

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6072233号
(P6072233)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int. Cl. F I
C09C 3/06 (2006.01) C O 9 C 3/06
C09C 1/64 (2006.01) C O 9 C 1/64

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-513307 (P2015-513307)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年5月10日 (2013.5.10)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2015-518910 (P2015-518910A)		ア
(43) 公表日	平成27年7月6日 (2015.7.6)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/IB2013/053803		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02013/175339		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成25年11月28日 (2013.11.28)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成28年5月10日 (2016.5.10)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	61/649, 943	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成24年5月22日 (2012.5.22)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	12168821.2		
(32) 優先日	平成24年5月22日 (2012.5.22)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物でコーティングされたアルミニウムエフェクト顔料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有色エフェクト顔料の製造方法であって、以下の段階：

(i) アルミニウムベースの基材粒子を、水性コーティング材料中で、少なくとも 1 つの金属酸化物層でコーティングする段階、ここで、該金属酸化物は、酸化チタン、酸化鉄、またはそれらの任意の混合物から選択される、

(i i) 粒子状の無機非金属材料を前記水性コーティング材料に加えて、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と該粒子状の無機非金属材料との混合物を前記水性コーティング材料中で提供する段階、および

(i i i) 前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と粒子状の無機非金属材料との混合物を、前記水性コーティング材料から分離して、該分離した混合物を熱乾燥段階に供して、乾燥有色エフェクト顔料材料を得る段階を含む前記方法。

【請求項 2】

前記アルミニウムベースの基材粒子が、アルミニウムまたはアルミニウム合金の芯材から作られ、前記芯材は、任意に少なくとも部分的に 1 つまたは複数の不動態化層でコーティングされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記不動態化層が、金属ホスフェート層、または無機酸化物層、またはそれらの任意の組み合わせまたは混合物である、請求項 2 に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記金属酸化物層が、一次干渉または二次干渉をもたらす厚さを有している、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒子状の無機非金属材料が、シート状もしくは層状ケイ酸塩、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、ガラス、パーライト、合成マイカ、ホウケイ酸ガラス、またはそれらの任意の混合物または組み合わせから選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記水性コーティング材料に加えられた粒子状の無機非金属材料が、コーティングされない、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記水性コーティング材料に加えられた粒子状の無機非金属材料が、少なくとも 1 つの金属酸化物層でコーティングされる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記粒子状の無機非金属材料が、段階 (i) の間に前記水性コーティング材料に加えられ、および / または段階 (i) が実施される前に前記水性コーティング材料中にすでに存在している、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記粒子状の無機非金属材料が、段階 (i) の後に前記水性コーティング材料に加えられ、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記粒子状の無機非金属材料が、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子の量に対して 1 質量 % ~ 50 質量 % の量で前記水性コーティング材料に加えられ、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

アルミニウムベースの基材粒子の平均粒度と、前記水性コーティング材料に加えられた粒子状の無機非金属材料の平均粒度との差が、30 % を超えない、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

30

前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と前記粒子状の無機非金属材料との混合物が、前記水性コーティング材料からろ過により分離される、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記分離された混合物が、少なくとも 150 の温度での焼成による段階 (i i i) の熱乾燥段階に供される、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

さらに、段階 (i i i) の乾燥有色エフェクト顔料材料が表面変性剤と接触させられる顔料表面変性段階 (i v) を含む、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

ラスタ顔料またはエフェクト顔料は、数多くの分野、例えば、自動車塗装、装飾塗装、プラスチック着色、塗料、印刷インク、および化粧品において使用される。

【0002】

これらの視覚的効果は、主に、シート状の、平行配向された金属または屈折率の高い顔料粒子での光の指向反射に基づいている。この顔料粒子の組成に応じて、角度依存性のある色および明度の効果を作り出す干渉、反射および吸収現象がある。

【0003】

金属エフェクト顔料は、当業者に公知のあらゆる小板状 (p l a t e l e t s - s h a

50

p e d) の基材、例えば、アルミニウム小板 / フレークまたは金属酸化物でコーティングされたアルミニウム小板 / フレークである。

【 0 0 0 4 】

酸化鉄コーティングを有する小板状のアルミニウム顔料は、よく知られており、例えば、E P 0 0 3 3 4 5 7 に記載されている。この顔料は、その特別な色特性によって、コーティング、塗料、印刷インク、プラスチック、セラミック組成物および釉薬の着色、ならびに装飾用化粧品の製造に幅広く使用されるエフェクト顔料の類に数えられる。

