解 説

色材, 65 (2), 94-98 (1992)

合 成 MIO 顔 料

平 岡 延 元*

1. は じ め に

MIO とは雲母状酸化鉄, すなわち Micacious Iron Oxide の略称で酸化第二鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を主成分とする六角板状の単結晶である。

天然には赤鉄鉱 (Hematite) として知られる鉱物を粉碎して得られ, 防錆効果があるため, 欧州では古くからエッフェル塔などの鉄鋼構造物の防錆塗料用顔料として広く利用されてきた。しかし天然 MIO は粒度が不揃いで, しかも不純物を多く含有しているため, 防錆顔料以外には使用されていない。それに比較し, 水熱処理により合成した MIO は天然 MIO に比べ粒度が均一で純度も高いことから, 意匠効果を有する光輝顔料として有用である。

一方, 近年, 意匠性に優れた顔料の開発研究が盛んに行われており, 雲母チタン¹⁾, 微粒子酸化チタン²⁾をはじめとする, 板状および微粒子顔料³⁾が実用化されている。

このような状況の下で, 合成した MIO は, 他に類を見ないような強烈な光輝感, 立体感を発揮することから特異な意匠性顔料として注目を集めている。

また, この合成 MIO の粒子の表面に酸化チタンの薄層を被覆することで干渉色を呈するようになり, 被覆層の厚みにより様々な発色も可能である。

本稿では合成 MIO の製法, カラー化, 光学的特性について以下に紹介する。

2. 合成 MIO の製法

合成 MIO の製法としては, ホウ砂またはピロリン酸鉛等のフラックス中において $1,000^\circ\text{C}$ 以上に加熱・融解し, 徐冷によって成長させる方法^{4,5,6)}, あるいは, $\alpha\text{-FeOOH}$ または水酸化鉄 (Ⅲ) に水熱処理して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

の六角板状結晶を成長させる方法^{7,8,9,10)}が知られている。その中でも, 工業的に生産方法が確立されているのは水酸化鉄 (Ⅲ) を原料として水熱処理を施すものである。

水熱処理による製造法は図-1 のとおりである。

(1) 原料

硫酸法二酸化チタン製造プラントで副生する硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を原料としている。

(2) 酸化

硫酸第一鉄を酸化して硫酸第二鉄にする。

(3) 中和

水酸化ナトリウムで中和し水酸化鉄 (Ⅲ) とする。

(4) 水熱処理

水酸化鉄 (Ⅲ) をオートクレーブ中で高温, 高圧, 濃アルカリ下で水熱処理し結晶化させる。

(5) ろ過

水熱処理後母液と分離し遊離の水酸化ナトリウム, 硫酸ナトリウムを除去する。

(6) 洗浄・乾燥

さらに水可溶分を除去するための水洗処理後乾燥する。

(7) 合成 MIO

暗灰色で金属光沢を呈する六角板状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成する。

合成 MIO の特徴は, 高純度であり, 粒度分布が非常にシャープであると同時に, 粒子径を自由に制御できる

〔氏名〕 ひらおか のぶもと

〔現職〕 テイカ株式会社 岡山研究所 課長

〔趣味〕 ゴルフ, ドライブ

〔経歴〕 1973年関西大学工学部応用化学科卒業, 同年テイカ株式会社入社, 現在に至る。

平成 3.12.3 受理
Synthetic MIO Pigment
Nobumoto HIRAOKA

* テイカ株式会社岡山研究所
岡山市西幸西 1072 (〒704)

図-1 合成 MIO の製造法

ことにある。特に中和時の水酸化ナトリウム濃度、水熱処理時の鉄濃度・昇温速度・圧力等の条件を調整することで 2~60 μm の粒子径が可能である。

2. 合成 MIO の特性

(1) 組成

合成 MIO は天然 MIO にくらべ夾雑不純物が少なく純度が非常に高い。このことは X 線回折でも確認される。合成 MIO のピークは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークと完全に一致しているが天然 MIO ではこれ以外に不純物による多数のピークが検出される。

