資 料

展色剤としてのビクトリヤとその原料

UDC
667.5.033.3-129.8
667.622.5:661.862

「アルミナホワイト」について (I)

Transparent white ink for extender of printing ink and
alumina white for raw material of the transparent white ink (I)

伴 繁 雄*・幡 野 昭 五*

BAN Sigeo

HATANO Syôgo

§1. 緒 言

従来「アルミナホワイト」の化学名・組成・構造式・分子式・製法および化学的・物理的諸性質について、内外の顔料関係の専門書籍の記載事項に誤りがあり、また展色剤としての「ビクトリヤ」についての基礎的研究の発表が不十分であることを著者らは痛感している。

一方、顔料およびインキ工業界の最近の傾向は、理論的研究面においても流動学・界面化学・色彩学などの基礎科学の進歩およびそれに伴う各種測定機器の考案により、インキの物理化学的研究が行なわれるようになった。したがって、顔料工業においても、もっぱら顔料のビヒクル中の挙動および適性についての基礎研究が盛んになり、顔料の品質特性とインキの適性との一般的相関々係が究明されつつある。かかる情勢に即応し、著者らは、アルミナホワイトについてその品質の改善と新製品の製造の必要性を痛感し、ここ数年間、専門メーカーの立場からまず基礎研究を行ない、その実体をつかみ、再現性の確実な製造法を決定し、その品質特性との相関々係についてできるだけ客観的に評価するようにつとめ、つぎに述べるような結果を得たので報告する。

§2. アルミナホワイトの名称について

アルミナホワイトとは、無機顔料では最も複雑で特異なものの一つであり、アルミニウム化合物からなる透明性白色顔料または体質顔料の名称である。アルミナホワイトはわが国でも諸外国でもまだ信頼できる製造方法が確立せず、またその化学組成も区々である。したがって、その化学名も水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ ・アルミナ水和物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または水不溶性塩基性硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ などと言われているが、著者らの基礎研究によれば、後述の §4 に示すような、水不溶性四塩基性硫酸アルミニウム二水酸化アルミニウム

$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3]_n$
という一種の無機高分子化合物であることがわかった。

§3. アルミナホワイトの製造方法の概要

アルミナホワイトは可溶性アルミニウム塩溶液とアルカリ溶液との反応生成物であって、現在普遍に行なわれている製造方法は湿式法であり、そのフローシートは図1のとおりで主要工程はつぎの四段階に大別される。

1. 原料溶液調製工程
2. 湿式反応工程
3. ろ過脱水工程
4. 乾燥仕上工程

この外に付随的諸工程はあるが、無機顔料としては比較的工程の簡単なものである。

しかし一般の顔料と同様に製造条件と品質特性との複雑かつ微妙な相関々係があるために工程管理はきわめて

図1 アルミナホワイトのフローシート

* 大明化学工業株式会社

厳重に行なう必要がある。つぎに、各工程順に主要点を述べる。

原料溶液調製工程における原料の種類および品位は一般の化学製品と同様に品質全体に対する重要な製造要因であり、以下の各工程操作に及ぼす影響もきわめて大きく、したがってその選択は総合的に検討すべきである。現在普通に用いられている可溶性アルミニウム塩原料は硫酸アルミニウムであり、JIS K 1423 の2号1種または特1種の品位のもので、なるたけ不純物の少ないものを用い、特殊な場合にはミョウバンのような高純度のものが用いられることもある。一方アルカリ原料はその種類も多く品質の影響も異なり、各メーカーにより適宜選択使用され、通常カセイソーダ・ソーダ灰またはアンモニアなどが広く用いられているが、いずれにしても JIS 規格品程度の品位のものを使用する。

つぎに湿式反応工程においては、原料溶液の濃度および温度は原料の種類によって幾分相違するが、一般に $\text{Al}(\text{OH})_3$ のような金属水酸化物は反応条件により容易にゾルになり懸濁液を形成する。アルミナホワイトはその $\text{Al}(\text{OH})_3$ のコロイド状態の中間生成物であるから当然コロイドになりやすく、高濃度・低温度にするほど反応系中のアルミナホワイト一次粒子は細くなり、極端な場合には系全体がゲル化し塑性を帯び反応が不均一になり口過困難になるばかりか不良品になる。この現象は強アルカリを使用する場合に一層著しい。また逆に低濃度・高温度にし過ぎると反応系はコロイド状にならず、生成一次粒子は生長しやすく粗大粒子になり、品質的にはアルミナホワイトから $\text{Al}(\text{OH})_3$ に移行しその本質を全く消失する。したがっておのずとそれぞれの条件に限界があり、濃度は 20% 以下、温度は 30°C 以下が適当である。この湿式反応工程は沈殿析出を定量的に行なう通常の化学反応とは異なり、反応進行中で最も適当な条件の時に反応を中止するために工程管理がはなはだデリケートで、原料溶液の添加方法・反応温度・反応時間・反応速度・反応 pH およびカキマゼ方法などの化学的・機械的処理要因の変化に伴い、生成一次粒子の形状および化学組成などが変化し、それが品質特性に及ぼす影響はきわめて大きい。つぎに、各原料による反応機構はまだ究明されていないがだいたいつぎのとおりである。

