

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6181281号
(P6181281)

(45) 発行日 平成29年8月16日 (2017. 8. 16)

(24) 登録日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 C 1/00 (2006. 01)

C O 9 C 1/00

C O 1 G 33/00 (2006. 01)

C O 1 G 33/00 A

C O 1 G 41/00 (2006. 01)

C O 1 G 41/00 A

C O 1 G 49/00 (2006. 01)

C O 1 G 49/00 A

C O 1 G 53/00 (2006. 01)

C O 1 G 53/00 A

請求項の数 15 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-502042 (P2016-502042)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月13日 (2014. 3. 13)
 (65) 公表番号 特表2016-513618 (P2016-513618A)
 (43) 公表日 平成28年5月16日 (2016. 5. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/026066
 (87) 国際公開番号 W02014/160218
 (87) 国際公開日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)
 審査請求日 平成27年11月6日 (2015. 11. 6)
 (31) 優先権主張番号 61/782, 987
 (32) 優先日 平成25年3月14日 (2013. 3. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 511193592
 ザ シェファード カラー カンパニー
 アメリカ合衆国 オハイオ 45246,
 シンシナティー, デューズ ドライブ
 4539
 (74) 代理人 100088605
 弁理士 加藤 公延
 (74) 代理人 100130384
 弁理士 大島 孝文
 (72) 発明者 ブーコック・サイモン
 アメリカ合衆国、45044 オハイオ州
 、リバティー・タウンシップ、キャッスル
 ・ヒル・ドライブ 6325

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 同時置換パイロクロアの顔料および関連構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料において、

 $A_y A'_{y'} \cdot B_x B'_{x'} \cdot Z_p$ の式を有する化合物を含み、 $1.5 \leq y + y' \leq 2.5$; $0.5 \leq y \leq 2$; および $y > y'$ であり、 $1.5 \leq x + x' \leq 2.5$; $0.5 \leq x \leq 2$; および $x > x'$ であり、 $5 \leq p \leq 9$ であり、

A および A' は、H、Pb、Cd、Hg、N、As、および Tl を除く、1、2、12、13、14、15 族、ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択された、1、2、または 3 の原子価を有する元素であり、

A ≠ A' であり、

B および B' は、V、Cr、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、ならびに 13、14、および 15 族の元素から選択される、3、4、5 または 6 の原子価を有する元素であり、

B ≠ B' であり、

Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびそれらの混合物から選択され、

前記化合物は、パイロクロア構造、蛍石構造、またはウェーバライト構造を有する、顔料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の顔料において、

A は、S n、Z n、ホウ素、および A l から選択される、顔料。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の顔料において、

B および B ' は、S b、N b、T a、P、S n、T i、Z r、H f、W、M o、およびそれらの混合物から選択される、顔料。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

A の形式電荷は + 2 であり、B の形式電荷は + 5 である、顔料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

A の形式電荷は + 3 であり、B の形式電荷は + 4 である、顔料。

【請求項 6】

請求項 1 および 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

A は、希土類金属またはそれらの混合物から選択される、顔料。

【請求項 7】

顔料において、

$A_y A'_y \cdot B_x B'_x \cdot Z_p$ の式を有する化合物を含み、

$0.5 \leq y + y' \leq 2$ 、および $y > y'$ であり、

$0.5 \leq x + x' \leq 2$ 、および $x > x'$ であり、

$5 \leq p \leq 9$ であり、

A および A ' は、H を除く、1、2、12、13、14、15 族、ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択された、1、2、または 3 の原子価を有する元素であり、

$A \neq A'$ であり、

B および B ' は、V、C、P b、および T l を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、ならびに 13、14、および 15 族の元素から選択された、3、4、5、または 6 の原子価を有する元素から選択され、

A が A l またはホウ素のうちの少なくとも一方を含むか、あるいは B が P を含み、

$B \neq B'$ であり、

Z は、O、F、N、カルコゲン、S、S e、水酸化物イオン、およびそれらの混合物から選択される、顔料。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の顔料において、

A は、S n、Z n、ホウ素、および A l から選択される元素を含む、顔料。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の顔料において、

B および B ' は独立して、S b、N b、T a、P、S n、T i、Z r、H f、W、M o、およびそれらの混合物から選択される元素を含む、顔料。

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

A の形式電荷は + 2 であり、B の形式電荷は + 5 である、顔料。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

A の形式電荷は + 3 であり、B の形式電荷は + 4 である、顔料。

【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

前記化合物は、パイロクロア構造を有する、顔料。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の顔料において、

前記化合物は、蛍石構造を有する、顔料。

【請求項 14】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の顔料において、
前記化合物は、ウェーパライト構造を有する、顔料。

【請求項 15】

請求項 7 および 9 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の顔料において、
A は、希土類金属またはそれらの混合物から選択される、顔料。

【発明の詳細な説明】

【開示の内容】

【0001】

〔背景〕

パイロクロア化合物は、最近まで、顔料としての使用については、あまり調査されていなかった。セラミック体、一部の釉薬、ガラスエナメル (glass enamels) において、また、アーティストカラー (artists colors) においても、黄色が多い顔料として、アンチモン酸鉛パイロクロア (C. I. ピグメントイエロー 41) が長年使用された。アンチモン酸鉛パイロクロアの使用は、次の 2 つの理由で縮小した：1 つ目は、この顔料が鉛を含有しており、これにより、多くの装飾用品で使用が除外されていること；2 つ目は、技術的に優れた代替物が、多くの適用で生じたこと、である。

