

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6636844号
(P6636844)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO3C 14/00 (2006.01)	CO3C	14/00
CO3C 3/078 (2006.01)	CO3C	3/078
CO4B 41/86 (2006.01)	CO4B	41/86 B
CO4B 41/85 (2006.01)	CO4B	41/85 J
CO9C 3/06 (2006.01)	CO9C	3/06

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-75240 (P2016-75240)	(73) 特許権者	000004293
(22) 出願日	平成28年4月4日(2016.4.4)		株式会社ノリタケカンパニーリミテド
(65) 公開番号	特開2017-186192 (P2017-186192A)		愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番3号
(43) 公開日	平成29年10月12日(2017.10.12)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成29年12月21日(2017.12.21)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100142239
			弁理士 福富 俊輔
		(72) 発明者	林 博道
			愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番3号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミック装飾用の絵具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラスマトリックスと、該ガラスマトリックスに混在している着色材とを有し、前記着色材は、ナノ金属粒子を含み、前記ガラスマトリックスは、全体を100mol%としたときに、90mol%以上が酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO₂ 45～70mol%；SnO₂ 0.1～6mol%；

ZnO 1～15mol%；

BeO、MgO、CaO、SrO、BaOのうち少なくとも1つ 1.8～35mol%；

Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂Oのうち少なくとも1つ 0～5mol%；B₂O₃ 0～3mol%；

から構成されている、セラミック装飾用の絵具。

【請求項2】

前記ナノ金属粒子が、ナノ銀粒子を含む、請求項1に記載の絵具。

【請求項3】

前記ガラスマトリックスが、全体を100mol%としたときに、酸化物換算のモル比で、Ag₂Oを3mol%以下の割合で含む、請求項2に記載の絵具。

【請求項4】

前記ナノ金属粒子が、ナノ金粒子を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の絵具。

【請求項 5】

保護剤としてのナノセラミック粒子をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の絵具。

【請求項 6】

着色部を有するセラミックス製品であって、

前記着色部は、少なくともガラス成分と着色材としての金属成分とを含み、

前記ガラス成分は、全体を 100 mol % としたときに、90 mol % 以上が酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO_2 45 ~ 70 mol % ;

SnO_2 0.1 ~ 6 mol % ;

ZnO 1 ~ 15 mol % ;

BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち少なくとも1つ 1.8 ~ 35 mol % ;

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ 0 ~ 5 mol % ;

B_2O_3 0 ~ 3 mol % ;

から構成されている、セラミックス製品。

【請求項 7】

前記着色部は、前記着色材として銀成分と金成分とを含み、

JIS Z 8729 (2004年)に基づく $L^* a^* b^*$ 表色系において、以下の条件

:

L^* 値が 35 ~ 55 である ;

a^* 値が 30 以上である ;

b^* 値が 20 以上である ;

を満たす、請求項 6 に記載のセラミックス製品。

【請求項 8】

前記着色部は、保護剤としてのセラミック成分をさらに含む、請求項 6 または 7 に記載のセラミックス製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック装飾用の絵具に関する。詳しくは、着色材として、ナノ金属粒子を含む絵具に関する。

【背景技術】

【0002】

陶磁器やタイルなどに代表されるセラミックは、例えば、原料となるカオリンや珪砂、長石などの製土を練って成形し、乾燥、素焼きして得られる生地に、釉薬や絵具を付与し、画付焼成することによって色や模様を焼き付ける。セラミックを着色、装飾する絵具に関する従来技術文献として、特許文献 1 が挙げられる。特許文献 1 には、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを基本ガラス成分とし、着色材成分としてコロイド状の金と所

定の色調変性金属とを含んだパープル顔料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 4 - 320461 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、従来の絵具では、熱膨張係数を下げる観点などからガラス中に多くのホウ素 (B) 成分を含有させていることが多い。しかしながら、本発明者らの検討によれば、ガ

10

20

30

40

50

ラス中のホウ素成分の含有割合が高いと、着色材成分としてナノ金属粒子を用いる場合に絵具を付与した着色部の見栄えが悪くなるがあった。具体的には、 $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 L^* 値が高くなり過ぎて着色部の模様が不鮮明になったり、 $L^* a^* b^*$ 表色系における b^* 値（色度の黄方向）が低くなり過ぎて着色部の色調（発色性）が悪くなったりすることがあった。

【0005】

本発明はこれらの事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、着色材として、ナノ金属粒子を含む絵具において、発色性に優れたセラミック装飾用の絵具を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らの検討によれば、着色部の見栄えが悪くなる一因として、画付焼成の際に着色材成分がガラスの構成成分として取り込まれて（ガラスに溶解して）しまい、発色性が悪くなっていることが考えられた。そのため、本発明者らはこれを抑制することに想到し、本発明を創出するに至った。

【0007】

本発明により、ガラスマトリックスと、該ガラスマトリックスに混在している着色材とを有するセラミック装飾用の絵具が提供される。上記着色材は、ナノ金属粒子を含んでいる。上記ガラスマトリックスは、全体を100mol%としたときに、90mol%以上が酸化物換算のモル比で以下の組成： SiO_2 45～70mol%； SnO_2 0.1～6mol%； ZnO 1～15mol%； BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち少なくとも1つ 15～35mol%； Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ 0～5mol%； B_2O_3 0～3mol%；から構成されている。

【0008】

ガラス中のホウ素（B）成分の割合を3mol%以下と低く抑え、且つ、必須成分として所定の割合でスズ（Sn）成分を含むことで、画付焼成時（ガラス熔融時）に着色材としての金属成分がガラスに溶解し難くなる。このため、着色材の退色を抑制して、画付焼成後においても着色材成分がガラス中に分散した状態を安定的に維持することができる。したがって、上記構成の絵具によれば、ナノ金属粒子由来の発色をより良く得ることができ、セラミックの表面に鮮やかな色調ではっきりした模様を付与することができる。その結果、見栄えの良い着色部を実現することができる。

