

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4900545号
(P4900545)

(45) 発行日 平成24年3月21日 (2012. 3. 21)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012. 1. 13)

(51) Int. Cl.	F 1
C09C 1/24 (2006.01)	C09C 1/24
C08K 9/06 (2006.01)	C08K 9/06
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00
C09C 3/12 (2006.01)	C09C 3/12
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04

請求項の数 6 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2000-117567 (P2000-117567)	(73) 特許権者	000166443
(22) 出願日	平成12年4月19日 (2000. 4. 19)		戸田工業株式会社
(65) 公開番号	特開2001-11339 (P2001-11339A)		広島県大竹市明治新開 1 番 4
(43) 公開日	平成13年1月16日 (2001. 1. 16)	(72) 発明者	林 一之
審査請求日	平成19年4月16日 (2007. 4. 16)		広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式
(31) 優先権主張番号	特願平11-118057		会社大竹創造センター内
(32) 優先日	平成11年4月26日 (1999. 4. 26)	(72) 発明者	田中 泰幸
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		山口県小野田市新沖 1 丁目 1 番 1 号戸田工
			業株式会社小野田工場内
		(72) 発明者	森井 弘子
			広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式
			会社大竹創造センター内
		審査官	仁科 努
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄系黒色複合顔料及びその製造法、該鉄系黒色複合顔料を用いた塗料並びに該鉄系黒色複合顔料で着色したゴム・樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンが被覆されており、該ポリシロキサン被覆の少なくとも 1 部にカーボンブラックが付着している平均粒子径 0. 082 ~ 1. 05 μm の鉄系黒色複合粒子粉末であって、ポリシロキサンの被覆量はポリシロキサン被覆黒色酸化鉄粒子粉末又はポリシロキサン被覆黒色含水酸化鉄粒子粉末に対し Si 換算で 0. 02 ~ 5. 0 重量%であり、上記カーボンブラックの付着量が前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末 100 重量部に対して 1 ~ 30 重量部であることを特徴とする鉄系黒色複合顔料。

【請求項 2】

黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面に下層としてアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上が被覆され、上層としてポリシロキサンが被覆されており、該ポリシロキサン被覆の少なくとも 1 部にカーボンブラックが付着している平均粒子径 0. 082 ~ 1. 05 μm の鉄系黒色複合粒子粉末であって、ポリシロキサンの被覆量はポリシロキサン被覆黒色酸化鉄粒子粉末又はポリシロキサン被覆黒色含水酸化鉄粒子粉末に対し Si 換算で 0. 02 ~ 5. 0 重量%であり、上記カーボンブラックの付着量が前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末 100 重量部に対して 1 ~ 30 重量部であることを特徴とする鉄系黒色複合顔料。

【請求項 3】

10

20

平均粒子径 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末とポリシロキサンとを混練機を用いて混合攪拌して上記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンを被覆させた後、前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末 100 重量部に対して平均粒子径 $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ のカーボンブラック微粒子粉末を $1 \sim 30$ 重量部の割合で添加し、混練機を用いて混合攪拌し、必要により更に、乾燥することにより前記ポリシロキサン被覆の少なくとも 1 部にカーボンブラックを付着させることを特徴とする請求項 1 記載の鉄系黒色複合顔料の製造法。

【請求項 4 】

粒子表面にアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上が被覆されている平均粒子径 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末とポリシロキサンとを混練機を用いて混合攪拌して上記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンを被覆させた後、前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末 100 重量部に対して平均粒子径 $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ のカーボンブラック微粒子粉末を $1 \sim 30$ 重量部の割合で添加し、混練機を用いて混合攪拌し、必要により更に、乾燥することにより前記ポリシロキサン被覆の少なくとも 1 部にカーボンブラックを付着させることを特徴とする請求項 2 記載の鉄系黒色複合顔料の製造法。

【請求項 5 】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の鉄系黒色複合顔料を塗料構成基材中に配合したことを特徴とする塗料。

【請求項 6 】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の鉄系黒色複合顔料を用いて着色したことを特徴とするゴム・樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0001 】

【産業上の利用分野】

本発明は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことにより、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が優れており、且つ、少ないカーボンブラック量で、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有している鉄系黒色複合顔料を提供するとともに、耐酸性に優れた塗膜を形成する塗料や耐老化性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【 0002 】

【従来の技術】

カーボンブラック微粒子粉末やマグネタイト粒子粉末は、代表的な黒色顔料であり、塗料用、印刷インク用、化粧品用、ゴム・樹脂組成物用等の着色剤として古くから汎用されている。

【 0003 】

カーボンブラック微粒子粉末は、各種黒色顔料の中では最も黒色度が優れており、カーボンブラック微粒子粉末を用いて得られた塗膜や樹脂組成物は耐酸性や耐老化性にも優れているが、一方、カーボンブラック微粒子粉末は粒子サイズが平均粒子径 $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 程度の微粒子粉末であるため、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散が困難であり、また、かさ密度が 0.1 g/cm^3 程度とかさ高い粉末であるため、取り扱いが困難で、作業性が悪いものであった。また、発ガン性等の安全、衛生面からの問題も指摘されている。

【 0004 】

即ち、カーボンブラック微粒子粉末は、使用量が多量になるほど黒色度も優れる傾向にあるが、使用量を多量にするとビヒクル中や樹脂組成物中への分散が益々困難となって作業性が悪くなり、また、安全、衛生上からも好ましくない。

【 0005 】

一方、マグネタイト粒子粉末は、カーボンブラック微粒子粉末に比べ、適当な粒子サイズ

10

20

30

40

50

、殊に、平均粒子径0.08～1.0 μm程度を有しているためビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が優れており、取り扱いやすいものであり、しかも、無害であるという特徴を有しているが、一方、黒色度は未だ不十分であり、マグネタイト粒子粉末を用いて得られた塗膜や樹脂組成物の耐酸性や耐老化性も不十分であった。

【0006】

また、マグネタイト粒子粉末は磁性を有しているため、磁気的な凝集を生じやすいので、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性改良の点から、磁性を有さない鉄系黒色粒子粉末としてマンガ含有ヘマタイト粒子粉末やマンガ含有含水酸化鉄粒子粉末が知られているが、これらは黒色度の点においてマグネタイト粒子粉末よりも劣るものである。

【0007】

近年、着色剤としての黒色顔料の諸特性向上が望まれており、カーボンブラック微粒子粉末の有利な特性とマグネタイト粒子粉末及びマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末等の黒色酸化鉄粒子粉末やマンガ含有黒色ゲタイト粒子粉末等の黒色含水酸化鉄粒子粉末の有利な特性とを兼ね備えた黒色顔料が強く要求されている。

【0008】

即ち、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散が困難であり、取り扱い性等の作業性が悪く、更に安全、衛生上の問題があるカーボンブラック微粒子粉末の使用量を少量にしても、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色を有しており、且つ、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が優れている黒色顔料が強く要求されている。そして、このような黒色顔料を含んでいることによって、耐酸性に優れた塗膜を形成する塗料や耐老化性に優れた樹脂組成物が強く要求されている。

【0009】

これらの要求に応じて、カーボンブラック微粒子粉末とマグネタイト粒子粉末とを複合化して両者の優れた特徴をあわせもつ黒色顔料を得ることが種々試みられており、例えば、1) 水溶液中から析出したマグネタイト粒子を含む水懸濁液中にカーボンブラック微粒子粉末を含む水性分散液を添加した後、混合攪拌してマグネタイト粒子粉末の粒子表面にカーボンブラック微粒子粉末を吸着させる方法(特公昭50-13300号公報)、2) 糖蜜等の高分子量有機物質を溶解した鉄含有廃スラッジとカーボンブラック微粒子粉末を含む熱ガスとをスプレー反応器中に温度450～850℃で導入し、鉄塩からマグネタイト粒子粉末を生成すると同時に該マグネタイト粒子粉末の粒子表面に糖蜜を結合促進剤としてカーボンブラック微粒子粉末を結合させる方法(特開昭49-48725号公報)、3) 鉄塩水溶液にカーボンブラックを懸濁させた後アルカリを添加してカーボンブラック微粒子粉末と三酸化鉄とを共沈させることにより表面がカーボンブラック微粒子粉末で被覆されている共沈物を得る方法(特公昭55-39580号公報)、4) 微小板状粒子の粒子表面にカーボンブラック微粒子粉末等が被着されているとともに、該カーボンブラック微粒子粉末等をアニオン性又はカチオン性の界面活性剤、非イオン性の界面活性剤及び有機官能性のポリシロキサンで固定化する方法(特開平6-145556号公報、特開平7-316458号公報)等が知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

カーボンブラック微粒子粉末の有利な特性と黒色酸化鉄粒子粉末や黒色含水酸化鉄粒子粉末の有利な特性を兼ね備えた黒色顔料は、現在最も要求されているところであるが、前出公知の方法による場合には、これらの諸特性を十分満足する黒色顔料は得られていない。即ち、前出公知の1)の方法による場合には、後出の比較例6に示す通りカーボンブラックの脱離率が高く、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散に際してカーボンブラック微粒子粉末が脱離するため、ビヒクル中や樹脂組成物中での均一な分散が困難であるとともに、得られる塗料や樹脂組成物の黒色度が十分改善できない。

【0011】

前出公知の2)の方法による場合には、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合に比べ同等又は遜色のない黒色度を得るためには、カーボンブラック微粒子粉末をマグネ

10

20

30

40

50

タイト粒子粉末100重量部に対して280重量部程度と多量に使用する必要がある。前出公知の3)の方法による場合も、同様にカーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合に比べ同等又は遜色のない黒色度を得るためには、カーボンブラック微粒子粉末をマグネタイト粒子粉末100重量部に対して100～400重量部程度添加する必要がある、しかも、共沈物の表面に付着しているカーボンブラック微粒子粉末は脱離しやすいものである。前出公知の4)の方法による粒子粉末は、黒色度が劣っており、しかも、カーボンブラック微粒子粉末が脱離しやすいものであり、この方法によって得られた粒子粉末は黒色顔料とは言い難い。

【0012】

そこで、本発明は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことにより、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性に優れており、且つ、少ないカーボンブラック量で、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有している黒色顔料を得るとともに、当該黒色顔料を含んでいることによって耐酸性に優れた塗膜を形成する塗料や耐老化性に優れたゴム・樹脂組成物を得ることを技術的な課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0014】

即ち、本発明は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末、必要により、該粒子粉末の粒子表面にアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上が被覆されている黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末のいずれかの粒子表面にポリシロキサンが被覆されており、該ポリシロキサン被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.082～1.05 μm の鉄系黒色複合粒子粉末であって、ポリシロキサンの被覆量はポリシロキサン被覆黒色酸化鉄粒子粉末又はポリシロキサン被覆黒色含水酸化鉄粒子粉末に対しSi換算で0.02～5.0重量%であり、上記カーボンブラックの付着量が前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末100重量部に対して1～30重量部であることを特徴とする鉄系黒色複合顔料である。

【0015】

また、本発明は、平均粒子径0.08～1.0 μm の黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末、必要により、該粒子粉末の粒子表面にアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上が被覆されている黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末とポリシロキサンとを混練機を用いて混合攪拌して前記粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンを被覆させた後、前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末100重量部に対して平均粒子径0.005～0.05 μm のカーボンブラック微粒子粉末を1～30重量部の割合で添加し、混練機を用いて混合攪拌し、必要により更に、乾燥することにより前記ポリシロキサン被覆の少なくとも1部にカーボンブラックを付着させることを特徴とする前記鉄系黒色複合顔料の製造法である。

【0016】

また、本発明は、前記いずれかの鉄系黒色複合顔料を塗料構成基材中に配合したことを特徴とする塗料である。

【0017】

また、本発明は、前記いずれかの鉄系黒色複合顔料を用いて着色したことを特徴とするゴム・樹脂組成物である。

【0018】

本発明の構成を詳しく説明すれば、次の通りである。

【0019】

先ず、本発明に係る鉄系黒色複合顔料について述べる。

【0020】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料は、芯粒子粉末である黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンが被覆されており、該ポリシロキサン被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.082～1.05 μmの鉄系黒色複合粒子粉末からなる。

