

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6957351号  
(P6957351)

(45) 発行日 令和3年11月2日 (2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月8日 (2021.10.8)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C 0 9 C</b>	<b>3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 C</b>	<b>3/06</b>
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/29</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 K</b>	<b>8/29</b>
<b>A 6 1 Q</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 Q</b>	<b>1/04</b>
<b>A 6 1 Q</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 Q</b>	<b>1/10</b>
<b>A 6 1 Q</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 Q</b>	<b>5/00</b>

請求項の数 9 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-533484 (P2017-533484)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月21日 (2015.12.21)  
 (65) 公表番号 特表2018-507924 (P2018-507924A)  
 (43) 公表日 平成30年3月22日 (2018.3.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/080859  
 (87) 国際公開番号 W02016/097416  
 (87) 国際公開日 平成28年6月23日 (2016.6.23)  
 審査請求日 平成30年12月20日 (2018.12.20)  
 (31) 優先権主張番号 14199293.3  
 (32) 優先日 平成26年12月19日 (2014.12.19)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 502099902  
 エックアルト ゲゼルシャフト ミット ベ  
 シュレンクテル ハフツング  
 E c k a r t G m b H  
 ドイツ連邦共和国 9 1 2 3 5 ハーテン  
 スタイン ギュンタースタール 4  
 (74) 代理人 100106611  
 弁理士 辻田 幸史  
 (74) 代理人 100087745  
 弁理士 清水 善廣  
 (74) 代理人 100098545  
 弁理士 阿部 伸一  
 (72) 発明者 ミヒャエル グリュナー  
 ドイツ、アウエルバッハ 9 1 2 7 5、ヴ  
 ェルック 1 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い透明度、高い彩度、および高い輝度を有する効果顔料、それを生産するための方法、ならびにその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非金属微小板形状基材および基材に施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、コーティングが、

a) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および / または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層 1、

b) 少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物を含み、その際、その金属イオンが、T i、F e、S n、M n、Z r、A g、Z n、C u、および C e からなる金属の群から選択される少なくとも 1 種の金属イオンである層 2、

c) 少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物を含み、その際、その金属イオンが、T i、F e、S n、M n、Z r、A g、Z n、C u、および C e からなる金属の群から選択される少なくとも 1 種の金属イオンである層 3 を有し

、  
 かつ層 2 または 3 の少なくとも 1 つが、少なくとも 2 種の異なる金属イオンを含有し、効果顔料において、それぞれの場合に X R F 分析によって決定され、それぞれの場合に元素金属として計算され、かつそれぞれの場合に本発明による透明効果顔料の合計重量に対して、T i、S n、Z r、および Z n からなる金属の群から選択される非着色性金属イオンの割合が、合計で > 1 3 重量%であり、F e、T i、S n、M n、A g、C u、および C e からなる金属の群から選択される着色性金属イオンの割合が、合計で 4 重量%であり、非金属微小板形状基材が、非コーティングの、天然マイカ微小板、合成マイカ微小板、

10

20

ガラス微小板、 $\text{SiO}_2$  微小板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  微小板、カオリン微小板、タルク微小板、オキシ塩化ビスマス微小板、およびそれらの混合物からなる群から選択され、層 1、2、3 のそれぞれは、ドーピングで得られてもよく、層 2 および / または層 3 がドーピングで得られる際、ドーピングは、金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物を含んでよく、金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物の金属イオンは、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Zr}$ 、または  $\text{Sn}$  からなる金属の群から選択される少なくとも 1 種の金属イオンであり、ドーピングの割合は、それぞれの場合に透明効果顔料の合計重量に対して合計で 1 重量 % であり、層 2 および 3 の平均層厚が、それぞれの場合に  $30\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$  の範囲であり、層 2 および 3 が、スペーサー層によって遮断され、少なくとも 1 つのスペーサー層が、接続部およびキャビティを有し、 $< 85\%$  のパー本数密度を有し、効果顔料が、 $D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$  として定義されるスパン  $D$  が  $0.7 \sim 2.0$  の範囲となる、体積平均サイズ分布関数の累積度数分布の  $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$  値を有する、透明効果顔料。

10

#### 【請求項 2】

効果顔料が、さらなる高および低屈折率層、さらには、任意選択で、少なくとも 1 つのさらなるスペーサー層を含む、請求項 1 に記載の透明効果顔料。

#### 【請求項 3】

層 2 および / または 3 の少なくとも 2 種の異なる金属イオンが、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Sn}$ 、および  $\text{Zr}$  からなる金属の群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の透明効果顔料。

20

#### 【請求項 4】

少なくとも 1 つのスペーサー層が、非金属微小板形状基材の表面に対して実質的に平行に配置されている、請求項 1 から 3 の一項に記載の透明効果顔料。

#### 【請求項 5】

スペーサー層が、それぞれの場合に、 $5\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$  の範囲の平均高さ  $h_a$  を有する、請求項 1 から 4 の一項に記載の透明効果顔料。

#### 【請求項 6】

請求項 1 から 5 の一項に記載の透明効果顔料を生産するための方法であって、その方法が、

(i) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および / または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる非か焼層を、非コーティングの非金属微小板形状基材に施与するステップと、

30

(ii) それぞれの場合に、1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物から作製される、3 つの非か焼層 A、B、および C を順に施与し、その際、層 A、B、および C を相互に直接配置し、かつ層 B 中に施与される 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物が、金属イオンに関して、層 A および層 C の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物の金属イオン（複数可）とは異なるステップと、

(iii) ステップ (ii) で得た生成物を  $600 \sim 1000$  の範囲の温度で 60 分間以上か焼して、層 B 中に含有される金属イオンが、少なくとも部分的に、層 A および / または層 C に拡散して、少なくとも 1 つのスペーサー層をか焼効果顔料中で形成することにより、少なくとも 1 つのスペーサー層を含む透明効果顔料を得るステップとを含む方法。

40

#### 【請求項 7】

層 B および C、または層 A、B、および C を生成するために順に施与される 2 種または 3 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物が、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mg}$ 、および  $\text{Al}$  からなる金属の群から選択される金属イオンを含まないか、またはそれらではない、請求項 6 に記載の方法。

#### 【請求項 8】

化粧品配合物、プラスチック、フィルム、テキスタイル、セラミック材料、ガラス、塗料、印刷インク、インク、ワニス、粉末コーティングにおける、かつ / または機能性用途

50

における、請求項 1 から 5 の一項に記載の透明効果顔料の使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 5 の一項に記載の少なくとも 1 種の透明効果顔料を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非金属微小板形状基材およびそれに施与されたコーティングを含み、そのコーティングが少なくとも 1 つのスペーサー層を含む透明効果顔料、その透明効果顔料を生産するための方法、さらには、その使用に関する。

【背景技術】

10

【0002】

非金属微小板形状基材をベースとし、交互の高、低、高屈折率層からなる少なくとも 1 つの層配列を含む多層顔料は、例えば、EP 1 572 812 A1、EP 1 213 330 A1、EP 1 025 168 B2、EP 1 621 585 A2、EP 0 948 572 A1、EP 0 950 693 A1、EP 1 306 412 A1、EP 1 587 881 A2、EP 2 632 988 A1、または EP 1 474 486 A2 から公知である。例えば、EP 1 375 601 A1、EP 1 281 732 A1、EP 0 753 545 A2、および US 2004/0003758 A1 において記載されているとおり、低屈折率層の光学的層厚に応じて、多層顔料は、観察角度によって著しい色変化を示し得る。上記に列挙した出願はすべて共通して、例えば、酸化ケイ素などの低屈折率金属酸化物から作製された低屈折率層が層配列中に存在するという事実を有する。

20

【0003】

同一の第 1 の層を 1 層だけ有する単層効果顔料と比較して、もちろんこの場合に、同じ基材および同じ粒径を想定すると、多層顔料は、より高い光沢によって、かつ任意選択でより高い彩度によって特徴づけられる。

【0004】

EP 1 422 268 A2 は、多層構造を有する顔料を開示しており、その際、この顔料は、2 つ以上の金属酸化物層を有し、その金属酸化物層の少なくとも 1 種の金属（イオン）は、セリウム、スズ、チタン、鉄、亜鉛、およびジルコニウムからなる群から選択される。この出願は、コーティング中に可能な限り少なく、かつ可能な限り小さい空孔を有する、高い彩度および高い輝度を有する顔料に関する。EP 1 422 268 A2 によれば、小さい空孔体積は、光学的に高品質のコーティングを保証するはずである。

30

【0005】

US 2015/0344677 A1 は、コーティングされた微小板形状基材をベースとする効果顔料に関する。そのコーティングは、第 1 および第 2 の高屈折率層、さらには、高屈折率層の一方または両方に、部分的に、または 100% 拡散している第 3 の成分を含む。第 3 の成分は、SiO<sub>2</sub> または別の金属酸化物であってよい。この出願の目的は、15 μm 以下の D<sub>50</sub> 値を有する効果顔料の場合に、凝集を伴うことなく、SiO<sub>2</sub> 被覆を得ることである。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、吸収色を有さないか、可能な限りわずかしかが有さない高い光沢、高い機械的安定性、さらには、高い化学的安定性を有し、同時に、少ない材料使用量で容易に生産することができる高い彩度の顔料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この目的は、非金属微小板形状基材およびその基材に施与されたコーティングを含む透

50

明効果顔料であって、そのコーティングが、

a) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および / または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層 1、

b) 少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物を含む層 2、

c) 少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物を含む層 3 を有し、

かつ、層 2 または 3 の少なくとも 1 つが、少なくとも 2 種の異なる金属イオンを含有し、層 2 および 3 が、スペーサー層によって遮断されている透明効果顔料を提供することによって達成される。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】50,000 倍 (Polaroid 545 に対して) にした本発明による効果顔料の走査電子顕微鏡研磨断面写真である。

【図 2】50,000 倍 (Polaroid 545 に対して) にした本発明による効果顔料の走査電子顕微鏡研磨断面写真である。

【図 3】20,000 倍 (Polaroid 545 に対して) にした本発明による効果顔料の走査電子顕微鏡研磨断面写真である。

【図 4】非金属微小板形状基材 - コーティング境界面に引いた基線、および基線に対して垂直に配置された線を有する、図 2 からの走査電子顕微鏡研磨断面写真の一部である。境界面における交差点が「x」でマーキングされている。

20

【図 5】20,000 倍 (Polaroid 545 に対して) にした比較例 3 の走査電子顕微鏡研磨断面写真である。

【図 6】スペーサー層の模式図である。

【図 7】スペーサー層の位置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

「遮断されている」とは、本発明によれば、層 2 および 3 が間隔を空けて相互に離れているか、またはスペーサー層によって距離を保っていることを意味する。

【0010】

30

一般的な表現「金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物」とは、本発明によれば、「金属酸化物および / または金属水酸化物および / または金属酸化物水和物」を意味する。これは、金属または金属イオンが、例えば、チタン (イオン)、鉄 (イオン)、スズ (イオン)、ジルコニウム (イオン) などとして特定される場合にも当てはまる。

【0011】

表現「金属イオン」とは、本発明によれば、個々の金属イオンではなく、複数の金属イオンを意味する。

【0012】

好ましい一変異型によれば、任意選択の層 1 は、非金属微小板形状基材のすぐ上にあり、層 2 は層 1 にすぐに続き、層 3 は層 2 に続き、その際、層 2 および 3 は、スペーサー層によって遮断されている。

40

【0013】

さらなる好ましい一変異型によれば、層 2 は、非金属微小板形状基材のすぐ上にあり、層 3 は層 2 に続き、その際、層 2 および 3 は、スペーサー層によって遮断されている。

【0014】

透明効果顔料の好ましい展開は、従属請求項 2 から 9 において示す。

【0015】

加えて、目的は、本発明による透明効果顔料を生産するための方法であって、その方法が、

50

( i ) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および / または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる非か焼層を、非金属微小板形状基材に施与するステップと、

( i i ) それぞれの場合に、少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物から作製されるか、またはそれらを含む 3 つの非か焼層 A、B、および C を順に施与し、その際、層 A、B、および C を相互に直接配置し、かつ層 B 中に施与される少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物が、金属イオンに関して、層 A および層 C の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物の金属イオン ( 複数可 ) とは異なるステップと、

( i i i ) ステップ ( i i ) で得た生成物を 600 ~ 1000 の範囲の温度で焼して、少なくとも 1 つのスペーサー層を含む透明効果顔料を得るステップとを含む方法を提供することによって達成される。

10

#### 【 0016 】

別法では、目的は、本発明による透明効果顔料を生産するための方法であって、その方法が、

( i ) それぞれの場合に、少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物から作製されるか、またはそれらを含む 2 つの非か焼層 B および C を、か焼単層または多層コーティングされた非金属基材に順に施与し、その際、層 B および C を相互に直接配置し、かつ層 B 中に施与される少なくとも 1 種の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物が、金属イオンに関して、層 C および基材の方向で層 B に直接隣接する層の金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物の金属イオン ( 複数可 ) とは異なるステップと、

20

( i i ) ステップ ( i ) で得た生成物を 600 ~ 1000 の範囲の温度で焼して、少なくとも 1 つのスペーサー層を含む透明効果顔料を得るステップとを含む方法を提供することによって達成される。

#### 【 0017 】

本発明の対象はさらに、化粧品配合物、プラスチック、フィルム、テキスタイル、セラミック材料、ガラス、塗料、印刷インク、インク、ワニス、粉末コーティングにおいて、かつ / または例えば、レーザーマーキング、IR 反射、光触媒作用のためなどの機能性用途における、本発明による透明効果顔料の使用である。

#### 【 0018 】

30

加えて、本発明に基づく目的は、少なくとも 1 種の本発明による透明効果顔料を有する物品を提供することによって達成される。

#### 【 0019 】

本発明によってコーティングされる非金属微小板形状基材は、好ましくは透明であり、すなわち、それは、可視光に対して少なくとも部分的に透過性である。「部分的に透過性」とは、本発明によれば、

#### 【 0020 】

##### 【 数 1 】

$$D_q = \frac{L_{\text{黒色}}^{*25}}{L_{\text{白色}}^{*25}}$$

40

#### 【 0021 】

として定義される不透明指数が、好ましくは < 0.35、さらに好ましくは < 0.28、特に好ましくは < 0.22、より特に好ましくは < 0.20であることを意味する。不透明指数はここでは、I I c 「不透明度の比較」に従ってそれぞれの基材 10 重量 % が添加されているニトロセルローズワニス ( Erco bronze mixed varnish 2615e colorless ; Maeder Plastiklack AG ) の黒色 - 白色不透明チャート ( Byko Chart 2853、Byk - Gardn

50

er)へのワニス施与物に基づき決定される。 $L^{*25}$  黒色 および  $L^{*25}$  白色 はそれぞれ、好ましくは Byk - Gardner's BYK - mac マルチアングル測色計を用いて、黒色 - 白色不透明チャートの黒色または白色背景上で  $25^{\circ}$  の計測角度で測定された明度値である。

#### 【0022】

非金属微小板形状基材は、天然マイカ微小板、合成マイカ微小板、ガラス微小板、 $SiO_2$  微小板、 $Al_2O_3$  微小板、カオリン微小板、タルク微小板、およびオキシ塩化ビスマス微小板からなる群から選択することができる。本発明によれば、透明効果顔料はまた、上記で示した非金属微小板形状基材の混合物をベースとしてよい。上記で挙げた非金属微小板形状基材はまた、少なくとも1種の高、および/または低屈折率金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物から作製されているか、またはそれを含む1つまたは複数の層を有してよく、か焼されていてよい。したがって、真珠光沢顔料または干渉顔料も、基材として使用することができる。好ましい一実施形態によれば、本発明によって使用される基材は、非コーティング、非金属、微小板形状、実質的に透明、好ましくは透明の基材である。

10

#### 【0023】

好ましくは、非金属微小板形状基材は、天然マイカ微小板、合成マイカ微小板、ガラス微小板、 $SiO_2$  微小板、 $Al_2O_3$  微小板、およびそれらの混合物からなる群から選択される。特に好ましくは、非金属微小板形状基材は、天然マイカ微小板、合成マイカ微小板、ガラス微小板、およびそれらの混合物からなる群から選択される。合成マイカ微小板 および/またはガラス微小板、さらには、それらの混合物が、非金属微小板形状基材としてさらに特に好ましい。特に、ガラス微小板が、非金属微小板形状基材として好ましい。

20

#### 【0024】

基材として使用することができるガラス微小板は、その組成に関して、ソーダ石灰ガラス、鉛クリスタルガラス、E - ガラス、A - ガラス、C - ガラス、ECR - ガラス、Duran ガラス、窓ガラス、実験室用ガラス、アルミノケイ酸ガラス、またはホウケイ酸ガラスなどのケイ酸塩ガラスからなっておりよい。ガラス微小板は、好ましくは、EP 1 980 594 B1 の教示に対応する、特に、主請求項に対応する、特に好ましくは、EP 1 829 833 B1 または EP 2 042 474 B1 の教示に対応する、特に、それぞれの主請求項に対応する組成を有する。基材として使用することができるガラス微小板の生産は好ましくは、EP 2 89 240 B1 において記載されている方法に従って行う。

30

#### 【0025】

さらなる一実施形態では、ガラス微小板を、その生産中に、少なくとも1種の無機染料の添加によって、所定に染色することができる。適切な染料は、ガラス組成物の個々の融解温度で分解しないものである。染料の割合は、ここでは、それぞれの場合にガラス組成物の合計重量に対して、好ましくは合計で0.1重量% ~ 20重量%の範囲、特に好ましくは、合計で0.2重量% ~ 15重量%の範囲、さらに特に好ましくは、合計で0.5重量% ~ 10重量%の範囲にある。適切な染料は特に、Au、Pd、またはPtなどの元素の貴金属、元素Cu、Cr、Mn、Fe、Ti、および/またはCoのカチオンまたは錯体アニオン、さらには、上記で列挙した染料の混合物である。

40

#### 【0026】

さらなる一実施形態では、基材として使用することができるガラス微小板の屈折率は、1.45 ~ 1.80 の範囲、好ましくは1.50 ~ 1.70 の範囲にある。

#### 【0027】

さらなる一実施形態では、微小板形状基材、特にガラス微小板を、酸化ケイ素、水酸化ケイ素、酸化ケイ素水和物を含むか、またはそれらからなる層内に包み込むことができる。例えば、ガラス微小板を使用する場合、上記で挙げたコーティングは、ガラス表面を、膨張などの化学的变化、ガラス成分の浸出、または攻撃的な酸被覆溶液中での溶解から保護することができる。

50

## 【 0 0 2 8 】

基材として使用することができる合成マイカ微小板は、CN 1 0 2 7 1 8 2 2 9 Aの主請求項によるか、またはUS 2 0 1 4 / 0 2 5 1 1 8 4 A1の主請求項による組成を有してよい。これはさらに、EP 0 7 2 3 9 9 7 A1の3頁から4頁の詳細によって生産することができる。

## 【 0 0 2 9 】

基材として使用することができる合成マイカ微小板は、好ましくは、蛍光X線(XRF)分析によると、好ましくはそれぞれの金属酸化物として表1に挙げられている成分を、そこに列挙されている範囲で含む式 $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ 、 $\text{KMg}_{2.1/2}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、または $\text{NaMg}_{2.1/2}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ のフッ素金雲母、特に、式 $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ のフッ素金雲母である。

