

明 細 書

発明の名称：

黒色微粒子近赤外線反射材料及びその製造方法並びにその用途

技術分野

[0001] 本発明は、黒色微粒子近赤外線反射材料及びその製造方法に関する。また、それを含有した溶媒分散体、塗料、樹脂組成物、繊維組成物、更には、前記の塗料を用いた赤外線反射材に関する。

背景技術

[0002] 近赤外線反射材料は、太陽光等に含まれる近赤外線を反射する材料であって、アスファルトやコンクリート等で覆われた地表面、建築物等が吸収する赤外線量を減少させることができるため、ヒートアイランド現象の緩和や夏の建築物の冷房効率のアップなどに利用されている。具体的には、近赤外線反射材料を含む塗料を基材に塗布したり、樹脂に練り込んで成形したり、繊維を紡糸する際に練り込んだり、紡糸表面に固定したりして用いられる。近赤外線反射材料の色相としては、白色系、黒色系、有彩色系があるが、黒色系としては例えば、少なくともアルカリ土類金属元素と、チタン元素と、マンガン元素とを含むペロブスカイト型複合酸化物が知られており、マンガン含有チタン酸カルシウムは黒色でしかも優れた近赤外線反射能を有することを開示している（特許文献１を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１０－２０２４８９公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前記のマンガン含有チタン酸カルシウムは、特許文献１の実施例１０～１６に具体的に記載しており、それぞれの原料を１４００℃で焼成して、比表面積が０．３２～１．５４ｍ^２/ｇであり、その値から算出した平均粒子径が

0.86～4.25 μm の材料を製造している。これらの材料は、黒色であって優れた近赤外線反射能を有するものであるが、粒子径が0.8 μm 以上であるため、隠蔽力や着色力が十分でなく、基材等に塗布したり固定したりすると下地の隠蔽が十分でなく、また、着色力も十分でないことから、改良が求められている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、種々研究した結果、少なくともアルカリ土類金属化合物、チタン化合物、マンガン化合物を強く粉砕しながら、好ましくは湿式粉砕機で混合し、800～1100℃の比較的低い温度で焼成することにより、上記の固相反応を低温度で行っても原料の未反応残渣を少なくし、赤みの色合いを減少させることができ、しかも、低温度での固相反応により粒子成長を抑制して微細化できることから隠蔽力や着色力を改良することができることなどを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記の(1)～(17)の発明を含む。

(1) 少なくともアルカリ土類金属元素と、チタン元素と、マンガン元素とを含むペロブスカイト型複合酸化物であり、粉体のBET比表面積が3.0～150 m^2/g の範囲であり、ハンターL値が30以下であり、波長1200 nmの反射率が40%以上である黒色微粒子近赤外線反射材料であり、この黒色微粒子近赤外線反射材料は、優れた隠蔽力、着色力を有する。

(2) 粒子径が0.01～0.49 μm の範囲である前記(1)に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料であり、この黒色微粒子近赤外線反射材料は、優れた隠蔽力、着色力を有する。

(3) 前記(1)又は(2)に記載の粉体のBET比表面積は、3.0～50 m^2/g の範囲が好ましく、3.0～25 m^2/g の範囲がより好ましい。

(4) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の黒色微粒子近赤外線反射材料の波長1200 nmの反射率は、45%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、52%以上が更に好ましい。

(5) チタン酸アルカリ土類金属化合物、マンガン酸アルカリ土類金属化合

物、チタン酸マンガ酸アルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも２種以上の化合物を含む、前記（１）～（４）のいずれかに記載の黑色微粒子近赤外線反射材料であり、この黑色微粒子近赤外線反射材料は、優れた隠蔽力、着色力を有する。

（６）前記（５）に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料は、チタン酸アルカリ土類金属化合物とチタン酸マンガ酸アルカリ土類金属化合物を含むのが好ましい。

（７）組成式 $x \text{AeTiO}_{3-\gamma} \cdot y \text{Ae}' \text{MnO}_{3-\gamma} \cdot z \text{Ae}'' (\text{Ti}_\alpha \text{Mn}_\beta) \text{O}_{3-\gamma}$ （但し、 Ae 、 Ae' 、 Ae'' はそれぞれマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属元素であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。 Ti はチタン元素を、 Mn はマンガ元素を、 O は酸素元素をそれぞれ表す。 x 、 y 、 z は、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の実数であり、 $x + y + z = 1$ である。 α 、 β は、 $0 < \alpha < 1$ 、 $0 < \beta < 1$ の実数であり、 $\alpha + \beta = 1$ である。 γ は、 $0 \leq \gamma < 3$ の実数である。）で表される、請求項１～６のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料であり、この黑色微粒子近赤外線反射材料は、優れた隠蔽力、着色力を有する。

（８）前記（７）に記載の組成式において $y = 0$ である、組成式 $x \text{AeTiO}_{3-\gamma} \cdot z \text{Ae}'' (\text{Ti}_\alpha \text{Mn}_\beta) \text{O}_{3-\gamma}$ で表される化合物が好ましい。

（９）周期表第１３族元素を更に含む、前記（１）～（８）のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料であり、この黑色微粒子近赤外線反射材料は、優れた隠蔽力、着色力を有する。

（１０）少なくともアルカリ土類金属化合物、チタン化合物、マンガ化合物を湿式粉碎機で混合し、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で焼成する、製造方法であり、前記（１）～（８）のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料を製造できる。

（１１）前記（９）に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料を製造する場合には、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度での焼成前に、少なくともアルカリ土類金属

化合物、チタン化合物、マンガン化合物、更に、周期表第 13 族元素化合物を湿式粉碎機で混合するのが好ましい。

(12) 前記(10)又は(11)に記載の湿式粉碎機にはメディアを備えるのがより好ましい。

(13) 前記(1)～(9)のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料を含有する溶媒分散体である。

(14) 前記(1)～(9)のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料を含有する塗料である。

(15) 前記(1)～(9)のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料を含有することを特徴とする樹脂組成物である。

(16) 前記(1)～(9)のいずれか一項に記載の黑色微粒子近赤外線反射材料を含有することを特徴とする繊維組成物である。

(17) 基材上に前記(14)に記載の塗料が塗布されていることを特徴とする赤外線反射材である。

発明の効果

[0006] 本発明の近赤外線反射材料は、少なくともアルカリ土類金属元素と、チタン元素と、マンガン元素とを含むペロブスカイト型複合酸化物である黑色微粒子近赤外線反射材料であって、十分な黒色度と近赤外線反射能を有するとともに、微粒子であることから、優れた隠蔽力や着色力を有する。このため、近赤外線反射材料を基材等に塗布したり固定したり、練り込んだりして用いることができ、塗膜、プラスチック、繊維等に近赤外線反射能を付与することができるとともに下地の隠蔽や着色を行うことができる。

また、本発明の製造方法では、少なくともアルカリ土類金属化合物、チタン化合物、マンガン化合物等を強く粉碎しながら、好ましくは湿式粉碎機で混合することにより、低い温度での焼成によっても原料の未反応残渣を減少させることができ、黑色微粒子近赤外線反射材料を簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例、比較例で得た試料A、C、D～Gの粉末X線回折チャートである。

[図2]実施例1で得られた試料Aの粒子形状を表す電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例3で得られた試料Cの粒子形状を表す電子顕微鏡写真である。

