

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2013年12月5日(05.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号

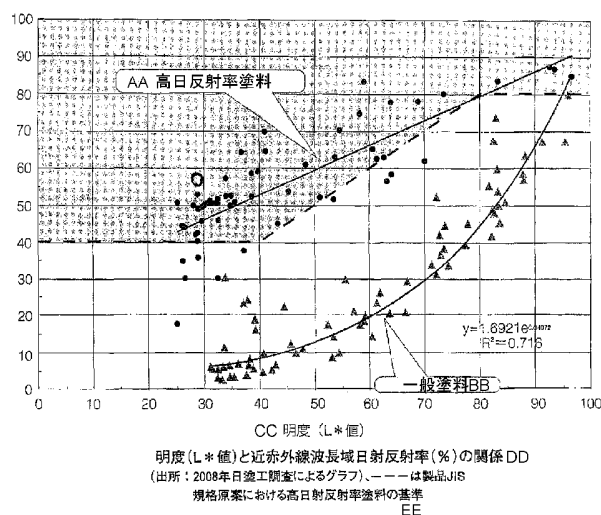
WO 2013/180267 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09C 1/00 (2006.01) C09D 5/32 (2006.01)  
C01G 49/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)  
C09C 1/24 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065188
- (22) 国際出願日: 2013年5月31日(31.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-125692 2012年6月1日(01.06.2012) JP
- (71) 出願人: カサイ工業株式会社(KASAI INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4441324 愛知県高浜市碧海町一丁目1-4 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 小林 雄一(KOBAYASHI, Yuichi); 愛知県豊田市八草町八千草1247 愛知工業大学内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 小西 富雅(KONISHI, Tomimasa); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目17番12号 丸の内エスレートビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: BLACK PIGMENT, AND GLAZE AND PAINT CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 黒色系顔料、並びにそれを含む釉薬及び塗料



(57) Abstract: Provided is a novel pigment that has the ability to selectively reflect infrared light. The pigment is a black pigment which comprises a  $(Cr, Fe)_2O_3$  solid solution, wherein the ratio of the Cr and the Fe (molar ratio) is (90-97):(10-3), the solid solution having a non-spinel structure.

(57) 要約: 選択的な赤外線反射性能を有する新規な顔料を提供する。(Cr、Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体からなる黒色系顔料であって、CrとFeとの比(モル比)を90~97:10~3として、かつ非スピネル構造をとる。

- AA High-solar-reflectance paints
- BB General paints
- CC Lightness (L\* value)
- DD Relationship between lightness (L\* value) and solar reflectance in near-infrared wavelength region (%)
- EE (Source: graphs according to examinations made by Japan Paint Manufacturers Association in 2008); "- - -" means standard for high-solar-reflectance paints in draft for product JIS standards

WO 2013/180267 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：黒色系顔料、並びにそれを含む釉薬及び塗料

### 技術分野

[0001] 本発明は、黒色系顔料の改良に関する。更に詳細には、 $(Cr, Fe)_2O_3$ 固溶体からなる黒色顔料の改良に関する。

### 背景技術

[0002] 建材の表面その他に用いられる黒色系の顔料は、太陽光の反射効率が悪いので建材を昇温させる。

そこで従来より、可視光の反射率を抑制して黒色系の色を維持しつつ、いわゆる熱線（赤外線）を選択的に反射する顔料（遮熱顔料）の検討がなされてきた。

本願出願人は特許文献1において、スピネル型結晶構造が選択的な赤外線反射性能に影響を与え、非スピネル型結晶構造とすることにより選択的な赤外線反射性能が向上することを提案している。

特許文献2には $Cr_2O_3$ と $Fe_2O_3$ とを主成分とした非スピネル型（ヘマタイト型）の顔料が提案されている。この顔料は中赤外線（波長：2500nm）に対する選択的な反射性能を有している。

