顔 料 の 分 散

市 川 家 康*

Ieyasu ICHIKAWA

1. は し が き

顔料の分散の問題は、ペイント、印刷インキ、絵のど、合成樹脂、ゴム工業などにおいて最も基礎的な問題であり、かつ厄介なことである。顔料とビヒクルは一般に混和し難く、均一な混合物にするには相当に大きなエネルギーと高価な練合装置を必要とする。またこのような混合物ができたとしても、これは永久的なものではなく、一たん練合操作を中止すればおそかれ早かれ顔料は沈降してしまう。本稿においては界面活性剤の顔料の分散に及ぼす働きを述べるのが主眼であるが、要約すれば界面活性剤が各種顔料の液体に対する湿潤の性質を調節し、分散体の性状(たとえばレオロジカルな性質、色など)をいかに変化させるかという点について述べようと思う。

2. 顔料の分散

顔料を種々の媒質中に分散させる目的は、製品を着色すること(ペイント、印刷インキのように)と製品の強度を増強させること(たとえばゴム中のカーボンブラックのように)などである。いずれにしても理想状態はおのおのの顔料粒子がビヒクル中に分散し、はなはだしいフロキュレーション(flocculation)を生じないで安定なサスペンションを作ることであり、この分散状態が製品の流動性、光沢、色合いなどにいちじるしい影響を及ぼす。

顔料粒子は通常の場合水相中の反応によつて作られるのであるが、このときの顔料はコロイド状態に近く、この状態でそのまま媒質中に分散できるとすれば、それは誠に好ましいのであるが、実際には洗浄、乾燥の行程において微粒子は二次的に凝集してその直径を増加して硬くなるのが普通である。このような顔料は径が10 μm ~数 μ のオーダーの有機あるいは無機物である。顔料を種々の媒質中に分散させて安定な分散状態を作るためにはただ混合するだけでは完全でなく、ロールミルあるいはボールミルなどを使用してかたく凝集した顔料粒子を個々の一次粒子にまで機械力によつて砕き、同時に顔料/空気の界面を顔料/媒質の界面に置き換えることが必要である。ところが練合を止めると一たん機械的に分散した一つ一つの顔料粒子が液中で互いに寄り合つて房状あるいは団塊状の集合粒子(floccule)となり、はなはだしい

い場合は完全に硬い沈殿物を生ずる。この場合粒子間には最小量の自由液体相によつてみだされ、これを媒質中に再びかくはん、混和することができなくなる。フロキュレーションを起す力は結局はファンデルワールス力がその原因であると考えられている¹⁾。

媒質は通常運動の緩慢な大きな分子であり、顔料粒子にぬれる、つまりある位置をとつて配向するためにはかなりのエネルギーが必要である。湿潤の状態は顔料粒子と媒体の間の界面張力によるものであつて、界面張力が小さいほど湿潤されやすい。通常媒質によつて顔料をぬらす場合、時間さえ問題にしなければ湿潤は徐々に進んで結局は適当な分散体を得られるのであるがこれではあまりにも非実用的である。たとえばカーボンブラックをアマニ油と練合後、6カ月間静置しても依然として湿潤過程にある²⁾。ところが極端にぬれの悪い場合、たとえばカーボンブラックを水で練つた場合はなかなか分散し難く、たとえ分散しても、また分れて水面に浮んでしまう。

顔料が媒体中によく分散するためには顔料と媒質の間の親和性の大きいことが必要で、顔料に親媒性がないと媒質でぬれにくく、また分散しても顔料同志がまたより集つて集合体を作りやすい。これに反し顔料粒子がぬれすぎると各粒子間には最小量の媒質によつて充テンされ緊密にかたくなり重力によつて沈降する。この塊りを破壊するのはきわめて困難である。この見地から良好な湿潤は良好な分散を意味することになるが、良好な分散は貯蔵がきかないということになる。もしぬれ方が完全でなくともある程度良好であれば、粒子間の接触点の数、つまりフロキュレーションは減少するが、媒質含量の高い、ゆるい内部構造を形成するには十分である。この構造によつて顔料粒子の沈降は十分におさえられるが、ゆるやかにかきまぜると容易に構造が破壊される。これはペイント、印刷インキなどにおいてはチクソトロピーという形で発現する。このような分散系では、貯蔵性が良好であり、かつ良好な流動性をもっているため、印刷インキ、ペイントなどの目的には理想的な状態といえる。

