

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3698361号
(P3698361)

(45) 発行日 平成17年9月21日(2005.9.21)

(24) 登録日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C09C 1/62
B22F 1/00
C09C 1/00
C09C 3/06C09C 1/62
B22F 1/00
C09C 1/00
C09C 3/06

K

請求項の数 21 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-541127 (P2001-541127)
 (86) (22) 出願日 平成12年11月22日(2000.11.22)
 (65) 公表番号 特表2003-515651 (P2003-515651A)
 (43) 公表日 平成15年5月7日(2003.5.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/032291
 (87) 国際公開番号 W02001/040383
 (87) 国際公開日 平成13年6月7日(2001.6.7)
 審査請求日 平成15年11月19日(2003.11.19)
 (31) 優先権主張番号 09/451,604
 (32) 優先日 平成11年11月30日(1999.11.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591044371
 エンゲルハート・コーポレーション
 ENGELHARD CORPORATION
 アメリカ合衆国ニュージャージー州088
 30イセリン・ウッドアベニュー101
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 クリステイー, ジェイムズ・ダグラス
 アメリカ合衆国ニューヨーク州10701
 ヨンカース・ウィリアムストリート82
 (72) 発明者 フラー, ダニエル・ステイブソン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州12508
 ビーコン・ウィローロード35

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属色効果材料およびその製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

小板形状の基質を含んで成る貴金属色効果材料であって、前記基質が、

(a) 銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムおよびそれらの合金から成る群から選択され、向かって来る光に対し高度に反射する1番目の層、および

(b) 前記1番目の層をカプセル封じし、衝突して来る光の入射角に応じて光に多様な路長を与える2番目の層、および

(c) 向かって来る光を選択的に透過する3番目の層、
 でカプセル封じされている色効果材料。

【請求項2】

前記基質がマイカ、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、ガラスフレーク、酸化鉄被覆マイカ、二酸化ケイ素および二酸化チタン被覆マイカから成る群から選択される請求項1記載の色効果材料。

【請求項3】

前記1番目のカプセル封じ層が銀である請求項2記載の色効果材料。

【請求項4】

前記1番目のカプセル封じ層が金である請求項2記載の色効果材料。

【請求項5】

前記1番目のカプセル封じ層が白金である請求項2記載の色効果材料。

【請求項 6】

前記 1 番目のカプセル封じ層がパラジウムである請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 7】

前記 1 番目のカプセル封じ層が前記合金である請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 8】

前記 2 番目のカプセル封じ層が二酸化ケイ素およびフッ化マグネシウムから成る群から選択される請求項 1 記載の色効果材料。

【請求項 9】

前記 2 番目のカプセル封じ層が二酸化ケイ素である請求項 8 記載の色効果材料。

【請求項 10】

前記 3 番目のカプセル封じ層が銀、金、白金、パラジウムおよびそれらの合金から成る群から選択される請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 11】

前記 3 番目のカプセル封じ層が銀である請求項 10 記載の色効果材料。

【請求項 12】

前記 3 番目の層がケイ素、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、混合金属酸化物およびアルミニウムから成る群から選択される請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 13】

前記 1 番目の層が無電解メッキ層である請求項 1 記載の色効果材料。

【請求項 14】

前記 2 番目の層がゾルーゲル沈着層である請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 15】

前記基質が小板形状のマイカであり、カプセル封じしている前記 1 番目の高反射性層が銀であり、前記 2 番目のカプセル封じ層が二酸化ケイ素でありそして前記 3 番目のカプセル封じ層が選択的に透過する銀の層である請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 16】

前記基質が小板形状のマイカであり、カプセル封じしている前記 1 番目の高反射性層が金であり、前記 2 番目のカプセル封じ層が二酸化ケイ素でありそして前記 3 番目のカプセル封じ層が選択的に透過する銀の層である請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 17】

前記基質が小板形状のマイカであり、カプセル封じしている前記 1 番目の高反射性層が白金であり、前記 2 番目のカプセル封じ層が二酸化ケイ素でありそして前記 3 番目のカプセル封じ層が選択的に透過する銀の層である請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 18】

前記基質が小板形状のマイカであり、カプセル封じしている前記 1 番目の高反射性層がパラジウムであり、前記 2 番目のカプセル封じ層が二酸化ケイ素でありそして前記 3 番目のカプセル封じ層が選択的に透過する銀の層である請求項 2 記載の色効果材料。

【請求項 19】

貴金属色効果材料の製造方法であって、

(a) 小板形状の基質を銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムおよびそれらの合金から成る群から選択され、向かって来る光に対し高度に反射する 1 番目のカプセル封じ層で被覆し、

(b) 前記 1 番目の層を、衝突して来る光の入射角に応じて光に多様な路長を与える 2 番目の層でカプセル封じし、そして

(c) 前記 2 番目の層を、向かって来る光を選択的に透過する 3 番目の層でカプセル封じする、

ことを含んで成る方法。

【請求項 20】

前記基質がマイカ、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、ガラスフレーク、二酸化ケイ素、酸化鉄被覆マイカ、二酸化チタン被覆ガラスおよび二酸化チタン被覆マイカから成

10

20

30

40

50

る群から選択される請求項19記載の方法。

【請求項21】

前記2番目の層が二酸化ケイ素およびフッ化マグネシウムから成る群から選択され、そして前記3番目の層が銀、金、白金、パラジウム、前記金属の合金、ケイ素、酸化鉄、酸化クロム、混合金属酸化物およびアルミニウムから成る群から選択される請求項20記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

光可変(optically variable)顔料は1960年代から特許文献に記述されてきた。Hankеの米国特許第3,438,796号には顔料が「制御された条件下で中心のアルミニウム膜または基質の上に制御された選択的厚みで連続的に付着させた半透明性の薄いシリカ膜で各々が分離され、光を透過する半透明の薄い粘着性金属アルミニウム膜もしくは層」であるとして記述されている。そのような材料は独特な色移行(color travel)および光色効果(optical color effects)を与えると認識されている。

