

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7140974号

(P7140974)

(45)発行日 令和4年9月22日(2022.9.22)

(24)登録日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 C	1/36 (2006.01)	C 0 9 C	1/36
C 0 9 C	3/06 (2006.01)	C 0 9 C	3/06
C 0 9 C	1/48 (2006.01)	C 0 9 C	1/48
C 0 9 C	1/46 (2006.01)	C 0 9 C	1/46
C 0 9 C	1/24 (2006.01)	C 0 9 C	1/24

請求項の数 18 (全82頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-547653(P2018-547653)
 (86)(22)出願日 平成29年10月23日(2017.10.23)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/038189
 (87)国際公開番号 WO2018/079487
 (87)国際公開日 平成30年5月3日(2018.5.3)
 審査請求日 令和2年8月26日(2020.8.26)
 (31)優先権主張番号 特願2016-207774(P2016-207774)
 (32)優先日 平成28年10月24日(2016.10.24)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2017-72503(P2017-72503)
 (32)優先日 平成29年3月31日(2017.3.31)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2017-87582(P2017-87582)
 最終頁に続く

(73)特許権者 000000354
 石原産業株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
 (74)代理人 110000855弁理士法人浅村特許事務所
 (72)発明者 藤村 猛
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内
 (72)発明者 伊勢谷 匠吾
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内
 (72)発明者 下井田 博謙
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内
 (72)発明者 谷口 雄亮
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合顔料及びその製造方法、それを含む塗料組成物並びに塗膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機化合物と固着している無機着色顔料粒子を含んでなり、無機着色顔料粒子の複数個の粒子を、無機化合物を介して粒状に集合させた複合顔料であって、

前記無機化合物が、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物、水酸化物、又は水和酸化物であり、

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が1 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の50%以上であり、累積90%径(D90)が30 μm 以下である、前記複合顔料。

【請求項2】

前記体積累積分布において、粒子径が2 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の30%以上である、請求項1に記載の複合顔料。

【請求項3】

アクリル樹脂と配合することによって調製される塗料組成物の鏡面光沢度を、JIS-K5600-4-7に記載の方法にしたがって測定した場合に、幾何学条件60°での前記鏡面光沢度が5%以下である、請求項1又は請求項2に記載の複合顔料。

【請求項4】

アクリル樹脂と配合することによって調製される塗料組成物の鏡面光沢度を、JIS-K5600-4-7に記載の方法にしたがって測定した場合に、幾何学条件85°での前

記鏡面光沢度が40%以下である、請求項1乃至請求項3の何れかに記載の複合顔料。

【請求項5】

前記無機着色顔料が、二酸化チタン、低次酸化チタン、酸窒化チタン、酸化亜鉛、鉛白、カーボンブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄-クロム複合酸化物、銅-クロムブラック複合酸化物、Fe-Mn-Biブラック、弁柄、モリブデンレッド、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、群青、紺青、コバルトブルー、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト-アルミ-クロム系グリーン及びコバルト-チタン-ニッケル-亜鉛系グリーンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1乃至請求項4の何れかに記載の複合顔料。

10

【請求項6】

前記無機化合物が無機ケイ素化合物である、請求項1乃至請求項5の何れかに記載の複合顔料。

【請求項7】

前記無機着色顔料粒子が亜鉛元素を含有する、請求項1乃至請求項6の何れかに記載の複合顔料。

【請求項8】

前記無機着色顔料粒子の表面に前記亜鉛元素が存在する、請求項7に記載の複合顔料。

【請求項9】

前記亜鉛元素は、亜鉛酸化物及び／又は亜鉛水酸化物として存在する、請求項7又は請求項8に記載の複合顔料。

20

【請求項10】

前記無機着色顔料が二酸化チタン顔料である、請求項1乃至請求項9の何れかに記載の複合顔料。

【請求項11】

請求項1乃至請求項10の何れかに記載の複合顔料を含む艶消し用顔料。

【請求項12】

請求項1乃至請求項10の何れかに記載の複合顔料及び／又は請求項11に記載の艶消し用顔料と樹脂とを含む塗料組成物。

【請求項13】

アミン価を有する分散剤を含む、請求項12に記載の塗料組成物。

30

【請求項14】

請求項12又は請求項13に記載の塗料組成物を含んでなる塗膜。

【請求項15】

アクリル樹脂を含有し、JIS-K5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件60°での前記鏡面光沢度が5%以下である、請求項14に記載の塗膜。

【請求項16】

アクリル樹脂を含有し、JIS-K5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件85°での前記鏡面光沢度が40%以下である、請求項14又は請求項15に記載の塗膜。

40

【請求項17】

無機化合物源と、無機着色顔料粒子とを、前記無機化合物源の析出する無機化合物に換算した体積(Va)と前記無機着色顔料の体積(Vb)との体積比(Va/Vb)が0.3以上2以下となるように含有し、且つ、固形分濃度が75g/L以上450g/L以下であるスラリーを調製し、

前記スラリーのpHを調整することによる、前記無機化合物源に由来する無機化合物の析出によって前記無機着色顔料粒子を固着する、請求項1に記載の複合顔料の製造方法。

【請求項18】

亜鉛元素を含有する無機着色顔料粒子と無機化合物源とを含有するスラリーを調製し、

50

該スラリーのpHを調整することによる、前記無機化合物源に由来する無機化合物の析出によって前記無機着色顔料粒子を固着する、請求項7に記載の複合顔料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合顔料及びその製造方法、それを含む塗料組成物並びに塗膜に関する。詳細には、以下のとおりである。

本発明（本願第1発明）は、体質顔料と無機化合物とを含む複合顔料及びその製造方法、それを含む塗料組成物並びに塗膜に関する。

本発明（本願第2発明）は、酸化チタン顔料を含む複合顔料及びその製造方法、それを含む塗料組成物並びに塗膜に関する。

10

本発明（本願第3発明乃至本願第5発明）は、無機着色顔料を含む複合顔料及びその製造方法、それを含む塗料組成物並びに塗膜に関する。

【背景技術】

【0002】

対象物の表面に艶消し塗料を塗装することで、対象物の色感や質感を改質することが行われている。例えば、艶消し塗料を住宅の内壁に塗装することで、室内に落ち着いた雰囲気感を醸し出すことができる。また、日光や照明器具などの光があたる壁面や部材に艶消し塗料を塗装することで、家具や植栽、人物などの映りこみを抑制することができる。更に、車両本体に艶消し塗料を塗装する場合もある。一般に、車両の塗装は「艶あり」のものが多いが、艶消し塗装を施すことで独特且つ個性的な意匠感を創出することができる。

20

上述の用途のうち、前者（建材など）の用途では、着色の光沢塗料に艶消し剤を添加したもの（着色艶消し塗料）を用いるのが一般的である。これに対して、後者（車両など）の用途では、着色光沢塗料や光輝性塗料などを車両本体に塗装してベース層を形成し、その上から、透明の艶消し塗料を塗装してトップ層を形成することが一般的である。

【0003】

従来より、艶消し剤としてはシリカや樹脂ビーズ等が用いられている（特許文献1、2等）。中でもシリカの艶消し剤は艶消し特性が良好で、上述の建材用途、車両用途等で広く用いられる。

一方で、シリカの艶消し剤では、これを配合した艶消し塗料の増粘が生じ易い。特に、艶消しの程度を大きくする目的で艶消し剤の配合量を多くすると、塗料の増粘が顕著となり、塗装の作業性（ハンドリング性）が悪化する。これに対して、例えば、特許文献3には、疎水性シリカと無機系の充填剤（炭酸カルシウム、雲母、タルク、クレー等）との混合物を艶消し剤として用いることで、塗料の増粘を抑制する旨が記載されている。

30

【0004】

塗料の増粘抑制以外の目的でも、シリカと無機系の充填剤（体質顔料）との混合物を艶消し剤として用いることは各種検討されている。例えば、特許文献4には、車両用の透明（クリアー）艶消し塗料において、シリカとタルクとの混合物を艶消し剤として配合することで、シリカの凝集に起因する塗膜外観の品質低下を抑制したり、摩擦による艶消し塗膜の光沢増加を抑制したりすることが記載されている。また、特許文献5には、艶消しオーバープリントワニス組成物において、球状シリカゲルと体質顔料（炭酸カルシウム又は硫酸バリウム）との混合物を艶消し剤として配合することで、摩擦による艶消し塗膜の光沢増加を抑制することが記載されている。

40

【0005】

酸化チタン顔料などの無機着色顔料は、高い光沢を有する顔料として幅広い用途に用いられている。しかしながら、高い光沢を必要とせず、艶が少ない顔料が好まれる用途もある。例えば、建築物などの塗装材料には、艶が少ない顔料を用いると落ち着いた雰囲気を作り出すことができる。また、日光や照明器具などの光があたる壁面や部材に艶が少ない顔料を用いると、家具や植栽、人物などの映りこみを抑制することができる。

【0006】

50

一般に光沢が低く、艶が少ない塗膜を作製するには、例えば特許文献6に記載されているように、酸化チタン顔料と多孔質の炭酸カルシウムを含有させたフラットエマルジョン塗料を用いる。この炭酸カルシウムが、塗膜表面に微細な凹凸を形成し、入射光を拡散し易くすることで艶消し効果を発現することができる。また、特許文献1、2、7には、酸化チタン顔料等を含む光沢のある塗料（グロスエマルジョン塗料）に対して、球状シリカやケイ酸塩粒子、樹脂ビーズの艶消し剤を添加することを記載している。

【0007】

建築物などの塗装材料として、艶消し塗料が用いられることがある。例えば、艶消し塗料を建築物の内壁に塗工することで、内壁に落ち着いた雰囲気を醸し出すことができる。また、日光や照明器具などの光があたる壁面や部材に艶消し塗料を塗工することで、家具や植栽、人物などの映りこみを抑制することができる。

【0008】

一般に、艶消し塗料は、光沢のある無機着色顔料（例えば、二酸化チタンなどの無機白色顔料）と、光沢を抑えるための成分とを含有する。例えば、特許文献6には、二酸化チタン顔料と多孔質の炭酸カルシウムを含有させたフラットエマルジョン塗料が記載されている。炭酸カルシウムが、塗膜表面に微細な凹凸を形成し、入射光を拡散し易くすることで艶消し効果が発現する。また、特許文献1、2には、二酸化チタン顔料等を含む光沢のある塗料（グロスエマルジョン塗料）に対して、球状シリカや樹脂ビーズ等の艶消し剤を添加することが記載されている。

【0009】

また、光沢を抑える成分を用いることなく、艶消し塗料、艶消し塗膜を実現することも検討されている。例えば、特許文献8には、平均粒子径が $0.15 \sim 0.3 \mu\text{m}$ のルチル型又はアナターズ型の二酸化チタンの表面に、含水ケイ素及び含水アルミニウムを、 SiO_2 及び Al_2O_3 としてそれぞれ $2 \sim 15$ 重量%、 $1 \sim 10$ 重量%存在させ、更に有機ケイ素化合物などの有機金属化合物を $0.05 \sim 5$ 重量%存在させることが記載されている。このような二酸化チタン顔料は、光沢を抑えるための成分を用いなくても、高い隠ぺい力と優れた艶消し効果を奏する塗料を実現することができ、貯蔵安定性にも優れる、と記載されている。

【0010】

対象物の表面に艶消し塗料を塗装することで、対象物の色感や質感を改質することが行われている。例えば、艶消し塗料を住宅の内壁に塗装することで、室内に落ち着いた雰囲気を醸し出すことができる。また、日光や照明器具などの光があたる壁面や部材に艶消し塗料を塗装することで、家具や植栽、人物などの映りこみを抑制することができる。

【0011】

艶消し塗料としては、例えば、特許文献6に記載されているように、無機着色顔料（二酸化チタン顔料）と多孔質の炭酸カルシウムとを含有するフラットエマルジョン塗料が知られている。炭酸カルシウムが、塗膜表面に微細な凹凸を形成し、入射光を拡散し易くすることで艶消し効果を発現する。また、特許文献1、2には、無機着色顔料（二酸化チタン顔料等）を含む光沢塗料に対して、球状シリカや樹脂ビーズ等の艶消し剤を添加した艶消し塗料が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【文献】特開平08-209029号公報

特開2005-187701号公報

特開平09-157545号公報

特開2013-28778号公報

特開2005-272586号公報

特開2012-92289号公報

特開2016-3250号公報

10

20

30

40

50

特開平 09-25429 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述のように、特許文献 3～5 に記載の艶消し剤（シリカと体質顔料との混合系）では、シリカ単独の艶消し剤に対して、塗料の増粘が抑えられてハンドリング性に優れる等の利点を有する。その一方で、艶の抑制効果についてはシリカの艶消し剤よりも劣るという問題があった。また、体質顔料を併用した場合、艶消し塗膜の触感が悪化する（ザラザラとした触感になる）傾向にあった。

【0014】

また、上述した従来のフラットエマルジョン塗料では、塗料中の炭酸カルシウムが艶消し効果を発現し、無機着色顔料（例えば、酸化チタン顔料）が隠蔽性などの顔料特性を十分に発現するために、それらの顔料成分の強分散が必要となる。このため塗料化の労力が増大するという問題があった。

また、艶消し剤と光沢塗料（グロスエマルジョン塗料）との組み合わせでは、施工現場で艶消し剤を塗料に添加する場合、作業者が艶消し剤を計量し、塗料に攪拌混合する必要があるため、現場作業が煩雑になるという問題があった。更に、こうした煩雑な作業が加わることで、施工不良が生ずる場合があるという問題があった。加えて、艶消し剤は一般に高価であり、塗料のコスト増に繋がるという問題もあった。

【0015】

また、上述した特許文献 6 に記載のフラットエマルジョン塗料では、高い艶消し効果が得られ易いものの、塗膜表面に大きな凹凸が形成されることで、塗膜の触感が悪くなる（ザラザラとした触感になる）。また、グロスエマルジョン塗料と艶消し剤との組み合わせでは、適度な艶消し効果と適度な塗膜触感（滑らかさ）とが得られるものの、何れも十分ではなく、艶消し剤が高価であることからコスト増に繋がる。更に、特許文献 8 に記載の二酸化チタン顔料では、光沢の低減が十分ではなく、そのため十分な艶消し効果が得られていない。

このようなことから、上述した従来技術では、艶消し効果を高くしようとすると塗膜の触感が悪化し、塗膜の触感を優先しようとすると艶消し効果が小さくなるというように、艶消し効果と塗膜触感とを両立させることは困難であるという問題がある。

上述の問題は、二酸化チタンのような無機白色顔料を用いる場合に限られず、他の無機系の着色顔料を用いる場合にも起こる。

【0016】

また、従来のフラットエマルジョン塗料では、高い艶消し効果と十分な隠蔽性が得られるものの、そのために顔料成分の強分散が必要となる。このため塗料化の労力が増大するという問題があった。

また、光沢塗料と艶消し剤との組み合わせでは、適度な艶消し効果が得られるものの十分ではないという問題があった。もちろん、艶消し剤の配合量を多くすれば艶消し効果を大きくすることはできるが、それでは塗料の増粘を招いてしまう。高価な艶消し剤を多く配合することで塗料の製造コスト増にも繋がる。

【0017】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、省力で分散、塗料化でき、艶消し剤を用いなくとも十分な低光沢性（艶抑制効果）及び隠蔽性を発現可能な複合顔料及びその製造方法、この複合顔料を含有する塗料組成物、塗膜を提供することを目的とする。

また、本発明は、無機着色顔料を改質することで塗膜の艶を抑制することができ、低光沢性（艶抑制効果）顔料、艶消し顔料などとして種々の用途に用いることができる複合顔料及びその製造方法、並びに、塗膜に配合したときにも低い光沢と艶を持つ性質と良好な塗膜の触感とを両立させることができる塗料組成物や塗膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、硫酸バリウムなどの体質顔料を、シリカなどの無機化合物で固着させた複合顔料を艶消し剤として用いると、低粘度でハンドリング性に優れた艶消し塗料組成物を実現できるとともに、塗膜の状態が高い艶抑制効果と良好な塗膜触感とを実現できることを初めて見出した。

【0019】

本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、酸化チタン顔料と体質顔料とを固着した複合顔料を用いると、従来のフラットエマルジョン塗料に比べて省力で分散、塗料化することができ、且つ、艶消し剤を別途添加しなくても、低光沢性（艶抑制効果）及び隠蔽性を実現できることを初めて見出した。

10

【0020】

また、本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、二酸化チタンなどの無機着色顔料を無機化合物で固着させた複合顔料であって、特定の粒度分布を有するものを用いると、これを配合した塗料（塗膜）において、低い光沢（低い艶）と良好な塗膜触感とを両立させることができることを初めて見出した。

【0021】

また、本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、亜鉛元素を含有させた、二酸化チタン顔料などの無機着色顔料を無機化合物で固着させると、複合顔料の粒度を適度に大きくすることができるなどにより、それを配合した塗料を用いて形成した塗膜において高い艶消し効果を発現可能であることを初めて見出した。

20

【0022】

そして、本発明者らは、これらの知見に基づいて、以下のとおり本発明（「本願第1発明」乃至「本願第5発明」）を完成した。

【0023】

すなわち、本願第1発明は、

（1-1） 体質顔料を無機化合物で固着した複合顔料、

（1-2） レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積50％径（D50）が1～15 μmである、（1-1）に記載の複合顔料、

（1-3） レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積90％径（D90）が5～30 μmである、（1-1）又は（1-2）に記載の複合顔料、

30

（1-4） JIS K 5101-13-1に記載の方法で測定した吸油量が80（ml／100g）以下である、（1-1）乃至（1-3）の何れかに記載の複合顔料、

（1-5） 前記体質顔料が硫酸バリウムである、（1-1）乃至（1-3）の何れかに記載の複合顔料、

（1-6） 前記無機化合物が無機ケイ素化合物である、（1-1）乃至（1-5）の何れかに記載の複合顔料、

（1-7） （1-1）乃至（1-6）の何れかに記載の複合顔料を含む、艶消し剤、

（1-8） （1-1）乃至（1-7）の何れかに記載の複合顔料又は艶消し剤と樹脂とを少なくとも含む塗料組成物、

40

（1-9） アミン価を有する分散剤を含む、（1-8）に記載の塗料組成物、

（1-10） 着色材を含む、（1-8）又は（1-9）に記載の塗料組成物、

（1-11） （1-8）乃至（1-10）に記載の塗料組成物であって、着色のベース層の上から塗装される、艶消しトップコート形成用の塗料組成物、

（1-12） （1-8）乃至（1-11）の何れかに記載の塗料組成物を用いて形成した塗膜、

（1-13） 無機化合物源と体質顔料とを含有するスラリーのpHを調整して、前記無機化合物源に由来する無機化合物を析出させて前記体質顔料を固着する、複合顔料の製造方法、

（1-14） 前記無機化合物源の無機化合物換算での体積（Va）と前記体質顔料の体

50

積（ V_b ）との体積比（ V_a/V_b ）が0.1～3となるようにスラリーを調製する、（1-13）に記載の複合顔料の製造方法、などである。

【0024】

本願第2発明は、

（2-1） 少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料とを、無機化合物及び／又は有機化合物で固着した複合顔料、

（2-2） 少なくとも複数個の酸化チタン顔料と複数個の体質顔料とを、無機化合物及び／又は有機化合物で固着した、（2-1）に記載の複合顔料、

（2-3） レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積90%径（ D_{90} ）が20 μm 以下である、（2-1）又は（2-2）に記載の複合顔料、

（2-4） レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積50%径（ D_{50} ）が1～10 μm である、（2-1）乃至（2-3）の何れかに記載の複合顔料、

（2-5） 前記体質顔料が炭酸カルシウム及び／又は硫酸バリウムである、（2-1）乃至（2-4）の何れかに記載の複合顔料、

（2-6） 前記無機化合物が無機ケイ素化合物である（2-1）乃至（2-5）の何れかに記載の複合顔料、

（2-7） 更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物を表面に有する、（2-1）乃至（2-6）の何れかに記載の複合顔料、

（2-8） （2-1）乃至（2-7）の何れかに記載の複合顔料を含む艶消し用顔料、

（2-9） （2-1）乃至（2-7）の何れかに記載の複合顔料を含む建築物壁面塗装用顔料、

（2-10） （2-1）乃至（2-7）の何れかに記載の複合顔料を含む建材塗装用顔料、

（2-11） （2-1）乃至（2-7）の何れかに記載の複合顔料を含む自動車塗装用顔料、

（2-12） （2-1）乃至（2-7）の何れかに記載の複合顔料を含む家具塗装用顔料、

（2-13） （2-1）乃至（2-7）の何れかに記載の複合顔料を含む電気機械製品塗装用顔料、

（2-14） 少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料と無機化合物及び／又は有機化合物を含むスラリーを調製し、攪拌下、少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料とを無機化合物及び／又は有機化合物で固着する、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積50%径（ D_{50} ）が1～10 μm であり、累積90%径（ D_{90} ）が20 μm 以下である、複合顔料の製造方法、

（2-15） （2-1）乃至（2-13）の何れかに記載の顔料を含む塗料組成物、

（2-16） （2-15）に記載の塗料組成物を用いて形成した塗膜、

などである。

【0025】

本願第3発明は、

（3-1） 無機着色顔料を無機化合物で固着した複合顔料であって、

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が1 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の50%以上であり、累積90%径（ D_{90} ）が30 μm 以下である、複合顔料、

（3-2） 前記体積累積分布において、粒子径が2 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の30%以上である、（3-1）に記載の複合顔料、

（3-3） 前記複合顔料とアクリル樹脂とを含有する塗料組成物において、JIS-K 5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件60°での前

10

20

30

40

50

記鏡面光沢度が5%以下である、(3-1)又は(3-2)に記載の複合顔料、

(3-4) 前記複合顔料とアクリル樹脂とを含有する塗料組成物において、JIS-K 5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件85°での前記鏡面光沢度が40%以下である、(3-1)乃至(3-3)の何れかに記載の複合顔料、

(3-5) 前記無機着色顔料が、二酸化チタン、低次酸化チタン、酸窒化チタン、酸化亜鉛、鉛白、カーボンブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄-クロム複合酸化物、銅-クロムブラック複合酸化物、Fe-Mn-Biブラック、弁柄、モリブデンレッド、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、群青、紺青、コバルトブルー、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト-アルミ-クロム系グリーン及びコバルト-チタン-ニッケル-亜鉛系グリーンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、(3-1)乃至(3-4)の何れかに記載の複合顔料、

(3-6) 前記無機化合物が無機ケイ素化合物である、(3-1)乃至(3-5)の何れかに記載の複合顔料、

(3-7) (3-1)乃至(3-6)の何れかに記載の前記複合顔料を含む艶消し用顔料、

(3-8) (3-1)乃至(3-7)の何れかに記載の複合顔料と樹脂とを含む塗料組成物、

(3-9) (3-8)に記載の塗料組成物を用いて形成した塗膜、

(3-10) 前記複合顔料とアクリル樹脂とを含有し、JIS-K 5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件60°での前記鏡面光沢度が5%以下である、(3-9)に記載の塗膜、

(3-11) 前記複合顔料とアクリル樹脂とを含有し、JIS-K 5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件85°での前記鏡面光沢度が40%以下である、(3-9)又は(3-10)に記載の塗膜、

(3-12) 無機化合物源と、無機着色顔料とを、前記無機化合物源の析出する無機化合物に換算した体積(Va)と前記無機着色顔料の体積(Vb)との体積比(Va/Vb)が0.3~2となるように含有し、且つ、固形分濃度が75~450g/Lであるスラリーを調製し、

前記スラリーのpHを調整して、前記無機化合物源に由来する無機化合物の析出によって前記無機着色顔料を固着する、複合顔料の製造方法、
などである。

【0026】

本願第4発明は、

(4-1) 亜鉛元素を含有した無機着色顔料を無機化合物で固着してなる複合顔料、

(4-2) 前記無機着色顔料と体質顔料とを前記無機化合物で固着してなる、(4-1)に記載の複合顔料、

(4-3) 前記亜鉛元素が少なくとも前記無機着色顔料の表面に存在する、(4-1)又は(4-2)に記載の複合顔料、

(4-4) 前記亜鉛元素は、亜鉛酸化物及び／又は亜鉛水酸化物として存在する、(4-1)乃至(4-3)の何れかに記載の複合顔料、

(4-5) レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が2μm以上である前記複合顔料の存在比率が全体の70%以上である、(4-1)乃至(4-4)の何れかに記載の複合顔料、

(4-6) レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積90%径(D90)が30μm以下である、(4-1)乃至(4-5)の何れかに記載の複合顔料、

(4-7) 前記無機着色顔料が二酸化チタン顔料である、(4-1)乃至(4-6)の何れかに記載の複合顔料、

(4-8) 前記(4-1)乃至(4-7)の何れかに記載の複合顔料を含む艶消し用顔

10

20

30

40

50

料、

(4-9) 前記(4-1)乃至(4-8)の何れかに記載の前記複合顔料及び／又は前記艶消し用顔料と樹脂とを少なくとも含む塗料組成物、

(4-10) アミン価を有する分散剤を含む、(4-9)に記載の塗料組成物、

(4-11) 前記(4-9)又は(4-10)に記載の塗料組成物を用いて形成した塗膜、

(4-12) 亜鉛元素を含有する無機着色顔料と無機化合物源とを含有するスラリーを調製し、該スラリーのpHを調整して、前記無機化合物源に由来する無機化合物の析出によって前記無機着色顔料を固着する、複合顔料の製造方法、
などである。

【0027】

本願第5発明は、

(5-1) 無機化合物と固着している無機着色顔料粒子を含んでなる、複合顔料であって、

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が1 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の50%以上であり、累積90%径(D90)が30 μm 以下である、前記複合顔料、

(5-2) 前記体積累積分布において、粒子径が2 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の30%以上である、(5-1)に記載の複合顔料、

(5-3) アクリル樹脂と配合することによって調製される塗料組成物の鏡面光沢度を、JIS-K5600-4-7に記載の方法にしたがって測定した場合に、幾何学条件60°での前記鏡面光沢度が5%以下である、(5-1)又は(5-2)に記載の複合顔料、

(5-4) アクリル樹脂と配合することによって調製される塗料組成物の鏡面光沢度を、JIS-K5600-4-7に記載の方法にしたがって測定した場合に、幾何学条件85°での前記鏡面光沢度が40%以下である、(5-1)乃至(5-3)の何れかに記載の複合顔料、

(5-5) 前記無機着色顔料が、二酸化チタン、低次酸化チタン、酸窒化チタン、酸化亜鉛、鉛白、カーボンブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄-クロム複合酸化物、銅-クロムブラック複合酸化物、Fe-Mn-Biブラック、弁柄、モリブデンレッド、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、群青、紺青、コバルトブルー、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト-アルミ-クロム系グリーン及びコバルト-チタン-ニッケル-亜鉛系グリーンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、(5-1)乃至(5-4)の何れかに記載の複合顔料、

(5-6) 前記無機化合物が無機ケイ素化合物である、(5-1)乃至(5-5)の何れかに記載の複合顔料、

(5-7) 無機化合物と固着している、亜鉛元素を含有する無機着色顔料粒子を含んでなる、複合顔料、

(5-8) 前記無機着色顔料粒子が亜鉛元素を含有する、(5-1)乃至(5-6)の何れかに記載の複合顔料、

(5-9) 前記無機着色顔料粒子の表面に前記亜鉛元素が存在する、(5-7)又は(5-8)に記載の複合顔料、

(5-10) 前記亜鉛元素は、亜鉛酸化物及び／又は亜鉛水酸化物として存在する、(5-7)乃至(5-9)の何れかに記載の複合顔料、

(5-11) 前記無機着色顔料が二酸化チタン顔料である、(5-1)乃至(5-10)の何れかに記載の複合顔料、

(5-12) (5-1)乃至(5-11)の何れかに記載の複合顔料を含む艶消し用顔料、

(5-13) (5-1)乃至(5-11)の何れかに記載の前記複合顔料及び／又は(5-12)に記載の艶消し用顔料と樹脂とを含む塗料組成物、

10

20

30

40

50

(5-14) アミン価を有する分散剤を含む、(5-13)に記載の塗料組成物、
(5-15) (5-13)又は(5-14)に記載の塗料組成物を含んでなる塗膜、
(5-16) 前記複合顔料とアクリル樹脂とを含有し、JIS-K5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件60°での前記鏡面光沢度が5%以下である、(5-15)に記載の塗膜、

(5-17) アクリル樹脂を含有し、JIS-K5600-4-7に記載の方法で鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件85°での前記鏡面光沢度が40%以下である、(5-15)又は(5-16)に記載の塗膜、

(5-18) 無機化合物源と、無機着色顔料粒子とを、前記無機化合物源の析出する無機化合物に換算した体積(Va)と前記無機着色顔料の体積(Vb)との体積比(Va/Vb)が0.3以上2以下となるように含有し、且つ、固形分濃度が75g/L以上450g/L以下であるスラリーを調製し、

前記スラリーのpHを調整することによる、前記無機化合物源に由来する無機化合物の析出によって前記無機着色顔料粒子を固着する、複合顔料の製造方法、

(5-19) 亜鉛元素を含有する無機着色顔料粒子と無機化合物源とを含有するスラリーを調製し、前記スラリーのpHを調整することによる、前記無機化合物源に由来する無機化合物の析出によって前記無機着色顔料粒子を固着する、複合顔料の製造方法、などである。

【発明の効果】

【0028】

本願第1発明の複合顔料は、塗料(塗膜)に配合することで、塗膜の艶を十分に抑制することができる。この艶抑制の程度は、高い艶抑制効果を有する従来のシリカの艶消し剤と同程度である。

また、本願第1発明の複合顔料は、上述のように、高い艶抑制効果を発現することが可能でありながら、これを配合した塗料の増粘を十分に抑制することができ、ハンドリング性の良好な塗料組成物を実現することができる。

また、本願第1発明の複合顔料は、塗膜触感には不利に作用する体質顔料を含有しているにも関わらず、塗膜の触感を滑らかにすることができる。

以上のように、本発明の複合顔料は、従来の艶消し剤では実現が困難であった、高い艶抑制効果、良好なハンドリング性、及び良好な塗膜触感の全てを実現できる点において、優れている。

【0029】

更に、本願第1発明の複合顔料は、樹脂等に添加して軽く混合するだけで、省力で分散、塗料化することができる。分散が容易であることから、艶ムラ(塗膜の異なる位置における艶の程度のバラつき)を抑制することもできる。加えて、本発明の複合顔料は、比較的安価な材料で構成されるので、複合顔料及びこれを含む塗料組成物を安価に製造することができる。更に加えて、複合顔料を構成する体質顔料及び無機化合物の種類を適切に選択することにより、樹脂ビーズ系の艶消し剤よりも環境負荷の低い艶消し剤を実現することができる。

【0030】

また、本願第2発明の複合顔料は、酸化チタン顔料を使用する場合、十分な酸化チタン顔料特性(白色性、隠蔽性、着色性など)を持ち、酸化チタン白色顔料の光沢を抑え、艶を抑制する効果を有する。

具体的には、一般に「7分艶(JIS K5600-4-7:1999に準拠して測定した60°の鏡面光沢率が55~65%)」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し(60°の鏡面光沢率が5%以下)」と呼ばれる程度にまで艶を抑制することができる。

【0031】

また、本願第2発明の複合顔料は、累積90%径(D90)やメジアン径D50の値を適切な範囲に設定することができる。すなわち、累積90%径(D90)を20μm以下

10

20

30

40

50

とし、好ましくは、更にメジアン径 D_{50} を $1 \sim 10 \mu\text{m}$ とする。こうすることで、低光沢性（艶抑制効果）と隠蔽性を発現しつつ、塗膜の触感が滑らかにすることができる。同時に、塗膜に汚れが付きにくく、また汚れを除去しやすいという機能性を付与することができる。