10

## 【 0 0 3 0 】

## 【表1】

表1：XRF分析による合成マイカ微小板の好ましい組成

それぞれの場合に合成マイカ微小板の合計重量に対する重量%の値での合成マイカ微小板の組成	
SiO <sub>2</sub>	38～46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10～14
K <sub>2</sub> O	9～13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01～0.25
MgO	26～34
MnO	0～0.05
Na <sub>2</sub> O	0～13

20

## 【 0 0 3 1 】

コーティングされる非金属微小板形状基材の平均厚さは、好ましくは、50nm～5000nmの範囲、特に好ましくは60nm～3000nmの範囲、さらに特に好ましくは70nm～2000nmの範囲にある。「平均厚さ」とは、別段に示さない限り、本発明によれば、算術平均を意味する。

## 【 0 0 3 2 】

30

一実施形態では、コーティングされる非金属微小板形状基材としてのガラス微小板での平均厚さは、750nm～1500nmの範囲、好ましくは850nm～1400nmの範囲、特に好ましくは900nm～1300nmの範囲にある。微小板形状基材が薄いほど、本発明による透明効果顔料の全体厚さは小さくなる。したがって、その平均厚さが50nm～700nmの範囲、さらに好ましくは101nm～600nmの範囲、特に好ましくは160nm～500nmの範囲、さらに特に好ましくは200nm～400nmの範囲にあるガラス微小板も、非金属微小板形状基材として好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

さらなる一実施形態では、コーティングされる非金属微小板形状基材としての天然または合成マイカ微小板の平均厚さは、好ましくは80nm～1300nmの範囲、さらに好ましくは90nm～1000nmの範囲、特に好ましくは99nm～800nmの範囲、さらに特に好ましくは200nm～600nmの範囲にある。

40

## 【 0 0 3 4 】

50nmの平均厚さ未満の非金属微小板形状基材を、例えば、高屈折率金属酸化物でコーティングすると、それぞれの施与媒体への導入中にすでに破壊されてしまい、次いで、光沢の著しい低下の原因となる極めて脆性な顔料が得られる。

## 【 0 0 3 5 】

5000nmの平均基材厚さを超えると、その顔料は、全体で厚くなり過ぎ得る。これは、より不十分な比不透明度を随伴し、すなわち、本発明による透明効果顔料の重量単位当たりの被覆表面積が小さくなる。加えて、そのような厚い顔料は、より少ない程度で、

50

施与媒体中で背景に対して面平行に配向される。次いで、より不十分な配向は、光沢の低下をもたらす。全体が厚すぎる効果顔料はまた、触覚に関する用途において不利であり得る。

#### 【0036】

一実施形態では、非金属微小板形状基材の厚さ分布の相対標準偏差は、15%～100%、好ましくは17%～70%、特に好ましくは19%～61%、さらに特に好ましくは21%～41%である。[%]での相対標準偏差は、計算された標準偏差および平均厚さの商である。

#### 【0037】

非金属微小板形状基材の平均厚さは、硬化したワニスフィルムに基づいて決定され、この場合、セクションII k、「非金属微小板形状基材の平均厚さ、層2および3の平均層厚、コーティング全体の平均層厚、スペーサー層の平均高さ $h_a$ 、さらには、キャビティの平均高さ $h_H$ の決定」における下記の詳細に従って、本発明による透明効果顔料を、背景に対して実質的に面平行に整列させる。このために、硬化したワニスフィルムの研磨断面を走査電子顕微鏡(SEM)下で検査し、その際、少なくとも100の効果顔料の非金属微小板形状の透明な基材の厚さを決定し、統計学的に平均する。用語「平均」とは常に本発明によれば、別段に示さない限り、算術平均値を意味する。

#### 【0038】

Supra 35 走査電子顕微鏡(Zeiss)を用いて、本発明による透明効果顔料の研磨断面を使用して、走査電子顕微鏡写真を得た。

#### 【0039】

本発明による透明効果顔料は、任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および/または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層1を含む。層1は、任意選択で、少なくとも部分的に、層1に直接隣接する層、例えば、層2との混合層として存在してよい。

#### 【0040】

か焼後の本発明による透明効果顔料の層2および3は、好ましくは、高屈折率層、またはそれぞれ、その屈折率が好ましくは $n > 1.8$ 、特に好ましくは $n = 1.9$ 、さらに特に好ましくは $n = 2.1$ である高屈折率層である。層2および/または3中の少なくとも2種の異なる金属イオンの選択を、本発明では、それぞれの場合に層2または3においてそれらから形成される金属酸化物(複数可)、金属水酸化物(複数可)、および/または金属酸化物水和物(複数可)が、好ましくは $> 1.8$ の平均屈折率を有するように行う。

#### 【0041】

層2または3の少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物は、好ましくはTi、Fe、Sn、Mn、Zr、Ca、Sr、Ba、Ni、Sb、Ag、Zn、Cu、Ce、Cr、およびCoからなる金属の群から選択される、さらに好ましくはTi、Fe、Sn、Mn、Zr、Ag、Zn、Cu、およびCeからなる金属の群から選択される、特に好ましくはTi、Fe、Sn、Ag、Zr、およびCeからなる金属の群から選択される、さらに特に好ましくはTi、Fe、およびSnからなる金属の群から選択される、少なくとも2種の異なる金属イオンを含む。本発明によれば、少なくとも2種の異なる金属イオンの選択を、ここでは、本発明によって得られる効果顔料が透明であるように行う。「透明効果顔料」とは、本発明の文脈では、

#### 【0042】

##### 【数2】

$$D_q = \frac{L_{\text{黒色}}^{*25}}{L_{\text{白色}}^{*25}}$$

#### 【0043】

として定義される、その不透明指数 $D_q$ が0.55、好ましくは0.50、特に好ま

10

20

30

40

50



しくは 0.45、さらに特に好ましくは 0.41であることを意味する。不透明指数はここでは、セクション I Ic「不透明度の比較」の下記の詳細に従って、本発明によるそれぞれの効果顔料 6 重量%が添加されているニトロセルロースワニス (Erc o B r o n z e m i x e d v a r n i s h 2 6 1 5 e c o l o r l e s s ; M a e d e r P l a s t i k l a c k A G) の黒色 - 白色不透明チャート (B y k o C h a r t 2 8 5 3、B y k - G a r d n e r) へのワニス施与物に基づき決定される。

【0044】

それぞれの場合に X R F 分析によって決定され、それぞれの場合に元素金属として計算され、かつそれぞれの場合に本発明による透明効果顔料の合計重量に対して、T i、S n、Z r、C a、S r、B a、および Z n からなる金属の群から選択される非着色性金属イオンの割合は、好ましくは合計で > 13 重量%であり、非着色性金属イオンの割合は特に好ましくは、14 重量% ~ 80 重量%の範囲、さらに特に好ましくは 21 重量% ~ 65 重量%の範囲にあり、F e、T i、S n、M n、N i、S b、A g、C u、C e、C r、および C o からなる金属の群から選択される着色性金属イオンの割合は、好ましくは合計で 4 重量%であり、着色性金属イオンの割合は特に好ましくは、0.5 重量% ~ 2.7 重量%の範囲、さらに特に好ましくは 0.6 重量% ~ 2.1 重量%の範囲にある。本発明による透明効果顔料における着色性金属イオンに対する非着色性金属イオンの重量比は、ここでは、好ましくは > 6、特に好ましくは > 8、さらに特に好ましくは > 10 である。

【0045】

金属 T i および S n の群からの着色性金属イオンは、特に、酸化状態 + 3 または + 2 の T i および酸化状態 + 2 の S n に関する。

【0046】

少なくとも 2 種の異なる金属イオンは、好ましくは、層 2 および / または 3 中に均質に分布して存在するか、またはその中で勾配を形成している。例外的な場合には、少なくとも 2 種の異なる金属イオンは、層 2 および / または 3 中に不均質に分布して存在してもよい。

【0047】

「少なくとも 2 種の異なる金属イオン」とは、本発明によれば、異なる元素の少なくとも 2 種の金属イオン、例えば、チタンおよび鉄イオン、またはチタンおよびスズイオン、またはチタンおよびジルコニウムイオン、または鉄およびスズイオン、または鉄およびジルコニウムイオンなどが存在することを意味する。異なる金属イオンは、本発明による透明効果顔料の層 2 および / または層 3 中で、金属酸化物および / もしくは金属水酸化物および / もしくは金属酸化物水和物の混合物で、ならびに / または他にも、混合酸化物および / もしくは混合水酸化物および / もしくは混合酸化物水和物で存在し得る。層 2 および / または層 3 は、この金属酸化物および / もしくは金属水酸化物および / もしくは金属酸化物水和物の混合物、ならびに / または混合酸化物および / もしくは混合水酸化物および / もしくは混合酸化物水和物を含むか、またはそれらからなってもよい。

【0048】

本発明によれば、本発明による焼効果顔料中の層 2 および / または層 3 において T i および F e の金属イオンを使用する場合、それぞれの層の鉄イオン含有割合は、好ましくはチタン酸鉄として、好ましくは、擬板チタン石および / または擬金紅石として存在する。

【0049】

一実施形態では、2 つの層 2 または 3 の 1 つは、好ましくは T i、S n、Z r、および Z n からなる、さらに好ましくは T i、S n、および Z r からなる金属の群から選択される金属イオンの 1 種のみを含む。対応して、2 つの層 3 または 2 のそれぞれ他方は、好ましくは T i、S n、Z r、および Z n からなる、さらに好ましくは T i、S n、および Z r からなる金属の群から選択される少なくとも 2 種の異なる金属イオンを有する。

【0050】

好ましい一実施形態では、層 2 および層 3 の両方は、少なくとも 1 種の金属酸化物、金

10

20

30

40

50

属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、その際、少なくとも１種の金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは、好ましくはTi、Sn、Zr、およびZnからなる、さらに好ましくはTi、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも２種の異なる金属イオンを含むか、またはそれらである。

【００５１】

さらなる一実施形態では、スペーサー層によって遮断される層２および３は、それぞれの組成に関して同一である。

【００５２】

本発明による透明効果顔料が、Fe、Ti、Sn、Mn、Cu、Cr、Co、Ag、およびCeからなる金属の群から選択される少なくとも１種の着色性金属イオンを含む場合、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算されるその割合は、それぞれの場合に透明効果顔料の合計重量に対して、好ましくは合計で４重量％、さらに好ましくは合計で０．１重量％～３．４重量％の範囲、特に好ましくは合計で０．２重量％～３．７重量％の範囲、さらに特に好ましくは合計で０．３重量％～２．８重量％の範囲である。

【００５３】

好ましい一実施形態では、層２または３の少なくとも１つは、Ti、Fe、Sn、Mn、Zr、Ca、Sr、Ba、Ni、Sb、Ag、Zn、Cu、Ce、Cr、およびCoからなる金属の群から選択される少なくとも２種の異なる金属イオンを含み、その際、これらの２種の金属イオンの少なくとも１種は、Ti、Sn、Zr、およびZnからなる金属の群から選択され、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される、Fe、Ti、Sn、Mn、Cu、Cr、Co、Ag、およびCeからなる金属の群から選択される着色性金属イオンの割合は、本発明による透明効果顔料の合計重量に対して、好ましくは合計で４重量％である。

【００５４】

特に好ましい一実施形態では、層２または３の少なくとも１つは、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、その際、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは、金属TiおよびFeを含むか、またはそれらであり、その際、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される、Feに対するTiの重量比は、好ましくは＞６、さらに好ましくは＞１２、特に好ましくは＞４８、さらに特に好ましくは＞９６であり、XRF分析によって決定され、かつ元素金属として計算されるFeの割合は、本発明による透明効果顔料の合計重量に対して、好ましくは４重量％である。

【００５５】

さらに特に好ましい一実施形態では、層２または３の少なくとも１つは、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、その際、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは、金属TiおよびSnを含むか、またはそれらであり、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される、Snに対するTiの重量比は、好ましくは＞２、さらに好ましくは＞４、特に好ましくは＞５、さらに特に好ましくは＞６であり、XRF分析によって決定され、かつ元素金属として計算されるSnの割合は、それぞれの場合に本発明による透明効果顔料の合計重量に対して、好ましくは１重量％～２５重量％の範囲、さらに好ましくは２重量％～１９重量％の範囲、さらに好ましくは４重量％～１７重量％の範囲、さらに好ましくは７重量％～１４重量％の範囲、特に好ましくは１０重量％～１９重量％の範囲、さらに特に好ましくは２重量％～５重量％の範囲から選択される。

【００５６】

さらに特に好ましい一実施形態では、層２または３の少なくとも１つは、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、その際、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは、金属TiおよびZrを含むか、

またはそれらであり、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される、Zrに対するTiの重量比は、好ましくは $> 2$ 、さらに好ましくは $> 4$ 、特に好ましくは $> 5$ 、さらに特に好ましくは $> 6$ であり、XRF分析によって決定され、かつ元素金属として計算されるZrの割合は、それぞれの場合に本発明による透明効果顔料の合計重量に対して、好ましくは1重量%~25重量%の範囲、さらに好ましくは2重量%~19重量%の範囲、特に好ましくは4重量%~15重量%の範囲、さらに特に好ましくは6重量%~14重量%の範囲から選択される。

#### 【0057】

本発明による透明効果顔料の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の含量を蛍光X線(XRF)分析によってそれぞれの金属酸化物として決定し、それぞれの元素金属として計算することができる。このために、透明効果顔料を、四ホウ酸リチウムガラスタブレットに組み込み、固体サンプル測定ピーカーに固定し、そこから測定する。測定デバイスとして、Thermo Scientific Advantix ARLデバイスを使用した。

#### 【0058】

層1の平均層厚は、好ましくは10nm未満、特に好ましくは5nm未満、さらに特に好ましくは3nm未満であり、その際、層1は、非金属微小板形状基材または任意選択で存在するコーティングを完全に包み込んでいるか、または不完全に包み込んでいる。本発明による透明効果顔料の層2および3の平均層厚は、それぞれの場合に好ましくは30nm~300nmの範囲、さらに好ましくはそれぞれの場合に35nm~250nmの範囲、特に好ましくはそれぞれの場合に40nm~230nmの範囲、さらに特に好ましくはそれぞれの場合に50nm~180nmの範囲にある。

#### 【0059】

好ましい一実施形態では、層2および3の平均層厚は、ほぼ同一である。

#### 【0060】

「ほぼ同一の平均層厚」とは、本発明によれば、層2の平均層厚および層3の平均層厚の商が、好ましくは0.5~1.8の範囲、さらに好ましくは0.7~1.6の範囲、特に好ましくは0.8~1.4の範囲、さらに特に好ましくは0.9~1.2の範囲にあることを意味する。

#### 【0061】

さらなる一実施形態では、層2および3の組成が材料の点において異なる場合、それぞれの光学的層厚は、ほぼ同一であり、その際、層2および3の光学的層厚は、公知の $\text{Lambd}a/4$ 規則に従ってもよいし、または従わなくてもよい。光学的層厚は、それぞれの層の屈折率および平均層厚の積と定義される。

#### 【0062】

本発明による透明効果顔料のコーティング全体の平均層厚は、好ましくは750nmである。コーティング全体の平均層厚は、好ましくは50nm~550nmの範囲、特に好ましくは78nm~430nmの範囲、さらに特に好ましくは95nm~340nmの範囲にある。「コーティング全体」とは、基材表面から出発して、そこから垂直に一方方向に延びる全コーティングを意味する。

#### 【0063】

一実施形態では、層2および3の層厚分布の相対標準偏差は、それぞれの場合に2%~74%、好ましくはそれぞれの場合に3%~63%、特に好ましくはそれぞれの場合に4%~57%、さらに特に好ましくはそれぞれの場合に5%~49%であり、コーティング全体の層厚分布の相対標準偏差は、0.3%~31%、好ましくは1%~27%、特に好ましくは1.2%~24%、さらに特に好ましくは1.9%~22%である。[%]での相対標準偏差は、計算された標準偏差および平均厚さの商である。

#### 【0064】

層2および3の間のスペーサー層は、好ましくは、非金属微小板形状基材の表面と実質的に平行に配置される。「実質的に平行」とは、本発明の文脈では、走査電子顕微鏡研磨

10

20

30

40

50

断面写真において、スペーサー層を通して設けられた回帰線が、非金属微小板形状基材の表面上に設けられた回帰線に対して、好ましくはゼロに近い勾配を有することを意味する。

#### 【 0 0 6 5 】

コーティング全体内でのスペーサー層の位置は、様々であり得る。例えば、層 2 および 3 の平均層厚がほぼ同一である場合、スペーサー層は、コーティング全体に関して、任意選択の層 1 が好ましくは極めて薄く、特に好ましくは数原子の層厚しかないので、好ましくは任意選択の層 1、さらには層 2 および 3 から作製されるコーティング全体のほぼ中央にある。スペーサー層は、好ましくは任意選択の層 1、さらには層 2 および 3 から作製されるコーティング全体に関して、好ましくはコーティング全体の 1 / 6 と 6 / 6 との間に配置される。「1 / 6」はここでは、好ましくは任意選択の層 1、さらには層 2 および 3 から作製されるコーティング全体の、非金属微小板形状基材側の割合を示し、「6 / 6」は、非金属微小板形状基材とは反対側の割合を示す（図 7）。

#### 【 0 0 6 6 】

層 2 および 3 の間に形成されるスペーサー層は、好ましくは、一方では、スペーサー層に隣接する層を両面で相互に接続させ、他方では、それらを間隔を空けて相互に離れたままにするスペーサーとも呼ばれ得る接続部を有する。走査電子顕微鏡法を使用して撮影された研磨断面写真から分かり得るとおり、この接続部またはスペーサーは、例えば、カラムとも呼ばれ得るバーの形態で、非金属微小板形状基材の表面に対して約 90°、例えば、80°～100°の角度で配置されてよい。しかしながら、それらは、5°～175°の任意の他の角度を形成してもよい。スペーサー、特にバー、好ましくはスペーサー、好ましくはバーの縦軸は、それぞれの場合に非金属微小板形状基材の表面に対して、好ましくは15°～150°の範囲の角度で、特に好ましくは35°～135°の範囲の角度で配置される。角度を決定する場合に、基材面が第1のアームを形成する。それぞれの場合に観察されるバーの外側の一方が、第2のアームを形成する。2つのアームの角度の頂点から出発して、内角は決定され、その際、走査電子顕微鏡法を使用して撮影された研磨断面写真を上から見て、基材面において、0°を左に、かつ180°を右に置くことが想定される。

#### 【 0 0 6 7 】

接続部またはスペーサーは、種々の幾何学的形状を想定してよく、好ましくはスペーサー層全体上に均一に分布される。例えば、接続部またはスペーサーは、メッシュ状、格子状、はしご様、スポンジ様、またはハニカム状で存在し得る。一部の場合には、例えば、EP 2 371 908 A2、EP 1 546 063 A1、またはEP 1 121 334 A1から公知のものなどのフォトリソグラフィ結晶または逆フォトリソグラフィ結晶におけるものと同様である構造要素を認めることも可能である。

#### 【 0 0 6 8 】

接続部またはスペーサーは、少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む。好ましい一実施形態では、接続部またはスペーサーは、材料の点において、スペーサー層の両面上に位置する層と同一の組成を含む。別法では、接続部またはスペーサー内で、勾配が、様々な金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の間で形成されていてもよい。

