

### 環境に優しい耐久性の優れた新しい青緑色顔料

New environmentally-friendly blue-green pigment with durability

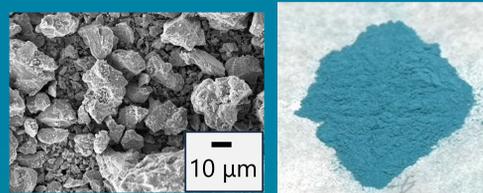
キーワード： #顔料 #青緑顔料 #銅 #低毒性 #無機材料 #固相法 #結晶場 #遷移金属

本発明

新しい  
青緑色顔料

インキや絵の具などの  
分野において  
新たな選択肢の一つ

- ▶ 毒性の低い元素で構成される (Na, Cu, Ge)
- ▶ 合成過程で有害物質が発生しない (炭酸塩・酸化物原料を混ぜて熱処理するだけ)
- ▶ 耐塩基性や耐熱性、特に耐湿性に優れる (色材料や材質間に差のある間で等色とされる色の許容範囲内)
- ▶ 結晶構造を設計することで色調制御できる (異種カチオン添加により青色と緑色を調整できる)



### 本発明の背景

**無機顔料**：耐久性（耐薬・熱・候・光性）や隠蔽力に優れ顔料の生産体積全体の9割以上を占める

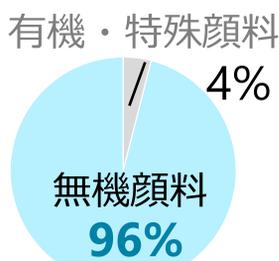
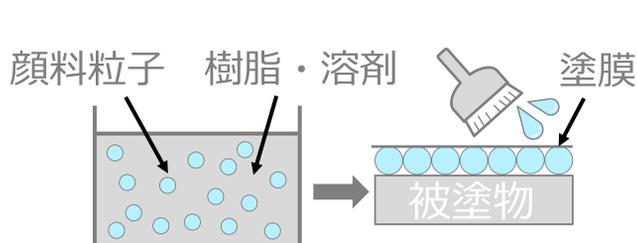


Fig. 世界市場における顔料生産体積割合<sup>1)</sup>.

価格高

耐久性高

隠蔽力高

1) 有機顔料ハンドブック, 橋本勲, カラーフィルム (2006)

### 解決しようとする課題

**青緑色無機顔料**：JIS基本色（10色）の一つ 実用材料には課題点がある

JIS基本色<sup>2)</sup>



ターコイズ $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	色調弱	色調弱	耐薬性低
コバルトクロム青 $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$	毒性高	供給不安定	
バナジウムジルコニウム青 $\text{V:ZrSiO}_4$	耐薬性低	合成過程危険*	

\* 鋳化剤としてNaFを使用するため

2) 色彩活用研究所サミュエル, 色の事典 色彩の基礎・配色・使い方, pp. 34-35, 2014.

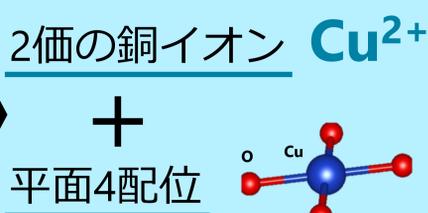
### 低毒性な元素で構成され耐久性に優れた青緑色顔料を安全な合成経路で開発

### 課題を解決するために

セラミックス (金属酸化物)

