(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157459 A1

(51) 国際特許分類:
C09C 1/24 (2006.01) *C09C 3/06* (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058751

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-074474 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町１番２３号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 博多　俊之(HAKATA, Toshiyuki); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 岡田　数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目１０番１号　九段勧業ビル６階　岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PRODUCTION METHOD FOR HEAT RESISTANT HYDROUS IRON OXIDE YELLOW PIGMENT

(54) 発明の名称 : 耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の製造方法

(57) **Abstract**: The present invention relates to a hydrous iron oxide yellow pigment having exceptional heat resistance and dispersibility, and to a simple production method for the same. The production method involves treating an aqueous dispersion containing hydrous iron oxide particles with a phosphoric acid compound at pH within a range of 4-7, followed by treatment with an aluminum compound at pH within a range of 3-5, then adjustment of pH to neutral and heat treatment, forming a layer of aluminum hydroxide, to obtain a heat resistant hydrous iron oxide yellow pigment. Optionally, after the aluminum hydroxide has been formed, a water-soluble silicate salt may be added to form a coating layer having an aluminum layer and a silica layer on the surfaces of the hydrous iron oxide particles.

(57) 要約: 本発明は、優れた耐熱性と分散性を有する黄色含水酸化鉄顔料とその簡易な製造方法に関するものである。　含水酸化鉄粒子を含む水分散液にｐＨ４～７の範囲でリン酸化合物を処理した後に、ｐＨ３～５の範囲でアルミニウム化合物を処理し、さらに中性ｐＨに調整して加熱処理することでアルミニウムの水酸化物の層を形成し耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を得る製造方法であり、必要により、前記アルミニウムの水酸化物の層を形成した後、さらに水溶性ケイ酸塩を添加して含水酸化鉄粒子表面にアルミニウム層とシリカ層を有する被覆層を形成してもよい。

WO 2014/157459 A1

明　細　書

発明の名称 ： 耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、優れた分散性と優れた耐熱性を有する黄色含水酸化鉄顔料の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 黄色顔料は、樹脂、塗料、道路舗装用の着色材料として広く使用されている。特に、道路アスファルト舗装やコイル塗装においては、２５０℃程度の耐熱性が必要とされている。

[0003] 黄色顔料としては、一般的には、クロム酸鉛、クロム酸ストロンチウム、硫化カドミウム等の材料を使用する場合が多い。ただ、これらの物質は耐熱性には優れているが、有毒性であり、発がん性も有することからその使用は問題を有している。

[0004] 一方、黄色含水酸化鉄顔料は樹脂、塗料、インキ等の様々な用途に使用されており、その無毒性から人体に対して安全な材料であり、また環境にも優しい材料として優れたものである。ただ、耐熱性に関しては、２００℃前後での結晶水の脱離に伴い、２３０℃程度で赤褐色に変色してしまうという問題を有する。

[0005] そのため、通常２００℃以上で成形加工されるポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン重合体、ポリアミド、ポリオレフィン、ＡＢＳ等の熱可塑性樹脂や、２００～２５０℃程度で焼き付けする塗料、あるいは、施工時に２００℃以上で加熱したり、溶融して使用される路面表示用塗料に黄色含水酸化鉄顔料を使用することは困難であった。

[0006] このような問題への解決策として、例えば、含水酸化鉄粒子をオートクレーブ中で水またはアルカリ水溶液中で水熱処理する方法が報告されている。（特許文献１参照）

[0007] また、含水酸化鉄粒子の表面を（ＡｌＯ）$_{x}$ＰＯ$_{4}$（ＯＨ）$_{x-3}$で表わされる

アルミニウム化合物で被覆する方法が報告されている。（特許文献２参照）

[0008] さらに、含水酸化鉄粒子の表面をＦｅおよびＡｌからなる含水酸化物で被覆する方法が報告されている。（特許文献３、４、５参照）

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭５０－１１５６９８号公報

特許文献2：特開昭６２－１１２６６１号公報

特許文献3：特開平１１－０１２４９２号公報

特許文献4：特開平１１－０１２４９１号公報

特許文献5：特開２０００－１９１９３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特殊な装置を使わない簡便な処理で、耐熱性改善処理を行い、処理の前後において色相の変化の少なく、かつ、分散性に優れた黄色含水酸化鉄顔料の製造方法は、現在最も要求されている。

[0011] すなわち、前出特許文献１の方法による処理を行った黄色含水酸化鉄顔料は、耐熱性が向上したものではあるが、粒子の形態や粒度分布が耐熱性改善処理工程の前後で大きく変化し、その結果、分散性に課題を有し、かつ、色相の変化が大きいものであった。

[0012] 前出特許文献２の方法による処理を行った黄色含水酸化鉄顔料は、色相の変化は小さいものではあるが、分散性および耐熱性において十分とは言えないものであった。

[0013] 前出特許文献３～５の方法による処理を行った黄色酸化鉄顔料は、色相の変化は小さいものではあるが、分散性および耐熱性において十分とは言えないものであった。

課題を解決するための手段

[0014] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0015] 即ち、本発明は、含水酸化鉄粒子を含む水分散液に、ｐＨ４～７の範囲でリン酸化合物を添加して含水酸化鉄粒子を処理した後に、ｐＨ３～５の範囲でアルミニウム化合物を添加して処理し、さらに中性ｐＨに調整して加熱処理して含水酸化鉄粒子の粒子表面にリン化合物及びアルミニウム化合物を付着させる耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の製造方法であり、耐熱性黄色含水酸化鉄顔料のリン含有量がＰ換算で０．１～６重量％であってアルミニウム化合物の含有量がＡｌ換算で２～１２重量％であることを特徴とする耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の製造方法である（本発明１）。

[0016] また、中性ｐＨに調整する際に水溶性ケイ酸塩を添加する本発明１記載の製造方法である（本発明２）。

[0017] また、更に、乾式混合機を用いて、ロジン、レシチン、ソルビタン酸エステル、オレイン酸のいずれか一種以上を用いて、得られた黄色含水酸化鉄顔料の処理を行う本発明１又は２記載の製造方法である（本発明３）。

発明の効果

[0018] 本発明に係る黄色含水酸化鉄顔料の製造方法は、特殊な装置を使わない簡便な処理で、耐熱性改善処理を行い、処理の前後において色相の変化の少なく、かつ、分散性に優れた黄色含水酸化鉄顔料が得られるので、黄色含水酸化鉄顔料の製造方法として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

