無機顔料の粒子調製

風 間 孝 夫*・腰 塚 勝 男*

1. はじめに

顔料の最も基本的な特性は色であり、無機顔料の発色はそれを構成する金属種(化学組成)、結晶構造、粒子形態および粒子径などによる。さらには分散媒や分散度が影響する。ここで構成する化学組成が決まればおのずとその結晶構造も決まるので、顔料製造上は粒子の形態や粒子径および表面性質(表面改質)が検討される。これらは顔料の最も小さな単位である一次粒子段階のものであり、実際の顔料はいくつか集まって二次粒子(Aggregates)を形成し、さらにこれが凝集した粒子(Flocculates)として成り立っており、顔料が粉体としての特性を持つようになる。したがって顔料製造上は一次粒子の制御だけでなく、最終の粉体の製造についても十分な検討を行う必要がある。

無機顔料の化学組成や結晶構造と発色¹⁾²⁾、粒子形態と光学的性質³⁾、あるいは無機顔料の表面改質⁴⁾については詳しく述べられている。本稿では無機顔料を製造する立場から、どのように顔料粒子の調製が行われるか概説してみたい。

2. 顔料粒子径の及ぼす影響

最初に述べたように色は顔料粒子径によって変化するが、同時に分散系における顔料粒子の分散状態あるいは

また顔料容積濃度(PVC)によっても変わる。これは顔料を実際に使用する上で常に経験することであり、色ばかりでなく、塗料塗膜の特性、プラスチックの特性などにも同様なことがいえるので単純に顔料粒子径と諸特性について論じることはできない。したがって、ここではいずれも同じように顔料が分散されることを前提として述べる。

表-1に顔料粒子径が顔料自身の特性への影響、および例として塗料に使われた場合のその特性への影響する項目を示した。ここで顔料特性のうち、吸油量、分散性については粉体としての特性を含めてある。

べんがらはその粒子径が小さいと橙味であり、大きくなるにしたがって赤味からさらに紫味へと連続的に変化し、実際に粒子径の異なる品種のものが市販されている。当然のことながら他の顔料特性も変わる。表-2にべんがらの粒子径と顔料特性の関係⁵⁾を示した。粒子径が

表-1 顔料粒子径の各種特性へ及ぼす影響

顔料特性	色
	着色力
	隠ぺい力
	吸油量
塗料特性	分散性(初期分散 $\longleftrightarrow$ つぶれやすさ)
	流動性(粘性, 降伏値, 揺変性)
	安定性(色分け, 色浮き, 沈降)
	耐候性(保色, 光沢保持, チョーキング)
塗膜特性	耐薬品性
	塗膜物性
	表面光沢
	防食性(塗膜への水・空気透過性)

昭和 59.3.12 受理

Preparation of Inorganic Pigment Particles

Takao KAZAMA and Katsuo KOSHIZUKA

* 利根産業(株)

埼玉県行田市市中条 1612 (〒360-04)

〔氏名〕かざま たかお 〔現職〕利根産業(株)生産部行田工場技術兼管理係長, 〔趣味〕野球, 登山, 男性合唱, 〔経歴〕昭和44年山梨大学工学部応用化学科卒, 同年べんて(株)入社, 昭和48年利根産業(株)入社, 研究開発部を経て現在に至る。

〔氏名〕こしづか かつお 〔現職〕利根産業(株)常務取締役, (研究開発担当), 〔趣味〕音楽鑑賞, 〔経歴〕昭和24年桐生工業専門学校化学工業科卒, 同年利根産業(株)入社, 現在に至る。

表-2 ベんがらの粒子径と顔料特性との関係

粒子径(μm)	0.09	0.11	0.12	0.17	0.22	0.3	0.4	0.7
色 相	→		青 味	→				
着 色 力				→		小さい	→	
隠べい力	小さい	←			→ 小さい			
比表面積	→		小さい	→				
吸 油 量	→		小さい	→				

大きくなると主波長(λ_f)は長波長側にシフトし、色純度(P_c)は減少し、また粒子径が $0.17 \mu\text{m}$ 付近から大きくなると着色力は小さくなる⁶⁾。隠べい力は粒子径が $100\sim 200\text{nm}$ で最大であり、それ以上ではゆるやかに減少し、逆に以下では急激な減少を示す³⁾。非常に小さな粒子径の透明性べんがらは無毒性であること、紫外線吸収性の良いことを利用して、食品包装材や医薬品容器の着色材として使われている⁷⁾。