化学的安定性高

熱的安定性高



平面4配位の環境にある  $\text{Cu}^{2+}$  を有する物質は青色から緑色に呈色

- ① Cu-O間の電荷移動遷移
- ②  $\text{Cu}^{2+}$ のd-d遷移による吸収

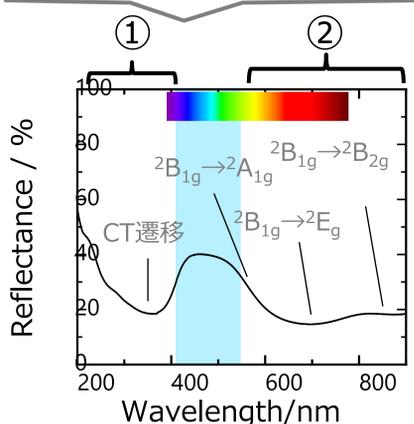


Fig. 平面4配位  $\text{Cu}^{2+}$  含有物質の紫外可視反射スペクトル

### 本発明



三斜晶系 (PT)

- 平面4配位  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4$  を有する
- 毒性の低い元素で構成される

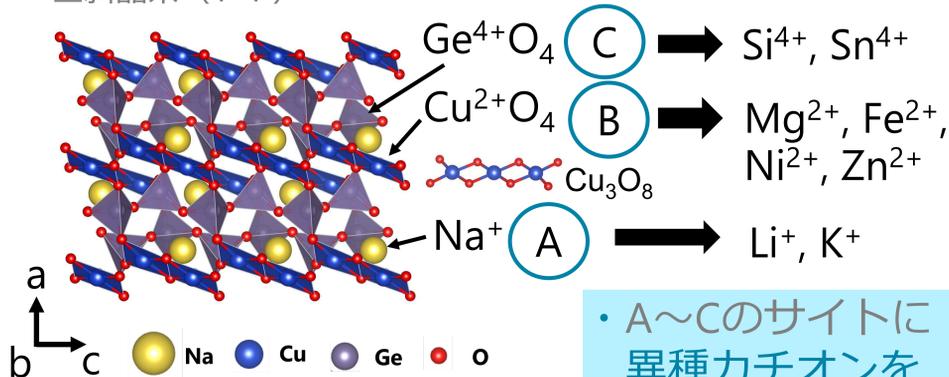


Fig. VESTAプログラム<sup>3)</sup>により描写した  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  の結晶構造

• A~Cのサイトに異種カチオンを添加することで色調を変化させる

3) Momma, K.; Izumi, F. Vesta: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 2008, 41, 653-658.

