

着色材料における鉄 Iron for Colorant

山口俊夫 大日精化工業(株)
技術研究センター 解析研究所 所長
Toshio Yamaguchi

1 はじめに

我々の周囲を見渡すと多くの色がある。岩石や植物などの自然の色、建物や自動車などの人工の色など、これらの色のもとになっている物質が色素である。色素には染料と顔料があり、染料は水あるいは油に溶解するが、顔料は水や油に不溶で、粒子が分散された状態で用いられる。

顔料の歴史は古く、有史以前からの遺跡にその跡が残されている。これらに使われている赤や黄色の顔料は酸化鉄系顔料であり、黒色は煤であるといわれている。このような人類の文化遺産が現代まで存在しているということは、酸化鉄系顔料が資源的に豊富で、化学的にも安定で耐久性に優れているためであると推察される。現代においても鉄を含有する顔料は、他の顔料では代用できない固有の色相や色調を有し、耐候性や諸物性に優れているため、我々の生活環境の中で様々なものに使用されている。本報では、最初に顔料について簡単に説明し、次に、鉄を含有する顔料の種類、色相と色調、製造法特性や用途などについて述べる。

2 顔料とは何か

顔料には無機顔料と有機顔料とがあり、無機顔料は無機化合物、有機顔料は芳香族化合物から成る。一般に無機顔料は耐候性、耐溶剤性や耐熱性が、有機顔料は鮮明性や着色力が優れているという特徴がある。現在、着色用としてよく使われている顔料は無機顔料で約15種類、有機顔料で約200種類程あり、年間約200t生産¹⁾されている。化学工業の中で顔料は比較的規模が小さな分野ではあるが、塗料を含め、あらゆる種類の被覆材料、印刷インキ、プラスチック、ゴム、繊維、紙、文具、建材、化粧品、窯業などの広い分野で用いられている。これらの製品に使用する顔料を選定する場合は、着色加工法や条件も含めて顔料の諸性質を考慮して行う。顔

料の主な性質としては色調、着色力、透明性、隠ぺい力、耐候性、耐光性、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、分散性、作業性などがある。これらの性質は顔料の化学構造によりほとんど決まるが、同じ化学構造でも結晶構造の違いによって色相が変化したり、結晶構造が同じでも粒子の大きさや形状が変わると色調が微妙に変化し、さらに、粒子の表面性質によっても流動性や色調などに影響をおよぼすことが多い。このように、顔料の製造において、最も重要な技術は顔料の粒子の大きさ、粒子の形や表面状態をコントロールし、適切な分散性、レオロジーや他の要求特性を得る条件を制御することである。このため、顔料メーカーは同じ化学構造の顔料でも化学的あるいは物理的な特性を改良し、それぞれの用途に応じた適性を付与したいいくつかの銘柄を揃え、市場に導入している。

3 鉄を含有する顔料の種類

鉄を含有している顔料で、工業的に製造されている顔料には、人工的に最初に合成された紺青、先史時代から使われている酸化鉄系顔料(鉄黒、黄色酸化鉄、弁柄)、セラミック用顔料(陶磁器、ガラス、ホーローなど)を改良した複合酸化物系顔料がある。紺青、黄色酸化鉄および鉄黒は合成反応のみで作られ、青、黄、黒色系の色相を示し、弁柄と複合酸化物は合成反応物を焼成することにより、赤、茶、黒色系の顔料が得られる。図1に紺青および酸化鉄系顔料、複合酸化物系顔料の原色、また、参考までに、酸化鉄系顔料と複合酸化物系顔料については淡色の色見本を示す(P7 図1 鉄含有顔料の色見本参照)。ここで淡色は原色で使用した顔料に一定量の酸化チタンを添加した色見本で、原色との色差から主に着色力が判別できる。以下、紺青、酸化鉄系顔料、複合酸化物系顔料について簡単に説明する。

3.1 紺青

紺青はフェロシアン化第二鉄を主成分とする青色の無機顔料で、Iron BlueあるいはPrussian Blueとも呼ばれている。この顔料は天然には存在せず、1704年Diesbach (独) により人工的に初めて合成された。その後1774年Wilkinson (英) によって工業化され、Milori (仏) らによって改良された。我が国においては1914年に工業的に製造され、安価な顔料として約2300t/1999年生産¹⁾されている。

