(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5201401号
(P5201401)

(45)発行日　平成25年6月5日(2013.6.5)　(24)登録日　平成25年2月22日(2013.2.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 51/00	(2006.01)	C01G	51/00	B
C01B 33/12	(2006.01)	C01B	33/12	A
C09C 1/28	(2006.01)	C09C	1/28	
C09C 1/02	(2006.01)	C09C	1/02	
C09C 1/40	(2006.01)	C09C	1/40	

請求項の数 8　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-194299 (P2008-194299)
(22)出願日　平成20年7月29日 (2008.7.29)
(65)公開番号　特開2010-30829 (P2010-30829A)
(43)公開日　平成22年2月12日 (2010.2.12)
審査請求日　平成23年6月2日 (2011.6.2)

(73)特許権者　000166443
戸田工業株式会社
広島県大竹市明治新開１番４
(74)代理人　100128277
弁理士　専徳院　博
(72)発明者　真田　和俊
広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹事業所内
(72)発明者　丸山　伸介
広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹事業所内

審査官　田澤　俊樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】赤外線反射性黒色系顔料、該赤外線反射性黒色系顔料を用いた塗料及び樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

実質的にＣｒを含有せず、少なくともＣｏ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ａｌ及びＳｉを含有する複合酸化物からなる黒色系顔料であって、

Ｓｉ／（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）がモル比で１０～９０％であり、該黒色系顔料の平均粒子径が０．０２～２．０μｍであることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料。

【請求項２】

請求項１記載の赤外線反射性黒色系顔料の（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）／（Ｓｉ＋全金属元素）がモル比で５０～１００％であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料。

【請求項３】

請求項１又は２記載の赤外線反射性黒色系顔料の真比重が２．６～４．７であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料。

【請求項４】

請求項１乃至３のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料の明度（Ｌ＊）が２５以上４０以下であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料。

【請求項５】

請求項１乃至４のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料の日射反射率が３５～５０％であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料。

【請求項６】
請求項１乃至５のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料の表面がＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉから選ばれる一種以上の化合物で被覆されていることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料。
【請求項７】
請求項１乃至６のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料を塗料構成基材中に配合したことを特徴とする塗料。
【請求項８】
請求項１乃至６のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料を用いて着色したことを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有害な元素を含有せず、しかも、優れた赤外線反射性を有する熱遮蔽性塗料を得ることができる赤外線反射性黒色系顔料に関する。本発明で黒色系顔料とは、黒色顔料、灰色顔料及び黒色顔料と灰色顔料との中間色の顔料を言う。
【背景技術】
【０００２】
屋外で用いられている道路、建築物、備蓄タンク、自動車、船舶等は、太陽の日射によって内部温度が上昇するため、建築物及び自動車等の外観塗装を白色から淡色にすることで太陽光を反射させ、ある程度熱遮蔽効果を高めることが行われている。
【０００３】
しかしながら、殊に、屋外建築物の屋根などは、汚れを目立たなくするために、濃彩色から黒色を呈している場合が多く、外観塗装が濃彩色から黒色を有する建築物及び自動車等の場合には、淡色から白色の外観塗装を有する建築物及び自動車等に比べて太陽光を吸収しやすく、屋内の温度が著しく上昇する傾向にある。物品の輸送、保存に当たって、内部が高温になることは好ましいものではない。
【０００４】
そこで、地球温暖化防止のためのエネルギー節約という観点からも、濃彩色から黒色の外観を有する建築物及び自動車等の内部温度の上昇を抑制することが強く望まれている。
【０００５】
従来より、濃彩色から黒色の外観塗装を有する建築物及び自動車等の内部温度の上昇を低減するために、熱遮蔽性黒色塗料が知られている（例えば特許文献１～３参照）。また、黒色度に優れたストロンチウム鉄酸化物ペロブスカイトが知られている（例えば特許文献４参照）。また、黒色度に優れたマグネシウム、アルミニウム含有酸化鉄が知られている（例えば特許文献５参照）。しかしながら次のような課題を有している。
【０００６】
特許文献１には、ＣｏＯ、Cr_2O_3及びFe_2O_3からなるスピネル構造を有する黒色焼成顔料が記載されているが、Ｃｒを含有するものであり、また、赤外線領域波長７８０～２５００ｎｍにおける平均反射率が３０％未満であり、十分な遮熱効果を有するとは言い難いものであった。
【０００７】
また、特許文献２には、Fe_2O_3を必須成分とし、Cr_2O_3、Mn_2O_3又はＮｉＯを含む焼成顔料からなる黒色顔料が記載されているが、Ｃｒを含有するものであるので好ましくない。
【０００８】
また、特許文献３には、希土類元素、アルカリ土類金属及び鉄からなる黒色複合酸化物が記載されているが、十分な遮熱効果を有するとは言い難いものであった。
【０００９】

