



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201833246 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：106136388

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 23 日

(51) Int. Cl. : *C09C1/02 (2006.01)* *C09C1/36 (2006.01)*
C09C3/00 (2006.01) *C09D201/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2016/10/24 日本 2016-207774
 2017/03/31 日本 2017-072503
 2017/04/26 日本 2017-087582
 2017/05/31 日本 2017-108353

(71) 申請人：日商石原產業股份有限公司 (日本) ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：藤村猛 FUJIMURA, TAKESHI (JP)；伊勢谷匠吾 ISEYA, SHOGO (JP)；下井田博
 謙 SHIMOITA, HIRONORI (JP)；谷口雄亮 TANIGUCHI, YUSUKE (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：35 共 163 頁

(54) 名稱

複合顏料及其製造方法、含有其之塗料組成物及塗膜

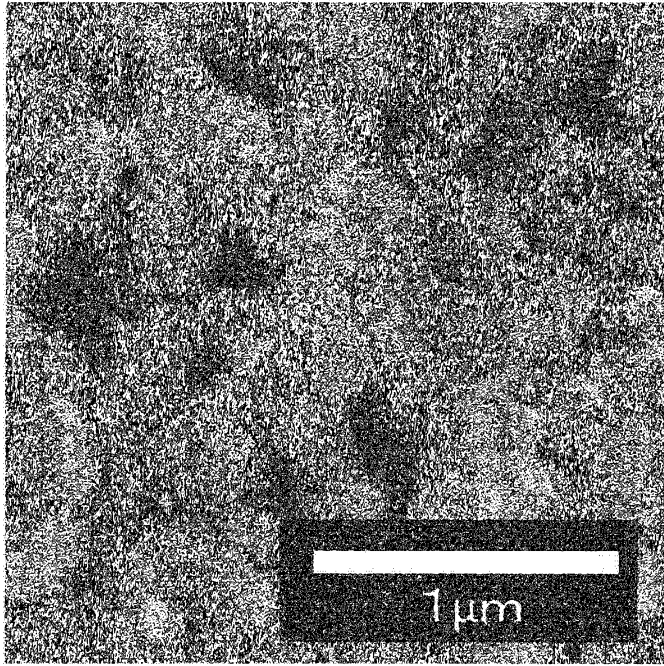
COMPOSITE PIGMENT, METHOD FOR PRODUCING SAME, COATING COMPOSITION
 INCLUDING SAME, AND COATING FILM INCLUDING SAME

(57) 摘要

本發明之目的係提供藉由改質無機著色顏料，可抑制塗膜亮光，作為低光澤性(亮光抑制效果)顏料、消光顏料等可用於各種用途的複合顏料及其製造方法、及調配於塗膜時，也可兼具具有低的光澤與亮光的性質與良好的塗膜觸感的塗料組成物及塗膜。 本發明之複合顏料係無機化合物黏著無機著色顏料者，使無機著色顏料之複數個粒子經由無機化合物集成粒狀者。

指定代表圖：

圖 33



【發明說明書】

【中文發明名稱】

複合顏料及其製造方法、含有其之塗料組成物及塗膜

【英文發明名稱】

Composite pigment, method for producing same, coating composition including same, and coating film including same

【技術領域】

[0001] 本發明係有關複合顏料及其製造方法、含有其之塗料組成物及塗膜。詳細如下述。

本發明(本案第1發明)係有關包含體質顏料與無機化合物之複合顏料及其製造方法、包含其之塗料組成物及塗膜。

本發明(本案第2發明)係有關包含氧化鈦顏料之複合顏料及其製造方法、包含其之塗料組成物及塗膜。

本發明(本案第3發明至本案第5發明)係有關包含無機著色顏料之複合顏料及其製造方法、包含其之塗料組成物及塗膜。

【先前技術】

[0002] 藉由在對象物表面塗佈消光塗料(delustering coating)，改善對象物之色感或質感。例如藉由將消光塗料塗佈於住宅內壁，可在室內醞釀出平靜的環境。又，藉

由將消光塗料塗佈於有日光或照明器具等光照射的牆面或構件，可抑制家具或植物盆栽、人物等之映入。此外，也有將消光塗料塗佈於車輛本體的情形。一般，車輛之塗裝，「有亮光」者為多，但是藉由施予消光塗裝，可創造出獨特且有個性的創意感。

上述用途之中，前者(建材等)的用途，一般係使用在著色光澤塗料中添加有消光劑(matte agent)者(著色消光塗料)。相對於此，後者(車輛等)的用途，一般係將著色光澤塗料或光輝性塗料等塗佈於車輛本體，形成基底層，其上，塗佈透明的消光塗料，形成面塗層(top coat)。

[0003] 以往，消光劑使用二氧化矽或樹脂粒(resin beads)等(專利文獻1、2等)。其中，二氧化矽之消光劑，消光特性良好，被廣泛使用於上述建材用途、車輛用途等。

另外，二氧化矽的消光劑，容易產生產合有此消光劑之消光塗料之增黏。特別是為了增大消光的程度，增加消光劑之調配量時，塗料之增黏變得顯著，塗裝之作業性(操作性)惡化。相對於此，例如專利文獻3記載藉由將疏水性二氧化矽與無機系之填充劑(碳酸鈣、雲母、滑石、黏土等)的混合物作為消光劑使用，可抑制塗料之增黏。

[0004] 有各種檢討，除了塗料之增黏抑制以外之目的，將二氧化矽與無機系之填充劑(體質顏料)的混合物作為消光劑使用。例如專利文獻4記載藉由在車輛用之透明(clear)消光塗料中，將二氧化矽與滑石的混合物作為消光

劑進行摻合，可抑制因二氧化矽之因凝聚所致之塗膜外觀之品質降低，或可抑制因摩擦所致之消光塗膜之光澤增加。又，專利文獻5記載藉由在消光罩光塗料(over print varnish)組成物中，摻合球狀矽凝膠與體質顏料(碳酸鈣或硫酸鋇)之混合物作為消光劑，可抑制因摩擦所致之消光塗膜之光澤增加。

[0005] 氧化鈦顏料等之無機著色顏料為具有高光澤的顏料，被用於廣泛的用途。但是也有不需要高光澤，偏好亮光少的顏料的用途。例如建築物等之塗裝材料中，使用亮光較少的顏料時，可製造平靜的環境。又，對於日光或照明器具等光照射的牆面或構件，使用亮光較少的顏料時，可抑制家具或植物盆栽、人物等之映入。

[0006] 一般，製作光澤低、亮光少的塗膜時，例如專利文獻6所記載，使用含有氧化鈦顏料與多孔質之碳酸鈣的平光型乳膠塗料(Flat Emulsion coating)。此碳酸鈣在塗膜表面形成微細的凹凸，使入射光容易擴散，可展現消光效果。又，專利文獻1、2、7記載對於含有氧化鈦顏料等之具有光澤的塗料(亮光型乳膠塗料)，添加球狀二氧化矽或矽酸鹽粒子、樹脂粒的消光劑。

[0007] 建築物等之塗裝材料有使用消光塗料的情形。例如藉由將消光塗料塗佈於建築物的內壁，可在內壁醞釀出平靜的環境。又，對於日光或照明器具等光照射的牆面或構件，塗佈消光塗料，可抑制家具或植物盆栽、人物等之映入。

[0008] 一般，消光塗料含有具有光澤之無機著色顏料(例如二氧化鈦等之無機白色顏料)與抑制光澤用的成分。例如專利文獻6記載含有二氧化鈦顏料與多孔質碳酸鈣的平光型乳膠塗料。碳酸鈣在塗膜表面形成微細的凹凸，使入射光容易擴散，展現消光效果。又，專利文獻1、2記載對於含有二氧化鈦顏料等之具有光澤的塗料(亮光型乳膠塗料)，添加球狀二氧化矽或樹脂粒等的消光劑。

[0009] 又，也檢討不使用抑制光澤的成分，實現消光塗料、消光塗膜。例如專利文獻8記載使於平均粒徑為 $0.15\sim 0.3\mu\text{m}$ 之金紅石型或金紅石型二氧化鈦(anatase-type titanium dioxide)的表面，含有含水矽及含水鋁，以 SiO_2 及 Al_2O_3 狀態分別為2~15重量%、1~10重量%，此外，含有有機矽化合物等之有機金屬化合物0.05~5重量%。這種二氧化鈦顏料即使不使用抑制光澤用的成分，也可實現具有高的遮蓋力與優異消光效果的塗料，且儲存安定性也優異。

[0010] 藉由在對象物表面塗佈消光塗料，可改善對象物之色感或質感。例如藉由在住宅內壁塗佈消光塗料，可在室內醞釀出平靜的環境。又，對於日光或照明器具等光照射的牆面或構件，塗佈消光塗料，可抑制家具或植物盆栽、人物等之映入。

[0011] 消光塗料例如專利文獻6所記載，含有無機著色顏料(二氧化鈦顏料)與多孔質碳酸鈣的平光型乳膠塗料已為人知。碳酸鈣在塗膜表面形成微細的凹凸，使入射光

容易擴散，可展現消光效果。又，專利文獻1、2記載對於含有無機著色顏料(二氧化鈦顏料等)的光澤塗料，添加有球狀二氧化矽或樹脂粒等之消光劑的消光塗料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0012]

[專利文獻1]日本特開平08-209029號公報

[專利文獻2]日本特開2005-187701號公報

[專利文獻3]日本特開平09-157545號公報

[專利文獻4]日本特開2013-28778號公報

[專利文獻5]日本特開2005-272586號公報

[專利文獻6]日本特開2012-92289號公報

[專利文獻7]日本特開2016-3250號公報

[專利文獻8]日本特開平09-25429號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0013] 如上述，專利文獻3~5所記載的消光劑(二氧化矽與體質顏料之混合系)，具有對於二氧化矽單獨的消光劑，塗料之增黏被抑制，操作性優異等的優點。另外，對於亮光之抑制效果，有比二氧化矽之消光劑更差的問題。又，併用體質顏料時，有消光塗膜之觸感差(粗糙(rough)的觸感)傾向。

[0014] 又，上述以往的平光型乳膠塗料，為了塗料

中之碳酸鈣展現消光效果，無機著色顏料(例如氧化鈦顏料)充分展現隱蔽性等的顏料特性，故彼等之顏料成分必須強力分散。因此有塗料化之增加開支的問題。

又，消光劑與光澤塗料(亮光型乳膠塗料)之組合，在施工現場，將消光劑添加於塗料中的情形，作業者計量消光劑，必須對塗料進行攪拌混合，故有現場作業變得煩雜的問題。又，追加這種煩雜的作業，而有產生施工不良之情形的問題。此外，消光劑一般昂貴，有造成塗料成本增加的問題。

[0015] 又，上述專利文獻6所記載之平光型乳膠塗料，雖容易得到高的消光效果，但是在塗膜表面形成大的凹凸，因此塗膜的觸感變差(變成粗糙的觸感)。又，亮光型乳膠塗料與消光劑之組合，雖可得到適度的消光效果與適度的塗膜觸感(平滑度)，但是均不足，消光劑昂貴，因此造成成本增加。此外，專利文獻8所記載之二氧化鈦顏料，因光澤之降低不足，故無法得到充分的消光效果。

因此，上述以往技術，欲提高消光效果時，塗膜的觸感惡化，而塗膜之觸感優先時，消光效果變小，有很難兼具消光效果與塗膜觸感的問題。

上述問題不僅限於使用如二氧化鈦之無機白色顏料的情形，使用其他無機系之著色顏料時也會產生。

[0016] 又，以往的平光型乳膠塗料，雖可得到高的消光效果與充分之隱蔽性，因此，需要顏料成分之強力分散。而有塗料化開支增加的問題。

又，光澤塗料與消光劑之組合，雖可得到適度的消光效果，但是有不充分的問題。當然，消光劑之調配量增多時，可增大消光效果，但是會導致塗料增黏。調配許多高價的消光劑，會導致塗料之製造成本增加。

[0017] 本發明有鑑於上述而完成者，本發明之目的係提供可省力、分散、塗料化，即使不使用消光劑，也可展現充分之低光澤性(亮光抑制效果)及隱蔽性的複合顏料及其製造方法、含有此複合顏料的塗料組成物、塗膜。

又，本發明藉由改質無機著色顏料，可抑制塗膜之亮光，作為低光澤性(亮光抑制效果)顏料、消光顏料等可用於各種用途的複合顏料及其製造方法，及調配於塗膜時，也可兼具具有低的光澤與亮光的性質與良好的塗膜觸感的塗料組成物及塗膜。

[用以解決課題之手段]

[0018] 本發明人等為了解決上述問題，精心研究的結果，首先發現將硫酸鋇等之體質顏料使用二氧化矽等之無機化合物黏著的複合顏料作為消光劑使用時，可實現低黏度、操作性優異的消光塗料組成物，同時，在塗膜的狀態下，可實現高的亮光抑制效果與良好的塗膜觸感。

[0019] 本發明人等為了解決上述問題，精心研究的結果，首先發現使用黏著有氧化鈦顏料與體質顏料的複合顏料時，相較於以往的平光型乳膠塗料，可更省力、分散、塗料化，且即使未另外添加消光劑，也可實現低光澤

性(亮光抑制效果)及隱蔽性。

[0020] 又，本發明人等為了解決上述問題，精心研究的結果，首先發現使用將二氧化鈦等之無機著色顏料以無機化合物黏著的複合顏料，且具有特定粒度分布者時，調配有此複合顏料的塗料(塗膜)，可兼具低光澤(低亮光)與良好的塗膜觸感。

[0021] 又，本發明人等為了解決上述問題，精心研究的結果，首先發現藉由使含有鋅元素之二氧化鈦顏料等之無機著色顏料以無機化合物黏著時，可適度地增大複合顏料的粒度等，調配有此複合顏料的塗料形成的塗膜，可展現高的消光效果。

[0022] 而本發明人等依據此等見解，完成以下之本發明(「本案第1發明」至「本案第5發明」)。

[0023] 亦即，本案第1發明係

(1-1)一種複合顏料，其係將體質顏料以無機化合物黏著，

(1-2)如(1-1)之複合顏料，其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積50%徑(D50)為 $1\sim 15\mu\text{m}$ ，

(1-3)如(1-1)或(1-2)之複合顏料，其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積90%徑(D90)為 $5\sim 30\mu\text{m}$ ，

(1-4)如(1-1)至(1-3)之任一之複合顏料，其中以JIS K 5101-13-1所記載方法測量的吸油量為 $80(\text{ml}/100\text{g})$ 以下，

(1-5)如(1-1)至(1-4)之任一之複合顏料，其中前述體質顏料為硫酸鋇，

(1-6)如(1-1)至(1-5)之任一之複合顏料，其中前述無機化合物為無機矽化合物，

(1-7)一種消光劑，其係包含如(1-1)至(1-6)之任一之複合顏料，

(1-8)一種塗料組成物，其係至少包含如(1-1)至(1-7)之任一之複合顏料或消光劑與樹脂，

(1-9)如(1-8)之塗料組成物，其係包含具有胺價的分散劑，

(1-10)如(1-8)或(1-9)之塗料組成物，其係包含著色材，

(1-11)一種消光面塗層形成用的塗料組成物，其係如(1-8)至(1-10)之塗料組成物，由著色之基底層上塗佈，

(1-12)一種塗膜，其係使用如(1-8)至(1-11)之任一的塗料組成物而形成，

(1-13)一種複合顏料之製造方法，其係調整含有無機化合物源與體質顏料之漿料的pH，使來自前述無機化合物源之無機化合物析出，黏著前述體質顏料，

(1-14)如(1-13)之複合顏料之製造方法，其中前述無機化合物源以無機化合物換算之體積(Va)與前述體質顏料之體積(Vb)之體積比(Va/Vb)成為0.1~3，以調製漿料等。

[0024]

本案第2發明係

(2-1)一種複合顏料，其係至少將氧化鈦顏料與體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著，

(2-2)如(2-1)之複合顏料，其中至少將複數個之氧化鈦顏料與複數個的體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著，

(2-3)如(2-1)或(2-2)之複合顏料，其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積90%徑(D90)為20 μ m以下，

(2-4)如(2-1)至(2-3)之任一之複合顏料，其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積50%徑(D50)為1~10 μ m，

(2-5)如(2-1)至(2-4)之任一之複合顏料，其中前述體質顏料為碳酸鈣及/或硫酸鋇，

(2-6)如(2-1)至(2-5)之任一之複合顏料，其中前述無機化合物為無機矽化合物，

(2-7)如(2-1)至(2-6)之任一之複合顏料，其中進一步在表面具有表面處理用無機化合物及/或有機化合物，

(2-8)一種消光用顏料，其係包含如(2-1)至(2-7)之任一之複合顏料，

(2-9)一種建築物壁面塗裝用顏料，其係包含如(2-1)至(2-7)之任一之複合顏料，

(2-10)一種建材塗裝用顏料，其係包含如(2-1)至(2-7)之任一之複合顏料，

(2-11)一種汽車塗裝用顏料，其係包含如(2-1)至(2-7)

之任一之複合顏料，

(2-12)一種家具塗裝用顏料，其係包含如(2-1)至(2-7)之任一之複合顏料，

(2-13)一種電氣機械製品塗裝用顏料，其係包含如(2-1)至(2-7)之任一之複合顏料，

(2-14)一種複合顏料之製造方法，其係調製至少包含氧化鈦顏料與體質顏料與無機化合物及/或有機化合物的漿料，在攪拌下，至少將氧化鈦顏料與體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著之以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積50%徑(D50)為1~10 μm ，累積90%徑(D90)為20 μm 以下，

(2-15)一種塗料組成物，其係包含如(2-1)至(2-13)之任一之顏料，

(2-16)一種塗膜，其係使用如(2-15)之塗料組成物而形成等。

[0025]

本案第3發明係

(3-1)一種複合顏料，其係將無機著色顏料以無機化合物黏著，以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為1 μm 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之50%以上，累積90%徑(D90)為30 μm 以下，

(3-2)如(3-1)之複合顏料，其中前述體積累積分布中，粒徑為2 μm 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之30%以上，

(3-3)如(3-1)或(3-2)之複合顏料，其中含有前述複合顏料與丙烯酸樹脂的塗料組成物中，以JIS-K5600-4-7的方法測量鏡面光澤度時，在幾何學條件60°之前述鏡面光澤度為5%以下，

(3-4)如(3-1)至(3-3)之任一之複合顏料，其中含有前述複合顏料與丙烯酸樹脂的塗料組成物中，以JIS-K5600-4-7的方法測量鏡面光澤度時，在幾何學條件85°之前述鏡面光澤度為40%以下，

(3-5)如(3-1)至(3-4)之任一之複合顏料，其中前述無機著色顏料為選自由二氧化鈦、低等級氧化鈦(low- order titanium oxide)、酸氮化鈦(titanium oxynitride)、氧化鋅、鉛白、碳黑、骨黑(Bone Black)、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑、氧化鐵、鉬紅(Molybdenum red)、鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃、群青(ultramarine)、普魯士藍(Prussian blue)、鈷藍、鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠(Chrome Oxide Green)、鈷-鋁-鉻系綠及鈷-鈦-鎳-鋅系綠所成群之至少一種，

(3-6)如(3-1)至(3-5)之任一之複合顏料，其中前述無機化合物為無機矽化合物，

(3-7)一種消光用顏料，其係包含如(3-1)至(3-6)之任一之前述複合顏料，

(3-8)一種塗料組成物，其係包含如(3-1)至(3-7)之任一之複合顏料與樹脂，

(3-9)一種塗膜，其係使用如(3-8)之塗料組成物而形成，

(3-10)如(3-9)之塗膜，其係含有前述複合顏料與丙烯酸樹脂，以JIS-K5600-4-7之方法測量鏡面光澤度時，在幾何學條件60°下之前述鏡面光澤度為5%以下，

(3-11)如(3-9)或(3-10)之塗膜，其係含有前述複合顏料與丙烯酸樹脂，以JIS-K5600-4-7之方法測量鏡面光澤度時，在幾何學條件85°下之前述鏡面光澤度為40%以下，

(3-12)一種複合顏料之製造方法，其係調製含有無機化合物源與、無機著色顏料，並換算成前述無機化合物源之析出之無機化合物的體積(Va)與前述無機著色顏料之體積(Vb)之體積比(Va/Vb)成為0.3~2，且固體成分濃度為75~450g/L的漿料，

以調整前述漿料之pH，藉由來自前述無機化合物源之無機化合物之析出，黏著前述無機著色顏料等。

[0026]

本案第4發明係

(4-1)一種複合顏料，其係將含有鋅元素之無機著色顏料以無機化合物黏著而成，

(4-2)如(4-1)之複合顏料，其係將前述無機著色顏料與體質顏料，以前述無機化合物黏著而成，

(4-3)如(4-1)或(4-2)之複合顏料，其中前述鋅元素至少存在於前述無機著色顏料的表面，

(4-4)如(4-1)至(4-3)之任一之複合顏料，其中前述鋅

元素以鋅氧化物及/或鋅氫氧化物的形態存在，

(4-5)如(4-1)至(4-4)之任一之複合顏料，其係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量的體積累積分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率為全體的70%以上，

(4-6)如(4-1)至(4-5)之任一之複合顏料，其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積90%徑(D90)為 $30\mu\text{m}$ 以下，

(4-7)如(4-1)至(4-6)之任一之複合顏料，其中前述無機著色顏料為二氧化鈦顏料，

(4-8)一種消光用顏料，其係包含前述(4-1)至(4-7)之任一之複合顏料，

(4-9)一種塗料組成物，其係至少包含如前述(4-1)至(4-8)之任一之前述複合顏料及/或前述消光用顏料與樹脂，

(4-10)如(4-9)之塗料組成物，其係包含具有胺價之分散劑，

(4-11)一種塗膜，其係使用前述(4-9)或(4-10)之塗料組成物而形成，

(4-12)一種複合顏料之製造方法，其係調製包含含有鋅元素之無機著色顏料與無機化合物源的漿料，調整該漿料之pH，藉由來自前述無機化合物源之無機化合物之析出，黏著前述無機著色顏料等。

[0027]

本案第5發明係

(5-1)一種複合顏料，其係含有與無機化合物黏著之無機著色顏料粒子而成的複合顏料，

其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之50%以上，累積90%徑(D90)為 $30\mu\text{m}$ 以下。

(5-2)如(5-1)之複合顏料，前述體積累積分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之30%以上。

(5-3)如(5-1)或(5-2)之複合顏料，其中依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量藉由調配丙烯酸樹脂所調製之塗料組成物的鏡面光澤度時，幾何學條件 60° 之前述鏡面光澤度為5%以下。

(5-4)如(5-1)至(5-3)中任一項之複合顏料，其中依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量藉由調配丙烯酸樹脂所調製之塗料組成物的鏡面光澤度時，幾何學條件 85° 之前述鏡面光澤度為40%以下。

(5-5)如(5-1)至(5-4)中任一項之複合顏料，其中前述無機著色顏料為選自由二氧化鈦、低等級氧化鈦、氮氧化鈦、氧化鋅、鉛白、碳黑、骨黑、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑、氧化鐵、鉬紅、鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃、群藍、普魯士藍、鈷藍、鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠、鈷-鋁-鉻系綠及鈷-鈦-鎳-鋅系綠所成群之至少一種。

(5-6)如(5-1)至(5-5)中任一項之複合顏料，其中前述無機化合物為無機矽化合物。

(5-7)一種複合顏料，其係包含與無機化合物黏著之含有鋅元素的無機著色顏料粒子而成。

(5-8)如(5-1)至(5-6)中任一項之複合顏料，其中前述無機著色顏料粒子為含有鋅元素。

(5-9)如(5-7)或(5-8)之複合顏料，其中在前述無機著色顏料粒子之表面存在前述鋅元素。

(5-10)如(5-7)至(5-9)中任一項之複合顏料，其中前述鋅元素係以鋅氧化物及/或鋅氫氧化物存在。

(5-11)如(5-1)至(5-10)中任一項之複合顏料，其中前述無機著色顏料為二氧化鈦顏料。

(5-12)一種消光用顏料，其係包含如(5-1)至(5-11)中任一項之複合顏料。

(5-13)一種塗料組成物，其係包含如(5-1)至(5-11)中任一項之複合顏料及/或(5-12)之消光用顏料與樹脂。

(5-14)如(5-13)之塗料組成物，其係包含具有胺價的分散劑。

(5-15)一種塗膜，其係包含如(5-13)或(5-14)之塗料組成物而成。

(5-16)如(5-15)之塗膜，其係含有前述複合顏料與丙烯酸樹脂，其係依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量鏡面光澤度時，幾何學條件60°之前述鏡面光澤度為5%以下。

(5-17)如(5-15)或(5-16)之塗膜，其係含有丙烯酸樹

脂，其係依據 JIS-K5600-4-7 所記載的方法測量鏡面光澤度時，幾何學條件 85° 之前述鏡面光澤度為 40% 以下。

(5-18) 一種複合顏料之製造方法，其係調製含有無機化合物源與無機著色顏料粒子，並換算成前述無機化合物源之析出之無機化合物的體積 (Va) 與前述無機著色顏料之體積 (Vb) 之體積比 (Va/Vb) 成為 0.3 以上 2 以下，且固體成分濃度為 75g/L 以上 450g/L 以下的漿料，