10

【0002】

光可変顔料を得ようとする時の従来技術のアプローチでは一般に下記の2つの技術の一方が採用されていた。1番目のアプローチでは、仮基質(これはしばしば柔軟性のある網状組織である)の上に層の積み重ねを与える。前記層を一般にアルミニウムと MgF_2 で構成させる。前記膜の積み重ねを前記基質から分離した後、粉末処理で適切な寸法のフレイクに細分する。このような顔料の製造は物理的技術、例えば基質への物理的蒸着に続く基質からの分離そして次に粉碎を行うか、或はプラズマ分解に続く分解生成物のデフレーキング(deflaking)などで行われる。このようにして得られる顔料では、積み重ねられた中心層と他の層の全部が他の層で完全に封じ込められてはいない。粉碎過程で生成した面の所に層になった構造を見ることができる。

20

【0003】

もう一方のアプローチでは、小板形状の不透明な金属基質を、選択的に吸収する金属酸化物層と非選択的に吸収する炭素、金属および/または金属酸化物層で逐次的に被覆またはカプセル封じする。このようなアプローチを用いる時の層の取り付けは、満足される材料を得る目的で典型的に流動床を用いた化学蒸着技術で行われる。この技術の主要な欠点は、流動床方法が厄介なことと実質的な技術的製造基盤施設が必要な点にある。使用基質に関係した追加的制限は、伝統的な金属フレイクは一般に構造的一体性に問題があることと水素ガスが発生すると言った問題があることの他に発火の懸念がある点にある。

30

【0004】

このような従来技術のアプローチは追加的欠点を有する。例えば、特定の金属または金属フレイク、例えばクロム、アルミニウムおよび真鍮などは使用に関連して健康および環境に影響を与えることが認識されている。そのような認識されている影響から、それらを光効果材料(optical effect materials)で用いる場合、その量を最小限にすることができれば、これは有利である。

40

【0005】

(発明の要約)

本発明は貴金属色効果材料(color effect material)(CEM)を提供し、この材料は、小板形状の基質を含んで成っていて前記基質が(a)銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムおよびそれらの合金から成る群から選択され、向かって来る光を高度に反射する1番目の層および(b)前記1番目の層をカプセル封じし、衝突して来る光の入射角に応じてSnellの法則に従って光に多様な路長(variable pathlength)を与える2番目の層および(c)向かって来る光を選択的に透過する3番目の層でカプセル封じされている(encapsulated)。

50

【0006】

(発明の説明)

本発明の目的は、技術的効率が良くて再現性がありかつ信頼できる様式で製造可能な新規な貴金属CEMを提供することにある。この目的を、小板形状 (platelet-shaped) の基質を含んで成っていて前記基質が (a) 向かって来る光を高度に反射する1番目の層および (b) 前記1番目の層をカプセル封じし、衝突して来る光の入射角に応じて光に多様な路長を与える低屈折率、典型的には屈折率が1.3から2.5、より具体的には1.4から2.0の材料からなる2番目の層および (c) 向かって来る光を選択的に透過する3番目の層で覆われているCEMで達成する。前記1番目のカプセル封じ層が示す反射度は100%から5%の反射率であるべきであるが、カプセル封じしている3番目の層が示す選択的透過率は5%から95%の透過率であるべきである。より具体的には、前記1番目のカプセル封じ層および3番目の層のそれぞれが50-100%の反射率および50-95%の透過率を示すのが好適である。異なる層が示す反射率および透過率の測定はいろいろな測定方法、例えばASTM方法E1347-97、E1348-90 (1996) またはF1252-89 (1996) を用いて実施可能である。前記基質はマイカ、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、ガラスフレーク、酸化鉄被覆マイカ (ICM)、二酸化ケイ素、二酸化チタン被覆マイカ (TCM) またはカプセル封じされ得る滑らかな如何なる小板であってもよい。前記1番目の層と3番目の層は同一または異なる貴金属、即ち銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウムおよび/またはイリジウムまたはそれらの合金であってもよい。

10

20

【0007】

本発明の利点は、伝統的な金属フレークを用いて出発する必要がない点にあり、このような伝統的な金属フレークは構造的な一体性に問題がありかつ水素ガスが発生すると言った問題を有しかつ金属フレークに典型的に関連した他の数多くの認識されている問題 (発火性および環境上の懸念) を伴う可能性がある。本発明で用いる貴金属は化学的にアルミニウムよりもはるかに安定であり、これらは一般に酸化されていない金属基底状態にあると言われる。更に、銀を反射性層の1つとして用いると、CEMが反射する色1種または2種以上の色度が最大限になり得ることから、これが好適である。加うるに、銀を粒子の最終 (外側) 層として用いると、これはCEMに導電性を与え、このことは、ある用途、例えば粉末被覆などで望ましい可能性がある。

30

【0008】

本発明の驚くべき面は、望ましい色移行光効果特性を有する費用効果的複合材料が作り出される点にある。

【0009】

金属層を好適には無電解メッキ (electroless deposition) で付着させそして非金属層を好適にはゾルーゲル沈着 (sol-gel deposition) で付着させる。金または白金をCEMの1番目の層として用いた場合にこれをカプセル封じする金属酸化物の膜または外側層をそれに付着させる時、驚くべきことに、水性のゾルーゲル系を用いる方法が別の任意選択である。無電解メッキ [Egypt. J. Anal. Chem.、3巻、118-123 (1994)] の利点は、これが世界的に確立された化学的技術でありかつ他の技術に比べて厄介で高価な基盤施設を必要としない点にある。無電解メッキ技術を用いると、また、金属膜の厚みを変えることにより光の反射度を極めて正確かつ容易に調節することも可能になる。追加的に、そのような公知の手順は、いろいろな表面の被覆で利用可能な一般化された手順である。更にまた、化学蒸着を用いると、適切な前駆体を用いることで如何なる基質にも金属または金属酸化物の層を付着させることができる [Toivo T. KodasおよびMark J. Hampden-Smith編集のThe Chemistry of Metal CVD、VCH Verlagsgesellschaft mbH、D-69451 Weinheim、1994、ISBN 3-527-29071-0]。