【0032】

また、本願第2発明の複合顔料は、塗料樹脂などに添加して軽く混合するだけで、省力で分散、塗料化することが可能である。従って、艶消し剤を別途添加することなく低光沢性（艶抑制効果）を有する塗料を調製できるので、現場作業の効率化を図ることができ、ひいては施工不良の発生等を抑制することができる。更に、本発明の複合顔料は、比較的安価な材料で構成されるので、塗料組成物を安価に製造することができる。

10

【0033】

また、本願第3発明の複合顔料は、無機着色顔料を改質したものであり、塗料（塗膜）に配合した状態で、塗膜が低い光沢（低い艶）を発現する。具体的には、一般に「7分艶」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し」（JIS K 5600-4-7: 1999に準拠して測定した幾何学条件 60° の鏡面光沢度が5%以下）と呼ばれる程度にまで艶を抑制することができる。また、 85° 鏡面光沢度についても40%以下とすることができ、いわゆる底艶についても十分に抑制することができる。

【0034】

また、本願第3発明の複合顔料は、塗膜の触感も良好（滑らか）にすることができる。

上述した従来技術では、艶消し効果を高くしようとすると塗膜の触感が悪化し、塗膜の触感を優先しようとすると艶消し効果が小さくなるというように、艶消し効果と塗膜触感とを両立させることは困難であった。本発明の複合顔料は、高い艶消し効果と良好な塗膜の触感とを両立させることができる点で、優れている。

20

【0035】

更に、本願第3発明の複合顔料は、使用する無機着色顔料を改質することによって、光沢を抑えるための成分（体質顔料、艶消し剤など）を用いる必要がないようにすることもできるので、簡易な工程によって塗料、特に艶消し塗料を製造することができる。また、本発明の複合顔料は、樹脂等に添加して軽く混合するだけで、省力で分散、塗料化することができる。加えて、本発明の複合顔料は、比較的安価な材料で構成されるので、塗料組成物を安価に製造することができる。

30

【0036】

本願第4発明は、亜鉛元素を含有した無機着色顔料を無機化合物で固着した複合顔料であり、粒度分布を適切な範囲に設定することができ、塗料（塗膜）に配合した状態で、塗膜が低い光沢（低い艶）を発現する。

好ましくは、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上である前記複合顔料の存在比率を全体の70%以上とすることができる。こうすることで、塗膜の 60° 鏡面光沢度及び 85° 鏡面光沢度をより一層抑制することができる。更に、累積90%径（ D_{90} ）を $30 \mu\text{m}$ 以下とすることができ、これにより塗膜の触感を滑らかにすることができる。

【0037】

また、本願第4発明の複合顔料は、樹脂に添加して軽く混合するだけで塗料化することができる。従って、従来のフラットエマルジョン塗料のように顔料成分を強分散する必要がなく、省力で艶消し塗料を製造できる。更に、本発明の複合顔料を用いれば、光沢を抑えるための成分（体質顔料、艶消し剤など）を別途添加する必要がないようにすることもできるので、簡便に艶消し塗料を製造することができる。加えて、本発明の複合顔料は、比較的安価な材料で構成されるので、艶消し塗料を安価に製造することができる。

40

【0038】

本願第5発明の複合顔料は、無機着色顔料を改質したものであり、塗料（塗膜）に配合した状態で、塗膜が低い光沢（低い艶）を発現する。具体的には、一般に「7分艶」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し」（JIS K 5

50

600-4-7:1999に準拠して測定した幾何学条件60°の鏡面光沢度が5%以下)と呼ばれる程度にまで艶を抑制することができる。また、85°鏡面光沢度(いわゆる底艶)についても十分に抑制することができる。

【0039】

また、本願第5発明の複合顔料は、塗膜の触感も良好(滑らか)にすることができる。

上述した従来技術では、艶消し効果を高くしようとすると塗膜の触感が悪化し、塗膜の触感を優先しようとすると艶消し効果が小さくなるというように、艶消し効果と塗膜触感とを両立させることは困難であった。本発明の複合顔料は、高い艶消し効果と良好な塗膜の触感とを両立させることができる点で、優れている。

【0040】

更に、本願第5発明の複合顔料は、光沢を抑えるための成分(体質顔料、艶消し剤など)を用いる必要がないので、簡易な工程によって塗料、特に艶消し塗料を製造することができる。また、本発明の複合顔料は、樹脂等に添加して軽く混合するだけで、省力で分散、塗料化することができる。加えて、本発明の複合顔料は、比較的安価な材料で構成されるので、塗料組成物を安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の実施例1-1の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図2】本発明の実施例1-2の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図3】本発明の実施例1-3の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の実施例1-4の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の実施例1-1の複合顔料の体積累積粒度分布図である。

【図6】本願第2発明の実施例2-1の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図7】本願第2発明の実施例2-1の複合顔料の電子顕微鏡写真(拡大図)である。

【図8】本願第2発明の実施例2-2の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図9】本願第2発明の実施例2-3の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図10】本願第2発明の実施例2-4の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図11】本願第2発明の実施例2-5の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図12】本願第2発明の実施例2-6の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図13】本願第2発明の実施例2-7の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図14】本願第2発明の比較例2-1の二酸化チタン、炭酸カルシウムの混合粉体の電子顕微鏡写真である。

【図15】本願第3発明の実施例3-1の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図16】本願第3発明の実施例3-2の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図17】本願第3発明の実施例3-3の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図18】本願第3発明の実施例3-4の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図19】本願第3発明の実施例3-5の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図20】本願第3発明の実施例3-6の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図21】本願第3発明の実施例3-7の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図22】本願第3発明の実施例3-8の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図23】本願第3発明の実施例3-9の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図24】本願第3発明の比較例3-1の顔料の電子顕微鏡写真である。

【図25】本願第3発明の比較例3-2の顔料の電子顕微鏡写真である。

【図26】本願第3発明の実施例3-1の複合顔料の体積累積粒度分布図である。

【図27】本願第4発明の実施例4-1の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図28】本願第4発明の実施例4-1の複合顔料の電子顕微鏡写真(拡大図)である。

【図29】本願第4発明の実施例4-2の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図30】本願第4発明の実施例4-3の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図31】本願第4発明の実施例4-1の複合顔料の体積粒度分布図である。

【図32】本願第2発明の実施例2-1の複合顔料の電子顕微鏡写真(高倍率拡大図)で

10

20

30

40

50

ある。

【図 3 3】本願第 4 発明の実施例 4 - 3 の複合顔料の電子顕微鏡写真（高倍率拡大図）である。

【図 3 4】本願第 5 発明の実施例 5 - 6 の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【図 3 5】本願第 5 発明の実施例 5 - 7 の複合顔料の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明（「本願第 1 発明」乃至「本願第 5 発明」）の実施形態について以下に詳述する。

【0043】

[本発明（本願第 1 発明）の実施形態]

本発明の複合顔料は、体質顔料が無機化合物で固着されたものであり、無機化合物を介して、複数個の体質顔料の粒子を粒状に集合させたものである。

本発明において「体質顔料」とは、一般に、展色剤中に増量剤として加えられ、流動性、強度あるいは光学的性質の改善のために用いられるもので、それ自体の屈折率、隠蔽力、及び着色力が小さな顔料であって、展色剤と練り合わせたときに透明又は半透明となるものをいう。体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸バリウム、カオリン、タルクなどが挙げられる。中でも、体質顔料として硫酸バリウムを用いると、複合顔料に耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、放射線遮蔽特性などを付与することができる。

【0044】

本発明の複合顔料を構成する体質顔料の大きさは、その平均一次粒子径が 0.1 ~ 1.0 μm であることが好ましく、0.15 ~ 0.7 μm であることがより好ましく、0.2 ~ 0.5 μm であることが更に好ましい。体質顔料の平均一次粒子径を上記範囲内とすると、体質顔料を無機化合物で固着して集合させたときに、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。

平均一次粒子径は、電子顕微鏡法にて測定することができる。詳細には、透過型電子顕微鏡（日立製作所製 H-7000）を用いて、体質顔料の粒子を撮影し、自動画像処理解析装置（ニレコ製 ルーゼックス AP）を用いて画像処理を行い、2000 個の粒子について一次粒子径を測定し、その平均値を平均一次粒子径とする。

【0045】

体質顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得る。

【0046】

上記の体質顔料を固着するために用いる無機化合物としては、固着性あるいは凝集性を有する無機化合物、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどが挙げられ、体質顔料以外の無機化合物の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0047】

上記無機化合物としては、無機ケイ素化合物が好ましく、特にシリカが好ましい。無機ケイ素化合物を用いることで、複合顔料の比表面積や吸油量を適度な値とすることができ、これを配合した塗料の取り扱い（ハンドリング）を容易とすることができる。

【0048】

本発明の複合顔料では、複合顔料中の体質顔料と無機化合物との含有比が、体質顔料の体積を 1 とした場合に、無機化合物の体積が 0.1 ~ 3 であることが好ましい。また、塗膜の艶抑制の観点からすれば、体質顔料の体積 1 に対して無機化合物の体積が 0.3 ~ 3 であることがより好ましい。更に、塗料の粘度（ハンドリング性）の観点からすれば、体質顔料の体積 1 に対して無機化合物の体積が 0.1 ~ 1.5 であることがより好ましい。加えて、塗膜の艶抑制、及び塗料のハンドリング性の両観点からすれば、体質顔料の体積

10

20

30

40

50

1 に対して無機化合物の体積が 0.3～1.5 であることが更に好ましい。

【0049】

体質顔料の固着には、上記の無機化合物と同様の特性（体質顔料を固着する性質）を有する有機化合物を用いてもよい。有機化合物としては、有機系凝集剤、有機系凝結剤等が使用できる。有機系凝集剤、有機系凝結剤としては、その高分子鎖により複数の粒子を絡み取り凝集させることができるものであれば特に限定されず、カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物を用いることができる。有機化合物の含有率は適宜設定することができる。

【0050】

本発明の複合顔料は、体質顔料が無機化合物によって固着された集合体の形態をとる。このとき、体質顔料の間に殆ど隙間が無い（密に複合化された）状態となってもよいし、適度に隙間が形成された（粗に複合化された）状態となってもよい。また、上述の密に複合化された状態のもの（一次集合体）が複数個集合して、一次集合体同士の間にも適度に隙間が形成された二次集合体を形成していてもよい。複合顔料の粒子の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得るが、球状、略球状等であればより好ましい。

10

【0051】

本発明の複合顔料において、無機化合物は、その機能（体質顔料同士を固着する機能）を果たすために、少なくとも体質顔料の粒子間に存在している必要があるが、これに加えて、複合顔料の粒子表面の一部又は全部を被覆するように無機化合物が存在していてもよい。

20

【0052】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積 50% 径（D50）が、1～15 μm であることが好ましい。複合顔料の体積粒度分布の測定には、例えば、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」（堀場製作所製）を用いることができる。

【0053】

D50 がこのような値をとる場合、この複合顔料を配合した塗膜において、艶抑制効果を高い次元で発現させることができる。具体的には、顔料体積濃度（PVC）20% でクリヤー塗料を調整し、これを塗膜化して、JIS K5600-4-7:1999 に準拠して鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件 60° の鏡面光沢度を 5% 以下とすることができる。これは、一般に「7 分艶（60° の鏡面光沢度が 55～65%）」や「5 分艶」、「3 分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し」と呼ばれる程度にまで艶が抑制されていることを意味する。

30

【0054】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積 90% 径（D90）が、5～30 μm であることが好ましい。こうすることで、複合顔料を配合した塗膜において、いわゆる「底艶」についても十分に抑制することができる。具体的には、顔料体積濃度（PVC）20% でクリヤー塗料を調整し、これを塗膜化して、JIS K5600-4-7:1999 に準拠して測定した幾何学条件 85° の鏡面光沢度（底艶）を、10% 以下に抑制することができる。

40

【0055】

また、本発明の複合顔料は、塗膜に配合した状態での塗膜触感が良好（滑らか）であることを特徴とするが、上述の累積 90% 径（D90）が 30 μm 以下であると、十分に滑らかな塗膜触感を実現することができるので好ましい。塗膜触感の観点からすれば、累積 90% 径（D90）は 20 μm 以下であることがより好ましい。

塗膜触感の評価指標としては、例えば、塗膜の摩擦係数を用いることができ、摩擦係数としては、MIU（平均摩擦係数）や、MMD（平均摩擦係数の変動）などを用いることができる。これらの摩擦係数は、例えば、摩擦感テスター（カトーテック製、KES-SE

50

)を用いて測定することができる。

本発明の複合顔料では、累積90%径(D90)を20 μ m以下とすることで、MMD(平均摩擦係数の変動)の値を0.02以下とすることができ、好ましくは0.01以下とすることができる。

【0056】

本発明の複合顔料は、JIS K 5101-13-1に記載の方法で測定した吸油量が80(ml/100g)以下であることが好ましい。こうすることで、本発明の複合顔料を塗料に配合した場合の増粘を十分に抑制することができる。塗料の粘度抑制(ハンドリング性向上)の観点からすれば、吸油量は60(ml/100g)以下であることがより好ましい。

【0057】

本発明の複合顔料は、上記構成に加えて、その外表面に更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物を有していてもよい。この無機化合物及び／又は有機化合物は、本発明の複合顔料の表面に存在(具体的には、その表面の一部又は全部を被覆するように存在)する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いるものであるため、上述の固着に用いる無機化合物や有機化合物(「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」とも称する)とは機能が異なる。そのため、ここでは、「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」は適宜区別される。

なお、「固着用」や「表面用」という表記がなく、また前後の文脈からも判断できない場合には、通常、「固着用」を意味する。

【0058】

このような表面処理用無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどを用いることができる。複合顔料をこれらの無機化合物で処理することにより、耐酸性、耐候性の向上、あるいは樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0059】

また、本発明の複合顔料の表面に存在させる表面処理用有機化合物としては、シリコン樹脂等の有機ケイ素化合物、シロキサン、シランカップリング剤、ステアリン酸、ラウリン酸などのカルボン酸、ポリオール、アミンなどが挙げられる。艶消し剤をこれらの有機化合物で処理することにより、樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0060】

本発明の複合顔料は、例えば以下のような方法で製造することができる。すなわち、体質顔料と無機化合物源とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化する。

本発明における「無機化合物源」とは、後述するスラリーのpH調整により無機化合物として析出するもののことを意味する。このような無機化合物源としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、塩化第一スズ、四塩化チタンなどが挙げられる。無機化合物源としてはケイ酸ナトリウムが好ましい。ケイ酸ナトリウムとしては、JIS 1408-1966に規定されている1号、2号、3号ともに用いることができるが、入手し易さ、ハンドリングの点で3号を用いることが好ましい。

【0061】

ここで、上記スラリーの調製においては、無機化合物源の体積(Va)と体質顔料の体積(Vb)との体積比(Va/Vb)が、0.1~3となるように設定することが好ましい。ここで、無機化合物源の体積(Va)は、後述のpH調整の結果、析出する無機化合物に換算した場合の体積を意味する。このような体積比とすることにより、無機化合物による十分な固着作用を得ることができ、複合顔料を適度な大きさ(好ましい粒度分布)とすることができる。

【0062】

続いて、上記スラリーのpH調整を行うことで、無機化合物源由来の無機化合物が析出し、無機化合物によって体質顔料が固着される。

無機化合物源としてケイ酸ナトリウムを用いる場合、上記スラリーを加熱し、50～100℃程度に保持しながら、希硫酸を添加してpHを2～10に調整するのが好ましい。こうすることで、遊離のシリカの生成を抑制しつつ、適度な大きさ（好ましい粒度分布）の複合顔料を得ることができる。上記希硫酸添加によるpH調整においては、pHを6～9の範囲に調整することがより好ましく、7～8の範囲に調整することが更に好ましい。

また、無機化合物源として硫酸アルミニウムを用いる場合、上記スラリーを加熱し、50～100℃程度に保持しながら、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）を添加してpHを4～13に調整することが好ましい。

10

【0063】

上記工程に続いて、必要に応じて公知の方法で脱水洗浄、乾燥し、適宜粉碎することができる。更に必要に応じて、上記で乾燥したものをより高い温度で焼成してもよい。焼成温度は適宜設定することができ、例えば300～900℃程度が好ましい。

【0064】

以上では、体質顔料を無機化合物で固着する方法について説明したが、体質顔料を有機化合物で固着することも可能である。すなわち、体質顔料と有機化合物（カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物からなる有機系凝集剤、有機系凝結剤等）とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化して、体質顔料を固着する。こうすることで、体質顔料が有機化合物で固着された複合顔料を製造することができる。

20

【0065】

上述の各種方法で製造した本発明の複合顔料は、粗大粒子を除去する目的で分級してもよい。分級は、粉碎あるいは篩によって行うことができる。粉碎による分級方法は特に限定されず、例えば、アトマイザー等を挙げることができる。篩による分級方法としては、湿式分級、乾式分級などを挙げることができる。

【0066】

本発明の複合顔料を更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理する場合は、湿式法や乾式法などの公知の方法を用いて実施することができる。このとき、作製した複合顔料を壊さないようにするために、高トルクのかかる処理方法は避けることが好ましい。例えば、湿式法では、本発明の複合顔料と無機化合物及び／又は有機化合物に水又は有機溶剤を添加し、混合することで本発明の艶消し剤を無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理することができる。

30

【0067】

本発明の複合顔料は、種々の用途に用いることができる。例えば、建築物壁面塗装用（外装、内装、天井、床や浴槽、台所、トイレ等の壁面や床等）や建材塗装用、車両塗装用、家具塗装用、電気機械製品塗装用などの塗料組成物に配合する艶消し剤として、好適に用いられる。また、本発明の複合顔料は、プラスチック、ゴム、ラテックス、エラストマ等に艶消し剤として配合することができる。艶消し剤として用いるには、本発明の複合顔料自体を用いることもでき、従来の艶消し剤、着色材、添加剤などと混合して用いることもできる。更に、本発明の複合顔料は、増量剤、添加剤、充填剤、体質顔料、流動性付与剤、強度補助剤、光学的性質の改善剤などとしても各種塗料組成物やプラスチック、ゴム、ラテックス、エラストマ、セラミックス、ガラス、金属等に配合することができる。

40

【0068】

本発明の塗料組成物は、上述の複合顔料と樹脂とを含有するものであり、必要に応じて、着色材、分散剤、添加剤、溶剤などを含有する。

本発明の塗料組成物に含まれる樹脂としては、フェノール樹脂、アルキド樹脂、アクリルアルキド樹脂、アクリル樹脂、アクリルエマルション樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、アク

50

リルウレタン樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、フッ素樹脂などの各種塗料用樹脂が挙げられる。

【0069】

着色材としては、顔料、染料などを用いることができる。本発明の塗料組成物に含まれる顔料としては、各種無機系の顔料（二酸化チタン、酸化亜鉛、鉛白、低次酸化チタン、酸化チタン（チタンブラック）、カーボンブラック、ボーンブラック（骨炭）、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄－クロム複合酸化物、銅－クロムブラック複合酸化物、Fe－Mn－Biブラック、弁柄、モリブデンレッド、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、群青、紺青、コバルトブルー、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト－アルミ－クロム系グリーン、コバルト－チタン－ニッケル－亜鉛系グリーン等）や、各種有機系の顔料（レーキレッド4R、ITRレッド、ナフトールレッド、ピラロゾンオレンジ、ピラロゾンレッド、ベンツイミダゾロンオレンジ、ウォッチングレッド、レーキレッドR、ボルドー10B、ボンマルーンライト、アントラキノンレッド、ジアントラキノンレッド、アンタントロンレッド、アンタントロンオレンジ、ペリレンレッド、ペリレンマルーン、ペリレンバイオレット、ペリノンオレンジ、キナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット、キナクリドンマゼンタ、ジメチルマゼンタ、ジクロロキナクリドンマゼンタ、ジクロロマゼンタ、キナクリドンマルーン、キナクリドンスカーレット、ジケトピロロピロール、ファーストイエロー、ベンツイミダゾロニイエロー、ジアリリドイエロー、イソインドリンイエロー、キノフタロニイエロー、フタロシアニングリーン、塩素化フタロシアニングリーン、臭素化フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、スレンブルー、ジオキサジンバイオレット等）を用いることができる。また染料としては、塩基性染料（ローダミン、ビスマルクグリーン、マラカイトグリーン、メチルバイオレット等）、直接染料（コンゴレッド、ダイレクトスカーレット等）、酸性染料（メタニルイエロー、ニグロシン、アシッドファーストレッド等）、含金属錯塩染料、油性染料等を用いることができる。これらの着色材の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

また、塗料組成物に着色材を配合しないことにより、透明（半透明）の艶消し塗料とすることもできる。このような透明（半透明）の艶消し塗料は、車両用の用途などにおいて、ベース層（着色光沢塗料や光輝性塗料などを基材に塗装して形成した層）の上から塗装するトップコートとして用いることができる。

【0070】

本発明の塗料組成物に含まれる添加剤としては各種の一般に用いられる乳化剤、不凍剤、pH調整剤、増粘剤、消泡剤などが挙げられる。溶剤としては、水、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸アミン、エチレングリコール等が挙げられる。分散剤は、複合顔料を合成するときに用いた無機化合物の種類に応じて適宜選択する。例えば、上述の無機化合物にシリカを用いた場合、上述の複合顔料の表面にはシリカが存在しているため、表面がわずかに酸性である。この場合、分散剤としてはアミン価を有する分散剤を用いることがより好ましい。具体的にはBYK社製「DISPERBYK（登録商標）－183」、「DISPERBYK（登録商標）－184」、「DISPERBYK（登録商標）－185」等がある。

複合顔料と樹脂、必要に応じて上述の着色材、分散剤、添加剤、溶剤等とを分散機で攪拌し、必要に応じて脱泡して本発明の塗料組成物を調製することができる。

【0071】

本発明の塗料組成物は、光沢塗料に本発明の複合顔料を添加するなどして着色の艶消し塗料とする場合、複合顔料の添加量は0.1～10質量%とすることが好ましく、1～5質量%とすることがより好ましい。

また、着色材の含有量を極少量としたり、着色材を含有させたりしないことで、透明（半透明の）トップコート用艶消し塗料とする場合、複合顔料の顔料体積濃度（PVC）を5～40%の範囲とすることが好ましく、10～30%の範囲とすることがより好ましく

、15～25%の範囲とすることが更に好ましい。このような範囲とすることで、ベース層の発色を維持しつつ、十分に艶を抑制可能なトップコート用艶消し塗料とすることができる。

【0072】

本発明の塗膜は、上述の塗料組成物を対象物に塗装し、硬化させたものである。すなわち上述の塗料組成物を刷毛・ウールローラー等を用いて対象物に塗装し、乾燥させることで本発明の塗膜を得ることができる。対象物としては、建材（コンクリート、モルタル、石膏、漆喰、プラスチック、ガラス、陶器、石、木等）や車両の本体（金属製、プラスチック製）、家具や電気機械製品（プラスチック製、ガラス製、陶器製、石製、木製等）が挙げられる。対象物は、本発明の塗料組成物とは異なる塗料組成物（光沢塗料、光輝性塗料など）で予め塗装されたものであってもよい。

10

【0073】

[本発明（本願第2発明）の実施形態]

本発明の複合顔料は、少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料とを、無機化合物及び／又は有機化合物で固着した複合顔料である。

【0074】

本発明の複合顔料は、少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料とを、無機化合物及び／又は有機化合物で固着した形態をとる。複合顔料は各種の態様を取り得るが、代表的には、少なくとも複数個の酸化チタン顔料と複数個の体質顔料とが、無機化合物及び／又は有機化合物で固着した態様が挙げられる。このとき、同種の構成粒子（酸化チタン顔料同士、あるいは体質顔料同士）が特定箇所に塊まって存在するのではなく、酸化チタン顔料の間に体質顔料が存在した状態であることが好ましい。体質顔料がスペーサーの役割を果たすことで、低光沢性（艶抑制効果）や隠蔽性を向上させることができる。もちろん、必ずしも全ての酸化チタン顔料の間に体質顔料が存在している必要はなく、複合顔料の一部の領域には同種の構成粒子が塊まって存在する領域が形成されていてもよいが、複合顔料を巨視的に見た場合に、複数の酸化チタン顔料と体質顔料とが満遍なく分散して存在する態様が好ましい。

20

また、複合顔料中で複数個の酸化チタン顔料と体質顔料とを分散配置させる観点からすれば、酸化チタン顔料及び／又は体質顔料の形状が、球状あるいは略球状であることが好ましい。

30

【0075】

ここで、上述のように、複合顔料中の複数個の酸化チタン顔料と体質顔料とが満遍なく分散して存在した状態を取り易くするためには、体質顔料の平均一次粒子径が酸化チタン粒子の平均一次粒子径と同程度であるか、酸化チタン粒子の平均一次粒子径よりも小さいことが好ましい。具体的には、酸化チタン粒子の平均一次粒子径を1とした場合に、体質顔料の平均一次粒子径が0.1～1.5であることが好ましく、0.5～1であることがより好ましい。このように、酸化チタン顔料と同程度、あるいは酸化チタン顔料よりも小さい体質顔料を用いることで、酸化チタン顔料間で体質顔料がスペーサーとして機能し易くなるからである。

平均一次粒子径は、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で既述した、平均一次粒子径を測定するのに用いた電子顕微鏡法にて同じ方法で測定することができる。

40

【0076】

また、酸化チタン顔料と体質顔料とは、無機化合物及び／又は有機化合物によって、互いに殆ど隙間が無い（密に複合化された）状態となってもよいし、適度に空隙が形成された（粗に複合化された）状態となってもよい。また、上述の密に複合化された状態のもの（一次複合粒子）が複数個集合して、一次複合粒子同士の間に適度に空隙が形成された二次複合粒子を形成していてもよい。複合顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得るが、球状、略球状等であればより好ましい。

【0077】

50

本発明の複合顔料において、無機化合物及び／又は有機化合物は、複合顔料の構成粒子（酸化チタン顔料及び体質顔料等）を固着させる。従って、少なくとも構成粒子の間に存在している必要があるが、更に、複合顔料の表面（具体的には、複合顔料の粒子表面）の一部又は全部を被覆するように存在していてもよい。この場合、両者の機能に着目して、前者（複合顔料の前記構成粒子を固着するために用いる無機化合物及び／又は有機化合物）を「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」と、後者（複合顔料の表面の一部又は全部を被覆するように存在する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いる無機化合物及び／又は有機化合物）を「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と称して適宜区別する。

なお、「固着用」や「表面用」という表記がなく、また前後の文脈からも判断できない場合には、通常、「固着用」を意味する。

【0078】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した累積90%径（D90）（体積累積分布における累積90%径）が20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下であることがより好ましい。

複合顔料の累積90%径（D90）は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。このような装置としては、例えば、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」（堀場製作所製）を用いることができる。

【0079】

一般的なフラットエマルジョン塗料は、艶消し効果を発現する一方で、塗膜の表面は粗くなる。その結果、塗膜の触感がザラザラとしたり、塗膜に汚れが付きやすく、また汚れを除去しにくいことが多い。これに対して、累積90%径（D90）が20 μm 以下である本発明の複合顔料を用いた場合、塗膜表面が平滑になることで、低光沢性（艶抑制効果）を発現しつつ、塗膜の触感が滑らかであるという、独特の意匠感を発現させることができる。同時に、塗膜に汚れが付きにくく、また汚れを除去し易いという機能性を付与することができる。

【0080】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定したメジアン径D50（体積累積分布における累積50%径）が1～10 μm であることが好ましく、1～3 μm であることがより好ましい。このような本発明の複合顔料を塗料化して用いることで、塗膜の表面をより一層、平滑とすることができる。その結果、低光沢性（艶抑制効果）を発現しつつ、塗膜の触感の滑らかさ、塗膜に汚れが付きにくさ（汚れの除去しやすさ）をより向上させることができる。

複合顔料のメジアン径D50は、上述したD90と同様に、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」（堀場製作所製）等を用いて測定することができる。

【0081】

本発明の複合顔料を構成する酸化チタン顔料は、その平均一次粒子径が0.1～1.0 μm であることが好ましく、0.1～0.5 μm であることがより好ましく、0.1～0.3 μm であることが更に好ましい。酸化チタン顔料の平均一次粒子径を上記範囲内とすることで、酸化チタン顔料と体質顔料とを複合化したときに、複合顔料を適度な大きさとすることができる。その結果、低光沢性（艶抑制効果）と隠蔽性を向上させることができ、また、塗膜の触感をより滑らかなものとするので好ましい。

酸化チタン顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得る。

【0082】

酸化チタン顔料の結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の何れも用いることができるが、ルチル型、アナターゼ型を用いることが好ましい。複合顔料を塗料樹脂等に配合する場合、光触媒活性による塗料樹脂の劣化を抑制する観点から、ルチル型を用いることがより好ましい。尚、酸化チタン粒子は、いわゆる硫酸法、塩素法の何れの方法で製造したものも用いることができる。

10

20

30

40

50

【0083】

本発明の複合顔料を構成する体質顔料としては、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、沈降性（合成）炭酸カルシウムなど）、硫酸バリウム（沈降性（合成）硫酸バリウムなど）、パライト粉、タルク、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ホワイต์カーボンなどが挙げられる。体質顔料としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウムが好ましい。

後述するように、本発明の複合顔料において、体質顔料は、酸化チタン顔料同士の間に入り、粒子間に適度な間隔を設けるためのスペーサーとして機能する。このような機能を実現するためには、体質顔料の体積が重要となる。この点で、炭酸カルシウムは、比較的比重が小さく、少ない使用量でも十分な体積を確保できる。従って、コストの観点からすれば、体質顔料に炭酸カルシウムを用いることがより好ましい。また、炭酸カルシウムの中でも、特に、沈降性（合成）炭酸カルシウムが好ましい。沈降性（合成）炭酸カルシウムは、所望の粒子サイズに設計がし易く、所望の粒子径のものを入手し易いからである。

【0084】

本発明の複合顔料を構成する体質顔料は、その平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 0.35 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。体質顔料の平均一次粒子径を上記範囲内とすることで、酸化チタン顔料と体質顔料とを複合化したときに、複合顔料を適度な大きさとすることができ、低光沢性（艶抑制効果）と隠蔽性を向上させるとともに、塗膜の触感をより滑らかなものとすることができるので好ましい。

体質顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得る。

【0085】

本発明の複合顔料では、酸化チタン顔料と体質顔料との含有率は適宜設定することができるが、質量比において、酸化チタンの質量を1とした場合に、体質顔料の質量が $0.01 \sim 100$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 10$ であることがより好ましく、 $0.2 \sim 1$ であることが更に好ましい。

【0086】

上記の酸化チタン顔料と体質顔料とを強固に固着するために、無機化合物及び／又は有機化合物を用いる。無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛などの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化亜鉛などを用いることができる。

【0087】

上記無機化合物としては、複合顔料の比表面積の増大、これに伴う吸油量の増大を抑制する観点から、シリカを用いることが好ましい。こうすることで、塗料化時の塗料の粘度増大を抑制することができる。

【0088】

本発明の複合顔料では、固着に無機化合物を用いる場合（即ち、固着用無機化合物を用いる場合）、顔料成分（酸化チタン及び体質顔料等）と無機化合物との含有率が、質量比において、顔料成分の質量を1とした場合に、無機化合物の質量が $0.01 \sim 100$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 10$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 0.5$ であることが更に好ましい。

【0089】

本発明の複合顔料を構成する固着用有機化合物としては、有機系凝集剤、有機系凝結剤等が使用できる。有機系凝集剤、有機系凝結剤としては、その高分子鎖により複数の粒子を絡み取り凝集させることができるものであれば特に限定されず、カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物を用いることができる。有機化合物との含有率は適宜設定することができるが、質量比において、顔料成分の質量を1とした場合に、有機化合物の質量が $0.001 \sim 1$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.1$