【 0 0 0 5 】

酸化鉄でコーティングされたアルミニウム顔料は、アルミニウム小板の表面での鏡面反射、酸化鉄層における選択的な光吸収、および酸化鉄層のフィルム状の表面での光の干渉の組み合わせから、その特別な光学プロファイルがもたらされる。光の干渉は、主に、酸化鉄コーティング層の厚さによって決まる色をもたらす。したがって、乾燥顔料粉末は、酸化鉄層の厚さが増すにしたがい、一次干渉または二次干渉によるものとして分類される以下の大気中の色相を示す：

一次干渉色：淡黄色、緑金色、金色、帯赤金色 (r e d d i s h - g o l d)、赤色、紫色、灰紫色；

二次干渉色：黄色、金色、帯赤金色、赤金色、赤色。

【 0 0 0 6 】

酸化鉄でコーティングされたアルミニウム顔料は、きわめて鮮やかで不透明であり、これが、自動車塗装で幅広く使用される理由である。この分野で通常使用される顔料は、アルミニウム小板に基づいており、金属ミラー効果を示すものである。

【 0 0 0 7 】

エフェクト顔料の金属酸化物層は、酸素および / または水蒸気の下に、揮発性金属化合物の気相分解によるか、または湿式化学コーティングプロセス (例えば、ゾルゲルプロセス) により金属基材粒子上に備えることができる。

【 0 0 0 8 】

E P 0 0 3 3 4 5 7 A 2 は、表面が少なくとも部分的に酸化鉄で被覆される金属基材を含む有色エフェクト顔料の製造方法であって、ペンタカルボニル鉄が、前記金属基材の流動床において、1 0 0 超で酸素によって酸化されて酸化鉄になる前記方法を記載している。

【 0 0 0 9 】

湿式化学による製造法では、金属酸化物を含む層は、好適な金属塩、例えば、鉄 (I I I) 塩、例えば、塩化鉄 (I I I) および硫酸塩、または加水分解性の有機金属化合物の加水分解反応により設けることができる。

【 0 0 1 0 】

エフェクト顔料の金属ベース基材上での金属酸化物のコーティング層の製造についての詳細は、例えば、E P 0 7 0 8 1 5 4 A 2 に示されている。

【 0 0 1 1 】

一般的に、湿式化学による製造法によって製造された金属酸化物層は、加水分解された前駆体種または結合水の不完全な縮合反応により、ヒドロキシル基を含んでいることがある。色に関する理由から、設けられた顔料を含む製品への任意の不所望な顔料の色移りを避けるために、水酸化物を含む酸化物層を完全に縮合した酸化物層に変換すること、かつ / または結合水を除去することが好ましい。これは、一般的に、高温のガス流中で乾燥させて行われる。

【 0 0 1 2 】

しかし、前記エフェクト顔料の金属基材がアルミニウムを含む場合、このような乾燥段階は、アルミノサーミック反応を引き起こすことがある。

【 0 0 1 3 】

アルミノサーミック反応は、還元剤として作用するアルミニウムと金属酸化物、例えば、酸化鉄または酸化チタンとの非常に高い発熱化学反応である。最も顕著な例は、アルミ

10

20

30

40

50

ニウムと酸化鉄とのテルミット反応である。しかし、アルミニウムは、酸化チタンまたは別の酸化物、例えば、 SiO_2 と反応することもある。

【0014】

本発明の課題は、アルミニウムベースの金属基材および酸化鉄層または酸化チタン層を含むエフェクト顔料の製造方法を提供することであり、前記方法は、アルミノサーミック反応が開始する危険を最小限に抑え、容易に実施できるが、それにもかかわらず安定した色特性を有するエフェクト顔料をもたらすものである。