【0002】

アルカリ土類の置換を通じてしばしば改変される、希土類酸化物と酸化バナジウムの特定の混合物は、潜在的なセラミック着色剤であり得る。米国特許第 6,582,814 号は、パイロクロアの種類に明らかに属する希土類チタン酸塩 (rare earth titanates) の例を記載しているが、いずれも、彩度が高くなく、よって、商品価値が限られていない。

【0003】

〔概要〕

本開示は、パイロクロア格子もしくはパイロクロアに関連する格子の A サイトおよび B サイトの両方の上への 1 つまたは複数の元素の同時置換がある、化合物を含む顔料、または化合物に関する。

【0004】

顔料は、 $A_y A'_{y'} \cdot B_x B'_{x'} \cdot Z_p$ の式の化合物を含み、
 $1.5 \leq y + y' \leq 2.5$; $0.5 \leq y \leq 2$; $0.5 \leq y' \leq 2$; および $y > y'$ であり、
 $1.5 \leq x + x' \leq 2.5$; $0.5 \leq x \leq 2$; $0.5 \leq x' \leq 2$; および $x > x'$ であり、
 $5 \leq p \leq 9$ であり、

A および A' は、H、Pb、Cd、Hg、N、As および Tl を除く、1、2、12、13、14、15 族、ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択される、1、2、または 3 の原子価を有する元素であり、 $A \neq A'$ であり、

B および B' は、V、Cr、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、13、14、および 15 族の元素から選択される、3、4、5、または 6 の原子価を有する元素であり、 $B \neq B'$ であり、

Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびこれらの混合物から選択される。

【0005】

$A_y A'_{y'} \cdot B_x B'_{x'} \cdot Z_p$ の式の化合物において、
 $0.5 \leq y + y' \leq 2$ 、および $y > y'$ であり、
 $0.5 \leq x + x' \leq 2$ 、および $x > x'$ であり、
 $5 \leq p \leq 9$ であり、
A および A' は、H を除く、1、2、12、13、14、15 族、および第 1 列の遷移金属の元素から選択される、1、2、または 3 の原子価を有する元素であり、 $A \neq A'$ であり、

10

20

30

40

50

B および B' は、V、C、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、13、14、および 15 族の元素から選択される、3、4、5 または 6 の原子価を有する元素であり、 $B \neq B'$ であり、

A が Al もしくはホウ素のうちの少なくとも一方を含むか、または B が P を含み、

Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびそれらの混合物から選択される。

【0006】

これらの、また他の目的および利点は、添付図面およびその説明から明らかになるものである。

【0007】

添付図面は、本明細書に組み込まれ、その一部を構成するものであるが、実施形態を例示しており、前記の一般的な説明および以下の実施形態の詳細な説明と共に、本開示の原理を説明するのに役立つ。

【0008】

〔詳細な説明〕

用語「パイロクロア」は、鉱物パイロクロア ($\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$) と同型構造である、一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ の材料クラスを指す。理想的なパイロクロア構造は、立方晶系の $\text{Fd}-3m$ 格子であり、A は、概して、大きく低原子価のカチオン (M^{1+} 、 $2+$ 、 $3+$) であり、B は、小さく高原子価のカチオン (M^{3+} 、 $4+$ 、 $5+$ 、 $6+$) である。酸素は、共通のアニオンである。式は、パイロクロア構造が $\text{A}_2\text{O}'$ の互いに貫通し合う副格子を備えた B_2O_6 骨格に分かれ得るので、しばしば $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ と書かれる。

【0009】

この構造は、拡張欠陥版 (extended defect version) としての、蛍石構造、 CaF_2 によく似ている。図 1 は、左側に蛍石構造を、右側にパイロクロア構造を示している。比較すると、パイロクロアは、2 つのカチオンサイトが空位であり、 $1/8$ のアニオンサイトが空位である。小さい球体および中くらいの球体は、それぞれ高い原子価および低い原子価を有するカチオンを表す。大きい球体は、アニオン、概して O^{2-} を表す。矢印は、アニオンサイト空位を示す。

【0010】

B_2O_6 骨格は、角を共有する BO_6 八面体で作られるが、 $\text{A}_2\text{O}'$ 副格子は、 AO_8 偏三角面体ネットワーク (scalenohehedral network) として記載され得る。パイロクロア格子の柔軟性により、さまざまな酸化状態を有する広範な元素を含有する多数の材料の合成が可能になる。さらにまた、この格子は、A カチオンサイトの半分以上が空位であり、 O' アニオンサイトのすべてが空位である、式 AB_2O_6 をしばしばもたらす欠陥を可能にする。これらの欠陥および運動した格子は、潜在的な複数サイト占有の可能性を拡張し、欠陥の有無にかかわらず、一般的クラスのパイロクロアを、潜在的な顔料として有用にする。

【0011】

〔合成方法〕

化合物は、500 ~ 1300 の範囲の高温で、時には、空気雰囲気もしくは不活性雰囲気などのさまざまな雰囲気、金属酸化物、カーボネート、塩、およびカルコゲニドの、集中的にブレンドされ、よく混じった混合物を加熱することによって、合成され得る。高温は、より速い反応速度を達成するのに用いられ、これは、多結晶材料では、イオン拡散により制限される。

【0012】

あるいは、化合物は、沈殿およびイオン交換など、湿式化学方法で調製され得る。沈殿反応では、金属ハロゲン化物または金属硝酸塩の水溶液が、アルカリ金属酸の水溶液と混合されて、固体のパイロクロア型材料を形成する。沈殿は、選択された金属前駆体、pH、溶液濃度、および温度により制御される。この材料は、200 ~ 1100 の追加の

