

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高性能ナノ顔料の水性微細化基盤技術の開発」

## 研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者： 近畿経済産業局

委託先： 公立大学法人大阪府立大学

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	4
1-2	研究体制（管理体制、研究体制、委員会等、研究開発スケジュール）	8
1-3	成果概要	11
1-4	当該研究開発の連絡窓口	13

### 第2章 本論

2-1	高性能顔料の微細化開発	14
2-1	1. はじめに	14
2-1	2. 本課題の研究内容	14
2-1	3. 本課題の成果	14
	3. 1 顔料構造・結晶構造の開発	14
	（1）現行顔料の特性と課題	14
	（2）銅フタロシアニンの分子構造、結晶構造の検討	15
	（3）各顔料の水系分散時の色域	17
	3. 2 評価項目ならびに測定機器	17
	3. 3 アシッドペースト法での微細化技術の開発	19
	3. 4 ソルトミリング法での微細化技術の開発	20
2-2	微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発	21
2-2	1. はじめに	21
2-2	2. 本課題の研究内容	21
2-2	3. 本課題の成果	22
	3. 1 アシッドペースト法での易分散化プロセス技術の開発	22
	3. 2 ソルトミリング法での易分散化プロセス技術の開発	22
	（1）混練条件の最適化による微細化、易分散性の向上	23
	（2）アシッドペースト顔料のソルトミリング表面処理	23
	（3）分散剤の表面処理量低減	24
2-3	水系ナノ顔料分散に最適な分散剤の開発	24
2-3	1. はじめに	24
2-3	2. 本課題の研究内容	24
2-3	3. 本課題の成果	24
	3. 1 水性自動車塗料用分散剤の開発	25
	（1）易分散に有効な分散剤のポリマー設計	25
	（2）表面処理量低減に有効な分散剤のポリマー設計	25
	3. 2 水性分散剤の高度化研究	25

3.3	水性ナノ顔料分散体の自動車塗料向け特性評価	26
	(1) 自動車用水性塗料評価	26
	(2) 促進耐候性試験	26
<b>第3章</b>	<b>全体総括</b>	<b>28</b>
	(1) 研究開発成果	28
	(2) 今後の課題及び事業化展開	28

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (1) 研究開発の背景・研究目的

我が国の高機能化学合成技術は、家電・電子機器部品の情報家電に関する内容、自動車部品に関する内容、太陽電池等エネルギー創製に関する内容、印刷情報記録に関する内容等に大きく関連し、その重要な素材の合成、実装等の基盤技術を担っている。

そして今日、消費者ニーズの多様化・高性能化に対応して、情報家電、自動車、太陽電池、印刷・情報記録機器等の川下分野横断的共通課題の一つとして、製品を構成する部品や部材のレベルでも有機材料を使用した様々な高性能化が求められている。

また、持続可能な環境を構築する必要性が国際的に高まっており、何れの分野においても、有機材料等を使った部品や部材のレベルから、省資源、リサイクル、省エネルギーへの対応といったいわゆる環境負荷低減要求が高まっている。

さらには、新興国の需要増等の環境変化に伴い、ディスプレイや情報家電、自動車等の製品等の価格が低下しており、これら製品を構成する安価な部品や材料の製造、すなわち低価格化が強く求められている。

以上のような状況下、これら高機能化学合成技術の横断的共通課題解決に向けて、その代表的分野である自動車塗料用色材に関し、その上塗り塗料の水溶性に関する研究開発を取り上げた。

意匠性と耐久性を重視する自動車用上塗り塗料では、彩度や輝度など色特性の高性能化がますます重要視されている。上塗り塗料にはアルミニウム粉末やパールマイカ顔料等と有機顔料を配合して塗膜の輝度を高めるなど単色以外の使用例が多いが、その場合においても濃度感、彩度など優れた色特性が製品の特長を左右し、自動車の流行色に大きく影響を及ぼしている。消費者志向として、高耐久性はもとより様々な意匠への要求がますます高まっている。

また、環境負荷低減のため、自動車用塗装の水溶性やプラスチック材料への切り替えが急ピッチであり、現在、防錆機能を担う下塗り塗装は100%近い割合で水性の電着塗装でなされているが、意匠性と耐久性機能を担う上塗り塗装ではまだ切り替えが十分にできていない。その理由の一つに、塗料の水溶性に際しては、必ずしも従来の溶剤型と同等の色特性が確保できず、また耐久性に関しても不利な方向に動く場合が多いことが挙げられる。自動車業界、自動車塗料業界にとって、環境負荷低減のための自動車用水性上塗り塗料の高性能化が今後の国際競争力強化において非常に重要な課題となっている。

さらに詳細に自動車塗料用顔料とその水性塗料化工程を見たとき、本来疎水性である有機顔料の多くは水系での分散性に乏しい上、色特性向上のためになされる顔料の微細化は、顔料同士の凝集性（アグリゲートやアグロメレート）の度合を増し、ナノレベルでの水系分散はなお困難を来している。水性適性を付与するために、塗料に乳化剤を安易に使用すると、耐水性や耐食性に悪影響を及ぼすため、溶剤型塗料並みの発色性を達成するために2倍以上の長時間分散を行っているため、生産性の悪さやコスト高が水性自動車塗料の進展に大きな障害となっている。

本研究開発では、自動車用水性塗料の高性能化のため、顔料微細化をより効率的に進め、従来

の溶剤型自動車塗料以上の色特性・光学特性を有し、耐水性をはじめとする諸耐性に優れる高性能ナノ顔料、およびそれを数十ナノレベルに分散安定化した水性自動車塗料用高性能ナノ顔料分散体を開発する。

また、高価な微小ビーズを使った極めて長時間の分散工程から、生産性の悪さがコストを押し上げ、国際競争力を低下させる要因となっているため、高性能の水性自動車塗料の部材となる水性ナノ顔料分散体を、従来に比し極めて省エネルギー的に製造できる、新規な顔料表面処理技術と分散体製造プロセス技術を開発することにより、分散時間の短縮による大幅な生産性向上とコスト低減を目指す。

これらの基盤技術となる本研究成果は、応用できるインクジェットインキ、カラートナー、電子ペーパー、文具等、同様課題を抱える他の分野に広く展開が可能であり、その実現を目指す点も目的となる。

## (2) 研究開発の目標

### ① 高性能顔料の微細化技術の開発

自動車用青色顔料として、多形を有し、また合成直後の粒子サイズがミクロンオーダーにおよぶ銅フタロシアニン化合物を対象に、最適な顔料構造・結晶構造の検討とナノレベルの顔料微細化条件についての基礎データの研究開発を行う。

この結晶構造と粒子形状を制御するために使用する顔料誘導体や添加剤の詳細な化学構造、物性については、TOF-MS、原子間力顕微鏡等の分析装置を使った測定、および同定、分析結果に対する考察を行う。

#### ①-1. 顔料構造、結晶構造の開発

(山陽色素株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

各種銅フタロシアニン化合物から、ハロゲン元素の有無など代表的な複数の化学構造の粗顔料を原料として選択し、アシッドペースティング法やソルトミリング法による最適結晶化条件を開発する。

#### ①-2. アシッドペースト法での微細化技術の開発

(山陽色素株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

アシッドペースト法による銅フタロシアニン系顔料の微細化条件の開発を行う。濃硫酸溶解温度、排出再結晶化温度、排出滴下時間などの基本的再析出条件を検討する。また、塗膜に悪影響せず、顔料の微細化や成長抑制に効果的な添加剤種・量、pH、等使用方法を検討する。

#### ①-3. ソルトミリング法での微細化技術の開発

(山陽色素株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

ソルトミリング法による銅フタロシアニン系顔料の微細化条件の開発を行う。双腕ニーダー装置を用い、無機塩の使用量、せん断力(回転数やトルク)、温度、時間、そして添加剤吸着の成否に大きく関わる添加剤種・量、および異種溶媒等媒体組成等の検討により最適な微細化条件を見出す。

#### 《技術的目標値》

- 水性自動車塗料用顔料として、銅フタロシアニン系青色顔料の平均一次粒子サイズが約 20nm 以下で、アスペクト比の小さい丸型～小判型形状を目指す。
- 新規開発ナノ顔料の自動車水性塗料適性の評価において、彩度・鮮明性等色特性に関し、現行標準品 G314（現行製品名）に比し、低フリップフロップ（FI）性特長を維持し、彩度値（X-Rite 測定）において 20%程度向上させる。  
また、その特性の関係が、山陽色素株式会社設置の自動車塗料に適用する特別仕様の耐候性試験機（キセノンウェザーメーター：型式 XL75）を使った促進耐候性試験 2000 時間の結果においても維持されること。

