エ マ ル シ ョ ン 塗 料

小 石 真 純*

東京理科大学・薬学部
(東京都新宿区市ケ谷船河原町 12)

Emulsion Paints

Masumi KOISHI*

* Science University of Tokyo, Faculty of
Pharmaceutical Sciences
(12, Ichigaya Funagawara-machi, Shinjuku-ku, Tokyo)

1 はじめに

液/液系と固/液系の工業利用の一つに顔料分散のエマルション塗料がある。

O/W 型エマルションと S/W 型サスペンションが共存するから、S と O の関係が複雑である。したがって、あらかじめ in situ 的に例えば S の表面への界面活性剤の吸着、ゾルの吸着、高分子の吸着など行い S を親油化する試みや親水化を強化する試みがなされている。また、種々の添加剤による条件緩和によって S の分散安定化を保っている。

ここでは、エマルション塗料の基礎的事項を中心に整理し、最近の傾向を記述する。

2 エマルション塗料の位置づけ

O/W 型エマルション、S/W 型サスペンションなどのように水を媒体にしてその中に S または O の分散した水系塗料には、①水分散性塗料（エマルション塗料、合成ラテックス塗料）、②コロイド水分散形塗料、③水溶性塗料（水希釈性塗料、水溶性樹脂塗料）などがある。

塗料としての性能は一様ではなく、顔料（S）分散性にも差異が認められる。一般に、③>②>①の順で、エマルション塗料での顔料分散性が最もむずかしい。これは、エマルション塗料では塗膜形成主要成分が粒子の形状を持っているのに対して、水溶性樹脂塗料では分子状に分散していることによる¹⁾。

さて、エマルション塗料の市場における位置づけを行って見よう。

表-1 は昭和 52 年度塗料品種別需要見通しのなかで、合成樹脂塗料関係を記載したものである²⁾。

全体の需要見通しは、135 万 t であるが、その中で合成樹脂塗料の占める割合は 64.2% である。

なお参考までに各種塗料の占める割合を列挙すると以

表-1 昭和 52 年度塗料品種別需要見通し（合成樹脂塗料関係）

アルキド樹脂系 {	ワニス・エナメル	62,000 t
	調合ペイント	92,000
アミノアルキド樹脂系		115,000
ビニル樹脂系		37,000
アクリル樹脂系		78,000
エポキシ樹脂系		51,000
ポリウレタン系		31,000
ポリエステル樹脂系		19,000
さび止めペイント		82,000
水系塗料 {	エマルションペイント	92,000
	骨材入エマルションペイント	41,000
	水溶性樹脂系	60,000
粉体塗料		6,000
塩化ゴム系		16,000
その他		85,000
計		867,000

下のようなになる。

油性塗料（調合ペイント、さび止めペイント、船底塗料その他：計 4.7%）

ラッカー（クリヤラッカー、ラッカーエナメル：計 5.2%）

電気絶縁塗料（計 2.0%）

酒精塗料（計 0.3%）

その他の塗料（計 4.4%）

シンナー（計 17.2%）

関連製品（計 2.0%）

ところで、合成樹脂塗料のなかで水系塗料の占める割合を計算してみると、エマルションペイントは 10.61%、骨材入エマルションペイントは 4.72%、水溶性樹脂系は 6.92% である。これを総計すると、22.25% になる。

次に直接原料所要量 137 万 t のなかより、エマルションペイント関係を見ると、酢酸ビニル系樹脂 29,530 t、アクリル系樹脂 6,300 t、その他 250 t である。また水

溶性樹脂は 16,200t である。

現在までのエマルジョン塗料の用途は、日本工業規格 (JIS) に示されるように建築用が圧倒的に多い。

JIS-K 5663 (エマルジョンペイント：外部用、内部用)

JIS-A 6909 (エマルジョン砂壁状吹付材：外装用、内装用)

JIS-K 5668：(エマルジョン模様塗料：外壁用、内壁・天井仕上げ用、天井仕上げ用)

