

顔料ナノ粒子の実用化と課題 Commercialization Issue of Nano-sized Colorant Particles

林 一之

Kazuyuki HAYASHI, Dr.

戸田工業株式会社 大竹創造センター 部長

General Manager

Creative R & D Center, Toda Kogyo Corporation

1. はじめに

私たちは日々、さまざまな色彩を持つ顔料粒子に囲まれ、我々自身の生活が豊かになっていることに気づく。身近なものとしては食品、化粧品、紙、壁、おもちゃ、など多くのものに、適切な色彩の顔料が使用されている。

使用されている顔料粒子の大きさや形は千差万別である。顔料粒子の製造法によっては、粒子径が超微細な数 nm の大きさのものから、数 mm に至るものまで幅広く存在し、また粒子形状も粒状、球状、針状、紡錘状、不定形などいろいろなタイプのものが実用化されている。¹⁾

各顔料に認められるそれぞれの特有の性能、性質は顔料のもつ粒子径および粒子の形状、さらには顔料を製造する際の原料およびプロセスなどにも大きく影響され、顔料の応用に関してきわめて重要になってきている。

一般的に顔料粒子がナノサイズまで微細化されると、バルク粒子では得られなかった性能、性質が発現する場合があります、顔料ナノ粒子の応用に関して非常に興味深い研究課題となっている。一方、ナノサイズ化にともない、顔料粒子の表面積が大きくなり、表面エネルギーが増大するために、顔料粒子同士の凝集力が大きくなって分散が難しくなる。¹⁾

顔料粒子は塗料、インキのビヒクルあるいは樹脂・ゴム中に一次粒子レベルまで分散された際にその機能を発揮する 경우가多く、ナノサイズの顔料粒子では、分散性の確保がその実用化における大きな課題となっ

ていると考えられる。

本報では顔料ナノ粒子をおよそ粒子径が100nm 以下の粒子と定義し、顔料ナノ粒子の共通の問題点として、その分散性の確保について着目し、筆者らが経験してきた酸化鉄系ナノ顔料粒子を中心として、ナノサイズ化による機能性の向上とそれを得るための分散性改善の手法を説明する。続いて、酸化鉄系ナノサイズ顔料粒子への表面処理技術の応用による基本特性の改善（耐熱性向上）、および多色化（有機顔料コーティング）などについて概説する。

2. 顔料ナノ粒子の調製と機能性向上

2.1 ナノサイズ赤色透明酸化鉄粒子の分散性改善

鉄は資源豊かつ多機能で、人畜に対して非常に安全であることから、古くから非常に多くの分野で使用されてきた。またその酸化物である酸化鉄も種々の用途に使用されている。 α - Fe_2O_3 （ヘマタイト）粒子は最も一般的な赤色系酸化鉄顔料であり「ベンガラ」と称されている。ベンガラの歴史は古く、古代壁画にも用いられている²⁾。

現在、種々の合成方法によって α - Fe_2O_3 粒子が製造されている。工業的な酸化鉄粒子の合成方法の概略を図1に示した。最も一般的な合成方法は硫酸第一鉄とアルカリとを用いて中和反応を行って水酸化第一鉄を経たのち、酸化反応を行い、中間生成物として粒状の Fe_3O_4 （マグネタイト）粒子もしくは針状の α - FeOOH （ゲータイト）粒子を得る。続いて、得られた中間生成物に熱処理を加えて α - Fe_2O_3 粒子を得