化学的純粋な $\text{Al}(\text{OH})_3$ は過剰のアルカリ性の反応系で pH 8.0 以上でないと生成しない。原料溶液の添加方

法も幾通りかあるが、通常は硫酸アルミニウム溶液中にアルカリ原料溶液をカキマゼながら少量ずつ徐々に添加すると、濃度および添加速度により多少異なるが、反応初期において pH 4.0 まで第一段の pH 飛躍を示し、その後はきわめて緩慢な反応が続き、pH も徐々に増大し、pH 4.7 までは水溶性塩基性硫酸アルミニウムを形成し透明であるが、pH 4.8 付近において逐次、水不溶性四塩基性硫酸アルミニウムになり、さらに pH 5.0 においてアルミナホワイトを形成し、pH 5.2 では沈殿の析出はほとんど完結し Al^{+++} の濃度が極端に減少するため第二段の pH 飛躍を示すようになり、 Fe^{++} および第四属以下の金属水酸化物が不純物としてアルミナホワイト中に混入する。したがって反応系の最終 pH は 5.0~5.1 にとどめ、不純物を溶存しておくことが必要である。ただしカセイソーダのような強アルカリ原料溶液を用いた場合には、反応初期において直ちに水不溶性四塩基性硫酸アルミニウムを形成する。その他の反応温度・反応時間およびカキマゼ方法なども極端な条件で行なうことは好ましくない。

つぎに口過および脱水工程においてアルミナホワイトと溶存不純物とを分離水洗するのであるが、懸濁液であるために一般の顔料に比べてはなはだ口過困難であり、圧口機内での洗浄効果はきわめて悪い。したがって、あらかじめ反応系を希釈して数回デカンテーション洗浄後口過し、再び水を通して洗浄し水分 80% 程度のフィルターケーキにする。さらに圧搾機で加圧脱水して水分 70% 程度のペーストにする。フラッシング用としては特にポリエチレン袋に包装しアルミナホワイトペースト製品にする。通常の粉末製品の場合はつぎの乾燥仕上工程を経る。

乾燥仕上工程はアルミナホワイトの二次粒子の形成と密接な関連があって、製品の品質特性に及ぼす影響が大きくきわめて重要な工程である。乾燥温度・乾燥湿度およびアルミナホワイトの水分などの相関々係がある。アルミナホワイトは成分として約 20% の化合水があり、その一部はきわめて弱い結合をしていて 60~100°C の加熱乾燥により容易に分解放出し品質的トラブルを生ずる。したがって乾燥温度も制限され、60°C 以下の熱風乾燥かまたは天日乾燥で徐々に均一に乾燥することが必要である。乾燥状態はアルミナホワイトの品種によって異なるが、晴天ではだいたい 3~5 日間で外気との平衡水分状態に達し、アルミナホワイトの水分も 23~18% 程度になりそのまま粉碎できるものもある。また乾燥速度が極端に大きい場合にはきわめて強固な凝集を起し、硬い二次粒子になり不良品になる。粉碎工程は需要者側

の要望もあり、できるだけ微粒子にするため超微粉砕機で 250 メッシュ程度まで粉末化する。アルミナホワイトは大気中では比較的安定で分解または潮解などの危険はない。

以上がアルミナホワイトの一般的製造工程の概要であるが、最近印刷インキ・塗料・顔料の各工業界における界面活性剤の応用研究が急速に進歩してフラッシング法の実用化を促し、現在、乾燥・粉砕工程を省略したペースト状態のものが少量ながら市販されている。

§4. アルミナホワイトの性質

1. 化学的性質

a) 組成

アルミナホワイトの化学組成に関してはいろいろの説があって、まだ確定していない。いずれも前述のように化学的純粋な $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ などと称しているが、著者らは相当量の硫酸根・水酸基・化合水の存在を確認している。アルミナホワイトの化学的組成は製造条件によって幾分異なる。現在、市販されている 10 種類の各社製品について成分分析した結果を比較すると表 1 のとおりである。

表 1 からアルミナホワイトの分子式はつぎのようになる。

$$(2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot x'\text{H}_2\text{O})_n \cdots \cdots (1)$$

