

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7698632号  
(P7698632)

(45)発行日 令和7年6月25日(2025.6.25)

(24)登録日 令和7年6月17日(2025.6.17)

(51)国際特許分類	F I
C 0 1 B 33/14 (2006.01)	C 0 1 B 33/14
C 0 9 C 1/28 (2006.01)	C 0 9 C 1/28
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 7/42 (2018.01)	C 0 9 D 7/42

請求項の数 10 (全24頁)

(21)出願番号	特願2022-511133(P2022-511133)	(73)特許権者	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(86)(22)出願日	令和3年4月1日(2021.4.1)	(74)代理人	110000121 I A T弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014165	(72)発明者	中村 正博 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内
(87)国際公開番号	WO2021/201229	審査官	廣野 知子
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		
審査請求日	令和6年3月4日(2024.3.4)		
(31)優先権主張番号	特願2020-66586(P2020-66586)		
(32)優先日	令和2年4月2日(2020.4.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ、塗料およびシリカの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一次粒子が凝集した凝集構造を有し、  
下式(1)に示す粒径比Rが4.3~5.2であり、  
濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度が0.6以下であり、かつ、

Heピクノメーターにより測定した粒子密度が2.18g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とするシリカ。

$$\text{式(1)} \quad R = L D 5 0 / C D 5 0$$

〔前記式(1)中、LD50は、レーザー回折散乱法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表し、CD50は、コールターカウンター法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表す。〕

【請求項2】

前記体積基準累積50%粒子径LD50が1.7μm以上であることを特徴とする請求項1に記載のシリカ。

【請求項3】

高密度が35g/L以上であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のシリカ。

【請求項4】

塗料の艶消し剤として用いられることを特徴とする請求項1~3のいずれか1つに記載

のシリカ。

【請求項 5】

前記塗料が、クリアー塗料および黒色系塗料からなる群より選択されるいずれかの塗料であることを特徴とする請求項 4 に記載のシリカ。

【請求項 6】

艶消し剤と、樹脂とを少なくとも含み、

前記艶消し剤が、一次粒子が凝集した構造を有し、下式(1)に示す粒径比 R が 4.3 ~ 5.2 であり、濃度 1.48 質量%の水分散液の波長 700 nm の光に対する吸光度が 0.6 以下であり、かつ、Heピクノメーターにより測定した粒子密度が 2.18 g / cm<sup>3</sup> 以上であるシリカを含むことを特徴とする塗料。

$$\cdot \text{式(1)} \quad R = \frac{L D 50}{C D 50}$$

〔前記式(1)中、LD50は、レーザー回折散乱法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表し、CD50は、コールターカウンター法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表す。〕

【請求項 7】

クリアー塗料および黒色系塗料からなる群より選択されるいずれかであることを特徴とする請求項 6 に記載の塗料。

【請求項 8】

濃度 1.48 質量%の水分散液の波長 700 nm の光に対する吸光度が 0.14 以下であり、嵩密度が 40 g / L ~ 110 g / L であるヒュームドシリカ 100 質量部に対して、塩基性物質を 5 規定以上の濃度で含む塩基性水溶液を 4 質量部 ~ 13 質量部の範囲で添加することにより湿潤混合物を調製する塩基性水溶液添加工程と、

前記湿潤混合物を、前記塩基性物質の沸点以上の温度で加熱して乾燥させる乾燥工程と、を少なくとも経て、シリカを製造することを特徴とするシリカの製造方法。

【請求項 9】

前記塩基性水溶液が 5 規定以上の濃度を有するアンモニア水であることを特徴とする請求項 8 に記載のシリカの製造方法。

【請求項 10】

前記乾燥工程を経て得られたシリカを、ジェットミルおよびピンミルからなる群より選択される粉碎装置を用いて粉碎する粉碎工程をさらに含み、

前記粉碎工程において、粉碎処理終了後のシリカのコールターカウンター法に基づき測定された体積基準累積 50% 粒子径<sup>C</sup> D 50 が 3.5 μm 以下となるまで粉碎処理を実施することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のシリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ、塗料およびシリカの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

クロロシランの火炎熱分解によって製造されるシリカは、比表面積が 50 m<sup>2</sup> / g ~ 500 m<sup>2</sup> / g 程度の微細なシリカであり、一般にはフュームドシリカと呼ばれている。このヒュームドシリカは主に透明樹脂の充填・補強材や増粘剤、また、粉末の流動化剤として用いられており、分散性に優れる。このため、ヒュームドシリカは、特にシリコーンゴムの充填剤や、ポリエステル樹脂の増粘剤、トナー用流動化剤などとして良く利用されている。

【0003】

しかしながらヒュームドシリカを塗料の艶消し剤として適用する場合、この分散性の良さがデメリットとなる。すなわち、ヒュームドシリカは、分散力が弱くても、塗料中において可視光の波長以下の大きさまで分散してしまう。このため、一般的に、ヒュームドシリカをそのまま塗料の艶消し剤として使用することが出来ない。従って、塗料用の艶消し

10

20

30

40

50

剤としては、もっぱら粒子径の大きな湿式シリカ（水などの溶媒中で製造されたシリカ）を粉碎分級して得られたシリカが塗料用の艶消し剤として使用されている。しかしながら湿式シリカを原料として製造されたシリカを艶消し剤として用いた場合でも必ずしも十分な艶消し性能が得られているとは言い難い。

【0004】

一方、そのままでは艶消し剤として利用できないヒュームドシリカを艶消し剤として利用する技術が提案されている。たとえば、特許文献1には、ヒュームドシリカに5～50重量%の水を配合し、得られる粉末状混合物を乾燥させることで得られたエロゲル状組織のケイ酸を艶消し剤として利用する技術が提案されている。また、特許文献1記載の技術とは大きく異なるアプローチを採用した技術も提案されている。たとえば、特許文献2

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特公昭56-44012号公報

【文献】特許第4440114号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明者は、技術的アプローチが大きく異なる特許文献1、2に記載の技術のうち、特許文献1記載の技術についてさらに検討した。その結果、特許文献1記載の技術を利用して得られたシリカを塗料の艶消し剤として利用しても、必ずしも十分な艶消し性が得られないことを確認した。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、塗料の艶消し剤として利用した場合に高い艶消し性を発揮すると共に白濁の発生も抑制できるシリカ、当該シリカを用いた塗料および当該シリカの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、

本発明のシリカは、一次粒子が凝集した凝集構造を有し、下式(1)に示す粒径比Rが4.3～5.2であり、濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度が0.6以下であり、かつ、Heピクノメーターにより測定した粒子密度が2.18g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする。

・式(1)  $R = L_{D50} / C_{D50}$

〔前記式(1)中、 $L_{D50}$ は、レーザー回折散乱法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表し、 $C_{D50}$ は、コールターカウンター法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表す。〕

40

【0009】

本発明のシリカの一実施形態は、前記体積基準累積50%粒子径 $L_{D50}$ が1.7μm以上であることが好ましい。

【0010】

本発明のシリカの他の実施形態は、嵩密度が35g/L以上であることが好ましい。

【0011】

本発明のシリカの他の実施形態は、塗料の艶消し剤として用いられることが好ましい。

【0012】

本発明のシリカの他の実施形態は、本発明のシリカを含む塗料が、クリアー塗料および黒色系塗料からなる群より選択されるいずれかの塗料であることが好ましい。

50

## 【 0 0 1 3 】

本発明の塗料は、艶消し剤と、樹脂とを少なくとも含み、前記艶消し剤が、一次粒子が凝集した構造を有し、下式(1)に示す粒径比Rが4.3~5.2であり、濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度が0.6以下であり、かつ、Heピクノメーターにより測定した粒子密度が2.18g/cm<sup>3</sup>以上であるシリカを含むことを特徴とする。

$$\cdot \text{式(1)} \quad R = \text{LD50} / \text{CD50}$$

[前記式(1)中、LD50は、レーザー回折散乱法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表し、CD50は、コールターカウンター法に基づき測定された前記シリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表す。]

10

## 【 0 0 1 4 】

本発明の塗料の一実施形態は、クリアー塗料および黒色系塗料からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

本発明のシリカの製造方法は、濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度が0.14以下であり、嵩密度が40g/L~110g/Lであるヒュームドシリカ100質量部に対して、塩基性物質を5規定以上の濃度で含む塩基性水溶液を4質量部~13質量部の範囲で添加する塩基性水溶液添加工程と、前記ヒュームドシリカに前記塩基性水溶液が添加された湿潤混合物を、前記塩基性物質沸点以上の温度で加熱して乾燥させる乾燥工程と、を少なくとも経て、シリカを製造することを特徴とする。

20

## 【 0 0 1 6 】

本発明のシリカの製造方法の一実施形態は、前記塩基性水溶液が5規定以上の濃度を有するアンモニア水であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

本発明のシリカの製造方法の他の実施形態は、前記乾燥工程を経て得られたシリカを、ジェットミルおよびピンミルからなる群より選択される粉碎装置を用いて粉碎する粉碎工程をさらに含み、前記粉碎工程において、粉碎処理終了後のシリカのコールターカウンター法に基づき測定された体積基準累積50%粒子径CD50が3.5μm以下となるまで粉碎処理を実施することが好ましい。

