

令和元年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「次世代の環境規制を見据えたコバルト・クロムフリー黒色顔料の開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局 中部経済産業局

補助事業者 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

目 次

※	第1章	研究開発の概要	1
※	1－1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
※	1－2	研究体制	8
※	1－3	成果概要	9
※	1－4	当該研究開発の連絡窓口	10
※	第2章	本論一（1）	11
※	最終章	全体総括	34

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

「高度化指針」において定める、川下製造事業者等が抱える共通の課題及びニーズ

(九) 複合・新機能材料に係る技術に関する事項

1 複合・新機能材料に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

①川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

ア. 高機能化

環境対応等に対する川下製造業者等や消費者ニーズの多様化・高機能化に対応して、製品を構成する部素材についても高機能化の観点からの課題・ニーズが多岐にわたっています。

ウ. 環境配慮

持続可能な環境を構築する必要性が国際的にも高まっており、有害性が指摘されている素材と同等以上の特性を持ちつつ環境負荷がより少ない代替物質の開発が求められています。

研究開発の概要

(無機顔料のサプライチェーン)

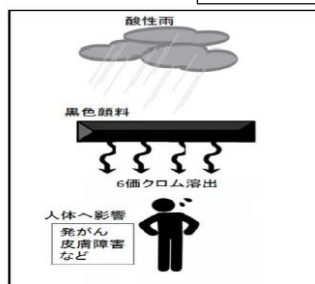


自動車ガラス用黒色顔料



黒色顔料は、自動車のリア・フロントガラス、固定式ガラスルーフと車体との接着剤の紫外線による劣化防止としての役割がある。

従来技術



成分系

銅-クロム系

新技術



成分系

ランタン・マンガン・希土類(6元素)系

	既存製品(銅-クロム系)	本研究開発製品(目標)
膜厚	10 μm	10 μm
黒濃度	L 値: 25 以下	L 値: 25 以下
色調	a 値: 0.8 以下、b 値: 0.5 以下	a 値: 0.8 以下、b 値: 0.5 以下
紫外線遮蔽率	99.9%以上	99.9%以上

課題

・自動車ガラス用に用いられる顔料には、特定化学物質である「コバルト」が含まれており、酸性雨で有害な 6 価クロムが溶出する。

特徴

・顔料に「コバルト」が含まれておらず、酸性雨でも 6 価クロムが溶出しない。
・既存製品と同等以上の機能(高濃度・色調・紫外線遮蔽率)を有する。

コバルト・クロムフリー黒色顔料



本事業期間中に輸出に必要な環境規制に対応
◇欧州: REACH 規則(EU の化学物質関連規則を統合した関連規則)に基づく届出・登録手続
◇米国: TSCA(米国の有害物質規制法)に基づく届出・登録手続

国内市場

海外市場



出典: www.toyota.jp



出典: www.lexus.jp



出典: www.toyota-global.com



出典: www.bmw.com

○新技術を実現するために解決すべき研究課題

中島産業(株)は、「コバルト・クロムフリー黒色顔料」について、ラボレベル（200g/バッチ）での開発に成功し、平成 29 年 6 月 15 日に特許出願済みです。本研究開発では市場規模が大きく、かつ規格と規制の厳しい自動車産業での実用化を実現すべく、自動車用フロントおよびリアガラスの塗装膜への供給をターゲットとし、高機能で安定して量産化できる体制を確立するためには下記の川下企業からのニーズと課題をクリアする必要があります。

自動車用リア・フロントガラスの塗装膜で川下企業から求められているニーズは以下のとおりです。

(a) 650℃での焼付け加工

(b) 10 μ m の膜厚（これに伴い、顔料の平均粒径：1.5～2.0 μ m かつ最大粒径 4 μ m 以下）

(c) 黒色濃度…L 値：25 以下 色調…a 値：0.8 以下、b 値：0.5 以下

(d) 紫外線遮蔽率：99.9%以上

川下企業のニーズ (a) については本開発品が 1000℃以上で合成しているため、650℃での耐熱は全く問題ありません。（成分分析および結晶構造の同定により検証済み。）

以上の各項目をクリアすべく次のような課題が挙げられます。

【1】乾式粉碎による微粒化技術の確立

新規に開発した黒色顔料を湿式粉碎にてテストを行ったところ、微粒化は上記 (b) の条件をクリアできるものの、溶媒中にマンガンなどの成分が溶出することで黒色濃度の低下が確認され、上記 (c) の条件を満たしていませんでした。そこで溶媒を介さない乾式粉碎にて微粒化することを目指しました。新規にラボレベルの乾式ファインミルを導入して検討した結果、川下企業が要求する粒度構成 (b) をクリアすることができました。そこで 5kg/バッチ（最小量産レベル）を導入したところ、ラボレベルの条件ではバラツキが大きくなり、平均粒径も目標を達成できておりません。本研究開発では 5kg/バッチにて (b) の平均粒径を満たす条件を見出すとともに、これらスケールアップの経験を踏まえて、本格的な量産化体制（200kg/バッチ）を見据えた大型設備で条件 (b) を満たす技術を確立することが課題です。

【2】生産工程と各性能との因果関係の解明

これまでの乾式ファインミルを用いたラボレベルでの開発の知見で、微粒化に伴う黒色濃度の低下と 4 μ m 以上の粗大粒子を含むと紫外線遮蔽効果が低下することが分かっています。また、乾式ファインミル後に、二次焼成すること、またその焼成温度で黒色濃度の回復（さらなる高濃度化）や紫外線遮蔽率の向上などの現象を把握しています。これらの現象のメカニズムは現在不明であり、経験的なノウハウで処理を行っています。今後、さらなる性能向上や品質の安定を図るうえで、生産工程と各機能の性能との因果関係を解明することが必要な課題となります。

【3】自動車ガラスの塗膜条件をクリアする製造技術の確立

【2】の結果をもとに、前頁記載の川下企業が提示する (a) ～ (d) のすべての条件を満たす生産技術を確認することが求められます。【2】の因果関係を解明した結果を実際の生産工程に反映させて、量産レベルでの性能評価と量産化に向けた製造工程の設計を行います。この結果は、【2】にフィードバックし繰り返し実証実験を行うことで、安定した品質の製造技術を確認していくことが課題となります。

【4】事業化の取組み

【4-1】 低コストで安定的な生産工程の確立

川下企業からのニーズとして、製品単価は従来品と同等程度であることが要求されています。原材料コスト以外でコストダウンを図るには、製造コストの削減が必要となります。そのために、製造工程の簡略化および自動化により、自動化技術を確立することが課題となります。

【4-2】 REACH・TSCA の登録（平成 30 年度～平成 31 年度実施）

自動車産業で欧州・米国へ輸出するには、新規物質の場合、REACH・TSCA 登録が必要不可欠です。実用化に向けて REACH・TSCA へ登録することが課題となります。

研究開発の背景（これまでの取組など）

○研究開発の背景

環境負荷の最小化、関連規制等への対応

自動車・電気電子機器とも部品点数が多めで、様々な材料・物質を使用していることから、サプライチェーン全体にわたって有害物質の非含有を管理することが製造者の責任になっています。

無機顔料もその一つで、その用途（耐候性、紫外線遮蔽性、高濃度性等）の発現にコバルト、クロム、銅、ニッケル、チタンなどの化合物が用いられています。

例えば、自動車ガラスに使用されている黒色顔料は「銅-クロム」顔料であり、この顔料は約 75～80%程度ガラスと混合ペースト化し、リア・フロントガラス焼付け時に、クロムがガラスに含まれるアルカリ成分と焼付け温度により、有害な 6 価クロムと変化します。リア・フロントガラスの黒色部分はリサイクル不可能なため、現在世界中で廃棄されており、酸性雨による 6 価クロム溶出が危惧されています。

高機能化

無機顔料のなかで、黒色顔料が最も市場規模が大きく、黒色顔料はガラス、セラミック、樹脂などの原料に耐候性、難燃性などの機能を付与し、自動車、産業用機械、航空宇宙、通信機器等ありとあらゆる分野で使用されています。黒色顔料には、耐候性、紫外線遮蔽性、高濃度性に不可欠な原料として酸化コバルトが含まれていますが、コバルトは「特定化学物質障害予防規則等の改正（2013 年 1 月）」によって「コバルトおよび無機化合物」が特定化学物質に指定されました。さらに、REACH 規制の対象拡大を見越し、黒色顔料に対する「コバルト・クロムフリー化」の要望が高まっています。

当該分野における研究開発動向

環境対応型黒色顔料は、市場にありません。

また、特許を調査した結果、下記の特許がありましたが、成分系：イットリア・ランタンは、耐酸性が無く、成分系：プラセオ・ランタンは、コストが非常に高価なため、実用化されていません。

◇「特許第 5892990 号 希土類マンガンを顔料として含有する調整物、該顔料を用いることによる媒体の着色法、並びに、該顔料の使用」

フェロ ゲゼルシャフト ミット ベッレンクテル ハフシング：Ferro GmbH

また、青色顔料については、コバルトフリーのクレヨン用新規青顔料(イットリウム・インジウム・マンガ系顔料)が、2009年に米オレゴン州大学で200年ぶりに発見されています。黒色顔料分野では、新成分系での顕著な発見、商品化は近年発表されておらず、黒色顔料のコバルト・クロムフリーが求められています。

上述の中島産業(株)/クロムフリー顔料の特許成立以降、実用化レベルの環境対応型黒色顔料の特許出願は無く、本研究開発のコバルト・クロムフリー黒色顔料においても類似する特許はありません。

「高度化指針」において定める高度化目標

(九) 複合・新機能材料に係る技術に関する事項

ア. 高性能・高機能な材料及び複合技術の向上

部素材の生成等に際し、特性の異なる複数の原材料の複合により、高機能化の向上と新しい機能の顕現を目指すものであり、具体的には高機能な黒色顔料を開発します。

ウ. 環境配慮

環境意識の高まりから、有害性が指摘されている素材と同等以上の特性を持ちつつ環境負荷がより少ない代替物質の開発等有害物質削減に資する技術を高度化するものであり、具体的には、コバルト・クロムを含まない黒色顔料を開発します。

本研究開発における技術的目標値

中島産業(株)は、「コバルト・クロムフリー黒色顔料」について、ラボレベル(200g/バッチ)での開発に成功し、平成29年6月15日に特許出願済みです。本研究開発では市場規模が大きく、かつ規格と規制の厳しい自動車産業での実用化を実現すべく、自動車用フロントおよびリアガラスの塗装膜への供給をターゲットとし、高機能で安定して量産化できる体制を確立するためには下記の川下企業からのニーズと課題をクリアする必要があります。

自動車用リア・フロントガラスの塗装膜で川下企業から求められているニーズは以下のとおりです。

(a) 650℃での焼付け加工

(b) 10μmの膜厚(これに伴い、顔料の平均粒径: 1.5~2.0μm かつ最大粒径 4μm 以下)

(c) 黒色濃度…L 値: 25 以下 色調…a 値: 0.8 以下、b 値: 0.5 以下

(d) 紫外線遮蔽率: 99.9%以上

川下企業のニーズ(a)については本開発品が1,000℃以上で合成しているため、650℃での耐熱は全く問題ありません。(成分分析および結晶構造の同定により検証済み。)

【1】乾式粉碎による微粒化技術の確立

川下企業のニーズ(b)の条件(平均粒径: 1.5~2.0μm 以下、最大粒径: 4.0μm 以下)を満たす乾式粉碎技術を確立すること。

根拠: ラボレベルでの成功の知見をベースにこれまでに中島産業が保有している粉碎技術のノウハウを生かして5kg/バッチを実現することで最終目標の200kg/バッチまでスケールアップできると考えています。