#### ② 微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発

微細銅フタロシアニン顔料が水性自動車塗料用に用いられる際の、水性易分散化と分散安定化のための新規プロセス技術の開発を行う。

樹脂系分散剤を開発して、ナノ顔料の一次粒子新生面に最大量かつ強固に吸着させるためのプロセス技術を研究し、分散性に関する基礎データ収集と最適製造条件の開発を行う。

ナノ顔料の易分散性や分散安定性で問題となる分散粗粒子の化学組成、物性については、TOF-MAS、原子間力顕微鏡等の分析装置を使った測定、および同定、分析結果に対する考察を行う。

各機関が取り組む具体的検討内容、およびその技術目標は以下の通りである。

##### ②-1. アシッドペースト法での易分散化プロセス技術の開発

（山陽色素株式会社、株式会社岐阜セラック製造所、大阪府立大学）

アシッドペースティング法を基本的製法とした検討を行う。粗顔料(クルード)硫酸溶解液の再結晶化時の樹脂系分散剤等による表面処理法を検討し、易分散化と分散安定化のための最適製造条件を開発する。易分散性については実験用サンドミルの分散時間による分散粒度、粘度、色特性に関する分散進行試験で評価する。

##### ②-2. ソルトミリング法での易分散化プロセス技術の開発

（山陽色素株式会社、株式会社岐阜セラック製造所、大阪府立大学）

ソルトミリング法を基本的製法とした検討を行う。双腕型ニーダー装置を用い、粗顔料を含む混練組成中に樹脂系分散剤等を添加し、易分散化と分散安定化のための最適製造条件を開発する。易分散性については分散進行試験で評価する。

#### 《技術的目標値》

- 微細顔料を製造する工程で最適な表面処理を施し、さらに従来のような乾燥、粉碎工程を経ることなく、直接分散体化の一貫製法システムにより、自動車塗料用水性分散体の粒度分布と色特性に関する分散進行評価において、到達平均粒子サイズを 80 nm 以下に安定化し、またそのレベルに到達するまでの分散エネルギー（時間）を従来の 1/5 以下まで低減し、生産性を 4 倍までに向上させる。

### ③ 水系ナノ顔料分散に最適な分散剤の開発

微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発に使用する高分子系分散剤を研究開発する。ナノ顔料の水性分散体製造時の易分散化・分散安定化のための分散剤開発を先行し、さらに自動車塗料用の製膜樹脂(バインダー樹脂)との相溶性、塗膜適性に最適な分散剤設計を行う。開発過程での構造推定やその物性評価は高精度の粘度計(HAAKE製 RotoviscoTCL/P)で行う。

水性塗料用分散体、および自動車用水性塗料評価で分散剤が起因すると考える物性や、塗装膜特性や耐候性評価分析に対し、TOF-MS、原子間力顕微鏡等の分析装置を使った測定、および同定を行い、分析結果に対して考察を行う。

#### ③-1 水性自動車塗料用分散剤の開発

(株式会社岐阜セラック製造所、公立大学法人大阪府立大学)

水性自動車塗料用水系ナノ顔料分散体の分散剤開発では、親水化度と耐水性のバランスを十分図り、また、塗料設計の自由度を広げるために分散剤の添加量を最小にし、それが遊離状態ではなく効率的な顔料表面吸着が図れる化学構造であることを目指した、顔料吸着基/親溶媒性基が明確に分かれたブロック構造樹脂を主体に開発する。

#### ③-2 水性分散剤の高度化研究

(株式会社岐阜セラック製造所、公立大学法人大阪府立大学)

水性ナノ顔料易分散化分散剤開発に続き、高度化研究開発として、水性自動車塗料用バインダー樹脂との相溶性を重視した水性分散剤を開発する。すなわち、顧客ニーズや市販汎用性を考慮したバインダー樹脂に適合する分散剤の開発を行う。

#### ③-3. 水性ナノ顔料分散体の自動車塗料向け特性評価

(山陽色素株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

開発した分散剤と水性ナノ顔料分散体の、水性自動車塗料用としての適性評価を実施する。水性ナノ顔料分散体は、平均粒子径、粘度、色相で分散性を評価する。また分散時間ごとの粒度や粘度、色相データの推移から易分散性のレベルを評価する。さらに、水分散体で高評価のものにつき、塗料用樹脂と混合し、また光輝顔料と配合した水性塗料のアプリケーション塗色板、さらにはスプレー塗装板からその発色性等意匠性を高精度の精密測色計、X-Rite (MA68 II ポータブル5角度分光測色計)で評価する。さらに塗膜の耐候性は、自動車塗料に適用する特別仕様の耐候性試験機(キセノンウェザーメーター:型式XL75)で評価する。

#### 《技術的目標値》

- 水性自動車塗料用顔料の顔料分散剤として、水系分散体組成中、対顔料 20 重量%以下の添加量で、目標とする易分散性と分散安定性を達成すること。
- 水性自動車塗料用顔料の添加剤として使用し、自動車塗料としての品質評価として、山陽色

素株式会社で実施する発色性、色相評価、および耐水性、耐候性の促進試験において、現行標準品 G314（商品名）の性能をクリアーすること。

#### ④プロジェクトの管理・運営（公立大学法人大阪府立大学）

本事業の管理・運営、研究調整委員会の開催、報告書作成等を行う。プロジェクトの円滑な管理・推進のために、期間中に研究調整委員会を適時開催する。

### 1-2 研究体制

#### (1) 管理体制

事業管理者 公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容	備考
角谷 佳則	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室 室長	④	H24.9.6～ H27.3.31
笹谷 幸裕	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室	④	H24.9.6～ H27.3.31

#### 総括研究代表者（PL）

山陽色素株式会社 技術開発部 主幹研究員 菅野敏彦 H24.9.6～H25.3.31

山陽色素株式会社 技術開発部 部長 吉永秀昭 H25.4.1～H27.3.31

#### 副総括研究代表者（SL）

株式会社岐阜セラック製造所 取締役技術開発部長 後藤智生 H24.9.6～H27.3.31

#### (2) 研究体制

公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容	備考
中澄 博行	大学院工学研究科 教授	①、②、③	H24.9.6～ H27.3.31
前田 壮志	大学院工学研究科 助教	①、②、③	H24.9.6～ H27.3.31

山陽色素株式会社（再委託先）

〒670-0966 兵庫県姫路市延末81番地

氏名	所属・役職	実施内容	備考
菅野 敏彦	技術開発本部 技術開発部 主幹研究員	①、②、 ③-3	H24.9.6～ H25.3.31

吉永 秀昭	技術開発本部 技術開発部 部長	①、②、 ③-3	H25. 4. 1～ H27. 2. 28
佐藤 淳一郎	東海工場製造技術グループ マネジャー	②、③-3	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
村上 博昭	技術開発本部 技術開発部 主席研究員	①-2、 ①-3、②	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
小林 正嗣	東海工場製造技術グループ 研究員	①、③-3	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
宍倉 雄司	東海工場製造技術グループ 研究員	②、③-3	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
松原 康洋	技術開発本部 技術開発部 チーフ	①-3、②-2	H25. 5. 15～ H26. 2. 28

株式会社岐阜セラック製造所 (再委託先)

〒500-8618 岐阜県岐阜市東鶉1丁目41番地

氏名	所属・役職	実施内容	備考
後藤 智生	取締役技術開発部長	③-1、③-2	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
中貝 雄一郎	技術開発部グループ長	②、③-1、 ③-2	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
水野 真澄	技術開発部 研究員	③-1、③-2	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
石川 拓男	技術開発部 研究員	③-1、③-2	H24. 9. 6～ H25. 2. 28
水野 陽介	技術開発部 研究員	③-1、③-2	H25. 5. 15～ H27. 2. 28
森川 健太	技術開発部 研究員	③-1、③-2	H26. 4. 1～ H27. 2. 28

研究協力者

氏名	所属・役職	備考
櫻井 芳昭	地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子科 科長	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
郷司 春憲	日本ペイント株式会社 基盤研究所 グループリーダー	H24. 9. 6～ H26. 3. 31
南家 真貴子	日本ペイント株式会社 R&D 本部 開発研究所 総合プロセスG チームリーダー	H26. 4. 1～ H27. 3. 31

### (3) 委員会等

実用化をめざした本研究開発を推進・調整するために、各参加機関の研究員等からなる研究調整委員会を設置した。なお、研究調整委員会には、随時、各参加機関の関係者の方々がオブザーバーとしても参加できる委員会とした。