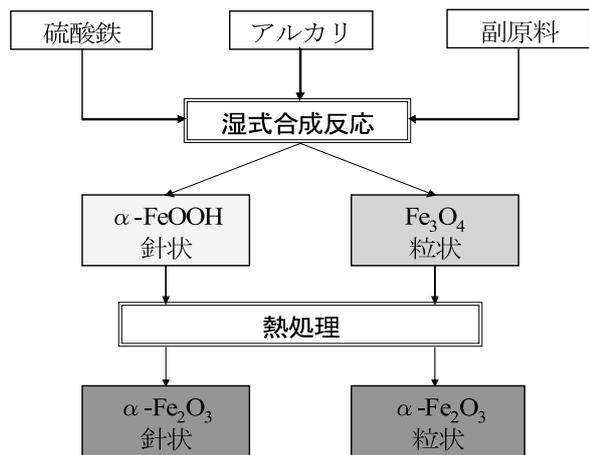


図1 酸化鉄材料の概略製造工程図

るものである。ここで中間生成物として得られる Fe_3O_4 粒子もしくは $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子の大きさがおおよそ最終粒子の粒子径を決定する。従ってナノサイズの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を得るためには、ナノサイズの Fe_3O_4 粒子もしくは $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子の中間生成物を得る必要がある。

ナノサイズの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子では、一般的に使用されているベンガラ粒子とは異なり、その隠蔽性が低減

し、塗布膜にした場合に下地が透けて見えるようになる。いわゆる赤色透明酸化鉄と呼ばれる顔料ナノ粒子とすることができる。特に中間生成物として $\alpha\text{-FeOOH}$ を経た場合には、ナノサイズ粒子が得られ易く、赤色透明酸化鉄の前駆体としては好適である。

赤色酸化鉄では光透過の特性において、特に紫外部を吸収し赤外部を透過させる傾向が認められる。図2は光の波長に対して、各波長に対する酸化鉄塗布膜の光透過率を示したものである。紫外領域で透過率が低く、赤外領域で透過率が高くなる傾向にある。赤色酸化鉄の粒子径と波長 $\lambda = 700\text{nm}$ における光透過率の関係を図3に示した。粒子径が 100nm 以下のレベルまで小さくなれば光透過率は大きくなり塗布した場合に着色透過膜を得ることができる。しかしながら赤色酸化鉄は粒子径にかかわらず紫外領域の透過率を低く抑えることができるために、紫外線吸収機能を持った着色フィルムの顔料ナノ粒子として応用できる。