しかし湿潤の状態は顔料-媒質の組合せによつてその度合が異なる。一般に顔料のうちで水に対して比較的ぬれやすいものを親水性(hydrophilic)、ぬれ難いものを疎水性(hydrophobic)と呼んで区別している。たとえば、リトポン、チタン白、ベンガラ、グンジョウ、黄鉛などの

* 大蔵省印刷局(東京都北区西ヶ原2の3の1)

無機顔料は親水性と考えてよく、パラレッド、ハンザ黄、ベンチジン黄、バリウムリゾール、カルシウムリゾールトナー、銅フタロシアニン青などの有機顔料は疎水性であると考えてもよい。コンジョウ、クロム緑は親水性にも疎水性にもなりうる。カーボンブラックは代表的無極性顔料であると考えられているが、表面が複雑な酸化物(C_xO_y)からなっており、またいくらかの水分も吸着されているためにその性質はきわめてあいまいなものである。一方媒質も水、塩化ビニル樹脂のように極性の大きいものから、鉱油、ゴム、ポリエチレンなどのように無極性のものまでであるが、色材工業で用いられる媒質としての乾性油、またはアルキド樹脂ワニスのように、なかに含まれる遊離脂肪酸、またはそれ自体のもつ混合極性のためにはつきりと親油性、疎水性と断じ切れないものが多い。このためか親水性と考えられる無機顔料でも水中よりはむしろ乾性油中にぬれやすい場合が多い。

3. 顔料分散系における界面活性剤の作用

界面活性剤には湿潤、乳化、分散、起ホウ(泡)、レベルリング(leveling)、顔料分離防止(antiflooding)などの効果があるが、これらの現象は互いに関係があつて、なかでも一つの機能が他に優越するのが常であるから、これが活性剤の選択、用途決定の基礎となる。界面活性剤は顔料粒子とビヒクルの界面の性質を変え、通常界面張力を低下させ顔料のぬれをよくして分散を改善することを目的として使用されることが多い。また界面張力低下の作用はあまりないけれども、分散粒子が再び接触し合つて集合する傾向をおさえる作用をするものもある。

ところが顔料を疎水性または親水性の媒質中で湿潤、分散させる目的で現在まで発展してきた界面活性剤の数は想像以上に少ないのが現状である。これは活性剤の作用する機構が不確かであるということと、水以外の液相中においては湿潤剤と分散剤の区別がはつきりしていないのが理由である。

4. 水中への顔料分散

水中に顔料を分散させることは今日では塗料、印刷インキではあまり意味がないが、加工紙の分野では依然重要な問題である。水に不溶性の顔料微細粉末を水中に分散するのにはいくぶん困難さを伴う。顔料を分散する前にはまず完全にぬらすことが必要である。このために水の表面張力を減少させる目的から、アリカリ金属セッケン、水溶性アミンセッケン、硫酸化油、スルホン化脂肪酸アルコール、スルホン化アミド、アルキルアリアルスルホン酸塩、脂肪酸アミン塩、第四アンモニウム塩などが用いられる。これらの化合物は一般には鎖状構造を有する大きな分子で、一端は疎水性、他端が親水性の大き

な分子で水中に溶解すると水/空気の界面において疎水基を表面に親水基を内側に向けて配向し表面張力の低下をきたす。しかし分散状態を維持するためには別に分散剤の助けを借りなければならない。分散剤は顔料粒子にイオン電荷を与え、顔料粒子が互に接近すれば電氣的斥力がその間に働いて、相互間を遠ざけ、集合沈降を防ぐ。分散剤の種類は割合に限られており、通常陰イオン活性のアリアルスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドの縮合物が用いられる。セチルピリジニウムクロリドのような陽イオン活性剤も水中分散剤として用いられることもあるが価格も高いし分散能力も低いので用途は限られている。