また、従来の顔料における選択的な赤外線反射性能（以下、単に「赤外線反射性能」ということがある）に関して非特許文献1も参照されたい。この非特許文献1において高日反射塗料の特性図が示されており（本願添付図1参照）、ここに、高日反射塗料の特性に関する非特許文献1の記載を引用する。

本発明者は、 $(Cr, Fe)_2O_3$ 固溶体からなる黒色系顔料であって、CrとFeとの比（モル比）を80：20として、かつ非スピネル構造をとる黒色系顔料が、優れた赤外線反射性能を備えることを発表している。その特性は、図1の高日反射塗料の特性図に○の位置に示され、図2において比較例2として示されている。図1において、30弱のL\*値を示すこの顔料は

目視でほぼ黒色である。また、近赤外線の反射率が55%を超えている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-184278号公報

特許文献2：米国特許第6,174,360号公報 第16実施例、図4

### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：工業材料 vol.60, No.5, PP18-22 図1

非特許文献2：平成23年度日本セラミックス協会東海支部学術研究会、講演予稿集、第38頁

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、選択的な赤外線反射性能をより高めるべく鋭意検討を重ねてきた。 $(Cr, Fe)_2O_3$ 固溶体からなる黒色系顔料であって非スピネル構造をとる黒色系顔料において、CrとFeのモル比の調製を行ってみた。より具体的には、Crのモル比をより大きくしてみた。

その結果、Crのモル比と赤外線反射性能はCr：80モル%程度でサチュレートとし、それ以上モル比を大きくしても、赤外線反射性能は伸びないばかりか、80～85モル%にかけて減少傾向にあることがわかった。

### 課題を解決するための手段

[0006] しかしながら、本発明者が更に検討を重ねた結果、Crを90モル%を超えて配合すると、赤外性反射性能が著しく向上することが判明した。

即ち、この発明の第1の局面に規定の黒色系顔料は、 $(Cr, Fe)_2O_3$ 固溶体において、CrとFeとの比（モル比、この明細書において同じ）を90～97：10～3として、かつ非スピネル構造をとる。

この発明の他の局面は、L\*値が30以下の顔料において、CrとFeとの比（モル比、この明細書において同じ）を90～97：10～3として、かつ非スピネル構造をとることとする。

## 図面の簡単な説明

[0007] [図1] 図1は各塗料における明度と近赤外線波長日射反射率の関係を示す図である。

[図2] 図2は実施例の顔料と比較例の顔料における波長と反射率との関係を示すグラフである。

[図3] 図3はCrの配合比と反射率との関係を示し、図3(A)はCrの配合比と赤外線波長領域の日射反射率との関係、図3(B)はCrの配合比と可視光波長領域の日射反射率との関係、図3(C)はCrの配合比と全波長領域の日射反射率との関係をそれぞれ示す。

[図4] 図4はCrの配合比と反射率比(赤外線/可視光)との関係を示す。

[図5] 図5はCrの配合比(広範囲)と赤外線反射率との関係を示す。

## 発明を実施するための形態

[0008] 図2は、 $(Cr, Fe)_2O_3$ 固溶体からなる顔料においてCr/Fe配合比を変化させたときの、波長と反射率との関係を示す。

なお、全ての試料は非スピネル構造をとっている。比較例(Ref.1)におけるCrとFeの配合比は50:50であり、比較例2(Ref.2)はCr:Fe=80:20であり、実施例2(Ex1)はCr:Fe=93:7であり、実施例2(Ex2)はCr:Fe=94:6であり、実施例3(Ex3)はCr:Fe=95:5である。

図2において特に実施例1~3の結果より、Cr/Fe配合比を90~97:10~3としたとき、可視光に非常に近い領域(即ち、エネルギーの高い)の赤外線(波長:850-1000nm)を高い効率で反射することがわかる。更に好ましい範囲はCrの配合比を93~95%とする。

