

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4916659号
(P4916659)

(45) 発行日 平成24年4月18日 (2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日 (2012.2.3)

(51) Int.Cl.		F I
C O 9 C 3/06	(2006.01)	C O 9 C 3/06
C O 9 C 1/00	(2006.01)	C O 9 C 1/00
C O 1 B 33/42	(2006.01)	C O 1 B 33/42

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-506416 (P2004-506416)	(73) 特許権者	308009565
(86) (22) 出願日	平成15年5月12日 (2003.5.12)		バスフ・カタリスツ・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2005-526167 (P2005-526167A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(43) 公表日	平成17年9月2日 (2005.9.2)		32フローナムパーク・キャンパスドライブ100
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/014927	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開番号	W02003/097749		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開日	平成15年11月27日 (2003.11.27)	(72) 発明者	デルカ、カーマイン・ブイ、ジュニア
審査請求日	平成18年5月2日 (2006.5.2)		アメリカ合衆国ニューヨーク州10566
(31) 優先権主張番号	10/146,110		ピークスキル・オーチャードストリート1027
(32) 優先日	平成14年5月16日 (2002.5.16)	(72) 発明者	サース、ルイス・アール、ジュニア
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国ニューヨーク州10524
前置審査			ギヤリソン・ブルックサイドドライブ12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルチル二酸化チタン効果顔料およびその製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

か焼後に水和二酸化チタンを基質粒子上に沈着させるルチル二酸化チタンでコーティングされた粒状基質真珠光沢顔料の製造方法であって、基質粒子を $TiCl_4$ と少なくとも約 10 の pH で一緒にしそして次に pH を低下させて水和 TiO_2 をその上に沈着させることによりチタン沈着を行うことを含んでなる改良方法。

【請求項2】

基質粒子が雲母の粒子である請求項1の方法。

【請求項3】

pH を約 1 ~ 2 に低下させる請求項2の方法。

【請求項4】

pH を約 1 . 4 ~ 1 . 6 に低下させる請求項3の方法。

【請求項5】

pH を約 1 ~ 2 に低下させる請求項1の方法。

【請求項6】

pH を約 1 . 4 ~ 1 . 6 に低下させる請求項5の方法。

【請求項7】

順次に且つ外因性金属および $Ti(III)$ の不存在下で、

基質粒子を四塩化チタンを含有するコーティング浴と高い pH において接触させ、ここで高い pH は少なくとも約 10 であり；

低い pH での四塩化チタンを含有するコーティング浴からの沈着により基質粒子を水和形態の二酸化チタンで酸性 pH においてコーティングし、ここで低い pH は約 1 ~ 2 であり；

二酸化チタン粒子をコーティング浴から除去しそして該粒子を洗浄して過剰の酸および不純物をそこから除去し；そして

該粒子を 650 を越える温度でか焼してルチル結晶形態の二酸化チタンの半透明コーティングを上部に生成せしめる

段階を含んでなる真珠光沢顔料の製造方法。

【請求項 8】

低い pH が約 1 . 4 ~ 1 . 6 である請求項 7 の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

雲母もしくはガラスまたは他の基質上の二酸化チタンコーティングである真珠層または真珠光沢顔料（最近では「効果顔料」としても知られる）は既知である。これらの顔料は光のそれらの反射および透過から真珠類似および/または虹色効果を示す。二酸化チタンコーティングは光に対して事実上透過性である。しかしながら、コーティングは非常に滑らかであり且つ高い屈折率を有するため、それらは薄膜の法則（*laws of thin films*）に従う。各々の小板に衝突する光の一部は反射されそして一部は多重反射が起きるより下方の小板に透過する。下方層からのこれらの多重反射が、本物の真珠を模する深みを与える。また、二酸化チタン層の厚さが調節される場合には、光の干渉が起きそして小板は光を二成分に分ける光学フィルターとして作用する。色は反射により見られそして補色は透過により見られる。

【0002】

真珠光沢顔料は、プラスチック混合、自動車コーティングおよび化粧品を包含する種々の用途で広く使用される。雲母基質上にコーティングされる二酸化チタンである真珠光沢顔料は高い屈折率を有する。これらの顔料は、通常、例えば塗料膜、または完全に硬化される場合に約 1 . 5 の屈折率を有するネイルエナメル膜の中に分散される。光の反射が起きる場合には、真珠光沢顔料の屈折率は従って 1 . 5 よりかなり高くなるはずである。この高い屈折率は、その率が約 2 . 4 ~ 2 . 7 の間で変動しうる二酸化チタンにより与えられる。二酸化チタンがその上にコーティングされる雲母基質は約 1 . 5 の率を有し、従って膜内に導入される場合には反射に関与しない。他の基質の率も同様である。ルチル形態の二酸化チタンはアナターゼ形態より高い率を有し、そしてその結果としてルチル変態はアナターゼ形態より大きい反射率を有するであろう。従って、真珠光沢顔料中の二酸化チタンのルチル変態はアナターゼ変態よりさらに望ましい。