委員氏名	所属・役職	就任期間
中澄 博行	大阪府立大学 大学院工学研究科 教授	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
前田 壮志	大阪府立大学 大学院工学研究科 助授	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
角谷 佳則	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課長	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
菅野 敏彦	技術開発本部 技術開発部 主幹研究員 (プロジェクトリーダー)	H24. 9. 6～ H25. 3. 31
吉永 秀昭	技術開発本部 技術開発部 部長 (プロジェクトリーダー)	H25. 4. 1～ H27. 3. 31
佐藤 淳一郎	東海工場製造技術グループ マネジャー	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
村上 博昭	技術開発本部 技術開発部 主席研究員	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
小林 正嗣	東海工場製造技術グループ 研究員	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
宍倉 雄司	東海工場製造技術グループ 研究員	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
松原 康洋	技術開発本部 技術開発部 チーフ	H25. 5. 15～ H26. 2. 28
後藤 智生	取締役技術開発部長 (サブリーダー)	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
中貝 雄一郎	技術開発部グループ長	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
水野 真澄	技術開発部 研究員	H24. 9. 6～ H27. 2. 28
石川 拓男	技術開発部 研究員	H24. 9. 6～ H25. 2. 28
水野 陽介	技術開発部 研究員	H25. 5. 15～ H27. 2. 28
森川 健太	技術開発部 研究員	H26. 4. 1～ H27. 2. 28
櫻井 芳昭	地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子科 科長	H24. 9. 6～ H27. 3. 31
郷司 春憲	日本ペイント株式会社 基盤研究所 グループリーダー	H24. 9. 6～ H26. 3. 31
南家 真貴子	日本ペイント株式会社 R&D 本部 開発研究所 総合プロセスG チームリーダー	H26. 4. 1～ H27. 3. 31



## ② 微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発

水性易分散化ならびに分散安定化検討においては、顔料の微細化に伴い必須となる顔料表面処理剤として、(株)岐阜セラツク製造所が開発した樹脂系分散剤から適する分散剤（品名 LN-145-1）を見出し、ソルトミリング法での表面処理検討において、ニーダー中での微細化と同時に表面処理を施す方法が最良であること、慎重な pH 制御や表面処理剤析出後の高せん断混練が重要であること、アシッドペースト化した顔料をソルトミリング法にて表面処理行うことで、水性塗料にて高彩度を維持したまま易分散化できることが明らかとなった。この結果、メディアによる 18 時間分散に匹敵する品質をディスパー分散 2 時間で得ることができ、実用化に向けて一定の目途を得た。

評価項目		目標値	達成値	達成率
水性分散 体評価	分散平均粒径	80nm 以下	56nm	143%
	分散時間	従来比 1/5	従来比 1/9	180%
	生産性	従来比 4 倍	従来比 1.8 倍	45%※

※生産性については、塗料メーカーでの生産性向上分を正確に見積もれない為、45%の達成率であるが、実際の生産性向上は大きく改善している。

## ③ 水系ナノ顔料分散に最適な分散剤の開発

(株)岐阜セラツク製造所が主体となり、易分散性を維持しながら表面処理量の低減を可能にする分散剤開発を行った結果、アミンモノマーを含有したブロック型分散剤（品名 LS-151）が対顔料 30% まで処理量を低減しても彩度を維持することが明らかとなった。

促進耐候性試験は、LN-145-1 は合格品質であったが、LS-151 はやや劣る結果となった。更なる改良が必要である。

評価項目		目標値	達成値	達成率
分散剤量		対顔料 20 重量%以下	30%	67%
水性塗料 評価	発色性（彩度）	現行品（41.71）同等	35.61	85%
	色相評価	現行品同等		
		FI 20.44	FI 14.65	FI 140%
		Bronze 17.87	Bronze 12.69	Bronze 141%
		Gs(20°) 93.6	Gs(20°) 78.3	Gs(20°) 84%
	Gs(60°) 97.9	Gs(60°) 92.6	Gs(60°) 95%	
耐候性	2000 時間同等	700 時間	56%※	

※1250～1500 時間維持できれば実用的に問題ないとの調整委員会での提言を受けたため達成率 56%とした。

## ■外部発表等の状況

- ・特許出願 1 件

特許出願番号 2015-038581 出願日 2015 年 2 月 27 日

（出願人:山陽色素株式会社、岐阜セラツク株式会社、）

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公立大学法人大阪府立大学

地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室 室長：角谷 佳則

連絡先 Tel: 072-254-9107

Fax: 072-254-9874

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1番2号

E-mail: [cyk10572@ao.osakafu-u.ac.jp](mailto:cyk10572@ao.osakafu-u.ac.jp)

## 第2章 本論

### 2-1 高性能顔料の微細化技術の開発

#### 2-1 1. はじめに

有機顔料を部材とする高付加価値製品は数多く存在する。色素には大別して染料と顔料があり、染料は水や溶剤に溶解して使われ、顔料はそれらに不溶なため、微粒子に均一分散して使われる。共に一長一短が有り、染料はその発色性、輝度、彩度等の主たる色特性で顔料に秀でているが、発色単位が分子レベルであるため耐光性、耐熱性等化合物としての耐性に弱点がある。反対に顔料は粒子結晶として分散しているため、耐久性の面では桁違いに優れている。

この両者の特長から、染料側からは耐性の強い分子構造の開発を、一方、顔料側からは耐久性を保持したままできる限りの微細化に挑戦している現状である。顔料を微細化し、その微細粒子が凝集することなく単分散状態まで安定であれば、光の反射スペクトルや透過スペクトルがブロードでなく、濁りがなく高濃度の色特性・光学特性が得られ、目標とする高性能化に近づくことができる。顔料一次粒子、および顔料分散粒度のナノ微細化、安定化が製品の高性能化に重要な理由はこの点にある。

#### 2-1 2. 本課題の研究内容

山陽色素株式会社（以下、山陽色素（株））で合成した銅フタロシアニン化合物（青色粗顔料）を原料とし、アシッドペースト法（濃硫酸に溶解後水へ排出、再析出させる。）、またはソルトミリング法（無機塩との混合系で高せん断力磨砕する。）により、顔料の微細化条件を検討する。銅フタロシアニン顔料は多型を有する化合物であるため、微細化製法により異なった結晶形が得られる。

検討要因として、アシッドペースト法では、濃硫酸溶解液の温度、添加剤種、また排水側の温度、添加剤種・量、pH、排出滴下時間などである。また、ソルトミリング法では、無機塩の使用倍率、せん断力（回転数やトルク）、温度、時間、そして主要内容である分散剤種・量、および異種溶媒等媒体組成が分散剤吸着の成否を左右すると考える。

塗膜に悪影響せず、顔料の微細化や成長抑制に効果的な添加物の使用方法が検討の中身となる。添加物は次項目的のための分散剤であってもよい。これら要因による影響を検討し、最適な色相、濃度、光輝顔料配合時の輝度などのデータから優れた微細化条件を見出す。

#### 2-1 3. 本課題の成果

##### 3.1 顔料構造、結晶構造の開発

###### (1) 現行顔料の特性と課題

現在、自動車用 Blue の標準的色相として使用されている山陽色素（株）製 Blue 顔料は、低塩素化銅フタロシアニン（C. I. Pigment Blue 15:1）に分類され $\alpha$ 型結晶を有する。この顔料は結晶安定化のために塩素を導入しているため、純粋な $\alpha$ 型銅フタロシアニンと比べるとやや黄味側にシフトしている。

一方、塗料メーカーは所望の色特性を得るために、この顔料に対し長時間の分散を行っており、これが塗料の低価格化を阻むひとつの要因となっている。(図1)