[0009] 図3(A)はCrの配合比と赤外線波長領域における日射反射率を示し、図3(B)はCrの配合比と可視光波長領域における日射反射率を示し、図3(C)はCrの配合比と全波長領域の日射反射率を示す。図4はCrの配合比と赤外線と可視光との反射率の比を示している。

図3(C)より、Crの配合量が90%以上の範囲において赤外線波長領

域の反射率が格段に向上することがわかる。他方、Crの配合比が97%を超えると可視光の反射率も高くなるので黒色を維持することができない。

なお、図1における黒丸は実施例2～4のデータを明度(L\*)に換算したときのものである。

[0010] 図2及び図5の結果から、可視光に非常に近い領域の赤外線(波長:850-900nm)をより効率よく反射する傾向(850-900nmにおけるピーク)がCrの配合比を80%とする付近でサチュレートし、80%を超えて配合すると減少傾向に転じ、さらに90%以上配合すると、赤外線反射効率が格段に向上することがわかる。

### 実施例

[0011] この発明で用いる(Cr、Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体は、試薬Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と試薬Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを所定の割合でビーズミルにより24時間湿式で粉碎混合し、その後乾燥解砕し、電気炉を用いて大気雰囲気中800℃～1400℃で熱処理した。このようにして得られた試料を粉碎し、得られた粉末をX線回折(XRD)測定して非スピネル構造(ヘマタイト構造)であることを確認した。

このX線回折は、特許文献1に記載の方法に準じており、具体的には理学電気株式会社製の型式RINT2500V/PCを用い、ターゲット;Cu、電圧;40kV、電流;100mA、走査軸2θ/θの条件で行っている。

可視光と赤外光との反射率は分光光度計(島津製作所製の型番Solidspec-3700の分光計)で測定した。具体的には、粉末を押し固めた平板試料を作成し、この試料と標準白板(反射率99%、Labsphere(登録商標)とにハロゲンランプを照射してその反射光を上記分光光度計で測定した。

なお、出発原料として、CrやFeの塩化物、硝酸塩及び硫酸塩を用いることができる。また、試薬のみならず、一般的に顔料製造において用いられている化合物、鉱物からも得ることが可能である。

なお、図2において、実施例1～3は試薬Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と試薬Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを出発物質としている。

また、図2～図3に示す配合比は各出発原料の配合比(モル比)に基づい

ている。CrとFeとの固溶体におけるCrとFeのモル比は出発原料のモル比とほぼ等しくなる。

[0012] 上記において、固溶体には、明度、即ち黒色を損なわない範囲でかつ赤外線に対する高い選択的な反射率を損なわない範囲で、不純物が含まれてもかまわない。かかる不純物として、アルミニウム、アンチモン、ビスマス、ホウ素、リチウム、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ネオジウム、ニッケル、ニオブ、シリコン、スズ、チタン、バナジウム、亜鉛、コバルト等を挙げることができる。

[0013] この発明の黒色系顔料は塗料、糊薬に配合できることはもとより、その粒度を調整することにより、建材等の母材自体に分散させることができる。また、自動車、船舶、航空機、ロケット、各種産業機器、オフィス用品の表面に塗布することや、繊維に分散させることもできる。