【0003】

ルチル変態が好ましい多くの他の理由がある。ルチル変態はアナターゼ変態より屋外気候ではより安定性が大きい。二酸化チタンでコーティングされた基質のルチル変態は、より良好な光沢および反射、より良好な色および色均一性を有し且つより少ない小粒子を含有する生成物をもたらす。基質上での二酸化チタンの生成中の処理段階で、基質に付着しない粒子が生成することもある。顔料 TiO_2 と似ているこれらの小粒子は光拡散を引き起こす。多すぎる小粒子が存在する場合には、真珠光沢外観は失われるかまたは減じられることがある。ルチル結晶形態の基質のコーティング方法はアナターゼ形態と比べて非常に少ない小粒子を生ずる。

【0004】

ルチル形態の顔料 TiO_2 の製造は既知である。ほとんどの報告された場合では、例えば雲母の如き基質上でコーティングは行われなためルチル構造の生成が主な問題である。非常に滑らかな表面、厚さの均一性および色均一性の維持を包含する高品質の真珠光沢顔料の生成において非常に重要な他の考察点は適切でない。

【0005】

10

20

30

40

50

顔料 TiO_2 の生成とは対照的に、既知のように雲母はアナターゼ指向性である。それ故、雲母が水和二酸化チタンの層でコーティングされそして次に洗浄、乾燥および一般的には 750 ~ 900 での焼を包含する通常の処理工程にかけられる場合には、生成する二酸化チタンはアナターゼ形態である。雲母の存在は TiO_2 をアナターゼ結晶形態に指向させる。そのような顔料は例えばクイン (Quinn) らの 1969 年 4 月 8 日に発行された特許文献 1 およびリーガー (Rieger) らの 1968 年 12 月 24 日に発行された特許文献 2 およびリントン (Linton) の特許文献 3 に記載されている。

【0006】

ルチル結晶形態を所望する場合には、添加剤の使用が必要であった。最もしばしば、水和酸化錫の層が最初に雲母の表面上に、引き続き水和二酸化チタンの層が沈殿する。この積層された組み合わせが処理されそしてか焼される場合には、二酸化チタンがルチル形態に指向される。これは特許文献 4 および特許文献 5 に詳細に記載されている。酸化錫を用いる雲母基質上のルチル TiO_2 の生成方法も記載されている。

【0007】

多くの添加剤はルチル TiO_2 自体の生成を補助しうるが、雲母上のルチル TiO_2 の生成は非常に特殊な添加剤を必要とする。雲母上の TiO_2 のコーティングは滑らかで且つ均一でなければならない。不規則的表面が形成される場合には、光拡散が起きそして顔料はもはや真珠光沢顔料として機能しない。 TiO_2 のコーティングは雲母に強く付着されていなければならない、そうでなければ TiO_2 のコーティングは処理中に雲母から離されてかなりの破壊および光沢の損失を生ずるであろう。光沢、色および色均一性が保たれることも必要である。小粒子生成は抑制しなければならない。そうでないと、以上で記載したように小粒子は光を拡散させそして真珠光沢を減ずるであろう。使用される添加剤は従ってルチル結晶指向剤であることの他に多くの機能を行わなければならない。品質および他の望ましい特性の全てを保ちながら TiO_2 をルチル変態に指向させうる (錫以外の) 添加剤を見出すことは困難であった。

【0008】

特許文献 6 は、雲母上への水和二酸化チタンの沈殿開始前に低濃度の Fe 並びに 1 種もしくはそれ以上の Zn、Ca および Mg イオンがコーティング中に導入される場合にはあたかも水和酸化チタンが加えられたように沈殿が進行することを教示している。完全なルチル形成が達成される。