10

20

30

40

50

か焼工程を受けても受けなくてもよい。

【 0 0 1 3 】

イオン交換反応は、含水の、または事前か焼されたパイロクロア型材料を利用する。固体のパイロクロア型材料は、酸性の金属ハロゲン化物、または金属硫酸塩溶液に浸され、継続して混合する間、低温で加熱される。交換反応速度は、約 1 時間 ~ 1 日であるが、pH、金属前駆体、溶液濃度、および温度により制御される。固体材料はその後、繰り返し、洗浄、乾燥され、場合によっては、200 ~ 1100 の範囲の温度でか焼される。

【 0 0 1 4 】

パイロクロアの予測安定領域

$A_2B_2O_7$ パイロクロアを含む、4 価の金属イオンと 3 価の金属イオン、および 5 価の金属イオンと 2 価の金属イオンの、可能な 2 成分組み合わせ (binary combinations) の範囲を示すため、原子半径および配位数に基づいて、経験則が作り出されている。

【 0 0 1 5 】

パイロクロアの安定領域は、2 つの一般的方法で定められている。第 1 に、「A」および「B」原子の、互いに対する半径の比率は、2 成分の 3 : 4 および 2 : 5 のパイロクロアの安定性を定めるために、Subramanian により使用されている。第 2 に、酸素もしくはカルコゲン半径の説明にもなる許容係数 (tolerance factor) を算出することができる。3 : 4 のパイロクロアでは、 R_a / R_b の安定領域は、 $1.40 < R_a / R_b < 1.80$ であり、2 : 5 のパイロクロアの場合、これは、 $1.46 < R_a / R_b < 2.2$ まで拡張する。許容係数の有用性は、より大きい分類の 3 : 4 パイロクロアについて調べられており、単純なケースの 3 : 4 パイロクロアでの許容値の予測範囲は、式 1 で与えられるとおりである。

【 数 1 】

$$t = \frac{10\sqrt{3}(R_B + R_O)}{8[R_A + (\sqrt{3} + 1)R_O]}$$

式 1

【 0 0 1 6 】

2 成分の $M(III)_2M(IV)_2O_7$ クラスの理想的な Fd - 3 m パイロクロアについて、 R_a / R_b が 1.4 ~ 1.8 で、許容係数が 0.925 ~ 1.05 である場合、安定性は高くなることが予想される。意外にも発見されたのは、予測された安定性ゾーン内に無いという事実にもかかわらず安定しているパイロクロアまたはパイロクロア関連構造を有する組成物であり、これらはしばしば、理想的な $A_2B_2X_7$ 化学量論性から著しく外れて、アクセス可能である。これらの構造は、B、A1、または P を含み得る。

【 0 0 1 7 】

いくつかの実施形態では、顔料は、 $A_y A'_y \cdot B_x B'_x \cdot Z_p$ の式を有する化合物を含む。 y 、 y' 、 x 、 x' 、および p の値は、以下の式を満たす：

$$\begin{aligned} 1.5 < y + y' < 2.5 ; 0.5 < y < 2 ; 0.5 < y' < 2 ; \text{および } y > y' ; \\ 1.5 < x + x' < 2.5 ; 0.5 < x < 2 ; 0.5 < x' < 2 ; \text{および } x > x' ; \\ 5 < p < 9. \end{aligned}$$

元素 A および A' は、1、2、または 3 の原子価を有し、H、Pb、Cd、Hg、N、As および Tl を除く、1、2、12、13、14、15 族ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択される。A は、A' と同じではない。しかしながら、A および A' は、それらが異なる形式電荷を有する場合には、双方が同じ元素であってもよい。元素 B および B' は、3、4、5、または 6 の原子価を有し、V、Cr、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、13、14、および 15 族の元素から選択される。B は B' と同じではない。しかしながら、B および B' は、それらが異なる形式電荷を有する場合には、双方が同じ元素であってもよい。元素 Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびこれらの混合物から選択される。

【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、化合物は、 $A_y A'_{y'} \cdot B_x B'_{x'} \cdot Z_p$ の式を有する。 y 、 y' 、 x 、 x' および p の値は、以下の式を満たす：

$$0.5 \leq y + y' \leq 2, \text{ および } y > y' ;$$

$$0.5 \leq x + x' \leq 2, \text{ および } x > x' ;$$

$$5 \leq p \leq 9.$$

元素 A および A' は、1、2、または 3 の原子価を有し、H を除く、1、2、12、13、14、15 族、ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択される。A は A' と同じではない。しかしながら、A および A' は、それらが異なる形式電荷を有する場合には、双方が同じ元素であってもよい。B および B' は、V、C、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、13、14、および 15 族の元素から選択された、3、4、5、または 6 の原子価を有する元素から選択される。元素 A および B は、A が Al またはホウ素のうちの少なくとも一方を含むか、あるいは B が P を含むように、選択される。B は B' と同じではない。しかしながら、B および B' は、それらが異なる形式電荷を有する場合には、双方が同じ元素であってもよい。元素 Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびこれらの混合物から選択される。いくつかの実施形態では、A は、希土類金属、またはそれらの混合物から選択される。希土類金属の例としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、および Lu が含まれる。

【0019】

いくつかの実施形態では、A は、Sn、Zn、ホウ素、および Al から選択される。

【0020】

いくつかの実施形態では、B および B' は、Sb、Nb、Ta、P、Sn、Ti、Zr、Hf、W、Mo、およびそれらの混合物から選択される。

【0021】

元素 A および B の形式電荷は、異なっていてよく、例えば、A の形式電荷は +2 であり、B の形式電荷は +5 であるか、あるいは A の形式電荷は +3 であり、B の形式電荷は +4 である。