ただし、 $12 > x' > 9$ ($500)_n > \text{分子量 } M > (446)_n$ となる。したがってアルミナホワイトの組成としては 2 分子の Al_2O_3 に対し比較的強く結合している 1 分子の SO_3 および x' 分子の H_2O があることは確実であり、しかも $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ 分子数の比は化合水に無関係に常に 2 : 1 であることが推定された。また実験式の算出に際しては分子数の比の誤差が比較的大きかったが、これは分析誤差、ならびに、生成一次粒子が吸着性コロイドであるため製造工程において口過および洗浄を完全にすることが至難であり、可溶性硫酸塩または遊離の原料溶液が吸着されているために生じたものと推定する。製造方法により幾分異なるが、だいたい 3~13% 程度である。

つぎに化学構造であるが、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の中間生成物であるから OH 基の存在することは明白である。式 (1) からアルミナホワイトは Al_4 , $(\text{OH})_x$, SO_4 , $x\text{H}_2\text{O}$ の 4 成分が対称的立体結合をなし、単量体を構成しているものであって、その n 個が化合水によって橋カケして立体的に

表 1 市販各種アルミナホワイト製品分析表

試料	実 験 値						実 験 式	式 量
	Al_2O_3	SO_3	$-\text{H}_2\text{O}$	$+\text{H}_2\text{O}$	水溶分	強熱減量		
A	40.5	16.2	20.3	16.7	12.8	52.1	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	500.23
B	39.7	18.1	19.1	16.4	3.7	58.4	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	464.19
C	41.2	17.0	18.9	16.9	3.0	55.0	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	482.21
D	39.8	17.2	18.9		24.2	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	482.21
E	40.0	19.3	21.3		19.4	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	446.17
F	40.4	18.7	18.3		18.3	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	464.19
G	40.5	18.5	18.4		22.7	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	446.17
H	39.3	19.3	21.1		20.3	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	446.17
I	42.0	16.7	19.8		21.5	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	482.21
J	43.3	15.7	23.8		17.9	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	500.23
平均	40.7	17.7	20.3		21.3	—	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot x'\text{H}_2\text{O}$	—

(注) $-\text{H}_2\text{O}$: 弱結合化合水分, $+\text{H}_2\text{O}$: 強結合化合水分

連鎖し巨大分子化した、一種の無機高分子に属するものと考えられ、その生成反応においてもコロイド状の懸濁液を形成すると推定される。その反応機構はきわめて複雑であるが、加水分解によりつぎのように反応する。

① $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸アルミニウム ② $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{SO}_3 \cdot \text{OH})_2$ 水溶性塩基性硫酸アルミニウム

③ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ 水不溶性塩基性硫酸アルミニウム

④ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 水酸化アルミニウム

すなわち、アルミナホワイトは③と④とが H-O-H により橋カケした弱結合物であり、その化学方程式は、

となり、結局アルミナホワイトの分子式はつぎのように表示される。

$$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3]_n \cdots \cdots (2)$$

表 2 推 定 化 学 組 成 百 分 率

分 子 量	実 験 式 $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	成分百分率(%)			分 子 式 $[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	成分百分率(%)			
		Al_2O_3	SO_4	H_2O		Al	SO_4	OH	H_2O
(410.13) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	49.72	19.52	30.76	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	26.31	23.42	41.47	8.80
(428.15) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	47.62	18.70	33.68	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	25.21	22.44	39.73	12.62
(446.17) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	45.70	17.95	36.35	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	24.19	21.53	38.13	16.15
(464.19) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	43.93	17.17	38.90	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	23.25	20.67	36.64	19.44
(482.21) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	42.30	16.60	41.10	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	22.38	19.92	35.28	22.42
(500.23) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	40.77	16.05	43.18	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	21.57	19.25	34.00	25.18
(518.25) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	39.35	15.45	45.20	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	20.82	18.54	32.82	27.82
(536.27) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	38.02	14.93	47.05	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	20.12	17.91	31.76	30.21
(554.29) _n	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	36.79	14.45	48.76	$[\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3]_n$	19.47	17.33	30.69	32.51

ただし、式(2)における分子数および分子量は、前述の式(1)・表1、表2・図2のような推定化学組成百分率図表、水溶分の影響などを考慮すると、 $1 > x > 4$ 、 $(500)_n > M > (446)_n$ となることが推定される。すなわち製造方法により化合水の分子数が変わり、品質も異なり、 100°C で分離しない化合水の存在が推定された。

しかし、これらの理論はいずれも幾つかの仮説のもとに推定したものであるから、これを実証するにはなお今後の研究が必要である。

b) 化学的安定性

化学的には $\text{Al}(\text{OH})_3$ とだいたい似た性質を示し、水には溶けないが、反応直後の生成一次粒子は過剰の強酸

および強アルカリにより容易に溶ける。乾燥により二次粒子に凝集しにくぶん溶け難くなる。また有機媒質とはほとんど反応せず、直接的变化はないが、時に化合水または付着水が作用して、ビクトリヤの透明度に影響することがある。