また、特許文献４には、黒色度に優れたストロンチウム鉄酸化物ペロブスカイトが記載されているが、可視光領域波長２５０～７８０ｎｍにおける平均反射率が１０％以下であって、且つ、赤外線領域波長７８０～２５００ｎｍにおける平均反射率が３０％未満であるので、十分な遮熱効果は得られていない。

【００１０】

また、特許文献５には、黒色度に優れたマグネシウム、アルミニウム含有スピネルが記載されているが、可視光領域波長２５０～７８０ｎｍにおける平均反射率が１０％以下であって、且つ、赤外線領域波長７８０～２５００ｎｍにおける平均反射率が３０％未満であるので、十分な遮熱効果は得られていない。

【００１１】

上記課題を解決するため、本出願人は、有害な元素を含有せず、しかも優れた赤外線反射性を有する赤外線反射性黒色顔料を開発し既に特許出願を行っている（特許文献６参照）。この黒色顔料は、ＦｅとＣｏとＡｌを含有し、更に、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｓｉ及びＣｕから選ばれる一種以上の金属元素を含有する複合酸化物からなる黒色顔料であって、該黒色顔料の平均粒子径が０．０２～２．０μｍである赤外線反射性黒色顔料であり、有害な元素を含有せず、しかも優れた赤外線反射性を有する。しかしながら、赤外線領域波長１５００ｎｍの反射率が不十分である。

【００１２】

【特許文献１】特開２０００－７２９９０号公報
【特許文献２】特開２００１－３１１０４９号公報
【特許文献３】特開２００４－８３６１６号公報
【特許文献４】特開２０００－２６４６３９号公報
【特許文献５】特開２００３－２３８１６４号公報
【特許文献６】特開２００７－１９７５７０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

熱遮蔽性を有する塗料については、黒色塗料のほか黒灰色塗料、灰色塗料ついても需要が大きいものの、これらについても有害な元素を含有せず、しかも優れた赤外線反射性を有する塗料は得られていない。従来、黒灰色顔料又は灰色顔料は、カーボンブラック等の黒色顔料と酸化チタン等の白色顔料とを混合し製造されるのが一般的であった。従来の２種類以上の顔料を混合して、所定の色を有する顔料を調整する方法では、塗料中で混合した２種類以上の顔料が分離し、色別れを生じる問題が指摘されていた。さらに混合した顔料の劣化速度の違いにより、時間経過とともに色彩が大きく変化する懸念もある。

【００１４】

有害な元素を含有せず、しかも、優れた赤外線反射性を有する熱遮蔽性塗料を得ることができる黒色顔料、黒灰色顔料及び灰色顔料を含む黒色系顔料は、現在最も要求されているところである。また黒色顔料を含めこれら黒色系顔料が、塗料構成基材に対し優れた分散性を示せばより好ましい。

【００１５】

本発明の目的は、有害な元素を含有せず、しかも優れた赤外線反射性を有する赤外線反射性黒色系顔料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

前記目的は、次の通りの本発明によって達成できる。

【００１７】

即ち、本発明は、実質的にＣｒを含有せず、少なくともＣｏ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ａｌ及びＳｉを含有する複合酸化物からなる黒色系顔料であって、Ｓｉ／（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）がモル比で１０～９０％であり、該黒色系顔料の平均粒子径が０．０２～２．０μｍであることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料である（本発明１）。