藉由調整前述漿料之 pH，以來自前述無機化合物源之無機化合物之析出，黏著前述無機著色顏料粒子。

(5-19) 一種複合顏料之製造方法，其係調製含有含鋅元素之無機著色顏料粒子與無機化合物源的漿料，以調整該漿料之 pH，藉由來自前述無機化合物源之無機化合物之析出，黏著前述無機著色顏料粒子。

[發明效果]

[0028] 本案第 1 發明之複合顏料，藉由調配於塗料(塗膜)中，可充分抑制塗膜之亮光(luster)。此亮光抑制的程度係與具有高的亮光抑制效果之以往之二氧化矽的消光劑相同程度。

又，本案第 1 發明之複合顏料係如上述，可展現高的亮光抑制效果，但是可充分抑制調配有此複合顏料之塗料之增黏，可實現操作性良好的塗料組成物。

又，本案第 1 發明之複合顏料，縱使含有對塗膜觸感不利作用的體質顏料，也可使塗膜的觸感平滑。

如以上，本發明之複合顏料，在可實現以往之消光劑，實現困難之高的亮光抑制效果、良好的操作性、及良好的塗膜觸感之全部的觀點，非常優異。

[0029] 此外，本案第1發明之複合顏料係添加於樹脂等，僅輕微混合即可省力、分散、塗料化。由於分散容易，故也可抑制亮光不均(塗膜不同位置之亮光程度之偏差)。此外，本發明之複合顏料係以比較的廉價的材料所構成，故廉價地製造複合顏料及含有此複合顏料之塗料組成物。又，藉由適當選擇構成複合顏料之體質顏料及無機化合物的種類，可實現相較於樹脂粒系之消光劑，環境負荷更低的消光劑。

[0030] 又，本案第2發明之複合顏料，使用氧化鈦顏料時，具有充分的氧化鈦顏料特性(白色性、隱蔽性、著色性等)，抑制氧化鈦白色顏料之光澤，具有抑制亮光的效果。

具體而言，不僅限於一般被稱為「7分亮光(依據JIS K5600-4-7：1999測量之60°之鏡面光澤率為55~65%)」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至被稱為「消光(60°之鏡面光澤率為5%以下)」的程度。

[0031] 又，本案第2發明之複合顏料係將累積90%徑(D90)或中值徑D50之值設定為適當的範圍。亦即，將累積90%徑(D90)設為20 μ m以下，較佳為將中值徑D50設為1~10 μ m。藉此可展現低光澤性(亮光抑制效果)與隱蔽性，

使塗膜之觸感平滑。同時，塗膜不易汙垢，可賦予容易除去汙垢的機能性。

[0032] 又，本案第2發明之複合顏料係添加於塗料樹脂等，僅輕微混合即可省力、分散、塗料化。因此不需另外添加消光劑，也可調製具有低光澤性(亮光抑制效果)的塗料，故可達成現場作業之效率化，特別是可抑制施工不良之發生等。此外，本發明之複合顏料係以比較廉價的材料所構成，故可廉價地製造塗料組成物。

[0033] 又，本案第3發明之複合顏料係將無機著色顏料進行改質者，在調配於塗料(塗膜)的狀態，展現塗膜為低的光澤(低的亮光)。具體而言，不僅限於一般被稱為「7分亮光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至被稱為「消光(依據 JIS K5600-4-7：1999測量之幾何學條件 60°之鏡面光澤度為5%以下)」的程度。又，關於85°鏡面光澤度，也可充分抑制為40%以下，也可充分抑制所謂的底亮光。

[0034] 又，本案第3發明之複合顏料，也可使塗膜之觸感良好(平滑)。

上述的以往技術，欲提高消光效果時，塗膜之觸感變差，若塗膜之觸感優先時，消光效果變小，因此很難同時兼具消光效果與塗膜觸感。本發明之複合顏料在可兼具高的消光效果與良好之塗膜之觸感的觀點優異。

[0035] 此外，本案第3發明之複合顏料，也可不必使用藉由改質使用之無機著色顏料，抑制光澤用的成分(體

質顏料、消光劑等)，故藉由簡單的步驟，可製造塗料、特別是消光塗料。又，本發明之複合顏料係添加於樹脂等，僅輕微混合即可省力、分散、塗料化。此外，本發明之複合顏料係以比較的廉價的材料所構成，故廉價地製造塗料組成物。

[0036] 本案第4發明係將含有鋅元素之無機著色顏料以無機化合物黏著的複合顏料，可將粒度分布設定為適當的範圍，在調配於塗料(塗膜)的狀態，展現塗膜為低的光澤(低的亮光)。

較佳為以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量的體積累積分布中，可將粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率設為全體之70%以上。藉此，可進一步抑制塗膜之 60° 鏡面光澤度及 85° 鏡面光澤度。此外，可將累積90%徑(D90)設為 $30\mu\text{m}$ 以下，藉此可使塗膜之觸感平滑。

[0037] 又，本案第4發明之複合顏料係添加於樹脂，僅輕微混合即可塗料化。因此不需另如以往平光型乳膠塗料，將顏料成分強力分散，可以省力製造消光塗料。此外，使用本發明之複合顏料時，也可不需要另外添加抑制光澤用的成分(體質顏料、消光劑等)，故可簡單地製造消光塗料。又，本發明之複合顏料係以比較廉價的材料所構成，故可以廉價製造消光塗料。

[0038] 本案第5發明之複合顏料係改質無機著色顏料者，在調配於塗料(塗膜)的狀態下，展現塗膜為低的光澤(低的亮光)。具體而言，不僅限於一般被稱為「7分亮

光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至被稱為「消光」(依據 JIS K5600-4-7：1999 測量之幾何學條件 60°之鏡面光澤度為 5%以下)」的程度。又，關於 85°鏡面光澤度(所謂的底亮光)也可充分抑制。

[0039] 又，本案第5發明之複合顏料，也可使塗膜之觸感良好(平滑)。

上述的以往技術，欲提高消光效果時，塗膜之觸感變差，若塗膜之觸感優先時，消光效果變小，因此很難同時兼具消光效果與塗膜觸感。本發明之複合顏料在可兼具高的消光效果與良好之塗膜之觸感的觀點非常優異。

[0040] 此外，本案第5發明之複合顏料，不需要使用抑制光澤用之成分(體質顏料、消光劑等)，故藉由簡單的步驟，可製造塗料、特別是消光塗料。又，本發明之複合顏料係添加於樹脂等，僅輕微混合即可省力、分散、塗料化。此外，本發明之複合顏料係以比較廉價的材料所構成，故廉價地製造塗料組成物。

【圖式簡單說明】

[0041]

[圖1]本發明之實施例1-1之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖2]本發明之實施例1-2之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖3]本發明之實施例1-3之複合顏料的電子顯微鏡相

片。

[圖4]本發明之實施例1-4之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖5]本發明之實施例1-1之複合顏料之體積累積粒度分布圖。

[圖6]本案第2發明之實施例2-1之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖7]本案第2發明之實施例2-1之複合顏料的電子顯微鏡相片(放大圖)。

[圖8]本案第2發明之實施例2-2之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖9]本案第2發明之實施例2-3之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖10]本案第2發明之實施例2-4之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖11]本案第2發明之實施例2-5之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖12]本案第2發明之實施例2-6之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖13]本案第2發明之實施例2-7之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖14]本案第2發明之比較例2-1之二氧化鈦、碳酸鈣之混合粉體的電子顯微鏡相片。

[圖15]本案第3發明之實施例3-1之複合顏料的電子顯

微鏡相片。

[圖 16]本案第 3 發明之實施例 3-2 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 17]本案第 3 發明之實施例 3-3 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 18]本案第 3 發明之實施例 3-4 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 19]本案第 3 發明之實施例 3-5 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 20]本案第 3 發明之實施例 3-6 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 21]本案第 3 發明之實施例 3-7 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 22]本案第 3 發明之實施例 3-8 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 23]本案第 3 發明之實施例 3-9 之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 24]本案第 3 發明之比較例 3-1 之顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 25]本案第 3 發明之比較例 3-2 之顏料的電子顯微鏡相片。

[圖 26]本案第 3 發明之實施例 3-1 之複合顏料之體積累積粒度分布圖。

[圖 27]本案第 4 發明之實施例 4-1 之複合顏料的電子顯

微鏡相片。

[圖28]本案第4發明之實施例4-1之複合顏料的電子顯微鏡相片(放大圖)。

[圖29]本案第4發明之實施例4-2之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖30]本案第4發明之實施例4-3之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖31]本案第4發明之實施例4-1之複合顏料之體積粒度分布圖。

[圖32]本案第2發明之實施例2-1之複合顏料的電子顯微鏡相片(高倍率放大圖)。

[圖33]本案第4發明之實施例4-3之複合顏料的電子顯微鏡相片(高倍率放大圖)。

[圖34]本案第5發明之實施例5-6之複合顏料的電子顯微鏡相片。

[圖35]本案第5發明之實施例5-7之複合顏料的電子顯微鏡相片。

【實施方式】

[0042] 以下詳述本發明(「本案第1發明」至「本案第5發明」)之實施形態。

[0043]

[本發明(本案第1發明)之實施形態]

本發明之複合顏料係體質顏料以無機化合物黏著者，

經由無機化合物，將複數個的體質顏料粒子集成粒狀者。

本發明中，「體質顏料」係指一般以增量劑被添加展色劑中，為了改善流動性、強度或光學性質所使用者，其本身之折射率、隱蔽力、及著色力小的顏料，與展色劑混練時，成為透明或半透明者。體質顏料，可列舉例如硫酸鋇、碳酸鈣、氫氧化鋁、碳酸鋇、高嶺土、滑石等。其中，使用硫酸鋇作為體質顏料時，可對複合顏料，賦予耐酸性、耐鹼性、耐熱性、放射線遮蔽特性等。

[0044] 構成本發明之複合顏料之體質顏料之大小，其平均一次粒徑為 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 為佳，更佳為 $0.15\sim 0.7\mu\text{m}$ ，又更佳為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 。將體質顏料之平均一次粒徑設為上述範圍內時，以無機化合物黏著體質顏料使集合時，可將複合顏料設為適度的大小(較佳的粒度分布)。

平均一次粒徑可使用電子顯微鏡法測量。詳細而言，使用透過型電子顯微鏡(日立製作所製 H-7000)，拍攝體質顏料的粒子，使用自動圖像處理解析裝置(nireco製 luzex AP)進行圖像處理，對於2000個粒子，測量一次粒徑，其平均值作為平均一次粒徑。

[0045] 體質顏料的形狀可為任何的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等各種的形狀。

[0046] 黏著上述體質顏料用的無機化合物係具有黏著性或凝聚性之無機化合物，可列舉例如矽、鋁、鋅、

銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可列舉二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋯、氧化銻、氧化亞錫、氧化銻、氧化鋅、氧化鈦等，可使用選自體質顏料以外之無機化合物中之至少一種。

[0047] 上述無機化合物，較佳為無機矽化合物，特佳為二氧化矽。藉由使用無機矽化合物，可將複合顏料之比表面積或吸油量設為適度的值，可容易使用(操作)調配有此無機化合物的塗料。

[0048] 本發明之複合顏料中，複合顏料中之體質顏料與無機化合物之含有比，當體質顏料之體積為1時，無機化合物之體積為0.1~3為佳。又，從塗膜之亮光抑制的觀點時，相對於體質顏料之體積1，無機化合物之體積為0.3~3更佳。此外，從塗料之黏度(操作性)的觀點時，相對於體質顏料之體積1，無機化合物之體積為0.1~1.5更佳。又，從塗膜之亮光抑制及塗料之操作性的兩觀點時，相對於體質顏料之體積1，無機化合物之體積為0.3~1.5更佳。

[0049] 體質顏料之黏著，也可使用具有與上述無機化合物同樣特性(黏著體質顏料的性質)的有機化合物。有機化合物可使用有機系凝聚劑、有機系凝結劑等。有機系凝聚劑、有機系凝結劑，只要是藉由其高分子鏈，可連結複數粒子，使凝聚者時，即無特別限定，可使用陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等的高分子化合物。有機化合物之含有率可適宜設定。

[0050] 本發明之複合顏料係藉由無機化合物黏著體質顏料之集合體的形態。此時，可成為體質顏料之間幾乎無間隙(密複合化)狀態，也可為適度形成有間隙(粗複合化)狀態。又，上述密複合化之狀態者(一次集合體)複數個集合，也可形成在一次集合體彼此之間適度形成有間隙的二次集合體。複合顏料粒子的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀，但是更佳為球狀、略球狀等。

[0051] 本發明之複合顏料中，無機化合物為了發揮其機能(黏著體質顏料彼此的機能)時，必須至少存在於體質顏料之粒子間，此外，無機化合物也可以被覆複合顏料之粒子表面之一部分或全部的方式存在。

[0052] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積50%徑(D50)為1~15 μm 為佳。複合顏料之體積粒度分布之測量時，例如可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置「LA-910」(堀場製作所製)。

[0053] D50為這種數值時，調配有此複合顏料之塗膜中，可以高次元展現亮光抑制效果。具體而言，以顏料體積濃度(PVC)20%調製透明塗料，將此塗膜化，依據JIS K5600-4-7：1999測量鏡面光澤度時，可將幾何學條件60°之鏡面光澤度設為5%以下。此乃是不僅限於一般被稱為「7分亮光(60°之鏡面光澤度為55~65%)」或「5分亮

光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，而是可抑制亮光至被稱為「消光」的程度。

[0054] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積90%徑(D90)為5~30 μm 為佳。藉此，調配有複合顏料之塗膜中，可充分地抑制所謂的「底亮光」。具體而言，以顏料體積濃度(PVC)20%調製透明塗料，將此塗膜化，依據JIS K5600-4-7：1999測量之幾何學條件85°之鏡面光澤度(底亮光)可抑制至10%以下。

[0055] 又，本發明之複合顏料，其特徵為調配於塗膜之狀態的塗膜觸感良好(平滑)，但是上述累積90%徑(D90)為30 μm 以下時，可實現充分平滑的塗膜觸感，故較佳。由塗膜觸感的觀點時，累積90%徑(D90)為20 μm 以下更佳。

塗膜觸感之評價指標，例如可使用塗膜的摩擦係數，摩擦係數可使用MIU(平均摩擦係數)或、MMD(平均摩擦係數之變動)等。此等之摩擦係數，例如可使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量。

本發明之複合顏料，藉由將累積90%徑(D90)設為20 μm 以下，可將MMD(平均摩擦係數之變動)之值設為0.02以下，較佳為0.01以下。

[0056] 本發明之複合顏料係以JIS K 5101-13-1所記載的方法測量的吸油量為80(ml/100g)以下為佳。藉此，可充分地抑制塗料中調配有本發明之複合顏料時之增黏。由

塗料之黏度抑制(提高操作性)的觀點時，吸油量為60(ml/100g)以下更佳。

[0057] 本發明之複合顏料，除上述構成外，其外表面進一步可具有表面處理用無機化合物及/或有機化合物。此無機化合物及/或有機化合物係存在於本發明之複合顏料表面(具體而言，被覆其表面之一部分或全部的方式存在)，所謂用於「複合顏料之表面處理」者，故與上述黏著用之無機化合物或有機化合物(也稱為「黏著用無機化合物及/或有機化合物」)，機能不同。因此，在此適宜區別「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」。

又，無「黏著用」或「表面用」的表示，無法由前後文意判斷時，通常表示「黏著用」。

[0058] 這種表面處理用無機化合物，可列舉例如矽、鋁、鎢、銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可使用二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎢、氧化銻、氧化亞錫、氧化銻、氧化鋅、氧化鈦等。藉由以此等無機化合物處理複合顏料，可提高耐酸性、耐候性，或改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0059] 又，使存在於本發明之複合顏料表面的表面處理用有機化合物，可列舉矽氧樹脂等之有機矽化合物、矽氧烷、矽烷偶合劑、硬脂酸、月桂酸等之羧酸、多元醇、胺等。藉由以此等有機化合物處理消光劑，可改良樹

脂等對分散媒之分散性。

[0060] 本發明之複合顏料，例如可使用如以下的方法製造。亦即，將體質顏料與無機化合物源添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化。

本發明中之「無機化合物源」係指藉由後述之漿料之pH調整，以無機化合物析出者。這種無機化合物源，可列舉例如矽酸鈉、鋁酸鈉、硫酸鋁、硫酸鋯、氯化亞錫、四氯化鈦等。無機化合物源較佳為矽酸鈉。矽酸鈉可與JIS 1408-1966所規定之1號、2號、3號一同使用，從取得之容易度、操作的觀點，較佳為3號為佳。

[0061] 在此，上述漿料之調製係將無機化合物源之體積(Va)與體質顏料之體積(Vb)之體積比(Va/Vb)設定為0.1~3為佳。在此，無機化合物源之體積(Va)係指後述pH調整的結果，換算成析出之無機化合物時的體積。藉由設為這種體積比，可得到利用無機化合物所得之充分的黏著作用，可將複合顏料設為適度的大小(較佳的粒度分布)。

[0062] 接著，藉由上述漿料之pH調整，來自無機化合物源之無機化合物析出，以無機化合物黏著體質顏料。

無機化合物源使用矽酸鈉時，將上述漿料加熱，保持50~100℃左右，同時添加稀硫酸，將pH調整為2~10為佳。藉此，抑制遊離之二氧化矽之生成，可得到適度大小(較佳的粒度分布)的複合顏料。以上述稀硫酸添加調整pH，將pH調整為6~9的範圍更佳，調整為7~8之範圍又更佳。

又，無機化合物源使用硫酸鋁時，將上述漿料加熱，保持50~100℃左右，同時添加苛性鈉(氫氧化鈉)，將pH調整為4~13為佳。

[0063] 上述步驟後，必要時，可以習知的方法脫水洗淨、乾燥，進行適宜粉碎。又必要時，可將上述乾燥後者以更高的溫度燒成。燒成溫度可適宜設定，例如300~900℃左右為佳。

[0064] 以上說明以無機化合物黏著體質顏料的方法，但是也可以有機化合物黏著體質顏料。亦即，將體質顏料與有機化合物(陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等之高分子化合物所成之有機系凝聚劑、有機系凝結劑等)添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化，黏著體質顏料。藉此，可製造以有機化合物黏著體質顏料的複合顏料。

[0065] 以上述各種方法製造之本發明之複合顏料，為了除去粗大粒子之目的，可進行分級。可以粉碎或篩進行分級。以粉碎之分級方法無特別限定，可列舉例如衝擊式粉碎機等。以篩之分級方法，可列舉濕式分級、乾式分級等。

[0066] 將本發明之複合顏料再以表面處理用無機化合物及/或有機化合物進行表面處理時，可使用濕式法或乾式法等之習知的方法實施。此時，為了避免破壞製作的複合顏料時，避免施加高扭力的處理方法為佳。例如濕式法係將水或有機溶劑添加於本發明之複合顏料與無機化合

物及/或有機化合物中，可藉由混合將本發明之消光劑以無機化合物及/或有機化合物進行表面處理。

[0067] 本發明之複合顏料可用於各種用途。例如可適合作為調配於建築物壁面塗裝用(外裝、內裝、天花板、地板或浴槽、廚房、廁所等之牆面或地板等)或建材塗裝用、車輛塗裝用、家具塗裝用、電氣機械製品塗裝用等之塗料組成物中的消光劑使用。又，本發明之複合顏料，可作為消光劑調配於塑膠、橡膠、乳膠、彈性體等。作為消光劑使用時，也可使用本發明之複合顏料本身，也可與以往的消光劑、著色材、添加劑等混合使用。此外，本發明之複合顏料，也可作為增量劑、添加劑、填充劑、體質顏料、流動性賦予劑、強度補助劑、光學的性質之改善劑等，調配於各種塗料組成物或塑膠、橡膠、乳膠、彈性體、陶瓷、玻璃、金屬等。

[0068] 本發明之塗料組成物係含有上述複合顏料與樹脂者，必要時，含有著色材、分散劑、添加劑、溶劑等。

本發明之塗料組成物所含有之樹脂，可列舉酚樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸基醇酸樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸基乳化樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚烯烴樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、改質環氧樹脂、矽氧樹脂、丙烯酸基矽氧樹脂、氟樹脂等之各種塗料用樹脂。

[0069] 著色材可使用顏料、染料等。本發明之塗料

組成物所含有的顏料，可使用各種無機系的顏料(二氧化鈦、氧化鋅、鉛白、低次氧化鈦、酸氮化鈦(鈦黑)、碳黑、骨黑(骨碳)、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑、氧化鐵、鉬紅、鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃、群青、普魯士藍、鈷藍、鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠、鈷-鋁-鉻系綠、鈷-鈦-鎳-鋅系綠等)或、各種有機系的顏料(色澱紅4R、ITR紅、萘酚紅、吡唑啉酮橙、吡唑啉酮紅、benzimidazolon橙、watching red、色澱紅R、棗紅(bordeaux)10B、Bon maroon light、蔥醌紅、二蔥醌紅、蔥嵌蔥醌(anthanthrone)紅、蔥嵌蔥醌橙、茈紅、茈深紅、茈紫、茈酮橙、喹吡啶酮紅、喹吡啶酮紫、喹吡啶酮洋紅色、二甲基洋紅色、二氯喹吡啶酮洋紅色、二氯洋紅色、喹吡啶酮深紅(maroon)、喹吡啶酮猩紅色(scarlet)、二酮吡咯並吡咯、堅牢黃、苯并咪唑酮(benzimidazolon)黃、美術黃(Diarylide Yellow)、異吡啶啉黃、喹酞酮黃、酞菁綠、氯化酞菁綠、溴化酞菁綠、酞菁藍、還原天藍(threne blue)、二噁嗪紫等)。又，染料可使用鹼性染料(羅丹明：Rhodamine)、Bismarck綠、孔雀石綠綠、甲基紫等)、直接染料(剛果紅：congo red)、直接猩紅(direct scarlet)等)、酸性染料(甲基黃(metanil yellow)、苯胺黑、抗酸性紅(Acid Fast Red)等)、含金屬錯鹽染料、油溶性染料等。可使用選自由此等著色材中之至少一種。

又，由於未在塗料組成物中調配著色材，可形成透明

(半透明)的消光塗料。這種透明(半透明)的消光塗料，在車輛用的用途等中，可作為由基底層(將著色光澤塗料或光輝性塗料等塗佈於基材而形成的層)上進行塗裝的面塗層(top coat)使用。

[0070] 本發明之塗料組成物所含有之添加劑，可列舉各種一般使用的乳化劑、不凍劑、pH調整劑、增黏劑、消泡劑等。溶劑可列舉水、甲苯、二甲苯、礦油精、丙酮、甲基乙基酮、甲醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸胺、乙二醇等。分散劑可配合合成複合顏料時所用之無機化合物的種類適宜選擇。例如上述無機化合物使用二氧化矽時，因上述複合顏料表面存在有二氧化矽，故表面為稍微酸性。此時，分散劑使用具有胺價之分散劑更佳。具體而言，可列舉BYK公司製「DISPERBYK(註冊商標)-183」、「DISPERBYK(註冊商標)-184」、「DISPERBYK(註冊商標)-185」等。

將複合顏料與樹脂，必要時，將上述著色材、分散劑、添加劑、溶劑等以分散機攪拌，必要時，經脫泡可調製本發明的塗料組成物。

[0071] 本發明之塗料組成物，在光澤塗料中添加本發明之複合顏料等，作為著色的消光塗料時，複合顏料的添加量，較佳為0.1~10質量%，更佳為1~5質量%。

又，將著色材之含量設為極少量，或不含著色材，作為透明(半透明之)面塗層用消光塗料時，複合顏料之顏料體積濃度(PVC)較佳為5~40%之範圍，更佳為10~30%之範

圍，又更佳為15~25%之範圍。藉由設為這種範圍，維持基底層之發色，可作為可充分抑制亮光的面塗層用消光塗料。

[0072] 本發明之塗膜係將上述塗料組成物塗佈於對象物，使硬化者。亦即，將上述塗料組成物使用刷毛・羊毛滾輪等，塗佈於對象物，使乾燥可得到本發明之塗膜。對象物可列舉建材(混凝土、砂漿(Mortar)、石膏、灰泥(Stucco)、塑膠、玻璃、陶器、石、木等)或車輛本體(金屬製、塑膠製)、家具或電氣機械製品(塑膠製、玻璃製、陶器製、石製、木製等)。對象物也可為使用與本發明之塗料組成物不同的塗料組成物(光澤塗料、光輝性塗料等)預先塗裝者。

[0073]

[本發明(本案第2發明)之實施形態]