最近、公害対策の必要性から従来溶剤形塗料を使用していた金属製品にも広く利用されつつある³⁾。

3 エマルジョン塗料の組成

エマルジョン塗料は溶剤型塗料に比べて、無溶剤型塗料と同じように有機溶剤を含まないので、大気汚染の心配がなく、これからの塗料である。

塗料の組成を整理すると 図-1 のようになる⁴⁾。

図-1 エマルジョン塗料の組成

ビヒクルの組成よりわかるように、不揮発性成分中の塗膜形成副要素はその数も多く複雑である。

実用性能は比較的これらに支配されるので十分な検討

表-2 エマルジョン塗料の基本配合例

着色顔料	20.0
体質顔料	15.0
顔料沈降防止剤	0.3
保護コロイド	1.2
合成樹脂エマルジョン	40.0
可塑剤 (DOP など)	任意
変性剤	任意
防腐剤	0.5
さび止め剤	0.1
pH 調整剤	0.1
防菌剤	0.5
ゆ着溶剤	2.0
あわ止め剤	0.5
増粘剤	0.5
凍結防止剤	2.5
水	16.8
	100.0

が必要であろう。

次にエマルジョン塗料の基本配合例を 表-2 に示す³⁾。

主要な配合は、顔料・合成樹脂エマルジョン・水などであり、したがって顔料分散に十二分の注意が大切である。

白色顔料には、二酸化チタン（ルチル形、アナターゼ形）、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛、リトボン、三酸化アンチモンなどがある⁵⁾。

着色顔料（有機系、無機系）には以下のものがある。

黄鉛、ストロンチウム黄、モリブデートオレンジ、クロムグリーン、黄土、黄色酸化鉄、チタンエロー、コバルトブルー。

有機系は塩基性及び酸性染料、アゾ系、ニトロソ系、フタロシアニン系、建築染料系、キナクリドン系、ハンザエロー系、イソインドリノン系、ジオキサジン系などがある。

体質顔料は無機系で、バリウム塩 ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素、リン酸塩 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸塩 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸バリウム、マイカ粉などがある。

室温乾燥形のエマルジョン塗料の配合例として、白色エマルジョン塗料の例を 表-3 に示す³⁾。

表-3 白色エマルジョン塗料の配合例（酢酸ビニル系）

組 成	重量部
ルチル形二酸化チタン (Kronos RN 46)	22.40
中国タルク	9.46
炭酸カルシウム (Microcal 210)	4.85
ヒドロキシエチルセルロース (Nitrosol 250 M) の 2% 水溶液	9.19
ヘキサメタリン酸ナトリウム (Calgon PT) の 10% 水溶液	1.47
非イオン界面活性剤 (Tecofor BL) の 10% 水溶液	0.73
酢酸ビニルコポリマーエマルジョン (Polemul 995) (55% NVM)	32.70
水	18.20
エチレングリコール=モノアセタート=ブチルエーテル	1.00
	100.00

(注) 会社名：Dunlop Chem. Products Div.；固形分：55%，PVC：43%，密度：1.4 kg/l，二酸化チタン含有量：313 g/l。

タルク及び炭酸カルシウムは隠ぺい力がないのでこの組成では二酸化チタンが着色剤として主役を果たす。ヒドロキシエチルセルロースは増粘剤（保護コロイド）であり、またヘキサメタリン酸ナトリウムは分散剤である。

非イオン界面活性剤は湿潤剤であり、エチレングリコール=モノアセタート=ブチルエーテルはゆ（癒）着溶剤である。これらのなかで湿潤剤は水に対する顔料のぬれを

よくし、分散剤をより効果的に作用させる。例としてはポリオキシエチレンの脂肪酸エステルやアルキルフェニルエーテル、スルホコハク酸の誘導体などがあり、その他ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのブロックポリマーが知られている。

ゆ着溶剤は水に溶解性があり、エマルション粒子がゆ着後塗膜中に残留して流動性をあたえて塗面を平坦にし、かつ水が蒸発後エマルション粒子の完全ゆ着を助ける⁹⁾。またゆ着溶剤は水に溶けて水の凝固点を下げるので、凍結防止の意味もかねている。なお、凍結してもエマルション塗料の温度を徐々にあげれば復元することが望ましい。これらの条件を考えて、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコール=モノブチル=エーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール=モノイソブチラートなど使用される。

4 エマルション塗料の製造法

エマルションは激しい機械的な衝撃をうけると破壊され安定性を失うので、溶剤型塗料のビヒクルのようにサンドミルやコロイドミルなどを使って顔料分散を行うことはできない¹⁰⁾。