#### 【 0 0 6 9 】

好ましい一実施形態では、接続部またはスペーサーは、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その際、その金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の金属イオンは、Ti、Fe、Sn、Mn、Zr、Ca、Sr、Ba、Ni、Ag、Zn、Cu、Ce、Cr、およびCoからなる金属の群から、さらに好ましくはTi、Fe、Sn、Mn、Zr、Ag、Zn、Cu、およびCeからなる群から、特に好ましくはTi、Fe、Sn、Zr、Ag、およびCeからなる群から、さらに特に好ましくはTi、Fe、およびSnからなる群から選択される、少なくとも2種の金属イオンを含むか、またはそれらである。

## 【0070】

本発明者らは、接続部またはスペーサーが、隣接層の、したがって、本発明による透明効果顔料の機械的安定化ももたらし得ると推測している。接続部またはスペーサーの数、接続部またはスペーサーがスペーサー層内でもたらし得る様々な種類の角度および幾何学的形状、ならびに好ましくはスペーサー層内でのその均一で二次元的分布によって、機械的に非常に安定な効果顔料がおそらく形成される。好ましくは任意選択の層1、さらには層2および3から作製されるコーティング全体と、非金属微小板形状基材との間の接着は、本発明による透明効果顔料の場合には非常に良好である。本発明による透明効果顔料は、いわゆるワーリングブレンダー試験において起こるような極度のせん断条件にも、検出可能な損傷を伴うことなく耐える。ワーリングブレンダー試験の実行は、下記のセクションII f「ワーリングブレンダー試験」において記載する。

10

## 【0071】

本発明による透明効果顔料は、その意外に良好な機械的安定性に加えて、下記のセクションII g「化学的耐性の決定」における記載に従って説明されるであろうとりの優れた化学的耐性を有する。

## 【0072】

本発明による透明効果顔料のスペーサー層は、好ましくは、5 nm ~ 120 nmの範囲、さらに好ましくは10 nm ~ 105 nmの範囲、さらに好ましくは16 nm ~ 90 nmの範囲、さらに好ましくは21 nm ~ 76 nmの範囲、特に好ましくは22 nm ~ 67 nmの範囲、さらに特に好ましくは26 nm ~ 60 nmの範囲の平均高さ $h_a$ を有する(図6)。

20

## 【0073】

走査電子顕微鏡研磨断面写真に基づき、スペーサー層の平均高さ $h_a$ 、層2および3のそれぞれの平均層厚、さらにはコーティング全体の平均層厚を決定するために、上部および下部基材表面を、それぞれ基線として使用する。「上部および下部基材表面」とは、それぞれの場合に、走査電子顕微鏡研磨断面写真における非金属微小板形状基材の長手側を意味する。基線は、走査電子顕微鏡研磨断面写真において、非金属微小板形状基材の表面に沿って、走査電子顕微鏡研磨断面写真の左および右側エッジからの直線によって、2つの交差点、すなわち、基材 - 任意選択の層1または基材 - 層2を相互に接続することによって設けられる。

30

## 【0074】

Axi o V i s i o n 4 . 6 . 3 . イメージ - プロセッシングソフトウェア ( Z e i s s ) を使用して、走査電子顕微鏡研磨断面写真を検査した。微小板形状基材の2つの表面に対応する上部および下部基線に対して90°の角度で、多くの平行線を50 nm間隔で引いて、走査電子顕微鏡研磨断面写真において示されている効果顔料上に格子が設けられるようにする(図4)。走査電子顕微鏡研磨断面写真の倍率は、P o l a r o i d 5 4 5 ( 4 インチ x 5 インチ ) に対して好ましくは少なくとも50,000倍である。非金属微小板形状基材のそれぞれの基線から出発して、それぞれの場合の外側層3またはそれぞれの場合に最外側の層の方向で、それぞれの基線に垂直に配置された平行線と、任意選択の層1と層2との、層2とスペーサー層との、スペーサー層と層3との、および層3と環境またはあり得るさらなる施与層とのそれぞれの境界面との間の交差点を手動で測定する。この場合、50 nm間隔で引かれた線の1つは、接続点またはスペーサーのすぐ上にあることとなり得る。この場合、層3と環境またはあり得るさらなる施与層との境界面における線のそれぞれの交差点のみを記録する。

40

## 【0075】

これらの測定値から、層2および3の層厚、コーティング全体の層厚、任意選択でさらに存在する層の層厚、さらには、スペーサー層の高さ $h_a$ を引き算によって得る。層2の層厚は、層2とスペーサー層との境界面で測定された交差点と、任意選択の層1と層2との境界面または基線と層2との境界面で測定された交差点との間の差から得るが、ただし、非金属微小板形状基材が、さらなる層で以前に被覆されていないことを条件とする。層

50

3の層厚は、層3と環境またはあり得るさらなる施与コーティングとで測定された交差点と、スペーサー層と層3とで測定された交差点との間の差から得る。コーティング全体の層厚は、層3と環境またはあり得るさらなる施与コーティングと環境との交差点と、それぞれの基線との交差点との間の差から得る。スペーサー層の高さ $h_a$ は、スペーサー層と層3とで測定された交差点と、層2とスペーサー層とで測定された交差点との間の差から得る。あり得るさらなる施与層の層厚を同様に決定し、引き算の間に対応して考慮する。

【0076】

平均層厚または平均高さ $h_a$ の上記で示した値を決定するために、こうして決定された層厚または高さ $h_a$ の個々の値から、それぞれの算術平均値を形成する。有意な統計のために、上述の測定を、少なくとも100の、基線に対して垂直に配置された平行線上で実施する。

10

【0077】

さらに、走査電子顕微鏡写真に50nm間隔で引かれた上記の線を使用して、マイクロメーター当たりの接続部またはスペーサーの数、さらには、パーセンテージとしての線の数当たりの接続部またはスペーサーの数として定義されるバーの本数密度を決定する。

【0078】

高さ $h_{ma}$ は、スペーサー層の中央を示す。それは、任意選択の層1、層2の層厚、およびスペーサー層の高さ $h_a$ の半分の合計として生じる。スペーサー層の中央の相対高さ $h_{Rma}$ は、 $h_{ma}$ およびコーティング全体の層厚の比から生じる。相対高さの標準偏差 $h_{Rma}$ は、好ましくは0.2%~18%の範囲、さらに好ましくは0.3%~15%の範囲、特に好ましくは0.4%~11%の範囲、さらに特に好ましくは0.5%~8%の範囲にある。相対高さの標準偏差 $h_{Rma}$ は、スペーサー層が、コーティング全体内で、非金属微小板形状基材の表面に対して平行な規定の位置に配置されているという事実の尺度である。

20

【0079】

本発明による透明効果顔料が少なくとも1つのさらなるスペーサー層を有する場合、その高さ $h_{ma}$ 、さらには、少なくとも1つのさらなるスペーサー層の中央の相対高さ $h_{Rma}$ も、走査電子顕微鏡法を使用して撮影された研磨断面写真に基づき上記の方法によって決定する。相対高さの標準偏差 $h_{Rma}$ について上記で示した値は、さらなるスペーサー層にも対応して当てはまる。

30

【0080】

例えば、二酸化チタンでコーティングされた真珠光沢顔料が、コーティング中に、コーティング全体にわたって統計学的に分布している空孔を有することは、当業者に公知である(図5)。この真珠光沢顔料は、スペーサー層を有さない。しかしながら、スペーサー層、さらには、スペーサー層内に位置する本発明による透明効果顔料のキャビティは、コーティング全体にわたって統計学的に分布するものではなく、非金属微小板形状基材の表面に対して平行にコーティング全体に配置されている。統計学的に分布している空孔の中心から、基材表面までの距離も、上記の方法に従って走査電子顕微鏡研磨断面写真に基づき決定した。このために、微小板形状基材の2つの表面に対応する上部および下部基線に対して90°の角度で、多くの平行な線を50nm間隔で引いて、走査電子顕微鏡研磨断面写真において示されているスペーサー層を含まない真珠光沢顔料上に格子を設けるようにした。平行線の1つが、1つまたは複数の空孔上にあるようになった場合に、その高さ(複数可)、その空孔中心(複数可)、および空孔中心または空孔中心(複数)から基材表面までの距離を決定した。標準偏差は、空孔中心の統計学的分布から決定することもできる。現況技術からの真珠光沢顔料では、すなわち、スペーサー層を含まない真珠光沢顔料の場合には、統計学的に分布する空孔の中心から基材表面までの距離の標準偏差は>20%である。統計学的に分布する空孔の中心から基材表面までの距離の標準偏差は、したがって、値において、本発明による透明効果顔料のスペーサー層の中心の相対高さの標準偏差とは明らかに異なる。したがって、スペーサー層を含まない真珠光沢顔料の、空孔中心から基材表面までの距離の標準偏差は、本発明による透明効果顔料のスペーサー層の中

40

50

央の相対高さの標準偏差と対照をなし得る。

【0081】

本発明による透明効果顔料が1つよりも多いスペーサー層をコーティング内に有する場合、個々の層およびスペーサー層を測定するために直前で記載した方法に対応して転用する。

【0082】

一実施形態では、スペーサー層の高さ分布の相対標準偏差は、4%~75%、好ましくは7%~69%、特に好ましくは9%~63%、さらに特に好ましくは13%~60%である。高さ分布の[%]での相対標準偏差は、計算された標準偏差および平均高さの商である。

10

【0083】

好ましい一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、少なくとも1つのスペーサー層内に、マイクロメートル当たり0~17の範囲、さらに好ましくは0~14の範囲、特に好ましくは1~11の範囲、さらに特に好ましくは1~9の範囲の数の接続部またはスペーサーを有する。

【0084】

好ましい一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、少なくとも1つのスペーサー層内に、<85%、好ましくは1%~75%の範囲、特に好ましくは1%~63%の範囲、さらに特に好ましくは1%~49%の範囲の、線の本数当たりの接続部またはスペーサーの数としてパーセンテージで定義されるバー本数密度を有する。85%のバー本数密度を超えると、本発明の意味の範囲内では、高い割合の接続部またはスペーサーは、事実上連続コーティングをもたらすので、スペーサー層とはもはや議論されない。

20

【0085】

さらに好ましい一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、非金属微小板形状基材の表面に実質的に平行に配置された少なくとも1つのスペーサー層を含み、その際、少なくとも1つのスペーサー層は、それぞれの場合に、19nm~83nmの範囲、特に好ましくは27nm~66nmの範囲、さらに特に好ましくは33nm~57nmの範囲の平均高さ $h_a$ を有する。

【0086】

特に好ましい一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、16nm~79nmの範囲、好ましくは21nm~66nmの範囲、さらに特に好ましくは23~57nmの範囲の平均高さ $h_a$ の少なくとも1つのスペーサー層を有し、その際、少なくとも1つのスペーサー層内で、マイクロメートル当たりの接続部またはスペーサーの数は、0~8の範囲、好ましくは0~6の範囲、特に好ましくは1~5の範囲、さらに特に好ましくは1~4の範囲から選択される。

30

【0087】

上記の接続部またはスペーサーに加えて、スペーサー層はキャビティを含む。このキャビティは、層2および3、さらには接続部またはスペーサーによって空間的に区切られている。

【0088】

このキャビティのエネルギー分散型X線微量分析(EDX分析)は、固体または液体材料のいずれの表示ももたさず、結果として本発明者らは、現在利用可能な分析方法を使用して、スペーサー層内のキャビティがガス、おそらく空気を含むと推測している。接続部またはスペーサーは、他方で、上述のとおり少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む。

40

【0089】

本発明による透明効果顔料のスペーサー層内のキャビティは、2nm~119nmの範囲、好ましくは6nm~105nmの範囲、特に好ましくは11nm~85nmの範囲、さらに特に好ましくは18nm~53nmの範囲の平均高さ $h_H$ であってよい。「高さ $h_H$ 」とは、下部および上部キャビティ境界線の間の最大距離を意味する。これを、高さ $h$

50

。のために上記した方法に従って決定するが、その際、走査電子顕微鏡法を使用して撮影された研磨断面写真において、非金属微小板形状基材の表面に対して $90^\circ$ の角度で、平行線を $50\text{ nm}$ 間隔で引く。上部および下部キャビティ境界線とのこれらの線の2つの交差点の間の差を、高さ $h_H$ によって表す。この場合にも、有意な統計のために、上記の測定を少なくとも $100$ の線で実施する。したがって、平均高さ $h_a$ は、平均高さ $h_H$ での最大値を表す。したがって、いくつかのキャビティが、スペーサー層内で上下に存在してもよい。

#### 【0090】

スペーサー層の平均高さ $h_a$ 、さらには、キャビティの平均高さ $h_H$ を、硬化したワニスフィルムに基づき決定し、その際、セクションI I k「非金属微小板形状基材の平均厚さ、層2および3の平均層厚、コーティング全体の平均層厚、スペーサー層の平均高さ $h_a$ 、さらには、キャビティの平均高さ $h_H$ の決定」における記載に従って、本発明による透明効果顔料を、背景に対して実質的に面平行に整列させる。このために、 $h_a$ について上記したとおりに、硬化したワニスフィルムの研磨断面を走査電子顕微鏡 (SEM) 下で検査する。この研磨断面とは別に、本発明による透明効果顔料は、FIB (集束イオンビーム) 法によって切断することができる。このために、高度に加速されたイオン (例えば、ガリウム、キセノン、ネオン、またはヘリウム) の微細なビームをイオン光学システムによってあるポイントに集束し、処理すべき効果顔料表面上で線ごとにガイドする。イオンは、そのエネルギーの大部分を効果顔料表面との衝突で放射し、このポイントでコーティングを破壊し、それが、線ごとの材料除去をもたらす。また、上記の方法に従って、次いで撮影された走査電子顕微鏡写真に基づき、平均高さ $h_a$ 、層2および3の平均層厚、さらには、コーティング全体の平均層厚を決定することができる。また、FIB法によって切断された効果顔料の走査電子顕微鏡写真に基づき、非金属微小板形状基材の平均厚さを決定することができる。

#### 【0091】

さらなる一実施形態では、走査電子顕微鏡研磨断面写真に基づき測定すると、本発明による透明効果顔料は、効果顔料全体にわたって分布するスペーサー層内に、 $51\% \sim 99\%$ の範囲、好ましくは $63\% \sim 96\%$ の範囲、特に好ましくは $76\% \sim 95\%$ の範囲、さらに特に好ましくは $84\% \sim 94\%$ の範囲のキャビティの表面割合を含む。接続部またはスペーサーは、好ましくは $1\% \sim 49\%$ の範囲、特に $4\% \sim 37\%$ の範囲、特に好ましくは $5\% \sim 24\%$ の範囲、さらに特に好ましくは $6\% \sim 16\%$ の範囲の表面割合を有する。

#### 【0092】

さらに、スペーサー層中で接続部またはスペーサーが占める合計体積が、キャビティが占める合計体積よりも小さいことが好ましい。好ましくは、スペーサー層中の接続部またはスペーサーが占める合計体積は、キャビティが占める合計体積の $50$ 体積%未満、さらに特に $30$ 体積%未満、特に好ましくは $20$ 体積%未満、さらに特に好ましくは $10$ 体積%未満である。

#### 【0093】

本発明による透明効果顔料では、EP 1 422 268 A2による教示の空孔とは異なり、スペーサー層内に位置するキャビティは、明らかに望ましい。EP 1 422 268 A2では、高い彩度および高い輝度を有する顔料を得るためには、低い多孔性および可能な限り小さい空孔を有するコーティングが必要である。EP 1 422 268 A2による顔料は、スペーサー層を有さない。本発明では、コーティング全体に無作為に分布してなく、スペーサー層内で非金属微小板形状基材の表面に対して実質的に平行に位置するキャビティは、本発明による透明効果顔料の光学的特性にマイナスの影響を有さない。対照的に、本発明による透明効果顔料は、単一層でコーティングされた顔料と比較すると、もちろん同じ非金属微小板形状基材、同じ粒径、および同一の第1のコーティングを想定して、より高い光沢、さらには、任意選択でより高い彩度によって特徴づけられる。

#### 【0094】



このより高い光沢は、スペーサー層と、それに隣接する層との間の屈折率の差が最大であり、それが、フレネルの法則に従って、それぞれの場合に、これらの境界面で最大の光反射をもたらすという事実によって説明され得る。キャビティでは、約1の空気の屈折率をこの場合には基礎として使用する。スペーサー層への光線衝突は、その境界面上で部分的に反射され、その際、フレネルの法則による反射のそれぞれの強度は、スペーサー層に隣接する層の屈折率の差に依存する。そのような部分的な反射がそれぞれ個々の境界面で生じるので、全体反射も、境界面の数に伴って増大する。したがって、本発明による透明効果顔料の場合には、光線は、複数回部分的に反射され、このことが、従来の単一コーティングされた顔料と比較すると、干渉色の明らかに強い光沢、およびより強い強度の効果を有する。キャビティがコーティング全体に統計学的に分布している場合、すなわち、非金属微小板形状基材に対して実質的に平行ではない場合、光学的経路長は、コーティング全体で様々である。これによって、干渉条件が十分に満たされないことになり、したがって、強化また消失は生じない。

10

#### 【0095】

本発明による透明効果顔料の光沢は、下記のセクションII d「光沢の測定」における記載に従って、Byk-Gardner Micro-TRI-Gloss光沢測定器を使用して黒色-白色不透明チャートに基づき決定される。本発明による透明効果顔料の彩度も、下記のセクションII b「角度による色の測定」において説明するとおりにBYK-macマルチアングル測色計(Byk-Gardner)を用いて黒色-白色不透明チャートに基づき決定される。グリッターおよび粒状度などのさらなる任意選択の効果を、下記のセクションII e「効果の測定」における記載に従って決定する。

20

#### 【0096】

一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、上記の層1、2、および3に加えて、非金属微小板形状基材から観察して、任意選択の層1もしくは層2の下に、および/または層3の上に配置されていてよいさらなる高および/または低屈折率層を含む。これらのさらなる層は、金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物を含んでよく、その際、金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物の金属イオンは、Ti、Fe、Sn、Mn、Zr、Ca、Sr、Ba、Ni、Ag、Zn、Cu、Ce、Cr、およびCoからなる金属の群、好ましくはTi、Fe、Sn、Zr、Ag、Zn、Cu、Ce、Crからなる金属の群から選択され、特に好ましくはTi、Fe、およびSnからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである。加えて、これらのさらなる層は、Ag、Al、Cr、Ni、Au、Pt、Pd、Cu、Zn、およびTiからなる群から選択される、好ましくはAg、Au、およびCuからなる群から選択される半透明の金属、またはそれぞれの場合にそれらの合金および/もしくは混合物を含んでよい。本発明によれば、さらなる層を、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される、Fe、Ti、Sn、Mn、Cu、Cr、Co、Ag、およびCeからなる金属の群から選択される着色性金属イオンの割合が、それぞれの場合に透明効果顔料の合計重量に対して好ましくは合計で4重量%、さらに好ましくは合計で0.1重量%~3.4重量%の範囲、特に好ましくは合計で0.2重量%~3.7重量%の範囲、さらに特に好ましくは合計で0.3重量%~2.8重量%の範囲であるように選択する。さらに、XRF分析によって決定される少なくとも1種の半透明の金属の割合は、それぞれの場合に透明効果顔料の合計重量に対して好ましくは合計で2重量%、特に好ましくは合計で0.03重量%~1.3重量%の範囲、さらに特に好ましくは0.1重量%~0.8重量%の範囲である。本発明による透明効果顔料が少なくとも1種の着色性金属イオンおよび少なくとも1種の半透明の金属を含む場合、非金属微小板形状基材中、またはコーティング中であるかどうかに関わらず、その割合は、透明効果顔料の合計重量に対して好ましくは合計で4重量%である。

