(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年7月25日(25.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/142426 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 41/86 (2006.01) *C04B 33/34* (2006.01)
C04B 33/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/039690

(22) 国際出願日： 2018年10月25日(25.10.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-006993 2018年1月19日(19.01.2018) JP

(71) 出願人: 佐賀県(**SAGA PREFECTURE**) [JP/JP]; 〒8400041 佐賀県佐賀市城内１丁目１－５９ Saga (JP).

(72) 発明者: 白石 敦則 (**SHIRAISHI Atsunori**); 〒8440022 佐賀県西松浦郡有田町黒牟田丙３０３７－７ 佐賀県窯業技術センター内 Saga (JP).

(74) 代理人: 田中 貞嗣, 外 (**TANAKA, Sadatsugu et al.**); 〒1100005 東京都台東区上野３丁目１６番３号 上野鈴木ビル７階 梓特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

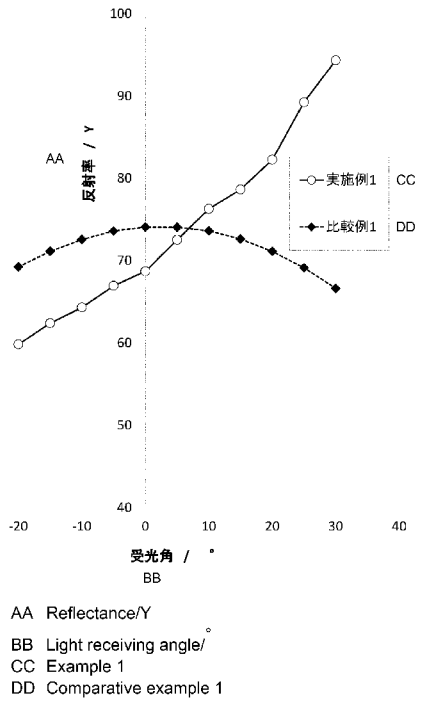
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

WO 2019/142426 A1

(54) **Title:** OVERGLAZE DECORATION MATERIAL, CERAMIC PRODUCT AND METHOD FOR MANUFACTURING CERAMIC PRODUCT

(54) 発明の名称： 上絵加飾材料、陶磁器製品、陶磁器製品の製造方法

[図4]



AA Reflectance/Y
BB Light receiving angle/°
CC Example 1
DD Comparative example 1

(57) **Abstract:** [Problem] To provide an overglaze decoration material which can sustain luster properties without causing the dissolution of a luster pigment, has a metallic texture and enables the application of a luster overglaze with a surface gloss to a ceramic product. [Solution] The overglaze decoration material according to the present invention is characterized by comprising: a frit, said frit *per se* having a composition comprising 40-60 mass% inclusive of silicon dioxide, 15-35 mass% inclusive of boron oxide, and 18 mass% or less of one or more alkali metal oxides selected from the group consisting of lithium oxide, sodium oxide and potassium oxide; and a luster pigment capable of imparting a metallic feeling.

(57) 要約： 【課題】光輝顔料が熔けず光輝特性を維持でき、メタリック調の質感を持ち、かつ表面光沢性を有する光輝上絵を陶磁器製品に施せる上絵加飾材料を提供する。【解決手段】本発明に係る上絵加飾材料は、フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、が含まれることを特徴とする。

［続葉有］

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 上絵加飾材料、陶磁器製品、陶磁器製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、メタリック調の光輝特性と光沢を持つガラス層（上絵層）を形成可能な上絵加飾材料（上絵具）、およびこの上絵加飾材料（上絵具）を用いた陶磁器製品、その製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車、スマートフォン、家電などの製品の塗装としてメタリック調のものが増えている。上記のような各製品のメタリック調塗装には、塗料の基本となる樹脂成分にメタリック感を生じせしめる光輝顔料を添加したものが用いられる。このような光輝顔料には、微細なフレーク状の微粒子（板状粒子）に酸化チタンや酸化鉄などをコーティングすることで高屈折率化処理したものが用いられ、塗膜中にランダムに定着した当該粒子が、入射光を様々な方向に反射することで、メタリック感を生じさせている。

[0003] 前記のようなメタリック感を陶磁器製品にも導入しようとする試みがなされている。例えば、特許文献１（特開２００５－３２０１８３号公報）には、透光性ガラス質材料から成る厚盛層内に、光散乱を発生させることによって真珠調の質感を発生させるための光散乱性フィラーを混入した陶磁器が開示されている。

特許文献1：特開２００５－３２０１８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] メタリック調の陶磁器製品を製造する上では、基材に対して、メタリック感を生じせしめる光輝顔料を添加した塗布材料を上絵として塗布し、これを焼成する。ところが、上記のような光輝顔料は、高温のガラスに熔けやすく、焼成時にメタリック感が消失してしまう。

[0005] このため、通常の陶磁器用フリット（ガラス）を用いて、メタリック感を

有する上絵作製を試みても光輝顔料がフリットに熔けてしまい、メタリック感を有する上絵にはならない、という課題があった。

[0006] 一方、従来でも、光輝顔料を用いた陶磁器製品としては、雲母金上絵や雲母銀上絵を用いたものがある。これらは、フリットに対する光輝顔料の添加量をおおよそ１０～２０質量％と多めにして、上絵におけるガラスの割合を減らすことで、光輝顔料をガラスに熔けにくくしている。

[0007] ところが、雲母金上絵や雲母銀上絵は、メタリック調塗装と同じ光輝顔料を用いているため、ある程度のメタリック調の光輝感は有しているものの、上絵表面を覆い光沢を出すガラスの量が少なく、さらに上絵表面に雲母結晶が多く存在するため、表面光沢感が少なくマット状になる、という課題があった。

[0008] また、雲母金上絵や雲母銀上絵においては、上絵表面を覆うガラス成分が少ないことから、表面には汚れが付きやすく、さらに、付いた汚れがとれにくいという欠点があり、特に食品に含まれる油が付着すると油汚れが目立ち食器としての見た目が好ましくなくなる、という課題もあった。

課題を解決するための手段

[0009] この発明は、上記のような課題を解決するものであって、本発明に係る上絵加飾材料は、例えば、フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、が含まれることができる。

[0010] また、本発明に係る上絵加飾材料は、例えば、前記光輝顔料が０．１質量％以上９質量％以下含まれ、その余部が前記フリットであることができる。

[0011] また、本発明に係る上絵加飾材料は、例えば、前記光輝顔料が０．１質量％以上９質量％以下と、光輝顔料でない顔料とが含まれ、その余部が前記フリットであることができる。

[0012] また、本発明に係る上絵加飾材料は、例えば、前記光輝顔料が０．１質量

％以上９質量％以下と、発色性の金属化合物とが含まれ、その余部が前記フリットであることができる。

[0013] また、本発明に係る上絵加飾材料は、例えば、前記光輝顔料には、板状粒子、及び／又は酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化スズ、及び酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる１種以上の酸化物が被覆されてなる板状粒子が含まれることができる。

[0014] また、本発明に係る上絵加飾材料は、例えば、前記板状粒子が、雲母、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれる１種以上であることができる。

[0015] また、本発明に係る陶磁器製品は、例えば、メタリック感を生じせしめる光輝顔料を０．１質量％以上９質量％以下含むガラス層を有することができる。

[0016] また、本発明に係る陶磁器製品は、例えば、前記ガラス層には、二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれることができる。

[0017] また、本発明に係る陶磁器製品は、例えば、前記ガラス層には、光輝顔料でない顔料が含まれることができる。

[0018] また、本発明に係る陶磁器製品は、例えば、前記ガラス層には、発色性の金属化合物が含まれることができる。

[0019] また、本発明に係る陶磁器製品は、例えば、前記光輝顔料には、板状粒子、及び／又は酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化スズ、及び酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる１種以上の酸化物が被覆されてなる板状粒子が含まれることができる。

[0020] また、本発明に係る陶磁器製品は、例えば、前記板状粒子が、雲母、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれる１種以上であることができる。

[0021] また、本発明に係る陶磁器製品は、前記ガラス層の鏡面表面光沢度（Ｇｓ６０°）の値が６０以上であり、入射光角度－４５度での変角光度分布測定において受光角０°での視感反射率Ｙの値より受光角３０°の視感反射率Ｙの値が増加することを特徴とする。

[0022] また、本発明に係る陶磁器製品の製造方法は、フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、が含まれる上絵加飾材料を調整する工程と、前記上絵加飾材料が含まれたペーストを調整する工程と、前記ペーストを基材に塗布する工程と、前記基材を焼成する工程と、を有することができる。

[0023] また、本発明に係る陶磁器製品の製造方法は、フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、光輝顔料でない顔料と、が含まれる上絵加飾材料を調整する工程と、前記上絵加飾材料が含まれたペーストを調整する工程と、前記ペーストを基材に塗布する工程と、前記基材を焼成する工程と、を有することができる。

[0024] また、本発明に係る陶磁器製品の製造方法は、フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、発色性の金属化合物と、が含まれる上絵加飾材料を調整する工程と、前記上絵加飾材料が含まれたペーストを調整する工程と、前記ペーストを基材に塗布する工程と、前記基材を焼成する工程と、を有することができる。