【0022】

本開示は、主にパイロクロア構造について論じているが、化合物は、パイロクロア、蛍石、またはウェーバライト構造など、いくつかの可能な構造に存在してもよい。

【0023】

本開示は、いくつかの実施形態の説明により例示され、また、例示的な実施形態が、かなり詳細に説明されているが、特許請求の範囲をそのような詳細に制限したり、何らかの形で限定したりすることは、出願人の意図するところではない。追加の利点および改変については、当業者には容易に明らかとなるであろう。

【0024】

〔実施例〕

実施例 1

19 : 44 : 6.5 : 26 : 4.5 の質量比の、二酸化チタンと、酸化第一スズと、酸化第二スズと、酸化ニオブと、硫化亜鉛との混合物を、ワーリングブレンダーを使用して作った。結果として得られた均一なブレンドは、800 ~ 1000 の温度で、流動不活性ガス下で焼かれた。結果として得られた生成物は、水中における 0.7 mm ジルコニア媒体 (0.7-mm zirconia media in water) での粉碎後、優れた顔料価値を有する、非常に鮮やかな黄色の粉末であった。結果として得られた顔料のおおよその分子式は、 $Sn(II)_{1.37} Zn(II)_{0.19} Ti(IV)_{1.0} Sn(IV)_{0.2} Nb(V)_{0.8} O_{5.77} S_{0.19}$ であった。

【0025】

実施例 2

16 : 42 : 30.5 : 9.5 : 2 の比率の、酸化アルミニウムと、酸化ニオブと、酸化第一スズと、酸化第二スズと、硫化亜鉛との混合物を、ワーリングブレンダーを用いて

作った。結果として得られた均一なブレンドは、800 ~ 1000 の温度で、流動不活性ガス下で焼された。結果として得られた生成物は、水中における0.7 mmジルコニア媒体での粉碎後、優れた顔料価値を有する、鮮やかな黄色がかったオレンジ色の粉末であった。

【0026】

実施例 3

16 : 41 : 33 . 5 : 9 . 5 の比率の、酸化アルミニウムと、酸化ニオブと、酸化第一スズと、酸化第二スズとの混合物を、ワーリングブレンダーを使用して作った。結果として得られた均一なブレンドは、800 ~ 1000 の温度で、流動不活性ガス下で焼された。結果として得られた生成物は、水中における0.7 mmジルコニア媒体での粉碎後、優れた顔料価値を有する、鮮やかな黄色の粉末であった。

【0027】

実施例 4

d50が0.8 μm未満になるまで粉碎した後、実施例1、2、3からの生成物は、アクリル系塗料へと組み込まれた。米国特許第8,192,541号に従って作られ、Shepherd Color CompanyによりYL10C151として販売されるパイロクロア顔料を用いて得られたものと、マストーンおよびレットダウン (letdown) (4 : 1で二酸化チタンによる) において、色を比較した。その手順は、米国特許第8,192,541号の実施例10に記載されている。結果として得られた色座標を、表1および表2に示す。

【表1】

表1: マストーン

名称	L*	a*	b*	C*	h°					
YL10C151	77.45	21.07	76.47	79.32	74.59					
名称	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	%STR-WSUM	L*	a*	b*	C*	h°
実施例 1	-4.92	0.59	-7.56	9.04	101.49	72.54	21.66	68.90	72.23	72.55
実施例 2	3.04	-5.58	5.37	8.32	100.89	80.50	15.50	81.84	83.29	79.28
実施例 3	5.58	-10.17	-5.41	7.35	109.72	83.03	10.90	84.34	85.04	82.64

【表2】

表2: レットダウン

名称	L*	a*	b*	C*	h°					
YL10C151	87.15	9.27	43.79	44.76	78.05					
名称	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	%STR-WSUM	L*	a*	b*	C*	h°
実施例 1	-4.25	2.96	0.23	5.19	139.06	82.90	12.23	44.02	45.69	74.47
実施例 2	4.79	-8.22	-4.48	10.51	55.70	91.94	1.05	39.31	39.32	88.47
実施例 3	3.64	-5.66	-5.60	8.75	58.31	90.79	3.60	38.19	38.36	84.61

【0028】

実施例 5

K₂CO₃と、Sb₂O₃と、WO₃との、よく混じった混合物を、1 : 1 : 2 ~ 3 : 3 : 1のモル比で、激しくブレンドされた混合物 (intensive blending mixture) を用いて、作った。未加工のバッチ (raw batch) は、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり550 で、その後850 で、空気中において燃焼された。結果として得られた白色生成物は次に、Sn²⁺溶液中で、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られたスラリーは次に、過度のSn²⁺溶液に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。スラリーはその後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオーブンで乾燥せられた。結果として得られた粉末は、均一な黄色の粉末であった。

【0029】

実施例 6

K_2CO_3 と、 Nb_2O_3 と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、1 : 1 : 2 ~ 3 : 3 : 1 のモル比で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 550 で、その後 850 で、空気中において燃焼された。結果として得られた白色生成物は次に、 Sn^{2+} 溶液中で、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られたスラリーは次に、過度の Sn^{2+} 溶液の中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。スラリーはその後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオーブンで乾燥させられた。結果として得られた粉末は、均一な黄色の粉末であった。

【0030】

10

実施例 7

K_2CO_3 と、 Ta_2O_3 と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、1 : 1 : 2 ~ 3 : 3 : 1 のモル比で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 550 で、その後 850 で、空気中において燃焼された。結果として得られた白色生成物は次に、 Sn^{2+} 溶液中で、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られたスラリーは次に、過度の Sn^{2+} 溶液の中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。スラリーはその後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオーブンで乾燥させられた。結果として得られた粉末は、均一な黄緑色の粉末であった。