【0009】

本明細書において「ナノ粒子」とは、特に言及しない限り、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；TEM）などの電子顕微鏡観察で得られる観察画像から計測される円相当径の算術平均値（D50粒径）が1～100nmのものをいう。

また、本明細書において「セラミック」とは、特に言及しない限り、非金属無機材料全般をいう。例えば陶磁器材料やガラス材料などは本明細書のセラミックに包含される典型例である。

【0010】

ここに開示される絵具の好適な一態様では、上記ナノ金属粒子が、ナノ銀粒子を含む。これにより、例えば、橙色や黄色の絵具を好適に調製することができる。

かかる場合、上記ガラスマトリックスが、全体を100mol%としたときに、酸化物換算のモル比で、 Ag_2O を3mol%以下の割合で含むとよい。これにより、ナノ銀粒子がガラス中に溶解し難くなり、本発明の効果を高いレベルで発揮することができる。

【0011】

ここに開示される絵具の好適な一態様では、上記ナノ金属粒子が、ナノ金粒子を含む。これにより、例えば、赤色や紫色の絵具を好適に調製することができる。

【0012】

本発明の他の側面として、着色部を有するセラミック製品が提供される。上記着色部は、少なくともガラス成分と着色材としての金属成分を含んでいる。上記ガラス成分は、

10

20

30

40

50

全体を100mol%としたときに、90mol%以上が酸化物換算のモル比で以下の組成： SiO_2 45~70mol%； SnO_2 0.1~6mol%； ZnO 1~15mol%； BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち少なくとも1つ 15~35mol%； Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ 0~5mol%； B_2O_3 0~3mol%；から構成されている。

【0013】

好適な一態様において、上記着色材として銀成分と金成分とを含み、JIS Z8729(2004年)に基づく $L^*a^*b^*$ 表色系において、以下の条件： L^* 値が35~55である； a^* 値が30以上である； b^* 値が20以上である；を満たしている。これにより、明るく鮮やかな赤色発色をより良く実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施形態に係る赤色の絵具の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図2】 $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* 値と彩度 C^* 値とを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事項であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

20

また、本明細書において「A~B(ただし、A、Bが任意の値)」とは、特に断らない限りA、Bの値(上限値および下限値)を包含するものとする。

【0016】

絵具

ここに開示される絵具は、被装飾物としてのセラミックの表面に付与して画付焼成することにより、当該セラミックを着色、装飾するためのものである。この絵具は、所定の成分を所定の割合で含むガラスマトリックスと、該ガラスマトリックス中に分散している着色材とを有し、上記着色材が少なくともナノ金属粒子を含んで構成されている。したがって、その他の性状については特に限定されず、種々の基準に照らして任意に決定し得る。例えば種々の成分を配合したりその組成を変更したりすることができる。

30

以下、各構成成分について順に説明する。

【0017】

ガラスマトリックスは、着色材を分散するマトリックス性を有している。ガラスマトリックスと着色材とは、典型的には一体的に焼結されており、焼結体の形態をなしている。ガラスマトリックスは、着色材の無機バインダとして機能する成分であり、着色材と被装飾物であるセラミックとの結合性や接着性を高める働きをする。なお、本明細書において「ガラス」とは、一般的な非晶質ガラスの他、結晶相を有する結晶化ガラスをも包含する用語である。

【0018】

本実施形態のガラスマトリックスは、全体を100mol%としたときに、90mol%以上が酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO_2 45~70mol% (例えば50~60mol%)；
 SnO_2 0.1~6mol% (例えば1~5mol%)；
 ZnO 1~15mol% (例えば4~10mol%)；
 RO (BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち少なくとも1つ) 15~35mol% (例えば20~30mol%)；
 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ) 0~5mol% (例えば1~5mol%)；
 B_2O_3 0~3mol% (例えば0~1mol%)；

40

50

から構成されている。

以下、かかるガラスマトリックスに含まれる成分について説明する。

【0019】

必須構成成分としてのケイ素成分（酸化ケイ素（ SiO_2 ））は、ガラスの骨格を構成する成分（ガラスネットワークフォーマー）である。また、熱膨張係数を下げる成分でもある。さらに絵具の化学的安定性や熱的安定性を高めて、着色部で予期しない色調変性が生じることを抑制する成分でもある。

ガラスマトリックス全体に占める SiO_2 の割合は、45mol%以上（例えば50mol%以上）であって、70mol%以下（典型的には65mol%以下、例えば60mol%以下）であるとよい。 SiO_2 の割合を所定値以上とすることで、熱膨張係数を好適な範囲に調整することができる。また、着色部において、耐久性、耐水性、耐薬品性、耐熱衝撃性のうち少なくとも1つを向上することができる。さらに、 SiO_2 の割合を所定値以下とすることで、ガラス転移点が高くなり過ぎることを抑制して、ガラス溶融時の流動性を適切に維持確保することができる。

【0020】

必須構成成分としてのスズ成分（酸化スズ（ SnO_2 ））は、ガラス中にナノ金属粒子が溶解することを抑制する成分である。つまり、スズ成分は、着色材の溶解抑制剤として機能する成分である。そのメカニズムは不明であるが、例えば、画付焼成時にスズ成分が還元剤として機能して、着色材としての金属成分が酸化されることを防いでいることが考えられる。