本發明之複合顏料係至少將氧化鈦顏料與體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著的複合顏料。

[0074] 本發明之複合顏料係至少將氧化鈦顏料與體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著的形態。複合顏料可為各種態樣，但是代表性可列舉至少複數個之氧化鈦顏料與複數個之體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著的態樣。此時，同種的構成粒子(氧化鈦顏料彼此、或體質顏料彼此)並非在特定處結塊而存在，而是在氧化鈦顏料之間存在有體質顏料的狀態為佳。體質顏料發揮間隔物的功用，可提高低光澤性(亮光抑制效果)或隱蔽

性。當然，不一定需要在全部的氧化鈦顏料間存在有體質顏料，也可在複合顏料之一部分的區域形成同種的構成粒子結塊而存在的區域，但是巨觀(macro)複合顏料時，複數之氧化鈦顏料與體質顏料，均勻地分散存在的態樣為佳。

又，複合顏料中，由使複數個之氧化鈦顏料與體質顏料分散配置的觀點時，氧化鈦顏料及/或體質顏料的形狀，較佳為球狀或略球狀。

[0075] 在此，如上述，為了容易取得複合顏料中之複數個之氧化鈦顏料與體質顏料，均勻地分散存在的態樣時，體質顏料之平均一次粒徑為與氧化鈦粒子之平均一次粒徑相同程度或比氧化鈦粒子之平均一次粒徑更小為佳。具體而言，將氧化鈦粒子之平均一次粒徑設為1時，體質顏料之平均一次粒徑為0.1~1.5為佳，更佳為0.5~1。如此，藉由使用與氧化鈦顏料相同程度、或比氧化鈦顏料更小的體質顏料時，在氧化鈦顏料間，體質顏料容易作為間隔物產生機能的緣故。

平均一次粒徑可使用與上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述之測量平均一次粒徑所用之電子顯微鏡法相同的方法進行測量。

[0076] 又，氧化鈦顏料與體質顏料係藉由無機化合物及/或有機化合物，可成為彼此幾乎無間隙(密複合化)狀態，也可為適度形成有間隙(粗複合化)狀態。又，上述密複合化之狀態者(一次複合粒子)複數個集合，也可形成在

一次複合粒子彼此之間適度形成有間隙的二次複合粒子。複合顏料粒子的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀，但是更佳為球狀、略球狀等。

[0077] 本發明之複合顏料中，無機化合物及/或有機化合物係使複合顏料之構成粒子(氧化鈦顏料及體質顏料等)黏著。因此，必須至少存在於構成粒子之間，此外，也可以被覆複合顏料表面(具體而言，複合顏料之粒子表面)之一部分或全部而存在。此時，著眼於兩者之機能，前者(黏著複合顏料之前述構成粒子用的無機化合物及/或有機化合物)稱為「黏著用無機化合物及/或有機化合物」，後者(被覆複合顏料表面之一部分或全部而存在，亦即「複合顏料之表面處理」用的無機化合物及/或有機化合物)稱為「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」，以適當區別。

又，「黏著用」或「表面用」的表示，無法由前後文意判斷時，通常表示「黏著用」。

[0078] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之累積90%徑(D90)(體積累積分布中之累積90%徑)為20 μ m以下者為佳，更佳為10 μ m以下。

複合顏料之累積90%徑(D90)可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量。這種裝置例如可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置「LA-910」(堀場製作所製)。

[0079] 一般的平光型乳膠塗料，展現消光效果，但是塗膜表面變粗糙。結果塗膜的觸感為粗糙，或塗膜容易附著汙垢，且常除污不易。相對於此，使用累積90%徑(D90)為 $20\mu\text{m}$ 以下之本發明的複合顏料時，因塗膜表面變得平滑，而展現低光澤性(亮光抑制效果)，可使展現塗膜的觸感平滑之獨特的創意性。同時塗膜不易附著汙垢，且可賦予容易除污的機能性。

[0080] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之中值徑D50(體積累積分布中之累積50%徑)為 $1\sim 10\mu\text{m}$ 為佳，更佳為 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。藉由將這種本發明之複合顏料作為塗料化使用，可使塗膜表面更平滑。結果展現低光澤性(亮光抑制效果)，更提高塗膜之觸感平滑度、塗膜不易附著汙垢度(容易除污度)。

複合顏料之中值徑D50係與上述D90同樣，可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置「LA-910」(堀場製作所製)等測量。

[0081] 構成本發明之複合顏料的氧化鈦顏料，其平均一次粒徑較佳為 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ ，又更佳為 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 。藉由將氧化鈦顏料之平均一次粒徑設為上述範圍內，使氧化鈦顏料與體質顏料進行複合化時，可使複合顏料形成適度的大小。結果可提高低光澤性(亮光抑制效果)與隱蔽性，又，使塗膜的觸感更平滑者，故較佳。

氧化鈦顏料的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球

狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀。

[0082] 氧化鈦顏料的結晶型，可使用銳鈦礦型、金紅石型、板鈦礦型之任一者，但是使用金紅石型、銳鈦礦型為佳。將複合顏料調配於塗料樹脂等時，從抑制因光觸媒活性所致之塗料樹脂劣化的觀點，使用金紅石型更佳。又，氧化鈦粒子可使用以所謂的硫酸法、氯法之任一的方法製造者。

[0083] 構成本發明之複合顏料之體質顏料，可列舉碳酸鈣(輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、沉降性(合成)碳酸鈣等)、硫酸鋇(沉降性(合成)硫酸鋇等)、重晶石粉、滑石、高嶺土、黏土、氫氧化鋁、白碳(white carbon)等。體質顏料較佳為碳酸鈣、硫酸鋇。

如後述，本發明之複合顏料中，體質顏料係進入氧化鈦顏料彼此之間，作為在粒子間設置適度的間隔用之間隔物的機能。為了實現這種機能時，體質顏料之體積變得重要。因此，碳酸鈣係比重比較小，即使以少的使用量也可確保充分的體積。因此，由成本的觀點時，體質顏料使用碳酸鈣更佳。又，碳酸鈣之中，特佳為沉降性(合成)碳酸鈣。沉降性(合成)碳酸鈣係因容易設計成所期望之粒子尺寸，容易取得所期望之粒徑者的緣故。

[0084] 構成本發明之複合顏料的體質顏料，其平均一次粒徑較佳為 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ ，又更佳為 $0.1\sim 0.35\mu\text{m}$ 。藉由將體質顏料之平均一次粒徑設為上述範

圍內，使氧化鈦顏料與體質顏料進行複合化時，可使複合顏料形成適度的大小，可提高低光澤性(亮光抑制效果)與隱蔽性，同時使塗膜的觸感更平滑者，故較佳。

體質顏料的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀。

[0085] 本發明之複合顏料中，氧化鈦顏料與體質顏料之含有率可適宜設定，以質量比，當氧化鈦的質量設為1時，體質顏料之質量較佳為0.01~100，更佳為0.1~10，又更佳為0.2~1。

[0086] 為了將上述氧化鈦顏料與體質顏料強固黏著時，使用無機化合物及/或有機化合物。無機化合物可列舉例如矽、鋁、鋯、銻、錫、銻、鋅等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可使用二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋯、氧化銻、氧化銻、氧化鋅等。

[0087] 上述無機化合物，從抑制複合顏料之比表面積增大，伴隨此之吸油量增大的觀點，使用二氧化矽為佳。藉此，可抑制塗料化時之塗料之黏度增大。

[0088] 本發明之複合顏料中，黏著使用無機化合物時(亦即，使用黏著用無機化合物時)、顏料成分(氧化鈦及體質顏料等)與無機化合物之含有率，以質量比，當顏料成分的質量設為1時，無機化合物的質量較佳為0.01~100，更佳為0.05~10，又更佳為0.1~0.5。

[0089] 構成本發明之複合顏料的黏著用有機化合

物，可使用有機系凝聚劑、有機系凝結劑等。有機系凝聚劑、有機系凝結劑，只要是藉由其高分子鏈，可連結複數粒子，使凝聚者時，即無特別限定，可使用陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等的高分子化合物。有機化合物之含有率可適宜設定，但是以質量比，當顏料成分的質量設為1時，有機化合物的質量較佳為0.001~1，更佳為0.001~0.1，又更佳為0.01~0.05。

[0090] 本發明之複合顏料，可在表面具有表面處理用無機化合物及/或有機化合物。如上述，此無機化合物及/或有機化合物係以被覆本發明之複合顏料表面之一部分或全部的方式存在，所謂用於「複合顏料之表面處理」者，故與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」，機能不同。因此，在此區別「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」。

[0091] 這種表面處理用無機化合物，可列舉例如上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，以表面處理用無機化合物所例示者。

[0092] 又，使存在於本發明之複合顏料表面的表面處理用有機化合物，可列舉在上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]，使存在於複合顏料表面之有機化合物所例示者，藉由將複合顏料以此等之表面處理用有機化合物處理，可改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0093] 本發明之複合顏料，除了氧化鈦顏料、體質顏料外，必要時，可適宜摻合各種的著色顏料、有機顏

料、有機染料、遮熱顏料等的機能性顏料。

[0094] 本發明之複合顏料，可以各種習知的方法製造，例如可以造粒機造粒，但是難以製造微細的複合顏料。因此，調製至少包含氧化鈦顏料與體質顏料與無機化合物及/或有機化合物的漿料，攪拌下，至少將氧化鈦顏料與體質顏料，以無機化合物及/或有機化合物黏著時，可容易製造中值徑D50及累積90%徑(D90)在上述範圍之微細的複合顏料，故為較佳的方法。

[0095] 具體而言，將氧化鈦顏料與體質顏料(碳酸鈣、硫酸鋇等)等與無機化合物及/或有機化合物添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化。無機化合物較佳為矽酸鈉，可與JIS 1408-1966所規定之1號、2號、3號一同使用，從取得之容易度、操作的觀點，較佳為3號為佳。將此漿料加熱，保持50~100℃左右，同時添加稀硫酸，調整pH。此時，因使用之體質顏料，調整之pH值不同。例如體質顏料使用碳酸鈣時，pH調整為7.0~10.0左右。體質顏料使用硫酸鋇時，pH調整為3.0~10.0左右。藉此，在溶液中，可得到複數個之氧化鈦顏料與體質顏料以無機化合物及/或有機化合物黏著的複合顏料。為了可得到更適當尺寸的複合顏料時，將pH調整為7.0~7.5的範圍為佳。然後，必要時，以習知的方法脫水洗淨、乾燥，適宜粉碎後，可製造本發明的複合顏料。又，必要時，可將上述乾燥者以更高的溫度燒成。燒成溫度可適宜設定，例如300~900℃左右為佳。

[0096] 以各種習知的方法製造之本發明的複合顏料，為了除去粗大粒子之目的，可進行分級。可以粉碎或篩進行分級。以粉碎或篩之分級方法，可使用與上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述之分級方法相同的方法進行。

[0097] 將本發明之複合顏料以表面處理用無機化合物及/或有機化合物進行表面處理時，可使用濕式法或乾式法等之習知的方法實施，此時較佳的實施態樣係如[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述者。

[0098] 本發明之複合顏料，可作為具有低光澤性(亮光抑制效果)之白色顏料(消光用顏料)，用於各種的用途。例如可適合用於建築物壁面塗裝用顏料(外裝、內裝、天花板、地板或浴槽、廚房、廁所等之牆面或地板等)或建材塗裝用顏料、汽車塗裝用顏料、家具塗裝用顏料、電氣機械製品塗裝用顏料。又，這種消光用顏料，可取代所謂的消光劑，摻合使用於各種的塗料中。

[0099] 本發明之塗料組成物係含有上述複合顏料者，除複合顏料外，必要時，可含有樹脂、分散劑、添加劑、溶劑等。例如，樹脂可列舉在上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，塗料組成物所含有之樹脂所例示者。添加劑可列舉各種一般使用的乳化劑、不凍劑、pH調整劑、增黏劑、消泡劑等。溶劑可列舉水、甲苯、二甲苯、礦油精、丙酮、甲基乙基酮、甲醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸胺、乙二醇等。分散劑可配合製作複合顏料時所

用之無機化合物及/或有機化合物的種類選擇。例如上述複合顏料使用二氧化矽時，因上述複合顏料表面存在有二氧化矽，故表面狀態為稍微酸性。此時，分散劑使用具有胺價之分散劑更佳。

複合顏料與必要時之上述樹脂、分散劑、添加劑、溶劑等，以分散機攪拌，必要時，經脫泡可調製本發明的塗料組成物。

[0100] 本發明之塗料組成物係將顏料體積濃度(PVC)調整為30%~60%之範圍為佳。重視抑制塗膜之光澤時，更佳為上述範圍之下限側，具體而言，顏料體積濃度設為30~40%。又，重視提高塗膜的隱蔽性時，更佳為上述範圍之上限側，具體而言，將顏料體積濃度設為50~60%。

[0101] 本發明之塗膜係將上述塗料組成物塗佈於被塗佈物，使硬化者。亦即，將上述塗料組成物使用刷毛、羊毛滾輪等，塗佈於被塗佈物，使乾燥可得到本發明之塗料塗膜。被塗佈物可列舉建材(混凝土、砂漿、石膏、灰泥、塑膠、玻璃、陶器、石、木等)或汽車之車體(金屬製、塑膠製)、家具或電氣機械製品等(塑膠製、玻璃製、陶器製、石製、木製等)。

[0102]

[本發明(本案第3發明)之實施形態]

本發明之複合顏料係將無機著色顏料以無機化合物黏著者，無機著色顏料之複數個的粒子經由無機化合物，使集成粒狀者。

本發明中，「無機著色顏料」係指以無機化合物為主成分，呈現白色、黑色等之無彩色、或紅色、黃色、藍色等之有彩色的顏料。白色之無機著色顏料之例，可列舉二氧化鈦、氧化鋅、鉛白等。黑色之無機著色顏料之例，可列舉低等級氧化鈦、酸氮化鈦(鈦黑)、碳黑、骨黑(骨碳)、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑等。紅色之無機著色顏料之例，可列舉氧化鐵、鉬紅等。黃色之無機著色顏料之例，可列舉鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃等。藍色之無機著色顏料之例，可列舉群青、普魯士藍、鈷藍等。綠色之無機著色顏料之例，可列舉鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠、鈷-鋁-鉻系綠、鈷-鈦-鎳-鋅系綠等，可使用選自此等無機著色顏料中之至少一種。

[0103] 作為無機著色顏料使用二氧化鈦時，二氧化鈦顏料之結晶型，可使用銳鈦礦型、金紅石型、板鈦礦型之任一，但是使用金紅石型、銳鈦礦型為佳。將複合顏料調配於塗料樹脂等時，從抑制因光觸媒活性所致之塗料樹脂劣化的觀點，使用金紅石型更佳。又，二氧化鈦粒子可使用以所謂的硫酸法、氯法之任一的方法製造者。

[0104] 構成本發明之複合顏料之無機著色顏料之大小，其平均一次粒徑為 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 為佳，更佳為 $0.15\sim 0.7\mu\text{m}$ ，又更佳為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 。將無機著色顏料之平均一次粒徑設為上述範圍內時，以無機化合物及/或有機化合物黏著無機著色顏料使複合化時，可將複合顏料設為

適度的大小(較佳的粒度分布)。

平均一次粒徑，可使用與上述[本發明(本案第1發明)]之實施形態]所述之測量平均一次粒徑所用之電子顯微鏡法相同的方法進行測量。

[0105] 無機著色顏料的形狀，可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀。

[0106] 為了將上述無機著色顏料強固黏著使用的無機化合物，可列舉例如矽、鋁、鋯、銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可列舉二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋯、氧化銻、氧化亞錫、氧化銻、氧化鋅、氧化鈦等，可使用選自無機化合物中之至少一種。

[0107] 上述無機化合物，較佳為無機矽化合物，特佳為二氧化矽。藉由使用無機矽化合物，可將複合顏料之比表面積或吸油量設為適度的值，調配有此無機矽化合物之塗料處理容易。

[0108] 本發明之複合顏料中，無機著色顏料之黏著使用無機化合物時，無機著色顏料與無機化合物之含有率為如下的比率為佳。亦即，將顏料成分之體積設為1時，無機化合物之體積，較佳為0.3~2，更佳為0.4~1.5，又更佳為0.5~1。

[0109] 上述無機著色顏料之黏著，也可使用具有與無機化合物相同效果的有機化合物。有機化合物可使用有

機系凝聚劑、有機系凝結劑等。有機系凝聚劑、有機系凝結劑，只要是藉由其高分子鏈，可連結複數粒子，使凝聚者時，即無特別限定，可使用陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等的高分子化合物。有機化合物之含有率可適宜設定。

[0110] 本發明之複合顏料係無機著色顏料藉由無機化合物及/或有機化合物黏著之集合體的形態。此時，可成為無機著色顏料之間幾乎無間隙(密複合化)狀態，也可為適度形成有間隙(粗複合化)狀態。又，上述密複合化之狀態者(一次集合體)複數個集合，也可形成在一次集合體彼此之間適度形成有間隙的二次集合體。複合顏料的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀，但是更佳為球狀、略球狀等。

[0111] 本發明之複合顏料中，無機化合物及/或有機化合物，為了達成該機能(黏著無機著色顏料彼此的機能)，因此，必須至少存在於無機著色顏料粒子之間，此外，也可被覆複合顏料表面之一部分或全部，來含有無機化合物及/或有機化合物。此時，著眼於兩者之機能，前者(黏著無機著色顏料彼此用的無機化合物及/或有機化合物)稱為「黏著用無機化合物及/或有機化合物」，後者(被覆複合顏料表面之一部分或全部而存在，亦即「複合顏料之表面處理」用的無機化合物及/或有機化合物)稱為「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」，以適當區別。

又，無「黏著用」或「表面用」之表示，無法由前後文意判斷時，通常表示「黏著用」。

[0112] 本發明之複合顏料具有特定的粒度分布。亦即，以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量的體積累積分布中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之複合顏料之存在比率為全體之50%以上，累積90%徑(D90)為 $30\mu\text{m}$ 以下。

複合顏料之體積粒度分布之測量，例如可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置「LA-910」(堀場製作所製)。

[0113] 體積累積分布中，因粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之複合顏料的存在比率為全體之50%以上，調配於塗料(塗膜)的狀態，可形成具有塗膜為低光澤(低亮光)。具體而言，以顏料體積濃度(PVC)40%調製塗料，將此塗膜化，依據JIS K5600-4-7：1999測量鏡面光澤度時，可將幾何學條件 60° 之鏡面光澤度設為5%以下。此乃是不僅限於一般被稱為「7分亮光(60° 之鏡面光澤度為55~65%)」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，而是可抑制亮光至被稱為「消光」的程度。又，幾何學條件 85° 之鏡面光澤度也可為40%以下，可充分地抑制所謂的「底亮光」。

[0114] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之複合顏料之存在比率為全體之30%以上時，可實現更低之光澤(低亮光)的塗膜，故較佳。藉此，依據JIS K5600-4-7：1999測量之幾何學條件 85° 之鏡面光澤度(所謂的底亮光)可抑制在30%以下。此外，體積累積分布中，粒徑為

5 μm 以上之複合顏料之存在比率為全體之20%以上時，可將幾何學條件85°之鏡面光澤度(底亮光)抑制至10%以下，故更佳。

[0115] 又，本發明之複合顏料係由於體積累積分布中之累積90%徑(D90)為30 μm 以下，可實現平滑的塗膜觸感。由塗膜觸感的觀點時，累積90%徑(D90)較佳為20 μm 以下，更佳為15 μm 以下。

塗膜觸感之評價指標，例如可使用塗膜的摩擦係數，摩擦係數可使用MIU(平均摩擦係數)或、MMD(平均摩擦係數之變動)等。此等之摩擦係數，例如可使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量。

本發明之複合顏料，藉由將累積90%徑(D90)設為15 μm 以下，可將MMD(平均摩擦係數之變動)之值設為0.02以下，較佳為0.01以下。

[0116] 本發明之複合顏料，除上述構成外，其外表面進一步可具有表面處理用無機化合物及/或有機化合物。如上述，此無機化合物及/或有機化合物係被覆本發明之複合顏料表面之一部分或全部的方式存在，所謂用於「複合顏料之表面處理」者，故與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」，機能不同。因此，在此區別「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」。

[0117] 這種表面處理用無機化合物，可列舉例如矽、鋁、鋯、銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化

物、水和氧化物等。更具體而言，可使用二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋯、氧化銻、氧化亞錫、氧化銻、氧化鋅、氧化鈦等。藉由以此等無機化合物處理複合顏料，可提高耐酸性、耐候性，或改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0118] 又，使存在於本發明之複合顏料表面的有機化合物，可列舉在上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]所例示之表面處理用有機化合物，藉由將複合顏料以此等之有機化合物處理，可改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0119] 本發明之複合顏料，例如可使用以下的方法製造。亦即，將無機著色顏料與無機化合物源添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化。

本發明中之「無機化合物源」係指藉由後述之漿料之pH調整析出，成為黏著無機著色顏料的無機化合物者。這種無機化合物源，可列舉例如矽酸鈉、鋁酸鈉、硫酸鋁、硫酸鋯、氯化亞錫、四氯化鈦等。無機化合物源較佳為矽酸鈉。矽酸鈉可與JIS 1408-1966所規定之1號、2號、3號一同使用，從取得之容易度、操作的觀點，使用3號為佳。

[0120] 在此，上述漿料之調製係將無機化合物源之體積(Va)與前述無機著色顏料之體積(Vb)之體積比(Va/Vb)設定為0.3~2為佳。無機化合物源之體積(Va)係指換算成藉由後述pH調整析出之無機化合物時的體積。漿料中之無機化合物源的量過少時，無法得到充分的黏著作用，無法

得到具有所期望之粒徑(粒度分布)的複合顏料。

又，包含無機著色顏料與無機化合物源之漿料的固體成分濃度係75~450g/L，較佳為100~400g/L。設為這種固體成分濃度，容易得到上述所期望之粒度分布的複合顏料。

[0121] 接著，藉由調整上述漿料之pH，來自無機化合物源之無機化合物析出，以黏著無機著色顏料。

無機化合物源使用矽酸鈉時，將上述漿料加熱，保持50~100℃左右，同時添加稀硫酸，將pH調整為2~10為佳。藉此，在溶液中，可得到以二氧化矽黏著複數個之無機著色顏料的複合顏料。又，此時之pH越低，越容易析出未與無機著色顏料複合化之遊離的二氧化矽，複合顏料所含有之遊離之二氧化矽量變多。結果將複合顏料進行塗料化時，有黏度增大的傾向。又，此時之pH越高(具體為pH9~10附近時)，複合顏料之粒徑容易變小，消光效果有變低的傾向。基於此理由，以上述稀硫酸添加調整pH，將pH調整為6~9的範圍較佳，調整為7~8之範圍更佳。

又，無機化合物源使用硫酸鋁時，將上述漿料加熱，保持50~100℃左右，同時添加苛性鈉(氫氧化鈉)，將pH調整為4~13為佳。

[0122] 上述步驟後，必要時，可以習知的方法脫水洗淨、乾燥，進行適宜粉碎。又必要時，可將上述乾燥後者以更高的溫度燒成。燒成溫度可適宜設定，例如300~900℃左右為佳。

[0123] 以上說明以無機化合物黏著無機著色顏料的方法，但是也可以有機化合物黏著無機著色顏料。亦即，將無機著色顏料與有機化合物(陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等之高分子化合物所成之有機系凝聚劑、有機系凝結劑等)添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化，黏著無機著色顏料。藉此，可製造以有機化合物黏著無機著色顏料的複合顏料。

[0124] 以上述各種方法製造之本發明之複合顏料，為了除去粗大粒子之目的，可進行分級。可以粉碎或篩進行分級。以粉碎或篩之分級方法，可以與上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述之分級方法相同的方法進行。

[0125] 將本發明之複合顏料再以表面處理用無機化合物及/或有機化合物進行表面處理時，可使用濕式法或乾式法等之習知的方法實施，此時較佳的實施態樣係如[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述。

[0126] 本發明之複合顏料，可作為具有消低效果的顏料(消光用顏料)，用於各種的用途。例如可適合用於建築物壁面塗裝用顏料(外裝、內裝、天花板、地板或浴槽、廚房、廁所等之牆面或地板等)或建材塗裝用顏料、汽車塗裝用顏料、家具塗裝用顏料、電氣機械製品塗裝用顏料。又，這種消光用顏料，可取代所謂的消光劑(與顏料成分分開添加、抑制亮光用的成分)，摻合於各種的塗料中使用。

[0127] 本發明之塗料組成物係含有上述複合顏料者，除複合顏料外，必要時，可含有樹脂、分散劑、添加劑、溶劑等。此等樹脂、添加劑、溶劑之具體例，可列舉在上述[本發明(本案第2發明)之實施形態]中，塗料組成物所含有之樹脂、添加劑、溶劑所例示者。分散劑可配合製作複合顏料時所用之無機化合物及/或有機化合物的種類選擇。例如上述複合顏料使用二氧化矽時，因上述複合顏料表面存在有二氧化矽，故表面狀態為稍微酸性。此時，分散劑使用具有胺價之分散劑更佳。