5. 水以外の媒質中における顔料の分散

水以外の媒質、たとえば乾性油、可塑剤、ラッカー、ゴム、プラスチックなどのなかに顔料を分散させる技術は色材工業、その他類似工業においてきわめて重要な技術である。たいがいの顔料はこのような媒体によつて水の場合のようにはぬれ難く、混和物の沈殿をおさえるのは大切なことである。この目的で現在まで得られた湿潤剤、分散剤の数はさぞ多からうと想像されるのであるが、事実はこれに反してこのような界面活性剤の数は微々たるものである。非イオン化媒体に対しては顔料-水系の場合のように顔料に電荷を与えて沈降をおさえるというわけにはいかない。湿潤され難い顔料の場合、有効な界面活性剤は顔料と媒質の界面において強い単分子膜を形成し、極性基を顔料面に向け、非極性部を媒質に向けて配向し、極性の強い顔料粒子を非極性化する。その結果、湿潤性が向上し、粒子直接の接触(フロキュレーション)が妨げられ、したがって良好な分散が得られるものと考えられる。

しかし、どのような顔料がどのような媒質中でどのような界面活性剤によつてよく分散されるかについての一般的法則を述べることはできない。これは現在のところ顔料-界面活性剤-媒質の相互関係が理論的に完全に解明されていないのが原因である。数千という界面活性剤が商品として市販されてはいるけれども、顔料の分散剤選定については片端からこれを試み、よい結果が得られるまで暗中模索せざるを得ないのが現状であり、この点遺憾ながら錬金術時代の方法となんら異ならないといつてもよい。

界面活性剤の湿潤分散効果を知るために種々の方法が考えられている。(1)接触角を測定する方法は最も直接的な方法で昔から研究されているが満足すべき結果を収めていない。(2)沈降容積およびその速度は顔料粒子フロキュレーションの一つの目安である。よくぬれていないと粒子を凝集してかさ高の沈殿を作るが、適当にぬれている場合は一般に安定な懸濁液を作つてゆつくりと沈降し

表-1 顔料-ビヒクル系に及ぼす界面活性剤の効果
(Flow Point Method)

ビヒクル	顔 料	活性剤なし	活性剤 1	活性剤 2	活性剤 3	活性剤 4	活性剤 5
A	チタン白	8.1	8.3N	8.3N	11.5A	8.6A	8.0N
	グンジョウ	11.0	11.2N	11.2N	11.6A	13.0A	11.0N
	ベンガラ	12.7	12.3N	11.5E	14.7A	12.5N	12.0E
	コンジョウ	42.0	43.0N	42.0N	41.0N	42.0N	41.8N
	クロム橙	4.6	5.4A	4.9A	5.9A	4.5N	5.5A
	タルク	24.2	21.0E	24.7N	23.3E	24.6N	24.0N
B	チタン白	8.1	5.9E	7.5E	10.6A	7.5E	7.0E
	グンジョウ	9.8	12.6A	9.2E	9.6N	9.8N	8.8E
	ベンガラ	16.0	15.5N	15.6N	18.7A	16.7A	17.1A
	コンジョウ	41.0	37.2E	34.2E	32.0E	33.2E	34.2E
	クロム橙	5.5	5.4N	6.1A	6.5A	4.5E	5.1E
	タルク	30.0	21.0E	33.8A	28.7E	27.3E	29.1N
C	チタン白	11.4	11.2N	11.2N	14.8A	9.8E	11.2N
	グンジョウ	16.6	14.0E	21.0A	19.0A	25.4A	14.2E
	ベンガラ	15.6	16.0N	16.0N	18.0A	18.5A	15.6N
	コンジョウ	34.6	33.6N	32.8E	36.0A	34.2N	34.0N
	クロム橙	9.7	9.0E	8.4E	10.0N	7.5E	9.2E
	タルク	30.9	23.3E	32.7A	30.9N	28.0E	28.6E