【0015】

本発明の第一の実施態様によれば、前記課題は、以下の工程段階を含む有色エフェクト顔料の製造方法により解決される：

(i) アルミニウムベースの基材粒子を、水性コーティング材料中で、少なくとも1つの金属酸化物層でコーティングする段階、ここで、この金属酸化物は、酸化チタン、酸化鉄、またはそれらの任意の混合物から選択される、

(ii) 粒子状の無機非金属材料を前記水性コーティング材料に加えて、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と該粒子状の無機非金属材料との混合物を前記水性コーティング材料中で提供する段階、および

(iii) 前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と粒子状の無機非金属材料との混合物を、前記水性コーティング材料から分離して、この分離した混合物を熱乾燥段階に供して、乾燥有色エフェクト顔料材料を得る段階。

【0016】

本発明では、アルミニウムベースのエフェクト顔料粒子と好適な無機粒子とを、液体のコーティング材料中で混合する段階と組み合わせた湿式コーティング法の組合せが、アルミノサーミック反応の開始の危険を最小限に抑え、容易に実施できるが、それにもかかわらず安定した色特性を有するエフェクト顔料を提供する製造方法をもたらすことが判明した。

【0017】

有色エフェクト顔料を製造するための好適なアルミニウムベースの基材粒子は、一般に、当業者に公知である。

【0018】

前記アルミニウムベースの基材粒子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の芯材から作られ、前記芯材は、少なくとも部分的に1つまたは複数の不動態化層でコーティングすることができる。

【0019】

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の芯材は、小板またはフレークの形態であるのが好ましい。

【0020】

アルミニウム合金の例として、アルミニウム青銅を挙げることができる。

【0021】

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の小板またはフレークは、箔 (foils) の切断もしくは裁断により、または慣用の微粒化および粉碎技術により簡単に製造可能である。好適なアルミニウムまたはアルミニウム合金の小板は、例えば、ホール法によってホワイトスピリット中で湿式粉碎することにより製造される。出発材料は、ホワイトスピリット中で、潤滑油の存在下に小板状の粒子にボールミル粉碎し、引き続き細かくした、微粒化された不規則なアルミニウムグリットである。

【0022】

アルミニウムまたはアルミニウム合金の小板またはフレークの平均厚さおよび平均直径は、広範囲にわたって変化してよい。一般的に、前記小板またはフレークの平均厚さは、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内に、平均直径は、 $8\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあってよい。一般的に、平均直径の平均厚さに対する比は、 $30 \sim 5000$ の範囲内にあってよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

前述の通り、前記アルミニウムベースの基材粒子のアルミニウムまたはアルミニウム合金の芯材は、少なくとも部分的に1つまたは複数の不動態化層でコーティングされてよい。

【 0 0 2 4 】

好適な不動態化層は、一般に、当業者に公知である。不動態化層は、好ましくは無機層、例えば、金属ホスフェート層、または無機酸化物層である。前記無機不動態化層が、金属ホスフェート層である場合、金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr、Nb、Mo、TaまたはWから選択されてよい。前記無機不動態化層が、無機酸化物層である場合、この酸化物は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Ge、Si、SnおよびBiの酸化物またはそれらの任意の組み合わせから選択されてよい。

10

【 0 0 2 5 】

エフェクト顔料基材、例えば、アルミニウム小板上に不動態化層を製造するための方法は、一般に、当業者に公知である。

【 0 0 2 6 】

原則的に、不動態化層は、湿式化学法または化学蒸着（CVD）法により製造することができる。

【 0 0 2 7 】

湿式化学法では、好適な前駆体化合物、例えば、有機基が酸素原子を介して金属に結合している有機シリコン化合物および/または有機アルミニウム化合物は、基材粒子（例えば、アルミニウムフレークまたは小板）、および前記金属化合物が溶けやすい有機溶媒の存在下に加水分解される。金属アルコキシド（特にテトラエトキシシランおよびアルミニウムトリイソプロポキシド）は、アルコール（例えば、エタノールまたはイソプロパノール）および塩基性触媒または酸性触媒（例えば、アンモニア水および/またはアミン）の存在下に加水分解される。これは、最初に基材粒子、イソプロパノール、水およびアンモニアを装入し、この混合物を攪拌しながら40 から80 に加熱して、イソプロパノール中の金属アルコキシド溶液を連続的に加えて行われるのが好ましい。それに続いて通常1～15時間攪拌した後、前記混合物を室温に冷却して、コーティングされた顔料を別、洗浄および任意に乾燥により分離する。アルミニウム上での不動態化層の製造方法についてのさらなる詳細は、例えば、EP 0 7 0 8 1 5 4 A 2 およびDE 4 4 0 5 4 9 2 A に示されている。