二酸化チタンの粒子径と顔料特性は吉川らによって検討されている⁸⁾。重量平均径の異なる6種のアナターゼ型二酸化チタンと10種のルチル型二酸化チタンを用いて顔料特性を調べたところ、PVC=20%以下では平均径 $0.18\sim 0.24 \mu\text{m}$ において分散系の光散乱が大きく、着色力や隠べい力が優れていた。一方、PVC=20%以上では大粒径より小粒径の方が乾燥塗膜中の粒子表面間距離が短くなり、それが光の波長の約 $1/2$ 以下になると塗膜の光散乱が害されて隠べい力が減少することから、比較的大粒径の二酸化チタンの隠べい力、着色力が良い結果を得た。また分散系の色相は粒子径が小さいほど、PVCが高いほど青味を帯びる。市販の二酸化チタンについてみるとべんがらとちがって粒子径範囲は狭く、粒子径での種類わけは少ない。二酸化チタンの種類についてはむしろ、どのような表面処理を施したかによっている。

顔料の吸油量や分散性については顔料の表面も因子となるが顔料の粒子径を考えた場合、比表面積が大きい粒子径の小さい方が吸油量は高く、分散性については粉体としての凝集粒子がやわらかく、三次粒子(Agglomerates)化していない、あるいはしていても小さいことがいわゆるつぶれやすいという意味で分散性が良いということになる。

分散系において一般に、顔料粒子は Stokes の法則にしたがって沈降する。したがって混合顔料系の場合、大きな径のもの、比重の大きなものほど沈みやすくなり、分散系を不均一にする原因となる。また同一顔料系においても小さな粒子ほど相対的に樹脂吸着量が大きくなり、見掛け比重を減少させるため大小粒子間の比重差を生

じ、色分れを生じる結果となる⁹⁾。P. Kresse は粒径の異なる二酸化チタンとべんがらを組み合わせたラッカーをつくり、その色分れについて検討した¹⁰⁾。すなわち二酸化チタン粒子径がべんがら粒子径よりも大きいと、べんがらが塗膜上に浮くため塗膜の色は濃くなり、逆に二酸化チタン粒子径がべんがら粒子径よりも小さいと、二酸化チタンが塗膜上に浮くため白っぽくなる結果を得た。

雲母状酸化鉄(Micaceous Iron Oxide, MIO)は紫外線遮断効果と塗膜中でのりん片層状配列による浸透防止効果により防食作用を示すが、阿度らは合成 MIO の粒度とサビ止め性能について検討した¹¹⁾。粒子径 $5\sim 90 \mu\text{m}$ の範囲で異なる径の MIO を調整し、塗料を調製した。塗膜の物理性状試験、化学抵抗性試験、塗膜の観察結果から $50 \mu\text{m}$ 以上の合成 MIO 粒子からなる塗膜が良好なサビ止め性能を有することがわかった。

前述のように塗膜特性については顔料粒子径だけをその対象として論じることができないが、ポリマーと顔料との相互作用については顔料粒子表面の大きさ、すなわち粒子径の大きさも重要な因子となりうる。佐藤は塗膜の付着に及ぼす顔料の影響のまとめとして、ポリマーや顔料の種類により最大付着強さやそれに対応する顔料濃度の値は異なるなどと共に最大付着強さを示す顔料粒子の大きさには最適範囲があることをあげている¹²⁾。

3. 無機顔料の製造プロセス

天然品は原料となる鉱物を機械的な粉碎によって顔料化される。合成品は目的とする顔料の原料を熱分解する、溶液反応によって沈澱を生成する、あるいはその沈澱物をさらに焼成するなど反応を経て粗顔料を得、これを水洗、乾燥、粉碎のような後処理工程を行って顔料化される。合成品の粗顔料を作る方法は顔料の種類によって様々である。表-3 に粗顔料の製造方法とそれによって製造される顔料を分類した。

熱分解のうち四塩化チタンや塩化第一鉄を原料とする二酸化チタンやべんがらは気相反応であり、硫酸第一鉄や、重クロム酸塩を原料とするべんがらや酸化クロムは固相反応である。また沈澱には黄鉛や硫酸バリウムのよ