今回の赤色透明酸化鉄粒子の合成方法は以下の通りである。まず所定量の硫酸第一鉄と炭酸ナトリウムを反応器に投入し、窒素を通じて気泡攪拌を行いながら

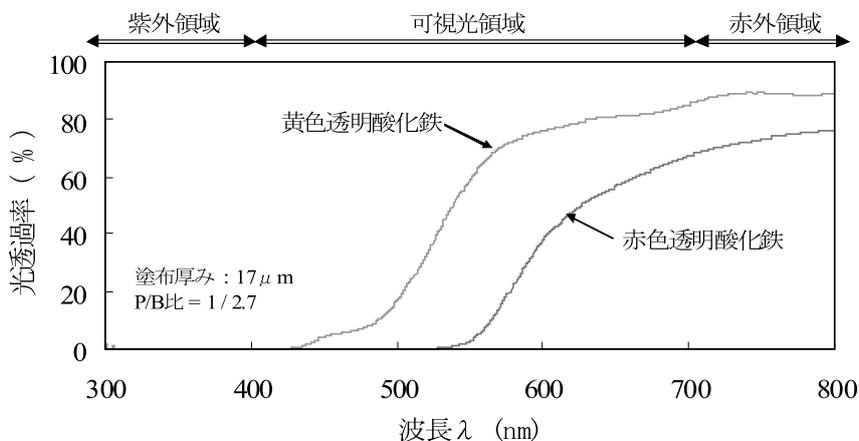


図2 透明酸化鉄粒子の吸収スペクトル

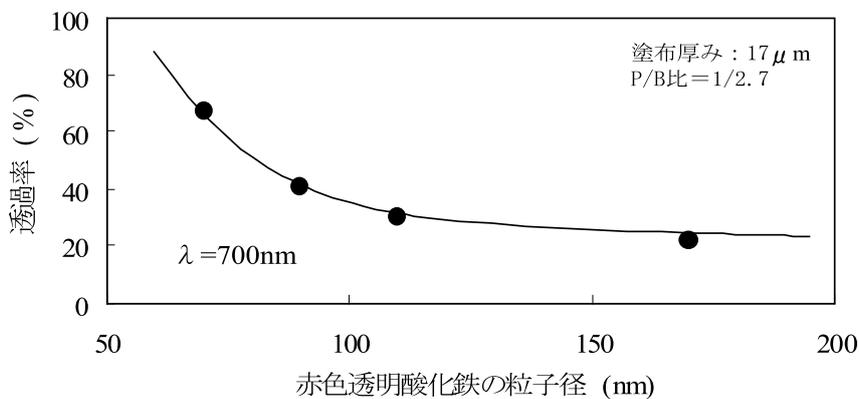


図3 透明酸化鉄粒子の粒子径と透過率 ($\lambda = 700\text{nm}$) の関係



図4 赤色透明酸化鉄粒子



図5 シリコン処理済赤色透明酸化鉄粒子

熟成を行った。所定時間の熟成の後、窒素を空気に切りかえて酸化反応を行い、ナノサイズの α -FeOOH粒子を含む反応物を得た。後の工程で粒子の焼結を生じさせないために微量の添加剤を加えてよく攪拌した後、精製を行い、固液分離に続いて乾燥、粉碎を行って赤色透明酸化鉄の前駆体であるナノサイズの α -FeOOH粒子（針状、平均粒子径80nm）を得た。得られた α -FeOOH粒子粉末をオープンに入れ、250～400℃程度の温度において脱水反応を行って目的の α -Fe₂O₃粒子（針状、平均粒子径70nm）を得た。得られた赤色透明酸化鉄粒子の電子顕微鏡写真を図4に示した。

顔料ナノ粒子である赤色透明酸化鉄は微細であるがゆえにその分散は非常に難しい。電子顕微鏡観察結果からも判るように、数個もしくは数十個の粒子が凝集した二次粒子を形成する傾向が認められる。これを改善するために、粒子間の凝集をなくし、よりたやすく一個一個バラバラの状態になるように粒子表面の改質が必要であると考えている。

赤色透明酸化鉄の凝集性を低減させる表面改質手法として粒子表面へのシリコンコーティングを検討し

た。一般的な処理方法は以下の通りである。

先に得られた無処理の赤色透明酸化鉄粒子（ α -Fe₂O₃）にシリコン処理剤を加え、粉体の状態で激しく混合攪拌を加えた。シリコンの処理量は粒子の比表面積を考慮して所要表面処理量を割り出し、モノレイヤー（1層）相当の表面処理量を上限として1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32層被覆相当の表面処理を行い、各々の表面処理済赤色透明酸化鉄粒子を得た。

シリコンによる表面改質によって粒子同士の凝集性が低減されれば、塗料ビヒクル中での分散が助長され、塗料中でバラバラに存在できるのみならず、着色透過膜の顔料粒子としての機能をより多く発揮することができる。

得られた表面処理済赤色透明酸化鉄粒子（1/4層相当処理）の電子顕微鏡写真を図5に示した。シリコンの表面処理により、電子顕微鏡写真上での粒子の分散度合いが改善されており、明らかに表面処理後の粒子においてより一次粒子近くまでほぐれていることを確認した。これは粒子間の相互作用が緩和され、凝集性が低下したためと推定している。

表1に各表面処理済赤色透明酸化鉄の塗料分散性お

表1 シリコン表面改質処理による赤色透明酸化鉄の特性

	赤色透明酸化鉄無処理	Run 1 1/32層相当	Run 2 1/16層相当	Run 3 1/8層相当	Run 4 1/4層相当	Run 5 1/2層相当	Run 6 1層相当
粒子径 (nm)	70	69	69	70	69	68	68
比表面積 (m ² /g)	195.8	183.8	174.4	165.9	161.9	149.1	123.4
珪素含有量 (wt%)	0.03	0.24	0.45	0.87	1.71	3.40	6.77
塗料粘度 (D=1.92 s ⁻¹ , cP)	5120	4100	3330	2970	2560	2250	1990
塗布膜透過率 (λ=700nm, %)	67.5	68.2	69.7	71.8	72.3	72.0	72.1

