

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162402 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 49/00 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09C 1/24 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003133

(22) 国際出願日: 2024年1月31日(31.01.2024)

(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 2023-013781 2023年2月1日(01.02.2023) 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: 横田 昌幸 (YOKOTA, Masayuki); 〒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). 渡部 耕三 (WATANABE, Kozo); 〒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). 植本 真次 (UEMOTO, Shinji); 〒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: 奥町 哲行 (OKUMACHI Tetsuyuki); 〒2240021 神奈川県横浜市都筑区北山田6-52-211 OXIA 総合知的財産事務所内 Kanagawa (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,

(54) Title: COMPOSITE IRON OXIDE PARTICLE POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COATING AND RESIN COMPOSITION USING SAID COMPOSITE IRON OXIDE PARTICLE POWDER

(54) 発明の名称: 複合酸化鉄粒子粉末、その製造方法、並びに該複合酸化鉄粒子粉末を用いた塗料及び樹脂組成物

[図1]

	原色塗膜 CC	展色塗膜 DD
AA 実施例 1		
BB 比較例 1		
BB 比較例 2		

AA Example
BB Comparative example
CC Primary color coating film
DD Developed color coating film

(57) Abstract: The present disclosure provides an iron oxide pigment that exhibits a bright red color suitable for coloring coatings, printing inks, plastics, films, ceramics, and cosmetics. The Al content of the composite iron oxide particles according to this embodiment is 10-20 mol%. The composite iron oxide particle powder is composed of α -Fe₂O₃ with Al in solid solution and α -Al₂O₃ with Fe in solid solution. The BET specific surface area thereof is 5-20 m². The composite iron oxide particle powder is obtained by washing, drying, and then firing in a temperature range of 700-100°C a mixture of aluminum-containing goethite and aluminum-containing magnetite obtained by mixing a metal salt solution containing Fe²⁺ and Al³⁺ with an alkali solution at a temperature of 50°C or higher to effect oxidation in aqueous solution.

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示は、塗料、印刷インキ、プラスチック、フィルム、陶磁器、及び化粧品の着色等に好適な、鮮やかな赤色を呈する酸化鉄顔料を提供する。本実施形態に係る複合酸化鉄粒子のAl含有量は、10～20mol%である。当該複合酸化鉄粒子粉末は、Alが固溶している $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、Feが固溶している $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、から構成される。そのBET比表面積は、5～20m²/gである。当該複合酸化鉄粒子粉末は、Fe²⁺及びAl³⁺を含む金属塩溶液と、アルカリ溶液と、を50℃以上の温度で混合して、水溶液中で酸化することにより得られる、アルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物を、洗浄、乾燥、次いで、700～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。

明 細 書

発明の名称：

複合酸化鉄粒子粉末、その製造方法、並びに該複合酸化鉄粒子粉末を用いた塗料及び樹脂組成物

技術分野

[0001] 本開示は、複合酸化鉄粒子粉末に関する。

背景技術

[0002] ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、赤色を呈していることから、赤色酸化鉄顔料として広く知られている。この顔料には、塗料、印刷インキ、プラスチック、フィルム、陶磁器、及び化粧品の着色等、多くの用途がある。

[0003] しかしながら、ヘマタイトの赤色は、自然基調の色調を有するため、鮮明さが抑えられている。そのため、我々が良く目にする鮮やかな赤色には、鉛等の無機化合物、あるいは有機顔料等が使用されている。よって、より鮮やかな赤色を呈する酸化鉄顔料が求められている。

[0004] 従来より、酸化鉄顔料の色の改良に関する種々の検討がなされている（特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-86126号公報

特許文献2：特表2020-515686号公報

特許文献3：特開2004-43208号公報

特許文献4：特開平1-210466号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の通り有害な元素を含有せず、しかも優れた彩度を有する赤色顔料として、いくつかの赤色顔料が開発されている。しかしながら、これら顔料の

特性は必ずしも十分とは言えない。その結果、さらなる改良が求められている。

[0007] 特許文献1～4に開示されている顔料の彩度あるいは着色力は、不十分である。

[0008] 本開示の目的は、鮮やかな色相を有し、かつ、着色力にも優れた酸化鉄顔料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 前記目的は、以下に説明する、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末によって達成することができる。

[0010] 即ち、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末は、10mol%～20mol%のAlを含有し、固溶しているAlを含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、固溶しているFeを含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、から構成される。

[0011] また、前記複合酸化鉄粒子粉末では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数aが4.77Å以上であり、そして、前記 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数cが13.05Å以上であってもよい。

[0012] また、前記複合酸化鉄粒子粉末では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の格子定数aが5.02Å以下であり、格子定数cが13.70Å以下であってもよい。

[0013] また、前記複合酸化鉄粒子粉末では、比表面積が5～20m²/gであってもよい。

[0014] また、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の製造方法は、Fe²⁺及びAl³⁺を含む金属塩溶液と、アルカリ溶液と、を50℃以上の温度で混合して、水溶液中で酸化することにより、アルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物を調製することと、前記混合物を洗浄及び乾燥したのち、700～1000℃の温度範囲で焼成することと、を含む。

[0015] また、本実施形態に係る塗料は、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末を含む。

[0016] また、本実施形態に係る樹脂組成物は、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子

粉末を含む。

発明の効果

[0017] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末は、鮮やかな赤色を有する。そのため、各種材料の着色材として好適である。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1、比較例1、及び比較例2の塗膜写真

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本実施形態をより詳しく説明する。

[0020] 先ず、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末について述べる。

[0021] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末のAl含有量 ($Al / (Al + Fe)$) は、10mol%～20mol%である。Al含有量が10mol%未満の場合、赤みに対する黄みの強さ (b^* / a^*) が小さくなる。Al含有量が20mol%を超える場合、赤み (a^*) が小さくなるので、着色力が低下する。そのため、展色の明るさ (L^*) が大きくなる。この時、展色の赤み (a^*) が小さくなる一方、黄み (b^*) は大きくなる。そのため、その色調が、赤系統の色調とは異なってくる。より好ましいAl含有量は、12.5mol%～20mol%である。