であることがより好ましく、0.01～0.05であることが更に好ましい。

【0090】

本発明の複合顔料は、表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物を表面に有していてもよい。上述のとおり、この無機化合物及び／又は有機化合物は本発明の複合顔料の表面の一部又は全部を被覆するように存在する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いるものであるため、「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」とは機能が異なる。そのため、ここでは、「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」は区別される。

【0091】

このような表面処理用無機化合物としては、例えば、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]において表面処理用無機化合物として例示したものがそのまま挙げられる。

10

【0092】

また、本発明の複合顔料の表面に存在させる表面処理用有機化合物としては、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で複合顔料の表面に存在させる有機化合物として例示したものがそのまま挙げられ、複合顔料をこれらの表面処理用有機化合物で処理することにより、樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0093】

本発明の複合顔料は、酸化チタン顔料、体質顔料の他に必要に応じて、種々の着色顔料、有機顔料、有機染料、遮熱顔料等の機能性顔料を適宜配合してもよい。

【0094】

本発明の複合顔料は、各種公知の方法で製造することができ、例えば造粒機で造粒することもできるが微細な複合顔料が製造でき難い。そこで、少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料と無機化合物及び／又は有機化合物を含むスラリーを調製し、攪拌下、少なくとも酸化チタン顔料と体質顔料とを無機化合物及び／又は有機化合物で固着すると、メジアン径D50及び累積90%径(D90)が上記範囲の微細な複合顔料を容易に製造することができるため好ましい方法である。

20

【0095】

具体的には、酸化チタン顔料と体質顔料（炭酸カルシウム、硫酸バリウム等）等と無機化合物及び／又は有機化合物を水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化する。無機化合物としてはケイ酸ナトリウムが好ましく、JIS 1408-1966に規定されている1号、2号、3号ともに用いることができるが、入手し易さ、ハンドリングの点で3号を用いることが好ましい。このスラリーを加熱し、50～100℃程度に保持しながら、希硫酸を添加してpHを調整する。この際、用いる体質顔料によって調整するpHの値は異なる。例えば、体質顔料に炭酸カルシウムを用い場合、pHを7.0～10.0程度に調整する。体質顔料に硫酸バリウムを用いた場合、pHを3.0～10.0程度に調整する。こうすることで、溶液中に、複数個の酸化チタン顔料と体質顔料とが無機化合物及び／又は有機化合物で固着された複合顔料を得ることができる。より適切なサイズの複合顔料を得るためには、pHを7.0～7.5の範囲に調整することが好ましい。そのあとは必要に応じて公知の方法で脱水洗浄、乾燥し、適宜粉碎して、本発明の複合顔料を製造することができる。更に必要に応じて、上記で乾燥したものをより高い温度で焼成してもよい。焼成温度は適宜設定することができ、例えば300～900℃程度が好ましい。

30

【0096】

各種公知の方法で製造した本発明の複合顔料は、粗大粒子を除去する目的で分級してもよい。分級は、粉碎あるいは篩によって行うことができる。粉碎や篩による分級方法は、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で既述した分級方法と同じ方法で行うことができる。

40

【0097】

本発明の複合顔料を表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理する場合は、湿式法や乾式法などの公知の方法を用いて実施することができ、この際の好ましい実施

50

態様は、[本発明（本願第1発明）の実施形態]で述べたとおりである。

【0098】

本発明の複合顔料は、低光沢性（艶抑制効果）を有する白色顔料（艶消し用顔料）として種々の用途に用いることができる。例えば、建築物壁面塗装用顔料（外装、内装、天井、床や浴槽、台所、トイレ等の壁面や床等）や建材塗装用顔料、自動車塗装用顔料、家具塗装用顔料、電気機械製品塗装用顔料に好適に用いられる。また、このような艶消し用顔料は、いわゆる艶消し剤の代わりに種々の塗料に配合して用いることもできる。

【0099】

本発明の塗料組成物は、上述の複合顔料を含有するものであり、複合顔料以外に、必要に応じて樹脂、分散剤、添加剤、溶剤などを含有する。例えば、樹脂としては、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]において、塗料組成物として含まれる樹脂として例示したものがそのまま挙げられる。添加剤としては各種の一般に用いられる乳化剤、不凍剤、pH調整剤、増粘剤、消泡剤などが挙げられる。溶剤としては、水、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸アミン、エチレングリコール等が挙げられる。分散剤は、複合顔料を作製するときに用いた無機化合物及び／又は有機化合物の種類に応じて選択する。例えば、上述の複合顔料にシリカを用いた場合、上述の複合顔料表面はシリカで存在しているため、表面状態がわずかに酸性である。この場合、分散剤としてはアミン価を有する分散剤を用いることがより好ましい。

複合顔料と必要に応じて上述の樹脂、分散剤、添加剤、溶剤等とを分散機で攪拌し、必要に応じて脱泡して本発明の塗料組成物を調製することができる。

【0100】

本発明の塗料組成物は、顔料体積濃度（PVC）を30%～60%の範囲で調整することが好ましい。塗膜の光沢を抑制することを重視する場合には、上述の範囲の下限側、具体的には顔料体積濃度を30～40%とすることがより好ましい。また、塗膜の隠蔽性を高めることを重視する場合には、上述の範囲の上限側、具体的には顔料体積濃度を50～60%とすることがより好ましい。

【0101】

本発明の塗膜は、上述の塗料組成物を被塗工物に塗布し、硬化させたものである。すなわち上述の塗料組成物を刷毛・ウールローラー等を用いて被塗工物に塗布し、乾燥させることで本発明の塗料塗膜を得ることができる。被塗工物としては、建材（コンクリート、モルタル、石膏、漆喰、プラスチック、ガラス、陶器、石、木等）や自動車の車体（金属製、プラスチック製）、家具や電気機械製品等（プラスチック製、ガラス製、陶器製、石製、木製等）が挙げられる。

【0102】

[本発明（本願第3発明）の実施形態]

本発明の複合顔料は、無機着色顔料が無機化合物で固着されたものであり、無機着色顔料の複数個の粒子を無機化合物を介して粒状に集合させたものである。

本発明において「無機着色顔料」とは、無機化合物を主成分として、白色、黒色などの無彩色、あるいは赤色、黄色、青色などの有彩色を呈する顔料のことを言う。白色の無機着色顔料の例としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、鉛白等が挙げられる。黒色の無機着色顔料の例としては、低次酸化チタン、酸窒化チタン（チタンブラック）、カーボンブラック、ボーンブラック（骨炭）、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄-クロム複合酸化物、銅-クロムブラック複合酸化物、Fe-Mn-Biブラック等が挙げられる。赤色の無機着色顔料の例としては、弁柄、モリブデンレッド等が挙げられる。黄色の無機着色顔料の例としては、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー等が挙げられる。青色の無機着色顔料の例としては、群青、紺青、コバルトブルー等が挙げられる。緑色の無機着色顔料の例としては、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト-アルミ-クロム系グリーン、コバルト-チタン-ニッケル-亜鉛系グリーン等が挙げられ、これらの無機着色顔料の中から選ばれる少

なくとも一種を用いることができる。

【0103】

無機着色顔料として二酸化チタンを用いる場合、二酸化チタン顔料の結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の何れも用いることができるが、ルチル型、アナターゼ型を用いることが好ましい。複合顔料を塗料樹脂等に配合する場合、光触媒活性による塗料樹脂の劣化を抑制する観点から、ルチル型を用いることがより好ましい。尚、二酸化チタン粒子は、いわゆる硫酸法、塩素法の何れの方法で製造したものも用いることができる。

【0104】

本発明の複合顔料を構成する無機着色顔料の大きさは、その平均一次粒子径が0.1～1.0 μmであることが好ましく、0.15～0.7 μmであることがより好ましく、0.2～0.5 μmであることが更に好ましい。無機着色顔料の平均一次粒子径を上記範囲内とすると、無機着色顔料を無機化合物及び／又は有機化合物で固着して複合化したときに、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。

平均一次粒子径は、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で記述した、平均一次粒子径を測定するのに用いた電子顕微鏡法にて同じ方法で測定することができる。

【0105】

無機着色顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得る。

【0106】

上記の無機着色顔料を強固に固着するために用いる無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどが挙げられ、無機化合物の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0107】

上記無機化合物としては、無機ケイ素化合物が好ましく、特にシリカが好ましい。無機ケイ素化合物を用いることで、複合顔料の比表面積や吸油量を適度な値とすることができる、これを配合した塗料の取り扱いを容易とすることができる。

【0108】

本発明の複合顔料では、無機着色顔料の固着に無機化合物を用いる場合、無機着色顔料と無機化合物との含有率が次のような比率であることが好ましい。すなわち、顔料成分の体積を1とした場合に、無機化合物の体積が0.3～2であることが好ましく、0.4～1.5であることがより好ましく、0.5～1であることが更に好ましい。

【0109】

上記の無機着色顔料の固着には無機化合物と同じ効果を有する有機化合物を用いてもよい。有機化合物としては、有機系凝集剤、有機系凝結剤等が使用できる。有機系凝集剤、有機系凝結剤としては、その高分子鎖により複数の粒子を絡み取り凝集させることができるものであれば特に限定されず、カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物を用いることができる。有機化合物の含有率は適宜設定することができる。

【0110】

本発明の複合顔料は、無機着色顔料が無機化合物及び／又は有機化合物によって固着された集合体の形態をとる。このとき、無機着色顔料の間に殆ど隙間が無い（密に複合化された）状態となってもよいし、適度に隙間が形成された（粗に複合化された）状態となってもよい。また、上述の密に複合化された状態のもの（一次集合体）が複数個集合して、一次集合体同士の間にも適度に隙間が形成された二次集合体を形成していてもよい。複合顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得るが、球状、略球

10

20

30

40

50

状等であればより好ましい。

【0111】

本発明の複合顔料において、無機化合物及び／又は有機化合物は、その機能（無機着色顔料同士を固着する機能）を果たすために、少なくとも無機着色顔料の粒子間に存在している必要があるが、これに加えて、複合顔料表面の一部又は全部を被覆するように無機化合物及び／又は有機化合物が存在していてもよい。この場合、両者の機能に着目して、前者（無機着色顔料同士を固着するために用いる無機化合物及び／又は有機化合物）を「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」と、後者（複合顔料の表面の一部又は全部を被覆するように存在する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いる無機化合物及び／又は有機化合物）を「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と称して適宜区別する。なお、「固着用」や「表面用」という表記がなく、また前後の文脈からも判断できない場合には、通常、「固着用」を意味する。

10

【0112】

本発明の複合顔料は、特定の粒度分布を有する。すなわち、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の50%以上であり、累積90%径（D90）が $30\mu\text{m}$ 以下である。

複合顔料の体積粒度分布の測定には、例えば、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」（堀場製作所製）を用いることができる。

【0113】

体積累積分布において、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の50%以上であることにより、塗料（塗膜）に配合した状態で、塗膜が低い光沢（低い艶）を持つようにすることができる。具体的には、顔料体積濃度（PVC）40%で塗料を調整し、これを塗膜化して、JIS K5600-4-7：1999に準拠して鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件60°の鏡面光沢度を5%以下とすることができる。これは、一般に「7分艶（60°の鏡面光沢度が55～65%）」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し」と呼ばれる程度にまで艶が抑制されていることを意味する。また、幾何学条件85°の鏡面光沢度についても40%以下とすることができる、いわゆる底艶についても十分に抑制することができる。

20

【0114】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の30%以上であると、より低い光沢（低い艶）の塗膜を実現することができるので好ましい。こうすることで、JIS K5600-4-7：1999に準拠して測定した幾何学条件85°の鏡面光沢度（いわゆる底艶）を、30%以下に抑制することができる。更に、体積累積分布において、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の20%以上とすると、幾何学条件85°の鏡面光沢度（底艶）を10%以下に抑制することができるので、より好ましい。

30

【0115】

また、本発明の複合顔料は、体積累積分布における累積90%径（D90）が $30\mu\text{m}$ 以下であることにより、滑らかな塗膜触感を実現することができる。塗膜触感の観点からすれば、累積90%径（D90）は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

40

塗膜触感の評価指標としては、例えば、塗膜の摩擦係数を用いることができ、摩擦係数としては、MIU（平均摩擦係数）や、MMD（平均摩擦係数の変動）などを用いることができる。これらの摩擦係数は、例えば、摩擦感テスター（カトーテック製、KES-SE）を用いて測定することができる。

本発明の複合顔料では、累積90%径（D90）を $15\mu\text{m}$ 以下とすることで、MMD（平均摩擦係数の変動）の値を0.02以下とすることができ、好ましくは0.01以下とすることができる。

【0116】

50

本発明の複合顔料は、上記構成に加えて、その外表面に更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物を有していてもよい。上述のとおり、この無機化合物及び／又は有機化合物は本発明の複合顔料の表面の一部又は全部を被覆するように存在する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いるものであるため、「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」とは機能が異なる。そのため、ここでは、「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」は区別される。

【0117】

このような表面処理用無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどを用いることができる。複合顔料をこれらの無機化合物で処理することにより、耐酸性、耐候性の向上、あるいは樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

10

【0118】

また、本発明の複合顔料の表面に存在させる有機化合物としては、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で例示した表面処理用有機化合物がそのまま挙げられ、複合顔料をこれらの有機化合物で処理することにより、樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0119】

本発明の複合顔料は、例えば以下のような方法で製造することができる。すなわち、無機着色顔料と無機化合物源とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化する。

20

本発明における「無機化合物源」とは、後述するスラリーのpH調整により析出して、無機着色顔料を固着する無機化合物となるもののことを意味する。このような無機化合物源としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、塩化第一スズ、四塩化チタンなどが挙げられる。無機化合物源としてはケイ酸ナトリウムが好ましい。ケイ酸ナトリウムとしては、JIS 1408-1966に規定されている1号、2号、3号ともに用いることができるが、入手し易さ、ハンドリングの点で3号を用いることが好ましい。

【0120】

30

ここで、上記スラリーの調製においては、無機化合物源の体積（ V_a ）と前記無機着色顔料の体積（ V_b ）との体積比（ V_a/V_b ）が、0.3～2となるように設定することが好ましい。無機化合物源の体積（ V_a ）は、後述のpH調整により析出する無機化合物に換算した場合の体積を意味する。スラリー中の無機化合物源の量が少なすぎると、十分に固着作用が得られず、所望の粒子径（粒度分布）を有する複合顔料を得られない。

また、無機着色顔料と無機化合物源とを含むスラリーの固形分濃度は、75～450 g/Lであり、100～400 g/Lであることが好ましい。このような固形分濃度とすることで、上述した所望の粒度分布の複合顔料が得られ易い。

【0121】

続いて、上記スラリーのpH調整を行うことで、無機化合物源由来の無機化合物の析出によって無機着色顔料を固着する。

40

無機化合物源としてケイ酸ナトリウムを用いる場合、上記スラリーを加熱し、50～100℃程度に保持しながら、希硫酸を添加してpHを2～10に調整するのが好ましい。こうすることで、溶液中に、複数個の無機着色顔料がシリカで固着された複合顔料を得ることができる。尚、このときのpHが低いほど、無機着色顔料と複合化していない遊離のシリカが析出し易く、複合顔料に含まれる遊離のシリカ量が多くなる。その結果、複合顔料を塗料化したときに粘度が増大する傾向がある。また、このときのpHが高いほど（具体的にはpH9～10付近であると）、複合顔料の粒子径が小さくなり易く、艶消し効果が低くなる傾向がある。こうした理由から、上記希硫酸添加によるpH調整においては、pHを6～9の範囲に調整することが好ましく、7～8の範囲に調整することがより好ましい。

50

また、無機化合物源として硫酸アルミニウムを用いる場合、上記スラリーを加熱し、50～100℃程度に保持しながら、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）を添加してpHを4～13に調整するのが好ましい。

【0122】

上記工程に続いて、必要に応じて公知の方法で脱水洗浄、乾燥し、適宜粉碎することができる。更に必要に応じて、上記で乾燥したものをより高い温度で焼成してもよい。焼成温度は適宜設定することができ、例えば300～900℃程度が好ましい。

【0123】

以上では、無機着色顔料を無機化合物で固着する方法について説明したが、無機着色顔料を有機化合物で固着することも可能である。すなわち、無機着色顔料と有機化合物（カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物からなる有機系凝集剤、有機系凝結剤等）とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化して、無機着色顔料を固着する。こうすることで、無機着色顔料が有機化合物で固着された複合顔料を製造することができる。

【0124】

上述の各種方法で製造した本発明の複合顔料は、粗大粒子を除去する目的で分級しても良よい。分級は、粉碎あるいは篩によって行うことができる。粉碎や篩による分級方法は、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で既述した分級方法と同じ方法で行うことができる。

【0125】

本発明の複合顔料を更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理する場合は、湿式法や乾式法などの公知の方法を用いて実施することができ、この際の好ましい実施態様は、[本発明（本願第1発明）の実施形態]で述べたとおりである。

【0126】

本発明の複合顔料は、艶消し効果を有する顔料（艶消し用顔料）として種々の用途に用いることができる。例えば、建築物壁面塗装用顔料（外装、内装、天井、床や浴槽、台所、トイレ等の壁面や床等）や建材塗装用顔料、自動車塗装用顔料、家具塗装用顔料、電気機械製品塗装用顔料に好適に用いられる。また、このような艶消し用顔料は、いわゆる艶消し剤（顔料成分とは別個に添加される、艶を抑制するための成分）の代わりに、種々の塗料に配合して用いることもできる。

【0127】

本発明の塗料組成物は、上述の複合顔料を含有するものであり、複合顔料以外に、必要に応じて樹脂、分散剤、添加剤、溶剤などを含有する。これら樹脂、添加剤、溶剤の具体例は、上述の[本発明（本願第2発明）の実施形態]において、塗料組成物として含まれる樹脂、添加剤、溶剤としてそれぞれ例示したものがそのまま挙げられる。分散剤は、複合顔料を作製するときに用いた無機化合物及び／又は有機化合物の種類に応じて選択する。例えば、上述の複合顔料にシリカを用いた場合、上述の複合顔料表面はシリカで存在しているため、表面状態がわずかに酸性である。この場合、分散剤としてはアミン価を有する分散剤を用いることがより好ましい。

複合顔料と必要に応じて上述の樹脂、分散剤、添加剤、溶剤等とを分散機で攪拌し、必要に応じて脱泡して本発明の塗料組成物を調製することができる。

【0128】

本発明の塗料組成物は、顔料体積濃度（PVC）を10～60%の範囲で調整することが好ましい。塗膜の光沢を抑制することを重視する場合には、上述の範囲の下限側、具体的には顔料体積濃度を20～40%とすることがより好ましい。また、塗膜の隠蔽性を高めることを重視する場合には、上述の範囲の上限側、具体的には顔料体積濃度を50～60%とすることがより好ましい。

【0129】

本発明の塗膜は、上述の塗料組成物を被塗工物に塗布し、硬化させたものである。すなわち上述の塗料組成物を刷毛・ウールローラー等を用いて被塗工物に塗布し、乾燥させる

10

20

30

40

50

ことで本発明の塗料塗膜を得ることができる。被塗工物としては、建材（コンクリート、モルタル、石膏、漆喰、プラスチック、ガラス、陶器、石、木等）や自動車の車体（金属製、プラスチック製）、家具や電気機械製品（プラスチック製、ガラス製、陶器製、石製、木製等）が挙げられる。

【0130】

[本発明（本願第4発明）の実施形態]

本発明の複合顔料は、亜鉛元素を含有する無機着色顔料を無機化合物で固着したものである。本発明において「無機着色顔料」とは、無機化合物を主成分として、白色、黒色などの無彩色、あるいは赤色、黄色、青色などの有彩色を呈する顔料のことを言う。白色、黒色、赤色、黄色、青色、緑色の各種無機着色顔料の例としては、[本発明（本願第3発明）の実施形態]において「無機着色顔料」として例示した各種無機着色顔料がそのまま挙げられる。

10

【0131】

複合顔料の汎用性の観点からすれば、無機着色顔料としては白色のものを用いることが好ましく、中でも二酸化チタン顔料を用いることがより好ましい。無機着色顔料として二酸化チタン顔料を用いる場合、二酸化チタン顔料の結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の何れも用いることができるが、ルチル型、アナターゼ型を用いることが好ましい。複合顔料を塗料樹脂等に配合する場合、光触媒活性による樹脂の劣化を抑制する観点から、ルチル型を用いることがより好ましい。尚、二酸化チタン顔料は、いわゆる硫酸法、塩素法の何れの方法で製造したものも用いることができる。

20

【0132】

本発明の複合顔料を構成する無機着色顔料の好ましい大きさは、その平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.15 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。無機着色顔料の平均一次粒子径を上記範囲内とすると、無機着色顔料を無機化合物で固着して複合化したときに、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。

平均一次粒子径は、[本発明（本願第1発明）の実施形態]等で既述した、平均一次粒子径を測定するのに用いた電子顕微鏡法にて同じ方法で測定することができる。

【0133】

無機着色顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得る。

30

【0134】

本発明の複合顔料は、上述の無機着色顔料以外に、体質顔料を含むことができる。すなわち、本発明の複合顔料は、亜鉛元素を含有する無機着色顔料と体質顔料とを無機化合物で固着したものであってもよい。本発明において「体質顔料」とは、一般に、展色剤中に増量剤として加えられ、流動性、強度あるいは光学的性質の改善のために用いられるもので、それ自体の屈折率、隠蔽力、及び着色力が小さなものをいう。体質顔料としては、例えば、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、沈降性（合成）炭酸カルシウムなど）、硫酸バリウム（沈降性（合成）硫酸バリウムなど）、水酸化アルミニウム、炭酸バリウム、バライト粉、カオリン、タルク、クレイ、ホワイトカーボンなどが挙げられる。

40

体質顔料の大きさは、無機着色顔料と概ね同じであることが好ましい。具体的には、その平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 0.35 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0135】

複合顔料に体質顔料を含有させる（換言すれば、複合顔料中の無機着色顔料の一部を体質顔料で置き換える）ことによって、複合顔料の適度な大きさ（好ましい粒度分布）を維持しつつ、複合顔料の材料コストを低減することができる。

【0136】

本発明の複合顔料において、体質顔料を含有させる場合、無機着色顔料と体質顔料との

50

含有比率は適宜設定することができる。具体的には、体積比において、無機着色顔料の体積を1とした場合に、体質顔料の体積が0.1～2の範囲であることが好ましく、0.5～1の範囲であることがより好ましい。

【0137】

本発明の無機着色顔料（及び体質顔料）を固着するために用いる無機化合物としては、例えば、[本発明（本願第1発明）の実施形態]において体質顔料を固着するために用いる無機化合物として例示したものがそのまま挙げられる。中でも無機ケイ素化合物が好ましく、例えば、ケイ素の酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。無機ケイ素化合物としては、特にシリカが好ましい。無機ケイ素化合物を用いることで、複合顔料の比表面積や吸油量を適度な値とすることができ、これを配合した塗料の取り扱いを容易とすることができる。

10

【0138】

本発明の複合顔料では、無機着色顔料（及び体質顔料）と、無機化合物との含有率が次のような比率であることが好ましい。すなわち、無機着色顔料（及び体質顔料）の体積を1とした場合に、無機化合物の体積が0.3～2であることが好ましく、0.4～1.5であることがより好ましく、0.5～1であることが更に好ましい。

【0139】

本発明の複合顔料は、無機着色顔料（及び体質顔料）が無機化合物によって固着された集合体の形態をとる。このとき、無機着色顔料（及び体質顔料）の間に殆ど隙間が無い（密に複合化された）状態となってもよいし、適度に隙間が形成された（粗に複合化された）状態となってもよい。また、上述の密に複合化された状態のもの（一次集合体）が複数個集合して、一次集合体同士の間にも適度に隙間が形成された二次集合体を形成していてもよい。複合顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得るが、球状、略球状等であればより好ましい。

20

【0140】

本発明の複合顔料において、無機化合物は、その機能（顔料成分の固着）を発現するために、少なくとも無機着色顔料（及び体質顔料）の粒子間に存在している必要があるが、これに加えて、複合顔料の表面の一部又は全部を被覆するように存在していてもよい。

【0141】

本発明の複合顔料は、無機着色顔料中に亜鉛元素を含む。「無機着色顔料中に亜鉛元素を含む」とは、無機着色顔料の粒子表面に亜鉛元素が存在している状態、及び／又は無機着色顔料の内部に亜鉛元素が含有（ドープ）された状態を意味する。無機着色顔料が酸化亜鉛である場合も同様であり、母体としての酸化亜鉛の粒子表面及び／又は内部に、母体とは由来の異なる亜鉛元素が存在する状態を意味する。

30

亜鉛元素が複合顔料中に含まれることで、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。また、複合顔料に含まれる細粒を少なくすることができる。一般に、艶消し効果の発現に寄与するのは比較的大きな粒子であることから、細粒の低減によって比較的大きな粒子の存在比率を大きくすることができ、その結果として艶消し効果を高めることができる。亜鉛元素の含有量は、無機着色顔料に対してZn換算で0.5～5質量%であることが好ましい。

40

【0142】

亜鉛元素は、体質顔料の粒子の表面に存在していてもよいし、体質顔料の内部に含有（ドープ）された状態で存在していてもよい。あるいは、顔料成分（無機着色顔料及び体質顔料）の粒子間の隙間や、顔料成分同士を固着する無機化合物中に存在していてもよい。

亜鉛元素が少なくとも無機着色顔料の粒子表面に存在していると、無機着色顔料（及び体質顔料）を無機化合物で固着したときに、複合顔料をより好適な大きさ（より好ましい粒度分布）とすることができるので、好ましい。その理由は定かではないが、無機化合物との親和性が比較的大きな亜鉛元素（亜鉛化合物）が無機着色顔料（及び体質顔料）の表面付近に存在することで、これらの集合化が上手く進むためであると推定される。

50

【0143】

上記の亜鉛元素は、各種状態にて無機着色顔料中に存在しうるが、亜鉛酸化物、及び／又は亜鉛水酸化物の状態で存在することが好ましい。亜鉛酸化物や亜鉛水酸化物は、後述する析出や焼成などの処理によって無機着色顔料に容易に含有させることができ、複合顔料をより好適な大きさ（より好ましい粒度分布）とすることができるので好ましい。

【0144】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が2 μm 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の70%以上であることが好ましく、全体の80%以上であることがより好ましい。複合顔料の体積粒度分布の測定には、例えば、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」（堀場製作所製）を用いることができる。

10

【0145】

このような粒度分布をとる場合、この複合顔料を配合した塗膜において、艶抑制効果を高い次元で実現することができる。具体的には、顔料体積濃度（PVC）40%の塗膜について測定した幾何学条件60°での鏡面光沢度を5%以下とすることができることはもとより、幾何学条件85°の鏡面光沢度（底艶）を、10%以下に抑制することができる。

【0146】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布における累積90%径（D90）が、30 μm 以下であることが好ましい。こうすることで、複合顔料を配合した塗膜において、高次元での艶抑制効果を発現しつつ、十分に滑らかな塗膜触感を実現することができる。塗膜触感の観点からすれば、累積90%径（D90）は20 μm 以下であることがより好ましい。

20

塗膜触感の評価指標としては、例えば、塗膜の摩擦係数を用いることができ、摩擦係数としては、MIU（平均摩擦係数）や、MMD（平均摩擦係数の変動）などを用いることができる。これらの摩擦係数は、例えば、摩擦感テスター（カトーテック製、KES-SE）を用いて測定することができる。

本発明の複合顔料では、累積90%径（D90）を20 μm 以下とすることで、MMD（平均摩擦係数の変動）の値を0.02以下とすることができる。

【0147】

本発明の複合顔料は、JIS K 5101-13-1に記載の方法で測定した吸油量が80（ $\text{ml}/100\text{g}$ ）以下であることが好ましい。こうすることで、本発明の複合顔料を塗料に配合した場合の増粘を十分に抑制することができる。

30

【0148】

本発明の複合顔料は、上記構成に加えて、その外表面に更に表面被覆のための別種の表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物を有していてもよい。この無機化合物及び／又は有機化合物は、本発明の複合顔料の表面に存在（具体的には、その表面の一部又は全部を被覆するように存在）する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いるものであるため、上述の固着に用いる無機化合物や有機化合物（「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」とも称する）とは機能が異なる。そのため、ここでは、「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」は適宜区別される。

40

なお、「固着用」や「表面用」という表記がなく、また前後の文脈からも判断できない場合には、通常、「固着用」を意味する。

【0149】

このような表面処理用無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどを用いることができる。複合顔料をこれらの無機化合物で処理することにより、耐酸性、耐候性の向上、あるいは樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0150】

50

また、本発明の複合顔料の表面に存在させる表面処理用有機化合物としては、シリコーン樹脂等の有機ケイ素化合物、シロキサン、シランカップリング剤、ステアリン酸、ラウリン酸などのカルボン酸又はその塩、ポリオール、アミンなどが挙げられる。複合顔料をこれらの有機化合物で処理することにより、樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0151】

本発明の複合顔料は、例えば以下のような方法で製造することができる。まず、亜鉛元素を含有する無機着色顔料を準備する。

ここで、「亜鉛元素を含有する」とは、無機着色顔料の粒子表面に亜鉛元素が存在する状態はもちろん、無機着色顔料の粒子内部に亜鉛元素が存在する状態も包含する。

10

【0152】

例えば、無機着色顔料と亜鉛化合物源とを含むスラリーのpHを調整して、無機着色顔料の表面に亜鉛化合物を析出させる。亜鉛化合物源としては、pH調整によって所望の亜鉛化合物を析出させることが可能なものを用いることができる。例えば、硫酸亜鉛・七水和物、もしくは塩化亜鉛などを亜鉛化合物源として用いて、スラリーのpHを8～8.5程度に調整することで、亜鉛の酸化物、及び／又は水酸化物を無機着色顔料の表面に析出させることができる。このとき、pHの調整には、水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができる。

【0153】

また、無機着色顔料と亜鉛化合物とを混合し、この混合物を加熱（焼成）することによって、粒子表面、あるいは粒子内部に亜鉛元素を有する無機着色顔料を調製することもできる。亜鉛化合物の添加量や、加熱（焼成）の温度については、無機着色顔料の種類などに応じて適宜設定することができる。

20

【0154】

更に、無機着色顔料として二酸化チタン顔料を用いる場合、次のようにして粒子表面に亜鉛化合物を有する二酸化チタン顔料を準備することもできる。すなわち二酸化チタンの水和物と、焼成処理剤としての亜鉛化合物とを混合して、焼成する。亜鉛化合物の量は、二酸化チタンに対して、ZnO換算で0.1～2.0質量%であることが好ましい。焼成条件については適宜設定することができるが、焼成温度は、800～1000℃であることが好ましい。焼成処理剤には各種の亜鉛化合物を用いることができるが、亜鉛の酸化物、及び／又は水酸化物を用いることが好ましい。

30

【0155】

続いて、上記のようにして得た無機着色顔料と、必要に応じて体質顔料、更に無機化合物源とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等の分散機で分散させてスラリー化する。

【0156】

本発明における「無機化合物源」とは、後述するスラリーのpH調整により無機化合物として析出するもののことを意味する。このような無機化合物源としては、ケイ酸ナトリウムが好ましい。ケイ酸ナトリウムとしては、JIS 1408-1966に規定されている1号、2号、3号ともに用いることができるが、入手し易さ、ハンドリングの点で3号を用いることがより好ましい。

40

【0157】

ここで、上記スラリーの調製においては、無機化合物源の体積（Va）と無機着色顔料（及び体質顔料）の体積（Vb）との体積比（Va/Vb）が、0.3～2となるように設定することが好ましい。ここで、無機化合物源の体積（Va）は、後述のpH調整の結果、析出する無機化合物に換算した場合の体積を意味する。このような体積比とすることにより、無機化合物による十分な固着作用を得ることができ、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。