【2】生産工程と各性能との因果関係の解明

粉碎粒度や化学組成と各性能（黒色濃度と紫外線遮蔽率）の関係を明解にし、各パラメータの許容範囲を明示すること

根拠：ラボレベルの予備実験の結果、XRD によって主成分以外に副相が出現していることが確認でき、この副相が各性能に与える影響を追求することでクリアできると考えます。

【3】自動車ガラスの塗膜条件をクリアする製造技術の確立

川下企業のニーズ（c）（d）（黒色濃度と紫外線遮蔽率）の条件を満たす製造技術を開発すること。

根拠：【2】による理論を実証するとともに、これまでの中島産業のノウハウから二次焼成などの工程を導入することで性能をコントロールできると考えられるためです。

【4】事業化の取組み

【4-1】低コストで安定的な生産工程の確立

コスト：1 千円以下/kg、生産量：1t/日を生産可能な体制を確立すること。

根拠：これまでの中島産業の自動化技術のノウハウをベースに各工程での自動化を図ることで達成できると考えられます。

主な原材料である酸化ランタン、酸化マンガンについては、下記のとおり、安価での調達が可能です。

「酸化ランタン」

- ・主原料：グレードは 3N 品
- ・3N 酸化ランタンの主用途は、シェールガス井戸補強剤のため、大量生産品で安価です。

「酸化マンガン」

- ・主原料：グレードは 96%程度品
- ・96%程度品は、鉄鋼用フェロマンガン生産時の副産物のため、大量生産品で安価です。
- ・4%の不純物は、本黒色顔料添加補助成分です。

【4-2】REACH・TSCA の登録

平成31年度に REACH・TSCA 登録を完了すること。

根拠：REACH・TSCA 登録において、出発原料が有害物質でない場合は各原料の SDS を提示して申請することで短期間に認証が認められることが多いためです。

当初の目的及び目標に対しての実施結果等

【1】乾式粉碎による微粒化技術の確立

（目標値）

川下企業のニーズ（b）の条件（平均粒径：1.5～2.0 μm 以下、最大粒径：4.0 μm 以下）を満たす乾式粉碎技術を確立すること。

（実施結果）

平均粒径…1.5～2.0 μm の目標については、平成29年度に達成済みです。

【2】生産工程と各性能との因果関係の解明

（目標値）

粉碎粒度や化学組成と各性能（黒色濃度と紫外線遮蔽率）の関係を明解にし、各パラメータの許容範囲を明示すること

（実施結果）

学習院大学で XRD による結晶構造解析を行い、溶出元素や分解・反応などの影響の把握は XRD 以外に微量成分の影響を把握するために、電顕観察（SEM）および微小分析（EDS）を駆使し引き続き理論的に解明しています。

【3】自動車ガラスの塗膜条件をクリアする製造技術の確立

（目標値）

川下企業のニーズ（c）（d）（黒色濃度と紫外線遮蔽率）の条件を満たす製造技術を開発すること。

（実施結果）

川下企業のニーズ（c）（d）（黒色濃度と紫外線遮蔽率）の条件を満たす製造技術は、確立することができました。

【4】事業化の取組み

【4－1】低コストで安定的な生産工程の確立

（目標値）

コスト：1 千円以下/kg、生産量：1t/日を生産可能な体制を確立すること。

（実施結果）

令和 1 年 12 月に連続バッチ式自動ユニットを新規に導入し、令和 1 年 12 月からテスト稼働を行い、コスト・生産量ともに目標を達成しました。

【4－2】REACH・TSCA の登録

（目標値）

平成 31 年度に REACH・TSCA 登録を完了すること。

（実施結果）

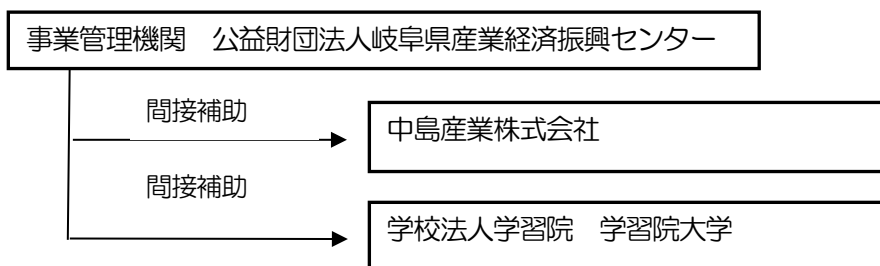
モバイル機器用の生産スタートが中国となるため、先行して中国向けの登録準備を行い、中国向けの「新化学物質環境管理弁法」の登録を令和 1 年 11 月 5 日に登録完了しました。

REACH・TSCA については、現在、令和 2 年度の登録完了を目指しており、登録完了後、海外へのサンプル出荷を行う予定です。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1. 履行体制図



2. 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

管理員（変更後）

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
原田 敏明	技術振興部長兼技術支援課長	④
小川 誠	技術振興部開発支援課長	④
澤畠 英勝	技術振興部開発支援課 主査	④
戸松 薫	技術振興部開発支援課 主任	④
後藤 満	技術振興部開発支援課 管理員	④
杉山 政敏	技術振興部開発支援課 管理員	④
平光 己朗	技術振興部開発支援課 管理員	④
芳岡 康郎	技術振興部開発支援課 管理員	④
内田 昌宏	技術振興部開発支援課 管理員	④
水野 善介	技術振興部開発支援課 管理員	④

【間接補助事業者】

中島産業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
中島 幹夫	代表取締役社長	1, 2, 3, 4-1,4-2
下條 克郎	専務取締役	1, 2, 3, 4-1,4-2
佐々木 敏秀	生産部2課 係長	1, 2, 3, 4-1,4-2
熊澤 祐真	生産部2課 主任	1, 2, 3, 4-1,4-2
山下 泰弘	生産部2課	1, 2, 3, 4-1,4-2
坂本 憲昭	品質保証部 課長	1, 2, 3, 4-1,4-2
川地 倫充	品質保証部 係長	1, 2, 3, 4-1,4-2

国立研究開発法人物質・材料研究機構

氏 名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
稲熊 宜之	学習院大学 理学部化学科 教授	2

1-3 成果概要

【1】乾式粉碎による微粒化技術の確立

(目標値)

川下企業のニーズ (b) の条件 (平均粒径: $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 以下、最大粒径: $4.0\mu\text{m}$ 以下) を満たす乾式粉碎技術を確立すること。

(成果概要)

平均粒径… $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ の目標については、平成29年度に達成済みです。

【2】生産工程と各性能との因果関係の解明

(目標値)

粉碎粒度や化学組成と各性能 (黒色濃度と紫外線遮蔽率) の関係を明解にし、各パラメータの許容範囲を明示すること

(成果概要)

粉碎粒度や化学組成と各性能 (黒色濃度と紫外線遮蔽率) の関係を明解にし、各パラメータの許容範囲を明示することについては、下記のとおりです。

- ① 粉碎粒度としては、粉碎平均径が $1.5\mu\text{m}$ 以下、又更に $2\mu\text{m}$ 以下に粉碎すると黒色濃度が上昇することが分かり、 $1.2\mu\text{m}$ 以下の平均粉碎粒度に到達する粉碎技術を確立しました。
- ② 化学組成は、各元素を数%変更しても、黒色濃度は誤差範囲であることを確認し、さらなる高機能 (体積低効率のアップ) を目指し化学成分を微妙に変更することにより、高機能性を達成しました。
- ③ 黒色濃度の上昇と紫外線遮蔽率の上昇は、ある程度の相関関係があることが分かり、黒色濃度を上昇させることにより、紫外線遮蔽率目標値を目指し、開発継続中です。

【3】自動車ガラスの塗膜条件をクリアする製造技術の確立

(目標値)

川下企業のニーズ (c) (d) (黒色濃度と紫外線遮蔽率) の条件を満たす製造技術を開発すること。

(成果概要)

川下企業のニーズ (c) (d) (黒色濃度と紫外線遮蔽率) の条件を満たす製造技術は、確立することができました。200 kg/バッチでの川下ニーズをクリアの目標については、粉碎テストの結果、粉碎効率の良かった 150kg/バッチに変更し、達成できました。

【4】事業化の取組み

【4－1】低コストで安定的な生産工程の確立

(目標値)

コスト：1 千円以下/kg、生産量：1t/日を生産可能な体制を確立すること。

(成果概要)

連続バッチ式自動ユニットを新規に導入し、コスト・生産量ともに目標を達成しました。

【4－2】REACH・TSCA の登録

(目標値)

平成31年度にREACH・TSCA登録を完了すること。

(成果概要)

REACH・TSCAの登録申請、中国向け登録申請を同時進行で進め、登録完了を目指しましたが、モバイル機器用の生産スタートが中国となるため、先行して中国向けの登録準備を行い、中国向けの「新化学物質環境管理弁法」の登録を令和1年11月5日に登録完了しました。

REACH・TSCAについては、現在、令和2年度の登録完了を目指しており、登録完了後、海外へのサンプル出荷を行う予定です。

1－4 当該研究開発の連絡窓口（_at_を@に変換）

（公財）岐阜県産業経済振興センター ものづくり基盤技術担当 課長 小川 誠

電話；058-379-2212 FAX:058-379-2215 ma-ogawa_at_gpc-gifu.or.jp

中島産業株式会社 代表取締役社長 中島 幹夫

電話；0572-52-2818 FAX: 0572-52-3338

E-mail mikio-nakashima_at_nakashima-sangyo.co.jp

学校法人学習院 学習院大学 理学部化学科 教授 稲熊 宜之

電話；03-3986-0221 FAX: 03-5992-1029

E-mail yoshiyuki.inaguma_at_gakusyuin.ac.jp

第2章 本論一（１）

【1 乾式粉碎による微粒化技術の確立】（実施機関：中島産業株式会社）

■平均粒径 1.5～2.0 μ m 達成に向けて

ラボレベルの乾式ファインミルの結果をもとに、5kg/バッチの乾式ファインミルにて、粉碎テストを行い、川下企業のニーズ(b)（当初の目標値：平均粒径 1.5～2.0 μ m を上回る 1.0 μ m 程度）を満たす粉碎条件を見出すために以下の条件を検討して評価を行いました。

〔検討条件〕

- ・ 黒色顔料の投入量および粉碎助剤の選定と添加量
- ・ 粉碎用メディアの種類と大きさ、投入量
- ・ 内部および外部の回転体の回転数および稼働時間
- ・ 外部回転体の回転数および回転時間(稼働時間)

〔具体的な取組内容〕

- 1) ラボレベル・200g バッチ、最小量産レベル・5kg バッチにて粉碎テストを重ね、スケールアップによる粉碎粒度構成差を確認し、量産レベル・200kg バッチへのスケールアップによる粉碎粒度構成差の解決策のためのデータを確保しました。
- 2) 5kg バッチテストは 25 回実施し、ファインミルへ投入する鋼球メディアサイズ、メディアサイズバランス、メディア投入量、及び、シャフトの回転数と外部の回転数を変更することにより、粉碎粒度構成を任意に変更可能な技術を確認しました。
- 3) 粉碎助剤の種類、添加量により、装置の粉碎条件が同一でも粉碎粒度構成が異なることを確認し、最適な粉碎助剤と添加量を確認しました。

〔主な 5 kg/バッチの乾式ファインミル粉碎条件〕

容量	投入量	粉碎助剤 (品名)	粉碎助剤 (添加量)	内部シャフト	シャフト温度	外部	外部温度	粉碎時間	気温
15L	5 kg	変性エタ コール	固形分に対 して 1%	70rpm	29.4℃	5rpm	12.4℃	120 分	8℃