[0020] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を得る製造方法は、含水酸化鉄粒子を含む水分散液に、ｐＨが４～７の範囲でリン酸化合物を添加して含水酸化鉄粒子を処理した後に、ｐＨが３～５の範囲でアルミニウム化合物を添加して処理し、さらに中性ｐＨに調整した後、加熱処理するものである。必要により、前記アルミニウム化合物を処理した後、さらに水溶性ケイ酸塩を添加した後、中性ｐＨにて加熱処理を行ってもよい。

[0021] 本発明におけるリン酸化合物としては、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等が使用できる。

[0022] リン酸化合物としての添加量は、含水酸化鉄粒子に対してＰとして０．１～６重量％が適当である。より好ましくは、０．５～５重量％である。０．１重量％より少ない場合は、得られる黄色含水酸化鉄顔料の耐熱性が不十分であり、６重量％を超える場合には、黄色含水酸化鉄顔料の色相が変化してしまう。

[0023] 本発明におけるアルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム等が使用できる。

[0024] アルミニウム化合物の添加量としては、含水酸化鉄粒子に対してＡｌとして２～１２重量％が適当である。より好ましくは、４～１０重量％である。２重量％未満では、得られる黄色含水酸化鉄顔料の分散性および耐熱性が不十分であり、一方、１２重量％を超える場合には、色相が変化してしまう。

[0025] 本発明における水溶性ケイ酸塩としては、ナトリウム、カリウムのケイ酸塩等を使用することができる。

[0026] 水溶性ケイ酸塩の添加量としては、含水酸化鉄粒子に対して重量で１～２０％が適当である。より好ましくは２～１５重量％である。１重量％未満では、得られる黄色含水酸化鉄顔料の耐熱性向上効果が不十分であり、一方、２０重量％を超える場合には、ろ過性が悪化してしまい、ろ過に時間がかかり過ぎる。

[0027] 本発明における耐熱処理は、まず、含水酸化鉄粒子の３～１０重量％濃度の水分散液に対し、リン酸化合物を添加して５０～８０℃で３０分～２時間反応させる。このときのｐＨは４～７の範囲である。反応溶液のｐＨが前記範囲外の場合には、リン酸化合物が粒子表面に付着しない点で好ましくない。

[0028] 次に、アルミニウム化合物を添加して、７０～９０℃で１～３時間反応させる。同じくｐＨは３～５の範囲である。反応溶液のｐＨが前記範囲外の場合には、アルミニウム化合物が粒子表面に付着しない点で好ましくない。反応終了後、ｐＨを中性付近（ｐＨが５～８）の範囲に調製した後、上記と同温度で１～２時間反応させる。室温まで冷却した後、ろ過・乾燥の所定の処

理により、黄色含水酸化鉄顔料を得ることができる。

[0029] 必要により、更に、ケイ酸化合物を被覆する場合には、アルミニウム化合物を添加して、７０～９０℃で１～３時間反応させた後、３号ケイ酸ソーダを所定量添加して、同温度で１～３時間反応させる。反応終了後、室温まで冷却した後、ろ過・乾燥の所定の処理により、黄色含水酸化鉄顔料を得ることができる。

[0030] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の形状は紡錘状、針状や米粒状である。

[0031] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料は、平均長軸径が０．１～１．０μｍであり、好ましくは０．１５～０．６μｍである。平均長軸径が０．１μｍ未満の場合には、粒子の微細化による表面積増大に基づき粒子間の凝集力が増大し、樹脂組成物やビヒクル中における分散が困難となる。一方、１．０μｍを超える場合には、大粒子化に伴い、樹脂組成物やビヒクル中における均一な分散が困難となる。

[0032] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料は、平均短軸径が０．０１～０．２０μｍであり、さらに０．０１２～０．１５μｍが好ましい。平均短軸径が０．０１μｍ未満の場合には、粒子の微細化による表面積増大に基づき粒子間の凝集力が増大し、樹脂組成物やビヒクル中における分散が困難となる。一方、０．２０μｍを超える場合には、大粒子化に伴い、樹脂組成物やビヒクル中における均一な分散が困難となる。

[0033] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料は、軸比（平均長軸径／平均短軸径）が２～２０であり、さらに２．５～１８が好ましい。軸比が２未満の場合には、十分なスティフネスを有する塗膜を得ることが困難となる。一方、軸比が２０を超える場合には、ビヒクル中での粒子の絡み合いが多くなり、分散性が悪くなったり粘度が増加することがある。

[0034] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料は、ＢＥＴ比表面積が１０～１８０m^2／ｇであり、さらに１０～１５０m^2／ｇが好ましい。ＢＥＴ比表面積が１０～１８０m^2／ｇが好ましいのは、平均長軸径や平均短軸径の上限値お

よび下限値と同様の理由である。

[0035] リン酸化合物の存在量は、含水酸化鉄粒子に対してＰとして０．１～６重量％が好ましい。また、本発明におけるアルミニウム化合物の存在量は含水酸化鉄粒子に対してＡｌとして２～１２重量％が好ましく、より好ましくは４～１０重量％である。

[0036] ケイ素化合物の存在量は、含水酸化鉄粒子に対して０．１～２０重量％が好ましく、より好ましくは０．２～１５重量％である。

[0037] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料は、被覆層中のＡｌ／Ｐの重量比が１／１～６／１の範囲が好ましい。

[0038] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の耐熱性は２５０℃以上が好ましい。耐熱性が２５０℃未満では本発明の目的が達成できない。なお、本発明における耐熱性は、後述する評価方法に従って評価した。

[0039] 本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の色相は、Ｌ*値が４０～８０、ａ*値が－３０～＋３５、ｂ*値が＋３０～＋１００の範囲のものが好ましい。Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値が上記範囲外の場合には、本発明の目的とする黄色顔料を得ることができない。

[0040] 本発明に係る黄色含水酸化鉄顔料は、さらに表面を下記の材料で被覆処理を行うことが好ましい。すなわち、表面被覆処理に用いる材料として、ロジン化合物、レシチン、ソルビタン酸エステル化合物、オレイン酸のいずれかあるいはそれぞれの組み合わせで使用することができる。これらは、いずれも顔料表面の親油性を向上させ、吸油量を低減させる効果が期待できる。結果として、塗料の粘性を低減することが可能となる。本発明に係る黄色含水酸化鉄顔料のＪＩＳ　Ｋ　５１０１に従って測定した吸油量は、好ましくは５０以下、より好ましくは３０～４０である。