ガラスマトリックス全体に占める SnO_2 の割合は、0.1mol%以上（典型的には0.5mol%以上、例えば1mol%以上）であって、6mol%以下（典型的には5.5mol%以下、例えば5mol%以下）であるとよい。これにより、上記溶解抑制剤としての効果を安定的に発揮することができ、例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系において黄方向の b^* 値を向上して、優れた発色性を実現することができる。

【0021】

必須構成成分としての亜鉛成分（酸化亜鉛（ ZnO ））は、着色部の色調に影響を与える成分である。また、ガラス転移点や熱膨張係数を下げる成分でもある。

ガラスマトリックス全体に占める ZnO の割合は、1mol%以上（典型的には2mol%以上、例えば4mol%以上）であって、15mol%以下（典型的には12mol%以下、例えば10mol%以下）であるとよい。これにより、例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系において明度 L^* 値を向上し、明るく鮮やかな色みを実現することができる。また、彩度 C^* 値を向上し、優れた発色性を実現することができる。また、ガラス転移点を好適な範囲に調整することができる。さらに、着色部において、耐久性、耐水性、耐薬品性、耐熱衝撃性のうち少なくとも1つを向上することができる。

【0022】

必須構成成分としての広義のアルカリ土類金属成分（ RO ；具体的には、酸化ベリリウム（ BeO ）、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化ストロンチウム（ SrO ）、酸化バリウム（ BaO ））は、着色部の色調に影響を与える成分である。また、網目修飾酸化物（ネットワークモディファイア）として機能し、ガラス全体の安定性に寄与する成分でもある。

ガラスマトリックス全体に占める RO の割合は、15mol%以上（典型的には18mol%以上、例えば20mol%以上）であって、35mol%以下（典型的には32mol%以下、例えば30mol%以下）であるとよい。これにより、例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系において明度 L^* 値を向上し、明るく鮮やかな色みを実現することができる。また、黄方向の b^* 値を向上し、優れた発色性を実現することができる。また、 RO の割合を所定値以上とすることで、ガラス転移点を下げることができる。さらに、着色部において、耐久性、例えば化学的耐久性や耐摩耗性、耐薬品性を向上することができる。また、 RO の割合を所定値以下とすることで、熱膨張係数を低く抑えると共に、着色部の安定性や耐久性を向上することができる。

10

20

30

40

50

【0023】

好適な一態様では、ガラスマトリックスが、上記した広義のアルカリ土類金属成分の中から2成分以上、好ましくは3成分以上、例えば4成分を有している。一例では、ガラスマトリックスが、カルシウム成分(CaO)とストロンチウム成分(SrO)とバリウム成分(BaO)とを含んでいる。複数のアルカリ土類金属成分をバランスよく含むことで、例えばいずれか1つの成分を単独で含む場合に比べて、ガラス全体としての安定性をより良く高めることができる。

【0024】

任意構成成分としてのアルカリ金属成分(R_2O ; 具体的には、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O))は、ガラスマトリックスに含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。アルカリ金属成分は、着色部の色調に影響を与える成分である。また、網目修飾酸化物(ネットワークモディファイア)として機能すると共に、ガラス転移点を低下させて、ガラス熔融時の流動性を高める成分でもある。一方で、アルカリ金属成分を多く含むガラスは、熱膨張係数を過剰に高め過ぎたり、着色部の安定性、例えば耐薬品性や耐熱性、耐久性を低下させたりする要因になり得る。

したがって、ガラスマトリックス全体に占める R_2O の割合は、5mol%以下(例えば3mol%以下)であるとよい。例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系において明度 L^* 値を向上し、明るく鮮やかな色みを実現することができる。また、黄方向の b^* 値を向上し、優れた発色性を実現することができる。また、熱膨張係数を低く抑えると共に、着色部の安定性を高めることができる。なお、ガラス転移点を低下させる目的などでガラスマトリックス中に R_2O を含有する場合は、その割合を、概ね0.1mol%以上(例えば1mol%以上)としてもよい。

【0025】

任意構成成分としてのホウ素成分(酸化ホウ素(B_2O_3))は、ガラスマトリックスに含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。ホウ素成分は、ガラス転移点を低下させて、ガラス熔融時の流動性を高める成分である。また、ガラス封止材料の熱膨張係数を調整するための成分でもある。一方で、ホウ素成分には、ナノ金属粒子をガラス中に取り込んで保持するような副作用がある。そのため、ホウ素成分を多く含んだガラスを用いると、上述の通り着色部の発色性が悪くなることもある。このことは、特にナノ金属粒子として、ナノ銀粒子を用いる場合に問題となり得る。

したがって、ガラスマトリックス全体に占める B_2O_3 の割合は、3mol%以下(典型的には1mol%以下、例えば0.1mol%以下)であるとよい。これにより、ナノ金属粒子由来の発色性を安定的に維持向上することができ、着色部の見栄えをより良くすることができる。例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系において明度 L^* 値を抑えて、鮮やかな模様を実現することができる。また、黄方向の b^* 値を向上し、優れた発色性を実現することができる。

【0026】

ガラスフリットは、上述した4~6種の成分で構成されていてもよく、あるいは、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、上記以外の付加的な成分を含んでいてもよい。かかる付加的な成分としては、例えば、酸化物の形態で、 Ag_2O 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 等が挙げられる。付加的な成分は、ガラスマトリックス全体を100mol%としたときに、目安として合計10mol%以下の割合で含むようにすると良い。また、必要に応じて、従来この種のガラスフリットに一般的に使用されている添加剤を含むこともできる。

【0027】

例えば、食器の装飾に使用される用途では、着色部に対しても酸性の食品に対する十分な耐酸性やアルカリ性の洗剤に対する十分な耐アルカリ性が求められる。かかる場合には、ガラスマトリックスがアルミニウム成分(酸化アルミニウム(Al_2O_3))および/