[0022] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末では、Al固容量の大きい $\alpha-Fe_2O_3$ に、固溶しているFeを含む $\alpha-Al_2O_3$ が複合化されている。これによって、 $\alpha-Fe_2O_3$ の赤みの強さがそのまま維持される。さらに、従来よりも黄みの大きい、より鮮明な色調を有する複合酸化鉄粒子粉末が得られる。

[0023] すなわち、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末では、固溶しているFeを含む $\alpha-Al_2O_3$ が複合化されている。このことにより、複合酸化鉄粒子粉末を構成する $\alpha-Al_2O_3$ 粒子の着色力が向上する。さらに、複合酸化鉄粒子粉末のAl含有量が高い場合でも、高い着色力を実現することが可能である。

[0024] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の構成成分である $\alpha-Fe_2O_3$ の、好ましい結晶格子定数aは、5.02Å以下である。また、その好ましい結

晶格子定数 c は、 $13.70 \text{ \AA}$ 以下である。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数 a 及び結晶格子定数 c を前記範囲に制御することによって、より鮮明な色調の複合酸化鉄粒子粉末とすることができる。結晶格子定数 a 及び結晶格子定数 c が前記範囲外の場合には、赤み (a^*) が小さくなる。また、その BET 比表面積及び吸油量も大きくなる。このため、ビヒクルへの複合酸化鉄粒子粉末の分散が難しくなる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のより好ましい結晶格子定数 a は、 $5.019 \text{ \AA}$ 以下である。また、そのより好ましい結晶格子定数 c は、 $13.69 \text{ \AA}$ 以下である。結晶格子定数 a の下限値は、例えば、 $5.01 \text{ \AA}$ である。また、その結晶格子定数 c の下限値は、例えば、 $13.67 \text{ \AA}$ である。

[0025] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の構成成分である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の、好ましい結晶格子定数 a は、 $4.77 \text{ \AA}$ 以上である。また、その好ましい結晶格子定数 c は、 $13.05 \text{ \AA}$ 以上である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数 a 及び結晶格子定数 c を前記範囲に制御することによって、より鮮明な色調であり、着色力の良好な複合酸化鉄粒子粉末とすることができる。結晶格子定数 a 及び結晶格子定数 c が前記範囲外の場合には、展色の明るさ (L^*) が大きくなる。また、その着色力が低下する。この時、展色の赤み (a^*) が小さくなる一方、黄み (b^*) は大きくなる。このため、その色調は、赤系統の色調とは異なってくる。結晶格子定数 a の上限値は、例えば、 $4.80 \text{ \AA}$ であり。また、その結晶格子定数 c の上限値は、例えば、 $13.10 \text{ \AA}$ である。

[0026] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の好ましい BET 比表面積は、 $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET 比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、粒子内及び粒子相互間で焼結が生じるために、粒子が粗大になる。その結果、彩度が低下する。一方、BET 比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子の微細化により、分子間力が増大する。その結果、増大した分子間力により、凝集が起き易い。そのため、粒子表面への、表面処理剤による均一な被覆処理が困難である。また、ビヒクルへの複合酸化鉄粒子粉末の分散も難しくなる。より好ましい BET 比表面積は、 $5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0027] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末では、固溶している Al を含む $\alpha\text{-}$

Fe_2O_3 と、固溶しているFeを含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、の存在比 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、好ましくは、重量割合で0.001~0.176である。この存在比は、複合酸化鉄粒子粉末のX線回折／リートベルト解析により、求められる。より好ましい存在比は、0.001~0.111である。前記範囲内で、固溶しているAlを含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、固溶しているFeを含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、が存在する場合に、鮮明な色調を有し、かつ、着色力の良好な複合酸化鉄粒子粉末を得ることができる。

[0028] また、本実施形態に係る複合酸化鉄粒状粒子粉末には、各種原料由来の不純物が不可避免的に混入していてもよい。ただし、好ましくは、例えば、マンガ、クロム、ニッケル、コバルト、及び亜鉛のような不純物の含有量は、低減される。また、これら不純物は、人体に有害でもある。よって、その含有量は、極力少ないことが好ましい。

[0029] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の原色塗膜の色調のうち、赤み (a^*) は、好ましくは30以上である。赤み (a^*) が30未満の場合には、彩度が小さくなる。この場合、色調が鮮明ではなくなる。より好ましい赤み (a^*) は、30.5以上である。

[0030] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の原色塗膜の色調のうち、赤み (a^*) に対する黄み (b^*) (b^*/a^*) は、好ましくは $0.83 \leq (b^*/a^*) \leq 1.1$ の関係を満たす。 ($b^*/a^*) < 0.83$ の場合には、彩度が小さくなる。この場合、色調が鮮明ではなくなる。 ($b^*/a^*) > 1.1$ の場合には、着色力が低下する。より好ましい (b^*/a^*) の範囲は、 $0.85 \leq (b^*/a^*) \leq 1.05$ である。

[0031] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の展色塗膜の色調のうち、明るさ (L^*) は、好ましくは61以下である。展色塗膜色調の明るさ (L^*) は、着色力を判断する指標となる。一般的に、この指標が小さい程、その顔料は、高い着色力を有する。明るさ (L^*) が61を超える場合、着色力が低下する。そのため、このような複合酸化鉄粒子粉末は、顔料としては好ましくない。より好ましい明るさ (L^*) は、60.5以下である。

[0032] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の展色塗膜の色調のうち、赤み (a^*) は、好ましくは28以上である。赤み (a^*) が28未満の場合、着色力が低下する。そのため、このような複合酸化鉄粒子粉末は、顔料としては好ましくない。

[0033] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の展色塗膜色調のうち、赤み (a^*) に対する黄み (b^*) ((b^*/a^*)) は、好ましくは $0.70 \leq (b^*/a^*) \leq 1.1$ の関係を満たす。 $(b^*/a^*) < 0.70$ の場合には、彩度が小さくなる。そのため、その色調が鮮明ではなくなる。 $(b^*/a^*) > 1.1$ の場合には、着色力が低下する。この時、展色の赤み (a^*) が小さくなる一方、黄み (b^*) は大きくなる。そのため、その色調が、赤系統の色調とは異なってくる。より好ましい (b^*/a^*) の範囲は、 $0.75 \leq (b^*/a^*) \leq 1.05$ である。

