

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3568685号
(P3568685)

(45) 発行日 平成16年9月22日(2004.9.22)

(24) 登録日 平成16年6月25日(2004.6.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	
C 0 9 C 1/00	C 0 9 C 1/00	
A 6 1 K 7/02	A 6 1 K 7/02	P
C 0 8 K 9/02	C 0 8 K 9/02	
C 0 9 C 3/06	C 0 9 C 3/06	
C 0 9 D 5/36	C 0 9 D 5/36	
請求項の数 9 (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-116251	(73) 特許権者 591032596
(22) 出願日 平成8年5月10日(1996.5.10)	メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
(65) 公開番号 特開平8-302236	ト ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公開日 平成8年11月19日(1996.11.19)	Merck Patent Gesell
審査請求日 平成15年5月8日(2003.5.8)	schaft mit beschræ
(31) 優先権主張番号 195 16 960-3	nkter Haftung
(32) 優先日 平成7年5月12日(1995.5.12)	ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	ルムシュタット フランクフルター シュ
	トラーセ 250
	Frankfurter Str. 25
	O, D-64293 Darmstadt
	, Federal Republic o
	f Germany
	(74) 代理人 100123788
	弁理士 宮崎 昭夫
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有色顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化鉄（I I I）で被覆された基質をベースとする有色顔料であって、該酸化鉄の層が二酸化ジルコニウムおよび二酸化珪素でドーピングされていることを特徴とする前記顔料。

【請求項2】

前記酸化鉄の層中の二酸化ジルコニウムおよび二酸化珪素の割合が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の有色顔料。

【請求項3】

ZrO₂のSiO₂に対する比が10：1～0.1：1であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有色顔料。

【請求項4】

被覆されるべき基質が薄片状であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の有色顔料。

【請求項5】

前記基質が雲母の薄片あるいはSiO₂フレーク、ガラスフレーク又はセラミックスのフレークであることを特徴とする請求項4に記載の有色顔料。

【請求項6】

鉄（I I I）塩水溶液、ジルコニウム塩水溶液および水溶性珪素化合物を、相当する酸化物又は水酸化物を沈殿させる条件下で、基質の水性懸濁液に同時にあるいは連続して添加し、次いで得られた顔料を分離、洗浄、乾燥および500℃を超える温度で焼成すること

を特徴とする請求項 1 に記載の有色顔料の製造方法。

【請求項 7】

塗料、着色料、プラスチックおよび化粧調製物などの配合物中への請求項 1 に記載の有色顔料の使用。

【請求項 8】

水性塗装系の着色のための請求項 1 に記載の有色顔料の使用。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の有色顔料を含有する配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、ドーブされた酸化鉄 (I I I) の層で被覆された基質をベースとする有色顔料、その調製方法およびその使用、特に水性塗装系における使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化鉄を含む顔料は、様々な機会に文献に記載されている。酸化鉄の添加によって真珠光沢顔料の金色の色相が強められることが D E 1 4 6 7 4 6 8 から公知である。酸化鉄の添加を伴う光沢顔料の特有の製造方法はドイツ特許 P 1 9 5 9 9 9 8 に記載されている。ここでは、更に酸化鉄を含む層が二酸化チタンおよび／又は二酸化ジルコニウムの層で被覆されている。これらの光沢顔料中に存在する酸化鉄 (I I I) は、鉄 (I I I) 塩溶液から酸性の範囲で沈殿する。D E 2 2 4 4 2 9 8 には、二酸化チタンで被覆され、その後水酸化鉄 (I I) の酸化によって調製される $F e_2 O_3$ 層で被覆された雲母フレークをベースとする金色顔料が開示されている。S U 1 6 9 9 9 9 3 0 A 1 には、 $F e_2 O_3$ および $B_2 O_3$ で被覆された雲母薄片をベースとする増大した母貝光沢を有する赤色顔料が開示されている。