複合顏料與必要時之上述樹脂、分散劑、添加劑、溶劑等，以分散機攪拌，必要時，經脫泡可調製本發明的塗料組成物。

[0128] 本發明之塗料組成物係將顏料體積濃度(PVC)調整為10%~60%之範圍為佳。重視抑制塗膜之光澤時，更佳為上述範圍之下限側，具體而言，顏料體積濃度設為20~40%。又，重視提高塗膜的隱蔽性時，更佳為上述範圍之上限側，具體而言，將顏料體積濃度設為50~60%。

[0129] 本發明之塗膜係將上述塗料組成物塗佈於被塗佈物，使硬化者。亦即，將上述塗料組成物使用刷毛、羊毛滾輪等，塗佈於被塗佈物，使乾燥可得到本發明之塗料塗膜。被塗佈物可列舉建材(混凝土、砂漿、石膏、灰泥、塑膠、玻璃、陶器、石、木等)或汽車之車體(金屬製、塑膠製)、家具或電氣機械製品(塑膠製、玻璃製、陶器製、石製、木製等)。

[0130]

[本發明(本案第4發明)之實施形態]

本發明之複合顏料係將含有鋅元素之無機著色顏料以無機化合物黏著者。本發明中「無機著色顏料」係指以無機化合物為主成分，呈現白色、黑色等之無彩色、或紅色、黃色、藍色等之有彩色的顏料。白色、黑色、紅色、黃色、藍色、綠色之各種無機著色顏料之例，可列舉在[本發明(本案第3發明)之實施形態]中作為「無機著色顏料」所例示之各種無機著色顏料。

[0131] 由複合顏料之泛用性的觀點時，無機著色顏料係使用白色者為佳，其中使用二氧化鈦顏料更佳。作為無機著色顏料使用二氧化鈦顏料時，二氧化鈦顏料之結晶型，可使用銳鈦礦型、金紅石型、板鈦礦型之任一者，但是使用金紅石型、銳鈦礦型為佳。將複合顏料調配於塗料樹脂等時，從抑制因光觸媒活性所致之樹脂劣化的觀點，使用金紅石型更佳。又，二氧化鈦顏料可使用以所謂的硫酸法、氯法之任一的方法製造者。

[0132] 構成本發明之複合顏料之無機著色顏料之大小，其平均一次粒徑為 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 為佳，更佳為 $0.15\sim 0.7\mu\text{m}$ ，又更佳為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 。將無機著色顏料之平均一次粒徑設為上述範圍內時，以無機化合物黏著無機著色顏料使複合化時，可將複合顏料設為適度的大小(較佳的粒度分布)。

平均一次粒徑，可使用與上述[本發明(本案第1發明)]

之實施形態]等所述之測量平均一次粒徑所用之電子顯微鏡法相同的方法進行測量。

[0133] 無機著色顏料的形狀，可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀。

[0134] 本發明之複合顏料，除上述無機著色顏料外，也可含有體質顏料。亦即，本發明之複合顏料也可為將含有鋅元素之無機著色顏料與體質顏料以無機化合物黏著者。本發明中，「體質顏料」係指一般在展色劑中作為增量劑而被添加，用於改善流動性、強度或光學性質者，其本身之折射率、隱蔽力、及著色力較小者。體質顏料，可列舉例如碳酸鈣(輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、沉降性(合成)碳酸鈣等)、硫酸鋇(沉降性(合成)硫酸鋇等)、氫氧化鋁、碳酸鋇、重晶石粉(**Barite powder**)、高嶺土、滑石、黏土、白碳(**White Carbon**)等。

體質顏料之大小係以與無機著色顏料大致相同者為佳。具體而言，其平均一次粒徑較佳為 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ ，又更佳為 $0.1\sim 0.35\mu\text{m}$ 。

[0135] 藉由在複合顏料中使含有體質顏料(換言之，將複合顏料中之無機著色顏料之一部分以體質顏料置換)，可維持複合顏料之適度的大小(較佳的粒度分布)，可降低複合顏料之材料成本。

[0136] 本發明之複合顏料中，含有體質顏料時，無機著色顏料與體質顏料之含有比率可適宜設定。具體而

言，體積比中，將無機著色顏料之體積設為1時，體質顏料之體積較佳為0.1~2之範圍，更佳為0.5~1之範圍。

[0137] 黏著本發明之無機著色顏料(及體質顏料)所使用之無機化合物，可列舉例如在[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，作為黏著體質顏料使用之無機化合物所例示者。其中，較佳為無機矽化合物，可列舉例如矽之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。作為無機矽化合物，特佳為二氧化矽。藉由使用無機矽化合物，可將複合顏料之比表面積或吸油量設為適度的值，可使調配有此無機矽化合物的塗料之操作容易。

[0138] 本發明之複合顏料中，無機著色顏料(及體質顏料)與無機化合物之含有率如以下的比率為佳。亦即，當無機著色顏料(及體質顏料)之體積設為1時，無機化合物之體積較佳為0.3~2，更佳為0.4~1.5，又更佳為0.5~1。

[0139] 本發明之複合顏料係無機著色顏料(及體質顏料)藉由無機化合物黏著之集合體的形態。此時，可成為無機著色顏料(及體質顏料)之間幾乎無間隙(密複合化)狀態，也可為適度形成有間隙(粗複合化)狀態。又，上述密複合化之狀態者(一次集合體)複數個集合，也可形成在一次集合體彼此之間適度形成有間隙的二次集合體。複合顏料的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀，但是更佳為球狀、略球狀等。

[0140] 本發明之複合顏料中，無機化合物為了展現

該機能(顏料成分之黏著)，因此，必須至少存在於無機著色顏料(及體質顏料)粒子之間，此外，也可被覆複合顏料表面之一部分或全部的方式存在。

[0141] 本發明之複合顏料係在無機著色顏料中包含鋅元素。「無機著色顏料中包含鋅元素」係指無機著色顏料之粒子表面存在有鋅元素的狀態、及/或無機著色顏料之內部含有鋅元素(摻雜(dope)的狀態。無機著色顏料為氧化鋅的情形也同樣，係指在作為母體之氧化鋅的粒子表面及/或內部，存在著來自與母體不同之鋅元素的狀態。

藉由在複合顏料中含有鋅元素，可將複合顏料設為適度的大小(較佳的粒度分布)。又，可減少複合顏料所含有之細粒。一般，參與展現消光效果者為比較大的粒子，故細粒之低減，可增大比較大粒子之存在比率，結果可提高消光效果。鋅元素之含量係相對於無機著色顏料，以Zn換算，較佳為0.5~5質量%。

[0142] 鋅元素可存在於體質顏料粒子的表面，也可以含有(摻雜)於體質顏料之內部的狀態下存在。或也可存在於顏料成分(無機著色顏料及體質顏料)之粒子間之間隙或、黏著顏料成分彼此之無機化合物中。

鋅元素存在於至少無機著色顏料的粒子表面時，以無機化合物黏著無機著色顏料(及體質顏料)時，可使複合顏料形成更適合的大小(更佳的粒度分布)，故較佳。其理由雖不明確，推論因與無機化合物之親和性比較大的鋅元素(鋅化合物)存在於無機著色顏料(及體質顏料)的表面附

近，此等之集合化順利進行的緣故。

[0143] 上述鋅元素可以各種狀態存在於無機著色顏料中，但是以鋅氧化物、及/或鋅氫氧化物之狀態存在為佳。鋅氧化物或鋅氫氧化物，藉由後述之析出或燒成等的處理，可容易含於無機著色顏料中，可使複合顏料形成更適合的大小(更佳的粒度分布)。

[0144] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量的體積累積分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之70%以上為佳，更佳為全體之80%以上。複合顏料之體積粒度分布之測量，例如可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置「LA-910」(堀場製作所製)。

[0145] 這種粒度分布時，調配有此複合顏料的塗膜中，可以高次元實現亮光抑制效果。具體而言，針對顏料體積濃度(PVC)40%之塗膜進行測量之幾何學條件 60° 之鏡面光澤度當然可設為5%以下，可將幾何學條件 85° 之鏡面光澤度(底亮光)抑制至10%以下。

[0146] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中之累積90%徑(D90)為 $30\mu\text{m}$ 以下為佳。藉此，調配有複合顏料之塗膜中，展現高次元之亮光抑制效果，且可實現充分平滑的塗膜觸感。由塗膜觸感的觀點時，累積90%徑(D90)為 $20\mu\text{m}$ 以下更佳。

塗膜觸感之評價指標，例如可使用塗膜的摩擦係數，

摩擦係數可使用MIU(平均摩擦係數)或MMD(平均摩擦係數之變動)等。此等之摩擦係數，例如可使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量。

本發明之複合顏料，藉由將累積90%徑(D90)設為20 μ m以下，可將MMD(平均摩擦係數之變動)之值設為0.02以下。

[0147] 本發明之複合顏料係以JIS K 5101-13-1所記載的方法測量的吸油量為80(ml/100g)以下較佳。藉此，可充分地抑制在塗料中調配有本發明之複合顏料時之增黏。

[0148] 本發明之複合顏料，除上述構成外，其外表面進一步可具有表面被覆用之另外種類的表面處理用無機化合物及/或有機化合物。此無機化合物及/或有機化合物係存在於本發明之複合顏料表面(具體而言，被覆其表面之一部分或全部的方式存在)，所謂用於「複合顏料之表面處理」者，故與上述黏著用的無機化合物或有機化合物(也稱為「黏著用無機化合物及/或有機化合物」)，機能不同。因此，在此區別「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」。

又，無「黏著用」或「表面用」表示，無法由前後文意判斷時，通常係指「黏著用」。

[0149] 這種表面處理用無機化合物，可列舉例如矽、鋁、銦、銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可使用二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化銦、氧化銻(Antimony oxide)、氧化

亞錫、氧化鈾(cerium oxide)、氧化鋅、氧化鈦等。藉由以此等無機化合物處理複合顏料，可提高耐酸性、耐候性，或改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0150] 又，存在於本發明之複合顏料表面的表面處理用有機化合物，可列舉矽氧樹脂等之有機矽化合物、矽氧烷、矽烷偶合劑、硬脂酸、月桂酸等之羧酸或其鹽、多元醇、胺等。藉由以此等有機化合物處理複合顏料，可改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0151] 本發明之複合顏料，例如可使用如以下的方法製造。首先，準備含有鋅元素之無機著色顏料。

在此，「含有鋅元素」係指鋅元素存在於無機著色顏料粒子表面的狀態，當然也包含鋅元素存在於無機著色顏料之粒子內部的狀態。

[0152] 例如，調整包含無機著色顏料與鋅化合物源之漿料的pH，使鋅化合物析出於無機著色顏料的表面。作為鋅化合物源，可使用藉由pH調整，可使所期望之鋅化合物析出者。例如，將硫酸鋅·七水合物、或氯化鋅等作為鋅化合物源使用，藉由將漿料之pH調整為8~8.5左右，可使鋅之氧化物、及/或氫氧化物析出於無機著色顏料的表面。此時，pH之調整時，可使用氫氧化鈉等的鹼。

[0153] 又，混合無機著色顏料與鋅化合物，藉由將此混合物加熱(燒成)，也可調製在粒子表面、或粒子內部具有鋅元素之無機著色顏料。關於鋅化合物之添加量或加熱(燒成)的溫度，可依據無機著色顏料之種類等適宜設

定。

[0154] 此外，作為無機著色顏料，使用二氧化鈦顏料時，如下述，也可準備在粒子表面具有鋅化合物的二氧化鈦顏料。亦即，混合二氧化鈦之水合物與作為燒成處理劑之鋅化合物，進行燒成。鋅化合物之量係相對於二氧化鈦，以 ZnO 換算，較佳為 0.1~2.0 質量%。燒成條件可適宜設定，但是燒成溫度較佳為 800~1000℃。燒成處理劑可使用各種的鋅化合物，但是使用鋅之氧化物、及/或氫氧化物為佳。

[0155] 接著，將如上述所得之無機著色顏料與必要時之體質顏料、及無機化合物源添加於水等的溶劑中，以分散機等的分散機使分散進行漿料化。

[0156] 本發明中之「無機化合物源」係指藉由後述之漿料之 pH 調整，作為無機化合物析出者。這種無機化合物源，較佳為矽酸鈉。矽酸鈉可與 JIS 1408-1966 所規定之 1 號、2 號、3 號一同使用，從取得之容易度、操作的觀點，使用 3 號更佳。

[0157] 在此，上述漿料之調製係將無機化合物源之體積 (Va) 與無機著色顏料 (及體質顏料) 之體積 (Vb) 之體積比 (Va/Vb) 設定為 0.3~2 為佳。在此，無機化合物源之體積 (Va) 係指後述之 pH 調整的結果，換算成析出之無機化合物時的體積。藉由設為這種體積比，可得到以無機化合物所得之充分之黏著作用，可將複合顏料設為適度的大小 (較佳之粒度分布)。

[0158] 接著，藉由調整上述漿料之pH，來自無機化合物源之無機化合物析出，無機著色顏料(及體質顏料)被無機化合物黏著。

無機化合物源可使用因析出成為上述無機化合物的化合物，為了析出的pH可依據該無機化合物適宜設定。例如使用矽酸鈉時，添加稀硫酸，將pH調整為2~10為佳。藉此，抑制遊離之二氧化矽之生成，同時可得到適度大小(較佳的粒度分布)的複合顏料。藉由上述稀硫酸添加之pH調整，將pH調整為6~9之範圍較佳，調整為7~8之範圍更佳。又，將上述漿料加熱，保持50~100℃左右，同時使無機化合物析出為佳。

[0159] 上述步驟後，必要時，可以習知的方法脫水洗淨、乾燥，進行適宜粉碎。又必要時，可將上述乾燥後者以更高的溫度燒成。燒成溫度可適宜設定，例如300~900℃左右為佳。

[0160] 以上說明以無機化合物黏著無機著色顏料(及體質顏料)的方法，但是也可以有機化合物黏著無機著色顏料(及體質顏料)。亦即，將體質顏料與有機化合物(陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等之高分子化合物所成之有機系凝聚劑、有機系凝結劑等)添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化，黏著無機著色顏料(及體質顏料)。藉此，可製造以有機化合物黏著無機著色顏料(及體質顏料)的複合顏料。

[0161] 以上述各種方法製造之本發明之複合顏料，

為了除去粗大粒子之目的，可進行分級。可以粉碎或篩進行分級。以粉碎或篩之分級方法，可以與上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述之分級方法相同的方法進行。

[0162] 將本發明之複合顏料再以表面處理用無機化合物及/或有機化合物進行表面處理時，可使用濕式法或乾式法等之習知的方法實施，此時較佳的實施態樣係如[本發明(本案第1發明)之實施形態]所述。

[0163] 本發明之複合顏料，可作為消光用顏料，用於各種的用途。例如可適合作為調配於建築物壁面塗裝用(外裝、內裝、天花板、地板或浴槽、廚房、廁所等之牆面或地板等)或建材塗裝用、汽車塗裝用、家具塗裝用、電氣機械製品塗裝用等之塗料組成物中的消光用顏料使用。

本發明之複合顏料，可作為所謂的消光劑(與著色材分開添加於塗料中，展現消光效果者)，摻合於各種的塗料中。

[0164] 本發明之塗料組成物係含有上述複合顏料及/或消光用顏料與樹脂者，必要時，含有添加劑、溶劑、分散劑等。

本發明之塗料組成物所含有之樹脂，可使用在上述之[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，作為塗料組成物含有的樹脂所例示者。

[0165] 本發明之塗料組成物所含有之添加劑，可列

舉各種一般使用的乳化劑、不凍劑、pH調整劑、增黏劑、消泡劑等。溶劑之具體例，可列舉在上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，塗料組成物所使用的溶劑所例示者。

分散劑可配合合成複合顏料時所用之無機化合物的種類適宜選擇。例如上述無機化合物使用二氧化矽時，因上述複合顏料表面存在有二氧化矽，故表面為稍微酸性。此時，分散劑使用具有胺價之分散劑更佳。具體而言，可列舉上述之[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，作為具有胺價之分散劑所例示者。

[0166] 本發明之複合顏料，其本身也作為著色材產生機能。因此，調製本發明之塗料組成物時，不需另外添加著色材，但是複合顏料以外，也可另外方式添加著色材。著色材可使用一般的顏料、染料等。本發明之塗料組成物所含有之顏料，可列舉上述之[本發明(本案第1發明)之實施形態]中，塗料組成物中，可作為「著色材」使用之顏料所例示者。

[0167] 將複合顏料與樹脂，必要時上述的分散劑、添加劑、溶劑、著色材等，以分散機攪拌，必要時，經脫泡可調製本發明之塗料組成物。

[0168] 本發明之塗料組成物係將顏料體積濃度(PVC)在10%~60%之範圍內調整為佳。重視抑制塗膜之光澤時，更佳為上述範圍之下限側，具體而言，顏料體積濃度設為20~40%。又，重視提高塗膜的隱蔽性時，更佳為上述範

圍之上限側，具體而言，將顏料體積濃度設為50~60%。

[0169] 本發明之塗膜係將上述塗料組成物塗佈於對象物，使硬化者。亦即，將上述塗料組成物使用刷毛・羊毛滾輪等，塗佈於對象物，使乾燥可得到本發明之塗膜。對象物可列舉建材(混凝土、砂漿、石膏、灰泥、塑膠、玻璃、陶器、石、木等)或車輛之本體(金屬製、塑膠製)、家具或電氣機械製品(塑膠製、玻璃製、陶器製、石製、木製等)。

[0170]

[本發明(本案第5發明)之實施形態]

本發明之複合顏料係含有與無機化合物黏著之無機著色顏料而成者。換言之，無機著色顏料粒子被無機化合物黏著者，將無機著色顏料粒子之複數個(2個以上)的粒子，經由無機化合物集合成粒狀者。

又，本發明之實施形態，無特別聲明時，可直接適用在上述[本發明(本案第1發明)之實施形態]至[本發明(本案第4發明)之實施形態]中所述的內容。

本發明中，「無機著色顏料」係指以無機化合物為主成分，呈現白色、黑色等之無彩色、或紅色、黃色、藍色等之有彩色的顏料。白色之無機著色顏料之例，可列舉二氧化鈦、氧化鋅、鉛白等。黑色之無機著色顏料之例，可列舉低等級氧化鈦、酸氮化鈦(鈦黑)、碳黑、骨黑(骨碳)、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑等。紅色之無機著色顏料之例，可列

舉氧化鐵、鉬紅等。黃色之無機著色顏料之例，可列舉鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃等。藍色之無機著色顏料之例，可列舉群青、普魯士藍、鈷藍等。綠色之無機著色顏料之例，可列舉鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠、鈷-鋁-鉻系綠、鈷-鈦-鎳-鋅系綠等，可使用選自此等無機著色顏料中之至少一種。

[0171] 由複合顏料之泛用性的觀點時，無機著色顏料係使用白色者為佳，其中使用二氧化鈦顏料更佳。作為無機著色顏料使用二氧化鈦時，二氧化鈦顏料之結晶型，可使用銳鈦礦型、金紅石型、板鈦礦型之任一者，但是使用金紅石型、銳鈦礦型為佳。將複合顏料調配於塗料樹脂等時，從抑制因光觸媒活性所致之塗料樹脂劣化的觀點，使用金紅石型更佳。又，二氧化鈦粒子可使用以所謂的硫酸法、氯法之任一的方法製造者。

[0172] 構成本發明之複合顏料之無機著色顏料粒子之大小，其平均一次粒徑，較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下。將無機著色顏料之平均一次粒徑設為上述範圍內時，以無機化合物及/或有機化合物黏著無機著色顏料粒子使複合化時，可將複合顏料設為適度的大小(較佳的粒度分布)。

平均一次粒徑可使用電子顯微鏡法測量。詳細而言，使用透過型電子顯微鏡(日立製作所製 H-7000)，拍攝無機著色顏料的粒子，使用自動圖像處理解析裝置(nireco製

luzex AP)進行圖像處理，對於2000個粒子，測量一次粒徑，其平均值作為平均一次粒徑。

[0173] 無機著色顏料之粒子形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀。

[0174] 為了將上述無機著色顏料粒子強固黏著所使用的無機化合物，可列舉例如例如、矽、鋁、鋯、銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可列舉二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋯、氧化銻、氧化亞錫、氧化銻、氧化鋅、氧化鈦等，可使用選自無機化合物之中之至少一種。

[0175] 上述無機化合物，較佳為無機矽化合物，特佳為二氧化矽。藉由使用無機矽化合物，可將複合顏料之比表面積或吸油量設為適度的值，調配有此無機矽化合物之塗料處理容易。

[0176] 本發明之複合顏料中，使用無機化合物時，無機著色顏料粒子及體質顏料粒子與無機化合物之含有率為如下述的比率為佳。亦即，當顏料成分之體積設為1時，無機化合物之體積，較佳為0.3以上2以下，更佳為0.4以上1.5以下，又更佳為0.5以上1以下。

[0177] 上述無機著色顏料粒子之黏著時，也可使用具有與無機化合物相同效果的有機化合物。有機化合物，可使用有機系凝聚劑、有機系凝結劑等。有機系凝聚劑、有機系凝結劑，只要是藉由其高分子鏈，可連結複數粒

子，使凝聚者時，即無特別限定，可使用陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等的高分子化合物。有機化合物之含有率可適宜設定。

[0178] 本發明之複合顏料，可為無機著色顏料粒子被無機化合物黏著之集合體的形態。此時，無機著色顏料粒子之間，幾乎無間隙(密複合化)狀態，也可為適度形成有間隙(粗複合化)的狀態。又，上述密複合化之狀態者(一次集合體)複數個集合，也可形成在一次集合體彼此之間適度形成有間隙的二次集合體。複合顏料的形狀可為任意的形狀，可為球狀、略球狀、柱狀、針狀、紡錘狀、橢圓形、立方體、長方體、其他不定形狀等、各種的形狀，但是更佳為球狀、略球狀等。

[0179] 本發明之複合顏料中，無機化合物為了達成該機能(黏著無機著色顏料粒子彼此的機能)，因此，必須至少存在於無機著色顏料粒子之間，此外，無機化合物也可以被覆複合顏料表面之一部分或全部的方式存在。

[0180] 本發明之複合顏料具有特定的粒度分布。亦即，以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量的體積累積分布中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之複合顏料之存在比率為全體之50%以上，累積90%徑(D90)為 $30\mu\text{m}$ 以下。

複合顏料之體積粒度分布之測量，例如可使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置「LA-910」(堀場製作所製)。

[0181] 體積累積分布中，因粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之複合顏料的存在比率為全體之50%以上，在調配於塗料(塗膜)的

狀態，可形成具有塗膜為低光澤(低亮光)。具體而言，以顏料體積濃度(PVC)40%調製塗料，將此塗膜化，依據JIS K5600-4-7：1999測量鏡面光澤度時，可將幾何學條件60°之鏡面光澤度設為5%以下。此乃是不僅限於一般被稱為「7分亮光(60°之鏡面光澤度為55以上65%以下)」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，而是可抑制亮光至被稱為「消光」的程度。又，幾何學條件85°之鏡面光澤度也可為40%以下，可充分地抑制所謂的「底亮光」。

[0182] 本發明之複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為2 μ m以上之複合顏料之存在比率為全體之30%以上時，可實現更低之光澤(低亮光)的塗膜，故較佳。藉此，依據JIS K5600-4-7：1999測量之幾何學條件85°之鏡面光澤度(所謂的底亮光)可抑制在30%以下。此外，雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置測定的體積累積分布中，粒徑為2 μ m以上之前述複合顏料之存在比率為全體之70%以上為佳，全體之80%以上更佳。這種粒度分布時，調配有此複合顏料的塗膜中，可以高次元實現亮光抑制效果。具體而言，針對顏料體積濃度(PVC)40%之塗膜進行測量之幾何學條件60°之鏡面光澤度當然可設為5%以下，也可將幾何學條件85°之鏡面光澤度(底亮光)抑制至10%以下。此外，體積累積分布中，粒徑為5 μ m以上之複合顏料之存在比率為全體之20%以上時，幾何學條件85°之鏡面光澤度(底亮光)可抑制在

10%以下，故更佳。

[0183] 本發明之複合顏料係體積累積分布中之累積90%徑(D90)為30 μm 以下，可實現平滑的塗膜觸感。由塗膜觸感的觀點時，累積90%徑(D90)為20 μm 以下較佳，15 μm 以下更佳。

塗膜觸感之評價指標，例如可使用塗膜的摩擦係數，摩擦係數可使用MIU(平均摩擦係數)或MMD(平均摩擦係數之變動)等。此等之摩擦係數，例如可使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量。

本發明之複合顏料，藉由將累積90%徑(D90)設為15 μm 以下，可將MMD(平均摩擦係數之變動)之值設為0.02以下，較佳為0.01以下。

[0184] 本發明之複合顏料係以無機化合物黏著含有鋅元素之無機著色顏料粒子者。又，本發明之複合顏料為包含以無機化合物黏著之無機著色顏料粒子而成，前述複合顏料中，可在無機著色顏料中包含鋅元素。「含有鋅元素之無機著色顏料粒子」、「無機著色顏料粒子中包含鋅元素」係指無機著色顏料之粒子表面存在有鋅元素的狀態、及/或無機著色顏料粒子之內部含有鋅元素(摻雜(dope)的狀態。無機著色顏料為氧化鋅的情形也同樣，係指在作為母體之氧化鋅的粒子表面及/或內部，存在著來自與母體不同之鋅元素的狀態。