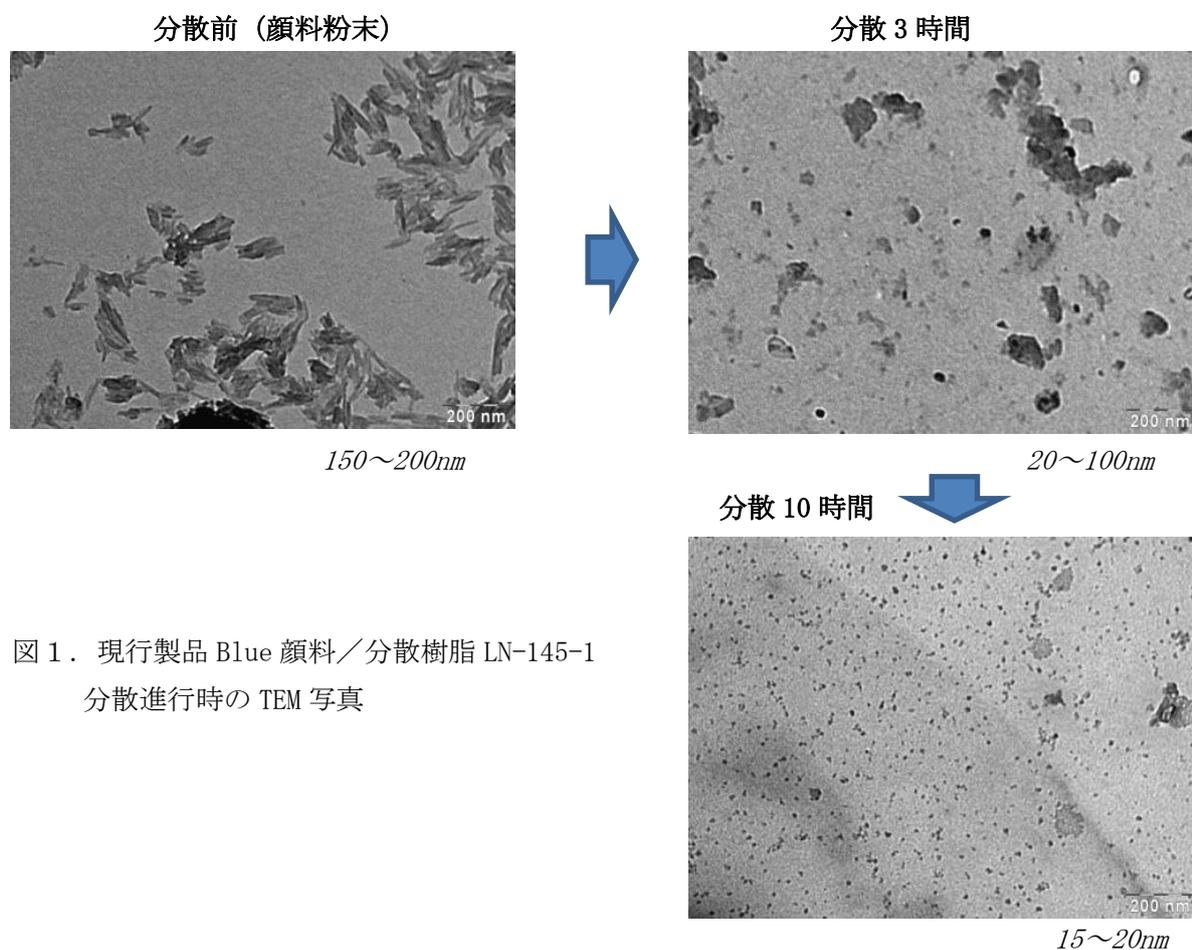


図1. 現行製品 Blue 顔料/分散樹脂 LN-145-1  
分散進行時の TEM 写真

## (2) 銅フタロシアニンの分子構造、結晶構造の検討

従来の溶剤型塗料では、溶剤や熱に対する顔料の結晶安定性が重要であった。芳香族溶剤や熱による結晶変換や結晶成長は塗料の重大な欠陥となるため、構造安定な顔料が選ばれてきた。本検討の水性塗料では、溶剤による影響は免れるが、乾燥熱の影響や長期の耐候性の点を考慮する必要がある。樹脂存在下で不安定型とされる無塩素 $\alpha$ 型銅フタロシアニン (Blue15) や、色相面で $\beta$ 型銅フタロシアニン (Blue15:3) が自動車用水性塗料に使用できるかを再検討する必要がある。薬品や紫外線等に対する耐性の高い銅フタロシアニン (C. I. Pigment Blue 15) は一般的なブルー顔料として幅広い用途に使用されている。

合成直後の銅フタロシアニンは粗顔料と称され、顔料としての発色や性能を有していないため、顔料化(微細化)工程を経る事により使用される用途に適した製品とされる。銅フタロシアニンの顔料化工程には下記に挙げるアシッドペースト法、ソルトミリング法の2つが代表的な手段として用いられる。(図2)

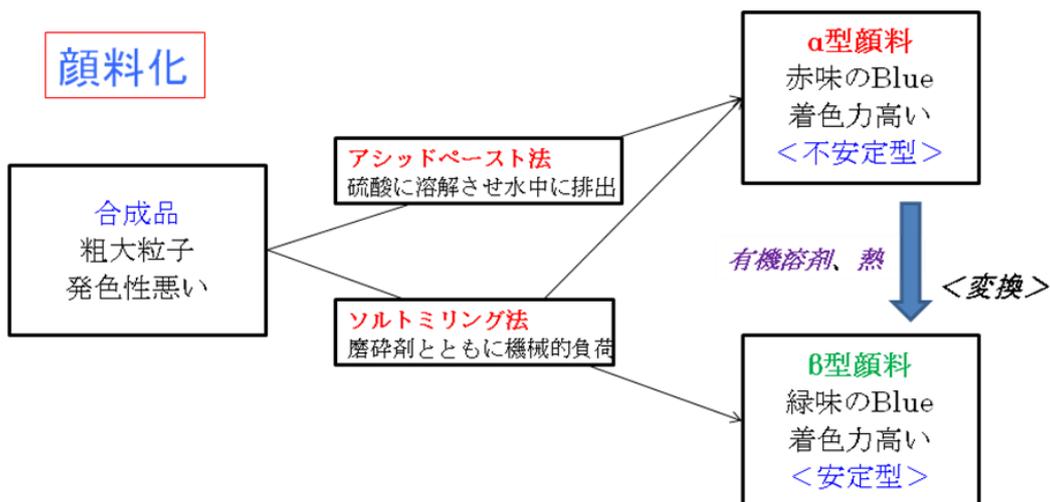


図 2. 銅フタロシアニンの顔料化手法

一般的な銅フタロシアニンのタイプ（結晶型）として不安定な $\alpha$ 型と安定な $\beta$ 型の2種類が挙げられる。また通常のアシッドペースト法では $\alpha$ 型顔料のみの生成であり、ソルトミリング法では $\alpha$ 型顔料、 $\beta$ 型顔料双方が作製できる。

現在の銅フタロシアニン顔料の分類と主な用途例は、表1で説明される。

表 1. 銅フタロシアニンの分類と用途

分類	タイプ（結晶型）	主な用途
C. I. Pigment Blue 15	$\alpha$ 型（不安定型）	エマルジョン塗料
C. I. Pigment Blue 15 : 1	$\alpha$ 型（安定化処置型） ＜塩素化 $\alpha$ 型＞	プラスチック塗料 自動車用塗料
C. I. Pigment Blue 15 : 3	$\beta$ 型（安定型）	プラスチック塗料 インクジェットインキ

（注）安定、不安定とは、溶剤や熱に対しての顔料結晶の耐性を表す。

アシッドペースト法で作製される C. I. Pigment Blue 15 は不安定な $\alpha$ 型の代表であり、有機溶剤と熱によって比較的容易に安定な $\beta$ 型である C. I. Pigment Blue 15:3 へと変換する。しかし $\alpha$ 型結晶は色相が赤味で自動車用塗料として有用である事から、幾分か黄味ソフトしながらも分子構造に塩素を導入して結晶安定化した C. I. Pigment Blue 15:1 が現在の自動車用塗料に多く使用

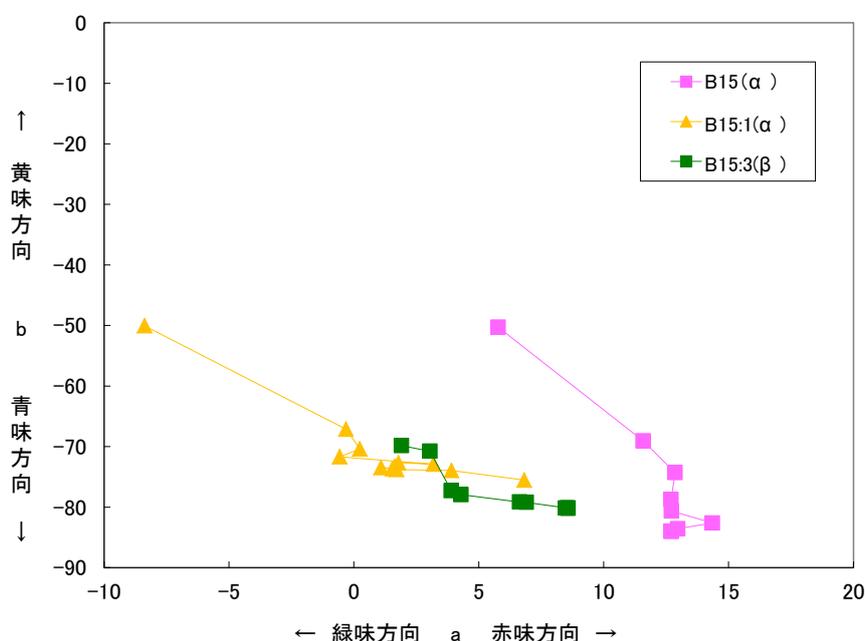
されており、山陽色素（株）製現行製品もそのアシッドペースト法により生産されている。

一方、ソルトミリング法で作製される C. I. Pigment Blue 15:3 も代表的な青色顔料で、インクジェットインキ等に広く使用され、鮮明な青色が好まれている他、ソルトミリング法による揃った粒子径や形状が分散性に有利である点が特長といえる。