40

【0010】

50

本発明の驚くべき追加的面は、前記低屈折率材料が貴金属表面に粘着する時に前記材料がじん性を示す点にある。

【0011】

本発明の製品は、金属フレークまたは真珠光（pearlescent）顔料が伝統的に用いられている自動車、化粧品、産業または他の任意用途で用いるに有用である。

【0012】

前記小板形状基質の大きさは本質的に重要ではなく、個々の用途に適合させることができる。このような粒子は最大平均主要寸法が一般に約 $5-250\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $5-100\text{ }\mu\text{m}$ である。それらの比自由表面積（specific free surface area）（BET）は一般に 0.2 から $25\text{ m}^2/\text{g}$ である。

10

【0013】

本発明のCEMは小板形状の基質が複数のカプセルで封じ込められている点で注目に価する。

【0014】

銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムまたはそれらの合金からなる1番目のカプセル封じ層は、向かって来る光を高度に反射する。

【0015】

この1番目の層の厚みは、この層が高い反射を示すに十分な厚みである限り重要ではない。望まれるならば、この1番目の層が光を選択的に透過するように厚みに変化を持たせることも可能である。この1番目のカプセル封じ層の厚みは、用いる金属または合金に応じて 2 nm から 100 nm 、好適には 10 nm から 75 nm であってよい。例えば、この1番目の層の成分として銀を選択する場合には厚みを少なくとも約 5 nm 、好適には約 10 から 75 nm にすることができる。しかしながら、金を用いる時には厚みを少なくとも約 4 nm 、好適には約 10 から 70 nm にすることができる。1番目の層としての白金の厚みは少なくとも約 3 nm 、好適には約 5 から 65 nm であり得る。上述した範囲の金属もしくは金属合金層厚は、典型的に、完全に不透明であるか或は光を実質的に透過する厚みである。当然、望ましい効果を得る目的で上述した材料の異なる層を用いることもできる。例えば、反射性銀層の上部に半透明性の薄い金層を位置させてもよい。そのような金属は、反射特性を示すことに加えて、膜厚に応じてユニークなバルク（bulk）色効果を示し得る。例えば、半透明性の薄い金膜はCassiusの紫に類似しているがそれよりもすみれ色に見える可能性がある。波長が $350-700\text{ nm}$ 未満の白色光より短い 100 nm 未満の金葉は、透過光で見た時、青色がかった緑色に見える。本発明で合金を用いる場合、ほぼ無限数の合金を利用することができることは明らかである。いくつかの合金例は下記である（括弧の中に元素成分を示す）：スターリング銀（sterling silver）（銀および銅）、貨幣（金および銅）、ローダイト（rhodite）（金およびロジウム）、ホワイトゴールド（white gold）（金およびパラジウム）、イエローゴールド（yellow gold）（金、銀、銅、亜鉛およびニッケル）およびゴールドプレート（gold plate）（金、銀および銅）。被膜の質量パーセントは使用する個々の基質の表面積に直接関係するであろう。

20

30

【0016】

2番目のカプセル封じ層は衝突して来る光の入射角に応じて光に多様な路長を与えるべきであり、従って、可視光を透過する低屈折率の如何なる材料も使用可能である。この2番目の層は好適には二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化ケイ素の亜酸化物（ $\text{SiO}_{0.25}$ から $\text{SiO}_{1.95}$ ）またはフッ化マグネシウムから成る群から選択される。

40

【0017】

この2番目の層の厚みは望まれる色移行度に応じて多様である。加うるに、この2番目の層が有する厚みはいろいろな要因、特に屈折率に応じて多様である。屈折率が約 1.5 の材料では、ユニークな色移行を起こさせるためには、数百ナノメートルの膜厚を必要とする傾向がある。この2番目の層の厚みは、好適には、例えば二酸化ケイ素およびフッ化マグネシウムの場合には約 75 から 500 nm である。

50

【0018】

1つの態様では、この2番目の層を3番目の選択的透過性層でカプセル封じすることにより、向かって来る光を部分的に反射させる。この3番目のカプセル封じ層は好適にはケイ素、酸化鉄、酸化クロム、混合金属酸化物、二酸化チタン、窒化チタンおよびアルミニウムから成る群から選択される。この3番目の層はより好適には前記1番目の層の貴金属もしくは合金の1種以上である。

【0019】

勿論、この3番目の層はまた顔料の干渉色にも貢献し得る。その厚みは多様であり得るが、必ず透過がある程度起こるような厚みでなければならない。たとえば3番目の層の厚みは、好適には、例えばケイ素の場合には約5から20nmであり、アルミニウムの場合には約2から15nmであり、窒化チタンの場合に約1-15nmであり、酸化鉄の場合には約10から60nmであり、酸化クロムの場合には約10から60nmであり、二酸化チタンの場合には約10-100nmであり、混合金属酸化物の場合には約5から60nmであり、銀の場合には約5から20nmであり、金の場合には約3から20nmであり、白金の場合には約3-20nmであり、そしてパラジウムの場合には約5から20nmである。貴金属合金の場合の膜厚も一般に純粋な金属または合金の厚みに比較して同様な厚みである。上述した範囲の膜厚は所望効果に応じて適用可能であると認識する。