表-3 製造方法の分類とそれによって得られる顔料

	製造方法	顔料
天然品	機械粉碎	クレー, タルク, 炭酸カルシウム(重質), MIO
合成品	熱分解	二酸化チタン, ベンガラ, 酸化クロム, カーボンブラック, ホワイトカーボン, ギネグリーン, 亜鉛華, 金属粉
	沈澱	黄鉛, モリブデートオレンジ, 黄鉄, 鉄黒, 硫酸バリウム, アルミナホワイト, 水酸化アルミニウム, ホワイトカーボン, 炭酸カルシウム(沈降性), シアナミド鉛, モリブデン酸塩顔料, 亜酸化銅
	沈澱一焼成	二酸化チタン, ベンガラ, カドミウムレッド, カドミウムエロー, 酸化クロム, 複合酸化物顔料, 鉛丹, 亜鉛華, リトポン, 鉛酸カルシウム
	固, 溶	チタンエロー, タン, 群青など複合酸化物顔料
	還元	チタンブラック, 鉄黒, 金属粉
	電解	亜酸化銅, 金属粉
	凝結	金属粉
	噴霧	金属粉

うな通常の沈澱反応によるものの他に, 水酸化アルミニウムのようなアルミン酸ナトリウムの加水分解, および亜酸化銅のような水熱合成をも含めた。

表-3 に見られるように, 同一顔料でも全く製造方法の異なるものが市販されている。たとえば二酸化チタンは硫酸法と塩素法といわれるものがある。前者は沈澱一焼成によるものであり, 後者は熱分解によるものである。しかしながら二酸化チタンの場合, どちらの方法による製品についても, 結晶の純度に起因する白色度と粒度分布がシャープであることが異なることのほかは同じであると考えてよい¹³⁾。一方, ベンガラは①硫酸第一鉄を熱分解する, ②塩化第一鉄を熱分解する, ③沈澱法により得られた黄色酸化鉄や鉄黒を焼成する, ④アニリン製造の際, 副生する鉄黒を焼成する, など製造方法が多く, さらにそれらはいずれも多量に市販されている。(ただし①は公害問題から顔料用としての生産は非常に少なくなっている。) それぞれの方法で作られたベンガラは, 二酸化チタンの場合と異なり, 色や顔料表面の特性に違いがみられるので使用にあたっては注意を要する。これらのうち①③④の製法で得られ, 粒子形態や粒子径がほぼ同じであるベンガラの水分散の例を図-1 に示す。分散はベンガラ 5g を硫酸あるいは水酸化ナトリウムで適当な pH に調整したイオン交換水 25g と振とうして行った。明らかに分散状態が異なる。これは顔料の要求特性として色が優先される結果, それぞれの製造法において特徴ある粒子径の調整が行われるため, 原料中の不純物や少量の添加物が顔料の表面性に影響を及ぼす顕著な例である。このように製造法が多い場合, 顔料の製造プロセスにおいては色に主眼を置いた粒子制御を行い, 実

図-1 各種製法によるベンガラの水分散性
 〇: 懸濁, 〇: 凝集, 〇: 沈澱

用上, 問題を生じる場合は表面改質をおこむ。表面改質は分散性の改良, 耐候性の改良を目的としてほとんどの二酸化チタンにおいて, また, 耐熱性の改良を目的として黄鉛などにおいて工業化されている。その他, 金属粉の製造法¹⁴⁾も数多い。

反応によって得られた粗顔料は多くの場合, 塩などの不純物を含有しているため, 水洗を行うことによって精製され, 乾燥する。粗顔料を得るための焼成や乾燥は, 固い凝集粒子を生成する原因となるが, これらのプロセスも顔料製造上欠くことのできないものである。そこで, この凝集粒子をほぐすプロセスや粗大粒子をのぞくプロセスが加えられている。すなわち, 粉碎および分級である。

個々の無機顔料の製造方法については文献¹⁵⁾を参照していただきたい。

4. 粒子調整

顔料の製造プロセスにおいて粒子を調整しうる工程は

粗顔料を得るための反応工程と粗顔料を仕上げる工程(粉碎および分級)とがある。前者は一次粒子についてであり、後者は二次粒子以上、顔料粉体としての粒子について影響する工程である。