[0034] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の平均粒子径は、好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ を超える場合には、大きすぎる粒子サイズのため、着色力及び彩度が低下する。そのような複合酸化鉄粒子粉末は、着色用途の顔料としては好ましくない。平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満の場合には、着色力が低下する。また、ビヒクル中への複合酸化鉄粒子粉末分散が困難となる場合がある。より好ましい平均粒子径は、 $0.08 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である。

[0035] また本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の粒子の形状は、好ましくは粒状である。板状、繊維状、あるいはパイプ状のような大きい形状異方性を有する形状の粒子では、色調が不鮮明になる。また、微粒子集合体（構造体）等も、該集合体がビヒクルへ分散される時に、構造破壊を引き起こす。その結果、色調が不鮮明になる。このように、粒子の大きな形状異方性及び微粒子集合体は、好ましくない。

[0036] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の表面を、化合物又は有機系表面処理剤を用いて被覆することができる。用いられる化合物は、例えば、Si、Al、Zr、Ti、Zn、及びPから選ばれる1種以上の元素を含有する化

合物である。

[0037] Si, Al, Zr, Ti, Zn, 及びPから選ばれる1種以上の元素を含有する化合物の例のうち、アルミニウム化合物の例として、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、及び硝酸アルミニウムのようなアルミニウム塩、並びに、アルミン酸ナトリウムのようなアルミン酸アルカリ塩が挙げられる。ケイ素化合物の例として、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、及びメタケイ酸ナトリウムが挙げられる。使用できるジルコニウム化合物の例として、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、及び硝酸ジルコニウムのようなジルコニウム塩が挙げられる。使用できるチタン化合物の例として、酢酸チタニウム、硫酸チタニウム、塩化チタニウム、及び硝酸チタニウムのようなチタニウム塩が挙げられる。使用できる亜鉛化合物の例として、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、及び硝酸亜鉛のような亜鉛塩が挙げられる。使用できるりん化合物の例として、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸カリウム、ポリリン酸ナトリウム、及びヘキサメタリン酸ナトリウムのようなリン酸塩が挙げられる。

[0038] 有機系表面処理剤の例としては、ステアリン酸、ステアリン酸塩、およびロジンのような高級脂肪酸、アルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、シラン系カップリング剤、及びオルガノポリシロキサンのような有機ケイ素化合物、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤、低分子界面活性剤、高分子界面活性剤、並びにリン酸化合物が挙げられる。

[0039] 有機ケイ素化合物の具体的な例としては、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエ

トキシシラン、及びデシルトリエトキシシランのようなアルコキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トルフルオロプロピルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシシランのようなフルオロアルキルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、及び γ -クロロプロピルトリメトキシシランのようなシラン系カップリング剤、並びに、ポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、及び変性ポリシロキサンのようなオルガノポリシロキサンが挙げられる。

[0040] チタネート系カップリング剤の例としては、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル・アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフェイト）チタネート、テトラ（2-2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスフェイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、及びビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネートが挙げられる。

[0041] アルミネート系カップリング剤の例としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、及びアルミニウムトリスアセチルアセトネートが挙げられる。

[0042] ジルコネート系カップリング剤の例としては、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、

ジルコニウムテトラキスエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、及びジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネートが挙げられる。

[0043] 低分子系界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジオクチルスルホンコハク酸塩、アルキルアミン酢酸塩、及びアルキル脂肪酸塩が挙げられる。高分子系界面活性剤の例としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース、アクリル酸－マレイン酸塩コポリマー、及びオレフィン－マレイン酸塩コポリマーが挙げられる。

[0044] リン酸化合物の例としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性リン酸エステル、及びホスホン酸のような有機リン化合物が挙げられる。

[0045] 前記化合物または前記有機系表面処理剤の被覆量は、複合酸化鉄粒子粉末に対して、好ましくは0.1～40wt%である。

[0046] 次に、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の製造法について述べる。

[0047] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末を得るためには、まず、 Fe^{2+} 及び Al^{3+} を含む金属塩溶液と、アルカリ溶液とが50℃以上の温度で混合される。得られた混合物は、水溶液中で酸化される。これにより得られるアルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物が、洗浄及び乾燥される。次いで、乾燥された混合物が、700～1000℃の温度範囲で焼成される。

[0048] 本実施形態に用いられるアルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物の調製には、第一鉄塩水溶液、アルミニウム塩水溶液、及びアルカリ水溶液が用いられる。これら水溶液は、pH4.0～8.0の範囲内で中和された後、空気等の酸化性ガスを含有する気体で通気される。これにより、化合物を水溶液中で酸化させることにより、目的とする混合物が得られる。

[0049] 本実施形態に使用することのできる第一鉄塩水溶液の例としては、硫酸第一鉄水溶液、及び塩化第一鉄水溶液が挙げられる。

[0050] 本実施形態に使用することのできるアルミニウム塩水溶液の例としては、

硫酸アルミニウム水溶液、及び塩化アルミニウム水溶液が挙げられる。

[0051] 本実施形態に使用することのできるアルカリ水溶液の例としては、水酸化ナトリウム水溶液、及び水酸化カリウム水溶液が挙げられる。

[0052] 本実施形態に用いられるアルミニウム含有含ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物の調製にあたって使用される第一鉄塩水溶液と、アルミニウム塩水溶液と、の割合は、第一鉄塩水溶液が Fe^{2+} 換算で 80～90 mol % に対して、アルミニウム塩水溶液が Al 換算で 10～20 mol % である。