[0041] ロジン化合物としては、ガムロジン、トール油ロジン、変性ロジン、ロジンエステル等が使用できる。

[0042] レシチンとしては、大豆レシチン、卵黄レシチンが使用できる。

[0043] ソルビタン酸エステル化合物としては、ソルビタンモノステアレート、ソ

ルビタントリステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノパルミエート等が使用できる。これらはエステル化度を種々変えたものが複数存在する。

[0044] これら材料による表面被覆は、黄色含水酸化鉄顔料に対して０．５～５重量％処理することが好ましい。さらに、０．５～２重量％処理することが好ましい。

[0045] これら材料による表面被覆は、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサー、モルタルミキサー等の乾式混合機を用いて行うことが簡便で好ましい。これら処理機に耐熱処理を施した黄色含水酸化鉄顔料を所定量加え、そこに表面処理材料をそのまま、あるいは適当な溶剤に溶解させた形で添加し、所定時間混合処理することで分散性に優れた耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を得ることができる。

[0046] 次に、本発明に係る黄色含水酸化鉄顔料を配合した塗料について述べる。

[0047] 本発明に係る塗料中における黄色含水酸化鉄顔料の配合割合は、塗料構成基材１００重量部に対して０．５～１００重量部の範囲で使用することができ、塗料のハンドリングを考慮すれば、好ましくは１．０～１００重量部である。

[0048] 塗料構成基材としては、樹脂、溶剤、必要により油脂、消泡剤、体質顔料、乾燥促進剤、界面活性剤、硬化促進剤、助剤等が配合される。

[0049] 樹脂としては、溶剤系塗料用や油性印刷インクに通常使用されているアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ガムロジン、ライムロジン等のロジン系樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース、エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂等のロジン変性樹脂、石油樹脂等を用いることができる。水系塗料用としては、水系塗料用や水性インクに通常使用されている水溶性アクリル樹脂、水溶性スチレン－マレイン酸樹脂、水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性ウレタ

ンエマルジョン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂等を用いることができる。

[0050] 溶剤としては、溶剤系塗料用に通常使用されている大豆油、トルエン、キシレン、シンナー、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリット等の石油系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、脂肪族炭化水素等を用いることができる。

[0051] 水系塗料用溶剤としては、水と水系塗料用に通常使用されているエチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のグリコールエーテル系溶剤、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン付加重合体、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール等のアルキレングリコール、グリセリン、２－ピロリドン等の水溶性有機溶剤とを混合して使用することができる。

[0052] 油脂としては、あまに油、きり油、オイチシカ油、サフラワー油等の乾性油を加工したボイル油を用いることができる。

[0053] 消泡剤としては、ノプコ８０３４（商品名）、ＳＮデフォーマー４７７（商品名）、ＳＮデフォーマー５０１３（商品名）、ＳＮデフォーマー２４７（商品名）、ＳＮデフォーマー３８２（商品名）（以上、いずれもサンノプコ株式会社製）、アンチホーム０８（商品名）、エマルゲン９０３（商品名）（以上、いずれも花王株式会社製）等の市販品を使用することができる。

[0054] 次に、本発明に係る黄色含水酸化鉄顔料を含有する樹脂組成物について述べる。

[0055] 本発明に係る樹脂組成物中における黄色含水酸化鉄顔料の配合割合は、樹脂１００重量部に対して０．０１～２００重量部の範囲で使用することができ、樹脂組成物のハンドリングを考慮すれば、好ましくは０．０５～１５０重量部、更に好ましくは０．１～１００重量部である。

[0056] 本発明に係る樹脂組成物における構成基材としては、黄色含水酸化鉄顔料と周知の熱可塑性樹脂とともに、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤が配合される。

[0057] 樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルペンテン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体、アクリロニトリル－ＥＰＤＭ－スチレン共重合体、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ロジン・エステル、ロジン、天然ゴム、合成ゴム等を用いることができる。

[0058] 添加剤の量は、黄色含水酸化鉄顔料と樹脂との総和に対して５０重量％以下であればよい。添加剤の含有量が５０重量％を超える場合には、成形性が低下する。

[0059] 本発明に係る樹脂組成物は、樹脂原料と黄色含水酸化鉄顔料をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、黄色含水酸化鉄顔料の凝集体を破壊し、樹脂組成物中に黄色含水酸化鉄顔料を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して使用する。

[0060] 本発明に係る樹脂組成物はマスターバッチペレットを経由して得ることもできる。

[0061] 本発明におけるマスターバッチペレットは、塗料及び樹脂組成物の構成基材としての結合材樹脂と前記黄色含水酸化鉄顔料とを必要により、リボンブレンダー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の混合機で混合した後、周知の単軸混練押出機や二軸混練押出機等で混練、成形した後切断するか、又は、上記混合物をバンバリーミキサー、加圧ニーダー等で混練して得られた混練物を粉砕又は成形、切断することにより製造される。

[0062] 結合材樹脂と黄色含水酸化鉄顔料の混練機への供給は、それぞれを所定比率で定量供給してもよいし、両者の混合物を供給してもよい。

[0063] 本発明におけるマスターバッチペレットは、平均長径１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍの範囲である。平均短径は２～５ｍｍ、好ましくは２．５～４ｍｍである。平均長径が１ｍｍ未満の場合には、ペレット製造時の作業性が悪く好ましくない。６ｍｍを超える場合には、希釈用結合材樹脂の大きさとの違いが大きく、十分に分散させるのが困難となる。また、その形状は種々のものができ、不定形及び球形等の粒状、円柱形、フレーク状等にできる。

[0064] 本発明におけるマスターバッチペレットに使用する結合材樹脂としては、前記樹脂組成物用樹脂と同一の樹脂が使用できる。

[0065] なお、マスターバッチペレット中の結合材樹脂の組成は、希釈用結合材樹脂と同一の樹脂を用いても、また、異なる樹脂を用いてもよいが、異なる樹脂を使用する場合には、樹脂同士の相溶性により決まる諸特性を考慮して決めればよい。

