クロムフリー黒色無機顔料の開発とその応用

加 東 隆^a

^a 奥野製薬工業(株) 総合技術研究所 (〒 538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

Development and Application of Chromium Free Black Inorganic Pigment

Takashi KATO^a

^a R&D Laboratory, Okuno Chemical Industries Co., Ltd (1-10-25, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka 538-0044)

Keywords : Chromium Free, Black Inorganic Pigment, Manganese Oxide, Automobile Window Glass

1. はじめに

複合酸化物系顔料は、2 種類以上の金属酸化物からなる固溶体であり、その優れた耐熱性や耐久性から、窯業、塗料、樹脂およびガラスカラー等の各種分野で使用されている。自動車用窓ガラスの縁には、低融点ガラスと黒色無機顔料の混合物からなる黒色ガラスカラーが使用されている(図 1)。低融点ガラスには耐薬品性を維持しながら融点が低下できる理由で、酸化鉛を含む硼珪酸鉛ガラスが一般的に使用されてきた。しかし、2000 年の ELV (End of Life Vehicle) 指令施行により、鉛、カドミウム、6 価クロム、水銀が規制されたことで、現在では酸化鉛の代替として酸化ビスマスや酸化亜鉛を使用した鉛フリーガラスが使用されている。

黒色無機顔料のほとんどは、耐熱性、耐酸性の向上および色調調整のためにクロム酸化物を含有しており、黒色無機顔料の成分には欠かせない原料の 1 つとして多用されてきた。クロム酸化物を主成分とした黒色顔料は、顔料製造時に 3 価クロムの一部が 6 価クロムに変化するため、水洗処理等によって 6 価クロムを除去しなければならない。また、窯業や塗料等で使用する場合の加熱処理によって、顔料中のクロムが 3 価から 6 価に変化する可能性は否定できない。

REACH 規制の対象となる物質が増えている中、黒色無機顔料に対するクロムフリー化の要望が高まっている。クロムフリー黒色無機顔料としては、ストロンチウム化合物と鉄酸

化物の組成物が報告されているが¹⁾、アルコール系での粉碎となり、既存設備が使用できない工業的な課題がある。我々は、水系で作製可能なマンガン酸化物を主成分としたクロムフリー黒色無機顔料を開発した^{2)~4)}。

本報では、クロムを使用しない自動車窓ガラス用黒色ガラスカラーの特性を紹介する。

2. 自動車窓ガラス用黒色ガラスカラー

2. 1 ガラスカラーの特長

ガラス製品の意匠性、機能性向上のために使用されているガラスカラーは、ガラス粉末、無機顔料、無機フィラー(アルミナ、シリカなどの金属酸化物)などの無機成分と樹脂を有機溶剤や高級アルコールに溶解させた有機ビヒクルからなる混合物である。その混合物をガラス製品にスクリーン印刷等で塗布後、500 ~ 700 °C の高温で焼き付けることで、有機成分が熱分解し、主成分であるガラス粉末が融着した無機物の塗膜が得られる。その塗膜は塗料やグラビアなどに使用されている有機カラーに比べ、優れた耐熱性および耐久性を有する。

2. 2 自動車窓ガラス用黒色ガラスカラーの必要特性

表 1 に自動車窓ガラスの製造工程を示す。板ガラスに黒色ガラスカラーをスクリーン印刷後、焼成炉にてガラスが軟化する温度まで加熱し、黒色ガラスカラーの塗膜形成と同時に板ガラスの曲げ加工が行われる。黒色ガラスカラーには、色調の異なる車体と窓ガラス境界への意匠性付与、車体とガラスの接合に使用しているウレタン系接着剤の紫外線劣化防止といった目的があり、黒色度(意匠性)、遮光性、耐酸性(雨による変色防止能力)の特性が求められる。

