膜を厚くする必要がない。

発明を実施するための最良の形態

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

<酸化チタン膜被覆工程>

4塩化チタン溶液試薬（関東化学）0.34 kgに脱イオン水2.09 kg、アンモニア水試薬（関東化学）0.56 kg、過酸化水素水試薬（関東化学）2.16 kgを混合し、黄色透明のペルオキシチタン酸溶液を得た。

次に脱イオン水30 kgに無水ホウ酸試薬（関東化学）0.53 kg、塩化カリウム試薬（関東化学）0.64 kg、水酸化ナトリウム試薬（関東化学）0.14 kgを溶解し、シリカコート板状パーマロイ粉3.00 kgを懸濁した。なお、シリカコート板状パーマロイ粉のレーザー光回折法による粒度測定値は D_{50} 径で $17 \mu\text{m}$ （日機装社マイクロトラックX100を用い、粉体の屈折率を1.53として測定）であり、印加磁界 79.6 kA/m （1 kOe）での質量磁化は $59 \text{ A} \cdot \text{m/kg}$ （59 emu/g）、明度 L^* は53であった。

懸濁液を1200 rpmで攪拌し、液温を50℃に保持しながら、ペルオキシチタン酸溶液を300 mL/minの速度で滴下混合した。滴下混合終了後2時間攪拌を続けた。

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による塩化物イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥し、窒素雰囲気中500℃、1時間の

熱処理を行うことによって酸化チタン膜被覆粉を得た。得られた酸化チタン膜被覆粉の印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化は $52 \text{ A} \cdot \text{m/kg}$ (52 emu/g)、明度 L^* は 62 であった。粒子断面の電子顕微鏡観察より、膜厚は 60 nm から 70 nm であった。

< 銀膜被覆工程 >

脱イオン水 1000 g に対してブドウ糖 45 g 、酒石酸 4.5 g 、エタノール 80 g を溶解し、これを1週間室温で保存し還元液とした。

次に脱イオン水 108 kg 、水酸化ナトリウム試薬（関東化学） 1.5 kg 、硝酸銀 2.1 kg 、アンモニア水試薬（関東化学） 3.6 kg を混合し、無色透明の銀アンミン錯体溶液を得た。得られた溶液に前記工程で作製した酸化チタン膜被覆粉 2.85 kg を懸濁した。

懸濁液に超音波照射を行いながら、還元液 36.0 リットルを混合し、 30 分間攪拌を続けた。

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による硝酸イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥し、銀膜被覆粉を得た。得られた銀膜被覆粉のレーザー光回折法による粒度測定値は D_{50} 径で $17 \mu\text{m}$ （日機装社マイクロトラック X100 を用い、粉体を反射体として測定）、印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化は $37 \text{ A} \cdot \text{m/kg}$ (37 emu/g) であった。

実施例 2-4

< 水酸化チタン膜被覆工程 >

4 塩化チタン溶液試薬（住友チタニウム、 Ti 濃度 16.5% ） 0.28 kg に脱イオン水 1.74 kg 、アンモニア水試薬（関東化学） 0.49 kg 、過酸化水素水試薬（関東化学） 1.80 kg を混合し、黄色透明のペルオキシチタン酸溶液を得た。

次に脱イオン水 2.5 kg に無水ホウ酸試薬（関東化学） 0.44 kg 、塩化カリウム試薬（関東化学） 0.53 kg 、水酸化ナトリウム試薬（関東化学） 0.11 kg を溶解し、シリカコート板状パーマロイ粉 1.84 kg を懸濁した。なお、シリカコート板状パーマロイ粉のレーザー光回折法による粒度

測定値は D_{50} 径で $17\ \mu\text{m}$ （日機装社マイクロトラック X100 を用い、粉体の屈折率を 1.53 として測定）であり、印加磁界 $79.6\ \text{kA/m}$ （ $1\ \text{kOe}$ ）での質量磁化は $56\ \text{A}\cdot\text{m/kg}$ （ $56\ \text{emu/g}$ ）、明度 L^* は 54 であった。

懸濁液を $1200\ \text{rpm}$ で攪拌し、液温を $50\ ^\circ\text{C}$ に保持しながら、ペルオキシチタン酸溶液を $240\ \text{mL/min}$ の速度で滴下混合した。滴下混合終了後 2 時間攪拌を続けた。