20

【0003】

D E 4 1 3 5 7 4 2 A 1 は、その表面が特に滑らかな $B_2 O_3$ でドーブされた鉄酸化物顔料に記載している。ニトロベンゼン法で製造されるマグネタイト顔料は連続的に空気中でアニールされて様々な色合いを有する赤色顔料に転化できる。米国特許第 5 2 7 3 5 7 6 は雲母が $S n O_2$, $Z n O$ 又は $Z r O_2$ でドーブされた酸化鉄 (I I I) の層で被覆された真珠光沢顔料を開示しており、顔料の彩度が高められていることを特徴としている。

30

【0004】

従来技術から公知の酸化鉄顔料は、非水性塗装系で用いられるときはその色調と耐候性は著しく高い。しかしながら、特に自動車工業において重要性が高まっている水性塗装系においては、公知の酸化鉄顔料のすべてはそれが塗膜中で極微細なプリスターを生じさせると云う欠点を示す。このプリスターは光の散乱の増大を招き、それ故、着色された水性塗装系の色および光沢に逆効果を及ぼす。

【0005】

更なる欠点としてはイメージの明瞭さ [d i s t i n c t n e s s o f i m a g e (I D O)] における低下および着色塗膜の再生能力の損傷がある。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、その特性を失わせることなく水性塗装系に容易に分散することができ、更に上述した欠点を何ら有さない鉄酸化物を含む改良された顔料を見出すことである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、 $S i O_2$ および $Z r O_2$ でドーブされた酸化鉄 (I I I) 層で被覆された基質は、その色調と光沢が著しく高く、水性塗装系に問題なく混合できることが見出された。

50

【0008】

それ故本発明は、酸化鉄（ I I I ）で被覆された基質をベースとし、該酸化鉄の層が S i O_2 および Z r O_2 でドーピングされていることを特徴とする有色顔料を提供するものである。

【0009】

さらに本発明は、本発明の顔料の製造方法を提供するもので、鉄（ I I I ）塩水溶液、ジルコニウム塩水溶液および水溶性珪素化合物を、相当する酸化物又は水酸化物を沈殿させる条件下で、基質の水懸濁液に同時にあるいは連続して添加し、次いで得られた顔料を分離、洗浄、乾燥および 500°C を超える温度で焼成することを特徴とする。

【0010】

10

【発明の実施の形態】

被覆するのに適切なベース基質は不透明および透明な薄片状又は非薄片状基質である。好ましい基質はフィロ珪酸塩でありまた金属酸化物で被覆された薄片状物質である。特に好ましい基質は雲母、タルク、カオリン、オキシ塩化ビスマス、あるいはガラスフレーク、 S i O_2 フレーク又はセラミックスのフレーク、合成の担体フリーの薄片、あるいは他の類似材料である。加えて、例えばアルミフレークなどの金属フレーク、例えば薄片状酸化鉄などの薄片状金属酸化物、 T i O_2 , $\text{F e}_2\text{O}_3$, S n O_2 , $\text{C r}_2\text{O}_3$, Z n O および他の金属酸化物などの有色又は無色の金属酸化物の単一又は混合体で単一層又は連続層で被覆された雲母である。

【0011】

20

真珠光沢顔料として知られているこれらの顔料は、例えば前記ドイツ特許ならびに特許出願番号1467468、1959998、2009566、2214545、2215191、2244298、2313331、2522572、3137808、3137809、3151343、3151354、3151355、3211602および3235017から既知である。

【0012】

薄片状基質は通常、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.2 \sim 4.5 \mu\text{m}$ の厚さを有する。他の2つの寸法の範囲は、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0013】

