

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-83727

(P2010-83727A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 1 G 49/08	(2006.01)	C O 1 G 49/08	B	4 C O 8 3
A 6 1 K 8/19	(2006.01)	A 6 1 K 8/19		4 G O O 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-256285 (P2008-256285)	(71) 出願人	000109255
(22) 出願日	平成20年10月1日 (2008. 10. 1)		チタン工業株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の25
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100109276
			弁理士 岡本 芳明

最終頁に続く

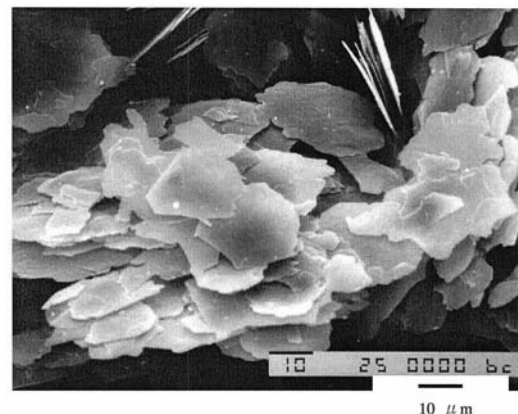
(54) 【発明の名称】 マグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子およびその使用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来の板状あるいは鱗片状の酸化鉄顔料の欠点を有さない黒色光沢顔料およびその用途を提供する。

【解決手段】オキシ水酸化鉄を水あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルミン酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液に分散懸濁し、懸濁水溶液を圧力容器中150～300 で水熱処理することにより、ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子を得、還元雰囲気中350～600 に加熱する。その板面方向の平均長さが5～30 μmであり、厚さ方向の平均長さが0.05～0.5 μmであって、かつマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鱗片形状を有し、その板面方向の平均長さが $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、厚さ方向の平均長さが $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって、かつマグネタイト構造を有することを特徴とする鱗片状酸化鉄粒子。

【請求項 2】

Pb が 20 ppm 以下、As が 5 ppm 以下、Hg が 1 ppm 以下、Cd が 5 ppm 以下、Zn が 100 ppm 以下、Ba が 50 ppm 以下、Cr が 100 ppm 以下、Cu が 50 ppm 以下、およびNi が 200 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の鱗片状酸化鉄粒子。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の鱗片状酸化鉄粒子を使用したことを特徴とする化粧品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧品、塗料、合成樹脂、インキ、合成皮革および壁紙等、幅広い分野で有用な光輝性を有し黒色を呈する鱗片状酸化鉄粒子ならびにその使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

光輝性を有し黒色を呈する光沢顔料としては、天然の鱗片状酸化鉄粒子および合成鱗片状酸化鉄粒子において、その色調が黒色に近いものがあるが、いずれもヘマタイト構造であるために赤みがかかったものであり、加えて天然の鱗片状酸化鉄粒子は粒子形状が不均一であり光輝性においても劣るため、もっぱら建築物の防錆塗料用途に使用されている。

20

【0003】

特許文献 1 は、酸化アルミニウムを固溶体中に含有する酸化鉄基材の小片形状顔料であり、表面に亜鉛、ジルコン、チタン、クロム、ケイ素、スズおよびビスマスの各酸化物を付着させ、還元およびアニーリングする黒色顔料を開示している。しかし該顔料は、小片形状顔料と称しているものの具体的な粒径が不明である。さらには鱗片状酸化鉄粒子表面の二酸化チタン水和物層または二酸化チタン層の厚さを制御することによりその色調を種々変化させることはできるものの、当該被覆層の結晶性は小さく、表面平滑性にも劣るため散乱反射光を生じやすく、光沢顔料として重要な特性である光輝性は基体顔料の鱗片状酸化鉄粒子のそれと比較すると弱いとの欠点を有している。