発明の効果

[0025] 本発明に係る上絵加飾材料によれば、陶磁器製品の上絵焼成温度（８００℃前後）でも、光輝顔料が高温のガラスに熔けず、この光輝特性を維持でき、メタリック調の質感を持ち、かつ表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品を提供することができる。

[0026] また、本発明に係る上絵加飾材料によれば、高い表面光沢感を維持し、表面に汚れがつきにくく、食器としても用い得る、メタリック調の光輝感を有する陶磁器製品を提供することが可能となる。

[0027] また、本発明に係る陶磁器製品は、「メタリック」調の質感を持ち、かつ、表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品である。

[0028] また、本発明に係る陶磁器製品の製造方法は、「メタリック」調の質感を持ち、かつ、表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]光輝顔料がメタリック感を生じせしめる原理を説明する図である。

[図2]変角光度分布の測定系の概要を説明する図である。

[図3]変角光度分布測定結果を示す図である。

[図4]図３の一部拡大図である。

[図5]本発明の実施例１乃至１０の変角光度分布測定結果（１）を示す図である。

[図6]本発明の実施例１１乃至２０の変角光度分布測定結果（２）を示す図である。

[図7]比較例１乃至４の変角光度分布測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0031] メタリック感を生む光輝顔料においては、高温のガラスに熔けやすく、陶磁器製品の上絵焼成温度（８００℃前後）で、メタリック調の質感を生じさせる光輝特性が失われやすいことを発明者は見出した。そこで、本発明に係

る上絵加飾材料（上絵具）を構成する上では、ガラスの煤熔力（顔料を熔かす能力）を低下させることを検討し、上記のような煤熔力を低下させたフリットの調整を行った。

[0032] 本発明に係る上絵加飾材料（上絵具）に用いるフリットとしては、市販品等の一般的な上絵用フリット（ガラス）組成より、アルカリ金属やアルカリ土類金属の割合を減らし、ガラスの煤熔力（顔料を熔かす能力）を低下させることを検討した。さらに、アルカリ金属やアルカリ土類金属を減らした上で、それらの内訳の配合割合についても鋭意検討した。

[0033] 一般的に、市販フリットにおいては、煤熔力を向上させる技術的方向性が指向されており、これによれば、アルカリ金属に関しては、ＬｉやＮａなどの軽い元素を増やし、重い元素であるＫを減らすことが行われ、逆に、アルカリ土類金属に関しては、Ｃａなどの軽い元素を減らし、Ｂａなどの重い元素を増やすことが行われている。そこで、本発明に用いるフリットを調整する際には、上記の技術的方向性と逆の方向性を指向した。

[0034] 本発明に係る上絵加飾材料では、アルカリ金属に関しては、ＬｉやＮａなどの軽い元素を減らし、Ｋなどの重い元素を増やすようにする。アルカリ金属酸化物は熔融点低下を目的に含有させるが、特に、Li_2O（酸化リチウム）やNa_2O（酸化ナトリウム）などのアルカリ金属酸化物は光輝顔料を効率よく溶かしてしまうので、このことを考慮したフリット組成にしなければならない。より具体的には、Li_2O及びNa_2Oからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物については４質量％以下となるようにフリットに含有させるとよい。当該アルカリ金属酸化物の含有量は、好ましくは３．５質量％以下、さらにより好ましくは３．１質量％以下で、０質量％も含む。

[0035] 一方、アルカリ金属の酸化物は、熔融点低下や化学的安定性・耐久性に寄与するものであるので、K_2O（酸化カリウム）については３質量％以上となるようにフリットに含有させるとよい。K_2Oの含有量については、好ましくは５質量％以上、さらにより好ましくは６．７質量％以上となるように含有させるとよい。

[0036] アルカリ土類金属の酸化物は、ガラス化の目的でフリットに添加される。本発明に係る上絵加飾材料では、アルカリ土類金属に関しては、基本的にはＣａなどの軽い元素を増やし、Ｂａなどの重い元素を減らす傾向でフリットの調整を行うことにより、上絵加飾材料に用いるフリットとしてより適した組成なるが、アルカリ金属の酸化物やアルカリ土類金属の酸化物や酸化亜鉛の比率によって、ＣａＯの最適量は変化する。

[0037] ＣａＯ（酸化カルシウム）の含有量は、好ましくは０．５質量％以上、さらにより好ましくは１質量％以上となるようにフリットに含有させるとよい。ただし、ＣａＯについては０質量％以上であってもよい。なお、本実施形態では、ＣａＯはフリットの組成として意図的に含めていないものもカウントされている。

[0038] また、ＢａＯ（酸化バリウム）については、９質量％以下となるようにフリットに含有させるとよい。ＢａＯの含有量は、好ましくは７質量％以下、さらにより好ましくは５質量％以下で、０質量％も含む。

[0039] 本発明に係る上絵加飾材料では、基本的には、アルカリ土類金属に関しては、Ｃａなどの軽い元素を増やし、Ｂａなどの重い元素を減らすようにしているが、ただしLi_2O及びNa_2Oからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物の含有量が上限値である４質量％に近い値をとる場合には、ＣａＯ及びＢａＯの両方とも含有量を０質量％としてもよい。

[0040] また、ＢａＯのフリット組成が０質量％である場合、代わりにＳｒＯ（酸化ストロンチウム）を含有させることもできる。

[0041] 本発明に係る上絵加飾材料の主成分であるSiO_2（二酸化珪素）は、４０質量％以上６０質量％以下となるように含有させるとよい。SiO_2の含有量は、好ましくは４２質量％以上５７質量％以下、さらにより好ましくは４３．７質量％以上５４．１質量％以下となるように含有させるとよい。４０質量％未満であると、フリット組成中のアルカリ金属やアルカリ土類金属の割合が増え、煤熔力が大きくなり光輝顔料を熔かしてしまう恐れが高くなり、６０質量％を越えるとフリットの融点が上がり、焼成温度である８００℃で

の上絵の熔けが不十分になり、上絵の光沢が損なわれてしまう。

[0042] B_2O_3（酸化ホウ素）は、フリットの溶融温度を低下させることを目的としてフリットに含有させる。B_2O_3はフリット組成で１５質量％以上３５質量％以下となるように含有させるとよい。B_2O_3の含有量は、好ましくは１８質量％以上３３質量％以下、さらにより好ましくは２１．７質量％以上２９質量％以下となるように含有させるとよい。１５質量％未満であると、フリットの融点が上がり、焼成温度である８００℃での上絵の熔けが不十分になり、上絵の光沢が損なわれてしまい、３５質量％を越えると、煤熔力が大きくなり光輝顔料を熔かしてしまう恐れが高くなる。

[0043] Al_2O_3（酸化アルミニウム）は、フリットを形成させる際のSiO_2の骨格の修飾に使用されるもので、適切な含有量によってガラスの耐酸性が向上する。Al_2O_3の含有量が０質量％であってもフリットを作製可能であるが、Al_2O_3はフリット組成で８質量％以下となるように含有させるとよい。Al_2O_3の含有量は、好ましくは８質量％以下、さらにより好ましくは０．２質量％以上６．３質量％以下となるように含有させるとよい。１０質量％を越えると溶融温度が高くなり、さらにフリットの失透性につながる。

[0044] ＺｎＯ（酸化亜鉛）は、酸化物の形態で添加され、溶融点低下と化学的安定性を付与する目的で含有させるが、フリット組成で１０質量％以下となるように含有させるとよい。ＺｎＯの含有量は、好ましくは２質量％以上６質量％以下、さらにより好ましくは３．０質量％以上４．３質量％以下となるように含有させるとよい。１０質量％を越えると化学耐久性が劣化するという問題が生じる。

[0045] ZrO_2（二酸化ジルコニウム）は、酸に対する耐久性や化学的安定性を付与することを目的としてフリットに含有させる。ZrO_2はフリット組成で１０質量％以下となるように含有させるとよい。ZrO_2の含有量は、好ましくは２質量％以上８質量％以下、さらにより好ましくは４．９質量％以上５．３質量％以下となるように含有させるとよい。１０質量％を越えると、溶融温度が高くなり、さらにフリットの失透性につながる。

[0046] 本発明に係る上絵加飾材料では、上記のようなフリット組成によって、ガラスの煤熔力（顔料を熔かす能力）を低下させ、かつ、従来の上絵用フリットの融点や熱膨張係数から変化させないにしている。

[0047] なお、上記のようなフリット組成において、基本の骨格となる組成はSiO_2、B_2O_3及びアルカリ金属酸化物の組成であり、その他の成分の組成は適宜調整可能なものである。このため、本発明の特許請求の範囲においては、フリットの組成を二酸化珪素、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物（酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム）によって規定している。

[0048] 本発明に用いるフリット組成として、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物については、１８質量％以下となるように含有させるとよい。そして、アルカリ金属酸化物の含有量については、好ましくは１５質量％以下、さらにより好ましくは１３．７質量％以下となるように含有させるとよい。

[0049] また、本明細書中で、フリットにおけるCaO、BaO、SrO、Al_2O_3、ZrO_2の各組成について種々説明を行ったが、あくまで一つの目安であることを付言しておく。また、特許請求の範囲における組成の数値範囲規定はしていないものの、アルカリ土類金属もガラスの骨格としては重要である。