本発明による顔料は、まず基質の水懸濁液を調製することにより製造される。鉄（ I I I ）塩水溶液、ジルコニウム塩水溶液及び珪酸塩水溶液は懸濁液中に同時に又は好ましくは連続して計量投入され、酸又は塩基の同時添加によって反応混合物の pH は金属塩の加水分解をもたらす範囲に維持される。これらの条件下では、 $\text{F e}_2\text{O}_3$, Z r O_2 及び S i O_2 又は相当する水酸化物を基質表面に連続的にあるいは同時に沈積する。反応溶液の温度はさして厳密ではなく、通常 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ で良い。酸化物又は水酸化物は一般に $3 \sim 12$ の pH で析出する。酸、好ましくは、例えば H C l , H N O_3 , $\text{H}_2\text{S O}_4$ などの鉱酸、及び例えば N a O H , K O H , $\text{N a}_2\text{C O}_3$, $\text{K}_2\text{C O}_3$, N H_3 などの塩基の添加によって、 pH は容易に一定値に保持される。

30

【0014】

被覆された基質を分離、洗浄、乾燥した後、顔料は 500°C を超える温度、好ましくは $800 \sim 850^\circ\text{C}$ で焼成される。焼成時間は通常沈積層の厚みに依存するが、2、3分から数時間、好ましくは $20 \sim 120$ 分とすることができる。

40

【0015】

水酸化物又は酸化物を析出することのできる金属塩としては、塩基又は酸によって加水分解できるすべての水溶性塩が使用できる。特に適した鉄（ I I I ）塩は、ハロゲン化物、硝酸塩及び硫酸塩であり、好ましくは塩化鉄（ I I I ）である。

【0016】

ジルコニウム化合物は、好ましくは塩化物 Z r C l_4 又は塩基性塩化物 Z r O C l_2 の形で用いられる。

【0017】

50

二酸化珪素は水溶性無機ケイ素化合物の形で懸濁液に添加される。例えばカリウム水ガラスやナトリウム水ガラスのような、「水ガラス」の名称で市販されているアルカリ金属珪酸塩の水溶液が調製され好ましい。

【0018】

酸化鉄（ III ）層をドーピングする場合、考えられ得る限りの ZrO_2 の SiO_2 に対する比を使用することができる。特に ZrO_2 の SiO_2 に対する比が $10:1 \sim 0.1:1$ 、好ましくは $5:1 \sim 0.5:1$ の範囲であるとき、色強度と光沢に対しての明確な良い効果が観測される。酸化鉄（ III ）層中のドーパントの量は、 $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 5$ 重量%、特に $0.1 \sim 3$ 重量%である。

【0019】

本発明の方法によって製造される有色顔料は、その色強度、光沢及び不透明性が一段と高いものである。これらの顔料は、好ましくはワニス、塗料及び印刷インクの領域から広範な着色システムに適合する。

【0020】

それらの高い光安定性及び耐候性のために、これらの顔料は特に水系に基づく自動車外装仕上げ用に極めて適している。

【0021】

従って、本発明は更に、塗料、ワニス、印刷インク、プラスチック及び化粧調製物などの配合剤中に本発明の酸化鉄顔料の使用を提供するものである。

【0022】

顔料はその配合物中に最大限 30% まで、好ましくは $0.5 \sim 10\%$ の量で通常使用される。

【0023】

本発明は更に、本発明による顔料を含む配合物を提供するものである。

【0024】

【実施例】

以下の例は、本発明を限定することなく説明しようとするものである。

【0025】

例1

150 リットルの水中に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子径の雲母 10 kg を含む懸濁液を 75°C まで攪拌しながら加熱する。 pH を $5\% \text{ HCl}$ を用いて 3.0 に調節する。それから FeCl_3 水溶液（ Fe 含量 3 重量%）を、 $30\% \text{ NaOH}$ を用いて pH を 3.0 に維持しながら加える。赤色干渉色が得られたら、 FeCl_3 水溶液の添加を止め、この混合物を更に 15 分間攪拌する。