[0066] マスターバッチペレット中に配合される黄色含水酸化鉄顔料の量は、結合材樹脂１００重量部に対して１～２００重量部、好ましくは１～１５０重量部、より好ましくは１～１００重量部である。１重量部未満の場合には、混練時の溶融粘度が不足し、黄色含水酸化鉄顔料の良好な分散混合が困難である。２００重量部を超える場合には、黄色含水酸化鉄顔料に対する結合材樹脂が少ないため、黄色含水酸化鉄顔料の良好な分散混合が難しく、また、マ

スターバッチペレットの添加量のわずかな変化によって樹脂組成物中に配合される黄色含水酸化鉄顔料の含有量が大きく変化するため所望の含有量に調整することが困難となり好ましくない。また、機械摩耗が激しく適当ではない。

[0067] ＜作用＞

まず、本発明において重要な点は、黄色含水酸化鉄粒子の水分散液に、該含水黄色酸化鉄粒子に対しＰ換算で０．１～６重量％を含むリン化合物をｐＨ４～７の範囲で処理した後に、ＡＩ換算で２～１２重量％のアルミニウム化合物を、ｐＨ３～５の範囲で処理し、さらにｐＨを５～８の範囲に調製した後に、加熱処理することでアルミニウムの水酸化物の層を該黄色含水酸化鉄粒子の表面に形成し、耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を得ることができる点である。

[0068] また、黄色含水酸化鉄粒子の水分散液に、該黄色含水酸化鉄粒子に対しＰ換算で０．１～６重量％を含むリン化合物をｐＨ４～７の範囲で処理した後に、ＡＩ換算で２～１２重量％のアルミニウム化合物を、ｐＨ３～５の範囲で処理し、さらにｐＨを５～８の範囲に調製した後に、加熱処理し、次に、水溶性ケイ酸塩を所定量添加して、同温度で１～３時間反応させる。反応終了後、室温まで冷却した後、ろ過・乾燥の所定の処理により、粒子表面にアルミニウムの水酸化物の層とシリカ層とを有する黄色含水酸化鉄顔料を得ることができる点である。

[0069] さらに、得られた耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の表面を、ロジン化合物、レシチン、ソルビタン酸エステル化合物、オレイン酸のいずれかあるいはそれぞれの組み合わせの材料で被覆処理して、分散性に優れた耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を得ることができる点である。

実施例

[0070] 本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

[0071] 粒子の平均長軸径、平均短軸径は、いずれも電子顕微鏡写真（×２００００）を縦方向および横方向にそれぞれ２倍に拡大した写真（×８００００）に示される粒子３５０個の長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

[0072] 黄色含水酸化鉄顔料に含まれるＰ値、ＡＩ値およびＳｉ量は、蛍光Ｘ線分析により測定した。

[0073] 試料の可溶性ナトリウム塩の含有量は、試料５ｇを３００ｍｌの三角フラスコに秤り取り、煮沸した純水１００ｍｌを加え、加熱して煮沸状態を約５分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をして１分間振り混ぜ、５分間静置した後、上澄み液をＮｏ．５Ｃの濾紙を用いて濾過し、濾液中のNa^+を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業株式会社製）を用いて測定した。

[0074] 色相は、試料０．５ｇとヒマシ油０．５ｍｌとをフーバー式マーラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー４．５ｇを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に１５０μｍ（６ｍｉｌ）のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約３０μｍ）を作製し、該塗布片について、多光源分光測色計（ＭＳＣ－ＩＳ－２Ｄ、スガ試験機（株）製）Ｍｕｌｔｉ－ｓｐｃｔｒｏ－ｃｏｌｏｕｒ－Ｍｅｔｅｒを用いてＨｕｎｔｅｒのＬａｂ空間によりＬ*値、ａ*値及びｂ*値を測色し、国際照明委員会（Ｃｏｍｍｉｓｓｉｏｎ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎｎａｌｅ ｄｅ ｌ’Ｅｃｌａｉｒａｇｅ、ＣＩＥ）１９７６（Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値）均等知覚空間に従った値で示した。

[0075] 耐熱性は、下記の方法により、耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を用いた溶剤系塗料を作製し、その塗料をアルミニウム板（０．８ｍｍ×７０ｍｍ×１５０ｍｍ）に２０μｍの厚みで塗布、乾燥して塗膜を形成することによって得られた該塗布片の耐熱性を評価した。すなわち、各試験片を電気炉に入れ、電気炉の温度を種々変化させて各温度において５分間加熱処理を行い、塗布板の各温度における加熱前後での色相（Ｌ＊値、ａ値＊、ｂ値＊）を多光源分

光測色計（ＭＳＣ－１Ｓ－２Ｄ、スガ試験機（株）製）Ｍｕｌｔｉ－Ｓｐｅｃｔｒｏ－Ｃｏｌｏｕｒ－Ｍｅｔｅｒを用いて測定し、加熱前の測定値を基準に下記式で示されるΔＥ＊を求め、片対数グラフを用いて横軸に加熱温度を、縦軸にΔＥ＊値をプロットし、ΔＥ＊値がちょうど１．５になるときの温度を塗布膜の耐熱温度とした。

＜式＞

$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$

ΔＬ＊値：比較する試料の加熱処理前後のＬ＊値の差

Δａ＊値：比較する試料の加熱処理前後のａ＊値の差

Δｂ＊値：比較する試料の加熱処理前後のｂ＊値の差

[0076] 吸油量は、ＪＩＳ　Ｋ　５１０１に従って試料にアマニ油を滴下してヘラで練り、一つの塊状となった点を終点として測定を行った。

[0077] ＜リン化合物およびアルミニウム化合物による耐熱処理＞

実施例１：

出発原料としての含水酸化鉄粒子粉末（被処理含水酸化鉄粒子１：長軸平均径０．４μｍ、短軸平均径０．０７μｍ、軸比（長軸径／短軸径）５．７、ＢＥＴ比表面積１８．５ｍ^2／ｇ）の湿ケーキを水に懸濁して、濃度５重量％の懸濁液３０００ｍＬを準備し、次いで、高速ディゾルバー及び縦型ビーズミルを用いて該懸濁液中の含水酸化鉄粒子粉末をよく分散させた。このときの水懸濁液のｐＨは５．６であった。

[0078] この懸濁液３０００ｍＬに２０重量％のリン酸二水素アンモニウム水溶液を７５ｍＬ（含水酸化鉄に対してＰ換算で２．７重量％に相当）を加え、８０℃まで加熱昇温させ、同温度で１時間保持し、含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にＰ化合物を付着させた。