【００１８】
また本発明は、請求項１記載の赤外線反射性黒色系顔料の（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）／（Ｓｉ＋全金属元素）がモル比で５０～１００％であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料である（本発明２）。
【００１９】
また本発明は、請求項１又は２記載の赤外線反射性黒色系顔料の真比重が２．６～４．７であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料である（本発明３）。
【００２０】
また本発明は、請求項１乃至３のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料の明度（Ｌ＊）が２５以上４０以下であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料である（本発明４）。
【００２１】
また本発明は、請求項１乃至４のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料の日射反射率が３５～５０％であることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料である（本発明５）。
【００２２】
また本発明は、請求項１乃至５のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料の表面がＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉから選ばれる一種以上の化合物で被覆されていることを特徴とする赤外線反射性黒色系顔料である（本発明６）。
【００２３】
また本発明は、請求項１乃至６のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料を塗料構成基材中に配合したことを特徴とする塗料である（本発明７）。
【００２４】
また本発明は、請求項１乃至６のいずれか１項に記載の赤外線反射性黒色系顔料を用いて着色したことを特徴とする樹脂組成物である（本発明８）。
【発明の効果】
【００２５】
本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、有害な元素を含有しない黒色系顔料であって、しかも、赤外線反射性に優れているので赤外線反射性黒色系顔料として好適である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２６】
本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。
【００２７】
先ず、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料について述べる。
【００２８】
本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、実質的にＣｒを含有せず、少なくともＣｏ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ａｌ及びＳｉを含有する複合酸化物からなる黒色系顔料であって、Ｓｉ／（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）がモル比で１０～９０％である。黒色系顔料中のＳｉ／（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）がモル比で１０％未満となると日射反射性が十分に高いとは言えず、Ｓｉ／（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）がモル比で９０％を超えると明度が大きくなり過ぎる。実質的にＣｒを含有しないとは、不可避的に各種原料由来の不純物が混入する場合もあるけれども、この場合であっても、Ｃｒの含有量は１ｗｔ％以下であり、殊に、Cr^{6+}の含有量は１０ｐｐｍ以下である。
【００２９】
また本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料の平均粒子径は０．０２～２．０μｍである。平均粒子径が２．０μｍを超える場合には、粒子サイズが大きすぎるため、着色力が低下する。平均粒子径が０．０２μｍ未満の場合には、ビヒクル中への分散が困難となる場合がある。好ましくは０．０２５～１．５μｍ、より好ましくは０．０４～１．２μｍである。
【００３０】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）／（Ｓｉ＋全金属元素）がモル比で５０～１００％が好ましい。これから分かるように、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、Ｃｏ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ａｌ及びＳｉを含有する複合酸化物からなる黒色系顔料であってよく、さらに所定の量の他の金属元素を含む複合酸化物からなる黒色系顔料であってよい。これらの場合、不可避的に各種原料由来の不純物が混入する場合もあるけれども、この場合であっても、Ｃｒの含有量は１ｗｔ％以下であり、殊に、Cr^{6+}の含有量は１０ｐｐｍ以下である。

【００３１】

Ｃｏの含有量は、黒色系顔料中のＳｉ＋全金属元素に対して、１～２０モル％が好ましく、２～１６モル％がより好ましく、Ｍｇの含有量は、黒色系顔料中のＳｉ＋全金属元素に対して、１～５０モル％が好ましく、２～３０モル％がより好ましい。Ｆｅ及びＡｌの含有量は、共に黒色系顔料中のＳｉ＋全金属元素に対して、１～５０モル％が好ましく、２～４０モル％がより好ましい。

【００３２】

また本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、真比重（密度）が２．６～４．７であることが好ましい。真比重が上記範囲内であれば、塗料構成基材に本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料を分散させたとき、優れた分散性を示す。

【００３３】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料のＢＥＴ比表面積は、１～１００m^2／ｇが好ましい。ＢＥＴ比表面積が１m^2／ｇ未満の場合には、粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、着色力が低下する。より好ましくは１．５～７５m^2／ｇ、更により好ましくは１．８～６０m^2／ｇである。

【００３４】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料の明度（Ｌ＊）は、２５以上４０以下が好ましい。明度（Ｌ＊）が前記範囲外の場合には、黒色系の顔料とは言い難い。

【００３５】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料のａ＊は、－５～＋１０が好ましい。ａ＊が前記範囲外の場合には、黒色系の顔料とは言い難い。より好ましくは－１～＋５である。

【００３６】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料のｂ＊は、－５～＋１０が好ましい。ｂ＊が前記範囲外の場合には、黒色系の顔料とは言い難い。より好ましくは－１～＋５である。