【0021】

芯粒子粉末は、マグネタイト粒子粉末及びマンガン含有ヘマタイト粒子粉末に対して5～40重量%のマンガンを含むマンガン含有ヘマタイト粒子粉末等の黒色酸化鉄粒子粉末、又は、マンガン含有ゲータイト粒子粉末に対して5～40重量%のマンガンを含むマンガン含有ゲータイト粒子粉末等の黒色含水酸化鉄粒子粉末である。

10

【0022】

得られる鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中における分散性及び黒色度を考慮すれば、非磁性であるため磁気的な凝集が生じにくいことから、マンガン含有ヘマタイト粒子粉末が好ましい。

【0023】

黒色酸化鉄粒子及び黒色含水酸化鉄粒子には各種形状の粒子があり、球状、粒状、八面体状、六面体状、多面体状等の粒状粒子、針状、紡錘状、米粒状等の針状粒子及び板状粒子等がある。

【0024】

黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子サイズは、上記粒状粒子粉末の場合、平均粒子径が0.080～1.0 μm、好ましくは0.098～0.68 μm、より好ましくは0.098～0.48 μmであって、球形度（平均最長径と平均最短径の比）（以下、「球形度」という。）が1.0以上2.0未満、好ましくは1.0～1.8、より好ましくは1.0～1.5である。

20

【0025】

上記針状粒子粉末の場合、平均粒子径（平均長軸径）が0.08～1.0 μm、好ましくは0.098～0.68 μm、より好ましくは0.098～0.48 μmであって、軸比（平均長軸径と平均短軸径の比）（以下、「軸比」という。）が2～20、好ましくは3～15、より好ましくは3～10である。

【0026】

上記板状粒子粉末の場合、平均粒子径（平均板面径）が0.08～1.0 μm、好ましくは0.098～0.68 μm、より好ましくは0.098～0.48 μmであり、板状比（平均板面径と平均厚みの比）（以下、「板状比」という。）が2～50、好ましくは3～20、より好ましくは3～10である。

30

【0027】

平均粒子径が1.0 μmを超える場合には、得られる鉄系黒色複合粒子が粗大となり、着色力が低下する。平均粒子径が0.08 μm未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面へのポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。

40

【0028】

針状粒子粉末の場合、軸比が20を超えると粒子の絡み合いが多くなり、黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面へのポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。

【0029】

板状粒子粉末の場合、板状比が50を超えると粒子間のスタッキングが多くなり、黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面へのポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。

【0030】

黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末のBET比表面積値は1.0～200 m

50

m^2/g 、好ましくは $2.0 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは、 $2.5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、得られる鉄系黒色複合粒子もまた粗大粒子となり、着色力が低下する。BET比表面積値が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面へのポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。

【0031】

黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子径の幾何標準偏差値は 1.8 以下が好ましく、より好ましくは 1.7 以下である。幾何標準偏差値が 1.8 を超える場合には、存在する粗大粒子によって均一な分散が阻害されるため、黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面へのポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。幾何標準偏差値の下限値は 1.01 であり、 1.01 未満のものは工業的に得られ難い。

10

【0032】

黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の黒色度は、マグネタイト粒子粉末の場合、通常 L^* 値の下限値が 18.0 を超え、上限値は 25.0 、好ましくは 24.0 である。マンガ含有ヘマタイト粒子粉末の場合、通常 L^* 値の下限値が 18.0 を超え、上限値は 28.0 、好ましくは 26.0 である。マンガ含有ゲータイト粒子粉末の場合、通常 L^* 値の下限値が 18.0 を超え、上限値は 30.0 、好ましくは 28.0 である。

20

【0033】

L^* 値が上記上限値を超える場合には、黒色度が十分とはいえず、本発明の目的とする黒色度に優れた鉄系黒色複合顔料を得ることが困難となる。

【0034】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子である黒色酸化鉄粒子や黒色含水酸化鉄粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子にほぼ相似する粒子形態を有し、芯粒子よりも若干大きい粒子サイズを有している。

【0035】

即ち、本発明に係る鉄系黒色複合顔料は、粒状の黒色酸化鉄粒子や黒色含水酸化鉄粒子を芯粒子とした場合には、粒子サイズが平均粒子径 $0.082 \sim 1.05 \mu\text{m}$ 、好ましくは平均粒子径 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、より好ましくは平均粒子径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって、球形度が 1.0 以上 2.0 未満、好ましくは $1.0 \sim 1.8$ 、より好ましくは $1.0 \sim 1.5$ であり、針状の黒色酸化鉄粒子や黒色含水酸化鉄粒子を芯粒子とした場合には、平均粒子径（平均長軸径）が $0.082 \sim 1.05 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって、軸比が $2 \sim 20$ 、好ましくは $3 \sim 15$ 、より好ましくは $3 \sim 10$ であり、板状の黒色酸化鉄粒子や黒色含水酸化鉄粒子を芯粒子とした場合には、平均粒子径（平均板面径）が $0.082 \sim 1.05 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって、板状比が $2 \sim 50$ 、好ましくは $3 \sim 20$ 、より好ましくは $3 \sim 10$ である。

30

【0036】

鉄系黒色複合顔料の平均粒子径が $0.082 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子の微粒子化による分子間力の増大により凝集を起こしやすくなり、ビヒクル中や樹脂組成物中における分散が困難となる。平均粒子径が $1.05 \mu\text{m}$ を超える場合には、大粒子化に伴い着色力が低下する。

40

【0037】

鉄系黒色複合顔料の粒子形状が針状の場合、軸比が 20 を超えると粒子の絡み合いが多くなり、ビヒクル中や樹脂組成物中における分散が困難となる。

【0038】

鉄系黒色複合顔料の粒子形状が板状の場合、板状比が 50 を超えると粒子間のスタッキングが多くなり、ビヒクル中や樹脂組成物中における分散が困難となる。

50

【0039】

鉄系黒色複合顔料のBET比表面積値は $1.0 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $2.0 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは、 $2.5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、ビヒクル中や樹脂組成物中での分散性に悪影響を与えるので好ましくない。BET比表面積値が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により、ビヒクル中や樹脂組成物中における分散が困難となる。

【0040】

鉄系黒色複合顔料の粒子径の幾何標準偏差値は、 1.8 以下であることが好ましい。幾何標準偏差値が 1.8 を超える場合には、存在する粗大粒子のため、ビヒクル中や樹脂組成物中における均一な分散が困難となる。ビヒクル中や樹脂組成物中における均一分散を考慮すれば、 1.7 以下が好ましい。工業的な生産性を考慮すれば、幾何標準偏差値の下限値は 1.01 であり、 1.01 未満のものは工業的に得られ難い。

10

【0041】

鉄系黒色複合顔料の黒色度は、芯粒子としてマグネタイト粒子を用いた場合、上限値が L^* 値で 18.0 であり、好ましくは 17.5 である。芯粒子としてマンガン含有ヘマタイト粒子を用いた場合、上限値が L^* 値で 18.5 であり、好ましくは 18.0 である。芯粒子としてマンガン含有ゲータイト粒子を用いた場合、上限値が L^* 値で 19.0 であり、好ましくは 18.5 である。 L^* 値が上記上限値を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が十分とはいえない。黒色度の下限値は L^* が 15.0 である。

20

【0042】

鉄系黒色複合顔料のカーボンブラックの脱離率は 20% 以下が好ましく、より好ましくは 10% 以下である。カーボンブラックの脱離率が 20% を超える場合には、塗料や樹脂組成物の製造時において、脱離したカーボンブラックによりビヒクル中や樹脂組成物中での均一な分散が阻害される場合がある。

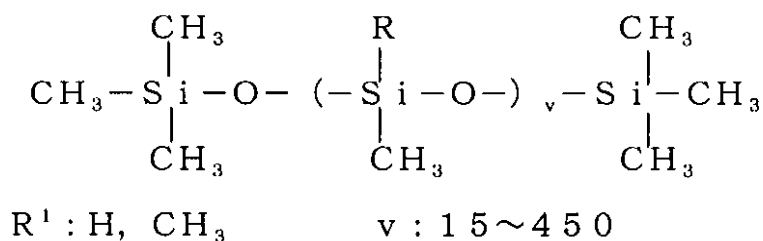
【0043】

鉄系黒色複合顔料におけるポリシロキサンは、化1で表わされるポリシロキサン、化2で表わされる変成ポリシロキサン、化3で表わされる末端変成ポリシロキサンまたはこれらの混合物を用いることができる。

【0044】

30

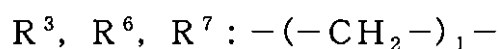
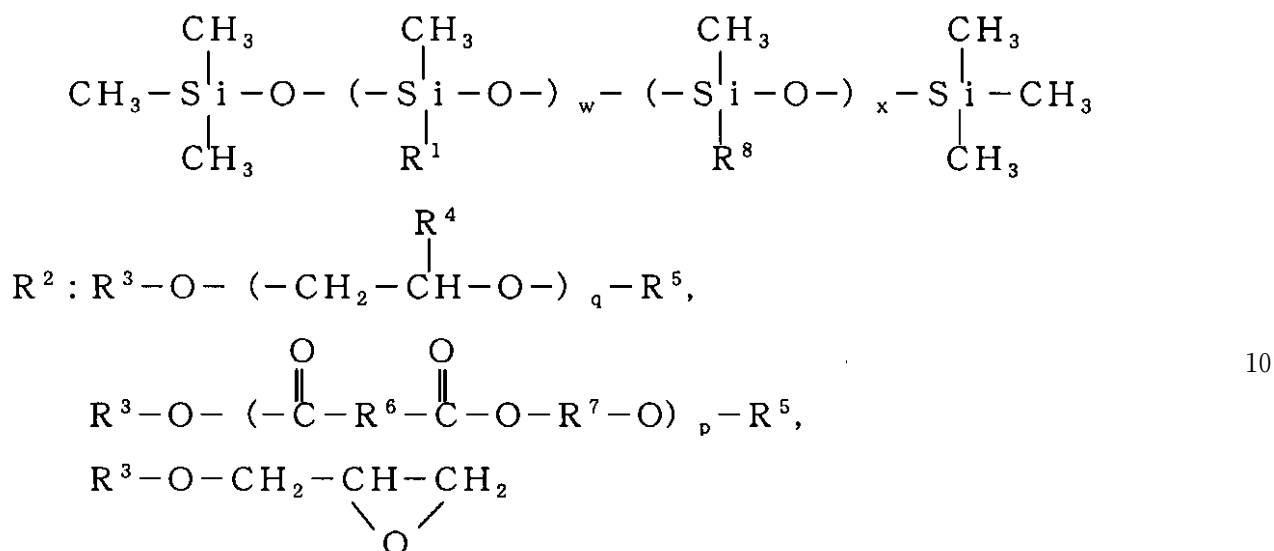
【化1】



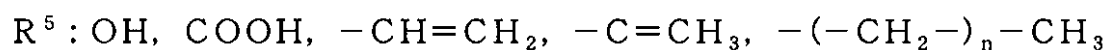
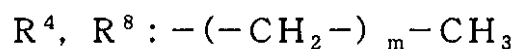
【0045】

40

【化2】



(R^3 , R^6 及び R^7 は同じであっても異なってもよい)



l : 1~15

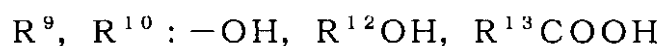
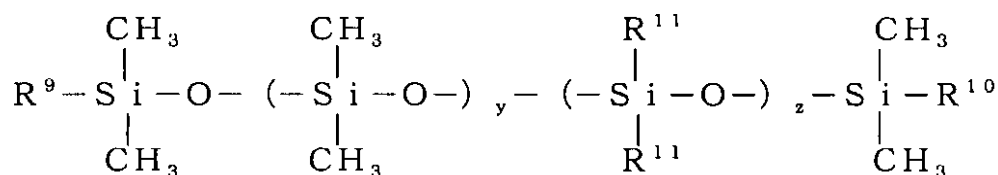
m, n : 0~15

w : 1~50

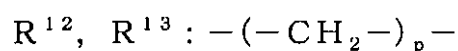
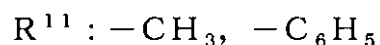
x : 1~300