## 【 発明の効果 】

30

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、塗料の艶消し剤として利用した場合に高い艶消し性を発揮すると共に白濁の発生も抑制できるシリカ、当該シリカを用いた塗料および当該シリカの製造方法を提供することができる。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 9 】

## 1. シリカ

本実施形態のシリカは、一次粒子が凝集した凝集構造を有し、<1>下式(1)に示す粒径比Rが4.3~5.2であり、<2>濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度(以下、当該吸光度を700と称す場合がある)が0.6以下であり、かつ、<3>Heピクノメーターにより測定した粒子密度が2.18g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする。

40

$$\cdot \text{式(1)} \quad R = \text{LD50} / \text{CD50}$$

[式(1)中、LD50は、レーザー回折散乱法に基づき測定されたシリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表し、CD50は、コールターカウンター法に基づき測定されたシリカの体積基準累積50%粒子径(μm)を表す。]

## 【 0 0 2 0 】

本実施形態のシリカでは、塗料の艶消し剤として用いた場合に、上記<1>~<3>に示すいずれかの条件を満たすことにより、艶消し性の改善および/または白濁を抑制することが容易となる。そして、<1>~<3>に示す条件を同時に満たす場合、高い艶消し

50

性を発揮すると共に白濁の発生も抑制できる。以下に< 1 > 粒径比 R、< 2 > 700、< 3 > 粒子密度の各々について詳述する。

#### 【0021】

##### < 1 > 粒径比 R

式(1)に示す粒子径<sup>L</sup>D50の測定に用いるレーザー回折散乱法では、測定対象となる個々の粒子の最外面で散乱が起こる。このため、レーザー回折散乱法で測定された粒子径は、例えば、SEM(走査型電子顕微鏡)等により観察された粒子の粒子径と極めて近い値が得られる。これに対して、式(1)に示す粒子径<sup>C</sup>D50の測定に用いるコールターカウンター法では、粒子がアパーチャーを通過する際の電気抵抗の変化に基づいて粒子の大きさを測定する。このため測定対象となる粒子がポーラスな構造を有する場合、粒子中の空隙部分に測定に利用する分散溶媒として用いられる電解液(たとえば、後述する粒子径<sup>C</sup>D50の測定に用いたアイソトンII)が充填する。この際、空隙部分に電流が流れることになるため、ポーラスな構造を有する粒子においては、レーザー回折散乱法やSEMにより測定される粒子径と比べて、粒子径<sup>C</sup>D50は大幅に小さい値を示すことになる。従って、式(1)に示す粒径比Rは、測定対象となる粒子が有する空隙の程度を評価する指標と言える。

10

#### 【0022】

本実施形態のシリカは、上述したように式(1)に示す粒径比Rが4.3~5.2であるため、一次粒子が緩やかに結合すると共に高い凝集構造(空隙率の高いポーラスな構造)を有する。それゆえ、本実施形態のシリカは、個々のシリカ粒子表面の凹凸が大きい構造を有するため、シリカ粒子表面における光の乱反射が生じやすく、塗料の艶消し性を改善することが容易となる。これに加えて、単位重量当たりに含まれるシリカ粒子の個数もより大きくなるため、塗料に対する本実施形態のシリカの添加量が少なくても、優れた艶消し効果を発揮することも容易である。また、艶消し性の改善に伴い、塗膜の白濁を抑制することも容易となる。さらに、本実施形態のシリカを用いたクリアー塗料あるいは黒色系塗料を、塗布面が濃色の基材(濃色基材)に塗布して使用する場合には、艶消し効果の発揮に伴い、優れた漆黒性を有する塗膜の形成も容易となる。

20

#### 【0023】

なお、艶消し性の改善効果をより高める観点からは、粒径比Rの下限値は、4.5以上が好ましく、4.7以上がさらに好ましい。一方、粒径比Rが大きくなるほど、シリカ粒子はより高い凝集構造を有することになるため、塗料中でもこのような凝集構造がそのまま維持できるのであれば、さらなる艶消し性の改善が期待される。しかしながら、粒径比Rが大きすぎる場合、塗料調製時に攪拌混合する際にシリカ粒子に対して加わるせん断力によって高い凝集構造が崩れやすくなるため、結果的に、艶消し性が劣化すると共に白濁も生じ易くなる。それゆえ、粒径比Rは、5.2以下であることが必要であり、5.0以下であることが好ましい。

30

#### 【0024】

なお、参考までに述べれば、一次粒子が凝集した凝集構造を有するシリカ粒子において、当該シリカ粒子のポーラスさ、嵩高さを評価する指標としては、一般的に吸油量が使用されている。しかしながら、吸油量には、個々のシリカ粒子内に形成された空隙に吸収された油の量に加えて、シリカ粒子間の隙間に存在する油の量も含まれ得る。また、シリカ粒子内に形成された空隙は、上述したように、艶消し性と密接に関係するが、シリカ粒子間の隙間は、艶消し性とは関係していない。このため、吸油量は、個々のシリカ粒子の空隙の大きさは正確には対応しておらず、また、粒径比Rと比べると、艶消し性との相関性が相対的により低いパラメーターである。

40

#### 【0025】

##### < 2 > 700

また、本実施形態のシリカでは、濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度(700)が0.6以下である。700を0.6以下とすることにより、塗料中でのシリカ粒子の分散性が向上し、光を乱反射するシリカ粒子表面の実効面積

50

をより大きくできる。それゆえ、艶消し性を改善することが容易となる上に、艶消し性の改善に伴い、塗膜の白濁を抑制することも容易となる。さらに、本実施形態のシリカを用いたクリアー塗料あるいは黒色系塗料を、塗布面が濃色の基材（濃色基材）に塗布して使用する場合には、艶消し効果の発揮に伴い、優れた漆黒性を有する塗膜の形成も容易となる。また、溶媒を含む塗料に本実施形態のシリカを用いた場合、 $700$ を $0.6$ 以下とすることにより、基材に対して塗布し易く、塗布後は垂れにくい塗料を得ることも容易になる。なお、 $700$ は $0.5$ 以下が好ましく、 $0.4$ 以下がより好ましい。また、 $700$ の下限値は特に限定されるものではないが、 $700$ の下限値は、実用上、 $0.25$ 以上であることが好ましく、 $0.30$ 以上であることがより好ましい。

#### 【0026】

##### <3> 粒子密度

また、本実施形態のシリカでは、Heピクノメーターで測定した粒子密度が $2.18\text{ g/cm}^3$ 以上である。これにより塗膜の白濁を抑制することが容易となる。さらに、白濁の抑制に伴い塗膜の光沢感も大なり小なり減少するため、結果的に艶消し性の改善も容易となる。粒子密度を $2.18\text{ g/cm}^3$ 以上とすることにより、白濁の抑制等が容易となる理由は以下の通りである。

#### 【0027】

まず、純粋な非晶質シリカの屈折率（理論上の屈折率）は $1.46$ である。これに対し、塗料に用いられる樹脂成分として広く利用されているウレタン樹脂の屈折率は $1.5$ 程度である。また、ウレタン樹脂以外の塗料用の各種樹脂の屈折率は一般的には $1.46$ よりも大きい。ここで、シリカ粒子の凝集構造を構成する個々の一次粒子の内部に微細な空隙が存在する場合、空隙の存在に比例してシリカ粒子の屈折率が低下していく。それゆえ、このようなシリカ粒子を用いた塗料により塗膜を形成した場合、塗料を構成する樹脂とシリカ粒子との屈折率差が大きくなり、このような屈折率差に起因して塗膜が白濁してしまう。したがって、シリカ粒子の屈折率は理論上の屈折率である $1.46$ に近い程好ましく、そのためには、シリカ粒子の凝集構造を構成する個々の一次粒子内部の空隙は少ない方がよい。ここで、一次粒子内部の空隙が少ないということは、一次粒子の粒子密度が高いことを意味する。それゆえ、本実施形態のシリカでは、粒子密度を $2.18\text{ g/cm}^3$ 以上としている。

#### 【0028】

なお、参考までに述べれば、Heピクノメーターにより粒子密度を測定する場合、測定用サンプルとしては、シリカ粒子を高圧で圧縮することで凝集構造を破壊した圧縮物を用いる。このため、Heピクノメーターにより測定した粒子密度は、実質的には、シリカ粒子を構成する一次粒子の密度にほぼ対応する。

#### 【0029】

粒子密度は、 $2.185\text{ g/cm}^3$ 以上が好ましく、 $2.19\text{ g/cm}^3$ 以上がより好ましい。粒子密度の上限値は特に限定されないが、実用上は、非晶質シリカの真密度に近い値である $2.21\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $2.205\text{ g/cm}^3$ 以下でもよい。