[0050] 上記のような組成を有するフリットに対して、本発明に係る上絵加飾材料では、メタリック感を生じせしめる光輝顔料を、０．１質量％以上９質量％以下となるように含有させる。光輝顔料の含有量は、好ましくは０．２質量％以上８質量％以下、さらにより好ましくは０．３質量％以上８質量％以下となるように含有させるとよい。光輝顔料の添加量は０．１％未満であれば光輝特性は得られない。また光輝顔料の添加量を９質量％より増やしてしまうと、上絵表面を覆い光沢を出すガラスの量が少なく、さらに上絵表面に光輝顔料が多く存在するため、表面光沢感が少なくマット状になる。

[0051] 本発明に係る上絵加飾材料に用いる光輝顔料には、板状粒子（フレーク状微粒子）の単体自体や、酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化スズ、及び酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる１種以上の酸化物が被覆されてな

る板状粒子（フレーク状微粒子）などが含まれることが好ましい。この場合、光輝顔料には、被覆のない板状粒子（フレーク状微粒子）の単体自体、及び、酸化物が被覆されてなる板状粒子（フレーク状微粒子）の両方が含まれていてもよいし、被覆のない板状粒子（フレーク状微粒子）の単体自体、又は、酸化物が被覆されてなる板状粒子（フレーク状微粒子）のいずれか一方が含まれてもよい。また、前記板状粒子としては、雲母、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ホウ珪酸ガラスのいずれか１種以上であることが好ましい。

[0052] 前記した組成を有するフリットを用い、光輝顔料を０．３～８重量％添加して、上絵加飾材料（光輝上絵具）を作製し、陶磁器表面に塗布し、乾燥後、７５０～８３０℃で焼成して上絵を作製した（焼成後の上絵層（ガラス層）は約０．０５～０．２ｍｍの厚み）。この上絵は、光輝顔料がガラスに熔けず、光輝特性を維持でき、「メタリック」調の質感を持ち、かつ表面光沢性が高いという特徴がある。

[0053] 焼成後の上絵層（ガラス層）の厚みは０．０５ｍｍ未満であると十分なメタリック調の光輝特性が得られない。また、０．２ｍｍを超える厚みで形成しても、上絵層（ガラス層）のメタリック調光彩特性は向上せず、さらに形成させたメタリック調の上絵層（ガラス層）の剥離や割れの問題が生じてしまう。なお、前記した組成を有するフリットの平均粒径は、筆を使った塗布の作業性を考慮すると、５～２０ミクロンであることが好ましい。なお、フリットの粒子径分布（粒度分布）の測定には、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置である株式会社セイシン企業製セイシンＬＭＳ－２０００ｅを使用した。また、フリットの粒子径分布（粒度分布）の測定においては、粒子屈折率を１．５２に設定し、粒子吸収率を０に設定して測定を行った。また、本明細書では、フリットの粒子径分布（粒度分布）を示す指標として、上記のような測定に基づいたｄ５０を採用している。

[0054] 本発明に係る上絵加飾材料よりなる上絵を有する本発明に係る陶磁器製品は、表面光沢があり且つ光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感を有するものとなる。なお、表面光沢については、表面の

鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）により評価し、本発明に係る陶磁器製品は、表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は６０以上である。

[0055] 陶磁器製品の光輝特性については、入射光角度－４５度での変角光度分布測定において、受光角０°での視感反射率Ｙの値と、受光角３０°の視感反射率Ｙの値とを比較することで評価している。具体的には、本発明に係る陶磁器製品は、入射光角度－４５度での変角光度分布測定において受光角０°での視感反射率Ｙの値より受光角３０°の視感反射率Ｙの値が増加している。

[0056] また、本発明に係る陶磁器製品の製造工程における焼成温度は、従来の上絵と同じ７５０～８３０℃程度とすることができる。

[0057] また、本発明に係る陶磁器製品では、光輝顔料の粒径によって光輝感の変化をつけることができる。また、本発明に係る陶磁器製品では、光輝顔料に加えて、他の顔料（光輝顔料でない顔料）や、発色性の金属化合物を添加することで、バリエーション豊富なメタリック調の着色上絵を有する陶磁器製品を作製することができる。

[0058] ここで、発色性の金属化合物（主としては、金属酸化物）とは、当該酸化金属自体の色によりガラス層（上絵層）を着色するものや、焼成によりイオン化することでガラス層（上絵層）を着色するものであり、酸化鉄、酸化クロム、酸化コバルト、酸化銅、二酸化マンガン、炭酸銅などが含まれる。

[0059] また、本発明に係る上絵加飾材料による上絵が施された陶磁器製品は、耐酸性試験として４％酢酸水溶液に１日（２４時間）浸漬しても外観上の曇り等は生ぜず、表面光沢の変化はない。

[0060] なお、本発明に係る上絵加飾材料に酸化ランタンなどの希土類金属酸化物を３質量％以下添加することで、さらなる耐酸性の向上も可能となる。

[0061] また、本発明に係る上絵加飾材料は転写紙化も可能であることを確認している。

[0062] また、本発明に係る上絵加飾材料によれば、酸化鉄で表面被覆された板状粒子（フレーク状微粒子）が含まれる金色の光輝顔料を用いることで、表面

光沢を有する金発色の上絵を有する陶磁器製品を作製することができる。このような陶磁器製品は、従来の雲母金上絵による陶磁器製品より表面光沢が強いため金上絵の質感に近い。またこれと金上絵を有する陶磁器製品と比較した場合、低コストで作製することができる。さらに、本発明に係る陶磁器製品では、通電性がないため電子レンジの利用が可能となる。さらに金上絵はガラスに比べて柔らかく、洗浄等で金が取れ易いが、本発明に係る陶磁器製品ではガラスの量が多いために、金上絵より強く固定されており、洗浄耐久性が向上する。

[0063] なお、本発明に係る上絵加飾材料（光輝上絵具）は陶磁器の加飾をはじめ、ガラス製品、琺瑯製品にも使用可能である。

[0064] 以上のような本発明に係る上絵加飾材料によれば、陶磁器製品の上絵焼成温度（８００℃前後）でも、光輝顔料が高温のガラスに熔けず、この光輝特性を維持でき、メタリック調の質感を持ち、かつ表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品を提供することができる。

[0065] また、本発明に係る上絵加飾材料によれば、高い表面光沢感を維持し、表面に汚れがつきにくく、食器としても用い得る、メタリック調の光輝感を有する陶磁器製品を提供することが可能となる。

[0066] また、本発明に係る陶磁器製品は、「メタリック」調の質感を持ち、かつ、表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品である。

[0067] また、本発明に係る陶磁器製品の製造方法は、「メタリック」調の質感を持ち、かつ、表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品を製造することが可能となる。

［実施例］

まず、光輝特性について説明する。図１は光輝顔料によるメタリック感を説明する図であり、図１（Ａ）はメタリック調光輝感がない上絵試料を模式的に示しており、図１（Ｂ）は光輝顔料を含む上絵試料を模式的に示している。図１（Ａ）の上絵試料の場合、入射光に対して、反射光は正反射が多い。一方、図１（Ｂ）の上絵試料の場合、高反射性の板状粒子（光輝顔料）が

様々な方向に向いているため、入射光に対し、様々な角度で反射し、正反射成分が拡散され、これによりメタリック感を生じせしめることが可能となる。

[0068] 本実施例においては、上記のようなメタリック感の評価として変角光度分布の測定を行った。なお、現在のところメタリック感の評価にはＪＩＳ規格や、塗装業界等の業界標準の規格は存在しない。

[0069] 変角光度分布測定原理は、メタリック調の光彩特性を有する上絵試料は入射光の角度や受光角の角度(見る角度)によって、反射光の強さが変化しキラキラな光彩感が異なることを利用した測定法である。図２は変角光度分布の測定系の概要を説明する図である。図２に示すように、光の入射光角度を一定にして、受光器の位置を変化させることで受光角を変化させ、視感反射率Ｙ；ＸＹＺ表色系（ＣＩＥ　１９３１　表色系）を測定し、その変化を見る。本実施例では、日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～８０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）を測定した。

[0070] 本実施例では、メタリック調の光輝特性の有無は光の入射角－４５°での変角光度分布測定において、受光角０°での視感反射率Ｙの値と、受光角３０°の視感反射率Ｙの値とを比較し、受光角０°での視感反射率Ｙの値（「受光角０°の反射率」とも称する）より受光角３０°の視感反射率Ｙの値（「受光角３０°の反射率」とも称する）が増加しているか否かで判断を行う。

[0071] 図３は、作製したメタリック調の上絵試料（実施例１）と通常の光輝性のない上絵試料（比較例１）の変角光度分布測定結果である。また図４は図３の受光角－２０～３０°部分を拡大したものである。

[0072] これからわかるように光輝顔料なし（比較例１）の上絵試料は、受光角が－２０°から３０°（正反射による４０～５０°のピークの前）までは、０°付近が反射率の値が最大値になり、これ以降３０°まで若干反射率が減少しているのに対し、光輝顔料を含む上絵試料（実施例１）は、受光角の増加

に従い３０°まで反射率の値が増加している。（図４）。これは上絵（ガラス）に含まれている反射率が高い板状の光輝顔料が上絵（ガラス）の中に様々な角度で配置されており、正反射成分が拡散されているからである。