20

30

【 0 0 2 8 】

水性コーティング材料中で、アルミニウムベースの基材上（アルミニウムおよびアルミニウム合金上にそれぞれ直接か、またはアルミニウムまたはアルミニウム合金上に順番に設けられる不動態化層上）に酸化鉄層または酸化チタン層を備える段階は、一般に、当業者に公知である。

【 0 0 2 9 】

金属酸化物層は、好適な金属酸化物前駆体化合物、例えば、金属塩または有機金属化合物、または別の加水分解可能な前駆体化合物を、任意に少なくとも1種の不動態化層によりコーティングすることができるアルミニウムベースの基材粒子を含む前記水性コーティング材料に加えることにより備えることができる。

40

【 0 0 3 0 】

「水性コーティング材料」という用語は、液体の材料が、基材粒子上にコーティングを設けるために、前駆体化合物を加水分解して、加水分解された種の縮合を行うのに十分な量の水を含んでいることを意味する。好適な水の量は、当業者に公知であるか、または簡単に所定の実験によって確立することができる。一般的に、水性コーティング材料は、この水性コーティング材料中の液体の総量に対して、水を50質量%～100質量%の量で含んでいる。

【 0 0 3 1 】

50

前記金属酸化物層は、基材粒子上に酸性またはアルカリ性のpHで塗布されてよい。前記水性コーティング材料のpHは、前記金属酸化物前駆体化合物を前記水性コーティング材料に加える、または計量供給する間、一定に保たれるのが好ましい。

【0032】

前記基材粒子上に前記金属酸化物層を備える間（例えば、沈殿により）、前記水性コーティング材料の温度は、広範囲にわたって、例えば室温～100、または30～100で変化してよい。

【0033】

前記酸化鉄層または酸化チタン層は、一次干渉または二次干渉の連続により色をもたらす厚さを有してよい。

10

【0034】

前記酸化鉄コーティングの層厚さが、一次干渉色をもたらす範囲内にある場合、これらの色は、淡黄色、緑金色、金、帯赤金色、赤色、紫色または灰紫色であってよい。前記酸化鉄コーティングの層厚さが、二次干渉色をもたらす範囲内にある場合、これらの色は、黄色、金色、帯赤金色、赤金色または赤色であってよい。

【0035】

一般的に、湿式化学の工程段階により基材上に備えられる金属酸化物層（例えば、酸化鉄層または酸化チタン層）は、加水分解された前駆体種の間の不完全な縮合および/または水の存在により、なおもヒドロキシ基を含んでいる。前記金属が鉄(III)である場合、湿式化学法により得られた金属酸化物は、一般的に「完全に縮合された」酸化物の形態 Fe_2O_3 で存在しているだけでなく、水和酸化鉄または酸化水酸化鉄をある程度含んでもいる。酸化水酸化鉄または水和酸化鉄は、ヒドロキシル基をなおも含んでおり、例えば、化学式 $\text{FeO}(\text{OH})$ によって表すことができる。

20

【0036】

したがって、段階(i)で製造された酸化鉄層または酸化チタン層は、金属酸化物固体の形成の間の不完全な縮合により、および/または水の存在によりヒドロキシル基をなおも含んでいる金属酸化物も包含している。ヒドロキシル基は、金属酸化物全体に分布してよいが、または金属酸化物のいくつかの領域に、その他の領域が、不完全な縮合により、ヒドロキシル基をそれ以上含んでいない間のみ存在してよい。特に記載がない限り、「酸化鉄」という用語は、一般に知られている酸化鉄中に存在してよい鉄と酸素との任意の化学量論比を包含している。同じことが「酸化チタン」という用語にも当てはまる。