#### 【0030】

なお、本実施形態のシリカは、艶消し性を発揮するために、最低限、可視光を透過しないサイズを有していることが必要であるため、その平均粒径は少なくとも可視光の波長域（約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.76\text{ }\mu\text{m}$ ）よりも大きければよい。なお、艶消し性は、塗膜表面に部分的に埋没しているシリカ粒子のうち、塗膜表面に対してシリカ粒子が突出している部分が外部から入射した光を散乱することで発揮される。すなわち、シリカ粒子のうち、実際の粒径に対応する部分よりも多少小さい部分（塗膜表面に対してシリカ粒子が突出している部分）のみが光散乱に寄与している。よって、この点も踏まえると、艶消し性をより確実に発揮するためには本実施形態のシリカの粒子サイズは、可視光の波長域よりも多少大きいことが好ましく、具体的には、粒子径 $^{\text{L}}D_{50}$ で $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。粒子径 $^{\text{L}}D_{50}$ の上限値は特に限定されないが、実用上は $25.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好

10

20

30

40

50

ましい。

#### 【0031】

本実施形態のシリカのpHは特に限定されないが、通常、弱酸性から弱塩基性近傍のpHを示し、本実施形態のシリカを水に分散させて測定した場合のpH値は、5.5～9.5程度の範囲内である。なお、pHの測定方法の詳細については後述する。

#### 【0032】

本実施形態のシリカの嵩密度は特に限定されないが、その下限値は、35g/L以上が好ましく、36g/Lを超えることがより好ましく、43g/L以上であることがさらに好ましい。一方、上限値は特に限定されるものではないが、実用上は70g/L以下が好ましく、65g/L以下がより好ましい。嵩密度を35g/L以上とすることにより、塗料用の樹脂組成物中へ本実施形態のシリカからなる艶消し剤を分散させる場合に、シリカが均一に分散できなくなることを防いだり、あるいは、シリカが均一に分散するのに要する時間を短縮することが容易となる。

10

#### 【0033】

##### 2. 塗料

本実施形態のシリカは、種々の用途に利用することができるが、特に塗料の艶消し剤として用いることが好適である。この場合、本実施形態の塗料は、艶消し剤（本実施形態のシリカ）と樹脂とを少なくとも含む。また、本実施形態の塗料は、顔料や染料などの色材を含む有色の塗料、色材を全く含まない（無色透明な）クリアー塗料、あるいは、塗膜の透明性を損なわない範囲で微量の色材を含む（若干着色した）クリアー塗料のいずれであってもよい。さらに、本実施形態の塗料が液状である場合、塗料には水や有機溶媒などの溶媒がさらに含まれる。また、本実施形態の塗料には、艶消し剤として用いられる本実施形態のシリカ以外の各種の添加剤が含まれていてもよい。

20

#### 【0034】

本実施形態の塗料は、溶剤型塗料、紫外線（UV）硬化型塗料、粉体塗料等の形態で利用でき、具体的には、水性塗料、油性塗料、ニトロセルロース塗料、アルキッド樹脂塗料、アミノアルキッド塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、塩化ゴム系塗料等の形態で利用できる。これらの中でも、本実施形態の塗料は、合成皮革用塗料として使用される塩化ビニル塗料やウレタン塗料が好ましい。

#### 【0035】

塗料を構成する樹脂としては、塗料に使用される樹脂であれば特に制限無く利用できるが、たとえば、ロジン、エステルガム、ペンタレジン、クマロン・インデンレジン、フェノール系レジン、変性フェノール系レジン、マレイン系レジン、アルキド系レジン、アミノ系レジン、ビニル系レジン、石油レジン、エポキシ系レジン、ポリエステル系レジン、スチレン系レジン、アクリル系レジン、シリコーン系レジン、ゴムベース系レジン、塩素化物系レジン、ウレタン系レジン、ポリアミド系レジン、ポリイミド系レジン、フッ素系レジン、天然或いは合成の漆等の1種或いは2種以上が挙げられる。

30

#### 【0036】

なお、紫外線硬化型塗料においては、通常、ハイソリッドレジン、例えばUV硬化型のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が単独或いは2種以上の組み合わせで使用される。また、粉体塗料においては、ポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、セルロース誘導体、ポリエーテル、塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂の他、エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、イソシアネート或いはエポキシ硬化型ポリエステル樹脂等が配合される。

40

#### 【0037】

また、本実施形態の塗料が溶剤型塗料である場合は、溶媒として有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、たとえば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；n-ヘプタン、n-ヘキサン、アイソパー等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアル

50

コール等のアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

#### 【0038】

本実施形態のシリカを艶消し剤として塗料に配合する場合、その配合量は、塗料として要求される各種物性を踏まえて適宜設定されるが、通常、塗料に含まれる固形分100質量部に対して、5質量部～33質量部が好ましく、10質量部～30質量部がより好ましい。配合量を5質量部以上とすることにより艶消し性をより容易に発揮し易くなり、33質量部以下とすることにより、塗膜の強度を確保すると共に白濁を抑制することが容易となる。

10

#### 【0039】

本実施形態の塗料は、上述したように様々な種類の塗料として利用できるが、特に、クリアー塗料あるいは黒色系塗料として用いることが好適である。塗料の塗布面が濃色の基材（濃色基材）に、クリアー塗料あるいは黒色系塗料として本実施形態の塗料を用いて塗膜を形成した場合、漆黒性の高い塗膜も得ることができる。

#### 【0040】

なお、濃色基材としては、塗布面が黒色、紺色、深紅色、深緑色等の濃色の基材であればその素材は特に限定されないが、たとえば、合成皮革からなる基材が好適である。また、クリアー塗料として本実施形態の塗料を用いる場合、本実施形態の塗料には、塗膜の透明性を損なわない範囲で、カーボンブラックやアニリンブラックのなどの黒色顔料を微量添加することもできる。この場合は、塗膜の漆黒度をより一層高めることもできる。

20

#### 【0041】

濃色基材が合成皮革製である場合は、クリアー塗料あるいは黒色系塗料として用いる本実施形態の塗料は、上述したように塩化ビニル塗料や、ウレタン塗料であることが好適である。なお、一般的に、ウレタン塗料としては芳香族系のウレタン塗料の方が相対的に安価でかつ耐候性も高いが、漆黒性などの外観の点では、脂肪族系のウレタン塗料の方が通常使用されている。しかしながら、本実施形態のシリカを艶消し剤として添加した芳香族ウレタン樹脂を含むウレタン塗料を使用すれば、従来のシリカを艶消し剤として添加した脂肪族ウレタン樹脂を含むウレタン塗料と同程度の漆黒性の高い塗膜を得ることも容易である。

30

#### 【0042】

### 3. シリカの製造方法

本実施形態のシリカは、原料粒子を凝集させるプロセスを経て製造されるものであれば特に制限されない。この原料粒子は、本実施形態のシリカにおいて、凝集構造を形成する一次粒子に対応する粒子である。ここで、原料粒子としては通常、フュームドシリカが用いられる。ヒュームドシリカは、シラン化合物等のシリカ前駆体を、火炎中で加水分解することで製造されたものである。ヒュームドシリカはその生成時に極めて高い温度で処理されるため、水性媒体中でシリカを形成せしめる湿式シリカとは区別されるものである。フュームドシリカとしては、如何様なフュームドシリカでも用いることができるが、疎水化処理剤等の表面処理剤で表面処理されていないフュームドシリカを用いることが好適である。

40

#### 【0043】

しかしながら、本実施形態のシリカが容易に得られる観点では、本実施形態のシリカの製造方法は、濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度が0.14以下であり、高密度が40g/L～110g/Lであるヒュームドシリカ100質量部に対して、塩基性物質を5規定以上の濃度で含む塩基性水溶液を4質量部～13質量部の範囲で添加する塩基性水溶液添加工程と、ヒュームドシリカに塩基性水溶液が添加された湿潤混合物を、塩基性物質の沸点以上の温度で加熱して乾燥させる乾燥工程と、を少なくとも経てシリカを製造するものであることが特に好ましい。なお、乾燥工程を経た後は

50

、通常、所望の粒径および粒度分布からなるシリカを得るために、粉碎工程や、分級工程を適時実施することが好ましい。以下に各工程の詳細について説明する。

【0044】

塩基性水溶液添加工程では、原料粒子として、濃度1.48質量%の水分散液の波長700nmの光に対する吸光度(700)が0.14以下であり、嵩密度が40g/L~110g/Lであるヒュームドシリカを用いる。上記条件を満たすヒュームドシリカを用いることで、本実施形態のシリカを容易に製造することができる。

【0045】

なお、原料粒子として用いるヒュームドシリカの粒子密度(Heピクノメーターによる測定値)は、通常、2.20g/cm<sup>3</sup>~2.21g/cm<sup>3</sup>である。このため、ヒュームドシリカを原料粒子として用いて製造されるシリカ(一次粒子の凝集体)の粒子密度を2.18g/cm<sup>3</sup>以上に制御することが容易である。