[0073] このことから、変角光度分布測定において、メタリック調の光輝特性を持つ上絵試料は、光の入射角－４５°の場合は受光角０°での反射率より受光角３０°の反射率が増加する。言い換えると、変角光度分布測定において、光の入射角－４５°の場合、受光角０°での反射率より受光角３０°の反射率が増加した場合は、メタリック調の光輝特性を持っていると言える。

[0074] 反射率の大きさ自体は、光輝感の強さに係る場合もあるが、光輝の有無には関係がなく、それよりも受光角０°と受光角３０°の反射率の増減率の変化の方が直接メタリック調の光輝感に影響している。

[0075] そこでメタリック調光輝感がある光輝顔料を含む上絵試料（本発明の実施例）と、比較のためのメタリック調光輝感がない上絵試料（比較例）の受光角０°と受光角３０°の反射率の変化（$Y_{(0-30)}$）を次の式で求めた。

$Y_{(0-30)}$＝｛（$Y_{(30)}$－$Y_{(0))}$）／$Y_{(0)}$｝×１００

$Y_{(0)}$＝受光角０°の反射率

$Y_{(30)}$＝受光角３０°の反射率

反射率を測定する受光角を０°と３０°とした理由は、塗装業界でメタリック調塗装の品質評価（メタリック感の有無ではなく、メタリック感の強弱等）のために、メタリック調塗装などの光輝（光彩）性評価（品質評価）においては、－４５°入射光角度で、？６５°、－３０°、０°、２０°、３０°での変角光度分布測定を行い視感反射率（Ｙ）もしくはＬ＊ａ＊ｂ＊表色系のＬ＊値（明るさ）の値で評価している場合が多いためで、これの測定条件である受光角０°と３０°に合わせたためである。

[0076] また、各上絵試料の表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）についてはＪＩＳ－Ｚ８７４１で規格があり、本実施形態はこれで測定した。

[0077] 以下において、光輝顔料を含む上絵試料（本発明の実施例）として、実施例１乃至実施例２０を作製し各測定を行った。これらの実施例のうち、実施

例６、実施例７は光輝顔料と、光輝顔料でない顔料の両方を含む上絵試料である。さらに、実施例１３は光輝顔料と、発色性の金属化合物の両方を含む上絵試料である。また、本発明の実施例として、光輝顔料を含む上絵が設けられた陶磁器製品を実施例２１乃至実施例２４として作製した。なお、実施例２１乃至実施例２４については、原理的に光学的測定が不可能であるので、これについては行っていない。実施例２１乃至実施例２４は、主として、本発明に係る陶磁器製品が実現可能であることを確認するために作製された。

[0078] また、メタリック調光輝感がない上絵試料（比較例）を作製し各測定を行った。比較例の概略について説明すると、比較例１は本発明に用いたフリットのみに基づく上絵試料である。また、比較例２及び比較例３は、本発明に用いたフリットに光輝顔料でない顔料を加えることで形成された上絵試料である。また、比較例４は、本発明に用いたフリットでない一般的な市販フリットに光輝顔料を加えることで形成された上絵試料である。また、比較例５は雲母金上絵具に基づく上絵試料である。また、比較例６は雲母銀上絵具に基づく上絵試料である。

（実施例１）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0079] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製 ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７２．８であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻み

で変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は３７．３％であった。

[0080] ここで、

（受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率）$Y_{(0-35)}$＝｛（$Y_{(30)}$－$Y_{(0)}$）／$Y_{(0)}$｝×１００

$Y_{(0)}$＝受光角０°の反射率

$Y_{(30)}$＝受光角３０°の反射率

である。

（実施例２）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｂを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0081] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製 ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７０．９であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0082] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１４．３％であった。

（実施例３）

表１のフリット２を作製し、これに表２の光輝顔料Ｃを１質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダ

ミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0083] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７３．７であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0084] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１５．１％であった。

（実施例４）

表１のフリット３を作製し、これに表２の光輝顔料Ｄを１質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．０８ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0085] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は６４．１であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0086] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0}$

$_{-30)}$値は３．１％であった。

（実施例５）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｅを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．２５ｍｍの転写紙に加工し陶磁器表面にこの転写紙を張り付け、乾燥後に７９０℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１９ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0087] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は８７．２であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0088] その結果、受光角０°での視感反射率Ｙ$_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率Ｙ$_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率Ｙ$_{(0}$$_{-30)}$値は６１．１％であった。

（実施例６）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｅを２質量％添加し、さらに市販の陶磁器用黄色顔料（ジルコンプラセオジム黄）を２重量％添加して、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．１８ｍｍの転写紙に加工し陶磁器表面にこの転写紙を張り付け、乾燥後に８２０℃で５分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は黄色で表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0089] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２００

０．光沢計を使用し測定し、その値は８３．３であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0090] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は４７．５％であった。

（実施例７）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｅを２質量％添加し、さらに市販の陶磁器用青色顔料を２重量％添加して、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．１８ｍｍの転写紙に加工し陶磁器表面にこの転写紙を張り付け、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は青色で表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0091] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は８８．４であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0092] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は５９．４％であった。

（実施例８）

表１のフリット３を作製し、これに表２の光輝顔料Ｆを３質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に７８０℃

で３０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は金色発色で、表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の雲母金上絵とは大きく異なる質感であった。

[0093] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は６９であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0094] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１２５．７％であった。

（実施例９）

表１のフリット２を作製し、これに表２の光輝顔料Ｇを３重量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．１８ｍｍの転写紙に加工し陶磁器表面にこの転写紙を張り付け、乾燥後に７５０℃で１時間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は金色発色で、表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の雲母金上絵とは大きく異なる質感であった。

[0095] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は６６．６であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0096] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１７０．６％であった。

（実施例１０）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｈを１質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８３０℃で５分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１９ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は橙色で表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0097] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は９８．９であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0098] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は６．７％であった。

（実施例１１）

表１のフリット２を作製し、これに表２の光輝顔料Ｃを０．３質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に７８０℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0099] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７８．５であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻み

で変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0100] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は２．７％であった。

（実施例１２）

表１のフリット４を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを０．５質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に７８０℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0101] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は６０．５であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0102] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１０．９％であった。

（実施例１３）

表１のフリット５を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを１質量％添加し、さらに酸化クロム０．５重量％を加え、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び樹脂（水性メジウム）でスラリー化しスプレー塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に７８５℃で１５分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．２ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は緑色発色で、表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0103] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は８３．８であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0104] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は５．１％であった。

（実施例１４）

表１のフリット６を作製し、これに表２の光輝顔料Ｃを１質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７０であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0105] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は３．５％であった。

（実施例１５）

表１のフリット２を作製し、これに表２の光輝顔料Ｅを８質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約

０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0106] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７５であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0107] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は５５．４％であった。

（実施例１６）

表１のフリット７を作製し、これに表２の光輝顔料Ｃを０．５質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0108] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は６５．１であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0109] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は５．６％であった。

（実施例１７）

表１のフリット８を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に７８０℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0110] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７４．４であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0111] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は５１．１％であった。

（実施例１８）

表１のフリット９を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で１５分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0112] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は８８．３であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0113] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は７．３％であった。

（実施例１９）

表１のフリット１０を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で１５分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0114] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は７９．６であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0115] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１５．０％であった。

（実施例２０）

表１のフリット１１を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（（有）エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に７８０℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１０ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

[0116] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２００

０．光沢計を使用し測定し、その値は７７．３であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0117] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は１２．０％であった。

（実施例２１）

表１のフリット３を作製し、これに表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって直径約１５ｃｍの陶磁器皿の釉表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果、皿上に形成した上絵は表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

（実施例２２）

表１のフリット２を作製し、これに表２の光輝顔料Ｇを３質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．２０ｍｍの転写紙（直径６ｃｍに内接する星の形状）に加工しこれを容量約２００ｍｌの磁器製湯呑の側面の釉上にこの転写紙を張り付け、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は金色発色で、表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の雲母金上絵とは大きく異なる質感であった。

（実施例２３）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｅを１質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．２０ｍｍの転

写紙（直径５ｃｍの円形状）に加工し、これを容量約２００ｍｌの磁器製湯呑の側面の紺色上絵上にこの転写紙を張り付け、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は、下層の紺色上絵の影響で青色を発色し、表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

（実施例２４）

表１のフリット１を作製し、これに表２の光輝顔料Ｅを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを樹脂（互応化学工業（株）製スキージオイルＯＳ４３３０）でペースト化し、印刷によって厚み約０．２０ｍｍの転写紙（直径１０ｃｍの円形状）に加工し、直径約１０ｃｍの陶磁器皿の紺色の釉の表面（全面）にこの転写紙を張り付け、乾燥後に７９０℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵は、下層の紺色釉の影響で青色を発色し、表面光沢があり且つ、光輝性があるという従来の上絵にない質感で、メタリック塗装の質感に似ていた。

（比較例１）

表１のフリット１を作製して、これで陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵はメタリック調の光輝性は全く無い通常の無色の光沢がある上絵になった。

[0118] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は９４であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで5°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0119] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が減少しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は－１０．０％であった。

（比較例２）

表１のフリット１を作製して、市販の陶磁器用黄色顔料（ジルコンプラセオジム黄）を２質量％添加して、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵はメタリック調の光輝性は全く無い通常の黄色の光沢がある上絵になった。