またはジルコニウム成分（酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ））を含むことが好ましい。

ガラスマトリックスにアルミニウム成分を含有することで、着色部の付着安定性が向上し、化学的耐久性や耐薬品性をより良く高めることができる。ガラスマトリックス全体に占める Al_2O_3 の割合は、例えば、1 mol %以上（典型的には2 mol %以上、例えば5 mol %以上）であって、10 mol %以下（典型的には8 mol %以下、例えば6 mol %以下）であるとよい。

また、ガラスマトリックスにジルコニウム成分を含有することで、着色部の耐アルカリ性をより良く高めることができる。ガラスマトリックス全体に占める ZrO の割合は、例えば、0.1 mol %以上（典型的には0.5 mol %以上、例えば1 mol %以上）であって、5 mol %以下（例えば3 mol %以下）であるとよい。

【0028】

また、例えばナノ金属粒子がナノ銀粒子を含む場合には、ガラスマトリックスに銀成分（酸化銀（ Ag_2O ））を含むことが好ましい。ガラスフリット中の銀成分には、ガラス中の銀成分を飽和して、着色材としてのナノ銀粒子がガラス中に取り込まれることを抑制する効果がある。これにより、ナノ銀粒子由来の発色性が安定的に維持発揮されて、例えば $L^*a^*b^*$ 表色系における黄方向の b^* 値を高めることができる。

上記の効果は少量の銀成分の添加によって十分に実現されるため、コストとの兼ね合いから、ガラスマトリックス全体に占める Ag_2O の割合は、概ね5 mol %以下（典型的には3 mol %以下、例えば1 mol %以下）であるとよい。これにより、コストを低く抑えつつ、本発明の効果を高いレベルで発揮することができる。

【0029】

好適な一態様では、ガラスマトリックスが5成分以上、好ましくは6成分以上で構成されている。複数の成分をバランスよく含むことで、着色部の安定性や耐久性をより向上することができる。また、調製時の作業性やコストの観点からは、ガラスマトリックスが20成分以下、例えば15成分以下で構成されることが好ましい。

【0030】

好適な一態様では、ガラスマトリックスに、人体や環境に対して悪影響となり得る成分、例えばヒ素（As）成分や鉛（Pb）成分、カドミウム（Cd）成分を実質的に含まない。例えば、ガラスマトリックス全体を100 mol %としたときに、ヒ素成分や鉛成分、カドミウム成分の合計が1 mol %以下、好ましくは0.5 mol %以下、より好ましくは0.1 mol %以下であるとよい。とりわけ食器の装飾に使用される用途などでは、これらの成分を積極的に添加しない（不可避的な不純物として混入することは許容され得る）ことが好ましい。

【0031】

ガラスマトリックスを構成するガラスの線熱膨張係数（熱機械分析装置を用いて25から500までの温度領域において測定した平均線膨張係数。以下同じ。）は特に限定されないが、被装飾物としてのセラミックと同等であるとよい。一例では、ガラスの線熱膨張係数が、被装飾物（セラミック）の熱膨張係数 $\pm 2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 程度であるとよい。例えば、ガラスの線熱膨張係数が、 $4.0 \times 10^{-6} K^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ であるとよい。上記したガラス構成によれば、ホウ素成分の割合が低く抑えられていても、このような熱膨張係数を好適に実現することができる。これにより、画付焼成時にかける被装飾物（セラミック）と絵具との収縮率の差が小さくなる。したがって、着色材を付与した部位（着色部）に剥離やひびなどの不具合を生じ難くなり、セラミックの装飾を安定的に行うことができる。

【0032】

ガラスマトリックスを構成するガラスのガラス転移点（示差走査熱量分析に基づく T_g 値。以下同じ。）は、特に限定されない。例えば後述する焼結温度との関係から、概ね400～1500であるとよい。なかでも、下絵付けやシンクインで用いる絵具にあっては、ガラス転移点が概ね900～1300程度、上絵付けで用いる絵具にあっては、ガラス転移点が概ね500～900程度であるとよい。

【0033】

絵具に占めるガラスマトリックスの割合は特に限定されないが、被装飾物であるセラミックとの結合性や接着性を高める観点からは、絵具全体を100体積%としたときに、概ね50体積%以上、典型的には60体積%以上、例えば70体積%以上であるとよい。また、発色性を維持向上する観点からは、絵具全体を100体積%としたときに、ガラスマトリックスの割合が、概ね95体積%以下、典型的には90体積%以下、例えば80体積%以下であるとよい。

【0034】

着色材は、被装飾物であるセラミックの表面に色彩を付与する成分である。着色材は、典型的には保護剤や分散剤などの添加剤と共に、上記ガラスマトリックス中に混在している。なお、着色材と添加剤とは、それぞれ独立した状態で存在していてもよく、例えば着色材のまわりに添加剤が集合して塊状に存在していてもよい。

【0035】

本実施形態の着色材は、ナノ金属粒子を含んでいる。ナノ金属粒子としては、例えば、ナノ金粒子、ナノ銀粒子、ナノ銅粒子、ナノ白金粒子、ナノチタン粒子、ナノパラジウム粒子などが挙げられる。

ナノ金属粒子は、表面プラズモン共鳴（SPR：surface plasmon resonance）に起因して、紫外～可視領域にそれぞれ固有の光学的特徴（例えば強い光吸収帯）を有する。例えばナノ金（Au）粒子は、530nm付近の波長の光（緑色～水色光）を吸収して、「マロン」と呼ばれる青みがかった赤色（赤紫色）の発色を呈する。したがって、例えば赤色や紫色の絵具を調製する場合には、ナノ金属粒子として、ナノ金粒子を好適に用いることができる。また、例えばナノ銀（Ag）粒子は、420nm付近の波長の光（青色光）を吸収して、黄色の発色を呈する。したがって、例えば橙色や黄色の絵具を調製する場合には、ナノ金属粒子として、ナノ銀粒子を好適に用いることができる。