【００３７】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料の赤外線反射性は、赤外線領域波長１０００ｎｍの反射率が５５％を超えることが好ましい。また赤外線領域波長１５００ｎｍの反射率が２１％を超えることが好ましい。波長３００～２１００ｎｍの平均反射率で示される日射反射率は、３５～５０％であることが好ましい。３５％未満の場合には、赤外線反射性が十分に高いとは言い難い。

【００３８】

本発明においては、粒子表面をＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉから選ばれる１種又は２種以上の化合物によって被覆しておいてもよい。被覆量は赤外線反射性黒色系顔料に対して０．１～１０ｗｔ％が好ましい。

【００３９】

次に、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料の製造法について述べる。

【００４０】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、各種原料を混合、焼成して得ることができる。

【００４１】

出発原料は、前記各金属元素の酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを用いることができ、Ｓｉは酸化珪素を用いることができる。

【００４２】

出発原料の混合は、均一に混合することができれば、特に限定されるものではなく、湿式混合でも乾式混合でもよい。また湿式合成であってもよい。

【００４３】

加熱焼成温度は８００～１２００℃が好ましく、８００～１１５０℃がより好ましい。加熱雰囲気は大気中である。

【００４４】

加熱後の粉末は、常法に従って、水洗、粉砕を行えばよい。

【００４５】

本発明においては、赤外線反射性黒色系顔料の粒子表面をＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉから選ばれる１種又は２種以上の化合物によって被覆しておいてもよい。表面処理方法は、湿式あるいは乾式方法等の常法に従って行えばよい。例えば、湿式方法は湿式分散した赤外線反射性黒色系顔料のスラリーに、Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉから選ばれる１種又は２種以上の可溶性化合物を、酸又はアルカリでｐＨ調整しながら添加・混合して被覆する方法、乾式方法はヘンシェルミキサーなどの装置中で赤外線反射性黒色系顔料にＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉから選ばれる１種又は２種以上のカップリング剤などにより被覆処理する方法である。

【００４６】

次に、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料を配合した塗料について述べる。

【００４７】

本発明に係る塗料中における赤外線反射性黒色系顔料の配合割合は、塗料構成基材１００重量部に対して０．５～１００重量部の範囲で使用することができ、塗料のハンドリング性を考慮すれば、好ましくは１．０～１００重量部である。

【００４８】

塗料構成基材としては、樹脂、溶剤、必要により油脂、消泡剤、体質顔料、乾燥促進剤、界面活性剤、硬化促進剤、助剤等が配合される。

【００４９】

樹脂としては、溶剤系塗料用や油性印刷インクに通常使用されているアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ガムロジン、ライムロジン等のロジン系樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース、エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂等のロジン変性樹脂、石油樹脂等を用いることができる。水系塗料用としては、水系塗料用や水性インクに通常使用されている水溶性アクリル樹脂、水溶性スチレン－マレイン酸樹脂、水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性ウレタンエマルジョン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂等を用いることができる。

【００５０】

溶剤としては、溶剤系塗料用に通常使用されている大豆油、トルエン、キシレン、シンナー、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリット等の石油系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、脂肪族炭化水素等を用いることができる。

【００５１】

水系塗料用溶剤としては、水と水系塗料用に通常使用されているエチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のグリコールエーテル系溶剤、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレン

グリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン付加重合体、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール等のアルキレングリコール、グリセリン、２－ピロリドン等の水溶性有機溶剤とを混合して使用することができる。

【００５２】

油脂としては、あまに油、きり油、オイチシカ油、サフラワー油等の乾性油を加工したボイル油を用いることができる。

【００５３】

消泡剤としては、ノプコ８０３４（商品名）、ＳＮデフォーマー４７７（商品名）、ＳＮデフォーマー５０１３（商品名）、ＳＮデフォーマー２４７（商品名）、ＳＮデフォーマー３８２（商品名）（以上、いずれもサンノプコ株式会社製）、アンチホーム０８（商品名）、エマルゲン９０３（商品名）（以上、いずれも花王株式会社製）等の市販品を使用することができる。

【００５４】

次に、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料を含有する樹脂組成物について述べる。

【００５５】

本発明に係る樹脂組成物中における赤外線反射性黒色系顔料の配合割合は、樹脂１００重量部に対して０．０１～２００重量部の範囲で使用することができ、樹脂組成物のハンドリング性を考慮すれば、好ましくは０．０５～１５０重量部、更に好ましくは０．１～１００重量部である。