塗料P/B = 1/ 2.7, 塗布膜厚 = 17 μm

よび塗布膜の透過率の測定結果を示した。赤色透明酸化鉄粒子ではわずかな量のシリコンコーティングによって分散性改善効果が現れており、塗料粘度が低減され、光透過率が增大する傾向が認められた。実用的にはおよそ1/8層相当のシリコン表面処理で十分であると考えられる。

以上のことから、赤色透明酸化鉄などの顔料ナノ粒子では粒子同士の相互作用が大きく凝集しやすいので、その使用にあたっては適切な表面改質処理を施すことが必要である。

2.2 ナノサイズ黄色透明酸化鉄粒子の耐熱性向上

α -FeOOH 粒子は黄色を呈し、鉄黄とも呼ばれている。赤色の α -Fe₂O₃と並んで無公害顔料であり古くから広く用いられている。赤色透明酸化鉄の前駆体となるナノサイズの α -FeOOH 粒子は黄色透明酸化鉄となるものである。赤色透明酸化鉄と同様に黄色透明酸化鉄では優れた可視光の透過特性を有するのみならず、紫外線吸収性能もあわせ持っている。

黄色酸化鉄は粒子内部に結晶水を含有している含水酸化鉄の一種である。この結晶水は約180~200℃程度で脱水し、 α -FeOOH から結晶水を持たない α -Fe₂O₃に変化することで黄色から赤色へ変化する。ナノサイズの黄色透明酸化鉄粒子では、従来の α -FeOOH に比較して表面積が高く、バルクの比率が低いと、ともすれば160℃程度の低温においても脱水反応が生じることを確認している。したがって常温で使用する場合には問題ないが、高温での焼付け塗料や高温で可塑化する樹脂への練り込み用途では熱的な衝撃によって容易に変色してしまうことが問題であった。ナノサイズの黄色透明酸化鉄粒子では上記の理由で通常顔料に比較して、熱的ダメージに対して弱くなる傾向があるので、ますます耐熱性の改善が必要となっていた。

耐熱性を改善させる方法として黄色透明酸化鉄粒子表面への水和アルミナコーティングを実施した。^{3), 4)}

平均粒子径80nmの α -FeOOH 粒子を水中に懸濁させ、機械的な分散処理を行ってスラリー状とした。次いで攪拌しながら希硫酸溶液を加え α -FeOOH 懸濁液のpHを4に調整した。次に α -FeOOH 懸濁液に所定量の硫酸アルミニウム水溶液を徐々に加えて十分混合させた。さらに攪拌を続けながら水酸化ナトリウム溶液を徐々に加え懸濁液のpHを6に調整したのち熟成させた。得られた水和アルミナ被覆 α -FeOOH 粒子を精製し、固液分離したのち乾燥、粉碎し、目的の

アルミナ被覆黄色透明酸化鉄粒子を得た。得られたアルミナ被覆黄色透明酸化鉄粒子の電子顕微鏡写真を図6に示した。

水和アルミナ処理前後の透明黄色酸化鉄粒子の耐熱温度および代表特性を表2に示した。双方の比較において表面処理量および耐熱温度以外の特性値には大きな変化は認められなかった。表2に記載の耐熱温度は以下のようにして求めた。得られた透明黄色酸化鉄顔料を、オープンを用いて種々温度を変えて60分加熱を行ったのち取り出し、各温度における加熱処理前後の色相をJIS K 5101(1991)試験法を用いて測定しL*a*b*表色系表示を用いて表した。加熱処理によって黄色透明酸化鉄粒子の色相が変化すればL*, a*, b*の各値が変化するので、加熱処理前後の各パラメータの変化幅 ΔL^* , Δa^* , Δb^* を求めた。色差 ΔE を各パラメータの二乗平均値と定義して、 ΔE が1.5を超えるときに粉体加熱温度をグラフから求め耐熱温度とした。図7に粉体加熱温度と色相変化 ΔE との関係を示した。図7より明らかに水和アルミナ処理済黄色透明酸化鉄の方がより高い加熱温度まで色相変化が少なく耐熱性に優れていることが判った。耐熱性が改善され