2. 物理的性質

a) 外 見

アルミナホワイトは白色・無臭・無毒で幾分しゅうれん性のある粉末である。

b) 粒度および硬さ

生成反応系は水懸濁液であって分散一次粒子は電子顕微鏡法による測定では平均 $0.02 \sim 0.1 \mu$ 程度のコロイド粒子である。粉末製品は、口過および乾燥工程中に粒子が成長または凝集した $2 \sim 5 \mu$ 程度の二次粒子で比較的微粒子に属し、水またはビヒクルと混合すると解コウしてだいたい一次粒子程度の大きさの粒子の懸濁液になる。わりあい軟質で粉砕機により容易に所定の粒度まで粉砕できる。

c) 比重および屈折率

比重は $2.35 \sim 2.45$ で比較的小さく、カサが大きく、屈折率は体質顔料中最も小さくて空気に対し $1.47 \sim 1.56$ 、水に対し $1.11 \sim 1.20$ 、アミノ油に対し約 1.00 である。したがって水中でも半透明であり、レーキの体質に使用すると鮮明な着色力の大きいレーキ顔料が得られ、他の顔料にマゼてその増量剤または色合わせの調節などに用いられる。またアミノ油と練肉すると透明になる特性があり、しかも、その懸濁液はアルミナホワイトの濃度によってインキに適当な塑性粘度を与えることができるため、ビクトリヤとして印刷インキの展色剤に広く用いられている。

d) 水素イオン濃度および水分

pH はだいたい $4.0 \sim 6.0$ 程度で弱酸性を示す。また

図 2 推定化学組成百分率曲線

水分は重要な品質特性の一つであり、アルミナホワイトは α 分子の化合物をもっており、その熱分解温度範囲は60~100°Cであるため、化合物と付着している遊離水分との正確な限界は不明確であり、また品種によって幾分異なり、100°Cでも分解しない化合物もある。しかし、通常、大気との平衡水分まで乾燥すると水分は16~25%程度になり、各々の用途に適した水分を保有する特異性がある。

e) 電 荷

一般に顔料の電荷は、その種類・分散媒・濃度などに

表 3 加熱による重量変化

品 種	試 料	加 熱 温 度 (°C)			
		80	100	300	900
A	1	16.7	20.5	37.5	52.1
	2	16.8	19.7	36.9	52.4
	3	15.4	20.6	36.7	51.9
	平 均	16.3	20.3	37.0	52.1
B	1	15.4	19.2	35.6	58.8
	2	16.0	19.0	35.5	57.3
	3	15.1	19.1	35.4	59.3
	平 均	15.5	19.1	35.5	58.3
C	1	16.3	18.8	35.6	54.7
	2	17.2	18.9	36.1	55.6
	3	16.6	18.9	35.8	54.7
	平 均	16.7	18.9	35.8	55.0

図 3 加熱による重量変化曲線

よって分散媒中の顔料の分散性が異なるため、各種文献に記載されている測定結果も測定者によって異なっている。アルミナホワイトは、水中では陽に荷電し、油の誘電率がきわめて小さいため油中の帯電状態は明らかではないが、カチオン活性剤を添加した媒質中ではかすかに陰に荷電しているとの錦織氏の報文もある。一般に誘電率の大きい物体が誘電率の小さい物体に接すると陽に帯電すると考えられている。

f) 物理的安定性

アルミナホワイトは、その化合物中の数分子が弱く結合しているため、耐熱性が比較的弱く、品質に与える温度の影響が大きい。その加熱による重量変化は表 3・図 3 に示すとおりである。

各品種によりいくぶん異なるが、だいたい 60°C 以上に加熱すると弱結合の化合物 ($-H_2O$) の一部が徐々に分解放出され、しだいに硬質のサラサラした粉末となり、100~300°C において残りの化合物 ($+H_2O$) と (OH) 基とを分解放出して $2Al_2O_3 \cdot SO_3$ になる。さらに 650~850°C において SO_3 が分解され $2Al_2O_3$ となり、1000°C 以上に長時間加熱すると酸およびアルカリに対してきわめて安定な $\alpha-Al_2O_3$ に変化する。しかし、常温では相当長期間放置しておいてもわりあい安定である。

§5. ビクトリヤの印刷適性とアルミナホワイトの品質特性との関連々係について

ビクトリヤは印刷インキの展色剤でありかつ透明印刷インキであるから印刷インキとしての適性を具備することが必要である。また、ビクトリヤはアルミナホワイトを主原料としているために、その品質とはきわめて密接な関連々係があるが、その各々について述べることはもちろん不可能なことであるから、特に実験的に関連々係を究明したものについて重点的に述べる。

1. 光学的性質との関連々係

ビクトリヤの色・光沢・透明度は最も重要な用途適性の一つである。その色は、従来から一般にアメ色のものが良いと言われているが、これはビヒクルであるワニスの色とアルミナホワイト中に微量混入している Fe_2O_3 の色とがローラーにより混合された結果呈色したものであって、むしろビヒクル自体の色を呈するものほど理想的である。