30

40

#### 【0097】

一実施形態では、本発明による透明効果顔料の層のそれぞれを、ドーピングで得ることができ、その際、ドーピングは、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物

50

水和物を含んでよく、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは、Ca、Mg、Al、Ce、Zr、またはSn、好ましくはAl、Zr、またはSnからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである。ドーピングの割合は、それぞれの場合に透明効果顔料の合計重量に対して好ましくは合計で1重量%、特に好ましくは合計で0.5重量%、さらに特に好ましくは合計で0.2重量%である。

【0098】

さらなる一実施形態では、層2および3の間のスペーサー層に加えて、本発明による透明効果顔料のコーティング全体は、同じく非金属微小板形状基材の表面に対して実質的に平行に配置された少なくとも1つのさらなるスペーサー層を含んでよい。本発明による透明効果顔料は好ましくは、その光学的品質が低下するので、4つ以下のスペーサー層をコーティング全体内に含む。本発明によれば、本発明による透明効果顔料が1つよりも多いスペーサー層を含む場合にも、コーティング全体に関して、コーティング全体の1/6または6/6のいずれにもスペーサー層は存在しない。

10

【0099】

したがって、本発明による透明効果顔料は、それらのコーティングに応じて、異なる干渉色を有してよい。

【0100】

本発明による透明効果顔料は、任意の所望の平均粒径 $D_{50}$ を有してよい。本発明による透明効果顔料の $D_{50}$ 値は、好ましくは、 $3\mu\text{m} \sim 350\mu\text{m}$ の範囲にある。本発明による透明効果顔料の $D_{50}$ 値は、好ましくは $4\mu\text{m} \sim 211\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $6\mu\text{m} \sim 147\mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは $7\mu\text{m} \sim 99\mu\text{m}$ の範囲、さらに特に好ましくは $8\mu\text{m} \sim 56\mu\text{m}$ の範囲にある。極めて好ましくは、本発明による透明効果顔料は、 $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ の範囲または $10\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ の範囲または $25\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ の範囲または $30\mu\text{m} \sim 65\mu\text{m}$ の範囲または $40\mu\text{m} \sim 140\mu\text{m}$ の範囲または $135\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ の範囲の $D_{50}$ 値を有する。

20

【0101】

本発明による透明効果顔料の $D_{10}$ 値は、好ましくは、 $1\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ の範囲を含む。特に好ましくは、本発明による透明効果顔料の $D_{10}$ 値は、 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲または $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲または $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の範囲または $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ の範囲または $25\mu\text{m} \sim 65\mu\text{m}$ の範囲または $75 \sim 110\mu\text{m}$ の範囲にある。

30

【0102】

本発明による透明効果顔料の $D_{90}$ 値は、好ましくは、 $6 \sim 500\mu\text{m}$ の範囲を含む。特に好ましくは、本発明による透明効果顔料の $D_{90}$ 値は、 $8\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ の範囲または $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の範囲または $40\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$ の範囲または $68\mu\text{m} \sim 110\mu\text{m}$ の範囲または $120\mu\text{m} \sim 180\mu\text{m}$ の範囲または $400\mu\text{m} \sim 490\mu\text{m}$ の範囲にある。

【0103】

レーザー回折法によって得られるとおりの体積平均サイズ分布関数の累積度数分布の $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、または $D_{90}$ 値は、測定された効果顔料の10%、50%、または90%が、それぞれの場合に示された値以下である体積平均直径を有することを示している。本発明による透明効果顔料のサイズ分布曲線は、ここでは、Malvern's Mastersizer 2000デバイスで製造者の指示に従って決定される。散乱光シグナルの評価は、フラウンホーファー理論に従って行われ、これには、粒子の屈折および吸収動も包含される。

40

【0104】

好ましい一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、 $0.7 \sim 2.0$ の範囲、好ましくは $0.7 \sim 1.5$ の範囲、さらに好ましくは $0.8 \sim 1.3$ の範囲、特に好ましくは $0.8 \sim 1.2$ の範囲、さらに特に好ましくは $0.85 \sim 1.1$ の範囲の、

【0105】

50

【数 3】

$$\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

【0106】

として定義されるスパン D を有する。得られる効果顔料の色純度および / または光沢に関する狭いサイズ区分の利点は、例えば、EP 2 217 664 A1、EP 2 346 950 A1、EP 2 356 181 A1、EP 2 346 949 A1、EP 2 367 889 A1 において記載されている。

10

【0107】

本発明による透明効果顔料は、下記のとおり生産することができる：

- 50 ~ 100 の範囲の温度で、非金属微小板形状基材を水中に懸濁させ、
- 任意選択で、無機塩基の同時添加と共に水溶性スズ塩を添加することによって、酸化スズ、水酸化スズおよび / または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる非か焼層を施与し、
- それぞれの場合に無機塩基の同時添加と共に、3つの水溶性金属塩を順に添加することによって、3つの非か焼層 A、B、および C を、金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物の形態で順に施与し、その際、第2の水溶性金属塩（層 B を生成するためのもの）は、金属イオンに関して、層 A または層 C を生成するための他の2つの水溶性金属塩とは異なり、
- コーティングされた基材をコーティング溶液（複数可）から分離し、コーティングされた基材を、任意選択で、洗浄し、かつ / または任意選択で、乾燥させ、
- 600 ~ 1100 の範囲、好ましくは 625 ~ 930 の範囲、特に好ましくは 750 ~ 890 の範囲の温度でコーティングされた基材をか焼して、少なくとも1つのスペーサー層を含む本発明による透明効果顔料を得る。

20

【0108】

好ましい一実施形態では、本発明による透明効果顔料を、上記の方法に従って生産する。

30

【0109】

それぞれの金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物の施与、好ましくは堆積を、好ましくは、金属塩に応じて、pH 1 . 4 ~ 10 . 0 の範囲の一定の pH で行う。

【0110】

少なくとも3つの順に施与される、好ましくは堆積される金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物に加えて、もちろん、さらなる金属酸化物、金属水酸化物、および / または金属酸化物水和物を、前に、かつ / または後に施与することができ、その結果、さらなる層を、層配列 [ 任意選択の層 1 / 2 / スペーサー層 / 層 3 ] の下に、または上に配置することができる。

40

【0111】

か焼中に、層 B 中に存在する金属イオンが意外にも、層 A および / または層 C におそらく拡散して、混合金属酸化物および / もしくは混合金属水酸化物および / もしくは金属酸化物水和物、ならびに / または金属酸化物および / もしくは金属水酸化物および / もしくは金属酸化物水和物の混合物を、層 A および / または層 C 中で形成する。か焼中の層 B から層 A および / または層 C への金属イオンの拡散によって、本発明による層 2 および 3、さらにはその間のスペーサー層が形成され、その際、2つの層 2 および 3 の少なくとも1つは、少なくとも2種の異なる金属イオンを含む。したがって、元々は3つの順に堆積された層 A、B、および C から、か焼中に、層 2 および 3、さらにはその間のスペーサー層が形成され、その際、2つの層 2 および 3 の少なくとも1つは、少なくとも2種の異なる

50

金属イオンを含む。

【0112】

とりわけ、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の相互に対して異なる移動度が、か焼中のスペーサー層の形成を担うと推測される。この場合、層B中に含有される金属イオンの移動度は、層Aおよび／またはCに含有される金属イオンの移動度と競合するが、ただし、金属イオンが層Bから隣接層Aおよび／またはCの少なくとも1つに拡散し、層Aおよび／またはCの少なくとも1つからの金属イオンが層Bに拡散することを条件とする。現在、本発明者らは、か焼中の層B中に含有される金属イオンの移動度が層Aおよび／またはC中に含有される金属イオンの移動度よりも高いことが、スペーサー層を形成するための可能な説明の1つであると推測している。加えて、金属イオンに関する濃度勾配は、スペーサー層の形成に有利に働き、すなわち、層Bからのより移動性な金属イオンは、その逆よりも、隣接層Aおよび／またはCの1つに拡散し得ると推測される。まとめると、スペーサー層の形成は、か焼中に、例えば、エントロピーおよび／またはエンタルピー作用などの非常に幅広い様々なさらなる因子の複雑な相互作用によってもたらされることが立証されているが、しかしながら、これは、まだ最終的には解明されていない。少なくとも1つのさらなるスペーサー層の形成でももちろん、上記の考察が対応して当てはまる。

10

【0113】

好ましい一実施形態では、3つの順に施与される、好ましくは堆積される金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の1番目および3番目は、Ti、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含む。施与の後に、第1および第3の金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物は、層Aまたは層Cを生成する。3つの順に施与される、好ましくは堆積される金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の2番目は、層Bを生成し、層Aおよび層Cを生成するために堆積される金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンとは異なる、Fe、Sn、Zr、およびCeからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含む。層Aおよび層Cでは、施与される、好ましくは堆積される金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物は、金属イオン（複数可）に関して相互に同一であるか、または異なってよい。

20

【0114】

別法では、本発明による透明効果顔料は、下記のとおり生産することができる：

- 50 ～ 100 の範囲の温度で、か焼された単一または複数コーティングされた非金属微小板形状基材を水中に懸濁させ、
- それぞれの場合に無機塩基の同時添加と共に、2つの水溶性金属塩を順に添加することによって、2つの非か焼層BおよびCを、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の形態で順に施与し、その際、第1の水溶性金属塩（層Bを生成するためのもの）は、金属イオンに関して、層Cおよび基材の方向で層Bに直接隣接する層を生成するための他の水溶性金属塩とは異なり、
- コーティングされた基材をコーティング溶液（複数可）から分離し、コーティングされた基材を、任意選択で、洗浄し、かつ／または任意選択で、乾燥させ、
- 600 ～ 1100 の範囲、好ましくは625 ～ 930 の範囲、特に好ましくは750 ～ 890 の範囲の温度でコーティングされた基材をか焼して、少なくとも1つのスペーサー層を含む本発明による透明効果顔料を得る。

30

40

【0115】

それぞれの金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の施与、好ましくは堆積を、ここでは好ましくは、金属塩に応じて、pH 1.4 ～ 10.0 の範囲の一定のpHで行う。

【0116】

か焼中に、層B中に存在する金属イオンが、少なくとも層Cに拡散して、混合金属酸化物および／もしくは混合金属水酸化物および／もしくは金属酸化物水和物、ならびに／ま

50

たは金属酸化物および/もしくは金属水酸化物および/もしくは金属酸化物水和物の混合物を層C中で形成すると推測される。か焼中の層Bから少なくとも層Cへの金属イオンの拡散によって、本発明による層3、さらにはスペーサー層が形成される。したがって、元々は2つの順に堆積された層BおよびCから、か焼中に、層3、さらにはスペーサー層が形成され、その際、少なくとも層3は、少なくとも2種の異なる金属イオンを含む。層2はこの場合、すでに存在する。出発材料として使用される、か焼された単一または複数コーティングされた非金属微小板形状基材の最外側の層が層2と呼ばれる。

#### 【0117】

特に好ましい一実施形態では、層BおよびC、またはA、B、およびCを生成するために順に施与される、好ましくは堆積される2種または3種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物は、Si、Mg、およびAlからなる金属の群から選択される金属イオン(複数可)を含まない。

10

#### 【0118】

すでにコーティングされ、かつ任意選択でか焼された基材への2つの非か焼層BおよびCの順次の施与中に、層Bが施与される層は、本発明では、高屈折率の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む。すでにコーティングされ、かつ任意選択でか焼された基材への3つの非か焼層A、B、およびCの順次の施与中に、層Aが施与される層は、本発明では、高屈折率または低屈折率の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含んでよい。

#### 【0119】

20

種々のコーティングを参照する例によって、上記の記載を下記でより詳細に説明する。

#### 【0120】

例えば、水溶性チタン(IV)塩、水溶性鉄(III)塩、および再び水溶性チタン(IV)塩を、任意選択でコーティングされた非金属微小板形状基材の懸濁液に連続的に添加する場合、か焼を完了する間に、SEM研磨断面において観察すると、基材から出発して、任意選択ですでに存在するコーティングの後に、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む層2(この際、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の金属イオンは、チタンイオンおよび/または鉄イオンを含むか、またはそれらである)、スペーサー層、さらには、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む層3(この際、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の金属イオンは、チタンイオンおよび/または鉄イオンを含むか、またはそれらである)が形成される。金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む層(この際、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の金属イオンは、チタンイオンおよび/または鉄イオンを含むか、またはそれらである)の少なくとも1つは、チタン酸鉄、好ましくは擬板チタン石および/または擬金紅石を含有する。使用量に関しては、上記記載がここでも着色性および非着色性金属イオンに当てはまる。

30

#### 【0121】

例えば、水溶性チタン(IV)塩、水溶性スズ(IV)塩、および再び水溶性チタン(IV)塩を、任意選択でコーティングされた非金属微小板形状基材の懸濁液に連続的に添加する場合、か焼を完了する間に、SEM研磨断面において観察すると、基材から出発して、任意選択ですでに存在するコーティングの後に、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む層2(この際、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の金属イオンは、チタンイオンおよび/またはスズイオンを含むか、またはそれらである)、スペーサー層、さらには、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含む層3(この際、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の金属イオンは、チタンイオンおよび/またはスズイオンを含むか、またはそれらである)が形成される。

40

#### 【0122】

例えば、水溶性チタン(IV)塩を、任意選択でコーティングされた非金属微小板形状

50

基材の懸濁液に添加し、二酸化チタン、水酸化チタン、および／または酸化チタン水和物の堆積後にか焼し、この生成物を、再び、か焼の後に懸濁させ、水溶性スズ（ⅠⅤ）塩、さらには再び水溶性チタン（ⅠⅤ）塩を連続的に添加した場合、再か焼を完了する間に、SEM研磨断面において観察すると、基材から出発して、任意選択ですでに存在するコーティング、さらには、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含む層2（この際、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは少なくともチタンイオンを含むか、またはそれである）の後に、スペーサー層、さらには、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含む層3（この際、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物の金属イオンは、チタンイオンおよび／またはスズイオンを含むか、またはそれらである）が形成される。

10

#### 【0123】

本発明による透明効果顔料が、少なくとも2種または3種の順に施与される、好ましくは堆積される金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物に加えて、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含むさらなる層を有する場合、さらなるスペーサー層を、さらなる層内に形成してもよいが、ただし、少なくとも2種または3種の順に施与された、好ましくは堆積された金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物のための上記の方法ステップに従うことを条件とする。

#### 【0124】

本発明による透明効果顔料に、任意選択で、気候安定性および／または化学的安定性をさらに上昇させ、かつ／または光活性を低下させる少なくとも1つの外側保護層を与えることができる。UV耐性、さらには、凝縮水安定性は、下記のセクションⅠⅠj「UV耐性」およびⅠⅠi「凝縮水試験」における記載に従って決定した。

20

#### 【0125】

任意選択で存在する保護層は、金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、それらの金属イオンは、Si、Ce、Cr、Al、Zr、Zn、およびそれらの混合物からなる金属の群から選択され、好ましくは、金属Si、Ce、Al、Zr、およびそれらの混合物の群から選択される。この場合、任意選択で存在する保護層の割合は、好ましくは、それぞれの場合に本発明による透明効果顔料の合計重量に対して0.1重量%～7.0重量%の範囲、特に好ましくは0.2重量%～5.2重量%の範囲、さらに特に好ましくは0.3重量%～3.1重量%の範囲にある。

30

#### 【0126】

加えて、任意選択で存在する保護層は、例えば、シランによって表面変性されていてよい。シランは、官能性結合基を有さなくてよいし、または1個もしくは複数個の官能性結合基（複数可）を有してよい。少なくとも1個の官能性結合基を有するシランを、下記では有機官能性シランとも呼ぶ。

#### 【0127】

例えば、1種または複数種のシランを、この外側保護層に施与することができる。シランは、1～24個のC原子、好ましくは6～18個のC原子を有する分枝または非分枝アルキルラジカルを有するアルキルシランであってよい。

#### 【0128】

さらに好ましい一実施形態では、官能性結合基を含まないシランは、アルキルシランである。アルキルシランは、好ましくは、式 $R_{(4-z)}Si(X)_z$ を有する。ここで、zは、1～3の整数であり、Rは、10～22個のC原子を有する置換または非置換の非分枝または分枝アルキル鎖であり、Xは、ハロゲンおよび／またはアルコキシ基を表す。少なくとも12個のC原子を有するアルキル鎖を有するアルキルシランが好ましい。Rは、Siに環状に結合していてもよく、この場合には、zは、通常2である。

40

#### 【0129】

さらなる一実施形態では、プラスチック、ワニスまたは塗料のバインダーなどへの化学結合を可能にする少なくとも1種の有機官能性シランを、表面変性のために使用することもできる。有機官能性シランの官能基は、カップリング基または官能性結合基と呼ぶこと

50

もでき、それらは、ヒドロキシ、アミノ、アクリル、メタクリル、ビニル、エポキシ、イソシアネート、シアノ、およびそれらの混合物からなる群から好ましくは選択される。

【0130】

表面変性剤として使用することが好ましい適切な官能基を有する有機官能性シランは、市販されており、例えば、Evonikによって生産され、商品名「Dynasylan」で販売されている。さらなる製品は、Momentive (Silquest silanes) またはWackerから生産されてよく、例えば、GENIOSIL製品群からの標準およびシランである。これらの例は、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT)、ビニルトリ(メ)エトキシシラン (それぞれDynasylan VTMOおよびVTEO、それぞれSilquest A-151およびA-171)、メチルトリ(メ)エトキシシラン (それぞれDynasylan MTMSおよびMTES)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (Dynasylan MTMO; Silquest A-189)、3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187)、トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート (Silquest Y-11597)、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド (Silquest A-1289)、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピルジスルフィド (Silquest A-1589)、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン (Silquest A-186)、ビス(トリエトキシシリル)エタン (Silquest Y-9805)、ガンマ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF 40)、メタクリルオキシメチルトリ(メ)エトキシシラン (GENIOSIL XL 33, XL 36)、(メタクリルオキシメチル)(メ)エチルジメトキシシラン (GENIOSIL XL 32, XL 34)、(イソシアナトメチル)メチルジメトキシシラン、(イソシアナトメチル)トリメトキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物 (GENIOSIL GF 20)、(メタクリルオキシメチル)メチルジエトキシシラン、2-アクリルオキシエチルメチルジメトキシシラン、2-メタクリルオキシエチルトリメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-アクリルオキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリルオキシエチルトリエトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリプロポキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン (GENIOSIL XL 10)、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン (GENIOSIL GF 58)、ビニルトリアセトキシシラン、またはそれらの混合物である。3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT)、ビニルトリ(メ)エトキシシラン (それぞれDynasylan VTMOおよびVTEO、それぞれSilquest A-151およびA-171)、メチルトリ(メ)エトキシシラン (それぞれDynasylan MTMSおよびMTES)、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン (Silquest A-186)、ビス(トリエトキシシリル)エタン (Silquest Y-9805)、ガンマ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF 40)、メタクリルオキシメチルトリ(メ)エトキシシラン (GENIOSIL XL 33, XL 36)、(メタクリルオキシメチル)(メ)エチルジメトキシシラン (GENIOSIL XL 32, XL 34)、3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物 (GENIOSIL GF 20)、ビニルトリメトキシシラン (GENIOSIL XL 10)、および/またはビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン (GENIOSIL GF 58)を、好ましくは、有機官能性シランとして使用する。しかしながら、他の有機官能性シランを本発明による粒子または本発明による顔