4.1 反応工程における粒子調製

4.1.1 熱分解

熱分解による顔料製法の代表的なものは TiCl_4 の分解による二酸化チタンの製法(塩素法)、同様に FeCl_2 の分解によるベンガラ(塩鉄法)および $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の分解によるベンガラ(乾式法→一般に乾式ベンガラはこの方法をいう)がある。ここで粒子形態や粒子径を決めるのは原料、製法、温度、添加物(鉍化剤)などである。

乾式ベンガラは、出発原料である硫酸第一鉄七水塩に少量の食塩を添加して乾燥した硫酸第一鉄一水塩を熱分解して得る。粒子の大きさは熱分解温度によって最も影響を受ける¹⁶⁾が、硫酸第一鉄七水塩の結晶大きさ、添加する塩の種類と量、それらの混合度合い、一水塩への乾燥度合い(乾燥不十分な場合、四水塩が生じる)、焼成時間等の影響も受ける。著者らは硫酸第一鉄七水塩 278 g に塩化ナトリウム 3.2 g を加え、ビニール袋中で軽くふりまぜたものとさらに石川式ライカイ機により 15 分摩砕したものと 70°C 19 時間乾燥し、焼成したところ図-2 のように明らかに粒子径が異なり、摩砕したものは小粒径であった。また得られたベンガラ中のマンガン含有量も摩砕した場合、ふりまぜの場合の約 1/3 となり、鮮明度の高い黄味のベンガラとすることができた。これは原料の結晶大きさが摩砕によって壊され、小さくなったためと推定した。

乾式ベンガラの粒子径変化については、硫酸第一鉄の単一結晶の内部で核の生成、成長がおこり、硫酸第一鉄結晶形骸中で相互の焼結が進行し、ついで形骸粒子相互の焼結による粒子径の増大がおこると考えられる¹⁷⁾。

4.1.2 沈澱

沈澱によって粗顔料を得る場合、その反応のさせ方によって粒子形態や粒子径に大きな影響を及ぼすので個々の因子について十分な検討が必要である。次にそれらの因子を挙げる。

- 目的とする顔料を得るための原料の種類
- 原料溶液濃度
- 原料溶液を加える順序
- 原料溶液を加えるに要する時間
- 反応系の温度
- 反応系の pH
- pH コントロール剤の種類

(摩砕せず)

(摩砕)

図-2 熱分解粒子に及ぼす硫酸第一鉄の摩砕の影響

- 微量添加物(あるいは不純物)の有無
- 熱成
- 反応容器の大きさと形状
- カキマゼ速度

宮沢らは硝酸鉛溶液と重クロム酸ナトリウム溶液とから黄鉛を合成する方法において原料溶液を加える順序、反応系の pH 変化、アルカリ剤の種類について検討した¹⁸⁾。試料の結晶性、色相、耐光性、加熱による色変化を検討し、重クロム酸ナトリウムのアルカリモル比調整には水酸化ナトリウムを使用するのがよく、炭酸ナトリウムを使用する場合、硝酸鉛溶液に重クロム酸ナトリウム溶液を加える反応方向が好ましいと結論した。

黄鉛の結晶安定剤としては水酸化アルミニウムなどが反応中に添加される¹⁹⁾。

黄鉛と同じく沈澱によって得られるモリブデートオレンジはクロム酸鉛、モリブデン酸鉛、硫酸鉛の固溶体であるが、化学組成ばかりでなく、結晶構造、粒子径によって明るいオレンジから深い赤まであり、沈澱条件に影響を受ける。沈澱生成初期においてはいろいろの形(針状~粒状)の粒子が生成し、熱成によって粒状のものも針状となり、成長することが示された²⁰⁾。市販のモリブデートオレンジは粒状である正方晶系の固溶体となるよう溶液の酸性度を調整し、所定の色相になるよう結晶を成長させ、安定剤を加えるなどの後処理を行う²¹⁾。

黄色酸化鉄や鉄黒については硫酸第一鉄溶液にアルカリ剤を添加し、カキマゼながら空気を吹き込み酸化することによって得ることができる。このとき前述の粒子への影響因子を適当に組み合わせることによっていろいろな形態、径をもった粒子を得ることが可能である。木山は硫酸第一鉄水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて、得た $\text{Fe}(\text{OH})_2$ コロイド溶液の酸化反応においてアルカリ添加量および酸化温度を変えて図-3 に示した種々の沈澱を得た²²⁾。 Fe_3O_4 が Magnetite といわれる鉄黒であり、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が Goethite といわれる黄色酸化鉄である。 $\gamma\text{-FeOOH}$ は Lepidocrocite といわれるもので