【0046】

また、ヒュームドシリカの嵩密度を40g/L~110g/Lとすることにより、得られるシリカの粒径比Rを4.3~5.2の範囲内に制御することがより容易となる。なお、嵩密度は、50g/L~100g/Lが好ましい。また、ヒュームドシリカの700を0.14以下とすることにより、得られるシリカの700を0.6以下に制御することが容易となる。なお、700は0.13以下が好ましく、下限値は特に限定されないが実用上は、0.06以上であることが好ましい。

【0047】

なお、一般的に市販されている多くのヒュームドシリカでは、700は0.14以下である。このようなシリカは、粒子径が小さく、水系媒体に対する分散性が良好であるため、本実施形態のシリカと比べると700の値はかなり小さい。

【0048】

また、原料粒子として、嵩密度が40g/L未満のヒュームドシリカを使用する場合、塩基性水溶液を添加することで原料粒子を凝集処理する際に、容積の大きな処理装置を使用する必要がある。これに加えて、製造されたシリカの嵩密度も低くなる。そして、嵩密度の低いシリカを艶消し剤として使用する場合、塗料用の樹脂組成物中への分散時に、シリカが、樹脂組成物上に浮遊したままの状態での分散が著しく阻害され、樹脂組成物中に均一に分散するのに時間を要したり、あるいは、全く樹脂組成物中に全く分散していかない場合もある。さらに、原料粒子として、嵩密度が40g/L未満のヒュームドシリカを使用することで、製造装置のコストが増大すると共に、製造されたシリカを梱包する際の充填重量が少なくなり、輸送コストも増大し易くなる。

【0049】

一般にヒュームドシリカは極めて嵩密度が低いので、嵩密度の低いヒュームドシリカを塩基性水溶液で処理しようとする、多量の塩基性水溶液が必要となる。そして、ヒュームドシリカに対して多量の塩基性水溶液を添加した場合、次工程である乾燥工程において、塩基性水溶液が蒸発乾燥する際に、製造されるシリカが著しい収縮を起こして、嵩高い凝集構造を有するシリカを得ることが困難となり易い。したがって、このような観点からも嵩密度を40g/L以上とすることが好適である。なお、入手したヒュームドシリカの嵩密度が40g/L未満の場合には、脱気プレス機等を用いてヒュームドシリカを圧縮し、嵩密度が40g/L~110g/Lの範囲内に調整したものを塩基性水溶液添加工程に用いればよい。

【0050】

また、原料粒子として用いるヒュームドシリカは、通常は比表面積が190m<sup>2</sup>/g~500m<sup>2</sup>/g程度であることが好ましく、220m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/gであることが特に好ましい。一方、本実施形態のシリカの比表面積は、添加した塩基性水溶液の作用により原料粒子表面の溶解が起こるため、原料粒子として用いるヒュームドシリカよりも小さくなる傾向があり、通常は180m<sup>2</sup>/g~350m<sup>2</sup>/gである。さらに原料粒子として用いるヒュームドシリカは粗粒の少ないものであることが好ましく、モックの篩法に

10

20

30

40

50

よる目開き 45  $\mu\text{m}$  の篩残が 0.01 重量% 以下であることが特に好ましい。

【0051】

塩基性水溶液添加工程では、上述した 700 が 0.14 以下であり、嵩密度が 40 g/L ~ 110 g/L であるヒュームドシリカ 100 質量部に対して、塩基性物質を 5 規定以上の濃度で含む塩基性水溶液を 4 質量部 ~ 13 質量部の範囲で添加する。なお、塩基性水溶液の好適な添加量は 4.5 質量部 ~ 8 質量部である。

【0052】

塩基性水溶液の添加量を 4 質量部以上とすることにより原料粒子として用いたヒュームドシリカを均一に処理することが容易となるため、本実施形態のシリカを安定して得ることができる。これに加えて、粒径比 R を 4.3 以上に制御することも容易となる。また、塩基性水溶液の添加量を 13 質量部以下とすることにより次工程である乾燥工程において、乾燥処理する際に必要なエネルギーを節約したり、および/または、乾燥時間を短くできる。このため、塩基性水溶液により処理された原料粒子同士が強く凝集することを抑制でき、結果的に本実施形態のシリカを安定して得ることができる。また、本実施形態のシリカの粒子密度は、経験的に、原料粒子として用いたヒュームドシリカの粒子密度よりも若干低下する傾向にあり、特に、高濃度の塩基性水溶液を多量に用いた場合に粒子密度の低下が顕著となる傾向にある。よって、このような観点からも塩基性水溶液の添加量を 13 質量部以下とすることが好適である。なお、粒子密度が低下する理由の詳細は不明であるが、塩基の作用によりヒュームドシリカの表面が溶解等することでその構造が若干変性した原料粒子が、シリカ（凝集体）の一次粒子を構成していることが一因であると推定される。

【0053】

塩基性水溶液が添加された原料粒子は、塩基の作用によりその表面が溶解し、さらに溶解が生じた表面の一部は他の原料粒子と結合して凝集体を形成する。このような凝集はさほど強固なものではないため、嵩高くかつルーズな凝集構造を持つシリカが得られる。

【0054】

なお、原料粒子に対して塩基性水溶液を添加することで、塩基性水溶液により原料粒子を湿潤させる場合、水の沸点未満の温度で加熱処理を実施してもよい。

【0055】

また、塩基性水溶液としては塩基性物質を 5 規定以上の濃度で含む溶液が用いられる。濃度を 5 規定以上とすることにより、上述した溶解や凝集体の形成が十分に促進され、結果的に本実施形態のシリカを安定して得ることができる。これに加えて、特に 700 を 0.6 以下に制御することが容易となる。なお、濃度は、7 規定以上が好ましく、10 規定以上がより好ましい。一方、濃度の上限値は、実用上の観点から 20 規定以下が好ましい。

【0056】

塩基性物質としては、次工程である乾燥工程における加熱処理により、原料粒子の凝集体の表面から容易に除去できる観点で、アンモニア、あるいは、メチルアミン、ジメチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等の水溶性アミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。例えば、塩基性水溶液が 10 質量% アンモニア水であれば、塩基性物質であるアンモニアの濃度は 5.6 規定程度となる。入手や調製のし易さなどを考慮すると、塩基性水溶液としては、5 規定以上の濃度を有するアンモニア水が好ましく、アンモニア含有量（質量%）換算の濃度で言えば、9.8 質量% 以上のアンモニア水が好ましく、10 質量% 以上のアンモニア水がより好ましく、20 質量% 以上のアンモニア水がさらに好ましい。

【0057】

塩基性水溶液の添加に際しては、容器中の原料粒子を攪拌羽根で攪拌させたり、気体流動などさせた状態で塩基性水溶液を噴霧し、原料粒子に対して均一に塩基性水溶液を接触させることが好ましい。噴霧に際しては、一流体ノズルや二流体ノズルもしくは超音波式スプレーでの添加が簡便で好ましい。この時、噴霧液の平均粒子径は 100  $\mu\text{m}$  以下にな

るように選択することがより好ましい。さらに塩基性水溶液は、原料粒子を入れた反応器容器中に間欠的に供給してもよく、また、連続的に供給しても良い。

【0058】

原料粒子表面の溶解と原料粒子同士の凝集を適度に生じさせることを考慮すると、反応温度は塩基性水溶液が液体を呈する範囲であることが必要であるため、一般的には15～85程度であることが好ましい。また、反応時間は短すぎると溶解などが起こり難く、長すぎると凝集が進みすぎる傾向にあるため、0.4時間～3時間の範囲で行うのが好ましい。なお、ここで言う反応時間とは、原料粒子に対して塩基性水溶液を添加した時点から次工程である乾燥工程を実施するために加熱を開始し始めた時点までの時間である。塩基性水溶液と原料粒子との接触処理を実施する際の圧力は特に限定されず、負圧下から加圧下までの範囲で適宜選択できる。また、接触処理は、バッチ式で行っても連続式で行ってもよい。

10

【0059】

塩基性水溶液添加工程において、塩基性水溶液と原料粒子として用いたヒュームドシリカとの接触処理を終えた後は、乾燥工程を実施する。乾燥工程では、ヒュームドシリカに塩基性水溶液が添加された湿潤混合物を、塩基性物質の沸点以上の温度で加熱して乾燥させる。但し、使用する塩基性水溶液に含まれる塩基性物質の沸点が水の沸点を下回る場合には、乾燥工程では水の沸点以上の温度で加熱することが必要である。たとえば、塩基性物質がアンモニア（大気圧下における沸点は約-33）であり、大気圧下において乾燥工程を実施する場合には、水の沸点（大気圧下では100）以上の温度まで加熱することで乾燥工程を実施する。このように加熱処理を行うことで、原料粒子の凝集体の表面から塩基性物質を速やかかつ十分に除去できる。また、これにより乾燥工程において過剰な凝集が進行することを抑制できるため、5N以上の高濃度の塩基性物質を含む塩基性水溶液を用いた塩基性水溶液添加工程を実施した場合でも得られるシリカの粒径比Rを4.3～5.2、700を0.6以下、かつ、粒子密度を2.18g/cm<sup>3</sup>以上の範囲内により制御し易くなる。そして、結果的に、本実施形態のシリカを安定して得ることが容易となる。