30

【0037】

酸化鉄がなおもヒドロキシル基を含んでいる場合、ヒドロキシル基は、水和酸化鉄、酸化水酸化鉄、または酸化鉄、例えば、 Fe_2O_3 または Fe_3O_4 と水和酸化鉄および/または酸化水酸化鉄との任意の混合物から選択されてよい。

【0038】

Fe原子は、Fe(III)として存在しているのが好ましい。しかし、本発明の範囲内では、Fe原子は、Fe(II)および/またはFe(IV)として存在していてもよい。

40

【0039】

水和酸化鉄または酸化水酸化鉄は、以下の化学式の1つによって表すことができる： $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [式中、nは2以上である]、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、または、それらのヒドロキシルを含む2つもしくは複数の酸化鉄の混合物であってよい。

【0040】

前記酸化鉄は、結晶質または非晶質であってよく、化学量論型または非化学量論型の酸化物であってよい。

【0041】

前記酸化チタンが、なおもヒドロキシル基を含んでいる場合、ヒドロキシル基は、水和

50

酸化チタン、酸化水酸化チタン、または二酸化チタン TiO_2 と水和酸化チタンおよび / または酸化水酸化チタンとの任意の混合物から選択されてよい。

【0042】

Ti 原子は、 $Ti(IV)$ として存在しているのが好ましい。しかし、本発明の範囲内では、 Ti 原子は、 $Ti(III)$ として存在していてもよい。

【0043】

水和酸化チタンまたは酸化水酸化チタンは、以下の例となる化学式の1つによって表すことができる：

$TiO(OH)_2$ 、 $TiO_2 \cdot nH_2O$ [式中、 n は1以上である]、

または、それらのヒドロキシルを含む2つもしくは複数の酸化チタンの混合物であってもよい。

10

【0044】

前記酸化チタンまたは酸化水酸化チタンは、結晶質または非晶質であってよく、化学量論型または非化学量論型の酸化物であってよい。

【0045】

前述の通り、本発明の方法は、粒子状の無機非金属材料を前記水性コーティング材料に加えて、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と該粒子状の無機非金属材料との混合物を前記水性コーティング材料中で提供する段階 (ii) を含んでいる。

【0046】

前記粒子状の無機非金属材料は、段階 (i) の間または後に、前記水性コーティング材料に加えられてよい。しかし、本発明では、コーティング段階 (i) が開始される前に、前記水性コーティング材料が、前記粒子状の無機非金属材料をすでに含んでいることも可能である。

20

【0047】

本発明に有用である無機非金属固体は、片状もしくは層状ケイ酸塩もしくはフィロケイ酸塩、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、ガラス、合成マイカ、パーライト、ホウケイ酸ガラス、またはそれらの任意の混合物から選択されてよい。

【0048】

好ましいフィロケイ酸塩またはシート状もしくは層状ケイ酸塩は、マイカである。マイカは、当業者に一般に知られており、市販されている。本発明では、合成マイカも天然マイカも使用されてよい。例として挙げられるマイカ材料には、例えば、金雲母およびフッ素金雲母が含まれる。

30

【0049】

前記無機非金属固体の平均粒度は、広範囲に変化してよい。前記アルミニウムベースの基材粒子の平均粒度と同じような無機非金属固体の平均粒度が選択されるのが好ましい。好ましい実施態様では、前記無機非金属固体の平均粒度と前記アルミニウムベースの基材粒子の平均粒度との差は、30%を超えない、より好ましくは15%を超えない。好ましい実施態様では、前記無機非金属固体は、小板状の形態を有しており、前記アルミニウムベースの基材粒子のアスペクト比との差が、30%未満、より好ましくは15%未満であるアスペクト比を有している。

40

【0050】

前記粒子状の無機非金属材料は、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子の量に対して1質量%~50質量%、より好ましくは5質量%~45質量%、または15質量%~40質量%の量で、前記水性コーティング材料に加えられる。

【0051】

前記粒子状の無機非金属材料を加えている間、前記水性コーティング組成物は、前記無機非金属固体および前記アルミニウムベースの基材粒子を効率的に混合するために攪拌されるのが好ましい。