紺青の化学構造は一般にMFe[Fe(CN)₆]で表される。ここでMはK、NH₄、Naで、現在、特殊な場合を除いてコスト的に優れたNH₄が使用されている。結晶構造は図2に示すように立方晶系で、Fe²⁺とFe³⁺イオンは立方体の各頂点を交互に占有し、その間を-C≡N-基が橋かけした構造となっている。NH₄はその立方体の中心を一つおきに占有している。このように一つの結晶中にFe²⁺-C≡N-Fe³⁺のような橋かけ構造ができ酸化数の異なる鉄イオンとの間に電荷移動が生ずることで、紺青は図1(P7)に示すような独特の深みのある青色を示す²⁾。図1のa、bに示す色見本は紺青インキで印刷した印刷物で、aはインキの膜厚がbの約1/2で印刷した印刷物である。aとbとで色調が異なって見える理由は、次のように考えられる。aはインキの膜厚が薄いので、光は下地の紙まで到達し紙の表面で反射された光により明度が高くなると共に紺青の粒子を透過した光も加算された色になっている、一方、bはインキの膜厚が厚いので下地の紙から反射する光の影響が少なく散乱光を主とする色になっている。このように顔料の化学構造、結晶型、粒子径が同じでも着色層の厚みや下地が変わると色調も変化する。

3.1.1 製造法

紺青の製造には当初黄血カリを原料として使用していたが、原料の供給不足から現在は高分子の製造工程で使用され

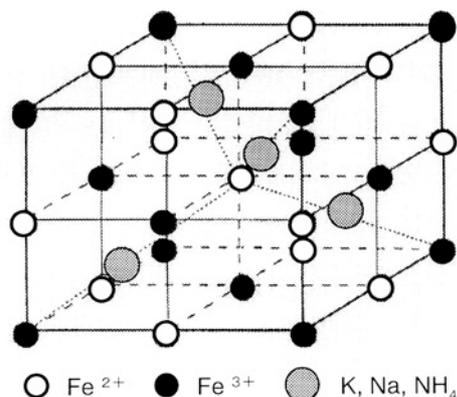
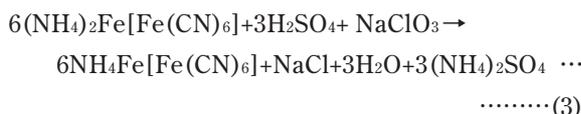
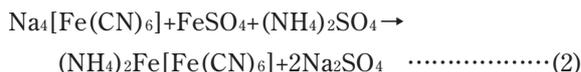


図2 紺青の結晶構造

る青酸からシアン化ナトリウムを作り原料としている。最初に、シアン化ナトリウムと硫酸第一鉄とからフェロシアン化ナトリウムを合成する。次に、フェロシアン化ナトリウムと硫酸第一鉄を硫酸アンモニウムの存在下で反応させると白色沈殿ができる。この白色沈殿を硫酸酸性下で熟成し、塩素酸ナトリウムで酸化すると青色になる。この青色沈殿をろ過、水洗、乾燥、粉碎して製品となる。反応式を以下に示す。



3.1.2 特性

紺青は乾燥後も常に4%前後の水分を吸着または水和の形で含んでおり、非常に親水性が高い顔料である。通常は、表面性質を改良するため種々の界面活性剤などで処理されている。結晶成長を抑制して微粒子化した顔料は着色力が従来品より約15%高い。図3に従来品と微粒子品のTEM (透過型電子顕微鏡) 写真を示す。図3に示すように、紺青の粒子径は0.05~0.1μmの範囲にあり、無機顔料としては粒子の小さい顔料である。比重は1.7~1.9、比表面積^{*1} 30~60m²/g、吸油量^{*2} 35~55ml/100gである。耐酸性は強いが耐アルカ