【００５６】

本発明に係る樹脂組成物における構成基材としては、赤外線反射性黒色系顔料と周知の熱可塑性樹脂とともに、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤が配合される。

【００５７】

樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルペンテン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体、アクリロニトリル－ＥＰＤＭ－スチレン共重合体、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ロジン・エステル、ロジン、天然ゴム、合成ゴム等を用いることができる。

【００５８】

添加剤の量は、赤外線反射性黒色系顔料と樹脂との総和に対して５０重量％以下であればよい。添加剤の含有量が５０重量％を超える場合には、成形性が低下する。

【００５９】

本発明に係る樹脂組成物は、樹脂原料と赤外線反射性黒色系顔料をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、赤外線反射性黒色系顔料の凝集体を破壊し、樹脂組成物中に赤外線反射性黒色系顔料を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して使用する。

【００６０】

また本発明に係る樹脂組成物は、マスターバッチペレットを経由して得ることもできる。

【００６１】

本発明におけるマスターバッチペレットは、塗料及び樹脂組成物の構成基材としての結合材樹脂と前記赤外線反射性黒色系顔料とを必要により、リボンブレンダー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の混合機で混合した後、周知の単軸混練押出機や二軸混練押出機等で混練、成形した後切断するか、又は、上記混合物をバンバリーミキサー、加圧ニーダー等で混練して得られた混練物を粉砕又は成形、切断すること

により製造される。

【００６２】

結合材樹脂と赤外線反射性黒色系顔料の混練機への供給は、それぞれを所定比率で定量供給してもよいし、両者の混合物を供給してもよい。

【００６３】

本発明におけるマスターバッチペレットは、平均長径１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍの範囲である。平均短径は２～５ｍｍ、好ましくは２．５～４ｍｍである。平均長径が１ｍｍ未満の場合には、ペレット製造時の作業性が悪く好ましくない。６ｍｍを超える場合には、希釈用結合材樹脂の大きさとの違いが大きく、十分に分散させるのが困難となる。また、その形状は種々のものができ、不定形及び球形等の粒状、円柱形、フレーク状等にできる。

【００６４】

本発明におけるマスターバッチペレットに使用する結合材樹脂としては、前記樹脂組成物用樹脂と同一の樹脂が使用できる。

【００６５】

なお、マスターバッチペレット中の結合材樹脂の組成は、希釈用結合材樹脂と同一の樹脂を用いても、また、異なる樹脂を用いてもよいが、異なる樹脂を使用する場合には、樹脂同士の相溶性により決まる諸特性を考慮して決めればよい。

【００６６】

マスターバッチペレット中に配合される赤外線反射性黒色系顔料の量は、結合材樹脂１００重量部に対して１～２００重量部、好ましくは１～１５０重量部、より好ましくは１～１００重量部である。１重量部未満の場合には、混練時の溶融粘度が不足し、赤外線反射性黒色系顔料の良好な分散混合が困難である。２００重量部を超える場合には、赤外線反射性黒色系顔料に対する結合材樹脂が少ないため、赤外線反射性黒色系顔料の良好な分散混合が難しく、また、マスターバッチペレットの添加量のわずかな変化によって樹脂組成物中に配合される赤外線反射性黒色系顔料の含有量が大きく変化するため所望の含有量に調製することが困難となり好ましくない。また、機械摩耗が激しく適当ではない。

【００６７】

＜作用＞

本発明において最も重要な点は、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、有害元素を含有することなく、高い赤外線反射性を有するという事実である。

【００６８】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料が高い赤外線反射性を有する理由は、未だ明らかではないが、後出する実施例及び比較例から明らかなとおり、実質的にＣｒを含有せず、少なくともＣｏ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ａｌ及びＳｉを含有する複合酸化物からなり、Ｓｉ／（Ｃｏ＋Ｍｇ＋Ｆｅ＋Ａｌ＋Ｓｉ）をモル比で１０～９０％、平均粒子径を０．０２～２．０μｍとすることで、日射反射率及び赤外線反射率を向上させることができたものである。

【００６９】

また、本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、Cr^{6+}などの有害金属元素を含有しておらず、安全な顔料である。