藉由在複合顏料中含有鋅元素，可將複合顏料設為適度的大小(較佳的粒度分布)。又，可減少複合顏料所含有

之細粒。一般，參與展現消光效果者為比較大的粒子，故細粒之低減，可增大比較大粒子之存在比率，結果可提高消光效果。鋅元素之含量係相對於無機著色顏料，以Zn換算，較佳為0.5質量%以上5質量%以下。

[0185] 鋅元素可存在於無機著色顏料之粒子間之間隙或、黏著顏料成分彼此之無機化合物中。

鋅元素存在於至少無機著色顏料的粒子表面時，以無機化合物黏著無機著色顏料粒子時，可使複合顏料形成更適合的大小(最佳的粒度分布)，故較佳。其理由雖不明確，推論因與無機化合物之親和性比較大的鋅元素(鋅化合物)存在於無機著色顏料粒子的表面附近，使此等之集合化順利進行的緣故。

[0186] 上述鋅元素可以各種狀態存在於無機著色顏料粒子中，但是以鋅氧化物、及/或鋅氫氧化物之狀態存在為佳。鋅氧化物或鋅氫氧化物，藉由後述之析出或燒成等的處理，可容易含於無機著色顏料粒子中，可使複合顏料形成更適合的大小(最佳的粒度分布)，故較佳。

[0187] 本發明之複合顏料係以JIS K 5101-13-1所記載的方法測量的吸油量為80(ml/100g)以下為佳。藉此，可充分地抑制塗料中調配有本發明之複合顏料時之增黏。

[0188] 本發明之複合顏料，除上述構成外，其外表面進一步可具有表面被覆用之其他種類之表面處理用無機化合物及/或有機化合物。此無機化合物及/或有機化合物係存在於本發明之複合顏料表面(具體而言，被覆其表面

之一部分或全部的方式存在)，用於所謂「複合顏料之表面處理」者，故與上述黏著用之無機化合物或有機化合物（也稱為「黏著用無機化合物及/或有機化合物」），機能不同。因此，在此適宜區別「表面處理用無機化合物及/或有機化合物」與「黏著用無機化合物及/或有機化合物」。

又，無「黏著用」或「表面用」的表示，且無法由前後文意判斷時，通常表示「黏著用」。

[0189] 這種表面處理用無機化合物，可列舉例如矽、鋁、銦、銻、錫、銻、鋅、鈦等之氧化物、氫氧化物、水和氧化物等。更具體而言，可使用二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化銦、氧化銻、氧化亞錫、氧化銻、氧化鋅、氧化鈦等。藉由以此等無機化合物處理複合顏料，可提高耐酸性、耐候性，或改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0190] 又，使存在於本發明之複合顏料表面的表面處理用有機化合物，可列舉矽氧樹脂等之有機矽化合物、矽氧烷、矽烷偶合劑、硬脂酸、月桂酸等之羧酸、多元醇、胺等。藉由以此等有機化合物處理複合顏料，可改良樹脂等對分散媒之分散性。

[0191] 本發明之複合顏料，例如可使用如以下的方法製造。亦即，將無機著色顏料與無機化合物源添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化。

[0192] 無機著色顏料也可使用含有鋅元素之無機著

色顏料粒子。在此，「含有鋅元素」係指在無機著色顏料之粒子表面存在鋅元素的狀態，當然也包含在無機著色顏料之粒子內部存在鋅元素的狀態。

[0193] 例如，調整包含無機著色顏料粒子與鋅化合物源之漿料的pH，使鋅化合物析出於無機著色顏料的表面。作為鋅化合物源，可使用藉由pH調整，可使所期望之鋅化合物析出者。例如，將硫酸鋅·七水合物、或氯化鋅等作為鋅化合物源使用，藉由將漿料之pH調整為8以上8.5以下左右，可使鋅之氧化物、及/或氫氧化物析出於無機著色顏料粒子的表面。此時，pH之調整時，可使用氫氧化鈉等的鹼。

[0194] 又，混合無機著色顏料粒子與鋅化合物，藉由將此混合物加熱(燒成)，也可調製在粒子表面、或粒子內部具有鋅元素之無機著色顏料粒子。關於鋅化合物之添加量或加熱(燒成)的溫度，可依據無機著色顏料之種類等適宜設定。

[0195] 此外，作為無機著色顏料，使用二氧化鈦顏料時，如下述，也可準備在粒子表面具有鋅化合物的二氧化鈦顏料。亦即，混合二氧化鈦之水合物與作為燒成處理劑之鋅化合物，進行燒成。鋅化合物之量係相對於二氧化鈦，以ZnO換算，較佳為0.1質量%以上2.0質量%以下。燒成條件可適宜設定，但是燒成溫度較佳為800℃以上1000℃以下。燒成處理劑可使用各種的鋅化合物，但是使用鋅之氧化物、及/或氫氧化物為佳。

[0196] 本發明中之「無機化合物源」係指藉由後述之漿料之pH調整而析出，成為黏著無機著色顏料之無機化合物者。這種無機化合物源，可列舉矽酸鈉、鋁酸鈉、硫酸鋁、硫酸鋇、氯化亞錫、四氯化鈦等。作為無機化合物源，較佳為矽酸鈉，可與JIS 1408-1966所規定之1號、2號、3號一同使用，從取得之容易度、操作的觀點，使用3號更佳。

[0197] 在此，上述漿料之調製係將無機化合物源之體積(Va)與前述無機著色顏料粒子之體積(Vb)之體積比(Va/Vb)設定為0.3以上2以下為佳。無機化合物源之體積(Va)係指藉由後述之pH調整，換算成析出之無機化合物時的體積。藉由設為這種體積比，可得到以無機化合物所得之充分之黏著作用，可將複合顏料設為適度的大小(較佳之粒度分布)。又，無機著色顏料粒子為含有鋅元素者時，即使上述體積比(Va/Vb)未達0.3時(例如0.25左右)，也可得到適度的大小(較佳的粒度分布)的複合顏料。

又，包含無機著色顏料粒子與無機化合物源之漿料的固體成分濃度係75g/L以上450g/L以下，較佳為100g/L以上400g/L以下。設為這種固體成分濃度，容易得到上述所期望之粒度分布的複合顏料。

[0198] 接著，藉由調整上述漿料之pH，來自無機化合物源之無機化合物析出，以此析出的無機化合物黏著無機著色顏料粒子。無機化合物之析出用的pH，可配合其無機化合物適宜設定。例如無機化合物源使用矽酸鈉時，添

加稀硫酸，將pH調整為2以上10以下為佳。藉此，抑制遊離的二氧化矽之生成，可得到適度大小(較佳之粒度分布)的複合顏料(複數個之無機著色顏料粒子被二氧化矽黏著的複合顏料)。藉由上述稀硫酸添加之pH調整，較佳為將pH調整為6以上9以下的範圍，又更佳為將pH調整為7以上8以下的範圍。又，將上述漿料加熱，保持50℃以上100℃以下左右，同時使無機化合物析出為佳。

[0199] 又，上述稀硫酸的濃度，可配合無機著色顏料之種類等適宜設定，但是使用1~40質量%之範圍者為佳。

在此，作為無機著色顏料粒子使用不含有鋅者時，使用低濃度的稀硫酸為佳。具體而言，使用1質量%以上10質量%以下的稀硫酸為佳，使用1質量%以上5質量%以下之稀硫酸更佳，使用1質量%以上3質量%以下之稀硫酸又更佳。藉此，可得到適度的大小(較佳之粒度分布)的複合顏料。

此外，作為無機著色顏料粒子使用含有鋅元素者時，即使使用比較高濃度的稀硫酸的情形時，也可得到適度的大小(較佳之粒度分布)的複合顏料。因此，由生產性的觀點時，使用高濃度的稀硫酸為佳。具體而言，使用5質量%以上40質量%以下的稀硫酸為佳，使用10質量%以上40質量%以下的稀硫酸更佳，使用20質量%以上40質量%以下的稀硫酸又更佳。

[0200] 使用較高濃度的稀硫酸時，除生產性的觀點

外，也有下述的優點。使用較高濃度的稀硫酸時，相較於使用低濃度之稀硫酸的情形，可降低複合顏料之比表面積(吸油量)，因此可降低包含此之塗料的黏度。其理由雖不明確，推論使用高濃度的稀硫酸時，複合顏料之粒度分布成為尖銳(sharp)(細粒所佔的比例減少)。具體而言，可使粒度分布中之算術標準偏差之值設為未達1，較佳為未達0.75。又，藉由使用高濃度的稀硫酸，推測二氧化矽以更緻密地析出。因此等理由，複合顏料之比表面積(吸油量)低減，結果推測降低塗料黏度。

粒度分布之算術標準偏差係以算術分散值之平方根算出。

算術分散值係藉由下式(1)算出。

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

J：粒徑分割編號

q(J)：頻率分布值(frequency distribution)

X(J)：第J號之粒徑範圍之代表徑(μm)

Mean：算術平均值

算術平均值係藉由下式(2)算出。

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

[0201] 又，使用較高濃度的稀硫酸時，相較於使用低濃度之稀硫酸的情形，可提高複合顏料之耐酸性。其理由雖不明確，如上述推測因二氧化矽以更緻密地析出，而賦予耐酸性，同時提高耐候性。

[0202] 又，作為無機化合物源使用硫酸鋁時，加熱

上述漿料，保持50℃以上100℃左右以下，同時添加氫氧化鈉，將pH調整為4以上13以下為佳。

[0203] 上述步驟後，必要時，可以習知的方法脫水洗淨、乾燥，進行適宜粉碎。又必要時，可將上述乾燥後者以更高的溫度燒成。燒成溫度可適宜設定，例如300℃以上900℃左右以下為佳。

[0204] 以上說明以無機化合物黏著無機著色顏料粒子的方法，但是也可以有機化合物黏著無機著色顏料粒子。亦即，將無機著色顏料粒子與有機化合物(陽離子性高分子、陰離子性高分子、非離子性高分子等之高分子化合物所成之有機系凝聚劑、有機系凝結劑等)添加於水等的溶劑中，以分散機等使分散形成漿料化，黏著無機著色顏料粒子。藉此，可製造以有機化合物黏著無機著色顏料粒子的複合顏料。

[0205] 以上述各種方法製造之本發明之複合顏料，為了除去粗大粒子之目的，可進行分級。可以粉碎或篩進行分級。以粉碎之分級方法，無特別限定，可列舉例如衝擊式粉碎機等。以篩之分級方法，可列舉濕式分級、乾式分級等。

[0206] 將本發明之複合顏料再以表面處理用無機化合物及/或有機化合物進行表面處理時，可使用濕式法或乾式法等之習知的方法實施。此時，為了避免破壞製作的複合顏料時，避免施加高扭力的處理方法為佳。例如濕式法係將水或有機溶劑添加於本發明之複合顏料與無機化合

物及/或有機化合物中，可藉由混合將本發明之複合顏料以無機化合物及/或有機化合物進行表面處理。

[0207] 本發明之複合顏料，可作為具有消光效果的顏料(消光用顏料)，用於各種的用途。例如可適合用於建築物壁面塗裝用顏料(外裝、內裝、天花板、地板或浴槽、廚房、廁所等之牆面或地板等)或建材塗裝用顏料、汽車塗裝用顏料、家具塗裝用顏料、電氣機械製品塗裝用顏料。又，這種消光用顏料，可取代所謂的消光劑(與顏料成分分開添加，抑制亮光用的成分)，摻合於各種的塗料中使用。

[0208] 本發明之塗料組成物係含有上述複合顏料者，除複合顏料外，必要時，可含有樹脂、分散劑、添加劑、溶劑等。

本發明之塗料組成物所含有之樹脂，可列舉酚樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸醇酸樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸乳膠(acrylic emulsion)樹脂、聚酯樹脂、聚酯胺基甲酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚烯烴樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、改質環氧樹脂、矽氧樹脂、丙烯酸矽氧樹脂、氟樹脂等之各種塗料用樹脂。

本發明之塗料組成物所含有之添加劑，可列舉各種一般使用的乳化劑、不凍劑、pH調整劑、增黏劑、消泡劑等。溶劑可列舉水、甲苯、二甲苯、礦油精、丙酮、甲基乙基酮、甲醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸胺、乙二醇等。

分散劑可配合製作複合顏料時所用之無機化合物及/

或有機化合物的種類適宜選擇。例如上述複合顏料使用二氧化矽時，因上述複合顏料表面存在有二氧化矽，故表面為稍微酸性。此時，分散劑使用具有胺價之分散劑更佳。

將複合顏料與必要時之樹脂、分散劑、添加劑、溶劑等以分散機攪拌，必要時，經脫泡可調製本發明的塗料組成物。具體而言，可列舉BYK公司製「DISPERBYK(註冊商標)-183」、「DISPERBYK(註冊商標)-184」、「DISPERBYK(註冊商標)-185」等。

[0209] 本發明之複合顏料，其本身也作為著色材產生機能。因此，調製本發明之塗料組成物時，不需另外添加著色材，但是複合顏料以外，也可另外方式添加著色材。著色材可使用一般的顏料、染料等。本發明之塗料組成物所含有之顏料，可使用各種無機系的顏料(二氧化鈦、氧化鋅、鉛白、低次氧化鈦、酸氮化鈦(鈦黑)、碳黑、骨黑(骨碳)、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑、氧化鐵、鉬紅、鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃、群青、普魯士藍、鈷藍、鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠、鈷-鋁-鉻系綠、鈷-鈦-鎳-鋅系綠等)或、各種有機系的顏料(色澱紅4R、ITR紅、蔡酚紅、吡啶啉酮橙、吡啶啉酮紅、benzimidazolone橙、watching red、色澱紅R、棗紅(bordeaux)10B、Bon maroon light、蒽醌紅、二蒽醌紅、蒽嵌蒽醌(anthanthrone)紅、蒽嵌蒽醌橙、茈紅、茈深紅、茈紫、茈酮橙、喹吖啶酮紅、喹吖啶酮紫、喹吖啶酮洋紅色、二甲基洋紅色、二氯喹吖

啖酮洋紅色、二氯洋紅色、喹吡啖酮深紅(maroon)、喹吡啖酮猩紅色(scarlet)、二酮吡咯並吡咯、堅牢黃、苯并咪唑酮(benzimidazolone)黃、美術黃(Diarylide Yellow)、異吲哚啉黃、喹啉酮黃、酞菁綠、氯化酞菁綠、溴化酞菁綠、酞菁藍、還原天藍(threne blue)、二噁嗪紫等)。又，染料可使用鹼性染料(羅丹明(Rhodamine)、Bismarck綠、孔雀石綠、甲基紫等)、直接染料(剛果紅(congo red)、直接猩紅(direct scarlet)等)、酸性染料(甲基黃(metanil yellow)、苯胺黑、抗酸性紅(Acid Fast Red)等)、含金屬錯鹽染料、油溶性染料等。可使用選自由此等著色材中之至少一種。

[0210] 將複合顏料與樹脂、及必要時之上述分散劑、添加劑、溶劑、著色材等，以分散機攪拌，必要時經脫泡，可調製本發明之塗料組成物。

[0211] 本發明之塗料組成物係將顏料體積濃度(PVC)在10%以上60%以下的範圍內調整為佳。重視抑制塗膜之光澤時，上述範圍之下限側，具體而言，將顏料體積濃度設為20%以上40%以下更佳。又，重視提高塗膜的隱蔽性時，上述範圍之上限側，具體而言，將顏料體積濃度設為50%以上60%以下更佳。

[0212] 本發明之塗膜係將上述塗料組成物塗佈於被塗佈物，使硬化者。亦即，將上述塗料組成物使用刷毛、羊毛滾輪等，塗佈於被塗佈物，使乾燥可得到本發明之塗料塗膜。被塗佈物可列舉建材(混凝土、砂漿、石膏、灰

泥、塑膠、玻璃、陶器、石、木等)或汽車之車體(金屬製、塑膠製)、家具或電氣機械製品(塑膠製、玻璃製、陶器製、石製、木製等)。

[實施例]

[0213] 以下依據實施例及比較例詳細說明本發明(本案第1發明至本案第5發明)，但是本發明不限定於此等者。

[0214]

[本發明(本案第1發明)之實施例]

<實施例 1-1>

在純水 705g 中，使硫酸鋇(竹原化學工業製：TS-2、平均一次粒徑：0.3 μ m)135g 分散，添加3號水玻璃(矽酸鈉水溶液)231g，藉由混合調製含有矽酸鈉的硫酸鋇漿料。此漿料之矽酸鈉之體積 V_a (SiO_2 換算)與硫酸鋇之體積 V_b 之體積比(V_a/V_b)為1。將此溶液置入設置有攪拌機、溫度計的反應容器中，邊攪拌邊昇溫至75℃。液溫保持75℃，同時使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，以3小時添加2.0質量%的硫酸，溶液的pH為7.5。然後，藉由熟成1小時，得到在溶液中以二氧化矽作為黏結劑之硫酸鋇的集合體。此外，使用No.2濾紙過濾溶液，將殘留於濾紙上之固形物進行水洗，以再度過濾得到上述集合體的濕濾餅(wet cake)。將所得之濕濾餅以設定120℃之乾燥機，加熱乾燥16小時。將如此所得之上述集合體的乾燥粉體使用粉

碎機(榎野產業製 Stud mill 63Z)，進行乾式粉碎後，使用分級機(Hosokawa Micron製 TC-15M)分級(旋轉數：3600 rpm、風量：1.5m³/分鐘)，得到以二氧化矽黏著硫酸鋇的複合顏料。實施例1-1之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖1所示。

[0215]

<實施例1-2>

上述實施例1-1中，增加二氧化矽源的添加量。具體而言，純水的使用量變更為540g，3號水玻璃的添加量變更為462g，調製矽酸鈉(SiO₂換算)與硫酸鋇之體積比(Va/Vb)為2的漿料。除此之外，與實施例1-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著硫酸鋇的複合顏料。實施例1-2之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖2所示。

[0216]

<實施例1-3>

上述實施例1-1中，減少二氧化矽源的添加量。具體而言，將純水的使用量變更為788g，3號水玻璃的添加量變更為116g，調製矽酸鈉(SiO₂換算)與硫酸鋇之體積比(Va/Vb)為0.5的漿料。除此之外，與實施例1-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著硫酸鋇的複合顏料。實施例1-3之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖3所示。

[0217]

<實施例1-4>

上述實施例1-1中，使二氧化矽源的添加量少於實施

例 1-3。具體而言，將純水的使用量變更為 829g，3 號水玻璃的添加量變更為 58g，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與硫酸鋇之體積比(V_a/V_b)為 0.25 的漿料。除此之外，與實施例 1-1 同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著硫酸鋇的複合顏料。實施例 1-4 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 4 所示。

[0218]

(粉體物性之評價)

針對各種實施例的複合顏料，測量各種粉體物性(粒度分布、比表面積、吸油量)。結果如表 1-1 所示。表 1-1 中也顯示一般作為消光劑使用的體質顏料或二氧化矽之消光劑、樹脂粒消光劑的粉體物性。具體而言，顯示針對比較例 1-1 之硫酸鋇(竹原化學工業製：W-1、平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$)、比較例 1-2 之硫酸鋇(竹原化學工業製：W-6、平均粒徑 $4.5\mu\text{m}$)、比較例 1-3 之硫酸鋇(竹原化學工業製：W-10、平均粒徑 $10\mu\text{m}$)、比較例 1-4 之二氧化矽(富士 silysia 製：sylysia 276、平均粒徑 $7\mu\text{m}$)、及比較例 1-5 之樹脂粒(根上工業製：Art pearlG-800、平均粒徑 $6\mu\text{m}$)之各種粉體物性的測量結果。

各種粉體物性之測量方法係如下述。以下之測量方法之說明中，「試料」係指各種實施例之複合顏料或比較例之消光劑。

[0219]

(粒度分布之測量)

使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置(堀場製作所

公司製 LA-910)測量粒度分布。詳細為以溶解有六偏磷酸鈉(sodium hexametaphosphate)0.3質量%的水溶液作為分散媒，於其中混合各試料，在裝置內邊循環・攪拌，邊照射超音波3分鐘，充分地分散，藉由雷射光之透過率調整為 $73\pm 3\%$ 後，以體積基準測量粒度分布。此時，相對折射率(雙折射率)，在實施例、及比較例1-1~1-3設定為 $1.6-0.00i$ ，在比較例1-4、1-5設定為 $1.5-0.00i$ ，讀取(Fetch)次數為10次。

由如此所得之粒度分布數據，將粒度分布作為累積分布表示時，累積50%之粒徑作為累積50%徑(D50)。同樣地，累積10%之粒徑作為累積10%徑(D10)，累積90%之粒徑作為累積90%徑(D90)。圖5中表示，各種實施例之代表為實施例1-1之複合顏料之體積累積粒度分布圖。

[0220]

(比表面積之測量)

使用BET比表面積測量裝置「MONOSORB」(Yuasa Ionics公司製)，藉由氮吸附法測量BET比表面積。

[0221]

(吸油量之測量)

依據顏料試驗方法JIS-K5101-13-1：2004測量。詳細而言，在平滑的玻璃板上取試料5g，將熟練亞麻仁油(linseed oil boiled)自滴定管滴下，此時將全體以調色刀混練。重複滴下、混練，使用調色刀，成為可捲繞成螺旋狀之狀態的時點作為終點。各試料所吸收之熟練亞麻仁油的

量除以各試料的質量，算出吸油量。表 1-1 中，吸油量以 ml/100g 的單位表示。

[0222]

【表 1 - 1】

	粒度分布			比表面積 (m ² /g)	吸油量 (ml/100g)
	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)		
實施例 1-1	1.7	5.6	12.9	63.9	53
實施例 1-2	2.4	8.4	19.1	64.2	86
實施例 1-3	1.5	4.5	10.8	55.1	47
實施例 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]

(塗料組成物之調製)

使用上述各種實施例之複合顏料及比較例的消光劑，調製透明的消光塗料組成物。塗料組成物之顏料體積濃度(PVC)設定為 20%，固體成分體積濃度(SVC)設定為 30%。具體而言，以下述表 1-2 的比率調配原料，使用分散機(特殊機化工業製 T.K.ROBOMIX、旋轉數：3000rpm)攪拌 5 分鐘後，藉由混合式混合機(Hybrid Mixer)(KEYENCE 製 HM-500)脫泡，得到透明的消光塗料組成物。

實施例 1-1~1-4 及比較例 1-1~1-5 的透明消光塗料組成物中，將各自對應之實施例及比較例的試料作為消光劑使用。又，比較例 1-6 的透明消光塗料組成物係將比較例 1-1 之硫酸鋇消光劑與比較例 1-4 之二氧化矽消光劑以體積比

1：1混合者作為消光劑使用。比較例1-7之透明消光塗料組成物係將比較例1-2之硫酸鋇消光劑與比較例1-4之二氧化矽消光劑以體積比1：1混合者，作為消光劑使用。比較例1-8之透明消光塗料組成物係將比較例1-3之硫酸鋇消光劑與比較例1-4之二氧化矽消光劑，以體積比1：1混合者，作為消光劑使用。

[0224]

【表 1－2】

		實施例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	丙烯酸乳膠樹脂 rohm and haas Japan公司製 primal AC-2235	43.5質量份	40.7質量份	46.4質量份	49.3質量份
分散劑	BYK Additives & Instruments 製 DISPERBYK－184 (胺價：15mg KOH／g)	0.5質量份	0.7質量份	0.4質量份	0.2質量份
純水		7.8質量份	7.5質量份	8.1質量份	8.4質量份
乳化劑	陶氏化學公司製 TRITON CF-10	0.8質量份	0.8質量份	0.9質量份	0.9質量份
不凍劑	關東化學製乙二醇	7.1質量份	6.7質量份	7.6質量份	8.1質量份
pH 調整劑	28% 氨水溶液	0.2質量份	0.2質量份	0.2質量份	0.3質量份
增黏劑	陶氏化學公司製 2% cellosize 水溶液	22.4質量份	21.0質量份	23.9質量份	25.4質量份
消泡劑	ADEKA 製 ADEKA NATE B－748A	0.1質量份	0.1質量份	0.2質量份	0.2質量份
試料		17.6質量份	22.3質量份	12.3質量份	7.2質量份

[0225]

(塗料黏度之測量)

針對各種實施例及比較例的透明消光塗料組成物，使用 Brookfield型 B型旋轉黏度計(TVB-10形黏度計 東機產業製)測量黏度。測量結果如表1-3所示。測量係以下述條

件進行，將塗料組成物置入50ml量筒(measuring cylinder)內，測量各旋轉數(6rpm、60rpm)下的黏度。

轉子(rotor)：TM4

測量溫度：25℃

[0226]