10

20

30

40

50

料に施与することも可能である。さらに、例えば、Degussaから市販されている水性事前加水分解物を使用することも可能である。これらには、特に、水性アミノシロキサン(Dynasylan Hydrosil 1151)、水性アミノノアルキル官能性シロキサン(Dynasylan Hydrosil 2627または2909)、水性ジアミノ官能性シロキサン(Dynasylan Hydrosil 2776)、水性エポキシ官能性シロキサン(Dynasylan Hydrosil 2926)、アミノノアルキル官能性オリゴシロキサン(Dynasylan 1146)、ビニルノアルキル官能性オリゴシロキサン(Dynasylan 6598)、オリゴマービニルシラン(Dynasylan 6490)、またはオリゴマー短鎖アルキル官能性シラン(Dynasylan 9896)が包含される。

10

#### 【0131】

好ましい一実施形態では、有機官能性シラン混合物は、官能性結合基を有さない少なくとも1種のシランに加えて、少なくとも1種のアミノ官能性シランを含有する。アミノ官能基は、バインダー中に存在する大抵の基との1つまたは複数の化学的相互作用に入り得る官能基である。これには、例えば、バインダーのイソシアネートもしくはカルボキシレート官能基などとの共有結合、またはOHもしくはCOOR官能基などとの水素橋かけ結合、または他にも、イオン相互作用が含まれ得る。したがって、アミノ官能基は、顔料をいろいろな種類のバインダーに化学的に結合する目的のために非常に適している。

#### 【0132】

次の化合物が、このために好ましいと考えられる：3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan AMMO; Silquest A-1110)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(Dynasylan AMEO)、[3-(2-アミノエチル)アミノプロピル]トリメトキシシラン(Dynasylan DAMO、Silquest A-1120)、[3-(2-アミノエチル)アミノプロピル]トリエトキシシラン、トリアミノ官能性トリメトキシシラン(Silquest A-1130)、ビス(ガンマ-トリメトキシシリルプロピル)アミン(Silquest A-1170)、N-エチル-ガンマ-アミノイソブチルトリメトキシシラン(Silquest A-Link 15)、N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン(Silquest Y-9669)、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン(Silquest A-1637)、((シクロヘキシルアミノ)メチル)(ジエトキシ)メチルシラン(GENIOSIL XL 924)、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン(GENIOSIL XL 926)、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン(GENIOSIL XL 973)、またはそれらの混合物。

20

30

#### 【0133】

好ましい一実施形態では、任意選択で存在する保護層は、WO 2006/021386 A1、WO 2012/130897 A1、またはWO 2014/053454 A1のそれぞれの主請求項において開示されている組成を有する。

#### 【0134】

さらに、本発明による透明効果顔料に、例えば、さまざまな媒体へ効果顔料を導入することを容易にする表面変性を与えることができる。本発明による透明効果顔料を、例えば、粉末コーティングにおいて使用する場合、効果顔料は好ましくは、EP 2 698 403 A1またはEP 2 576 702 A1の主請求項において開示されている表面変性の1つを有する。別法では、本発明による透明効果顔料は、WO 2006/136435 A2の請求項32による最外側のコーティングを有してよく、これは、好ましくは、WO 2006/136435 A2の請求項1による噴霧乾燥法によって施与される。本発明による透明効果顔料を化粧品配合物中で使用する場合、それを、例えば、例えばトリエトキシカプリルシラン(INCI)での疎水性表面被覆によって、O/W、W/OまたはW/Siエマルジョン系に、より容易に組み込むことができ、長時間持続するエマルジョン安定性を達成することができる。

40

#### 【0135】

50



本発明による透明効果顔料を、透明および／もしくは不透明な無機もしくは有機の白色、着色、黒色の顔料ならびに／または金属効果顔料ならびに／または真珠光沢顔料ならびに／または充填剤との混合物で、それぞれの場合に所望の用途で使用することもできる。本発明による透明効果顔料を使用する量は、それぞれの用途に、さらには、達成される光学的効果に依存する。

#### 【0136】

本発明による透明効果顔料は、化粧品配合物、プラスチック、フィルム、テキスタイル、セラミック材料、ガラス、塗料、印刷インク、インク、ワニス、および／または粉末コーティングにおいて使用することができる。さらに、本発明による透明効果顔料を、例えば、レーザーマーキング、温室用フィルム、または農業用フィルムなどの機能性用途のために使用することもできる。

10

#### 【0137】

例えば、ボディパウダー、フェイスパウダー、プレストまたはルースパウダー、パウダークリーム、アイメイクアップ、例えば、アイシャドウ、マスカラ、アイライナー、リキッドアイライナー、アイブローペンシル、リップバーム、リップスティック、リップグロス、リップライナー、ヘアスタイリング用組成物、例えば、ヘアスプレー、ヘアムース、ヘアジェル、ヘアワックス、ヘアマスカラ、永続的または半永続的なヘアダイ、一時的なヘアダイ、スキンケア組成物、例えば、ローション、ジェル、乳液、マニキュア組成物などの化粧品配合物では、本発明による透明効果顔料を、個々の用途に適した原料、添加剤、および活性成分と混合することができる。化粧品配合物中の本発明による透明効果顔料の合計濃度は、それぞれの場合に配合物の合計重量に対して、すすぎ落とす製品での0.001重量%から、つけたままにする製品での40.0重量%までの間であってよい。

20

#### 【0138】

さらなる一実施形態では、本発明による透明効果顔料は、圧縮粒子形態で存在してよい。「圧縮粒子形態」とは、好ましくは円柱および／またはビーズの形態のペレットを意味する。ここで、その円柱は、好ましくは、0.2 cm ~ 4.2 cmの範囲、特に好ましくは0.5 cm ~ 2.3 cmの範囲、さらに特に好ましくは0.7 cm ~ 1.7 cmの範囲の直径、および特に、0.2 cm ~ 7.1 cmの範囲、特に好ましくは0.6 cm ~ 5.3 cmの範囲、さらに特に好ましくは0.8 cm ~ 3.7 cmの範囲の長さを有する。ビーズは、好ましくは、1 cm、特に好ましくは0.2 cm ~ 0.7 cmの範囲、さらに特に好ましくは0.3 cm ~ 0.5 cmの範囲の半径を有する。

30

#### 【0139】

さらなる一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、

a) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および／または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層1、

b) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Sn、およびFeからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである層2、

40

c) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Sn、Zr、およびFeからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである層3を含み、

その際、層2または3の少なくとも1つが、上記で列挙した群からの少なくとも2種の異なる金属イオンを含有し、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される着色性金属イオンの割合が、効果顔料の合計重量に対して0.05重量% ~ 1.9重量%の範囲にあり、かつ層2および3が、19 nm ~ 66 nmの範囲の平均高さ $h_0$ のスペーサー層によって遮断されている透明効果顔料に関する。

#### 【0140】

50

さらなる一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、

a) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および/または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層1、

b) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の非着色性金属イオンを含むか、またはそれらである層2、

c) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の非着色性金属イオンを含むか、またはそれらである層3を含み、

かつ層2または3の少なくとも1つが、上記で列挙した群からの少なくとも2種の異なる金属イオンを含み、層2および3がスペーサー層によって遮断されており、かつその効果顔料が、0.8~1.9の範囲のスパンドを有する透明効果顔料に関する。

#### 【0141】

さらなる一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、

a) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および/または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層1、

b) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Fe、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである層2、

c) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Fe、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである層3を含み、

かつ層2または3の少なくとも1つが、少なくとも2種の異なる金属イオンを含み、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される着色性金属イオンの割合が、合計で0.01重量%~3.9重量%の範囲、好ましくは合計で0.1重量%~2.9重量%の範囲、さらに特に好ましくは合計で0.7重量%~2.1重量%の範囲にあり、層2および3が、12nm~71nmの範囲、好ましくは21nm~53nmの範囲の平均高さ $h_a$ のスペーサー層によって遮断されている透明効果顔料に関する。

#### 【0142】

好ましい一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、

a) 任意選択で、層1、酸化スズ、水酸化スズ、および/または酸化スズ水和物、

b) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Fe、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである層2、

c) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、Ti、Fe、Sn、およびZrからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含むか、またはそれらである層3を含み、

かつ層2または3の少なくとも1つが、上記で列挙した群からの少なくとも2種の異なる金属イオンを含み、それぞれの場合にXRF分析によって決定され、かつそれぞれの場合に元素金属として計算される着色性金属イオンの割合が、それぞれの場合に効果顔料の合計重量に対して合計で0.03重量%~2.1重量%の範囲、好ましくは0.06重量%~1.4重量%の範囲にあり、層2および3が、スペーサー層によって遮断されており、効果顔料が、<3、好ましくは<2のEで化学的耐性を有する透明効果顔料に関する

。

## 【0143】

特に好ましい一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、

a) 任意選択で、酸化スズ、水酸化スズ、および/または酸化スズ水和物を含むか、またはそれらからなる層1、

b) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、TiおよびSnからなる金属の群から選択される少なくとも2種の金属イオンを含むか、またはそれらである層2、

c) 少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を含み、その金属イオンが、TiおよびSnからなる金属の群から選択される少なくとも2種の金属イオンを含むか、またはそれらである層3を含み、

かつ層2および3が、スペーサー層によって遮断されており、そのコーティングが、さらなる高および/または低屈折率層を含み、効果顔料が、非金属微小板形状基材の表面に対して実質的に平行に走る、11nm~58nmの範囲、好ましくは17nm~47nmの範囲の平均高さ $h_s$ の少なくとも1つのさらなるスペーサー層を含む透明効果顔料に関する。

## 【0144】

さらなる一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、非金属微小板形状基材の表面に対して実質的に平行である少なくとも1つのスペーサー層を有し、その効果顔料を、i) 任意選択で、非か焼酸化スズ、水酸化スズおよび/または酸化スズ水和物層を非金属微小板形状基材に施与するステップと、ii) 3つの非か焼金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物を順に施与し、その際、これらの3つの非か焼金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の2番目は、材料の点において、他のものとは異なり、他の非か焼金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の少なくとも1つに拡散し得るように生成されるステップと、さらには、iii) ステップii) において得た生成物を、720 ~ 970 の範囲の温度で焼するステップとによって得ることができる透明効果顔料に関する。

## 【0145】

さらに特に好ましい一実施形態では、本発明は、非金属微小板形状基材、好ましくは合成マイカ微小板またはガラス微小板、およびそれに施与されたコーティングを含む透明効果顔料であって、そのコーティングが、非金属微小板形状基材の表面に対して実質的に平行である14nm~51nmの範囲の平均高さ $h_s$ の少なくとも1つのスペーサー層を有し、その効果顔料を、i) 任意選択で、水溶性スズ(IV)塩を使用して、非か焼酸化スズ、水酸化スズ、および/または酸化スズ水和物層を非金属微小板形状基材に施与するステップと、ii) 水溶性チタン(IV)塩を使用して第1の層Aを、水溶性スズ(IV)および/または鉄(III)塩を使用して第2の層Bを、水溶性チタン(IV)塩を使用して第3の層Cを順に施与するステップと、iii) ステップii) において得た生成物を、710 ~ 910 の範囲の温度で焼するステップとによって得ることができる透明効果顔料に関する。

## 【0146】

一実施形態では、少なくとも1種の金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の代わりに、本発明による透明効果顔料のコーティングは、対応する金属亜酸化物、金属フッ化物、金属窒化物、金属オキシ窒化物、金属オキシハロゲン化物、および/または金属硫化物を含む。

## 【0147】

一実施形態では、本発明による透明効果顔料のコーティングは、少なくとも1種の金属

10

20

30

40

50

酸化物、金属水酸化物、および／または金属酸化物水和物に加えて、少なくとも１種の金属亜酸化物、金属フッ化物、金属窒化物、金属オキシ窒化物、金属オキシハロゲン化物、および／または金属硫化物を含む。

#### 【０１４８】

本発明を、いくつかの実施例によって下記でさらに詳細に説明するが、それらの実施例は、本発明を限定するものではない。パーセンテージはすべて、重量％として理解されるべきである。

#### 【０１４９】

I 本発明による透明効果顔料の調製

##### 実施例 1

MALVERN Mastersizer MS 2000によれば粒径分布： $D_{10} = 34 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 57 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 96 \mu\text{m}$ を有するガラス微小板200gを脱塩水1300ml中に懸濁させ、乱流撹拌しながら85℃に加熱した。懸濁液のpHをpH2.2に低下させた。 $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$ の濃度の塩化スズ溶液75gを添加することによって、酸化スズの層をガラス微小板の表面上に堆積させた。次いで、pHを希HClでpH2.0に低下させ、次いで、 $\text{TiCl}_4$ の溶液148ml ( $\text{TiO}_2$  200g / 脱塩水1l)を懸濁液に投与した。添加の完了後に、10分間の撹拌を続け、次いで、pHをpH2.6に調節した。次いで、 $1.25 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する塩化鉄水溶液8mlを投与した。投与の完了後に、さらに10分間の撹拌、および $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$ の濃度の塩化スズ溶液75mlの添加を続け、酸化スズのさらなる薄い層を顔料表面上に堆積させた。次いで、 $\text{TiCl}_4$ の溶液180ml ( $\text{TiO}_2$  200g / 脱塩水1l)を懸濁液に投与した。添加の完了から15分後に、懸濁液を濾別し、濾過ケーキを洗浄した。濾過ケーキを乾燥させ、900℃で60分間にわたって焼した。金色の干渉色を伴う、極めて彩度が高く、高光沢の透明効果顔料が得られた。

#### 【０１５０】

##### 実施例 2

MALVERN Mastersizer MS 2000によれば粒径分布： $D_{10} = 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 22 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 40 \mu\text{m}$ を有する合成マイカ微小板（フッ素金雲母微小板）200gを脱塩水1300ml中に懸濁させ、乱流撹拌しながら85℃に加熱した。懸濁液のpHをpH2.2に低下させた。 $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$ の濃度の塩化スズ溶液100gを添加することによって、酸化スズの層を合成マイカ微小板の表面上に堆積させた。懸濁液のpHをpH1.9に低下させ、次いで、 $\text{TiCl}_4$ の溶液400ml ( $\text{TiO}_2$  200g / 脱塩水1l)を懸濁液に投与した。添加の完了後に、10分間の撹拌を続け、次いで、pHをpH2.6に調節した。次いで、 $1.42 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する塩化鉄水溶液30mlを投与した。投与の完了後に、さらに10分間の撹拌を続け、さらなる $\text{TiCl}_4$ の溶液405ml ( $\text{TiO}_2$  200g / 脱塩水1l)を懸濁液に投与した。添加の完了から15分後に、懸濁液を濾別し、濾過ケーキを洗浄した。濾過ケーキを乾燥させ、850℃で60分間にわたって焼した。青色の干渉色を伴う、極めて彩度が高く、高光沢の透明効果顔料が得られた。

#### 【０１５１】

##### 実施例 3

MALVERN Mastersizer MS 2000によれば粒径分布： $D_{10} = 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 22 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 40 \mu\text{m}$ を有する合成マイカ微小板（フッ素金雲母微小板）200gを脱塩水1300ml中に懸濁させ、乱流撹拌しながら85℃に加熱した。懸濁液のpHをpH2.2に低下させた。 $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$ の濃度の塩化スズ溶液100gを添加することによって、酸化スズの層を合成マイカ微小板の表面上に堆積させた。懸濁液のpHをpH1.9に低下させ、次いで、 $\text{TiCl}_4$ の溶液360ml ( $\text{TiO}_2$  200g / 脱塩水1l)を懸濁液に投与した。添加の完了後に、10分間の撹拌を続け、次いで、pHをpH2.2に調節した。次いで、 $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$ の濃度の塩化スズ溶液1000gを投与した。投与の完了後に、10分間の撹拌を続け、さら

なる  $\text{TiCl}_4$  の溶液 400 ml ( $\text{TiO}_2$  200 g / 脱塩水 1) を懸濁液に投与した。添加の完了から 15 分後に、懸濁液を濾別し、濾過ケーキを洗浄した。濾過ケーキを乾燥させ、850 で 60 分間にわたって焼した。青色の干渉色を伴う、極めて彩度が高く、高光沢の透明効果顔料が得られた。

#### 【0152】

##### 実施例 4

MALVERN Mastersizer MS 2000 によれば粒径分布： $D_{10} = 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 22 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 40 \mu\text{m}$  を有する合成マイカ微小板（フッ素金雲母微小板）200 g を脱塩水 1300 ml に懸濁させ、乱流撹拌しながら 85 に加熱した。懸濁液の pH を pH 1.9 に低下させ、次いで、 $\text{TiCl}_4$  の溶液 380 ml ( $\text{TiO}_2$  200 g / 脱塩水 1) を懸濁液に投与した。添加の完了後に、10 分間の撹拌を続け、次いで、pH を pH 2.2 に調節した。次いで、四塩化ジルコニウム水溶液 150 ml ( $w(\text{ZrCl}_2) = 20\%$ ) を投与した。投与の完了後に、20 分間の撹拌を続け、さらなる  $\text{TiCl}_4$  の溶液 390 ml ( $\text{TiO}_2$  200 g / 脱塩水 1) を懸濁液に投与した。添加の完了から 15 分後に、懸濁液を濾別し、濾過ケーキを洗浄した。濾過ケーキを乾燥させ、850 で 60 分間にわたって焼した。青色の干渉色を伴う、極めて彩度が高く、高光沢の透明効果顔料が得られた。

#### 【0153】

##### 実施例 5

MALVERN Mastersizer MS 2000 によれば粒径分布： $D_{10} = 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 20 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 40 \mu\text{m}$  を有するガラス微小板 200 g を脱塩水 1000 ml 中に懸濁させ、乱流撹拌しながら 85 に加熱した。懸濁液の pH を pH 2.2 に低下させた。c(Sn) = 12 g/l の濃度の塩化スズ溶液 75 g を添加することによって、酸化スズの層をガラス微小板の表面上に堆積させた。次いで、pH を希 HCl で pH 2.0 に低下させ、次いで、 $\text{TiCl}_4$  の溶液 100 ml ( $\text{TiO}_2$  200 g / 脱塩水 1) を懸濁液に投与した。添加の完了後に、60 分間の撹拌を続け、次いで、pH を pH 2.2 に調節した。次いで、c(Sn) = 12 g/l の濃度の塩化スズ溶液 500 ml を投与した。投与の完了後に、10 分間の撹拌を続け、さらなる  $\text{TiCl}_4$  の溶液 140 ml ( $\text{TiO}_2$  200 g / 脱塩水 1) を懸濁液に投与した。添加の完了から 60 分後に、懸濁液を濾別し、濾過ケーキを洗浄した。濾過ケーキを乾燥させ、800 で 60 分間にわたって焼した。青色の干渉色を伴う、極めて彩度が高く、高光沢の透明効果顔料が得られた。