### （3）各顔料の水系分散時の色域

各結晶構造の山陽色素（株）製代表的 Blue 顔料を、それぞれサンドグラインドミル（SGM）により水系分散した。分散時間に沿って分散液を採取し、それを PET フィルムに展色して、主に色相評価を重点に分光色差計で測色した。（図 3）

図 3. SGM 分散による色相（ハンター-ab）



分散が進行するにつれていずれも色相赤味方向にシフトしていくが、Blue 15:1 である現行製品よりも Blue 15 や Blue15:3 の方が、赤味で鮮やかな色彩を有している事が分かったが、各顧客が重点に置く詳細な色相評価に対応することには限界があり、本検討に関しては、顔料微細化の容易さや耐性面から、実績のある現製品の Blue 15:1 構造を主体に進めることとした。

## 3.2 評価項目ならびに測定機器

サポイン開発に際し顔料、分散体、水性塗料等の評価項目ならびに測定機器を以下に列挙する。

### ■顔料評価項目

#### 【TEM 写真】

透過型電子顕微鏡により、顔料一次粒子の形状、サイズを目視判定した。

## ■分散体評価項目

### 【分散平均粒径】

分散体中の平均粒径を、大塚電子㈱製「粒度分布測定装置 ELS-6100」により測定した。

### 【粘度】

分散体の粘度を、東機産業㈱製「E型粘度計 TVE-22L」により測定した。

### 【彩度】

PET フィルム上に分散体を適量取り捕り、バーコーターにより、乾燥膜厚 2 ミクロン狙いで展色した塗色フィルムを評価。塗料業界で一般的なハンターLab 表色系にて色度を測定した。

\*測定器 日本電色工業㈱製 分光色差計 SE6000

条件 C光源、視野角 2°

方法 展色フィルムの展色面に測定光を当てて彩度 (C 値) を測定。(C 値が高いほど、鮮明で発色性良好。)

### 【ヘイズ (Haze)】

展色フィルムの透明性に関する指標。拡散透過光の全光線透過光に対する割合から求められる。

\*測定器 日本電色工業㈱製 濁度計 NDH5000

方法 展色フィルムの展色面に測定光を当て、ヘイズ (%) を測定する。(数値が低いほど透明性が高い。)

### 【光沢 (Gloss)】

展色面の表面光沢に関する指標。

\*測定器 日本電色工業㈱製 光沢計 VG2000

条件 展色フィルムの展色面に、測定光角度 20°、60° で測定光を当てて、光沢 (%) を測定する。(数値が高いほど光沢性良好。)

### 【フリップフロップ性 (Frop Index)】

塗膜表面を見る角度によって塗装面の明るさ (明度)、ならびに色相が異なって見える現象。これまでは目視評価であったが、今回サポインで導入した X-Rite 社製多角度分光測色計 MA68 II (図 4) は、自動車用塗料業界でよく使われる測色計であり、正反射光から見て 15°、45°、110° の角度の測色が可能なため、フリップフロップ性の一つの指標となる Flop Index (F. I. 値) が測定できるなど非常に有用である。

前述したようにフリップフロップ性には、明度変化と色相変化の 2 種類が存在するため、明度変化については F. I 値が有効 (式 1) と考えられるが、色相変化については、特に指標が設けられていないため、a\*値、b\*値、C\*値それぞれの 15° (ハイライトと呼ばれる) と 110° (シェードと呼ばれる) の差を指標と定めた。



$$\text{Flop Index} = \frac{2.69(L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1.11}}{(L^*_{45^\circ})^{0.86}}$$

式 1. Flop Index (F. I. 値) の計算式

図 4. X-Rite 社製多角度分光測色計 MA68 II  
(平成 24 年度サポイン導入品)

【ブロンズ性 (Bronze)】

塗装表面に光が当たった際に、その塗膜自体の色と補色関係にある色が観察される現象  
ブロンズ性については Blue 塗色の補色が Red である事を加味して色相の a\*値の変化、特に  
a\*15° と a\*45° の差を指標とした。

■水性塗料評価項目

【彩度】 上に同じ

【フリップフロップ性 (Frop Index)】 上に同じ

【ブロンズ性 (Bronze)】 上に同じ

【光沢 (Gloss)】 上に同じ

【促進耐候性】 分光色差計 SE6000 にて△E を測定する。

### 3.3 アシッドペースト法での微細化技術の開発

アシッドペースト法では、フタロシアニンの粗顔料 (粗大顔料) を硫酸に溶解させ、それを水中に排出し再析出させる事で顔料化させている。再析出した顔料粒子は水と接触した瞬間の粒子が小さくても、近傍にある顔料粒子と凝集・結晶成長し、150nm~200nm の顔料となっていると考えられる。(図 5)

そこで硫酸に可溶で水に不溶な異種化合物 (異種金属フタロシアニン) を硫酸中に添加する事で異種物質効果による再析出時の顔料凝集・結晶成長の抑制から微細粒子が生成した。(図 6)

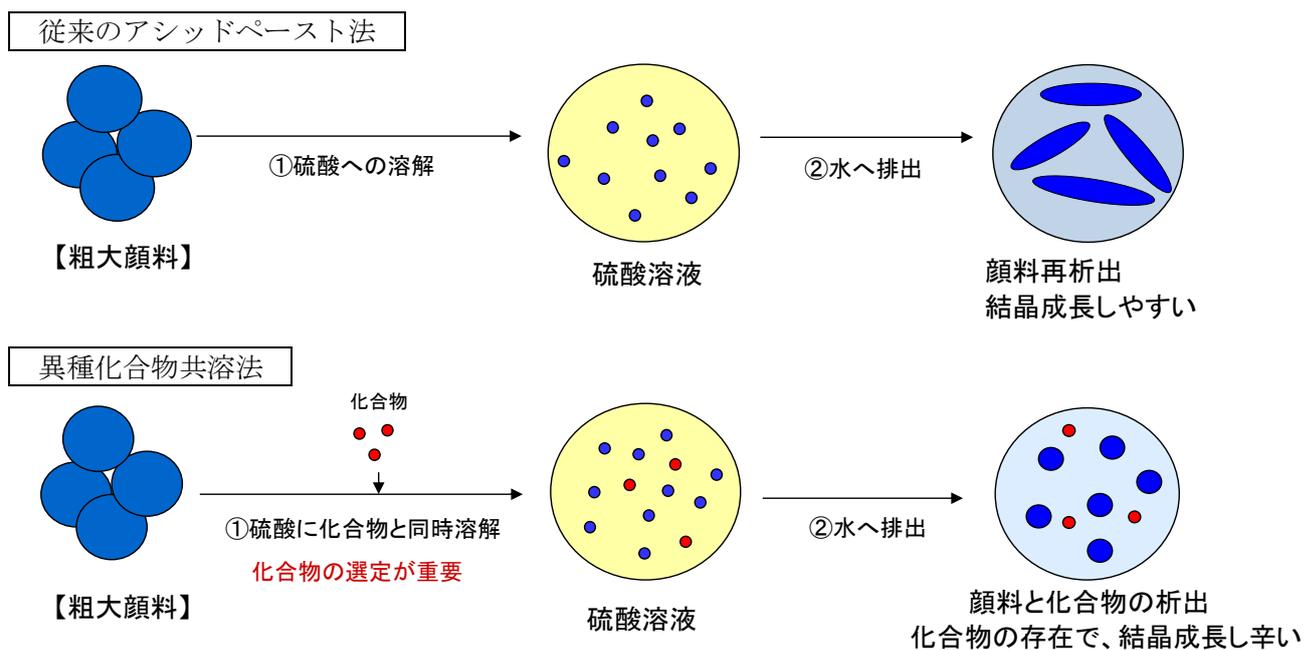
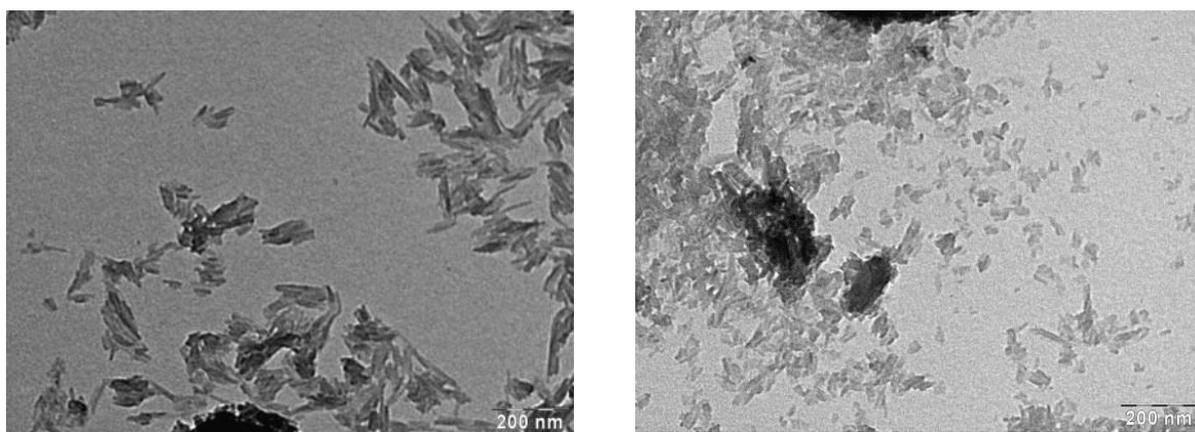