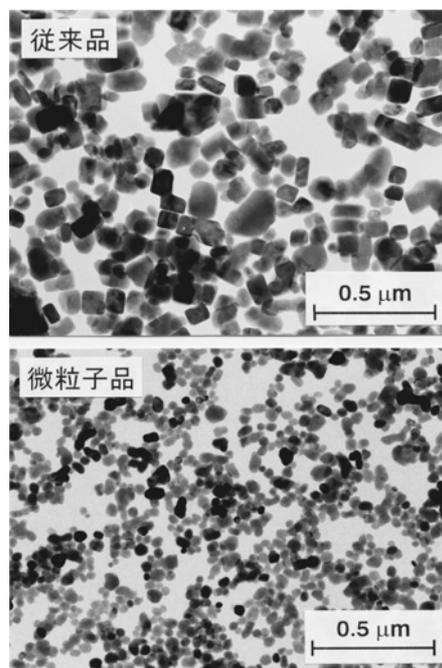


図3 紺青のTEM写真 (上) 従来品 (下) 微粒子品

*1 比表面積：粉体、粒体の単位重量または単位容積当りの表面積
*2 吸油量：顔料を一定の流動性を有するペーストにするために必要な油の量

り性は弱く、pH10程度で一部が、pH12以上ではほとんど溶解する。耐熱性は弱く、140℃以上に加熱すると分解して茶褐色に変色する。耐光性は良好であるが、白色顔料で希釈して淡色にすると一般の顔料と同様に弱くなる。着色力は有機顔料の銅フタロシアニブルーの1/2～1/3程度あり、無機顔料としては大きい。隠ぺい力は銅フタロシアニブルーの約2倍ある。また、紺青は還元されやすく、還元されると青色を失う。酸化されやすいビヒクル（液状媒体）と練って密閉しておく、紺青が酸化剤として働き、自身は還元して退色する場合がある。空気に触れると酸化して色が復元するが、完全に元の色調に戻ることはない。

3.1.3 用途

紺青は印刷インキに最も多く使われている。藍インキとして使われる場合と墨インキに補色として使われる場合とがあるが、米国の出版グラビヤインキでは紺青はプロセスカラーの藍として単独または銅フタロシアニブルーと混合して使用されている。また、墨インキに紺青を数%添加することによりカーボンブラックの赤味の色を補色して漆黒さを与えることができる。塗料用としては油性塗料、ラッカー等に使用できるが、高温焼付塗料やアルカリ性の塗料、コンクリート用塗料には使用出来ない。その他、絵具、クレヨン、電子複写機用トナーの着色（補色）、カーボン紙やタイプライターリボン用などにも使用されている。

紺青の特殊な用途として、地中海沿岸のブドウ畑では殺菌用農薬に紺青を2～8%添加して散布している。散布域が明瞭になると共に、葉緑素の増加作用、開花時期を早める作用や高収穫効果があるといわれている。また、フェロシアン化第二鉄を経口投与することによって、放射性核種セシウム-137の体外除去に効果があると報告されている³⁾。

3.1.4 安全性

構造中にシアノ基（CN基）を持つが、フェロシアンイオンは安定な錯イオンを形成しており毒性は示さない。経口LD₅₀値は5000mg/kg以上で毒物及び劇物取締法のシアン化合物より除外されている。化粧用原料基準やFDA（Food and Drug Administration）の外用薬および化粧品の着色にも許可されており、安全性が高い顔料である。

3.2 酸化鉄系顔料

酸化鉄は天然にも多く存在しており、古代から着色顔料として使われている。酸化鉄の鉱石は世界中に分布しているが不純物が多く顔料としての適性、特に鮮明性に欠けるので一部の用途を除いて合成品が使われている。着色剤用途として使用されている合成酸化鉄には酸化第二鉄（ α -Fe₂O₃）を主

成分とする赤色系の“弁柄”、含水酸化第二鉄（ α -FeOOH）を主成分とする黄色系の“黄色酸化鉄”、四三酸化鉄（Fe₃O₄）を主成分とする黒色系の“鉄黒”、がある。酸化鉄系顔料は、結晶構造の違いによって赤から黄土色、黒色の色相が得られ、粒子径を制御することによって色調を変えることができる。酸化鉄系顔料は、耐候性が良く、安全性が高いことから、約23万t/1999年生産¹⁾されており、種々の用途に使用されている。用途別の使用量はセメントおよびセメント系建築資材、塗料、プラスチック、紙および壁紙、ガラスおよびセラミックス、化粧品の順に多い。

3.2.1 製造法⁴⁾

工業的には、硫酸第一鉄と苛性ソーダの中和反応で生成するコロイド状の水酸化第一鉄を温度、pHおよび酸化条件を制御して四三酸化鉄（Fe₃O₄）あるいは含水酸化第二鉄（ α -FeOOH）を単独相で生成させ、粒子制御を行ない、その反応物を洗浄、乾燥、粉碎して“鉄黒”と“黄色酸化鉄”を製造している。“弁柄”は上述の合成反応物を焼成することによって製造されている。なお、原料となる硫酸鉄は銅板の酸洗い工程や酸化チタンの製造工程からの廃液を利用していることが多い。