※粉碎助剤/変性エタコールは、労基法「有機溶剤」除外品となります。

[粉碎粒度構成]

	品名	メジアン径 (μm)	平均粒径 (μm)	標準偏差 (μm)	最大粒径 (μm)	最大径存在 (%)	最小粒径 (μm)	最小径存在 (%)
現業品	銅・クロム品	1.0572	1.0748	0.4903	3.409	0.116	0.296	0.123
申請時	200g/バッチ	1.8315	1.9241	0.6807	5.873	0.115	0.339	0.159
現在		0.9170	1.0079	0.4697	3.409	0.231	0.226	0.113
申請時	5 kg/バッチ	2.0051	2.1211	1.2731	8.821	0.145	0.303	0.191
現在		0.9354	1.0422	0.5319	3.409	0.454	0.226	0.125

粒度分布の評価方法については、「レーザー回折/錯乱式粒子分布測定装置」を使用して、粉碎平均粒径・最大粒径検査を行い、条件を選定していききました。

そして、これらの結果をもとに、平成29年度に乾式粉碎装置（量産型の生産装置（200 kg/バッチ））一式及びダイヤフラムポンプを導入・設置し、試運転を行い、川下企業のニーズ（平均粒径：1.5～2.0 μm かつ最大粒径 4 μm 以下）をクリアする粒子径が達成可能な粉碎技術を確立しました。

〈乾式粉碎装置一式〉



ファインミル本体



完全エアー式粉粒体真空搬送装置・ホッパー

乾式粉碎装置一式ファインミルにて、ラボレベル乾式ファインミルレベルと同等以上、川下企業ニーズ（平均粒径：1.5～2.0 μm かつ最大粒径 4 μm 以下）をクリアする粒子径が、達成可能な粉碎技術を確立しました。

ダイヤフラムポンプにて、湿式一次粉碎ボールミルから、スラリーの短時間での取り出しテストを重ね、予定通りの技術を確認しました。

そして、引き続き結果の検証を実施し、アドバイザーである奥野製薬工業(株)の評価を得て、生産工程などの改善点の洗い出しを行った結果、下記の改善を図り安定した生産が可能になりました。

〈改善内容〉

改良した小型ファインミルでのテスト結果を乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルに反映させるテストを実施し、外筒ドラムと内筒ドラムの回転数の見直しを行い、適正化しました。その結果、粉碎エネルギーは強くなり、早期に粉碎技術を確立できました。乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミル内で粉碎メディアが常に効率よく動く回転を探り、効率的に製品取り出し、採取できる技術を確立しました。

■平均粒径 6～9 μ mおよび平均粒径 2 μ mでの連続粉碎分級技術開発

平均粒径 6～9 μ mでの連続粉碎分級技術開発については、新たな目標として、平均粒径 8～20 μ mでの微細粒子の低減化可能性立会いテストを機械装置メーカーにて実施し、技術的には難易度が高いですが、安定生産が可能であることが確認できました。

社内テストの結果、6～9 μ m品および 2 μ m品の低コストで、安定的な生産には、乾式粉碎分級装置 2 系列が必要との結論になり、平成 30 年度に微細粒子低減化粉碎分級装置一式および粗大粒子低減化粉碎分級装置一式を導入・試作製作し、研究を実施しました。

※詳細：P. 29～30「【4－1. 低コストで安定的な生産工程の確立】■新規用途（平均粒径 6～9 μ m 品・平均粒径 2 μ m品）への対応」に記載

そして、微細粒子低減化粉碎分級装置一式及び粗大粒子低減化粉碎分級装置一式を使用した粉碎分級技術を下記のとおり確立に取り組みました。

●微細粒子低減化粉碎分級装置一式…粗大な均一粒子の粉碎分級技術を確立

平成 30 年度において、微細粒子低減化粉碎分級装置で、粗い粒子と細かい粒子が出来る回転で粉碎分級し、組み込んだ高効率分級機で分級し、粗大粒子と、微細粒子に分離できました。

しかし、サンプル提出後、粗大粒子が過大だったため、平成 31 年度は、更に細かいものと大きいものに振動篩機で分級し、過大なものを ACM へ戻す機能を付加するなどの量産テストを重ね、各装置の稼働パラメータの適正化を見出し、目標とする生産技術を確立しました。

●粗大粒子低減化粉碎分級装置一式と乾式粉碎装置一式及びダイヤフラムポンプを併用…生産工程由来のファインミル粉碎時の粗大粒子を低減し、粉碎時間を短縮する、新たな製造法を確立

粗大粒子低減化粉碎分級装置と定量供給装置(サークルフィーダ)の一体化装置にて、量産テストを行い各装置の稼働パラメータの適正化を見出し、目標以上の均一粒子径製品を製造できる生産技術が確立できました。

また目標以上の均一粒子径製品を製造できる生産技術を確立できたため、後加工で平成 29 年度導入の乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルで粉碎することにより、川下ユーザーから要求された、NG とされる最大粒径が無い平均粒径 1 μ m製品を短時間で製造できる技術を確立できました。

■各粒径別製品の低コストで安定した生産方法の開発

川下ニーズより要望された新たな目標として、平均粒径 6~9 μ m 品、2 μ m 品、0.5 μ m 品、および、3 μ m 品の研究開発を行いました。各粒径別製品の低コストで安定生産に必要な条件を洗い出すため、検討テストを実施しました。

各粉碎平均粒径別用途一覧表：現在のところ

品番	GY107-05	GY107-10A	GY107-10B	GY107-20	GY107-30		GY107-80 (仮)	
平均粉碎粒径	0.5 μ m	1 μ m		2 μ m	3 μ m		8~20 μ m	
用途例として	インク用 カーボン ブラック 代用	塗料用 カーボン ブラック 代用	黒セラ用 (自動車用)	封止材用 (カーボン ブラック 代用) 塗料用 ゴム・ 樹脂練込用	モバイル 機器用	その他 (未調査)	セラミックス パーツ用	その他 (未調査)

①6~9 μ m 品 (8~20 μ m 品) について

6~9 μ m 品試作サンプル提出後、「平均粒径を大きくし、微細粒子を更に低減して欲しい」という強い要望があり、8 μ m 以下の微細粒子を除去する研究開発を実施しました。

8 μ m 以下が多く存在する一次焼成品から、8 μ m 以上が多く存在する焼成品とするために、焼成温度変更も実施しました。8 μ m 以下をシャープに分級する機能が微細粒子低減化粉碎分級装置の通常装置には搭載されていないため、サポイン予算とは別費用にて、超エアー分級装置を追加導入し、微細粒子の低減化を図りました。

当初の目標は 6~9 μ m でしたが、現在は 8~20 μ m となりました。また、100 μ m 以上の粗大粒子最小化も必要のため、振動篩にて分級を実施し、平均粒径 20 μ m 品の生産が可能になりました。

②2 μ m 品について

装置を高回転仕様（ローター材質・形状の変更・モーターの変更）とし、粉碎・分級により、粗大粒子の低減が図れましたが、更に低減する必要があります。結果としては、残留粗大粒子の存在量最小化の課題について、技術的には難易度が高いですが、研究を重ね生産が可能になりました。

③0.5 μ m 品について

乾式粉碎では生産不可能なため、湿式粉碎にて研究開発しました。ラボレベルで目標達成、既存ボールミルを転用し生産が可能になりました。

GY107-05・生産工程

湿式一次粉碎	⇒	一次乾燥	⇒	一次焼成：1030℃	⇒	湿式二次粉碎 (ボールミル)	⇒	二次乾燥	⇒	製品
--------	---	------	---	------------	---	-------------------	---	------	---	----

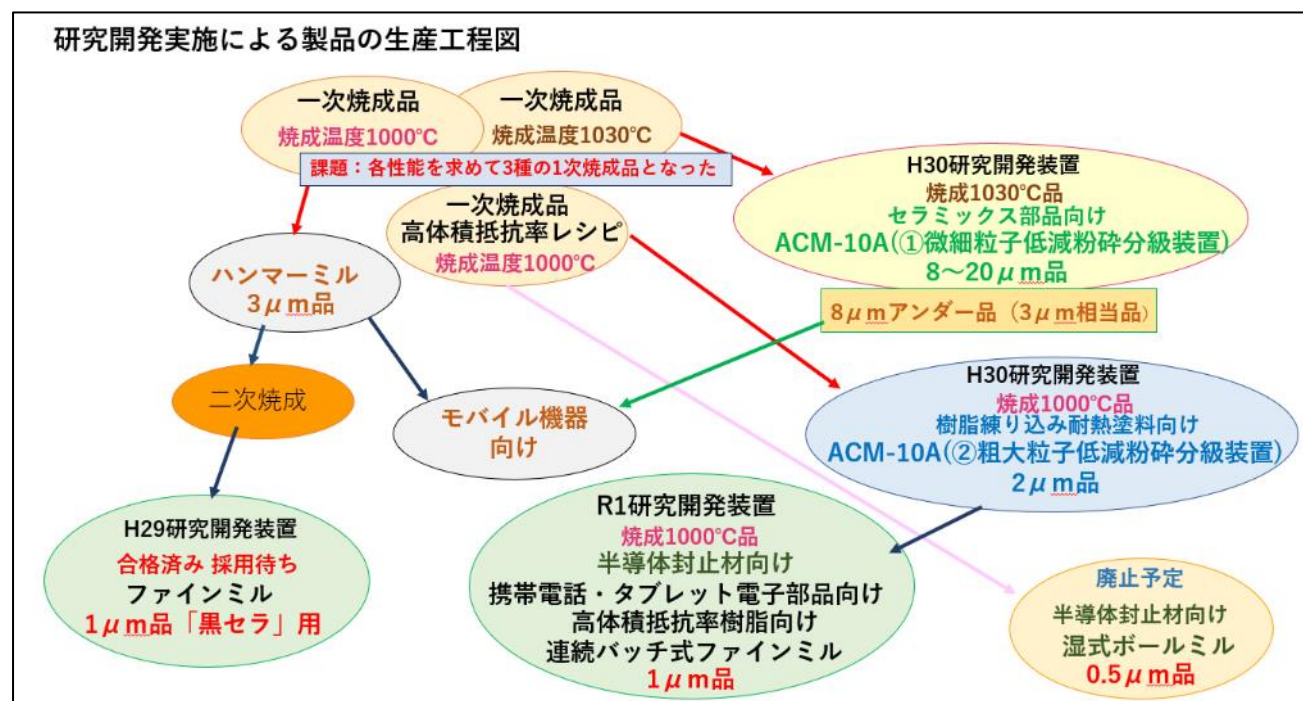
	容量	1バッチ数	平均粒径	メジアン径	粉碎時間
ラボレベルポットミル	1 L	200 g	0.4690μm	0.4431μm	24時間
既存ボールミル	600 L	150kg	0.5451μm	0.4752μm	16時間

④3μm品について

既存設備を改良することで、生産が可能になりました。

上記の取組みにより、平成30年度に導入した微細粒子低減化粉碎分級装置一式により、粗大な均一粒子の粉碎分級技術を確立し、「セラミックス部品向け」、「モバイル機器向け」の生産が可能となりました。

そして、平成30年度に粗大粒子低減化粉碎分級装置一式と平成29年度に導入した乾式粉碎装置一式及びダイヤフラムポンプを併用することにより、生産工程由来のファインミル粉碎時の粗大粒子を低減し、粉碎時間を短縮する、新たな製造法を確立し、「携帯電話・タブレット電子部品向け顔料」の生産が可能となりました。