ここで、合成品と天然品について、それらの組成、X 線回折図の比較を表-1、図-2 に示す。

(2) 粒度分布

電子顕微鏡写真から明らかなように合成 MIO は天然 MIO に比較し粒度が均一であり、しかも、任意の粒子径を創造できる。

ここで、合成品と天然品について、粒度分布、電子顕微鏡写真を比較し図-3、図-4 に示す。

(3) 耐熱性・耐薬品性

MIO を電気炉に入れて空気中で加熱すると表-2 に示すように、天然品は 800℃ で変化を起こすが、合成品は不純物が少ないため 1,100℃ まで安定である。

また、合成 MIO は耐薬品性にも優れている。

これらの特性値をまとめ、合成品と天然品を比較して

表-1 MIO 顔料の組成

成 分	合 成 品	天 然 品
Fe_2O_3	99.01~99.30%	76.36~85.57%
FeO	0.13~0.25%	4.95~5.52%
SiO_2	0.01%以下	4.54~10.66%
Mn	0.63~0.69%	0.03~0.04%
水可溶分	0.02~0.06%	0.34~0.47%

図-2 MIO 顔料の X 線回折図

図-3 MIO 顔料の粒度分布

表-3 に示す。

4. 合成 MIO のカラー化

さて前述のように、MIO 顔料は光輝性に優れた特性を有するにもかかわらず、これまでその用途が主として防錆顔料に限定されてきた。それは色調が暗灰色であったためと考えられる。しかし、近年、MIO 顔料を着色化することにより暗い色調の改善が可能になった。

合成品 天然品
図-4 MIO 顔料の電子顕微鏡写真

表-2 MIO 顔料の耐熱性

温 度	合 成 品	天 然 品
800℃	変化が認められない。	外観は赤くなる。粒子はひび割れを起こし細かな細片となる。
1,000℃	変化が認められない。	外観は黒ずみ、細片化がすすむ。
1,100℃	変化が認められない。	上記の傾向がすすむ。
1,200℃	軽い焼結を起こす。	軽い焼結を起こす。

表-3 MIO 顔料の特性

	合 成 品	天 然 品
粒子の形	六角板状単結晶	不定形板状も含む
粒子の径	2~60 μm	不揃い
アスペクト比	1/10~1/30	不揃い
粒子の調整	可 能	不可能
比 重	5.2	5.1~5.2
色 調	暗灰色	黒紫色
耐熱性	1,000℃ 以上	800℃ で結晶が破壊
耐酸性	優	優
耐アルカリ性	優	優

具体的な着色方法としては、合成 MIO の表面に二酸化チタンのような高屈折率の金属氧化物を被覆する方法である^{11,12)}。このようにして処理された MIO 顔料（以降、カラー MIO と呼ぶ）は、被覆された二酸化チタンの厚さにより種々の干渉色を呈する。

このように、MIO 顔料は防錆用から意匠用顔料へと、機能および付加価値が高められてきた。

5. カラー MIO の製法

合成 MIO への二酸化チタン被覆方法は図-5 のとお

図-5 カラー MIO の製法

りである。

(1) 加水分解

MIO を水にスラリー化後チタニウム溶液（硫酸チタニルまたは四塩化チタン）を添加し沸騰下で数時間、熱加水分解することにより MIO 表面に微細な含水酸化チタンを沈着させる。

(2) 洗浄・脱水

加水分解後、水洗脱水し、遊離の酸を除去する。

(3) 乾燥・ばい焼

500~900℃ でばい焼することにより、MIO 表面に沈着した含水酸化チタンは二酸化チタン被覆層となる。

(4) 表面処理

二酸化チタン被覆層の上に、さらに、耐候性・変色性改良の目的で、表面被覆をする。

(5) 洗浄・乾燥

水可溶分を除去するため、水洗処理後、乾燥する。

このようにして得られたカラー MIO は独特の光輝感を有する干渉顔料となる。

6. カラー MIO の特性

(1) 構造

カラー MIO は粒径が 2~60 μm、粒子厚 0.2~3 μm の合成 MIO 表面を粒径が 0.01~0.04 μm の二酸化チタンで厚さ 0.07~0.14 μm 程度被覆した構造になっている。

この模式図および表面の電子顕微鏡写真を図-6、図-7 に示す。

(2) 光学的特性

図-6 MIO 顔料の模式図

図-7 カラー MIO 表面の電子顕微鏡写真
(×50,000)

図-8 に示している通り、カラー MIO に入射した光の一部は二酸化チタンの表面で反射し、一部はそのまま二酸化チタン被覆層を透過して MIO 表面で再び反射する。この時、二酸化チタンの被覆層で反射した光と MIO 表面で反射した光に光路差を生ずる。これが位相のずれとなって干渉色を放つ。その色調は二酸化チタンの光学の厚さ（屈折率と幾何学的厚さとの積）で決まる。