3.2.2 特性

(1) 弁柄

弁柄は酸化第二鉄（ α -Fe₂O₃）を主成分とする赤色顔料で、赤鉄鉱として天然にも存在しヘマタイトともいう。弁柄という名称は、インドのベンガル地方から産出する天然の酸化鉄系赤色顔料に由来するとされている。天然の赤色酸化鉄は有史以前からボディペインティングや壁画用の顔料として使用されてきた。スペイン、イラン、インドなどから産出する天然の弁柄は古くから知られている。弁柄は球状の結晶で六方晶系に属し、酸化鉄系顔料のなかで最も耐熱性や耐候性が優れている。粒子径は0.1～0.7 μ m、比重5.2、比表面積は2～10m²/g、吸油量は15～25ml/100g、である。図1(P7)に粒子径の異なるR-1～R-5、および粒子の形が異なるYRという種の弁柄の原色と淡色の色見本を示す。弁柄の色調は赤茶色系であるが、粒子が細かいと黄味の顔料が得られ、粒子が大きくなると紫味になる。顔料粒子の大きさと色調との関係は明確に説明できる簡単な現象ではないが、一般には次のように考えることができる⁵⁾。顔料粒子1個に光が照射されると、光は粒子の表面と内部で反射、散乱、屈折、吸収、発光、透過などを経て粒子の外に放出される。塗料やプラスチックなどの分散体中では、1個の粒子から放出された光はさらに周辺の粒子に照射される。このような現象を繰り返しながら媒体の表面から放出された光を我々は物体の色として識別

している。弁柄の場合は、隠ぺい力が大きいいため粒子を透過する光は少ないので、色調の変化は散乱光の多少に影響される。図4に粒子径が異なる平均粒子径 $0.14\mu\text{m}$ のR-1と平均粒子径 $0.55\mu\text{m}$ のR-5のTEM写真、図5にR-1とR-5の分光反射率曲線を示す。図4、図5に示すように、粒子が小さいと短い波長の光が多く散乱され黄色系の色が強調された色調(黄味)になり、粒子が大きいと短波長の光が散乱されにくいので黄色系の色が減少し赤紫系の色が強調された紫味を示す。粒子径の違いによる色調の変化は一次粒子が凝集した二次粒子についても同様な効果をもたらす。例えば、微細な弁柄の粒子が完全に分散されず凝集した状態で塗膜中に固定されたとすると、凝集した二次粒子の大きさに対応した弁柄の