【0036】

ナノ金属粒子は、上記表面プラズモン共鳴との兼ね合いから、D50粒径がナノメートルサイズ（1～100nm）である。ナノ金属粒子の表面プラズモン共鳴の効果は、粒径によって変化し得る。粒径を適切に調整することによって、表面プラズモン共鳴の効果をより良く享受することができる。

好適な一態様では、ナノ金属粒子のD50粒径が、5nm以上、典型的には10nm以上、例えば15nm以上である。好適な他の一態様では、ナノ金属粒子のD50粒径が、概ね80nm以下、典型的には50nm以下、例えば30nm以下である。D50粒径を上記範囲とすることで、ナノ金属粒子の特定波長の吸光度が増大して、少量の添加で良好な発色を実現することができる。また、色ムラの少ない、緻密な着色部を実現することができる。

【0037】

例えば、赤色の絵具を調製する場合の好適な一態様では、ナノ金属粒子が、ナノ金粒子とナノ銀粒子とを含んでいる。ナノ金粒子とナノ銀粒子とを併用することで、ナノ金粒子の青みがかった波長が吸収されて、より鮮やかな赤色発色を実現することができる。なお、ナノ金粒子とナノ銀粒子とは、それぞれ単独の粒子の状態であってもよいし、合金の状態であってもよい。ナノ金粒子とナノ銀粒子との混合比率は特に限定されないが、好適な一態様では、ナノ金粒子とナノ銀粒子との体積比率が、ナノ金粒子：ナノ銀粒子＝80：20～20：80である。これによって、鮮やかな赤色発色を実現することができる。

【0038】

絵具に占める着色材の割合は特に限定されないが、絵具全体を100体積%としたときに、概ね0.1体積%以上、例えば0.15体積%以上であって、概ね1体積%以下、典型的には0.8体積%以下、例えば0.7体積%以下であるとよい。これにより、鮮やかな色みの着色部を安定的に実現することができる。また、高価になり過ぎることを抑制して、コストを抑えることができる。

好適な一態様では、着色材の体積が、ガラスマトリックスの体積の概ね1/100～1

／ 200、例えば 1 / 120 ~ 1 / 180 である。これにより、均質な発色を好適に実現することができる。

【 0039 】

ここに開示される絵具は、上記したガラス成分と着色材成分とで構成されていてもよく、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、例えば絵具全体を 100 体積%としたときに概ね 50 体積%以下、典型的には 40 体積%以下、例えば 30 体積%以下の範囲で、適宜に他の付加的な成分を含んでいてもよい。付加的な成分の例としては、例えば保護剤が例示される。

【 0040 】

好適な一態様では、絵具に保護剤を含んでいる。絵具に保護剤を含むことで、画付焼成時に着色材成分（ナノ金属粒子）とガラス成分とが接触し難くなり、着色材がガラスの構成成分として取り込まれることをより良く抑制することができる。したがって、本発明の効果を高いレベルで発揮することができ、より一層発色性に優れ、はっきりした色調の着色部を実現することができる。

保護剤は、典型的には着色材と共にガラスマトリックス中に混在している。なお、保護剤は上記着色材と離れた状態であってもよいし、例えば着色材の表面に付着、結合、配位した状態であってもよい。

【 0041 】

保護剤としては特に限定されないが、例えば、ナノメートルサイズ（1 ~ 100 nm）のナノセラミック粒子、具体的には、ナノシリカ粒子、ナノジルコニア粒子、ナノアルミナ粒子、ナノチタニア粒子などを用いることができる。なかでもシリカは、焼結すると透明性が高まる性質を有するため、着色部の発色性を引き立たせたり、鏡面光沢度を高めて艶感を増したりする効果がある。したがって、保護剤としてナノシリカ粒子を特に好ましく用いることができる。

【 0042 】

保護剤の D50 粒径は、典型的には上記ナノ金属粒子の D50 粒径と同じか、それよりも小さいことが好ましい。好適な一態様では、保護剤の D50 粒径が、概ね 50 nm 以下、典型的には 30 nm 以下、例えば 20 nm 以下である。D50 粒径を所定値以下とすることで、保護剤の比表面積が増大し、画付焼成時において着色材の退色を抑制する効果がより良く発揮される。したがって、より安定的に優れた発色を実現することができる。

【 0043 】

保護剤の割合は特に限定されないが、好適な一態様では、上記着色材の体積の概ね 15 倍以上、好ましくは 20 倍以上、例えば 30 倍以上であって、概ね 90 倍以下、好ましくは 80 倍以下、例えば 70 倍以下である。これにより、上述の効果をより良く発揮することができる。

【 0044 】

好適な一態様では、絵具中に、人体や環境に対して悪影響となり得る成分、例えば鉛成分やカドミウム成分を実質的に含まない（不可避的な不純物として混入することは許容され得る）。とりわけ食器の装飾に使用される用途などでは、これらの成分を積極的に添加しないことが好ましい。

【 0045 】

ここに開示される絵具は、用途に応じて任意の形態に調整することができる。例えば、カレット状、パウダー状、フリット状、ペレット状、板状、ペースト状などとすることができる。一例として、被装飾物の表面に細かな装飾を施す場合などには、絵具に溶媒（例えば水系溶媒）を加えてペースト状に調整するとよい。