[0053] 第一鉄塩水溶液の割合が Fe^{2+} 換算で 80 mol % 未満の場合には、酸化反応に要する時間が長くなるので、経済的ではない。

[0054] 本実施形態に用いられる混合水溶液の pH が 4.0 未満の場合、 Fe^{2+} と、 Al^{3+} と、の間の目的比率を得ることが難しい。その結果、混合水溶液中に未反応の Al^{3+} が残るので、経済的ではない。粒子形状及び粒子サイズを考慮すれば、好ましい pH は、4.0～8.0 である。好ましい反応温度は、50℃ 以上である。反応温度が低いほど、酸化反応に要する時間が長くなるので、経済的ではない。同様に反応温度が低いほど、粒径も小さくなる。そのため、熱処理時に大きな形状異方性を有する複合酸化鉄粉末が得られやすい。その結果、鮮明な色調の複合酸化鉄粒子粉末を得ることが困難である。

[0055] 水溶液反応中の pH を、水酸化ナトリウム溶液及び希硫酸溶液等で調整することができる。

[0056] 本実施形態に用いられる、水溶液中での酸化反応により得られたアルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物を濾別、水洗、次いで乾燥することができる。

[0057] 本実施形態に用いられる、水溶液中での酸化反応により得られたアルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物の BET 比表面積は、好ましくは 40～100 m^2/g である。

[0058] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末は、アルミニウム含有ゲーサイトと

、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合粉末を空气中700～1000℃の温度範囲で加熱処理することにより得られる。加熱処理温度が700℃未満の場合には、ヘマタイト粒子へのアルミニウムの固溶が十分に進行しない。同様に、アルミナ粒子への鉄の固溶も十分ではない。そのため、赤み（ a^* ）の不足した複合酸化物粒子が生成する。加熱処理温度が1000℃を超える場合には、粒子の成長あるいは熱焼結により、粗大粒子が生成する。そのため、目的とする鮮やかな赤黄色系の色調を有する複合酸化物粒子を得ることが困難である。

[0059] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の粒子表面を、表面処理により、Si、Al、Zr、Ti、Zn、及びPから選ばれる1種以上の元素を含有する化合物によって被覆しておいてもよい。表面処理は、湿式あるいは乾式方法のような常法に従って実施することができる。例えば、湿式方法の例としては、湿式分散している複合酸化鉄粒子粉末のスラリーに、酸又はアルカリでpHを調整しながら、Si、Al、及びZrから選ばれる1種以上の元素を含有する可溶性化合物を、添加及び混合することにより、粒子の表面を被覆する方法が挙げられる。乾式方法の例としては、ヘンシェルミキサーなどの装置中で、複合酸化鉄粒子粉末を、例えば、Si、Al、及びZrから選ばれる1種以上元素を含有するカップリング剤で被覆処理する方法が挙げられる。

[0060] 乾式方法において、混合攪拌に使用する機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましい。好ましくは、せん断、へらなで、及び圧縮を同時に行える装置が用いられる。例として、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、及びロール型混練機が挙げられる。ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

[0061] 前記ホイール型混練機の例としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、あるいは「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、及びリングマラー等が挙げられる。好ましくは、エッジランナー、マルチマル、ストッツミル

、ウエットパンミル、あるいはリングマラーが用いられる。より好ましくは、エッジランナーが用いられる。前記ボール型混練機の例としては、振動ミルが挙げられる。前記ブレード型混練機の例としては、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、及びナウタミキサーが挙げられる。前記ロール型混練機の例としては、エクストルーダーが挙げられる。

[0062] 複合酸化鉄粒子粉末と表面処理剤との混合攪拌に使用する機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましい。好ましくは、せん断、へらなで、及び圧縮を同時に行える装置が用いられる。例として、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、及びロール型混練機が挙げられる。ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

[0063] 前記ホイール型混練機の例としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、あるいは「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、及びリングマラー等が挙げられる。好ましくは、エッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、あるいはリングマラーが用いられる。より好ましくは、エッジランナーが用いられる。前記ボール型混練機の例としては、振動ミルが挙げられる。前記ブレード型混練機の例としては、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、及びナウタミキサーが挙げられる。前記ロール型混練機の例としては、エクストルーダーが挙げられる。

[0064] 次に、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末が配合されている塗料について述べる。

[0065] 本実施形態に係る塗料に、複合酸化鉄粒子粉末を、塗料構成基材100重量部に対して、0.5～100重量部の範囲の配合割合で使用することができる。塗料のハンドリング性を考慮すれば、好ましい配合割合は、1.0～100重量部である。

[0066] 配合される塗料構成基材の例としては、樹脂、及び溶剤が挙げられる。また、必要により、例えば、油脂、消泡剤、体質顔料、乾燥促進剤、界面活性剤、硬化促進剤、あるいは助剤が配合されてもよい。

[0067] 用いることのできる樹脂の例としては、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、エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、及びロジン変性マレイン酸樹脂のようなロジン変性樹脂、石油樹脂、並びにフッ素樹脂が挙げられる。用いることのできる水系塗料用の例としては、水系塗料用あるいは水性インクに通常使用されている水溶性アクリル樹脂、水溶性スチレンーマレイン酸樹脂、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、及び水可溶性フッ素樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、溶剤系塗料用あるいは油性印刷インクに、通常使用されている。

[0068] 用いることのできる溶剤の例としては、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、及びブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、及び酢酸アミルのようなエステル系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタンのような脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリットのような石油系溶剤、アセトン、及びメチルエチルケトンのようなケトン系溶剤、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、及びブチルアルコールのようなアルコール系溶剤、並びに脂肪族炭化水素が挙げられる。これら溶剤は、溶剤系塗料用に通常使用されている。

[0069] 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水溶性有機溶剤と、の混合物を使用することができる。水溶性有機溶剤の例として、エチルアルコール、プロピルアルコール、及びブチルアルコールのようなアルコール系溶剤、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、及びブチルセロソルブのような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、及びポリプロピレングリコールのようなオキシエチレン付加重合体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、及び1, 2, 6-ヘキサントリオールのようなアルキレングリコール、グリセリン、並びに2-ピロリドンが挙げられる。