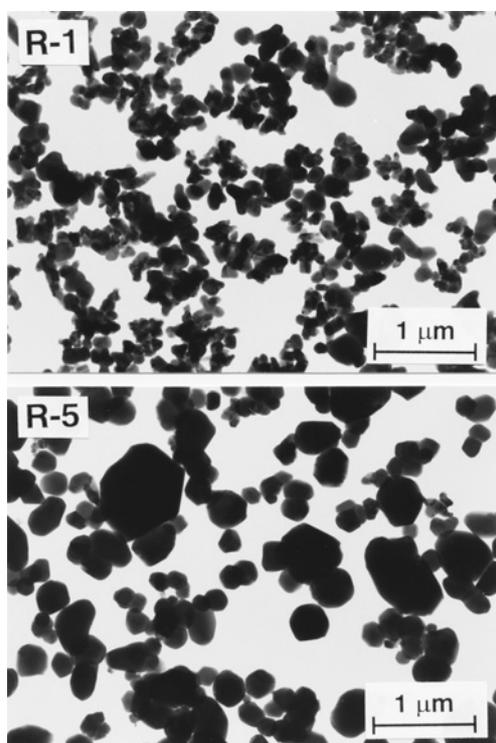


図4 弁柄のTEM写真
(上) R-1: $0.14\mu\text{m}$ (下) R-5: $0.55\mu\text{m}$

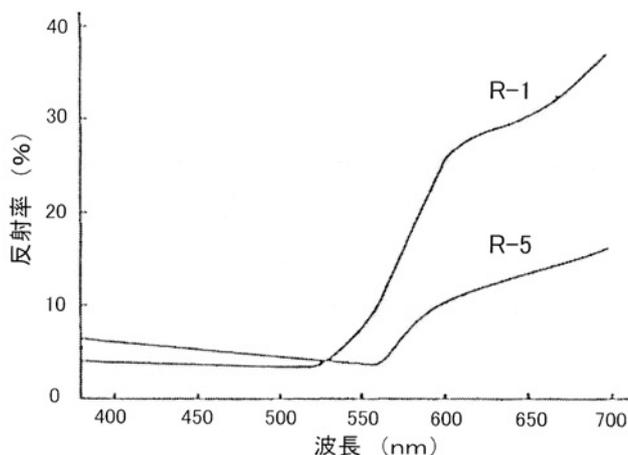


図5 R-1とR-5の分光反射率曲線

色調を示す。

(2) 黄色酸化鉄

黄色酸化鉄は含水酸化第二鉄($\alpha\text{-FeOOH}$)を主成分とする黄色酸化鉄で、鉱物名をゲータイト(針鉄鉱)といい、弁柄と共に先史時代から使用されている顔料である。黄色酸化鉄の結晶構造は斜方晶系で、粒子の形状は針状である。図6に代表的な黄色酸化鉄(Y-1)のTEM写真を示す。平均粒子径は長軸 $0.7\sim 1.0\mu\text{m}$ 、短軸 $0.07\sim 0.09\mu\text{m}$ 、比表面積は $24\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量 $28\sim 48\text{ml}/100\text{g}$ である。図1(P7)のY-1とY-2に針状酸化鉄系顔料の色見本を示す。ここでY-1($0.07\times 0.7\mu\text{m}$)とY-2($0.09\times 0.9\mu\text{m}$)は粒子径の異なる黄色酸化鉄で、その色調は粒子径が大きくなるにしたがい黄色から赤味を帯びた黄色に僅かに変化する。一般に粒子が細長い場合は黄色で、形状が太くなると赤味を帯びてくる。

黄色酸化鉄($\alpha\text{-FeOOH}$)を加熱すると 180°C 付近から結晶水がはずれ、針状の弁柄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, YR)に変化する。図7にYRのTEM写真、図1にYRの色見本を示す。この顔料も球状粒子の弁柄と同様に耐候性、耐熱性、耐薬品性の優れた顔料である。このように化学構造と結晶型が同じでも粒子の形状が変わると色相が変化する。