■量産に向けて粉碎メディアの検討

平成29年度に導入した乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルで使用している低炭素鋼球が原因で鉄分過多となっています。乾式粉碎では、鉄分の除去が容易ではないため、乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルに使用するカーボン鋼球を購入し使用した結果、カーボン鋼球が硬く、フ

アインミルの粉碎力が強いいため、粉碎時にカーボン鋼球の割れが一部生じており、現在、粉碎条件の見直しと他の粉碎メディアの使用を含め、対応策を検討中です。

■電気絶縁性について

研究開発を行うなかで、川下企業から「電気絶縁性」の高い製品に対するニーズがあり、研究を行うことになりました。

株式会社東レリサーチセンターと中島産業株式会社にて、特性検査（粉体での可能な検査は全て実施）を行った結果は、下記のとおりでした。

検査先	項目	検査結果	定義
中島産業	絶縁破壊電圧	1.6kV/mm	二つの電極に資料を挟み、電圧を徐々に上げていくと、ある電圧に達した時電流が流れる。この時の電圧を絶縁破壊電圧
東レ	飽和磁化[emu/g]	1.24E+00	磁化は磁場の強さとともに増大するが、ある値に達すると、それ以上は殆ど磁化しなくなる。この状態を飽和磁化
"	残留磁化[emu/g]	3.9E-03	磁性体に外部磁場を加えた後、磁場をゼロにしたとき物質に残留する磁化、永久磁石は大きいことが望ましい
"	保持力[Oe]	3.6E+01	磁化された磁性体を磁化されていない状態に戻す為に必要な反対向きの外部磁場の強さ、永久磁石は保磁力が大きいことが望ましい
"	重力磁化率[emu/(g・Oe)]	1.24E-04	単位質量あたりの磁化率、1gあたりの磁化率
"	見かけの破壊強度	7.3/Mpa	3μm程度の粒子1粒に対しての室温圧縮試験平均値
"	かさ密度(25℃)	2238kg/m ³	ある容積の容器に粉体を充填し、その内容積を体積として算出した密度、粒子自身の体積と粒子間及び容器の間隙の体積を含む
"	熱伝導率(25℃)	0.105W/m・K	25℃にて/1mの板の両端に1℃の温度差がある時、その板の1m ² に通して1秒間に流れる熱量/合板:0.13
"	比熱(25℃)	492J/kg・K	25℃にて/1kgあたりの物質を、1度上げるのに必要な熱量/鉄:444
"	密度(25℃)	6175kg/m ³	25℃にて/物質の質量を体積で割ったもの/
"	比表面積	1.8m ² /g	BET法/一定の量の粉体に含まれる全粒子の表面積の総和
"	光学特性	-	今回発表せず:特徴が把握できていない為

中島産業株式会社での検査の結果、「電気絶縁性」を有することが判明し、株式会社東レリサーチセンターでの検査の結果、「非磁性体」であることが立証されました。（平成30年2月8日…追加特許出願済み）

※研究開発の詳細：P. 26～27「【2. 生産工程と各性能との因果関係の解明】■「高体積抵抗率の黒色顔料」の研究開発」に記載

【2. 生産工程と各性能との因果関係の解明】（実施機関：中島産業(株)、学校法人学習院）

中島産業株式会社では、ラボスケール（200g/バッチ）と5kg/バッチの設備を用いて、生産工程と各性能との因果関係の調査を行い、下記の結果が得られ、当初の目標とおりの成果を出しています。

生産方法	La2O3	MnO	Fe2O3	CuO	SiO2	MoO3
200g/バッチ	55.3	34.9	4.45	2.89	0.887	1.01
5 kg/バッチ	56.4	34.2	3.30	3.08	1.25	1.15

※200g/バッチと5kg/バッチの分析値は、分析装置の誤差範囲です。

	品名	膜厚 (μ m)	融着開始温度 ($^{\circ}$ C)	Δ L	Δ a	Δ b	透過率 (%)	焼付温度 ($^{\circ}$ C)	紫外線遮蔽率 (%)
現業品	銅・クロム品	12	575	-0.74	-0.16	-0.82	0.01	640	99.99
現在	200g/バッチ	14	580	-0.32	-0.15	-0.76	0.03	640	99.97
現業品	銅・クロム品	17	585	-0.78	-0.19	-0.82	0.01	640	99.99
現在	5 kg/バッチ	16	585	-0.27	-0.26	-0.97	0.03	640	99.97

※通常「膜厚」は、ミニマム 10 μ m 程度ですが、スクリーン印刷での加工となり、バラツキが発現します。

※5 kg/バッチでは、16 μ m となりましたが、許容範囲内です。

上記のとおり、200g/バッチと 5 kg/バッチともに、最高品質レベルである平均粒径 1.0 μ m でも、各性能（黒色濃度、色調、紫外線遮蔽率、焼付温度）は、銅・クロム品と同等の結果が得られました。

1) 粉碎粒径や化学組成と各性能（黒色濃度と紫外線遮蔽率）の関係について

- ・ラボスケール 200g バッチ品と 5 kgバッチ品では粉碎平均粒径が、1.0 μ m でも各性能は、銅・クロム品と同等です。
- ・化学組成も分析装置誤差範囲であれば、各性能も同等です。
- ・200 kgバッチ品での量産テスト実施により、各パラメータの許容範囲の明示は、難易度は高いですが、ある程度可能と思われます。現在、奥野製薬工業(株)にて検査中です。
- ・200g バッチ品と、5 kgバッチ品の主成分分析値は、分析装置の誤差範囲です。
- ・Fe₂O₃・SiO₂ は添加成分の為、微調整を行い目標性能達成を目指し、開発継続中です。

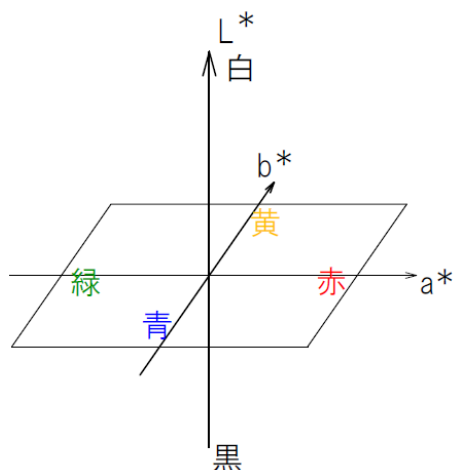
2) 5 kgバッチ品での黒色濃度について

- ・銅・クロム最高級品と同等レベルを達成しました。
- ・色調も銅・クロム品と同色調を達成しました。

3) 紫外線遮蔽率は、「遮蔽率 99.97%」を達成しました。

4) 融着開始温度は、同等です。

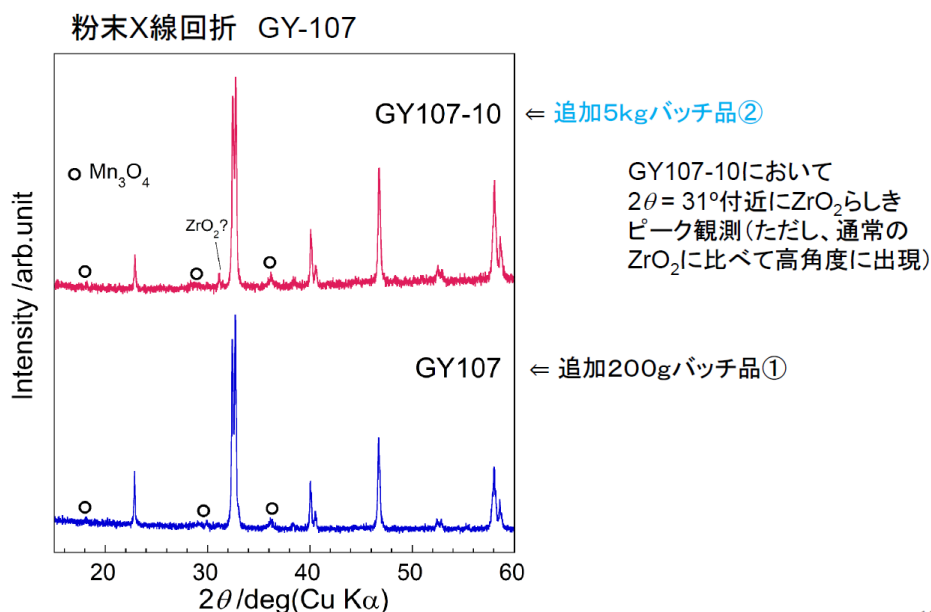
5) Lab 軸について



- L*軸は明るさを表す明度軸です。0に近いと黒、100に近いと白です。
- a*軸は緑～赤を表します。マイナスは緑、プラスは赤です。
- b*軸は青～黄を表します。マイナスは青、プラスは黄です。
- a*軸、b*軸共に数値が大きいほど強い色（彩度が高い）です。

6) XRD により 5 kg バッチ品は、200g バッチ品と同様に主相以外に副相が存在しております。現在、主相・副相の各性能に与える詳細な影響説明は難易度が高く十分にはできていませんが、副相の存在が黒色濃度を上昇させることが判明しました。

[GY107 報告/2017.12.16 学習院大学 稲熊宜之] のデータより



14

平成30年度においては、中島産業(株)では、平成29年度から引き続き、ラボスケール(200g/バッチ)および5 kg/バッチで作製した粒径や二次焼成温度の異なるサンプルの評価・分析を学習院大学と共同で実施しました。

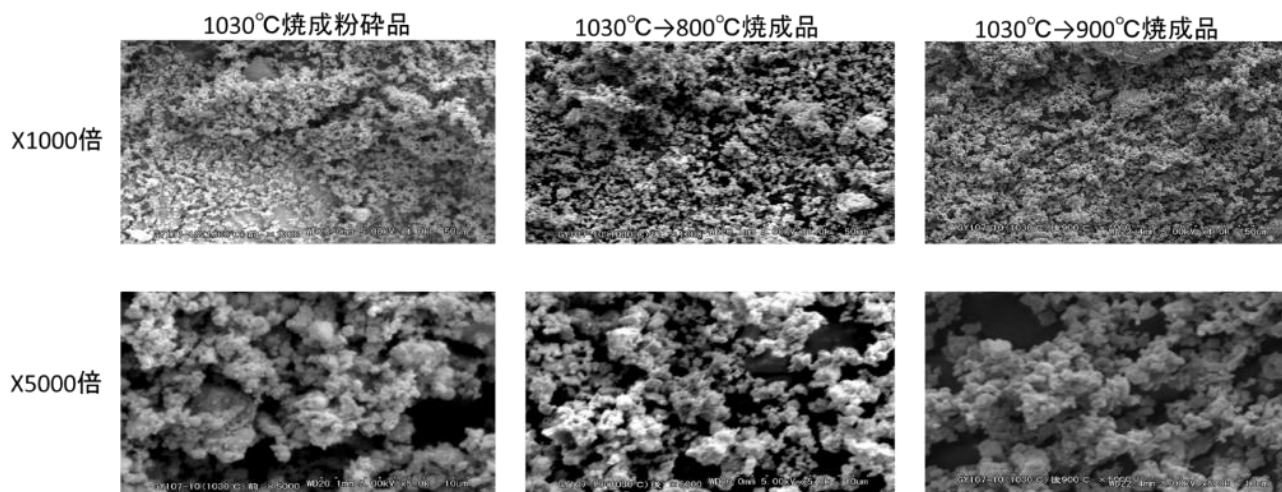
学習院大学では、ラボスケールおよび5kg/バッチで作製した粒径や二次焼成温度の異なるサンプルを用いて、XRDによる結晶構造解析をベースに副相成分の同定および希土類添加物の固溶状態を把握することで黒色濃度や紫外線遮蔽の性能に及ぼす影響を把握しました。学習院大学での評価は、焼成温度1,000℃にてラボスケール(200g/バッチ)・5 kg/バッチ品で差がありませんでした。