30

【0004】

特許文献 2 では、常圧下における反応であり、オートクレーブ等の特殊な装置を必要としないので、工業的、経済的に有利であると説明している。しかしながら、この方法で得られる板状ハイドロタルサイト型微粒子粉末は板面径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であるために、光輝性に劣るとの欠点を有している。

【0005】

酸化鉄系の光沢顔料では鱗片状あるいは板状の雲母、ガラスフレーク、アルミナ等に種々の金属酸化物を被覆したものが知られている。しかしながらこれらは金属酸化物被覆層が単一結晶ではないために、散乱反射光を生じやすく先鋭な光輝性を得にくい。さらには種々の塗料や樹脂等に配合加工する過程で金属酸化物被覆層が基体から剥離し、色調が変化すると欠点を有する。

40

【0006】

この種の黒色の光輝性顔料として、特許文献 3 では、薄板状粉体表面に低次酸化チタンの被覆を行い、還元と酸化を行い黒色真珠光沢粉体を開示している。しかしながら低結晶性の低次酸化チタンは本質的に不安定であり、二酸化チタンに変化してその色調が変化するという欠点を有している。加えて該顔料の製造には真空状態 800 という反応装置を必要とすること、高価な金属チタンを分級で取り除く必要があり収率の問題、還元と酸化の 2 段の長い製造工程を必要とするなどの問題も抱えている。

50

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開昭 6 3 - 1 2 3 8 1 8 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 1 6 6 5 2 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 8 - 1 2 0 9 1 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

このように従来技術による光輝性を有する黒色光沢顔料は、十分な光輝性を有している
とは言い難いものであった。

【 0 0 0 9 】

10

従って、本発明の目的は、従来の板状あるいは鱗片状の酸化鉄顔料の欠点を有さない黒
色光沢顔料およびその用途を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、前記の黒色光沢顔料が有する欠点を持たない新しい黒色光沢顔料を開発
する為鋭意研究を重ねた結果、ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子を還元し、所定
の寸法としたマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子が、従来技術による欠点を有さ
ない黒色光沢顔料であるとの知見を得、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った
。なお、本発明でいう「鱗片状」とは概ね六角形、あるいは、その辺が崩れた薄片形状の
粒子形状をいい、代表的には後述する図 1 の走査型電子顕微鏡写真に示される粒子形態を
いう。

20

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の鱗片状酸化鉄粒子は、鱗片形状を有し、その板面方向の平均長さが
5 ~ 3 0 μm であり、厚さ方向の平均長さが 0 . 0 5 ~ 0 . 5 μm であって、かつマグネ
タイト構造を有することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、当該鱗片状酸化鉄粒子は、P b が 2 0 p p m 以下、A s が 5 p p m 以下、H g が
1 p p m 以下、C d が 5 p p m 以下、Z n が 1 0 0 p p m 以下、B a が 5 0 p p m 以下、
C r が 1 0 0 p p m 以下、C u が 5 0 p p m 以下、および N i が 2 0 0 p p m 以下である
ことが好ましい。

30

【 0 0 1 3 】

上記の鱗片状酸化鉄粒子は化粧料として好適に使用することができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によるマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子は、光輝性に優れ、化粧料、
塗料、合成樹脂、インキ、合成皮革および抄紙等の各分野に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の鱗片状酸化鉄粒子は、ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子を還元し、板
面方向の平均長さが 5 ~ 3 0 μm であり、厚さ方向の平均長さが 0 . 0 5 ~ 0 . 5 μm で
あって、マグネタイト構造としたものである。以下、順に詳しく説明する。

40

【 0 0 1 6 】

(ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子)

ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子は、天然品と合成品に大きく分けることが
できる。天然品は粒径、粒子形状が不揃いで、光輝性に劣るため本用途には適さない。一方
、合成品のヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子は粒径、粒子形状が均一であり、光
輝性を求める本用途に好適である。

【 0 0 1 7 】

(その合成方法)

ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子の合成方法は、文献、特許において公知の技

50

術である。この合成方法を要約すると、ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子は、オキシ水酸化鉄を水あるいはアルカリ性の水溶液中において水熱処理をすることによって得ることができる。