光沢・透明度はアルミナホワイトの品質特性中でも特に化合物と密接な関係があり、適当な水分限界範囲が必要である。ビクトリヤの不透明性は、アルミナホワイトの化合物の分解または化合物以外の遊離水分の存在に基因するものであり、しかも、化合物の結合力が比較的弱

いたために耐熱性が弱く、しばしばビクトリヤ製造中の品質的トラブルの原因になっているので、その機構を究明するために、市販アルミナホワイト数種類について水分

表 4 各種アルミナホワイトの水分とビクトリヤの光学的性質との関係

品 種 水分%	A	B	C	D	E
16	△	×	×	×	×
17	△	×	△	×	×
18	○	△	△	△	△
19	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	○
21	○	○	○	▲	▲
23	▲	▲	▲	▲	▲
24	▲	▲	▲	×	×
25	▲	×	▲	×	×
26	▲	×	×	×	×
27	▲	×	×	×	×
28	×	×	×	×	×

(注) ○：良 好
△：わずかに白濁 (過乾現象)
▲： " (不乾現象)
×：完全白濁

図 4 各種アルミナホワイトの水分とビクトリヤの光学的性質との関係

とビクトリヤにしたときの色・光沢・透明度との関係について実験し、表 4・図 4 に示す結果を得た。

すなわち、アルミナホワイトの最適水分限界範囲は、各品種によりいくぶん異なり、25~16% で透明になるものもあるが、平均して 21~18% であって、その標準値は 20% であることを確認した。なお、§ 4 に述べたようにアルミナホワイトの化合物は 4~7 分子で、その水分百分率は 16.2~25.2% となり、実験値と一致していた。

したがってアルミナホワイトの水分が限界範囲以上の場合には、化合物以外の付着している遊離水分 (湿分) があるため、練肉により、ビクトリヤ中ではワニスに対し W/O 形乳化現象を呈して分散するから、ビクトリヤは白濁し、光沢・透明度が低下する原因になる。このような場合には、50~60°C の加熱ローラー、またはフラッシュャーによる真空乾燥によって、ビクトリヤ全体をできるだけ低温で徐々に均一に乾燥して故障を直すことができる。しかしアルミナホワイトの水分が限界範囲以下になることは、過熱乾燥により化合物の一部が分解放出されたためであり、当然化学構造が変化し、品質特性を消失するため、ビクトリヤは本質的な故障を起すようになり、もはや直すことはできなくなる。故にビクトリヤの製造には絶対に 60°C 以上にならないように、ローラー練肉法ではローラーの過熱に、フラッシング法では真空乾燥時のビクトリヤの温度に、十分注意して操作することが必要である。

つぎにビクトリヤの水分について考察すると、実際には各インキメーカーによって使用原料の種類・製造方法およびビクトリヤの適性についての要求事項の重要度などが各々異なるため一概には規定できないが、基本的要因はアルミナホワイトの水分およびワニスの添加比率の二つであり、その他の付随的要因としては、ローラー練肉法では練肉中の水分の蒸発による目減り、フラッシング法ではアルミナホワイトペーストの水分測定誤差の影響などがある。したがって、アルミナホワイトの化合物を基準にして各条件を理論的に考察すると、各種アルミナホワイトの最適水分限界範囲は平均 21~18%、吸油量は 80~100% であるから、その範囲内でのビクトリヤの水分を算定すると各々つぎのとおりとなる。

a) アルミナホワイトの水分を基準にしワニスの添加比率のみを変化した場合のビクトリヤの水分

表 5・図 5 に示すように、ビクトリヤの水分はアルミナホワイトの水分に比例しワニスの添加量に反比例する。それで、ワニスの添加比率 60~120% における、アルミナホワイトの水分 21~18% の場合のビクトリヤの

表 5 アルミナホワイトの水分・ワニスの添加比率・ビクトリヤの水分の相関々係 (a)

ワニス添加比		アルミナホワイト化合水分 (%)										
含水物 基準比	無水物 基準比	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
60	75	9.4	10.0	10.6	11.3	11.9	12.5	13.1	13.8	14.5	15.0	15.6
80	100	8.3	8.9	9.4	10.6	10.6	11.1	11.7	12.2	12.8	13.3	13.9
100	125	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0**	11.5	12.0	12.5
120	150	6.8	7.3	7.7	8.2	8.6	9.1	9.5	10.0*	10.4	10.9	11.3

計 算 例

* 水分 22% のアルミナホワイト 100 をワニス 120 で練肉した場合、その重量比はつぎのとおりである。

アルミナホワイト無水物……………78
水分……………22
ワニス……………120
ビクトリヤ収量……………220

∴ ビクトリヤの水分 $\frac{22}{220} \times 100 = 10\%$

** ワニス 100 で練肉した場合

アルミナホワイト無水物……………78
水分……………22
ワニス……………100
ビクトリヤ収量……………200

∴ ビクトリヤの水分 $\frac{22}{200} \times 100 = 11\%$

図 5 アルミナホワイトの水分・ワニスの添加比率・ビクトリヤの水分の相関々係 (a)