[0120] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は９３．８であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0121] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が減少しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は－９．６％であった。

（比較例３）

表１のフリット１を作製して、市販の陶磁器用青色顔料を２質量％添加して、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵はメタリック調の光輝性は全く無い、通常の青色の光沢がある上絵になった。

[0122] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は９７．１であった。また、この試料を

日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0123] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が減少しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は－１０．２％であった。

（比較例４）

市販の上絵フリット（（有）エクセル製ＥＸＡ０４０）に表２の光輝顔料Ａを２質量％添加し、陶磁器用上絵具を作製した。これを水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した（上絵層は約０．１５ｍｍの厚み）。その結果作製した上絵はメタリック調の光輝性は全く無い通常の無色の光沢がある上絵になった。

[0124] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は９２．３であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0125] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が減少しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は－９．８％であった。

（比較例５）

市販の雲母金上絵具（伊勢久（株）無鉛メタリック０１）を水及び凝集剤((有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した。その結果作製した上絵は、金色光輝性を有し、表面光沢が低いマット調の上絵になった（従来品）。

[0126] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２００

０．光沢計を使用し測定し、その値は１５．１であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0127] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は２８８．３％であった。

（比較例６）

市販の雲母銀上絵具（伊勢久（株）無鉛メタリック１２）を水及び凝集剤（(有)エクセル製ＥＸダミ液）でペースト化し、筆塗りによって陶磁器表面に塗布、乾燥後に８００℃で２０分間保持するように電気炉を用い焼成し上絵を作製した。その結果作製した上絵は、銀色光輝性を有し、表面光沢が低いマット調の上絵になった（従来品）。

[0128] 表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）は日本電色工業株式会社製　ＶＧ２０００．光沢計を使用し測定し、その値は１８．９であった。また、この試料を日本電色工業株式会社製の分光変角色差計（ＧＣ５０００）を用い、入射光角度－４５°で上絵試料面に当て、受光角度を－２０～３０°まで５°刻みで変化させて視感反射率（Ｙ）測定した。

[0129] その結果、受光角０°での視感反射率$Y_{(0)}$の値より受光角３０°の視感反射率$Y_{(30)}$の値が増加しており、受光角０°と受光角３０°の反射率の変化率$Y_{(0-30)}$値は２０１．７％であった。

[0130]

[表1]

試料名	平均粒径	組成[質量%]										
	(d50)[μm]	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	ZnO	BaO	SrO	B_2O_3	ZrO_2	Li_2O
フリット1	14.3	47.3	4.0	1.1	0.0	10.2	3.2	4.5	0.0	24.8	4.9	0.0
フリット2	18.7	46.2	4.1	1.2	0.6	9.5	3.3	4.7	0.0	25.4	5.0	0.0
フリット3	16.8	47.5	4.0	1.7	0.0	9.3	3.2	4.5	0.0	24.8	5.0	0.0
フリット4	17.8	49.4	0.2	1.7	0.0	9.7	3.4	4.7	0.0	25.8	5.1	0.0
フリット5	19.5	43.7	3.2	1.8	1.3	6.9	4.2	4.8	0.0	29.0	5.1	0.0
フリット6	18.0	48.5	4.1	0.0	3.1	6.7	4.1	0.0	3.1	25.4	5.0	0.0
フリット7	12.3	48.4	3.2	1.8	0.7	8.0	4.3	4.9	0.0	23.5	5.2	0.0
フリット8	14.1	45.9	4.3	1.2	0.0	13.0	3.5	1.6	0.0	25.2	5.3	0.0
フリット9	13.5	52.7	3.9	1.1	0.2	9.0	3.1	3.0	0.0	21.7	4.7	0.6
フリット10	16.6	54.1	2.9	0.1	1.7	7.9	3.0	2.9	0.0	22.2	4.6	0.6
フリット11	14.8	44.8	6.3	0.6	0.0	13.7	3.4	1.6	0.0	24.5	5.1	0.0

[0131] [表2]

試料名	顔料製造元
光輝顔料A	メルク(株) iriodin 6163
光輝顔料B	メルク(株) iriodin 163
光輝顔料C	メルク(株) iriodin 183
光輝顔料D	メルク(株) iriodin 6153
光輝顔料E	メルク(株) miraval 5402
光輝顔料F	メルク(株) iriodin 325
光輝顔料G	メルク(株) Xirallic NXTM260-30
光輝顔料H	メルク(株) iriodin 4504

[0132] 図５は本発明の実施例１乃至１０の変角光度分布測定結果（１）を示す図であり、図６は本発明の実施例１１乃至２０の変角光度分布測定結果（２）を示す図である。また、図７は比較例１乃至４の変角光度分布測定結果を示す図である。

[0133] 本発明の実施例であるメタリック調の光輝顔料を含む上絵試料は、図５、図６に示すように０°の受光角での反射率より、３０°の受光角の反射率が増加した。

[0134] また一方で比較のために測定したメタリック調光輝性がないメタリック調光輝感がない上絵試料（比較例）は、図７のように受光角０°での反射率より受光角３０°の反射率が減少する。

[0135] ここで、光輝顔料Ａ乃至Ｈのより詳細な特性について説明する。表３には、光輝顔料Ａ乃至Ｈの粒径に係るデータを示す。表３中には、粒径に係るデータとして「粒径範囲」、「平均粒径（ｄ５０）」とを示している。粒径範囲は、顔料製造元のカタログ値による。また、平均粒径（ｄ５０）は、株式

会社セイシン企業製のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置セイシンＬＭＳ－２０００ｅを用い、粒子屈折率を１．７に設定し、粒子吸収率を０．１に設定して測定を行って取得したデータである。本明細書では、光輝顔料の粒子径分布（粒度分布）を示す指標の１つとして、測定に基づいたｄ５０を示している。

[0136] 表４には、光輝顔料Ａ乃至Ｈの組成を示す。光輝顔料Ａ乃至Ｆ、Ｈの組成は、製造ロット毎に測定されている値を示している。一方、光輝顔料Ｇについては前記のような製造ロット毎の測定値がなかったため、光輝顔料Ｇについては、株式会社リガク製蛍光Ｘ線分析装置ＺＳＸ　ＰｒｉｍｕｓIIを用い、ファンダメンタルパラメーター法

によって定量分析測定を行った。この定量分析測定では、光輝顔料Ｇの試料０．４ｇを用い、融剤として四ホウ酸リチウム３ｇを混合し、１２００℃で４分間加熱してガラスビードを作製し、このガラスビードを分析装置にかけて測定を行った。

[0137] なお、本発明においては、主として、光輝顔料の粒子の形状や、粒径分布、平均粒径、光学的特性といった要素が、メタリック調の光輝感を生む効果に寄与するものと考えられるので、本発明が光輝顔料の組成のみによって限定されるべきものではない。

[0138] また、本発明における光輝顔料とは、本発明のために調整したフリットに添加して、８００℃程度（最高は８３０℃）に加熱しても熔けない光輝顔料であるとも考えることができる。

[0139] [表3]

	粒径(μm)	
試料名	粒径範囲	平均粒径(d50)
光輝顔料A	20-180	81.9
光輝顔料B	20-180	63.2
光輝顔料C	45-500	68.5
光輝顔料D	20-100	45.7
光輝顔料E	20-200	73.5
光輝顔料F	5-25	12.3
光輝顔料G	5-30	18.6
光輝顔料H	5-50	19.3

[0140] [表4]

	組成(質量%)						
試料名	雲母	TiO_2	SnO_2	SiO_2	ホウ珪酸ガラス	Fe_2O_3	Al_2O_3
光輝顔料A	87.6	11.6	0.8	−	−	−	−
光輝顔料B	86.5	13.3	0.2	−	−	−	−
光輝顔料C	92.0	7.8	0.2	−	−	−	−
光輝顔料D	81.7	16.6	1.7	−	−	−	−
光輝顔料E	−	15.0	1.1	26.0	57.9	−	−
光輝顔料F	31.0	21.0	1.0	12.0	−	35.0	−
光輝顔料G	−	20.7	2.4	1.0	−	35.0	40.9
光輝顔料H	−	−	−	45.6	−	54.4	−

[0141] 以上、本発明に係る上絵加飾材料によれば、陶磁器製品の上絵焼成温度（８００℃前後）でも、光輝顔料が高温のガラスに熔けず、この光輝特性を維持でき、メタリック調の質感を持ち、かつ表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品を提供することができる。

[0142] また、本発明に係る上絵加飾材料によれば、高い表面光沢感を維持し、表面に汚れがつきにくく、食器としても用い得る、メタリック調の光輝感を有する陶磁器製品を提供することが可能となる。

[0143] また、本発明に係る陶磁器製品は、「メタリック」調の質感を持ち、かつ、表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品である。

[0144] また、本発明に係る陶磁器製品の製造方法は、「メタリック」調の質感を持ち、かつ、表面光沢性を有する光輝上絵が施された陶磁器製品を製造することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、

メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、が含まれることを特徴とする上絵加飾材料。

[請求項2] 前記光輝顔料が０．１質量％以上９質量％以下含まれ、その余部が前記フリットであることを特徴とする請求項１に記載の上絵加飾材料。

[請求項3] 前記光輝顔料が０．１質量％以上９質量％以下と、光輝顔料でない顔料とが含まれ、その余部が前記フリットであることを特徴とする請求項１に記載の上絵加飾材料。