図-3 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ コロイド溶液の酸化反応による生成物 ($R=2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$)

- : Fe_3O_4
- ×: $\alpha\text{-FeOOH}$
- : Fe_3O_4 と $\alpha\text{-FeOOH}$ の混合物
- ▲: Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$ および $\gamma\text{-FeOOH}$ との混合物
- △: $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ の混合物

あるが色は茶であり、顔料としての用途はない。ここで反応系の pH はその粒子形態に影響し、酸性側では Fe_3O_4 は球状、 $\alpha\text{-FeOOH}$ は針状である。一方アルカリ側における Fe_3O_4 は立方状、 $\alpha\text{-FeOOH}$ は酸性側のそれより針状比が高い。またアルカリ剤として炭酸ナトリウムを使用しアルカリ側で $\alpha\text{-FeOOH}$ を生成させると紡錘状となる。これらの電子顕微鏡写真を図-4 に示した。粒子径は反応速度に関係し、早いと核が生成しやすくなり、粒子は小さくなる。 Fe_3O_4 の場合、(1) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 量が多いほど、(2) 過剰の NaOH 濃度が高いほど、(3) 酸化温度が高いほど、(4) 空気吸込み速度が小さいほど粒子径が大となる²³⁾。反応系中に添加物を加えることも粒子制御には有用である。黄色酸化鉄の生成においてポリメタリン酸塩を加えると粒子成長が抑制され、その添加量によって自由に粒子径を調節できる¹⁶⁾。さらに硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、けい酸ナトリウムなども効果がある。

4.1.3 沈澱-焼成

沈澱生成物を焼成することによって粗顔料を得るような場合、粒子の形態は沈澱生成物の形を保持することが多い。したがって沈澱における粒子調整が重要である。焼成における主たる目的は結晶転移、粒子径の調整、脱水などである。また焼成においてはいろいろな添加物が結晶転移や粒子成長に著しく影響する。

図-4 各種の反応条件で得られる鉄酸化物の粒子形態

- 4-1 酸性側反応で得られる Fe_3O_4
- 4-2 アルカリ性側反応で得られる Fe_3O_4
- 4-3 酸性側反応で得られる $\alpha\text{-FeOOH}$
- 4-4 アルカリ性側反応で得られる $\alpha\text{-FeOOH}$
- 4-5 アルカリ性側 (Na_2CO_3 使用) 反応で得られる $\alpha\text{-FeOOH}$

カドミウム系顔料は硫化カドミウムおよびその混合物において黄色顔料であるところのペール、ミドル、オレンジがあり、硫化カドミウムと硫化セレンの固溶体において赤色顔料であるところのオレンジ、ライト、ミドルマールンがある。製造法としては湿式法と 4.1.4 に述べる乾式法とがある。ここでは湿式法について述べる。沈澱の生成条件としては pH および液温がコントロールされ、たとえばイエロー・ペールやイエロー・ミドルでは中性付近の pH で液温を低くし、イエロー・オレンジやカドミウムレッドでは pH は高く、液温も高くすることによって生成させ、沈澱は製品の安定度を増加させるために 500~700°C で焼成される²⁴⁾。

中原は硫化水銀カドミウム顔料について、出発原料としてカドミウムと水銀(II)の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩の4種を使って検討し、塩化物および酢酸塩から調整したものは焼成によって赤色を示したが、硝酸塩および硫酸塩からのものは赤色とならないことを報告した²⁵⁾。さらに焼成前に沈澱物を十分に水洗したものお

表-4 顔料工業で使われる粉碎機

中間粉碎機	微粉碎機	超微粉碎機
10 ~ 5 mm.	100 メッシュ以下	数ミクロン以下
クラッシャー (D) ハンマーミル (D)	ボールミル (W,D) チューブミル (W,D) 振動ボールミル (W,D) ロッドミル (W,D) ローラーミル (D)	ジェットミル (D) レイモンド垂直ミル (D) マイクロアトマイザー (D) ミクロンミル (D) コロイドミル (W) サンドミル (W) スーパージミル (W)