最適水分は 13.1～8.2% となる。しかし実際にはローラー練肉法では目減りによる誤差があるため、ビクトリヤの水分は計算値よりもいくぶん低くなる傾向がある。

b) 水分 20% のアルミナホワイトに対するワニスの添加比率を基準にし、アルミナホワイトの水分のみを変化した場合のビクトリヤの水分

これはアルミナホワイトペーストを用いるフラッシング法において常に付随して起る重要な問題であって、その相関々係を表 6・図 6 に示す。

ワニスの添加比率 60～120% における、アルミナホワイトの水分 21～18% の場合のビクトリヤの水分は 13.2～8.1% となる。通常のアルミナホワイトペーストの水分は 70% 程度であるから、フラッシングに際しては、あらかじめペースト中の水分 20% のアルミナホワイト分および遊離水分を算出し、真空乾燥により遊離水分の

みを除去するように操作することが必要である。ことにローラー練肉法と異なり、任意に遊離水分を除去するのであるから、目減りによる誤差は考慮する必要がなく、だいたい理論的に操作できる。なお、この場合には表 5 に比べて、同一アルミナホワイトの水分でもワニスの添加比率の算出基準が異なるために、ビクトリヤの水分は ±0.1% 程度相違する。

ペーストの水分測定誤差も、ワニスの添加比率を相対的に変化するため、ビクトリヤの水分に影響するが、通常 ±0.1% 以下であるからほとんど問題はない。

以上のように、ビクトリヤの製造においては、アルミナホワイトの水分およびワニスの添加比率を考慮し、ビクトリヤの水分が最適水分限界内にあるように、注意して操作することが必要である。

2. 印刷適性ととの相関々係

印刷適性とは、いわゆる「調子」を意味し、具体的には印刷工程中の作業適性および光学的性質の両者を含む

図 6 アルミナホワイトの水分・ワニスの添加比率・ビクトリヤの水分の相関々係 (b)

表 6 アルミナホワイトの水分・ワニスの添加比率・ビクトリヤの水分の相関々係 (b)

アルミナ ホワイト 水分 (%)	ワニス添加比 (%)		60		80		100		120	
	ワニス	ビクトリ	ワニス	ビクトリ	ワニス	ビクトリ	ワニス	ビクトリ	ワニス	ビクトリ
	添加比	ヤ水分	添加比	ヤ水分	添加比	ヤ水分	添加比	ヤ水分	添加比	ヤ水分
70	22.5	57.1	30.0	53.8	37.5	50.9	45.0	48.2		
60	30.0	46.2	40.0	42.8	50.0	40.0	60.0	37.5		
50	37.3	36.2	50.0	33.3	62.5	30.7	75.0	28.4		
40	45.0	27.6	60.0	24.9	75.0	22.8	90.0	21.4		
30	52.5	19.7	70.0	17.6	87.5	16.0	105.0	14.6		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		
22	58.5	13.7	78.0	12.4	97.5	11.1	117.0	10.0		
21	59.3	13.2	79.0	11.7	98.5	10.6	118.4	9.6		
20	60.0	12.5	80.0	11.1	100.0	10.0*	120.0	9.1		
19	60.6	11.8	81.0	10.5	101.2	9.5	121.5	8.6		
18	61.5	11.1	82.0	9.9	102.5	8.9**	122.9	8.1		
17	62.3	10.5	83.0	9.3	103.8	8.3	124.5	7.6		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		
10	67.5	6.0	90.0	5.3	112.6	4.7	135.0	4.2		
0	75.0	0.0	100.0	0.0	125.0	0.0	150.0	0.0		

ものである。本報では、主としてビクトリヤの作業適性について、初歩的な方法ではあるが今までの測定結果に基づき、アルミナホワイトの品質特性との相関々係について述べる。インキの作業適性はきわめて重要な性質であるのに、従来はとかくあいまいな術語で経験的にばく

表 7 市販体質顔料の流動特性

流動特性		I. C	S	Y. V
試料				
アルミナホワイト	A	19.6	2.5	1429
"	B	25.9	9.7	74
"	C	23.7	6.1	223
"	D	26.0	10.7	67
"	E	26.2	11.0	60
"	F	25.9	10.2	70
"	G	26.2	10.6	65
"	H	23.9	7.3	164
"	I	21.1	2.4	1200
"	J	17.9	2.1	2200
沈降性硫酸バリウム		27.0	4.0	127
表面処理炭酸カルシウム	CC	24.2	1.2	530
"	DD	29.2	5.4	103