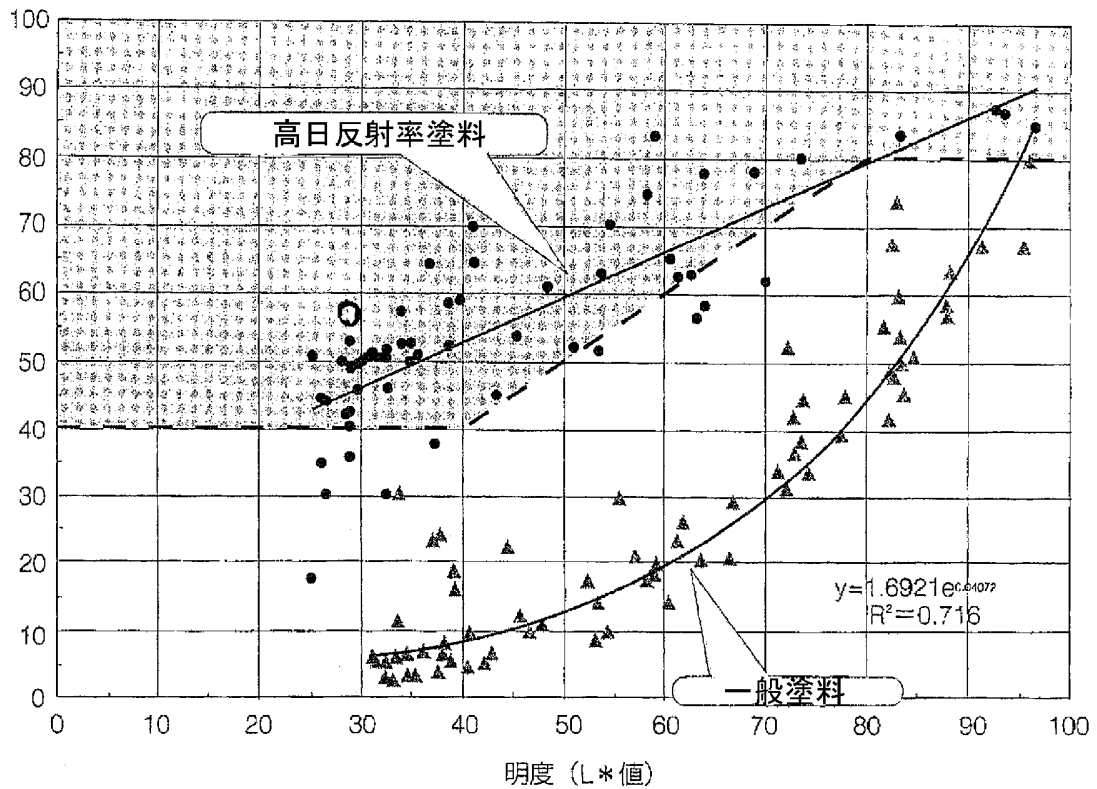
[0014] この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

### 請求の範囲

- [請求項1]  $(Cr, Fe)_2O_3$ 固溶体からなる黒色系顔料であって、CrとFeとの比（モル比）を90～97：10～3として、かつ非スピネル構造をとる、ことを特徴とする黒色系顔料。
- [請求項2] 請求項1に規定の黒色系顔料を含む糊薬。
- [請求項3] 請求項1に規定の黒色系顔料を含む塗料。