20

【0060】

なお、使用する塩基性水溶液に含まれる塩基性物質の沸点が水の沸点よりも低い場合において、乾燥工程が大気圧下で実施されるときは、加熱温度は100以上であればよいが、150以上が好ましい。加熱温度を100以上とすることにより、乾燥時間を削減でき、かつ、塩基性物質の除去も十分に行える。なお、乾燥工程が大気圧下以外の圧力下で実施される場合、加熱温度は当該圧力下における水の沸点以上であればよく、当該圧力下における水の沸点+50以上が好ましい。また、乾燥処理時の加熱温度の上限値は特に限定されるものではないが、乾燥処理に用いる加熱装置の物理的耐熱性を考慮すると、300以下であることが好ましい。また、乾燥処理に際して、目的とする加熱温度までの昇温は、100/h<sub>r</sub>以下の昇温速度で実施することが好ましく、また、乾燥処理時には、窒素ガスなどの不活性ガスを供給するなどして不活性ガス雰囲気下で乾燥処理を行うことが好適である。

30

【0061】

乾燥工程を経て得られたシリカ（原料粒子に対応する一次粒子が凝集した凝集体）に対しては、粒径や粒度分布を調整するために、通常、粉碎工程を実施することが好ましい。粉碎装置としては、ジェットミル、ピンミルなどの粉碎対象となる粉体の圧縮が生じにくい粉碎装置を使用することが好ましく、特にジェットミルが好ましい。また、このような粉碎装置を用いて乾燥処理後のシリカを粉碎した場合、粒子径<sup>C</sup>D50と粒径比Rの間には緩い相関関係が観察され、粒子径<sup>C</sup>D50が小さくなるに従い粒径比Rは大きくなる傾向にある。

40

【0062】

この場合、概ね粒子径<sup>C</sup>D50が4.0μm以下となるまで粉碎処理を実施すれば、粒径比Rを4.3以上に制御することが容易になる。なお、粒径比Rをより確実に4.3以

50

上に制御するためには、粉碎処理は、粉碎処理終了時の粒子径<sup>C D 5 0</sup>が $3.5 \mu\text{m}$ 以下となるまで実施することがより好ましく、 $2.6 \mu\text{m}$ 以下となるまで実施することがさらに好ましく $1.8 \mu\text{m}$ 以下となるまで実施することが特に好ましい。一方、粉碎処理時間が長時間になり生産性が低下することを回避するなどの実用上の観点からは、粉碎処理は、粉碎処理終了時の粒子径<sup>C D 5 0</sup>が $0.8 \mu\text{m}$ 以上となる範囲で実施することが好ましく、 $1.1 \mu\text{m}$ 以上となる範囲で実施することがより好ましく、 $1.2 \mu\text{m}$ 以上となる範囲で実施することがさらに好ましい。なお、上述したような製造プロセス上の事情を勘案すると、結果的に、本実施形態のシリカの粒子径<sup>C D 5 0</sup>は、 $1.1 \mu\text{m} \sim 3.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1.2 \mu\text{m} \sim 2.6 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1.2 \mu\text{m} \sim 1.8 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

10

#### 【0063】

また、乾燥工程を経て得られたシリカ、あるいは、粉碎工程を経て得られたシリカに対しては、シリカ中に含まれる粗大粒子を除去するために、必要に応じて分級工程を実施してもよい。また、塩基性水溶液添加工程に先立ち、ヘンシェルミキサーなどを用いて原料粒子を攪拌混合する攪拌混合工程を実施してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0064】

以下に実施例を掲げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、後述する実施例および比較例における各種の物性値・特性値の測定方法は以下のとおりである。

20

#### 【0065】

##### I. 各種物性値の評価

各実施例、比較例において原料粒子として用いたヒュームドシリカ、および、塗料に配合したシリカの各種物性は以下のようにして測定した。

#### 【0066】

##### 1. 比表面積

比表面積は、柴田理化学社製比表面積測定装置(SA-1000)を用いて、窒素吸着BET1点法により測定した。

#### 【0067】

##### 2. 濃度 $1.48$ 質量%の水分散液の波長 $700 \text{nm}$ の光に対する吸光度(700)

30

700の測定は、Journal of Ceramic Society of Japan 101[6]、707-712(1993)に開示された測定方法により行った。具体的には、ガラス製のサンプル管瓶(アズワン社製、内容量 $30 \text{ml}$ 、外径約 $28 \text{mm}$ )に粉末サンプル $0.3 \text{g}$ と蒸留水 $20 \text{ml}$ とを充填した。次に、超音波細胞破碎器(BRANSON社製Digital Sonifier Model 250、プローブ:  $1/4$ インチマイクロチップ)のプローブチップを、サンプル管瓶内に充填した粉末サンプル $0.3 \text{g}$ と蒸留水との混合物の水面下 $10 \text{mm}$ の位置に設置した。この状態で、出力 $39\%$ で( $30 \text{W}$ )、分散時間 $180$ 秒の条件にて超音波攪拌することにより、粉末サンプル $0.3 \text{g}$ を蒸留水に微分散させた水分散液(粉末サンプル $0.3 \text{g}$ 濃度: $1.48$ 質量%)を得た。続いて、得られた水分散液の波長 $700 \text{nm}$ の光に対する吸光度を分光光度計(日本分光社製、V-530)を用いて測定した。なお、吸光度の測定に用いた測定セルとしては、側面が摺りガラスからなり、かつ、光路長 $10 \text{mm}$ の石英セルを使用した。

40

#### 【0068】

##### 3. 嵩密度( )

嵩密度の測定は以下の手順で実施した。まず、容量が $1 \text{L}$ の樹脂性メスシリンダーを電子天秤の上に設置した後に風袋引きをし、次に、樹脂性メスシリンダーに粉末サンプルを約 $1 \text{L}$ 充填し重量 $M$ (g)を記録する。ついで、タッピング高さ(落下距離)を $10 \text{cm}$ として、手で三十回タッピングを行った後の容積 $V$ ( $\text{ml}$ )を測定し、下式(2)に基づき嵩密度を計算した。

$$\cdot \text{式}(2) \quad \text{嵩密度} = 1000 \times M / V \text{ (g/L)}$$

50

## 【 0 0 6 9 】

4 . レーザー回折散乱法による体積基準累積 5 0 % 径 (  $L D 5 0$  )

粒子径  $L D 5 0$  は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 ( 堀場製作所社製、L A 9 5 0 V 2 ) を用いて測定した。なお、L A 9 5 0 V 2 の内部設定値としてはCirculation 5、Agitation 7、UltraSonic 4 分の条件に設定した。また、測定に際しては、乾燥したシリカ粉末 0 . 1 g を直接装置に入れて測定を行った。

## 【 0 0 7 0 】

5 . コールターカウンター法による体積基準累積 5 0 % 粒子径 (  $C D 5 0$  )

粒子径  $C D 5 0$  の測定は以下の手順で実施した。まず、メタノール 5 0 g とシリカ粉末 0 . 2 g との混合物を、超音波洗浄機 ( 日本エマソン株式会社製、B 1 5 1 0 J M T ) を用いて 3 分間分散処理することでアルコール分散液を準備した。次に、アルコール分散液中に分散したシリカ粒子の粒径を、粒度分布測定装置 ( コールター社製、T A II 型 ) により、アパーチャーチューブ 5 0  $\mu m$  を使用して測定した。なお、粒度分布測定装置の電解液としてはアイソトンIIを使用した。

## 【 0 0 7 1 】

## 6 . H e ピクノメーターによる粒子密度

粒子密度の測定は、以下の手順により実施した。まず、超合金製プレス金型 ( 直径 5 0 mm x 高さ 7 5 mm ) 内に測定対象となる粉末サンプルを充填した後、プレス装置 ( M A S A D A S E I S A K U S H O 社製、M H - 1 5 T O N プレス ( ラム径 5 5 mm ) ) を用いて、測定対象となる粉末サンプルを 1 5 トンの圧力下で圧縮成形 ( 一軸プレス ) した。約 2 秒間、圧力を加えた後に、金型内から圧縮処理された粉末サンプルを取り出した。次に、圧縮処理されたシリカを真空乾燥器中にて、温度 : 2 0 0 、 - 0 . 0 9 5 PaG 以下の圧力下で 8 時間乾燥処理し、真空乾燥器中にて減圧下において室温まで放冷することにより、測定サンプルを得た。

## 【 0 0 7 2 】

得られた測定サンプルを、乾式自動密度計 ( 島津製作所製、A c c u P y c 1 3 3 0 型 ) を用いて、1 0 m l サンプルインサートおよび圧力 0 . 1 6 Pa の H e ガスを用いて測定した。なお、密度測定時における密度計の測定温度は恒温水循環により 2 5 に保持した。