(Eは有効, Nは無効, Aは逆効果であることを示す)

沈殿のカサは低い。(3)光学顕微鏡, 限外顕微鏡, 電子顕微鏡などを用いフロキュレーション, 分散の状態を直接に観察する方法³⁾。(4)吸油量は顔料のぬれやすさ, すなわち, 界面活性剤の効果を示す良好な尺度であり, また実験も簡単である。Daniel⁴⁾の Flow Point Method は 20 g の顔料に試験すべき界面活性剤を 2% 加え, これを 100 cc のビーカーにとり, これにビヒクルをビュレットから滴下しガラス棒のようなもので練り, 流動を始めたときの cc 数をもつて活性剤の効果を比較するのである。この場合数値の低いものの方がききめが大きいわけである。表-1 にその実験例⁵⁾を示す。

この実験結果から Daniel は界面活性剤の効果はある定まった顔料-ビヒクルの組合せによつて特定のものであると結論しているが, これはわれわれの実験に徴しても明らかであり, 時おりインキまたはペイントの分散改良の目的に万能のききめのあるような界面活性剤の紹介⁶⁾をしばしば散見するのであるが, 到底このようなことはあり得ないような気がする。(5)分散系の誘電率を測定する方法, 分散系内の顔料粒子が接触して鎖状につながると分散系の誘電率が增加する。Voet⁷⁾によれば, V を顔料とビヒクルの容量比, ϵ , ϵ_v を分散系およびビヒクルの誘電率, f を粒子の形状に関する係数とすれば質 (グリセリン) を組合わせるときは活性剤がなくても

$$\epsilon = \epsilon_v(1 + 3fV)$$

が成り立つといわれる。(6)懸濁液の内部構造は当然分散系の流動性に影響を与える。通常分散系の降伏値および塑性粘度は顔料粒子のフロキュレーションの尺度となりうる。界面活性剤を添加することによつてある場合には流動性が良好となり, またある場合には逆効果を示す。粘度計としては高い rate of shear を得るように設計された Green⁸⁾あるいは Sunchemical⁹⁾の回転粘度計が使用される。一例として印刷インキ, ペイントを対象としてアマニ油ワニスに種々の界面活性剤を添加したとき塑性粘度, 降伏値に及ぼす影響について行つた筆者の研究結果¹⁰⁾より抜抄する (表-2)。

この表-2の結果をまとめてみるとチタン白のような親水性顔料の場合には少数の例外を除いて逆効果を示すものが多いし, またハンザ黄, フタロシアニン青の場合にも効果がないか, それとも逆効果を示す。ただカーボンブラックの場合には一般の活性剤は好結果をもたらす。

なおまた Fischer および Jerome の研究¹¹⁾によれば (i) グンジョウ, コンジョウのような親水性顔料に対して水性媒質 (グリセリン) を組合わせるときは活性剤がなくともよく湿潤分散し, 活性剤によつてはかえつて粘度, 降伏値を増大させるものがある (レシチン, ナフテン酸亜鉛など)。鉱油媒質の場合はレシチン, ナフテン酸亜鉛がかえつて最も良効な分散効果を示す。(ii) バリウムリゾールのような親油性顔料の場合は親水性媒質と組合わせたときアルキルアリアルスルホン酸塩, ラウリルアルコール硫酸エステル (ナトリウム塩) などが顕著な分散効果を示すが, レシチン, ナフテン酸亜鉛は逆効果が大きい。鉱油媒質の場合レシチンはわずかに効果がある。カーボンブラックも大体同様の傾向を示しているが, 特にギルソナイトは有効な分散剤である。

以上の結果から総合的に判断して顔料と媒質がぬれやすい場合には特に界面活性剤の添加によつてその湿潤性を増加することがなく, ぬれ難い場合に添加の効果が認められるというような一般的な法則が帰納できそうに思えるのであるが, 顔料, 媒質の性質のわずかな差異によつて得られる効果はまちまちである。これは顔料粒子の表面に吸着されている水分, ガス, あるいは酸化物, 媒質中に含まれる不純物が予想を裏切るような大きな影響を及ぼすためではないのだろうか。たとえば印刷ワニスの主体として用いられているアマニ油も一般には疎水性物質であると考えられているが, 分子内のエステル結合, 遊離脂肪酸の存在などによつて極性は相当大きく, した