[図4]比較例1で得られた試料Dの粒子形状を表す電子顕微鏡写真である。

[図5]比較例2で得られた試料Eの粒子形状を表す電子顕微鏡写真である。

[図6]比較例3で得られた試料Fの粒子形状を表す電子顕微鏡写真である。

[図7]比較例4で得られた試料Gの粒子形状を表す電子顕微鏡写真である。

[図8]実施例、比較例で得た試料A、C、D～Gの粉体の分光反射率を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明は、少なくともアルカリ土類金属元素と、チタン元素と、マンガン元素とを含むペロブスカイト型複合酸化物である。具体的には、チタン酸アルカリ土類金属化合物（組成式 $A e T i O_{3-\gamma}$ で示す）とマンガン酸アルカリ土類金属化合物（組成式 $A e ' M n O_{3-\gamma}$ で示す）を含んでいてもよく、チタン酸マンガン酸アルカリ土類金属化合物（組成式 $A e ' ' (T i_{\alpha} M n_{\beta}) O_{3-\gamma}$ で示す）等を含んでいてもよいが、それらの単なる混合物とは異なり、分離することができない複合酸化物である。そのため、組成式を $x A e T i O_{3-\gamma} \cdot y A e ' M n O_{3-\gamma} \cdot z A e ' ' (T i_{\alpha} M n_{\beta}) O_{3-\gamma}$ と記載することができる。組成式中、 $A e$ 、 $A e '$ 、 $A e ' '$ はそれぞれマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属元素であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。 $T i$ はチタン元素を、 $M n$ はマンガン元素を、 O は酸素元素をそれぞれ表す。 x 、 y 、 z は、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の実数であり、 $x + y + z = 1$ である。 α 、 β は、 $0 < \alpha < 1$ 、 $0 < \beta < 1$ の実数であり、 $\alpha + \beta = 1$ である。 γ は、 $0 \leq \gamma < 3$ の実数である。組成式 $A e ' ' (T i_{\alpha} M n_{\beta}) O_{3-\gamma}$ で示すチタン酸マンガン酸アルカリ土類金属化合物は、チタン酸アルカリ土類金属化合物にマンガンを固溶（ドーピング）したものでもよく、マン

ガン酸アルカリ土類金属化合物にチタンを固溶（ドーピング）したものでもよい。

[0009] 前記のアルカリ土類金属元素としては、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選ばれる少なくとも一種が近赤外線反射能に優れ、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物を形成するため好ましい。アルカリ土類金属元素であるマグネシウム元素は、単独で用いると一般に、イルメナイト型構造となるが、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のマグネシウム以外のアルカリ土類金属元素とマグネシウム元素とを併用すると、ペロブスカイト型構造の複合酸化物となり、しかも、マグネシウムを添加しないものに比べても優れた近赤外線反射能を有するため、好ましい。マグネシウムの含有量は、近赤外線反射能等の所望の性能に応じて適宜設定することができ、マグネシウムの元素（Mg）とマグネシウム以外のアルカリ土類金属（A）の原子比（各原子の個数の比であり、モル比ということもある）が $1.0 \times 10^{-6} \leq \text{Mg} / \text{A} \leq 0.20$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \leq \text{Mg} / \text{A} \leq 0.12$ が更に好ましい。ここで、「Mg」はマグネシウムの元素のモル数を表し、「A」はマグネシウム以外のアルカリ土類金属の元素のモル数を表す。

[0010] 本発明の近赤外線反射材料は、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の周期表第13族元素を更に含んでいてもよい。周期表第13族元素を含有させると、それを添加しないものに比べても優れた近赤外線反射能を有するため、より好ましく、周期表第13族元素のうちアルミニウム、ガリウムから選ばれる少なくとも一種を含有させると、特に優れた近赤外線反射能を有することからより一層好ましい。周期表第13族元素は、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子表面及び／又は粒子内部に存在すればよく、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子内部に存在するのが好ましい。周期表第13族元素の含有量は、所望の近赤外線反射能等の性能に応じて適宜設定することができ、チタン元素（Ti）と周期表第13族元素（Al）の原子比（モル比）が $0.0005 \leq \text{Al} / \text{Ti} \leq 1.5$ となる量を含有させるのが好まし

い。ここで、「A l」は周期表第13族元素のモル数を表し、「T i」はチタン元素のモル数を表し、それらの原子比（モル比） $A l / T i$ の値が0.0005～1.5の範囲であると、優れた近赤外線反射能を有するため好ましく、より好ましくは $0.001 \leq A l / T i \leq 0.45$ であり、更に好ましくは $0.005 \leq A l / T i \leq 0.35$ であり、最も好ましくは $0.005 \leq A l / T i \leq 0.25$ である。 $A l / T i$ の値が0.0005以上になると添加効果が十分でないという問題を回避できるため好ましく、 $A l / T i$ の値が1.5以下になると、別相の生成が開始されるという問題を回避できるため好ましい。

[0011] また、本発明の近赤外線反射材料は、前記のアルカリ土類金属元素、チタン元素、マンガン元素を含有させたペロブスカイト型複合酸化物において、あるいは、更にホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の周期表第13族元素を含有させたペロブスカイト型複合酸化物において、更に亜鉛元素を含有させてもよい。亜鉛元素を含有させると、それを添加しないものに比べても優れた近赤外線反射能を有するため好ましい。亜鉛元素は、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子表面及び／又は粒子内部に存在すればよく、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子内部に存在するのが好ましい。亜鉛元素の含有量は、所望の近赤外線反射能等の性能に応じて適宜設定することができ、チタン元素（T i）と亜鉛元素（Z n）の原子比（モル比）が $1.0 \times 10^{-6} \leq Z n / T i \leq 0.20$ となる量を含有させるのが好ましい。ここで、「Z n」は亜鉛元素のモル数を表し、「T i」はチタン元素のモル数を表し、それらの原子比（モル比）である $Z n / T i$ の値が $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2$ の範囲であると、優れた近赤外線反射能を有するため好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \leq Z n / T i \leq 0.15$ であり、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \leq Z n / T i \leq 0.12$ である。 $Z n / T i$ の値が 1.0×10^{-6} より小さくなると添加効果が十分でないため好ましくなく、 $Z n / T i$ の値が0.20より大きくなると、別相の生成の開始や粉体色の大幅な変化が見られるため好ましくない。

[0012] 本発明の近赤外線反射材料が、 ABO_3 型ペロブスカイト型構造を有する場合は、前記のアルカリ土類金属元素の含有量を a モルとし、チタン元素、マンガン元素、周期表第 13 族元素及び亜鉛元素の含有量の合計量を b モルとすると、それらの比 a/b が通常 1 になるように調整されるが、 $1 < a/b \leq 1.5$ となるような組成、すなわち、アルカリ土類金属元素の含有量を 1 倍よりも多く、1.5 倍以下にすると、 $a/b = 1$ のものに比べて、優れた近赤外線反射能を有するため、より好ましいものである。 $1 < a/b < 1.5$ の範囲であると、比較的低い温度で焼成しても、ペロブスカイト型構造以外の別相ができにくいので更により好ましい。

[0013] 近赤外線反射材料に含まれるアルカリ土類金属元素、チタン元素、マンガン元素、周期表第 13 族元素、亜鉛元素の量は蛍光 X 線分析から求め、それらの成分の価数から電荷バランスを維持するのに必要な酸素の量を算出する。また、近赤外線反射材料の結晶構造は X 線回折により確認することができる。

[0014] 本発明の近赤外線反射材料がどのような成分組成で構成されているかは粉末 X 線回折 ($CuK\alpha$ 線) において確認することができ、ブラック角 (2θ) が $30 \sim 40^\circ$ の範囲に出現するピークの位置を調べる。対象とするピークは、微小なものではなく明確なものとする。粉末 X 線回折のブラック角 (2θ) が $30 \sim 40^\circ$ の範囲に三つのピークが見られると三種の複合酸化物で構成されていることになり、二つのピークが見られると二種の複合酸化物で構成されていることになり、一つのピークが観察されると一種の複合酸化物で構成されていることになる。それぞれのピーク位置は、シフトする場合があり、例えばチタン酸カルシウムにマンガンをドーピング (固溶) するとドーピング量を増やすにともなってチタン酸カルシウムのピークが高角側にシフトするのが観測される。本発明では、二種以上の複合酸化物で構成されているのが好ましく、そのため、粉末 X 線回折においてブラック角 (2θ) が $30 \sim 40^\circ$ の範囲、特に $32 \sim 36^\circ$ の範囲において少なくとも二つのピークを有するものがより好ましい。具体的には、組成式 $x A e T i O_{3-\gamma}$ と $y A e$