【0020】

本発明のCEMのカプセル封じ層は全部が一緒になって均一で等質の膜状構造である点で注目に値し、これは、本発明に従う調製様式の結果としてもたらされるものである。

【0021】

このように被覆された小板様基質を調製する新規な方法では、個々の被覆段階の各々を、適切な出発化合物の無電解メッキまたは加水分解／凝縮を被覆されるべき基質粒子の存在下で起こさせることで行う。例えば金属の水溶性塩、例えば HAuCl_4 、 AgNO_3 、 H_2PtCl_6 、 PdCl_2 などの還元により金属を付着させることができる。二酸化ケイ素を付着させる場合、ケイ素のテトラアルコキサイド、例えばテトラエトキシシランなど、塩基、例えばケイ酸ナトリウムなど、そしてハライドシラン、例えば四塩化ケイ素などから成る群から選択される化合物を用いて付着を起こさせてもよく、二酸化チタンを付着させる場合、テトラアルコキサイド、例えばチタンのテトラエトキサイドなど、ハライド化合物、例えば四塩化チタンなど、そして硫酸塩化合物、例えば硫酸チタンなどを用いて付着を起こさせてもよく、窒化チタンを付着させる場合、四塩化チタン、テトラキス（ジエチルアミド）チタン（TDEAT）およびテトラキス（ジメチルアミド）チタン（TDMAT）などを用いて付着を起こさせてもよく、酸化鉄を付着させる場合、鉄カルボニル、硫酸鉄および塩化鉄などを用いて付着を起こさせてもよく、そして酸化クロムを付着させる場合、クロムカルボニルおよび塩化クロムなどを用いて付着を起こさせてもよい。

【0022】

色効果材料の合成は一般に下記の如く実施可能である：小板材料、例えばマイカなどを水性媒体に入れて攪拌しながら懸濁させる。この懸濁液に貴金属前駆体（これは無電解メッキで基質の上に金属を付着させ得る）を適切な還元剤と共に加える。この高反射性金属で覆われた基質を濾過し、洗浄した後、アルコール系溶媒、例えばブタノールなどに再懸濁させる。この金属で覆われたマイカまたは他の基質の上に二酸化ケイ素を付着させるには、Stober方法[C. Jeffery BrinkerおよびGeorge W. Scheraga, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc. (1990)]を用いることができる。このStober方法の純粋なアルコールの代わりにアルコールの共沸混合物、例えばエタノールと水などを用いることも可能である。この金属で被覆してシリカでカプセル封じした小板を濾過し、洗浄した後、水性媒体に入れて攪拌し、再懸濁させる。この水性媒体にこの上に記述した如き無電解メッキ用金属溶液を添加し、選択的透過性金属被膜を付着させる。最終的粒状生成物を洗浄して乾燥させると、これは見る角度の関数として光色効果を示す。

10

20

30

40

50

【0023】

最終的なCEMは、カプセル封じしている2番目の低反射率層の厚みに応じて、見る角度の関数として複数の異なる色効果（赤色、オレンジ色、緑色、紫色）を示すであろう。前記小板基質が担体基質として働く。これは最終的な粒子の光学特性に貢献するか或は影響を与えるか或は貢献も影響も与えなくてもよい。

【0024】

本発明の色効果材料（CEM）は数多くの目的、例えば塗料、印刷用インク、プラスチック、ガラス、セラミック製品および装飾用化粧調剤などの色づけに用いるに有利である。これらは特殊な機能特性を有するので他の数多くの目的で用いるにも適する。本CEMは例えば導電性もしくは電磁遮蔽性プラスチック、塗料もしくは被膜または導電性重合体などにおいて使用可能である。本CEMは導電機能を有するので、粉末被覆用途で多大な有用性を有する。

10

【0025】

本発明の組成物が有用である上述した組成物は本分野の通常の技術者に良く知られている。その例には印刷用インク、マニキュア、ラッカー、熱可塑性および熱硬化性材料、天然樹脂および合成樹脂、ポリスチレンおよびその混合重合体、ポリオレフィン、特にポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリアクリル系コンパウンド、ポリビニルコンパウンド、例えばポリ塩化ビニルおよびポリ酢酸ビニルなど、ポリエステルおよびゴム、そしてまたビスコースおよびセルロースエーテルからなるフィラメント、セルロースエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、例えばポリグリコールテレフタレートなど、およびポリアクリロニトリルが含まれる。

20

【0026】

本顔料は良好な耐熱性を有することから、これは特に全体としてプラスチック、例えばポリスチレンおよびその混合重合体、ポリオレフィン、特にポリエチレンおよびポリプロピレンなど、そして対応する混合重合体、ポリ塩化ビニルおよびポリエステル、特にポリエチレングリコールテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートなど、そしてポリエステルが基になった対応する混合縮合生成物などの色つけで用いるに適する。

【0027】

多様な顔料用途の概論は十分に完成されており、Temple C. Patton編集、The Pigment Handbook、II巻、Applications and Markets、John Wiley and Sons、New York（1973）を参照のこと。加うるに、例えばインクに関してはR. H. Leach編集、The Printing Ink Manual、第4版、Van Nostrand Reinhold（International）Co. Ltd.、London（1988）、特に282-591頁、塗料に関してはC. H. Hare、Protective Coatings、Technology Publishing Co.、Pittsburg（1994）、特に63-288頁を参照のこと。この上に示した文献は引用することによってインク、化粧品、塗料およびプラスチック組成物、調合物およびビヒクル（これらに本発明の組成物を入れて用いることができる）の教示（着色剤の量を包含）に関して本明細書に組み入れられる。例えば、本顔料をオフセット平版印刷用インクに10から15%の量で用いてもよく、その残りはゲル化した炭化水素樹脂およびゲル化していない炭化水素樹脂、アルキド樹脂、ワックス化合物および脂肪族溶媒を含有するビヒクルである。本顔料をまた自動車用塗料調合物に例えば1から10%の濃度で入れて他の顔料と共に用いることも可能であり、そのような他の顔料には、二酸化チタン、アクリル系ラテックス、合着剤（coalescing agents）、水または溶媒などが含まれ得る。本顔料をまたポリエチレンに入っている可塑性色濃縮物の状態で例えば20から30%の濃度で用いることも可能である。

30

40

【0028】

（実施例）

実施例1—本発明に従うCEMを評価する手順

50

隠蔽率試験紙 (Leneta Company の Form 2-6 Opacity Charts) が基になったドロダウン (drawdowns) を用いて光沢と色を評価する (目で見た評価と装置による評価の両方)。カードの黒色部分のドロダウンが反射色を示す一方で白色部分が透過色を示す [非反射角 (non-specular angle) における]。