本技術の問い合わせ先

新潟大学 社会連携推進機構

TEL: 025-262-7554 FAX: 025-262-7513 E-mail: onestop@adm.niigata-u.ac.jp

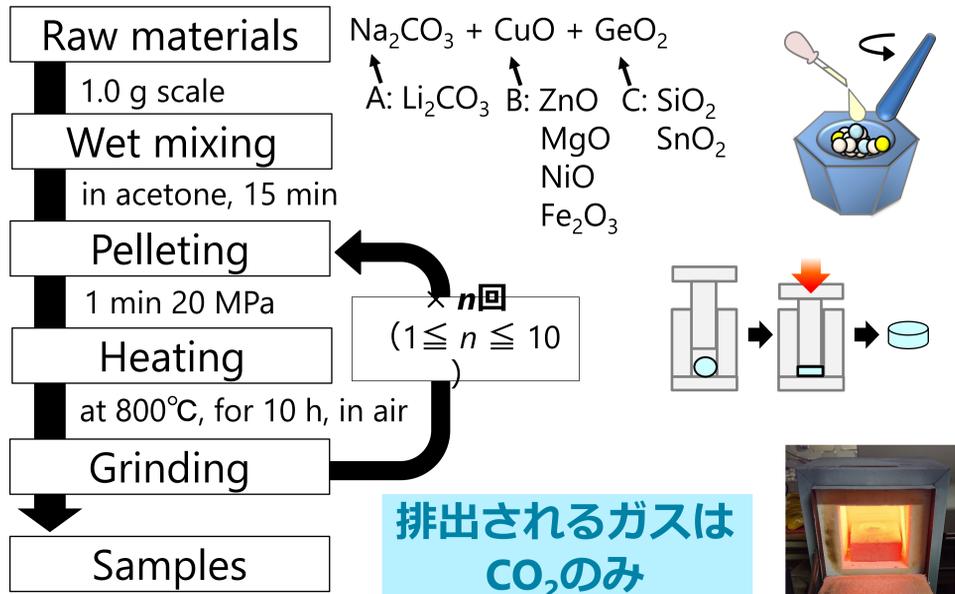
\*プレゼン\* 8/23 (金) 15:28~15:35 A会場

### 環境に優しい耐久性の優れた新しい青緑色顔料

New environmentally-friendly blue-green pigment with durability

#### 合成方法

**固相反応法**：原料を混ぜて高温で熱処理する

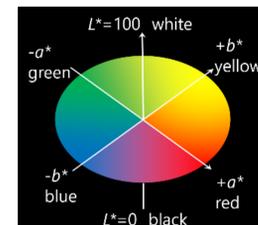


#### 評価方法

**色彩評価**: 色彩色差計・紫外可視分光光度計

➡  **$L^*a^*b^*$ 色空間**：3つの軸で明度と色度を表す表色系

$L^*$  明度  
 $a^*$  +方向 → 赤, -方向 → 緑  
 $b^*$  +方向 → 黄, -方向 → 青



$$\text{彩度 } C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

**耐性試験**：耐酸・塩基試験 / 耐熱試験 / 耐湿試験

$$\text{色差 } \Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad 4)$$

色差	呼び名	知覚される色差の程度	規格や規定に制定されている事例
0.8~1.6	AA級許容差	隣接比較で色差が感じられるレベル。一般の測定機器の誤差を含む誤差範囲。	防衛庁規格、警視庁規格、比較的厳密な出荷検査の社内規格や規定など。
1.6~3.2	A級許容差	隣接比較でほとんど気づかない色差で、一般には同じ色だと思われるレベル。	JIS Z 8721<マンセルカラーシステム 顕色系色見本>など、標準色見本と試料色との目視判定による許容色差範囲
3.2~6.5	B級許容差	印象レベルでは同じ色として扱える範囲。塗料などでは色違いでクレームになることがある。	色彩管理で一般的に扱われる許容色差。色材料や材質間に差のある間で、等色とされる色の許容範囲。

4) T. Miura et al., Bull. Bati. Inst. Livest. Grassl. Sci. 55, 31-37, (2005)

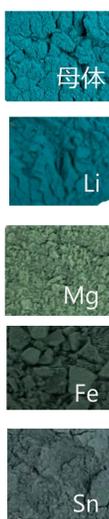
簡便かつ**安全**な合成経路で開発

#### 本発明の内容

既存の材料よりも**高い彩度**を示し、特に、**Si**の添加により青みが増し、彩度も向上した。

Table 各添加元素の最適濃度試料の色彩測定結果

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	相
母体	53.2	-22.2	-13.5	26.0	目的相
A					
Li x = 0.10	50.4	-22.5	-11.9	25.5	目的相
K x = 0.10	51.8	-14.0	-8.5	16.4	目的相+α
Mg x = 0.25	44.2	-2.0	10.8	11.0	目的相+α
Ni x = 0.10	46.8	-16.7	-4.8	17.4	目的相+α
B					
Fe x = 0.10	32.2	-9.0	-4.0	9.8	目的相+α
Zn x = 0.10	54.8	-21.3	-8.3	22.9	目的相+α
C					
Sn x = 0.10	35.3	-4.2	-4.2	5.9	目的相+α
Si x = 0.238	44.1	-21.6	-17.5	27.8	目的相
V:ZrSiO <sub>4</sub>	67.8	-14.2	-15.4	20.9	