(注) R. T. 15~18°C, R. H. 54~60%
練肉比率; 試料 2g : 4号ワニス 2g
フーバーマラー 150 lb 400 回転
I. C; Intercept (mm)
S; Slope (mm/分)
Y V; Yield Value (dyne/cm²)

計算例

* ベースト中の 20% 含水アルミナホワイト 100 に対しワニス 100 を添加し、フラッシングを行ない、徐々に脱水してアルミナホワイトの水分を 20% にした場合の重量比はつぎのとおりである。
アルミナホワイト無水物……80
水分……………20
ワニス……………100
ビクトリヤ収量……………200
∴ ビクトリヤの水分

$$\frac{20}{200} \times 100 = 10\%$$

** アルミナホワイトの水分を 18% にした場合の重量比は、水分は徐々に脱水されるが無水物の重量は変化しないため、つぎのとおりである。

アルミナホワイト無水物…80.0
水分……………17.6
ワニス……………100.0
ビクトリヤ収量……………197.6
∴ ビクトリヤの水分

$$\frac{17.6}{197.6} \times 100 = 8.9\%$$

ぜんと判断していたが、最近インキの物理化学的研究が急速に進歩して流動学的に究明されるようになり、適当な各種機器によって塑性粘度・降伏値・弾性・チキソトロピーなどの諸性質を測定・解析し、インキの複雑な流動特性を客観的に評価するようになった。しかし、まだ完全な理論が確立していない現状であって、JIS では

図 7 市販体質顔料の流動特性

きわめて一般的方法で規定しているに過ぎない。したがってビクトリヤの印刷適性の判定については、その流動特性をできるだけ数量的に評価するために、最も簡便な方法を取り、フーバーマラーおよびスプレッドメーターを用い、市販アルミナホワイト粉末数種類とその他の体質顔料とについて、同一条件における相対値を測定し、表7・図7に示す結果を得た。

アルミナホワイトの品種によりビクトリヤの流動特性はきわめて広範囲に変動し、一般に一次粒子の比較的大きいものほど吸油量・塑性粘度・降伏価が小さく、「ヒキ」が長くなる傾向があることを確認した。また他の体質顔料と比べて、吸油量の範囲が広く、同程度の塑性粘度のものよりもはるかに「ヒキ」が長く降伏価が小さくて流動特性が良い。ただし総合的印刷適性については別問題である。

表8 アルミナホワイトの水分とビクトリヤの流動特性との関係

水分	試料 A			試料 C		
	I. C	S	Y. V	I. C	S	Y. V
20	20.1	1.9	1030	21.0	3.5	440
25	22.0	3.3	480	23.3	5.3	230
30	23.7	5.1	230	25.0	7.0	130
35	25.4	7.2	105	26.5	8.5	120
40	27.0	10.0	40	27.8	9.6	50

(注) R. T. 28°C, R. H. 71%

図8 アルミナホワイトの水分とビクトリヤの流動特性との関係

ビクトリヤの流動特性は、もちろんアルミナホワイトに対するワニスの添加比率によって変化するが、これはビクトリヤ中のアルミナホワイトの濃度が変化するためであり、アルミナホワイトの水分も影響する。その関係は表8・図8に示すとおりである。

流動特性値の変化率はアルミナホワイトの品種によりいくぶん異なるが、一般にアルミナホワイトの水分は吸油量・塑性粘度・降伏価に反比例して「ヒキ」に比例する。ことに水分 25% 以上になるとその影響は無視できない。

つぎに、ビクトリヤの粘着性はある程度流動特性から推定できるが、一般に降伏価に比例している。オフセットインキに使用した場合の耐エッチ液性は、通常、リン酸ゴム液中での耐乳化性によって判定しているが、表8の各ビクトリヤについて純水に対する耐乳化性を試験した結果においても、降伏価の大きいものほど耐水性が良い傾向を示した。しかし、リバリングは反対に降伏価に反比例していた。

以上の各印刷適性はいずれもビクトリヤの塑性粘度・降伏価・チキソトロピーなどの流動学的性質によってだいたい支配される傾向がある。したがってアルミナホワイトの品質に応じてワニスの種類・添加量を変えることによりある程度は調節できる。

ビクトリヤの印刷適性中、アルミナホワイトの品質およびビクトリヤの製造方法に特に影響されるものに練和度がある。これはビクトリヤの光学的性質・印刷適性・保存中の変化などに広範囲に影響するものであり、きわめて重要な適性の一つである。アルミナホワイトは、すでに述べたように、製造方法によって一次粒子・二次粒子の性状が極端に異なるため、ワニスに対する湿潤性・浸透・解コウなどの界面化学的性質ならびに水分・硬さ・粒度・吸油量などの物理的性質が異なり、ワニス中への分散状態が機械的手段によって異なるためである。