(3) 鉄黒

鉄黒(四三酸化鉄)は磁鉄鉱として天然にも存在しマグネタイトとも呼ばれている。鉄黒の結晶構造は立方晶系で、粒

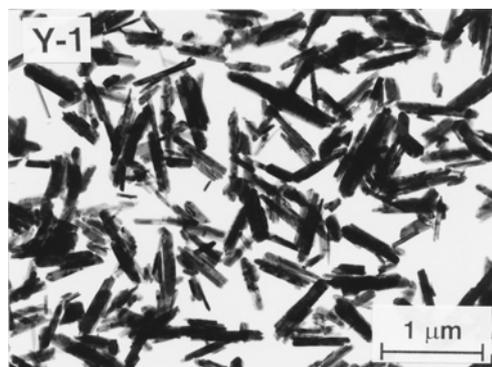


図6 黄色酸化鉄(Y1)のTEM写真

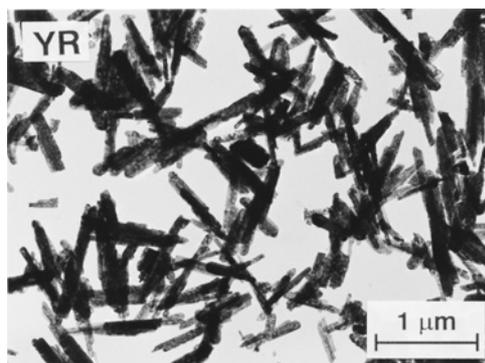


図7 弁柄(YR)のTEM写真

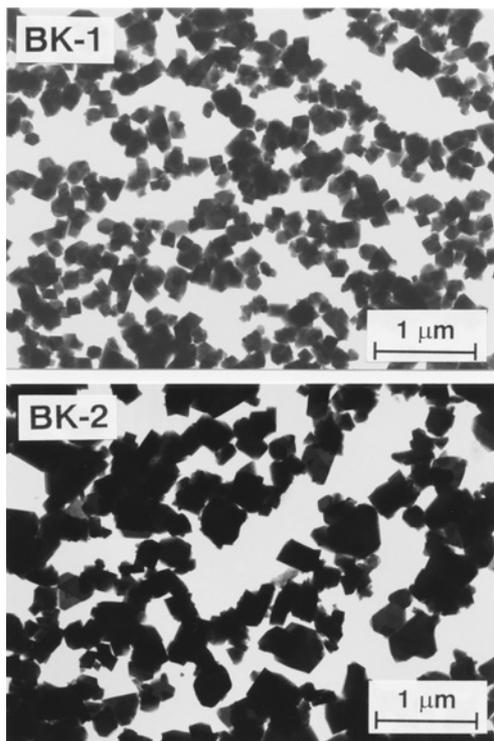


図8 鉄黒のTEM写真
(上) BK-1:0.2~0.6 μm (下) BK-2:0.3~1.0 μm

子形は球状あるいは立方状である。鉄の二価と三価の磁気モーメントの配列により、強磁性を示す。粒子径は0.2~0.5 μm 、比重5.0、比表面積4~10 m^2/g 、吸油量15~30 $\text{ml}/100\text{g}$ 、である。図1(P7)のBK-1(0.2~0.6 μm)、BK-2(0.3~1.0 μm)に粒子径が違う鉄黒の色見本、図8にそれらに対応するTEM写真を示す。カーボンブラックと同様に、粒子が小さいと赤味を帯びた黒色になり、粒子径が大きいと青味を帯びた黒色となる。

3.2.3 用途

(1) 弁柄

弁柄は耐候性や耐熱性が良く、毒性(経口 LD_{50} 値は5000 mg/kg 以上)も低いので、塗料、印刷インキ、プラスチック、建材、ゴム、紙、文具、化粧品、玩具、コンクリートやアスファルト、飼料、肥料など広い分野で使用されている。

(2) 黄色酸化鉄

鮮明性ではカドミウムエロー(CdS)や黄鉛(PbCrO_4)におよばないが、安価で、安全性が高く、耐候性が良好であることから、弁柄と同様の用途で、耐熱性を要求されない分野に使われている。また、黄色酸化鉄は磁気記録材料の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の出発原料としても製造されている。

(3) 鉄黒

鉄黒の着色力はカーボンブラックに比べて小さいので、黒

色用顔料としての生産量は少なく、主に調色用顔料として使われている。耐候性や耐アルカリ性が良好であることから、塗料やコンクリート着色などに、着色性と磁性があることから、証券用などの特殊な印刷インキや電子写真複写機用磁性トナーの主原料として使用されている。また、鉄黒は空気中で加熱すると酸化されて200~400 $^{\circ}\text{C}$ で褐色の磁気記録材料である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、500~700 $^{\circ}\text{C}$ で赤色顔料である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となることから、これらの中間体として製造されている。

3.3 複合酸化物系顔料

複合酸化物系顔料は酸化物系の焼成顔料に属するが弁柄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)や酸化チタン(TiO_2)のような単一金属の酸化物ではなく、二種以上の金属酸化物の複合体から成るため複合酸化物と呼ばれる。複合酸化物は耐久性に優れており、古くから陶磁器用顔料として使用されているが、コバルトブルー($\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$)以外は粒子が大きいので、塗料、プラスチック用の顔料として使用できなかった。複合酸化物系顔料は複合酸化物の粒子を均一に微細化して顔料適性を付与し、既存の顔料では対応できない耐熱性、耐候性、耐薬品性を要求される分野で使用されている。逆に、陶磁器などのセラミックス分野では大きな粒子径の顔料が好まれるので、微細化した複合酸化物系顔料は適さない場合が多い。

3.3.1 製造法

製造方法には乾式法と湿式法とがある。乾式法は金属の酸化物、水酸化物または炭酸塩など、熱処理により酸化物となる化合物の粉末を均一に混合して600 $^{\circ}\text{C}$ 以上で焼成する方法である。焼成後、焼結した粗大粒子を粉碎して適切な粒度にする。一方、湿式法は金属塩の混合溶液から適当なアルカリで共沈澱物を生成させ、これを焼成して顔料化する方法である。乾式法に比べて低い温度で焼成できるので焼結が少ないソフトな顔料が得られる。