【0052】

前記水性コーティング材料は、前記粒子状の無機非金属材料を加えた後、少なくとも0

50

、5時間均一化される（好ましくは攪拌による）のが好ましい。

【0053】

前記水性コーティング材料に加えられた粒子状の無機非金属材料は、コーティングされてよいが、またはコーティングされなくてよい。

【0054】

コーティングされる場合、前記水性コーティング材料に加えられた粒子状の無機非金属材料の1つまたは複数のコーティング層は、1つもしくは複数の金属酸化物層、1つもしくは複数の不動態化層、またはそれらの任意の組み合わせであってよい。

【0055】

好適な不動態化層およびその製造法に関しては、上述の前記アルミニウムベースの基材粒子の不動態化層を参照することができる。

10

【0056】

1つまたは複数の金属酸化物層が、前記粒子状の無機非金属材料上に存在する場合、これらの金属酸化物層は、湿式化学コーティング法および/または気相コーティング法（例えば、化学蒸着コーティング）により製造することができる。

【0057】

湿式化学コーティングまたは気相コーティングによって金属酸化物層を製造するための好適な方法条件は、一般に、当業者に公知である。

【0058】

1つまたは複数の金属酸化物層が、前記粒子状の無機非金属材料上に存在する場合、前記金属酸化物は、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化クロム、またはそれらの任意の混合物または組み合わせから選択されてよい。

20

【0059】

前述の通り、前記粒子状の無機非金属材料は、段階(i)の間に前記水性コーティング材料に加えられてよいが、またはコーティング段階(i)が開始される前に前記水性コーティング材料中にすでに存在していてよい。両方の選択肢では、酸化鉄層および/または酸化チタン層は、少なくとも部分的に前記粒子状の無機非金属材料上に備えられる。代替的に、前記粒子状の無機非金属材料は、段階(i)の後に、前記水性コーティング材料に加えられてよい。

【0060】

30

前述の通り、本発明による方法は、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と粒子状の無機非金属材料との混合物を、前記水性コーティング材料から分離して、この分離した混合物を熱乾燥段階に供して、乾燥有色エフェクト顔料材料を得る段階(iii)を含んでいる。

【0061】

前記混合物は、当業者に一般に知られている方法により、前記水性コーティング材料から分離されてよい。

【0062】

前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と前記粒子状の無機非金属材料との混合物は、前記水性コーティング材料から過により、任意に、続いて前記混合物を洗浄剤（例えば、水またはアルコール）で洗浄することにより分離される。

40

【0063】

乾燥有色エフェクト顔料材料を得るための好適な乾燥条件は、当業者によって容易に確立することができる。段階(iii)の熱乾燥は、例えば、少なくとも150、または少なくとも200、または少なくとも250の温度で焼成することにより行われる。好ましい温度範囲は、150～500、より好ましくは200～300であってよい。

【0064】

前記焼成は、大気雰囲気中で実施されてよい。しかし、前記熱乾燥段階を、不活性雰囲気、例えば、窒素中で、または還元ガス、例えば、アンモニアの雰囲気中で実施すること

50

も可能である。

【 0 0 6 5 】

前記水性コーティング材料から分離後、前記コーティングされたアルミニウムベースの基材粒子と前記粒子状の無機非金属材料との混合物は、前記熱乾燥段階の前に、液体の材料中で熱処理に供されないのが好ましい。

【 0 0 6 6 】

任意に、前記方法は、さらに、段階 (i i i) の乾燥有色エフェクト顔料材料を、表面変性剤、例えば、前記乾燥有色エフェクト顔料材料の表面に反応する官能基を有する表面変性剤と接触させる顔料表面変性段階 (i v) を含んでいる。

【 0 0 6 7 】

前記顔料表面変性段階の場合、前記乾燥有色エフェクト顔料材料は、少なくとも 1 種の表面変性剤を含む液体の材料中で提供することができる。しかし、前記表面変性剤を、段階 (i i i) の乾燥有色エフェクト顔料材料と気相を用いて接触させることも可能である。

【 0 0 6 8 】

エフェクト顔料の表面変性のための方法および好適な表面変性剤、例えば、表面反応性官能基 (例えば、アルコキシシランなど) を有するシランは、当業者に公知であり、前記エフェクト顔料材料と、ワニスまたはラッカーとの相溶性を改善することができる。表面変性法および表面変性剤は、例えば、E P 1 6 8 2 6 2 2、E P 1 9 0 4 5 8 7 および E P 0 6 8 8 8 3 3 に記載されている。