【 0046 】

絵具の製造方法

このような絵具の製造方法は特に限定されないが、例えば、着色材と保護剤との混合物に所定のガラスフリットを添加してさらに混合し、乾燥、一体焼結した後、粉碎することによって製造することができる。以下、図 1 のフローチャートを参照しつつ、各工程につ

いて詳しく説明する。

【0047】

図1は、赤色の絵具に係る製造方法であり、以下のステップ：（ステップS1）赤色着色材と保護剤とを湿式法で混合して、液状の第1混合物を調製すること；（ステップS2）上記第1混合物に所定のガラスフリットを混合して、第2混合物を調製すること；（ステップS3）上記第2混合物を熱処理して、ガラスマトリックス中に赤色着色材と保護剤とが混在している焼結体を得ること；（ステップS4）上記焼結体を粉砕すること；を包含する。この製造方法によれば、混合、熱処理という簡便な工程で本実施形態の絵具を製造することができる。

【0048】

ステップS1では、赤色着色材と保護剤とを混合する。本実施形態では、赤色着色材として、ナノ金粒子とナノ銀粒子とを用意する。また、保護剤として、ナノシリカ粒子を用意する。ナノ粒子は凝集性が高いため、典型的には当該粒子が分散溶媒中で安定化された分散液の状態でも市販されている。本実施形態では、ナノ金粒子とナノ銀粒子とナノシリカ粒子との分散液を混合する。ガラスフリットの添加前に、予め赤色着色材と保護剤とを混合することで、赤色着色材と保護剤との親和性を高めることができる。なお、混合の操作は、例えばマグネティックスターラーや超音波などを用いて行うことができる。このようにして、液状の第1混合物を調製する。

【0049】

ステップS2では、上記液状の第1混合物に、所定のガラスフリットを混合する。なお、ガラスフリットは、例えば、所定の組成比となるように調合したガラス原料粉末を焼成した後、急冷し、粉砕することによって用意することができる。本実施形態では、第1混合物とガラスフリットとを湿式法で混合することにより、均質性の高い混合物を得ることができる。このようにして、液状の第2混合物を調製する。

【0050】

ステップS3では、第2混合物を熱処理する。例えば、先ず100以下の温度域で乾燥して分散媒をある程度除去し、次にガラスフリットのガラス転移点以上の温度で加熱して一体焼結させる。焼結温度は、概ねガラス転移点+0~300程度に設定するとよい。例えば上絵付け用の絵具の製造において、ガラスフリットのガラス転移点が600~800である場合は、焼結温度を800~900程度に設定するとよい。焼結時間は、通常凡そ0.1~数時間程度とするとよい。焼結時の雰囲気は、大気雰囲気、酸化雰囲気、不活性ガス雰囲気などとするとよい。このように熱処理することで、ガラスマトリックス中に赤色着色材と保護剤とが混在している一体的な焼結体を得る。

【0051】

ステップS4では、上記焼結体を粉砕（解砕であり得る）および/または分級して、所望の大きさやサイズに調整する。粉砕の操作は、例えば振動ミル、遊星ミル、攪拌雷潰機などを用いて行うことができる。絵具の形状や大きさは特に限定されないが、取扱い性などの観点から、例えばレーザー回折・光散乱法に基づく平均粒子径が、概ね10μm以下、典型的には0.1~10μm、例えば0.5~5μm程度とするとよい。

【0052】

このようにして得られた絵具は、被装飾物としてのセラミックの表面に装飾を施すために用いられる。装飾の作業は、上記絵具をセラミックの表面に付与した後、所定の温度で画付焼成することによって行い得る。例えば、素焼きした生地に装飾を施す「下絵付け」や、釉薬に絵具を含ませる「シンクイン」では、絵具を付与した後に1200~1400程度の高温で画付焼成を行い得る。また、釉薬を施した（施釉）後に装飾を施す「上絵付け」では、絵具を付与した後に700~1000程度の中温で画付焼成を行い得る。本実施形態の絵具は、上記中温の焼成によって特に良好な発色を実現することができる。

【0053】

絵具を付与した後の画付焼成は、典型的には大気雰囲気下（酸化雰囲気下）で行うことができる。なお、例えば赤色着色材として汎用されている辰砂（酸化第二銅）や、橙色着

10

20

30

40

50

色材あるいは黄色着色材として汎用されているカドミニウム系の材料（例えば硫化カドミニウムや硫化亜鉛カドミニウムを主成分とするカドミニウムイエロー）は、還元雰囲気下での画付焼成が必要となる。これに比べて、ここに開示される絵具は大気雰囲気下で所望の発色を得られることから、利用しやすい利点がある。

【0054】

セラミックス製品

以上のようにして、着色部を有するセラミックス製品を得ることができる。なお、ここでいう「セラミックス製品」には、陶器、磁器、土器、石器、ガラスなどが包含される。具体的な製品としては、例えば、食器、装飾器、各種タイル、衛生陶器、瓦、れんが、土管、陶管などが挙げられる。

10

【0055】

セラミックス製品の着色部は、少なくともガラス成分と着色材成分とを含む焼成体（焼結体）である。例えば橙色や黄色着色部は、ガラス成分と、着色材としての銀成分とを含んでいる。また、例えば赤色や紫色着色部は、ガラス成分と、着色材としての金成分および銀成分とを含んでいる。

本実施形態の着色部は、ガラス成分が所定の組成であることにより、金属成分の着色効果がいかに発揮され、明るく鮮やかな発色を実現している。この着色部の外観、例えば色調やはっきりした模様は、セラミックが有する美観や高級感をより一層高め得るものであり、顧客満足度の高い製品の提供につながるものである。