[請求項4] 前記光輝顔料が０．１質量％以上９質量％以下と、発色性の金属化合物とが含まれ、その余部が前記フリットであることを特徴とする請求項１に記載の上絵加飾材料。

[請求項5] 前記光輝顔料には、板状粒子、及び／又は酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化スズ、及び酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる１種以上の酸化物が被覆されてなる板状粒子が含まれることを特徴とする請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の上絵加飾材料。

[請求項6] 前記板状粒子が、雲母、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれる１種以上であることを特徴とする請求項５に記載の上絵加飾材料。

[請求項7] メタリック感を生じせしめる光輝顔料を０．１質量％以上９質量％以下含むガラス層を有することを特徴とする陶磁器製品。

[請求項8] 前記ガラス層には、二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のア

ルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれることを特徴とする請求項７に記載の陶磁器製品。

[請求項9] 前記ガラス層には、光輝顔料でない顔料が含まれることを特徴とする請求項７又は請求項８に記載の陶磁器製品。

[請求項10] 前記ガラス層には、発色性の金属化合物が含まれることを特徴とする請求項７又は請求項８に記載の陶磁器製品。

[請求項11] 前記光輝顔料には、板状粒子、及び／又は酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化スズ、及び酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる１種以上の酸化物が被覆されてなる板状粒子が含まれることを特徴とする請求項７乃至請求項１０のいずれか１項に記載の陶磁器製品。

[請求項12] 前記板状粒子が、雲母、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれる１種以上であることを特徴とする請求項１１に記載の陶磁器製品。

[請求項13] 前記ガラス層の表面の鏡面光沢度（Ｇｓ６０°）の値が６０以上であり、入射光角度－４５度での変角光度分布測定において受光角０°での視感反射率Ｙの値より受光角３０°の視感反射率Ｙの値が増加することを特徴とする請求項７乃至請求項１２のいずれか１項に記載の陶磁器製品。

[請求項14] フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、が含まれる上絵加飾材料を調整する工程と、

前記上絵加飾材料が含まれたペーストを調整する工程と、

前記ペーストを基材に塗布する工程と、

前記基材を焼成する工程と、を有することを特徴とする陶磁器製品の製造方法。

[請求項15] フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、光輝顔料でない顔料と、が含まれる上絵加飾材料を調整する工程と、

前記上絵加飾材料が含まれたペーストを調整する工程と、

前記ペーストを基材に塗布する工程と、

前記基材を焼成する工程と、を有することを特徴とする陶磁器製品の製造方法。

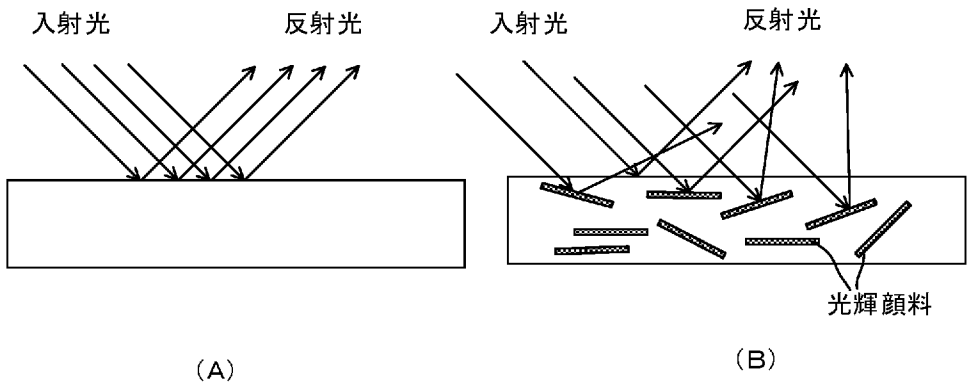
[請求項16] フリット自体の組成として二酸化珪素が４０質量％以上６０質量％以下と、酸化ホウ素が１５質量％以上３５質量％以下と、酸化リチウム及び酸化ナトリウム及び酸化カリウムからなる群から選ばれる１種以上のアルカリ金属酸化物が１８質量％以下と、が含まれるフリットと、メタリック感を生じせしめる光輝顔料と、発色性の金属化合物と、が含まれる上絵加飾材料を調整する工程と、

前記上絵加飾材料が含まれたペーストを調整する工程と、

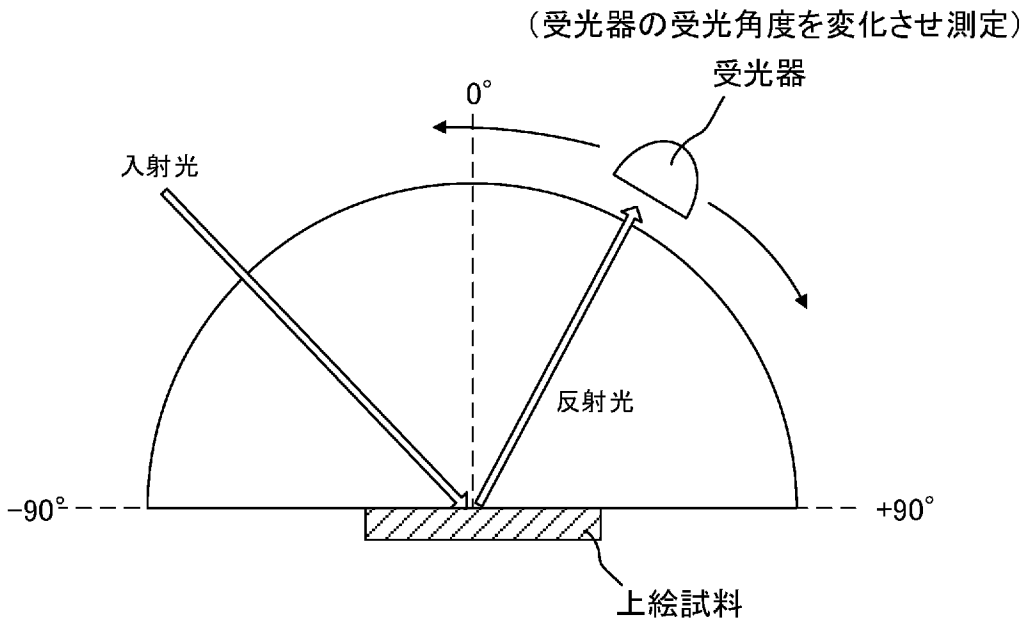
前記ペーストを基材に塗布する工程と、

前記基材を焼成する工程と、を有することを特徴とする陶磁器製品の製造方法。

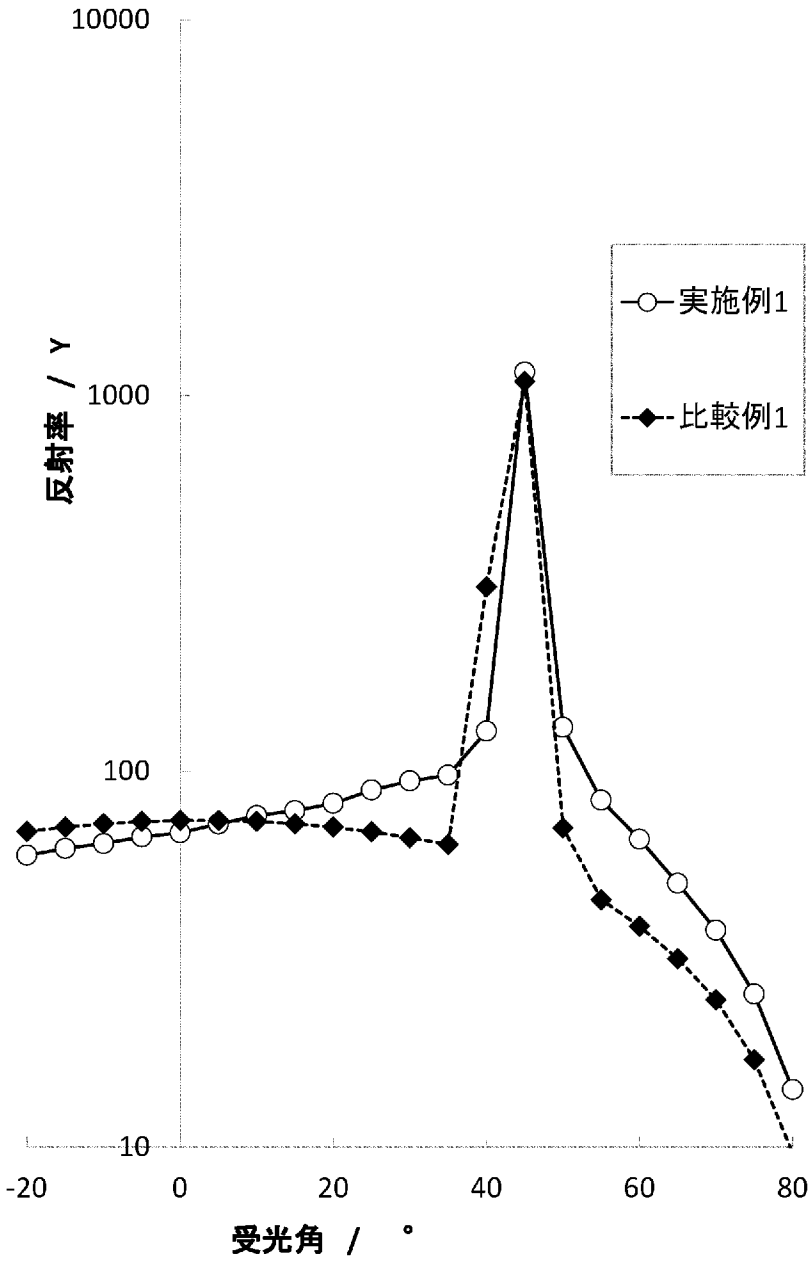
[図1]