そこで、水溶性樹脂溶液や増粘剤などに顔料をスラリー状に懸濁して分散したあとエマルションを追加して塗料化する。このようなマイルドな方式をとると、普通の場合エマルションそのものは、O/W型であるけれども親水性顔料に対する“ぬれ”の働きが少ないので、顔料の凝集、つまり“ソルベントショック”のような現象は起こらない。

エマルション塗料の製造工程をフローシートで表すと、図-2 のようになる。

図-2 エマルション塗料の製造フローシート

各製造工程に用いられる主な装置には、例えばディスペンザ、ミキサー、スピードラインミル、サンドグラインドミル、濾過フィルターなどがある。

製造設備として使われる装置の選択は塗料の粘度、顔料濃度、顔料の分散性の難易度などが考慮された上でなされているようである。

分散には、分散性 (dispersability)、分散度 (dispersion degree or grade) 及び分散の安定性 (stability of dispersion) などの区分があり、これらには十分な注意を払って解析・解釈すべきであろう⁷⁾。

また、ミールン分散方式と分散過程には留意が必要である⁷⁾。なお、顔料の分散が終了したかどうかは、ツブゲージで確認されるが、通常 0~20 μm の間である。

次に親水性の表面処理顔料を含むつやありエマルション塗料組成物の製造方法について詳しく説明してみよう⁸⁾。本特許は、まず顔料の表面処理が第一で、顔料表面に付着能力のある有機化合物で被覆された顔料の製法について記述してある。この改質はエマルションと混合される前に行われる。

ここでは改質の技法として4種類のものが提案されているので、まずこれら方法を順に説明しよう。

①重合可能な官能基を有する化合物の利用
基本構造は

を有し、Rは疎水有機ラジカル (例えば C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₁₉ 炭化水素ラジカルなどのような 8~36 炭素原子含有の炭化水素基)、Xは水素、アンモニウムまたは金属塩形成基、そしてnは2または1である。

具体的に化合物を示すと、ロジン酸、長鎖脂肪酸、ナフテン酸、芳香族カルボン酸、これら前記の酸の塩及びセッケン、さらに酸の金属セッケン (鉛、コバルト、マンガン、亜鉛、ニッケル、ナトリウム、銅、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウムなど) がある。

②極性有機化合物の利用

水溶性カチオン界面活性アンモニウム及びアミン化合物

が利用される。炭化水素鎖は 8~18 炭素原子を有し、イオン化可能な塩素原子が窒素原子に結合されている。

具体的に化合物を示すと、ラウリルピリジニウム=クロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=ブロミド、ステアリンアミドエチルピリジニウム=クロリド、トリメチルヘプタデシルアンモニウム=クロリド、トリエチルベンジルアンモニウム=クロリド、オクタデシルトリエチルアンモニウム=ブロミド、オク

タデシル-2-ヒドロキシエチルモルホリニウム=ブロミド及びハロゲン酸の塩を形成するに有効な長鎖アルキルアミン類 (オクチル~オクタデシル、オクタデシル、オクタデカジエニルアミン類) などである。

③Werner 錯化合物の利用

酸基と配位した 1~10 の中心三価クロム原子を含む

Werner 型の錯クロム化合物が用いられる。

酸基は補油樹脂ワニスに可溶で水に不溶なものが使われる。

この分類に入る化合物は、US. Pat., 2,273,040 及び 2,544,667 と 2,544,668 に記載してある。またつや有エマルジョン塗料組成物への活用は US. Pat., 2,719,133 に記述されている。

④有機シリコンハライドの利用。

ケイ素原子に結合している有機ラジカルは、親油樹脂ワニスにモノカルボン酸の形で溶解するが、水には不溶である。またハロゲン基は水と接触したとき加水分解される。このようなことが水分の存在下、顔料表面で行われると、顔料は親油化される。

なお、①～④の改質法は乾式または湿式で用いられ、顔料表面の親水性を親油性に改変する。

顔料の親油化とエマルジョン塗料組成物の調製実施例をあげると以下の通りである。

●実施例：

400 lb の水と 4 lb の分散剤 (Blancol) を、ペイントミキサー中で混合する。これに 1.5% アルミニウムレジナート処理二酸化チタン R-200 (du Pont) 1,000 lb を加える。改質処理はレジナートと二酸化チタンを混合後、高速スーパープルバライザー (Micronizer) による乾式粉碎で行われた。