【0031】

20

実施例 8

K_2CO_3 と、 Sb_2O_3 と、 Nb_2O_5 と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、1 : 0.5 : 0.5 : 2 ~ 3 : 1.5 : 1.5 : 1 のモル比で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 550 で、その後 850 で、空気中において燃焼された。結果として得られた白色生成物は次に、 Sn^{2+} 溶液中で、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られたスラリーは次に、過度の Sn^{2+} 溶液の中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。スラリーはその後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオーブンで乾燥させられた。結果として得られた粉末は、均一な黄色の粉末であった。

【0032】

30

実施例 9

K_2CO_3 と、 $Al(OH)_3$ と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、3 : 1 : 5 のモル比で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 350 で、その後 750 で、空気中において燃焼された。結果として得られた淡黄色生成物は次に、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られた粉末は次に、過度の Sn^{2+} 溶液の中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。結果として得られた黄緑色の粉末は、その後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオーブンで乾燥させられた。

【0033】

実施例 10

K_2CO_3 と、 TiO_2 と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、2 : 1 : 3 のモル比で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 350 で、その後 750 で、空気中において燃焼された。結果として得られた淡黄色生成物は次に、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られた粉末は次に、過度の Sn^{2+} 溶液の中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。結果として得られた緑色の粉末は、その後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオーブンで乾燥させられた。

【0034】

実施例 11

K_2CO_3 と、 TiO_2 と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、2 : 1 : 3 のモル比

50

で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 350 で、その後 750 で、空気中において燃焼された。結果として得られた淡黄色生成物は次に、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られた粉末は次に、過度の Co^{2+} 溶液中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。結果として得られた薄紫色の粉末は、その後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオープンで乾燥させられた。

【0035】

実施例 12

K_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と、 WO_3 との、よく混じった混合物を、3 : 1 : 5 のモル比で、激しくブレンドされた混合物を用いて、作った。未加工のバッチは、蓋なしのアルミナポートに入れられ、数時間にわたり 350 で、その後 750 で、空気中において燃焼された。結果として得られた淡黄色生成物は次に、小さな粒径になるまで砕かれた。結果として得られた粉末は次に、過度の Co^{2+} 溶液中に入れられ、数時間、室温で磁気攪拌された。結果として得られた薄い青緑色の粉末は、その後、濾過され、脱イオン水で洗われ、90 のオープンで乾燥させられた。

【0036】

実施例 13

d50 が $1\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した後、実施例 1、2、3、4、5、6 からの生成物は、アクリル系塗料に組み込まれた。米国特許第 8,192,541 号に従って作られ、Shepherd Color Company により YL10C151 として販売されるパイロクロア顔料を用いて得られたものと、マストーンについて、色を比較した。その手順は、米国特許第 8,192,541 号の実施例 10 に記載されている。結果として得られた色座標を、表 3 に示す。

【表 3】

表3：マストーン

名称	L*	a*	b*	C*	h°					
YL10C151	77.46	21.63	77.55	80.51	74.42					
名称	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	%STR-WSUM	L*	a*	b*	C*	h°
実施例 5	-1.87	-3.69	-19.05	19.49	54.79	75.59	17.94	58.51	61.20	72.95
実施例 6	0.60	-8.10	-14.78	16.87	55.69	78.06	13.52	62.77	64.21	77.84
実施例 7	5.68	-14.58	-16.87	23.00	38.00	83.14	7.05	60.69	61.10	83.37
実施例 8	1.91	-10.05	-19.14	21.70	44.06	79.37	11.57	58.42	59.55	78.79
実施例 9	-2.08	-13.26	-20.28	24.32	55.54	75.38	8.37	57.27	57.88	81.69
実施例 10	-3.48	-12.38	-21.70	25.22	56.72	73.98	9.25	55.85	56.61	80.59

【0037】

実施例 14 ~ 19

表 4 に示す、さまざまな比率の酸化第一スズ、酸化第二スズ、酸化チタン、酸化タンゲステン、および酸化アルミニウムは、特定の量の炭酸ナトリウムまたは酸化亜鉛のいずれかと共に、ワーリングブレンダー内で、完全に混合された。

【表 4】

表4

	14	15	16	17	18	19
SnO	38.26	37.26	36.26	36.26	34.26	32.26
SnO ₂	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73	5.73
TiO ₂	16.93	16.93	16.93	16.93	16.93	16.93
WO ₃	34.78	34.78	34.78	34.78	34.78	34.78
Al ₂ O ₃	12.75	12.75	12.75	12.75	12.75	12.75
Na ₂ CO ₃		0.79	1.57			
ZnO				1.21	2.42	3.62

10

【0038】

結果として得られた混合物は、流動不活性ガス下で、800 でか焼され、得られた生成物は、深い赤ワイン色であった。粉末X線回折パターンは、結果として得られた生成物が Sn_2TiWO_7 位相をとっていることを示す。

【0039】

実施例20～21

実施例14および15からの生成物は、470 の空気中で、熱的にアニールされた。生成物の内色素は、赤ワイン色のままであったが、実質的に明るくなった。

【0040】

実施例22～24

実施例17～19からの生成物が、500 の空気中で、熱的にアニールされ、内色素は、赤ワイン色のままであったが、実質的にさらに明るくなった。実施例14～19、22～24の色の結果は、表5で以下に示す。