[0070] 用いることのできる油脂の例としては、あまに油、きり油、オイシカ油、及びサフラワー油のような乾性油を加工して調製されるボイル油が挙げられる。

[0071] 使用することのできる市販品の消泡剤の例としては、ノプロコ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）、及びSNデフォーマー382（商品名）（以上、いずれもサンノプロコ株式会社製）、並びに、アンチホーム08（商品名）、およびエマルゲン903（商品名）（以上、いずれも花王株式会社製）が挙げられる。

[0072] 次に、本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末を含有する樹脂組成物について述べる。

[0073] 本実施形態に係る樹脂組成物に、複合酸化鉄粒子粉末を、樹脂100重量部に対して、0.01～200重量部の範囲の配合割合で使用することができる。樹脂組成物のハンドリング性を考慮すれば、配合割合は、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。

[0074] 本実施形態に係る樹脂組成物に配合される構成基材の例としては、複合酸化鉄粒子粉末、および周知の熱可塑性樹脂が挙げられる。それとともに、必要により、例えば、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、および各種安定剤のような添加剤が配合されてもよい。

[0075] 用いることのできる樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、およびポリイソブチレンのようなポリオレフィン、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、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンー酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、アクリロニトリルーEPDMースチレン共重合体、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、およびポリウレタンのような熱可塑性樹脂、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、並びに合成ゴム等が挙げられる。

[0076] 添加剤の量は、好ましくは、複合酸化鉄粒子粉末と、樹脂と、の総和に対して、50重量%以下である。添加剤の含有量が50重量%を超える場合には、成形性が低下する場合がある。

[0077] 本実施形態に係る樹脂組成物の調製では、あらかじめよく混合された樹脂原料と、複合酸化鉄粒子粉末とに、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が加えられる。このようにして、ヘマタイト粒子粉末の凝集体が破壊される。その結果、樹脂組成物中に複合酸化鉄粒子粉末を均一に分散することができる。その後、得られた樹脂組成物は、目的に応じた形状に成形加工されて、以後の工程で使用される。

[0078] また本実施形態に係る樹脂組成物を、マスターバッチペレットを経由して調製することもできる。

[0079] 本実施形態に用いられるマスターバッチペレットの製造では、まず、塗料及び樹脂組成物の構成基材としての結合材樹脂および前記ヘマタイト粒子粉末が、必要により、リボンブレンダー、ナウタミキサー、ヘンシェルミキサー、あるいはスーパーミキサーのような混合機で混合される。その後、得られた混合物が、周知の単軸混練押出機あるいは二軸混練押出機等で混練および成形された後、切断される。又は、上記混合物が、例えば、バンバリーミキサー、あるいは加圧ニーダーで混練される。このようにして得られた混練物が粉碎又は成形された後、切断される。

[0080] 結合材樹脂及び複合酸化鉄粒子粉末が混練機への供給されるとき、樹脂及び粉末のそれぞれをが、所定比率で、個別に定量供給されてもよい。あるいは

は、両者の混合物が供給されてもよい。

[0081] 本実施形態に用いられるマスターバッチペレットは、種々の形状に成型することができる。例えば、不定形若しくは球形の粒状、円柱形、あるいはフレク状のマスターバッチペレットを製造することができる。

また、本実施形態に用いられるマスターバッチペレットの平均長径は、1～6 mm、好ましくは2～5 mmの範囲である。その平均短径は、2～5 mm、好ましくは2.5～4 mmである。1 mm未満の平均長径は、ペレット製造時の作業性の低下を招くので、好ましくない。平均長径が6 mmを超える場合には、マスターバッチペレットの大きさと、希釈用結合材樹脂の大きさと、の違いが大きくなる。そのため、マスターバッチペレットを十分に分散させるのが困難となる。

本実施形態に用いられるマスターバッチペレットに配合され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を使用することができる。

[0082] 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組成であってもよい。あるいは、異なる組成の樹脂を用いてもよい。ただし、異なる組成の樹脂が使用される場合には、好ましくは、樹脂同士との相溶性により決まる諸特性を考慮して、結合材樹脂が選定される。

[0083] マスターバッチペレット中に配合される複合酸化鉄粒子粉末の量は、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する。そのため、酸化鉄粒子粉末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、酸化鉄粒子粉末に対する結合材樹脂が少ない。そのため、酸化鉄粒子粉末の良好な分散混合が難しい。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酸化鉄粒子粉末の含有量が大きく変化する。そのため、所望の含有量を有する樹脂組成物を調製することが困難となり、好ましくない。また、機械摩耗が激しいので、200重量部を超える複合酸化鉄粒子粉末の量は、適当ではない。

実施例

- [0084] 本開示の代表的な実施例は、次の通りである。
- [0085] 複合酸化鉄粒子粉末のBET比表面積は、「マルチソープ16」（カンタクローム社製）を使用して、BET法により算出した。
- [0086] 複合酸化鉄粒子粉末の金属元素の含有量は、「蛍光X線分析装置ZSX Primus II」（理学電機工業株式会社製）を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。
- [0087] 複合酸化鉄粒子粉末の原色塗膜の作製では、まず、粉末0.5gと、ひまし油0.5mlとが「オートマチックフーバーマーラH3」（東洋精機製）を用いて混練された。得られたペーストは、ラッカー樹脂4.5gと混ぜ合わされた。混合されたペースト及びラッカー樹脂は、6mlアプリケーションャーを用いて、キャストコート紙に塗布された後、室温で乾燥された。オートマチックフーバーマーラによる混練は、2.5kg荷重、及び50回転×2の条件で実施された。回転速度は、100rpmに設定された。
- [0088] 本実施形態に係る複合酸化鉄粒子粉末の展色塗膜の作製では、粉末0.5g、酸化チタン粉末1.5g、及びひまし油1.5mlが「オートマチックフーバーマーラH3」（株式会社東洋精機製）を用いて混練された。得られたペーストは、ラッカー樹脂4.5gと混ぜ合わされた。混合されたペースト及びラッカー樹脂は、6mlアプリケーションャーを用いてキャストコート紙に塗布された後、室温で乾燥された。オートマチックフーバーマーラによる混練は、2.5kg荷重、及び50回転×2の条件で実施された。回転速度は、100rpmに設定された。
- [0089] 本実施形態に係る塗料の原色塗膜のL*、a*、b*の測定及び展色塗膜のL*、a*、b*の測定では、「分光測色計SPECTROPHOTOMETER CM-3610A」（コニカミノルタ株式会社製）が使用された。測定ジオメトリーは、JIS Z 8722条件c、CIE No.15（2004）、ISO 7724/1、DIN 5033 Teil 7、ASTM E1164に準拠して、設定された。測色パラメーターのL*、a*、b*は、光源