ラボレベル品での理論説明は終了しておりますが、更に一次焼成温度変更品（1,030℃）での XRD による解析では、1,000℃⇒1,030℃の量産テストの結果、製品のバラツキが許容範囲に入っており、現在、一次焼成 1000℃品の開発を集中して継続しています。

溶出元素や分解・反応などの影響の把握については、XRD 以外に微量成分の影響および結晶状態を把握するために、電顕観察（SEM）を各温度別に実施しました。

・一次焼成温度の変更について（1,000℃⇒1,030℃）

一次焼成（1,030℃品）を平均粒径 1 μm に粉碎後、黒色濃度改善の目的で、二次焼成することで粒径が少し大きくなりました。



・顔料単体での黒色濃度および粒径比較

①分光測色計測定値比較表：

二次焼成温度900℃品が、800℃と比較して少し黒色濃度が増しております。

	SCI方式（正反射光を含む）			SCE方式（正反射光を除去）		
	L	a	b	L	a	b
基準品 [1000℃] Lot.No.180525	46.02	-0.04	-1.93	21.77	+0.17	-1.92
1030℃焼成粉碎品	45.25	+0.04	-1.97	20.36	+0.30	-1.63
1030℃焼成粉碎⇒800℃焼成品	45.24	+0.11	-2.01	18.89	+0.32	-1.97
1030℃焼成粉碎⇒900℃焼成品	45.41	+0.08	-2.00	20.07	+0.45	-2.07

(☆+0.17)

(☆+1.18)

②粒径比較表

	平均径 (μm)	メジアン径 (μm)	標準偏差径 (μm)
基準品 [1000℃] Lot.No.180525	0.9772	0.8624	0.5341
1030℃焼成粉碎品	0.8913	0.7757	0.4792
1030℃焼成粉碎⇒800℃焼成品	2.0791	1.8416	1.2110
1030℃焼成粉碎⇒900℃焼成品	2.8736	2.5696	1.7046

黒色濃度の低下については、光学的な光散乱の影響で低下することが考えられるため、粒子形状などの粒子設計やエネルギーバンドギャップの大きさを検討しましたが、中止しました。

自動車「黒セウ」用は、焼成温度 1,000℃にて合格していますが、焼成温度および工程変更品での「黒セウ」合格を目指しました。

- ・生産工程変更と各性能との因果関係

焼成温度・キープ時間の変更による各性能に与える影響、および因果関係の可能性調査と、XRD による主成分と副成分のバランスによる、性能因果関係の可能性調査を現在も継続しています。

- ・XRD 以外の微量成分の影響把握について

XRD 以外に微量成分の影響を把握するために、湿式分析 (ICP)、電顕観察 (SEM) および、微小分析 (EDS) を駆使し理論的に解明します。電顕観察 (SEM) については、前記のとおり、各温度別に実施済みです。

湿式分析 (ICP) は必要がなくなったため中止しておりますが、微小分析 (EDS) では一次粒子中に主成分である「ランタン・マンガン」が所定のバランスで均一に分散していることが確認できました。SEM では、焼成温度の上昇により結晶成長が起こり、粉碎の難易度が上昇することを確認しました。

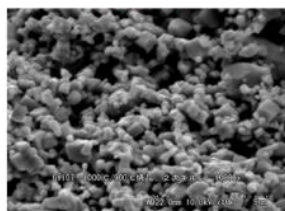
- ・一次焼成温度による結晶形状・成長の比較について

結晶形状は、サイコロ形状・・・酸化ランタン主成分のためと推測されます。

焼成温度上昇に伴い、結晶成長し、一次粒子としては、0.5 μm 程度が最小粉碎可能粒子と推測しています。そのため、0.5 μm 程度まで粉碎しても、黒色濃度は安定していると推測でき、又、温度上昇に伴い一次粒子の溶着現象も見られるため、焼成温度上昇に伴い粉碎の難易度が上がることを確認できました。

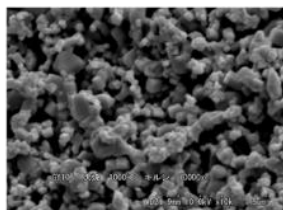
各焼成温度別品SEM写真
X10,000倍

「黒セラ」用

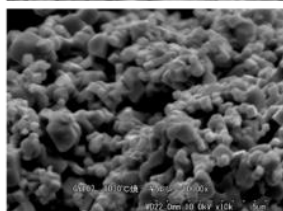


一次焼成 1000°C
二次焼成 800°C
(実炉)

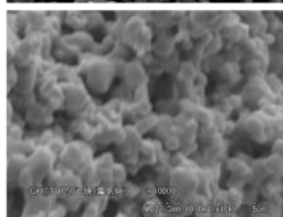
一次焼成
1000°C
(実炉)



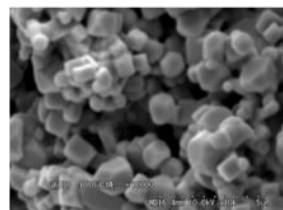
一次焼成
1030°C
(電気炉)



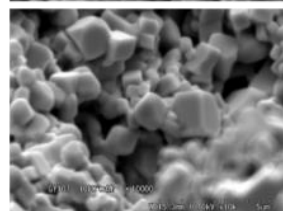
一次焼成
1050°C
(電気炉)



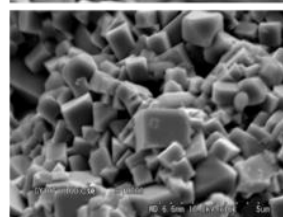
一次焼成
1070°C
(実炉)



一次焼成
1080°C
(電気炉)



一次焼成
1100°C
(実炉)

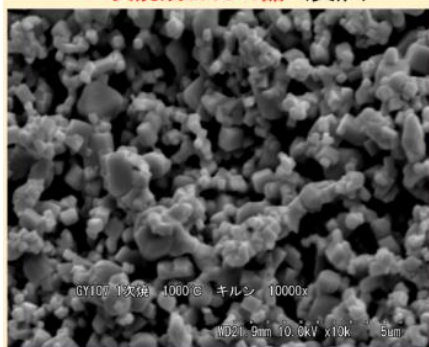


・焼成温度による結晶成長・熔着について

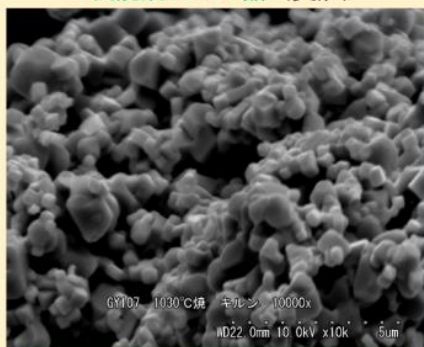
8~20 μ m品の試作中に、現状の焼成温度 1,000°Cでは結晶成長・一次粒子の熔着が8 μ mに未到達、あるいは、粒子熔着力不足のため、焼成温度の見直しを実施しました。

焼成温度上昇に伴い、一次粒子の成長とともに熔着し粗大粒子となります。1,050°C焼成品では 8~20 μ m品は生産可能でしたが、1,030°C焼成品で生産可能であるか、導入した微細粒子低減化粉碎分級装置一式、粗大粒子低減化粉碎分級装置一式にて研究開発を実施しました。

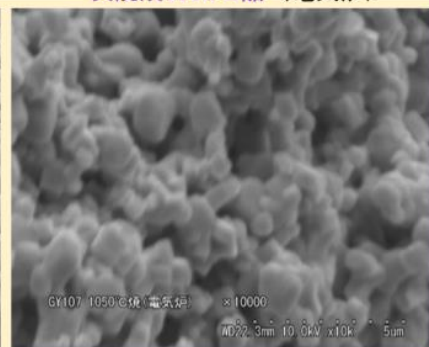
一次焼成1000°C品 (実炉)



一次焼成1030°C品 (実炉)



一次焼成1050°C品 (電気炉)



平成31年度は、平成29年度に導入した乾式粉碎装置一式及びダイヤフラムポンプと平成30年度に導入した粉碎・分級装置一式を使用して作製したサンプルの評価・分析を学習院大学と共同で実施しました。焼成温度変更及び工程変更品の「黒セラ」用の結晶構造解析を継続して実施しました。

学校法人学習院 学習院大学では、平成30年度に得られた知見をもとに、乾式粉碎装置（平成29年度に導入）一式及びダイヤフラムポンプ（平成29年度に導入）と粉碎・分級装置一式（平成30年度に導入）を使用して作製したサンプルを用いて、化学組成の許容範囲や粒子径の分布範囲（偏差）を明確に

しました。

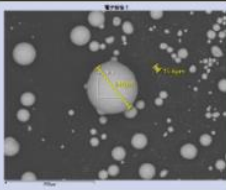
溶出元素や分解・反応などの影響の把握は XRD 以外に微量成分の影響を把握するために、湿式分析 (ICP)、電顕観察 (SEM) および微小分析 (EDS) を駆使し理論的に解明する予定でしたが、湿式分析 (ICP) は、平成 29 年度に導入した乾式粉碎装置一式及びダイヤフラムポンプと平成 30 年度に導入した粗大粒子低減化粉碎分球装置一式を使用し乾式粉碎・分級技術を確立したため、その必要性がなくなり、実施を取りやめています。電顕観察 (SEM) および微小分析 (EDS) を駆使し引き続き理論的に解明しています。

電顕観察 (SEM)

SEM写真

- ・新たに確立した粉碎法により製造したサンプルのため、均一な粉碎が確認できた。
- ・高体積抵抗率の量産最小ロット品で鉄コンタミ対策前と後で比較表としました。
- ・磁気をかけても外観上は変化らしいものは確認できませんでした。

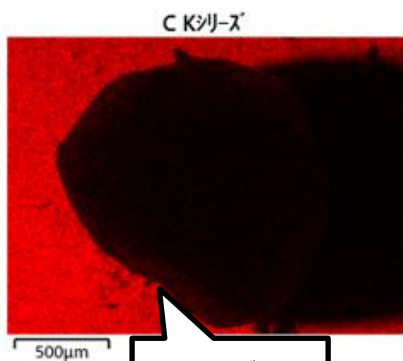
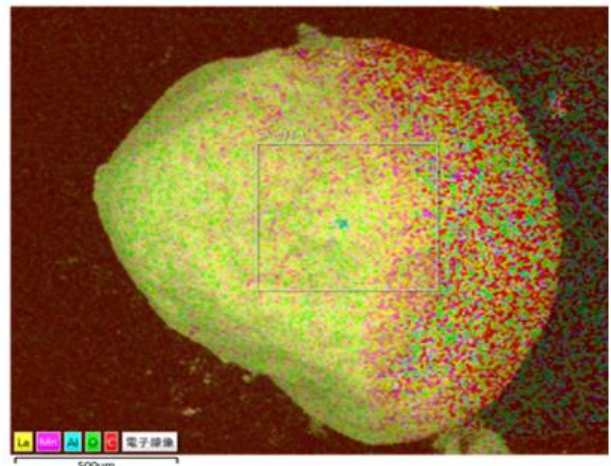
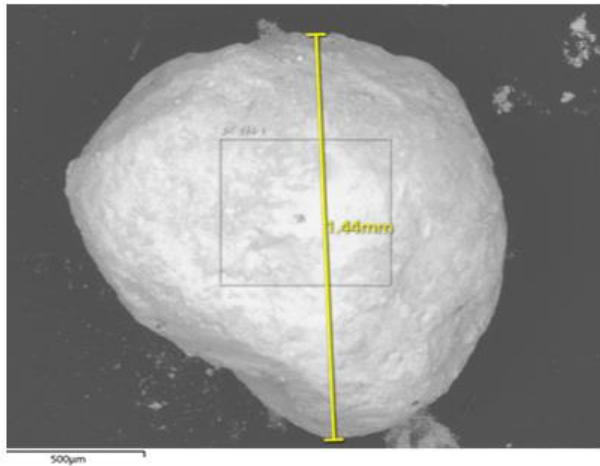
GY107-05-Lot181107