【表 1－3】

	黏度(Pa·s)	
	6rpm	60rpm
實施例1－1	8.9	1.7
實施例1－2	17.2	3.2
實施例1－3	10.6	2.1
實施例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

[0227] 各種實施例的塗料組成物，相較於將二氧化矽用於消光劑之比較例1-4的塗料組成物，顯示黏度較低，更良好的操作性。實施例之塗料組成物的黏度(操作性)顯示與將二氧化矽與硫酸鋇之混合物用於消光劑之塗料組成物(比較例1-6~1-8)的黏度相同程度或更低的結果，可實現與將體質顏料(硫酸鋇)或樹脂粒等用於消光劑的塗料組成物(比較例1-1~1-3、1-5)幾乎同等的低黏度(高的操作性)者。

[0228]

(塗膜物性之評價)

針對各種實施例及比較例的透明消光塗料組成物，進行塗膜之物性評價。結果如表 1-4 所示。塗膜之各種物性的測量方法係如下述。

[0229]

(光澤度之測量)

依據 JIS K5600-4-7：1999 測量塗佈了上述各種實施例及比較例的透明消光塗料組成物，經乾燥後之塗膜的光澤度。首先，使用 4mil 的薄膜塗佈器，將透明消光塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約 40 μ m。使此膜乾燥後，使用光澤計 (BYK-Gardner 製 霧度 - 光澤度計 (gloss meter))，測量 20°、60°、85°之鏡面光澤度。

[0230]

(隱蔽率之測量)

依據 JIS K5600-4-1：1999 測量塗佈了上述各種實施例及比較例的透明消光塗料組成物，經乾燥後之塗膜的隱蔽率。首先，使用 4mil 的薄膜塗佈器，將透明消光塗料組成物塗佈於隱蔽率試驗紙上，使膜厚成為約 40 μ m。使此膜乾燥後，使用分光色彩計 (日本電色工業製 SD5000)，分別測量 Y_b 值 (黑色背景部分之 Y 值) 與 Y_w 值 (白色背景部分之 Y 值)。又，由 Y_b 值與 Y_w 值之值，依據下式算出對比度 (Contrast Ratio 以下為 C.R.)。

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

[0231]

【表 1－4】

	光澤度			隱蔽率		
	20°	60°	85°	Yb	Yw	CR(%)
實施例 1－1	0.5	5.0	4.8	6.8	81.3	8.3
實施例 1－2	0.4	3.0	2.7	10.6	80.9	13.0
實施例 1－3	0.5	3.3	5.1	9.5	81.1	11.7
實施例 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] 各種實施例之透明消光塗料組成物的塗膜，相較於比較例 1-1~1-3(硫酸鋇之消光劑)、比較例 1-5(樹脂粒之消光劑)、比較例 1-6~1-8(硫酸鋇與二氧化矽的混合消光劑)之透明消光塗料組成物的塗膜，20°、60°之鏡面光澤度較小，外觀也呈現光澤被抑制，展現充分的亮光抑制效果。此等實施例的低光澤性(亮光抑制效果)係與具有強的消光效果的比較例 1-4同等，不僅限於一般被稱為「7分亮光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至被稱為「消光(60°之鏡面光澤度為5%以下)」的程度者。

又，實施例 1-1~1-3之透明消光塗料組成物的塗膜，其85°之鏡面光澤度被抑制至10%以下，所謂的底亮光也被充分地抑制。

此外，實施例之透明消光塗料組成物之塗膜的隱蔽率，幾乎與比較例的隱蔽率相同程度，維持低的隱蔽率。

這種透明消光塗料組成物，即使塗佈於著色基底層上，也不會阻礙基底層之發色，故適合作為由著色基底層上塗裝之面塗層用的消光塗料組成物。

[0233]

(塗膜之亮光不均評價)

針對塗佈上述各種實施例及比較例的透明消光塗料組成物，經乾燥之塗膜的亮光不均，如下述評價。對於上述光澤度之測量用的塗膜，測量任意5點的鏡面光澤度(20°、60°、85°)。然後，算出前述5點的標準偏差。算出結果如表1-5所示。

[0234]

【表 1－5】

	亮光不均		
	20°	60°	85°
實施例1－1	0.0	0.3	0.1
實施例1－2	0.1	0.5	0.1
實施例1－3	0.1	0.3	0.3
實施例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

[0235] 表1-5之鏡面光澤度(20°、60°、85°)之值與實際之塗膜的外觀(亮光不均)的印象，大略有相關，標準偏差之數值越大，塗膜之亮光不均越大的傾向。具體而言，以單體含有硫酸鋇之比較例1-1~1-3的塗膜，塗膜的亮光

不均顯著。另外，與其他的比較例同樣，實施例 1-1~1-4 的塗膜，未看見亮光不均，確認在塗膜之任何處，亮光均勻低減。

[0236]

(塗膜之觸感評價)

對於塗佈實施例、比較例的塗料組成物，經乾燥的塗膜，進行關於觸感之平滑度的評價。

[0237] 對於塗膜的觸感，為了以客觀的數據進行數值化，而測量摩擦係數。具體而言，使用 4mil 的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約 40 μ m。使此膜乾燥後，使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量 MMD(平均摩擦係數之變動)。又，MMD(平均摩擦係數之變動)係作為顯示塗膜之粗糙感的指標使用者。測量結果如以下表 1-6 所示。表 1-6 揭示上述 MMD 之值及以實際指觸塗膜時之觸感以 3 階段表示(○：平滑、△：感覺粗糙、×：粗糙明顯)

[0238]

【表 1－6】

	MMD	觸感
實施例1－1	0.0105	○
實施例1－2	0.0100	○
實施例1－3	0.0070	○
實施例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	△

[0239] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於均含有體質顏料(硫酸鋇)之比較例的塗膜(比較例1-1~1-3、比較例1-6~1-8)，觸感較良好(平滑)。此平滑度的程度係如含有二氧化矽或樹脂粒作為消光劑的塗膜(比較例1-4、1-5)，與具有一般平滑的塗膜觸感者相同程度或以上。

[0240] 如以上，調配有本實施例之複合顏料的塗料組成物、及塗膜，在維持良好的操作性，具有低光澤性(亮光抑制效果)，同時可實現良好的塗膜觸感等方面優異。

[0241]

[本發明(本案第2發明)之實施例]

<實施例2-1>

使二氧化鈦顏料(石原產業製、平均一次粒徑：0.24 μ m)129g與沉降性(合成)碳酸鈣(體質顏料 白石鈣製 Brilliant-1500、平均一次粒徑：0.15 μ m)82.8g分散於純水

819.6g 中。在此溶液中添加 3 號水玻璃(矽酸鈉水溶液)116.4g，藉由混合調製含有二氧化鈦顏料、碳酸鈣的矽酸鈉溶液。將此溶液置入設置有攪拌機、溫度計的反應容器中，邊攪拌邊昇溫至 75℃。液溫保持 75℃，同時使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，以 3 小時添加 1.8 質量 % 的硫酸，溶液的 pH 為 7.0~7.5。然後，藉由熟成 1 小時，得到在溶液中以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·碳酸鈣之複合顏料。此外，使用 No.2 濾紙過濾溶液，將殘留於濾紙上之固形物進行水洗，以再度過濾得到上述複合顏料的濕濾餅。將所得之濕濾餅以設定 120℃ 之乾燥機，加熱乾燥 16 小時。將如此所得之上述複合顏料的乾燥粉體使用粉碎機(榎野產業製 Stud mill 63Z)，進行乾式粉碎後，使用分級機(Hosokawa Micron 製 TC-15M)分級(旋轉數：3600rpm、風量：1.5m³/分鐘)，得到複合顏料。實施例 2-1 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 6 所示，圖 6 之放大圖如圖 7 所示。又，圖 7 之更高倍率放大圖如圖 32 所示。

[0242]

<實施例 2-2>

上述實施例 2-1 中，除了將碳酸鈣的使用量變更為 165.6g 外，與實施例 2-1 同樣的步驟，得到以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·碳酸鈣之複合顏料。實施例 2-2 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 8 所示。

[0243]

<實施例 2-3>

上述實施例 2-1 中，除了將碳酸鈣的使用量變更為 41.4g 外，與實施例 2-1 同樣的步驟，得到以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·碳酸鈣之複合顏料。實施例 2-3 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 9 所示。

[0244]

<實施例 2-4>

上述實施例 2-1 中，除了分別將純水的使用量變更為 733.7g，3 號水玻璃(矽酸鈉水溶液)的使用量變更為 232.8g 外，與實施例 2-1 同樣的步驟，得到以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·碳酸鈣之複合顏料。實施例 2-4 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 10 所示。

[0245]

<實施例 2-5>

與上述實施例 2-1 相同步驟，在溶液中得到二氧化矽·二氧化鈦·碳酸鈣的複合顏料後，在此溶液中使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，添加鋁酸鈉水溶液(300g/L)21.8ml。此時，同時添加硫酸，溶液的 pH 保持 7.0~7.5。然後，藉由熟成 30 分鐘，得到在溶液中，表面形成有氧化鋁之被覆層之二氧化矽·二氧化鈦·碳酸鈣的複合顏料。此外，使用 No.2 濾紙過濾溶液，將殘留於濾紙上之固形物進行水洗，以再度過濾得到上述複合顏料的濕濾餅。將所得之濕濾餅以設定 120℃ 之乾燥機，加熱乾燥 16 小時。此乾燥粉體使用粉碎機(榎野產業製 Stud mill 63Z)，進行乾式粉碎後，使用分級機(Hosokawa Micron 製

TC-15M)分級(旋轉數：3600rpm、風量：1.5m³/分鐘)，得到複合顏料。實施例2-5之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖11所示。

[0246]

<實施例2-6>

將藉由實施例2-1所得之複合顏料5g、甲苯(關東化學製)195g、矽氧樹脂(信越化學工業製 KR-251)50g置入反應容器中，以塗料混合機攪拌10分鐘。攪拌終了後，使用高速冷卻離心機(centrifuge)(日立製 CR21GII 旋轉數：7500rpm)處理5分鐘，將分離後的甲苯予以除去，以設定120℃的乾燥機加熱乾燥16小時。如此得到表面以矽氧樹脂被覆之二氧化矽·二氧化鈦·碳酸鈣的複合顏料。實施例2-6之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖12所示。

[0247]

<實施例2-7>

上述實施例2-1中，除了使用硫酸鋇(體質顏料 竹原化學工業製 TS-2、平均一次粒徑：0.31μm)138.4g取代碳酸鈣外，與實施例2-1相同的步驟，得到以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·硫酸鋇的複合顏料。實施例2-7之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖13所示。

[0248]

<比較例2-1>

將氧化鈦與碳酸鈣與實施例2-1同樣的比例混合，得到混合粉體。比較例2-1之混合粉體的電子顯微鏡相片如

圖 14 所示。

[0249]

(粉體物性之評價)

對於各種實施例之複合顏料及比較例 2-1 的混合粉體，如下述測量各種粉體物性。其結果如表 2-1 所示。各種粉體物性之測量方法如下述。以下之測量方法的說明中，「試料」係指各種實施例的複合顏料、或比較例 2-1 的混合粉體。

[0250]

(中值徑、累積 90% 徑之測量)

使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置(堀場製作所公司製 LA-910)測量。詳細為以溶解有六偏磷酸鈉 0.3 質量 % 的水溶液作為分散媒，於其中混合各試料，在裝置內邊循環・攪拌，邊照射超音波 3 分鐘，充分地分散，藉由雷射光之透過率調整為 $73 \pm 3\%$ 後，以體積基準測量粒度分布。此時，相對折射率固定為 $2.00-0.00i$ ，讀取次數為 10 次。粒度分布以累積分布表示時，累積 50% 之粒徑作為中值徑 D50，累積 90% 之粒徑作為累積 90% 徑 D90。

[0251]

(比表面積之測量)

使用比表面積測量裝置(島津製作所製 Flow Sorb II2300)，以 BET 法測量。測量所使用的氣體係使用吸附氣體的氮含有 30 體積 %、載體氣體的氮含有 70 體積 % 之氮-氮混合氣體。將試料填充於單元盒(cell)中，使用真空裝置

進行加熱脫氣後，使氮-氮混合氣體以一定量流通，測量比表面積。

[0252]

(吸油量之測量)

依據顏料試驗方法 JIS-K5101-13-1：2004 測量。詳細而言，在平滑的玻璃板上取試料 5g，將熟練亞麻仁油自滴定管滴下，此時將全體以調色刀混練。重複滴下、混練，使用調色刀，成為可捲繞成螺旋狀之狀態的時點作為終點。各試料所吸收之熟練亞麻仁油的量除以各試料的質量，算出吸油量。本發明中，吸油量以 ml/100g 表示。

[0253]

(複合顏料等之組成之測量)

各試料之構成成分的組成係使用螢光 X 線分析裝置 (rigaku 製 RIX-2100) 測量。詳細而言，使用將試料塞入鋁環中，以油壓壓製機加壓成形製作的樣品進行測量。

表 2-1 係依據測量結果，算出複合顏料所含有之氧化鈦、碳酸鈣(或硫酸鋇)、二氧化矽及組成(質量比)。具體而言，氧化鈦以 TiO_2 換算，碳酸鈣以 CaCO_3 換算，硫酸鋇以 BaSO_4 換算，二氧化矽以 SiO_2 換算，算出此等之合計作為 100 時的質量比。

[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
實施例 2-1	1.4	1.8	21.5	44	64	25	—	11
實施例 2-2	1.0	1.7	19.6	45	47	43	—	10
實施例 2-3	1.4	2.3	22.4	47	67	19	—	14
實施例 2-4	1.4	2.5	27.2	52	55	27	—	18
實施例 2-5	1.8	3.3	28.8	50	61	24	—	15
實施例 2-6	1.4	1.4	19.3	42	59	29	—	12
實施例 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]

(塗料組成物之調製)

使用實施例 2-1~2-5、實施例 2-7 之複合顏料及比較例 2-1 的混合粉體，調製塗料組成物。具體而言，將以下的表 2-2 所記載的原料，使用分散機(特殊機化工業製 T.K.ROBOMIX、旋轉數：3000rpm)攪拌 5 分鐘後，藉由混合式混合機(KEYENCE 製 HM-500)脫泡，得到塗料組成物。

[0256]

【表 2－2】

樹脂	丙烯酸乳膠樹脂 rohm and haas Japan公司製 primal AC－2235	33.4質量份
分散劑	BYK Additives&Instruments製DISPERBYK－184	1.0質量份
水道水		4.2質量份
乳化劑	陶氏化學公司製 TRITON CF－10	0.6質量份
不凍劑	關東化學製乙二醇	5.5質量份
硬化劑	28% 氨水溶液	2.6質量份
增黏劑	陶氏化學公司製 2%cellosize 水溶液	17.3質量份
消泡劑	ADEKA 製 ADEKA NATE B－748A	0.1質量份
實施例又 比較例的試料		35.3質量份

[0257] 如此所得之塗料組成物係顏料體積濃度(PVC)為40%、固體成分體積濃度(SVC)：36.4%。

又，以下說明係使用實施例2-1的試料，將使用上述方法調製的塗料組成物，作為實施例2-1之塗料組成物使用。其他之實施例、比較例也同樣。

[0258] 除了上述塗料組成物外，準備以下的塗料組成物作為比較例的塗料組成物。

<比較例2-2>

準備市售的消光塗料組成物(Nippon Paint 製 ECOFLAT 60)。

[0259]

<比較例2-3>

在市售的亮光型乳膠塗料(Nippon Paint 製 水性

SiliconceraUV)中添加市售的消光劑(富士 silysia化學製 sylysia276)，調製消光塗料組成物。消光劑的添加量係相對於亮光型乳膠塗料為5質量%。

[0260]

(塗膜物性之評價)

針對各種實施例及比較例的塗料組成物，當形成塗膜時進行物性評價。結果如表2-3所示。又，塗膜之各種物性的測量方法如下述。

[0261]

(光澤率之測量)

依據JIS K5600-4-7：1999測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的光澤率。首先，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，使用光澤計(BYK-Gardner製 霧度-光澤度計(gloss meter))，測量20°、60°之鏡面光澤度。

[0262]

(隱蔽率之測量)

依據JIS K5600-4-1：1999，測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的隱蔽率。首先，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於隱蔽率試驗紙上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，使用分光色彩計(日本電色工業製 SD5000)，分別測量Y_b值(黑色背景部分之Y值)與Y_w值(白色背景部分之Y值)。又，由Y_b

值與Y_w值之值，依據下式算出對比度(Contrast Ratio，以下為C.R.)。

$$C.R.(%)=Y_b\text{值}/Y_w\text{值}\times100$$

[0263]

(塗膜強度之測量)

依據JIS K5600-5-4：1999，測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的膜強度。首先，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40μm。使此膜乾燥後，使用木製製圖用鉛筆(三菱鉛筆製 uni)，實施刻劃硬度試驗。

[0264]

【表 2－3】

	光澤度(%)		隱蔽率			鉛筆硬度
	20°	60°	Yb	Yw	C.R.	
實施例2-1	1.2	2.4	87.4	89.6	97.5	4B
實施例2-2	1.1	2.7	79.8	87.2	91.6	2B
實施例2-3	1.1	2.6	83.2	88.3	94.2	4B
實施例2-4	1.2	2.4	83.6	88.5	94.5	4B
實施例2-5	1.1	2.7	83.4	88.5	94.3	B
實施例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未滿
比較例2-3	2.5	17.9	85	89.4	95	F

[0265] 各實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例2-1、比較例2-3之塗料組成物的塗膜，20°、60°之鏡面光澤率較小，外觀也呈現光澤被抑制，展現充分的亮光抑制效果。此等實施例的低光澤性(亮光抑制效果)係與比較例2-2同等，不僅限於一般被稱為「7分亮光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至

被稱為「消光(60°之鏡面光澤度為5%以下)」的程度者。又，各實施例之塗料組成物的塗膜，可得到與比較例2-1~2-3之塗料組成物的塗膜同等以上之C.R.值，顯示與比較例2-1~2-3之塗料組成物同等程度之實用上充分的隱蔽力。特別是實施例2-1的塗膜，C.R.值大，相較於比較例，可實現更高的隱蔽力。

此外，各實施例之塗料組成物的塗膜，具有充分的鉛筆硬度，確認具有實用上充分的塗膜強度。

[0266] 如上述，各實施例之塗料組成物，具有與比較例同等以上之塗膜物性(光澤率、隱蔽性等)。又，各實施例的複合顏料，僅添加於塗料樹脂等，輕微混合，可省力、分散、塗料化，不需要另外添加消光劑，可調製具有低光澤性(亮光抑制效果)的塗膜。

[0267]

(塗膜之官能評價)

對於塗佈了實施例2-1、比較例2-2、比較例2-3的塗料組成物，經乾燥的塗膜，進行關於觸感之平滑度及污垢易除度(污垢除去性)之官能評價。

[0268]

(觸感之評價)

使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，對於塗膜之觸感，進行指觸試驗。具體而言，10人之評價者以指觸塗膜，對於該觸感之優劣，計分數。分數之計法係第1觸感

平滑者，計2分，第2觸感平滑者，計1點，觸感最不平滑者，計0分。10人之評價者之分數的平均值作為觸感的評價分。結果如表2-4所示。實施例2-1之塗料組成物的塗膜，相較於比較例2-2、2-3時，觸感為較佳的結果。

[0269]

【表 2－4】

	觸感
實施例 2－1	1. 8
比較例 2－2	0
比較例 2－3	1. 2

[0270]

(汙垢除去性之評價)

在預先塗佈封底 (sealer) 用樹脂 (saiden 化學製 SaivinolAD-7) 經乾燥的石板 (slate)(300mm×200mm×4mm) 上，使用刷毛，塗佈塗料組成物使成為 0.13kg/m²。將此乾燥後，塗佈色鉛筆・油酸，以含有添加有中性洗劑 5% 之水的碎布 (waste)，進行 20 次往復擦拭動作。

實施例 2-1 之塗料組成物的塗膜，可完全擦拭除去汙垢。而比較例 2-2 之塗料組成物 (市售平光型乳膠塗料) 的塗膜，幾乎無法除去汙垢、或塗膜剝落的結果。比較例 2-3 之塗料組成物 (市售亮光型乳膠塗料與市售消光劑之組合) 的塗膜，大致可除去汙垢結果。

[0271]

[本發明 (本案第 3 發明) 之實施例]

<實施例 3-1>

在純水819.6g中，使二氧化鈦(石原產業製、平均一次粒徑： $0.24\mu\text{m}$)129g分散，添加3號水玻璃(矽酸鈉水溶液)116.4g，藉由混合調製含有矽酸鈉的二氧化鈦漿料。又，此漿料之矽酸鈉之體積 $V_a(\text{SiO}_2\text{換算})$ 與二氧化鈦之體積 V_b 之體積比(V_a/V_b)為0.5，固體成分濃度為175g/L。將此溶液置入設置有攪拌機、溫度計的反應容器中，邊攪拌邊昇溫至 75°C 。液溫保持 75°C ，同時使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，以3小時添加2.0質量%的硫酸，溶液的pH為7.0~7.5。然後，藉由熟成1小時，得到在溶液中以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦的集合體。此外，使用No.2濾紙過濾溶液，將殘留於濾紙上之固形物進行水洗，以再度過濾得到上述集合體的濕濾餅。將所得之濕濾餅以設定 120°C 之乾燥機，加熱乾燥16小時。將如此所得之上述集合體的乾燥粉體使用粉碎機(榎野產業製 Stud mill 63Z)，進行乾式粉碎後，使用分級機(Hosokawa Micron製 TC-15M)分級(旋轉數： 3600rpm 、風量： $1.5\text{m}^3/\text{分鐘}$)，得到以二氧化矽黏著二氧化鈦的複合顏料。實施例3-1之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖15所示。

[0272]

<實施例3-2>

上述實施例3-1中，增加二氧化矽源的添加量。具體而言，純水的使用量變更為923.4g，3號水玻璃之添加量變更為232.8g，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與二氧化鈦之體積比(V_a/V_b)為1，固體成分濃度為175g/L(與實施例3-1相同)

的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著二氧化鈦的複合顏料。實施例3-2之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖16所示。

[0273]

<實施例3-3>

上述實施例3-1中，提高含有矽酸鈉之二氧化鈦漿料的固體成分濃度。具體而言，藉由將純水的使用量變更為457.0g，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與二氧化鈦之體積比(V_a/V_b)為0.5(與實施例3-1相同)，固體成分濃度為300g/L的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著二氧化鈦的複合顏料。實施例3-3之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖17所示。

[0274]

<實施例3-4>

上述實施例3-1中，降低含有矽酸鈉之二氧化鈦漿料的固體成分濃度。具體而言，藉由將純水的使用量變更為1516.9g，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與二氧化鈦之體積比(V_a/V_b)為0.5(與實施例3-1相同)，固體成分濃度為100g/L的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著二氧化鈦的複合顏料。實施例3-4之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖18所示。

[0275]

<實施例3-5>

上述實施例3-1中，將二氧化鈦129g變更為鎳銻鈦黃

129g(TY-50、石原產業製、平均一次粒徑： $0.40\mu\text{m}$)，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與鎳銻鈦黃之體積比(V_a/V_b)為0.5(與實施例3-1相同)，固體成分濃度為175g/L(與實施例3-1相同)的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著鎳銻鈦黃的複合顏料。實施例3-5之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖19所示。

[0276]

<實施例3-6>

上述實施例3-1中，將二氧化鈦129g變更為鉻鈦黃129g(TY-300、石原產業製、平均一次粒徑： $0.45\mu\text{m}$)，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與鉻鈦黃之體積比(V_a/V_b)為0.5(與實施例3-1相同)，固體成分濃度為175g/L(與實施例3-1相同)的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著鉻鈦黃的複合顏料。實施例3-6之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖20所示。

[0277]

<實施例3-7>

上述實施例3-1中，將二氧化鈦129g變更為氧化鐵161.1g(戶田工業製、平均一次粒徑： $0.25\mu\text{m}$)，調製、矽酸鈉(SiO_2 換算)與氧化鐵之體積比(V_a/V_b)為0.5(與實施例3-1相同)，固體成分濃度為210g/L的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著氧化鐵的複合顏料。實施例3-7之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖21所示。

[0278]

<實施例 3-8>

上述實施例 3-1 中，將二氧化鈦 129g 變更為群青 72.2g(第一化成工業製、平均一次粒徑： $0.2\mu\text{m}$)，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與群青之體積比(V_a/V_b)為 0.5(與實施例 3-1 相同)，固體成分濃度為 110g/L 的漿料。除此之外，與實施例 3-1 同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著群青的複合顏料。實施例 3-8 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 22 所示。

[0279]