【 0 0 6 9 】

本発明は、前述の方法により得ることができる、または得られる有色エフェクト顔料にも関する。

【 0 0 7 0 】

以下の例で、本発明をさらに詳しく述べる。

【 0 0 7 1 】

例

エフェクト顔料試料 E 1 ~ E 3 の製造

S i O₂ 不動態化層を有するアルミニウム小板 (E P 0 7 0 8 1 5 4 の例 1 の段階 (a) により製造したもの) を、水中に分散する。

【 0 0 7 2 】

不動態化されたアルミニウムの水懸濁液を、80 に加熱する。硝酸鉄を約 1 2 ~ 4 8 時間かけて加えて、この不動態化されたアルミニウムの上に酸化鉄 (I I I) コーティングを設ける。p H は、塩基 (N a O H、N H₃、N a H C O₃) を加えて、2 . 5 ~ 4 の範囲に調節する。酸化鉄コーティングは、二次干渉をもたらす層厚さを有している。

【 0 0 7 3 】

酸化鉄でコーティングされたアルミニウム小板の懸濁液を、30 分間攪拌して、続いて p H 値を約 2 . 8 ~ 3 . 2 に調節し、酸化鉄でコーティングされたマイカを第 1 表に示される種々の量で加える。

【 0 0 7 4 】

【表 1】

第 1 表：試料 E 1 ～ E 3 における A l ベース顔料粒子のマイカに対する質量比

試料	A l ベース顔料粒子 (Al/SiO ₂ /Fe ₂ O ₃) のマイカに対する質量比
E1	マイカの添加なし
E2	80/20
E3	70/30

10

【 0 0 7 5 】

前記マイカを加えた後、前記分散液を、高い均一度を確保するために約 1 時間攪拌して、続いてろ過し、A l ベースの顔料粒子とマイカとの混合物を水で洗浄する。

【 0 0 7 6 】

最後に、A l ベースの顔料粒子とマイカとの混合物を、約 3 0 0 の温度の乾燥段階に供する。

【 0 0 7 7 】

前記混合物の火炎伝播速度を、「Transport of Dangerous Goods」(Manual of Tests and Criteria, 2nd revised edition, Part III, Test N. I, Section 33.2.1.4) に準拠して測定した。

【 0 0 7 8 】

結果を以下の第 2 表に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

第 2 表：火炎伝播速度

試料	火炎伝播速度
E1	1 sec
E2	94 sec
E3	短く光り、 その後直ぐに消えた

30

【 0 0 8 0 】

前記水性コーティング材料から分離した後の、酸化鉄でコーティングされた A l ベースの顔料粒子とマイカ粒子との混合物の均一性を評価するために、試料 E 2 のろ過ケーキを、3 つの異なる位置、つまり、ろ過ケーキの上部、中央部、下部で A l 、 S i および F e の含有量に関して化学的に分析した。結果を第 3 表に示す：

【 0 0 8 1 】

40

【表 3】

第3表：E2のろ過ケーキの化学分析

化学的に分析した ろ過ケーキの位置	Al 量 (%)	Si 量 (%)	Fe 量 (%)
上部	17.7	6.6	40
中央部	17.6	6.6	39
下部	17.6	6.6	39

10

【0082】

第3表のデータは、きわめて均一な混合物が得られたことを明らかに示している。また一方、この高い均一性により、前記マイカ粒子は、この混合物全体に一様に分布しており、湿潤しているろ過ケーキの熱乾燥段階の間にテルミット反応を効率的に抑制することができる。

【0083】

さらに、この高い混合物均一性により、前記エフェクト顔料材料全体に高い色均一性もある。

フロントページの続き

- (72)発明者 アロン ウォズィラス
ドイツ連邦共和国 パート・デュアクハイム イム シュレック 13
(72)発明者 ライムント シュミート
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット アム シュテッケン 14ベー

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 特開平06-016965(JP,A)
特開昭54-081337(JP,A)
特開2003-041150(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09C 3/06
C09C 1/64