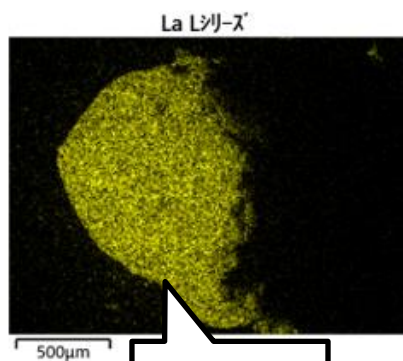
	GY107-10B-Lot190924	GY203-10B-Lot191223	GY204-10B-Lot191224	GY205-10B-Lot200109
脱鉄後				
脱鉄前				

微小分析（EDS）…結晶構造解析を行ったうえで、EDS にて一次粒子の中にランタンとマンガンが均一に分布していることを確認

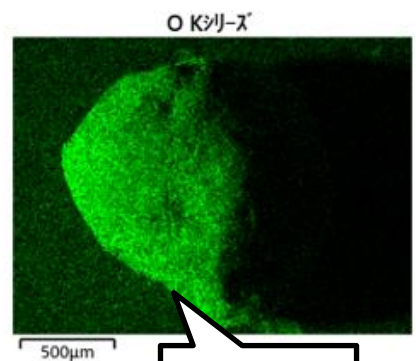
EDS写真



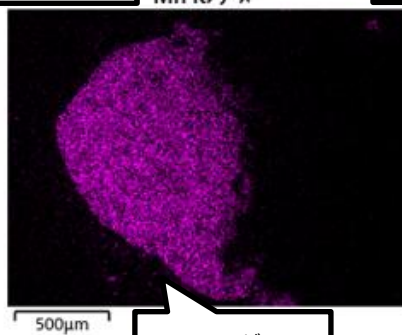
カーボン



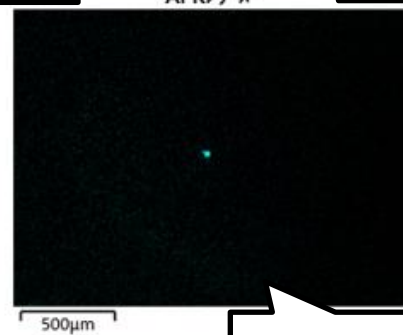
ランタン



酸素



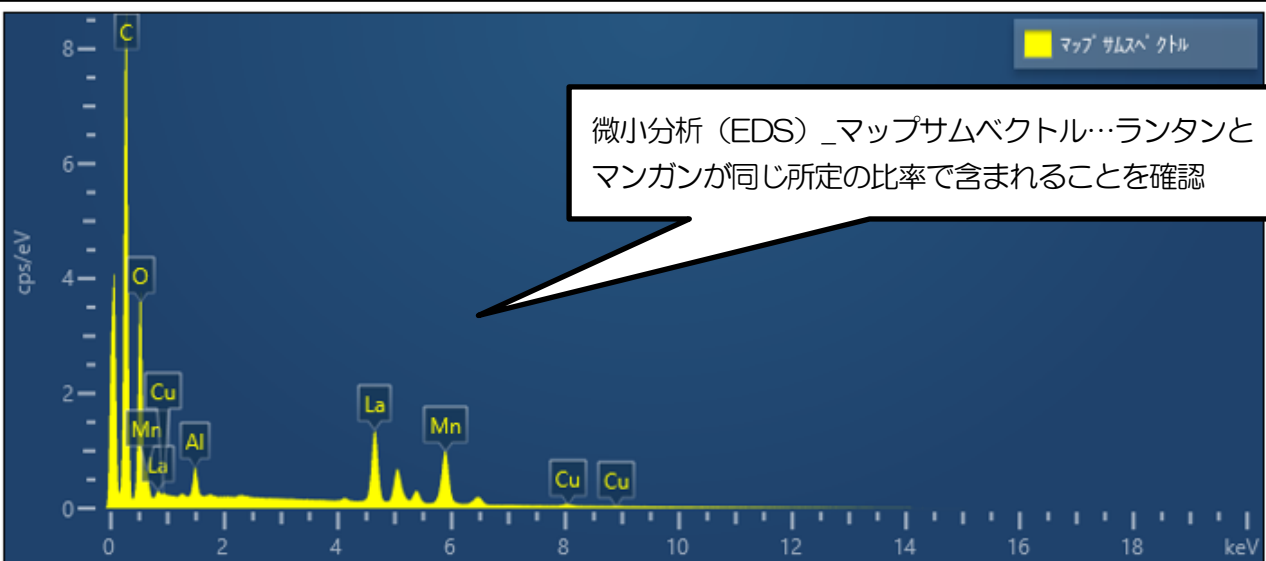
マンガン



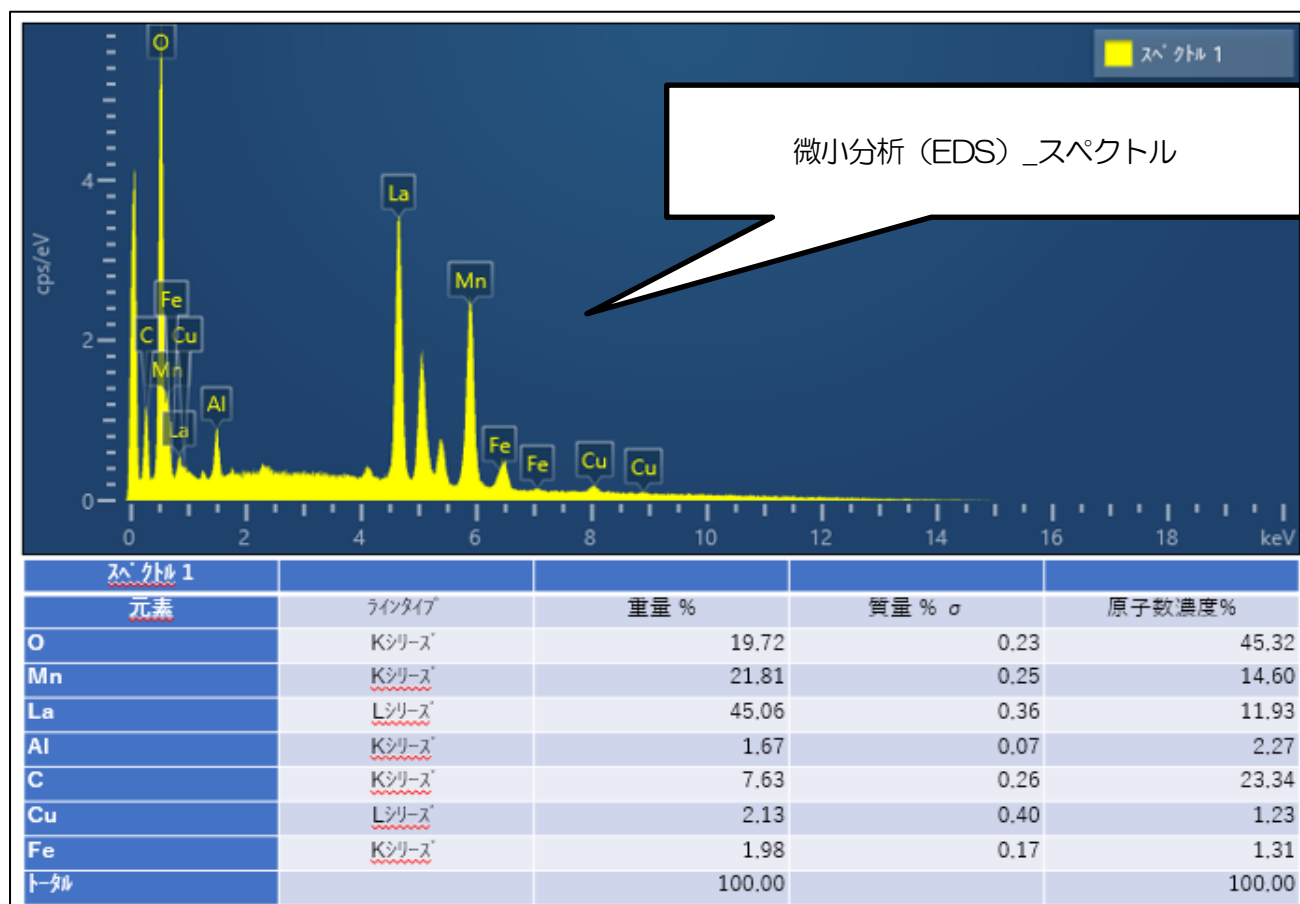
アルミニウム

元素マップ

	GY203-10B-Lot191223	GY204-10B-Lot191224	GY205-10B-Lot200109
脱鉄後			
脱鉄前			



マップ サムベクトル				
元素	ラインタイプ	重量 %	質量 % σ	原子数濃度%
C	Kシリーズ	47.40	0.09	68.71
O	Kシリーズ	23.19	0.08	25.23
La	Lシリーズ	18.66	0.06	2.34
Al	Kシリーズ	1.03	0.01	0.67
Mn	Kシリーズ	9.00	0.05	2.85
Cu	Lシリーズ	0.71	0.06	0.20
トータル		100.00		100.00