【0018】

具体的には、オキシ水酸化鉄を水あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液に分散懸濁し、懸濁水溶液を圧力容器中150～300 で水熱処理することによって、ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子を得ることができる。

【0019】

一例としては、オキシ水酸化鉄としてチタン工業製 TAROX HY-100を用い、当該オキシ水酸化鉄140gを Al_2O_3 として143g/L、 Na_2O として217g/Lの濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液1Lに懸濁して、圧力容器中270 で水熱反応することにより、ヘマタイト構造を有するAl含有鱗片状酸化鉄粒子を得ることができる。

10

【0020】

また、アルカリ性水溶液の種類、濃度等を適宜変更することによって、産物である鱗片状酸化鉄粒子の粒径、粒子形状および当該産物に含有されるFe以外の異種金属元素の種類と含有量を調整することも可能である。

【0021】

また、前記オキシ水酸化鉄において、有害金属の少ないものを使用することで、外原規2006（日本）、FDA（米国）、およびE172（欧州）の規制に適應した化粧品原料としての鱗片状酸化鉄粒子とすることも可能である。具体的には、Pbが20ppm以下、Asが5ppm以下、Hgが1ppm以下、Cdが5ppm以下、Znが100ppm以下、Baが50ppm以下、Crが100ppm以下、Cuが50ppm以下、およびNiが200ppm以下のオキシ水酸化鉄を用いれば、外原規2006およびE172に適應する。さらにPbが10ppm以下、Asが3ppm以下、およびHgが3ppm以下のオキシ水酸化鉄を用いれば、FDAにも適應したものを得ることができる。

20

【0022】

（その寸法）

本発明に用いるヘマタイト構造の鱗片状酸化鉄粒子には上記の合成品であれば、基本的に使用することができるが、光輝性を有するマグネタイト構造の鱗片状酸化鉄粒子を得るには、板面方向の平均長さが5～30 μm であり、かつ、厚さ方向の長さが0.05～0.5 μm である必要がある。板面方向の平均長さは好ましくは7～25 μm であり、厚さ方向の平均長さは好ましくは0.1～0.4 μm である。両者が上記範囲を外れると光輝性が損なわれて好ましくない。

30

【0023】

（還元方法）

ヘマタイト構造の鱗片状酸化鉄粒子からマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子への還元は、ヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子を還元雰囲気中で350～600に加熱することにより達成される。350より低温ではマグネタイト構造に還元されなかったり、あるいはマグネタイト構造を得るのに長時間を要し不経済である。一方、600より高温ではさらに一酸化鉄や鉄まで還元し、鱗片状の形骸が損なわれるので好ましくない。

40

【0024】

還元雰囲気を得るには水素、一酸化炭素、アンモニアのような還元性ガスを用いることに加え、当該温度でこれら還元性ガスと同様の効果を発揮する有機物、例えばコークス、ヤシ油、木片などを使用することも可能である。ただし灰分が多量に残るような有機物では、還元後に灰分を分離する工程が必要となるので好ましくない。

【0025】

（マグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子の表面改質）

50

以上により得たマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄粒子は、光輝性に優れ、化粧料、塗料、合成樹脂、インキ、合成皮革および抄紙等の各分野に有用であるが、さらにその用途によっては表面改質を目的とした表面処理を、光輝性を損なわない範囲で施してもよい。

【0026】

すなわち、シリカ、含水アルミナ、含水酸化チタン等に代表される無機物やオレイン酸、ステアリン酸、アルキルベンゼンスルホン酸等に代表される有機系界面活性剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等に代表される無機-有機カップリング剤等を、その目的に応じて、単独あるいは複合して処理した上で用いてもよい。

【0027】

(測定方法等)

本発明の鱗片状酸化鉄粒子の平均長さの測定、およびマグネタイト構造の確認は以下のように行った。

【0028】

[平均長さ]