図6 水和アルミナ処理済黄色透明酸化鉄粒子

表2 水和アルミナ被覆処理による黄色透明酸化鉄粒子の特性

	黄色透明酸化鉄無処理	水和アルミナ処理済黄色透明酸化鉄
粒子径 (nm)	80	81
比表面積 (m ² /g)	165.5	162.3
アルミニウム含有量 (wt%)	0.11	3.82
耐熱温度 ($\Delta E > 1.5$) (°C)	190	224

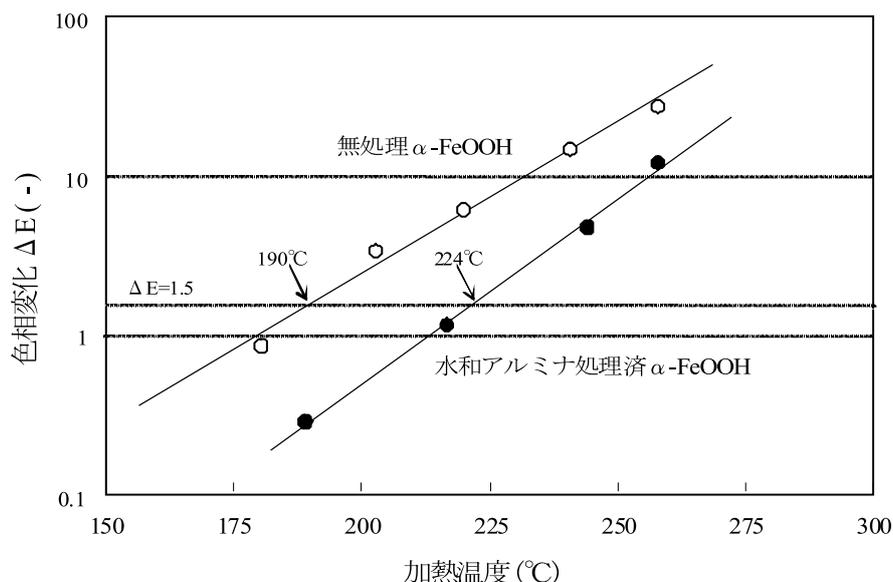


図7 α -FeOOH ナノ顔料粒子の耐熱温度の定量

た理由としては、水和アルミナによって粒子表面が被覆されることにより黄色透明酸化鉄粒子が熱からプロテクトされ、より高い温度にならなければ脱水反応が開始されないためであると推定している。通常、塗料の焼き付け温度は120~160°C程度であり、従来の黄色透明酸化鉄では焼き付け温度の上限が脱水開始温度と近く、わずかな工程条件の振れによって赤色化して不安定要因となっていた。しかしながら水和アルミナ処理を適用することにより、黄色透明酸化鉄の耐熱性が30°C程度向上することにより、焼き付け時の色相変化をほとんどなくすることができた。

以上のように、顔料ナノ粒子は表面とバルクの比率が通常のコロイドの粒子と大きく異なるために顔料として耐熱性等の基本性能が劣る場合がある。黄色透明酸化鉄粒子では表面改質による表面プロテクトにより、実用上問題ないレベルまで耐熱性を回復できたと考えている。

2.3 ナノサイズ透明酸化鉄粒子の多色化

酸化鉄系透明酸化鉄は先に示したとおり、基本的に赤色 (α -Fe₂O₃)、黄色 (α -FeOOH) のバリエーションが存在している。もちろん赤色と黄色の中間領域は両者の中間体を合成することによって得られる。しかしながら酸化鉄系でたとえば緑等の色相を得ることは難しいと考えられてきた。緑系の顔料粒子を得る場合、たとえば黄色酸化鉄と青色を呈するフタロシアニンブルー等の有機顔料や群青などの無機顔料を物理混