表-2 顔料-アミノ油ワニス系の流動特性に及ぼす界面活性剤の効果

顔料 界面活性剤	チタン白 (親水性)		ハンザ黄 (疎水性)		フタロシアニン 青 (疎水性)		カーボンブラ ック	
	塑性粘 度 (ポ イズ)	降伏値 (dyne /cm ²)	塑性粘 度 (ポ イズ)	降伏値 (dyne /cm ²)	塑性粘 度 (ポ イズ)	降伏値 (dyne /cm ²)	塑性粘 度 (ポ イズ)	降伏値 (dyne /cm ²)
なし	111	140	61	1,600	44	2,500	60	2,990
トリスルホン酸鉛	155	200	61	1,520	44	2,200	98	1,140
ナフチン酸亜鉛	160	350	89	1,760	52	2,100	132	210**
オレイン酸銅	73	270	—	2,400	59	2,400	58	400*
安息香酸バリウム	—	—	—	—	52	2,000	—	—
安息香酸アルミニウム	—	—	—	—	45	2,600	—	—
アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩	168	390	74	1,050*	52	2,050	123	200**
石油系アルキル硫酸エステル	—	—	75	1,480	44	2,600	68	800
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	228	300	62	1,230	45	2,600	49	960
トリエタノールアミンオレイン酸セッケン	171	71*	—	2,160	69	1,900*	78	460*
ジナフチルメタンスルホン酸ナトリウム	—	—	60	1,450	57	2,400	54	190
セトキシメチルピリジニウムクロリド	149	170	68	1,600	71	2,300	66	1,600
ソルビタンモノラウレート	193	110	70	1,000*	—	2,400	58	1,850
ソルビタントリオレート	126	290	78	2,000	48	2,400	50	1,680
ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート	156	380	58	2,640	54	2,400	56	1,860
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	134	290	75	5,000	56	2,400	67	2,980
ポリオキシエチレン (6)-1 ヒドロキシエチル-2-ステアリル-グリオキサリドニウム	156	34**	89	1,900	51	2,000*	65	680
ポリオキシエチレン (15) ステアリルアミド	151	490	61	3,300	45	2,700	82	940
ポリオキシエチレン (10) オレイルアミド	135	200	65	3,000	42	2,500	66	1,380
ジオキシエチレンラウリルアルコール	168	320	77	1,900	59	3,000	66	770
ポリオキシエチレングリコール・ジオレート	146	230	67	2,100	38	4,000	72	840
ペンタエリトリットモノオレート	193	220	68	1,000*	50	—	53	570
ソルビタンセスキオレート	132	120	72	1,310	42	4,200	69	960
オレイン酸・ステアリン酸のモリグリセリド、ジグリセリド混合物	—	—	65	1,600	41	2,400	54	950
ポリオキシエチレンオレイルホスフェート	—	—	79	1,760	49	1,900*	58	950
シリコーン油	322	780	76	1,450	43	2,100	66	1,520
ハイポチオレート (米商品)	173	380	66	1,310	44	2,600	70	760
レシチン	146	230	77	1,150	45	1,850*	105	1,000
ベンチジン	177	27**	78	250**	53	760**	61	360**
カーフェニレンジアミン	120	18**	82	650**	62	2,500	55	153**
ポリオキシエチレンヘキサデシルアミン	—	—	69	1,530	44	1,900*	—	—
モルホリン	—	100	—	2,000	57	3,000	57	1,000
ピリジン	130	95*	83	1,750	66	2,500	59	320**
アニリン	118	110	—	1,800	72	3,000	52	700
エチレンジアミン	164	530	97	1,100*	—	2,400	80	310**
ベンジルアミン	113	200	57	1,600	67	2,350	47	700
トリエチルアミン	99	270	83	2,700	56	2,400	—	180**
ジフェニルアミン	122	110	90	1,700	65	2,350	52	700
シクロヘキシルアミン	100	220	89	1,800	44	2,100	48	300**
2-アミノピリジン	93	110	96	2,500	53	2,200	58	190**
トリエタノールアミン	120	95*	103	1,600	49	1,900*	56	950
β-ナフチルアミン	100	170	80	1,650	69	2,350	83	830