[0079] 続いて、２０重量％の塩基性酢酸アルミニウム水溶液を３００ｍＬ（含水酸化鉄に対してＡＩ換算で５重量％に相当）を加え、同温度で２時間保持し、含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にＡＩ化合物を付着させた。

[0080] 所定時間保持した後、２Ｎ苛性ソーダを用いてｐＨを６に調節し、８０℃

で１時間反応させた。室温まで温度を下げた後、ヌッチェによりろ過・水洗を行い、続いて１００℃の乾燥機内で１日乾燥させた。

[0081] 得られた含水酸化鉄粒子粉末を、ライカイ機を用いて粉砕し、ＰおよびＡｌにより表面処理された含水酸化鉄粒子粉末は、Ｐの含有量が含水酸化鉄に対して２．４％であり、Ａｌの含有量が４．８％であった。被覆層中のＡｌ／Ｐ重量比は２／１であった。この複合含水酸化鉄粒子粉末は、ＢＥＴ比表面積が１９．５m^2／ｇであった。

[0082] ＜耐熱性黄色含水酸化鉄顔料を含む溶剤系塗料の調製＞

上記耐熱性黄色含水酸化鉄顔料１０ｇとアミノアルキッド樹脂およびシンナーを下記割合で配合して３ｍｍΦガラスビーズ９０ｇとともに１４０ｍｌのガラス瓶に添加し、次いで、ペイントシェーカーで１分、３分、５分、１０分、３０分、６０分、９０分と振とう時間を変化させて混合し、おのおのミルベースを作製した。

[0083]

耐熱性黄含水色酸化鉄顔料	：	１０ｇ
アミノアルキッド樹脂	：	１６ｇ
溶剤（シンナー）	：	６ｇ
ガラスビーズ（３ｍｍΦ）	：	９０ｇ

[0084] 作製したミルベースにアミノアルキッド樹脂　５０ｇを加え、ペイントコンディショナーで５分間振とうさせることで、塗料を調製した。

[0085] 得られた塗料をアルミニウム板（０．８ｍｍ×７０ｍｍ×１５０ｍｍ）に２０μｍの厚みで塗布、乾燥して塗膜を形成することによって得られた塗布片の色相は、Ｌ*値が６１．８、ａ*値が１７．６、ｂ*値が５０．８であった。

[0086] 前記評価方法により耐熱性を評価した。

[0087] ＜分散性の評価＞

上記で得られた耐熱性黄色含水酸化鉄顔料１０ｇとアミノアルキッド樹脂およびシンナーを下記割合で配合して３ｍｍΦガラスビーズ９０ｇとともに１４０ｍｌのガラス瓶に添加し、次いで、ペイントシェーカーで１分、３分

、５分、１０分、３０分、６０分、９０分と振とう時間を振って混合し、おのおのミルベースを作製した。

[0088] 耐熱性黄色含水酸化鉄顔料 ： １０ｇ
アミノアルキッド樹脂 ： ６６ｇ
溶剤（シンナー） ： ６ｇ
ガラスビーズ（３ｍｍΦ） ： ９０ｇ

[0089] 得られた塗料をミラーコート紙に塗布、乾燥して塗膜を形成することによって得られた該塗布片の色相を、各サンプルについて測定した。評価結果を表６に示す。

[0090] 含水酸化鉄１～５：

被処理粒子として、表１に示される被処理含水酸化鉄粒子１～５を準備した。

[0091] 実施例２：

平均長軸径０．３７μｍ、平均短軸径０．０６２μｍ、ＢＥＴ比表面積１９．３ｍ^2／ｇの針状含水酸化鉄粒子粉末の５重量％濃度の水懸濁液１０００ｇを、３Ｌフラスコに仕込み、そこに、１０重量％りん酸二水素アンモニウム水溶液４７ｇを添加し、液温が８０℃になるように１時間を掛けて昇温する。同温度にて１時間保持した後、１０重量％酢酸アルミニウム水溶液を８５ｇ添加し、同じく８０℃で２時間保持する。得られた反応液のｐＨは３．６であった。

次に、２Ｎ苛性ソーダ水溶液を添加して、ｐＨを６．５に調整した後、８０℃で１時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、ヌッチェを用いてろ過および水洗処理を行い、得られたケーキを１００℃の乾燥機内で乾燥させた。

当該粒子粉末は、平均長軸径が０．３７μｍ、平均短軸径が０．０６３μｍ、ＢＥＴ比表面積が１９．５ｍ^2／ｇ、色相は、Ｌ＊値６１．８、ａ＊値１７．６、ｂ＊値５０．８であった。

さらに、耐熱性試験の結果、耐熱温度は２６７℃であり、黄色含水酸化鉄

顔料の耐熱性試験の試験前－試験後の色相変化の絶対値は、Ｌ＊値、ａ＊値、ｂ＊値ともに１未満であった。

[0092] 実施例３～５、比較例１～２：

りん化合物の種類および量、アルミニウム化合物の種類および量、反応時間、ｐＨを種々変化させた以外は実施例１と同様にして調製した。主要製造条件および諸特性を表２および表４に示す。

[0093] 実施例６：

実施例１と同様にして、平均長軸径０．３７μｍ、平均短軸径０．０６２μｍ、ＢＥＴ比表面積１９．３ｍ^2／ｇの針状含水酸化鉄粒子粉末の５重量％濃度の水懸濁液１０００ｇを、３Ｌフラスコに仕込み、そこに、１０重量％りん酸二水素アンモニウム水溶液４７ｇを添加し、液温が８０℃になるように１時間を掛けて昇温する。同温度にて１時間保持した後、１０重量％酢酸アルミニウム水溶液を８５ｇ添加し、同じく８０℃で２時間保持した。

次に、３号水ガラス８．３ｇを添加し、８０℃で１時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却した。液のｐＨは６．８であった。さらに、ヌッチェを用いてろ過および水洗処理を行い、得られたケーキを１００℃の乾燥機内で乾燥させた。

[0094] 当該粒子粉末は、平均長軸径が０．３８μｍ、平均短軸径が０．０６５μｍ、ＢＥＴ比表面積が１９．３ｍ^2／ｇ、色相は、Ｌ＊値６２、ａ＊値１７．５、ｂ＊値５１．１であった。