およびそれに塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウムをそれぞれ添加して焼成したところ、塩化アンモニウムを添加したものは粒成長、結晶転移を促進し、赤色発色に有効であり、出発塩の相違による影響は、沈澱時に副生する夾雑塩に起因するものと結論した²⁹⁾。また硫化カドミウム顔料については、ヨウ化カリウムが粒成長、結晶転移を促進する²⁷⁾。

V. Blechta らは二酸化チタン顔料への添加物質および焼成温度の影響を検討した²⁸⁾。水と二酸化チタンにナトリウムおよびカリウム塩類を添加したところ、前者はルチル化正触媒であり、後者はルチル化負触媒であった。着色力についてはカリウム塩添加の方が高かった。硫酸カリウムに硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、リン酸および三塩化アンチモンを組み合わせたところ、硫酸亜鉛が非常に良いルチル化正触媒となり、硫酸アルミニウムはルチル化負触媒、リン酸、三塩化アンチモンはなんら影響しなかった。着色力については硫酸亜鉛によって向上しなかった。さらに硫酸カリウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸亜鉛と TiO_2 -gel および peptised titanate とを組み合わせたと、両チタン化合物とも非常に良いルチル化正触媒となり、着色力も向上させた。

べんがらの場合、沈澱によって Fe_3O_4 について水洗度合いを変えて同一温度で焼成すると粒子径の異なるべんがらが得られ、色が著しく異なったものとなる。これも沈澱生成時に副生する硫酸ナトリウムが粒成長に大きな影響を及ぼすことを示している。逆にシリカやアルミナは粒成長を抑える働きがある。

4.1.4 固溶

金属の酸化物、水酸化物または炭酸塩などの熱処理によって酸化物になる化合物を均一に混合し、焼成することにより複合酸化物顔料を得ることができる。このような固相反応では固体内拡散を必要とするので、熱分解よりかなり高温でないと反応が完了しない。このため粒子形態の制御は一般には困難であるが、出発粒子が微細だ

と反応温度が低下し、粒子形態の変化が少ない²⁹⁾。

TiO_2 -NiO-Sb₂O₃ で示されるチタンエラーは顔料級の粒度をもった TiO_2 を原料としても Ni, Sb 原子が浸入拡散し、Ti 原子を置換するのに長時間を要するため粒子成長してしまう。そこで原料としてはメタチタン酸またはオルソチタン酸が使われ、Ni 源としては水酸化ニッケル（粒度が小さく反応性に富む）、Sb 源としては比較的反応性に富むので酸化物あるいはその他の化合物が使われる³⁰⁾。

4.1.5 その他

還元では原料粒子の形態や径が保持されることが多いので原料の形態の制御が重要である²⁹⁾。

4.2 仕上げ工程における粒子調製

4.2.1 粉碎

粉碎はその段階において粗粉碎、中間粉碎、微粉碎、超微粉碎の4つに分けることができる。粉碎機における作用は(1)圧縮、(2)衝撃、(3)摩擦、(4)せん断の4種の力であり、圧縮は粗粉碎、中間粉碎に、衝撃は中間粉碎、微粉碎、超微粉碎に、摩擦は微粉碎、超微粉碎に、せん断は微粉碎、じん性材料の微細化に用いられる³¹⁾。顔料工業における粉碎は中間粉碎～超微粉碎が広く行われており、使われる粉碎機としては表-4のようなものがある。Wは湿式用、Dは乾式用の粉碎機である。中間粉碎は焼成工程を経るような製造法による顔料や天然品の顔料の場合に微粉碎前の工程として行われる粉碎である。微粉碎や超微粉碎では湿式と乾式の2つの方法があり、要求される粒度に応じて機械や方法が使い分けられる。

乾式粉碎では粉碎機の壁面やボールに微粒子が付着し、被覆層を形成しはじめることによって粉碎限度を生じる。一方、湿式粉碎では粒子が分散しているため被覆がなく、乾式よりも細かい粒度とすることができる。しかし 10 μm 以下になると湿式でも粒子の凝集が生じ粉碎が妨げられる。このような凝集による限界粒子を低下

図-5 微粉碎の比粉碎エネルギー

させるため、けい酸塩やりん酸塩などの分散剤を1%以下加える³²⁾。L. V. Denisova らは硫酸法二酸化チタンの湿式粉碎において0.2~0.3%の水ガラス添加が粒径低下に最適であるとした³³⁾。