(** は効果特に著しいもの, * は効果の相当認められるもの)

がつて界面活性剤の効果も鉱油の場合と相当に違う。表-2から明らかなようにベンチジンやフェニレンジアミンのような有機アミン類が各種顔料に対して著しく流動性を改善するのは興味深い。おそらく遊離脂肪酸とアミンが反応してきわめて有効な界面活性剤を形成するためと思われる。ただワニスが暗色になり乾燥速度の遅滞する傾向のあるのは欠点である。近時アミン類を中心とした研究が行われ、たとえば¹²⁾プロピレンオキシドとポリエチレンポリアミンをモル比 1:5~2:1 の割合で付加したものが実用化されている。ポリエチレンポリアミンとしてはテトラエチレンペンタミン、トリエチレントリアミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが使用されている。

その他の媒質としてもラテックス中への顔料分散、塩化ビニル樹脂ペースト中への分散など工業的に興味ある問題がたくさんある。たとえばラテックスペイント中でナフタリンスルホン酸ナトリウム-ホルムアルデヒド縮合物が分散を改良し、塩化ビニル樹脂中ではアルキルスルホン酸ナトリウムなどは効果のあることが報告¹³⁾されている。界面活性剤を添加する際各種の方法が採用されている。(1) 顔料-ワニス-活性剤の三成分を最初から混合する方法。

(2) 活性剤をワニス中に溶解または分散させておき、つぎにこれに顔料を加えて練合する方法。(3) 顔料-ワニスの練和物に活性剤を加える方法。(4) あらかじめ顔料粒子を活性剤で塗被する方法があるが、それぞれの方法によつて流動特性に与える影響は相当に異なる¹¹⁾。特に一つの方法が常に有利であるとはいえず、与えられた系でどの方法が最も有効かは個々の場合について検討する必要がある。活性剤の最適添加量は顔料/ビヒクル界面に単分子膜を形成する理論量より多くする必要があり、通常顔料に対して3%以下である。カーボンブラックのように粒子径の小さいものは一般顔料の場合に比し添加量を多くしなければならない。

6. 色材工業における界面活性剤の応用

(1) ペイント、印刷インキ中の顔料の分散をよくし、降伏値を減少させ、流動性を増す。これは上述したとおりである。

(2) 練合能率の増進。乾燥した顔料粒子の凝集塊をビヒクル中にできるだけ分散させることはペイント、インキ製造上最も基礎的なことである。界面活性剤の使用によつて分散速度を向上できるということは昔からしばしばいわれていることであるが、操作上の性格の差から一がいにそうであるということとはできない。三本ロールミルの場合 10μ あるいはそれ以上大きな凝集塊が押しつぶされ、つぎにロール間の $10^5 \sim 10^6 \text{sec}^{-1}$ というような高い rate of shear の下で¹⁴⁾、次第に粒子径が小さくなり最後には 1μ より小さいものとなる。三本ロール上の練肉速度はロール間ゲキ（隙）と回転速度を一定とした場合分散体の塑性粘度とともに増大する¹⁵⁾。

$$t = \frac{A}{dwsU^k}$$

ここで t は単位容量の分散体を練るに要する時間、 A はロールの大きさ、その他の特性に基づく定数、 d は操作中のロール間ゲキ、 w はロールの幅、 s はバックロール周辺速度、 U は分散体の塑性粘度、 k は実験的に求められる定数である。したがって塑性粘度を上昇させる効果を有する界面活性剤の添加は練肉速度を増大させる。高粘度ワニスを使用するとか、顔料濃度を大きくしてこれに有効な活性剤を添加して練合し、十分の練合度が得られたのちにビヒクルをさらに追加して適度の流動性に調節するのが好ましい方法である。