入射光
反射光
入射光
反射光
光輝顔料
(A)
(B)

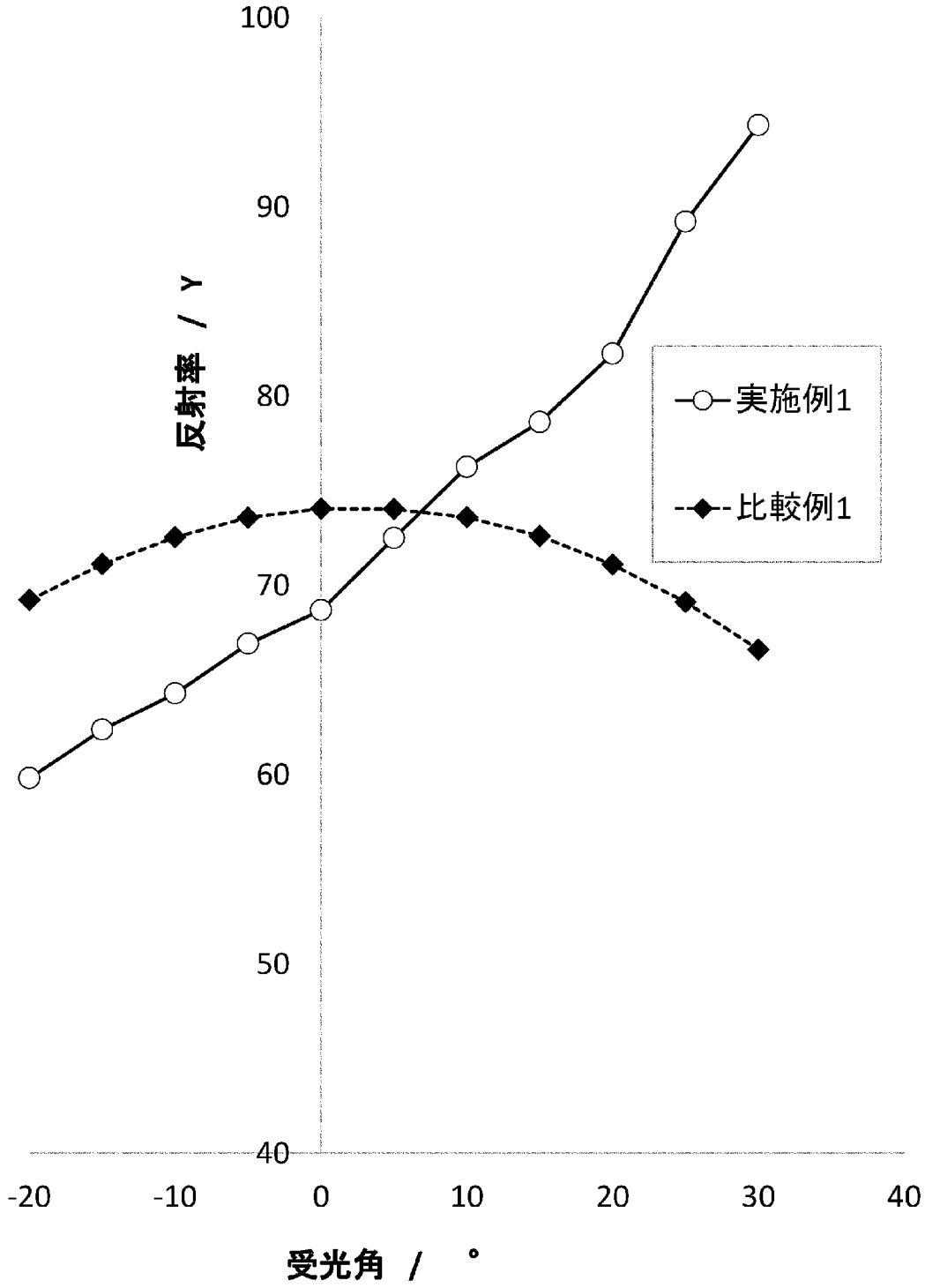
[図2]


(受光器の受光角度を変化させ測定)
受光器
0°
入射光
反射光
-90°
+90°
上絵試料

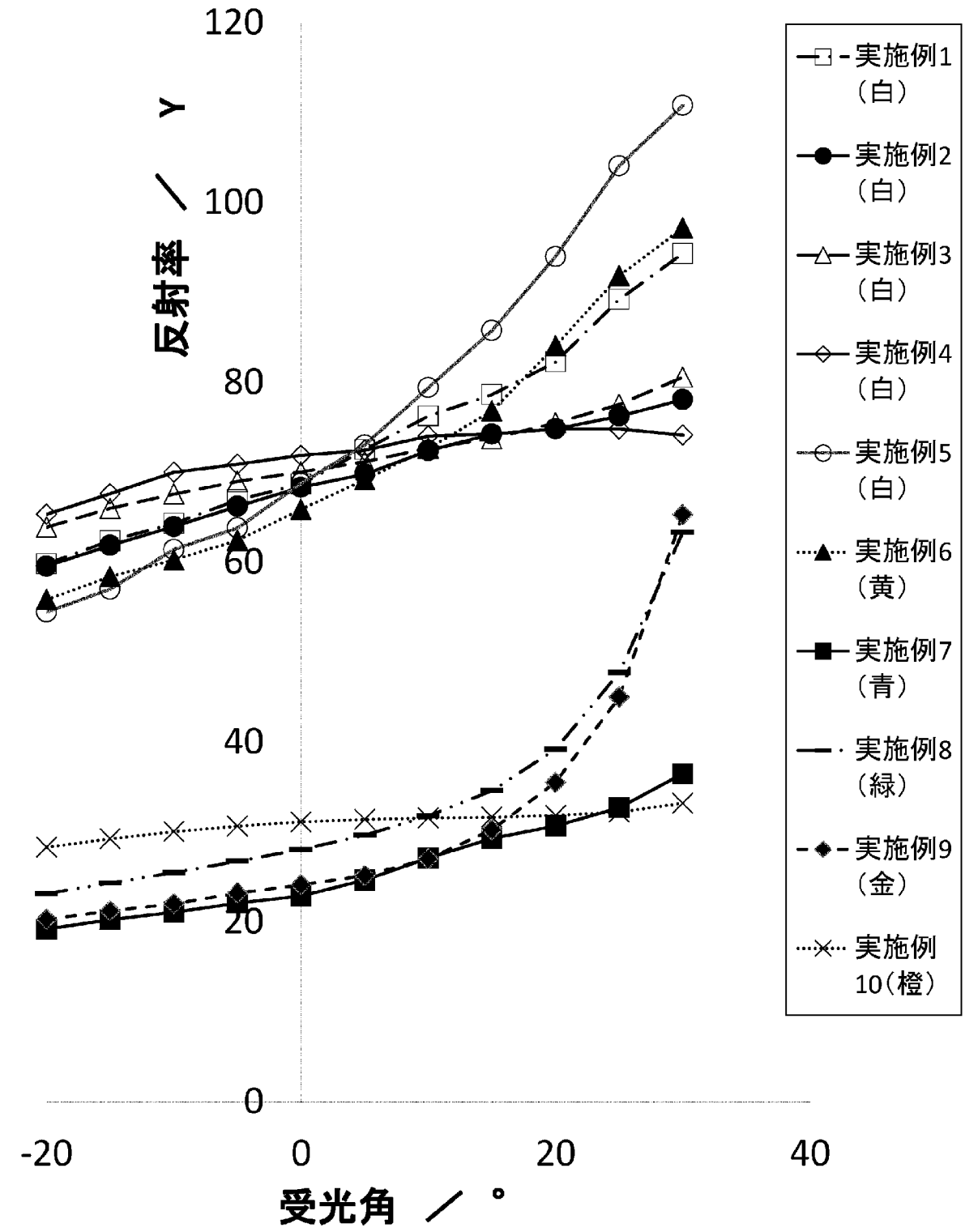
[図3]