【0009】

特許文献 7 は、最初に絶えず攪拌されている小板懸濁液の存在下で $Ti(III)$ 塩溶液を沈殿させることにより雲母小板基質を最初のチタン層でコーティングすることによるルチル二酸化チタンでコーティングされた雲母の製造方法を教示している。沈殿は好ましくは、pH を約 2 ~ 3 に、好ましくは約 2.4 ~ 2.8 に調節することにより行われる。2 よりかなり低い pH はアナターゼ構造のコーティングまたはよくてもアナターゼとルチルとの混合物を生じ、3 よりかなり高い pH は凝集を引き起こすようである。その後、水和二酸化チタンを四塩化チタン浴から $Ti(III)$ 上に沈殿させる。この方法は、非常に高価であり、敏感であり且つ取り扱いが難しい $Ti(III)$ 化合物の使用を必要とする。例えば、 $TiCl_3$ の加水分解は酸化を防止するために不活性雰囲気下で厳密に抑制されなければならない。且つ $TiCl_3$ 加水分解中の pH 調節は厳密なものであり、そしてさらにこれらの考慮点のために $TiCl_4$ 添加の開始も不活性雰囲気下で行わなければならない。

【0010】

それ故、全ての他の望ましい特性を維持しながら例えば雲母の如き基質上での二酸化チタンのルチル変態を製造するための錫以外の添加物はあるが、酸化錫の使用が商業用のルチル二酸化チタンでコーティングされた雲母を製造するための最も普遍的な方法である。

【0011】

しかしながら、ルチル TiO_2 でコーティングされた基質、例えば雲母を製造するための錫の使用には二つの大きな欠点がある。第一は、酸化錫は食品に接触して使用される重

10

20

30

40

50

合体組成物中で許可されないことである。それ故、酸化錫を含有するいずれかの高品質の真珠光沢または干渉顔料は重合体フィルムを着色するために使用することができない。第二は、ある国々では、酸化錫の存在が化粧品中で許可されないことである。化粧品製造業者は従ってアナターゼだけの生成物を用いてそのような国々に関して決められた化粧品を調合しそして世界の残りの国々のための同じ製品の第二ラインを有するかまたは全世界用に単一のアナターゼ製品ラインを有するかのいずれかの選択に直面する。その結果、たとえばルチル TiO_2 でコーティングされた生成物がより良好な色、色均一性および光沢を有していても、世界的に使用しようとする食品および化粧品ラインに接触する重合体調製物はアナターゼ生成物を使用している。

【特許文献 1】米国特許第 3,437,515 号明細書

10

【特許文献 2】米国特許第 3,418,146 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 3,087,828 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4,038,099 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4,086,100 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 5,433,779 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 6,056,815 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、二酸化チタンがルチル結晶形態であり且つルチル化を促進するために錫を使用しない二酸化チタンでコーティングされた基質の真珠光沢顔料を提供することである。本発明の別の目的は、光沢、色、色均一性および製造中の少ない小粒子生成を包含する錫含有生成物と同じ利点および特性を有するルチル TiO_2 でコーティングされた基質を提供することである。本発明のこれらおよび他の目的は以下の詳細な記述から当業者には明らかになるであろう。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

発明の要旨

本発明は高品質の TiO_2 でコーティングされた雲母の真珠光沢顔料に関する。水和二酸化チタンを四塩化チタン溶液から雲母スラリーの上に最初は比較的高い pH でそしてその後比較的低い pH で沈殿させると、雲母上の水和二酸化チタンの沈殿はあたかも水和酸化錫が加えられたように進行する。完全なルチル生成が達成される。酸化錫を含有する等価物と同じ品質および特性を有する真珠色および干渉色の両方が生ずる。

30

発明の記述

本発明によると、 $TiCl_4$ の使用の結果として TiO_2 がルチル形態で生成しそして 1 種もしくは複数のルチル指向性添加剤またはコーティングが必要ない高品質の TiO_2 でコーティングされた基質真珠光沢顔料が生成する。

【0014】

水和二酸化チタンを例えば雲母の如き基質上に $TiCl_4$ 浴から沈殿させることにより、ルチル二酸化チタンの付着層を有する粒子を含んでなり且つルチル促進剤として錫または他の元素を含有しない真珠光沢顔料が得られる。この工程は、一般的には、 TiO_2 でコーティングされた基質を製造するために使用されるものと pH 調節以外は同じである。

40

【0015】

コーティング方法では、例えば雲母の如き基質を好ましくは蒸留されている水の中に分散させる。白雲母がその白色のために好ましい雲母であるが、フロゴパイト、リビドライトまたは合成雲母を包含する他の雲母を使用することもできる。例えばガラス、カオリン、アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、シリカなどの如き他の基質を使用することもできる。