しかしコロイドミルあるいはボールミルの場合は様相は一変する。ボールミルは顔料充テンが比較的小で粘度の低いものに対して広く用いられる練合操作であり、この能率を支配するのは球の動きやすさにかかっているので、塑性粘度、降伏値の低いことが有利である。たとえばグラビアインキのような場合にレシチン、ポリオキシエチレン無機酸エステルなどが有効である。

(3) 顔料の着色力。顔料粒子がこまかく分散するほど粒子の表面積は増加し、表面で反射される光の量が増すので隠蔽力は大となるが、分散が不良で大きな凝集粒子の塊があると内部に光が吸収される傾向が大きくなり隠蔽力は小となる。しかしあまり細か過ぎても、かえって結果は悪く、 $0.2 \sim 0.3\mu$ 程度の粒子径のところで極大点があるといわれる。界面活性剤が有効な分散剤として作用するときインキや塗料の隠蔽力が増し、また着色されたものの色もよい。

(4) 顔料のフラッシング。顔料のウェットケーキを乾燥せずにそのまま水相から油相に移行させる方法で、米国では盛んに印刷インキに応用されているが、わが国でも黄鉛その他のものに次第に採用される趨勢にある。フラッシングを満足に行うためには顔料がすべて水相から液相に移行し、二相がいつまでも乳化状態にあつてはならないし、また顔料が油相によく分散することが必要である。したがって理想的なフラッシング剤は水中における顔料粒子凝集剤、油中における湿潤剤、分散剤としての機能を兼ね備えており、かつ乳化作用があつてはならない。トリエタノールアミンエステル¹⁶⁾はこれらの要求を完全に満足するといわれ、その他モノアミルアンモニウムリシノレート¹⁷⁾、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミンの誘導体¹⁸⁾などがコンジョウのフラッシングに用いられ、また各種陽イオン活性剤¹⁹⁾も応用されている。

フラッシングによつて得られた印刷インキは分散度がすぐれ一般にツヤ、着色力などの点在来品にまさる。その他可塑剤中に顔料をフラッシングしたものは塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂などの着色剤として用いられる。

(5) 顔料ナッセン（捺染）、近時人絹、綿布などにナッセン印刷が盛んに行われるようになったが、染料によるナッセンよりも色があざやかで、日光堅牢度が大きい。なかでも Aridye, Sherdye などは著名である。ナッセンインキは合成樹脂と水のエマルジョンのなかに耐光度の大きい顔料を分散させたもので W/O 型のものが多い。エマルジョンを作る際各種の非イオン活性剤（たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル）、陽イオン活性剤（トリエタノールアミンセッケン）などが応用される。

(6) ゴム、プラスチック中の顔料の分散。ゴム中での亜鉛華、炭酸カルシウム、カーボンブラック、あるいはプラスチック中の着色材の分散状態は製品の強度にも大きな影響を与えるもので、この混合、分散操作に有効な界面活性剤の応用は十分に考えられることである。

7. む す び

以上で顔料分散に及ぼす界面活性剤の役割りについて大要を述べたのであるが、現在のところその界面活性機構に未知の点が多く一般法則を樹立しにくい。このため

全面的な応用が阻害されている感じであり、基礎理論の急速な進歩が特に要望されるゆえんである。

(昭和 32 年 8 月 30 日受理)

文 献

- 1) H. Green, "Industrial Rheology and Structures", p.73-4 John Wiley & Sons Inc., New York (1949)
- 2) C. Gardner, *Official Digest*, **25**, 266 (1953)
- 3) 1) の著書の Chap. 14 (1949)
- 4) F.K. Daniel *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 26~31 (1946)
- 5) R. Denning *et al.*, *Official Digest*, **26**, 37 (1954)
- 6) たとえば, *Am. Ink Maker*, **34**, (2) 57~9 (1956)
- 7) A. Voet, *Am. Ink Maker*, **26**, (6) 31 (1949)
- 8) 1) の著書の Chap. 8