【0029】

本CEMをニトロセルロースラッカーに本CEMの粒子サイズ分布に応じて3-12%の濃度で混合することでドロダウンの調製を行う。例えば平均CEM粒子サイズが20 μ mの時に用いるドロダウンのパーセントは恐らくは3%になるが、平均CEM粒子サイズが100 μ mの時に用いるドロダウンのパーセントは恐らく12%になるであろう。

10

【0030】

これらのドロダウンを目で観察した時、見る角度に応じていろいろな色、例えば薄青緑色から青色そして紫色に及ぶ色などを観察することができる。この観察される色移行の度合を低屈折率層の厚みで調節する。顔料が示す効果、例えば明度 (L*) および色度 (C*) などを記述する目的で通常用いられる他の量化可能パラメーターは、a) 下方の反射層および上部の選択的透過層として用いる材料の選択およびb) 前記下方層および上部層の厚み、の両方を用いて調節可能である。

20

【0031】

更に、ゴニオスペクトロフォトメーター (goniospectrophotometer) (Hunter の CMS-1500) を用いて前記ドロダウンを特徴づけた。見る角度を変えた時の波長に対する反射率の曲線を得た。CIE Lab L*a*b*システムを用いて本CEMが示した色移行を記述した。このデータを数値およびグラフの両方で記録する。実施例2で得たCEMの代表的なCEMに関して記録した数値は下記の通りである：

【0032】

【表1】

30

角 度	a*	b*	C*	h*
10/10	10.31	-32.6	34.19	287.55
20/20	27.2	-35.13	44.43	307.75
30/30	44.62	-26.04	51.66	329.74
40/40	47.2	0.78	47.21	0.94
50/50	25.28	24.07	34.91	43.6
60/60	0.35	21.02	21.02	89.05

40

【0033】

L*a*b*のデータはサンプルの外観を特徴づけるデータである。L*は明るさ／暗さ成分であり、a*は赤色／緑色成分を記述し、b*は青色／黄色成分を表し、Cは色度でありそしてhは色相である。

【0034】

実施例 2

50

銀を以下の実施例に示す如き充分に確立された無電解メッキ技術に従って付着させる。

【0035】

磁気攪拌子が備わっている1リットルのビーカーに2%のデキストロース溶液を393グラム入れて、これに100ミクロンのガラスフレーク（平均主要寸法が100ミクロン）
[これを本明細書では以降「100ミクロンガラスフレーク」と呼ぶ]を100グラム入れる。このスラリーを室温で攪拌する。

【0036】

このスラリーに下記のようにして生成させた溶液を迅速に添加する：磁気攪拌子を用いて375mlの蒸留水に硝酸銀の結晶を7.87グラム溶解させる。このビーカーに29%の水酸化アンモニウム溶液を滴下すると褐色の沈澱物が生成し、これをより高濃度の水酸化アンモニウム溶液に再溶解させる。この溶液が再び透明になった時点で、過剰量を確保する目的で水酸化アンモニウム溶液を余分に5滴加える。

【0037】

反応が進行するにつれてスラリーの明度が数回変化する。攪拌を15分間行った後、上澄み液に濃塩酸を数滴添加することにより銀イオンに関する試験を行う。この試験は沈澱物がいくらか生成しそして／または沈澱物が確認されない時の濁りを目で評価する試験である。前記スラリーを濾過して蒸留水で数回濯いだ後、プレスケーキ（press cake）を100℃で一定質量になるまで乾燥させる。この乾燥させたサンプルは不透明で光沢のある銀色の材料である。

【0038】

600mlのイソプロパノールに25℃で前記材料を50グラム入れてスラリー化する。このスラリーに蒸留水を75グラム、29%の NH_4OH を3.5グラムおよびテトラエトキシシランを75グラム加える。このスラリーを室温で7時間攪拌した後、濾過し、生成物を洗浄した後、オーブンで乾燥させる。

【0039】

50グラムの1%デキストロース溶液に前記シリカで覆われた材料を10グラム入れてスラリー化する。このスラリーに AgNO_3 が0.4グラムと水が40グラムと29%水酸化アンモニウム溶液が若干過剰量で入っている溶液を迅速に加える。このスラリーを攪拌すると1分以内に強い青色が生じる。このスラリーの攪拌を15分間行った後、その上澄み液にこの上に概略を示した目で見た評価を基にした試験を行うことで、還元をされなかった銀イオンに関する評価が負であることを確認する。このスラリーを濾過し、生成物を洗浄した後、120℃で乾燥させる。この生成物は、この生成物を含有するラッカー膜を見る角度を変えた時、青色から紫色に非常に奇麗な色揺れ（color flop）を示す。

【0040】

実施例 3

磁気攪拌子が備わっている1Lのビーカーに1%のデキストロース溶液を250グラム入れて、これに、光干渉を生成し得る厚みが100nmの二酸化チタン膜でカプセル封じされている100ミクロンのガラスフレークを100グラム入れる。このスラリーを室温で攪拌する。

【0041】

このスラリーに下記のようにして生成させた溶液を迅速に添加する：磁気攪拌子を用いて250mlの蒸留水に硝酸銀の結晶を2.5グラム溶解させる。このビーカーに29%の水酸化アンモニウム溶液を滴下して加えると褐色の沈澱物が生成し、これをより高濃度の水酸化アンモニウム溶液に再溶解させる。この溶液が再び透明になった時点で、過剰量を確保する目的で水酸化アンモニウム溶液を余分に5滴加える。

【0042】

反応が進行するにつれてスラリーの明度が数回変化する。攪拌を30分間行った後、上澄み液に銀イオンに関する試験を行うことで銀イオンが存在しないことを確認する。前記スラリーを濾過して蒸留水で数回濯いだ後、プレスケーキを100℃で一定質量になるまで

10

20

30

40

50

乾燥させる。この乾燥させたサンプルは高度に反射する光沢のある銀色の材料であり、これは、カプセル封じしている銀層を通して光を選択的であるが限定度合で透過することから向上した白色真珠効果を伴う。