顔料分散が完全に行われたら、ビヒクル A (表-4 参照) 640 lb, 6% ナフテン酸コバルト 12 lb, 12% ナフテン酸鉛 6 lb を加える。

次に、顔料は油相にフラッシングされる。

フラッシュ顔料を含む油相には、続いてセッケン乳化剤と Advawet 32 濃縮物 (Advance Solvents) のような非イオン乳化剤 15.25 lb が同時に加えられる。なお、セッケン乳化剤は 4.75 lb ナフテン酸と 21.5 lb ステアリン酸を水 30 lb と混合したのち、これに 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール 5.25 lb と市販アンモニア水 2 lb を加えることによって調製される。

このあと、カゼイン溶液 D (表-4 参照) 640 lb がかくはんしながら加えられる。

相は乳化剤の添加で変化し、カゼインは相を安定化させる。製品の pH はアンモニアで 8.5 に調節される。

使用時には、製品は水で約 50% に希釈される。ハードプレスボードパネルに 2 回コートすると、製品の Specular 反射は 60° 角度で実際上 32% であった。

エマルジョン塗料の製造法ではないが、水分散可能な顔料の表面改質についていくつかの特許を紹介する⁹⁾。

●アルミニウム粉は、親水性ポリマーの存在下で有機液体中で粉碎される。ポリマーには、高分子量ワックス、例えばポリエチレンオキシドワックス、ポリプロピレンオキシドワックス、ポリプロピレングリコールワ

表-4 ビヒクルの調製法

ビヒクル A の調製法	
脱水ひまし油脂脂肪酸	450 lb
ペンタエリトリット	84 lb
グリセリン	27 lb
フタル酸無水物	105 lb
ステンレス鋼がまに上記の各化合物を加え、二酸化炭素ふん	
い気中で、370°F に約 30 min 加熱し、さらに 1 h 保つ。続いて	
460°F に昇温し、二酸化炭素をビヒクルの酸価が 10 またはそれ	
以下になるまで吹き込む。	
ビヒクル B (高極性油) の調製法	
あまに油	750 lb
無水マレイン酸	125 lb
ステンレス鋼がまに上記の各化合物を加え、365°F に加熱し	
1 h 保つ。続いて 400°F に加熱される。	
乳化油ビヒクル C	
乳化ワニスは次のように調製される。	
長油アルキドワニスビヒクル A	1,500 lb
ビヒクル B	150 lb
脱水ひまし油脂脂肪酸	150 lb
水素添加ロジン	200 lb
これら混合物を 300°F に加熱し、樹脂を溶解したら 210°F に	
冷却する。続いて次のブレンドを加える。	
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	40 lb
水	300 lb
充分なかくはんで乳化しセッケンを生成させる。このあと次の	
ものを加える。	
Advawet 32 濃縮物 (非イオン乳化剤)	12 lb
アンモニア水	10 lb
製品の pH は 8.4 に調節されている。	
カゼイン溶液 D	
温水	3,200 lb
にオクチルアルコール 5 lb と酸沈殿カゼイン	
600 lb が加えられる。10 min 充分にかくはん後、防腐剤 60 lb	
を加え 140°F に加熱される。続いて 10%, 水酸化ナトリウム	
75 lb を加え、170°F に加熱し 15 min 保つ。	
28% 水酸化アンモニウム 38 lb を加えて pH 8.5 に調節され	
れる。	