D 6 5 に対して算出された。

[0090] 複合酸化鉄粒子粉末の結晶構造、及び結晶格子定数は、X線回折装置 D 8 ADVANCE（ブルカー株式会社製）を使用して、リートベルト解析により求められた。なお、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数（ $a : 4.759 \text{ \AA}$ 、 $c : 12.991 \text{ \AA}$ ）に対して、試料の結晶格子定数が大きくなっていることが観測されたときに、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Fe が固溶していると判断された。

また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数（ $a : 5.035 \text{ \AA}$ 、 $c : 13.750 \text{ \AA}$ ）に対して、試料の結晶格子定数が小さくなっていることが観測されたときに、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に Al が固溶していると判断された。

[0091] 実施例 1

内容量 50 l の機械攪拌式空気酸化反応装置に、硫酸第一鉄 42.5 mol と、硫酸アルミニウム 3.75 mol と、を含む溶液 45 L が反応装置に投入された。攪拌機で攪拌しながら、反応装置内部の温度を、70℃まで上昇させた。次に水酸化ナトリウム溶液を用いて、反応装置内の反応溶液の pH が 5.7 に調整されている間に、該反応溶液が空気で通気された。このようにして、6 時間空気酸化反応を行った。得られた反応物は、イオン交換水を用いて水洗されて、60℃にて乾燥された。

X線回折測定、比表面積測定、及び蛍光 X 線により、乾燥後の粉末の組成分析を行った。その結果、得られた粉末のアルミニウム含有量は、14.2 mol % であった。その BET 比表面積は、 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、得られた粉末が、アルミニウム含有ゲータイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物であることが確認された。

[0092] 次に、得られた乾燥粉末は、アルミナ製ルツボに投入されて、空気雰囲気の中箱型マッフル炉で、850℃で、1 時間焼成された。このようにして、複合酸化鉄粒子粉末が得られた。焼成後の粉末は、アトマイザー（インパクトミル）で粉碎された。X線回折測定、比表面積測定、及び蛍光 X 線による粉碎された粉末の組成分析を行った。

[0093] その結果、得られた焼成粉末のアルミニウム含有量は、14.2 mol %

であった。そのBET比表面積は、 $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、その結晶構造から、得られた焼成粉末は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （結晶格子定数 $a : 5.015 \text{ \AA}$ 、結晶格子定数 $c : 13.681 \text{ \AA}$ ）と、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （結晶格子定数 $a : 4.780 \text{ \AA}$ 、結晶格子定数 $c : 13.081 \text{ \AA}$ ）と、の複合酸化鉄粉末であることが確認された。前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数は、本来の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数よりも小さい。よって、 Al が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に固溶していると判断した。前記 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数は、本来の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶格子定数よりも大きい。よって、 Fe が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に固溶していると判断した。また、この複合酸化鉄粉末の存在比（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）は0.033であった。

さらに、得られた粉末の原色塗膜と、展色塗膜とが作製された。そして、原色塗膜の a^* 、 b^* 及び展色塗膜の L^* 、 a^* 、 b^* が測定された。その結果、原色 $a^* = 31.6$ 、原色 $(b^*/a^*) = 0.89$ 、展色 $L^* = 58.9$ 、展色 $a^* = 29.1$ 、展色 $(b^*/a^*) = 0.81$ の測定値が得られた。

[0094] 実施例 2

Al と Fe と原料割合を変化させること以外は、前記実施例1と同じ手法により、複合酸化鉄粒子粉末を得た。

[0095] 比較例 1

硫酸第一鉄（古河薬品工業株式会社製試薬特級） 31.62 mol と、硫酸第二鉄 2.79 mol と、硫酸アルミニウム 2.8 mol と、を含む溶液 25 L が金属塩溶液として調製された。次に、内容量 50 L の機械攪拌式空気酸化反応装置に、水酸化ナトリウム 88.58 mol を含む溶液 25 L が投入された。この溶液を、攪拌機で攪拌しながら、溶液の温度を 90°C まで昇温させた。反応装置内に窒素を通気しながら、調整された金属塩溶液が45分かけて反応装置に投入された。沈殿生成後、空気を通気しながら、8時間酸化反応が行われた。得られた反応物は、イオン交換水を用いて、水洗された後、 60°C にて乾燥された。

X線回折測定、比表面積測定、蛍光X線により、乾燥後の粉末の組成分析

を行った。その結果、得られた粉末はアルミニウム含有量 7.0 mol %、BET 比表面積 $36 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミニウム含有マグネタイトであることが確認された。

[0096] 次に、得られた乾燥粉末は、アルミナ製ルツボに投入されて、空気雰囲気
の箱型マッフル炉で、 775°C で、1 時間焼成された。このようにして、酸化鉄粒子粉末が得られた。焼成後の粉末は、アトマイザー（インパクトミル）で粉砕された。X 線回折測定、比表面積測定、及び蛍光 X 線により、粉砕された粉末の組成分析を行った。

[0097] その結果、得られた焼成粉末のアルミニウム含有量は、7.0 mol % であった。その BET 比表面積は、 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、その結晶構造から、得られた焼成粉末は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （結晶格子定数 $a : 5.024 \text{ \AA}$ 、結晶格子定数 $c : 13.713 \text{ \AA}$ ）単相であることが確認された。