【0043】

1200mlのイソプロパノールに25℃で前記材料を100グラム入れてスラリー化する。このスラリーに蒸留水を150グラム、29%の水酸化アンモニア溶液を7.0グラムおよびテトラエトキシシランを150グラム加える。このスラリーを室温で7時間攪拌した後、濾過し、生成物を洗浄した後、オーブンで乾燥させる。

【0044】

50グラムの1%デキストロース溶液に前記シリカで覆われた材料を10グラム入れてスラリーにする。このスラリーに硝酸銀が0.40グラムと水が40グラムと29%水酸化アンモニウム溶液が若干過剰量で入っている溶液を迅速に加える。このスラリーを攪拌すると1分以内に強い緑色が生じる。このスラリーの攪拌を15分間行った後、その上澄み液に実施例2に記述した試験に従って測定して、還元されなかった銀イオンに関する評価が負であることを確認する。このスラリーを濾過し、生成物を洗浄した後、120℃で乾燥させる。この生成物は、この生成物を含有するラッカー膜を見る角度を変えた時、緑色から紫色に非常に奇麗な色揺れを示す。

【0045】

実施例4

磁気攪拌子が備わっている250mlのPYREXビーカーに100ミクロンのガラスフ
レーク(BET面積=0.22m²/g)を2.28グラム入れる。このビーカーに二ク
ロム酸ナトリウム二水化物が1.2%で濃硫酸が98.8%の組成を有するクロム酸溶液
を200グラム加える。このスラリーを攪拌しながら100℃に加熱して、この温度に1
0分間保持する。次に、このスラリーを室温近くになるまで冷却し、500mlの蒸留水
にゆっくり注ぎ込むことで酸を希釈し、真空濾過した後、蒸留水で濯いで酸を除去する。

【0046】

磁気攪拌子が備わっている400mlのPYREXビーカーにアジピン酸を43.9グラ
ム(0.30モル)および蒸留水を100ml入れる。このスラリーを攪拌しながら、こ
のビーカーに、100mlの蒸留水に水酸化ナトリウムペレットを24.0グラム(0.
60モル)溶解させた溶液を加える。最後に、このビーカーに、100mlの蒸留水に水
酸化ナトリウムペレットを30.2グラム(0.755モル)溶解させた溶液を加える。
得られた溶液はほぼ飽和状態にある。最後に、このビーカーにHClによる安定化された
HAuCl₄溶液(Auが39.7重量%入っている)を4.96グラム加えて均一にす
ると、黄色の透明な溶液が得られる。

【0047】

洗浄しておいた前記ガラスフレークを400mlのPFA TEFLLON(商標)ビーカー
に定量的に移す。このTEFLLON(商標)ビーカーにまた錯体を形成している前記H
AuCl₄溶液も加える。このビーカーにメタノールを80ml加えた後、沸騰水浴に入
れる。このスラリーを前記浴で加熱しながらプラスチック製の機械的プロペラ型攪拌機を
用いて激しく攪拌する。このスラリーはほぼ20分経過するまでに色と外観の変化を数回
起こし、その時点で上澄み液が無色透明になったことから反応が完結したと思われる。こ
のスラリーを真空濾過し、プレスケーキを蒸留水で濯ぐことで溶質を除去した後、100
℃のオーブンに入れて一定質量になるまで乾燥させる。生成物の収量は4.07グラムで
あり、このことは、還元された金の91%が膜として前記ガラスフレークの上に付着しそ
してその他の9%がプラスチック製攪拌機の上に金箔として付着したことを示していた。

【0048】

この被覆されたガラスフレークはバルク金の所望外観を有する。計算した理論的金膜厚は
212nmである。この小板を光顕微鏡および電子顕微鏡の両方で検査した結果、金層が
比較的大きな結晶子で構成されていることが分かった。

【0049】

10

20

30

40

50

60 ml のイソプロパノールに 25℃ で前記金被覆ガラスフレークを 5 グラム入れてスラリー化する。このスラリーに蒸留水を 7.5 グラム、29% の NH_4OH を 0.35 グラムおよびテトラエトキシシランを 7.5 グラム加えて室温で 5 時間攪拌する。次に、生成物を濾過し、洗浄した後、オーブンで乾燥させる。

【0050】

5 グラムの 1% デキストロス溶液に前記シリカ被覆材料を 1 グラム入れてスラリーにする。このスラリーに AgNO_3 が 0.04 グラムと水が 4 グラムと 29% 水酸化アンモニウム溶液が数滴（過剰量）入っている溶液を迅速に加える。このスラリーを 15 分間攪拌し、濾過し、生成物を洗浄した後、120℃ で乾燥させる。

【0051】

10

実施例 5

磁気攪拌子が備わっている 250 ml の PYREX ビーカーに 100 ミクロンのガラスフレーク（BET 面積 = $0.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を 8.83 グラム入れる。このビーカーに二クロム酸ナトリウム二水化物が 1.2% で濃硫酸が 98.8% の組成を有するクロム酸溶液を 200 グラム加える。このスラリーを攪拌しながら 100℃ に加熱して、この温度に 10 分間保持する。次に、このスラリーを室温近くになるまで冷却し、500 ml の蒸留水にゆっくり注ぎ込むことで酸を希釈し、真空濾過した後、蒸留水で濯ぎ、酸を除去する。

【0052】

10 ml の蒸留水にマレイン酸を 1.28 グラム（0.011 モル）溶解して、100 ml のメスフラスコに移す。10 ml の蒸留水に水酸化ナトリウム（ペレット）を 1.24 グラム（0.031 モル）溶解して、前記メスフラスコに移す。このフラスコにトリエタノールアミンを 2.98 グラム（0.02 モル）加えた後、この溶液を渦巻き攪拌することで均一にする。その後、このフラスコに 1,4 ジオキサンを 10.0 グラム加えて、この溶液を渦巻き攪拌することで均一にする。このフラスコに HCl により安定化した H_2PtCl_6 溶液（Pt が 33.3 重量% 入っている）を 1.76 グラム加えた後、蒸留水で 100 ml の印の所に来るまで希釈することで、赤色の透明な溶液を得る。