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による塩化物イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥することによって水酸化チタン膜被覆粉を得た。得られた水酸化チタン膜被覆粉の印加磁界 $79.6\ \text{kA/m}$ （ $1\ \text{kOe}$ ）での質量磁化は $51\ \text{A}\cdot\text{m/kg}$ （ $51\ \text{emu/g}$ ）、明度 L^* は 59 であった。粒子断面の電子顕微鏡観察より、膜厚は $90\ \text{nm}$ から $100\ \text{nm}$ であった。

< 銀膜被覆工程 >

脱イオン水 $1000\ \text{g}$ に対してブドウ糖 $45\ \text{g}$ 、酒石酸 $4.5\ \text{g}$ 、エタノール $80\ \text{g}$ を溶解し、これを 1 週間室温で保存し還元液とした。

次に脱イオン水 $720\ \text{g}$ 、水酸化ナトリウム試薬（関東化学） $15\ \text{g}$ 、アンモニア水試薬（関東化学） $36\ \text{g}$ 、硝酸銀 $21\ \text{g}$ を混合し、無色透明の銀アンミン錯体溶液を得た。

得られた溶液に前記工程で作製した水酸化チタン膜被覆粉を懸濁し、懸濁液に超音波照射を行いながら、還元液 $720\ \text{g}$ を混合し、30 分間攪拌を続けた。懸濁した水酸化チタン膜被覆粉の量を下表に示す。

表 1

	実施例2	実施例3	実施例4
水酸化チタン 膜被覆粉懸濁量	30g	45g	60g

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による硝酸イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥し、銀膜被覆粉を得た。得られた銀膜被覆粉の粒度（ D_{50} 径；日機装社マイクロトラック X100 を用い、粉体を反

射体として測定)、印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化、明度 L^* を下表に示す。

表 2

	実施例2	実施例3	実施例4
粒度(D_{50} 径)	$17 \mu\text{m}$	$17 \mu\text{m}$	$17 \mu\text{m}$
質量磁化 (印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe))	$35 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (35 emu/g)	$38 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (38 emu/g)	$41 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (41 emu/g)
明度 L^*	85	83	78

比較例 1 - 3

<銀膜被覆工程>

懸濁した基体粉体が実施例 1 で示したシリカコート板状パーマロイ粉であること以外は、実施例 2 の銀膜被覆工程と同様とした。懸濁したシリカコート板状パーマロイ粉の量を下表に示す。

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3
シリカコート板状 パーマロイ粉の懸濁量	12g	21g	30g

得られた銀膜被覆粉の粒度 (D_{50} 径; 日機装社マイクロトラック X 100 を用い、粉体を反射体として測定)、印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化、明度 L^* を下表に示す。

表 4

	比較例1	比較例2	比較例3
粒度(D_{50} 径)	$17 \mu\text{m}$	$17 \mu\text{m}$	$17 \mu\text{m}$
質量磁化 (印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe))	$32 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (32 emu/g)	$41 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (41 emu/g)	$42 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (42 emu/g)
明度 L^*	74	73	69

実施例 5 - 6

<水酸化チタン膜被覆工程>

3 塩化チタン溶液試薬（関東化学）25 gに、アンモニア水試薬（関東化学）51 g、過酸化水素水試薬（関東化学）25 gを混合し、黄色透明のペルオキシチタン酸溶液を得た。

次に0.4 mol/Lホウ酸一塩化カリウム－水酸化ナトリウム溶液700 gに球状鉄粉100 gを懸濁した。なお、球状鉄粉のレーザー光回折法による粒度測定値はD₅₀径で3 μm（日機装社マイクロトラックX100を用い、粉体を反射体として測定）であり、印加磁界79.6 kA/m（1 kOe）での質量磁化は55 A・m/kg（55 emu/g）、明度L*は58であった。