図 5. 異種化合物共溶効果の模式図



現行製品 150~200nm

異種金属フタロシアニン添加品 30~40nm

図 6. 異種化合物共溶法 -粉末 TEM 写真-

### 3.4 ソルトミリング法での微細化技術の開発

ソルトミリング法による、銅フタロシアニン系顔料の微細化条件の開発検討では、双腕型ニーダー装置（以下ニーダー）を用い、無機塩の使用量、剪断力（回転数やトルク）、温度、時間、そして、添加剤種・量、併用溶媒等の検討を行った。

その結果、Blue15:1 粗顔料、磨砕剤、粘結剤に、顔料誘導体を添加した組成物をニーダーを用いてソルトミリングを行い、その組成物を水中で分散後、濾過・水洗を行い、磨砕剤と粘結剤を除いた顔料水ペーストを得た。得られた顔料一次粒径を、TEM 観察したところ、約 20nm となり目標品質を達成した。（図 7）

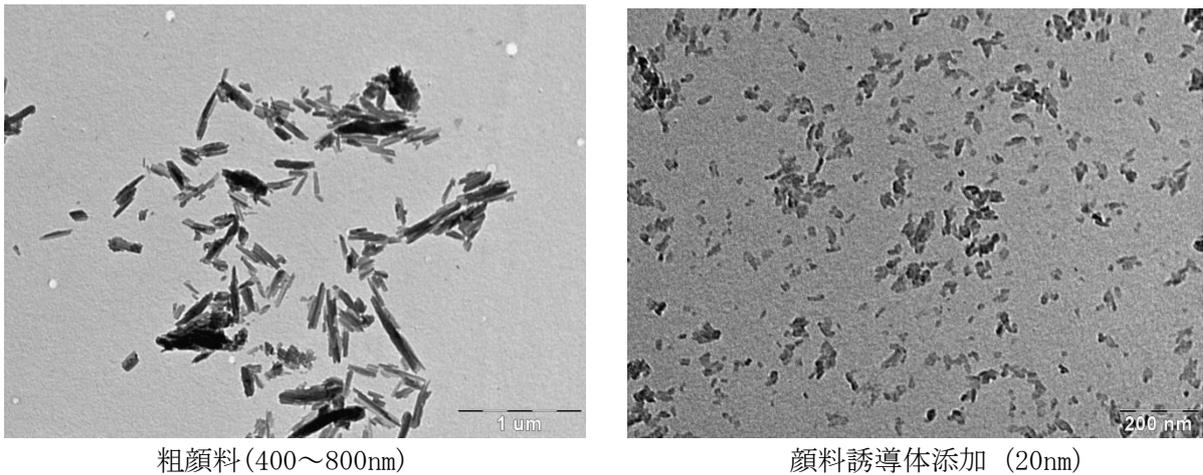


図 7. 顔料誘導体添加による微細化効果

## 2-2 微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発

### 2-2 1. はじめに

自動車用水性塗料に限らず、従来からの水系顔料分散体の検討手法は、一般的に、「有機顔料の水性適性付与のための表面処理や表面改質の検討」、「乾燥、粉碎凝集を抑制するための粉末化工程での装置や製造条件の検討」、「塗料化時の分散剤、乳化剤等添加剤による分散性向上検討」などの方針により鋭意検討が重ねられてきた。

しかし、いずれの場合も、最も重要と思われる顔料一次粒子生成時の強固な凝集への回避策が見出せず、後工程で様々な分散剤を、しかも多量に用いながら、極微小ビーズによる解凝集工程の中で分散向上を図ってきた経緯がある。そのため、未だに微小ビーズによる長時間ミリングが依然として残っている現状であり、またその弊害が様々に顕在化している。

一次粒子間の強い凝集（アグリゲート、アグロメレート）は、顔料結晶が生成すると同時に始まり、それは、一次粒子の凝集であり、一次粒子の成長とも言える。すなわち、有機顔料製造の一般的分離形態である乾燥前含水ペーストの段階では、すでに微細顔料同士の非常に強い凝集が起こっており、目指す省エネルギー分散、超易分散を達成するには手遅れの感がある。

そこで、本研究開発においては、ソルトミリングやアシッドペーストという顔料微細化工程の一次粒子発生直後の新生面への効果的な分散剤の吸着方法を検討し、強い凝集を起こさないナノ顔料とその分散体の製造法を研究する。

### 2-2 2. 本課題の研究内容

このサブテーマが本研究開発全体の要となり、この成果は塗料・インキ業界が長年実施、近年もそのビーズ径の微小化で競っているサンドグラインドミル（SGM）方式を一変させる画期的な新規製法の提案となる。

技術のポイントは、添加する分散剤をナノ顔料の一次粒子新生面にいかに最大量、しかも強固に吸着させることができるかである。分散剤が顔料と遊離した混在状態や、塗料製造中または貯蔵中に顔料表面から離脱すると分散や分散安定化を損なうこととなる。疎水性顔料に最適な親水

／疎水性バランスの分散剤を pH 操作や溶剤組成の最適化により、いかに効果的に吸着させるかがプロセス技術開発のポイントとなる。

## 2-2 3. 本課題の成果

### 3.1 アシッドペースト法での易分散化プロセス技術の開発

アシッドペースト (AP) 法では硫酸溶液を水に排出した瞬間に顔料が析出してしまうため、表面処理はその段階で行なう必要があり、そのためには、硫酸との相溶またはエマルジョン状態となる表面処理剤を選択する方向で検討した。

一般的なアニオン型分散樹脂水溶液は、硫酸と接触すると樹脂が析出してしまい、均一な顔料表面処理が困難である。そこで、(株)岐阜セラツク製造所で試作したノニオン系分散剤を排出側 (ビーカー) に入れ、攪拌しながら硫酸溶液を投入し、濾過水洗した顔料樹脂組成物を SGM で分散評価したところ、分散平均粒径が 200nm 以上と非常に大きく、彩度、グロスが非常に低い結果となった。おそらく顔料析出の際の凝集スピードが速く凝集力が強固なために、分散剤が微細顔料粒子に吸着せずに、顔料凝集体に吸着した可能性が高いと考えた。そこで流体ノズル排出法を用いて、顔料析出粒子が微細な段階で吸着処理をみたが、ビーカー排出よりも却って分散粒径が大きく、彩度、グロスもさらに低下した。強酸性下という過酷な条件で使用できる分散剤は限られており、これ以上の検討は中止した。

### 3.2 ソルトミリング法での易分散化プロセス技術の開発

ソルトミリング (SM) 法による顔料微細化、および、SGM 方式による水性分散体作製までの従来スキームをあらためて図 8 に示す。

従来スキームでは、乾燥工程で顔料が非常に強力な凝集体を形成することから、SGM 分散時に分散剤を添加しても、効果的な表面吸着が得にくいと考えられる。メディア分散による強力な剪断力を長時間にわたり加え続けて、ようやく顔料一次粒子が解砕され、分散が進行し、分散剤の表面処理も施されて、最終品質に到達する。

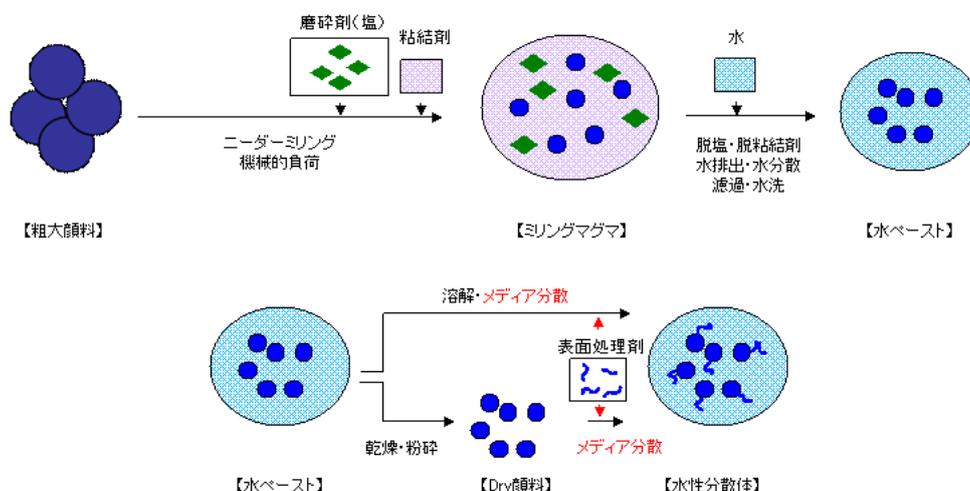


図 8. 従来の顔料微細化 (ソルトミリング) ~水性分散体作製までの模式図

一方、本研究ではニーダーミリング中での顔料微細化時に分散剤を同時に添加して微細化した一次粒子新生面に分散剤を吸着させることで、その後メディア分散のような強力な解砕をせずとも、ディスパーのようなメディアレス分散にて容易に短時間で最終品質に到達する。(図9)