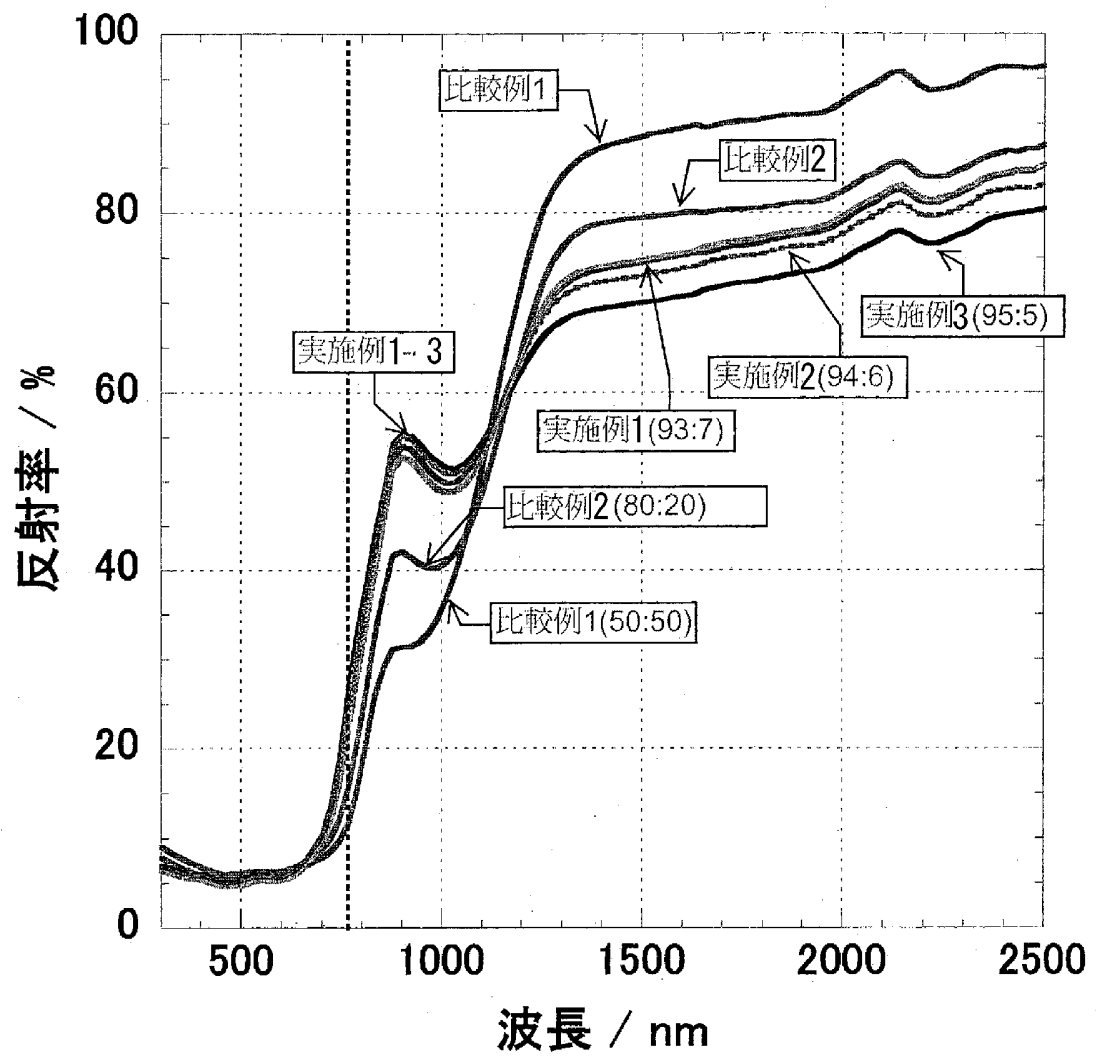


[図1]