【0158】

続いて、上記スラリーのpH調整を行うことで、無機化合物源由来の無機化合物が析出し、無機化合物によって無機着色顔料（及び体質顔料）が固着される。

50

無機化合物源として、析出により上記の無機化合物となる化合物を用いることができ、析出のためのpHはその無機化合物に応じて適宜設定することができる。例えば、ケイ酸ナトリウムを用いる場合、希硫酸を添加してpHを2～10に調整するのが好ましい。こうすることで、遊離のシリカの生成を抑制しつつ、適度な大きさ（好ましい粒度分布）の複合顔料を得ることができる。上記希硫酸添加によるpH調整においては、pHを6～9の範囲に調整することがより好ましく、7～8の範囲に調整することが更に好ましい。また、上記スラリーを加熱し、50～100℃程度に保持しながら、無機化合物を析出させるのが好ましい。

【0159】

上記工程に続いて、必要に応じて公知の方法で脱水洗浄、乾燥し、適宜粉碎することができる。更に必要に応じて、上記で乾燥したものをより高い温度で焼成してもよい。焼成温度は適宜設定することができ、例えば300～900℃程度が好ましい。

【0160】

以上では、無機着色顔料（及び体質顔料）を無機化合物で固着する方法について説明したが、無機着色顔料（及び体質顔料）を有機化合物で固着することも可能である。すなわち、体質顔料と有機化合物（カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物からなる有機系凝集剤、有機系凝結剤等）とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等の分散機で分散させてスラリー化して、無機着色顔料（及び体質顔料）を固着する。こうすることで、無機着色顔料（及び体質顔料）が有機化合物で固着された複合顔料を製造することができる。

【0161】

上述の各種方法で製造した本発明の複合顔料は、粗大粒子を除去する目的で分級してもよい。分級は、粉碎あるいは篩によって行うことができる。粉碎や篩による分級方法は、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]で既述した分級方法と同じ方法で行うことができる。

【0162】

本発明の複合顔料を更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理する場合は、湿式法や乾式法などの公知の方法を用いて実施することができ、この際の好ましい実施態様は、[本発明（本願第1発明）の実施形態]で述べたとおりである。

【0163】

本発明の複合顔料は、艶消し用顔料として種々の用途に用いることができる。例えば、建築物壁面塗装用（外装、内装、天井、床や浴槽、台所、トイレ等の壁面や床等）や建材塗装用、車両塗装用、家具塗装用、電気機械製品塗装用などの塗料組成物に配合する艶消し用顔料として、好適に用いられる。

本発明の複合顔料は、いわゆる艶消し剤（着色材とは別で塗料に添加され、艶消し効果を発現するもの）として、種々の塗料に配合することもできる。

【0164】

本発明の塗料組成物は、上述の複合顔料及び／又は艶消し用顔料と樹脂とを含有するものであり、必要に応じて、添加剤、溶剤、分散剤などを含有する。

本発明の塗料組成物に含まれる樹脂としては、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]において、塗料組成物として含まれる樹脂として例示したものが使用できる。

【0165】

本発明の塗料組成物に含まれる添加剤としては各種の一般に用いられる乳化剤、不凍剤、pH調整剤、増粘剤、消泡剤などが挙げられる。溶剤の具体例については、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]において、塗料組成物で使用される溶剤として例示したものがそのまま挙げられる。

分散剤は、複合顔料を合成するときに用いた無機化合物の種類に応じて適宜選択する。例えば、上述の無機化合物にシリカを用いた場合、上述の複合顔料の表面にはシリカが存在しているため、表面がわずかに酸性である。この場合、分散剤としてはアミン価を有する分散剤を用いることがより好ましい。具体的には、上述の[本発明（本願第1発明）の実

10

20

30

40

50

施形態]において、アミン価を有する分散剤として例示したものがそのまま挙げられる。

【0166】

本発明の複合顔料は、それ自体が着色材としても機能する。従って、本発明の塗料組成物を調製する際、別途、着色材を添加する必要は無いが、複合顔料以外に別途着色材を添加することも可能である。着色材としては、一般的な顔料、染料などを用いることができる。本発明の塗料組成物に含まれる顔料としては、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]において、塗料組成物において、「着色材」として用いることができる顔料として例示されたものがそのまま挙げられる。

【0167】

複合顔料と樹脂、必要に応じて上述の分散剤、添加剤、溶剤、着色材等とを分散機で攪拌し、必要に応じて脱泡して本発明の塗料組成物を調製することができる。

【0168】

本発明の塗料組成物は、顔料体積濃度（PVC）を10%～60%の範囲で調整することが好ましい。塗膜の光沢を抑制することを重視する場合には、上述の範囲の下限側、具体的には顔料体積濃度を20～40%とすることがより好ましい。また、塗膜の隠蔽性を高めることを重視する場合には、上述の範囲の上限側、具体的には顔料体積濃度を50～60%とすることがより好ましい。

【0169】

本発明の塗膜は、上述の塗料組成物を対象物に塗装し、硬化させたものである。すなわち上述の塗料組成物を刷毛・ウールローラー等を用いて対象物に塗装し、乾燥させることで本発明の塗膜を得ることができる。対象物としては、建材（コンクリート、モルタル、石膏、漆喰、プラスチック、ガラス、陶器、石、木等）や車両の本体（金属製、プラスチック製）、家具や電気機械製品（プラスチック製、ガラス製、陶器製、石製、木製等）が挙げられる。

【0170】

[本発明（本願第5発明）の実施形態]

本発明の複合顔料は、無機化合物と固着している無機着色顔料を含んでなるものである。換言すると、無機着色顔料粒子が無機化合物で固着されたものであり、無機着色顔料粒子の複数個（2個以上）の粒子を、無機化合物を介して粒状に集合させたものである。

なお、本発明の実施形態においては、特に断りのない限り、上述の[本発明（本願第1発明）の実施形態]乃至[本発明（本願第4発明）の実施形態]中で既述した内容がそのまま適用される。

本発明において「無機着色顔料」とは、無機化合物を主成分として、白色、黒色などの無彩色、あるいは赤色、黄色、青色などの有彩色を呈する顔料のことを言う。白色の無機着色顔料の例としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、鉛白等が挙げられる。黒色の無機着色顔料の例としては、低次酸化チタン、酸窒化チタン（チタンブラック）、カーボンブラック、ボーンブラック（骨炭）、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄-クロム複合酸化物、銅-クロムブラック複合酸化物、Fe-Mn-Biブラック等が挙げられる。赤色の無機着色顔料の例としては、弁柄、モリブデンレッド等が挙げられる。黄色の無機着色顔料の例としては、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー等が挙げられる。青色の無機着色顔料の例としては、群青、紺青、コバルトブルー等が挙げられる。緑色の無機着色顔料の例としては、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト-アルミ-クロム系グリーン、コバルト-チタン-ニッケル-亜鉛系グリーン等が挙げられ、これらの無機着色顔料の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0171】

複合顔料の汎用性の観点からすれば、無機着色顔料としては白色のものを用いることが好ましく、中でも二酸化チタン顔料を用いることがより好ましい。無機着色顔料として二酸化チタンを用いる場合、二酸化チタン顔料の結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の何れも用いることができるが、ルチル型、アナターゼ型を用いること

が好ましい。複合顔料を塗料樹脂等に配合する場合、光触媒活性による塗料樹脂の劣化を抑制する観点から、ルチル型を用いることがより好ましい。尚、二酸化チタン粒子は、いわゆる硫酸法、塩素法の何れの方法で製造したものも用いることができる。

【0172】

本発明の複合顔料を構成する無機着色顔料粒子の大きさは、その平均一次粒子径が0.1 μm 以上1.0 μm 以下であることが好ましく、0.15 μm 以上0.7 μm 以下であることがより好ましく、0.2 μm 以上0.5 μm 以下であることが更に好ましい。無機着色顔料の平均一次粒子径を上記範囲内とすると、無機着色顔料粒子を無機化合物及び／又は有機化合物で固着して複合化したときに、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。

平均一次粒子径は、電子顕微鏡法にて測定することができる。詳細には、透過型電子顕微鏡（日立製作所製 H-7000）を用いて、無機着色顔料の粒子を撮影し、自動画像処理解析装置（ニレコ製 ルーゼックスAP）を用いて画像処理を行い、2000個の粒子について一次粒子径を測定し、その平均値を平均一次粒子径とする。

【0173】

無機着色顔料の粒子形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得る。

【0174】

上記の無機着色顔料粒子を強固に固着するために用いる無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどが挙げられ、無機化合物の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0175】

上記無機化合物としては、無機ケイ素化合物が好ましく、特にシリカが好ましい。無機ケイ素化合物を用いることで、複合顔料の比表面積や吸油量を適度な値とすることができ、これを配合した塗料の取り扱いを容易とすることができる。

【0176】

本発明の複合顔料では、無機着色顔料粒子の固着に無機化合物を用いる場合、無機着色顔料粒子と無機化合物との含有率が次のような比率であることが好ましい。すなわち、顔料成分の体積を1とした場合に、無機化合物の体積が0.3以上2以下であることが好ましく、0.4以上1.5以下であることがより好ましく、0.5以上1以下であることが更に好ましい。

【0177】

上記の無機着色顔料粒子の固着には無機化合物と同じ効果を有する有機化合物を用いてもよい。有機化合物としては、有機系凝集剤、有機系凝結剤等が使用できる。有機系凝集剤、有機系凝結剤としては、その高分子鎖により複数の粒子を絡み取り凝集させることができるものであれば特に限定されず、カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物を用いることができる。有機化合物の含有率は適宜設定することができる。

【0178】

本発明の複合顔料は、無機着色顔料粒子が無機化合物によって固着された集合体の形態をとる。このとき、無機着色顔料粒子の間に殆ど隙間が無い（密に複合化された）状態となってもよいし、適度に隙間が形成された（粗に複合化された）状態となってもよい。また、上述の密に複合化された状態のもの（一次集合体）が複数個集合して、一次集合体同士の間に適度に隙間が形成された二次集合体を形成していてもよい。複合顔料の形状はどのような形状であってもよく、球状、略球状、柱状、針状、紡錘状、楕円形、立方体、直方体、その他不定形状など、各種の形状をとり得るが、球状、略球状等であればより好ましい。

【0179】

本発明の複合顔料において、無機化合物は、その機能（無機着色顔料粒子同士を固着する機能）を果たすために、少なくとも無機着色顔料の粒子間に存在している必要があるが、これに加えて、複合顔料表面の一部又は全部を被覆するように無機化合物が存在しているてもよい。

【0180】

本発明の複合顔料は、特定の粒度分布を有する。すなわち、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の50%以上であり、累積90%径（D90）が $30\mu\text{m}$ 以下である。

複合顔料の体積粒度分布の測定には、例えば、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-910」（堀場製作所製）を用いることができる。

【0181】

体積累積分布において、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の50%以上であることにより、塗料（塗膜）に配合した状態で、塗膜が低い光沢（低い艶）を持つようにすることができる。具体的には、顔料体積濃度（PVC）40%で塗料を調整し、これを塗膜化して、JIS K5600-4-7：1999に準拠して鏡面光沢度を測定した場合に、幾何学条件60°の鏡面光沢度を5%以下とすることができる。これは、一般に「7分艶（60°の鏡面光沢度が55%以上65%以下）」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し」と呼ばれる程度にまで艶が抑制されていることを意味する。また、幾何学条件85°の鏡面光沢度についても40%以下とすることができ、いわゆる底艶についても十分に抑制することができる。

【0182】

本発明の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の30%以上であると、より低い光沢（低い艶）の塗膜を実現することができるので好ましい。こうすることで、JIS K5600-4-7：1999に準拠して測定した幾何学条件85°の鏡面光沢度（いわゆる底艶）を、30%以下に抑制することができる。更に、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上である前記複合顔料の存在比率が全体の70%以上であることが好ましく、全体の80%以上であることがより好ましい。このような粒度分布をとる場合、この複合顔料を配合した塗膜において、艶抑制効果を高い次元で実現することができる。具体的には、顔料体積濃度（PVC）40%の塗膜について測定した幾何学条件60°での鏡面光沢度を5%以下とすることができることはもとより、幾何学条件85°の鏡面光沢度（底艶）を、10%以下に抑制することができる。加えて、体積累積分布において、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の20%以上とすると、幾何学条件85°の鏡面光沢度（底艶）を10%以下に抑制することができるので、より好ましい。

【0183】

また、本発明の複合顔料は、体積累積分布における累積90%径（D90）が $30\mu\text{m}$ 以下であることにより、滑らかな塗膜触感を実現することができる。塗膜触感の観点からすれば、累積90%径（D90）は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

塗膜触感の評価指標としては、例えば、塗膜の摩擦係数を用いることができ、摩擦係数としては、MIU（平均摩擦係数）や、MMD（平均摩擦係数の変動）などを用いることができる。これらの摩擦係数は、例えば、摩擦感テスター（カトーテック製、KES-SE）を用いて測定することができる。

本発明の複合顔料では、累積90%径（D90）を $15\mu\text{m}$ 以下とすることで、MMD（平均摩擦係数の変動）の値を0.02以下とすることができ、好ましくは0.01以下とすることができる。

【0184】

本発明の複合顔料は、亜鉛元素を含有する無機着色顔料粒子を無機化合物で固着したも

のである。また、本発明の複合顔料は、無機化合物で固着した無機着色顔料粒子を含んでなる、前記の複合顔料において、無機着色顔料中に亜鉛元素を含むことができる。「亜鉛元素を含有する無機着色顔料粒子」、「無機着色顔料粒子中に亜鉛元素を含む」とは、無機着色顔料の粒子表面に亜鉛元素が存在している状態、及び／又は無機着色顔料粒子の内部に亜鉛元素が含有（ドーピング）された状態を意味する。無機着色顔料が酸化亜鉛である場合も同様であり、母体としての酸化亜鉛の粒子表面及び／又は内部に、母体とは由来の異なる亜鉛元素が存在する状態を意味する。

亜鉛元素が複合顔料中に含まれることで、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。また、複合顔料に含まれる細粒を少なくすることができる。一般に、艶消し効果の発現に寄与するのは比較的大きな粒子であることから、細粒の低減によって比較的大きな粒子の存在比率を大きくすることができ、その結果として艶消し効果を高めることができる。亜鉛元素の含有量は、無機着色顔料に対してZn換算で質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

【0185】

亜鉛元素は、無機着色顔料の粒子間の隙間や、顔料成分同士を固着する無機化合物中に存在していてもよい。

亜鉛元素が少なくとも無機着色顔料の粒子表面に存在していると、無機着色顔料粒子を無機化合物で固着したときに、複合顔料をより好適な大きさ（より好ましい粒度分布）とすることができるので、好ましい。その理由は定かではないが、無機化合物との親和性が比較的大きな亜鉛元素（亜鉛化合物）が無機着色顔料粒子の表面付近に存在することで、これらの集合化が上手く進むためであると推定される。

【0186】

上記の亜鉛元素は、各種状態にて無機着色顔料粒子中に存在しうるが、亜鉛酸化物、及び／又は亜鉛水酸化物の状態で存在することが好ましい。亜鉛酸化物や亜鉛水酸化物は、後述する析出や焼成などの処理によって無機着色顔料粒子に容易に含有させることができ、複合顔料をより好適な大きさ（より好ましい粒度分布）とすることができるので好ましい。

【0187】

本発明の複合顔料は、JIS K 5101-13-1に記載の方法で測定した吸油量が80 (ml/100g) 以下であることが好ましい。こうすることで、本発明の複合顔料を塗料に配合した場合の増粘を十分に抑制することができる。

【0188】

本発明の複合顔料は、上記構成に加えて、その外表面に更に表面被覆のための別種の表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物を有していてもよい。この無機化合物及び／又は有機化合物は、本発明の複合顔料の表面に存在（具体的には、その表面の一部又は全部を被覆するように存在）する、いわゆる「複合顔料の表面処理」に用いるものであるため、上述の固着に用いる無機化合物や有機化合物（「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」とも称する）とは機能が異なる。そのため、ここでは、「表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物」と「固着用無機化合物及び／又は有機化合物」は適宜区別される。

なお、「固着用」や「表面用」という表記がなく、また前後の文脈からも判断できない場合には、通常、「固着用」を意味する。

【0189】

このような表面処理用無機化合物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、セリウム、亜鉛、チタンなどの酸化物、水酸化物、水和酸化物などが挙げられる。より具体的には、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどを用いることができる。複合顔料をこれらの無機化合物で処理することにより、耐酸性、耐候性の向上、あるいは樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0190】

また、本発明の複合顔料の表面に存在させる表面処理用有機化合物としては、シリコー

ン樹脂等の有機ケイ素化合物、シロキサン、シランカップリング剤、ステアリン酸、ラウリン酸などのカルボン酸、ポリオール、アミンなどが挙げられる。複合顔料をこれらの有機化合物で処理することにより、樹脂などの分散媒への分散性を改良することができる。

【0191】

本発明の複合顔料は、例えば以下のような方法で製造することができる。すなわち、無機着色顔料と無機化合物源とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化する。

【0192】

無機着色顔料として、亜鉛元素を含有する無機着色顔料粒子を用いてもよい。ここで、「亜鉛元素を含有する」とは、無機着色顔料の粒子表面に亜鉛元素が存在する状態はもちろん、無機着色顔料の粒子内部に亜鉛元素が存在する状態も包含する。

【0193】

例えば、無機着色顔料粒子と亜鉛化合物源とを含むスラリーのpHを調整して、無機着色顔料の表面に亜鉛化合物を析出させる。亜鉛化合物源としては、pH調整によって所望の亜鉛化合物を析出させることが可能なものを用いることができる。例えば、硫酸亜鉛・七水和物、もしくは塩化亜鉛などを亜鉛化合物源として用いて、スラリーのpHを8以上8.5程度以下に調整することで、亜鉛の酸化物、及び／又は水酸化物を無機着色顔料粒子の表面に析出させることができる。このとき、pHの調整には、水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができる。

【0194】

また、無機着色顔料粒子と亜鉛化合物とを混合し、この混合物を加熱（焼成）することによって、粒子表面、あるいは粒子内部に亜鉛元素を有する無機着色顔料粒子を調製することもできる。亜鉛化合物の添加量や、加熱（焼成）の温度については、無機着色顔料の種類などに応じて適宜設定することができる。

【0195】

更に、無機着色顔料として二酸化チタン顔料を用いる場合、次のようにして粒子表面に亜鉛化合物を有する二酸化チタン顔料を準備することもできる。すなわち二酸化チタンの水和物と、焼成処理剤としての亜鉛化合物とを混合して、焼成する。亜鉛化合物の量は、二酸化チタンに対して、ZnO換算で0.1質量%以上2.0質量%であることが好ましい。焼成条件については適宜設定することができるが、焼成温度は、800℃以上1000℃以下であることが好ましい。焼成処理剤には各種の亜鉛化合物を用いることができるが、亜鉛の酸化物、及び／又は水酸化物を用いることが好ましい。

【0196】

本発明における「無機化合物源」とは、後述するスラリーのpH調整により析出して、無機着色顔料を固着する無機化合物となるもののことを意味する。このような無機化合物源としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、塩化第一スズ、四塩化チタンなどが挙げられる。無機化合物源としてはケイ酸ナトリウムが好ましい。ケイ酸ナトリウムとしては、JIS 1408-1966に規定されている1号、2号、3号ともに用いることができるが、入手し易さ、ハンドリングの点で3号を用いることが好ましい。

【0197】

ここで、上記スラリーの調製においては、無機化合物源の体積（ V_a ）と前記無機着色顔料粒子の体積（ V_b ）との体積比（ V_a/V_b ）が、0.3以上2以下となるように設定することが好ましい。無機化合物源の体積（ V_a ）は、後述のpH調整により析出する無機化合物に換算した場合の体積を意味する。このような体積比とすることにより、無機化合物による十分な固着作用を得ることができ、複合顔料を適度な大きさ（好ましい粒度分布）とすることができる。尚、無機着色顔料粒子が亜鉛元素を含有するものである場合、上記体積比（ V_a/V_b ）が0.3未満である場合（例えば0.25程度）であっても、適度な大きさ（好ましい粒度分布）の複合顔料を得ることができる。

また、無機着色顔料粒子と無機化合物源とを含むスラリーの固形分濃度は、75 g/L

以上 450 g/L 以下であり、100 g/L 以上 400 g/L 以下であることが好ましい。このような固形分濃度とすることで、上述した所望の粒度分布の複合顔料が得られ易い。

【0198】

続いて、上記スラリーの pH 調整を行うことで、無機化合物源由来の無機化合物が析出し、この析出した無機化合物によって無機着色顔料粒子が固着される。無機化合物の析出のための pH はその無機化合物に応じて適宜設定することができる。例えば、無機化合物源としてケイ酸ナトリウムを用いる場合、希硫酸を添加して pH を 2 以上 10 以下に調整するのが好ましい。こうすることで、遊離のシリカの生成を抑制しつつ、適度な大きさ（好ましい粒度分布）の複合顔料（複数の無機着色顔料粒子がシリカで固着された複合顔料）を得ることができる。上記希硫酸添加による pH 調整においては、pH を 6 以上 9 以下の範囲に調整することが好ましく、7 以上 8 以下の範囲に調整することがより好ましい。また、上記スラリーを加熱し、50℃以上 100℃程度以下に保持しながら、無機化合物を析出させるのが好ましい。

10

【0199】

また、上記希硫酸の濃度は、無機着色顔料の種類などに応じて適宜設定することができるが、1～40質量%の範囲のものをを用いることが好ましい。

ここで、無機着色顔料粒子として亜鉛を含有しないものを用いる場合、低濃度の希硫酸を用いることが好ましい。具体的には、1質量%以上 10質量%以下の希硫酸を用いることが好ましく、1質量%以上 5質量%以下の希硫酸を用いることがより好ましく、1質量%以上 3質量%以下の希硫酸を用いることが更に好ましい。こうすることで、適度な大きさ（好ましい粒度分布）の複合顔料を得ることができる。

20

一方で、無機着色顔料粒子として亜鉛元素を含有するものを用いた場合、比較的高濃度の希硫酸を用いた場合でも、適度な大きさ（好ましい粒度分布）の複合顔料を得ることができる。従って、生産性の観点からすれば、高濃度の希硫酸を用いることが好ましい。具体的には、5質量%以上 40質量%以下の希硫酸を用いることが好ましく、10質量%以上 40質量%以下の希硫酸を用いることがより好ましく、20質量%以上 40質量%以下の希硫酸を用いることが更に好ましい。

【0200】

高濃度の希硫酸を用いた場合、生産性の観点以外にも、下記のような利点がある。高濃度の希硫酸を用いた場合、低濃度の希硫酸を用いた場合と比較して、複合顔料の比表面積（吸油量）を低減することができ、これを含む塗料の粘度を低減することができる。その理由は定かではないが、高濃度の希硫酸を用いた場合、複合顔料の粒度分布がシャープになる（細粒の占める割合が減る）。具体的には、粒度分布における算術標準偏差の値を 1 未満とすることができ、好ましくは 0.75 未満とすることができる。また、高濃度の希硫酸を用いることで、シリカがより緻密に析出することも推測される。これらの理由により、複合顔料の比表面積（吸油量）が低減し、結果として塗料粘度が低減するものと推測される。

30

粒度分布の算術標準偏差は、算術分散値の平方根として算出する。

算術分散値は以下の式（1）により算出する。

$$\sum [(X(J) - \text{Mean})^2 \cdot q(J) / 100] \cdots (1)$$

40

J：粒子径分割番号

q(J)：頻度分布値

X(J)：J番目の粒子径範囲の代表径（μm）

Mean：算術平均値

算術平均値は以下の式（2）により算出する。

$$\sum [q(J) \times X(J)] \div \sum q(J) \cdots (2)$$

【0201】

また、高濃度の希硫酸を用いた場合、低濃度の希硫酸を用いた場合と比較して、複合顔料の耐酸性を向上させることができる。その理由も定かではないが、上述したように、シリカがより緻密に析出することで、耐酸性が付与されるとともに、耐候性が向上するもの

50

と推測される。

【0202】

また、無機化合物源として硫酸アルミニウムを用いる場合、上記スラリーを加熱し、50℃以上100℃程度以下に保持しながら、水酸化ナトリウムを添加してpHを4以上13以下に調整するのが好ましい。

【0203】

上記工程に続いて、必要に応じて公知の方法で脱水洗浄、乾燥し、適宜粉碎することができる。更に必要に応じて、上記で乾燥したものをより高い温度で焼成してもよい。焼成温度は適宜設定することができ、例えば300℃以上900℃程度以下が好ましい。

【0204】

以上では、無機着色顔料粒子を無機化合物で固着する方法について説明したが、無機着色顔料粒子を有機化合物で固着することも可能である。すなわち、無機着色顔料粒子と有機化合物（カチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子等の高分子化合物からなる有機系凝集剤、有機系凝結剤等）とを水等の溶媒に添加し、ディスパー等で分散させてスラリー化して、無機着色顔料粒子を固着する。こうすることで、無機着色顔料粒子が有機化合物で固着された複合顔料を製造することができる。

【0205】

上述の各種方法で製造した本発明の複合顔料は、粗大粒子を除去する目的で分級してもよい。分級は、粉碎あるいは篩によって行うことができる。粉碎による分級方法は特に限定されず、例えば、アトマイザー等を挙げることができる。篩による分級方法としては、

【0206】

本発明の複合顔料を更に表面処理用無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理する場合は、湿式法や乾式法などの公知の方法を用いて実施することができる。このとき、作製した複合顔料を壊さないようにするために、高トルクのかかる処理方法は避けることが好ましい。例えば、湿式法では、本発明の複合顔料と無機化合物及び／又は有機化合物に水又は有機溶剤を添加し、混合することで本発明の複合顔料を無機化合物及び／又は有機化合物で表面処理することができる。

【0207】

本発明の複合顔料は、艶消し効果を有する顔料（艶消し用顔料）として種々の用途に用いることができる。例えば、建築物壁面塗装用顔料（外装、内装、天井、床や浴槽、台所、トイレ等の壁面や床等）や建材塗装用顔料、自動車塗装用顔料、家具塗装用顔料、電気機械製品塗装用顔料に好適に用いられる。また、このような艶消し用顔料は、いわゆる艶消し剤（顔料成分とは別個に添加される、艶を抑制するための成分）の代わりに、種々の塗料に配合して用いることもできる。

【0208】

本発明の塗料組成物は、上述の複合顔料を含有するものであり、複合顔料以外に、必要に応じて樹脂、分散剤、添加剤、溶剤などを含有する。

本発明の塗料組成物に含まれる樹脂としては、フェノール樹脂、アルキド樹脂、アクリルアルキド樹脂、アクリル樹脂、アクリルエマルション樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコン樹脂、フッ素樹脂などの各種塗料用樹脂が挙げられる。

発明の塗料組成物に含まれる添加剤としては各種の一般に用いられる乳化剤、不凍剤、pH調整剤、増粘剤、消泡剤などが挙げられる。溶剤としては、水、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸アミン、エチレングリコール等が挙げられる。

分散剤は、複合顔料を作製するときに用いた無機化合物及び／又は有機化合物の種類に応じて選択する。例えば、上述の複合顔料にシリカを用いた場合、上述の複合顔料表面はシリカで存在しているため、表面状態がわずかに酸性である。この場合、分散剤としては

10

20

30

40

50

アミン価を有する分散剤を用いることがより好ましい。

複合顔料と必要に応じて上述の樹脂、分散剤、添加剤、溶剤等とを分散機で攪拌し、必要に応じて脱泡して本発明の塗料組成物を調製することができる。具体的にはB Y K社製「DISPERBYK（商標登録）－183」、「DISPERBYK（商標登録）－184」、「DISPERBYK（商標登録）－185」等が挙げられる。

【0209】

本発明の複合顔料は、それ自体が着色材としても機能する。従って、本発明の塗料組成物を調製する際、別途、着色材を添加する必要は無いが、複合顔料以外に別途着色材を添加することも可能である。着色材としては、一般的な顔料、染料などを用いることができる。本発明の塗料組成物に含まれる顔料としては、各種無機系の顔料（二酸化チタン、酸化亜鉛、鉛白、低次酸化チタン、酸窒化チタン（チタンブラック）、カーボンブラック、ボーンブラック（骨炭）、黒鉛、鉄黒、コバルトブラック、鉄－クロム複合酸化物、銅－クロムブラック複合酸化物、Fe－Mn－Biブラック、弁柄、モリブデンレッド、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、群青、紺青、コバルトブルー、コバルトグリーン、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、コバルト－アルミ－クロム系グリーン、コバルト－チタン－ニッケル－亜鉛系グリーン等）や、各種有機系の顔料（レーキレッド4R、ITRレッド、ナフトールレッド、ピラロゾンオレンジ、ピラロゾンレッド、ベンツイミダゾロンオレンジ、ウォッチングレッド、レーキレッドR、ボルドー10B、ボンマルーンライト、アントラキノンレッド、ジアントラキノンレッド、アンタントロンレッド、アンタントロンオレンジ、ペリレンレッド、ペリレンマルーン、ペリレンバイオレット、ペリノンオレンジ、キナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット、キナクリドンマゼンタ、ジメチルマゼンタ、ジクロロキナクリドンマゼンタ、ジクロロマゼンタ、キナクリドンマルーン、キナクリドンスカーレット、ジケトピロロピロール、ファーストイエロー、ベンツイミダゾロニンイエロー、ジアリリドイエロー、イソインドリンイエロー、キノフタロニンイエロー、フタロシアニングリーン、塩素化フタロシアニングリーン、臭素化フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、スレンブルー、ジオキサジンバイオレット等）を用いることができる。また染料としては、塩基性染料（ローダミン、ビスマルクグリーン、マラカイトグリーン、メチルバイオレット等）、直接染料（コンゴーレッド、ダイレクトスカーレット等）、酸性染料（メタニルイエロー、ニグロシン、アシッドファーストレッド等）、含金属錯塩染料、油溶性染料等を用いることができる。これらの着色材の中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0210】

複合顔料と樹脂、必要に応じて上述の分散剤、添加剤、溶剤、着色材等とを分散機で攪拌し、必要に応じて脱泡して本発明の塗料組成物を調製することができる。

【0211】

本発明の塗料組成物は、顔料体積濃度（PVC）を10%以上60%以下の範囲で調整することが好ましい。塗膜の光沢を抑制することを重視する場合には、上述の範囲の下限側、具体的には顔料体積濃度を20%以上40%以下とすることがより好ましい。また、塗膜の隠蔽性を高めることを重視する場合には、上述の範囲の上限側、具体的には顔料体積濃度を50%以上60%以下とすることがより好ましい。

【0212】

本発明の塗膜は、上述の塗料組成物を被塗工物に塗布し、硬化させたものである。すなわち上述の塗料組成物を刷毛・ウールローラー等を用いて被塗工物に塗布し、乾燥させることで本発明の塗料塗膜を得ることができる。被塗工物としては、建材（コンクリート、モルタル、石膏、漆喰、プラスチック、ガラス、陶器、石、木等）や自動車の車体（金属製、プラスチック製）、家具や電気機械製品（プラスチック製、ガラス製、陶器製、石製、木製等）が挙げられる。

【実施例】

【0213】

以下、本発明（本願第1発明乃至本願第5発明）を実施例及び比較例に従って詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0214】

[本発明（本願第1発明）の実施例]