$\text{MnO}_{3-\gamma}$ との二種、あるいは組成式 $x\text{Ae}^{++}(\text{Ti}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_{3-\gamma}$ と $z\text{Ae}^{++}(\text{Ti}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_{3-\gamma}$ との二種、又は $y\text{Ae}^{++}\text{MnO}_{3-\gamma}$ と $z\text{Ae}^{++}(\text{Ti}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_{3-\gamma}$ との二種が微粒子を製造できるためより好ましい。

[0015] 本発明の近赤外線反射材料は、チタン酸マンガノ酸アルカリ土類金属化合物（組成式 $\text{Ae}^{++}(\text{Ti}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_{3-\gamma}$ で示す）を含むものが好ましく、ペロブスカイト型複合酸化物の格子点にある溶媒原子（具体的にはアルカリ土類金属、チタンの原子）が溶質原子（具体的にはマンガンの原子、周期表第13族原子、あるいは亜鉛原子）と置換した置換型固溶体を形成したり、あるいは、ペロブスカイト型複合酸化物の格子間隙に溶質原子が入った侵入型固溶体を形成したりして、複合酸化物の粒子内部及び／又は粒子表面内部に溶質原子が固溶し含有されているのが好ましいと考えられる。更に詳細にはチタンの溶媒原子に前記のマンガノ、周期表第13族元素、あるいは亜鉛の溶質原子が置換した固溶体を形成しているのが好ましいと推察している。複合酸化物は、ペロブスカイト型構造を維持しているのが好ましく、 ABO_3 型構造では、マンガノ元素を前記の0.01 ≤ α/β ≤ 3.0の範囲で含有させると、原子比（モル比）で $\text{Ae}^{++}:\text{Ti}:\text{Mn}:\text{O}=1:\alpha:\beta:3$ で表すと β はほぼ0.01～0.75の範囲となる。マンガノ元素、周期表第13族元素、あるいは亜鉛元素を含有していることはX線回折の結果から複合酸化物以外の別相のピークが現れないことで確認することができる。

[0016] 本発明の近赤外線反射材料には、不可避免的に各種原料由来の不純物が混入している場合があるが、Crはできる限り含有していないのが好ましく、不純物として含有していても1質量%以下であり、特に安全性の懸念がある Cr^{6+} の含有量は10ppm以下であるのが好ましい。また、原料の未反応残渣もできる限り含有していないのが好ましく、特に1質量%以下が好ましい。

[0017] 本発明の近赤外線反射材料は、粉体のBET比表面積値（窒素吸着による一点法を採用）が3.0～150 m^2/g の範囲である。BET比表面積値が3.0 m^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たりして、隠蔽力が劣り着色力が低下する。より好ましくは $3.0 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $3.0 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積の測定は、Mac sorb HM model 1220（マウンテック社製）で行うことができる。このBET比表面積値から、下記式1により球状に見なした平均粒子径を算出することができる。BET比表面積値から算出される平均粒子径は $0.01 \sim 0.49 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.03 \sim 0.49 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.06 \sim 0.49 \mu\text{m}$ が更に好ましい。この平均粒子径は粒子形状、粒度分布等の影響により、電子顕微鏡写真から算出される平均粒子径とは異なる場合がある。

$$\text{式1: } L = 6 / (\rho \cdot S)$$

ここで、 L は平均粒子径（ μm ）、 ρ は試料の密度（ g/cm^3 ）、 S は試料のBET比表面積値（ m^2/g ）である。ここで、チタン酸アルカリ土類金属化合物とマンガン酸アルカリ土類金属化合物の密度（真比重）を用い、それぞれの含有量を想定して、試料の密度を算出している。例えば、 CaTiO_3 の密度は 4.04 、 CaMnO_3 の密度は 4.53 としている。

[0018] 本発明の近赤外線反射材料は、製造条件を変更することにより、種々の粒子形状や粒子径を有するものとすることができる。粒子形状としては例えば板状、粒状、略球状、針状、不定形状等であってもよく、電子顕微鏡写真から測定される平均粒子径（粒子1個の最大径の算術平均値）としては $0.005 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の場合には、粒子サイズが大きすぎるため、隠蔽力が劣り着色力が低下するという問題を回避できるので好ましい。平均粒子径が $0.005 \mu\text{m}$ 以上の場合には、塗料中への分散が困難となる場合があるという問題を回避できるので好ましい。このため、平均粒子径は好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

[0019] 本発明の近赤外線反射材料の粉体色は、黒色系である。その黒色度は前記と同じHunter Lab色空間（Lab表色系）の明度指数L値（ハン

ターL値といい、小さいほど黒色度が強い)で表して30以下が好ましく、28以下がより好ましく、25以下が更に好ましい。このように本発明の近赤外線反射材料は、明度指数L値を低くすることができるため、黒色系顔料として用いることができる。また、L値と同様にして求められるLab表色系のa値、b値は、例えばa値が-5~20程度に赤味を抑えることができ、b値が-5~10程度に黄色味を抑えることができる。近赤外線反射能は粉体色に応じて変化し、赤外線を吸収し易い黒色系では、赤外線を反射する白色系に比べて近赤外線反射能は比較的低いが、近赤外線反射能を波長1200nmの反射率で示すと、反射率が40%以上であり、好ましくは45%以上であり、より好ましくは50%以上であり、更に好ましくは52%以上である。

[0020] 本発明の近赤外線反射材料は一つの複合酸化物であり、その複合酸化物を構成する各成分組成の混合物とは異なることを確認するには、前記のアルカリ土類金属元素のチタン化合物と、前記のアルカリ土類金属元素のマンガン化合物とを混合して同じ組成とした試料に比べると明らかである。すなわち、本発明の近赤外線反射材料は、この比較試料に比べて、その粉体のL値が小さく、粉体の波長1200nmでの反射率が大きく、しかも、下記の方法で評価した相対着色力 K_r で表した着色力と、コントラスト比(CR比)で表した隠蔽力がいずれも大きく、黒色度の指標であるL値が低い。

[0021] (1) 相対着色力の比較評価

二酸化チタン顔料(TiO_2)とそれ以外の混合物の質量割合を3対1とする範囲で、JIS K 5101-3-3記載の光度計法を用いる。二酸化チタン顔料(TiO_2)と本発明の黒色微粒子近赤外線反射材料との混合品の着色力が、前記の二酸化チタン顔料(TiO_2)と、前記の黒色微粒子近赤外線反射材料と同程度であるBET比表面積と成分組成を有するチタン酸アルカリ土類金属化合物とマンガン酸アルカリ土類金属化合物との混合品の着色力に対する相対着色力 K_r (波長 $\lambda=555\text{nm}$ における)で表して、105%以上が好ましく、110%以上が更に好ましい。

[0022] (2) L 値の比較評価

二酸化チタン顔料とそれ以外の混合物の質量割合を 3 対 1 とする範囲での塗膜の L 値を用いる。二酸化チタン顔料 (TiO_2) と本発明の黑色微粒子近赤外線反射材料との混合品の L 値が、前記の二酸化チタン顔料 (TiO_2) と、前記の黑色微粒子近赤外線反射材料と同程度である B E T 比表面積と成分組成を有するチタン酸アルカリ土類金属化合物とマンガン酸アルカリ土類金属化合物との混合品の L 値とを比較して、本発明混合品の L 値が、この比較試料の L 値に対して 95% 以下であることが好ましく、90% 以下であることが更に好ましい。