【0046】

【化3】



(R^9 及び R^{10} は同じであっても異なってもよい)



l : 1~15

y : 1~200

z : 0~100

【0047】

カーボンブラック微粒子粉末の付着効果及び脱離率を考慮すると、メチルヒドロジェン

10

20

30

40

50

シロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

【0048】

ポリシロキサンの被覆量は、ポリシロキサン被覆黒色酸化鉄粒子粉末又はポリシロキサン被覆黒色含水酸化鉄粒子粉末に対し、Si換算で0.02～5.0重量%であることが好ましい。より好ましくは、0.03～4.0重量%、更により好ましくは0.05～3.0重量%である。

【0049】

0.02重量%未満の場合には、黒色度の優れた鉄系黒色複合顔料を得ることが困難である。

10

【0050】

5.0重量%を超える場合には、得られる鉄系黒色複合顔料の黒色度を改良できる程度にカーボンブラックを黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面に十分付着させることができるため、必要以上に添加する意味がない。

【0051】

カーボンブラックの付着量は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末100重量部に対して1～30重量部である。

【0052】

1重量部未満の場合には、カーボンブラックの付着量が不十分であり、十分な黒色度を有する鉄系黒色複合顔料を得ることが困難となる。

20

【0053】

30重量部を超える場合には、得られる鉄系黒色複合顔料は十分な黒色度を有しているが、カーボンブラックの付着量が多いため、カーボンブラックが脱離しやすくなり、その結果、鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が低下する。

【0054】

カーボンブラックの付着厚みは、0.04 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.03 μm 以下、更に好ましくは0.02 μm 以下である。

【0055】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料は、必要により、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上（以下、「アルミニウムの水酸化物等による被覆」という。）で被覆しておいてもよく、アルミニウムの水酸化物等で被覆しない場合に比べ、鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中への分散性がより向上する。

30

【0056】

アルミニウムの水酸化物等の被覆量は、アルミニウムの水酸化物等が被覆された黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末に対してAl換算、 SiO_2 換算、又はAl換算量と SiO_2 換算量との総和で0.01～50重量%が好ましい。

【0057】

0.01重量%未満である場合には、鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中への分散性改良効果が得られない。

40

【0058】

50重量%を超える場合には、鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中への分散性改良効果が十分に得られるため、必要以上に被覆する意味がない。

【0059】

アルミニウムの水酸化物等で被覆されている本発明に係る鉄系黒色複合顔料は、アルミニウムの水酸化物等で被覆されていない本発明に係る鉄系黒色複合顔料の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、BET比表面積値、黒色度 L^* 値及びカーボンブラックの脱離率を有している。

【0060】

50

次に、本発明に係る鉄系黒色複合顔料の製造法について述べる。

【0061】

本発明における芯粒子粉末である粒状マグネタイト粒子粉末は、第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを反応して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化する、所謂、湿式法により得られる。

【0062】

粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末は、上記湿式法により生成した粒状マグネタイト粒子粉末を全Feに対して8～150原子%のマンガン化合物で被覆した粒状マグネタイト粒子粉末又は粒状マグネタイト粒子粉末を生成する上記湿式法においてマンガンの存在下で反応させて全Feに対して8～150原子%のマンガンを含有する粒状マグネタイト粒子粉末を生成し、次いで濾別、水洗、乾燥して得られた粒状マンガン含有マグネタイト粒子粉末のいずれかを、空气中750～1000℃で加熱処理することにより得られる。

10

【0063】

針状マグネタイト粒子粉末や紡錘状マグネタイト粒子粉末は、第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ水溶液、炭酸アルカリ水溶液又は水酸化アルカリ水溶液・炭酸アルカリ水溶液とを反応して得られる水酸化第一鉄コロイド、炭酸鉄及び鉄含有沈殿物のいずれかをを含む懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化する、所謂、湿式法により針状ゲータイト粒子粉末や紡錘状ゲータイト粒子粉末を生成し、該針状ゲータイト粒子粉末を濾別、水洗後、還元性雰囲気下、300～500℃で加熱還元処理することにより得られる。

【0064】

針状又は紡錘状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末は、後出の方法により得られる全Feに対して8～150原子%のマンガンを含有する針状又は紡錘状のゲータイト粒子粉末を空气中400～800℃で加熱脱水処理することにより得ることができる。

20

【0065】

本発明における針状又は紡錘状のマンガン含有ゲータイト粒子粉末は、針状又は紡錘状ゲータイト粒子を生成する前記湿式法において、マンガンの存在下で反応させて全Feに対して8～150原子%のマンガンを含有させることにより得られる。

【0066】

黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末のポリシロキサンによる被覆は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末とポリシロキサンとを機械的に混合攪拌したり、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末にポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したポリシロキサンは、ほぼ全量が黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面に被覆される。

30

【0067】

ポリシロキサンを均一に粒子表面に被覆するためには、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の凝集をあらかじめ粉砕機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0068】

黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末とポリシロキサンとの混合攪拌やカーボンブラック微粒子粉末と粒子表面にポリシロキサンが被覆されている黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

40

【0069】

上記ホイール型混練機としては、具体的に、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウェットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウェットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。上記ボール型混練機としては、具体的に、振動ミル等がある。上記ブレード

50

型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等がある。上記ロール型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0070】

混合攪拌時における条件は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ ($2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$)、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ ($10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$)、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ ($15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$)、処理時間は $5 \sim 120$ 分、好ましくは $10 \sim 90$ 分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

10

【0071】

ポリシロキサンの添加量は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末 100 重量部に対して $0.15 \sim 45$ 重量部が好ましい。 0.15 重量部未満の場合には、得られる鉄系黒色複合顔料の黒色度を改良できる程度に黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にカーボンブラックを十分付着させることが困難である。 45 重量部を超える場合には、得られる鉄系黒色複合顔料の黒色度を改良できる程度に黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にカーボンブラックを十分付着させることができるため、必要以上に添加する意味がない。

【0072】

次いで、ポリシロキサンが被覆されている黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末に、カーボンブラック微粒子粉末を添加し、混合攪拌してポリシロキサン被覆にカーボンブラックを付着させる。必要により更に、乾燥を行ってもよい。

20

【0073】

付着処理に用いるカーボンブラック微粒子粉末は、市販のファーネスブラック、チャンネルブラック等を使用することができ、具体的には、 $\#3050$ 、 $\#3150$ 、 $\#3250$ 、 $\#3750$ 、 $\#3950$ 、 $\text{MA}100$ 、 $\text{MA}7$ 、 $\#1000$ 、 $\#2400\text{B}$ 、 $\#30$ 、 $\text{MA}77$ 、 $\text{MA}8$ 、 $\#650$ 、 $\text{MA}11$ 、 $\#50$ 、 $\#52$ 、 $\#45$ 、 $\#2200\text{B}$ 、 $\text{MA}600$ 等（商品名：三菱化学株式会社（製））シースト 9H 、シースト 7H 、シースト 6 、シースト 3H 、シースト 300 、シースト FM 等（商品名、東海カーボン株式会社（製））、 $\text{Raven } 1250$ 、 $\text{Raven } 860$ 、 $\text{Raven } 1000$ 、 $\text{Raven } 1190\text{ULTRA}$ （商品名：コロンビヤン・ケミカルズ・カンパニー（製））、 ケッチェンブラックEC 、 $\text{ケッチェンブラックEC}600\text{JD}$ （商品名：ケッチェンブラック・インターナショナル株式会社（製））、 BLACK PEARLS-L 、 $\text{BLACK PEARLS } 1000$ 、 $\text{BLACK PEARLS } 4630$ 、 VULCAN XC72 、 $\text{REGAL } 660$ 、 $\text{REGAL } 400$ （商品名：キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク（製））等が使用できる。

30

【0074】

ポリシロキサンとの親和性を考慮すれば、 $\text{MA-}100$ 、 $\text{MA}7$ 、 $\#1000$ 、 $\#2400\text{B}$ 、 $\#30$ 、 BLACK PEARLS-L 及び $\text{BLACK PEARLS } 4630$ が好ましい。

40

【0075】

付着処理に用いるカーボンブラック微粒子粉末の平均粒子径は $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.010 \sim 0.035 \mu\text{m}$ 程度である。

【0076】

$0.005 \mu\text{m}$ 未満の場合には、カーボンブラック微粒子粉末があまりに微細となるため、取扱いが困難となる。

【0077】

$0.05 \mu\text{m}$ を超える場合には、カーボンブラック微粒子粉末の粒子サイズが大きいため、ポリシロキサン被覆へ均一に付着させるために非常に大きな機械的せん断力が必要となり、工業的に不利となる。

50

【0078】

カーボンブラック微粒子粉末は、少量ずつを時間をかけながら、殊に5～60分程度をかけて添加するのが好ましい。

【0079】

混合攪拌時における条件は、カーボンブラックがポリシロキサン被覆に均一に付着するように、線荷重は19.6～1960N/cm(2～200Kg/cm)、好ましくは98～1470N/cm(10～150Kg/cm)、より好ましくは147～980N/cm(15～100Kg/cm)、処理時間は5～120分、好ましくは10～90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2～2000rpm、好ましくは5～1000rpm、より好ましくは10～800rpmの範囲で処理条件を適宜調整す

10

【0080】

カーボンブラック微粒子粉末の添加量は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末100重量部に対して1～30重量部である。1重量部未満の場合には、カーボンブラックの付着量が不十分であり、十分な黒色度を有する鉄系黒色複合顔料が得られない。30重量部を超える場合には、得られる鉄系黒色複合顔料は十分な黒色度を有しているが、カーボンブラックの付着量が多くなるため粒子表面からカーボンブラックが脱離しやすくなり、その結果、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が低下する。

【0081】

乾燥を行う場合の加熱温度は、通常40～200℃が好ましく、より好ましくは60～150℃であり、加熱時間は、10分～12時間が好ましく、30分～3時間がより好ましい。

20

【0082】

黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末は、必要により、ポリシロキサンとの混合攪拌に先立って、あらかじめ、粒子表面をアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる1種又は2種以上で被覆しておいてもよい。

【0083】

アルミニウムの水酸化物等による被覆は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後にpH値を調整することにより、前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面に、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる1種又は2種以上を被着し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

30

【0084】

アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0085】

アルミニウム化合物の添加量は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末に対してA1換算で0.01～50重量%である。0.01重量%未満である場合には、鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中への分散性改良効果が得られるだけの十分な量のアルミニウムの水酸化物等を粒子表面に被覆することが困難である。50重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。

40

【0086】

ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等が使用できる。

【0087】

ケイ素化合物の添加量は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末に対してSi

50

O₂換算で0.01～50重量%である。0.01重量%未満である場合には、鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中への分散性改良効果が得られるだけの十分な量のケイ素の酸化物等を粒子表面に被覆することが困難である。50重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0088】

アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合には、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末に対し、Al換算量とSiO₂換算量との総和で0.01～50重量%が好ましい。

【0089】

次に、本発明に係る塗料について述べる。

10

【0090】

本発明に係る塗料は、溶剤系塗料を用いて塗膜を形成した場合、塗膜中に存在するカーボンブラック量が少ないにもかかわらず、L*値が15.0～19.0、好ましくは15.0～18.5、より好ましくは15.0～18.0であり、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した塗料を用いて形成した塗膜の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有している。また、光沢度は85%以上、好ましくは87%以上、より好ましくは88%以上であって、耐酸性はΔG値が10.0以下、好ましくは9.5以下、より好ましくは9.0以下であって、ΔL*値が1.0以下、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下である。