【0016】

使用される例えば雲母の如き基質の平均粒子寸法は約 3 ミクロンの平均粒子寸法から約

50

100ミクロンの平均粒子寸法に変動しうる。水中の基質の濃度は約5%から25%に変動しうる。一般的に好ましい濃度は約10%から20%の間で変動する。

【0017】

基質を水中に分散させた後に、それを適当な容器中に入れそしてスラリーのpHを例えばNaOHの如き塩基を用いて少なくとも8に、より好ましくは約10もしくはそれ以上に、そして最も好ましくは約10~11に調節される。TiCl₄を次に導入する。

【0018】

TiCl₄はいずれかの都合のよい溶媒中溶液の形態で使用されるが、水溶液が好ましい。この溶液のpHは酸性でありそしてpHが少なくとも8の、より好ましくは約10もしくはそれ以上の、そして最も好ましくは約10~11の値に保たれるように高塩基性スラリーに加えることが必要である。これは、酸性溶液を塩基性スラリーの中に適当な速度で計量添加することにより行うことができる。所望するなら、組み合わせた物質に追加の塩基を加えることができる。必ずしも必要ではないが、約60~90℃そして好ましくは約70~80℃の高められた温度で接触を行うことが好ましい。

【0019】

ある期間後に、例えば1:1 HCl:水溶液の如き適当な酸性試薬の添加により、pHを次に約2より下に、そして好ましくは約1.4~1.6に下げる。この期間はかなり変動させることができそして適切な期間は簡単な試験実験により決めることができる。一般に、この時間は約0.25~2時間、そして好ましくは約0.5~1時間であろう。

【0020】

水和二酸化チタンを沈殿させるpHが重要である。約pH2より上では、完全なルチル化は起きないであろう。この値より下では、それは特定の系に依存するが、完全なルチル化は約pH1.6で生成しそして約1より下のpHは避けるべきである。一般に、pHは少なくとも約1.4でなければならない。

【0021】

上記の変更以外は、添加剤を含まないルチル二酸化チタンでコーティングされた基質顔料を製造するための工程は従来のものである。

【0022】

本発明の生成物は化粧品、自動車および工業分野での用途を見出しうるが、それらに限定されない。例えば、化粧品中ではこれらの顔料は唇/目の領域並びに全ての外部およびすすぎ落とし用途で使用することができる。それ故、それらはリップグロス、リップルージュ(クリーム)、リップスティック、マスカラケーキ/クリーム、ネイルエナメル、ネイルエナメル除去剤、香水ローション、電気シェービング前のローション、全てのタイプのシャンプー(ジェルまたは液体)、シェービングクリーム(エーロゾル用の濃縮物、ブラシレス、レザリング)、スキングロッサースティック、スキンメイクアップ(液体、ポマード)日焼け止めローション、レッグメイクアップ、昆虫忌避ローション、ヘアスプレー、ヘアグルーム、フェースパウダー(ルーズ/プレス)、アイシャドウ(スティック、パウダー、ポマード、液体、クリーム、プレス)、アイライナー、散布パウダー、コロンスティック、コロン(軟化剤)、コロン、バブルバス、ボディーローション(水分付与、クレンジング、アストリンゼン、麻酔薬)、アフターシェーブローションおよびアフターバス乳液の中で使用することができる。本発明の顔料は全てのタイプの自動車(外部)および工業用コーティング用途(内部または外部)における無限の用途を有する。これらの顔料は主要色調で(in mass tone)またはスタイリング剤として全てのタイプの自動車または自動車以外の車両を噴霧塗装するために使用することができる。同様に、それらは粘土/フォーマイカ/木材/ガラス/金属/エナメル/セラミックおよび他の非有孔性もしくは有孔性表面と共に使用することもできる。それらは玩具産業または家庭用に使用されるプラスチック製品の中に加えることができる。これらの顔料は、ゴム、ビニル/大理石床、ビニルサイジングおよび全ての他のビニル製品の外観を改良するために使用できる。また、これらの色は船舶、航空機、自動車および自動車を包含する全てのタイプの模型中で使用することもできる。この用途リストは限定用でなくむしろ説明を意図す

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 2 3 】

本発明をさらに説明するために種々の非限定的実施例を以下に示す。これらの中で並びに本明細書および特許請求の範囲全体で、特に断らない限り部数および百分率はすべて重量によりそして温度はすべて摂氏度数である。