さらに、耐熱性試験の結果、耐熱温度は２７１℃で、耐熱性試験の試験前－試験後の色相変化の絶対値は、Ｌ＊値、ａ＊値、ｂ＊値ともに１未満であった。

[0095] 実施例７～１０：

りん化合物の種類および量、アルミニウム化合物の種類および量、水ガラスの添加量、さらには、反応時間、ｐＨを種々変化させた以外は実施例６と同様にして調製した。主要製造条件および諸特性を表３および表４に示す。

[0096] 実施例１１：

実施例１で得られた表面被覆黄色含水酸化鉄顔料１０００ｇを２０Ｌのヘンシェルミキサーに仕込み、そこにロジン粉末１０ｇとエタノール１０ｇを添加し、室温で１時間混合処理を行った。

[0097] 得られた表面被覆黄色含水酸化鉄顔料は、吸油量が３９であった。

[0098] ＜分散性の評価＞

上記耐熱性黄色含水酸化鉄顔料１０ｇとアミノアルキッド樹脂およびシンナーを下記割合で配合して３ｍｍΦガラスビーズ９０ｇとともに１４０ｍｌのガラス瓶に添加し、次いで、ペイントシェーカーで１分、３分、５分、１０分、３０分、６０分、９０分と振とう時間を振って混合し、おのおのミルベースを作製した。

[0099]

耐熱性黄色含水酸化鉄顔料	：	１０ｇ
アミノアルキッド樹脂	：	６６ｇ
溶剤（シンナー）	：	６ｇ
ガラスビーズ（３ｍｍΦ）	：	９０ｇ

[0100] 得られた塗料をミラーコート紙に塗布、乾燥して塗膜を形成することによって得られた該塗布片の色相を、各サンプルについて測定した。

[0101] 得られた結果を表６に示す。

[0102] 実施例１２～１４：

耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の種類、表面処理剤の種類及び添加量を種々変化させた以外は実施例１１と同様にして調製した。このときの製造条件および諸特性を表６に示す。

[0103] 表６に示されるとおり、本発明に係る耐熱性黄色含水酸化鉄顔料（Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｍ、Ｎ、Ｏ及びＰ）は吸油量が５５以下と少ないものであり分散性に優れるものである。特に、ロジン化合物、レシチン、ソルビタン酸エステル、オレイン酸から選ばれた１種あるいは２種以上の化合物を被覆した耐熱性黄色含水酸化鉄顔料（Ｍ、Ｎ、Ｏ、Ｐ）は各々表面処理前の顔料（Ａ、Ｂ、Ｃ）に対して、ペイントシェーカーの振とうが短い時間で目標色相に近い色相になることが明らかである。言い換えると、より短時間で分散可能である

ことが明らかとなった。耐熱性黄色含水酸化鉄顔料（Ｍ、Ｎ、Ｏ、Ｐ）はペイントシェーカーでの振とう時間が３０分での値が、６０分での値との差としてΔＥ値の変化が１．５以下であった。ここで、ΔＥ値は、ΔＬ、Δａ及びΔｂの各値の和の平方根である。ΔＥ＝{（Ｌ＊（６０分）－Ｌ＊（３０分））^{2}＋（ａ＊（６０分）－ａ＊（３０分））^{2}＋（ｂ＊（６０分）－ｂ＊（３０分））^{2}}$^{1/2}$

[0104]

[表1]

被処理含水酸化鉄粒子の種類	形状	平均長軸径 (μm)	平均短軸径 (μm)	軸比 (−)	BET比表面積 (m^2/g)	可溶性Na塩 (mg/L)	色相		
							L*値 (−)	a*値 (−)	b*値 (−)
被処理含水酸化鉄粒子1	針状	0.4	0.07	5.7	18.5	1560	61.6	16.8	50.3
被処理含水酸化鉄粒子2	針状	0.37	0.062	6.0	19.3	1850	62.2	17.1	51.3
被処理含水酸化鉄粒子3	針状	0.35	0.06	5.8	21.1	1920	60	17.7	50.2
被処理含水酸化鉄粒子4	針状	0.45	0.056	8.0	24.5	2010	58.1	17.2	46.6
被処理含水酸化鉄粒子5	針状	0.31	0.05	6.2	28.7	2560	56.6	18.2	46.2

[0105]

[表2]

実施例及び比較例	被処理黄色含水酸化鉄粒子の種類	水懸濁液濃度	PおよびAl化合物による処理条件														得られた黄色含水酸化鉄粒子
			リン酸化合物による処理					Al化合物による処理					加熱処理				
			P化合物の種類	添加量 (P換算) (重量%)	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	pH	Al化合物の種類	添加量 (Al換算) (重量%)	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	pH	調整 pH	反応温度 (℃)	反応時間 (h)		
実施例1	被処理含水酸化鉄粒子1	5.0	りん酸二水素アンモニウム	2.7	80	1	4.5	酢酸アルミニウム	5	80	2	3.6	6	80	1		A
実施例2	被処理含水酸化鉄粒子2	5.0	りん酸二水素アンモニウム	2.1	80	1	4.3	酢酸アルミニウム	5	80	2	3.4	6.4	80	1		B
実施例3	被処理含水酸化鉄粒子3	5.0	りん酸二水素アンモニウム	2.2	80	1	4.4	硫酸アルミニウム	8.8	80	2	3.3	6.8	80	2		C
実施例4	被処理含水酸化鉄粒子4	5.0	ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.5	70	1	4.4	硫酸アルミニウム	5.8	80	2	3.3	6.7	80	1		D
実施例5	被処理含水酸化鉄粒子5	5.0	ヘキサメタリン酸ナトリウム	3.5	80	2	4.7	酢酸アルミニウム	11.8	80	2	3.0	6.8	80	1		E
比較例1	被処理含水酸化鉄粒子2	5.0	りん酸二水素アンモニウム	0.2	80	1	4.1	酢酸アルミニウム	3.5	80	2	3.7	5.5	80	1		F
比較例2	被処理含水酸化鉄粒子1	5.0	りん酸二水素アンモニウム	10.5	80	1	5	硫酸アルミニウム	1.1	80	1	3.8	6	80	1		G

[0106]

[表3]