<実施例1-1>

純水705gに硫酸バリウム（竹原化学工業製：TS-2、平均一次粒子径：0.3 μm）135gを分散させ、3号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）231gを添加し、混合することでケイ酸ナトリウムを含む硫酸バリウムスラリーを調製した。このスラリーのケイ酸ナトリウムの体積 V_a （ SiO_2 換算）と硫酸バリウムの体積 V_b との体積比（ V_a/V_b ）は1であった。この溶液を攪拌機、温度計を取り付けた反応容器に入れ、攪拌しながら75℃に昇温した。液温を75℃に保ちながら、マイクロチューブポンプ（東京理化学工業製 MP-2001）を用いて、2.0質量%の硫酸を3時間かけて添加し、溶液のpHを7.5とした。その後1時間熟成することで、溶液中にシリカをバインダーとした硫酸バリウムの集合体を得た。更に、No.2ろ紙を用いて溶液をろ過し、ろ紙上に残った固形物を水洗し、再度ろ過することで、上記集合体のウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを120℃設定の乾燥機で16時間加熱乾燥を行った。こうして得られた上記集合体の乾燥粉体を、粉碎機（榎野産業製 スタッドミル 63Z）を用いて乾式粉碎し、その後分級機（ホソカワミクロン製 TC-15M）を用いて分級（回転数：3600rpm、風量：1.5m³/分）して、硫酸バリウムをシリカで固着した複合顔料を得た。実施例1-1の複合顔料の電子顕微鏡写真を図1に示す。

10

20

【0215】

<実施例1-2>

上記実施例1-1において、シリカ源の添加量を多くした。具体的には、純水の使用量を540gに、3号水ガラスの添加量を462gに変更することで、ケイ酸ナトリウム（ SiO_2 換算）と硫酸バリウムとの体積比（ V_a/V_b ）が2であるスラリーを調製した。それ以外は実施例1-1と同様の手順にて、硫酸バリウムをシリカで固着した複合顔料を得た。実施例1-2の複合顔料の電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0216】

<実施例1-3>

上記実施例1-1において、シリカ源の添加量を少なくした。具体的には、純水の使用量を788gに、3号水ガラスの添加量を116gに変更することで、ケイ酸ナトリウム（ SiO_2 換算）と硫酸バリウムとの体積比（ V_a/V_b ）が0.5であるスラリーを調製した。それ以外は実施例1-1と同様の手順にて、硫酸バリウムをシリカで固着した複合顔料を得た。実施例1-3の複合顔料の電子顕微鏡写真を図3に示す。

30

【0217】

<実施例1-4>

上記実施例1-1において、シリカ源の添加量を実施例1-3よりも更に少なくした。具体的には、純水の使用量を829gに、3号水ガラスの添加量を58gに変更することで、ケイ酸ナトリウム（ SiO_2 換算）と硫酸バリウムとの体積比（ V_a/V_b ）が0.25であるスラリーを調製した。それ以外は実施例1-1と同様の手順にて、硫酸バリウムをシリカで固着した複合顔料を得た。実施例1-4の複合顔料の電子顕微鏡写真を図4に示す。

40

【0218】

（粉体物性の評価）

各種実施例の複合顔料について、各種粉体物性（粒度分布、比表面積、吸油量）を測定した。その結果を表1-1に示す。表1-1には、一般に艶消し剤として用いられる体質顔料や、シリカの艶消し剤、樹脂のビーズ艶消し剤の粉体物性も示す。具体的には、比較例1-1の硫酸バリウム（竹原化学工業製：W-1、平均粒子径1.5 μm）、比較例1-2の硫酸バリウム（竹原化学工業製：W-6、平均粒子径4.5 μm）、比較例1-3の硫酸バリウム（竹原化学工業製：W-10、平均粒子径10 μm）、比較例1-4のシ

50

リカ（富士シリシア製：サイリシア 276、平均粒子径 $7\ \mu\text{m}$ ）、及び比較例 1-5 の樹脂ビーズ（根上工業製：アートパール G-800、平均粒子径 $6\ \mu\text{m}$ ）についての各種粉体物性の測定結果を示す。

各種粉体物性の測定方法は以下のとおりである。以下の測定方法の説明において「試料」とは、各種実施例の複合顔料又は比較例の艶消し剤のことを指す。

【0219】

（粒度分布の測定）

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製 LA-910）を用いて粒度分布を測定した。詳細には、ヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.3 質量％溶解させた水溶液を分散媒とし、その中に各試料を混合し、装置内で循環・攪拌しながら、超音波を 3 分照射して十分に分散し、レーザー光による透過率が $73 \pm 3\%$ となるように調整した後、体積基準で粒度分布を測定した。このとき相対屈折率（複素屈折率）は、実施例、及び比較例 1-1～1-3 では $1.6 - 0.00i$ 、比較例 1-4、1-5 では $1.5 - 0.00i$ に設定し、取り込み回数は 10 回とした。

こうして得られた粒度分布のデータから、粒度分布を累積分布として表した場合に、累積 50％での粒子径を累積 50％径（D50）とした。同様に、累積 10％での粒子径を累積 10％径（D10）とし、累積 90％での粒子径を累積 90％径（D90）とした。図 5 には、各種実施例の代表として、実施例 1-1 の複合顔料の体積累積粒度分布図を示した。

【0220】

（比表面積の測定）

BET 比表面積測定装置「MONOSORB」（ユアサイオニクス社製）を用いて、窒素吸着法により BET 比表面積を測定した。

【0221】

（吸油量の測定）

顔料試験方法 JIS-K5101-13-1：2004 に準拠して測定した。詳細には、平滑なガラス板の上に試料 5 g を取り、煮あまに油をビュレットから滴下し、その都度全体をパレットナイフで練り合わせた。滴下、練り合わせを繰り返し、パレットナイフを用いてらせん形に巻くことができる状態になった点を終点とした。各試料に吸収された煮あまに油の量を各試料の質量で除して、吸油量を算出した。表 1-1 では、吸油量を $\text{ml}/100\text{g}$ の単位で表示する。

【0222】

【表 1-1】

	粒度分布			比表面積 (m^2/g)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)
	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)		
実施例 1-1	1.7	5.6	12.9	63.9	53
実施例 1-2	2.4	8.4	19.1	64.2	86
実施例 1-3	1.5	4.5	10.8	55.1	47
実施例 1-4	0.8	1.3	2.3	9.2	-(未測定)
比較例 1-1	1.3	3.0	9.4	1.7	10
比較例 1-2	2.0	4.7	12.9	0.7	10
比較例 1-3	2.2	9.4	23.3	0.8	10
比較例 1-4	4.3	7.4	12.2	191.6	180
比較例 1-5	3.0	7.4	13.5	3.5	36

【0223】

（塗料組成物の調製）

上述の各種実施例の複合顔料及び比較例の艶消し剤を用いて、透明の艶消し塗料組成物を調製した。塗料組成物の顔料体積濃度（PVC）は20%、固形分体積濃度（SVC）は30%に設定した。具体的には、下記表1-2の比率で原料を配合し、分散機（特殊機 化工業製 T.K. ロボミックス、回転数：3000rpm）を用いて5分間攪拌した後、ハイブリッドミキサー（キーエンス製 HM-500）により脱泡し、透明の艶消し塗料組成物を得た。

実施例1-1～1-4及び比較例1-1～1-5の透明艶消し塗料組成物では、各々対応する実施例及び比較例の試料を艶消し剤として用いた。また、比較例1-6の透明艶消し塗料組成物では、比較例1-1の硫酸バリウム艶消し剤と比較例1-4のシリカ艶消し剤とを体積比1：1で混合したものを艶消し剤として用いた。比較例1-7の透明艶消し塗料組成物では、比較例1-2の硫酸バリウム艶消し剤と比較例1-4のシリカ艶消し剤とを体積比1：1で混合したものを艶消し剤として用いた。比較例1-8の透明艶消し塗料組成物では、比較例1-3の硫酸バリウム艶消し剤と比較例1-4のシリカ艶消し剤とを体積比1：1で混合したものを艶消し剤として用いた。

【0224】

【表1-2】

		実施例1-1 ～1-4、 比較例1-6 ～1-8	比較例1-1 ～1-3	比較例1-4	比較例1-5
樹脂	アクリルエマルション樹脂、 ロームアンドハースジャパン製 プライマルAC-2235	43.5質量部	40.7質量部	46.4質量部	49.3質量部
分散剤	BYK Additives& Instruments製 DISPERBYK-184 (アミン価：15mg KOH/g)	0.5質量部	0.7質量部	0.4質量部	0.2質量部
純水		7.8質量部	7.5質量部	8.1質量部	8.4質量部
乳化剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 TRITON CF-10	0.8質量部	0.8質量部	0.9質量部	0.9質量部
不凍剤	関東化学製エチレン グリコール	7.1質量部	6.7質量部	7.6質量部	8.1質量部
pH 調整剤	28%アンモニア水溶液	0.2質量部	0.2質量部	0.2質量部	0.3質量部
増粘剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 2%セロサイズ水溶液	22.4質量部	21.0質量部	23.9質量部	25.4質量部
消泡剤	ADEKA製 アデカネート B-748A	0.1質量部	0.1質量部	0.2質量部	0.2質量部
試料		17.6質量部	22.3質量部	12.3質量部	7.2質量部

【0225】

（塗料粘度の測定）

各種実施例及び比較例の透明艶消し塗料組成物について、ブルックフィールド型B型回転粘度計（TVB-10形粘度計 東機産業製）を用いて粘度を測定した。測定結果を表1-3に示す。測定は下記条件で行い、50mlメスシリンダー内に塗料組成物を入れ、各回転数（6rpm、60rpm）での粘度を測定した。

ロータ：TM4

測定温度：25℃

【0226】

【表 1－3】

	粘度 (Pa・s)	
	6rpm	60rpm
実施例 1－1	8.9	1.7
実施例 1－2	17.2	3.2
実施例 1－3	10.6	2.1
実施例 1－4	9.4	1.9
比較例 1－1	5.3	1.1
比較例 1－2	4.9	1.1
比較例 1－3	4.4	0.9
比較例 1－4	30.7	5.7
比較例 1－5	5.0	1.0
比較例 1－6	12.5	2.5
比較例 1－7	12.2	2.4
比較例 1－8	12.6	2.6

10

【0227】

20

各種実施例の塗料組成物は、シリカを艶消し剤に用いた比較例 1－4 の塗料組成物よりも粘度が低く、良好なハンドリング性を示した。実施例の塗料組成物の粘度（ハンドリング性）は、シリカと硫酸バリウムとの混合物を艶消し剤に用いた塗料組成物（比較例 1－6～1－8）の粘度と同程度かより低い結果を示しており、体質顔料（硫酸バリウム）や樹脂ビーズなどを艶消し剤に用いた塗料組成物（比較例 1－1～1－3、1－5）とほぼ同等の低粘度（高いハンドリング性）を実現したものもあった。

【0228】

（塗膜物性の評価）

各種実施例及び比較例の透明艶消し塗料組成物について、塗膜の物性評価を行った。その結果を表 1－4 に示す。塗膜の各種物性の測定方法は以下のとおりである。

30

【0229】

（光沢度の測定）

上述の各種実施例及び比較例の透明艶消し塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の光沢度を、JIS K5600-4-7：1999 に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリーケーターを用いて、膜厚が約 40 μm となるように、ガラス板の上に透明艶消し塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、光沢計（BYK-Gardner 製 ハイゾーグロスメートル）を用いて、20°、60°、85° の鏡面光沢度を測定した。

【0230】

（隠蔽率の測定）

上述の各種実施例及び比較例の透明艶消し塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の隠蔽率を、JIS K5600-4-1：1999 に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリーケーターを用いて、膜厚が約 40 μm となるように、隠蔽率試験紙の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、分光色彩計（日本電色工業製 SD5000）を用いて Y_b 値（黒地部分の Y 値）と Y_w 値（白地部分の Y 値）をそれぞれ測定した。また、Y_b 値と Y_w 値の値から、以下の式に従ってコントラスト比（Contrast Ratio 以下、C.R.）を算出した。

40

$$C.R. (\%) = Y_b \text{ 値} / Y_w \text{ 値} \times 100$$

【0231】

50

【表 1 - 4】

	光沢度			隠蔽率		
	20°	60°	85°	Yb	Yw	CR(%)
実施例1-1	0.5	5.0	4.8	6.8	81.3	8.3
実施例1-2	0.4	3.0	2.7	10.6	80.9	13.0
実施例1-3	0.5	3.3	5.1	9.5	81.1	11.7
実施例1-4	0.5	4.1	40.7	7.0	81.6	8.6
比較例1-1	1.5	16.7	30.8	4.6	80.1	5.7
比較例1-2	0.8	9.4	10.6	5.0	80.9	6.1
比較例1-3	1.2	13.0	11.0	4.8	80.9	5.9
比較例1-4	0.4	3.3	6.1	9.4	81.2	11.6
比較例1-5	1.5	13.8	6.6	4.3	81.4	5.3
比較例1-6	0.4	5.5	5.9	5.5	80.8	6.8
比較例1-7	0.4	5.8	6.3	5.2	81.3	6.4
比較例1-8	0.5	6.9	5.9	5.2	81.4	6.4

【0232】

各種実施例の透明艶消し塗料組成物の塗膜は、比較例1-1～1-3（硫酸バリウムの艶消し剤）、比較例1-5（樹脂ビーズの艶消し剤）、比較例1-6～1-8（硫酸バリウムとシリカの混合艶消し剤）の透明艶消し塗料組成物の塗膜と比較して、20°、60°の鏡面光沢度が小さく、見た目にも光沢が抑えられており、十分な艶抑制効果を発現した。これら実施例の低光沢性（艶抑制効果）は、強い艶消し効果を有する比較例1-4と同等であり、一般に「7分艶」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し（60°の鏡面光沢度が5%以下）」と呼ばれる程度にまで艶を抑制するものであった。

また、実施例1-1～1-3の透明艶消し塗料組成物の塗膜では、85°の鏡面光沢度は10%以下に抑制されており、いわゆる底艶についても十分に抑制されていた。

更に、実施例の透明艶消し塗料組成物の塗膜の隠蔽率は比較例のものと同程度であり、低い隠蔽率を維持した。このような透明艶消し塗料組成物は、着色ベース層の上に塗装してもベース層の発色を阻害しないので、着色ベース層の上から塗装するトップコート用の艶消し塗料組成物として好適である。

【0233】

（塗膜の艶ムラ評価）

上述の各種実施例及び比較例の透明艶消し塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の艶ムラについて、以下のようにして評価した。上述の光沢度の測定に用いた塗膜について、任意の5地点の鏡面光沢度（20°、60°、85°）を測定した。そして、前記5地点の標準偏差を算出した。算出結果を表1-5に示す。

【0234】

【表 1－5】

	艶ムラ		
	20°	60°	85°
実施例1－1	0.0	0.3	0.1
実施例1－2	0.1	0.5	0.1
実施例1－3	0.1	0.3	0.3
実施例1－4	0.1	0.6	1.7
比較例1－1	0.1	1.4	1.4
比較例1－2	0.0	0.4	1.1
比較例1－3	0.2	0.5	2.0
比較例1－4	0.1	0.4	0.5
比較例1－5	0.0	0.3	0.2
比較例1－6	0.1	0.7	0.2
比較例1－7	0.1	1.3	0.1
比較例1－8	0.1	0.6	0.1

10

【0235】

20

表1－5の鏡面光沢度（20°、60°、85°）の値と実際の塗膜の見た目（艶ムラ）の印象とは概ね相間が取れており、標準偏差の数値が大きいほど、塗膜の艶ムラが大きい傾向にあった。具体的には、硫酸バリウムを単体で含有する比較例1－1～1－3の塗膜については、塗膜の艶ムラが顕著であった。一方で、そのほかの比較例と同様に、実施例1－1～1－4の塗膜においては、艶ムラは見られず、塗膜のどの場所においても艶が均一に低減されていることが確認できた。

【0236】

（塗膜の触感評価）

実施例、比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜について、触感の滑らかさに関する評価を行った。

30

【0237】

塗膜の触感について、客観的なデータとして数値化するために摩擦係数を測定した。具体的には、4ミルのフィルムアプリケーターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、摩擦感テスター（カトーテック製、KES－SE）を用いて、MMD（平均摩擦係数の変動）を測定した。なお、MMD（平均摩擦係数の変動）は塗膜のざらつき感を示す指標として用いられるものである。測定結果を以下の表1－6に示す。表1－6には、上述のMMDの値と共に、塗膜を実際に指で触ったときの触感が3段階で示されている（○：滑らか、△：ザラつきを感じる、×：ザラつきが大きい）

【0238】

40

50

【表 1 - 6】

	MMD	触感
実施例 1-1	0.0105	○
実施例 1-2	0.0100	○
実施例 1-3	0.0070	○
実施例 1-4	0.0066	○
比較例 1-1	0.0285	×
比較例 1-2	0.0207	△
比較例 1-3	0.0664	×
比較例 1-4	0.0190	○
比較例 1-5	0.0075	○
比較例 1-6	0.0291	△
比較例 1-7	0.0202	△
比較例 1-8	0.0262	△

10

【0239】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、何れも体質顔料（硫酸バリウム）を含む比較例の塗膜（比較例 1-1～1-3、比較例 1-6～1-8）と比較して、触感が良好（滑らか）であった。この滑らかさの程度は、シリカや樹脂ビーズを艶消し剤として含む塗膜（比較例 1-4、1-5）のように、一般に滑らかな塗膜触感を有するものと同程度あるいはそれ以上であった。

20

【0240】

以上のように、本実施例の複合顔料を配合した塗料組成物、及び塗膜では、良好なハンドリング性を維持しつつ、低光沢性（艶抑制効果）を有するとともに、良好な塗膜触感を実現することができるという点で、優れている。

【0241】

[本発明（本願第 2 発明）の実施例]

30

<実施例 2-1>

二酸化チタン顔料（石原産業製、平均一次粒子径：0.24 μm）129 g と、沈降性（合成）炭酸カルシウム（体質顔料 白石カルシウム製 Brilliant-1500、平均一次粒子径：0.15 μm）82.8 g とを、純水 819.6 g に分散させた。この溶液に 3 号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）116.4 g を添加し、混合することで二酸化チタン顔料、炭酸カルシウムを含むケイ酸ナトリウム溶液を調製した。この溶液を攪拌機、温度計を取り付けた反応容器に入れ、攪拌しながら 75℃ に昇温した。液温を 75℃ に保ちながら、マイクロチューブポンプ（東京理化器械製 MP-2001）を用いて、1.8 質量%の硫酸を 3 時間かけて添加し、溶液の pH を 7.0～7.5 とした。その後 1 時間熟成することで、溶液中にシリカをバインダーとした二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。更に、No. 2 ろ紙を用いて溶液をろ過し、ろ紙上に残った固形物を水洗し、再度ろ過することで、上記複合顔料のウェットケーキが得られた。得られたウェットケーキを 120℃ 設定の乾燥機で 16 時間加熱乾燥を行った。こうして得られた上記複合顔料の乾燥粉末を、粉碎機（榎野産業製 スタッドミル 63Z）を用いて乾式粉碎し、その後分級機（ホソカワミクロン製 TC-15M）を用いて分級（回転数：3600 rpm、風量：1.5 m³/分）して、複合顔料を得た。実施例 2-1 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 6 に示し、図 6 の拡大図を図 7 に示す。また、図 7 の更なる高倍率拡大図を図 32 に示す。

40

【0242】

<実施例 2-2>

50

上記実施例 2-1 において、炭酸カルシウムの使用量を 165.6 g に変更した以外は実施例 2-1 と同様の手順にて、シリカをバインダーとした二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。実施例 2-2 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 8 に示す。

【0243】

<実施例 2-3>

上記実施例 2-1 において、炭酸カルシウムの使用量を 41.4 g に変更した以外は実施例 2-1 と同様の手順にて、シリカをバインダーとした二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。実施例 2-3 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 9 に示す。

【0244】

<実施例 2-4>

上記実施例 2-1 において、純水の使用量を 733.7 g に、3 号水ガラス（珪酸ナトリウム水溶液）の使用量を 232.8 g にそれぞれ変更した以外は実施例 2-1 と同じ手順にて、シリカをバインダーとした二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。実施例 2-4 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 10 に示す。

【0245】

<実施例 2-5>

上記実施例 2-1 と同じ手順にて溶液中にシリカ・二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た後、この溶液に、マイクロチューブポンプ（東京理化工機製 MP-2001）を用いてアルミン酸ナトリウム水溶液（300 g/L）を 21.8 ml 添加した。この際、硫酸を同時に添加して、溶液の pH を 7.0~7.5 に保った。その後 30 分間熟成することで、溶液中に表面にアルミナの被覆層が形成されたシリカ・二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。さらに、No. 2 ろ紙を用いて溶液をろ過し、ろ紙上に残った固形物を水洗し、再度ろ過することで、上記複合顔料のウェットケーキを得た。得られたケーキを 120℃設定の乾燥機で 16 時間加熱乾燥を行った。この乾燥粉体を粉碎機（榎野産業製 スタッドミル 63Z）を用いて乾式粉碎を行い、その後分級機（ホソカワミクロン製 TC-15M）を用いて分級（回転数：3600 rpm、風量：1.5 m³/分）し、複合顔料を得た。実施例 2-5 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 11 に示す。

【0246】

<実施例 2-6>

実施例 2-1 により得られた複合顔料 5 g、トルエン（関東化学製）195 g、シリコーンレジン（信越化学工業製 KR-251）50 g を反応容器に入れ、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌した。攪拌終了後、高速冷却遠心機（日立製 CR21GII 回転数：7500 rpm）で 5 分間処理し、分離したトルエンを除去し、120℃設定の乾燥機で 16 時間加熱乾燥を行った。こうして、表面がシリコーンレジンで被覆されたシリカ・二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。実施例 2-6 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 12 に示す。

【0247】

<実施例 2-7>

上記実施例 2-1 において、炭酸カルシウムの代わりに硫酸バリウム（体質顔料 竹原化学工業製 TS-2、平均一次粒子径：0.31 μm）を 138.4 g 用いた以外は実施例 2-1 と同じ手順にて、シリカをバインダーとした二酸化チタン・硫酸バリウムの複合顔料を得た。実施例 2-7 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 13 に示す。

【0248】

<比較例 2-1>

酸化チタンと炭酸カルシウムとを実施例 2-1 と同様の割合で混合して、混合粉体を得た。比較例 2-1 の混合粉体の電子顕微鏡写真を図 14 に示す。

【0249】

（粉体物性の評価）

各種実施例の複合顔料及び比較例 2-1 の混合粉体について、以下のようにして各種粉体物性の測定を行った。その結果を表 2-1 に示す。各種粉体物性の測定方法は以下のと

10

20

30

40

50

おりである。以下の測定方法の説明において「試料」とは、各種実施例の複合顔料、又は比較例２－１の混合粉体のことを指す。

【０２５０】

（メジアン径、累積９０％径の測定）

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製 ＬＡ－９１０）を用いて測定した。詳細には、ヘキサメタリン酸ナトリウムを０．３質量％溶解させた水溶液を分散媒とし、その中に各試料を混合し、装置内で循環・攪拌しながら、超音波を３分照射して十分に分散し、レーザー光による透過率が $73 \pm 3\%$ となるように調整した後、体積基準で粒度分布を測定した。このとき相対屈折率は $2.00 - 0.00i$ に固定し、取り込み回数は１０回とした。粒度分布を累積分布として表した場合に、累積５０％での粒子径をメジアン径 D_{50} とし、累積９０％での粒子径を累積９０％径 D_{90} とした。

【０２５１】

（比表面積の測定）

比表面積測定装置（島津製作所製 フローソープⅡⅡⅢⅢⅢ）を用いてＢＥＴ法により測定した。測定に使用する気体としては、吸着ガスである窒素を３０体積％、キャリアガスであるヘリウムを７０体積％含有する窒素－ヘリウム混合ガスを用いた。セルに試料を充填し、真空装置を用いて加熱脱気後、窒素－ヘリウム混合ガスを一定量流し、比表面積を測定した。

【０２５２】

（吸油量の測定）

顔料試験方法ＪＩＳ－Ｋ５１０１－１３－１：２００４に準拠して測定した。詳細には、平滑なガラス板の上に試料５ｇを取り、煮あまに油をビュレットから滴下し、その都度全体をパレットナイフで練り合わせた。滴下、練り合わせを繰り返し、パレットナイフを用いてらせん形に巻くことができる状態になった点を終点とした。各試料に吸収された煮あまに油の量を各試料の質量で除して、吸油量を算出した。本発明では、吸油量を $\text{ml} / 100 \text{g}$ で表示する。

【０２５３】

（複合顔料等の組成の測定）

各試料の構成成分の組成は、蛍光Ｘ線分析装置（リガク製 ＲＩＸ－２１００）を用いて測定した。詳細には、アルミリングに試料を詰め、油圧プレス機にて加圧成形して作製したサンプルを用いて測定した。

表２－１には、測定結果に基づいて、複合顔料に含まれる酸化チタン、炭酸カルシウム（又は硫酸バリウム）、シリカに組成（質量比）を算出した。具体的には、酸化チタンを TiO_2 、炭酸カルシウムは CaCO_3 、硫酸バリウムは BaSO_4 、シリカは SiO_2 としてそれぞれ換算し、これらの合計を１００とした場合の質量比を算出した。

【０２５４】

【表２－１】

	D50 (μm)	D90 (μm)	比表面積 (m^2/g)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	組成(質量比)			
					TiO_2	CaCO_3	BaSO_4	SiO_2
実施例２－１	１．４	１．８	２１．５	４４	６４	２５	—	１１
実施例２－２	１．０	１．７	１９．６	４５	４７	４３	—	１０
実施例２－３	１．４	２．３	２２．４	４７	６７	１９	—	１４
実施例２－４	１．４	２．５	２７．２	５２	５５	２７	—	１８
実施例２－５	１．８	３．３	２８．８	５０	６１	２４	—	１５
実施例２－６	１．４	１．４	１９．３	４２	５９	２９	—	１２
実施例２－７	１．６	２．８	２４．５	３９	５１	—	３７	１２
比較例２－１	０．６	０．９	１４．２	２１	６１	３９	—	—

【０２５５】

(塗料組成物の調製)

実施例 2-1～2-5、実施例 2-7 の複合顔料及び比較例 2-1 の混合粉体を用いて、塗料組成物を調製した。具体的には、以下の表 2-2 に記載の原料を、分散機（特殊機 化工業製 T. K. ロボミックス、回転数：3000rpm）を用いて 5 分間攪拌した後、ハイブリッドミキサー（キーエンス製 HM-500）により脱泡し、塗料組成物を得た。

【0256】

【表 2-2】

樹脂	アクリルエマルション樹脂 ロームアンドハースジャパン製 プライマル AC-2235	33.4 質量部
分散剤	BYK Additives&Instruments 製 DISPERBYK-184	1.0 質量部
水道水		4.2 質量部
乳化剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 TRITON CF-10	0.6 質量部
不凍剤	関東化学製 エチレングリコール	5.5 質量部
硬化剤	28% アンモニア水溶液	2.6 質量部
増粘剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 2% セロサイズ水溶液	17.3 質量部
消泡剤	ADEKA 製 アデカネート B-748A	0.1 質量部
実施例又は 比較例の試料		35.3 質量部

10

20

【0257】

こうして得られた塗料組成物は、顔料体積濃度（PVC）が 40%、固形分体積濃度（SVC）：36.4% であった。

30

尚、以下の説明では、実施例 2-1 の試料を用いて上述の方法で調製した塗料組成物のことを、実施例 2-1 の塗料組成物として扱うものとする。他の実施例、比較例についても同様である。

【0258】

上記塗料組成物に加えて、比較例の塗料組成物として以下のものを準備した。

<比較例 2-2>

市販の艶消し塗料組成物（日本ペイント製 エコフラット 60）を準備した。

【0259】

<比較例 2-3>

市販のグロスエマルション塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラ UV）に、市販の艶消し剤（富士シリシア化学製 サイリシア 276）を添加して、艶消し塗料組成物を調製した。艶消し剤の添加量は、グロスエマルション塗料に対して 5 質量% とした。

40

【0260】

(塗膜物性の評価)

各種実施例及び比較例の塗料組成物について、塗膜にした時の物性評価を行った。その結果を表 2-3 に示す。尚、塗膜の各種物性の測定方法は以下のとおりである。

【0261】

(光沢率の測定)

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の光沢率を、JIS

50

K 5 6 0 0 - 4 - 7 : 1 9 9 9 に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーション器を用いて、膜厚が約40 μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、光沢計（B Y K - G a r d n e r 製 ハイブーグロスメートル）を用いて、20°、60°の鏡面光沢率を測定した。

【0262】

（隠蔽率の測定）

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の隠蔽率を、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 1 : 1 9 9 9 に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーション器を用いて、膜厚が約40 μmとなるように、隠蔽率試験紙の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、分光色彩計（日本電色工業製 S D 5 0 0 0）を用いてY_b値（黒地部分のY値）とY_w値（白地部分のY値）をそれぞれ測定した。また、Y_b値とY_w値の値から、以下の式に従ってコントラスト比（C o n t r a s t R a t i o 以下、C . R .）を算出した。

$$C . R . (\%) = Y_b \text{ 値} / Y_w \text{ 値} \times 100$$

【0263】

（塗膜強度の測定）

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の膜強度を、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 : 1 9 9 9 に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーション器を用いて、膜厚が約40 μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、木製製図用鉛筆（三菱鉛筆製 u n i）を用いて引っかかり硬度試験を実施した。

【0264】

【表2-3】

	光沢率(%)		隠蔽力			鉛筆硬度
	20°	60°	Yb	Yw	C.R.	
実施例2-1	1.2	2.4	87.4	89.6	97.5	4B
実施例2-2	1.1	2.7	79.8	87.2	91.6	2B
実施例2-3	1.1	2.6	83.2	88.3	94.2	4B
実施例2-4	1.2	2.4	83.6	88.5	94.5	4B
実施例2-5	1.1	2.7	83.4	88.5	94.3	B
実施例2-7	1.1	2.4	83.7	88.4	94.7	4B
比較例2-1	3.6	26	85.7	89.5	95.8	3B
比較例2-2	1.1	2.3	80.9	86	94	6B未満
比較例2-3	2.5	17.9	85	89.4	95	F

【0265】

各実施例の塗料組成物の塗膜は、比較例2-1、比較例2-3の塗料組成物の塗膜と比較して20°、60°の鏡面光沢率が小さく、見た目にも光沢が抑えられており、十分な艶抑制効果を発現した。これら実施例の低光沢性（艶抑制効果）は、比較例2-2と同等であり、一般に「7分艶」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し（60°の鏡面光沢率が5%以下）」と呼ばれる程度にまで艶を抑制するものであった。また、各実施例の塗料組成物の塗膜は、比較例2-1～2-3の塗料組成物の塗膜と同等以上のC . R . 値が得られており、比較例2-1～2-3の塗料組成物と同等程度の実用上十分な隠蔽力を示すものであった。特に、実施例2-1の塗膜は、C . R . 値が大きく、比較例のものと比較して高い隠蔽力を実現することができた。

更に、各実施例の塗料組成物の塗膜は、十分な鉛筆硬度を有し、実用上十分な塗膜強度を有することが確認された。

【0266】

以上のように、各実施例の塗料組成物は、比較例と同等以上の塗膜物性（光沢率、隠蔽性など）を有する。また、各実施例の複合顔料は、塗料樹脂などに添加して軽く混合する

だけで、省力で分散、塗料化でき、艶消し剤を別途添加することなく低光沢性（艶抑制効果）を有する塗膜を調製できる。

【0267】

（塗膜の官能評価）

実施例2-1、比較例2-2、比較例2-3の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜について、触感の滑らかさ及び汚れの落ち易さ（汚染除去性）に関する官能評価を行った。