## 【 0 0 7 3 】

## 7 . p H

p H の測定は以下の手順により実施した。まず、粉末サンプル 5 g に、脱気された純水 1 0 0 m l を加えてスターラーで 1 0 分間攪拌することで、p H 測定用のスラリーを調製した。次に、このスラリーの p H を堀場社製 P H メーター F - 5 2 型を使用して測定した。p H 計の校正には p H 4 および p H 9 の標準液を使用した。

## 【 0 0 7 4 】

## 8 . ジブチルフタレート ( D B P ) 吸油量

シリカ粉末の D B P 吸油量は、あさひ総研社製吸油量測定装置 H 5 0 0 0 型を使用して、J I S K 6 2 1 7 - 4 に基づき測定した。

## 【 0 0 7 5 】

## I I . 塗料および塗膜の各種物性値・特性値の評価

塗料および塗膜の各種物性値・特性値の評価を行うために、以下の手順により塗料および塗膜を準備した。

## 【 0 0 7 6 】

## &lt; 塗料の調製 &gt;

塗料用の樹脂組成物 ( 大日精化社製、L e a t h e r o i d ( レザロイド ) L U - 1 5 0 0 ( 芳香族系ウレタン塗料樹脂固形分 2 0 % ) ) 5 0 g と、M E K ( メチルエチルケトン ) 3 3 . 3 g と、D M F ( ジメチルホルムアミド ) 1 6 . 7 g と、各実施例および比較例のシリカ粉末 2 . 5 g とを混合した混合物を、ホモミキサーで 8 0 0 0 r p m ( 周速 1 1 . 7 m / S ) 6 分間分散処理することで、塗料 ( クリアー塗料 ) を調製した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 7 】

## &lt; 塗膜の調製 &gt;

上記の塗料を、塗装面が黒色のウレタン合皮に対して、パーコーター No 14 を用いて塗装を行った。続いて、塗装後に、60 で1時間乾燥処理し、さらに室温にて12時間放置することにより、塗装面に塗膜が形成されたウレタン合皮を得た。なお、塗膜の形成に用いたウレタン合皮の塗装面の  $L^*$  値は25.0であり、グロス値（入射角：60度のグロス値）は3.5%である。なお、ウレタン合皮の塗装面の  $L^*$  値およびグロス値は、下記に説明する測定方法により測定した値である。

## 【 0 0 7 8 】

## 9. 粒ゲージ値

粒ゲージ値は、塗料を J I S K 5 6 0 0 - 2 - 5 に基づき100  $\mu$ mの粒ゲージを使用して測定した。

## 【 0 0 7 9 】

## 10. 粘度および T I

粘度は、25 の恒温水槽中に2時間放置した後の塗料について、B L型回転粘度計を用いて25 で60 r p mおよび6 r p mの条件で測定した。なお、表3および表4には、60 r p mで測定した粘度を示した。また、6 r p mにおける粘度を、60 r p mにおける粘度で除した値を、T I（チキソトロピーインデックス）として求めた。

## 【 0 0 8 0 】

11.  $L^*$  値

$L^*$  値は、塗膜が形成されたウレタン合皮の塗膜が形成された面について、分光測色計（コニカミノルタ社製、C M - 5型）で測定した。表色系としては  $L^* a^* b^*$ （C I E 1 9 7 6）を使用し、測定径8mmのS C I（正反射光を含んだ値）で  $L^*$  値を測定した。この  $L^*$  値は漆黒度の指標である。

## 【 0 0 8 1 】

## 12. グロス値

グロス値は、塗膜が形成されたウレタン合皮の塗膜が形成された面について、J I S Z 8 7 4 1 に準じて測定した。測定に際しては光沢度計（R H O P I N T社製、I Q 3型）を用い、入射角60度の光沢度（グロス値）を評価した。

## 【 0 0 8 2 】

## 13. 目視評価

塗膜が形成されたウレタン合皮の塗膜が形成された面について、目視により観察し評価した。評価基準は以下の通りである。

- A：下記B評価の場合と比べて、さらに漆黒性に優れる。
- B：全体に白い部分は確認されず、十分な艶消し性、漆黒性をもつ。
- C：部分的に白濁などが観察される。
- D：全体に白濁などが観察される。

## 【 0 0 8 3 】

## (実施例1)

原料粒子として比表面積が300  $m^2 / g$ 、700が0.084、嵩密度が75  $g / L$ 、粒子密度が2.209  $g / c m^3$ のヒュームドシリカを用いた。この原料粒子5Kgを内容積300Lのヘンシェル型ミキサー中に投入して攪拌混合した後、ミキサー内に窒素ガスを導入することによりミキサー内の雰囲気ガスを窒素ガスに置換した。続いて、ミキサー内の温度を80 に加熱した状態で、濃度25質量%のアンモニア水250mlを一流体ノズルを使用して流量500  $m l / h r$ にてミキサー内に供給することで、原料粒子をアンモニア水により湿潤させた湿潤混合物を得た。なお、実施例1において原料粒子として用いたヒュームドシリカは、何らの表面処理もなされていないものである。この点は、他の実施例および比較例において原料粒子として用いたヒュームドシリカも同様である。

## 【 0 0 8 4 】

続いて、湿潤混合物の攪拌を続けつつミキサー内に40  $L / h r$ で窒素を供給しながら

10

20

30

40

50

180℃まで100℃/hrで昇温した。そして、ミキサー内を180℃で1時間保持することにより、乾燥処理されたシリカ粉末を得た。次に乾燥処理後のシリカ粉末を、ジェットミル（セイシン企業社製、STJ315型）により粉砕し、粒子径 $C D 50$ が $1.4\mu m$ となるように調整することで、実施例1のシリカ粉末を得た。なお、以下に説明する実施例および比較例において使用したジェットミルに関して、特に説明が無い場合は、セイシン企業社製、STJ315型を用いている。

【0085】

（実施例2）

粉砕工程において、粒子径 $C D 50$ が $2.6\mu m$ となるようにジェットミルにより粉砕した以外は、実施例1と同様のプロセスを実施することで、実施例2のシリカ粉末を得た。

10

【0086】

（実施例3）

原料粒子として比表面積が $300m^2/g$ 、 $\gamma$ - $700$ が $0.084$ 、嵩密度が $61g/L$ 、粒子密度が $2.209g/cm^3$ のヒュームドシリカを使用し、塩基性水溶液として濃度18質量%のアンモニア水 $340ml$ を原料粒子に添加した以外は実施例1と同様のプロセスを実施することで、実施例3のシリカ粉末を得た。

【0087】

（実施例4）

原料粒子として比表面積が $250m^2/g$ 、 $\gamma$ - $700$ が $0.114$ 、嵩密度 $85g/L$ 、粒子密度が $2.205g/cm^3$ のヒュームドシリカを使用し、塩基性水溶液として濃度25質量%のアンモニア水 $223ml$ を原料粒子に添加した以外は実施例1と同様のプロセスを実施することで、実施例4のシリカ粉末を得た。

20

【0088】

（実施例5）

原料粒子に添加する塩基性水溶液として用いたアンモニア水の濃度を9.8質量%とし、原料粒子に対するアンモニア水の添加量を $600ml$ とした以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $C D 50$ が $1.3\mu m$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、実施例5のシリカ粉末を得た。

【0089】

（実施例6）

原料粒子として比表面積が $300m^2/g$ 、 $\gamma$ - $700$ が $0.084$ 、嵩密度が $100g/L$ 、粒子密度が $2.209g/cm^3$ のヒュームドシリカを使用した以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $C D 50$ が $1.1\mu m$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、実施例6のシリカ粉末を得た。

【0090】

（実施例7）

原料粒子として比表面積 $380m^2/g$ 、 $\gamma$ - $700$ が $0.067$ 、嵩密度が $55g/L$ 、粒子密度が $2.210g/cm^3$ のヒュームドシリカを使用した以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $C D 50$ が $1.2\mu m$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、実施例7のシリカ粉末を得た。

40

【0091】

（実施例8）

乾燥処理後のシリカを、粒子径 $C D 50$ が $3.5\mu m$ となるようにジェットミルにより粉砕した以外は実施例1と同様のプロセスを実施することで、実施例8のシリカ粉末を得た。

【0092】

（実施例9）

50

原料粒子として比表面積が $225\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700$ が $0.128$ 、嵩密度が $110\text{ g/L}$ 、粒子密度が $2.203\text{ g/cm}^3$ のヒュームドシリカを用い、塩基性水溶液として濃度 $14$ 質量%のアンモニア水 $500\text{ ml}$ を原料粒子に添加した以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程と乾燥工程とを実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $CD50$ が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、実施例9のシリカ粉末を得た。

【0093】

(実施例10)

原料粒子として比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700$ が $0.130$ 、嵩密度が $40\text{ g/L}$ 、粒子密度が $2.203\text{ g/cm}^3$ のヒュームドシリカを用い、塩基性水溶液として濃度 $10$ 質量%のアンモニア水 $650\text{ ml}$ を原料粒子に対して添加した以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程と乾燥工程とを実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $CD50$ が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、実施例10のシリカ粉末を得た。

10

【0094】

(実施例11)