3. クロムフリー顔料の作製および自動車用黒色ガラスカラーとしての評価方法

3. 1 クロムフリー黒色無機顔料の作製

表 2 に示す各金属酸化物を混合後、電気焼成炉にて 750 ~ 850 °C、4 時間焼成後、粉碎を行い、黒色無機顔料を作製した。

図 1 自動車用窓ガラス

表 1 自動車窓ガラスの製造工程

板ガラス ・洗浄
印刷 ・黒色ガラスカラーを塗布
焼成 ・曲げ加工 ・黒色ガラスカラーの塗膜形成
完成 ・車種毎の形状

表 2 クロムフリー黒色無機顔料組成

酸化物	重量比
MnO ₂	100
Fe ₂ O ₃	30 ～ 70
CuO	10
Co ₃ O ₄	5 ～ 10

3. 2 クロムフリー黒色無機顔料の評価方法

作製した黒色無機顔料 25 wt% と鉛フリー低融点ガラス粉末 75 wt% の割合で混合し、有機ビヒクルを加え、3 本ロールミルを用いて分散したペーストを作製した。ペーストをソーダライムガラス基板上に、スクリーン印刷法にて塗布し、乾燥後大気雰囲気下において 680℃、4 分保持にて焼き付け、膜厚約 10 μm の皮膜を形成した基板を試料片とした。自動車窓ガラス用ガラスカラーの要求特性である遮光性は色差計による透過率、黒色度(L 値)は分光測色計にて測定した。耐酸性は 80℃ の 0.05 mol/dm³、H₂SO₄ 水溶液に試料片を浸漬させ、非印刷面からの目視観察によって変色するまでの時間で評価した。黒色無機顔料の平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置により測定した。

4. 自動車用黒色ガラスカラーとしての評価結果

4. 1 黒色度と耐酸性

表 2 に示した黒色無機顔料組成中の Co₃O₄ を 5 重量比に固定した場合に Fe₂O₃ 重量比が黒色度および耐酸性に与える影響を図 2 に示す。Fe₂O₃ 重量比 30 ～ 70 において、クロム含有黒色顔料よりも高い黒色度(低い L 値)を示したが、Fe₂O₃ 重量比が 50 以上になると耐酸性は低下した。次に、Fe₂O₃ を 50 重量比に固定した場合に Co₃O₄ 重量比が黒色度および耐酸性に与える影響を図 3 に示す。Co₃O₄ 重量比が高くなるに伴い、黒色度は上昇し(L 値の低下)、耐酸性が低下した。従って、黒色度と耐酸性を満足する黒色無機顔料の組成は MnO₂ : Fe₂O₃ : CuO : Co₃O₄ = 100 : 50 : 10 : 5 (重量比) であった。

4. 2 黒色度に及ぼす顔料の作製温度の影響

黒色顔料組成 MnO₂ : Fe₂O₃ : CuO : Co₃O₄ = 100 : 50 : 10 : 5 (重量比) において顔料作製温度を 750℃、800℃、および 850℃ と変化させた結果、800℃ 以上で黒色度(L 値)が 27.4 に一定となったことから、顔料の作製温度は 800℃ 以上が適していた。

4. 3 透過率

図 4 に透過率に及ぼす黒色無機顔料の平均粒子径の影響を示す。平均粒子径 0.9 μm での透過率は 0.1% で、3.0 μm では透過率 3.5% と、粒子径の増大に伴い透過率が上昇した。自動車窓ガラス用黒色ガラスカラーの遮光性には 0.1% 以下の透過率が求められており、この要求を満足するための平均粒子径は 1.0 μm 以下であった。

5. ま と め

- ①マンガンを主成分とした Mn-Fe-Cu-Co 系の複合酸化物によって、黒色無機顔料のクロムフリー化が可能となった。
- ②黒色度、耐酸性を満足するためのクロムフリー黒色無機顔料組成は、MnO₂ : Fe₂O₃ : CuO : Co₃O₄ = 100 : 50 : 10 : 5 (重量比) が最適であった。
- ③クロムフリー黒色無機顔料の作製温度は 800℃ 以上であった。
- ④透過率 0.1% 以下の遮光性を満足するクロムフリー黒色無機顔料の平均粒子径は 1.0 μm 以下であった。
- ⑤開発したクロムフリー黒色無機顔料は自動車窓ガラス用

図 2 黒色度および耐酸性に及ぼす Fe₂O₃ の影響

図 3 黒色度および耐酸性に及ぼす Co₃O₄ の影響

図4 透過率に及ぼす平均粒子径の影響

黒色ガラスカラーに適用できるだけでなく、クロム含有黒色無機顔料を使用している電子レンジパネル用ガラスカラーなどの産業用ガラスカラー、チップ抵抗器用2次オーバーコートガラスへの展開が期待できる。

(Received March 31, 2015)

文 献

- 1) 中村龍哉, 梶山亮尚; 特許第4399886号
- 2) 加東 隆, 蔭久輝彦, 産一盛裕; 第10回関西表面技術フォーラム要旨集, p.36 (2008).
- 3) 加東 隆, 蔭久輝彦, 産一盛裕; 第119回講演大会要旨集, p.249 (表面技術協会, 2009).
- 4) 木村直也, 加東 隆, 蔭久輝彦, 村橋浩一郎; 第22回秋季シンポジウム要旨集, p.232 (日本セラミック協会, 2009).