【0056】

本実施形態の着色部では、JIS Z 8729（2004年）に基づく $L^* a^* b^*$ 表色系の明度 L^* 値が、35～70（好ましくは35～55）を好適に満たし得る。明度 L^* 値を所定値以上とすることで、明るい色調を実現することができる。明度 L^* 値を所定値以下とすることで、滲みの少ないはっきりした色調を実現することができる。

20

【0057】

また、本実施形態では、上記 $L^* a^* b^*$ 表色系の a^* 値および b^* 値から求められる彩度（ C^* ）が45以上（好ましくは50以上、例えば60以下）を好適に満たす。彩度 C^* を所定値以上とすることで、鮮やかな色調を実現することができる。

なお、彩度は、 $L^* a^* b^*$ 表色系の a^* 値および b^* 値から、下記（式1）を用いて算出することができる。彩度 C^* 値は、 a^* 値および/または b^* 値が大きいほど、大きくなる値である。

30

【0058】

【数1】

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{式1})$$

【0059】

好適な一態様では、着色材としてナノ金粒子とナノ銀粒子とを含んだ赤色の絵具を用いて形成される赤色着色部の色度が、JIS Z 8729（2004年）に基づく $L^* a^* b^*$ 表色系において、以下の条件：

- ・ a^* 値が20以上（好ましくは30以上、例えば50以下）である；
- ・ b^* 値が15以上（好ましくは20以上、例えば40以下）である；

40

を満たしている。赤方向の a^* 値を所定値以上とすることで、赤色発色性を高めて、シャープではっきりした色みを実現することができる。また、黄方向の b^* 値を所定値以上とすることで、換言すれば青方向の $-b^*$ 値を小さく抑えることで、例えば「マロン」のように紫～青みがかった発色となることを抑制して、鮮やかな赤色発色を実現することができる。

【0060】

以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明を以下の実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0061】

50

本試験においては、下表 1 に示す計 11 種類のガラスフリット（例 1～3、参考例 1～8）および、着色材としてのナノ金粒子とナノ銀粒子とを用いて赤色の絵具を調製し、これを用いた赤色着色部について色調の検討を行った。

具体的には、先ず、平均粒径が凡そ 1～3 μm のガラス原料粉末を表 1 に示す組成となるように配合して混合し、それぞれ、1400～1600 で熔融した後、急冷した。これを粉砕して、平均粒径が凡そ 1～5 μm のガラスフリット（例 1～3、参考例 1～8）を作製した。

【0062】

【表 1】

表 1 ガラスフリットの組成と赤色装飾部の色調の評価結果

		例1	例2	例3	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8
ガラスフリットの成分 (mol%)	Li ₂ O	3.0	3.0	1.4	1.4	0.6	5.7	1.3	2.9	8.6	-	3.0
	Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	-	-
	K ₂ O	-	-	1.4	1.4	0.6	5.7	1.3	-	2.0	-	-
	(R ₂ O)	3.0	3.0	2.8	2.7	1.3	11.3	2.6	2.9	13.7	-	3.0
	MgO	-	-	4.6	4.4	13.4	-	4.2	10.8	1.0	-	-
	CaO	11.0	10.9	10.4	10.0	13.4	6.2	9.4	-	-	14.3	11.0
	SrO	7.7	7.6	7.3	7.0	6.4	4.8	6.6	7.5	-	8.6	7.7
	BaO	5.7	5.6	5.4	5.2	4.8	3.8	4.9	5.6	-	5.7	5.7
	(RO)	24.4	24.1	27.6	26.6	37.9	14.8	25.0	23.9	1.0	28.6	24.4
	ZnO	9.7	9.6	4.6	4.4	4.1	5.0	17.1	9.5	1.1	-	9.7
	B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.7	5.0
	Al ₂ O ₃	4.0	4.0	3.8	3.6	3.3	4.1	3.4	3.9	5.7	8.1	5.0
	SiO ₂	56.9	56.4	53.7	51.7	50.1	60.6	48.6	55.8	59.7	56.8	56.9
ZrO ₂	1.0	1.0	2.8	2.7	2.5	4.1	2.6	1.0	3.1	1.5	1.0	
SnO ₂	1.0	1.0	4.7	8.2	0.8	-	0.9	-	-	-	-	
Ag ₂ O	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	2.9	-	-	-	
色調 (L*a*b* 表色系)	L*値	38	39	36	37	31	24	23	27	56	43	43
	a*値	41	32	44	38	36	31	25	40	28	42	39
	b*値	34	40	24	17	21	15	10	15	15	10	17
	彩度 C*値	53	51	50	42	42	35	26	43	32	43	43
	判定	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×

* 表色系の欄の数値に付してある下線は、判定結果が「×」であることを示す。

【 0 0 6 3 】

次に、D50粒径が20nmのナノ金粒子の分散液(市販品)と、D50粒径が20nmのナノ銀粒子の分散液(市販品)とD50粒径が20nmのナノシリカ粒子の分散液(

市販品)とを混合して、第1混合液を得た。次に、表1に示す組成のガラスフリットを第1混合液に添加し、さらに混合することで、第2混合液を得た。この第2混合液をオーブンで乾燥した後、大気雰囲気において800~900の温度で30分間加熱して、焼結体を得た。得られた焼結体を石川式攪拌雷潰機で解砕した後、振動ミルと遊星ミルとで粉碎して、平均粒子径が0.5~5 μ mの粉末状の赤色絵具を作製した。

なお、第1混合液及び第2混合液は、赤色絵具において、ガラス成分が80体積%、保護剤としてのシリカ成分が20体積%、ガラス成分とシリカ成分との合計(100体積部)に対して、赤色着色材としてのナノ金粒子(Au)成分が0.3体積部、ナノ銀粒子(Ag)成分が0.2体積部の割合で含まれるように調製した。