【実施例】

【 0 0 2 4 】

実施例 1 - 9

約 18 ミクロン（レーザー光線拡散による）の平均粒子寸法を有する 200 グラムの白雲母を 1 リットルの水中に分散させそして 250 ~ 300 rpm で攪拌しながら 74 に加熱するコーティング工程を行った。スラリーの pH を 35% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 10 に調節した。次に pH を 10 で一定に保ちながら 10 ml の 50% $TiCl_4$ 水溶液を 2 ml / 分で加えた。添加が完了して 40 分後に、pH を水性 HCl を用いて 1.6 に下げそして pH を 1.6 で一定に保ちながら追加の 50% $TiCl_4$ 水溶液を 1 ml / 分で加えた。白い真珠色または金色、赤色、青色および緑色を包含する干渉色のいずれかになるまで、チタン導入を続けた。所望する最終点に達したときに、スラリーをブフナー漏斗上で濾過しそして追加の水で洗浄した。コーティングされた小板を次に乾燥しそして 850 ~ 900 で焼した。試料を各試料中に存在するルチルおよびアナターゼの百分率に関して x 線回折により分析した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表 1

色	%アナターゼ	%ルチル
真珠	0	100
金色	0	100
赤色	0	100
青色	0	100
緑色	0	100

【 0 0 2 6 】

比較目的のために、 $TiCl_4$ を pH 10 で加えないこと以外は同じ工程により多種の顔料を種々の厚さで製造した。x 線回折結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

表 2

色	%アナターゼ	%ルチル
真珠	95	5
金色	86	14
青色	63	37
緑色	60	40

【0028】

上記方式で製造された顔料の光沢品質を、半分が黒色でありそして半分が白色である隠蔽力チャート(hiding power chart)(ザ・レネタ・カンパニー(The Leneta Company)の型式2-6不透明チャート)上の標準ドロダウン(drawdowns)で行われた反射測定により測定された。このチャートの黒色部分上のコーティングはそれを鏡面反射により試験する場合には反射色を示すが、白色部分上のコーティングはそれを入射角に等しくない角度で観察する場合には透過色を示す。

【0029】

標準ドロダウンは、3%顔料を		
ニトロセルロースRSタイプ15-20sec.	2.9%	10
ニトロセルロースRSタイプ30-40sec.	6.6	
イソプロパノール	5.1	
酢酸アミル	44.8	
酢酸n-ブチル	37.6	
モノ-ブトキシジエチレングリコール	3.0	
	<hr/>	
	100.0%	

を含有するニトロセルロースラッカー中に懸濁させることにより、製造される。

【0030】

二種の等級のニトロセルロースが固体含有量および25における約2000センチボイズの粘度の所望する組み合わせを与える。大気からの水蒸気の液化によるラッカーフィルム「赤らみ」または曇りを防止するためにモノ-ブトキシ-ジエチレングリコールを使用する。

【0031】

ドロダウンは、バード(Bird)真空板に対してしっかり支持された隠蔽力チャート上で約0.003インチ(約0.008cm)の湿潤フィルムを製造するバードフィルムアプリアクターを用いて行われる。試料の分光計曲線は基準に対して15°の観察入射角を用いるレレス・トリラック(LERES tRILAC)分光計を用いて測定される。反射率は硫酸バリウムの圧縮ケーキに関して測定される。最大反射率(R_{max})および平均反射率が真珠光沢または真珠層光沢の測定値である。最大波長は色を指示するが、曲線全体が色を完全に記載するために必要である。

【0032】

全ての場合、本発明の工程はSnを含有する生成物と等しいかまたはそれを越える生成物を製造する。全ての生成物はアナターゼが存在しない100%ルチルであった。

実施例10-11

雲母スラリーのpHを5または7のいずれかに変えて実施例1を2回繰り返した。両方の場合とも、二酸化チタンはアナターゼとルチルの混合物であることが見出された。スラリーが5のpHを有した場合にはアナターゼの量はより多かった。

実施例12

雲母を同量のガラス小板で置換すること以外は実施例1を繰り返した。ルチルTiO₂でコーティングされたガラス効果顔料が得られる。

【0033】

本発明の方法の生成物および方法ではその精神および範囲から逸脱しない限り種々の変態および修正を行うことができる。ここに開示された種々の態様は本発明を説明する目的のために示されたが、それを限定する意図はなかった。

フロントページの続き

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 特表2003-502472(JP,A)
特開平11-130978(JP,A)
特開平07-316464(JP,A)
特公昭43-025644(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 3/06
C09C 1/00
C01B 33/42