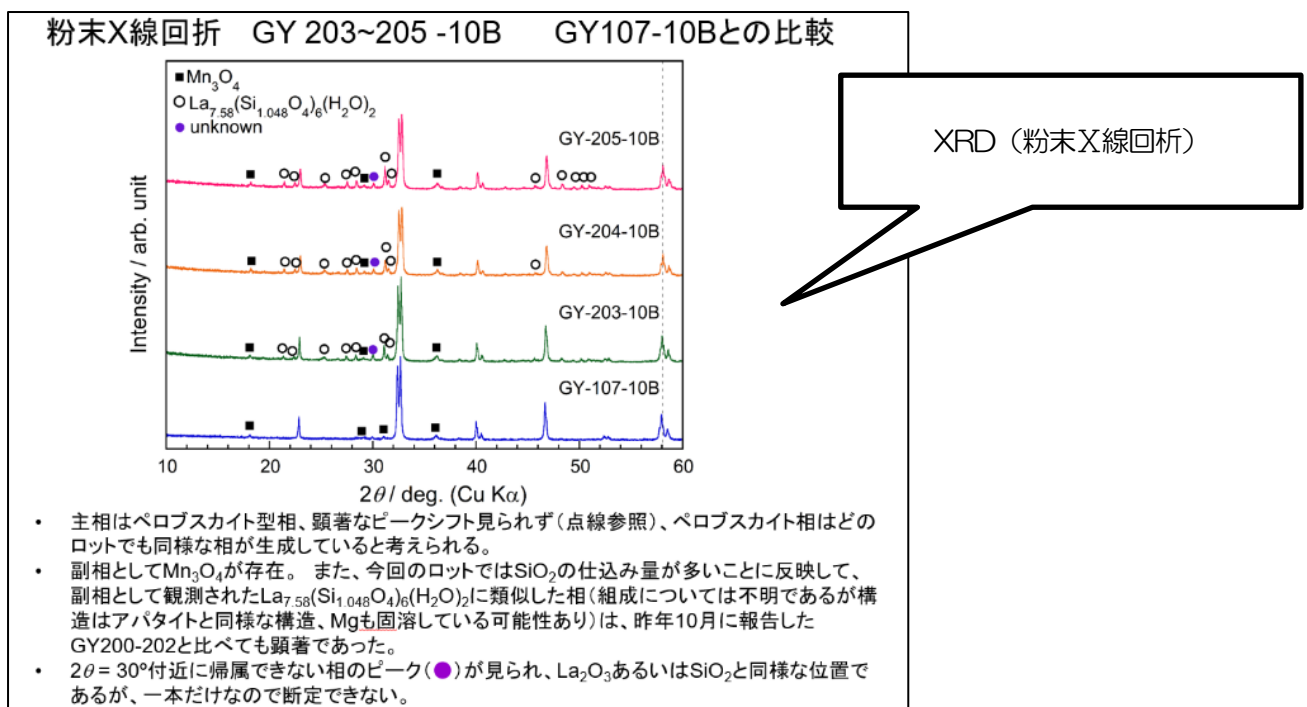


■「高体積抵抗率の黒色顔料」の研究開発

【1】の研究開発を行うなかで、川下企業から「電気絶縁性」の高い製品に対するニーズがあり、研究を行うことになりました。

※詳細：P. 16「【1. 乾式粉碎による微粒化技術の確立】■電気絶縁性について」に記載

具体的には、電子部品向けに「高体積抵抗率の黒色無機顔料」の強い要望があり、高体積抵抗率用レシピでの生産工程と各性能の因果関係についても解明する研究開発を始めており、高体積抵抗率用レシピによる「黒セウ」用の研究開発と併せて学習院大学と共同で行い、現時点で下記の成果が得られています。



[GY107高体積抵抗率改良品各データ一覧表]

- 黒セウ用黒色濃度を維持しつつ、体積抵抗率を上げるため、顔料成分レシピを微妙に変更、1000°C焼成、結果、誤差範囲に入っています。
- SiO_2 成分を上げることにより、体積抵抗率上昇が期待できるとコンセンサスを得、GY203-10B・GY204-10B・GY205-10Bを最小ロットプラントにて量産試作。

品番/分析値	体積抵抗率	La2O3	MnO	Fe2O3	CuO	SiO2	MoO3	粉体PH	平均径	メジアン径	標準偏差径	L	a	b
GY107-10	$2.7 \times 10^7 \text{pv} (\Omega \cdot \text{m})$	57.9	35.0	1.66	3.22	1.29	0.35	No date	1.0202	0.8525	0.6177	46.02	-0.04	-1.93
GY203-10B	$2.0 \times 10^8 \text{pv} (\Omega \cdot \text{m})$	55.9	33.5	2.05	3.05	3.59	1.24	6.92	1.0593	0.8899	0.6444	45.92	-0.00	-1.97
GY204-10B	$8.0 \times 10^8 \text{pv} (\Omega \cdot \text{m})$	54.8	33.8	2.20	3.11	4.29	1.12	7.34	0.9592	0.7938	0.5925	46.32	+0.00	-2.01
GY205-10B	$2.0 \times 10^9 \text{pv} (\Omega \cdot \text{m})$	55.3	33.5	1.67	3.12	4.58	1.11	7.90	0.9942	0.8277	0.6233	46.30	-0.06	-2.11

- 粉体PHは中性近傍が希望ですが、範囲に入っています。

体積抵抗率測定値

1. 株式会社 環境衛生研究所殿による計測結果。

品番	Lot	体積抵抗率	計測日
GY107-10	180919	$2.7 \times 10^7 \text{pv}(\Omega \cdot \text{m})$	2019/5/15
GY203-10B	191223	$2.0 \times 10^8 \text{pv}(\Omega \cdot \text{m})$	2020/1/29
GY204-10B	191224	$8.0 \times 10^8 \text{pv}(\Omega \cdot \text{m})$	2020/1/29
GY205-10B	200109	$2.0 \times 10^9 \text{pv}(\Omega \cdot \text{m})$	2020/1/29

2. 第一回量産テスト品GY107-10より体積抵抗率が上昇しました。

3. 高体積抵抗率は高電気絶縁性となります。

【3. 自動車ガラスの塗膜条件をクリアする製造技術の確立】（実施機関：中島産業(株)）

川下企業のニーズをクリアする製造技術の調査を実施しました。※自動車用リア・フロントガラスの塗装膜で川下企業から求められているニーズは以下のとおりです。

(a) 650℃での焼付け加工

(b) 10μmの膜厚（これに伴い、顔料の平均粒径：1.5～2.0μmかつ最大粒径4μm以下）

(c) 黒色濃度・L値：25以下 色調・a値：0.8以下、b値：0.5以下

(d) 紫外線遮蔽率：99.9%以上

上記のニーズについては、【1】・【2】（平成29年度までに実施した内容）に記載したとおり、5kg/バッチではクリアしています。5kgバッチ品は、銅・クロム系最高級品レベルの生産に成功し、当初の目標以上の成果を出しています。

【2】で得られた結果をもとに、5kg/バッチの乾式ファインミルを用いて、量産装置にて理論的な結論と実際の開発品の結果がリンクしているかどうかを確認しました。【3】の実証実験で得られた結果は【2】にフィードバックし、繰り返し確認することで、化学組成や二次焼成の温度などの製造工程を確立しました。作製した黒色顔料のサンプル品をアドバイザーである奥野製薬工業(株)へ出荷し、塗装膜用のペースト作製や試作品の作製、性能評価を行い、その結果をもとに性能向上を目標に製造工程を検討しました。

平成29年度に導入した乾式粉碎装置一式及びダイヤフラムポンプと平成30年度に導入した粉碎・分級装置一式を使用して作製したサンプル品をアドバイザーである奥野製薬工業(株)へ出荷し、塗装膜用のペースト作製や試作品の作製、性能評価を得ました。その結果を踏まえて中島産業(株)にて製品の性能向上を図るため下記の方法で、製造工程を検討し、生産技術の向上を図りました。

〈製造工程の検討・生産技術の確立方法〉

- ・ 主原料である酸化ランタンの比重は 6.17、四三酸化マンガンの比重は 4.84 と比重差が大きいため、量産湿式一次粉碎用ボールミルは 2800L あり、短時間で効率よく取り出さなければボールミル中で、分離・沈殿する可能性があります。前記の為、小ロット用 600L ボールミルにて、ダイヤフラムポンプを使用し、600L ボールミルより短時間で、効率よく取り出すテストを重ね、高効率取り出し生産技術を確立、この条件にて 2800L ボールミルからの取り出しに応用し、生産技術を確立しました。ダイヤフラムポンプは、エアー駆動の為、使用エアーの適正化を図ることにより確立しました。
- ・ 乾式二次粉碎工程で、粉碎助剤の検討を行い、目標粉碎平均径までの粉碎時間の短縮、及び、取り出し時の収率効率の高い粉碎助剤、及び、添加量を確立しました。

200 kg/バッチでの川下ニーズをクリアの目標については、粉碎テストの結果、粉碎効率の良かった 150kg/バッチに変更し、達成できました。

■一次焼成品（二次焼成無し品）の研究開発

生産性、コストを考慮して、一次焼成温度 1030℃だけで二次焼成無し 1 μm品での黒色濃度、ガラス焼き付け温度及び紫外線遮蔽率の確立を目指しました。1,030℃焼成：1 μm品（一次焼成のみ品：GY107-10B・試作品）を、奥野製薬工業株式会社にて評価したところ、「焼付け温度は合格」ですが「透過率と黒色濃度不足」となり NG でした。

種類	焼成(℃)	膜厚(μm)	光沢度	透過率(%)	色調(基準：自動車用標準板)				融着開始温度
					ΔL	Δa	Δb	ΔE	
銅・加ム顔料	640	12	11.5	0.01	-0.31	-0.15	-0.85	0.92	基準(580℃)
基準品Lot.No.180525	640	11	15.4	0.08	0.02	-0.16	-1.08	1.09	0
GY107-10B・試作品	640	11	14.8	0.11	0.19	-0.18	-1.18	1.21	-5

(☆0.17濃度不足)

LOD・LOI測定

	LOD（含有水分量測定）	LOI（強熱減量測定）
試料の状態	製造後に樹脂瓶で保存	水分測定後のGY107を使用 （水分が蒸発しているもの）
測定条件	105℃/10minキープ	1000℃×1hourキープ
測定機	ザルトリウス社製 MA100	精密秤
算出方法	装置が自動算出	重量を計算し算出
基準品 Lot.No,180525	0.36 %L	0.495 %
GY107-10B・試作品	0.27 %L	0.494 %

SSA（比表面積）：BET法

	SSA	試料の粒子径		
		平均径	メジアン径	標準偏差径
基準品 Lot.No,180525	3.4362 m ² /g	0.9772μm	0.8624μm	0.5341μm
GY107-10B・試作品	3.1515 m ² /g	0.8913μm	0.7757μm	0.4792μm

現在のところ、下記の理由で、二次焼成品の性能をクリアできないため、2度焼成は必要という状況です。

〈2度焼成が必要な理由〉

- ・ 自動車用ガラス黒セラの黒色濃度は、ダッシュボードの黒色濃度とほぼ同程度であることが車内調和上、又、一体感上必要。
- ・ 現状、一度焼成だけでは色差計での測定値で「L値：0.17」程度の濃度低下となる。
- ・ 紫外線遮蔽率も99.9%以上が必要条件だが、99.89%程度に若干下がる。

一方、一次焼成 1000℃・二次焼成無し品、新機能 GY シリーズ共に、ランタン・マンガン比の微量変更で黒色度上昇の可能性が有ることがわかりました。また、生産性・コストを考慮すると、一次焼成品の開発を継続すべきと考えます。そのため、一次焼成品と二次焼成品の2タイプにて今後においても研究開発を継続します。

【4. 事業化の取組み】

【4-1. 低コストで安定的な生産工程の確立】（実施機関：中島産業株）

■新規用途（平均粒径 6～9μm品・平均粒径 2μm品）への対応

平成29年度の開発成果を持って新規用途の市場調査を実施したところ、客先から、セラミックスパーツ用として、平均粒径 6～9μm品の要望があり、他の客先からは、モバイル機器着色剤用、自動車メーカーからは自動運転対応ダッシュボード用、化学品メーカーから樹脂練り込み用や塗料用として、平均粒

径 2 μ m 品の要望を受けました。

これらの要望に応えるためには、平均粒径 6~9 μ m 品は、微細粒子の低減化に向け、平均粒径 2 μ m 品は、粗大粒子存在の低減化に向けて、研究が必要となり、微細粒子低減化粉碎分級装置一式、粗大粒子低減化粉碎分級装置一式を新規に導入しました。



微細粒子低減化粉碎分級装置



粗大粒子低減化粉碎分級装置

粒径の研究実施には、一定条件による連続粉碎・分級が必要であり、エア投入量及び分級時のロータ一回転数など様々な条件を設定し、粉碎分級テストを重ね、それぞれの粒径に適した装置として作りこんでいき生産に向けた装置として開発が必要となるため、粒径毎に、粉碎・分級装置一式を導入し、下記の研究を実施しました。（平成 29 年度導入の乾式粉碎装置は 2 μ m 以下、かつ大量生産・バッチ式であるため対応できない。）