さらに、得られた焼成粉末の原色塗膜と、展色塗膜とが作製された。そして、原色塗膜及び展色塗膜の L^* 、 a^* 、 b^* が測定された。その結果、原色 $a^* = 32.0$ 、原色 $(b^*/a^*) = 0.81$ 、展色 $L^* = 60.0$ 、展色 $a^* = 27.5$ 、展色 $(b^*/a^*) = 0.69$ の測定値が得られた。

[0098] 比較例 2

内容量 50 l の機械攪拌式空気酸化反応装置に、炭酸ナトリウム 1.485 mol と、水酸化ナトリウム 33.3 mol と、を含む溶液 30 l が投入された。次に硫酸第一鉄を 12 mol と、硫酸アルミニウム 1.5 mol と、を含む溶液 15 l が反応装置に投入された。その後、反応装置の内容物が、攪拌機で攪拌された。つぎに、水酸化ナトリウム溶液を用いて、混合溶液の pH が 9.3、 25°C に調整された。そして、攪拌機で攪拌しながら、空気を通気することにより、2 時間空気酸化が行われた。得られた反応物は、イオン交換水を用いて水洗された後、 60°C にて乾燥された。

X 線回折測定、比表面積測定、及び蛍光 X 線により、乾燥後の粉末の組成分析を行った。その結果、得られた粉末はアルミニウム含有量 20.4 mol %、BET 比表面積 $205 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミニウム含有ゲータイトであるこ

とが確認された。

[0099] 次に、得られた乾燥粉末は、アルミナ製ルツボに投入されて、空気雰囲気
の箱型マッフル炉で、 850°C で、1時間焼成された。このようにして、A
I含有酸化鉄粒子粉末が得られた。焼成後の粉末は、ジルコニア製ボールミ
ルで湿式粉碎された。粉碎された粉末は、イオン交換水で水洗された後、 60°C
にて乾燥された。X線回折測定、比表面積測定、及び蛍光X線により、
乾燥した粉末の組成分析を行った。

その結果、得られた粉末のアルミニウム含有量は、 $20.2\text{mol}\%$ であ
った。そのBET比表面積は、 $18.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、その結晶構
造から、得られた粉末は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （結晶格子定数 $a:5.014\text{\AA}$ 、
結晶格子定数 $c:13.676\text{\AA}$ ）と、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （結晶格子定数 $a:4.787\text{\AA}$ 、結晶格子定数 $c:13.092\text{\AA}$ ）と、の複合酸化鉄粉末であ
ることが確認された。また、この複合酸化鉄粉末の存在比（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）は、 0.092 であった。

更に、得られた粉末の原色塗膜と、展色塗膜とが作製された。そして、原
色塗膜及び展色塗膜の L^* 、 a^* 、 b^* が測定された。その結果、原色 $a^*=26.2$ 、原色 $(b^*/a^*)=1.13$ 、展色 $L^*=61.9$ 、展色 $a^*=26.1$ 、展色 $(b^*/a^*)=1.13$ の測定値が得られた。

[0100] 比較例3

AlとFeとの混合割合を変化させること以外は、比較例2と同じ手法に
て、Al含有酸化鉄粒子粉末が調製された。

[0101] このとき得られたAl含有酸化鉄粒子粉末の諸特性を表1～表3に示す。

[0102] [表1]

	焼成前前駆体		
	Al/(Fe+Al) mol%	BET比表面積 m^2/g	結晶構造
実施例1	14.2	62	$\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4
実施例2	19.7	76	$\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4
比較例1	7.0	36	Fe_3O_4
比較例2	20.2	205	$\alpha\text{-FeOOH}$
比較例3	30.2	238	$\alpha\text{-FeOOH}$

[0103] [表2]

	複合酸化鉄粒子粉末の粉体特性							
	Al/(Fe+Al) mol%	BET 比表面積 m ² /g	結晶構造 ・	α -Fe ₂ O ₃		α -Al ₂ O ₃		α -Al ₂ O ₃ / α -Fe ₂ O ₃ ・
				格子定数 a Å	格子定数 c Å	格子定数 a Å	格子定数 c Å	
実施例 1	14.2	9.7	α -Fe ₂ O ₃ 、 α -Al ₂ O ₃	5.015	13.681	4.780	13.081	0.033
実施例 2	19.7	12.7	α -Fe ₂ O ₃ 、 α -Al ₂ O ₃	5.014	13.678	4.780	13.082	0.084
比較例 1	7.0	6.2	α -Fe ₂ O ₃	5.024	13.713	-	-	0.000
比較例 2	20.2	18.2	α -Fe ₂ O ₃ 、 α -Al ₂ O ₃	5.015	13.679	4.787	13.092	0.092
比較例 3	30.2	23.4	α -Fe ₂ O ₃ 、 α -Al ₂ O ₃	5.015	13.679	4.791	13.081	0.191

[0104] [表3]

	原色塗膜		展色塗膜		
	a [*]	b [*] /a [*]	L [*]	a [*]	b [*] /a [*]
実施例 1	31.6	0.89	58.9	29.1	0.81
実施例 2	31.0	0.94	60.0	29.1	0.90
比較例 1	32.0	0.81	60.0	27.5	0.69
比較例 2	26.2	1.13	61.9	26.1	1.13
比較例 3	25.8	1.20	62.0	27.1	1.20

[0105] 図 1 に実施例 1、比較例 1、及び比較例 2 で得られた複合酸化鉄粒子粉末から作製された塗膜を用いて撮影された、原色での塗膜の写真、及び、展色での塗膜の写真を示す。実施例 1 の塗膜は、比較例 1 の塗膜に比べて、黄みが強いため、より鮮明であることが確認された。また、比較例 2 の塗膜に比べて、原色では、実施例 1 の塗膜がより明るく、かつ、鮮明であることが確認された。さらに、展色では、比較例 2 の塗膜に比べて、実施例 1 の塗膜では、赤みが強いため、着色力が高いことが確認された。

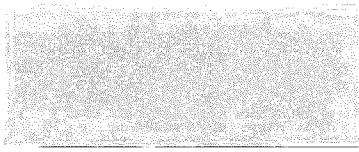
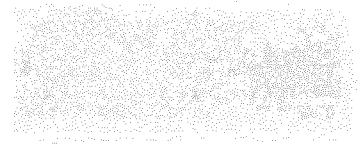
産業上の利用可能性