[0023] (3) 隠蔽力測定方法

試料をメノウ乳鉢で十分に粉砕した後、アルキド／メラミン処方 (PVC (顔料体積濃度) 19.2%、SVC (固形分体積濃度) 45.3%) で塗料を作成した。この作成した塗料に対して、上記のフィラー (試料) を除いたクリア樹脂 (アルキド／メラミン樹脂、NV40%) で 5 倍希釈し、隠蔽力試験紙上にバーコーターを用いて塗布した。乾燥後、測色色差計 ZE2000 (日本電色工業社製) にて、XYZ 表示系における下地白色の Y 値 (Y_w) 及び下地黒色の Y 値 (Y_b) を測色し、コントラスト比 (CR) として Y_b/Y_w を算出する。この CR 比が大きいと隠蔽力がよいことを示す。

[0024] 本発明の近赤外線反射材料は、塗料、インキ、プラスチック、セラミック、電子材料などに用いることができるが、配合する溶剤、樹脂への分散性を高めるなどのために、必要に応じて粒子表面に無機化合物及び／又は有機化合物を被覆してもよい。無機化合物としては、例えば、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、アンチモン、リン及びスズから選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましく、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、アンチモン及びスズは酸化物、水和酸化物又は水酸化物の化合物がより好ましく、リンはリン酸又はリン酸塩の化合物がより好ましい。有機化合物としては、例えば、有機ケイ素化合物、有機金属化合物、ポリオール類、アルカノールアミン類又はその誘導体、高級脂肪酸類又はその金属塩、高級炭

化水素類又はその誘導体等が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0025] また、本発明の近赤外線反射材料は、アルカリ土類金属元素、チタン元素、マンガン元素を含んでおり、必要に応じて更にホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の周期表第13族元素、亜鉛元素を含有しているが、アルカリ土類金属元素、マンガン元素等は水に溶出する場合があります、特に酸性の水に溶出し易い。このため水溶出性を抑制する必要がある場合は、近赤外線反射材料の粒子表面に無機化合物を被覆させるのが有効である。このような無機化合物としては、例えば、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、アンチモン、リン及びスズから選ばれる少なくとも1つの化合物が挙げられ、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、アンチモン及びスズは酸化物、水和酸化物又は水酸化物の化合物がより好ましく、リンはリン酸又はリン酸塩の化合物がより好ましい。特に、ケイ素、アルミニウムの酸化物、水和酸化物又は水酸化物が好ましい。ケイ素の酸化物、水和酸化物又は水酸化物（以下、シリカという場合がある）は、高密度シリカ又は多孔質シリカを形成するものがより好ましい。シリカ被覆処理の際のpH範囲に応じて、被覆されるシリカが多孔質となったり、非多孔質（高密度）となったりするが、高密度シリカであると緻密な被覆を形成し易いため、近赤外線反射材料の水溶出性の抑制効果が高くより好ましい。そのため、近赤外線反射材料の粒子表面に高密度シリカの第一被覆層を存在させ、その上に多孔質シリカの第二被覆層あるいはアルミニウムの酸化物、水和酸化物、水酸化物（以下、アルミナという場合がある）を存在させてもよい。シリカ被覆は電子顕微鏡で観察することができる。無機化合物の被覆量は適宜設定することができ、例えば、近赤外線反射材料に対して0.1～50質量%が好ましく、1.0～20質量%がより好ましい。無機化合物の量は蛍光X線分析、ICP発光分析等の通常の方法で測定することができる。

[0026] また、本発明の黒色微粒子近赤外線反射材料の製造方法は、少なくともアルカリ土類金属化合物、チタン化合物、マンガン化合物を強く粉砕しながら

、好ましくは湿式粉碎機で混合し、 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成する。また、必要に応じて、周期表第13族化合物、亜鉛化合物を含有させる場合も同様に、強く粉碎しながら、好ましくは湿式粉碎機で混合する。アルカリ土類金属化合物としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の酸化物、水酸化物、炭酸塩等を用いることができ、チタン化合物、マンガン化合物、亜鉛化合物としてはそれぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩等を用いることができる。また、周期表第13族元素化合物としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の酸化物、水酸化物、炭酸塩等を用いることができる。これらの原料を秤量し、強く粉碎しながら、好ましくは湿式粉碎機を用いて混合する。原料を強く粉碎しながら混合することが可能な粉碎機としては、例えば、乾式粉碎機や湿式粉碎機が挙げられる。

乾式粉碎機としては公知の機器を適宜用いることができ、例えば、乾式ジェットミル、ハンマーミル、乾式ビーズミル、インペラーミル、ボールミルを用いることができる。

また、湿式粉碎機としては公知の機器を適宜用いることができ、ビーズミル、サンドグライNDERミル、媒体攪拌ミル等のメディアを用いる湿式粉碎機、あるいは攪拌ミル、ディスクミル、インラインミル、ジェットミル等のメディアを用いない湿式粉碎機を用いることができる。本発明では、湿式粉碎機を用いると乾式粉碎機よりも強い粉碎が可能であり、原料の粒子径を十分小さくし、十分に混合できるため好ましい。原料を十分に混合するためにメディアを用いた湿式粉碎機、例えばボールミル、湿式ビーズミル等が特に好ましい。上記のように強く粉碎することによって、原料粉体の累積90%粒子径を $1.5\mu\text{m}$ 以下にすることができる。特に $1.3\mu\text{m}$ 以下とすると好ましい。（累積90%粒子径はレーザー回折／散乱法により求める。分散媒には水を用い、屈折率は2.00に設定する。）本発明では、湿式粉碎の際に、分散剤を添加してもよく、例えば、ポリオキシアルキレン系、ポリカルボン酸系等の高分子分散剤を用いるのが好ましい。分散剤の添加量は、適宜設定することができる。それぞれの原料を混合した後、必要に応じてろ過し