#### 【0154】

##### 実施例 6

実施例 4 で得た効果顔料 100 g を脱塩水 850 ml に懸濁させ、乱流撹拌しながら 85 に加熱した。pH を希塩酸で pH 4.2 に低下させた。次いで、脱塩水 40 ml に溶かした  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  0.93 g の溶液を投与した。同時に、10% NaOH 溶液を滴下添加することによって、pH を一定に維持した。溶液の添加の完了後に、1 時間の撹拌を続け、その後、pH を希水酸化ナトリウムで pH 10 に調節した。次いで、脱塩水 24.3 g で希釈した 5.7 g の Dynasylan 1146 を懸濁液に添加し、続いて、180 分間にわたって撹拌し、懸濁液を濾別し、後に、濾過ケーキを脱塩水で洗浄した。濾過ケーキを真空下、95 で乾燥させた。青色の干渉色を伴う、極めて彩度が高く、高光沢の透明効果顔料が得られた。

#### 【0155】

##### 比較例 1

天然マイカ微小板を基礎とし、二酸化チタン、二酸化ケイ素、二酸化チタンでコーティングされた金色の干渉色を有する多層顔料、Merck 製の Timiron Splendid Gold。

#### 【0156】

##### 比較例 2

天然マイカ微小板を基礎とし、二酸化チタン、二酸化ケイ素、二酸化チタンでコーティングされた緑色の干渉色を有する多層顔料、Merck製のTimiron Splendid Blue。

【0157】

比較例3

合成マイカ微小板を基礎とし、二酸化チタンでコーティングされた青色の干渉色を有する効果顔料、ECKART製のSYMIC C261。

【0158】

比較例4

天然マイカ微小板を基礎とし、二酸化チタンでコーティングされた青色の干渉色を有する効果顔料、Merck製のPyrisma T40-23 SW Blue。

10

【0159】

比較例5

天然マイカ微小板を基礎とし、二酸化チタン、二酸化ケイ素、二酸化チタンでコーティングされた青色の干渉色を有する多層顔料、BASF製のLumina Royal Blue。

【0160】

比較例6

天然マイカ微小板を基礎とし、二酸化チタンでコーティングされた青色の干渉色を有する効果顔料、Merck製のIriodin 7225 Ultra Blue。

20

【0161】

II 本発明による透明効果顔料、さらには比較例の顔料の特性評価

IIa 粒径の測定

本発明による透明効果顔料、さらには、比較例の顔料のサイズ分布曲線を、製造者の指示に従ってMalvern's Mastersizer 2000デバイスで決定した。このために、それぞれの顔料約0.1gを水性懸濁液として、分散補助剤を添加することなく、一定の撹拌下で、パスツールピペットによって、測定デバイスのサンプル調製セル内に入れ、複数回測定した。平均値を、個々の測定結果から計算した。散乱光シグナルの評価をフラウンホーファー法に従って行った。

【0162】

30

「平均粒径 $D_{50}$ 」とは、本発明の枠組み内では、レーザー回折法によって得られるとおりの体積平均サイズ分布関数の累積度数分布の $D_{50}$ 値を意味する。 $D_{50}$ 値は、顔料の50%が、指示値、例えば、20 $\mu\text{m}$ 以下である体積平均直径を有することを示す。対応して、 $D_{10}$ または $D_{90}$ 値は、顔料のそれぞれ10%または90%が、それぞれの測定値以下である体積平均直径を有することを示す。

【0163】

【数4】

$$\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

40

【0164】

として定義されるスパン D は、粒径分布の幅を示す。本発明による透明効果顔料の光学的外観に関しては、D の値が小さいほど、すなわち、狭いスパンが好ましい。

【0165】

【表 2】

表 2：粒径

実施例／比較例	D 1 0 [ $\mu$ m]	D 5 0 [ $\mu$ m]	D 9 0 [ $\mu$ m]	スパン
実施例 1	2 8 . 1	5 3 . 0	9 2 . 7	1 . 2 1 9
実施例 2	1 2 . 2	2 2 . 6	3 9 . 9	1 . 2 2 8
実施例 3	1 2 . 5	2 3 . 0	4 0 . 4	1 . 2 1 7
実施例 4	1 1 . 9	2 2 . 4	3 9 . 9	1 . 2 4 7
実施例 5	9 . 3	2 1 . 0	4 3 . 0	1 . 6 0 8
実施例 6	1 3 . 0	2 2 . 6	3 8 . 6	1 . 1 3 5
比較例 1	1 2 . 6	2 4 . 4	4 4 . 8	1 . 3 2 0
比較例 2	8 . 4	1 8 . 9	3 8 . 2	1 . 5 8 0
比較例 3	1 1 . 0	3 2 . 0	3 8 . 5	1 . 2 5 0
比較例 4	9 . 7	1 6 . 7	2 8 . 6	1 . 1 3 2
比較例 5	1 0 . 6	1 9 . 7	3 4 . 9	1 . 2 4 0

10

## 【 0 1 6 6 】

## I I b 角度による色の測定

色および明度の値を測定するために、本発明による効果顔料、比較例の顔料、および非金属微小板形状基材を、それぞれの場合に湿潤ワニスの合計重量に対して、それぞれ 6 重量% (顔料) および 10 重量% (基材) の顔料添加レベルで、慣用のニトロセルローズワニス (Erco bronze mixed varnish 2615e colorless; Maeder Plastiklack AG) 中に攪拌添加した。それぞれの顔料またはそれぞれの非金属微小板形状基材を採取し、次いで、ブラシを用いてワニス中に分散させた。完成したワニスを、スパイラルブレードを備えたドクターブレードローダウンデバイス (RK Print Coat Instr. Ltd. Citenco Printing Apparatus Model K 101) に、黒色 - 白色不透明チャート (Byko-Chart 2853、Byk-Gardner) 上で  $40\mu\text{m}$  または  $76\mu\text{m}$  (実施例 1) の湿潤フィルム厚で施与し、次いで、室温で乾燥させた。スパイラルブレードの選択は、それぞれの場合に、施与される顔料または基材の  $D_{50}$  値に応じて、表 A によって行われる。BYK-mac マルチアングル測色計 (Byk-Gardner) を用いて、不透明チャートの黒色背景上で、 $45^\circ$  の一定の入射角度で (製造者の指示に従って)、視射角度に対してさまざまな観察角度で、色値を決定した。色強度を特徴づけるために、彩度値  $C^*_{15}$  を使用したが、これは、視射角度から  $15^\circ$  の測定角度で、黒色 - 白色不透明チャートの黒色背景上で測定した。

20

30

## 【 0 1 6 7 】

強反射性サンプル (理想的には、鏡) は、いわゆる視射角度で、入射光のほぼすべてを反射する。ワニス施与物を視射角度に対してより近くで測定するほど、強い干渉色が出現する。

## 【 0 1 6 8 】

## 【表 3】

表 A：施与される顔料または基材の  $D_{50}$  値による湿潤フィルム厚

$D_{50}$ 値	スパイラルブレード
$< 40\mu\text{m}$	$40\mu\text{m}$
$40\mu\text{m} \sim 85\mu\text{m}$	$76\mu\text{m}$
$> 85\mu\text{m}$	$100\mu\text{m}$

40

## 【 0 1 6 9 】

## 【表 4】

表 3：視射角度に対して 15° の観察角度での色値

実施例／比較例	a*15° (s) <sup>1</sup>	b*15° (s)	C*15° (s)
実施例 2	-9.10	-44.71	45.63
実施例 3	3.84	-46.22	46.38
実施例 5	6.49	-46.09	46.54
比較例 2	8.11	-49.70	50.36
比較例 3	3.30	-39.93	40.06

<sup>1</sup> 黒色－白色不透明チャートの黒色背景上で測定

10

## 【0170】

黒色－白色不透明チャートの黒色背景上で測定された、表 3 のより高い C\*<sub>15</sub> 値では、実施例 2、3、および 5 からの青色干渉色を有する本発明による透明効果顔料は、比較例 3 からの青色干渉色を有する単一の二酸化チタン層でのみ被覆された顔料よりも、色強度が視覚的に明らかに強い。それらの光学的印象は、比較例 2 からの青色干渉色を有する多層顔料の光学的印象にほぼ匹敵する。

## 【0171】

I I c 不透明度の比較

## 【0172】

20

## 【数 5】

$$D_q = \frac{L_{\text{黒色}}^{*25}}{L_{\text{白色}}^{*25}}$$

## 【0173】

として定義される不透明指数  $D_q$  を決定するために、I I b からのワニス施与物の明度値  $L^{*25}$  を BYK-mac マルチアングル測色計 (Byk-Gardner) を用いて、黒色－白色不透明チャートの黒色および白色背景上で 25° の測定角度で記録した。45° の一定の入射角度では、測定配置 25° は、視射角度に対する差に関連する。観察角度は、照明面での鏡面反射から測定される。本発明による効果顔料は、高い透明度を有する。その不透明指数  $D_q$  は、好ましくは 0.55 である。表 4 において示されているとおり、実施例 1～5 の本発明による透明効果顔料の不透明指数  $D_q$  は、それぞれの場合に明らかに 0.5 未満である。

30

## 【0174】

I I d 光沢の測定

光沢は、定方向反射の尺度である。光沢を決定するために、I I b からのワニス施与物を、黒色－白色不透明チャートの白色背景上で、Byk-Gardner Micro-Tri-Gloss 光沢測定器を使用して、垂直に対して 60° の測定角度で測定した。本発明による透明効果顔料、さらには、比較例の顔料の光沢値を表 4 において列挙する。

40

## 【0175】

実施例 1～5 からの本発明による透明効果顔料は、一部では、比較例 3 からの、単一層でコーティングされた顔料よりも明らかに高い光沢値を示す。本発明による透明効果顔料の光沢値は、時には、比較例 2、4、および 5 からの高屈折率／低屈折率／高屈折率の構造を有する多層顔料の光沢値よりもさらに明らかに高い。

## 【0176】

I I e 効果の測定

本発明による透明効果顔料の光学的効果を客観的に記載するために、BYK-mac 分光光度計 (Byk-Gardner) を用いて、I I b からのワニス施与物に基づき効果

50



の測定を実施した (Byk - Gardner、Catalogue「Qualitaet skontrolle fuer Lacke und Kunststoffe」[「Quality control for varnishes and plastics」] 2011/2012、97/98頁を参照されたい)。グリッター強度  $S_{\text{gi}}$ 、グリッター面積  $S_{\text{ga}}$ 、および粒状度  $G$  についての対応する測定値を表4にまとめる。

【0177】

【表5】

表4：効果の測定、不透明指数、および光沢値

実施例／比較例	$S_{\text{gi}} 15^\circ (\text{s})^1$	$S_{\text{ga}} 15^\circ (\text{s})^1$	$G (\text{s})^1$	$D_q 25^\circ$	光沢 $60^\circ (\text{w})^2$
実施例1	56.13	27.90	16.63	0.4070*	109.1
実施例2	7.03	26.22	5.75	0.4740	43.7
実施例3	5.44	22.25	4.62	0.4018	44.0
実施例4	8.06	28.05	7.12	0.4990	46.8
実施例5	18.65	34.94	6.24	0.3028	58.9
比較例2	6.70	29.53	5.14	0.3671	42.4
比較例3	4.69	20.65	4.14	0.3800	39.5
比較例4	4.70	21.22	3.13	0.3788	33.2
比較例5	4.52	21.80	3.58	0.3717	33.0
黒色－白色不透明チャート上の ニトロセルロースワニス	／	／	／	0.1130	92.1

<sup>1</sup> 黒色－白色不透明チャートの黒色背景上で測定

<sup>2</sup> 黒色－白色不透明チャートの白色背景上で測定

\* 76  $\mu\text{m}$  湿潤フィルム厚

【0178】

実施例1～5からの本発明による透明効果顔料の効果値  $S_{\text{gi}}$ 、 $S_{\text{ga}}$ 、さらには  $G$  は、比較例2～5の値よりも高いか、または少なくともそれらに匹敵する。この場合も、達成可能な光学効果は、比較例3および4からの、単一層でコーティングされた従来の顔料の場合においてよりも明らかに良好であることが非常に容易に分かり得る。比較例2、4、および5からの多層顔料との比較でも、光学的効果は、少なくとも同等であるが、通常はより良好である。

【0179】

II f ワーリングブレンダー試験

工業界では、多くのワニスが、循環系で加工される。この場合、ワニス成分は、高いせん断力に曝露される。今やワーリングブレンダー試験は、これらの条件をシミュレーションし、かつ環状回路またはせん断安定性を評価するために役立つ。この試験では、正確には、そのコーティングが担体材料に十分に係留されていない顔料は、未処理の施与物と比較すると、彩度値の強い偏差を示す。したがって、ワーリングブレンダー試験は、せん断力に対する顔料コーティングの接着についての尺度として理解され得る。

【0180】

このために、本発明による透明効果顔料または比較例の顔料を次のバッチに従って秤量し、880 ml ビーカー内で慣用のアクリルワニスと段階的に混合してペーストにした。次いで、粘度を、1：1の酢酸ブチルノキシレンを用いてDIN 4 mm ビーカーにおいて17秒に調節した。合計で600 gのワニスを生産し、そのうちの400 gを、水冷却を備えた二重壁の1 kg 容器に注ぎ入れ、特別なアタッチメントを備えたDisperm (Waring Blender) を使用して攪拌した。攪拌時間は、13,500 rpmで8分間であり、次いで、200 gのワニスを除去し、残りをさらに12分間にわたって攪拌した。

バッチ：6% 顔料

8% 酢酸ブチル 85

86% 無色のアクリルワニス

1 : 1 の 30 % 希酢酸ブチル 85 / キシレン

それぞれの場合に、次の設定で、自動噴霧システムおよび S a t a L P - 90 スプレーガンを用いて、未処理および処理済みワニス 200 g を試験プレートに施与した。

設定：針：1 . 3 . 4

圧力：4 バール

コート：15 ~ 20  $\mu$ m の乾燥ワニス層厚が存在するように、スプレーコートの回数を選択した。

慣習的に、ワーリングブレンダー試験に掛けて、視射角度近くで測定される光沢および他にも色の差が相対的に小さい場合に、効果顔料は、せん断に安定とみなされる。未処理サンプルに対する  $C^* 15^\circ$  値は、理想的には、2 未満であるべきである。表 5 は、本発明による実施例 4 に基づき、未処理サンプルに対する、ワーリングブレンダー試験に掛けたサンプルの色変化  $C^* 15^\circ$ 、さらには、光沢変化 光沢  $60^\circ$  を示している。

【0181】

【表 6】

表 5 : ワーリングブレンダー試験における光沢および色の差

	$\Delta C^* 15^\circ$	$\Delta$ 光沢 $60^\circ$
実施例 4	1 . 1	- 1 . 0

【0182】

このように、本発明による実施例 4 の試験プレートは、試験基準を満たす。色の差は、無視できるほどに小さく、肉眼ではほとんど知覚不可能である。光学顕微鏡下でも、生じたコーティングの剥離または他の表面欠陥などの変化をほとんど検出することはできなかった。本発明による透明効果顔料は、そのスペーサー層にもかかわらず、極めてせん断に安定と考えられる。

【0183】

I I g 化学的耐性の決定

プラスチックパネルへのワニスの施与物に基づき、本発明による透明効果顔料および比較例の顔料の化学的耐性を決定した。それぞれの顔料 6 g を、90 g の慣用の無色のアクリルワニスおよび 10 g の酢酸ブチル 85 の混合物中に攪拌添加した。次いで、D I N 4 mm ピーカーにおいて、1 : 1 の比の酢酸ブチル 85 およびキシレンの混合物を用いて、粘度を 17 秒に調節した。それぞれの場合に、このワニス 100 g を、I I f と同様に自動噴霧システムを用いて施与して、パネルを被覆した。コーティングの後に、パネルを 80 で 30 分間にわたって焼き付けた。24 時間後に、パネルを 10 % 水酸化ナトリウム中に半分浸漬させた。7 日間の滞留時間の後に、パネルを脱塩水で洗浄し、次いで、2 時間の乾燥時間の後に、損傷および / または退色について視覚的に評価した。さらに、退色を、B Y K - m a c ( B y k - G a r d n e r ) を使用して測定した。色変化を特徴づけるために、 $15^\circ$  の測定角度で、対応する未負荷サンプルに対する負荷サンプルの  $E$  値を使用した。結果を、下記の表 6 に再現する。

【0184】

【表 7】

表 6 : 色変化  $\Delta E$

実施例 / 比較例	$\Delta E (15^\circ)$
実施例 3	0 . 3
実施例 4	0 . 9
比較例 1	9 . 3
比較例 2	19 . 9
比較例 5	59 . 8

【0185】

$E (15^\circ) < 3$  を有する顔料を、化学的に安定とみなすことができる。実施例 3 お

10

20

30

40

50

よび4からの本発明による透明効果顔料は、明らかにこれを下回るが、比較例1、2、および5の顔料は、限界値を明らかに超えている。

#### 【0186】

##### IIh 蛍光X線(XRF)分析

本発明による透明効果顔料、さらには、比較例の顔料の、金属酸化物、金属水酸化物、および/または金属酸化物水和物の含量を、蛍光X線(XRF)分析によって決定した。このために、それぞれの顔料を、四ホウ酸リチウムガラスタブレットに組み込み、固体サンプル測定ピーカーに固定し、そこから測定した。Thermo Scientific's Advantix ARLデバイスを測定デバイスとして使用した。測定値を表7に再現する。さまざまな含量の値を、チタンでは $\text{TiO}_2$ として、鉄では $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として、ジルコニウムでは $\text{ZrO}_2$ として、かつスズでは $\text{SnO}_2$ として示した。

#### 【0187】

##### 【表8】

表7：スペーサー層の高さ $h_a$ およびXRF分析値

実施例／比較例	SEMからの $h_a$ [nm]	XRF分析(金属酸化物として)			
		Ti [%]	Fe [%]	Sn [%]	Zr [%]
実施例1	20	28.6	3.1	0.98	/
実施例2	18	48.4	2.8	0.84	/
実施例3	18	45.1	0.04	5.40	/
実施例4	20	40.4	0.4	/	5.7
実施例5	13	22.0	/	1.60	/
比較例1	スペーサー層なし	52.8	0.8	/	/
比較例2	スペーサー層なし	60.9	/	/	/
比較例3	スペーサー層なし	52.6	0.05	0.53	/
比較例4	スペーサー層なし	43.4	0.8	7.7	/
比較例5	スペーサー層なし	33.1	1.4	1.9	/

#### 【0188】

##### IIi 凝縮水試験

凝縮水耐性を決定するために、本発明による透明効果顔料または比較例の顔料を水ワニス系に組み込み、試験施与物を、アルミニウムシート上に噴霧塗装することによって生成した。ベースコート在市販の1Kクリアワニスで塗布し、次いで、焼き付けた。この施与物を、DIN EN ISO 6270-2「Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity - Part 2: Procedure for exposing test specimens in condensation-water atmospheres」(ISO 6270-2:2005)に従って試験した。接着強度を、試験の終了直後に、未負荷サンプルと比較してDIN EN ISO 2409「Paints and varnishes - Cross-cut test」(ISO 2409:2013)による碁盤目試験によって試験した。この場合、Gt0は、変化なしを意味し、Gt5は、非常に重大な変化を意味する。

#### 【0189】

DIN EN ISO 4628-1「Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 1: General introduction and designation system」(ISO 4628-1:2003)に従って、凝縮水負荷の直後に、膨張挙動を視覚的に評価した。この場合、コード番号0は、変化なしを意味し、5は、非常に重大な変化を意味する。最後に、DO