実施例1において、ミキサー内を窒素置換する際および窒素置換した後の温度を室温( $20$ )に保持した以外は、実施例1と同様のプロセスを実施することで、実施例11のシリカ粉末を得た。

【0095】

(比較例1)

塩基性水溶液として用いたアンモニア水の濃度を $2$ 質量%とし、原料粒子に対するアンモニア水の添加量を $400\text{ ml}$ とした以外は実施例1と同様のプロセスを実施することで、比較例1のシリカ粉末を得た。

20

【0096】

(比較例2)

原料粒子として比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700$ が $0.084$ 、嵩密度が $25\text{ g/L}$ 、粒子密度が $2.209\text{ g/cm}^3$ のヒュームドシリカを使用し、塩基性水溶液として濃度 $0.15$ 質量%のアンモニア水 $1000\text{ ml}$ を原料粒子に添加した以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $CD50$ が $2.2\text{ }\mu\text{m}$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、比較例2のシリカ粉末を得た。

30

【0097】

(比較例3)

原料粒子として比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700$ が $0.157$ 、嵩密度が $75\text{ g/L}$ 、粒子密度が $2.200\text{ g/cm}^3$ のヒュームドシリカを使用した以外は実施例1と同様のプロセスを実施することで、比較例3のシリカ粉末を得た。

【0098】

(比較例4)

塩基性水溶液としてJIS K 1408で規定される3号ケイ酸ナトリウムを濃度 $1$ 質量%に希釈した塩基性水溶液( $\text{pH}10.8$ ) $1500\text{ ml}$ を原料粒子に対して添加した以外は実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $CD50$ が $2.3\text{ }\mu\text{m}$ となるようにジェットミルにより粉砕することで、比較例4のシリカ粉末を得た。

40

【0099】

(比較例5)

比較例5のシリカ粉末として、市販の湿式シリカ粉砕品(トクヤマ社製、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のファインシールE-50)をそのまま用いた。

【0100】

(比較例6)

50

比較例 6 のシリカ粉末として、市販のゲル法シリカ（北京航天賽徳社製、ゲル法シリカ S D - 4 5 0 ）をそのまま用いた。

【 0 1 0 1 】

（比較例 7）

原料粒子として比表面積が  $297 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\gamma$  が  $0.084$ 、嵩密度が  $27 \text{ g} / \text{L}$ 、粒子密度が  $2.208 \text{ g} / \text{cm}^3$  のヒュームドシリカを用いた。この原料粒子  $5 \text{ Kg}$  を内容積  $300 \text{ L}$  のヘンシェル型ミキサー中に投入して攪拌混合した後、ミキサー内に窒素ガスを導入することによりミキサー内の雰囲気ガスを窒素ガスに置換した。続いて、ミキサー内の温度を常温（ $25$ ）に保持した状態で、濃度  $10 \text{ ppm}$  のアンモニア水（ $\text{pH} = 10.2$ ） $750 \text{ ml}$  を一流体ノズルを使用して流量  $500 \text{ ml} / \text{hr}$  にてミキサー内に供給することで、原料粒子をアンモニア水により湿潤させた湿潤混合物を得た。

10

【 0 1 0 2 】

続いて、湿潤混合物の攪拌を続けつつミキサー内に  $40 \text{ L} / \text{hr}$  で窒素を供給しながら  $180$  まで  $100 / \text{hr}$  で昇温した。そして、ミキサー内を  $180$  で 1 時間保持することにより、乾燥処理された比較例 7 のシリカ粉末を得た。

【 0 1 0 3 】

（比較例 8）

比較例 7 のシリカ粉末を、粒子径  $\text{CD}_{50}$  が  $2.6 \mu\text{m}$  となるようにジェットミルにより粉砕することで、比較例 8 のシリカ粉末を得た。

【 0 1 0 4 】

（比較例 9）

比較例 7 のシリカ粉末を、粒子径  $\text{CD}_{50}$  が  $1.1 \mu\text{m}$  となるようにジェットミルにより粉砕することで、比較例 9 のシリカ粉末を得た。

20

【 0 1 0 5 】

（比較例 10）

比較例 7 と同様にして塩基性水溶液添加工程を実施することにより原料粒子をアンモニア水により湿潤させた湿潤混合物を得た。続いて、湿潤混合物を、シングルトラックジェットミル（セイシン企業社製、FS4 型）を使用して粉砕した。その後、得られた粉砕物を、整置式の棚段乾燥器内に設置して、温度  $120$  で粉砕物中の含水率が  $3\%$  となるまで乾燥させることにより、比較例 10 のシリカ粉末を得た。

30

【 0 1 0 6 】

（比較例 11）

比較例 7 と同様にして塩基性水溶液添加工程を実施することにより原料粒子をアンモニア水により湿潤させた湿潤混合物を得た。続いて、湿潤混合物を、ピン付ディスクミル自由粉砕器（奈良機械製作所製、M-3 型）を使用して粉砕した。その後、得られた粉砕物を、 $1 \text{ L}$  の金属広口瓶内に設置して温度  $55$  で  $20$  分間乾燥した後、整置式の棚段乾燥器内に設置して、温度  $120$  で粉砕物中の含水率が  $3\%$  となるまで乾燥させることにより、比較例 11 のシリカ粉末を得た。

【 0 1 0 7 】

（比較例 12）

比較例 11 のシリカ粉末を、再度、ピン付ディスクミル自由粉砕器（奈良機械製作所製、M-3 型）を使用して粉砕することにより、比較例 12 のシリカ粉末を得た。

40

【 0 1 0 8 】

（比較例 13）

原料粒子として比表面積が  $297 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\gamma$  が  $0.084$ 、嵩密度が  $54 \text{ g} / \text{L}$ 、粒子密度が  $2.208 \text{ g} / \text{cm}^3$  のヒュームドシリカを用いた。この原料粒子  $5 \text{ Kg}$  を内容積  $300 \text{ L}$  のヘンシェル型ミキサー中に投入して攪拌混合した後、ミキサー内に窒素ガスを導入することによりミキサー内の雰囲気ガスを窒素ガスに置換した。続いて、ミキサー内の温度を  $70$  に加熱した状態で、JIS K 1408 で規定される 3 号ケイ酸ナトリウムを濃度  $1$  質量% に希釈したケイ酸ナトリウム水溶液（ $\text{pH} 10.8$ ） $3000$

50

m l をミキサー内に供給することで、原料粒子をケイ酸ナトリウム水溶液により湿潤させた湿潤混合物を得た。

【0109】

続いて、湿潤混合物をシングルトラックジェットミル（セイシン企業社製、FS4型）を使用して粉碎した。そして、得られた粉碎物を、整置式の棚段乾燥器内に設置して、温度127で粉碎物中の含水率が4.2%となるまで乾燥させることにより、比較例13のシリカ粉末を得た。

【0110】

（比較例14）

高密度を25g/Lとした以外は実施例1で用いたヒュームドシリカと同一の比表面積、粒子密度および700を有するヒュームドシリカを原料粒子として使用し、使用した原料粒子が異なる以外は実施例1と同様にして、塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施した。その後、乾燥処理後のシリカを、粒子径 $C D 5 0$ が1.1 $\mu m$ となるようにジェットミルにより粉碎することで、比較例14のシリカ粉末を得た。

10

【0111】

（比較例15）

高密度を120g/Lとした以外は実施例1で用いたヒュームドシリカと同一の比表面積、粒子密度および700を有するヒュームドシリカを原料粒子として使用し、使用した原料粒子が異なる以外は実施例1と同様のプロセスを実施することにより、比較例15のシリカ粉末を得た。

20

【0112】

（比較例16）

原料粒子に対するアンモニア水の添加量を780mlとした以外は、実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施することにより、乾燥処理されたシリカ粉末を得た。次に乾燥処理後のシリカを、ジェットミルにより粉碎し、粒子径 $C D 5 0$ が1.4 $\mu m$ となるように調整することで、比較例16のシリカ粉末を得た。

【0113】

（比較例17）

原料粒子に対するアンモニア水の添加量を165mlとした以外は、実施例1と同様にして塩基性水溶液添加工程および乾燥工程を実施することにより、乾燥処理されたシリカ粉末を得た。次に乾燥処理後のシリカを、ジェットミルにより粉碎し、粒子径 $C D 5 0$ が1.4 $\mu m$ となるように調整することで、比較例17のシリカ粉末を得た。

30

【0114】

各実施例および比較例のシリカ粉末の製造条件を表1および表2に示す。また、各実施例および比較例のシリカ粉末を用いて調製された塗料の物性値、および、この塗料を用いて形成された塗膜の評価結果を表3および表4に示す。