20

【0053】

洗浄しておいた前記ガラスフレークを 200 ml の PTFE TEF LON（商標）ビーカーに定量的に移す。このビーカーに錯体を形成している前記 H_2PtCl_6 溶液を 100 ml 加える。このビーカーに 35% のヒドラジン溶液を 10.0 ml 加えると、その結果若干の色変化が起こることに加えて気体が少量発生する。このビーカーを沸騰水浴に入れて、そのスラリーを加熱しながらプラスチック製の機械的プロペラ型攪拌機を用いて攪拌する。このスラリーは徐々に数回の色変化を起こす。加熱と攪拌を約 60 分間行くと、前記ガラスフレークの懸濁物が非常に明るい銀様の層で覆われて、上澄み液が無色透明になり、このことは、反応が完了したことを示している。このスラリーを真空濾過し、プレスケーキを蒸留水で濯ぐことで溶質を除去した後、100℃ のオーブンに入れて一定質量になるまで乾燥させる。この手順を用いると還元された白金がガラスフレークに定量的収率で付着する。プラスチック製プロペラに付着した白金の質量は無視できるほどである。

30

【0054】

この生成物はバルク白金の望ましい色と光沢を示す。計算した白金膜厚は 14 nm である。この粉末を光顕微鏡および電子顕微鏡の両方で検査する。白金の滑らかな連続膜がガラスフレークの上に存在し、これは非常に小さな結晶子で構成されている。

40

【0055】

この上に示した生成物を 5 グラム用いて、これにシリカ層および最終的な外側銀層によるカプセル封じをこの上に示した実施例 4 に従って行い、CEM を生成させる。

【0056】

実施例 6

磁気攪拌子が備わっている 100 ml の PYREX ビーカーに平均直径（主要寸法）が 50 ミクロンのマイカフレーク（BET 面積 = $2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を 3.00 グラム入れる。このビーカーに二クロム酸ナトリウム二水化物が 1.2% で濃硫酸が 98.8% の組成

50

を有するクロム酸溶液を100グラム加える。このスラリーを攪拌しながら100℃に加熱して、この温度に10分間保持する。次に、このスラリーを室温近くになるまで冷却し、500mlの蒸留水にゆっくり注ぎ込んで酸を希釈し、真空濾過した後、蒸留水で濯ぐことにより酸を除去する。

【0057】

20mlの蒸留水にマレイン酸を3.83グラム(0.033モル)溶解させて、100mlのメスフラスコに移す。20mlの蒸留水に水酸化ナトリウム(ペレット)を3.72グラム(0.093モル)溶解させて、前記メスフラスコに移す。このフラスコにトリエタノールアミンを8.95グラム(0.06モル)加えた後、この溶液を渦巻き攪拌し、均一にする。このフラスコに1,4ジオキサンを30.0グラム加えて、この溶液を渦巻き攪拌し、で均一にする。このフラスコにHClにより安定化された H_2PtCl_6 溶液(Ptが33.3重量%入っている)を5.27グラム加えた後、蒸留水で100mlの印の所に来るまで希釈し、赤色の透明な溶液を得る。

10

【0058】

洗浄しておいた前記マイカフレークを200mlのPTFE TEF LON(商標)ビーカーに定量的に移す。このビーカーに錯体を形成している前記 H_2PtCl_6 溶液を100ml加える。このビーカーに35%のヒドラジン溶液を30.0ml加えると、その結果若干の色変化が起こることに加えて気体が少量発生する。このビーカーを沸騰水浴に入れて、そのスラリーを加熱しながらプラスチック製の機械的プロペラ型攪拌機を用いて攪拌する。このスラリーは徐々に数回の色変化を起こす。加熱と攪拌を約90分間行くと、前記マイカの懸濁物が非常に明るい銀様の層で覆われて、上澄み液が無色透明になり、このことは、反応が完了したことを示している。このスラリーを真空濾過し、プレスケーキを蒸留水で濯ぐことにより溶質を除去した後、100℃のオープンに入れて一定質量になるまで乾燥させる。還元された白金がマイカフレークに定量的収率で付着する。プラスチック製プロペラに付着した白金の質量は無視できるほどである。

20

【0059】

この生成物はバルク白金の望ましい色と光沢を示す。計算した白金被覆膜厚は14nmである。この白金マイカを顕微鏡および電子顕微鏡の両方で検査する。滑らかな連続膜が存在し、これは非常に小さな結晶子で構成されている。この生成物をニトロセルロースラッカーに3%の充填量で混合して、湿った状態で0.003インチの膜に引き伸ばした。この塗膜は優れた銀様色と反射を示す。

30

【0060】

600mlのイソプロパノールに25℃で前記材料を50グラム入れてスラリーにする。このスラリーに蒸留水を75グラム、29%のNaOHを3.5グラムおよびテトラエトキシシランを75グラム加える。このスラリーを室温で9時間攪拌し、濾過し、生成物を洗浄した後、100℃のオープンで乾燥させる。

【0061】

50グラムの1%デキストロース溶液に前記生成物を10グラム入れてスラリー化する。このスラリーに40グラムの蒸留水に入っている0.4グラムの $AgNO_3$ および若干過剰量の29%水酸化アンモニウムを迅速に加える。このスラリーを15分間攪拌し、濾過し、生成物を洗浄した後、120℃で乾燥させる。

40

【0062】

実施例7

磁気攪拌子が備わっている4リットルのビーカーに2%のデキストロース溶液を1542グラム入れて、これに平均直径が50ミクロンのマイカを80グラム加える。このスラリーを室温で攪拌する。

【0063】

このスラリーに下記のようにして調製した溶液を迅速に添加した：磁気攪拌子を用いて1500mlの蒸留水に硝酸銀の結晶を31.5グラム溶解させる。このビーカーに29%の水酸化アンモニウム溶液を滴下すると褐色の沈澱物が生成し、これをより高い濃度の水