<實施例 3-9>

上述實施例 3-1 中，將二氧化鈦 129g 變更為鐵-鉻複合氧化物 159.8g(Shepherd Color Japan Inc.製、平均一次粒徑： $0.4\mu\text{m}$)，調製矽酸鈉(SiO_2 換算)與鐵-鉻複合氧化物之質量比(V_a/V_b)為 0.5(與實施例 3-1 相同)，固體成分濃度為 210g/L 的漿料。除此之外，與實施例 3-1 同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著鐵-鉻複合氧化物的複合顏料。實施例 3-9 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 23 所示。

[0280]

<比較例 3-1>

依據日本特開平 09-25429 號之實施例所記載的製造方法，如以下製作二氧化鈦顏料。調製二氧化鈦(石原產業製、平均一次粒徑： $0.24\mu\text{m}$)的漿料(漿料濃度： 350g/L)，將此邊攪拌邊昇溫至 70°C 後，以稀釋至 35% 的硫酸，將 pH

調整為4.0。添加稀硫酸後，邊保持pH 4.0邊添加3號水玻璃(矽酸鈉水溶液)36.2g(以二氧化鈦之質量基準，以 SiO_2 換算為8%)，熟成30分鐘。接著，溫度保持70℃，同時添加硫酸鋁(aluminum sulfate)(硫酸鋁水溶液)50g(以二氧化鈦之質量基準，以 Al_2O_3 換算為3%)後，添加氫氧化鈉水溶液，使pH成為7.5，熟成1小時。接著，將該漿料使用No.2濾紙過濾洗淨，以120℃乾燥。乾燥後，添加聚甲基氫矽氧烷(信越化學工業製 KF-99)1g，以混合機混合，藉由噴射磨機粉碎，得到二氧化鈦顏料。比較例3-1之二氧化鈦顏料的電子顯微鏡相片如圖24所示。

[0281]

<比較例3-2>

上述實施例3-1中，減少二氧化矽源的添加量。具體而言，純水的使用量變更為761.1g，3號水玻璃的使用量變更為58.2g，調製矽酸鈉與二氧化鈦之體積比(V_a/V_b)為0.25，固體成分濃度為175g/L(與實施例3-1相同)的漿料。除此之外，與實施例3-1同樣的步驟，得到比較例3-2的顏料。比較例3-2之顏料的電子顯微鏡相片如圖25所示。觀看圖25可知比較例3-2的試料，相較於各種實施例的複合顏料，不太進行以二氧化矽之複合化，比較小的粒子較多。

[0282]

(粉體物性之評價)

對於各種實施例之複合顏料及比較例3-1、3-2的顏

料，如以下進行各種粉體物性之測量。結果如表 3-1 所示。各種粉體物性之測量方法如下述。以下測量方法之說明中，「試料」係指各種實施例的複合顏料、或比較例 3-1、3-2 的顏料。

[0283]

(粒度分布、D90 之測量)

使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置(堀場製作所公司製 LA-910)測量粒度分布。詳細為以溶解有六偏磷酸鈉 0.3 質量%的水溶液作為分散媒，於其中混合各試料，在裝置內邊循環・攪拌，邊照射超音波 3 分鐘，充分地分散，藉由雷射光之透過率調整為 $73 \pm 3\%$ 後，以體積基準測量粒度分布。此時，相對折射率，在實施例 3-1~3-3、實施例 3-6、比較例 3-1、3-2 設定為 $2.00-0.00i$ ，實施例 3-4 設定為 $2.17-0.00i$ ，實施例 3-5 設定為 $1.18-0.00i$ ，讀取次數為 10 次。

由如此所得之粒度分布數據，分別算出佔試料全體之特定大小之粒子的比例(粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上者的比例、粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上者的比例、粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以上者的比例)。又，將粒度分布作為累積分布表示時，累積 90% 之粒徑作為累積 90% 徑(D90)。又，圖 26 中表示，各種實施例之代表為實施例 3-1 之體積累積粒度分布圖。

[0284]

【表 3 - 1】

	粒度分布 (%)			
	> 1 μ m	> 2 μ m	> 5 μ m	D90
實施例 3-1	88	35	2	2.9
實施例 3-2	95	60	20	5.5
實施例 3-3	80	36	5	3.7
實施例 3-4	65	10	0	1.9
實施例 3-5	95	56	22	9.0
實施例 3-6	93	88	40	13.7
實施例 3-7	93	70	39	10.6
實施例 3-8	99	88	40	8.7
實施例 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] 由表 3-1，各種實施例的複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為 1 μ m 以上之複合顏料的存在比率為全體之 50% 以上。又，實施例 3-1~3-3、實施例 3-5~3-9 之複合顏料，在體積粒度分布中，粒徑為 2 μ m 以上者之存在比率為全體之 30% 以上。此外，關於實施例 3-2、實施例 3-5~3-9，在體積累積分布中，粒徑為 5 μ m 以上之複合顏料之存在比率為全體之 20% 以上。

而比較例 3-1、3-2 的顏料中，粒徑為 1 μ m 以上者僅為全體之 2~3 成左右，大部分的粒子，粒徑未達 1 μ m。

[0286]
(塗料組成物之調製)

使用實施例 3-1~3-9、及比較例 3-1、3-2 的試料，調製塗料組成物。具體而言，將以下之表 3-2 所記載的原料，使用分散機(特殊機化工業製 T.K.ROBOMIX、旋轉數：3000rpm)，攪拌 5 分鐘後，藉由混合式混合機(KEYENCE

製 HM-500)脫泡，得到塗料組成物。

[0287]

【表 3－2】

		實施例3－1～ 3－6、3－9、 比較例3－2	實施例3－7	實施例3－8
樹脂	丙烯酸乳膠樹脂 rohm and haas Japan公司製 primal AC-2235	32. 2 質量份	28. 4 質量份	36. 1 質量份
分散劑	BYK Additives& Instruments製 DISPERBYK－184	1. 1 質量份	1. 3 質量份	0. 8 質量份
水道水		4. 0 質量份	3. 1 質量份	5. 7 質量份
乳化劑	陶氏化學公司製 TRITON CF-10	0. 6 質量份	0. 5 質量份	0. 7 質量份
不凍劑	關東化學製乙二醇	5. 3 質量份	4. 7 質量部	5. 9 質量份
pH 調整劑	28% 氨水溶液	2. 5 質量份	2. 2 質量份	2. 8 質量份
增黏劑	陶氏化學公司製 2%cellosize 水溶液	16. 6 質量份	14. 6 質量份	18. 6 質量份
消泡劑	ADEKA製 ADEKA NATE B－748A	0. 1 質量份	0. 1 質量份	0. 1 質量份
實施例 或 比較例 的試料		37. 5 質量份	45. 0 質量份	29. 6 質量份

[0288] 如此所得之塗料組成物係顏料體積濃度(PVC)為40%、固體成分體積濃度(SVC)：36.4%。

又，關於比較例3-1的顏料係以上述的調配調製塗料組成物時，塗料中之顏料成分之分離激烈，判斷不適合供後述之評價。因此，關於比較例3-1的顏料係依據日本特開平09-25429號所記載之調配，將二氧化鈦顏料70g混合於經丙烯酸樹脂(DIC製、ACRYDICA-141)46.6g與二甲苯41.4g混合製作的丙烯醯基快乾漆(lacquer)清漆(固體成分26.5%)88g中(顏料/樹脂固體成分=3/1)，使用塗料混合機

攪拌10分鐘製作塗料。製作塗料組成物的結果，比較例3-1的塗料組成物，未看見顏料成分之分離。

以下說明中，使用實施例3-1的試料，將以上述方法調製的塗料組成物作為實施例3-1之塗料組成物使用。其他的實施例、及比較例3-2也同樣。

[0289] 除了上述塗料組成物外，準備以下的塗料組成物作為比較例的塗料組成物。

<比較例3-3>

準備市售的消光塗料組成物(Nippon Paint 製 ECOFLAT 60)。

[0290]

<比較例3-4>

準備市售的亮光型乳膠塗料(Nippon Paint 製 水性 Siliconecera UV)。

[0291]

<比較例3-5>

在市售亮光型乳膠塗料(Nippon Paint 製 水性 SiliconeceraUV)中添加市售消光劑(富士 silysia化學製 sylysia276)，調製消光塗料組成物。消光劑的添加量係相對於亮光型乳膠塗料，為5質量%。

[0292]

(塗膜物性之評價)

針對各種實施例及比較例的塗料組成物，當形成塗膜

時進行物性評價。結果如表3-3所示。又，塗膜之各種物性的測量方法如下述。

[0293]

(光澤度之測量)

依據JIS K5600-4-7：1999測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的光澤度。首先，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，使用光澤計(BYK-Gardner製 霧度-光澤度計)，測量20°、60°、85°之鏡面光澤度。

[0294]

(隱蔽率之測量)

依據JIS K5600-4-1：1999，測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的隱蔽率。首先，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於隱蔽率試驗紙上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，使用分光色彩計(日本電色工業製 SD5000)，分別測量Y_b值(黑色背景部分之Y值)與Y_w值(白色背景部分之Y值)。又，由Y_b值與Y_w值之值，依據下式算出對比度(Contrast Ratio 以下為C.R.)。

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

[0295]

【表 3 - 3】

	光澤度			隱蔽率		
	20°	60°	85°	Yb	Yw	CR%
實施例 3-1	1.2	2.2	22.0	88.9	90.4	98.3
實施例 3-2	1.3	2.3	8.6	86.0	89.3	96.3
實施例 3-3	1.2	2.3	11	86.9	89.7	96.9
實施例 3-4	1.2	2.6	35.1	87.6	90.0	97.3
實施例 3-5	0.9	2.1	6.2	—	—	—
實施例 3-6	0.4	1.0	3.8	—	—	—
實施例 3-7	0.0	0.3	5.3	—	—	—
實施例 3-8	0.1	0.6	6.9	—	—	—
實施例 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] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例 3-1、3-2、3-4、3-5 之塗料組成物的塗膜，20°、60°之鏡面光澤度較小，外觀也呈現光澤被抑制，展現充分的亮光抑制效果。此等實施例的低光澤性(亮光抑制效果)係與具有強消光效果之比較例 3-3 同等，不僅限於一般被稱為「7分亮光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至被稱為「消光(60°之鏡面光澤度為5%以下)」的程度者。

又，各種實施例之塗料組成物的塗膜，除了20°、60°之鏡面光澤度充分小外，85°鏡面光澤度也為40%以下，對於所謂的底亮光也充分地被抑制。

此外，實施例 3-1~3-3、實施例 3-5~3-9 之塗料組成物的塗膜中，85°之鏡面光澤度被抑制在30%以下，實施例 3-2、實施例 3-5~3-9 之塗料組成物的塗膜中，85°之鏡面光澤

度被抑制在10%以下。

又，實施例之塗膜的隱蔽率，與比較例大致相同程度，確認具有充分的隱蔽性。

[0297]

(塗膜之觸感評價)

對於塗佈了實施例、比較例的塗料組成物，經乾燥後的塗膜，進行關於觸感之平滑度之評價。

[0298] 對於塗膜的觸感，為了以客觀的數據進行數值化，而測量摩擦係數。具體而言，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量MMD(平均摩擦係數之變動)。又，MMD(平均摩擦係數之變動)係作為顯示塗膜之粗糙感的指標使用者。測量結果如以下表3-4所示。表3-4揭示上述MMD之值及以實際指觸塗膜時之觸感以3階段表示(◎：非常平滑、○：平滑、×：粗糙)

[0299]

【表 3－4】

	MMD	觸感
實施例 3－1	0.0085	◎
實施例 3－2	0.0143	○
實施例 3－3	0.0054	◎
實施例 3－4	0.0085	◎
實施例 3－5	0.0157	○
實施例 3－6	0.0169	○
實施例 3－7	0.0132	○
實施例 3－8	0.0109	○
實施例 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] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例 3-3 之塗料組成物的塗膜，MMD(平均摩擦係數之變動)之值均較小。又，MMD 之值與實際接觸塗膜的觸感，大略有相關，各種實施例的觸感良好(非常平滑、或平滑)，與具有平滑之塗膜觸感之一般的光澤塗料(比較例 3-4)同等或同等以上。

[0301] 如以上，調配有本實施例之複合顏料的塗料組成物、及塗膜，具有低光澤性(亮光抑制效果)，同時保持良好的塗膜觸感方面很優異。

[0302]

[本發明(本案第 4 發明)之實施例]

<實施例 4-1>

將二氧化鈦的水合物與作為燒成處理劑之氧化鋅(相對於二氧化鈦為 0.8 質量%)的混合物進行燒成，得到二氧化鈦顏料。此二氧化鈦顏料之平均一次粒徑為 0.24 μ m。使

此二氧化鈦顏料129g與沉降性(合成)碳酸鈣(體質顏料 白石鈣製 Brilliant-1500、平均一次粒徑： $0.15\mu\text{m}$)82.8g分散於純水中，此溶液中添加3號水玻璃(矽酸鈉水溶液)116.4g，藉由混合調製含有二氧化鈦顏料、碳酸鈣的矽酸鈉溶液(固體成分濃度： 255g/L)。將此溶液置入設置有攪拌機、溫度計的反應容器中，邊攪拌邊昇溫至 75°C 。液溫保持 75°C ，同時使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，以3小時添加2.0質量%的硫酸，溶液的pH設為7.0~7.5。然後，藉由熟成1小時，得到在溶液中以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·碳酸鈣的複合顏料。此外，使用No.2濾紙過濾溶液，將殘留於濾紙上之固形物進行水洗，以再度過濾得到上述複合顏料的濕濾餅。將所得之濕濾餅以設定 120°C 之乾燥機，加熱乾燥16小時。將如此所得之上述複合顏料的乾燥粉體使用粉碎機(榎野產業製 Stud mill 63Z)，進行乾式粉碎後，使用分級機(Hosokawa Micron製 TC-15M)分級(旋轉數： 3600rpm 、風量： $1.5\text{m}^3/\text{分鐘}$)，得到複合顏料。實施例4-1之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖27所示，其放大圖如圖28所示。

[0303]

<實施例4-2>

在純水430g中添加硫酸鋅七水合物3.8g使溶解。此溶液中添加二氧化鈦顏料(石原產業製、平均一次粒徑： $0.24\mu\text{m}$)129g，調製含有硫酸鋅七水合物的二氧化鈦分散液(固體成分濃度 300g/L)。將此分散液置入設置有攪拌

機、溫度計的反應容器中，邊攪拌邊昇溫至75℃。液溫保持75℃，同時使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，以1小時添加調整為5.0質量%之苛性鈉(氫氧化鈉)，溶液之pH為8.0~8.5。然後，藉由熟成1小時，得到在溶液中以氧化鋅被覆表面之二氧化鈦顏料。此外，添加沉降性(合成)碳酸鈣(體質顏料 白石鈣製 Brilliant-1500、平均一次粒徑：0.15 μ m)82.8g、純水314.2g、3號水玻璃(矽酸鈉水溶液)116.4g，藉由混合調製含有二氧化鈦顏料、碳酸鈣的矽酸鈉溶液(固體成分濃度255g/L)。將此溶液之液溫保持75℃，同時使用微軟管幫浦(東京理化器械製 MP-2001)，以3小時添加2.0質量%的硫酸，使溶液之pH為7.0~7.5。然後，藉由熟成1小時，得到在溶液中以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦·碳酸鈣之複合顏料。此外，使用No.2濾紙過濾溶液，將殘留於濾紙上之固形物進行水洗，以再度過濾得到上述複合顏料的濕濾餅。將所得之濕濾餅以設定120℃之乾燥機，加熱乾燥16小時。將如此所得之上述複合顏料的乾燥粉體使用粉碎機(榎野產業製 Stud mill 63Z)，進行乾式粉碎後，使用分級機(Hosokawa Micron製 TC-15M)分級(旋轉數：3600rpm、風量：1.5m³/分鐘)，得到複合顏料。實施例4-2之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖29所示。

[0304]

<實施例4-3>

以實施例4-1之製造方法為基礎，調製不含體質顏料

(碳酸鈣)的複合顏料。亦即，使藉由燒成處理所得之二氧化鈦顏料129g分散於純水中，此溶液中添加3號水玻璃(矽酸鈉水溶液)116.4g，藉由混合調製含有二氧化鈦顏料的矽酸鈉溶液(固體成分濃度：175g/L)。除此之外，與實施例4-1同樣，得到以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦的複合顏料。實施例4-3之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖30所示。又，圖30之高倍率放大圖如圖33所示。

[0305]

(粉體物性之評價)

對於各種實施例之複合顏料，如下述測量各種粉體物性。其結果如表4-1、4-2所示。各種粉體物性之測量方法如下述。以下之測量方法的說明中，「試料」係指各種實施例的複合顏料。

[0306]

(粒度分布之測量)

使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置(堀場製作所公司製 LA-910)測量粒度分布。詳細為以溶解有六偏磷酸鈉0.3質量%的水溶液作為分散媒，於其中混合各試料，在裝置內邊循環・攪拌，邊照射超音波3分鐘，充分地分散，藉由雷射光之透過率調整為 $73\pm 3\%$ 後，以體積基準測量粒度分布。此時，相對折射率設定為 $2.00-0.00i$ ，讀取次數為10次。粒度分布以累積分布表示時，累積50%之粒徑作為中值徑D50，累積90%之粒徑作為D90。各試料之D50及D90之值如表4-1所示。

又由粒度分布數據，分別算出佔試料全體之特定大小之粒子的比例(粒徑為1 μ m以上者的比例、粒徑為2 μ m以上者的比例、粒徑為5 μ m以上者的比例)。其結果如表4-1所示。又，圖31中表示，各種實施例之代表為實施例4-1之體積累積粒度分布圖。

[0307]

【表 4－1】

	D50(μ m)	D90(μ m)
實施例4－1	5. 3	8. 5
實施例4－2	3. 5	6. 6
實施例4－3	5. 0	8. 5

[0308]

【表 4－2】

	粒度分布 (%)		
	> 1 μ m	> 2 μ m	> 5 μ m
實施例4－1	99	97	55
實施例4－2	97	82	24
實施例4－3	100	97	47

[0309] 由表4-2，本實施例的複合顏料係以雷射繞射/ 散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為2 μ m以上者的存在比率為全體之70%以上。又，在體積累積分布中，粒徑為5 μ m以上之複合顏料之存在比率為全體之20%以上(較佳為40%以上)。

[0310]

(塗料組成物之調製)

使用各種實施例的試料，調製塗料組成物。塗料組成物之顏料體積濃度(PVC)設定為40%，固體成分體積濃度

(SVC)設定為36.4%。具體而言，將以下述表4-3所記載的原料，使用分散機(特殊機化工業製 T.K.ROBOMIX、旋轉數：3000rpm)攪拌5分鐘後，藉由混合式混合機(KEYENCE製 HM-500)脫泡，得到塗料組成物。

以下說明中，使用實施例4-1、4-2、4-3的試料，以上述方法調製的塗料組成物，分別作為實施例4-1、4-2、4-3的塗料組成物使用。

[0311]

【表 4－3】

		實施例 4－1、4－2	實施例4－3
樹脂	丙烯酸乳膠樹脂 rohman and haas Japan公司製 primal AC-2235	33.4質量份	32.2質量份
分散劑	BYK Additives& Instruments製 DISPERBYK－184 (胺價：15mg KOH／g)	1.0質量份	1.1質量份
純水		4.2質量份	4.0質量份
乳化劑	陶氏化學公司製 TRITON CF-10	0.6質量份	0.6質量份
不凍劑	關東化學製乙二醇	5.5質量份	5.3質量份
pH 調整劑	28% 氨水溶液	2.6質量份	2.5質量份
增黏劑	陶氏化學公司製 2% cellosize 水溶液	17.3質量份	16.質量份
消泡劑	ADEKA製ADEKA NATE B－748A	0.1質量份	0.1質量份
試料		35.3質量份	37.5質量份

[0312]

(塗料黏度之測量)

針對各種實施例的塗料組成物，使用Brookfield型B型

旋轉黏度計(TVB-10形黏度計 東機產業製)測量黏度。測量結果如表4-4所示。測量係以下述條件進行，將塗料組成物置入50ml量筒內，測量各旋轉數(6rpm、60rpm)下的黏度。

轉子(rotor)：TM4

測量溫度：25℃

[0313]

【表 4－4】

	黏度 (Pa·s)	
	6rpm	60rpm
實施例4-1	12.2	2.8
實施例4-2	14.3	2.6
實施例4-3	23.0	4.1

[0314] 實施例的塗料組成物確認為低黏度，操作性良好。

[0315] 除上述塗料組成物外，也準備以下者作為比較例的塗料組成物。

<比較例 4-1>

準備市售的消光塗料組成物(Nippon Paint 製 ECOFLAT60)。

[0316]

<比較例 4-2>

準備市售的亮光型乳膠塗料(Nippon Paint 製 水性 SiliconeceraUV)。

[0317]

<比較例 4-3>

在市售亮光型乳膠塗料 (Nippon Paint 製 水性 SiliconeceraUV) 中添加市售的消光劑 (富士 silysia 化學製 silysia276)，調製消光塗料組成物。消光劑的添加量係相對於亮光型乳膠塗料為 5 質量 %。

[0318]

(塗膜物性之評價)

針對各種實施例及比較例的塗料組成物，形成塗膜時進行物性評價。其結果如表 4-5 所示。又，塗膜之各種物性的測量方法如下述。

[0319]

(光澤度之測量)

依據 JIS K5600-4-7：1999 測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的光澤度。首先，使用 4mil 的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約 40 μ m。使此膜乾燥後，使用光澤計 (BYK-Gardner 製 霧度-光澤度計)，測量 20°、60°、85°之鏡面光澤度。

[0320]

(隱蔽率之測量)

依據 JIS K5600-4-1：1999 測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的隱蔽率。首先，使用 4mil 的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於隱蔽率試驗紙上，使膜厚成為約 40 μ m。使此膜乾燥後，使用分

光色彩計(日本電色工業製 SD5000)，分別測量 Y_b 值(黑色背景部分之 Y 值)與 Y_w 值(白色背景部分之 Y 值)。又，由 Y_b 值與 Y_w 值之值，依據下式算出對比度(Contrast Ratio 以下為 C.R.)。

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

[0321]

【表 4－5】

	光澤度			隱蔽率		
	20°	60°	85°	Y_b	Y_w	CR%
實施例 4－1	1.2	2.4	4.7	82.9	87.8	94.4
實施例 4－2	1.2	2.3	9.1	85.8	89.0	96.4
實施例 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

[0322] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例 4-2、4-3 之塗料組成物的塗膜，20°、60°之鏡面光澤度較小，外觀也呈現光澤被抑制，展現充分的亮光抑制效果。此等實施例的低光澤性(亮光抑制效果)不僅限於一般被稱為「7分亮光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度，也可抑制亮光至被稱為「消光(60°之鏡面光澤度為5%以下)」的程度者。又，各種實施例之塗料組成物的塗膜，除了20°、60°之鏡面光澤度充分小外，85°鏡面光澤度也為10%以下，對於所謂的底亮光也高度地被抑制。

又，實施例之塗膜的隱蔽率，與比較例大致相同程度，確認具有充分的隱蔽性。

[0323] 如以上，實施例的塗料組成物，不僅 20° 、 60° 之鏡面光澤度，且對於 85° 之鏡面光澤度，也被高度地抑制。此亮光之抑制程度係與具有高的消光效果之比較例4-1(市售的平光型乳膠塗料)同等。

在此，比較例4-1的塗料係以展現高的消光效果為前提，需要顏料成分之強分散。相對於此，實施例的複合顏料係添加於塗料樹脂等，僅輕微混合即可省力、分散、塗料化的方面很優異。

[0324]
(塗膜之觸感評價)

對於塗佈了實施例、比較例的塗料組成物，經乾燥的塗膜，進行有關觸感之平滑度的評價。

[0325] 對於塗膜的觸感，為了以客觀的數據進行數值化，而測量摩擦係數。具體而言，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約 $40\mu\text{m}$ 。使此膜乾燥後，使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量MMD(平均摩擦係數之變動)。又，MMD(平均摩擦係數之變動)係作為顯示塗膜之粗糙感的指標使用者。測量結果如以下表4-6所示。表4-6揭示上述MMD之值及以實際指觸塗膜時之觸感以3階段表示(◎：非常平滑、○：平滑、×：粗糙)。

[0326]

【表 4－6】

	MMD	觸感
實施例 4－1	0.0127	○
實施例 4－2	0.0126	○
實施例 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	○

[0327] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例 4-1 之塗料組成物的塗膜，MMD(平均摩擦係數之變動)之值均較小。又，MMD 之值與實際接觸塗膜的觸感，大略有相關，各種實施例的觸感良好(平滑)。

[0328] 如以上，調配有本實施例之複合顏料的塗料組成物、及塗膜，包含底亮光，高度抑制亮光，可實現平滑塗膜觸感，且顯示良好的操作性的方面很優異。

[0329]

[本發明(本案第 5 發明)之實施例]

本實施例係適宜使用上述本發明之本案第 1 發明至本案第 4 發明之各實施例及各比較例，彙整而成者。具體而言，如以下者。

[0330]