- 9) G. Lower *et al.*, *J. Colloid Sci.*, **8**, 116 (1953)
- 10) 市川, 土橋, 印刷局研究所時報, **7**, 295~301 (昭 30)
- 11) E.K. Fischer *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 336~42 (1943)
- 12) U.S. 2,644,759; 2,644,760
- 13) 安藤, 第一工業製薬社報, [248] 175 (昭 32)
- 14) R.F. Bowles, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, **25**, 179 (1942)
- 15) E.K. Fischer *et al.*, "Colloid Chemistry" Vol. VI, Chap. 14, Reinhold Publishing Corp., New York (1946)
- 16) W. Carr, *J. Oil & Chemists' Assoc.*, **39**, 400 (1951)
- 17) U.S. 2,126,925; Brit. 469,559
- 18) U.S. 2,271,323; 2,271,324
- 19) U.S. 2,192,954; Brit. 499,334

金属のさび止め—特に有極性 さび止め添加剤について

浅 原 照 三*・後 藤 健 一**

Teruzō ASAHARA, Ken'ichi GOTO

1. 結 論

表面活性剤を金属のさび止めに応用することは、その用途から考えて分類してみると、大体つぎのような場合がある。すなわち、

(i) 水溶液系におけるさび止めへの応用

酸洗い、すなわち酸溶液による金属の洗浄に有機さび止め剤として陰イオン活性剤が多く使用され、その工程における腐食を抑制しているし、また酸づけでは鉄鋼の高温加工により生じたミルスケールの酸による除去の際に、地金の過剰の溶解をアルキル・アリール・スルホネート系の活性剤の使用によつて抑制している¹⁾。工業用冷却水、冷凍ブラインなどにはアミン系の化合物や配糖体や chrome glucosate などが用いられ²⁾、その他、ボイラー給水、蒸留器、熱交換器、水力機械などの腐食の抑制にアミン系の添加剤が数 ppm 単位で使用されている³⁾。

(ii) 弱極性、無極性の非水溶媒系におけるさび止めへの応用

これには、機械器具、金属加工半製品、製品などの使用中、格納、輸送などにおける一時的さび止め法として各種の油膜型さび止め油、潤滑油添加剤などがあり、たとえば、 α -メルカプトステアリン酸、 α -第三アミルフェニルモノエタノールアミン、ソルビタンモノオレエー

ト、石油スルホン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウムなど有機酸、アミン、アルコール、スルホン酸塩、金属セッケンエステルなど多数が利用されている⁴⁾。

(iii) 水系、非水系の共存系におけるさび止めへの応用

たとえば、石油井、石油精製装置、タンカー、パイプラインなどにおける腐食の抑制がこれにあてはまるが、ヘキサデシルアミンや⁵⁾、直鎖のアルキル基をもつアミン類などが⁶⁾利用されている。

(iv) 気体フン囲気における応用およびその他の応用例

実用化されているものには、金属部品の包装紙中に気化性さび止め剤として亜硝酸アミンを主体とするものが利用されている⁷⁾。また、金属面の微生物による腐食の抑制に有機さび止め剤が応用されたり、あるいはメッキ¹⁾、塗料などの添加剤にも利用されているが、これらは当面の対象としては片寄るので省略する。

いずれにしても、上述のように有極性の有機物質をさび止め剤として利用することは広い範囲にわたつており、近時ますますその需要と重要性を増してきている。

ところで、水溶液系におけるさび止めの問題では前述の例のように、酸の存在あるいは酸性のブラインなどの問題が多く、その研究は古くから行われているが、最近のものには、Hackerman⁸⁾、Gatos⁹⁾、Hoar¹⁰⁾、Bolognesi¹¹⁾、藤井ら¹²⁾の研究があり、今年のロンドンにおける国際界面活性剤会議にもいろいろ発表されている¹³⁾。邦文の総

* 東京大学生産技術研究所 (千葉市弥生町 1)

** 日本大学工学部 (東京都千代田区神田駿河台)