乾燥したり、噴霧乾燥したりしてもよい。

[0027] 次いで、前記の原料化合物の混合物を必要に応じて造粒及び／又は成形した後、焼成する。焼成の温度は800～1100℃の範囲であり、850～1050℃がより好ましく、900～1050℃が更に好ましい。焼成温度が1100℃より高いと生成物の粒子径が大きくなり隠蔽力や着色力が低下する。また、焼成温度が800℃より低いと未反応残渣が残存し赤目の色相になり易い。原料を強く粉碎しながら混合した混合物を用いることにより、通常では未反応残渣が残存し易い前記温度範囲においてもペロブスカイト型酸化物、特に二種以上のペロブスカイト型複合酸化物を含む粒子径の小さな生成物が得られ易く、着色力と黒色度のバランスの取れた近赤外線反射材が得られる。なお、焼成温度が1100℃より高いと、一種類のペロブスカイト型複合酸化物が得られ易くなる。焼成時の雰囲気はいずれの雰囲気でも行えるが、十分な近赤外線反射能を保持するためには空気中で焼成するのが好ましい。焼成時間は適宜設定することができるが、0.5～24時間が好ましく、1.0～12時間がより好ましい。0.5時間以上にすると、反応が十分に進まないことが多いという問題を回避できるので好ましく、一方、24時間以下にすると、焼結により粒子の硬度が高くなったり、異常に粗大な粒子が生成したりする場合があるという問題を回避できるので好ましいからである。焼成装置は、電気炉やロータリーキルン等を適宜用いることができる。周期表第13族化合物、あるいは亜鉛化合物を混合する場合であってこれらの化合物の量が少量である場合は、チタン化合物の粒子表面及び／又は粒子内部に予め存在させると固相合成反応が均一に行われ均質な近赤外線反射材料が得られ易いため、好ましい。このようなことから、チタンの酸化物、水和酸化物、水酸化物等の化合物の粒子表面に、周期表第13族の化合物、あるいは亜鉛化合物を予め析出させ存在させたり、粒子内部に予め存在させたりすると、周期表第13族元素、あるいは亜鉛元素がペロブスカイト型複合酸化物の粒子内部に存在し易く、好ましい。その方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0028] また、前記の焼成反応をより均一に行うため、あるいは近赤外線反射材料の粒子径をより均一にするために焼成処理剤（粒度調整剤）を原料化合物の混合物に添加して焼成してもよい。このような焼成処理剤としては例えば、アルカリ金属化合物、シリカ、ケイ酸塩等のケイ素化合物、酸化スズ、水酸化スズ等のスズ化合物等や、前記のホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の周期表第13族元素の化合物も用いることができるが、これらに限定されるものではなく、種々の無機化合物又は有機化合物を用いることができる。焼成処理剤（粒度調整剤）の添加量は、適宜設定することができるが、近赤外線反射能を低減させない程度の量が好ましい。特に、アルカリ金属化合物を原料化合物の混合物に添加し焼成すると、近赤外線反射材料の粒子径がより均一なものが得られ易いため好ましい。しかも、アルカリ金属化合物を添加すると、焼成後の粉碎が比較的容易になるなどの利点もある。また、得られた近赤外線反射材料にアルカリ金属化合物が残存していても近赤外線反射能への悪影響は認められず、水洗により溶解して除去することもできる。アルカリ金属化合物としては、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム等のカリウム化合物、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物、塩化リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物などを用いることができる。アルカリ金属化合物の添加量は、原料化合物の混合物100質量部に対して、アルカリ金属を酸化物（ K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O など）に換算して0.01～15質量部が好ましく、0.1～6質量部がより好ましい。

[0029] 前記の方法により得られた複合酸化物を再度焼成すると、複合酸化物の結晶性がより高くなり、それによりアルカリ土類金属元素、マンガン元素等の水溶出性を抑制することができるため好ましい。再度焼成の温度は200～1100℃の範囲が好ましく、400～1100℃がより好ましい。再度焼成時の雰囲気はいずれの雰囲気でも行えるが、十分な近赤外線反射能を保持するためには空気中で焼成するのが好ましい。再度焼成の時間は適宜設定す

ることができるが、0.5～24時間が好ましく、1.0～12時間がより好ましい。

[0030] このようにして得られた近赤外線反射材料の粒子表面に、無機化合物や有機化合物を被覆するには、二酸化チタン顔料等の従来の表面処理方法を用いることができ、具体的には近赤外線反射材料のスラリーに無機化合物や有機化合物を添加し被覆するのが好ましく、スラリー中で無機化合物や有機化合物を中和し析出させて被覆するのがより好ましい。また、近赤外線反射材料の粉末に、無機化合物や有機化合物を添加し混合して被覆させてもよい。

[0031] 具体的に近赤外線反射材料の粒子表面に高密度シリカ被覆を行うには、まず、近赤外線反射材料の水性スラリーをアルカリ化合物（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）やアンモニアなどによりpHを8以上、好ましくは8～10に調整した後、加温して70℃以上、好ましくは70～105℃とする。次いで、近赤外線反射材料の水性スラリーに対してケイ酸塩を添加する。ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどの種々のケイ酸塩を使用することができる。ケイ酸塩の添加は、通常15分間以上かけて行うのが好ましく、30分間以上がより好ましい。次いで、ケイ酸塩の添加終了後必要に応じて更に十分に攪拌し混合した後、スラリーの温度を好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上に維持しながら、酸で中和する。ここで使用する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸などが挙げられ、これらによりスラリーのpHを好ましくは7.5以下、より好ましくは7以下に調整して、近赤外線反射材料の粒子表面に高密度シリカを被覆することができる。

[0032] また、近赤外線反射材料の粒子表面に多孔質シリカ被覆を行うには、まず、近赤外線反射材料の水性スラリーに、例えば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸などの酸を添加してpHを1～4、好ましくは1.5～3に調整する。スラリー温度は50～70℃に調整するのが好ましい。次に、スラリーpHを前記範囲に保持しながら、ケイ酸塩と酸とを添加して多孔質シリカの被覆を形成する。ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどの

種々のケイ酸塩を使用することができる。ケイ酸塩の添加は、通常15分間以上かけて行うのが好ましく、30分間以上がより好ましい。ケイ酸塩の添加終了後必要に応じて、アルカリ化合物を添加し、スラリーのpHを6～9程度に調整して、近赤外線反射材料の粒子表面に多孔質シリカを被覆することができる。

[0033] 一方、近赤外線反射材料の粒子表面にアルミナ被覆を行うには、まず、近赤外線反射材料のスラリーを水酸化ナトリウム等のアルカリでpHを8～9に中和した後50℃以上の温度に加熱し、次に、アルミニウム化合物と酸性水溶液とを同時並行で添加するのが好ましい。アルミニウム化合物としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等のアルミン酸塩を好適に用いることができ、酸性水溶液としては、硫酸、塩酸、硝酸等の水溶液を好適に用いることができる。前記の同時並行での添加とは、アルミニウム化合物と酸性水溶液のそれぞれを別々に少量ずつ連続的あるいは間欠的に反応器に添加する方法をいう。具体的には反応器内のpHを8.0～9.0に保ちながら両者を10分～2時間程度かけて同時に添加するのが好ましい。アルミニウム化合物と酸性水溶液を添加後、酸性水溶液を更に添加しpHを5～6程度に調整するのが好ましい。

[0034] 前記の無機化合物や有機化合物を被覆した複合酸化物を再度焼成すると、複合酸化物の結晶性がより高くなり、それによりアルカリ土類金属元素、マンガン元素等の水溶出性を抑制することができるため好ましい。再度焼成の温度は200～1100℃の範囲が好ましく、400～1100℃がより好ましい。再度焼成時の雰囲気はいずれの雰囲気でも行えるが、十分な近赤外線反射能を保持するためには空気中で焼成するのが好ましい。再度焼成の時間は適宜設定することができるが、0.5～24時間が好ましく、1.0～12時間がより好ましい。

[0035] 前記の方法により得られた複合酸化物は、粉末、成形体等種々の形態で 사용할ことができるが、粉末として用いる場合には、必要に応じて適宜粉砕して粒度を整えてもよく、成形体として用いる場合は、粉末を適当な大きさ

、形に成形してもよい。粉碎機は例えば、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉碎機、ローラーミル、パルベライザー等の摩砕粉碎機、ジェットミル等の気流粉碎機を用いることができる。成形機は例えば押出し成形機等の汎用の成形機、造粒機を用いることができる。

[0036] また、本発明の近赤外線反射材料は、十分な近赤外線反射能を有するが、その他の近赤外線反射能を有する化合物を混合すると、より一層近赤外線反射能を高めることができ、あるいは、特定波長の反射能を補完することができる。近赤外線反射能を有する化合物としては、従来から使用されているものを用いることができ、具体的には二酸化チタン、鉄－クロム系、マンガナービスマス系、イットリウム－マンガン系等の無機化合物が好ましい。近赤外線反射能を有する化合物の種類、混合割合は、その用途に応じて適宜選定することができる。

[0037] また、本発明の近赤外線反射材料は、黒色系の色調を持つが、これにその他の顔料を混合すると、黒色度をより強くしたり、あるいは灰色に調色したり、赤色、黄色、緑色、青色の中間色等の色彩を有するものとすることができる。前記の顔料としては、無機顔料、有機顔料、レーキ顔料等を使用することができる。具体的には、無機顔料としては二酸化チタン、亜鉛華、沈降性硫酸バリウム等の白色顔料、酸化鉄等の赤色顔料、ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等の青色顔料、カーボンブラック等の黒色顔料、アルミニウム粉等の顔料が挙げられる。有機顔料としては、アントラキノン、ペリレン、フタロシアニン、アゾ系、アゾメチアゾ系等の有機化合物が挙げられる。顔料の種類、混合割合は、色彩・色相に応じて適宜選定することができる。