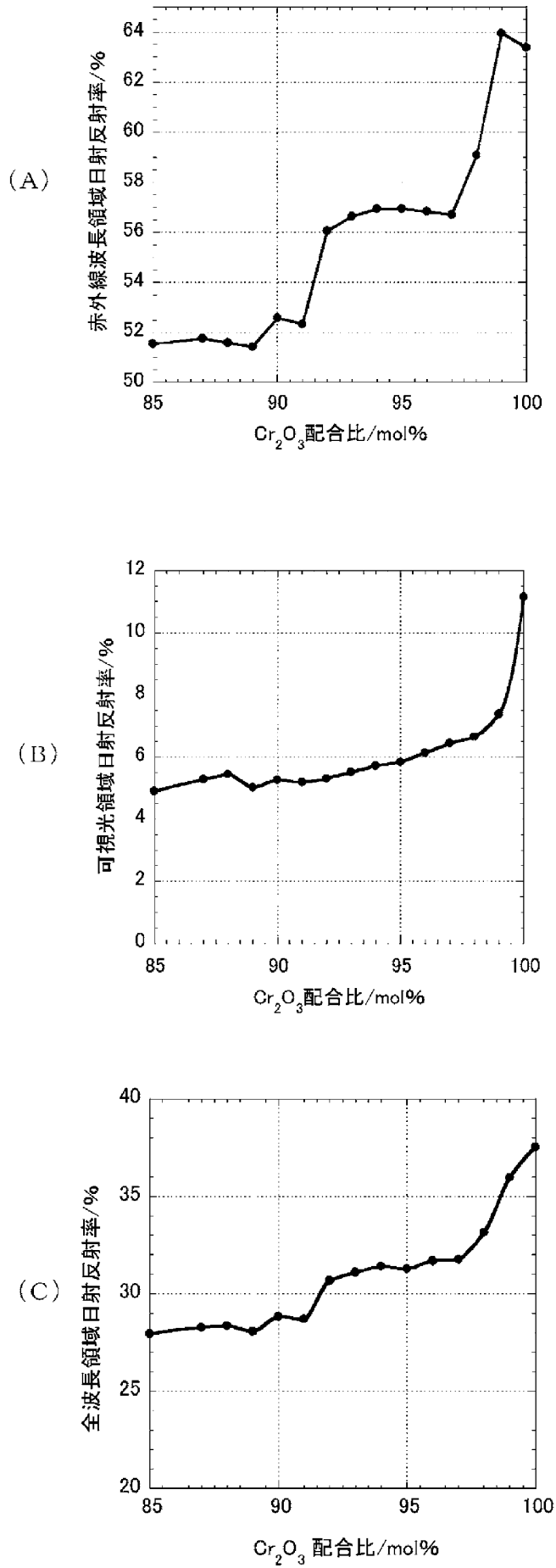


明度 (L\*値) と近赤外線波長域日射反射率 (%) の関係  
 (出所：2008年日塗工調査によるグラフ)、--- は製品JIS  
 規格原案における高日射反射率塗料の基準

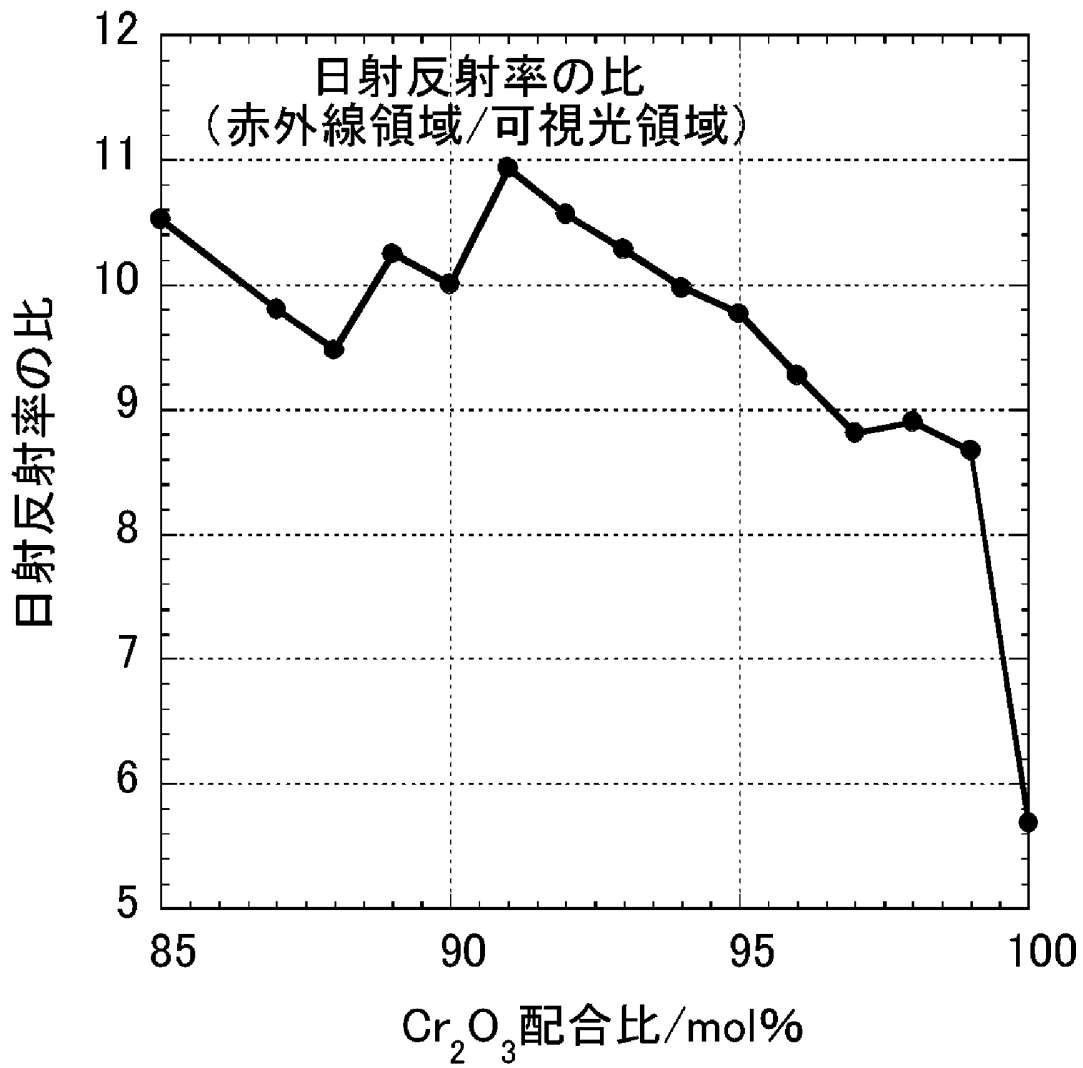
[図2]