【0268】

（触感の評価）

4ミルのフィルムアプリーターを用いて、膜厚が約40 μ mとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、塗膜の触感について指触試験を行った。具体的には、10人の評価者が塗膜を指で触り、その触感の優劣について点数を付けた。点数の付け方は、1番触感が滑らかであったものを2点、2番目に触感が滑らかであったものを1点、最も触感が滑らかでなかったものを0点とした。10人の評価者の点数の平均値を触感の評価点とした。結果を表2-4に示す。実施例2-1の塗料組成物の塗膜は、比較例2-2、2-3のものに比べて触感が良い結果であった。

【0269】

【表2-4】

	触感
実施例2-1	1.8
比較例2-2	0
比較例2-3	1.2

【0270】

（汚染除去性の評価）

あらかじめシーラー用樹脂（サイデン化学製 サイビノールAD-7）を塗布し乾燥させたスレート板（300mm×200mm×4mm）に、刷毛を用いて塗料組成物を0.13kg/m²になるように塗布した。これを乾燥させた後、色鉛筆・オレイン酸を塗布し、中性洗剤を5%添加した水を含ませたウエスで20往復拭き取り動作を行った。

実施例2-1の塗料組成物の塗膜では、汚れを完全に拭き取ることができた。一方、比較例2-2の塗料組成物（市販のフラットエマルジョン塗料）の塗膜では、汚れがほとんど除去できない、あるいは塗膜が剥がれ落ちるという結果になった。比較例2-3の塗料組成物（市販のグロスエマルジョン塗料と市販の艶消し剤の組み合わせ）の塗膜では、汚れをほぼ除去できる結果となった。

【0271】

[本発明（本願第3発明）の実施例]

<実施例3-1>

純水819.6gに二酸化チタン（石原産業製、平均一次粒子径：0.24 μ m）129gを分散させ、3号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）116.4gを添加し、混合することでケイ酸ナトリウムを含む二酸化チタンスラリーを調製した。尚、このスラリーのケイ酸ナトリウムの体積V_a（SiO₂換算）と二酸化チタンの体積V_bとの体積比（V_a/V_b）は0.5であり、固形分濃度は175g/Lであった。この溶液を攪拌機、温度計を取り付けた反応容器に入れ、攪拌しながら75℃に昇温した。液温を75℃に保ちながら、マイクロチューブポンプ（東京理化器械製 MP-2001）を用いて、2.0質量%の硫酸を3時間かけて添加し、溶液のpHを7.0～7.5とした。その後1時間熟成することで、溶液中にシリカをバインダーとした二酸化チタンの集合体を得た。更に、No.2ろ紙を用いて溶液をろ過し、ろ紙上に残った固形物を水洗し、再度ろ過することで、上記集合体のウエットケーキを得た。得られたウエットケーキを120℃設定の乾燥機で16時間加熱乾燥を行った。こうして得られた上記集合体の乾燥粉体を、粉碎機（榎野産業製 スタッッドミル 63Z）を用いて乾式粉碎し、その後分級機（ホソカワミク

ロン製 TC-15M)を用いて分級(回転数:3600rpm、風量:1.5m³/分)して、二酸化チタンがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例3-1の複合顔料の電子顕微鏡写真を図15に示す。

【0272】

<実施例3-2>

上記実施例3-1において、シリカ源の添加量を多くした。具体的には、純水の使用量を923.4gに、3号水ガラスの添加量を232.8gに変更することで、ケイ酸ナトリウム(SiO₂換算)と二酸化チタンとの体積比(V_a/V_b)が1であり、固形分濃度が175g/L(実施例3-1と同じ)であるスラリーを調製した。それ以外は実施例3-1と同様の手順にて、二酸化チタンがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例3-2の複合顔料の電子顕微鏡写真を図16に示す。

10

【0273】

<実施例3-3>

上記実施例3-1において、ケイ酸ナトリウムを含む二酸化チタンスラリーの固形分濃度を高くした。具体的には、純水の使用量を457.0gに変更することで、ケイ酸ナトリウム(SiO₂換算)と二酸化チタンとの体積比(V_a/V_b)が0.5(実施例3-1と同じ)であり、固形分濃度が300g/Lであるスラリーを調製した。それ以外は実施例3-1と同様の手順にて、二酸化チタンがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例3-3の複合顔料の電子顕微鏡写真を図17に示す。

20

【0274】

<実施例3-4>

上記実施例3-1において、ケイ酸ナトリウムを含む二酸化チタンスラリーの固形分濃度を低くした。具体的には、純水の使用量を1516.9gに変更することで、ケイ酸ナトリウム(SiO₂換算)と二酸化チタンとの体積比(V_a/V_b)が0.5(実施例3-1と同じ)であり、固形分濃度が100g/Lであるスラリーを調製した。それ以外は実施例3-1と同様の手順にて、二酸化チタンがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例3-4の複合顔料の電子顕微鏡写真を図18に示す。

【0275】

<実施例3-5>

上記実施例3-1において、二酸化チタン129gをニッケルアンチモンチタンイエロー129g(TY-50、石原産業製、平均一次粒子径:0.40μm)に変更して、ケイ酸ナトリウム(SiO₂換算)とニッケルアンチモンチタンイエローとの体積比(V_a/V_b)が0.5(実施例3-1と同じ)であり、固形分濃度が175g/L(実施例3-1と同じ)であるスラリーを調製した。それ以外は実施例3-1と同様の手順にて、ニッケルアンチモンチタンイエローがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例3-5の複合顔料の電子顕微鏡写真を図19に示す。

30

【0276】

<実施例3-6>

上記実施例3-1において、二酸化チタン129gをクロムチタンイエロー129g(TY-300、石原産業製、平均一次粒子径:0.45μm)に変更して、ケイ酸ナトリウム(SiO₂換算)とクロムチタンイエローとの体積比(V_a/V_b)が0.5(実施例3-1と同じ)であり、固形分濃度が175g/L(実施例3-1と同じ)であるスラリーを調製した。それ以外は実施例3-1と同様の手順にて、クロムチタンイエローがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例3-6の複合顔料の電子顕微鏡写真を図20に示す。

40

【0277】

<実施例3-7>

上記実施例3-1において、二酸化チタン129gを弁柄161.1g(戸田工業製、平均一次粒子径:0.25μm)に変更して、ケイ酸ナトリウム(SiO₂換算)と弁柄との体積比(V_a/V_b)が0.5(実施例3-1と同じ)であり、固形分濃度が210g/Lであるスラリーを調製した。それ以外は実施例3-1と同様の手順にて、弁柄がシ

50

リカで固着した複合顔料を得た。実施例 3-7 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 2 1 示す。
【0278】

<実施例 3-8>

上記実施例 3-1 において、二酸化チタン 129 g を群青 72.2 g（第一化成工業製、平均一次粒子径：0.2 μm）に変更して、ケイ酸ナトリウム（SiO₂ 換算）と群青との体積比（V_a/V_b）が 0.5（実施例 3-1 と同じ）であり、固形分濃度が 110 g/L であるスラリーを調製した。それ以外は実施例 3-1 と同様の手順にて、群青がシリカで固着した複合顔料を得た。実施例 3-8 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 2 2 示す。
【0279】

<実施例 3-9>

上記実施例 3-1 において、二酸化チタン 129 g を鉄-クロム複合酸化物 159.8 g（シェファードカラー ジャパン インク 製、平均一次粒子径：0.4 μm）に変更して、ケイ酸ナトリウム（SiO₂ 換算）と鉄-クロム複合酸化物との質量比（V_a/V_b）が 0.5（実施例 3-1 と同じ）であり、固形分濃度が 210 g/L であるスラリーを調製した。それ以外は実施例 3-1 と同様の手順にて、鉄-クロム複合酸化物がシリカで固着した複合顔料を得た。実施例 3-9 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 2 3 示す。
【0280】

<比較例 3-1>

特開平 09-25429 号の実施例に記載の製造方法に準拠して、以下のように二酸化チタン顔料を作製した。二酸化チタン（石原産業製、平均一次粒子径：0.24 μm）のスラリー（スラリー濃度：350 g/L）を調製し、これを攪拌しながら 70℃ に昇温後、35% に希釈した硫酸で pH を 4.0 に調整した。希硫酸を添加して pH を 4.0 に保ちながら 3 号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）を 36.2 g（二酸化チタンの質量基準で SiO₂ として 8%）添加し、30 分熟成した。引き続き温度を 70℃ に保ちながら、硫酸バンド（硫酸アルミニウム水溶液）を 50 g（二酸化チタンの質量基準で Al₂O₃ として 3%）添加した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し pH を 7.5 にし、1 時間熟成した。続いて、該スラリーを No.2 ろ紙を用いてろ過洗浄し、120℃ で乾燥した。乾燥後、メチルヒドロジェンポリシロキサン（信越化学工業製 KF-99）を 1 g 添加し、ミキサーで混合、ジェットミルで粉碎することにより二酸化チタン顔料を得た。比較例 3-1 の二酸化チタン顔料の電子顕微鏡写真を図 2 4 示す。
【0281】

<比較例 3-2>

上記実施例 3-1 において、シリカ源の添加量を少なくした。具体的には、純水の使用量を 761.1 g に、3 号水ガラスの使用量を 58.2 g に変更して、ケイ酸ナトリウムと二酸化チタンとの体積比（V_a/V_b）が 0.25 であり、固形分濃度が 175 g/L（実施例 3-1 と同じ）であるスラリーを調製した。それ以外は実施例 3-1 と同様の手順にて、比較例 3-2 の顔料を得た。比較例 3-2 の顔料の電子顕微鏡写真を図 2 5 に示す。図 2 5 を見て分かるように、比較例 3-2 の試料では、各種実施例の複合顔料と比べて、シリカによる複合化があまり進んでおらず、比較的小さい粒子が多かった。
【0282】

（粉体物性の評価）

各種実施例の複合顔料及び比較例 3-1、3-2 の顔料について、以下のようにして各種粉体物性の測定を行った。その結果を表 3-1 に示す。各種粉体物性の測定方法は以下のとおりである。以下の測定方法の説明において「試料」とは、各種実施例の複合顔料、又は比較例 3-1、3-2 の顔料のことを指す。
【0283】

（粒度分布、D₉₀ の測定）

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製 LA-910）を用いて粒度分布を測定した。詳細には、ヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.3 質量% 溶解させた水溶液を分散媒とし、その中に各試料を混合し、装置内で循環・攪拌しながら、超音波を 3

10

20

30

40

50

分照射して十分に分散し、レーザー光による透過率が $73 \pm 3\%$ となるように調整した後、体積基準で粒度分布を測定した。このとき相対屈折率は、実施例3-1～3-3、実施例3-6、比較例3-1、3-2は $2.00 - 0.00i$ 、実施例3-4は $2.17 - 0.00i$ 、実施例3-5は $1.18 - 0.00i$ に設定し、取り込み回数は10回とした。

こうして得られた粒度分布のデータから、試料全体に占める所定大きさの粒子の割合（粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上のものの割合、粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上のものの割合、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上のものの割合）をそれぞれ算出した。また、粒度分布を累積分布として表した場合に、累積90%での粒子径を累積90%径D90とした。尚、図26には、各種実施例の代表として、実施例3-1の体積累積粒度分布図が示されている。

【0284】

【表3-1】

	粒度分布(%)			
	$>1\mu\text{m}$	$>2\mu\text{m}$	$>5\mu\text{m}$	D90
実施例3-1	88	35	2	2.9
実施例3-2	95	60	20	5.5
実施例3-3	80	36	5	3.7
実施例3-4	65	10	0	1.9
実施例3-5	95	56	22	9.0
実施例3-6	93	88	40	13.7
実施例3-7	93	70	39	10.6
実施例3-8	99	88	40	8.7
実施例3-9	99	76	20	5.8
比較例3-1	26	1	0	1.2
比較例3-2	17	1	0	1.1

【0285】

表3-1より、各種実施例の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の50%以上であった。また、実施例3-1～3-3、実施例3-5～3-9の複合顔料については、体積粒度分布において粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上であるものの存在比率が全体の30%以上であった。さらに、実施例3-2、実施例3-5～3-9については、体積累積分布において、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の20%以上であった。

一方、比較例3-1、3-2の顔料では、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上のものが全体の2～3割程度しかなく、殆どの粒子は粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であった。

【0286】

（塗料組成物の調製）

実施例3-1～3-9、及び比較例3-1、3-2の試料を用いて、塗料組成物を調製した。具体的には、以下の表3-2に記載の原料を、分散機（特殊機化工業製 T.K. ロボミックス、回転数： 3000rpm ）を用いて5分間攪拌した後、ハイブリッドミキサー（キーエンス製 HM-500）により脱泡し、塗料組成物を得た。

【0287】

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

		実施例3-1～ 3-6、3-9、 比較例3-2	実施例3-7	実施例3-8
樹脂	アクリルエマルション樹脂、 ロームアンドハースジャパン製 プライマルAC-2235	32.2質量部	28.4質量部	36.1質量部
分散剤	BYK Additives& Instruments製 DISPERBYK-184	1.1質量部	1.3質量部	0.8質量部
水道水		4.0質量部	3.1質量部	5.7質量部
乳化剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 TRITON CF-10	0.6質量部	0.5質量部	0.7質量部
不凍剤	関東化学製エチレン グリコール	5.3質量部	4.7質量部	5.9質量部
pH 調整剤	28%アンモニア水溶液	2.5質量部	2.2質量部	2.8質量部
増粘剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 2%セロサイズ水溶液	16.6質量部	14.6質量部	18.6質量部
消泡剤	ADEKA製 アデカネート B-748A	0.1質量部	0.1質量部	0.1質量部
実施例 又は 比較例 の試料		37.5質量部	45.0質量部	29.6質量部

【0288】

こうして得られた塗料組成物は、顔料体積濃度（PVC）が40%、固形分体積濃度（SVC）：36.4%であった。

尚、比較例3-1の顔料については、上記の配合で塗料組成物を調製した場合、塗料中での顔料成分の分離が激しく、後述の評価に供することが適当ではないと判断した。そこで、比較例3-1の顔料については、特開平09-25429号に記載の配合に準拠して、二酸化チタン顔料70gを、アクリル樹脂（DIC製、アクリディックA-141）46.6gとキシレン41.4gをとを混合して作製したアクリルラッカーワニス（固形分26.5%）88g中に混和（顔料／樹脂固形分＝3／1）し、ペイントシェーカーで10分間攪拌して塗料を作成した。塗料組成物を作製した結果、比較例3-1の塗料組成物では、顔料成分の分離は見られなかった。

以下の説明では、実施例3-1の試料を用いて上述の方法で調製した塗料組成物のことを、実施例3-1の塗料組成物として扱うものとする。他の実施例、及び比較例3-2についても同様である。

【0289】

上記塗料組成物に加えて、比較例の塗料組成物として以下のものを準備した。

<比較例3-3>

市販の艶消し塗料組成物（日本ペイント製 エコフラット60）を準備した。

【0290】

<比較例3-4>

市販のグロスエマルション塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラUV）を準備した。

【0291】

<比較例3-5>

市販のグロスエマルジョン塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラUV）に、市販の艶消し剤（富士シリシア化学製 サイリシア276）を添加して、艶消し塗料組成物を調製した。艶消し剤の添加量は、グロスエマルジョン塗料に対して5質量%とした。

【0292】

（塗膜物性の評価）

各種実施例及び比較例の塗料組成物について、塗膜にした時の物性評価を行った。その結果を表3-3に示す。尚、塗膜の各種物性の測定方法は以下のとおりである。

【0293】

（光沢度の測定）

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の光沢度を、JIS K 5600-4-7:1999に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーションターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、光沢計（BYK-Gardner製 ハイズーグロスメートル）を用いて、20°、60°、85°の鏡面光沢度を測定した。

【0294】

（隠蔽率の測定）

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の隠蔽率を、JIS K 5600-4-1:1999に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーションターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、隠蔽率試験紙の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、分光色彩計（日本電色工業製 SD5000）を用いてY_b値（黒地部分のY値）とY_w値（白地部分のY値）をそれぞれ測定した。また、Y_b値とY_w値の値から、以下の式に従ってコントラスト比（Contrast Ratio 以下、C・R・）を算出した。

$$C・R・（\%）= Y_b \text{ 値} / Y_w \text{ 値} \times 100$$

【0295】

【表3-3】

	光沢度			隠蔽率		
	20°	60°	85°	Y _b	Y _w	CR%
実施例3-1	1.2	2.2	22.0	88.9	90.4	98.3
実施例3-2	1.3	2.3	8.6	86.0	89.3	96.3
実施例3-3	1.2	2.3	11	86.9	89.7	96.9
実施例3-4	1.2	2.6	35.1	87.6	90.0	97.3
実施例3-5	0.9	2.1	6.2	—	—	—
実施例3-6	0.4	1.0	3.8	—	—	—
実施例3-7	0.0	0.3	5.3	—	—	—
実施例3-8	0.1	0.6	6.9	—	—	—
実施例3-9	0.0	0.3	5.2	—	—	—
比較例3-1	1.9	23.1	76.5	86.1	88.4	97.4
比較例3-2	1.5	6.9	69.7	87.4	90.1	96.9
比較例3-3	1.1	2.3	3.0	86.4	89.3	96.7
比較例3-4	39.7	73.7	96.4	85.6	88.7	96.6
比較例3-5	2.5	17.9	41.7	85.0	89.4	95.1

【0296】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、比較例3-1、3-2、3-4、3-5の塗料組成物の塗膜と比較して20°、60°の鏡面光沢度が小さく、見た目にも光沢が抑えられており、十分な艶抑制効果を発現した。これら実施例の低光沢性（艶抑制効果）は、強い艶

消し効果を有する比較例３－３と同等であり、一般に「７分艶」や「５分艶」、「３分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し（６０°の鏡面光沢度が５％以下）」と呼ばれる程度にまで艶を抑制するものであった。

また、各種実施例の塗料組成物の塗膜では、２０°、６０°の鏡面光沢度が十分に小さいことに加えて、８５°鏡面光沢度についても４０％以下となっており、いわゆる底艶についても十分に抑制されていた。

更に、実施例３－１～３－３、実施例３－５～３－９の塗料組成物の塗膜では、８５°の鏡面光沢度は３０％以下に抑制されており、実施例３－２、実施例３－５～３－９の塗料組成物の塗膜では、８５°の鏡面光沢度は１０％以下に抑制されていた。

また、実施例の塗膜の隠蔽率は、比較例のものと同程度であり、十分な隠蔽性を有することを確認した。

【０２９７】

（塗膜の触感評価）

実施例、比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜について、触感の滑らかさに関する評価を行った。

【０２９８】

塗膜の触感について、客観的なデータとして数値化するために摩擦係数を測定した。具体的には、４ミルのフィルムアプリケーターを用いて、膜厚が約４０μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、摩擦感テスター（カトーテック製、ＫＥＳ－ＳＥ）を用いて、ＭＭＤ（平均摩擦係数の変動）を測定した。なお、ＭＭＤ（平均摩擦係数の変動）は塗膜のざらつき感を示す指標として用いられるものである。測定結果を以下の表３－４に示す。表３－４には、上述のＭＭＤの値と共に、塗膜を実際に指で触ったときの触感が３段階で示されている（◎：非常に滑らか、○：滑らか、×：ザラつきがある）

【０２９９】

【表３－４】

	MMD	触感
実施例３－１	0.0085	◎
実施例３－２	0.0143	○
実施例３－３	0.0054	◎
実施例３－４	0.0085	◎
実施例３－５	0.0157	○
実施例３－６	0.0169	○
実施例３－７	0.0132	○
実施例３－８	0.0109	○
実施例３－９	0.0067	◎
比較例３－１	0.0119	○
比較例３－２	0.0152	○
比較例３－３	0.0253	×
比較例３－４	0.0110	○
比較例３－５	0.0117	○

【０３００】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、何れも比較例３－３の塗料組成物の塗膜と比較して、ＭＭＤ（平均摩擦係数の変動）の値が小さかった。また、ＭＭＤの値と実際に塗膜を触ったときの触感とは概ね相関が取れており、各種実施例の触感は良好（非常に滑らか、又は滑らか）で、滑らかな塗膜触感を有する一般的な光沢塗料（比較例３－４）と同等か、それ以上であった。

【0301】

以上のように、本実施例の複合顔料を配合した塗料組成物、及び塗膜では、低光沢性（艶抑制効果）を有するとともに、良好な塗膜触感を保持することができるという点で、優れている。

【0302】

[本発明（本願第4発明）の実施例]

<実施例4-1>

二酸化チタンの水和物と、焼成処理剤としての酸化亜鉛（二酸化チタンに対して0.8質量%）との混合物を焼成し、二酸化チタン顔料を得た。この二酸化チタン顔料の平均一次粒子径は0.24 μm であった。この二酸化チタン顔料129 gと、沈降性（合成）炭酸カルシウム（体質顔料 白石カルシウム製 Brilliant-1500、平均一次粒子径：0.15 μm ）82.8 gとを、純水に分散させ、この溶液に3号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）116.4 gを添加し、混合することで、二酸化チタン顔料、炭酸カルシウムを含むケイ酸ナトリウム溶液（固形分濃度：255 g/L）を調製した。この溶液を攪拌機、温度計を取り付けた反応容器に入れ、攪拌しながら75℃に昇温した。液温を75℃に保ちながら、マイクロチューブポンプ（東京理化器械製 MP-2001）を用いて、2.0質量%の硫酸を3時間かけて添加し、溶液のpHを7.0～7.5とした。その後1時間熟成することで、溶液中にシリカをバインダーとした二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。更に、No. 2ろ紙を用いて溶液をろ過し、ろ紙上に残った固形物を水洗し、再度ろ過することで、上記複合顔料のウエットケーキを得た。得られたウエットケーキを120℃設定の乾燥機で16時間加熱乾燥を行った。こうして得られた上記複合顔料の乾燥粉体を、粉砕機（榎野産業製 スタッドミル 63Z）を用いて乾式粉砕し、その後分級機（ホソカワミクロン製 TC-15M）を用いて分級（回転数：3600 rpm、風量：1.5 m³/分）して、複合顔料を得た。実施例4-1の複合顔料の電子顕微鏡写真を図27に示す。その拡大図を図28に示す。

【0303】

<実施例4-2>

純水430 gに硫酸亜鉛七水和物3.8 gを添加し、溶解させた。この溶液に二酸化チタン顔料（石原産業製、平均一次粒子径：0.24 μm ）129 gを添加し、硫酸亜鉛七水和物を含有する二酸化チタン分散液（固形分濃度300 g/L）を調製した。この分散液を攪拌機、温度計を取り付けた反応容器に入れ、攪拌しながら75℃に昇温した。液温を75℃に保ちながら、マイクロチューブポンプ（東京理化器械製 MP-2001）を用いて、5.0質量%に調整した苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）を1時間かけて添加し、溶液のpHを8.0～8.5とした。その後1時間熟成することで、溶液中に表面を酸化亜鉛で被覆した二酸化チタン顔料を得た。さらに、沈降性（合成）炭酸カルシウム（体質顔料 白石カルシウム製 Brilliant-1500、平均一次粒子径：0.15 μm ）82.8 g、純水314.2 g、3号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）116.4 gを添加し、混合することで二酸化チタン顔料、炭酸カルシウムを含むケイ酸ナトリウム溶液（固形分濃度255 g/L）を調製した。この溶液の液温を75℃に保ちながら、マイクロチューブポンプ（東京理化器械製 MP-2001）を用いて、2.0質量%の硫酸を3時間かけて添加し、溶液のpHを7.0～7.5とした。その後1時間熟成することで、溶液中にシリカをバインダーとした二酸化チタン・炭酸カルシウムの複合顔料を得た。更に、No. 2ろ紙を用いて溶液をろ過し、ろ紙上に残った固形物を水洗し、再度ろ過することで、上記複合顔料のウエットケーキを得た。得られたウエットケーキを120℃設定の乾燥機で16時間加熱乾燥を行った。こうして得られた上記複合顔料の乾燥粉体を、粉砕機（榎野産業製 スタッドミル 63Z）を用いて乾式粉砕し、その後分級機（ホソカワミクロン製 TC-15M）を用いて分級（回転数：3600 rpm、風量：1.5 m³/分）して、複合顔料を得た。実施例4-2の複合顔料の電子顕微鏡写真を図29に示す。

【0304】

＜実施例 4－3＞

実施例 4－1 の製造方法をベースとして、体質顔料（炭酸カルシウム）を含まない複合顔料を調製した。すなわち、焼成処理によって得られた二酸化チタン顔料 129 g を純水に分散させ、この溶液に 3 号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）116.4 g を添加し、混合することで、二酸化チタン顔料を含むケイ酸ナトリウム溶液（固形分濃度：175 g/L）を調製した。それ以外は実施例 4－1 と同様にして、シリカをバインダーとした二酸化チタンの複合顔料を得た。実施例 4－3 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 30 に示す。また、図 30 の高倍率拡大図を図 33 に示す。

【0305】

（粉体物性の評価）

各種実施例の複合顔料について、以下のようにして各種粉体物性の測定を行った。その結果を表 4－1、4－2 に示す。各種粉体物性の測定方法は以下のとおりである。以下の測定方法の説明において「試料」とは、各種実施例の複合顔料のことを指す。

【0306】

（粒度分布の測定）

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製 LA-910）を用いて粒度分布を測定した。詳細には、ヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.3 質量％溶解させた水溶液を分散媒とし、その中に各試料を混合し、装置内で循環・搅拌しながら、超音波を 3 分照射して十分に分散し、レーザー光による透過率が $73 \pm 3\%$ となるように調整した後、体積基準で粒度分布を測定した。相対屈折率は $2.00 - 0.00i$ に設定し、取り込み回数は 10 回とした。粒度分布を累積分布として表した場合に、累積 50％での粒子径をメジアン径 D_{50} とし、累積 90％での粒子径を D_{90} とした。各試料の D_{50} 及び D_{90} の値を表 4－1 に示す。

また、粒度分布のデータから、試料全体に占める所定大きさの粒子の割合（粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上のものの割合、粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上のものの割合、粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上のものの割合）をそれぞれ算出した。その結果を表 4－2 に示す。尚、図 31 には、各種実施例の代表として、実施例 4－1 の体積累積粒度分布図を示す。

【0307】

【表 4－1】

	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$
実施例 4－1	5.3	8.5
実施例 4－2	3.5	6.6
実施例 4－3	5.0	8.5

【0308】

【表 4－2】

	粒度分布 (%)		
	$>1 \mu\text{m}$	$>2 \mu\text{m}$	$>5 \mu\text{m}$
実施例 4－1	99	97	55
実施例 4－2	97	82	24
実施例 4－3	100	97	47

【0309】

表 4－2 より、本実施例の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上であるものの存在比率が全体の 70％以上であった。また、体積累積分布において、粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比

率が全体の20%以上（好ましくは40%以上）であった。

【0310】

（塗料組成物の調製）

各種実施例の試料を用いて、塗料組成物を調製した。塗料組成物の顔料体積濃度（PVC）は40%、固形分体積濃度（SVC）：36.4%に設定した。具体的には、以下の表4-3に記載の原料を、分散機（特殊機化工業製 T.K. ロボミックス、回転数：3000rpm）を用いて5分間攪拌した後、ハイブリッドミキサー（キーエンス製 HM-500）により脱泡し、塗料組成物を得た。

以下の説明では、実施例4-1、4-2、4-3の試料を用いて上述の方法で調製した塗料組成物のことを、それぞれ実施例4-1、4-2、4-3の塗料組成物として扱うものとする。

【0311】

【表4-3】

		実施例4-1、4-2	実施例4-3
樹脂	アクリルエマルション樹脂、 ロームアンドハースジャパン製 プライマルAC-2235	33.4質量部	32.2質量部
分散剤	BYK Additives & Instruments製 DISPERBYK-184 (アミン価:15mg KOH/g)	1.0質量部	1.1質量部
純水		4.2質量部	4.0質量部
乳化剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 TRITON CF-10	0.6質量部	0.6質量部
不凍剤	関東化学製エチレン グリコール	5.5質量部	5.3質量部
pH 調整剤	28%アンモニア水溶液	2.6質量部	2.5質量部
増粘剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 2%セロサイズ水溶液	17.3質量部	16.6質量部
消泡剤	ADEKA製 アデカネート B-748A	0.1質量部	0.1質量部
試料		35.3質量部	37.5質量部

【0312】

（塗料粘度の測定）

各種実施例の塗料組成物について、ブルックフィールド型B型回転粘度計（TVB-10形粘度計 東機産業製）を用いて粘度を測定した。測定結果を表4-4に示す。測定は下記条件で行い、50mLメスシリンダー内に塗料組成物を入れ、各回転数（6rpm、60rpm）での粘度を測定した。

ロータ：TM4

測定温度：25℃

【0313】

10

20

30

40

50

【表 4－4】

	粘度 (Pa・s)	
	6rpm	60rpm
実施例4－1	12. 2	2. 8
実施例4－2	14. 3	2. 6
実施例4－3	23. 0	4. 1

【0314】

実施例の塗料組成物は、低粘度であり、ハンドリング性が良好であることが確認できた。
上記の塗料組成物に加えて、比較例の塗料組成物として以下のものを準備した。

【0315】

<比較例4－1>

市販の艶消し塗料組成物（日本ペイント製 エコフラット60）を準備した。

【0316】

<比較例4－2>

市販のグロスエマルジョン塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラUV）を準備した。

【0317】

<比較例4－3>

市販のグロスエマルジョン塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラUV）に、市販の艶消し剤（富士シリシア化学製 サイリシア276）を添加して、艶消し塗料組成物を調製した。艶消し剤の添加量は、グロスエマルジョン塗料に対して5質量%とした。

【0318】

（塗膜物性の評価）

各種実施例及び比較例の塗料組成物について、塗膜にした時の物性評価を行った。その結果を表4－5に示す。尚、塗膜の各種物性の測定方法は以下のとおりである。

【0319】

（光沢度の測定）

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の光沢度を、JIS K 5600－4－7：1999に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、光沢計（BYK－Gardner製 ハイズーグロスメーター）を用いて、20°、60°、85°の鏡面光沢度を測定した。

【0320】

（隠蔽率の測定）

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の隠蔽率を、JIS K 5600－4－1：1999に準拠して測定した。まず、4ミルのフィルムアプリケーターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、隠蔽率試験紙の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、分光色彩計（日本電色工業製 SD5000）を用いてY_b値（黒地部分のY値）とY_w値（白地部分のY値）をそれぞれ測定した。また、Y_b値とY_w値の値から、以下の式に従ってコントラスト比（Contrast Ratio 以下、C．R．）を算出した。

$$C．R．（\%）= Y_b \text{ 値} / Y_w \text{ 値} \times 100$$

【0321】

10

20

30

40

50

【表 4－5】

	光沢度			隠蔽率		
	20°	60°	85°	Yb	Yw	CR%
実施例4－1	1.2	2.4	4.7	82.9	87.8	94.4
実施例4－2	1.2	2.3	9.1	85.8	89.0	96.4
実施例4－3	1.2	2.2	6.6	84.9	88.5	95.9
比較例4－1	1.1	2.3	3.0	86.4	89.3	96.7
比較例4－2	39.7	73.7	96.4	85.6	88.7	96.6
比較例4－3	2.5	17.9	41.7	85.0	89.4	95.1

10

【0322】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、比較例4－2、4－3の塗料組成物の塗膜と比較して20°、60°の鏡面光沢度が小さく、見た目にも光沢が抑えられており、十分な艶抑制効果を発現した。これら実施例の低光沢性（艶抑制効果）は、一般に「7分艶」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し（60°の鏡面光沢度が5%以下）」と呼ばれる程度にまで艶を抑制するものであった。また、各種実施例の塗料組成物の塗膜では、20°、60°の鏡面光沢度が十分に小さいことに加えて、85°鏡面光沢度についても10%以下となっており、いわゆる底艶についても高度に抑制されていた。