【0091】

20

本発明に係る塗料は、水系塗料を用いて塗膜を形成した場合、塗膜中に存在するカーボンブラック量が少ないにもかかわらず、L*値が15.0～19.5、好ましくは15.0～19.0、より好ましくは15.0～18.5であり、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した塗料を用いて形成した塗膜の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有している。また、光沢度は、80%以上、好ましくは83%以上、より好ましくは85%以上であって、耐酸性はΔG値が10.0以下、好ましくは9.5以下、より好ましくは9.0以下であって、ΔL*値が1.0以下、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下である。

【0092】

本発明に係る塗料中に配合されている鉄系黒色複合顔料は、塗料構成基材100重量部に対して1.0～100重量部である。塗料のハンドリングを考慮すれば、好ましくは2.0～100重量部、更に好ましくは5.0～100重量部である。

30

【0093】

上記塗料構成基材としては、樹脂及び溶剤とともに、必要により消泡剤、体質顔料、乾燥促進剤、界面活性剤、硬化促進剤、助剤等である。

【0094】

溶剤系塗料の場合の樹脂は、通常使用されているアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂等である。

【0095】

40

水系塗料の場合の樹脂は、通常使用されている水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタンエマルジョン樹脂等である。

【0096】

溶剤系塗料の溶剤は、通常使用されているトルエン、キシレン、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルイソブチルケトン、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルアルコール、脂肪族炭化水素等である。

【0097】

水系塗料の溶剤は、水に加えて水系塗料で通常使用されているブチルセロソルブ、ブチルアルコール等である。

【0098】

50

消泡剤は、ノプロコ 8034（商品名）、SNデフォーマー 477（商品名）、SNデフォーマー 5013（商品名）、SNデフォーマー 247（商品名）、SNデフォーマー 382（商品名）（以上、いずれもサンノプロコ株式会社製）、アンチホーム 08（商品名）、エマルゲン 903（商品名）（以上、いずれも花王株式会社製）等である。

【0099】

次に、本発明に係るゴム・樹脂組成物について述べる。

【0100】

本発明に係るゴム・樹脂組成物は、ゴム・樹脂組成物中に存在するカーボンブラック量が少ないにもかかわらず、 L^* 値が 15.0～21.0、好ましくは 15.0～20.5、より好ましくは 15.0～20.0 であり、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した 10
ゴム・樹脂組成物の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有している。また、ゴム・樹脂組成物中での分散性は、目視観察より、4又は5が好ましく、より好ましくは5である。耐老化性は、190℃で90分間加熱した際の変色部分の割合が15%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。

【0101】

本発明に係るゴム・樹脂組成物中に配合されている鉄系黒色複合顔料は、構成基材 100重量部に対して 0.5～200重量部の範囲であり、ゴム・樹脂組成物のハンドリングを考慮すれば、好ましくは 1.0～150重量部、更に好ましくは 2.5～100重量部である。

【0102】

上記ゴム・樹脂組成物の構成基材は、ゴム又は周知の熱可塑性樹脂とともに、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤である。 20

【0103】

添加剤は、鉄系黒色複合顔料とゴム又は樹脂との総和に対して 50重量%以下であればよい。添加剤の含有量が 50重量%を超える場合には、成形性が低下する。

【0104】

本発明に係るゴム・樹脂組成物は、ゴム又は樹脂原料と鉄系黒色複合顔料をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、鉄系黒色複合顔料の凝集体を破壊し、ゴム又は樹脂中に鉄系黒色複合粒子粉末を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して使用する。 30

【0105】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0106】

黒色酸化鉄粒子粉末、黒色含水酸化鉄粒子粉末、カーボンブラック微粒子粉末及び鉄系黒色複合顔料の各粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真（×20000）を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について定方向径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0107】

球形度は、平均最長径と平均最短径との比で示し、軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比で示し、板状比は平均板面径と平均厚みとの比で示した。 40

【0108】

粒子径（長軸径）の幾何標準偏差値は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の粒子径と個数から、統計学的手法に従って、対数正規確率紙上の横軸に粒子径を、縦軸に所定の粒子径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットした。そしてこのグラフから粒子の累積個数が 50%及び 84.13%のそれぞれに相当する粒子径の値を読み取り、幾何標準偏差値＝（積算フルイ下 84.13%における粒子径）／（積算フルイ下 50%における粒子径（幾何平均径））に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が 1に近いほど、粒子径（長軸径）粒度分布が優れていることを意味 50

する。

【0109】

比表面積値は、BET法により測定した値で示した。

【0110】

黒色酸化鉄粒子粉末、黒色含水酸化鉄粒子粉末及び鉄系黒色複合顔料の粒子内部や粒子表面に存在するMn量、Al量、及びSi量並びに鉄系黒色複合顔料に被覆されているポリシロキサンに含有されるSi量のそれぞれは、「蛍光X線分析装置3063M型」（理学電機工業（株）製）を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。

【0111】

鉄系黒色複合顔料に付着しているカーボンブラックの量は「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMI A-2200型」（（株）堀場製作所製）を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0112】

鉄系黒色複合顔料に付着しているカーボンブラックの付着厚みは、「透過型電子顕微鏡JEM-2010」（日本電子株式会社（製））を用いて加速電圧200kVの条件下で撮影した電子顕微鏡写真を10倍に拡大した写真（×5,000,000）に写っている粒子の表面に付着しているカーボンブラックの平均的な厚み部分を測定することにより求めた。

【0113】

鉄系黒色複合顔料に付着しているカーボンブラックの脱離率（％）は、下記の方法により求めた値で示した。カーボンブラックの脱離率が0％に近いほど、粒子表面からのカーボンブラックの脱離量が少ないことを示す。

【0114】

鉄系黒色複合顔料3gとエタノール40mlを50mlの沈降管に入れ、20分間超音波分散を行った後、120分静置し、比重差によって鉄系黒色複合顔料と脱離したカーボンブラックを分離した。次いで、この鉄系黒色複合顔料に再度エタノール40mlを加え、更に20分間超音波分散を行った後120分静置し、鉄系黒色複合顔料と脱離したカーボンブラックを分離した。この鉄系黒色複合顔料を100℃で1時間乾燥させ、前述の「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMI A-2200型」（株式会社堀場製作所製）を用いて炭素量を測定し、下記式に従って求めた値をカーボンブラックの脱離率とした。

【0115】

カーボンブラックの脱離率（％）＝ $[(W_a - W_e) / W_a] \times 100$

W_a：鉄系黒色複合顔料のカーボンブラック付着量

W_e：脱離テスト後の鉄系黒色複合顔料のカーボンブラック付着量

【0116】

黒色酸化鉄粒子粉末、黒色含水酸化鉄粒子粉末及び鉄系黒色複合顔料のそれぞれの黒色度は、試料0.5gとヒマシ油0.7mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm（6mil）のアプリーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約30μm）を作製し、該塗料片について、多光源分光測色計MSC-IS-2D（スガ試験機（株）製）を用いて測定を行い、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数L*値で示した。

【0117】

塗料の黒色度は、後述組成の塗料を塗布して得られた塗布膜の黒色度を、ゴム・樹脂組成物の黒色度は、後述組成からなる樹脂プレートの黒色度を、それぞれ多光源分光測色計MSC-IS-2D（スガ試験機（株）製）を用いて測定を行い、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数L*値で示した。

【0118】

ここでL*値は、明度を表わし、L*値が小さいほど黒色度が優れていることを示す。

10

20

30

40

50

【0119】

塗料ビヒクル中への分散性は、発明の実施の形態と同様にして作製した塗膜の光沢度を測定することにより評価を行った。

【0120】

光沢度は、「グロスメーター UGV-5D」（スガ試験機（株）製）を用いて20°光沢度を測定して求めた。光沢度が高いほど、粒子粉末の塗料ビヒクル中への分散性が良いことを示す。

【0121】

塗料粘度については、後述の処方によって調製した塗料の25℃における塗料粘度をE型粘度計（コーンプレート型粘度計）EMD-R（（株）東京計器製）を用いて、ずり速度 $D = 1.92 \text{ sec}^{-1}$ における値を求めた。

10

【0122】

樹脂組成物中への分散性は、得られた樹脂組成物表面における未分散の凝集粒子の個数を目視により判定し、5段階で評価した。5が最も分散状態が良いことを示す。

【0123】

- 1： 1 cm²あたりに50個以上
- 2： 1 cm²あたりに10個以上50個未満
- 3： 1 cm²あたりに5個以上10個未満
- 4： 1 cm²あたりに1個以上5個未満
- 5： 未分散物認められず

20

【0124】

耐酸性は、下記のようにして求めた。

【0125】

黒色顔料を用いて得られた塗料を冷間圧延鋼板（0.8 mm×70 mm×150 mm）（JIS G 3141）に150 μmの厚みで塗布、乾燥して製造した塗膜を有する試料片を用意し、光沢度及び黒色度を測定した。

【0126】

次に、1000 mlのビーカーに5重量%硫酸水溶液を入れ、上記試料片を糸でつるして、約120 mmの深さまで浸し25℃で24時間静置した。

【0127】

30

次に、試料片を酸液から取り出して流水で静かに洗い、水を振り切った後、試料片の中心部分の光沢度及び黒色度を測定した。そして、試料片の酸液への浸漬前後の光沢度変化（ΔG）、及び黒色度変化（ΔL*値）を測定し、これの大小で耐酸性を評価した。ΔG及びΔL*値がともに小さいほど耐酸性に優れていることを示す。

【0128】

耐老化性は、黒色顔料を練り込んだ着色樹脂プレート（縦1.5 cm×横1.5 cm×厚み1 mm）を190℃で加熱したときに、変色して樹脂が劣化した部分の面積Sと加熱前の着色プレートの表面積S₀（1.5×1.5=2.25 cm²）との比S/S₀を5%刻みで定量することにより求めた。

【0129】

40

即ち、 $(S/S_0) \times 100$ が0%のときは劣化が無い状態を示し、 $(S/S_0) \times 100$ が100%のときは樹脂が完全に劣化した状態を示す。

【0130】

<鉄系黒色複合顔料の製造>

図1の電子顕微鏡写真（×20000）に示すマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末（粒子形状：粒状、球形度1.3、平均粒子径0.30 μm、幾何標準偏差値1.46、BET比表面積値3.6 m²/g、Mn含有量13.3重量%、黒色度L*値22.6）20 kgを、凝集を解きほぐすために、純水150 lに攪拌機を用いて邂逅し、更に、「TKパイプラインホモミキサー」（製品名、特殊機化工業（株）製）を3回通してマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。

50

【0131】

続いて、このマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを横形サンドグラインダー「マイティールMHG-1.5L」（製品名、井上製作所（株）製）を用いて、軸回転数2000rpmにおいて5回パスさせて、マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

【0132】

得られたマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を含む分散スラリーの325mesh（目開き44μm）における篩残分は0%であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末のケーキを得た。このマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末のケーキを120℃で乾燥した後、乾燥粉末11.0kgをエッジランナー「MPUV-2型」（製品名、（株）松本鑄造鉄工所製）に投入して、294N/cm（30Kg/cm）で30分間攪拌を行い、粒子粉末の凝集を軽く解きほぐした。

10

【0133】

次に、メチルヒドロジェンポリシロキサン（商品名：TSF484：東芝シリコン（株）製）110gを、エッジランナーを稼動させながら粒子の凝集を解きほぐした上記マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末に添加し、588N/cm（60Kg/cm）の線荷重で60分間混合攪拌を行った。なお、この時の攪拌速度は22rpmで行った。

【0134】

次に、図2の電子顕微鏡写真（×20000）に示すカーボンブラック微粒子粉末（粒子形状：粒状、粒子径0.022μm、幾何標準偏差値1.68、BET比表面積値134m²/g、黒色度L*値16.6）550gを、エッジランナーを稼動させながら10分間かけて添加し、更に588N/cm（60Kg/cm）の線荷重で60分間混合攪拌を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン被覆にカーボンブラックを付着させた後、乾燥機を用いて105℃で60分間乾燥を行い、鉄系黒色複合顔料を得た。なお、この時の攪拌速度は22rpmで行った。