【0064】

上記作製した赤色絵具をそれぞれセラミックの表面に付与して、大気雰囲気下(酸化雰囲気下)において700~900で画付焼成することによって、赤色着色部を有するセラミックスを得た。そして、赤色着色部について、コニカミノルタ製の分光測色計を用い、JIS Z 8729(2004年)に基づくL^{*}a^{*}b^{*}表色系の明度L^{*}値および色度(a^{*}値、b^{*}値)を測定した。結果を表1の該当欄に示す。なお、表1の「判定」の欄には、表2の判定基準に基づく判定結果を示している。

【0065】

【表2】

表2 判定基準

		x	○
色調	L [*] 値	35未満 or 55超	35~55
	a [*] 値	30未満	30以上
	b [*] 値	20未満	20以上

【0066】

図2には、L^{*}a^{*}b^{*}表色系の明度L^{*}値と彩度C^{*}値とを示している。

図2および表1に示す通り、例1~3のガラスフリットを有する絵具を用いることで、明度L^{*}値、色度(a^{*}値、b^{*}値)、および彩度C^{*}値が良好で、見栄えの良い着色部を実現することができた。なかでも、例2ではb^{*}値が40と高く、とりわけはっきりした色調の着色部を実現することができた。

【0067】

これに対して、ガラスフリット中のホウ素成分の含有割合が高い参考例6では、明度L^{*}値が顕著に高く、着色部の模様が不鮮明だった。逆に、ガラスフリット中のアルカリ土類金属成分の含有割合が高い参考例2や、アルカリ土類金属成分をアルカリ金属成分に置きかえた(アルカリ金属成分の含有割合が高く、アルカリ土類金属成分の含有割合が低い)参考例3、亜鉛成分の含有割合が高い参考例4では、明度L^{*}値が低く、着色部が暗く沈んだ色調だった。

【0068】

また、ホウ素成分の含有割合が高い参考例6や亜鉛成分の含有割合が高い参考例4では、a^{*}値が低く、着色部の色調(発色性)が悪かった。

また、ガラスフリット中のスズ成分の含有割合が高い参考例1や、逆にスズ成分を含まない参考例8では、b^{*}値が低く、着色部の色調(発色性)が悪かった。また、スズ成分にかえてスズと同じように多原子価をとり得るアンチモン(Sb)を含有する参考例5でもb^{*}値が低く、着色部の色調(発色性)が悪かった。また、ガラスフリット中のアルカリ金属成分の含有割合が高い(アルカリ土類金属成分の含有割合が低い)参考例3、6や、亜鉛成分の含有割合が高い参考例4、ホウ素成分の含有割合が高い参考例6、7でもb^{*}値が低く、着色部の色調(発色性)が悪かった。

着色部の見栄えが悪くなった原因として、画付焼成の際に着色材成分(ナノ金粒子およ

10

30

40

50

びノまたはナノ銀粒子)がガラスに溶解してしまい、発色性が悪くなっていることが考えられた。

【0069】

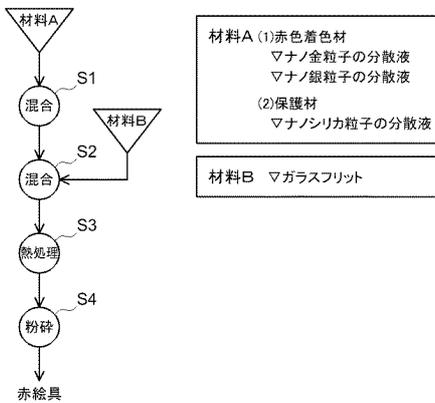
以上のことから、基本ガラス成分として、酸化物換算のモル比で以下の組成：SiO₂ 45~70mol%；SnO₂ 0.1~6mol%；ZnO 1~15mol%；BeO、MgO、CaO、SrO、BaOのうち少なくとも1つ 15~35mol%；Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂Oのうち少なくとも1つ 0~5mol%；B₂O₃ 0~3mol%；を含むガラスフリットを用いることで、金属成分のガラス中への溶解を抑制して、ナノ金属粒子由来の発色をより良く得ることができ、見栄えの良い着色部を実現することができる。

10

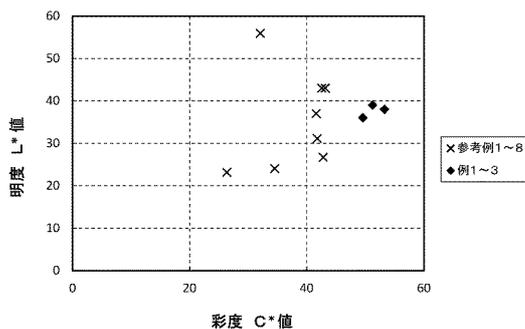
【0070】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 5/06 (2006.01) C 0 9 D 5/06

(72)発明者 塩田 準
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(72)発明者 熊澤 知志
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特開2007-063530(JP,A)
特開2003-165786(JP,A)
特開2003-020291(JP,A)
特開平06-024796(JP,A)
特開2009-107885(JP,A)
特開昭51-067305(JP,A)
特開2014-028889(JP,A)
特開2007-077192(JP,A)
特開2005-139037(JP,A)
特開2014-201477(JP,A)
国際公開第2017/169905(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 4 1 / 0 0 - 4 1 / 9 1
C 0 3 C 3 / 0 7 6 - 3 / 0 9 7
C 0 3 C 8 / 0 0 - 8 / 2 4
C 0 3 C 1 4 / 0 0
C 0 9 C 3 / 0 6
C 0 9 D 5 / 0 6