[0106] 本実施形態に係る酸化鉄粒子粉末は、鮮やかな赤色を呈している。そのため、この酸化鉄粒子粉末は、塗料、印刷インキ、プラスチック、フィルム、陶磁器、及び化粧品の色着等に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 10mol%～20mol%のAlを含有し、かつ、固溶しているAlを含む α -Fe₂O₃と、固溶しているFeを含む α -Al₂O₃と、から構成されている、複合酸化鉄粒子粉末。
- [請求項2] 前記 α -Al₂O₃の結晶格子定数aが4.77Å以上であり、そして、
前記 α -Al₂O₃の結晶格子定数cが13.05Å以上である、請求項1記載の複合酸化鉄粒子粉末。
- [請求項3] 前記 α -Fe₂O₃の結晶格子定数aが5.02Å以下であり、そして、
前記 α -Fe₂O₃の結晶格子定数cが13.70Å以下である、請求項1記載の複合酸化鉄粒子粉末。
- [請求項4] 比表面積が5～20m²/gである、請求項1記載の複合酸化鉄粒子粉末。
- [請求項5] Fe²⁺及びAl³⁺を含む金属塩溶液と、アルカリ溶液と、を50℃以上の温度で混合して、水溶液中で酸化することにより、アルミニウム含有ゲーサイトと、アルミニウム含有マグネタイトと、の混合物を調製することと、
前記混合物を洗浄及び乾燥したのち、700～1000℃の温度範囲で焼成することと、を含む、請求項1記載の複合酸化鉄粒子粉末の製造方法。
- [請求項6] 請求項1記載の複合酸化鉄粒子粉末を含む塗料。
- [請求項7] 請求項1記載の複合酸化鉄粒子粉末を含む樹脂組成物。

[図1]

	原色塗膜	展色塗膜
実施例 1		
比較例 1		
比較例 2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01G 49/00</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/24</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/40</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/61</i> (2018.01)i; <i>C09D 201/00</i> (2006.01)i FI: C01G49/00 A; C09C1/40; C09D7/61; C09D201/00; C09C1/24 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) C01G49/00-C01G49/06; C09C1/24; C09C1/40; C09D7/61; C09D201/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Caplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-86126 A (TODA KOGYO CORP) 07 May 2015 (2015-05-07) claims, paragraphs [0088]-[0100]	1-7
X	JP 2003-252629 A (HITACHI MAXELL LTD.) 10 September 2003 (2003-09-10) claims, paragraphs [0043]-[0066]	1, 3-4, 7
Y		3
A		2, 5-6
X	WO 2019/245046 A1 (KOGAKUIN UNIVERSITY) 26 December 2019 (2019-12-26) claims, paragraphs [0042]-[0063]	1, 4, 6-7
Y		3
A		2, 5
A	JP 2000-136319 A (TODA KOGYO CORP) 16 May 2000 (2000-05-16)	1-7
A	JP 2004-43208 A (PRESIDENT OF OKAYAMA UNIVERSITY) 12 February 2004 (2004-02-12)	1-7
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 28 February 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 58605/1974 (Laid-open No. 145749/1975) (KURESEN SANGYO KABUSHIKI KAISHA) 02 December 1975 (1975-12-02)	1-7
A	OKANO, Y., NAKAMURA, T., Hydrothermal synthesis of aluminum bearing magnetite particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, vol. 139, pages 279-285 abstracts, table 1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/003133

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-86126	A	07 May 2015	(Family: none)	
JP	2003-252629	A	10 September 2003	(Family: none)	
WO	2019/245046	A1	26 December 2019	US 2021/0269327 A1	
				claims, paragraphs [0135]-[0185]	
				CN 112384477 A	
JP	2000-136319	A	16 May 2000	US 006139618 A1	
JP	2004-43208	A	12 February 2004	US 2004/0007160 A1	
JP	50-145749	U1	02 December 1975	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01G 49/00(2006.01)i; C09C 1/24(2006.01)i; C09C 1/40(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i;
C09D 201/00(2006.01)i
FI: C01G49/00 A; C09C1/40; C09D7/61; C09D201/00; C09C1/24

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））

C01G49/00-C01G49/06; C09C1/24; C09C1/40; C09D7/61; C09D201/00

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2015-86126 A (戸田工業株式会社) 07.05.2015 (2015-05-07) 特許請求の範囲, [0088] - [0100]	1-7
X	JP 2003-252629 A (日立マクセル株式会社) 10.09.2003 (2003-09-10) 特許請求の範囲, [0043] - [0066]	1,3-4,7
Y		3
A		2,5-6
X	W0 2019/245046 A1 (学校法人工学院大学) 26.12.2019 (2019-12-26) 特許請求の範囲, [0042] - [0063]	1,4,6-7
Y		3
A		2,5
A	JP 2000-136319 A (戸田工業株式会社) 16.05.2000 (2000-05-16)	1-7
A	JP 2004-43208 A (岡山大学長) 12.02.2004 (2004-02-12)	1-7

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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 28.02.2024

国際調査報告の発送日 16.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

小川 武 4G 9270
電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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	日本国実用新案登録出願49-58605号(日本国実用新案登録出願公開50-145749号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(呉船産業株式会社) 02.12.1975 (1975-12-02)	1-7
A	OKANO Y, NAKAMURA T, Hydrothermal synthesis of aluminum bearing magnetite particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, Vol.139, P.279-285 abstracts Table1	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/003133

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-86126	A	07.05.2015	(ファミリーなし)	
JP	2003-252629	A	10.09.2003	(ファミリーなし)	
WO	2019/245046	A1	26.12.2019	US 2021/0269327 A1	
				特許請求の範囲, [0135] - [0185]	
				CN 112384477 A	
JP	2000-136319	A	16.05.2000	US 006139618 A1	
JP	2004-43208	A	12.02.2004	US 2004/0007160 A1	
JP	50-145749	U1	02.12.1975	(ファミリーなし)	