懸濁液を1000 rpmで攪拌しながら、ペルオキシチタン酸溶液を1.4 g/minの速度で滴下混合した。滴下混合終了後2時間攪拌を続けた。

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による塩化物イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥することによって水酸化チタン膜被覆粉を得た。得られた水酸化チタン膜被覆粉の印加磁界79.6 kA/m（1 kOe）での質量磁化は54 A・m/kg（54 emu/g）、明度L*は54であった。粒子断面の電子顕微鏡観察より、膜厚は10 nmから20 nmであった。

<銀膜被覆工程>

脱イオン水1000 gに対してブドウ糖45 g、酒石酸4.5 g、エタノール80 gを溶解し、これを1週間室温で保存し還元液とした。

次に脱イオン水2400 g、水酸化ナトリウム試薬（関東化学）50 g、アンモニア水試薬（関東化学）120 g、硝酸銀70 gを混合し、無色透明の銀アンミン錯体溶液を得た。

得られた溶液に前記工程で作製した水酸化チタン膜被覆粉を懸濁し、懸濁液に超音波照射を行いながら、還元液2400 gを混合し、30分間攪拌を続けた。懸濁した水酸化チタン膜被覆粉の量を下表に示す。

表 5

	実施例5	実施例6
水酸化チタン 膜被覆粉懸濁量	300g	200g

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による硝酸イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥し、銀膜被覆粉を得た。得られた銀膜被覆粉の粒度 (D_{50} 径; 日機装社マイクロトラック X100 を用い、粉体を反射体として測定)、印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化、明度 L^* を下表に示す。

表 6

	実施例5	実施例6
粒度(D_{50} 径)	$3 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$
質量磁化 (印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe))	$39 \text{ A} \cdot \text{m/kg}$ (39 emu/g)	$36 \text{ A} \cdot \text{m/kg}$ (36 emu/g)
明度 L^*	73	79

実施例 7 - 9

<水酸化チタン膜被覆工程>

4 塩化チタン溶液試薬 (和光純薬工業) 11 g に、脱イオン水 68 g 、アンモニア水試薬 (関東化学) 22 g 、過酸化水素水試薬 (関東化学) 70 g を混合し、黄色透明のペルオキシチタン酸溶液を得た。

次に 0.4 mol/L ホウ酸-塩化カリウム-水酸化ナトリウム溶液 420 g に実施例 6 で示した球状鉄粉 60 g を懸濁した。

懸濁液を 1000 rpm で攪拌しながら、ペルオキシチタン酸溶液を 2.8 g/min の速度で滴下混合した。滴下混合終了後 2 時間攪拌を続けた。

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による塩化物イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥することによって水酸化チタン膜被覆粉を得た。得られた水酸化チタン膜被覆粉の印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化は $47 \text{ A} \cdot \text{m/kg}$ (47 emu/g)、明度 L^* は 49 であった。粒子断面の電子顕微鏡観察より、膜厚は $150 \text{ nm} \sim 160 \text{ nm}$ であった。

<銀膜被覆工程>

脱イオン水 1000 g に対してブドウ糖 45 g 、酒石酸 4.5 g 、エタノ

ール 80 g を溶解し、これを 1 週間室温で保存し還元液とした。

次に脱イオン水 2400 g、水酸化ナトリウム試薬（関東化学）50 g、アンモニア水試薬（関東化学）120 g、硝酸銀 70 g を混合し、無色透明の銀アンミン錯体溶液を得た。

得られた溶液に前記工程で作製した水酸化チタン膜被覆粉を懸濁し、懸濁液に超音波照射を行いながら、還元液 2400 g を混合し、30 分間攪拌を続けた。懸濁した水酸化チタン膜被覆粉の量を下表に示す。

表 7

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
水酸化チタン 膜被覆粉懸濁量	300g	200g	100g

攪拌後、脱イオン水による希釈洗浄を数度行い、反応による硝酸イオン等の副生成物の除去を行った後、乾燥し、銀膜被覆粉を得た。得られた銀膜被覆粉の粒度 (D_{50} 径；日機装社マイクロトラック X100 を用い、粉体を反射体として測定)、印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化、明度 L^* を下表に示す。

表 8

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
粒度 (D_{50} 径)	3 μ m	4 μ m	4 μ m
質量磁化 (印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe))	39 A·m/kg (39emu/g)	35 A·m/kg (35emu/g)	29 A·m/kg (29emu/g)
明度 L^*	74	81	84