<實施例 5-1 至 5-4>

實施例 5-1 至 5-4 係分別與上述[本發明(本案第 3 發明)之實施例]中之實施例 3-1 至 3-4 一致。實施例 5-1 至 5-4 之複合顏料，分別與實施例 3-1 至 3-4 之複合顏料相同，實施例 5-1 至 5-4 之複合顏料的電子顯微鏡相片，分別如圖 15 至 18

所示。

[0331]

<實施例 5-5>

實施例 5-5 係與上述 [本發明 (本案第 4 發明) 之實施例] 中的實施例 4-3 一致。因此，具體而言，實施例 5-5 之複合顏料為不含如下述所得之體質顏料的複合顏料。

將二氧化鈦的水合物與作為燒成處理劑之氧化鋅 (相對於二氧化鈦為 0.8 質量 %) 的混合物進行燒成，得到二氧化鈦顏料。此二氧化鈦顏料之平均一次粒徑為 $0.24\mu\text{m}$ 。將此二氧化鈦顏料 129g 分散於純水中，在此溶液中添加 3 號水玻璃 (矽酸鈉水溶液) 116.4g，藉由混合調製含有二氧化鈦顏料的矽酸鈉溶液 (V_a/V_b : 0.5、固體成分濃度 : 175g/L)。除此之外，與實施例 1 同樣得到以二氧化矽作為黏結劑之二氧化鈦的複合顏料。

實施例 5-5 所得之複合顏料係與實施例 4-3 之複合顏料相同，其電子顯微鏡相片如圖 30 所示。

[0332]

<實施例 5-6>

上述實施例 5-5 中，將中和時所使用的硫酸濃度變更為 5%，進行中和。除此之外，與實施例 5-5 同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著二氧化鈦的複合顏料。實施例 5-6 之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖 34 所示。

[0333]

<實施例 5-7>

上述實施例5-5中，將中和時所使用的硫酸濃度變更為35%，進行中和。除此之外，與實施例5-5同樣的步驟，得到以二氧化矽黏著二氧化鈦的複合顏料。實施例5-7之複合顏料的電子顯微鏡相片如圖35所示。

[0334]

<實施例5-8至5-12及比較例5-1與5-2>

實施例5-8至5-12係分別與上述[本發明(本案第3發明)之實施例]中的實施例3-5至3-9一致。實施例5-8至5-12之複合顏料，分別與實施例3-5至3-9之複合顏料相同，實施例5-8至5-12之複合顏料的電子顯微鏡相片，分別如圖19至23所示。

又，比較例5-1與5-2係分別與上述[本發明(本案第3發明)之實施例]中之比較例3-1與3-2一致。比較例5-1與5-2之顏料係分別與比較例3-1與3-2之顏料相同，比較例5-1與5-2之顏料的電子顯微鏡相片係分別如圖24與25所示。

[0335]

(粉體物性之評價)

針對各種實施例(實施例5-1至5-12)之複合顏料及各種比較例(比較例5-1及5-2)的顏料，如以下測量各種粉體物性。結果如表5-1所示。各種粉體物性之測量方法係如以下。以下之測量方法之說明中，「試料」係指各種實施例的複合顏料、或各種比較例的顏料。

[0336]

(粒度分布之測量)

使用雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置(堀場製作所公司製 LA-910)測量粒度分布。詳細為以溶解有六偏磷酸鈉0.3質量%的水溶液作為分散媒，於其中混合各試料，在裝置內邊循環·攪拌，邊照射超音波3分鐘，充分地分散，藉由雷射光之透過率調整為 $73\pm3\%$ 後，以體積基準測量粒度分布。此時，相對折射率(雙折射率)，在實施例5-1~5-9、實施例5-12、比較例5-1、5-2設定為 $2.00-0.00i$ ，實施例5-10設定為 $2.17-0.00i$ ，實施例5-11設定為 $1.18-0.00i$ ，讀取次數為10次。

由如此所得之粒度分布數據，分別算出佔試料全體之特定大小之粒子的比例(粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上者的比例、粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上者的比例、粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以上者的比例)。又，將粒度分布作為累積分布表示時，累積50%之粒徑作為中值徑D50，累積90%之粒徑作為累積90%徑D90。

又，如上述，實施例5-1之複合顏料係與實施例3-1之複合顏料相同，故圖26表示作為各種實施例之代表之實施例5-1之體積累積粒度分布圖。

[0337]

【表 5 - 1】

	粒度分布(%)			D50 (μm)	D90 (μm)	算術標準 偏差 (μm)
	$>1\mu\text{m}$	$>2\mu\text{m}$	$>5\mu\text{m}$			
實施例5-1	88	35	2	1.7	2.9	-
實施例5-2	95	60	20	2.3	5.5	-
實施例5-3	80	36	5	1.6	3.7	-
實施例5-4	65	10	0	1.2	1.9	-
實施例5-5	100	97	47	5.0	8.5	1.9586
實施例5-6	100	100	54	4.5	4.8	0.5389
實施例5-7	100	100	31	4.1	5.3	0.4287
實施例5-8	95	56	22	2.2	9.0	-
實施例5-9	93	88	40	2.9	13.7	-
實施例5-10	93	70	39	3.7	10.6	-
實施例5-11	99	88	40	4.4	8.7	-
實施例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] 由表 5-1，各種實施例的複合顏料係以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之複合顏料的存在比率為全體之 50% 以上。又，實施例 5-1~5-3、實施例 5-5~5-12 之複合顏料，在體積粒度分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上者之存在比率為全體之 30% 以上。此外，關於實施例 5-5~5-7、實施例 5-9~5-12 的複合顏料，在體積粒度分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上者之存在比率為全體之 70% 以上。另外，關於實施例 5-2、實施例 5-5~5-12，體積累積分布中，粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以上之複合顏料之存在比率為全體之 20% 以上。

實施例 5-6 與 5-7 中，使用含有鋅元素之無機著色顏料時，藉由使用更高濃度的稀硫酸，可得到粒度分布之偏差少(算術標準偏差未達 $1\mu\text{m}$)的複合顏料。

而比較例 5-1 及 5-2 的顏料中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上者僅為

全體之2~3成左右，大部分的粒子，粒徑未達 $1\mu\text{m}$ 。

[0339] 又，對於使用含有鋅元素之無機著色顏料之實施例5-5至5-7之複合顏料，關於各複合顏料之比表面積、吸油量、及酸溶解性之粉體物性的結果如表5-2所示。在此，各物性之測量方法如下述。

[0340]

(比表面積之測量)

使用比表面積測量裝置(島津製作所製 Flow Sorb II2300)，以BET法測量。測量所使用的氣體係使用吸附氣體之氮含有30體積%、載體氣體之氮含有70體積%之氮-氮混合氣體。將試料填充於單元盒(cell)中，使用真空裝置進行加熱脫氣後，使氮-氮混合氣體以一定量流通，測量比表面積。

[0341]

(吸油量之測量)

依據顏料試驗方法JIS-K5101-13-1：2004測量。詳細而言，在平滑的玻璃板上取試料5g，將熟練亞麻仁油自滴定管滴下，此時將全體以調色刀混練。重複滴下、混練，使用調色刀，成為可捲繞成螺旋狀之狀態的時點作為終點。各試料所吸收之熟練亞麻仁油的量除以各試料的質量，算出吸油量。本發明中，吸油量以 $\text{ml}/100\text{g}$ 表示。

[0342]

(酸溶解性之測量)

將試料0.2g添加於98%硫酸10ml中，使1分鐘超音波分

散後，在180℃之溫度下加熱1小時。接著，使用離心分離機，將試料自硫酸進行固液分離，藉由比色法測量硫酸中之氧化鈦量(TiO₂換算)，由測量值依據下式算出。

式：酸溶解性(%)=(硫酸中之氧化鈦量(g)/0.2(g)(試料之投入量))×100

[0343]

【表 5－2】

	比表面積 (m ² /g)	吸油量 (ml/100g)	酸溶解性 (%)
實施例5－5	26.7	57	1.7
實施例5－6	23.7	49	1.1
實施例5－7	10.9	45	0.6

[0344] 如表5-2所示，使用含有鋅元素之無機著色顏料時，因使用更高濃度的稀硫酸，可看見比表面積或吸油量之低減。又，由於酸溶解性之值也降低，故可期待包含此無機著色顏料之塗膜的耐候性。

[0345]

(塗料組成物之調製)

使用實施例5-1~5-12、及比較例5-1與5-2的試料，調製塗料組成物。塗料組成物之顏料體積濃度(PVC)設定為40%，固體成分體積濃度(SVC)設定為36.4%。具體而言，將以下述表5-3所記載的原料，使用分散機(特殊機化工業製 T.K.ROBOMIX、旋轉數：3000rpm)攪拌5分鐘後，藉由混合式混合機(KEYENCE製 HM-500)脫泡，得到塗料組成物。

[0346]

【表 5－3】

		實施例 5－1 ～5－9、 5－12、 比較例 5－2	實施例 5－10	實施例 5－11
樹脂	丙烯酸乳膠樹脂 rohm and haas Japan公司製 primal AC-2235	32. 2質量份	28. 4質量份	36. 1質量份
分散劑	BYK Additives & Instrument 製 DISPERBYK－184 (按價：15mg KOH／g)	1. 1質量份	1. 3質量份	0. 8質量份
水道水		4. 0質量份	3. 1質量份	5. 7質量份
乳化劑	陶氏化學公司製 TRITON CF-10	0. 6質量份	0. 5質量份	0. 7質量份
不凍劑	關東化學製乙二醇	5. 3質量份	4. 7質量份	5. 9質量份
pH 調整劑	28% 氨水溶液	2. 5質量份	2. 2質量份	2. 8質量份
增黏劑	陶氏化學公司製 2% cellosize 水溶液	16. 6質量份	14. 6質量份	18. 6質量份
消泡劑	ADEKA 製 ADEKA NATE B－748A	0. 1質量份	0. 1質量份	0. 1質量份
實施例 或 比較例 的試料		37. 5質量份	45. 0質量份	29. 6質量份

[0347] 又，關於比較例5-1的顏料係以上述的調配調製塗料組成物時，塗料中之顏料成分之分離激烈，判斷不適合供後述之評價。因此，關於比較例5-1的顏料係依據日本特開平09-25429號所記載之調配，將二氧化鈦顏料70g混合於經丙烯酸樹脂(DIC製、ACRYDICA-141)46.6g與二甲苯41.4g混合製作的丙烯醯基快乾漆(lacquer)清漆(固體成分26.5%)88g中(顏料/樹脂固體成分=3/1)，使用塗料混合機攪拌10分鐘製作塗料。製作塗料組成物的結果，比較例5-1的塗料組成物，未看見顏料成分之分離。

以下說明中，使用實施例5-1的試料，將以上述方法調製的塗料組成物作為實施例5-1之塗料組成物使用。其他的實施例、及比較例也同樣。

[0348] 除了上述塗料組成物外，準備以下的塗料組成物作為比較例的塗料組成物。

<比較例5-3至5-5>

準備市售的消光塗料組成物(Nippon Paint 製 ECOFLAT 60)，作為比較例5-3。

準備市售的亮光型乳膠塗料(Nippon Paint 製 水性 Siliconecera UV)作為比較例5-4。

準備在市售亮光型乳膠塗料(Nippon Paint 製 水性 SiliconeceraUV)中添加市售消光劑(富士 silysia化學製 sylysia276)，調製消光塗料組成物。消光劑的添加量係相對於亮光型乳膠塗料，為5質量%，作為比較例5-5。

[0349]

(塗料黏度之測量)

針對各種實施例的塗料組成物，使用Brookfield型B型旋轉黏度計(TVB-10形黏度計 東機產業製)測量黏度。測量結果如表5-4所示。測量係以下述條件進行，將塗料組成物置入50ml量筒內，測量各旋轉數(6rpm、60rpm)下的黏度。

轉子(rotor)：TM4

測量溫度：25℃

[0350]

【表 5－4】

	黏度 (Pa·s)	
	6rpm	60rpm
實施例5－1	19. 5	4. 1
實施例5－2	29. 6	4. 8
實施例5－5	23. 0	4. 1
實施例5－6	24. 1	4. 0
實施例5－7	18. 4	3. 1
實施例5－8	35. 2	5. 6
實施例5－9	47. 4	8. 1
實施例5－10	47. 4	5. 1
實施例5－11	37. 9	6. 8

[0351]

(塗膜物性之評價)

針對各種實施例及比較例的塗料組成物，形成塗膜時進行物性評價。其結果如表5-5所示。又，塗膜之各種物性的測量方法如下述。

[0352]

(光澤度之測量)

依據JIS K5600-4-7：1999測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的光澤度。首先，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40μm。使此膜乾燥後，使用光澤計(BYK-Gardner製霧度-光澤度計)，測量20°、60°、85°之鏡面光澤度。

[0353]

(隱蔽率之測量)

依據 JIS K5600-4-1：1999 測量塗佈了上述各種實施例及比較例的塗料組成物，經乾燥後之塗膜的隱蔽率。首先，使用 4mil 的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於隱蔽率試驗紙上，使膜厚成為約 40 μ m。使此膜乾燥後，使用分光色彩計(日本電色工業製 SD5000)，分別測量 Y_b 值(黑色背景部分之 Y 值)與 Y_w 值(白色背景部分之 Y 值)。又，由 Y_b 值與 Y_w 值之值，依據下式算出對比度(Contrast Ratio，以下為 C.R.)。

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

[0354]

【表 5 - 5】

	光澤度			隱蔽率		
	20°	60°	85°	Y_b	Y_w	CR(%)
實施例 5-1	1.2	2.2	22.0	88.9	90.4	98.3
實施例 5-2	1.3	2.3	8.6	86.0	89.3	96.3
實施例 5-3	1.2	2.3	11	86.9	89.7	96.9
實施例 5-4	1.2	2.6	35.1	87.6	90.0	97.3
實施例 5-5	1.2	2.2	6.6	84.9	88.5	95.9
實施例 5-6	1.2	2.2	5.6	81.6	87.5	93.3
實施例 5-7	1.2	2.3	5.6	81.2	87.4	93.0
實施例 5-8	0.9	2.1	6.2	—	—	—
實施例 5-9	0.4	1.0	3.8	—	—	—
實施例 5-10	0.0	0.3	5.3	—	—	—
實施例 5-11	0.1	0.6	6.9	—	—	—
實施例 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] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例 5-1、5-2、5-4、及 5-5 之塗料組成物的塗膜，20°、

60°之鏡面光澤度較小，外觀也呈現光澤被抑制，展現充分的亮光抑制效果。此等實施例的低光澤性(亮光抑制效果)係與具有強的消光效果之比較例5-3同等，不僅限於一般被稱為「7分亮光」或「5分亮光」、「3分亮光」之亮光的抑制程度也可抑制亮光至被稱為「消光(60°之鏡面光澤度為5%以下)」的程度。

又，各種實施例之塗料組成物的塗膜，除了20°、60°之鏡面光澤度充分小外，85°鏡面光澤度也為40%以下，對於所謂的底亮光也高度地被抑制。

此外，實施例5-1~5-3、實施例5-5~5-12之塗料組成物的塗膜，其85°之鏡面光澤度被抑制至30%以下，實施例5-2、實施例5-5~5-12之塗料組成物的塗膜，其85°之鏡面光澤度被抑制至10%以下。

又，實施例之塗膜的隱蔽率，與比較例大致相同程度，確認具有充分的隱蔽性。

[0356]

(塗膜之觸感評價)

對於塗佈了實施例、比較例的塗料組成物，經乾燥的塗膜，進行有關觸感之平滑度的評價。

[0357] 對於塗膜的觸感，為了以客觀的數據進行數值化，而測量摩擦係數。具體而言，使用4mil的薄膜塗佈器，將塗料組成物塗佈於玻璃板上，使膜厚成為約40 μ m。使此膜乾燥後，使用摩擦感試驗機(katotech製、KES-SE)測量MMD(平均摩擦係數之變動)。又，MMD(平

均摩擦係數之變動)係作為顯示塗膜之粗糙感的指標使用者。測量結果如以下表5-6所示。表5-6揭示上述MMD之值及以實際指觸塗膜時之觸感以3階段表示(◎：非常平滑、○：平滑、×：粗糙)。

[0358]

【表 5－6】

	MMD	觸感
實施例5－1	0.0085	◎
實施例5－2	0.0143	○
實施例5－3	0.0054	◎
實施例5－4	0.0085	◎
實施例5－5	0.0169	○
實施例5－6	0.0092	◎
實施例5－7	0.0068	◎
實施例5－8	0.0157	○
實施例5－9	0.0169	○
實施例5－10	0.0132	○
實施例5－11	0.0109	○
實施例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] 各種實施例之塗料組成物的塗膜，相較於比較例5-3之塗料組成物的塗膜，MMD(平均摩擦係數之變動)之值均較小。又，MMD之值與實際接觸塗膜的觸感，大略有相關，各種實施例的觸感良好(非常平滑或平滑)，與具有平滑之塗膜觸感之一般的光澤塗料(比較例5-4)同等或同等以上。

特別是實施例5-6與5-7，如上述，顯示非常高的消光特性，且塗膜觸感也非常平滑。此乃是複合粒子之粒徑為

適度大小(具體而言，中值徑(D50)為3.5μm以上)，且粒度分布非常尖銳(粒度分布之算術標準偏差未達1μm)，可實現高次元的消光效果，且可將對塗膜觸感之影響控制在最低限度的緣故。

[0360]

(塗膜之膜厚與塗膜物性之關聯性)

關於調配有本發明之複合顏料的塗膜，製作膜厚不同之複數的塗膜，評價其塗膜物性。又，本評價係使用實施例5-5者作為複合顏料。又，塗料組成物的處方係如以下的內容。

[0361]

【表5-7】

樹脂	丙烯酸乳膠樹脂 rohman and haas Japan公司製 primal AC-2235	32.1質量份
分散劑	BYK Additives & Instruments製 DISPERBYK-184 (胺價:15mg KOH/g)	1.1質量份
水道水		18.6質量份
乳化劑	陶氏化學公司製 TRITON CF-10	0.6質量份
不凍劑	關東化學製乙二醇	0.9質量份
pH調整劑	28% 氨水溶液	0.2質量份
增黏劑	陶氏化學公司製 2% cellosize 水溶液	8.3質量份
消泡劑	ADEKA製 ADEKA NATE B-748A	0.5質量份
造膜助劑	EASTMAN CHEMICAL公司製 Texanol	0.4質量份
實施例 5-5的 試料		37.4質量份

[0362] 將此塗料組成物塗佈於玻璃板上時，藉由將薄膜塗佈器之編號變更為2mil、4mil、6mil、10mil，準備膜厚不同之4種類的塗膜。各自之塗膜的膜厚為15 μ m、40 μ m、55 μ m、95 μ m。

對於此等塗膜，以上述方法測量光澤度及隱蔽率。結果如表5-8所示。又，表5-8中也揭示以手指接觸此等塗膜時之觸感(◎：非常平滑、○：平滑、×：粗糙)。

[0363]

【表 5 - 8】

膜厚	光澤度			隱蔽率			觸感
	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	○

[0364] 調配有本發明之複合顏料的塗膜，即使適度變更膜厚的情形，也可確認因該膜厚變更所致之光澤度、及隱蔽率之變動小。又，塗膜之觸感均良好，確認幾乎無因膜厚變更所致之觸感變動。

[0365] 如以上，調配有本發明之複合顏料的塗料組成物、及塗膜，在具有低光澤性(亮光抑制效果)，同時可保持良好的塗膜觸感方面非常優異。

[產業上之可利用性]

[0366] 本發明之複合顏料，可高度地實現良好的操作性、低光澤性(亮光抑制效果)、良好的塗膜觸感全部，故可適用於建材用、車輛用等之低光澤性(亮光抑制效果)

塗膜、消光塗膜等。

本發明之複合顏料，由於可以省力、分散、塗料化，可展現充分的低光澤性(亮光抑制效果)，因此，適合作為用於要求低光澤性(亮光抑制效果)之塗料組成物的顏料。

本發明之複合顏料，藉由改質無機著色顏料，可抑制塗膜之亮光，作為低光澤性(亮光抑制效果)顏料、消光顏料等，可用於各種用途。又，將本發明之複合顏料調配於塗膜時，也可兼具具有低的光澤與亮光的性質與良好的塗膜觸感，故可用於低光澤性(亮光抑制效果)塗膜、消光塗膜等。

本發明之複合顏料，由於可以省力分散、塗料化，可展現高的亮光抑制效果，因此適合作為用於要求低光澤性(亮光抑制效果)之塗料組成物的顏料。



201833246

【發明摘要】

【中文發明名稱】

複合顏料及其製造方法、含有其之塗料組成物及塗膜

【英文發明名稱】

Composite pigment, method for producing same, coating composition including same, and coating film including same

【中文】

本發明之目的係提供藉由改質無機著色顏料，可抑制塗膜亮光，作為低光澤性(亮光抑制效果)顏料、消光顏料等可用於各種用途的複合顏料及其製造方法、及調配於塗膜時，也可兼具具有低的光澤與亮光的性質與良好的塗膜觸感的塗料組成物及塗膜。

本發明之複合顏料係無機化合物黏著無機著色顏料者，使無機著色顏料之複數個粒子經由無機化合物集合成粒狀者。

【指定代表圖】第(33)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種複合顏料，其係含有與無機化合物黏著之無機著色顏料粒子而成的複合顏料，

其中以雷射繞射/散射式粒度分布測量裝置測量之體積累積分布中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之50%以上，累積90%徑(D90)為 $30\mu\text{m}$ 以下。

【第2項】

如請求項1之複合顏料，其中，前述體積累積分布中，粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之前述複合顏料之存在比率為全體之30%以上。

【第3項】

如請求項1或請求項2之複合顏料，其中依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量藉由調配丙烯酸樹脂所調製之塗料組成物的鏡面光澤度時，幾何學條件 60° 之前述鏡面光澤度為5%以下。

【第4項】

如請求項1至請求項3中任一項之複合顏料，其中依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量藉由調配丙烯酸樹脂所調製之塗料組成物的鏡面光澤度時，幾何學條件 85° 之前述鏡面光澤度為40%以下。

【第5項】

如請求項1至請求項4中任一項之複合顏料，其中前述無機著色顏料為選自由二氧化鈦、低等級氧化鈦、氮氧化

鈦、氧化鋅、鉛白、碳黑、骨黑、石墨、鐵黑、鈷黑、鐵-鉻複合氧化物、銅-鉻黑複合氧化物、Fe-Mn-Bi黑、氧化鐵、鉬紅、鎳銻鈦黃、鉻鈦黃、黃色氧化鐵、鉻黃、群藍、普魯士藍、鈷藍、鈷綠、鉻綠、氧化鉻綠、鈷-鋁-鉻系綠及鈷-鈦-鎳-鋅系綠所成群之至少一種。

【第6項】

如請求項1至請求項5中任一項之複合顏料，其中前述無機化合物為無機矽化合物。

【第7項】

一種複合顏料，其係包含與無機化合物黏著之含有鋅元素的無機著色顏料粒子而成。

【第8項】

如請求項1至請求項6中任一項之複合顏料，其中前述無機著色顏料粒子為含有鋅元素。

【第9項】

如請求項7或請求項8之複合顏料，其中在前述無機著色顏料粒子之表面存在前述鋅元素。

【第10項】

如請求項7至請求項9中任一項之複合顏料，其中前述鋅元素係以鋅氧化物及/或鋅氫氧化物存在。

【第11項】

如請求項1至請求項10中任一項之複合顏料，其中前述無機著色顏料為二氧化鈦顏料。

【第12項】

一種消光用顏料，其係包含如請求項1至請求項11中任一項之複合顏料。

【第13項】

一種塗料組成物，其係包含如請求項1至請求項11中任一項之複合顏料及/或請求項12之消光用顏料與樹脂。

【第14項】

如請求項13之塗料組成物，其係包含具有胺價的分散劑。

【第15項】

一種塗膜，其係包含如請求項13或請求項14之塗料組成物而成。

【第16項】

如請求項15之塗膜，其係含有丙烯酸樹脂，其係依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量鏡面光澤度時，幾何學條件60°之前述鏡面光澤度為5%以下。

【第17項】

如請求項15或請求項16之塗膜，其係含有丙烯酸樹脂，其係依據JIS-K5600-4-7所記載的方法測量鏡面光澤度時，幾何學條件85°之前述鏡面光澤度為40%以下。

【第18項】

一種複合顏料之製造方法，其係調製含有無機化合物源與無機著色顏料粒子，並換算成前述無機化合物源之析出之無機化合物的體積(Va)與前述無機著色顏料之體積(Vb)之體積比(Va/Vb)成為0.3以上2以下，且固體成分濃度

為 75g/L 以上 450g/L 以下的漿料，

藉由調整前述漿料之 pH，以來自前述無機化合物源之無機化合物之析出，黏著前述無機著色顏料粒子。

【第 19 項】

一種複合顏料之製造方法，其係調製含有含鋅元素之無機著色顏料粒子與無機化合物源的漿料，以調整該漿料之 pH，藉由來自前述無機化合物源之無機化合物之析出，黏著前述無機著色顏料粒子。