I ( d i s t i n c t n e s s o f i m a g e ) を、ウェーブスキャン I I ( B y k - G a r d n e r ) に基づき決定した。

【 0 1 9 0 】

【表 9】

表 8：凝縮水の結果

実施例／比較例	CW試験 前の光沢 20°	CW試験後の光沢 20°	光沢の 減少	D O I	直後の 基盤目 試験	視覚的 膨張
実施例 6	91.2	90.8	< 1%	80.4	0	0
比較例 6	90.3	62.1	31%	56.8	3	4

10

【 0 1 9 1 】

比較例 6 からの顔料は、強い膨張挙動および不十分な中間層接着を示した。他方で、実施例 6 からの本発明による透明効果顔料は、安定していると考えられ、試験の前後で、ほとんど変化を示さなかった。

【 0 1 9 2 】

I I j UV 耐性

TiO<sub>2</sub> 顔料の光化学的 UV 活性を決定するために E P 0 870 730 A1 において記載されている UV 迅速試験に従って、本発明による透明効果顔料、さらには、比較例の顔料の UV 耐性を決定した。このために、対応する顔料 1.0 g を、二重結合リッチなメラミン含有ワニス 9.0 g 中に分散させた。ドクターブレードドロダウンを白色のカードの上で調製し、室温で乾燥させた。ドクターブレードドロダウンを分割し、それぞれの場合に、2つのセクションの一方を、未負荷の参照サンプルとして暗所で貯蔵した。次いで、Q - P a n e l 製の QUV デバイスにおいて、サンプルに UV 含有光を 150 分間にわたって照射した (UV A - 340 ランプ、放射照度 1.0 W / m<sup>2</sup> / nm)。試験の終了直後に、M i n o l t a 製の C M - 508 i 測色計を用いて、それぞれの保持サンプルに対して、負荷サンプルの色値を決定した。H u n t e r - L \* a \* b \* 式に従って計算された、得られた E \* 値を表 9 に示す。

20

【 0 1 9 3 】

この試験では、UV 光下で形成される Ti ( I I I ) 種によって、それぞれの顔料の TiO<sub>2</sub> 層の実質的に灰 - 青色の退色が観察される。このための前提条件は、電子孔が TiO<sub>2</sub> から空間的に離れていて、例えば、バインダーのオレフィン系二重結合との反応によって、すぐには、残りの電子と再び再結合することができないことである。メラミン含有ワニス層は、顔料表面での水 (蒸気) および酸素の拡散を著しく遅延させるので、チタン ( I I I ) 種の再酸化が明らかに遅延して起こり、その結果、灰色化が測定され得、かつ E \* 値を、顔料の UV 安定性の尺度として使用することができることとなる。したがって、非負荷保持サンプルに対する負荷サンプルの E \* 数値が大きいほど、検査された顔料の UV 安定性が低いことを意味する。

30

【 0 1 9 4 】

【表 10】

表 9：UV 試験結果

実施例／比較例	Δ E *
実施例 6	3.7
比較例 6	17.6

40

【 0 1 9 5 】

比較例 6 からの顔料は、対応する曝露の後に、実施例 6 よりも明らかに強い色変化 ( E \* ) を示した。

【 0 1 9 6 】

I I k 非金属微小板形状基材の平均厚さ、層 2 および 3 の平均層厚、コーティング全体の平均層厚、スペーサー層の平均高さ h<sub>a</sub>、さらには、キャビティの平均高さ h<sub>H</sub> の決定

50

このために、本発明による透明効果顔料を、10%で、2Kクリアウニス、Sikkens GmbH製のAutoclear Plus HS中にブラシで組み込み、スパイラルブレードを使用してフィルムに施与し(26 $\mu$ m湿潤フィルム厚)、乾燥させた。24時間の乾燥時間の後に、研磨断面を、このドクターブレードドロダウンから調製した。その研磨断面を、SEMを使用して測定し、その際、非金属微小板形状基材の平均厚さの決定では、有意な統計を得るために、少なくとも100のそれぞれの顔料を測定した。層2および3の平均層厚、コーティング全体の平均厚さ、スペーサー層の平均高さ $h_a$ 、さらには、キャビティの平均高さ $h_H$ の決定では、基材表面の上部および下部、すなわち、それぞれの場合に、SEM研磨断面において認識可能な非金属微小板形状基材の長手側を、それぞれの場合に、基線として使用した。この場合、基線は、走査電子顕微鏡研磨断面写真において、研磨断面写真中の微小板形状基材の表面に沿って、走査電子顕微鏡研磨断面写真の左および右側エッジからの直線によって2つの交差点、すなわち、非金属微小板形状基材 - 任意選択の層1および非金属微小板形状基材 - 層2を相互に接続することによって設けられる。AxioVision 4.6.3.イメージ・プロセッシングソフトウェア(Zeiss)を使用して、走査電子顕微鏡研磨断面写真を検査した。これらの2つの基線に対して90°の角度で、多くの平行線を50nm間隔で引いて、効果顔料の全走査電子顕微鏡研磨断面写真上に格子が設けられるようにした(図4)。走査電子顕微鏡研磨断面写真の倍率は、Polaroid 545に対して好ましくは少なくとも50,000倍とした。非金属微小板形状基材のそれぞれの上部および下部基線から出発して、それぞれの場合に層3の方向で、任意選択の層1と層2との、層2とスペーサー層との、スペーサー層と層3との、および層3と環境とのそれぞれの境界面でのこれらの線との交差点との間の距離を手動で測定した。この場合、1つの50nmの距離を置いて引かれた線が、接続部またはスペーサーのすぐ上にあることがあった。この場合、層3と環境との境界面での線のそれぞれの交差点のみを記録した。これらの測定値から、層2および3の層厚、コーティング全体の厚さ、さらには、スペーサー層の高さ $h_a$ を引き算によって得た。

#### 【0197】

これらの平行線と、スペーサー層内の上部および下部キャビティ境界との交差点を、キャビティの平均高さ $h_H$ を決定するために使用した。

#### 【0198】

平均層厚、平均高さ $h_H$ 、または平均高さ $h_a$ の上記で示した値を決定するために、層厚、高さ $h_a$ 、さらには高さ $h_H$ についてこうして決定された個々の値から、それぞれの算術平均値を生じさせた。有意な統計のために、上述の測定を、少なくとも100の線上で実施した。用語「平均」は、すべての場合において、算術平均値を意味する。

#### 【0199】

スペーサー層を有さないが、任意選択で、統計学的に分布した空孔をコーティング内に有する比較例の顔料の研磨断面も、走査電子顕微鏡研磨断面写真に基づき、上記の方法に従って検査した。この場合、平行線の1つが、1つまたは複数の空孔の上にあるようになっていた場合、その空孔(複数可)の高さ、その空孔中心(複数可)、およびその空孔中心(複数可)から基材表面までの距離を決定した。

#### 【0200】

研磨断面とは別に、本発明による透明効果顔料を、FIB(集束イオンビーム)法によって切断することができる。このためには、高度に加速されたイオン(例えば、ガリウム、キセノン、ネオン、またはヘリウム)の微細なビームをイオン光学システムによってあるポイントに集束し、処理すべき効果顔料表面上で線ごとにガイドする。イオンは、そのエネルギーの大部分を効果顔料表面との衝突で放射し、このポイントでコーティングを破壊し、それが、線ごとの材料除去をもたらす。また、上記の方法に従って、次いで撮影された走査電子顕微鏡写真に基づき、平均高さ $h_a$ 、層2および3の平均層厚、さらには、コーティング全体の平均層厚を決定することができる。また、FIB法によって切断された効果顔料の走査電子顕微鏡写真に基づき、非金属微小板形状基材の平均厚さを決定する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0201】

【表11】

表10：コーティングの特性評価

実施例／ 比較例	$d_{s2}$ [nm]	$d_{s3}$ [nm]	$d_{s2}/d_{s3}$	$h_{ma}$ [nm]	$h_{Rma}$	$\sigma h_{Rma}$ [%]	$n_s$	$S_D$ [%]	$A_H$ [%]
実施例2	50	66	0.76	59.4	0.44	4.4	3.3	22.9	77.1
実施例3	53	61	0.87	62.0	0.49	6.4	6.3	31.0	69.0
実施例4	57	56	1.02	67.0	0.51	13.8	3.3	17.1	82.9
実施例5	56	51	1.10	62.6	0.52	6.4	13.3	66.5	33.5
比較例3	スペーサー層なし					30.4	10	50.3	49.7

10

$d_{s2}$  [nm] = 層2の平均層厚

$d_{s3}$  [nm] = 層3の平均層厚

$h_{ma}$  = スペーサー層の中央(任意選択の層1、層2の層厚、および高さ $h_a$ の半分の合計)

$h_{Rma}$  = スペーサー層の相対高さ

$\sigma h_{Rma}$  [%] = スペーサー層の相対高さの標準偏差

$n_s$  =  $\mu m$ 当たりのバーの平均本数

$A_H$  [%] = キャビティの表面積

$S_D$  = バーの本数密度 [%]

【0202】

20

表7は、測定された顔料のスペーサー層の平均高さ $h_a$ を示している。本発明による透明効果顔料はすべて、比較例1～5の顔料とは異なり、スペーサー層を有する。

【0203】

比較例3からの顔料は、スペーサー層を有さないが、統計学的に分布した空孔をコーティング内に有する(図5)。表10において、比較例3では、欄  $h_{Rma}$  [%] の値とは、基材表面に対する空孔中心の標準偏差を意味する。しかしながら、比較例3からの顔料は、統計学的に分布する空孔をわずかしき含有しないので、バーの本数密度 $S_D$ は、50.3%である。基材表面に対する空孔中心の標準偏差は、30.4%であるが、ただし、その空孔が、コーティング全体内に統計学的に分布して存在することを条件とする。この場合は、実施例5からの本発明による透明効果顔料とは異なる。この場合も、66.5%で、バーの本数密度 $S_D$ は非常に高いが、スペーサー層の中心の相対高さ $h_{Rma}$ の標準偏差は6.4%であり、これは、スペーサー層がコーティング内の規定の位置にあることを示している。したがって、比較例3からの顔料の空孔中心から基材表面までの距離の標準偏差は、実施例2～5からの本発明による透明効果顔料のスペーサー層の中心の相対高さの標準偏差と対照をなし得る。

30

【0204】

スペーサー層は、本発明による透明効果顔料の光学的特性に影響を及ぼす。高い透明度、高い光沢、および高い色強度に加えて、本発明による透明効果顔料は、非常に良好な機械的および化学的安定性を有する。比較例からの顔料はいずれも、全体として満足に前記で挙げた特性を示さない。

40

【0205】

III 走査電子顕微鏡写真

Supra 35 走査電子顕微鏡(Zeiss)を用いて、本発明による透明効果顔料の研磨断面に基づき、走査電子顕微鏡写真を得た(例えば、図1～4)。エネルギー分散型X線微量分析(EDX分析)を、EDAX製のEDAX Sapphireデバイスで実施した。

【0206】

III. 用途特異的实施例

用途特異的实施例1：ボディローション

【0207】

50

【表 12】

I N C I 名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A		85.80	
	実施例 1 からの効果顔料	0.20	
水分	Water		
グリセリン	Glycerin 85%	2.00	H. Erhard Wagner
キサンタンガム	Keltrol CG-T	0.60	CP Kelco
相 B			
パルミチン酸イソプロピル	Isopropyl palmitate	3.00	H. Erhard Wagner
ステアリン酸グリセリル	Aldo MS KFG	2.00	Lonza
ココヤシ油	Ewanol KR	2.00	H. Erhard Wagner
セテアリルアルコール	Tego Alkanol 1618	2.00	Evonik
ジメチコーン	Element 14 PDMS	1.00	Momentive
ポリアクリル酸ナトリウム	Cosmedia SP	0.50	BASF
相 C			
フェノキシエタノール、エチルヘキシルグリセリン	Euxyl PE 9010	0.80	Schuelke & Meyr
香料	Vitamin Bomb	0.10	Bell Europe

10

20

## 【0208】

実施例 1 からの効果顔料を、ボディローション配合物の合計重量に対して 0.1 ~ 2.5 重量%の範囲で使用することができる。配合物を、水で 100 重量%にまで作製することができる。Keltrol CG-T を相 A に分散させ、75 に加熱した。相 B を別に、75 に加熱した。次いで、相 B を相 A にゆっくり添加した。攪拌下で、エマルジョンを室温に冷却し、相 C を個々に添加した。

30

## 【0209】

用途特異的实施例 2 : クリームアイシャドウ

## 【0210】

【表 13】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
ミクロクリスタリンワックス	T e C e r o - W a x 1 0 3 0 K	4 . 5 0	T r o m m W a c h s
カルナウバロウ	C a r n a u b a w a x L T 1 2 4	4 . 5 0	T r o m m W a c h s
イソヘキサデカン	I s o h e x a d e c a n e	2 1 . 0 0	I n e o s
シクロペンタシロキサン、 ジメチコーン／ビニルトリ メチルシロキシシリケート クロスポリマー	B e l s i l R G 1 0 0 S i l i c o n e E l a s t o m e r R e s i n G e l	8 . 0 0	W a c k e r
トリメチルシロキシフェニ ルジメチコーン	B e l s i l P D M 2 0	6 . 0 0	W a c k e r
ジメチコーン	B e l s i l D M 1 0 0	1 4 . 0 0	W a c k e r
カプリル酸／カプリン酸トリ グリセリド	M i g l y o l 8 1 2	7 . 0 0	S a s o l
シクロメチコーン（および ）クアテルニウム－90ベン トナイト（および）炭酸 プロピレン	T i x o g e l V S P - 1 4 3 8	5 . 0 0	B Y K
相B			
	実施例5からの効果顔 料	3 0 . 0 0	

10

20

## 【0211】

実施例5からの効果顔料を、アイシャドウ配合物の合計重量に対して5～30.0重量%の範囲で使用することができる。配合物を、イソヘキサデカンで100重量%にまで作製することができる。相Aを混合し、85 に加熱し、次いで、相Bを攪拌下で相Aに添加した。対応する容器に注ぎ入れた後に、混合物を室温に冷却する。

30

## 【0212】

用途特異的实施例3：シャワージェル

## 【0213】



【表 1 4】

I N C I 名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A			
	実施例 4 からの効果顔料	0 . 1 0	
水分	W a t e r	5 8 . 5 0	
アクリレートコポリマー	C a r b o p o l A q u a S F - 1	5 . 5 0	L u b r i z o l
相 B			
水酸化ナトリウム	N a O H ( 1 0 重量%)	1 . 5 0	
相 C			
ラウレス硫酸ナトリウム	Z e t e s o l N L - 2 U	2 2 . 0 0	Z s c h i m m e r & S c h w a r z
ココミドプロピルベタイン	A m p h o t e n s i d B 5	6 . 0 0	Z s c h i m m e r & S c h w a r z
PEG-7 グリセリルココエート	E m a n o n H E	2 . 0 0	K a o C o r p .
ラウレススルホコハク酸二ナトリウム	S e c t a c i n 1 0 3 S p e z i a l	2 . 0 0	Z s c h i m m e r & S c h w a r z
相 D			
フェノキシエタノール(および) ピロクトンオラミン	N i p a g u a r d P O 5	0 . 6 0	C l a r i a n t
香料	W a t e r L i l y O A	0 . 2 0	B e l l F l a v o r s a n d F r a g r a n c e s
塩化ナトリウム	S o d i u m C h l o r i d e	1 . 6 0	V W R

10

20

30

## 【 0 2 1 4 】

実施例 4 からの効果顔料を、シャワージェル配合物の合計重量に対して 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量%の範囲で使用することができる。配合物を、水で 1 0 0 重量%にまで作製することができる。相 A を攪拌し、次いで、相 B を添加し、均一な外観が達成されるまで攪拌した。相 C を別々に秤量し、短時間混合し、相 A B に添加した。次いで、攪拌を再び続け、相 D を個々に添加した。

## 【 0 2 1 5 】

用途特異的实施例 4 : プレسدアイシャドウ

## 【 0 2 1 6 】

【表 15】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A			
タルク	Talc Powder	36.00	VWR
ベントナイト	Optigel CK-PC	5.00	BYK
合成フッ素金雲母	Synafil S1050	13.00	ECKART
デンプンオクテニルコハク酸アルミニウム	Agenaflor OS 9051	10.00	Agrana
ステアリン酸マグネシウム	Magnesium Stearate	6.00	VWR
	実施例 3 からの効果顔料	20.00	
相 B			
シクロメチコーン	Xiameter PMX-0345	5.00	Dow Corning
ステアロイルステアリン酸オクチルドデシル	Ceraphyl 847	5.00	Ashland

10

20

## 【0217】

実施例 3 からの効果顔料を、アイシャドウ配合物の合計重量に対して 5.0 ~ 40.0 重量%の範囲で使用することができる。配合物を、タルクで 100 重量%にまで作製することができる。相 A を高速ミキサー内で 2500 rpm で 30 秒間にわたって混合した。次いで、相 B を添加し、混合物を同じミキサー内で 3000 rpm で 60 秒間にわたって混合した。最後に、粉末混合物を、100 バールで 30 秒間にわたってアイシャドウプレスを用いて、形状にプレスする。

## 【0218】

用途特異的实施例 5 : マスカラ

## 【0219】

30

【表 16】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
水分	Water	73.00	
ベントナイト（および）キサンタンガム	Optigel WX-PC	2.00	BYK
相B			
セチルアルコール（および）ステアリン酸グリセリル（および）PEG-75ステアレート（および）セテス-20（および）ステアレス-20	Emulium Delta	5.00	Gattefosse
C10-18トリグリセリド	Lipocire APellets	2.00	Gattefosse
オゾケライト	Kahlwax 1899	2.00	Kahl
ベヘン酸グリセリル	Compritol 888 CG Pastilles	2.00	Gattefosse
ブチレングリコールココエート	Cocoate BG	4.00	Gattefosse
相C			
	実施例1からの効果顔料	5.00	
フェノキシエタノール（および）ピロクトンオラミン	Nipaguard PO5	0.50	Clariant
ツルマメ（ダイズ）オイル、ジカプリリルエーテル、タイサンボク樹皮エキス、ラウリルアルコール	Follicusan DP	3.00	CLR Berlin
水、加水分解コーンスターチ、Beta Vulgaris（ビート）根エキス	DayMoist CLR	1.00	CLR Berlin
リノール酸（および）リノレン酸	Vitamin F forte	0.50	CLR Berlin

10

20

30

## 【0220】

実施例1からの効果顔料を、マスカラ配合物の合計重量に対して1.0～10.0重量%の範囲で使用する事ができる。配合物を、相Aからの水で100重量%にまで作製することができる。相Aを、高せん断下で撹拌した。相Bを別々に秤量した。相Aおよび相Bを85 に別々に加熱し、次いで、相Bを相Aに添加した。次いで、相ABを45 に冷却し、冷却中に、相Cを撹拌下で徐々に添加した。

40

## 【0221】

用途特異的实施例6：ヘアジェル

## 【0222】

【表 17】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
ケイ酸ナトリウムマグネシウム（ナノ）	Laponite XLG	2.00	BYK
水分	Water	94.80	
相B			
	実施例1からの効果顔料	0.10	
クエン酸（および）水	Citric Acid (10%)	0.30	
グリセリン、水、Avena Strigosa種子エキス、レシチン、ソルビン酸カリウム、クエン酸	Aquarich	1.50	Rahn AG
香料	Lychee & Grape	0.10	Bell Europe
メチルイソチアゾリノン（および）フェネチルアルコール（および）PPG-2-メチルエーテル	Optiphen MIT Plus	1.20	Ashland