板状方向の平均長さは、株式会社島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用い、産物を分散した希薄スラリーのレーザー回折-粒度測定法によりメディアン径を測定した。また、厚み方向の平均長さは、適当な倍率で撮影した走査型電子顕微鏡写真から約50個の粒子の厚みを物差しで計測して、その平均値とした。

【0029】

[マグネタイト構造]

産物の構造は、X線回折装置に株式会社リガク製RINT2000+シリーズ/単独型用/横型/縦型ロータフレックスを用い、ターゲットをCu、ターゲット電圧50kV、ターゲット電流200mAで発生したCuK α 線をX線源とし、回折角度を2 θ として10~90°の範囲で、粉末X線回折法により得られた回折線チャートを、X線回折装置付設の電子計算機の定性ソフトウェアでJCPDSカードと照合して確認した。

【0030】

[光輝性]

光輝性は様々な方法が考案されているものの、光輝性顔料は多種多様な用途で様々な形態に加工されて使用されるため、一つの手法をもって一義的に光輝性を決定することは困難である。このため光輝性は、産物を胴径30mm、内容積30mLのガラス瓶に入れ、相互に光輝感を目視観察してその優劣を決定した。「光輝性に特に優れる」を○、「光輝性に優れる」を○、及び「光輝性に劣る」を×とした。

【0031】

また、本発明の鱗片状酸化鉄粒子を化粧品に使用するには、例えば、発明協会公開技報公技番号2007-500909(発行日2007.2.19)に記載されている板状酸化鉄(チタン工業製AM-200)を当該鱗片状酸化鉄粒子に置き換えることにより行うことができる。

【実施例】

【0032】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は単に例示の為に記すものであり、発明の範囲がこれらによって制限されるものではない。

【0033】

[実施例1]

板面方向の平均長さ12 μ mのヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、500℃で1h還元し、板面方向の平均長さ14 μ m、厚み方向の平均長さ0.4 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0034】

[実施例2]

板面方向の平均長さ21 μ m、厚み方向の平均長さ0.5 μ mのヘマタイト構造を有す

10

20

30

40

50

る鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、550 で1h還元し、板面方向の平均長さ26 μ m、厚み方向の平均長さ0.5 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0035】

[実施例3]

板面方向の平均長さ12 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのヘマタイト構造を有するAl含有鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、500 で1h還元し、板面方向の平均長さ14 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0036】

[実施例4]

板面方向の平均長さ5 μ m、厚み方向の平均長さ0.1 μ mのヘマタイト構造を有するAl含有鱗片状酸化鉄を一酸化炭素雰囲気下、450 で1h還元し、板面方向の平均長さ7 μ m、厚み方向の平均長さ0.1 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0037】

[実施例5]

板面方向の平均長さ18 μ mのヘマタイト構造を有するAl含有鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、550 で1h還元し、板面方向の平均長さ22 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0038】

[実施例6]

板面方向の平均長さ12 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのヘマタイト構造を有するAl、Zn含有鱗片状酸化鉄をヤシ油を用いて、500 で3h還元し、板面方向の平均長さ13 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0039】

[実施例7]

板面方向の平均長さ5 μ m、厚み方向の平均長さ0.1 μ mのヘマタイト構造を有するAl、Si含有鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、500 で2h還元し、板面方向の平均長さ6 μ m、厚み方向の平均長さ0.1 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は○であった。

【0040】

[実施例8]

高純度のオキシ水酸化鉄、すなわちPbが1ppm未満、Asが1ppm未満、Hgが1ppm未満、Cdが1ppm未満、Znが6ppm、Baが2ppm未満、Crが7ppm、Cuが6ppm、およびNiが2ppmの含有量であるオキシ水酸化鉄を原料とした、板面方向の平均長さ15 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのヘマタイト構造を有するAl含有鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、500 で1h還元し、板面方向の平均長さ18 μ m、厚み方向の平均長さ0.2 μ mのマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。このものは光輝性に優れるものであった。図1に、この鱗片状酸化鉄粒子の走査型電子顕微鏡写真(倍率1,000倍)を示す。