20

【0135】

得られた鉄系黒色複合顔料は、図3の電子顕微鏡写真（×20000）に示す通り、粒子径が0.31μm、球形度が1.3の粒状粒子であった。幾何標準偏差値は1.46であり、BET比表面積値は8.9m²/g、Mn含有量は12.6重量%、黒色度L*値は18.2、カーボンブラック脱離率は6.4%であり、メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆量はSi換算で0.41重量%であった。付着しているカーボンブラック量はC換算で4.76重量%（マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して5重量部に相当する）、粒子表面のカーボンブラックの付着厚みは0.0023μmであった。図3に示す電子顕微鏡写真には、カーボンブラックがほとんど認められないことから、カーボンブラックのほぼ全量がメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆に付着していることが認められた。

30

【0136】

比較のため、メチルヒドロジェンポリシロキサンを被覆することなく、マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末とカーボンブラック微粒子粉末とを同様にエッジランナーで混合攪拌して得られた混合粒子粉末の電子顕微鏡写真（×20000）を図4に示す。図4の電子顕微鏡写真に示される通り、カーボンブラックがマンガ含有黒色ヘマタイト粒子の粒子表面に付着しておらず、両粒子粉末が別々に混在していることが認められた。

40

【0137】

<溶剤系塗料の製造>

上記鉄系黒色複合顔料10gとアミノアルキッド樹脂及びシンナーとを下記割合で配合して3mmφガラスビーズ90gとともに140mlのガラスビンに添加し、次いで、ペイントシェーカーで90分間混合分散し、ミルベースを作製した。

【0138】

鉄系黒色複合顔料

12.2重量部

アミノアルキッド樹脂

19.5重量部

50

(アミラックNo. 1026：関西ペイント（株）製）

シンナー

7. 3重量部

【0139】

上記ミルベースを用いて、下記割合となるようにアミノアルキッド樹脂を配合してペイントシェーカーで更に15分間混合分散して、鉄系黒色複合顔料を含む塗料を得た。

【0140】

ミルベース

39. 0重量部

アミノアルキッド樹脂

61. 0重量部

(アミラックNo. 1026：関西ペイント（株）製）

【0141】

得られた溶剤系塗料の塗料粘度は702cPであった。

【0142】

この塗料を用いて製造した塗膜の光沢度は91%、塗膜の黒色度L*値は18. 6であった。塗膜の耐酸性テストに基づく光沢度変化ΔG値は6. 1%、明度変化ΔL*値は0. 7であった。

【0143】

<水系塗料の製造>

上記鉄系黒色複合顔料7. 62gと水溶性アルキッド樹脂等とを下記割合で3mmφガラスビーズ90gとともに140mlのガラスビンに添加し、次いでペイントシェーカーで45分間又は90分間混合分散し、ミルベースを作製した。

【0144】

鉄系黒色複合顔料

12. 4重量部

水溶性アルキッド樹脂

9. 0重量部

(商品名：S-118：大日本インキ化学工業（株）製）

消泡剤

4. 8重量部

(商品名：ノプロ8034：サンノプロ（株）製）

水

4. 8重量部

ブチルセロソルブ

4. 1重量部

【0145】

上記ミルベースを用いて、塗料組成を下記割合で配合してペイントシェーカーで更に15分間混合分散し水系塗料を得た。

【0146】

ミルベース

30. 4重量部

水溶性アルキッド樹脂

46. 2重量部

(商品名：S-118：大日本インキ化学工業（株）製）

水溶性メラミン樹脂

12. 6重量部

(商品名：S-695：大日本インキ化学工業（株）製）

消泡剤

0. 1重量部

(商品名：ノプロ8034：サンノプロ（株）製）

水

9. 1重量部

ブチルセロソルブ

1. 6重量部

【0147】

得られた水系塗料の塗料粘度は798cPであった。

【0148】

この塗料を用いて製造した塗膜の光沢度は86%、塗膜の黒色度L*値は18. 8であった。塗膜の耐酸性テストに基づく光沢度変化ΔG値は、5. 3%、明度変化ΔL*値は0. 7であった。

【0149】

<樹脂組成物の製造>

前記鉄系黒色複合顔料2. 5gとポリ塩化ビニル樹脂粉末103EP8D（日本ゼオン（

10

20

30

40

50

株) 製) 47.5 g とを秤量し、これらを 100 ml ポリビーカーに入れ、スパチュラでよく混合して混合粉末を得た。

【0150】

得られた混合粉末にステアリン酸カルシウムを 0.5 g 加えて混合し、160℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを 0.2 mm に設定した後、上記混合粉末を少しずつロールにて練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離して着色樹脂プレート原料として用いた。

【0151】

次に、表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで 180℃に加熱したホットプレス内に入れ、98000 kPa (1 トン/cm²) の圧力で加圧成形して厚さ 1 mm の着色樹脂プレートを得た。得られた着色樹脂プレートの黒色度 L* 値は 17.9、分散状態は 5 であった。

【0152】

着色樹脂プレートを 1.5 cm 角に裁断した試験片 3 枚を 190℃に加熱されたギヤオープン中に入れ、30 分毎に 1 枚ずつ取り出し、樹脂劣化の状態を調べた所、30 分後の樹脂劣化程度 ($S/S_0 \times 100$) は 0%、60 分後の樹脂劣化程度は 0%、90 分後の樹脂劣化程度は 5% であった。

【0153】

【作用】

本発明において最も重要な点は、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末、必要により、該黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物が被覆されている黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンが被覆されており、該ポリシロキサン被覆の少なくとも 1 部にカーボンブラックが付着している平均粒子径 0.082~1.05 μm の鉄系黒色複合粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末 100 重量部に対して 1~30 重量部である鉄系黒色複合顔料は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことにより、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性に優れており、且つ、少ないカーボンブラック量で、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度が得られるという事実である。

【0154】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料の粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ない理由について、本発明者は、カーボンブラックが付着しているポリシロキサンが有している各種官能基が、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面へ強固に結合するためと考えている。

【0155】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料のビヒクル中や樹脂組成物中における分散性が優れている理由について、本発明者は、鉄系黒色複合顔料の粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことに起因して、カーボンブラックによって系内の分散が阻害されないとともに、鉄系黒色複合顔料の粒子表面にカーボンブラックが付着していることにより粒子表面に凹凸が生じ、粒子相互間の接触が抑制されるためと考えている。

【0156】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料の黒色度が優れている理由について、本発明者は、微粒子であることに起因して、通常は凝集体として挙動するカーボンブラックが、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンを介して均一且つ緻密に付着されているため、カーボンブラックによって芯粒子の色が打ち消され、カーボンブラック本来の色が発揮されたことによるものと考えている。

【0157】

そして、上記鉄系黒色複合顔料を配合した塗料を用いて形成された塗膜は耐酸性が優れて

10

20

30

40

50

おり、また、上記鉄系黒色複合顔料を配合して得られた樹脂組成物は耐老化性が優れているという事実である。

【0158】

本発明に係る塗料を用いて形成された塗膜の耐酸性及び樹脂組成物の耐老化性が優れている理由について、本発明者は、耐酸性や耐老化性に優れているカーボンブラックを、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にポリシロキサンを介して付着させたことにより、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末が本来有している酸化しやすく表面活性が高いという特性が打ち消され、カーボンブラック本来の特性が発揮されたことによるものと考えている。

【0159】

10

【実施例】

次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0160】

芯粒子1～7

公知の製造方法で得られた各種の黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末を準備し、上記発明の実施の形態と同様にして凝集が解きほぐされた黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末を得た。

【0161】

これら黒色酸化鉄粒子粉末及び黒色含水酸化鉄粒子粉末の諸特性を表1に示す。

【0162】

20

【表1】

芯粒子	黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の特性								
	種類	粒子 形状	平均 長軸径 (平均粒径) (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比	幾何標準 偏差値	BET比 表面積値	Mn 含有量	黒色度 L*値
芯粒子1	Mn含有へマタイト粒子	粒状	0.32	---	---	1.49	3.1	13.1	22.4
# 2	Mn含有へマタイト粒子	粒状	0.18	---	---	1.41	7.8	15.6	24.4
# 3	マグネタイト粒子	八面体状	0.28	---	---	1.53	4.6	---	20.3
# 4	マグネタイト粒子	球状	0.23	---	---	1.35	11.8	---	20.1
# 5	マグネタイト粒子	針状	0.40	0.051	7.8	1.53	18.8	---	23.8
# 6	Mn含有ゲータイト粒子	針状	0.28	0.038	7.3	1.38	84.3	17.6	26.5
# 7	Mn含有へマタイト粒子	紡錘状	0.20	0.030	6.7	1.41	45.8	13.6	24.9

【0163】

芯粒子8

芯粒子1の凝集が解きほぐされた粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末20kgと水150lとを用いて、発明の実施の形態と同様にして粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。得られた粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を含む

10

20

30

40

50

再分散スラリーのpH値を水酸化ナトリウム水溶液を用いて10.5に調整し、次いで、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lに調整した。このスラリー150lを加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0mol/lのアルミン酸ナトリウム溶液2722ml（粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末に対してAl換算で0.5重量%に相当する）を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0164】

この時の主要製造条件を表2に、得られた粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末の諸特性を表3に示す。

10

【0165】

尚、表面処理工程における被覆物の種類のAはアルミニウムの水酸化物を表わし、Sはケイ素の酸化物を表わす。

【0166】

芯粒子9～14

芯粒子の種類、表面処理工程における添加物の種類及び添加量を種々変えた以外は芯粒子8と同様にして表面処理済芯粒子粉末を得た。

【0167】

この時の主要処理条件を表2に、得られた表面処理済芯粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0168】

20

【表2】

芯粒子	芯粒子 の種類	表面処理工程					
		添加物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子8	芯粒子1	アルミン酸ナトリウム	Al	0.5	A	Al	0.49
＃9	＃2	3号水ガラス	SiO ₂	0.2	S	SiO ₂	0.18
＃10	＃3	硫酸アルミニウム	Al	1.5	A	Al	1.46
		3号水ガラス	SiO ₂	0.5	S	SiO ₂	0.49
＃11	＃4	アルミン酸ナトリウム	Al	2.0	A	Al	1.92
		コロイダルシリカ	SiO ₂	1.0	S	SiO ₂	0.96
＃12	＃5	酢酸アルミニウム	Al	5.0	A	Al	4.75
＃13	＃6	硫酸アルミニウム	Al	1.0	A	Al	0.98
＃14	＃7	アルミン酸ナトリウム	Al	1.0	A	Al	0.98

30

40

【0169】

【表3】

芯粒子	表面処理済芯粒子粉末の特性						
	平均 長軸径 (平均粒径)	平均 短軸径	軸比	幾何標準 偏差値	BET比表 面積値	Mn 含有量	黒色度 L*値
	(μm)	(μm)	(—)	(—)	(m^2/g)	(重量%)	(—)
芯粒子8	0.32	---	---	1.47	3.8	13.0	22.6
# 9	0.18	---	---	1.40	7.5	15.6	25.1
# 10	0.29	---	---	1.51	9.8	---	21.4
# 11	0.24	---	---	1.35	13.6	---	20.8
# 12	0.40	0.051	7.8	1.52	25.4	---	24.6
# 13	0.28	0.038	7.3	1.38	81.9	17.5	26.7
# 14	0.20	0.030	6.7	1.41	45.8	13.4	24.8