【0115】

40

50

【 表 1 】

塩基性水溶液添加工程										乾燥工程		
原料粒子(ヒュームシリカ)										原料粒子100質量部に対する塩基性水溶液の添加量(質量部)		
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	τ 700	嵩密度 (g/L)	粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	使用量 (Kg)	塩基性物質(※2)	濃度		pH	使用量		加熱温度 (°C)	
						質量%又はppm	(N)		(ml)	(g)		
実施例1	300	0.084	75	2.209	5	アンモニア	25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5
実施例2	300	0.084	75	2.209	5		25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5
実施例3	300	0.084	61	2.209	5		18質量%	9.8	13.5	340	316.2	6.3
実施例4	250	0.114	85	2.205	5		25質量%	13.4	14.0	223	200.7	4.0
実施例5	300	0.084	75	2.209	5		9.8質量%	5.5	12.9	600	573	11.5
実施例6	300	0.084	100	2.209	5		25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5
実施例7	380	0.067	55	2.210	5		25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5
実施例8	300	0.084	75	2.209	5		25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5
実施例9	225	0.128	110	2.203	5		14質量%	7.7	13.2	500	470.5	9.4
実施例10	220	0.130	40	2.203	5		10質量%	5.6	12.9	650	621.4	12.4
実施例11	300	0.084	75	2.209	5	25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5	
比較例1	300	0.084	75	2.209	5	2質量%	1.2	12.0	400	399.2	8.0	
比較例2	300	0.084	25	2.209	5	0.15質量%	0.09	11.4	1000	1000	20	
比較例3	200	0.157	75	2.200	5	25質量%	13.4	14.0	250	225	4.5	
比較例4	300	0.084	75	2.209	5	ケイ酸ナトリウム	1質量%	0.02	10.8	1500	>1500	>30
比較例5						湿式シリカ粉砕品						
比較例6						ゲル法シリカ						

※1 25質量%アンモニア水の比重は0.9

※2 アンモニアの沸点は約-33°C、ケイ酸ナトリウムの融点は1088°C(よって、沸点は1088°Cを超える値である)

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

比較例	塩基性水溶液添加工程										乾燥工程	
	原料粒子(ヒュームドシリカ)					塩基性水溶液(※1)						
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	τ 700	高密度 (g/L)	粒子 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	使用量 (Kg)	塩基性物質(※2)	濃度 質量%又はppm (N)	pH	使用量 (ml)	(g)		原料粒子100質量 部に対する塩基性 水溶液の添加量 (質量部)
比較例7							0.001					180
比較例8							0.001					180
比較例9							0.001					180
比較例10	297	0.084	27	2.208	5	アンモニア	10ppm	10.2	750	750	15.0	120
比較例11							0.001					120
比較例12							0.001					120
比較例13	297	0.084	54	2.208	5	ケイ酸ナトリウム	1質量%	10.8	3000	>3000	>200	127
比較例14	300	0.084	25	2.209	5		25質量%	13.4	250	225	4.5	180
比較例15	300	0.084	120	2.209	5	アンモニア	25質量%	14.0	250	225	4.5	180
比較例16	300	0.084	75	2.209	5		25質量%	13.4	780	702	14.0	180
比較例17	300	0.084	75	2.209	5		25質量%	13.4	165	148.5	3.0	180

※1 25質量%アンモニア水の比重は0.9

※2 アンモニアの沸点は約-33°C、ケイ酸ナトリウムの融点は1088°C(よって、沸点は1088°Cを越える値である)

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	シリカの物性値						塗料の物性値				塗膜の評価結果				
	LD50 (μm)	°D50 (μm)	LD50 / °D50	τ 700	粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	pH	高密度 (g/L)	DBP 吸油量 (ml/100g)	粒 径 ゲージ値 (μm)	粘度 (mPa·s)	TI	L*値	グロス値 (%)	目視 評価
実施例1	6.8	1.4	4.9	0.42	2.187	251	8.0	50	340	40	508	5.4	19.0	0.4	A
実施例2	11.6	2.6	4.5	0.44	2.187	252	8.1	52	335	45	360	5.1	19.3	0.7	B
実施例3	6.8	1.4	4.9	0.50	2.190	240	6.2	45	310	35	390	5.4	19.5	0.6	A
実施例4	6.7	1.4	4.8	0.48	2.189	200	6.9	58	310	40	550	5.5	19.9	0.5	B
実施例5	5.8	1.3	4.5	0.58	2.198	210	7.4	57	330	45	280	4.8	19.8	0.5	B
実施例6	5.5	1.1	5.0	0.46	2.183	225	8.9	57	315	35	480	5.5	19.4	0.8	B
実施例7	6.1	1.2	5.1	0.35	2.195	325	7.0	43	330	50	450	5.6	18.9	0.5	A
実施例8	15.0	3.5	4.3	0.39	2.187	250	8.2	54	320	50	300	4.7	20.0	0.9	B
実施例9	14.2	3.3	4.3	0.60	2.182	194	6.1	60	290	35	510	5.8	20.5	0.8	B
実施例10	13.2	3.0	4.4	0.59	2.191	198	5.9	35	280	35	600	5.9	20.7	0.9	B
実施例11	6.7	1.4	4.8	0.44	2.188	245	8.1	52	320	40	480	5.3	19.1	0.4	A
比較例1	6.1	1.4	4.4	0.68	2.189	274	6.8	52	310	60	280	4.8	21.0	1.0	C
比較例2	9.0	2.2	4.1	1.20	2.194	254	6.6	46	360	70	226	4.2	22.4	1.0	C
比較例3	6.1	1.4	4.4	0.62	2.180	170	8.0	50	280	60	600	5.6	23.5	1.0	C
比較例4	9.0	2.3	3.9	0.78	2.195	270	6.3	50	260	60	350	3.8	23.0	1.8	D
比較例5	7.2	1.8	4.0	2.03	2.130	200	6.6	70	250	50	250	3.5	22.1	2.0	D
比較例6	4.0	1.5	2.7	1.45	2.090	290	4.3	59	350	30	200	3.0	21.5	1.5	D

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

	シリカの物性値						塗料の物性値			塗膜の評価結果					
	LD50 (μm)	CD50 (μm)	LD50 / CD50	τ 700	粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	pH	高密度 (g/L)	DBP 吸油量 (ml/100g)	粒子径 (μm)	粘度 (mPa·s)	TI	L*値	グロス値 (%)	目視 評価
比較例7	18.8	4.8	3.9	0.92	2.192	289	4.5	34	325	>100	460	4.1	23.2	2.3	D
比較例8	10.5	2.6	4.0	0.88	2.192	287	4.5	31	340	45	480	4.6	22.1	1.9	D
比較例9	4.5	1.1	4.1	0.72	2.191	287	4.4	27	350	40	550	4.8	21.3	1.5	D
比較例10	8.0	2.2	3.6	0.80	2.190	290	4.6	29	300	50	480	4.2	21.2	1.3	D
比較例11	16.5	4.1	4.0	0.91	2.189	289	4.5	30	310	65	500	4.3	21.8	1.4	D
比較例12	13.0	3.4	3.8	0.89	2.190	288	4.5	28	320	50	520	4.4	21.6	1.3	D
比較例13	9.7	3.3	2.9	1.23	2.196	245	6.5	65	250	>100	350	3.3	23.5	2.4	D
比較例14	5.9	1.1	5.4	0.34	2.189	278	8.1	28	300	35	700	5.6	21.2	1.3	C
比較例15	5.6	1.4	4.0	0.50	2.185	240	8.2	68	260	90	350	4.2	22.3	2.0	D
比較例16	6.1	1.4	4.4	0.60	2.170	200	8.2	53	270	100	500	5.3	23.7	1.2	D
比較例17	5.6	1.4	4.0	0.38	2.191	277	7.6	54	290	40	690	5.8	21.8	1.7	C

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

< 塗料用の樹脂組成物に対する分散性の評価 >

実施例 6 および実施例 10 のシリカ粉末と比較例 14 のシリカ粉末について、塗料の調製に用いる樹脂組成物（脂肪族系ウレタン樹脂を主成分とする樹脂組成物）に対する分散性を以下の手順で評価した。

【 0 1 2 0 】

まず、容器内に満たされた樹脂組成物（深藍科技社製、B L L K - 2 0 0 0（脂肪族ウレタン塗料；固形分含有量 15%、トルエン / IPA（イソプロピルアルコール）= 9 / 1（質量比）からなる溶媒含有量：85%）100g の上部に、シリカ粉末 3.75g を

50

添加した。次に、外径40mmディスパー翼攪拌機で2500rpm(周速5.2m/s)で攪拌した。この際、シリカ粉末が樹脂組成物中に満遍なく均一に分散し終えるまで攪拌を継続した。シリカ粉末が樹脂組成物中に満遍なく均一に分散し終えたか否かは目視で確認した。そして、攪拌開始から攪拌終了までの時間を計測した。その結果、シリカ粉末が樹脂組成物中に満遍なく均一に分散し終えるまでの時間は、実施例6のシリカ粉末では4分、実施例10のシリカ粉末では5.3分であるのに対し、比較例14のシリカ粉末では8分であることが確認された。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2017-020041(JP,A)  
特開2005-126281(JP,A)  
特開2004-099435(JP,A)  
特開2015-113276(JP,A)  
特開2017-025275(JP,A)  
国際公開第2017/026388(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C01B 33/14  
C09C 1/00-3/12  
C09D 15/00-17/00  
C09D 1/00-10/00  
C09D 101/00-201/10