3.3.2 特性

現在使われている複合酸化物系顔料の結晶構造はルチル型とスピネル型が主となっている。複合酸化物顔料の色相は中心金属イオンの価数とそれを取り囲む陰イオン(酸素)の数(配位数)により決まる。中心金属(発色するための金属)には遷移金属(Ni 、 Fe 、 Cr 、 Co 、 Mn 、 Cu 、など)が用いられ、それらの組み合わせと配合比を変えることにより、黄、茶、緑、青、黒色系統の顔料が得られる。図1(P7)に鉄を含む複合酸化物系顔料の色見本を示す。着色力は可視光線の選択的吸収係数(モル吸収係数)が小さいので他の無機顔料の紺青や黄鉛に比べ小さく、一般に有機顔料の20~30分の1である。また、微粒子化することにより複合酸化物顔料

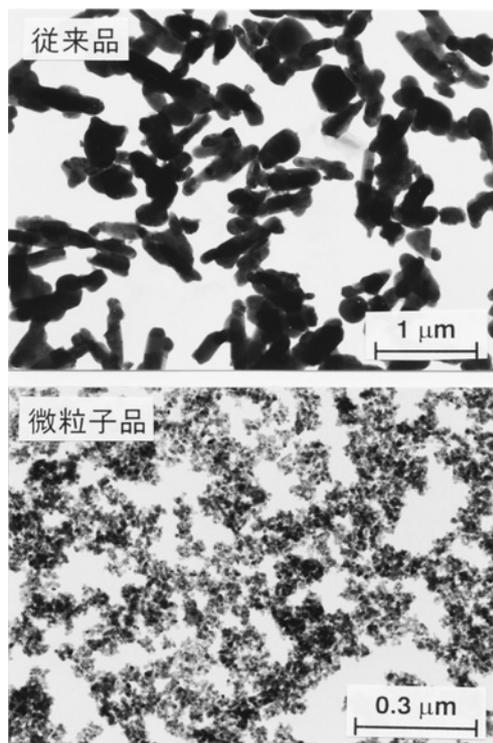


図9 Fe-Zn-Cr系複合酸化物系のTEM写真
(上) 従来品 (下) 微粒子品

が有する諸耐性に加え、透明で深みのある色相が得られ、カラーフィルターなど光学系の分野でも使用されている。微粒子化した顔料の例として図9にFe-Zn-Cr系の従来品と微粒子品のTEM写真を示す。

3.3.3 用途

特に耐熱性、耐候性が優れているので、成形加工を300℃以上で行うフッ素樹脂、ポリブチレンテレフタレートなどのエンジニアリングプラスチックの着色や耐候性が要求される屋外外装用塗料、耐熱塗料、船舶塗料、不燃塗料や難燃塗料などに使われている。また、複合酸化物顔料の物性は各組成

の顔料固有のものとなっており、特殊な用途にも使用されている。例えば、Zn-Fe系は赤外部の反射率が高く、蓄熱防止用として検討されている。Cu-Fe-Mn系は無機顔料としては着色力が高く、太陽光に対する選択吸収性があることからソーラーコレクター用の塗料に使用されている⁶⁾。

4 おわりに

鉄が含有する顔料として、紺青、弁柄、黄色酸化鉄、鉄黒および複合酸化物系顔料の色相や色調、製造法や特性、用途について概説した。これらの顔料は、それぞれが持つ長い歴史の中で、要求された色合いと様々な用途に対応するため、粒子径の制御による色調のコントロール、粒子表面の改質による分散性の改良、微粒子化による用途の拡大などが行われてきた。近年、磁性酸化鉄のようにこれらの顔料が化学構造上、本来備わっている電気的、磁氣的、光学的な諸機能を利用することにより、色以外の用途開発も行われている。最後に、本稿の執筆にあたり酸化鉄関連資料を提供して頂いたチタン工業株式会社と戸田工業株式会社関係各位に深く感謝します。

参考文献

- 1) 横山稔:第42回顔料入門講座テキスト,社団法人色材協会、顔料技術研究会、日本顔料技術協会(2000),13.
- 2) 板谷謹悟:機能材料,7(1987)2,35.
- 3) 小林信義,山本泰,明石真言:保健物理,33(1998)3,323.
- 4) 木山雅雄:粉体および粉末冶金,23(1976)3,77.
- 5) 重森義浩:色と着色のはなし,日刊工業新聞社,(1996),53.
- 6) 服部俊雄:機能性顔料応用技術,(株)シーエムシー,(1991),15.

(2000年10月24日受付)