20

【表 5】

表5：マストーン

実施例	マストーン					色合い				
	L*	a*	b*	C*	h°	L*	a*	b*	C*	h°
14	35.28	19.43	12.77	23.25	33.31	63.39	10.63	-1.33	10.72	352.9
15	34.08	17.73	10.58	20.65	30.81	64.49	9.2	-2.68	9.58	343.7
16	33.11	17.64	9.56	20.07	28.44	66.99	8.3	-3.22	8.9	338.8
17	36.82	20.96	14.81	25.66	35.24	63.81	12.64	1.21	12.7	5.48
18	37.61	22.05	15.42	26.9	34.96	64.83	13.18	1.45	13.26	6.28
19	38.17	22.83	16.07	27.92	35.14	65.72	13.48	1.82	13.6	7.7
22	37.63	24.77	18.02	30.63	36.04	66.87	14.34	3.02	14.65	11.91
23	39.17	26.78	20.12	33.5	36.91	67.62	15.34	3.94	15.84	14.4
24	41.03	28.65	21.75	35.97	37.2	68.68	16.36	4.85	17.06	16.53

30

【0041】

実施例25～36

さまざまな割合の酸化ランタン、酸化第一スズ、酸化ニオブ、酸化チタン、および酸化亜鉛が、ワーリングブレンダーを用いて、完全に混合され、その後、流動不活性ガス雰囲気中、815.56～982.22 (1500°F～1800°F) の範囲内の温度で燃焼された。実施例25、27、28、29のブレンドもまた、燃焼された生成物中の酸化カリウム源として、炭酸カリウムを組み込んだ。実施例34～36は、等モル量の酸化ランタンの代わりに、酸化サマリウム置換を特徴とする。結果として得られた生成物は、黄色から山吹色の化合物であった。示された主要な構造は、概してパイロクロアの構造であったが、(A, A') : (B, B') パイロクロアの電気的均衡の十分外側で準備された実施例 (examples prepared well outside electrical balance) は、 LaNbO_4 などのトレース位相 (trace phases) を示し得る。モル比を表6に示す。

40

【表 6】

表6：実施例25～36で使用するモル比

酸化物 成分	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K ₂ O	0.25	0	0.25	0.25	0	0.25	0					
CaO	0	0	0									
Nb ₂ O ₅	1.5	1	1.25	1.3	1.3	1.15	1.4	1.1	1.35	1.4	1.1	1.35
SnO	1.5	1.9	1.9	1.5	1.9	1.9	2.1	1.9	1.9	2.1	1.9	1.9
TiO ₂				0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.4	0.3
La ₂ O ₃	0.25	0	0.25	0.45	0.2	0.45	0.45	0.2	0.55			
Sm ₂ O ₃										0.45	0.2	0.55
ZnO		0.1	0.1									
(A,A')	2.25	2	2.75	2.65	2.3	3.05	3	2.3	3	2.55	2.1	2.45
(B,B')	3	2	2.5	2.8	2.8	2.5	3	2.6	3	3	2.6	3

10

【 0 0 4 2 】

実施例 3 7

1 μm未満の粒径まで砕いた後、実施例 2 5 ～ 3 6 からの、結果として得られた粉末は、アクリル系エナメルに組み込まれ、米国特許第 8 , 1 9 2 , 5 4 1 号の実施例 1 0 に記載するように、色が、マストーンおよび色合いについて決定された。これらの結果のサブセットを、Shepherd Color Companyにより Y L 1 0 C 1 5 1 として販売される、典型的なニオブスズ亜鉛パイロクロアの黄色と対比して、表 7 に示す。

20

【表 7】

表7：実施例37のマストーンカラー

対照	L*	a*	b*	光源/ オブザーバー				h°	C*
YL10C151	77.47	21.65	78.03	D65-10				74.5	80.97
実施例	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*	h°	C*
25	80.56	15.18	81.79	3.09	-6.47	3.76	8.1	79.49	83.19
26	79.65	14.12	81.41	2.18	-7.53	3.38	8.53	80.16	82.62
27	80.46	5.58	74.65	2.99	-16.06	-3.38	16.68	85.72	74.86
29	75.05	21.13	77.21	-2.42	-0.52	-0.82	2.6	74.7	80.05
34	73.04	22.61	73.8	-4.43	0.96	-4.23	6.2	72.97	77.18
35	76.79	21.63	78.19	-0.68	-0.02	0.16	0.7	74.54	81.13
36	75.24	20.6	75.51	-2.23	-1.05	-2.52	3.52	74.74	78.27

30

【 0 0 4 3 】

これらのサンプルの色合い強度は、表 8 に示すデータで示唆されるように、概して、スズ含量に比例して変化するが、認識されるマストーンにおいては、彩度および色彩は、スズまたはニオブの含量に直接相関していない。よって、これらの実施例は、この多置換の A₂B₂パイロクロアの「B」サイトにおいてニオブと置換することによりコストを低下させる、商業的に魅力的な手段を提供する。

【表 8】

表8：実施例37の色合い強度 対 ニオブおよびスズ含量

サンプル	SnO%	Sn 対 対照	Nb2O5 %	色合い 強度(%)
対照	46%	100%	50.4%	100
トライアル				
25	28%	61%	56%	41
26	48%	104%	50%	75
27	36%	78%	47%	66
29	37%	80%	51%	72
34	31%	67%	44%	63
35	34%	74%	45%	68
36	31%	67%	43%	60

【0044】

実施例38～40

電氣的に中性のパイロクロアを作るためのものに近い、さまざまな比率の酸化第一スズと、五酸化ニオブと、ピロリン酸第一スズと、酸化亜鉛または硫化亜鉛のいずれかとの混合物が、ワーリングブレンダーを用いて完全に混合され、その後、流動アルゴン下で、732.22～926.67（1350°F～1700°F）の範囲内の温度で燃焼された。結果として得られた生成物は、粉碎後、パイロクロア構造を示す、深いオレンジがかった黄色の粉末であった。実施例30は、市販のYL10C151の通常の比率に作られた。実施例31および32は、酸化ニオブおよび酸化第一スズが同時にピロリン酸第一スズで10モル%置換された効果を示す。未加工のバッチにピロリン酸第一スズを組み込むことで、d50が約1μmになるまで粉碎した後であっても、燃焼温度が著しく下がり、燃焼後の生成物の赤みが大いに増す。