50

酸化アンモニウム溶液に再溶解させる。この溶液が再び透明になった時点で、前記水酸化アンモニウム溶液を余分に20滴加え、全体として36.8グラムとする。

【0064】

反応が進行するにつれてスラリーの明度が数回変化する。攪拌を30分間行った後、上澄み液に銀イオンに関する試験を実施例2の場合の同様に言い、銀イオンが存在しないことを確認する。前記スラリーを濾過して蒸留水で数回濯いだ後、プレスケーキを100℃で一定質量になるまで乾燥させる。この乾燥させたサンプルは高度に反射する光沢のある銀色の材料である。

【0065】

600mlのイソプロパノールに25℃で前記材料を50グラム入れてスラリー化する。このスラリーに蒸留水を75グラム、29%の NH_4OH を3.5グラムおよびテトラエトキシシランを75グラム加える。このスラリーを室温で9時間攪拌した後、濾過し、生成物を洗浄した後、100℃のオーブンで乾燥させる。

【0066】

50グラムの1%デキストロース溶液に前記生成物を10グラム入れてスラリー化する。このスラリーに40グラムの蒸留水に入っている0.4グラムの AgNO_3 および若干過剰量の29%水酸化アンモニウムを迅速に加える。このスラリーを攪拌している間に前記スラリーが急速に強い青色を示すようになる。このスラリーを濾過し、生成物を洗浄した後、120℃で乾燥させる。この生成物は実施例2で得た生成物に類似した色移行を示すが、しかしながら、粒状の小板の大きさははるかに小さい。

【0067】

実施例8

実施例2に従って調製したCEMサンプルをポリプロピレンステップチップ (step chips) に1%の濃度で混合する。前記ステップチップはチップ表面を横切る各ステップの所に段階的厚みを有することから、このように呼ぶのが適当である。前記CEMを含有するチップは見る角度の関数としてユニークな色移行を示す。顕微鏡測定により、小板が重合体チップの全体に亘って分布しており、小板の多くがCEMの存在を指示する多様な色効果を示すことが分かる。

【0068】

実施例9

実施例2に従って調製したCEMを用いてマニキュアの調製を行った。82gの懸濁用ラッカーSLF-2と4gのラッカー127Pと4gの酢酸エチルに10gのCEM生成物を混合した。前記懸濁用ラッカーSLF-2は酢酸ブチル、トルエン、ニトロセルロース、トシルアミド/ホルムアルデヒド樹脂、イソプロピルアルコール、フタル酸ジブチル、酢酸エチル、樟脳、n-ブチルアルコールおよびシリカで構成されている一般的マニキュアである。最終的マニキュアは、これを指の爪に塗布した時、見る角度の関数としてユニークな色移行効果を示した。

【0069】

実施例10

実施例2に従って調製したCEMが10重量%に相当する部数で入っているドライブレンド物を調製したが、しかしながら、1つのサンプルには、カプセル封じしている二酸化ケイ素の層を若干厚くし、従って赤色から緑色への色揺れしている。PGI Corona Gun #110347を用いてTiger DrylacのPolyester TGIC粉末コーティング (powder coatings) の中に前記粉末混合物を噴霧した。前記効果を目立たせかつ変化させる目的で本顔料を下記の2種類の異なる基材に混合した。

1. 本顔料を透明なポリエステル系に混合してRAL 9005 Black粉末噴霧基材 (powder sprayed base) の上に噴霧した。
2. 本顔料をRAL 9005 Black顔料添加ポリエステル粉末に混合した。本色効果材料は電気特性を有することからアース付き金属板に高度に引き寄せられ、硬化後

10

20

30

40

50

にユニークな色移行効果を示す。加うるに、本CEMはアース付きパネル基質に高い親和性を示すことから、これは表面近くに配向しているように見え、その結果、高度の画像明白さ(d i s t i n c t n e s s o f i m a g e) (DOI)を示す仕上げをもたらし、追加的透明コート(これは伝統的な真珠光沢の金属フレーク顔料を用いた時にしばしば引き起こされる隆起を減少させる目的で用いられる)を用いる必要はなかった。

【0070】

実施例11

実施例2に従って調製した色効果材料がNazdar 272 Aqueous Gloss P. O. P. Screen Ink [透明なオーバープリント(overprint clear)]に10%入っている分散液を調製して、60メッシュのスクリーンを用いてマイラー基質の上にスクリーン印刷した。得られたマイラー膜は青色から紫に及ぶユニークな色移行効果を示した。

10

【0071】

実施例12

透明なアクリル系ウレタンベースコートクリアコート(basecoat clear coat)塗料系DBX-689(PPG)に10グラムの色効果材料を種々のPPGチントと共に混合することにより所望の色を達成した。前記チントのペーストは有機もしくは無機着色剤で構成されており、これを、PPGのDMD Deltron Automotive Refinish塗料系と共に用いるに適した溶媒含有系に種々の濃度で分散させた。完成した調合物を慣用のサイフォン式供給スプレーガンでGraphic Metalsが供給している湾曲したオートモーティブタイプパネル(automotive type panels)(4x12")に噴霧した。パネルをPPG 2001 [高固体量のポリウレタン透明コート(clear coat)]で透明被覆した。パネルを空気乾燥させた。

20

【0072】

本発明の精神および範囲から逸脱しない限り本発明の方法および製品に種々な変更および変形を行うことができる。本明細書に開示した種々の態様は単に説明の目的で示したものであり、本発明の限定を意図するものでない。

フロントページの続き

(72)発明者 サリバン, ウィリアム・ジョセフ

アメリカ合衆国ニューヨーク州10562オシニング・イーグルベイ1707

(72)発明者 ジーマン, カーティス・ジェイムズ

アメリカ合衆国ニューヨーク州10516コールドスプリング・イーストマウンテンロード147

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平07-090310 (JP, A)

特表平09-507090 (JP, A)

特表平09-507088 (JP, A)

特開平10-001702 (JP, A)

特開平09-328630 (JP, A)

国際公開第96/028269 (WO, A1)

特開平09-329915 (JP, A)

特開平02-084467 (JP, A)

特開平01-108267 (JP, A)

特開平07-258579 (JP, A)

特開平06-032994 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09C 1/62

B22F 1/00

C09C 1/00

C09C 3/06