比較例 4 - 8

< 銀膜被覆工程 >

懸濁した基体粒子が実施例 6 で示した球状鉄粉であること以外は、実施例 6 の銀膜被覆工程と同様とした。懸濁した球状鉄粉の量を下表に示す。

表 9

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
球状鉄粉懸濁量	300g	200g	100g	70g	60g

得られた銀膜被覆粉の粒度 (D_{50} 径、日機装社マイクロトラック X 100 を用い、粉体を反射体として測定)、印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe) での質量磁化、明度 L^* を下表に示す。

表 10

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
粒度 (D_{50} 径)	$3 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$	$4 \mu\text{m}$	$4 \mu\text{m}$	$5 \mu\text{m}$
質量磁化 (印加磁界 79.6 kA/m (1 kOe))	$40 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (40 emu/g)	$37 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (37 emu/g)	$30 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (30 emu/g)	$26 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (26 emu/g)	$22 \text{ A}\cdot\text{m/kg}$ (22 emu/g)
明度 L^*	61	64	69	72	74

産業上の利用可能性

本発明の白色粉体は、基体粒子と金属銀膜との間に酸化チタン膜を有することにより、明度を著しく向上させることができ、また、該酸化チタン膜を有することにより、従来の金属銀膜被覆白色粉体よりも金属銀膜の膜厚を薄くしても、従来のものと同等以上の明度を得ることができ、金属銀膜の膜厚を、従来の金属銀膜被覆白色粉体よりも薄くできることにより、例えば、基体粒子として磁性体を用いた場合に該白色粉体の磁化が従来のものより高くなる等、基体粒子の機能を高度に発揮できる。

請 求 の 範 囲

1. 基体粒子の表面に、酸化チタン膜と金属銀膜とをこの順に有する白色粉体。
2. 明度 L^* が75以上である請求の範囲第1項記載の白色粉体。
3. 基体粒子の明度 L^* が70以下である請求の範囲第1項記載の白色粉体。
4. 基体粒子が磁性体である請求の範囲第1項記載の白色粉体。
5. 酸化チタン膜の膜厚が5～500nmである請求の範囲第1項記載の白色粉体。
6. 基体粒子の表面に、酸化チタン膜と金属銀膜とをこの順に形成する白色粉体の製造方法。
7. 明度 L^* を75以上とする請求の範囲第6項記載の白色粉体の製造方法。
8. 明度 L^* が70以下基体粒子を用いる請求の範囲第6項記載の白色粉体の製造方法。
9. 基体粒子として磁性体を用いる請求の範囲第6項記載の白色粉体の製造方法。
10. 酸化チタン膜の膜厚を5～500nmとする請求の範囲第6項記載の白色粉体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09C3/06

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)
Int.Cl⁷ C09C3/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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.
X	JP 6-116509 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 26 April, 1994 (26.04.94), Claims; Par. Nos. [0018], [0040] (Family: none)	1-10
X	WO 01/40383 A1 (ENGELHARD CORP.), 07 June, 2001 (07.06.01), Claims & US 6325847 B1 & JP 2003-515651 A & AU 1800001 A & BR 16003 A	1-10
X	JP 2003-3089 A (Kao Corp.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0008] to [0010] (Family: none)	1-10

☒ 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 document 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
10 July, 2003 (10.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-155422 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Claims; Par. Nos. [0003], [0020] to [0025] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C3/06

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.Cl⁷ C09C3/06

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 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003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 請求の範囲の番号
X	JP 6-116509 A (日本パーカライジング株式会社) 1994. 04. 26 特許請求の範囲【0018】、【0040】 (ファミリーなし)	1-10
X	WO 01/40383 A1 (ENGELHARD CORPORATION) 2001. 06. 07 Claims & US 6325847 B1 & JP 2003-515651 A & AU 1800001 A & BR 16003 A	1-10
X	JP 2003-3089 A (花王株式会社) 2003. 01. 08 特許請求の範囲 【0008】-【0010】 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

10.07.03

国際調査報告の発送日 29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
P X	JP 2003-155422 A (日本パーカライジング株式会社) 2003.05.30 特許請求の範囲 【0003】 , 【00020】 - 【0025】 (ファミリーなし)	1 - 10