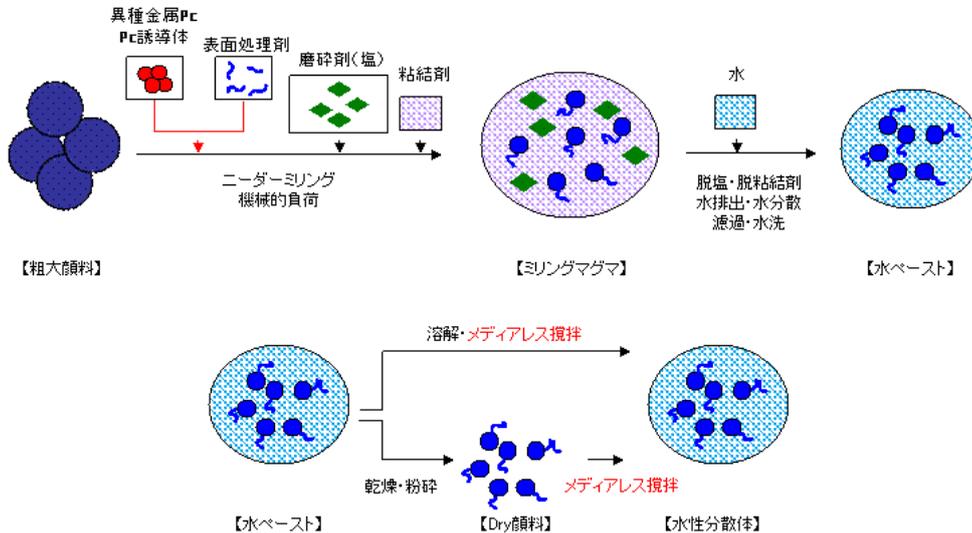


図9. ニーダーミリング中での分散剤表面処理による易分散化模式図

#### (1) 混練条件の最適化による微細化、易分散性の向上

ソルトミリングの混練条件には、ニーダーの混練温度、混練回転数、混練時間等があり、さらに、分散剤添加のタイミング（ミリング開始時から添加する場合（先添）、ミリング後に添加する場合（後添））で、微粒化挙動が変化する可能性もあるため、これら因子を組み合わせることで微細化向上を狙い検討を行った。その結果下記傾向を見出した。

- ①分散剤添加タイミング・・・先添と比して、後添の一次粒子径がより小さくなる。
- ②混練温度・・・低温にするほど混練物が固くなり、混練力が上がり微細化が進む
- ③混練回転数・・・高速にすると凝集が進み、分散平均粒径がやや大きくなる。
- ④混練時間・・・時間を延ばすと微細化が進む。

ソルトミリングの微細化工程中に、(株)岐阜セラック製造所開発のアクリル樹脂系分散剤 LN-145-1 を添加し、そこに高せん断力を掛けることで、微細化と一次粒子新生面への樹脂吸着を並行して促した結果、最終のメディアレス分散液の品質が、SGM 同等品質となり、水性易分散化に目途を得た。(表2)

#### (2) アシッドペースト顔料のソルトミリング表面処理

現行顔料の作製方法でもあるアシッドペースト法は、SGM による分散評価では色特性が優れているものの、前述したように微細化時に分散剤を表面処理できない。一方ソルトミリング法は、機械的負荷により分散剤を顔料中に練りこむ力が大きく、表面処理・吸着を行うことで易分散性を付与できるものの、分散液彩度と比して、後述する水性塗料彩度が劣る現象が起こっていた。

そのため「アシッドペースト法微細化」と「ソルトミリング法易分散化」のハイブリッドを行った結果、水性塗料でも彩度が向上した。(表 2)

### (3) 分散剤の表面処理量低減

次項 2-3 3.1(2)において(株)岐阜セラツク製造所が開発したブロック型分散剤を用いてニーダー表面処理による易分散化検討を行った結果、アミンモノマーを有するブロック型分散剤 LS-151 が対顔料 30%まで処理量を低減しても、彩度を維持したまま易分散化が可能となった。さらに目標である対顔料 20%処理を行ったが、こちらは易分散性が急激に悪化したため、これ以上の追及は中止した。また LN-145-1 についても、対顔料 30%まで処理量低減できるが、分散体の彩度は LS-151 に劣る結果となった。(表 2)

## 2-3 水系ナノ顔料分散に最適な分散剤の開発

### 2-3 1. はじめに

表面処理する分散剤の構造についても、従来、顔料吸着基および親溶媒性基を有する樹脂が検討されてきたが、このような樹脂では官能基が樹脂中にランダムに配列するため、顔料吸着能が乏しく、また橋掛け凝集を起こしやすく分散効果が不十分であった。そこで本研究開発では、ブロック構造樹脂を主体に検討する。それら適した樹脂分散剤による顔料表面処理時の媒体組成や、吸着を促すための必要なせん断力投入条件等のプロセス技術の開発により微細顔料の超易分散化を目指す。

### 2-3 2. 本課題の研究内容

本来、多くが疎水性表面を有する有機顔料、しかも一次粒子サイズが 10~20nm という微細なナノ顔料を水中で分散安定化するためには、何らかの親水化剤の表面吸着が必要であるが、その微細分散や親水化の程度が過度になると、顔料としての耐光、耐熱、そして耐水性といった顔料としての特長が損なわれる危険性がある。

そこで、

- ・分散剤の化学構造を最適に設計し、親水化度と耐水性のバランスを十分図ること。
- ・塗料設計の自由度を広げるため、分散剤等の添加量を最少にし、それが遊離状態ではなく効率的な顔料表面吸着が図れる化学構造であること。

などが重要なポイントである。

具体的な方向性として、顔料吸着基／親溶媒性基が明確に分かれたブロック構造樹脂を検討することにより、顔料合成時にその表面に強固に吸着できる表面処理剤が期待できる。最近のバインダー樹脂構造との相溶性を考慮すると、アルカリ可溶型のアクリル樹脂骨格が最有力候補と考えるが、その他、樹脂種、酸価、重合法の工夫による樹脂形状や大きさなどを検討し、水系における疎水性相互作用に注目し、親水性、疎水性のバランスを見据えた分散剤開発を行う。

## 2-3 3. 本課題の成果

### 3.1 水性自動車塗料用分散剤の開発

#### (1) 易分散に有効な顔料分散剤のポリマー設計

水系での顔料分散剤の基本的な設計指針は、同一ポリマー内に顔料と吸着する疎水性部分と、水に溶解する親水性部分を有するポリマーを設計することであり、これを実現するためには疎水性モノマーと親水性モノマーを共重合させれば良い。今回分散のターゲットとするPB15:1顔料は、縮合多環状の疎水性の高い構造を有するため、これを分散させるためには、分散剤ポリマーの顔料吸着部位（疎水性部位）としては、芳香族環状や脂肪族環状構造を有するモノマーを導入することが望ましいと考えられる。一方、分散剤ポリマーの親水性部位としては、アニオン性モノマーを共重合させ後で塩基を加えて中和して水溶性にする方法、ノニオン性モノマーを共重合させる方法、カチオン性モノマーを共重合させた後で酸を加えて中和し水溶性にする方法、の3通りが考えられるが、疎水性の高いモノマー成分の共重合物を水溶性にしなければならないことから、親水性モノマーとしてアニオン性モノマー（アクリル酸・メタクリル酸など）の共重合を選択することとした。このコンセプトに従い合成した同系分散剤を、山陽色素㈱で分散評価した結果、分散剤LN-145-1が、微細化&易分散化に効果があることが分かった。（表2）