#### 添加元素・濃度により色調が変化する

- Liを添加することで、**緑色度**が増す。
- ZnやNiは相対的に**緑色度**が強い。

Siの最適添加濃度は  $x = 0.238$

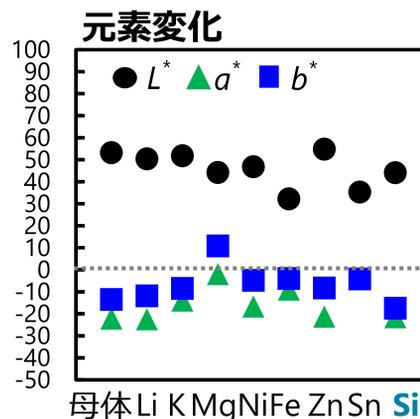


Fig. 各添加元素の最適濃度試料の色彩測定結果のプロット

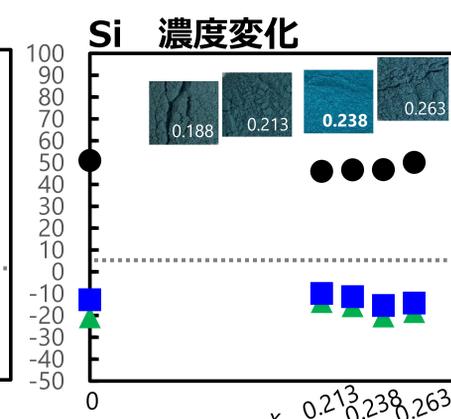


Fig. サイトBに添加したSiの濃度変化に伴う色彩測定結果のプロット

#### 耐性試験結果

高い耐塩基性と耐熱性、特に高い耐湿性を示す

- 元素を添加すると耐塩基性が低下する。
- Li, Fe, Siを添加した場合は高い耐湿性を示す。

##### 耐酸・塩基試験

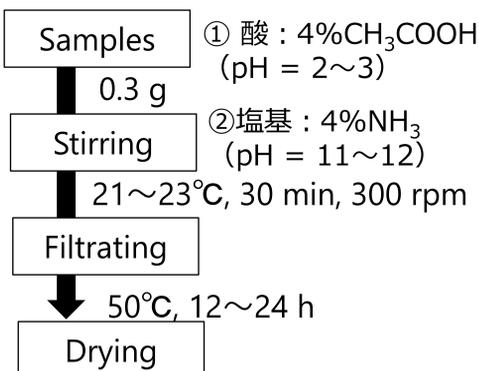


Table 耐性試験後の  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_4(1-x)\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0.238$ ) の色彩測定結果

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$\Delta E$
試験前	46.8	-20.4	-15.4	25.6	
耐湿試験後	45.4	-19.6	-15.5	25.0	0.57
耐酸試験後	52.5	-20.8	-15.3	25.8	6.13
耐塩基試験後	50.4	-20.9	-15.3	25.9	4.05
耐熱試験後	42.3	-20.3	-15.8	25.7	4.48

耐熱試験条件：800°C, 10 h, air  
 耐湿試験：25°C, 24 h, 80RH%, air

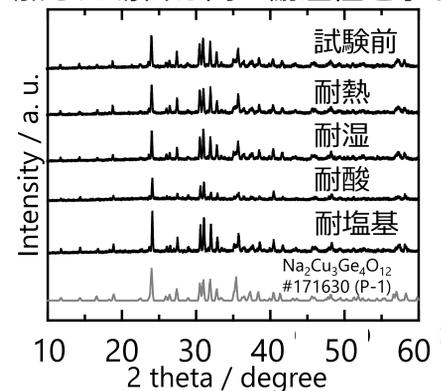
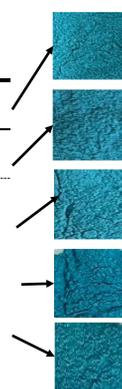


Fig. 100 h反応させた  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_4(1-x)\text{Si}_x\text{O}_{12}$ : Si x = 0.238 と各耐性試験後の試料のXRDパターン

本技術の問い合わせ先

新潟大学 社会連携推進機構

TEL:025-262-7554 FAX:025-262-7513 E-mail:onestop@adm.niigata-u.ac.jp

\*プレゼン\* 8/23 (金) 15:28~15:35 A会場