[0038] 次に、本発明は、黒色微粒子近赤外線反射材料を含有する溶媒分散体である。溶媒として、水等の無機溶媒やアルコール類、アルキル類、グリコール類、エーテル類、ケトン類、ベンゼン類、アセテート類等の有機溶媒、無機溶媒と有機溶媒の混合溶媒を用いることができる。近赤外線反射材料の濃度は適宜調整することができ、1～1000g/l程度が好ましい。溶媒分散

体には、分散剤、顔料、充填剤、骨材、増粘剤、フローコントロール剤、レベリング剤、硬化剤、架橋剤、硬化用触媒などを配合することができる。溶媒分散体を製造するには、従来の方法で行うことができ、近赤外線反射材料を湿式粉砕機で溶媒に分散させるのが好ましい。湿式粉砕機としては公知の機器を適宜用いることができ、ビーズミル、サンドグラインダーミル、媒体攪拌ミル等のメディアを用いる湿式粉砕機、あるいは攪拌ミル、ディスクミル、インラインミル、ジェットミル等のメディアを用いない湿式粉砕機を用いることができる。本発明では、近赤外線反射材料を十分に分散させるためにメディアを用いた湿式粉砕機が好ましい。

[0039] 次に、本発明は、前記の近赤外線反射材料を含有することを特徴とする塗料であって、本発明の塗料には、インキやインクといわれる組成物を含む。また、本発明は、前記の近赤外線反射材料を含有することを特徴とする樹脂組成物である。また、本発明は、前記の近赤外線反射材料を含有することを特徴とする繊維組成物である。また、本発明は、前記の近赤外線反射材料を配合してなる塗料が基材上に塗布されていることを特徴とする近赤外線反射材である。

[0040] 本発明の近赤外線反射材料は、塗料、インキやフィルム等のプラスチック成形物などの樹脂に含有されると、その優れた近赤外線反射能を利用した組成物とすることができる。塗料、インキ、樹脂組成物には、樹脂に対して近赤外線反射材料を任意の量で含有することができ、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。また、そのほかにそれぞれの分野で使用される組成物形成材料を配合し、更に各種の添加剤を配合してもよい。

[0041] 具体的には、塗料やインキとする場合、塗膜形成材料又はインキ膜形成材料のほかに、溶剤、分散剤、顔料、充填剤、骨材、増粘剤、フローコントロール剤、レベリング剤、硬化剤、架橋剤、硬化用触媒などを配合することができる。塗膜形成材料としては例えば、アクリル系樹脂、アルキド系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂などの有機系成分や、

オルガノシリケート、オルガノチタネート、セメント、石膏などの無機系成分を用いることができる。インキ膜形成材料としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩酢ビ系樹脂（塩化ビニル系と酢酸ビニル系の共重合樹脂）、塩素化プロピレン系樹脂などを用いることができる。これらの塗膜形成材料、インキ膜形成材料には、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂など各種のものを制限なく用いることができ、モノマーやオリゴマーの紫外線硬化性樹脂を用い、光重合開始剤や光増感剤を配合し、塗布後に紫外光を照射して硬化させると、基材に熱負荷を掛けず、硬度や密着性の優れた塗膜が得られるので好ましい。

[0042] 本発明の塗料は基材上に塗布して近赤外線反射材を製造することができる。この近赤外線反射材は赤外線の遮蔽材として、更には遮熱材としても用いることができる。つまり、本発明の塗料は赤外線反射材として用いることができる。基材としては、種々の材料、材質のものを用いることができる。具体的には各種建材や土木材料等を使用することができ、製造された近赤外線反射材は、家屋や工場等の屋根材、壁材又は床材、あるいは、道路や歩道を構成する舗装材などとして使用することができる。近赤外線反射材の厚みは、各種の用途に応じて任意に設定でき、例えば、屋根材として用いる場合には、概ね0.1～0.6 mm、好ましくは0.1～0.3 mmとし、舗装材として用いる場合には、概ね0.5～5 mm、好ましくは1～5 mmとする。基材上に塗布するには、塗布、吹き付けによる方法や、コテによる方法が可能であり、塗布後必要に応じて乾燥したり、焼付けしたり、養生したりしてもよい。

[0043] また、樹脂組成物とする場合、樹脂のほかに、顔料、染料、分散剤、滑剤、酸化防止材、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、殺菌剤などを本発明の近赤外線反射材料とともに練り込み、フィルム状、シート状、板状などの任意の形状に成形する。樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ乳酸

系樹脂などの熱可塑性樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂などの熱硬化性樹脂を用いることができる。このような樹脂組成物は、フィルム、シート、板等の任意の形状に成形して、工業用、農業用、家庭用等の近赤外線反射材として用いることができる。また、赤外線を遮蔽して遮熱材としても用いることができる。

- [0044] 本発明の近赤外線反射材料を含有する繊維組成物であって、衣類、織布、不織布、壁紙等に近赤外線反射能を付与することができる。繊維としては公知のものを用いることができ、例えばレーヨン等のセルロース再生繊維、ナイロン等のポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルや、アクリル繊維、炭素繊維等が挙げられる。近赤外線反射材料は、繊維を紡糸する際に練り込んだり、紡糸表面に固定したりして用いることができ、これらの方法は従来の方法を適宜用いることができる。また、繊維に対して近赤外線反射材料を任意の量を含有することができ、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上である。

実施例

- [0045] 以下、本発明を実施例、比較例により説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

[0046] 実施例 1

炭酸カルシウム CaCO_3 （高純度化学研究所製、純度99.99%）3.62g、高純度二酸化チタン（石原産業製PT-301、純度99.99%）2.02g、二酸化マンガン MnO_2 （高純度化学研究所製、純度99.99%）0.94g及び α -アルミナ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （高純度化学研究所製、純度99.99%）0.01gを分取し、140mlのマヨネーズ瓶の中に入れ、更にジルコニアビーズ及び純水を加え、ペイントシェーカー（レッドデビル社製）で十分に混合及び攪拌した後、アルミナルツボに所定量入れ、1050℃で4時間焼成を行って、ペロブスカイト型構造のチタン、マンガン、カルシウム及びアルミニウムを含有した複合酸化物（試料A）を得た。粉碎混合後の原料粉体の累積90%粒子径は1.26 μm であった。測定には

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（L A - 9 1 0 堀場製作所製）を用いた。

試料Aのマンガンとチタンの原子比（モル比）を Mn/Ti と表記すると、その値は0.43であり、アルミニウムとチタンの原子比（モル比）を Al/Ti と表記すると、その値は0.007であり、X線回折の結果（図1）から、ブラック角（ 2θ ）が $30\sim 40^\circ$ の範囲において二つのピークを有していることが分かった。これらは $CaTiO_3$ と $Ca(Ti_\alpha Mn_\beta)O_3$ と考えられる。

[0047] 実施例2

炭酸カルシウム $CaCO_3$ （高純度化学研究所製、純度99.99%）100g、高純度二酸化チタン（石原産業製PT-301、純度99.99%）39.9g、二酸化マンガン MnO_2 （高純度化学研究所製、純度99.99%）42.2g、 α -アルミナ $\alpha-Al_2O_3$ （高純度化学研究所製、純度99.99%）1.53g及びポリオキシアルキレン系分散剤を分取し、湿式媒体攪拌ミル（ビーズミル）であるダイノミル粉砕装置（Multi-Lab、シンマルエンタープライゼス社製）で十分に混合及び攪拌した後、アルミナ坩堝に所定量入れ、 $1000^\circ C$ で4時間焼成を行って、ペロブスカイト型構造のチタン、マンガン、カルシウム及びアルミニウムを含有した複合酸化物（試料B）を得た。粉砕混合後の原料粉体の累積90%粒子径は $0.87\mu m$ であった。