20

また、実施例の塗膜の隠蔽率は、比較例のものとほぼ同程度であり、十分な隠蔽性を有することを確認した。

【0323】

以上のように、実施例の塗料組成物は、20°、60°の鏡面光沢度のみならず、85°の鏡面光沢度についても高度に抑制されていた。この艶の抑制程度は、高い艶消し効果を有する比較例4－1（市販のフラットエマルジョン塗料）と同等であった。

ここで、比較例4－1の塗料は、高い艶消し効果を発現する前提として、顔料成分の強分散が必要である。これに対して、実施例の複合顔料は、塗料樹脂などに添加して軽く混合するだけで、省力で分散、塗料化することができる点で、優れている。

30

【0324】

（塗膜の触感評価）

実施例、比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜について、触感の滑らかさに関する評価を行った。

【0325】

塗膜の触感について、客観的なデータとして数値化するために摩擦係数を測定した。具体的には、4ミルのフィルムアプリケーターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、摩擦感テスター（カトーテック製、KES－SE）を用いて、MMD（平均摩擦係数の変動）を測定した。尚、MMD（平均摩擦係数の変動）は塗膜のざらつき感を示す指標として用いられるものである。測定結果を以下の表4－6に示す。表4－6には、上述のMMDの値と共に、塗膜を実際に指で触ったときの触感が3段階で示されている（◎：非常に滑らか、○：滑らか、×：ザラつきがある）。

40

【0326】

50

【表 4 - 6】

	MMD	触感
実施例 4-1	0.0127	○
実施例 4-2	0.0126	○
実施例 4-3	0.0169	○
比較例 4-1	0.0253	×
比較例 4-2	0.0110	○
比較例 4-3	0.0117	○

10

【0327】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、何れも比較例 4-1 の塗料組成物の塗膜と比較して、MMD（平均摩擦係数の変動）の値が小さかった。また、MMD の値と実際に塗膜を触ったときの触感とは概ね相関が取れており、各種実施例の触感は良好（滑らか）であった。

【0328】

以上のように、本実施例の複合顔料を配合した塗料組成物、及び塗膜では、底艶を含めて高度に艶を抑制しつつ、滑らかな塗膜触感を実現することができ、しかも良好なハンドリング性を示すという点で、優れている。

【0329】

20

[本発明（本願第 5 発明）の実施例]

本実施例は、上述の本発明の本願第 1 発明乃至本願第 4 発明の各実施例及び各比較例を適宜用いて纏めたものである。具体的には以下のとおりである。

【0330】

<実施例 5-1 乃至 5-4>

実施例 5-1 乃至 5-4 はそれぞれ、上述の[本発明（本願第 3 発明）の実施例]中の実施例 3-1 乃至 3-4 に一致する。実施例 5-1 乃至 5-4 の複合顔料はそれぞれ、実施例 3-1 乃至 3-4 の複合顔料と同じで、実施例 5-1 乃至 5-4 の複合顔料の電子顕微鏡写真はそれぞれ、図 15 乃至 18 に示すとおりである。

【0331】

30

<実施例 5-5>

実施例 5-5 は、上述の[本発明（本願第 4 発明）の実施例]中の実施例 4-3 に一致する。そのため、具体的には、実施例 5-5 の複合顔料は次のようにして得られた体質顔料を含まない複合顔料である。

二酸化チタンの水和物と、焼成処理剤としての酸化亜鉛（二酸化チタンに対して 0.8 質量％）との混合物を焼成し、二酸化チタン顔料を得た。この二酸化チタン顔料の平均一次粒子径は 0.24 μm であった。この二酸化チタン顔料 129 g を純水に分散させ、この溶液に 3 号水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）116.4 g を添加し、混合することで、二酸化チタン顔料を含むケイ酸ナトリウム溶液（ V_a/V_b ：0.5、固形分濃度：175 g/L）を調製した。それ以外は実施例 1 と同様にして、シリカをバインダーとした二酸化チタンの複合顔料を得た。

40

実施例 5-5 で得られた複合顔料は、実施例 4-3 の複合顔料と同じで、その電子顕微鏡写真は図 30 に示すとおりである。

【0332】

<実施例 5-6>

上記実施例 5-5 において、中和時に用いる硫酸濃度を 5% に変更し中和した。それ以外は実施例 5-5 と同様の手順にて、二酸化チタンがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例 5-6 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 34 に示す。

【0333】

<実施例 5-7>

50

上記実施例 5-5 において、中和時に用いる硫酸濃度を 35% に変更し中和した。それ以外は実施例 5-5 と同様の手順にて、二酸化チタンがシリカで固着した複合顔料を得た。実施例 5-7 の複合顔料の電子顕微鏡写真を図 35 に示す。

【0334】

<実施例 5-8 乃至 5-12 並びに比較例 5-1 と 5-2>

実施例 5-8 乃至 5-12 はそれぞれ、上述の[本発明（本願第 3 発明）の実施例]中の実施例 3-5 乃至 3-9 に一致する。実施例 5-8 乃至 5-12 の複合顔料はそれぞれ、実施例 3-5 乃至 3-9 の複合顔料と同じで、実施例 5-8 乃至 5-12 の複合顔料の電子顕微鏡写真はそれぞれ、図 19 乃至 23 に示すとおりである。

また、比較例 5-1 と 5-2 はそれぞれ、上述の[本発明（本願第 3 発明）の実施例]中の比較例 3-1 と 3-2 に一致する。比較例 5-1 と 5-2 の顔料はそれぞれ、比較例 3-1 と 3-2 の顔料と同じで、比較例 5-1 と 5-2 の顔料の電子顕微鏡写真はそれぞれ、図 24 と 25 に示すとおりである。

【0335】

（粉体物性の評価）

各種実施例（実施例 5-1 乃至 5-12）の複合顔料及び各種比較例（比較例 5-1 及び 5-2）の顔料について、以下のようにして各種粉体物性の測定を行った。その結果を表 5-1 に示す。各種粉体物性の測定方法は以下のとおりである。以下の測定方法の説明において「試料」とは、各種実施例の複合顔料、又は各種比較例の顔料のことを指す。

【0336】

（粒度分布の測定）

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製 LA-910）を用いて粒度分布を測定した。詳細には、ヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.3 質量% 溶解させた水溶液を分散媒とし、その中に各試料を混合し、装置内で循環・攪拌しながら、超音波を 3 分照射して十分に分散し、レーザー光による透過率が $73 \pm 3\%$ となるように調整した後、体積基準で粒度分布を測定した。このとき相対屈折率は、実施例 5-1 ～ 5-9、実施例 5-12、比較例 5-1、5-2 は $2.00 - 0.00i$ 、実施例 5-10 は $2.17 - 0.00i$ 、実施例 5-11 は $1.18 - 0.00i$ に設定し、取り込み回数は 10 回とした。

こうして得られた粒度分布のデータから、試料全体に占める所定大きさの粒子の割合（粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上のものの割合、粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上のものの割合、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上のものの割合）をそれぞれ算出した。また、粒度分布を累積分布として表した場合に、累積 50% での粒子径をメジアン径 D_{50} とし、累積 90% での粒子径を累積 90% 径 D_{90} とした。

尚、上述のとおり、実施例 5-1 の複合顔料は実施例 3-1 の複合顔料と同じなので、図 26 には、各種実施例の代表として、実施例 5-1 の体積累積粒度分布図が示されていることになる。

【0337】

10

20

30

40

50

【表 5 - 1】

	粒度分布 (%)			D50 (μm)	D90 (μm)	算術標準 偏差 (μm)
	$>1\mu\text{m}$	$>2\mu\text{m}$	$>5\mu\text{m}$			
実施例 5-1	88	35	2	1.7	2.9	-
実施例 5-2	95	60	20	2.3	5.5	-
実施例 5-3	80	36	5	1.6	3.7	-
実施例 5-4	65	10	0	1.2	1.9	-
実施例 5-5	100	97	47	5.0	8.5	1.9586
実施例 5-6	100	100	54	4.5	4.8	0.5389
実施例 5-7	100	100	31	4.1	5.3	0.4287
実施例 5-8	95	56	22	2.2	9.0	-
実施例 5-9	93	88	40	2.9	13.7	-
実施例 5-10	93	70	39	3.7	10.6	-
実施例 5-11	99	88	40	4.4	8.7	-
実施例 5-12	99	76	20	2.8	5.8	-
比較例 5-1	26	1	0	0.8	1.2	-
比較例 5-2	17	1	0	0.8	1.1	-

【0338】

表 5-1 より、各種実施例の複合顔料は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積累積分布において、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の 50% 以上であった。また、実施例 5-1～5-3、実施例 5-5～5-12 の複合顔料については、体積粒度分布において粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上であるものの存在比率が全体の 30% 以上であった。更に、実施例 5-5～5-7、実施例 5-9～5-12 の複合顔料については、体積粒度分布において粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上であるものの存在比率が全体の 70% 以上であった。加えて、実施例 5-2、実施例 5-5～5-12 については、体積累積分布において、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上である複合顔料の存在比率が全体の 20% 以上であった。

実施例 5-6 と 5-7 では、亜鉛元素を含有する無機着色顔料を用いた場合、より高濃度の希硫酸を用いることで、粒度分布のバラつきが少ない（算術標準偏差が $1\mu\text{m}$ 未満）複合顔料を得ることができた。

一方、比較例 5-1 と 5-2 の顔料では、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上のものが全体の 2～3 割程度しかなく、殆どの粒子は粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であった。

【0339】

更に、亜鉛元素を含有する無機着色顔料を用いる実施例 5-5 乃至 5-7 の複合顔料について、各複合顔料の比表面積、吸油量、及び酸溶解性に関する粉体物性の結果を表 5-2 に示す。ここで、各物性の測定方法は以下のとおりである。

【0340】

(比表面積の測定)

比表面積測定装置（島津製作所製 フローソーブ II 2300）を用いて BET 法により測定した。測定に使用する気体としては、吸着ガスである窒素を 30 体積%、キャリアガスであるヘリウムを 70 体積% 含有する窒素-ヘリウム混合ガスを用いた。セルに試料を充填し、真空装置を用いて加熱脱気後、窒素-ヘリウム混合ガスを一定量流し、比表面積を測定した。

【0341】

(吸油量の測定)

顔料試験方法 JIS-K5101-13-1:2004 に準拠して測定した。詳細には、平滑なガラス板の上に試料 5g を取り、煮あまに油をビュレットから滴下し、その都度全体をパレットナイフで練り合わせた。滴下、練り合わせを繰り返し、パレットナイフを

用いてらせん形に巻くことができる状態になった点を終点とした。各試料に吸収された煮あまに油の量を各試料の質量で除して、吸油量を算出した。本発明では、吸油量を $\text{ml} / 100 \text{ g}$ で表示する。

【0342】

(酸溶解性の測定)

試料 0.2 g を、 98% 硫酸 10 ml 中に添加し、1 分間超音波分散させた後、 180°C の温度で 1 時間加熱した。続いて、遠心分離機を用いて試料を硫酸から固液分離し、硫酸中の酸化チタン量 (TiO_2 換算) を比色法により測定し、測定値から下式により算出した。

式：酸溶解性 (%) = (硫酸中の酸化チタン量 (g) / 0.2 (g) (試料の仕込み量)) $\times 100$

【0343】

【表 5-2】

	比表面積 (m^2/g)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	酸溶解性 (%)
実施例 5-5	26.7	57	1.7
実施例 5-6	23.7	49	1.1
実施例 5-7	10.9	45	0.6

【0344】

表 5-2 に示すとおり、亜鉛元素を含有する無機着色顔料を用いた場合、より高濃度の希硫酸を用いることで、比表面積や吸油量の低減が見られた。また、酸溶解性の値も低下していることから、これを含む塗膜の耐候性の向上が期待できる。

【0345】

(塗料組成物の調製)

実施例 5-1 ~ 5-12、及び比較例 5-1 と 5-2 の試料を用いて、塗料組成物を調製した。塗料組成物の顔料体積濃度 (PVC) は 40% 、固形分体積濃度 (SVC) : 36.4% に設定した。具体的には、以下の表 5-3 に記載の原料を、分散機 (特殊機工業製 T.K. ロボミックス、回転数 : 3000 rpm) を用いて 5 分間攪拌した後、ハイブリッドミキサー (キーエンス製 HM-500) により脱泡し、塗料組成物を得た。

【0346】

10

20

30

40

50

【表 5 - 3】

		実施例5-1 ～5-9、 5-12、 比較例5-2	実施例5-10	実施例5-11
樹脂	アクリルエマルション樹脂、 ロームアンドハースジャパン製 プライマルAC-2235	32.2質量部	28.4質量部	36.1質量部
分散剤	BYK Additives & Instruments製 DISPERBYK-184 (アミン価:15mg KOH/g)	1.1質量部	1.3質量部	0.8質量部
水道水		4.0質量部	3.1質量部	5.7質量部
乳化剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 TRITON CF-10	0.6質量部	0.5質量部	0.7質量部
不凍剤	関東化学製エチレン グリコール	5.3質量部	4.7質量部	5.9質量部
pH 調整剤	28%アンモニア水溶液	2.5質量部	2.2質量部	2.8質量部
増粘剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 2%セロサイズ水溶液	16.6質量部	14.6質量部	18.6質量部
消泡剤	ADEKA製 アデカネート B-748A	0.1質量部	0.1質量部	0.1質量部
実施例 又は 比較例 の試料		37.5質量部	45.0質量部	29.6質量部

【0347】

比較例5-1の顔料については、上記の配合で塗料組成物を調製した場合、塗料中での顔料成分の分離が激しく、後述の評価に供することが適当ではないと判断した。そこで、比較例5-1の顔料については、特開平09-25429号に記載の配合に準拠して、二酸化チタン顔料70gを、アクリル樹脂（DIC製、アクリディックA-141）46.6gとキシレン41.4gをとを混合して作製したアクリルラッカーワニス（固形分26.5%）88g中に混和（顔料／樹脂固形分＝3／1）し、ペイントシェーカーで10分間攪拌して塗料を作成した。塗料組成物を作製した結果、比較例5-1の塗料組成物では、顔料成分の分離は見られなかった。

以下の説明では、実施例5-1の試料を用いて上述の方法で調製した塗料組成物のことを、実施例5-1の塗料組成物として扱うものとする。他の実施例、及び比較例についても同様である。

【0348】

上記塗料組成物に加えて、比較例の塗料組成物として以下のものを準備した。

<比較例5-3乃至5-5>

市販の艶消し塗料組成物（日本ペイント製 エコフラット60）を準備し、比較例5-3とした。

市販のグロスエマルション塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラUV）を準備し、比較例5-4とした。

市販のグロスエマルション塗料（日本ペイント製 水性シリコンセラUV）に、市販の艶消し剤（富士シリシア化学製 サイリシア276）を添加して、艶消し塗料組成物を調製した。艶消し剤の添加量は、グロスエマルション塗料に対して5質量%とし、比較例5

－ 5 とした。

【 0 3 4 9 】

(塗料粘度の測定)

各種実施例の塗料組成物について、ブルックフィールド型 B 型回転粘度計 (T V B - 1 0 形粘度計 東機産業製) を用いて粘度を測定した。測定結果を表 5 - 4 に示す。測定は下記条件で行い、 5 0 m l メスシリンダー内に塗料組成物を入れ、各回転数 (6 r p m 、 6 0 r p m) での粘度を測定した。

ロータ : T M 4

測定温度 : 2 5 ° C

【 0 3 5 0 】

【表 5 - 4】

	粘度 (Pa・s)	
	6rpm	60rpm
実施例 5-1	19.5	4.1
実施例 5-2	29.6	4.8
実施例 5-5	23.0	4.1
実施例 5-6	24.1	4.0
実施例 5-7	18.4	3.1
実施例 5-8	35.2	5.6
実施例 5-9	47.4	8.1
実施例 5-10	47.4	5.1
実施例 5-11	37.9	6.8

【 0 3 5 1 】

(塗膜物性の評価)

各種実施例及び比較例の塗料組成物について、塗膜にした時の物性評価を行った。その結果を表 5 - 5 に示す。塗膜の各種物性の測定方法は以下のとおりである。

【 0 3 5 2 】

(光沢度の測定)

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の光沢度を、 J I S K 5 6 0 0 - 4 - 7 : 1 9 9 9 に準拠して測定した。まず、 4 ミルのフィルムアプリケーションターを用いて、膜厚が約 4 0 μ m となるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、光沢計 (B Y K - G a r d n e r 製 ヘイズーグロスメートル) を用いて、 2 0 ° 、 6 0 ° 、 8 5 ° の鏡面光沢度を測定した。

【 0 3 5 3 】

(隠蔽率の測定)

上述の各種実施例及び比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜の隠蔽率を、 J I S K 5 6 0 0 - 4 - 1 : 1 9 9 9 に準拠して測定した。まず、 4 ミルのフィルムアプリケーションターを用いて、膜厚が約 4 0 μ m となるように、隠蔽率試験紙の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、分光色彩計 (日本電色工業製 S D 5 0 0 0) を用いて Y_b 値 (黒地部分の Y 値) と Y_w 値 (白地部分の Y 値) をそれぞれ測定した。また、 Y_b 値と Y_w 値の値から、以下の式に従ってコントラスト比 (C o n t r a s t R a t i o 以下、 C . R .) を算出した。

$$C . R . (\%) = Y _ { b } \text{ 値 } / Y _ { w } \text{ 値 } \times 1 0 0$$

【 0 3 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 5 - 5】

	光沢度			隠蔽率		
	20°	60°	85°	Yb	Yw	CR(%)
実施例5-1	1.2	2.2	22.0	88.9	90.4	98.3
実施例5-2	1.3	2.3	8.6	86.0	89.3	96.3
実施例5-3	1.2	2.3	11	86.9	89.7	96.9
実施例5-4	1.2	2.6	35.1	87.6	90.0	97.3
実施例5-5	1.2	2.2	6.6	84.9	88.5	95.9
実施例5-6	1.2	2.2	5.6	81.6	87.5	93.3
実施例5-7	1.2	2.3	5.6	81.2	87.4	93.0
実施例5-8	0.9	2.1	6.2	—	—	—
実施例5-9	0.4	1.0	3.8	—	—	—
実施例5-10	0.0	0.3	5.3	—	—	—
実施例5-11	0.1	0.6	6.9	—	—	—
実施例5-12	0.0	0.3	5.2	—	—	—
比較例5-1	1.9	23.1	76.5	86.1	88.4	97.4
比較例5-2	1.5	6.9	69.7	87.4	90.1	96.9
比較例5-3	1.1	2.3	3.0	86.4	89.3	96.7
比較例5-4	39.7	73.7	96.4	85.6	88.7	96.6
比較例5-5	2.5	17.9	41.7	85.0	89.4	95.1

【0355】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、比較例5-1、5-2、5-4、そして5-5の塗料組成物の塗膜と比較して20°、60°の鏡面光沢度が小さく、見た目にも光沢が抑えられており、十分な艶抑制効果を発現した。これら実施例の低光沢性（艶抑制効果）は、強い艶消し効果を有する比較例5-3と同等であり、一般に「7分艶」や「5分艶」、「3分艶」と呼ばれる艶の抑制程度にとどまらず、「艶消し（60°の鏡面光沢度が5%以下）」と呼ばれる程度にまで艶を抑制するものであった。

また、各種実施例の塗料組成物の塗膜では、20°、60°の鏡面光沢度が十分に小さいことに加えて、85°鏡面光沢度についても40%以下となっており、いわゆる底艶についても十分に抑制されていた。

更に、実施例5-1～5-3、実施例5-5～5-12の塗料組成物の塗膜では、85°の鏡面光沢度は30%以下に抑制されており、実施例5-2、実施例5-5～5-12の塗料組成物の塗膜では、85°の鏡面光沢度は10%以下に抑制されていた。

また、実施例の塗膜の隠蔽率は、比較例のものとはほぼ同程度であり、十分な隠蔽性を有することを確認した。

【0356】

（塗膜の触感評価）

実施例、比較例の塗料組成物を塗布して乾燥した塗膜について、触感の滑らかさに関する評価を行った。

【0357】

塗膜の触感について、客観的なデータとして数値化するために摩擦係数を測定した。具体的には、4ミルのフィルムアプリケーターを用いて、膜厚が約40μmとなるように、ガラス板の上に塗料組成物を塗布した。これを乾燥させた後、摩擦感テスター（カトーテック製、KES-SE）を用いて、MMD（平均摩擦係数の変動）を測定した。なお、MMD（平均摩擦係数の変動）は塗膜のざらつき感を示す指標として用いられるものである。測定結果を以下の表5-6に示す。表5-6には、上述のMMDの値と共に、塗膜を実

際に指で触ったときの触感が３段階で示されている（◎：非常に滑らか、○：滑らか、×：ザラつきがある）

【０３５８】

【表５－６】

	MMD	触感
実施例５－１	0.0085	◎
実施例５－２	0.0143	○
実施例５－３	0.0054	◎
実施例５－４	0.0085	◎
実施例５－５	0.0169	○
実施例５－６	0.0092	◎
実施例５－７	0.0068	◎
実施例５－８	0.0157	○
実施例５－９	0.0169	○
実施例５－１０	0.0132	○
実施例５－１１	0.0109	○
実施例５－１２	0.0067	◎
比較例５－１	0.0119	○
比較例５－２	0.0152	○
比較例５－３	0.0253	×
比較例５－４	0.0110	○
比較例５－５	0.0117	○

【０３５９】

各種実施例の塗料組成物の塗膜は、何れも比較例５－３の塗料組成物の塗膜と比較して、MMD（平均摩擦係数の変動）の値が小さかった。また、MMDの値と実際に塗膜を触ったときの触感とは概ね相関が取れており、各種実施例の触感は良好（非常に滑らか、又は滑らか）で、滑らかな塗膜触感を有する一般的な光沢塗料（比較例５－４）と同等か、それ以上であった。

特に、実施例５－６と５－７では、上述のように、非常に高い艶消し特性を示しつつ、塗膜触感も非常に滑らかであった。これは、複合粒子の粒子径が適度に大きく（具体的には、メジアン径（D50）が3.5 μm以上であり）、且つ、粒度分布が非常にシャープ（粒度分布の算術標準偏差が1 μm未満）であることにより、高次元の艶消し効果を実現しつつ、塗膜触感への影響を最小限にできたためであると考えられる。

【０３６０】

（塗膜の膜厚と塗膜物性との関連性）

本発明の複合顔料を配合した塗膜について、膜厚の異なる複数の塗膜を作成し、その塗膜物性の評価を行った。尚、本評価においては、複合顔料としては実施例５－５のものをを用いた。また、塗料組成物の処方以下の内容とした。

【０３６１】

10

20

30

40

50

【表 5 - 7】

樹脂	アクリルエマルション樹脂、 ロームアンドハースジャパン製 プライマルAC-2235	32.1質量部
分散剤	BYK Additives & Instruments製 DISPERBYK-184 (アミン価:15mg KOH/g)	1.1質量部
水道水		18.6質量部
乳化剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 TRITON CF-10	0.6質量部
不凍剤	関東化学製エチレングリコール	0.9質量部
pH 調整剤	28%アンモニア水溶液	0.2質量部
増粘剤	ダウ・ケミカルカンパニー製 2%セロサイズ水溶液	8.3質量部
消泡剤	ADEKA製 アデカネート B-748A	0.5質量部
造膜助剤	EASTMAN CHEMICAL社製 テキサノール	0.4質量部
実施例 5-5の 試料		37.4質量部

10

20

【0362】

この塗料組成物をガラス板の上に塗布する際に、フィルムアプリーケーターの番手を2ミル、4ミル、6ミル、10ミルに変更することで、膜厚の異なる4種類の塗膜を準備した。それぞれの塗膜の膜厚は15 μ m、40 μ m、55 μ m、95 μ mであった。

30

これらの塗膜について、上述の方法にて光沢度及び隠蔽率の測定を行った。その結果を表5-8に示す。尚、表5-8には、これらの塗膜を指で触ったときの触感についても、あわせて示されている(◎：非常に滑らか、○：滑らか、×：ザラつきがある)。

【0363】

【表 5 - 8】

膜厚	光沢度			隠蔽率			触感
	20°	60°	85°	Yb	Yw	CR(%)	
15 μ m	1.2	2.6	5.3	73.6	86	85.6	○
40 μ m	1.2	2.3	5.6	87.6	89.8	97.5	○
55 μ m	1.2	2.1	5.9	88.9	90.5	98.2	○
95 μ m	1.2	2.1	5.7	91.1	91.5	99.5	○

40

【0364】

本発明の複合顔料を配合した塗膜では、膜厚を適宜変更した場合でも、そのことによる光沢度、及び隠蔽率の変動が小さいことが確認された。また、塗膜の触感は何れも良好であり、膜厚の変更による触感の変動もほとんどないことが確認された。

【0365】

以上のように、本実施例の複合顔料を配合した塗料組成物、及び塗膜では、低光沢性（

50

艶抑制効果)を有するとともに、良好な塗膜触感を保持することができるという点で、優れている。

【産業上の利用可能性】

【0366】

本発明の複合顔料は、良好なハンドリング性、低光沢性（艶抑制効果）、良好な塗膜触感の全てを高度に実現できるので、建材用、車両用などの低光沢性（艶抑制効果）塗膜、艶消し塗膜などに好適に用いることができる。

本発明の複合顔料は、省力で分散、塗料化でき、十分な低光沢性（艶抑制効果）を発現可能であることから、低光沢性（艶抑制効果）が求められる塗料組成物に用いる顔料として好適である。

10

本発明の複合顔料は、無機着色顔料を改質することで塗膜の艶を抑制することができ、低光沢性（艶抑制効果）顔料、艶消し顔料などとして種々の用途に用いることができる。また、本発明の複合顔料を塗膜に配合したときにも低い光沢と艶を持つ性質と良好な塗膜の触感とを両立させることができるため、低光沢性（艶抑制効果）塗膜、艶消し塗膜などに用いることができる。