一般にアルミナホワイトの一次粒子は水中では陽に荷電し、比較的安定な分散系を形成する親水性コロイドであるが、製造条件によっては容易に凝固沈降する疎水性のものもある。通常、一度経過・乾燥した二次粒子は一次粒子よりもはるかに親油性化し、ローラー練肉法により完全にワニス中に分散する。しかし品種によっては一次粒子がきわめて小さく親水性が強く容易に沈降しないで全く安定した分散をし、二次粒子は化合水の影響もあって強い凝固作用を起しきわめて硬くなるものもある。この種のものは微粒子であって分子間の吸引力が強く、ちゅう密な凝集をし、粒子間の空気が多くなり、ワニスに対する湿潤性が低下し、アグリゲーションしやすい。

表 9 各種市販アルミナホワイト粉末製品の品質とビクトリヤの印刷適性との相関々係

品質および適性		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
アルミナホワイト	外 見	純白色粉末状	純白色粉末状	純白色粉末状	純白色粉末状	純白色粉末状	純白色粉末状	淡赤白色粉末状	純白色粉末状	純白色粉末状	淡赤白色粉末状
	硬 さ	幾分硬質	軟 質	軟 質	軟 質	軟 質	軟 質	軟 質	軟 質	幾分硬質	幾分硬質
	粒度(メッシュ)	250以下	250以下	250以下	250以下	250以下	250以下	250以下	250以下	150	150
	水分含有量(%)	20.8	19.7	20.6	20.2	19.8	20.5	18.4	19.5	20.2	23.2
	不純物含有試験	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解	3 N HCl に完全に溶解
	pH	5.5	4.2	5.0	4.0	4.0	4.2	4.0	3.8	5.1	5.0
ビクトリヤ	色	4号ワニスより幾分赤味	4号ワニスと同様	4号ワニスと同様	4号ワニスと同様	4号ワニスと同様	4号ワニスと同様	淡赤カッ色	4号ワニスと同様	4号ワニスより幾分赤味	赤カッ色
	光 沢	優	優	優	優	優	優	良	優	優	良
	透 明 度	"	"	"	"	"	"	白 濁	"	"	"
	練 和 度	良	"	"	"	"	"	優	"	"	"
	粘 着 性	優	良	"	良	良	良	良	"	"	"
	湿 潤 性	良	"	良	"	"	"	"	良	良	"
	流動性	19.6	25.9	23.7	26.0	26.2	25.9	26.2	23.9	21.1	17.9
	傾 斜	2.5	9.7	6.1	10.7	11.0	10.2	10.6	7.3	2.4	2.1
	降 伏 価 (dyne/cm ²)	1429	74	223	67	60	70	65	164	1200	2200
	水 負 け	無 し	無 し	無 し	微候あり	水負けする	微候あり	微候あり	無 し	無 し	無 し
	リ パ リ ン グ	わずかに微候あり	"	"	無 し	無 し	無 し	無 し	"	"	"
	白 亜 化	無 し	"	"	微候あり	白亜化する	微候あり	微候あり	"	"	"
	吸 油 量 (%)	120	60	100	55	55	60	55	100	110	130

(注) R. T. 15~18°C, R. H. 54~60%, 練肉比率 試料 2g: 4号ワニス 2g, フーバーマラー 150 lb 400 回転

このような懸念のあるものについてはむしろ適当な表面活性剤(II)において詳述するとともにフラッシングすればきわめて練和度の良いビクトリヤが得られる。ただしフラッシングした場合には、分散粒子が小さくなり表面積が増加するために、吸油量も増加する。また、完全に分散しているビクトリヤでもワニスが酸化して、保存中にフロキュレーションを起しリパリングすることがある。

3. その他の印刷適性との相関々係

その他の適性には印刷効果・堅ろう性などがあるが、アルミナホワイトとは間接的にしか関係しないため省略する。ただし、一般に一次粒子の小さいアルミナホワイトを用いたビクトリヤほど白亜化を起さない傾向がある。

§6. 結 言

アルミナホワイトは化学的・物理的の多数の要因が微妙に相関連しているため、その品質が複雑であり、ビク

トリヤの印刷適性にいろいろに影響することを総括的に示した。したがってアルミナホワイトの品種によりビクトリヤ製造の最適条件が異なり、特にアルミナホワイトの化合水に起因する最適水分限界は品種によって異なり、ビクトリヤの適性におよぼす影響はきわめて大きい。

従来、ほとんど未開拓であったアルミナホワイトの基礎分野について、その一端を究明するとともに他の顔料との特異性を指摘した。また、著者らは専門メーカーの立場からビクトリヤの印刷適性とアルミナホワイトの品質特性との相関々係について論及した。なお各種市販アルミナホワイトについての組成分析・印刷適性および流動学的特性について研究して各メーカー・製造方法の相違により著しい相違のあることを述べた。

基礎・応用の両面からアルミナホワイトの品質向上に努力を続けている著者らは、その被覆加工とフラッシングとについての研究を念願していたが、これについては(II)に述べる。