試料Bのマンガンとチタンの原子比（モル比）を Mn/Ti と表記すると、その値は0.43であり、アルミニウムとチタンの原子比（モル比）を Al/Ti と表記すると、その値は0.007であり、X線回折の結果から、ブラック角（ 2θ ）が $30\sim 40^\circ$ の範囲において二つのピークを有していることが分かった。これらは $CaTiO_3$ と $Ca(Ti_\alpha Mn_\beta)O_3$ と考えられる。

[0048] 実施例3

焼成温度を $900^\circ C$ としたこと以外は実施例2と同様な操作を行い、ペロ

ブスカイト型構造のチタン、マンガン、カルシウム及びアルミニウムを含有した複合酸化物（試料C）を得た。試料Cのマンガンとチタンの原子比（モル比）を Mn/Ti と表記すると、その値は0.43であり、アルミニウムとチタンの原子比（モル比）を Al/Ti と表記すると、その値は0.007であり、X線回折の結果（図1）から、ブラック角（ 2θ ）が $30\sim 40^\circ$ の範囲において二つのピークを有していることが分かった。これらは $CaTiO_3$ と $Ca(Ti_\alpha Mn_\beta)O_3$ と考えられる。

[0049] 比較例1

炭酸カルシウム $CaCO_3$ （高純度化学研究所製、純度99.99%）3.68g、高純度二酸化チタン（石原産業製PT-301、純度99.99%）2.94gをメノウ乳鉢で十分に混合及び攪拌した後、アルミナ坩堝に所定量入れ、 $1050^\circ C$ で4時間の焼成を行って、ペロブスカイト型構造のチタン酸カルシウム（ $CaTiO_3$ ）（試料D）を得た。X線回折の結果（図1）から、ブラック角（ 2θ ）が $30\sim 40^\circ$ の範囲で $CaTiO_3$ の一つのピークを有していることが分かった。

[0050] 比較例2

炭酸カルシウム $CaCO_3$ （高純度化学研究所製、純度99.99%）3.68g、二酸化マンガン MnO_2 （高純度化学研究所製、純度99.99%）3.19gをメノウ乳鉢で十分に混合及び攪拌した後、アルミナ坩堝に所定量入れ、 $1050^\circ C$ で4時間の焼成を行って、ペロブスカイト型構造のマンガン酸カルシウム（ $CaMnO_3$ ）（試料E）を得た。X線回折の結果（図1）から、ブラック角（ 2θ ）が $30\sim 40^\circ$ の範囲で $CaMnO_3$ の一つのピークを有していることが分かった。

[0051] 比較例3

比較例1の試料Dと、比較例2の試料Eのそれぞれ1モルをメノウ乳鉢で十分に混合して、試料Fを得た。X線回折の結果（図1）から、ブラック角（ 2θ ）が $30\sim 40^\circ$ の範囲で $CaTiO_3$ と $CaMnO_3$ の二つのピークを有していることが分かった。

[0052] 比較例 4

炭酸カルシウム CaCO_3 （高純度化学研究所製、純度 99.99%）3.62 g、高純度二酸化チタン（石原産業製 PT-301、純度 99.99%）2.02 g、二酸化マンガン MnO_2 （高純度化学研究所製、純度 99.99%）0.94 g 及び α -アルミナ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （高純度化学研究所製、純度 99.99%）0.01 g を分取し、メノウ乳鉢で十分に混合及び攪拌した後、アルミナ坩堝に所定量入れ、1200℃で4時間焼成を行って、ペロブスカイト型構造のマンガン及びアルミニウム含有チタン酸カルシウム（ $\text{CaTiO}_3:\text{Mn}, \text{Al}$ ）（試料 G）を得た。粉碎混合後の原料粉体の累積 90% 粒子径は 1.65 μm であった。

試料 G のマンガンとチタンの原子比（モル比）を Mn/Ti と表記すると、その値は 0.43 であり、アルミニウムとチタンの原子比（モル比）を Al/Ti と表記すると、その値は 0.007 であり、X 線回折の結果（図 1）から、ブラック角（ 2θ ）が 30~40° の範囲において $\text{Ca}(\text{Ti}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_3$ と考えられる一つのピークを有していることが分かった。

[0053] 実施例、比較例で得た試料 A、C、D、E、F、G の BET 比表面積とその値から算出した平均粒子径を表 1 に示す。本発明の試料 A の比表面積は 4.3 m^2/g であり、その値から算出した平均粒子径は 0.34 μm であり、微粒子であることが分かった。本発明の試料 C の比表面積は 8.7 m^2/g であり、その値から算出した平均粒子径は 0.17 μm であり、微粒子であることが分かった。比較例 4 の試料 G は 2.6 m^2/g であり、その値から算出した平均粒子径は 0.56 μm であり、大きい粒子であった。なお、比較例 1、比較例 2 の試料（即ち、試料 D と E）は、実施例 1 の試料 A とほぼ同じ比表面積を有することを確認した。なお、BET 比表面積は、Mac sorb HM model 1220（マウンテック社製）で測定した。実施例、比較例で得た試料 A、C、D、E、F、G の電子顕微鏡写真を図 2~図 7 に示す。

[0054]

[表1]

	試料	比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (μm)
実施例 1	A	4. 3	0.3 4
実施例 3	C	8. 7	0.1 7
比較例 1	D	4. 4	0.3 3
比較例 2	E	4. 5	0.3 0
比較例 3	F	—	—
比較例 4	G	2. 6	0.5 6

[0055] 実施例、比較例で得た試料 A、C～G のカラーの測定結果を表 2 に示す。

本発明の試料 A 及び試料 C の黒色度の指標である L 値は 30 以下であり、しかも、a 値は -5 ～ 20 程度であり、b 値は -5 ～ 10 程度の色相を示すことから、本発明は黒色系材料として用いられるものであることが分かった。本発明の試料 A の L 値は、比較例 4 の試料 G に比べても遜色がなく、また、同程度の粒子径のマンガン酸カルシウムの比較例 2 の試料 E に比べても遜色がないことが分かった。また、本発明の試料 C の L 値は、試料 E、試料 G に比べて更に低く、優れた黒色度を示すことが分かった。比較例 1 の試料 D はチタン酸カルシウムであり、白色であった。そのため、比較例 3 の試料 F のマンガン酸カルシウムとチタン酸カルシウムの混合物の L 値は、実施例 1 の試料 A、実施例 3 の試料 C、比較例 2 の試料 E に比べて大きくなっていた。

なお、カラーは、実施例、比較例で得た試料 A、C～G をメノウ乳鉢で十分に粉砕した後、30 mm ϕ のアルミリングに試料を入れ、9.8 MPa の加重をかけ、プレス成型し、測色色差計 ZE2000（日本電色工業株式会社製）で粉体の色を測定した。

[0056]

[表2]

	試料	粉体色		
		L	a	b
実施例 1	A	21.2	0.58	0.19
実施例 3	C	19.4	0.82	1.27
比較例 1	D	90.6	1.69	4.83
比較例 2	E	21.2	0.71	0.10
比較例 3	F	31.4	-0.22	-1.75
比較例 4	G	21.7	0.33	-0.56

[0057] 実施例、比較例で得た試料 A、C、E、F、G の相対着色力、L 値、隠蔽力の測定結果を表 3 に示す。本発明の試料 A と試料 C はどちらも、比較例 3、4 の試料 F、G に比べて相対着色力、L 値、隠蔽力がよいことが分かった。