合して使用することが一般に行われている。酸化鉄顔料粒子と有機顔料粒子とを混合した場合、粒子の比重が異なるために色別れの原因となったり、顔料粒子同士の性質が異なるため分散が不安定になったりする。また酸化鉄顔料粒子と他色の有色無機顔料を混合した場合にも酸化鉄の着色力が相対的に高いために、高価な有色顔料を大量に配合せねばならないなど実用的に数々の問題を含んでいる。そこで従来になかった緑色透明酸化鉄粒子の合成に関して、筆者らは透明黄色酸化鉄粒子表面への青色有機顔料のコーティングによって可能となることを見出した。⁵⁾

従来のフタロシアニン被覆方法としては、たとえば重金属を含有する黄鉛とフタロシアニンを共沈させる方法や無機顔料の粒子表面に有機顔料を付着させる方法などが提案されている。^{6),7)}ここでは黄色を呈するナノサイズ透明酸化鉄粒子をコアとし、その表面に結合剤を介して青色のフタロシアニン被膜を形成させることにより、単体で緑色を呈するナノサイズの透明酸化鉄粒子の調製を行った結果について述べる。

図8にフタロシアニンを黄色透明酸化鉄粒子の表面に5 wt% コーティングさせた場合のフタロシアニン被覆透明酸化鉄顔料粒子の電子顕微鏡写真を示した。図9には同一比率でフタロシアニンブルーと透明黄色酸化鉄を配合した場合の電子顕微鏡写真を示した。

図8および9より、フタロシアニンブルー粒子と黄色透明酸化鉄粒子を配合した場合には、単純に物理混合されただけで、電子顕微鏡写真状に双方の粒子が

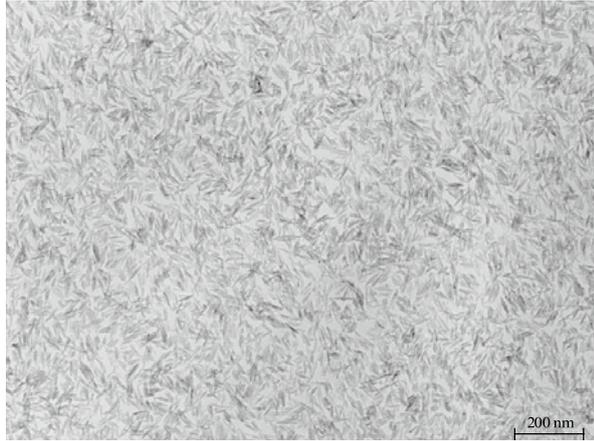


図8 フタロシアニン被覆緑色透明酸化鉄粒子(5:100)

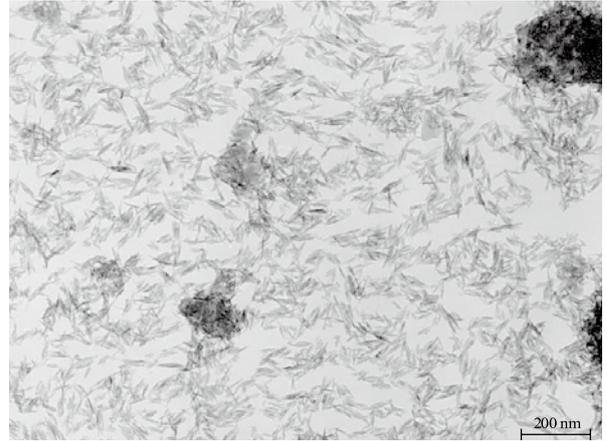


図9 フタロシアニンおよび黄色透明酸化鉄の混合粒子(5:100)

別々に存在していることがわかる。一方フタロシアニン被覆透明酸化鉄顔料粒子の場合には、フタロシアニンが層状に透明酸化鉄粒子表面に存在しているため、フタロシアニンと透明黄色酸化鉄粒子は一体化して存在し、フタロシアニン粒子の粒子が見かけ上消失している。フタロシアニンが被覆された状態で黄色透明酸化鉄粒子表面に存在することから、粒子は緑色を呈し、かつ一体化しているために、分散性が大きく向上し、かつその貯蔵安定性は非常に良好なものとなった。