〔微細粒子低減化粉碎分級装置一式および粗大粒子低減化粉碎分級装置一式を使用した研究開発内容〕

- ① 粉碎・分級パラメータ最適化による品質向上
- ② 超エア分級機、振動篩の各分級技術の確立
- ③ 各装置のパラメータ最適化による生産量の最大化
- ④ 夜間の自動運転化 など

※研究開発の詳細：P. 13~15 「【1 乾式粉碎による微粒化技術の確立】 ■平均粒径 6~9 μ m および平均粒径 2 μ m での連続粉碎分級技術開発、 ■各粒径別製品の低コストで安定した生産方法の開発」に記載

■自動ユニット設備について

平成 31 年度導入した自動ユニット設備については、仕様検討を行った結果、平成 29 年度に導入した乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルを自動化装置にした場合、装置費用が約 70,000 千円と高額になり、また、装置自体が複雑になるため、成功する可能性が低く、装置完成までに時間がかかるため、補助事業期間内に完了できない可能性があることが分かり、平成 29 年度に導入した乾式粉碎装置

一式/600L (WJ) 付ファインミルを自動化装置にすることをやむを得ず断念しました。

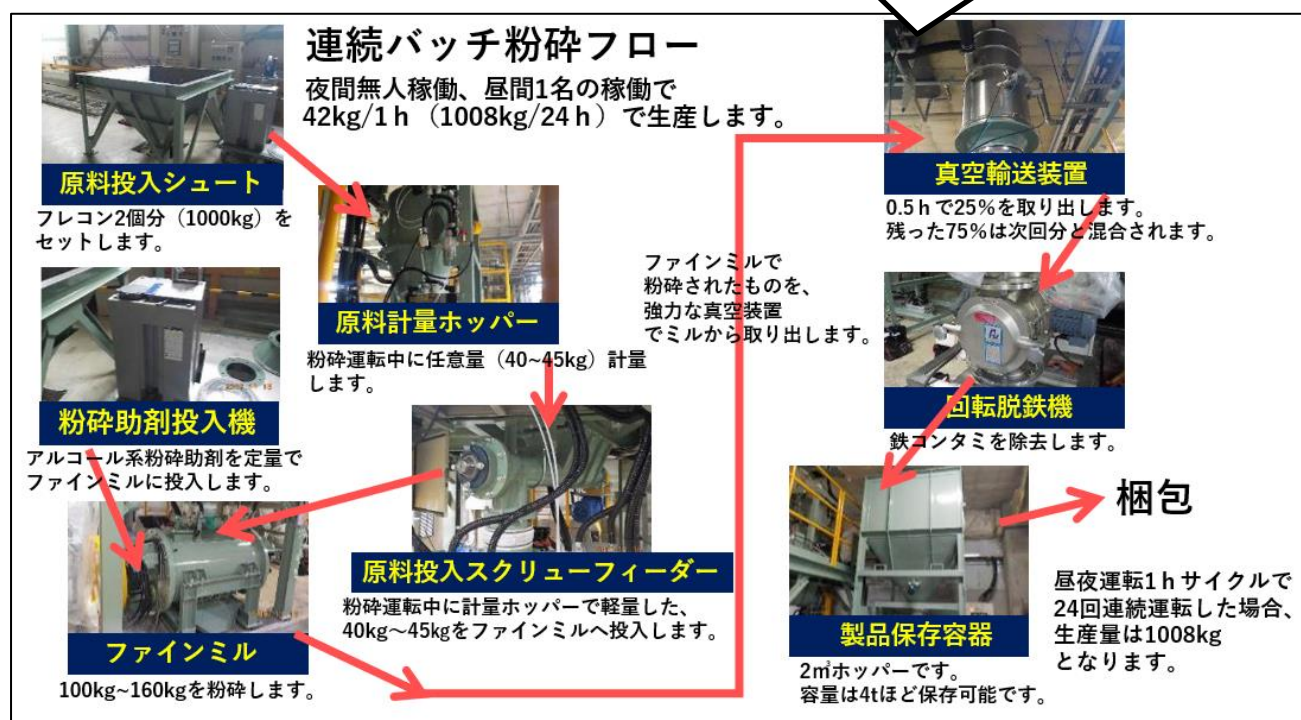
そのため、平成31年度は、平成29年度に導入した乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルの知見を活かし、連続バッチ式自動ユニットとして、連続バッチ式ファインミルを開発し、目標とする平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下程度のものを製造し対応しました。

中島産業株式会社では、平成29年度に導入した乾式粉碎装置一式/600L (WJ) 付ファインミルの知見を活かし、平成31年度に低コスト化と生産量の増加を図るため生産工程の自動化を目指して連続バッチ式自動ユニットを導入・設置し、下記の図「連続バッチ粉碎フロー」にて、目標とする平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下程度のものを製造できる生産工程に取組みました。



連続バッチ式自動ユニット

〈補助対象外設備〉
真空輸送装置、回転脱鉄機、製品保存容器



コスト：1千円以下/kg と生産量：1t/1日を目指し、令和1年12月よりテストを開始、2月から本格テストを実施し、コスト・生産量ともに目標を達成しました。

コストについては、本事業用原料として、「酸化ランタン・N品」、「酸化マンガン」、「他原料」を使用し、生産工程数を「焼成2回」と「粉碎3回」で生産することで達成できました。

また、生産量については、量産化に向けて、粉碎時間の短縮を図るため、各種粉碎メディアによるテストを行い、その結果、低クロム球を使用することにより、発生が懸念されるクロムのコンタミについては、脱鉄を行うことにより、分析値にてクロム分も含め除去できることを確認できました。

目標粒度近似に粉碎後、粉碎を継続しながら粉碎装置内部の上部に滞留している粉碎品を、真空輸送装置によるエア吸引のコントロールにより、目標粉碎粒径品を取り出すことを確立しました。

上記により、投入からの全体の粉碎サイクル時間の短縮（当初4時間を予定→今回1時間）を実現でき、24時間稼働させることで、1日当たりの目標生産量を達成することができるようになりました。

今後においては、安定した供給ができるように、更なる研究を継続して行い、準備を進めます。

【4-2. REACH・TSCA の登録】（実施機関：中島産業株）

■REACH・TSCA について

中島産業株式会社では、REACH・TSCA の登録申請、中国向け登録申請を同時進行で進め、平成31年度の登録完了を目指しましたが、モバイル機器用の生産スタートが中国となるため、先行して中国向けの登録準備を行い、中国向けの「新化学物質環境管理弁法」の登録を令和1年11月5日に登録完了しました。

REACH・TSCA については、現在、令和2年度の登録完了を目指しており、登録完了後、海外へのサンプル出荷を行う予定です。

■JIS 規格について

国内では、本物質は新規物質のため申請が必要ですが、「経産省/製造産業局/化学物質管理課/化学物質安全室」に相談した結果、現段階では、申請が必要ないとのことでした。

また、日本工業規格化について、（一財）日本規格協会/総合標準相談室と「黒色顔料単体」のJIS化への協議を重ね、JIS 規格原案を完成しました。しかし、（一財）日本規格協会と経済産業省の協議にて、『JIS化することは、中島産業（株）にとってメリットよりも、規格等を開示することで不利になる可能性がある』という助言により、取り下げました。

■特許について

特許出願については、平成30年2月8日に用途を含む追加特許出願を行い、令和元年9月27日に

国内特許が成立しました。

国際出願については、国際出願（欧米・中国・韓国）用に翻訳を行い、各国に対して日本国内特許成立を記載し、早期特許審査を申請済みです。

●その他補足事項

[着色セラミックスについて]

客先からの要望により、セラミックス材料着色用に現在、着色テスト及び、焼結体の評価中です。

[中間評価（平成 29 年 2 月）時のご助言について]

平成 29 年 2 月 1 日の中間評価の際、主原料である「酸化ランタン」は、モンゴルにマイニングがある旨のご助言を頂きましたが、未採掘でした。

昨年に引き続き調査した結果、中国とアメリカの貿易摩擦はありますが、「酸化ランタン」は鉱石も豊富にあり、軽希土のため、貿易摩擦の元素から外れております。「酸化ランタン」はアメリカ市場が拡大しているため、すでにベトナム（ベトナム産鉱石）・マレーシア（オーストラリア産鉱石）にて生産、輸出しています。

新たに資金力豊富なメジャー資源大手が、酸化ランタンを含むレアアースの精製事業を検討中で、中島産業株式会社にも状況確認のため、来社、令和 2 年 2 月にも再度来社し打ち合わせを行いました。

上記のため、「酸化ランタン」の供給は懸念材料が殆ど無いと考えています。

最終章 全体総括

研究開発の成果

学校法人学習院・学習院大学/稲熊教授をはじめ、アドバイザーの皆様、（公社）岐阜県産業経済振興センターおよび中部経済産業局の皆様のご協力により、「次世代の環境規制を見据えたコバルト・クロムフリー黒色顔料」の研究開発を3年間に渡り、じっくりと取り組むことができ、当初想定していた以上の成果を得ることができ、非常に感謝しています。

本研究開発は、規格と規制が厳しい自動車産業向けでコバルト・クロムの物質を含まない黒色顔料の提供を目指すため、黒色顔料の組成や粒径と各機能との関係を明確化し、高機能で安定供給可能な体制を確立すること、そして、開発した黒色顔料は化学物質管理制度に登録し、次世代の環境対策顔料として自動車産業を皮切りに、高級化粧品などへも展開することでした。

各テーマである「乾式粉碎による微粒子化技術の開発」、「生産工程と各性能との因果関係の解明」、「自動車ガラスの塗膜条件をクリアにする製造技術の確立」、「事業化の取組み/低コストで安定した生産工程の確立、REACH・TSCAの登録」に取り組むことで、成果としては、「高機能で、コバルト・クロムを含まない黒色顔料」を開発することができ、新たな用途での事業展開も含め体制を整えることができました。

研究後の課題・事業展開

■研究開発後の課題

本研究開発の実施により、目標をほぼ達成することができ、「コバルト・クロムフリー黒色顔料」の開発を完了することができました。

今後における課題として、量産化による需要増加に対応するため、更なる生産性・効率化の向上を図ることが求められており、下記の内容により、解決する見込みです。

- ・既存設備の改修（モーターの大型化）
- ・粉碎メディアの変更
- ・2度焼成無し品の完成 等

現在、上記の解決方法については、準備および研究開発を継続して行っており、早期に解決する予定です。

■事業化展開

本研究開発を行ったことにより、自動車ガラス用黒色顔料以外にも、「セラミックス部品向け」、「モバイル機器向け」、「携帯電話・タブレット電子部品向け」、「半導体封止材向け」などの新たな用途を見出すことができ、新たな事業展開の可能性が拡大しました。

それにより、既存の販売先だけでなく、今後においては、自動車産業をはじめ、セラミックス産業、モバイル機器産業、携帯電話産業、電子部品産業など、幅広い産業分野へのアプローチを行うことが可能となりました。

販売方法については、取引先への直接的なアプローチだけでなく、（公財）岐阜県産業経済振興センターからの紹介による自動車メーカーでの展示会や取引先が出店する展示会等に積極的に出展し、販路拡

大していきます。

また、現在、国際出願については、国際出願（欧米・中国・韓国）用に翻訳を行い、各国に対して日本国内特許成立を記載し、早期特許審査を申請済みであり、REACH・TSCAについては、現在、令和2年度の登録完了を目指しており、登録完了後、海外へのサンプル出荷を行う予定です。

日本国内だけでなく、海外展開を実施する見通しもついております、継続して事業拡大を図ります。