【0045】

実施例41

実施例38～40からの生成物が、米国特許第8,192,541号の実施例10に記載するような、色分析を受けた。その結果を表9に示す。

【表 9】

表9：実施例41のマストーンおよび色合いの色データ

マストーン

実施例	L*	a*	b*	C*	h°
38	76.42	19.24	74.87	77.3	75.59
39	69.56	28.55	66.12	72.02	66.65
40	68.88	28.56	66.75	72.6	66.84

色合い

実施例	L*	a*	b*	C*	h°	d50
38	86.57	8.48	44.94	45.73	79.32	0.9
39	85.96	11.83	27.13	29.6	66.45	1.74
40	84.04	13.55	32.05	34.8	67.09	1.11

【0046】

実施例42～52

電氣的に中性のパイロクロアを作るためのものに近い、さまざまな比率の酸化ビスマスと、五酸化ニオブと、酸化アンチモンと、酸化鉄との混合物が、ワーリングブレンダーを用いて完全に混合され、その後、空気中で、732.22～926.67（1350°F～1700°F）の範囲内の温度で、燃焼された。結果として得られた生成物は、粉碎後、非常に深い橙褐色から薄い橙色まで、さまざまな色を示し、それらのX線粉末回折パターンで観察された主要または唯一の位相は、パイロクロアのものであった。色は、ピ

スマス含量が増えるにつれて、色彩が深くかつ濃くなる。これらの実施例で使用した酸化物の質量は、表 10 に示す。

【 0 0 4 7 】

実施例 5 3 ~ 5 4

電氣的に中性のパイロクロアを作るためのものに近い、さまざまな比率の酸化ビスマスと、五酸化ニオブと、酸化アンチモンと、酸化鉄との混合物が、ワーリングブレンダーを用いて完全に混合され、その後、アルゴンまたは不活性雰囲気下で、732.22 ~ 926.67 (1350 °F ~ 1700 °F) の範囲内の温度で、燃焼された。結果として得られた生成物は、粉碎後、非常に深い赤みがあった黒色から、赤橙色まで、さまざまな色を示し、それらの X 線粉末回折パターンで観察された主要または唯一の位相は、パイロクロアのものであった。色は、ビスマス類似体 (53) のものより、アンチモン含有実施例 (54) のほうが、色彩が暗かった。

【表 10】

表10：実施例42~54で用いられた酸化物の質量

酸化物	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Bi ₂ O ₃	93.19	46.60	88.53	83.87	79.21	74.55	69.89	65.23	60.57	55.92	51.26	93.19	46.60
Sb ₂ O ₃	0.00	29.15	2.92	5.83	8.75	11.66	14.58	17.49	20.41	23.32	26.24	0.00	29.15
Fe ₂ O ₃	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97	15.97
Nb ₂ O ₅	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58	26.58

【 0 0 4 8 】

実施例 5 5 ~ 6 3

酸化物の混合物が、表 11 に示す比率で作られ、空気中で、1093.33 ~ 1204.44 (2000 ~ 2200 °F) の温度まで、か焼された。結果として得られた顔料は、砕いて、アクリレートコポリマー塗料に組み込まれると、表 11 に示す特徴的な色を示した。

【表 11】

表11：実施例55~63の元素比および実施例55~63により示された色

元素	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Ce	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8				1.8
Ni	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
Co							0.2	0.2	0.2
La							1.8		
Nd						1.8		1.8	
W		0.1							
Mo	0.1								
Ta			0.2						
Sb					0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
V				0.2					
Ti	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
O	7	7	7	7	7	7	7	7	7
色	淡黄色	オリーブ グリーン	緑黄色	茶色	黄色	薄紫色	薄茶色	茶色	灰色

【 0 0 4 9 】

実施例 6 4 ~ 7 2

酸化物の混合物が、表 12 に示す比率で作られ、空気中で、1093.33 ~ 1204.44 (2000 ~ 2200 °F) の温度まで、か焼された。結果として得られた顔料は、砕いて、アクリレートコポリマー塗料に組み込まれると、表 12 に示す特徴的な色を示した。

【表 12】

表12：実施例64～72の未加工バッチで使用された元素比率および得られた色

元素	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Nd	1.8	1.8							
Ni	0.2								
Co						0.2	0.2	0.2	0.2
Mn		0.2							
La			1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Fe			0.2	0.2	0.2				
W									
Mo		0.1							
Ta	0.2								0.2
Nb			0.2		0.2		0.2		
Sb				0.2		0.2		0.2	
Zr				1.8	1.8	1.8	1.8		
Si								1.8	1.8
Ti	1.8	1.8	1.8						
O	7	7	7	7	7	7	7	7	7
色	緑色	茶色	黄褐色	濃い 黄褐色	茶黄色	濃い 灰色	濃い 灰色	濃い 茶色	黒色

10

20

【0050】

〔実施の態様〕

(1) 顔料において、

 $A_y A'_y \cdot B_x B'_x \cdot Z_p$ の式を有する化合物を含み、
 $1.5 \leq y + y' \leq 2.5$; $0.5 \leq y \leq 2$; $0.5 \leq y' \leq 2$; および $y > y'$ であり、

 $1.5 \leq x + x' \leq 2.5$; $0.5 \leq x \leq 2$; $0.5 \leq x' \leq 2$; および $x > x'$ であり、
 $5 \leq p \leq 9$ であり、