10

20

【0170】

実施例1～42、比較例1～11

芯粒子の種類、ポリシロキサン被覆工程におけるポリシロキサン添加の有無、種類及び添加量、エッジランナー処理条件、カーボンブラックの付着工程におけるカーボンブラック微粒子粉末の種類及び添加量、エッジランナーによる処理条件を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして鉄系黒色複合顔料を得た。実施例1～42の各実施例で得られた鉄系黒色複合顔料は、電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックがほとんど認められないことから、カーボンブラックのほぼ全量がポリシロキサン被覆に付着していることが認められた。

30

【0171】

使用したカーボンブラック微粒子粉末A乃至Cの諸特性を表4に示す。

【0172】

【表4】

カーボンブラック 微粒子の種類	カーボンブラック微粒子粉末の特性				
	粒子形状	平均粒径	幾何標準 偏差値	BET比 表面積値	黒色度 L*値
		(μm)	(—)	(m^2/g)	(—)
カーボンブラックA	粒状	0.022	1.78	133.5	14.6
# B	粒状	0.015	1.56	265.3	15.2
# C	粒状	0.030	2.06	84.6	17.0

40

【0173】

この時の主要処理条件及び得られた鉄系黒色複合顔料の諸特性を表5乃至表10に示す。

【0174】

50

【表 5】

実施例	芯粒子 の種類	鉄系黒色複合顔料の製造									
		ポリシロキサンによる被覆工程					カーボンブラックの付着工程				
		添加物		エッジランナー処理			カーボンブラック		エッジランナー処理		付着量 (C換算) (重量%)
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)	被覆量 (Si換算) (重量%)	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)	
実施例1	芯粒子1	TSF484	1.0	588	60	0.44	A	10.0	588	60	9.06
" 2	" 2	TSF484	5.0	441	45	2.13	A	3.0	588	60	2.90
" 3	" 3	KF99	2.0	588	60	0.87	A	5.0	441	45	4.75
" 4	" 4	L-9000	1.0	294	30	0.44	B	10.0	294	30	9.08
" 5	" 5	TSF484/TSF451	0.4/0.1	735	75	0.22	B	15.0	588	60	13.01
" 6	" 6	TSF484/L-45	0.5/1.5	588	60	0.80	C	5.0	294	30	4.76
" 7	" 7	TSF451	3.0	441	45	1.29	C	8.0	588	60	7.40
" 8	" 1	BYK-080	1.0	588	60	0.18	A	8.0	294	30	7.39
" 9	" 2	BYK-080	0.5	588	60	0.08	A	6.0	294	30	5.65
" 10	" 3	BYK-310	2.0	588	60	0.35	A	6.5	588	60	6.09
" 11	" 4	BYK-322	5.0	588	60	0.84	B	11.5	588	60	10.26
" 12	" 5	TSF4446	1.0	588	60	0.17	B	15.0	294	30	12.91
" 13	" 6	TSF4460	3.0	294	30	0.51	C	15.0	294	30	12.88
" 14	" 7	YF3965	1.0	588	60	0.17	C	10.0	588	60	9.06
" 15	" 1	TSF4770	2.0	---	60	0.69	A	10.0	588	60	9.07
" 16	" 2	TSF4770	1.0	294	30	0.35	A	6.0	---	30	5.56
" 17	" 3	TSF4751	0.5	588	60	0.18	A	8.0	441	45	7.38
" 18	" 4	TSF4751	3.0	294	30	1.06	B	10.0	294	30	9.09
" 19	" 5	XF3905	5.0		45	1.69	B	15.0		60	12.96
" 20	" 6	XF3905	1.5		30	0.53	C	17.0		45	14.42
" 21	" 7	YF3804	2.0	441	45	0.39	C	10.0	294	30	9.08

【0175】

【表 6】

10

20

30

40

実施例	鉄系黒色複合顔料の特性							
	平均 長軸径 (平均粒 径) (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比	幾何標 準偏差 値 (-)	BET比 表面積 値 (m^2/g)	Mn 含有量 (重量%)	黒色度 L*値 (-)	カーボンブ ラック脱離 率 (%)
実施例1	0.32	---	1.3	1.47	6.2	11.8	16.2	5.8
＃ 2	0.18	---	1.3	1.40	8.3	14.4	17.9	6.9
＃ 3	0.28	---	---	1.53	5.6	---	17.2	5.2
＃ 4	0.23	---	1.2	1.35	12.8	---	16.6	6.8
＃ 5	0.41	0.053	7.8	1.52	21.6	---	17.9	8.4
＃ 6	0.29	0.040	7.3	1.38	86.6	16.4	17.9	7.1
＃ 7	0.21	0.031	6.7	1.41	47.1	12.2	17.7	6.9
＃ 8	0.32	---	1.3	1.46	5.1	12.0	16.3	6.1
＃ 9	0.18	---	1.3	1.40	7.6	14.6	17.8	8.3
＃ 10	0.28	---	---	1.52	5.0	---	17.0	9.6
＃ 11	0.23	---	1.2	1.34	13.6	---	16.4	9.2
＃ 12	0.41	0.053	7.8	1.51	23.8	---	17.8	8.1
＃ 13	0.28	0.038	7.3	1.39	91.6	14.6	17.8	7.6
＃ 14	0.21	0.031	6.7	1.41	47.6	11.9	17.6	5.6
＃ 15	0.32	---	1.3	1.47	5.8	11.6	16.4	8.6
＃ 16	0.18	---	1.3	1.40	7.8	14.5	18.0	7.9
＃ 17	0.28	---	---	1.52	5.8	---	17.1	6.8
＃ 18	0.23	---	1.2	1.35	14.1	---	16.6	8.1
＃ 19	0.41	0.053	7.8	1.51	23.4	---	17.8	9.2
＃ 20	0.28	0.038	7.3	1.39	93.8	14.8	17.9	8.6
＃ 21	0.20	0.030	6.7	1.40	48.6	12.1	17.8	7.6

【 0 1 7 6 】

【表 7】

10

20

30

40

実施例	芯粒子の種類	鉄系黒色複合顔料の製造										
		ポリシロキサンによる被覆工程					カーボンブラックの付着工程					
		添加物			エッジランナー処理			カーボンブラック			エッジランナー処理	
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)	被覆量 (S換算) (重量%)	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)	線荷重 (Kg/cm)	付着量 (C換算) (重量%)
実施例22	芯粒子8	TSF484	1.5	294	30	0.65	A	5.0	735	75	30	4.72
# 23	# 9	TSF484	3.5	441	45	1.51	A	10.0	588	60	30	8.99
# 24	# 10	KF99	1.0	441	45	0.43	A	15.0	588	60	60	12.89
# 25	# 11	L-9000	2.0	294	30	0.87	B	10.0	441	45	45	9.08
# 26	# 12	TSF484/TSF451	0.25/0.05	588	60	0.13	B	20.0	294	30	90	16.56
# 27	# 13	TSF484/L-45	1.0/4.0	588	60	1.89	C	7.5	294	30	60	6.98
# 28	# 14	TSF451	2.0	294	30	0.75	C	10.0	588	60	20	9.05
# 29	# 8	BYK-080	2.0	735	75	0.36	A	7.5	588	60	30	6.96
# 30	# 9	BYK-080	3.0	588	60	0.50	A	12.5	441	45	45	11.07
# 31	# 10	BYK-310	1.5	588	60	0.25	A	18.0	588	60	60	15.18
# 32	# 11	BYK-322	7.0	441	45	1.15	B	15.0	294	30	50	13.11
# 33	# 12	TSF4446	0.5	294	30	0.09	B	9.0	588	60	45	8.24
# 34	# 13	TSF4460	1.0	294	30	0.18	C	17.0	441	45	60	14.50
# 35	# 14	YF3965	2.5	588	60	0.36	C	18.0	588	60	30	15.68
# 36	# 8	TSF4770	1.0	---	30	0.35	A	7.5	441	45	45	6.97
# 37	# 9	TSF4770	3.0	294	30	1.01	A	12.0	---	60	45	10.69
# 38	# 10	TSF4751	0.5	588	60	0.14	A	19.0	294	30	60	15.12
# 39	# 11	TSF4751	1.7	294	30	0.59	B	13.0	441	45	30	11.46
# 40	# 12	XF3905	2.0		75	0.70	B	9.0		60	25	8.24
# 41	# 13	XF3905	1.0		60	0.34	C	16.0		45	20	13.60
# 42	# 14	YF3804	1.5	441	45	0.28	C	15.0	588	60	30	12.93

【0177】

【表8】

10

20

30

40

実施例	鉄系黒色複合顔料の特性							
	平均 長軸径 (平均粒 径) (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比 (-)	幾何標 準偏差 値 (-)	BET比 表面積 値 (m^2/g)	Mn 含有量 (重量%)	黒色度 L*値 (-)	カーボンブ ラック脱離 率 (%)
実施例22	0.32	---	1.3	1.45	4.1	12.2	16.9	4.9
# 23	0.18	---	1.3	1.39	7.9	13.7	17.1	3.2
# 24	0.29	---	---	1.52	13.6	---	16.1	4.3
# 25	0.25	---	1.2	1.34	15.5	---	16.5	2.6
# 26	0.40	0.051	7.8	1.50	19.6	---	16.9	0.8
# 27	0.28	0.038	7.3	1.38	86.3	15.5	17.6	1.6
# 28	0.21	0.031	6.7	1.41	46.6	11.9	17.7	2.1
# 29	0.32	---	1.3	1.44	4.6	11.6	16.5	4.1
# 30	0.18	---	1.3	1.38	9.1	13.0	16.8	3.6
# 31	0.29	---	---	1.47	14.4	---	15.9	2.8
# 32	0.25	---	1.2	1.34	16.1	---	16.2	1.6
# 33	0.40	0.051	7.8	1.50	24.8	---	17.5	4.6
# 34	0.28	0.038	7.3	1.38	86.4	14.4	17.2	1.5
# 35	0.21	0.031	6.7	1.42	48.1	11.1	17.3	1.8
# 36	0.32	---	1.3	1.44	5.1	11.8	16.6	3.6
# 37	0.18	---	1.3	1.39	8.9	13.6	17.1	2.8
# 38	0.29	---	---	1.49	13.8	---	16.4	3.2
# 39	0.24	---	1.2	1.34	17.2	---	16.3	1.8
# 40	0.40	0.051	7.8	1.49	26.8	---	17.8	0.9
# 41	0.28	0.038	7.3	1.38	90.6	14.9	17.4	3.6
# 42	0.21	0.031	6.7	1.41	47.8	11.4	17.5	4.1

【0178】

【表9】

10

20

30

40

比較例	芯粒子 の種類	鉄系黒色粒子粉末の製造									
		ポリシロキサンによる被覆工程					カーボンブラックの付着工程				
		添加物		エッジランナー処理		被覆量 (Si換算) (重量%)	カーボンブラック		エッジランナー処理		付着量 (C換算) (重量%)
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)	
比較例1	芯粒子1	---	---	---	---	---	A	10.0	588	60	9.06
# 2	# 1	TSF484	1.0	588	60	0.44	---	---	---	---	---
# 3	# 3	TSF484	0.5	588	60	0.21	A	0.01	588	60	0.01
# 4	# 3	TSF484	0.005	588	60	2×10^{-3}	B	3.0	588	60	2.91
# 5	# 1	BYK-080	1.0	588	60	0.16	---	---	---	---	---
# 6	# 3	BYK-080	0.5	588	60	0.08	A	0.01	588	60	0.01
# 7	# 3	BYK-080	0.005	588	60	9×10^{-4}	B	5.0	588	60	4.76
# 8	# 1	TSF4770	1.0	294	30	0.35	---	---	---	---	---
# 9	# 3	TSF4770	1.0	588	60	0.34	A	0.01	294	30	0.01
# 10	# 3	TSF4770	0.005	441	45	1×10^{-3}	B	5.0	588	60	4.73
# 11	# 1	γ-アミノプロピルトリエトキシラン	1.0	588	60	0.13	C	10.0	588	60	9.00