実施例及び比較例	被処理黄色含水酸化鉄粒子の種類	水懸濁液濃度	PおよびAlおよびSi化合物による処理条件																得られた黄色含水酸化鉄粒子
			リン酸化合物による処理				Al化合物による処理				Si化合物による処理				加熱処理				
		(%)	P化合物の種類	添加量 (P換算) (重量%)	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	pH	Al化合物の種類	添加量 (Al換算) (重量%)	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	pH	Si化合物の種類	添加量 (重量%)	反応温度 (℃)	pH	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	
実施例6	被処理含水酸化鉄粒子1	5.0	りん酸二水素アンモニウム	5	80	1	4.5	酢酸アルミニウム	5	80	1	3.6	水ガラス(3号)	5	80	6.8	80	1	H
実施例7	被処理含水酸化鉄粒子1	5.0	りん酸二水素アンモニウム	2	80	1	4.3	酢酸アルミニウム	5.2	80	1	3.5	水ガラス(3号)	10	80	7.1	80	1	I
実施例8	被処理含水酸化鉄粒子2	5.0	りん酸二水素アンモニウム	1.2	80	1	4.2	硫酸アルミニウム	6.5	80	1	3.2	水ガラス(3号)	3	80	6.8	80	1	J
実施例9	被処理含水酸化鉄粒子3	5.0	ヘキサメタリン酸ナトリウム	1.8	70	1	4.2	硫酸アルミニウム	4.8	80	1	3.3	水ガラス(3号)	8	80	6.4	80	1	K
実施例10	被処理含水酸化鉄粒子4	5.0	ヘキサメタリン酸ナトリウム	4.1	80	2	4.8	酢酸アルミニウム	8.8	80	1	3.4	水ガラス(3号)	15	80	6.8	80	1	L

[0107] [表4]

	P化合物およびAl化合物、あるいはおよびSi化合物で被覆された黄色含水酸化鉄粒子の特性														
	表面処理された黄色含水酸化鉄粒子	平均長軸径 (μm)	平均短軸径 (μm)	BET比表面積 (㎡/g)	耐熱性 (℃)	P含有量 (wt%)	Al含有量 (wt%)	Si含有量 (wt%)	被覆層Al/P重量比 (-)	色相 L*値 (-)	色相 a*値 (-)	色相 b*値 (-)	色相変化 ΔL*値 (-)	色相変化 Δa*値 (-)	色相変化 Δb*値 (-)
実施例 1	A	0.4	0.07	19.5	267	2.2	4.3	--	2/1	61.8	17.6	50.8	-0.4	-0.5	-0.8
実施例 2	B	0.38	0.064	19.8	275	1.5	4.3	--	3/1	62.4	17.7	51.2	0.2	0.6	0.1
実施例 3	C	0.36	0.061	22	278	1.8	7.3	--	4/1	60.7	18.1	50.1	0.7	0.4	0.1
実施例 4	D	0.46	0.057	24.5	271	2.1	4.3	--	2/1	58.6	17.9	46.2	0.5	-0.7	-0.4
実施例 5	E	0.32	0.052	29.1	281	3.2	9.8	--	3/1	55.8	18.9	45.8	-0.8	-0.7	-0.4
実施例 6	H	0.38	0.065	19.3	271	4.1	4.2	0.7	1/1	62	17.5	51.1	-0.2	0.4	-0.2
実施例 7	I	0.39	0.066	19.4	275	1.8	4.0	1.4	2/1	61	18.1	50.1	1	1	-1.2
実施例 8	J	0.34	0.058	21.6	277	1.0	5.3	0.4	5/1	59.6	17.9	49.6	-0.4	0.2	-0.6
実施例 9	K	0.44	0.055	24.8	282	1.3	4.0	1.1	3/1	58	17.7	46.8	-0.1	0.5	0.2
実施例 10	L	0.33	0.052	28.8	283	3.4	7.0	2.1	2/1	56.9	18.7	46.7	-0.3	0.6	0.5
比較例 1	F	0.35	0.062	21.4	247	0.1	1.6	--	16/1	60.1	19.8	48.5	-2.1	2.7	-2.8
比較例 2	G	0.37	0.061	19.2	240	9.2	0.8	--	1/10	59.2	20.1	49.4	-3	3	-1.9

[0108]

[表5]

実施例	複合含水酸化物被覆黄色含水酸化鉄粒子の種類	処理量 (g)	処理剤の種類	添加量 (%)	得られた黄色含水酸化鉄粒子
実施例11	実施例1の含水酸化鉄粒子	1000	ロジン	1	M
実施例12	実施例1の含水酸化鉄粒子	1000	レシチン	2	N
実施例13	実施例2の含水酸化鉄粒子	1000	ソルビタンモノステアレート	1	O
実施例14	実施例3の含水酸化鉄粒子	1000	ロジン	2	P

[0109]

[表6]

表面処理された黄色含水酸化鉄粒子		吸油量	ペイントシェーカーによる振とう時間と色相																			
			3分				5分				10分				30分				60分			
			L*値	a*値	b*値	ΔE値	L*値	a*値	b*値	ΔE値	L*値	a*値	b*値	ΔE値	L*値	a*値	b*値	ΔE値	L*値	a*値	b*値	
		(mL)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	
実施例1	A	48	55.2	15.0	46.8	8.1	56.1	15.2	47.2	7.2	58.2	16.6	48.2	4.6	60.8	17.1	49.0	2.1	61.8	17.6	50.8	
実施例11	M	39	58.2	16.7	48.2	5.2	59.1	17.0	48.8	4.1	60.2	17.0	49.8	2.6	61.8	17.2	51.2	0.6	62.3	17.6	51.3	
実施例12	N	34	59.4	16.8	49.1	4.0	60.0	17.1	49.0	3.6	60.6	17.2	49.8	2.6	61.7	17.4	51.1	0.9	62.5	17.7	51.5	
実施例2	B	50	55.1	15.1	46.2	9.2	56.1	15.5	47.5	7.6	57.8	16.3	48.1	5.7	59.1	16.8	49.1	4.0	62.4	17.7	51.2	
実施例13	O	40	58.1	16.6	47.1	6.1	58.6	17.2	48.0	5.1	60	17.2	48.8	3.5	61.5	17.1	50.6	1.4	62.3	17.9	51.4	
実施例3	C	51	55.8	15.5	47.1	6.3	56.2	15.8	47.8	5.6	58.6	16.8	48.5	2.9	59.5	17.2	49.1	1.8	60.7	18.1	50.1	
実施例14	P	37	58.7	16.8	48.1	4.2	59.2	17.2	48.8	3.2	60.1	17.0	49.1	2.7	60.6	17.3	50.8	1.4	61.2	18.5	51.0	