[0058] (1) 相対着色力の測定方法

実施例、比較例で得た試料 (A、C、E、F、G) と二酸化チタン顔料 (TiO_2) とをそれぞれの質量割合が 1 対 3 になるようにメノウ乳鉢で十分に粉砕した後、アルキド／メラミン処方 (PVC (顔料体積濃度) 19.2%、SVC (固形分体積濃度) 45.3%) で塗料を作成し、隠蔽力試験紙に、アプリケーションを用いて塗布した。黒地上の分光反射率を、紫外可視近赤外分光光度計 V-670 (日本分光社製) を用いて、300~2500 nm の範囲で測定を行った。そのデータを用いて JIS K 5101-3-3 に記載のサンダーソンの式から内部反射率を求め、K/S 値を算出した。比較例 4 (試料 G) の K/S 値と試料 A、C、E、F の K/S 値を比較して、相対着色力 K_r を算出した。表 3 には比較例 4 (試料 G) を 100 として相対値で表記した。

[0059] (2) L 値測定方法

実施例、比較例で得た試料 (A、C、E、F、G) と二酸化チタン顔料 (TiO_2) とをそれぞれの質量割合が 1 対 3 になるようにメノウ乳鉢で十分に粉砕した後、アルキド／メラミン処方 (PVC (顔料体積濃度) 19.2%

、SVC（固形分体積濃度）45.3％）で塗料を作成し、隠蔽力試験紙にアプリケーションを用いて塗布後、黒地面を測色色差計ZE2000（日本電色工業社製）で測色した。

[0060] （３）隠蔽力測定方法

実施例、比較例で得た試料（A、C、E、F、G）をメノウ乳鉢で十分に粉砕した後、アルキド／メラミン処方（PVC（顔料体積濃度）19.2％、SVC（固形分体積濃度）45.3％）で塗料を作成した。これらの作成した塗料に対して、上記のフィラー（試料A、C、E、F、G）を除いたクリア樹脂（アルキド／メラミン樹脂、NV40％）で5倍希釈し、隠蔽力試験紙上にバーコーターを用いて塗布した。乾燥後、測色色差計ZE2000（日本電色工業社製）にて、XYZ表示系における下地白色のY値（Y_w）及び下地黒色のY値（Y_b）を測色し、コントラスト比（CR）としてY_b／Y_wをとり数値化した。

[0061] [表3]

	試料	相対着色力 K _r (%)	L 値	隠蔽力 CR (%)
実施例 1	A	177	38.9	59.6
実施例 3	C	180	37.8	64.3
比較例 2	E	187	37.6	76.9
比較例 3	F	101	46.3	57.6
比較例 4	G	100	46.2	20.8

[0062] 実施例、比較例で得た試料A、C、E、F、Gの粉体反射率を図8に示す。図8から、本発明の試料Aは波長1200nmの反射率が40％以上であり、比較例4の試料Gに比べても遜色がなく、比較例2の試料E（マンガン酸カルシウム）に比べて反射率が高いことが分かった。また、本発明の試料Cも波長1200nmの反射率が40％以上であり、比較例2の試料E（マンガン酸カルシウム）に比べて反射率が高いことが分かった。なお、反射率の測定は、実施例、比較例で得た試料（A、C、E、F、G）を専用セルに入れ、紫外可視近赤外分光光度計V-570（日本分光社製、標準反射板と

してスペクトラロン（L a b s p h e r e社製）を使用）で分光反射率（波長350～2100nmの光の反射率）を測定した。

また、これらのデータから日射反射率をJ I S K 5602により算出した結果を表4に示す。本発明の試料A及び試料Cは、比較例2の試料Eに比べて780～2500nmの範囲の日射反射率が高いことが分かった。

[0063] [表4]

	試料	日射反射率(JIS K 5602)		
		300～2500 nm	300～780nm	780～2500nm
実施例1	A	18.8	6.0	35.0
実施例3	C	16.0	6.5	22.5
比較例2	E	12.0	6.0	19.5
比較例3	F	14.3	8.3	21.9
比較例4	G	24.0	6.2	46.5

[0064] 実施例で得られた試料A、B、Cは粉末であるため溶剤分散体、塗料や樹脂組成物、繊維組成物に配合できることを確認した。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の近赤外線反射材料は、少なくともアルカリ土類金属元素と、チタン元素とマンガン元素とを含み、必要に応じて周期表第13族元素、亜鉛元素等を含むペロブスカイト型複合酸化物であって、黒色でありながら、十分な近赤外線反射能を有し、しかも、隠蔽力、着色力にも優れているなど、優れた特徴を有することから、種々の近赤外線反射用途に利用することができる。特に、建築物の屋根や外壁に塗装したり、フィルム、シート等の樹脂組成物としたり、繊維組成物としたり、道路や歩道に塗装したりして、ヒートアイランド現象の緩和等に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともアルカリ土類金属元素と、チタン元素と、マンガン元素とを含むペロブスカイト型複合酸化物であり、粉体のBET比表面積が $3.0 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、ハンターL値が30以下であり、波長 1200 nm の反射率が40%以上である黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項2] 粒子径が $0.01 \sim 0.49 \mu\text{m}$ の範囲である請求項1に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項3] 粉体のBET比表面積が $3.0 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である請求項1又は2に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項4] 波長 1200 nm の反射率が45%以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項5] チタン酸アルカリ土類金属化合物、マンガン酸アルカリ土類金属化合物、チタン酸マンガン酸アルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも2種以上の化合物を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項6] チタン酸アルカリ土類金属化合物とチタン酸マンガン酸アルカリ土類金属化合物を含む、請求項5に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項7] 組成式 $x \text{ AeTiO}_{3-\gamma} \cdot y \text{ Ae}'\text{MnO}_{3-\gamma} \cdot z \text{ Ae}''$ ($\text{Ti}_\alpha \text{ Mn}_\beta$) $\text{O}_{3-\gamma}$ (但し、 Ae 、 Ae' 、 Ae'' はそれぞれマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属元素であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。 Ti はチタン元素を、 Mn はマンガン元素を、 O は酸素元素をそれぞれ表す。 x 、 y 、 z は、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の実数であり、 $x + y + z = 1$ である。 α 、 β は、 $0 < \alpha < 1$ 、 $0 < \beta < 1$ の実数であり、 $\alpha + \beta = 1$ である。 γ は、 $0 \leq \gamma < 3$ の実数である。)で表される、請求項1～6のいずれか一項

に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。

- [請求項8] 前記の組成式において $y = 0$ である、組成式 $x \text{AeTiO}_{3-y} \cdot z \text{Ae}^{'} \text{' (Ti}_{\alpha} \text{Mn}_{\beta}) \text{O}_{3-y}$ で表される、請求項7に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項9] 周期表第13族元素を更に含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料。
- [請求項10] 少なくともアルカリ土類金属化合物、チタン化合物、マンガン化合物を湿式粉砕機で混合し、 $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成する、請求項1～8のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料の製造方法。
- [請求項11] 少なくともアルカリ土類金属化合物、チタン化合物、マンガン化合物、更に、周期表第13族元素化合物を湿式粉砕機で混合し、 $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成する、請求項9に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料の製造方法。
- [請求項12] 前記の湿式粉砕機にはメディアを備える、請求項10又は11に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料の製造方法。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料を含有する溶媒分散体。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料を含有する塗料。
- [請求項15] 請求項1～9のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項16] 請求項1～9のいずれか一項に記載の黒色微粒子近赤外線反射材料を含有することを特徴とする繊維組成物。
- [請求項17] 基材上に請求項14に記載の塗料が塗布されていることを特徴とする赤外線反射材。