本発明の複合顔料は、省力で分散、塗料化でき、高い艶抑制効果を発現可能であることから、低光沢性（艶抑制効果）が求められる塗料組成物に用いる顔料として好適である。

20

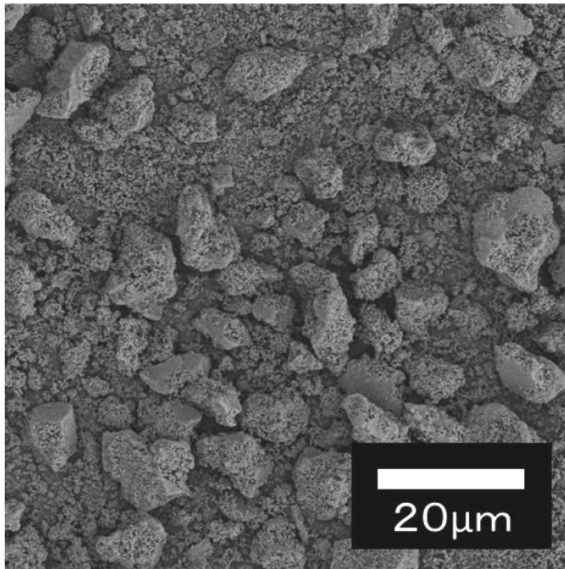
30

40

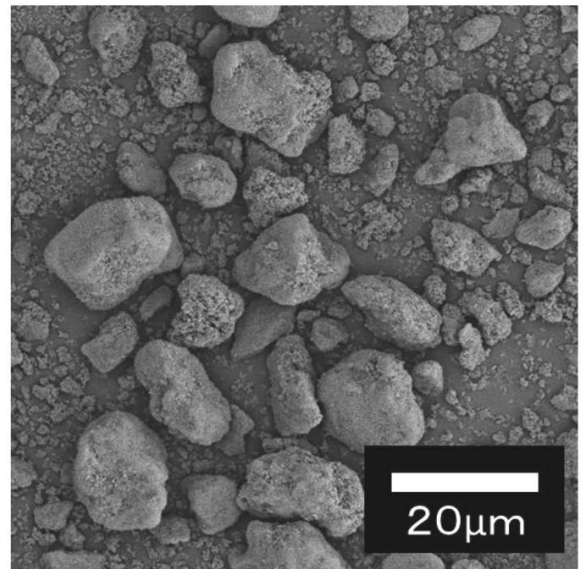
50

【図面】

【図 1】



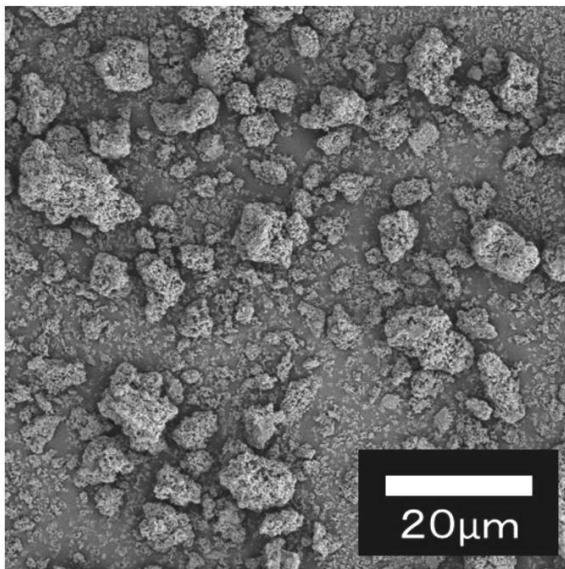
【図 2】



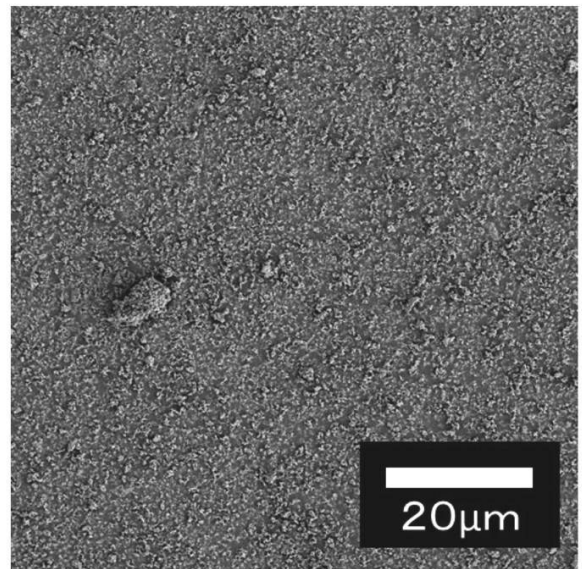
10

20

【図 3】



【図 4】

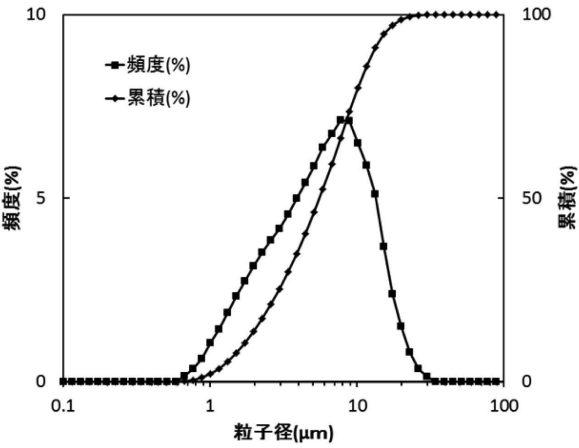


30

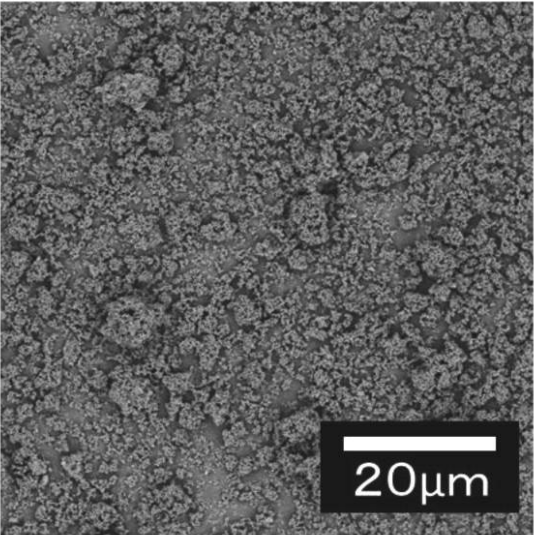
40

50

【図 5】

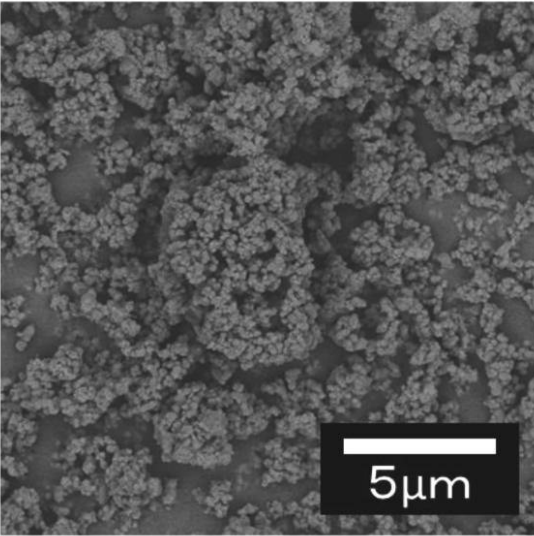


【図 6】

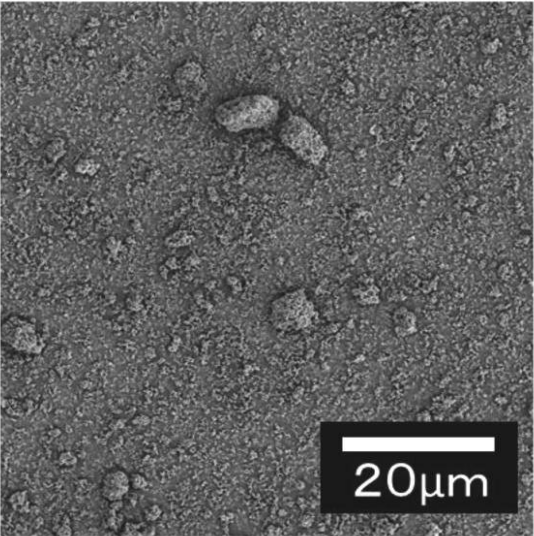


10

【図 7】



【図 8】



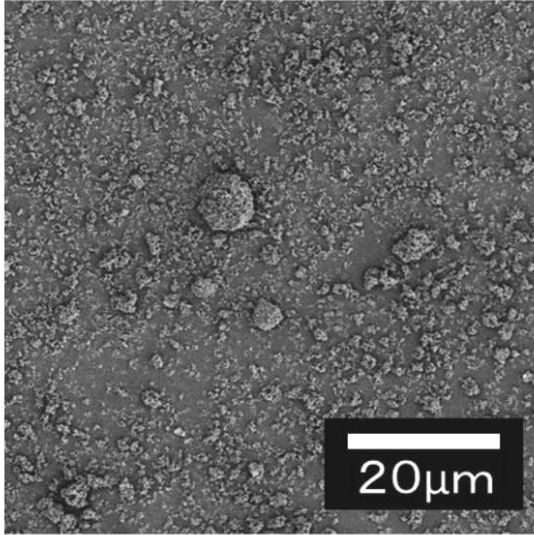
20

30

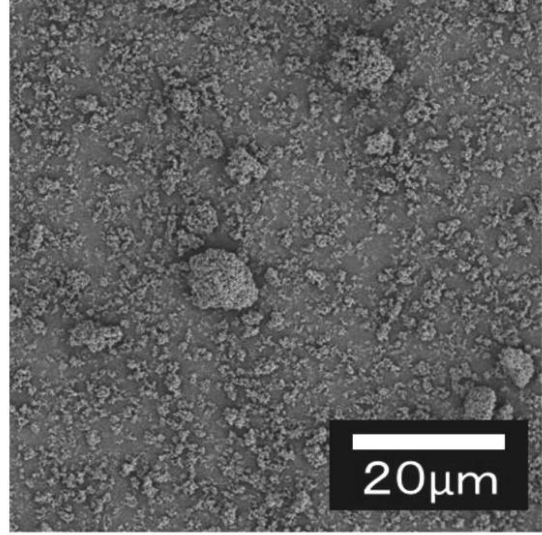
40

50

【図 9】

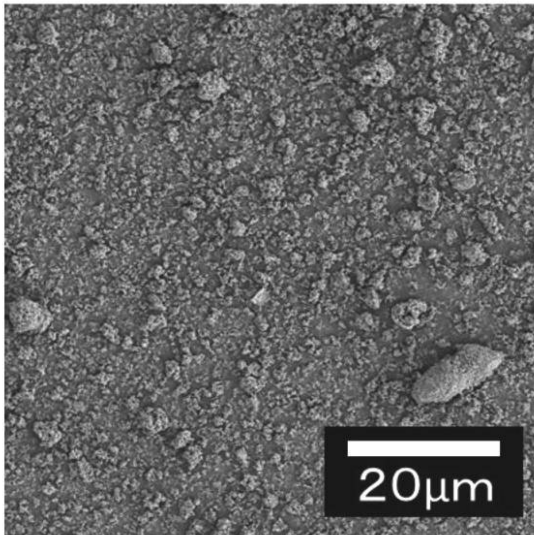


【図 10】

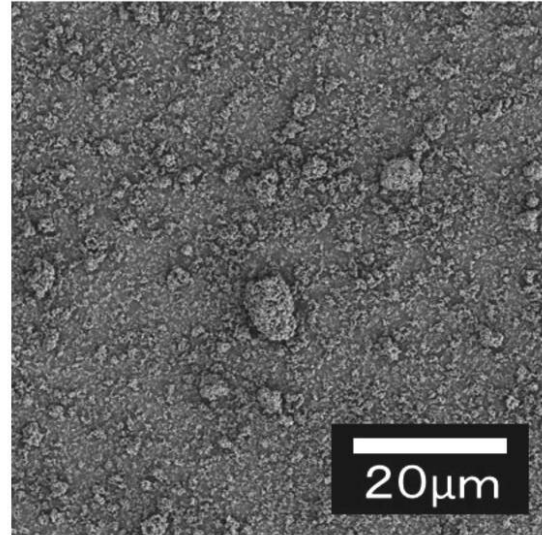


10

【図 11】



【図 12】



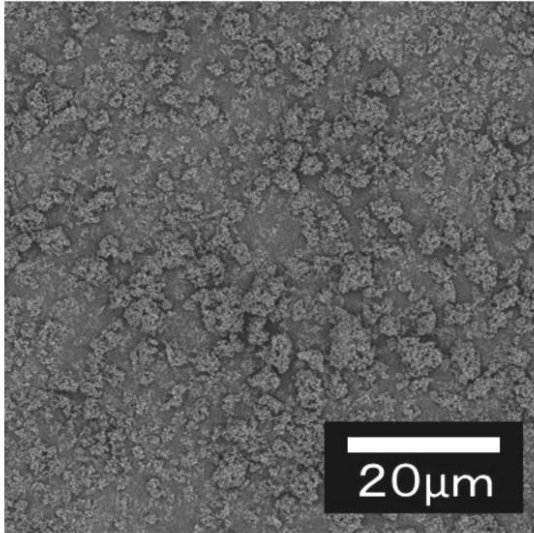
20

30

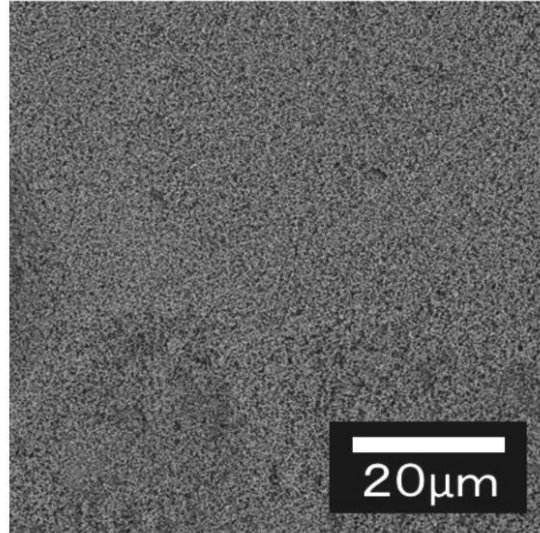
40

50

【図 1 3】

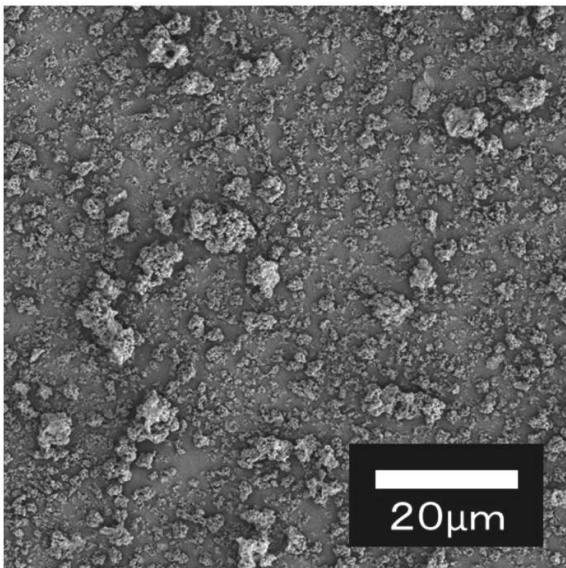


【図 1 4】

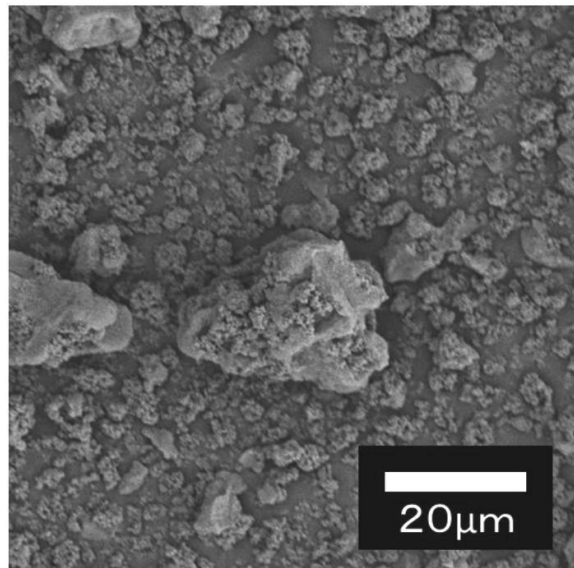


10

【図 1 5】



【図 1 6】



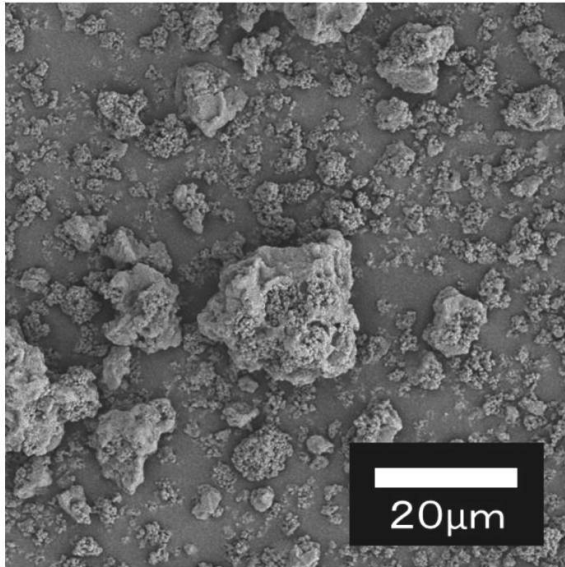
20

30

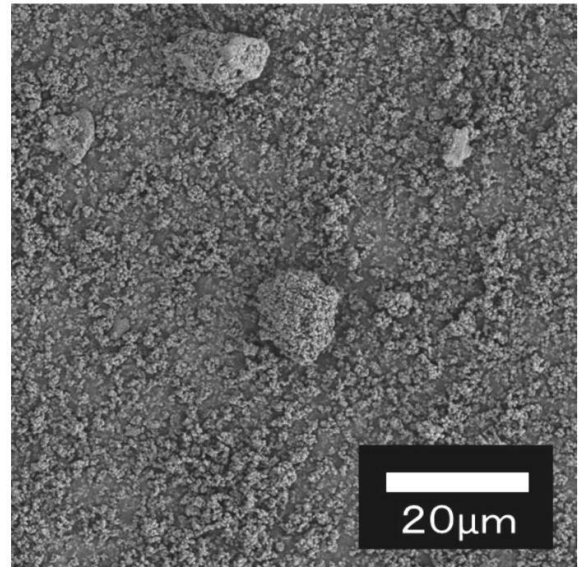
40

50

【図 17】

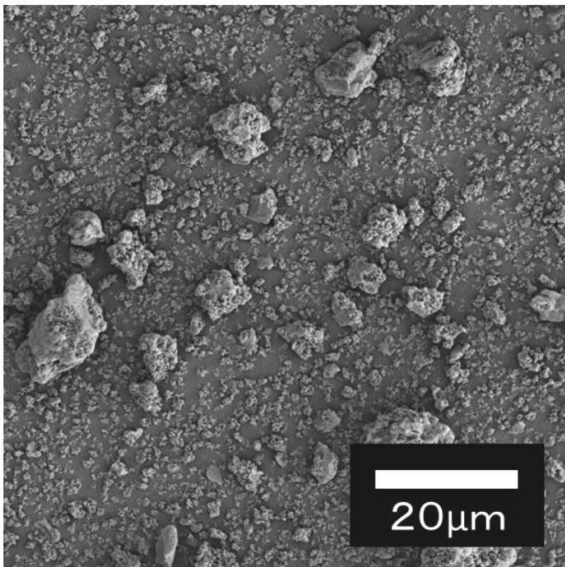


【図 18】

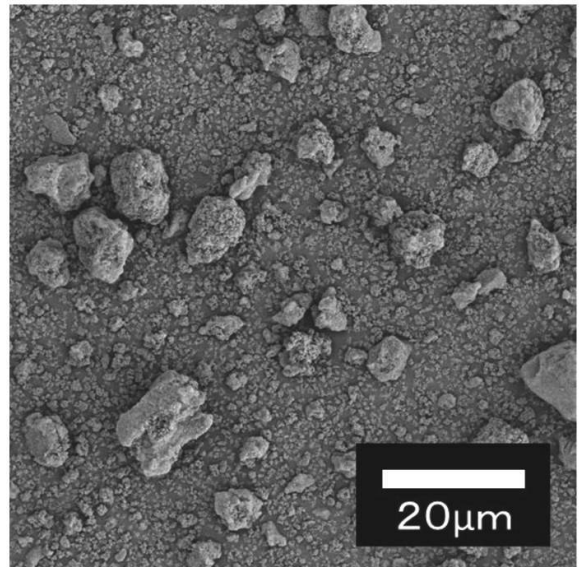


10

【図 19】



【図 20】



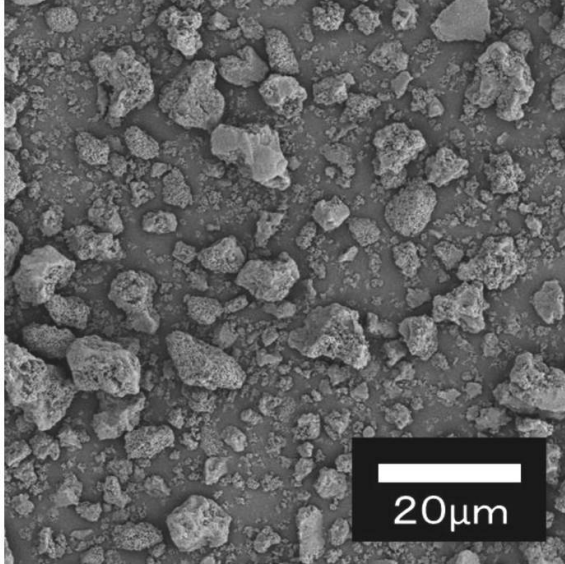
20

30

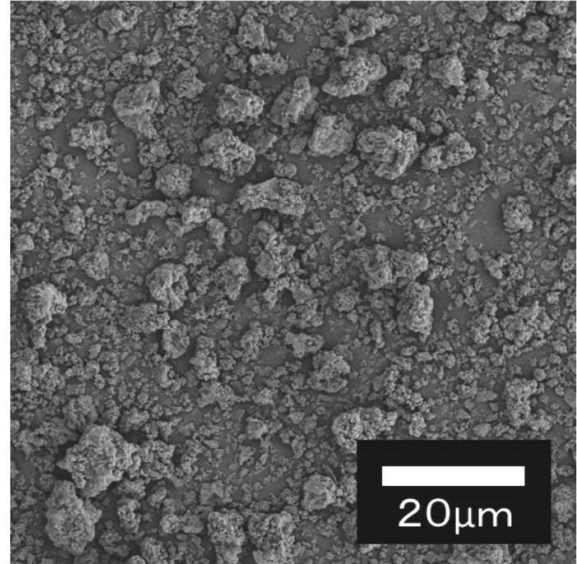
40

50

【図 2 1】

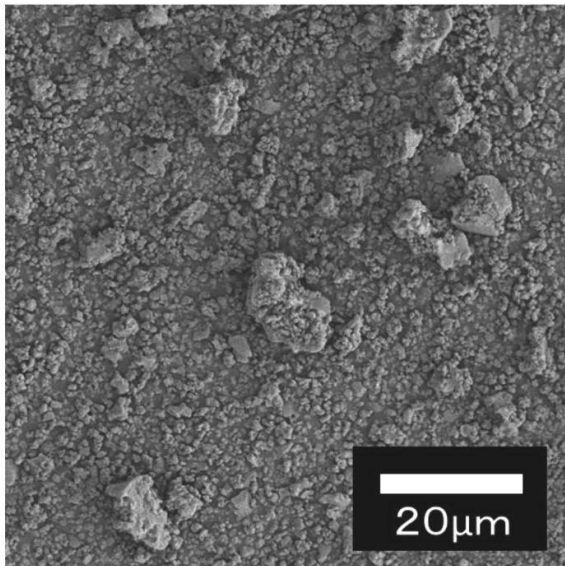


【図 2 2】

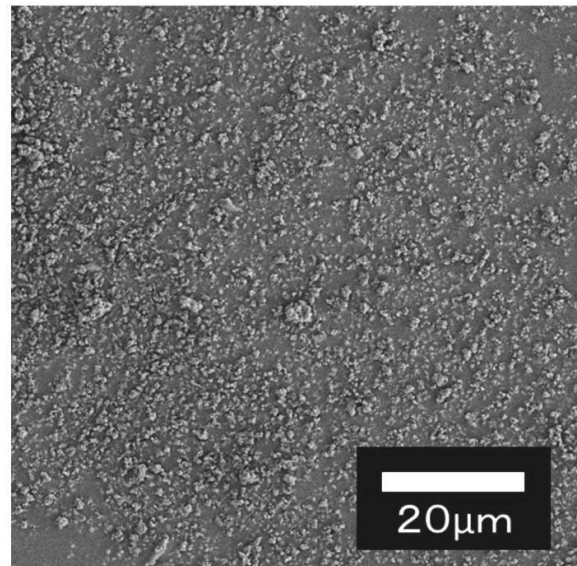


10

【図 2 3】



【図 2 4】



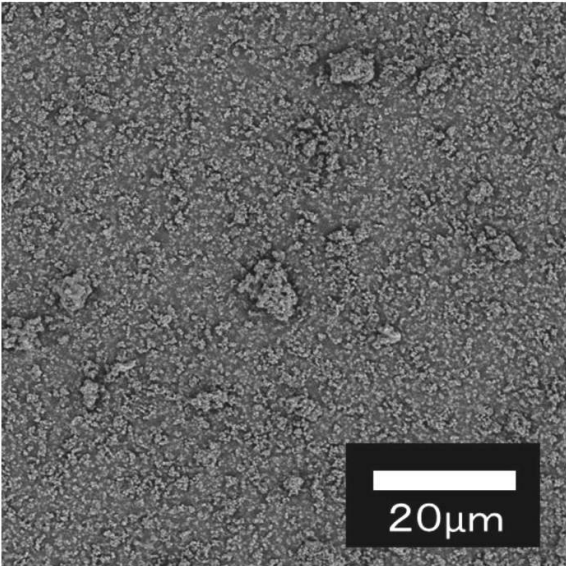
20

30

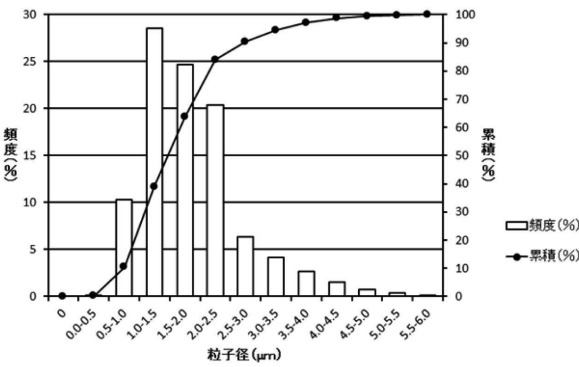
40

50

【図 2 5】

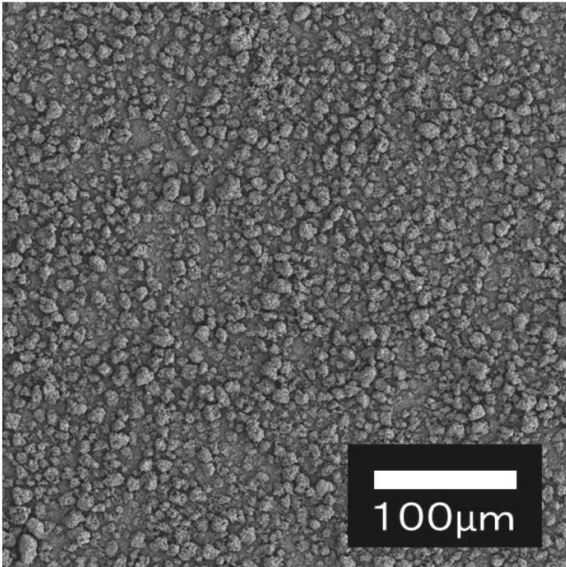


【図 2 6】

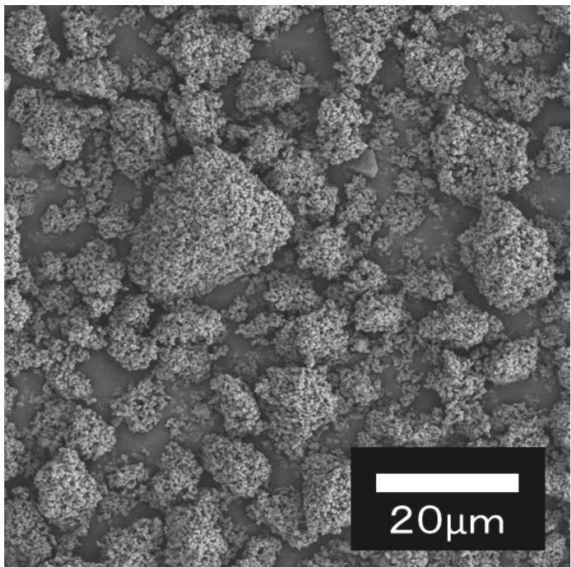


10

【図 2 7】



【図 2 8】



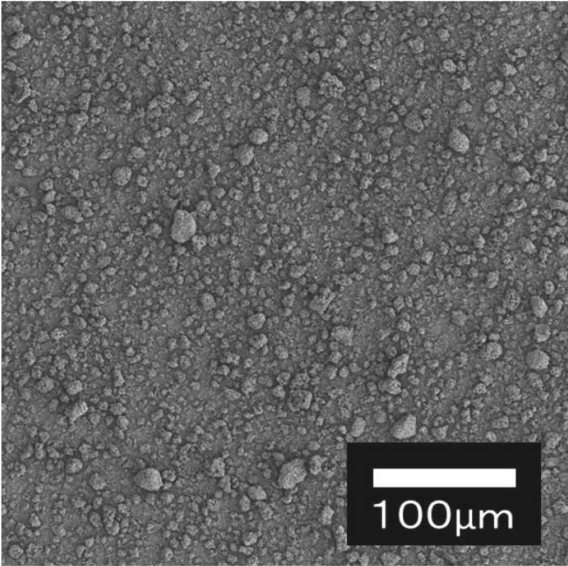
20

30

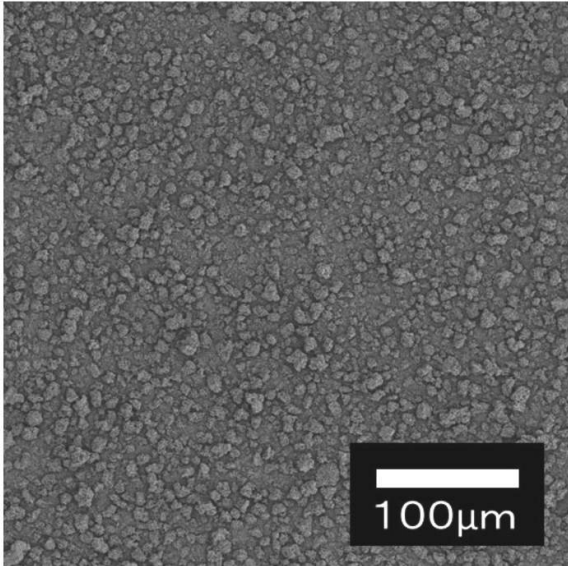
40

50

【図 2 9】

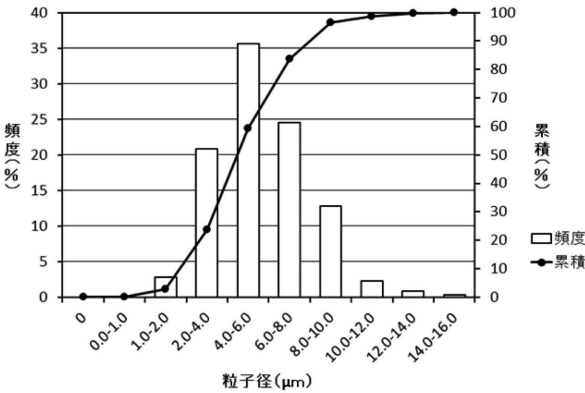


【図 3 0】

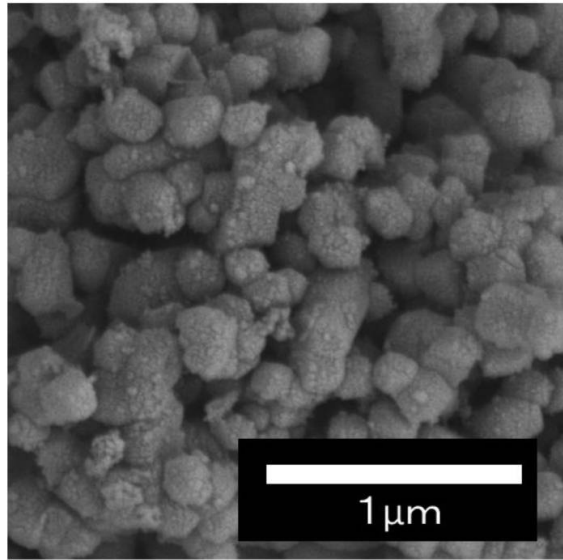


10

【図 3 1】



【図 3 2】



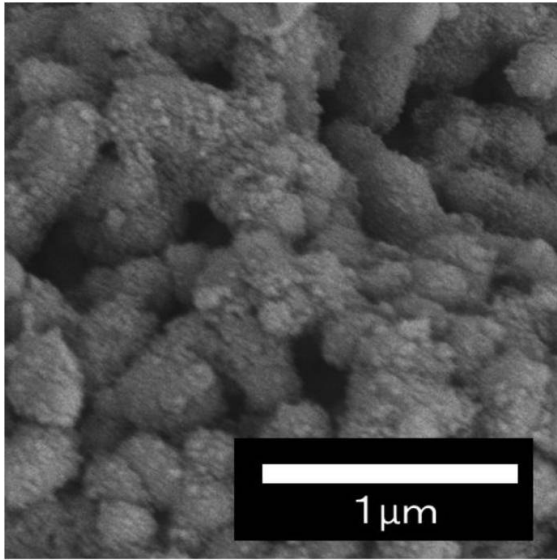
20

30

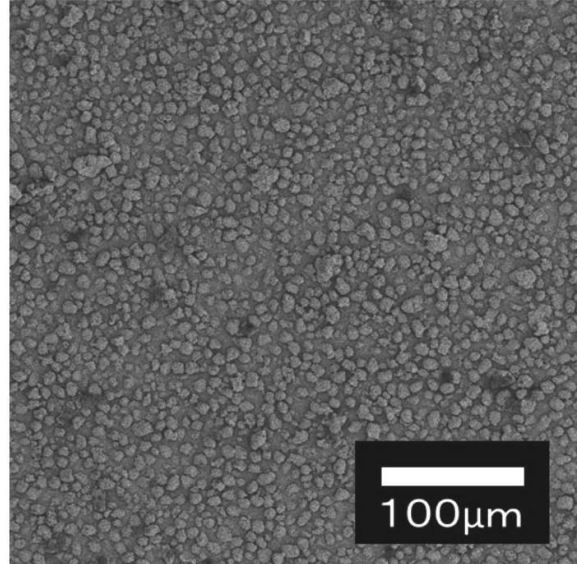
40

50

【図 3 3】

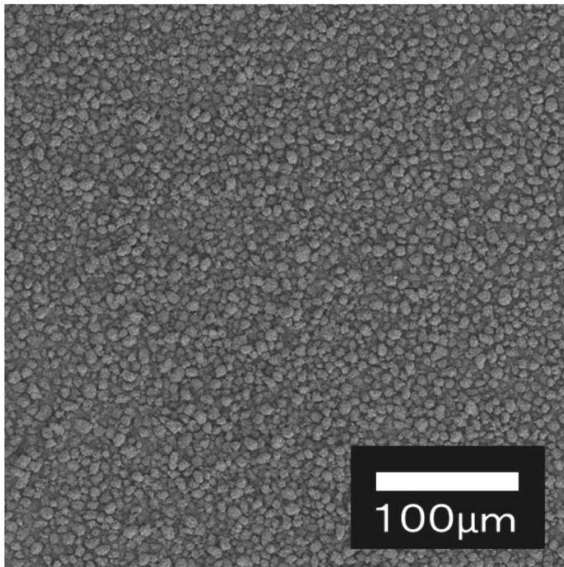


【図 3 4】



10

【図 3 5】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 C	1/00 (2006.01)	C 0 9 C	1/00	
C 0 9 D	5/00 (2006.01)	C 0 9 D	5/00	Z
C 0 9 D	7/62 (2018.01)	C 0 9 D	7/62	
C 0 9 D	133/00 (2006.01)	C 0 9 D	133/00	
C 0 9 D	7/65 (2018.01)	C 0 9 D	7/65	

(32)優先日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2017-108353(P2017-108353)

(32)優先日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献

国際公開第2013/018828(WO, A1)

特開平06-100701(JP, A)

国際公開第2015/038073(WO, A1)

特開2009-197221(JP, A)

特開2003-176131(JP, A)

特開平07-304997(JP, A)

特開2002-356625(JP, A)

米国特許出願公開第2014/0000484(US, A1)

米国特許出願公開第2015/0166793(US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 C

C 0 9 D

J a p i o - G P G / F X