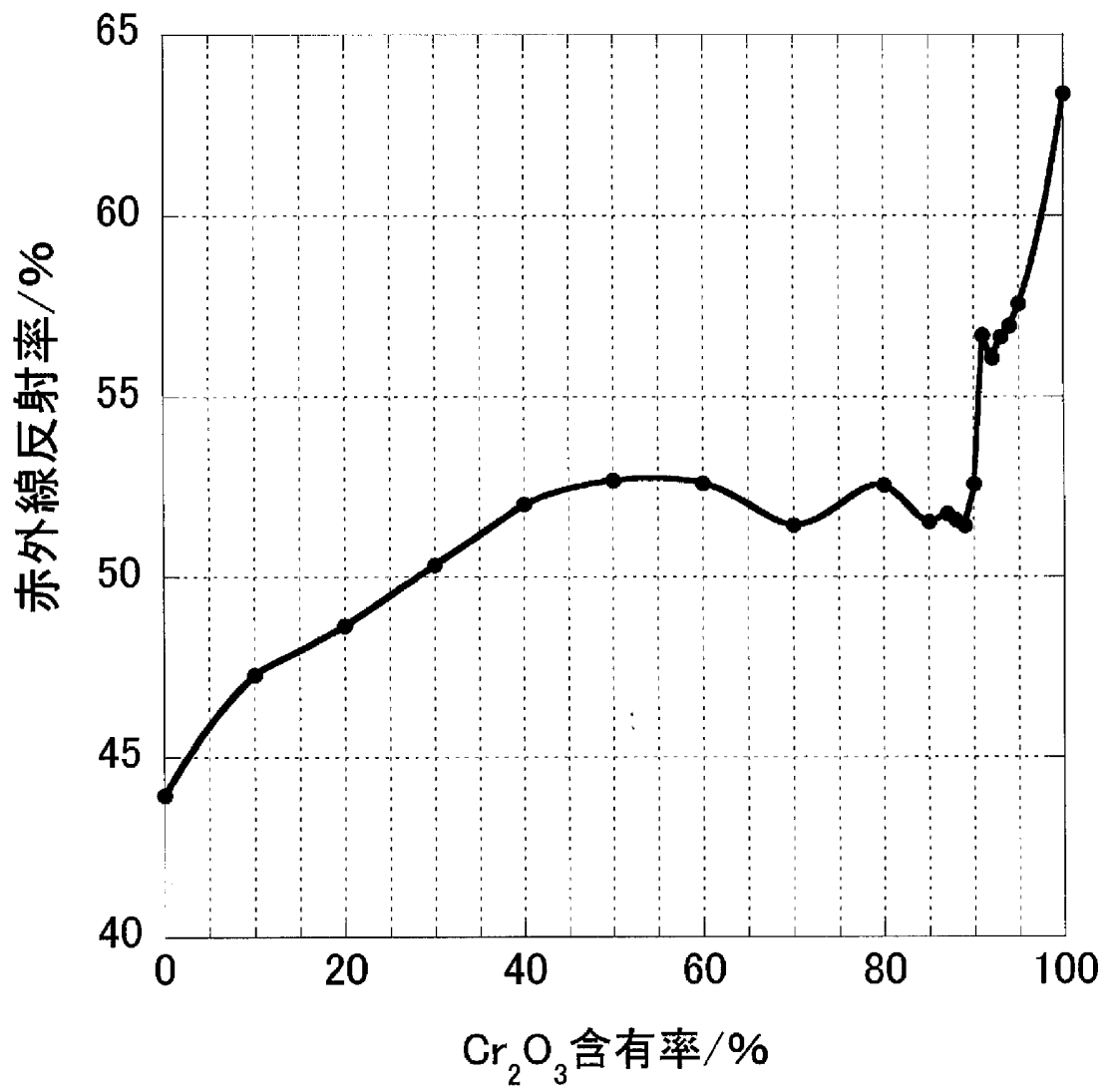
[圖3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/065188