【実施例】

【００７０】

本発明の代表的な実施例は、次の通りである。

【００７１】

粒子の平均粒子径は電子顕微鏡写真に示される粒子３５０個の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【００７２】

比表面積値は、ＢＥＴ法により測定した値で示した。

【００７３】

赤外線反射性黒色系顔料の金属元素及びＳｉの含有量は、「蛍光Ｘ線分析装置３０６３

M型」（理学電機工業株式会社製）を使用し、ＪＩＳ　Ｋ０１１９の「けい光Ｘ線分析通則」に従って測定した。

【００７４】

Ｃｒ６＋の測定方法は、「ＩＣＰ発光分光分析装置」（エスエスアイ・ナノテクノロジー（株）社製）を使用し、ＪＩＳ　Ｋ０１０２　６５．２．４の「ＩＣＰ　発光分光分析法」に従って測定した。

【００７５】

真比重（密度）の測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ５１０１の「顔料試験方法」に従って測定した。

【００７６】

赤外線反射性黒色系顔料の色相（Ｌ＊値、ａ＊値、ｂ＊値）は、試料０．５ｇとヒマシ油０．５ｍｌとをフーバー式マーラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー４．５ｇを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に１５０μｍ（６ｍｉｌ）のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約３０μｍ）を作製した塗膜片について、「多光源分光測色計ＭＳＣ－ＩＳ－２Ｄ」（スガ試験機株式会社製）を用いて測定を行い、ＪＩＳ　Ｚ　８７２９に定めるところに従って表色指数（Ｌ＊値、ａ＊値、ｂ＊値）で示した。

【００７７】

赤外線反射性黒色系顔料の可視光領域及び赤外線領域での波長の反射性は、上記の色相を測定するために作製した塗膜片について、「分光光度計　ＵＶ－３１００ＰＣ」（株式会社島津製作所）を用いて測定を行い、３００～２１００ｎｍの波長における平均反射率（％）及び１０００ｎｍ、１５００ｎｍの波長における反射率（％）で示した。

【００７８】

赤外線反射性黒色系顔料を含有する塗料の評価は、次の要領で行なった。

塗料の評価方法は、マヨネーズビン（内容積１４０ｍｌ)中に、ガラスビーズ９０ｇ、黒色系顔料１０ｇ、アミノアルキッド樹脂（クリヤー）１６．０ｇ 溶剤６．０ｇ配合し、ペイントコンデイショナーで４０分間分散後、更にアルミアルキッド樹脂（クリヤー）５０ｇ追加後、ペイントコンデイショナーで５分分散し、ガラスビーズと分離した。静置５時間後の塗料について、粘度はスパチュラかき混ぜにより、安定性は目視で分離状態を判定した。

【００７９】

実施例１

CoO、Al_2O_3、MgO、Fe_2O_3及びSiO_2を、組成式$(CoO)_x \cdot (MgO)_{1-x} \cdot (Fe_2O_3)_y \cdot (Al_2O_3)_{1-y} \cdot (MO)_z \cdot (SiO_2)_n$において、ｘ＝０．５、ｙ＝０．５、ｚ＝０、ｎ＝０．３５となるように計量、混合し電気炉で１０５０℃で２時間焼成した。組成式中Ｍは金属元素である。焼成品を粉砕し平均粒子径０．７μｍ、ＢＥＴ比表面積５．４m^2／ｇの黒色系顔料を得た。

【００８０】

得られた黒色系顔料は、可視光領域から赤外線領域波長３００～２１００ｎｍにおける平均反射率（日射反射率）が３５％、赤外線領域波長１０００ｎｍにおける反射率が５７％、赤外線領域波長１５００ｎｍにおける反射率が２３％であった。

【００８１】

実施例２

湿式法で合成した後、８５０℃で２時間焼成した以外は前記実施例１と同様にして黒色系顔料を得た。

【００８２】

実施例３

前記実施例１と同様にして黒色系顔料を得た。次いで、得られた黒色系顔料を水中に湿式分散させ、７０℃に保温した黒色系顔料のスラリーに対し水ガラス０．５ｗｔ％を滴下しながら塩酸及び水酸化ナトリウムでｐＨ７に調整し１時間維持した。その後、水洗・乾