図-5³⁴⁾に超微粉碎における比粉碎エネルギーと生成粉の粒径との関係を示す。これからも湿式の方が超微粉碎操作には有効であることがわかる。

乾式粉碎においてはミル壁や粉碎媒体への碎料の付着は粉碎へ本質的な影響を及ぼす³⁵⁾。ボールミルのような媒体ボールが生成微粉を圧密する作用のある場合は閉塞しやすくなり、高速衝撃粉碎機ではこのような閉塞は少ないものの水分の含有量によって粉碎能力を低下する³⁶⁾。

逆に水分を添加することによって粉碎効率を高める場合もある。ジェットミルはしばしば粉碎と乾燥を同時に行う場合に应用される。粒子は粉碎機内で高速旋回する

ことにより超微粒子となり、帯電して凝集状態となり、粉碎速度に影響を及ぼす。原料に水分を添加すると、この静電気を除去できることから粉碎速度が高められると考えられている³⁷⁾。二酸化チタンやベンガラのジェットミル粉碎においてもミル内への付着防止、粉碎効率の向上のため高圧蒸気付加が行われる。

顔料の粒子調整においては以上のようなことを基にして段階的に微粒子化される。なお、カドミウム系顔料は摩砕処理を受けると格子ヒズミを生じやすく、色調がにごるので粉碎機としては摩砕を主としたものよりも衝撃を主にしたものを用いれば変色も少ない³⁸⁾。

4.2.2 分級

顔料中の粗粒の存在は、色相不良や塗膜特性の低下の原因となるので除去される。粉碎の場合と同様に湿式と乾式の分級がある。

湿式分級においては、Stokes の沈降速度式からもわかるように粒子の大きい方が沈降しやすいことを利用して粗粒を除去するものである。従来はたとえば顔料の懸濁液を倒立円すい、または角すい槽の表面に水平な流れとして供給し、粗粒を沈降分離する表面流分級器³⁹⁾などを使用した。この方法では数ミクロン単位での分級は困難であり、最近の高品質顔料では遠心分離器⁴⁰⁾を使って強制的に分級を行う。湿式分級に際しては顔料の分散程度が効率に影響を及ぼす。G. A. Goryunov らはポリりん酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよびけい酸ナトリウムの添加量とスラリー温度について二酸化チタンの分級条件を検討した⁴¹⁾。その結果、水酸化ナトリウムまたはけい酸ナトリウムでpHを8~8.5に調整し、液温40~60

表-5 乾式分級の原理的分類

注目特性	第1の力	第2の力	粒子の存在状態	装置
粒子径	重力 (遠心力)	物理的障害物	集合相	ふるい機
			分散相	風力ふるい
	慣性力 (重力・遠心力)	抗力	分散相	上昇流分級器, 風ひ
	遠心力		分散相	慣性分級器, エアーセパレーター
形状・表面	重力 (その他)	摩擦力	集合相	グレーンセクター
磁性	重力	磁力	集合相	ロール式磁気分離機
	遠心力		分散相	マグネチックフィルター
静電特性		静電気力	分散相	静電分離機
比重	重力	抗力	集合相	ウィルフレーターブル
		(浮力)	分散相	浮沈分離

℃で分級すると分級された二酸化チタンの粒度およびオイル油への分散性に良い結果を得た。

乾式分級は最終的な顔料粉体粒度を分ける工程として顔料製造上欠かせない工程である。分級装置も種々ありその分級原理を分類すると表-5⁴²⁾のようである。顔料製造にあたって主として用いられるのは粒子径を注目特性とした重力分級, 遠心分級, 慣性分級である。分級不良は塗料化時の作業性の低下や塗膜特性の低下をまねく。

5. お わ り に

無機顔料の粒子調製について製造プロセスを追って概説した。工業的に行われている例を多くとり入れたつもりであるが, べんがら以外については門外漢であるのではずれなところがあるかもしれないがご容赦いただきたい。

最近の粒子調製技術としては球形固体微粒子を生成させる方法(界面反応法⁴³⁾、透明性のきわめて良い金属酸化物微粒子の製造法⁴⁴⁾、顔料特性の改善された米粒状黄色酸化鉄の製造法⁴⁵⁾などがあげられる。このような新しい粒子の調整技術の開発は顔料の応用範囲を拡大したり, より性能のよい応用製品とすることができるのでこの分野での研究が益々, 行われることを期待したい。