クスなどが用いられ、有機液体にはホワイトスピリット、リグロインが使用される。

なお、粉碎にはボールミルが用いられる。アルミニウムの 0.5~10% がワックス重量である。

●水系塗料に使う二酸化チタンの表面改質は、酸化チタンと酸化アルミニウムの沈殿法を用い行われた¹⁰⁾。

酸化チタン：酸化アルミニウムの比は 0.5:1~1:1 範囲で、ルチル二酸化チタンの重量の 7~8% である。

塩化アルミニウム (Ⅲ) 及び塩化チタン (Ⅳ) が使われ、これの加水分解物が二酸化チタン表面に沈着された。

顔料の表面改質には、いろいろの技法が考えられているがゾルの利用¹¹⁾やメカノケミカル反応の活用¹²⁾など興味ある方法であろう。

5 エマルジョン塗料の造膜機構

エマルジョン塗料の造膜においては、室温乾燥法と焼付け乾燥法と二種の方法が用いられる。

塗膜形成過程はいくらか異なっているが、エマルションの分散相である樹脂粒子が溶融合一の過程を通して塗膜を形成する点は共通している。

まず連続相である水及びいくらかの有機溶剤が空气中に蒸発する。それに従って徐々に分散樹脂粒子や顔料粒子は接近し、充てん状態が密になってくる。

エマルション塗料内における樹脂粒子の融着の機構を整理してみると、図-3 のように4種類の機構が考えられる。実際には、表-2 及び 図-1 の配合組成からもわか

図-3 エマルションの造膜機構

るようにこの4種類の機構が重なりあっているといえる。なお、顔料に関しても図-3 の機構で考えてよい。図-4 は樹脂粒子の充てん層形成と粒子の融着、フィルム形成過程のモデル図である。焼付け乾燥法を用いるときは、水分散性の橋かけ剤が組成分として配合されており、これによる橋かけによって強制乾燥の問題点を補強している。見方をかえるならば、塗膜物性の強化・向上といえるだろう。

図-4 エマルションからのフィルム形成過程

エマルション塗料では、以上に触れたように樹脂粒子の凝集・凝固（融着・固化）の2過程を十分に認識していないと、いろいろの塗装上の問題点を解決しにくいとされている。

レベリング、色むら、発色性などのことについてもそのことを解くにはエマルションの基本的性質の理解が大切だと指摘されている。

水系焼付け塗料においては、ラテックス/水溶性樹脂系焼付け塗膜の物性など基礎研究¹³⁾が行われており参考にするといよい。

具体的には、各種アクリル系ラテックスとアルキド樹脂及びメラミン樹脂の混合系が用いられ、自然乾燥及び焼付け塗膜について、塗料一般試験、応力-ひずみ曲線・動的粘弾性の温度依存性など実験された。

6 あとがき

ここでは骨材入りエマルション塗料については触れなかったが、エマルション塗料はこれら屋外用途面でも伸長が著しい。

この点については文献¹⁴⁾を参照して頂きたい。

また、エマルション塗料に用いられるエマルションポリマーについても言及をしてないので、これを文献¹⁵⁾から理解してもらいたい。

(昭和52年5月6日受理)

文 献

- 1) 今井丈夫, 色材, **50**, 83 (1977)
- 2) 塗料工業新聞, 昭和51年12月25日(第259号)
- 3) 疋田 淳, 工業材料, **24** (3), 33 (1976)
- 4) 沖倉元治, 鈴木雄一, 新島邦雄, 宗井宗一, 本山卓彦, 四方恒生共編, “エマルション・ラテックスハンドブック”, 大成社(1975) p. 827, p. 843
- 5) 疋田 淳, 色材, **48**, 627 (1975)
- 6) 色材協会編, “色材工学ハンドブック”, 朝倉書店(1967) p. 659
- 7) 小石真純, 釣谷泰一, “分散技術入門”, 日刊工業新聞社(1977) p. 3
- 8) The Sherwin-Williams Co., *US. Pat.*, 3,940,385 (1976)
- 9) Messrs. Eckart-Werke Standard-Bronzepulver-Werke Carl Eckart, *US. Pat.*, 3,970,577 (1976)
- 10) E.I. Du Pont de Nemours & Co., *US. Pat.*, 3,941,603 (1976)
- 11) 小石真純, 金属表面技術, **28**, 74 (1977)
- 12) 小石真純, 角田光雄, “粉体の表面化学”, 日刊工業新聞社(1975) p. 147; 小石真純, 風間孝夫, 表面, **14**, 106 (1976)
- 13) 坪田 実, 加藤正人, 園田勝秋, 植木憲二, 色材, **49**, 595 (1976)
- 14) 松本能治, 工業材料, **24** (3), 37 (1976); 色材, **48**, 634 (1975)
- 15) 河井一郎, 吉野文夫, 色材, **48**, 616 (1975); 松本恒隆, 色材, **48**, 609 (1975)