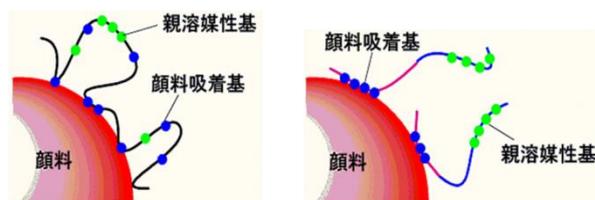
#### (2) 表面処理量低減に有効な顔料分散剤のポリマー設計

水系顔料分散剤の基本設計は、顔料に吸着する機能を有するモノマー（疎水性モノマー）と水に溶媒和する機能を有するモノマー（親水性モノマー）を共重合させることにより、一分子中に親水部・疎水部を有し水と顔料の界面を仲立ちするようにさせることである。しかしながら、このとき通常は親水・疎水性モノマーはポリマー鎖中にランダムに配列している。分散樹脂の顔料への相互作用は、化学結合ではなく吸着平衡によってなされるため、吸着部が飛び飛びに配列するランダム型ポリマーでは顔料への吸着力が弱く、分散安定化のためには多量の分散剤を必要とする。また、溶媒和する部分にも顔料への吸着点が存在することから、顔料間の橋かけ凝集を引き起こし、分散安定性も相対的に劣る。

これらの問題点を解決する手法として、ポリマー構造制御による機能性付与が注目されている。顔料吸着部位と溶媒和（水溶性）部位が明確に分かれた構造を有するブロック型顔料分散剤の場合は、共同効果によって樹脂の吸着平衡が顔料側に偏りやすく、また橋かけ凝集も起こらないことから、強い分散安定化効果が期待できる。また、ランダム型樹脂と比較してより少ない添加量で同等の分散安定化効果が発言できると期待される（図10）。このコンセプトに従い合成した同系分散剤を、山陽色素㈱で分散評価した結果、アミンモノマーを含有するブロック型分散剤LS-151が、表面処理量低減に効果があることがわかった。（表2）

### 3.2 水性分散剤の高度化研究

前項3.1に研究内容が収斂したため割愛する。



ランダム構造顔料分散剤 吸着力小、橋かけ凝集の可能性  
ブロック構造顔料分散剤 共同効果により吸着力大、分散安定性

図10. ブロック構造顔料分散剤の期待される効果

### 3.3 水性ナノ顔料分散体の自動車塗料向け特性評価

#### (1) 自動車用水性塗料評価

自動車用水性塗料組成は塗料メーカー各社の技術ノウハウに依るところが大きいため、今回山陽色素(株)が特許等で可能な限り調査を進め、且つ調整委員会でのアドバイザーからの提言を踏まえ、水性塗料組成ならびに評価方法を決定した。

#### ■塗料ならびに展色試料作成方法

Blue15:1 顔料を(株)岐阜セラック製造所の分散剤で分散した分散体ならびに易分散処理した分散体に市販アクリル/メラミン樹脂を混合した塗料と、市販の水系アルミを市販の水系ウレタン樹脂に分散した塗料を別々に作製し、顔料/アルミ=5/5 となるように混合し、アルミ板に展色、乾燥させ、クリアーを塗布、乾燥し、彩度・グロス・Bronze・FI を測定した。

#### ■結果

アミンモノマー含有ブロック分散剤を使用した水性塗料は、いずれも LN-145-1 よりも彩度が劣る結果となった(表2)。この塗膜表面に少ないながらも気泡が見受けられたことから、各部材ごとに相溶性を調査したところ、メラミン樹脂とアミンモノマー含有ブロック分散剤との混合液を塗布したときのみ、表面に小さな気泡が見られた。すなわち界面の相溶性に問題がある可能性が示唆された。

使用したメラミンは自動車用塗料で一般的とされている市販品である。そのためこのメラミンとの間で相溶性に問題があると自動車用塗料としては致命的であり、今後実用化に向けてさらなる分散剤改良が必要である。

#### (2) 促進耐候性試験

上記塗料作成において、顔料/アルミ比率を 9/1、5/5、1/9 の3水準作製し、電着中塗り鋼板にアプリケーションでそれぞれ塗布した。乾燥後、溶剤系クリヤーを塗布してさらに乾燥行い試料塗板とした。塗板は2枚用意し、1枚は試験を掛けない標準板、もう1枚を試験機に掛けて最長2000時間まで曝露した。判定は、1250時間時点で色相差 $\Delta E$ で2.00以上の差を示す場合を異常と判定した(調整委員会にて1250時間が実用的な目安と提言あったため)。また塗板の剥がれ、発泡等がある場合も異常と判定した。

#### ■耐候性試験機

キセノンウェザーメーターXL75

(平成24年度サポイン導入品 図11)

#### ■結果

LN-145-1 は、1250時間耐候性を維持している。

LS-151 については Blue/Al=9/1 組成にて1000時間時点で $\Delta E=2.0$ を超えており、耐候性に難ありと判断する(表2)。

図11. 耐候性試験機 XL75 外観



表 2. 平成 24～26 年度達成品質

品質評価項目	目標品質			現行品質	達成品質				判定
	H24	H25	H26		H26		H26		
					AP+SM法 高彩度品	判定	AP+SM法 分散剤低減品	判定	
顔料	-	-	-	B15:1	-	B15:1	-	B15:1	-
分散剤名	-	-	-	LN-145-1	-	LN-145-1	-	LS-151	-
添加量 (対顔料)	30%以下	25%以下	20%以下	100%	×	30%	-	30%	×
分散方式	易分散(メディアなし)			SGM (メディアあり)	○	易分散 (メディアなし)	○	易分散 (メディアなし)	○
分散時間	9時間以下	4.5時間以下	3.6時間以下	18時間	○	2時間	○	2時間	○
顔料一次粒径	30nm以下	25nm以下	20nm以下	20nm	○	60nm	×	40nm	×
分散平均粒径	100nm以下	90nm以下	80nm以下	120nm	○	56nm	×	251nm	×
粘度	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	128.00 mPa・s	○	6.96 mPa・s	○	327.00 mPa・s	×
彩度	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	73.80	○	65.86	×	75.45	○
Flop Index	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	65.71	×	15.14	○	35.98	○
Bronze	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	2.56	×	10.65	○	18.08	×
Haze	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	2.57%	○	48.31%	×	20.63%	×
Gs(20°)	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	110.4%	○	5.2%	×	38.9%	×
Gs(60°)	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	117.3%	○	28.2%	×	70.2%	×
彩度	現行製品比 105%以上	現行製品比 115%以上	現行製品比 120%以上	41.71 (100%)	×	43.49 (104%)	×	42.52 (102%)	×
Flop Index	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	20.44	○	24.68	○	14.65	○
Bronze	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	17.87	○	19.82	○	12.69	○
Gs(20°)	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	93.6%	○	89.9%	○	78.3%	×
Gs(60°)	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	現行製品同等あるいはそれ以上の品質	97.9%	○	96.0%	○	92.6%	○
促進耐候性	500時間以上	1000時間以上	2000時間以上	1500時間	○	1500時間	○	1500時間	△

### 第3章 全体総括

#### (1) 研究開発成果

我が国の高機能化学合成技術が関係する情報家電、自動車、太陽電池、印刷・情報記録機器等の川下分野が現在抱える横断の共通課題として、製品を構成する部品や部材の高性能化、環境負荷低減化、さらに低価格化が強く求められている。そこで、その共通課題解決に向けて、代表的分野である自動車用上塗り塗料の水性化に関する研究開発に取り組んだ。

「高性能ナノ顔料の水性微細化基盤技術の開発」とした3か年事業計画を、「① 高性能顔料の微細化技術の開発」、「② 微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発」、「③ 水系ナノ顔料分散に最適な分散剤の開発」からなる3つのサブテーマのもとに研究開発を進め下記成果を得た。

##### ①高性能顔料の微細化技術の開発

双腕型ニーダー装置を用いたソルトミリング法の最適化により、目標粒子サイズを達成した。

##### ②微細化顔料の水性易分散化と分散安定化技術の開発

ソルトミリング時に(株)岐阜セラツク製造所開発の分散剤を顔料表面処理することにより易分散化を達成し、分散エネルギーを大幅に低減することに成功した。

##### ③水系ナノ顔料分散に最適な分散剤の開発

(株)岐阜セラツク製造所開発のブロック型分散剤を顔料表面処理することで、分散剤添加量の低減に成功した。

#### (2) 今後の課題及び事業化展開

今後は、自動車用水性塗料をメインターゲットに、易分散プロセスの最適化ならびに分散剤の改良等を行い、課題である耐候性等の改善、スケールアップ、また自動車用水性塗料以外にも展開を模索しながら、事業化の早期実現のために鋭意研究開発を進める予定である。

なお、本支援事業にて導入した設備、装置については、既述の X-Rite、耐候性試験機 XL75、高精度粘度測定装置の他、1L、50L 双腕型ニーダー、フィルタープレス、サンドミル 30L プロセスユニットラボ、単板式濾過機、高せん断型微細ミル分散装置、マイクロ波化学反応装置も有効活用できたが、引き続き事業化に向けた取り組みの中で利用していきたい。

以上