A および A' は、H、Pb、Cd、Hg、N、As、および Tl を除く、1、2、12、13、14、15 族、ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択された、1、2、または 3 の原子価を有する元素であり、

A ≠ A' であり、

B および B' は、V、Cr、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、13、14、および 15 族の元素から選択される、3、4、5 または 6 の原子価を有する元素であり、

B ≠ B' であり、

Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびそれらの混合物から選択される、顔料。

(2) 実施態様 1 に記載の顔料において、

A は、Sn、Zn、ホウ素、および Al から選択される、顔料。

(3) 実施態様 1 または 2 に記載の顔料において、

B および B' は、Sb、Nb、Ta、P、Sn、Ti、Zr、Hf、W、Mo、およびそれらの混合物から選択される、顔料。

(4) 実施態様 1 ～ 3 のいずれかに記載の顔料において、

A の形式電荷は +2 であり、B の形式電荷は +5 である、顔料。

(5) 実施態様 1 ～ 3 のいずれかに記載の顔料において、

A の形式電荷は +3 であり、B の形式電荷は +4 である、顔料。

【0051】

(6) 実施態様 1 ～ 5 のいずれかに記載の顔料において、

30

40

50

前記化合物は、パイロクロア構造を有する、顔料。

(7) 実施態様 1 ~ 5 のいずれかに記載の顔料において、
前記化合物は、蛍石構造を有する、顔料。

(8) 実施態様 1 ~ 5 のいずれかに記載の顔料において、
前記化合物は、ウェーパライト構造を有する、顔料。

(9) 実施態様 1 または 3 ~ 8 のいずれかに記載の顔料において、
A は、希土類金属またはそれらの混合物から選択される、顔料。

(10) $A_y A'_y \cdot B_x B'_x \cdot Z_p$ の式を有する化合物において、
 $0.5 \leq y + y' \leq 2$ 、および $y > y'$ であり、
 $0.5 \leq x + x' \leq 2$ 、および $x > x'$ であり、
 $5 \leq p \leq 9$ であり、

A および A' は、H を除く、1、2、12、13、14、15 族、ならびに第 1 列の遷移金属の元素から選択された、1、2、または 3 の原子価を有する元素であり、

$A \neq A'$ であり、

B および B' は、V、Cr、Pb、および Tl を除く、第 1、第 2、または第 3 列の遷移金属、13、14、および 15 族の元素から選択された、3、4、5、または 6 の原子価を有する元素から選択され、

A が Al またはホウ素のうちの少なくとも一方を含むか、あるいは B が P を含み、

$B \neq B'$ であり、

Z は、O、F、N、カルコゲン、S、Se、水酸化物イオン、およびそれらの混合物から選択される、化合物。

【0052】

(11) 実施態様 10 に記載の顔料において、

A は、Sn、Zn、ホウ素、および Al から選択される元素を含む、顔料。

(12) 実施態様 10 または 11 に記載の顔料において、

B および B' は独立して、Sb、Nb、Ta、P、Sn、Ti、Zr、Hf、W、Mo、およびそれらの混合物から選択される元素を含む、顔料。

(13) 実施態様 10 ~ 12 のいずれかに記載の顔料において、

A の形式電荷は +2 であり、B の形式電荷は +5 である、顔料。

(14) 実施態様 10 ~ 12 のいずれかに記載の顔料において、

A の形式電荷は +3 であり、B の形式電荷は +4 である、顔料。

(15) 実施態様 10 ~ 14 のいずれかに記載の顔料において、

前記化合物は、パイロクロア構造を有する、顔料。

【0053】

(16) 実施態様 10 ~ 14 のいずれかに記載の顔料において、

前記化合物は、蛍石構造を有する、顔料。

(17) 実施態様 10 ~ 14 のいずれかに記載の顔料において、

前記化合物は、ウェーパライト構造を有する、顔料。

(18) 実施態様 10 または 12 ~ 17 のいずれかに記載の顔料において、

A は、希土類金属またはそれらの混合物から選択される、顔料。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】左側が蛍石格子で、右側がパイロクロア格子の、単位格子を示す。小さい球体および中くらいの球体は、それぞれ高い原子価および低い原子価を有するカチオンを表す。大きい球体は、アニオン、概して O^{2-} を表す。矢印は、アニオンサイト空位を示す。

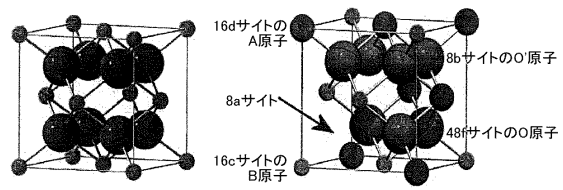
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 1 G</i>	<i>51/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>51/00</i>	<i>A</i>
<i>C 0 1 G</i>	<i>45/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>45/00</i>	
<i>C 0 1 B</i>	<i>33/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 B</i>	<i>33/12</i>	<i>A</i>
<i>C 0 1 G</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>1/00</i>	<i>B</i>

(72)発明者 スミス・アンドリュー・イー
アメリカ合衆国、 4 5 1 7 4 オハイオ州、 テラス・パーク、 パーク・アベニュー 8 0 4

(72)発明者 トロヤン・ミロスラフ
チェコ共和国、 5 3 2 1 0 パルドゥビツェ 2、 ストゥデンツカー 9 5

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 1 5 7 9 2 (J P , A)
特開昭 4 9 - 0 0 4 7 2 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 1 9 1 3 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 5 2 1 0 1 (J P , A)
特開昭 6 3 - 1 0 7 8 1 7 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 1 1 5 3 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 5 6 3 6 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 C 1 / 0 0 - 1 / 6 8
C 0 1 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 4 6