つまり、厚みの増加に伴って、金色、紫色、青色、緑色等の順序で連続的に発色し、その発色順序は周期的に繰り返す。この場合、実用的には一次、あるいは、二次の干渉色までが有効であり、このカラー MIO も実用上

図-8 光学特性モデル

二次までの干渉色を利用している。

またカラー MIO は粉体色（ドライカラー；空気中屈折率 1.0）と媒質中での色（ウエットカラー；樹脂中屈折率 1.5）が異なって見える。これはカラー MIO 界面に接する物質が、ドライカラーの場合は空気であるのに対し、ウエットカラーの場合は空気より屈折率の大きい媒質になることに起因するものである。

たとえば、ドライカラーで青色の干渉色を呈するカラー MIO は、ウエットカラーでは緑色となる。

すなわち、ドライカラーに比較してウエットカラーは長波長側にずれた色調になる。これを、表-4 に示した。

（3）雲母チタン顔料との光学的相違

カラー MIO と同じ発色機構を持つものに雲母チタンがある。カラー MIO と雲母チタンにおける干渉効果の違いは以下の通りである。

雲母チタンは透過した光がさらに反射、透過を繰り返すので干渉色は相互に弱め合う。これに対し、カラー MIO は二酸化チタン被覆層を透過してきた光のほとんどを吸収するが、その光の一部は透過することなく反射され、干渉色となるので、雲母チタンより鮮やかな単色光の干渉色が得られる。

7. 塗料への適用^{13,14,15)}

合成 MIO、およびカラー MIO は、上塗り塗料として使用すると以下の効果が期待できる。

（1）ソリッド、メタリックの二面性

表-4 二酸化チタン被覆膜厚と干渉色の色相

干 渉 色		幾何学的 厚さ (nm)	光学の厚 さ (nm)	干渉次数
ドライカ ラー	ウエット カラー			
青	緑	71	174	1次
青緑	鶯	95	233	1次
緑	黄	131	322	2次
黄	紫	142	348	2次

イ. 直射太陽光下で独特な光輝性

ロ. 日蔭ではソリッドのような外観

(2) ダイヤモンドを散りばめたかのようなきらきらした光輝感, 立体感

(3) 干渉色の混色によるカラーミックス効果
これらは特に, 濃色仕上げでより効果的である。

しかし表-2 からも明らかなように, 顔料が非常に重く粒径が大きいなどの欠点もあり, 以前は意匠用として使われることはほとんど無かったようであるが, 近年, 顔料, 塗料および塗装系の改良工夫が行われており, 実用化されるようになった。

顔料面での改良としては, 粒度分布のシャープな小さな粒径のものを, さらに塗装の仕上がりを低下させる MIO 顔料の凝集粒子(双晶)を低減して安定的に製造するための手法, たとえば水熱処理時のアルカリ濃度, 反応温度, あるいは機械的解砕, 分級等について改良が図られている。

一方, 塗料・塗装面では, 分散安定性を良好にするための新しい粘性付与剤の添加, 生産技術面での改良等が図られている。

8. お わ り に

以上合成 MIO 顔料について, 製法・特徴を中心に述べてきたが, この顔料は特殊な色彩効果をもつ顔料とし

て実用化されて日が浅いため未知の部分が多く, これから解決すべき問題点も多いが, 古くから知られていたこの物質を, 新たな色材として実用化されたことは意義深いものと思われる。現在の用途は塗料のみであるが, 今後プラスチック, インキ, 紙, ゴム, 化粧品等用途が広がっていくことを期待するものである。

本稿の執筆にあたり, ご助力, ご助言を頂いた関西ペイント株式会社世羅勝也氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) U. S. P. 3, 087, 828
- 2) U. S. P. 4, 753, 829
- 3) 大倉 研: 塗装工学, 26[5], 203~210 (1991)
- 4) L. Suchow: *J. Appl. Phys.*, 29, 223 (1958)
- 5) S. T. Lin: *J. Appl. Phys.*, 32, 394 S (1961)
- 6) D. G. Wickham: *J. Appl. Phys.*, 33, 3597 (1962)
- 7) 特公昭 43-12435
- 8) 特公昭 45-54
- 9) 特公昭 49-44878
- 10) 特公昭 52-43480
- 11) 特公昭 51-7176
- 12) 特開昭 63-223069
- 13) 宮崎静夫: トヨタ技術, 39[2], 49~57 (1989)
- 14) 宮崎静夫, 狭田謙一: 社団法人自動車技術会 學術講演会前刷集 901 1990-5, p. 133-136
- 15) 特開平 01-254279