文 献

- 河島千尋編: “新しい工業材料の科学” 無機顔料, p. 7, 金原出版 (1968)
- 大塚 淳: 色材, 55 [9], 690 (1982)
- 信岡聰一郎: 色材, 55 [10], 758 (1982)
- 鶴田栄一: 色材, 49 [1], 2 (1976), 色材, 49 [2], 69 (1976)
- Mobay 社カタログ
- F. Hund: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20, 725 (1981)
- 坂本泰清, 風間孝夫: 塗装と塗料, No. 331, 60 (1980)
- 吉川克爾, 清野 学, 藤原三治: 色材, 37 [9], 333 (1964)
- 鶴田栄一: 塗装と塗料, No. 172, 40 (1969)
- P. Kresse: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 49, 868 (1966)
- 阿度和明, 浅井 孝, 信岡聰一郎: 大阪工業試験所季報, 31 [1], 1 (1980)
- 佐藤弘三: 色材, 56 [7], 478 (1983)
- 木野 九: 塗装と塗料, No. 259, 58 (1975)
- 田村皖司: 表面, 11 [9], 558 (1973)
- (社) 色材協会, 顔料技術研究会, 日本顔料技術協会編: “第25回顔料入門講座” テキスト (1983), 鈴木福二, 田中宗男: 色材, 55 [6], 413 (1982), 松浦勝彦: 色材, 55 [8], 590 (1982) など
- 坂本泰清: 粉体工学, 1964年10月号, p. 660
- 久保輝一郎, 谷口雅男, 白崎信一: 粉体および粉末冶金, 8 [2], 54 (1961)
- 宮沢嘉一郎, 松尾昭二, 斎藤 衛: 色材, 40 [9], 400 (1967)
- “第25回顔料入門講座” テキスト, p. 99 (1983)
- M. L. Somme-Dubru, M. Genet, E. Buyse, H. Margotin, W. Kondrachoff, P. G. Rouxhet: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 64, 255 (1981)
- “第25回顔料入門講座” テキスト, p. 120 (1983)
- M. Kiyama: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1649 (1974)
- 戸田浩次: 粉体および粉末冶金, 26 [7], 238 (1979)
- 西 隆雄: 色材, 31 [7], 301 (1958)
- 中原藤也: 色材, 53 [9], 522 (1980)
- 中原藤也: 色材, 54 [4], 188 (1981)
- 中原藤也: 色材, 54 [8], 474 (1981)
- V. Blechta, M. Lavička, †Z. Blechta: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 49, 195 (1966), *ibid.*, 50, 495 (1967), *ibid.*, 50, 508 (1967)
- 坂東尚周: 顔料, 26 [1], 3 (1982)
- “第25回顔料入門講座” テキスト, p. 76 (1983)
- 化学工学協会編: “化学工学便覧 (改訂3版)”, p. 1025 (1974), 丸善
- ibid.*, p. 1030
- L. V. Denisova, N. H. Stremidova, and T. A. Ermodaeva: *Lakokrasoch Mater Ikh Primen.*, (1), 20 (1976)
- 奥田 聰: 表面, 12 [7], 423 (1974)
- 浅井信義: 粉体工学研究会誌, 12 [8], 468 (1975)
- 松山卓蔵, 鈴木昭明: 表面, 3 [1], 30 (1968)
- 中山仁郎: 粉体工学研究会誌, 6 [6], 450 (1969)
- 網島 真: 色材, 46 [4], 256 (1973)
- 化学工学協会編: “化学工学便覧 (改訂3版)”, p. 881 (1974), 丸善
- ibid.*, p. 885
- G. A. Goryunov, A. A. Guzaipova, B. H. Kvznetsov, S. G. Larina, R. P. Shvets, B. M. Khomyakov: *Lakokrasoch Mater Ikh Primen.*, (2), 39 (1981)
- 三輪茂雄: 粉体と工業, [4], 36 (1976)
- 中原佳子, 宮田謙一: 表面, 15 [6], 319 (1977)
- 伊藤征四郎, 宇都宮康晴, 桑原利秀: 色材, 55 [1], 13 (1982)
- 大工試=ユース, 27 [11], 1 (1983)