【0179】

【表10】

10

20

30

40

比較例	鉄系黒色粒子粉末の特性							
	平均 長軸径 (平均粒 径) (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比	幾何標 準偏差 値 (-)	BET比 表面積 値 (m^2/g)	Mn 含有量 (重量%)	黒色度 L*値 (-)	カーボンブ ラック脱離 率 (%)
比較例1	0.33	---	1.3	---	16.6	11.9	21.3	68.3
# 2	0.32	---	1.3	1.48	4.5	12.9	23.1	---
# 3	0.28	---	---	---	6.1	---	21.0	---
# 4	0.28	---	---	---	17.8	---	20.2	48.3
# 5	0.32	---	1.3	1.47	4.6	12.9	23.1	---
# 6	0.28	---	---	---	5.6	---	21.0	---
# 7	0.28	---	---	---	17.6	---	20.1	38.8
# 8	0.33	---	1.3	1.48	4.7	12.9	23.2	---
# 9	0.28	---	---	---	6.6	---	21.0	---
# 10	0.28	---	---	---	18.1	---	20.1	39.6
# 11	0.33	---	1.3	---	10.7	11.8	22.0	51.6

【0180】

比較例12（特公昭50-13300号記載の方法）

芯粒子3のマグネタイト粒子粉末（ブラック酸化鉄）を含む水懸濁液（マグネタイト粒子粉末68.3gを含有する懸濁液1000ml）を調整し、冷水で5回洗浄した。

【0181】

次に、カーボンブラック微粒子粉末Bの水性分散液（乾燥カーボンブラックB1.75gを含有する5gの水分散液）を冷水で500mlに希釈した。

【0182】

このカーボンブラック微粒子粉末の懸濁液を攪拌しながら、上記マグネタイト粒子粉末を含む水懸濁液に5分間に亘って添加し、添加完了後、混合懸濁液を更に10分間に亘って攪拌を続け、次いで放置した。

【0183】

約4時間後、得られた黒色沈殿物を常法により、水で濾別洗浄を5回繰り返した後、100℃で空気中で乾燥した。

【0184】

得られた黒色粒子粉末のカーボンブラック脱離率は50.2%、黒色度L*値は20.2であり、芯粒子粉末であるマグネタイト粒子粉末の黒色度とほとんど変わらない値であった。

【0185】

<溶剤系塗料の製造>

実施例43～84、比較例13～33

黒色顔料の種類を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして溶剤系塗料を製造した。

【0186】

この時の主要製造条件及び得られた塗膜の諸特性を表11乃至表13に示した。

【0187】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

実施例	溶剤系塗料の製造		塗料特性	塗膜の特性				
	鉄系黒色 複合顔料 の種類	樹脂の種類		粘度 (cP)	光沢度 (%)	黒色度 L*値 (－)	耐酸性	
							ΔG (%)	ΔL*値 (－)
実施例43	実施例1	アミノアルキッド樹脂	768	100	15.6	6.9	0.7	
＃ 44	＃ 2	アミノアルキッド樹脂	845	102	16.7	8.9	0.7	
＃ 45	＃ 3	アミノアルキッド樹脂	794	98	16.5	8.5	0.8	
＃ 46	＃ 4	アミノアルキッド樹脂	717	100	16.2	6.8	0.6	
＃ 47	＃ 5	アミノアルキッド樹脂	666	123	17.6	8.1	0.6	
＃ 48	＃ 6	アミノアルキッド樹脂	923	116	17.4	7.9	0.7	
＃ 49	＃ 7	アミノアルキッド樹脂	870	91	17.4	9.4	0.9	
＃ 50	＃ 8	アミノアルキッド樹脂	666	105	15.8	7.8	0.7	
＃ 51	＃ 9	アミノアルキッド樹脂	794	109	16.9	8.3	0.8	
＃ 52	＃ 10	アミノアルキッド樹脂	717	98	16.7	7.6	0.7	
＃ 53	＃ 11	アミノアルキッド樹脂	614	104	16.3	8.2	0.8	
＃ 54	＃ 12	アミノアルキッド樹脂	923	90	17.8	8.9	0.8	
＃ 55	＃ 13	アミノアルキッド樹脂	845	118	17.6	8.1	0.8	
＃ 56	＃ 14	アミノアルキッド樹脂	666	122	17.6	7.4	0.7	
＃ 57	＃ 15	アミノアルキッド樹脂	717	100	15.7	7.3	0.8	
＃ 58	＃ 16	アミノアルキッド樹脂	870	105	16.8	8.6	0.7	
＃ 59	＃ 17	アミノアルキッド樹脂	666	98	16.6	7.1	0.8	
＃ 60	＃ 18	アミノアルキッド樹脂	538	101	16.3	6.9	0.6	
＃ 61	＃ 19	アミノアルキッド樹脂	845	91	17.8	8.1	0.8	
＃ 62	＃ 20	アミノアルキッド樹脂	923	109	17.7	7.6	0.7	
＃ 63	＃ 21	アミノアルキッド樹脂	666	113	17.7	7.1	0.7	
＃ 28	＃ 14	アミノアルキッド樹脂	712	123	17.4	3.7	0.3	

【0 1 8 8】

【表 1 2】

実施例	溶剤系塗料の製造		塗料特性	塗膜の特性				
	鉄系黒色 複合顔料 の種類	樹脂の種類		粘度 (cP)	光沢度 (%)	黒色度 L*値 (－)	耐酸性	
							ΔG (%)	ΔL*値 (－)
実施例64	実施例22	アミノアルキッド樹脂	640	109	16.6	3.2	0.3	
＃ 65	＃ 23	アミノアルキッド樹脂	666	115	16.8	3.8	0.1	
＃ 66	＃ 24	アミノアルキッド樹脂	717	106	15.7	2.3	0.2	
＃ 67	＃ 25	アミノアルキッド樹脂	589	112	16.3	2.0	0.2	
＃ 68	＃ 26	アミノアルキッド樹脂	666	109	16.8	1.5	0.2	
＃ 69	＃ 27	アミノアルキッド樹脂	742	97	17.1	4.7	0.3	
＃ 70	＃ 28	アミノアルキッド樹脂	845	99	17.5	4.6	0.4	
＃ 71	＃ 29	アミノアルキッド樹脂	717	108	17.0	3.2	0.3	
＃ 72	＃ 30	アミノアルキッド樹脂	845	115	16.6	3.8	0.2	
＃ 73	＃ 31	アミノアルキッド樹脂	768	108	16.1	4.6	0.2	
＃ 74	＃ 32	アミノアルキッド樹脂	768	106	16.5	2.3	0.3	
＃ 75	＃ 33	アミノアルキッド樹脂	666	93	16.9	3.1	0.3	
＃ 76	＃ 34	アミノアルキッド樹脂	717	127	17.3	3.9	0.4	
＃ 77	＃ 35	アミノアルキッド樹脂	640	126	17.5	4.0	0.3	
＃ 78	＃ 36	アミノアルキッド樹脂	589	109	16.8	4.1	0.3	
＃ 79	＃ 37	アミノアルキッド樹脂	742	108	16.8	3.6	0.3	
＃ 80	＃ 38	アミノアルキッド樹脂	845	101	15.8	3.1	0.2	
＃ 81	＃ 39	アミノアルキッド樹脂	640	106	16.4	2.8	0.2	
＃ 82	＃ 40	アミノアルキッド樹脂	717	96	17.3	3.6	0.3	
＃ 83	＃ 41	アミノアルキッド樹脂	870	131	17.1	1.3	0.3	
＃ 84	＃ 42	アミノアルキッド樹脂	896	130	17.2	4.1	0.3	
＃ 28	＃ 14	アミノアルキッド樹脂	712	123	17.4	3.7	0.3	

【0189】

【表13】

比較例	溶剤系塗料の製造		塗料特性	塗膜の特性			
	黒色粒子 の種類	樹脂の種類	粘度 (cP)	光沢度 (%)	黒色度 L*値 (－)	耐酸性	
						ΔG (%)	ΔL*値 (－)
比較例13	芯粒子1	アミノアルキッド樹脂	538	76	21.9	12.8	1.5
＃ 14	＃ 2	アミノアルキッド樹脂	896	82	23.8	14.6	1.6
＃ 15	＃ 3	アミノアルキッド樹脂	640	69	20.1	12.8	2.2
＃ 16	＃ 4	アミノアルキッド樹脂	793	78	19.8	16.1	1.4
＃ 17	＃ 5	アミノアルキッド樹脂	972	61	21.2	13.1	1.9
＃ 18	＃ 6	アミノアルキッド樹脂	1,178	80	26.1	12.6	1.5
＃ 19	カーボンブラックA	アミノアルキッド樹脂	8,192	43	14.8	11.6	1.2
＃ 20	カーボンブラックB	アミノアルキッド樹脂	10,240	21	15.6	10.8	1.2
＃ 21	カーボンブラックC	アミノアルキッド樹脂	6,400	56	16.3	10.2	1.4
＃ 22	比較例1	アミノアルキッド樹脂	3,840	61	21.2	12.6	1.4
＃ 23	＃ 2	アミノアルキッド樹脂	384	76	22.2	10.9	1.3
＃ 24	＃ 3	アミノアルキッド樹脂	896	73	20.7	11.3	1.4
＃ 25	＃ 4	アミノアルキッド樹脂	4,122	38	19.8	12.5	1.4
＃ 26	＃ 5	アミノアルキッド樹脂	640	76	22.2	11.2	1.7
＃ 27	＃ 6	アミノアルキッド樹脂	921	76	21.5	11.6	1.8
＃ 28	＃ 7	アミノアルキッド樹脂	3,738	43	19.9	13.6	1.4
＃ 29	＃ 8	アミノアルキッド樹脂	512	78	22.1	11.1	1.5
＃ 30	＃ 9	アミノアルキッド樹脂	840	70	20.6	11.4	1.4
＃ 31	＃ 10	アミノアルキッド樹脂	2,944	43	19.4	12.8	1.3
＃ 32	＃ 11	アミノアルキッド樹脂	3,584	58	22.0	11.3	1.2
＃ 33	＃ 12	アミノアルキッド樹脂	2,816	61	21.6	11.8	1.3

【0190】

<水系塗料の製造>

実施例85～126、比較例34～54

黒色顔料の種類を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして水系塗料を製造した。

【0191】

この時の主要製造条件及び得られた塗膜の諸特性を表14乃至表16に示した。

【0192】

【表14】

10

20

30

40

実施例	水系塗料の製造		塗料特性	塗膜の特性				
	鉄系黒色 複合顔料 の種類	樹脂の種類		粘度 (cP)	光沢度 (%)	黒色度 L*値 (－)	耐酸性	
							ΔG (%)	ΔL*値 (－)
実施例85	実施例1	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	845	96	16.6	7.8	0.8	
＃ 86	＃ 2	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	793	98	17.4	8.3	0.8	
＃ 87	＃ 3	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	717	96	17.3	7.9	0.8	
＃ 88	＃ 4	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	923	101	17.8	6.8	0.8	
＃ 89	＃ 5	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	973	106	18.2	7.9	0.7	
＃ 90	＃ 6	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	896	98	17.8	8.7	0.8	
＃ 91	＃ 7	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	794	90	17.8	9.5	0.9	
＃ 92	＃ 8	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	947	93	16.9	8.6	0.8	
＃ 93	＃ 9	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	923	97	17.6	8.6	0.8	
＃ 94	＃ 10	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	717	93	17.3	7.6	0.8	
＃ 95	＃ 11	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	896	96	17.8	7.8	0.8	
＃ 96	＃ 12	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	896	88	18.3	8.0	0.7	
＃ 97	＃ 13	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	819	112	17.9	7.6	0.7	
＃ 98	＃ 14	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	845	110	17.8	7.9	0.7	
＃ 99	＃ 15	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	870	93	16.8	8.4	0.6	
＃ 100	＃ 16	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	923	96	17.7	7.8	0.7	
＃ 101	＃ 17	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	794	93	17.2	8.0	0.7	
＃ 102	＃ 18	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	870	98	17.6	6.8	0.8	
＃ 103	＃ 19	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	923	90	18.3	8.4	0.6	
＃ 104	＃ 20	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	923	106	17.6	8.1	0.7	
＃ 105	＃ 21	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	794	110	17.6	7.4	0.7	