【0026】

$5\% \text{ NaOH}$ を用いて pH を 3.2 に調節した後、水 15 リットルに $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を 175 g 含んでいる溶液を 1 時間かけて加える。 15 分間攪拌を続けた後、 pH を $5\% \text{ NaOH}$ を用いて 9 に調節する。ナトリウムシリケート水溶液〔水 15 リットル中のナトリウムシリケート 180 ml （ 27 重量%）〕を $5\% \text{ HCl}$ で pH を一定に保持しながら 1 時間かけて計り入れる。添加が終了した後、 $5\% \text{ HCl}$ で pH を 6.5 に調節し、更にその懸濁液を 15 分間攪拌する。生成物を濾別し、水で洗浄、乾燥し、 850°C で焼成する。

【0027】

例2（比較例）

150 リットルの水中に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子径の雲母 10 kg を含む懸濁液を 75°C まで攪拌しながら加熱する。 pH を $5\% \text{ HCl}$ を用いて 3.0 に調節する。それから FeCl_3 水溶液（ Fe 含量 3 重量%）を加え、 $30\% \text{ NaOH}$ の同時添加により pH を一定に維持する。赤色干渉色が得られたら、 FeCl_3 水溶液の添加を止め、この混合物を更に 15 分間攪拌する。

【0028】

10

20

30

40

50

5 % N a O Hを用いてp Hを5 . 0に調節し、その懸濁液を1 5 分間攪拌する。生成物を濾別し、水で洗浄、乾燥し、8 5 0 °Cで焼成する。

【0 0 2 9】

これらの顔料を凝縮水テストを用いて評価した。

【0 0 3 0】

例1及び比較例の顔料を市販の水性ワニスに混合し、得られた塗料を金属パネルにスプレーすることで試験片を作製した。

【0 0 3 1】

試験はD I N 5 0 0 1 7（凝縮水テスト、一定気候条件）によった。

【0 0 3 2】

テスト期間：4 0 °Cで2 4 0 時間。

【0 0 3 3】

膨潤プロセスの評価はD I N 5 3 2 3 0により目視にて行った。評価の尺度において、0は「変化なし」を示し、5は「激しく変化した」を示す。

【0 0 3 4】

ブリスターの程度はD I N 5 3 2 0 9により目視にて行った。mは単位面積当たりのブリスターの発生頻度を示し、一方、gはブリスターの大きさを示す。評価の尺度は0（大変良い）から5（非常に悪い）までの範囲にわたる。

【0 0 3 5】

光沢はD I N 6 7 5 3 0に従って反射計を用いて評価した。

【0 0 3 6】

イメージの明瞭さ（D O I）はA S T M E U 3 0 - 9 1により決定した。

【0 0 3 7】

テストの結果を表1に示す。

【0 0 3 8】

【表1】

例	膨 潤	ブリスター	クロス ハッチ 試 験	2 0 °Cに おける 光沢評価 (%)	イメージの 明瞭さ [D O I] (%)
1	1 ~ 2	m 0/g 0	Gt 0	9 4	9 7
2	4	m3-4/g0-1	Gt 0	9 0	5 9
ブランク (顔料無し)	1	m 0/g 0	Gt 1	9 7	9 4

【0 0 3 9】

表1は本発明の顔料が水性塗料中での微細なブリスター生成を抑制し、イメージの明瞭さ〔D O I〕を増加させ、そして未処理の顔料よりも光沢に対する影響が非常に小さいことを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 17/00

F I

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 17/00

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之

(74)代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 クラウス アンブロウジウス

ドイツ連邦共和国 6 4 8 0 7 ディーブルク アム シュローシュ ストーカーウ 1 3

(72)発明者 マチアス シュラムルーマルス

ドイツ連邦共和国 6 4 6 7 3 ツヴィンゲンベルク ヴィーゼンブロムナーデ ヴェスト 4 2

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開昭62-285956 (JP, A)

特開平06-136284 (JP, A)

特開昭58-149960 (JP, A)

特開平07-011161 (JP, A)

特開昭58-180561 (JP, A)

特開平07-018199 (JP, A)

特開平07-309718 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09C 1/00

A61K 7/02

C08K 9/02

C09C 3/06

C09D 5/36

C09D 7/12

C09D 17/00