燥・粉砕処理した。

【００８３】

実施例４

焼成温度及び表面処理を変化させた以外は実施例３と同様にして黒色系顔料を得た。

【００８４】

比較例１

原料組成を変化させた以外は、実施例１と同様にして黒色系顔料を得た。

【００８５】

比較例２

比較例１で得られたＳｉを含有しない黒色系顔料１モルに対して３．１モルの粉末状の酸化珪素を添加、自動乳鉢で３０分混合し、混合物からなる黒色系の顔料を得た。該黒色系の顔料を塗料構成基材に添加混合したところ、塗料の粘度が上昇し、ゲル化し、かつＳｉを含有しない黒色系顔料と酸化珪素とが分離した。

【００８６】

実施例１～実施例４、比較例１～２の製造条件を表１に、得られた赤外線反射性黒色系顔料の諸特性、塗膜の特性（反射率％）及び塗料の特性を表２及び表３に示した。またCr^{6+}の含有量が「５ｐｐｍ未満」とは、前記測定装置の検出限界以下であることを示す。

【００８７】

【表１】

	赤外線反射性黒色系顔料の製造			
	組成	焼成温度	表面処理	
		℃	種類	wt%
実施例1	$Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}Al_{1.0}Si_{0.35}O_{4.7}$	1050	なし	0
実施例2	$Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}Al_{1.0}Si_{1.05}O_{6.1}$	850	なし	0
実施例3	$Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}Al_{1.0}Si_{3.1}O_{10.2}$	1000	Si	0.5
実施例4	$Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}Al_{1.0}Si_{9.4}O_{22.8}$	1100	Al	0.5
			Ti	0.5
比較例1	$Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}Al_{1.0}O_{4.0}$	1050	なし	0
比較例2	$Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}Al_{1.0}O_{4.0}:SiO_2=1:3.1$	1050	なし	0

【００８８】

【表２】

	赤外線反射性黒色系顔料の諸特性											
	組成（全金属元素+Siに対するモル比）					BET 比表面積 m^2/g	平均粒子径 μm	真比重 —	Cr^{6+}含有量 ppm	色相		
	Co	Mg	Fe	Al	Si					明度（L^*）	a^*	b^*	色
実施例1	0.149	0.149	0.299	0.299	0.104	5.4	0.7	4.7	5ppm未満	25	0.5	0.8	黒
実施例2	0.123	0.123	0.247	0.247	0.259	29	0.3	4.4	5ppm未満	26	0.8	1.2	黒
実施例3	0.082	0.082	0.164	0.164	0.508	7.2	0.6	3.2	5ppm未満	29	1.5	1.9	黒灰
実施例4	0.040	0.040	0.081	0.081	0.758	3.4	1.1	2.6	5ppm未満	40	1.3	2	灰
比較例1	0.167	0.167	0.333	0.333	0.0	4.8	0.7	4.9	5ppm未満	25	0.7	1	黒
比較例2	0.082	0.082	0.164	0.164	0.508	21	0.4	3.2	5ppm未満	32	0.5	1	黒灰

【００８９】

【表３】

	塗膜の特性（反射率%）			塗料の特性
	日射 反射率 %	赤外線領域1000nm 反射率 %	赤外線領域1500nm 反射率 %	
実施例１	35	57	23	異常なし
実施例２	40	60	25	異常なし
実施例３	46	69	37	異常なし
実施例４	50	77	50	異常なし
比較例１	30	55	21	異常なし
比較例２	40	55	25	増粘・分離

【産業上の利用可能性】

【００９０】

本発明に係る赤外線反射性黒色系顔料は、赤外線反射性に優れているので赤外線反射性黒色系顔料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C09C	*1/00*	*(2006.01)*	C09C	1/00
C09C	*1/24*	*(2006.01)*	C09C	1/24
C09D	*5/33*	*(2006.01)*	C09D	5/33
C09D	*7/12*	*(2006.01)*	C09D	7/12
C09D	*201/00*	*(2006.01)*	C09D	201/00
C09C	*3/06*	*(2006.01)*	C09C	3/06

(56)参考文献 特開２００５－２３９５１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０８３６１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２３８１６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１２０１８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２６４６３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１９７５７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｇ １／００－９９／００
Ｃ０１Ｂ ３３／００－３３／４６
Ｃ０９Ｃ １／００－３／１２
Ｃ０９Ｄ ５／００－７／１４
２０１／００－２０１／１０
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）