【0041】

また、当該産物中の不純物含有量はPbが1ppm、Asが1ppm未満、Hgが1ppm未満、Cdが1ppm未満、Znが3ppm、Baが2ppm未満、Crが17ppm、Cuが5ppm、およびNiが10ppmであり、外原規2006(日本)、FDA(米国)、およびE172(欧州)の規制に適応した化粧品原料として好適な鱗片状酸化鉄粒子であった。この産物の光輝性は○であった。

【0042】

10

20

30

40

50

[比較例 1]

板面方向の平均長さ $2\ \mu\text{m}$ 、厚み方向の平均長さ $0.03\ \mu\text{m}$ のヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、 450°C で $1\ \text{h}$ 還元し、板面方向の平均長さ $3\ \mu\text{m}$ 、厚み方向の平均長さ $0.03\ \mu\text{m}$ のマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は $\times$ であった。

【 0 0 4 3 】

[比較例 2]

板面方向の平均長さ $50\ \mu\text{m}$ 、厚み方向の平均長さ $0.7\ \mu\text{m}$ のヘマタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を水素雰囲気下、 600°C で $3\ \text{h}$ 還元し、板面方向の平均長さ $52\ \mu\text{m}$ 、厚み方向の平均長さ $0.7\ \mu\text{m}$ のマグネタイト構造を有する鱗片状酸化鉄を得た。この産物の光輝性は $\times$ であった。

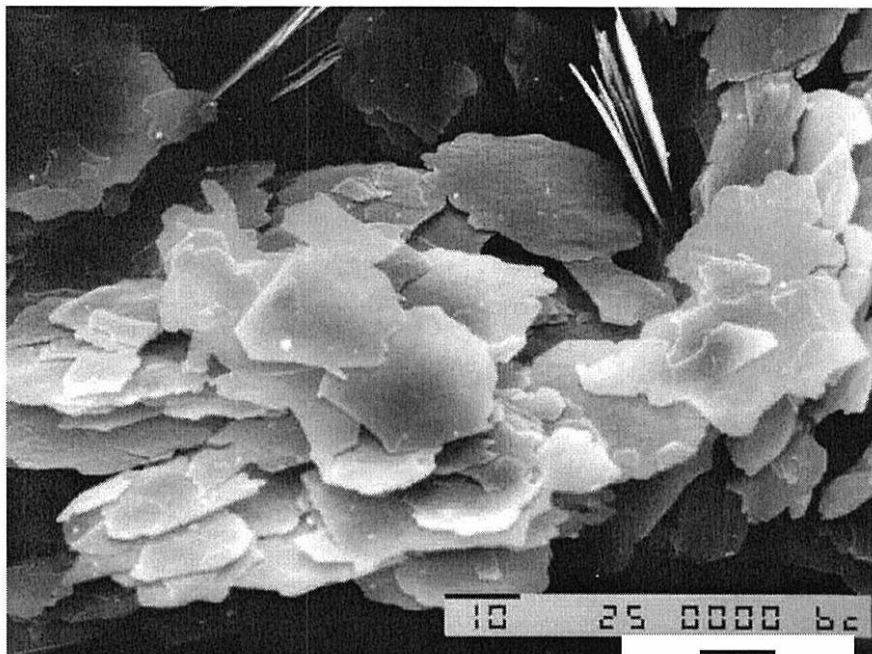
10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 4 】

【 図 1 】 実施例 8 で得られた鱗片状酸化鉄粒子の走査型電子顕微鏡写真（倍率 $1,000$ 倍）である。

【 図 1 】

10 μm

フロントページの続き

(72)発明者 貞永 英二

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内

(72)発明者 内田 浩昭

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内

F ターム(参考) 4C083 AB231 CC01

4G002 AA04 AB01 AD02 AE01