表3にフタロシアニン被覆粒子の特性値を示した。フタロシアニン粒子と黄色透明酸化鉄粒子とを混合して緑色粒子を得た場合には、分散度がいまひとつ上がらず、かつ塗料を放置しておくとき、フタロシアニンと黄色酸化鉄の比重の違いから塗料中で2層に分離する傾向が認められた。一方フタロシアニン被覆粒子では、フタロシアニンと透明黄色酸化鉄が一体化して挙動しているため、分離は生じず貯蔵安定性が極めて良

好なものとなった。緑色を呈するナノサイズの透明酸化鉄粒子はこれまでの既存技術では得られておらず、透明酸化鉄粒子の新たな用途展開が期待される。フタロシアニンの例を示したが、同じ手法を用いてフタロシアニンのみならず数多くの有機顔料がコート可能であることを確認しており、透明酸化鉄粒子の多色化ができそうである。

3. まとめ

顔料ナノ粒子は、表面エネルギーや分子間力の影響によって一般的に粒子同士の相互作用が強く、凝集状態にあり、塗料ビヒクルや樹脂中にバラバラに分散させることが困難な場合が多く、各種の表面処理が必須である。

また表面処理も分散性を確保するためだけではなく、顔料ナノ粒子の基本性能を保持、あるいは高める効果を有するケースが多く、顔料ナノ粒子の実用化に

表3 フタロシアニン被覆緑色透明酸化鉄粒子の特性

	黄色透明酸化鉄 無処理	フタロシアニン被覆緑色 透明酸化鉄	フタロシアニンおよび黄色 透明酸化鉄の混合粒子
粒子径 (nm)	80	78	-----
比表面積 (m ² /g)	165.5	150.1	-----
フタロシアニン量 (wt%)	0.0	4.8	4.8
色調	黄色	緑色	緑色
塗料粘度 (D=1.92 s ⁻¹ , cP)	6140	4610	8190
貯蔵安定性 (一週間静置後の状態目視)	分離なし	分離なし	2層に分離
塗布膜光沢度 (60° gloss, %)	110	126	78

においては極めて重要である。

今回、酸化鉄粒子を中心に事例を説明したが、酸化鉄に応用できる技術は、他の無機顔料ナノ粒子もしくは有機-無機複合粒子にも応用できる可能性があり、顔料ナノ粒子の実用化の一助となることを期待している。

引用文献

- 1) 伊藤征司郎,「顔料の事典」p.167, p.268, p.270, 朝倉書店(2000).
- 2) 日本顔料技術協会編,「最新顔料便覧」pp.448-451, 日本顔料技術協会(1977).
- 3) 林一之, 岩崎敬介, 田中泰幸, 森井弘子: 化学工学論文集, 第25巻, 第1号, pp.7-11(1999).
- 4) 林一之, 篠田直晴, 奥山喜久夫: ケミカルエンジニアリング, 第45巻, 第2号, pp.118-123(2000).
- 5) 林一之, 岩崎敬介, 大杉峰子: 色材, 76 [6], pp.217-221(2003).
- 6) 特開平 4-132770.
- 7) 特開平 10-88032.

Captions

- Fig. 1 Schematic manufacturing process of iron oxide particles
- Fig. 2 Absorption spectrum of trans iron oxide particles
- Fig. 3 Relationship between particle diameter and transmissivity at $\lambda = 700\text{nm}$ concern about red trans iron oxide
- Fig. 4 Red trans iron oxide particles
- Fig. 5 Silicone coated red iron oxide particles
- Fig. 6 Aluminum hydrate coated yellow iron hydroxide particles
- Fig. 7 Determination of heat-resistant temperature of nano-sized α -FeOOH particles
- Fig. 8 Phthalocyanine coated greenish trans iron hydroxide particles
- Fig. 9 Physical mixture of yellow trans iron oxide particles and phthalocyanine particles
- Table 1 Characteristics of silicone coated red iron oxide particles
- Table 2 Characteristics of aluminum hydrate coated yellow iron hydroxide particles
- Table 3 Characteristics of phthalocyanine coated greenish trans iron hydroxide particles