産業上の利用可能性

[0110] 本発明に係る黄色含水酸化鉄顔料の製造方法は、特殊な装置を使わない簡便な処理で、耐熱性改善処理を行い、処理の前後において色相の変化の少なく、かつ、分散性に優れた黄色含水酸化鉄顔料の製造方法である。

請求の範囲

[請求項1] 含水酸化鉄粒子を含む水分散液に、ｐＨ４～７の範囲でリン酸化合物を添加して含水酸化鉄粒子を処理した後に、ｐＨ３～５の範囲でアルミニウム化合物を添加して処理し、さらに中性ｐＨに調整して加熱処理して含水酸化鉄粒子の粒子表面にリン化合物及びアルミニウム化合物を付着させる耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の製造方法であり、耐熱性黄色含水酸化鉄顔料のリン含有量がＰ換算で０．１～６重量％であってアルミニウム化合物の含有量がＡｌ換算で２～１２重量％であることを特徴とする耐熱性黄色含水酸化鉄顔料の製造方法。

[請求項2] 中性ｐＨに調整する際に水溶性ケイ酸塩を添加する請求項１記載の製造方法。

[請求項3] 更に、乾式混合機を用いて、ロジン、レシチン、ソルビタン酸エステル、オレイン酸のいずれか一種以上を用いて、得られた黄色含水酸化鉄顔料の処理を行う請求項１記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09C1/24(2006.01)i, *C01G49/02*(2006.01)i, *C09C3/06*(2006.01)i, *C09C3/08*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C1/24, C01G49/02, C09C3/06, C09C3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-035698 A (Pfizer Inc.), 03 April 1978 (03.04.1978), claims; page 6, upper left column, line 8 to page 9, upper left column, line 15 & US 4053325 A & GB 1567995 A & DE 2740861 A	1-3
A	JP 62-112661 A (Bayer AG.), 23 May 1987 (23.05.1987), claims; page 4, lower right column, line 2 to page 5, lower column & US 4734136 A & EP 221473 A2 & DE 3539306 A & CA 1283254 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 June, 2014 (24.06.14)	Date of mailing of the international search report 01 July, 2014 (01.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058751

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-152699 A (Hercules Inc.), 01 December 1979 (01.12.1979), claims; page 5, lower left column, line 10 to page 9, upper right column, line 11 & US 4209412 A & GB 2021089 A & DE 2920733 A & FR 2426955 A	1-3
A	JP 55-158130 A (Titan Kogyo, Ltd.), 09 December 1980 (09.12.1980), claims; page 2, lower left column, line 9 to page 5, upper column & US 4374677 A	1-3
A	JP 11-012492 A (Toda Kogyo Corp.), 19 January 1999 (19.01.1999), claim 1; paragraphs [0001], [0097] to [0109] & US 6027559 A & EP 887387 A2 & DE 69825681 D & CN 1210814 A	1-3
A	JP 2002-361628 A (Toda Kogyo Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims 1, 2; paragraphs [0012], [0150] to [0164] & US 2003/0091764 A1 & KR 10-2002-0083468 A & CN 1384132 A	1-3
A	JP 7-010543 A (BASF AG.), 13 January 1995 (13.01.1995), claims 1, 2; paragraphs [0008], [0038] to [0062] & US 5451253 A & EP 618174 A1 & DE 4310864 A	1-3
A	JP 10-101339 A (Titan Kogyo, Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claim 1; paragraphs [0042] to [0058] & US 5885740 A & EP 832848 A1 & DE 69708430 D	1-3
A	JP 4-147909 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 May 1992 (21.05.1992), claims; page 5, upper left column, line 1 to page 10, upper left column, line 9 & US 5076836 A & EP 480696 A1	1-3
A	JP 62-197319 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 01 September 1987 (01.09.1987), claims; page 4, lower left column, line 16 to page 6, lower column (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８７５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C1/24(2006.01)i, C01G49/02(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C1/24, C01G49/02, C09C3/06, C09C3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 53-035698 A (ファイザー・インコーポレーテッド) 1978.04.03, 特許請求の範囲, 第６頁左上欄第８行-第９頁左上欄第15行 & US 4053325 A & GB 1567995 A & DE 2740861 A	1-3
A	JP 62-112661 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1987.05.23, 特許請求の範囲, 第４頁右下欄第２行-第５頁下欄 & US 4734136 A & EP 221473 A2 & DE 3539306 A & CA 1283254 A	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２４．０６．２０１４	国際調査報告の発送日 ０１．０７．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　４０７９ 仁科　努 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 54-152699 A (ハーキュルス・インコーポレーテッド) 1979.12.01, 特許請求の範囲，第5頁左下欄第10行-第9頁右上欄第11行 & US 4209412 A & GB 2021089 A & DE 2920733 A & FR 2426955 A	1-3
A	JP 55-158130 A (チタン工業株式会社) 1980.12.09, 特許請求の範囲，第2頁左下欄第9行-第5頁上欄 & US 4374677 A	1-3
A	JP 11-012492 A (戸田工業株式会社) 1999.01.19, 【請求項1】，段落【0001】，【0097】-【0109】 & US 6027559 A & EP 887387 A2 & DE 69825681 D & CN 1210814 A	1-3
A	JP 2002-361628 A (戸田工業株式会社) 2002.12.18, 【請求項1】，【請求項2】，段落【0012】，【0150】-【0164】 & US 2003/0091764 A1 & KR 10-2002-0083468 A & CN 1384132 A	1-3
A	JP 7-010543 A (ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト) 1995.01.13，【請求項1】，【請求項2】，段落【0008】，【0038】-【0062】 & US 5451253 A & EP 618174 A1 & DE 4310864 A	1-3
A	JP 10-101339 A (チタン工業株式会社) 1998.04.21, 【請求項1】，段落【0042】-【0058】 & US 5885740 A & EP 832848 A1 & DE 69708430 D	1-3
A	JP 4-147909 A (三井金属鉱業株式会社) 1992.05.21, 特許請求の範囲，第5頁左上欄第1行-第10頁左上欄第9行 & US 5076836 A & EP 480696 A1	1-3
A	JP 62-197319 A (日立マクセル株式会社) 1987.09.01, 特許請求の範囲，第4頁左下欄第16行-第6頁下欄 （ファミリーなし）	1-3