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C09C1/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C09C1/24(2006.01)i, C09D5/32(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C1/00, C01G49/00, C09C1/24, C09D5/32, C09D7/12, C09D201/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6174360 B1 (Ferro Corp.), 16 January 2001 (16.01.2001), claims 2, 7, 9, 11; column 2, lines 26 to 43	1-3
X	WO 2011/103399 A1 (FERRO CORP.), 25 August 2011 (25.08.2011), claim 1; paragraph [0030]; table 1	1-3
A	JP 2000-072990 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 07 March 2000 (07.03.2000), claims	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 August, 2013 (06.08.13)

Date of mailing of the international search report  
20 August, 2013 (20.08.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2013/065188

US 6174360 B1	2001.01.16	US 2001/0022151 A1 EP 1141105 A1 WO 2000/024817 A1 CA 2347886 A MX PA01004150 A
WO 2011/103399 A1	2011.08.25	JP 2013-520532 A US 2013/0036944 A1 DE 112011100613 T CN 102844183 A
JP 2000-072990 A	2000.03.07	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09C1/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C09C1/24(2006.01)i, C09D5/32(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09C1/00, C01G49/00, C09C1/24, C09D5/32, C09D7/12, C09D201/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 6174360 B1 (Ferro Corporation) 2001.01.16 Claims 2, 7, 9, 11, Column 2 L.26-43	1-3
X	WO 2011/103399 A1 (FERRO CORPORATION) 2011.08.25 Claim 1, Paragraph 30, Table 1	1-3
A	JP 2000-072990 A (日本ペイント株式会社) 2000.03.07 特許請求の範囲	1-3
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		
☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.08.2013	国際調査報告の発送日 20.08.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 桜田 政美 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4 Z 3771



US 6174360 B1	2001.01.16	US 2001/0022151 A1 EP 1141105 A1 WO 2000/024817 A1 CA 2347886 A MX PA01004150 A
WO 2011/103399 A1	2011.08.25	JP 2013-520532 A US 2013/0036944 A1 DE 112011100613 T CN 102844183 A
JP 2000-072990 A	2000.03.07	ファミリーなし