10

20

## 【0223】

実施例1からの効果顔料を、ヘアジェル配合物の合計重量に対して0.01～2.0重量%の範囲で使用することができる。配合物を、水で100重量%にまで作製することができる。相Aが透明になるまで、Laponite XLGを水と共に撹拌した。次いで、撹拌下で、実施例1からの効果顔料を相Bに添加した。次いで、残りの成分を、相Bに徐々に添加した。

## 【0224】

用途特異的实施例7：ボディパウダー

## 【0225】

30

【表 18】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
合成フッ素金雲母	Synafil S 1050	40.00	Eckart
ポリプロピレン	Synafil W 1234	8.00	Eckart
ベントナイト	Optigel CK-PC	10.00	BYK
タルク	Talc Powder	18.00	VWR
ステアリン酸マグネシウム	Magnesium Stearate	4.00	Applichem
	実施例1からの効果顔料	20.00	

40

## 【0226】

実施例1からの効果顔料を、ボディパウダー配合物の合計重量に対して0.2～5.0重量%の範囲で使用することができる。配合物を、Synafil S 1050で100重量%にまで作製することができる。相Aを混合し、次いで、パウダーを適切な容器に注ぎ入れた。

50

## 【 0 2 2 7 】

用途特異的实施例 8 : リップグロス

## 【 0 2 2 8 】

## 【 表 1 9 】

INCI 名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A			
水添ポリイソブテン (および) エチレン／プロピレン／スチレンコポリマー (および) ブチレン／エチレン／スチレンコポリマー	Versage l ME 750	75.30	Penreco
Simmondsia Chinensis (ホホバ) 種子油	Jojoba Oil - Natural	2.00	BioChemica
カプリリルトリメチコーン	Silcare Silicone 31M50	7.00	Clariant
ステアリルジメチコーン	Silcare Silicone 41M65	3.20	Clariant
水素化ポリデセン	Dekane x 2004 FG	4.00	IMCD
ミリスチン酸イソプロピル	Isopropyl Myristate	4.50	VWR
相 B			
	実施例 1 からの効果顔料	4.00	

10

20

## 【 0 2 2 9 】

実施例 1 からの効果顔料を、リップグロス配合物の合計重量に対して 0.10 ~ 8.00 重量%の範囲で使用することができる。配合物を、Versage l ME 750 で 100 重量%にまで作製することができる。相 A を 85 に加熱し、次いで、実施例 1 からの効果顔料を相 B に添加し、均一な稠度が生じるまで攪拌し、次いで、リップグロス容器に注ぎ入れた。

30

## 【 0 2 3 0 】

用途特異的实施例 9 : リップスティック

## 【 0 2 3 1 】

【表 20】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A			
オクチルドデカノール	E u t a n o l G	42.5	B A S F
カンデリラロウ	K a h l w a x 2039	6.00	K a h l
C o p e r n i c i a C e r i f e r a (カルナウバ) ロウ	K a h l w a x 2442	6.00	K a h l
ビスージグリセリルポリアシルアジペート-2	S o f t i s a n 649	10.00	S a s o l
ポリイソブテン	R e w o p a l P I B 1000	10.00	E v o n i k
水素化ポリデセン	S i l k f l o 364 N F p o l y d e c e n e	5.00	I n e o s
C10-18トリグリセリド	L i p o c i r e A P e l l e t s	5.00	G a t t e f o s s e
フサアカシヤ／ホホバ／ヒマワリ種子ロウ／ポリグリセリル-3エステル	H y d r a c i r e S	5.00	G a t t e f o s s e
酢酸トコフェリル	d l - a l p h a - T o c o p h e r y l A c e t a t e	0.50	I M C D
相 B			
	実施例 1 からの効果顔料	10.00	

10

20

## 【0232】

実施例 1 からの効果顔料を、リップスティック配合物の合計重量に対して 0.5 ~ 20.0 重量%の範囲で 사용할 ことができる。配合物を、E u t a n o l G で 100 重量%にまで作製することができる。相 A を 85 に加熱し、次いで、相 B を相 A に添加および混合した。次いで、この混合物を 75 の温度でリップスティック金型に注ぎ入れた。

30

## 【0233】

用途特異的实施例 10 : リキッドアイライナー

## 【0234】

【表 2 1】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
水分	Water	56.90	
ベントナイト(および)キサンタンガム	Optigel WX-PC	1.40	
相B			
レシチン	Emulmetik 100	0.10	Lucas Meyer
カルナウバロウ	Kahlwax 2442	1.00	Kahl
ステアリン酸	Stearic Acid	3.50	Lipo Chemicals
水添ポリイソブテン	Panallane L14 E	5.00	Ineos
ポリソルベート 60	Mulsifan CPS 60	1.50	Zschimmer & Schwarz
相C			
	実施例3からの効果顔料	4.00	
ポリウレタン-35	Baycusan C1004	18.00	Bayer Cosmetics
水分およびCI 7749 9およびメチルプロパンジオールおよびアンモニウムアクリレートコポリマーおよびシメチコンおよびカプリルグリコールおよびフェニルプロパノールナトリウムアクリレートコポリマー	Worlee Base AQ 77499/1	8.00	Worlee
フェノキシエタノール、エチルヘキシルグリセリン	Euxyl PE 9010	0.60	Schuelke & Mayr

10

20

30

## 【0235】

実施例3からの効果顔料を、アイライナー配合物の合計重量に対して0.5～8.0重量%の範囲で使用する事ができる。配合物を、水で100重量%にまで作製することができる。Optigel WX-PCを相Aの水に分散させ、10分間にわたって撹拌した。相Aおよび相Bを別々に80℃に加熱した。次いで、相Bを、撹拌下で相Aにゆっくり添加した。45℃に冷却した後に、相Cの成分を徐々に添加し、適切なパッケージングに注ぎ入れた。

## 【0236】

用途特異的实施例11：ムース

## 【0237】

40

【表 2 2】

I N C I 名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A			
シクロペンタシロキサン	X i a m e t e r P M X - 0 2 4 5 C y c l o s i l o x a n e	8 . 6 0	D o w C o r n i n g
水添ポリイソブテン	M C 3 0	4 . 0 0	S o p h i m
ジメチコーン (および) ジ メチコーンクロスポリマー	D o w C o r n i n g 9 0 4 1 S i l i c o n e E l a s t o m e r B l e n d	3 7 . 1 4	D o w C o r n i n g
スクアラン	S q u a l a n e	5 . 7 4	I m p a g
イソノナン酸イソノニル	D e r m o l 9 9	1 0 . 1 6	A k z o I n t e r n a t i o n a l
水素化ホホバ油	J o j o b a B u t t e r L M	2 . 1 5	D e s e r t W h a l e
水素化ホホバ油	J o j o b a B u t t e r H M	1 . 0 0	D e s e r t W h a l e
C 3 0 - 4 5 アルキルメチ コーン (および) C 3 0 - 4 5 オレフィン	D o w C o r n i n g A M S - C 3 0 C o s m e t i c W a x	1 . 1 5	D o w C o r n i n g
ステアシルジメチコーン	D o w C o r n i n g 2 5 0 3 C o s m e t i c W a x	0 . 4 7	D o w C o r n i n g
シクロペンタシロキサン( および) ポリプロピルシル セスキオキサン	D o w C o r n i n g 6 7 0 F l u i d	5 . 0 0	D o w C o r n i n g
相 B			
ジメチコーン／ビニルジメ チコーンクロスポリマー	D o w C o r n i n g 9 5 0 6 P o w d e r	1 6 . 0 2	D o w C o r n i n g
ジメチルシリル化シリカ	C o v a s i l l i c 1 5	0 . 1 7	L C W
タルク	T a l c P o w d e r	5 . 0 0	S i g m a - A l d r i c h
	実施例 1 からの効果顔 料	3 . 0 0	
相 D			
フェノキシエタノール、エ チルヘキシルグリセリン	E u x y l P E 9 0 1 0	0 . 4 0	S c h u e l k e & M a y r

## 【 0 2 3 8 】

実施例 1 からの効果顔料を、ムース配合物の合計重量に対して 0 . 1 ~ 8 . 0 重量%の範囲で使用することができる。配合物を、D o w C o r n i n g 9 0 4 1 エラストマーで 1 0 0 重量%にまで作製することができる。相 A を混合し、すべてが溶融するまで加熱した。相 B を別々に秤量し、高速ミキサーで 2 4 0 0 r p m で 6 0 秒間にわたって混合した。溶融相 A の半分を相 B に添加し、再び、ミキサー内で 2 4 0 0 r p m で 3 0 秒間にわたって混合した。次いで、相 B の残りも、相 A に添加し、再び、2 4 0 0 r p m で 3 0 秒間にわたって混合した。最後に、相 C を相 A B に添加し、再び、高速ミキサー内で 2 4 0 0 r p m で 3 0 秒間にわたって混合する。

## 【 0 2 3 9 】

10

20

30

40

50



## 用途特異的实施例 12 : マニキュア

【0240】

【表23】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
	実施例5からの効果顔料	4.00	
相B			
酢酸ブチル(および) 酢酸エチル(および) ニトロセルロース(および) イソプロピルアルコール	International Lacquers Nail Polish Base 15244	96.00	International Lacquers

10

【0241】

実施例5からの効果顔料を、マニキュア配合物の合計重量に対して0.1~8.0重量%の範囲で使用することができる。配合物を、International Lacquers Nail Polishで100重量%にまで作製することができる。相Aおよび相Bを混合し、次いで、適切な容器に注ぎ入れた。

【0242】

20

## 用途特異的实施例 13 : 「ソフトタッチ」効果を有するマニキュア

【0243】

【表24】

INCI名	製品名	重量%	製造者／供給者
相A			
	実施例2からの効果顔料	4.00	
ポリプロピレン	Synafil W1234	5.00	Eckart
相B			
酢酸ブチル(および) 酢酸エチル(および) ニトロセルロース(および) イソプロピルアルコール	International Lacquers Nail Polish Base 15244	91.00	International Lacquers

30

【0244】

実施例2からの効果顔料を、マニキュア配合物の合計重量に対して0.1~8.0重量%の範囲で使用することができる。配合物を、International Lacquers Nail Polishで100重量%にまで作製することができる。相Aを混合し、相Bに添加し、次いで、マニキュアを適切な容器に注ぎ入れた。

40

【0245】

## 用途特異的实施例 14 : 水性マニキュア

実施例1~6の顔料を、WO 2007/115675 A2の実施例1による水性マニキュアにおいて使用することができる。この場合の顔料添加レベルは、配合物の合計重量に対して0.1~10.0重量%である。

【0246】

## 用途特異的实施例 15 : リキッドアイシャドウ

【0247】

【表 25】

INCI 名	製品名	重量%	製造者／供給者
相 A			
水分	A q u a	7 3 . 8 0	
グリセリン	G l y c e r i n	3 . 0 0	H . E r h a r d W a g n e r
相 B			
P E G - 8 0 0	P o l y g l y c o l 3 5 0 0 0 S	0 . 6 0	C l a r i a n t
アクリロイルジメチルタウリン酸アンモニウム／VP コポリマー	A r i s t o f l e x A V C	0 . 8 0	C l a r i a n t
アクリレートコポリマー	W o r l e e M i c r o m e r C E K 2 0 / 5 0	5 . 0 0	W o r l e e
相 C			
	実施例 3 からの効果顔料	1 0 . 0 0	
ジビニルジメチコーン／ジメチコーンコポリマー C 1 2 - C 1 3 パレス - 3、C 1 2 - C 1 3 パレス - 2 3	D o w C o r n i n g H M W 2 2 2 0 N o n - I o n i c E m u l s i o n	6 . 0 0	D o w C o r n i n g
フェノキシエタノール、エチルヘキシルグリセリン	E u x y l P E 9 0 1 0	0 . 8 0	S c h u e l k e & M a y r

10

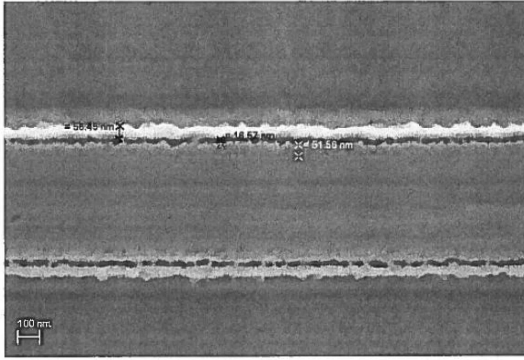
20

## 【 0 2 4 8 】

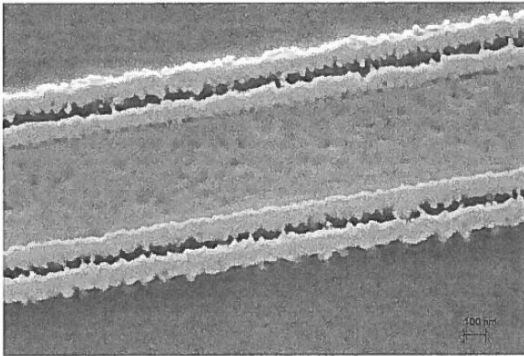
実施例 3 からの効果顔料を、アイシャドウ配合物の合計重量に対して 0 . 1 0 ~ 2 0 . 0 0 重量%の範囲で使用することができる。配合物を、水で 1 0 0 重量%にまで作製することができる。相 A を攪拌し、次いで、相 B の成分を個々に相 A に添加し、均一な稠度が生じるまで攪拌した。次いで、相 C の成分を相 A B に個々に添加し、均一な稠度が生じるまで再び攪拌した。

30

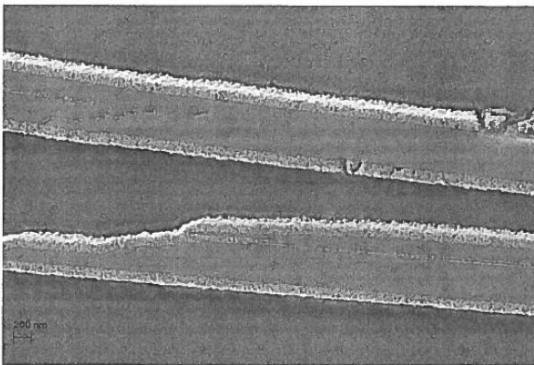
【図 1】



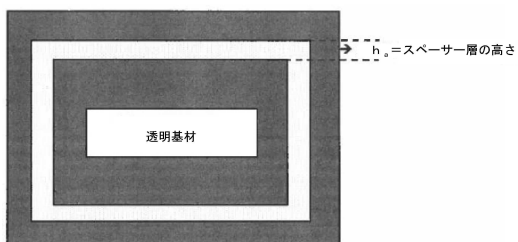
【図 2】



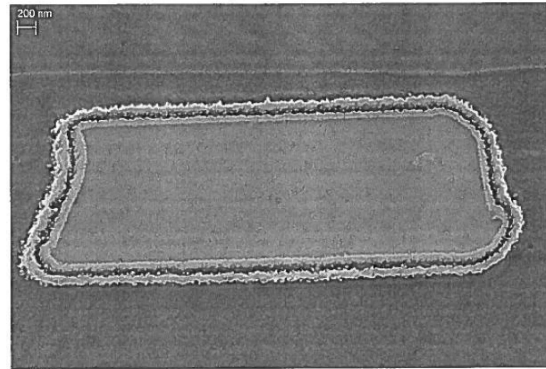
【図 5】



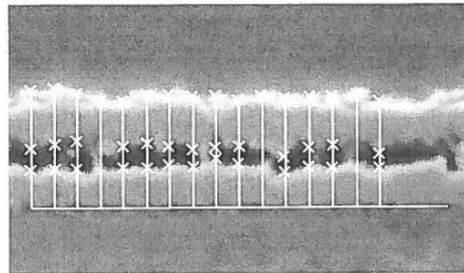
【図 6】



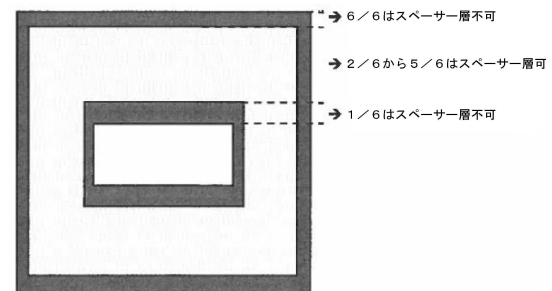
【図 3】



【図 4】



【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	A 6 1 Q	19/10
C 0 1 B	33/42	(2006.01)	C 0 1 B	33/42
C 0 8 K	9/02	(2006.01)	C 0 8 K	9/02
C 0 8 L	101/00	(2006.01)	C 0 8 L	101/00
C 0 9 C	1/00	(2006.01)	C 0 9 C	1/00
C 0 9 C	1/30	(2006.01)	C 0 9 C	1/30
C 0 9 C	1/40	(2006.01)	C 0 9 C	1/40
C 0 9 D	5/03	(2006.01)	C 0 9 D	5/03
C 0 9 D	5/29	(2006.01)	C 0 9 D	5/29
C 0 9 D	7/62	(2018.01)	C 0 9 D	7/62
C 0 9 D	11/037	(2014.01)	C 0 9 D	11/037
C 0 9 D	11/322	(2014.01)	C 0 9 D	11/322
C 0 9 D	201/00	(2006.01)	C 0 9 D	201/00

- (72)発明者 ギュンター カウツプ  
ドイツ, ノイハウス 9 1 2 8 4 , アム シュオエンビューヒル 2 4
- (72)発明者 ラルフ シュナイダー  
ドイツ, ラオフ 9 1 2 0 7 , ロッゲンシュトラッセ 6

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開2008-230997(JP,A)  
特開平11-217516(JP,A)  
特開平11-189734(JP,A)  
特表2001-520296(JP,A)  
特開平08-302236(JP,A)  
特開昭62-034962(JP,A)  
特開平05-279594(JP,A)  
特表2002-537465(JP,A)  
特表2013-544919(JP,A)  
特表2005-521754(JP,A)  
特表2011-504193(JP,A)  
特表2013-520534(JP,A)  
特表2014-527573(JP,A)  
特開昭51-143027(JP,A)  
米国特許出願公開第2015/0344677(US,A1)  
特表2000-517374(JP,A)  
特表2010-507009(JP,A)  
特開2005-307155(JP,A)  
特表2005-515769(JP,A)  
特表2013-502468(JP,A)  
特開2006-160683(JP,A)  
特開昭58-069258(JP,A)  
米国特許第05753371(US,A)  
特開2003-183538(JP,A)  
特開2004-168940(JP,A)

米国特許第08585818 (US, B1)  
中国特許出願公開第101289580 (CN, A)  
特公昭49-049173 (JP, B1)  
国際公開第2014/094993 (WO, A1)  
特表2002-509561 (JP, A)  
国際公開第2015/183674 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C	3/06
A61K	8/29
A61Q	1/04
A61Q	1/10
A61Q	5/00
A61Q	19/00
A61Q	19/10
C01B	33/42
C08K	9/02
C08L	101/00
C09C	1/00
C09C	1/30
C09C	1/40
C09D	5/03
C09D	5/29
C09D	7/62
C09D	11/037
C09D	11/322
C09D	201/00