【 0 1 9 3 】

【表 1 5】

10

20

30

40

実施例	水系塗料の製造		塗料特性 (cP)	塗膜の特性				
	鉄系黒色 複合顔料 の種類	樹脂の種類		粘度	光沢度 (%)	黒色度 L*値 (－)	耐酸性	
							ΔG (%)	ΔL*値 (－)
実施例106	実施例21	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	870	101	17.6	3.9	0.2	
# 107	# 23	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	768	106	17.8	3.8	0.2	
# 108	# 24	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	640	110	17.0	3.8	0.3	
# 109	# 25	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	691	113	16.9	3.1	0.3	
# 110	# 26	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	794	110	18.3	3.6	0.2	
# 111	# 27	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	947	96	17.6	4.8	0.3	
# 112	# 28	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	819	99	18.1	4.6	0.4	
# 113	# 29	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	870	101	17.7	4.3	0.4	
# 114	# 30	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	640	96	17.0	3.8	0.3	
# 115	# 31	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	717	98	17.1	3.2	0.2	
# 116	# 32	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	768	97	16.9	3.1	0.2	
# 117	# 33	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	793	91	18.2	4.4	0.3	
# 118	# 34	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	973	116	17.3	3.8	0.3	
# 119	# 35	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	870	112	17.8	4.1	0.4	
# 120	# 36	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	819	100	17.8	3.8	0.3	
# 121	# 37	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	768	103	17.8	4.6	0.3	
# 122	# 38	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	717	101	17.8	4.1	0.4	
# 123	# 39	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	666	98	16.9	3.8	0.3	
# 124	# 40	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	819	96	18.5	3.2	0.2	
# 125	# 41	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	973	116	17.4	3.9	0.2	
# 126	# 42	水溶性アルキッド樹脂 水溶性メラミン樹脂	845	113	17.8	3.6	0.3	

【0194】

【表16】

10

20

30

40

比較例	水系塗料の製造		塗料特性	塗膜の特性			
	黒色粒子 の種類	樹脂の種類	粘度 (cP)	光沢度 (%)	黒色度 L*値 (－)	耐酸性	
						ΔG (%)	ΔL*値 (－)
比較例34	芯粒子1	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	870	73	22.4	16.9	1.8
＃ 35	＃ 2	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	1,050	76	24.1	18.3	2.4
＃ 36	＃ 3	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	819	65	21.0	16.6	3.0
＃ 37	＃ 4	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	922	70	20.6	21.5	2.1
＃ 38	＃ 5	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	998	48	21.8	18.7	2.4
＃ 39	＃ 6	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	1,152	74	26.0	15.8	2.3
＃ 40	カーボンブラックA	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	12,800	20	16.1	14.6	1.4
＃ 41	カーボンブラックB	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	16,640	15	16.3	12.8	1.6
＃ 42	カーボンブラックC	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	8,704	9	16.9	12.1	1.5
＃ 43	比較例1	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	2,995	58	22.1	15.8	1.9
＃ 44	＃ 2	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	870	60	23.1	13.1	2.0
＃ 45	＃ 3	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	1,152	53	21.5	13.5	1.5
＃ 46	＃ 4	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	3,584	46	20.7	14.6	1.7
＃ 47	＃ 5	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	742	64	23.6	14.6	1.9
＃ 48	＃ 6	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	1,254	60	21.8	14.8	1.9
＃ 49	＃ 7	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	3,712	35	21.0	15.2	1.8
＃ 50	＃ 8	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	717	64	23.2	12.7	2.1
＃ 51	＃ 9	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	896	60	21.6	13.6	2.1
＃ 52	＃ 10	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	3,584	44	20.9	14.6	1.9
＃ 53	＃ 11	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	3,328	60	21.9	13.8	1.8
＃ 54	＃ 12	水溶性アルキッド樹脂 水溶性マミン樹脂	2,560	48	22.6	14.1	2.0

【0195】

<樹脂組成物の製造>

実施例127～168、比較例55～75

黒色顔料の種類を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして着色樹脂プレートを製造した。

【0196】

この時の主要製造条件及び得られた着色樹脂プレートの諸特性を表17乃至19に示す。

【0197】

【表17】

10

20

30

40

50

実施例	樹脂組成物の製造					樹脂組成物の特性					
	鉄系黒色複合顔料		樹脂		添加剤	混練 温度 (℃)	分散 状態 (－)	黒色度 L*値 (－)	190℃で加熱した場合に 劣化変色した部分の面 積割合(%)		
	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)					30分	60分	90分
実施例127	実施例1	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	17.6	0	5	5
＃128	＃2	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.8	0	5	10
＃129	＃3	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.8	0	0	5
＃130	＃4	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.7	0	0	5
＃131	＃5	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	19.6	0	5	5
＃132	＃6	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	19.0	0	5	5
＃133	＃7	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	19.3	0	5	10
＃134	＃8	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	17.7	0	5	5
＃135	＃9	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	18.6	0	5	10
＃136	＃10	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.6	0	0	5
＃137	＃11	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.9	0	0	5
＃138	＃12	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	19.4	0	5	5
＃139	＃13	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	18.9	0	0	5
＃140	＃14	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.8	0	0	5
＃141	＃15	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	17.6	0	5	5
＃142	＃16	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	18.8	0	5	10
＃143	＃17	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.6	0	5	5
＃144	＃18	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	5	18.7	0	0	5
＃145	＃19	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	19.7	0	5	10
＃146	＃20	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	18.8	0	5	10
＃147	＃21	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	160	4	18.7	0	5	5

【 0 1 9 8 】

【 表 1 8 】

実施例	樹脂組成物の製造						樹脂組成物の特性					
	鉄系黒色複合顔料		樹脂		添加剤		混練 温度 (℃)	分散 状態 (－)	黒色度 L*値 (－)	190℃で加熱した場合に 劣化変色した部分の面 積割合(%)		
種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)				30分	60分	90分	
実施例148	実施例22	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.3	0	0	5
# 149	# 23	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.6	0	0	0
# 150	# 24	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	17.8	0	0	0
# 151	# 25	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.1	0	0	0
# 152	# 26	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.8	0	0	5
# 153	# 27	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.5	0	5	5
# 154	# 28	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	4	18.3	0	5	10
# 155	# 29	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.5	0	0	5
# 156	# 30	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.1	0	0	0
# 157	# 31	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	17.4	0	0	0
# 158	# 32	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	17.8	0	0	0
# 159	# 33	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.3	0	0	0
# 160	# 34	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.4	0	0	0
# 161	# 35	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.4	0	0	0
# 162	# 36	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.5	0	0	0
# 163	# 37	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.6	0	0	0
# 164	# 38	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	17.2	0	0	5
# 165	# 39	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.3	0	0	5
# 166	# 40	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.2	0	0	0
# 167	# 41	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.3	0	5	5
# 168	# 42	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	5	18.1	0	0	0

【0199】

【表19】

比較例	樹脂組成物の製造						樹脂組成物の特性					
	黒色粒子		樹脂		添加剤		混練 温度 (℃)	分散 状態 (－)	黒色度 L*値 (－)	190℃で加熱した場合に 劣化変色した部分の面 積割合(%)		
			種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)				30分	60分	90分
比較例55	芯粒子1	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	24.6	15	30	50
＃56	＃2	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	2	26.1	30	60	85
＃57	＃3	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	22.4	15	35	60
＃58	＃4	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	22.4	10	20	40
＃59	＃5	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	24.8	5	20	60
＃60	＃6	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	2	27.5	5	15	25
＃61	カーボンブラックA	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	2	17.8	5	10	35
＃62	カーボンブラックB	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	2	18.6	5	10	15
＃63	カーボンブラックC	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	19.3	10	20	25
＃64	比較例1	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	23.2	10	20	35
＃65	＃2	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	24.5	10	20	25
＃66	＃3	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	22.6	10	25	30
＃67	＃4	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	21.8	15	25	35
＃68	＃5	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	24.5	10	15	25
＃69	＃6	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	2	22.9	10	20	30
＃70	＃7	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	21.8	15	25	35
＃71	＃8	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	24.4	10	15	20
＃72	＃9	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	22.9	10	20	30
＃73	＃10	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	21.8	10	25	35
＃74	＃11	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	3	23.5	10	20	30
＃75	＃12	5.0	ポリ塩化ビニル樹脂	95.0	ステアリン酸カルシウム	1.0	160	2	23.8	10	15	25

【0200】

【発明の効果】

本発明に係る鉄系黒色複合顔料は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことにより、ビヒクル中や樹脂組成物中における分散性に優れており、且つ、少ないカーボン

10

20

30

40

50

ブラック量で、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有しているので、塗料用、印刷インク用、化粧品用、ゴム・樹脂成形物用等の黒色顔料として好ましいものである。

【0201】

上記鉄系黒色複合顔料を用いて得られる本発明に係る塗料は、これを用いて塗膜を形成した場合、少ないカーボンブラック量で、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した塗料を用いて形成した塗膜の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有するとともに、得られた塗膜の耐酸性が優れているので、黒色塗料として好適である。

【0202】

上記鉄系黒色複合顔料を用いて得られる本発明に係るゴム・樹脂組成物は、少ないカーボンブラック量で、カーボンブラック微粒子粉末のみを使用した場合のゴム・樹脂組成物の黒色度に比べて同等又は遜色のない黒色度を有するとともに、耐酸性が優れているので、黒色のゴム・樹脂組成物として好ましいものである。

10

【0203】

そして、本発明に係る鉄系黒色複合顔料は、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散性が優れており、取り扱いやすく作業性に優れているので、工業的及び経済的に有利である。

【0204】

また、カーボンブラック微粒子粉末の使用量が少ないので、安全上、衛生上からも好ましいものである。

【図面の簡単な説明】

20

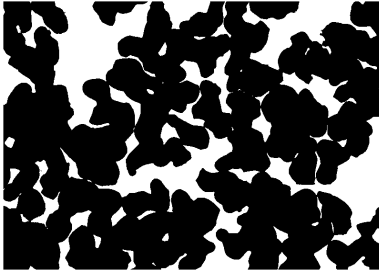
【図1】 発明の実施の形態で使用した粒状マンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（×20000）である。

【図2】 発明の実施の形態で使用したカーボンブラック微粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（×20000）である。

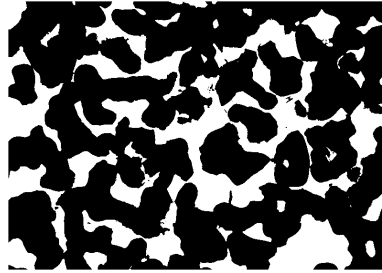
【図3】 発明の実施の形態で得られた鉄系黒色複合顔料の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（×20000）である。

【図4】 比較のために示したマンガ含有黒色ヘマタイト粒子粉末とカーボンブラック微粒子粉末との混合粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（×20000）である。

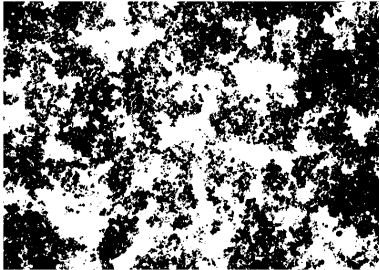
【図 1】



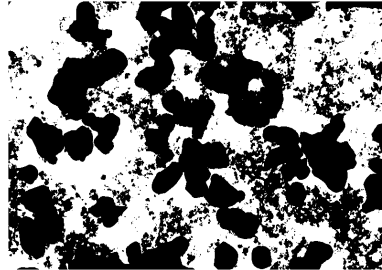
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭50-013300 (JP, B1)
特開昭59-223757 (JP, A)
特開平10-279314 (JP, A)
特開平11-323174 (JP, A)
特開昭63-222324 (JP, A)
特開平11-236506 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 1/24

C09C 3/12