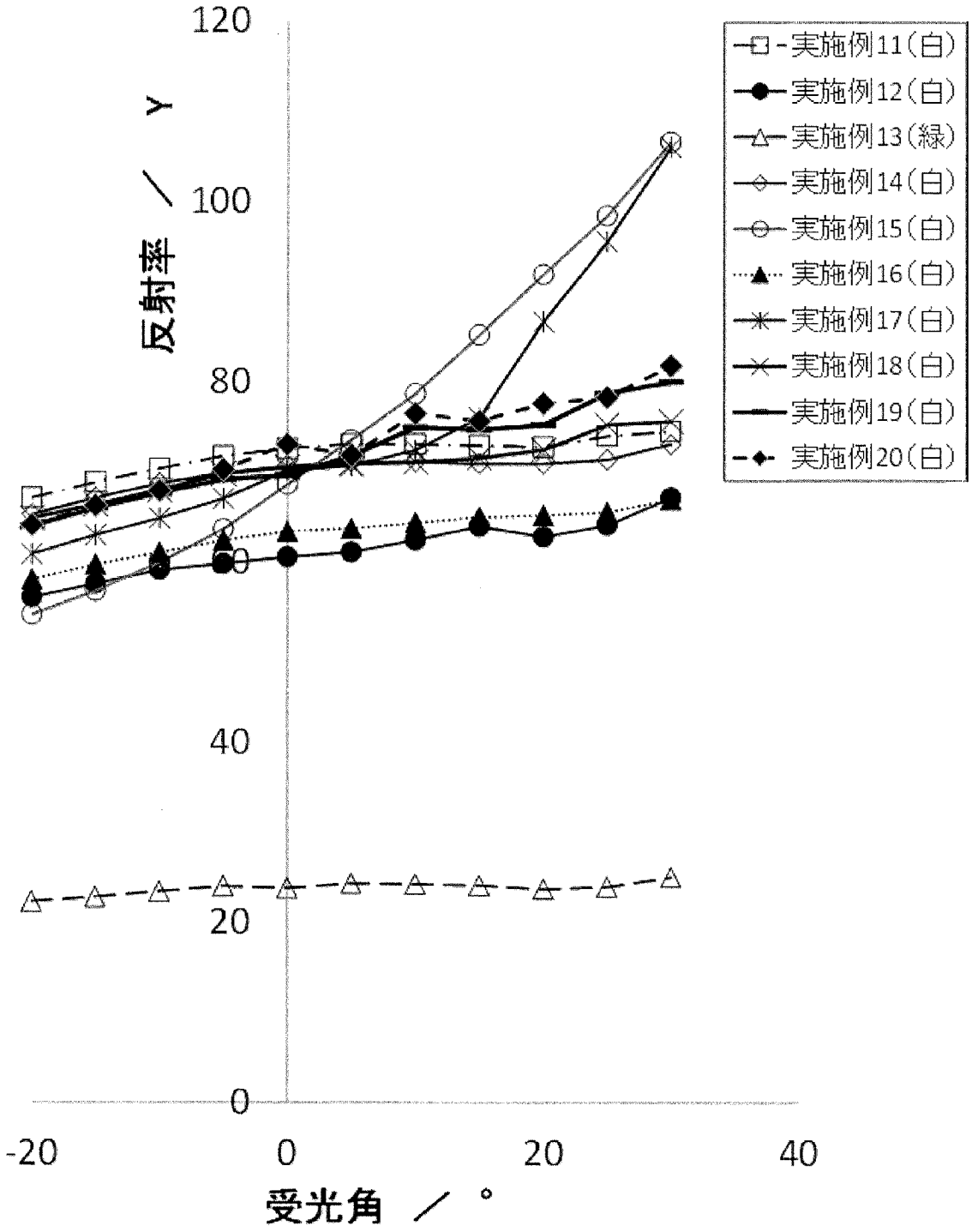
[図4]



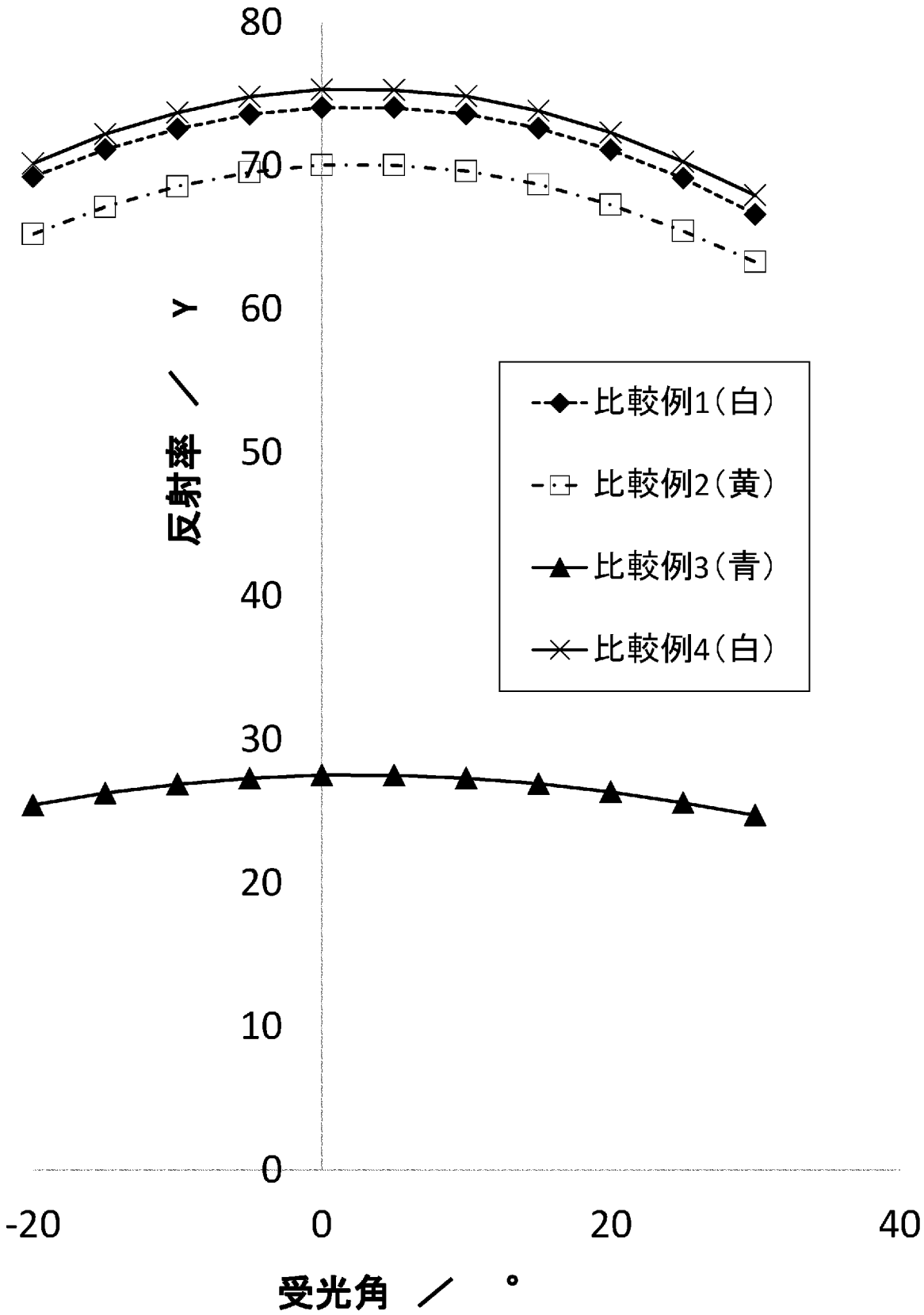
[図5]


120
100
80
60
40
20
0
反射率 ／ Y
-20
0
20
40
受光角 ／ °
実施例1（白）
実施例2（白）
実施例3（白）
実施例4（白）
実施例5（白）
実施例6（黄）
実施例7（青）
実施例8（緑）
実施例9（金）
実施例10（橙）

[図6]


120
100
80
40
20
0
反射率 ／ Y
-20
0
20
40
受光角 ／ °
実施例11(白)
実施例12(白)
実施例13(緑)
実施例14(白)
実施例15(白)
実施例16(白)
実施例17(白)
実施例18(白)
実施例19(白)
実施例20(白)

[図7]


80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率 ／ Y
-20
0
20
40
受光角 ／ °
比較例1（白）
比較例2（黄）
比較例3（青）
比較例4（白）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/039690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C04B41/86(2006.01)i, C04B33/24(2006.01)i, C04B33/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C04B41/86, C04B33/24, C04B33/34, C03C8/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-247534 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 05 November 1991, claims, page 2, lower left column, line 11 to lower right column, line 10, page 3, upper left column, lines 2-11, examples 1-3, 7, 8 (Family: none)	1-3, 5, 7-9, 11, 13-15 4, 6, 10, 12, 16
Y	JP 10-167756 A (MEIHINDOU KK) 23 June 1998, claims, paragraph [0025] (Family: none)	4, 10, 16
Y	JP 2002-293671 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 09 October 2002, claims, paragraph [0021] (Family: none)	6, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 04.01.2019	Date of mailing of the international search report 22.01.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３９６９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B41/86(2006.01)i, C04B33/24(2006.01)i, C04B33/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B41/86, C04B33/24, C04B33/34, C03C8/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 3-247534 A（日本化学工業株式会社）1991.11.05, 特許請求の範囲、2頁左下欄11行～右下欄10行、3頁左上欄2～11行、実施例1-3,7-8（ファミリーなし）	1-3,5,7-9,11,13-15
Y		4,6,10,12,16
Y	JP 10-167756 A（株式会社銘品堂）1998.06.23, 特許請求の範囲、[0025]（ファミリーなし）	4,10,16
Y	JP 2002-293671 A（富士写真フイルム株式会社）2002.10.09, 特許請求の範囲、[0021]（ファミリーなし）	6,12

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．０１．２０１９	２２．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　１１９０
有田　恭子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５