資 料

展色剤としてのビクトリヤとその原料 ^{UDC} 667.622.5:661.862 「アルミナホワイト」について(第2報)

(新しい研究課題としてのアルミナホワイトのコーティング
およびフラッシングについて)

Victoria for extender of Printing ink and Aluminawhite for
raw materials of Victoria (2)

(New studies on the coating and flushing of Aluminawhite)

伴 繁 雄*・幡 野 昭 五*

BAN Sigeo

HATANO Syôgo

1. 緒 言

著者らはすでに第1報**として、「アルミナホワイト」の呼称・組成・構造式・分子式・製造法の概要・化学的および物理的性質・ビクトリヤの適性とアルミナホワイトの品質特性との相関関係等について、その基礎的研究を発表し、一般顔料のそれと著しい相違点および特性をもっていることを報告した。

この報文は最近の印刷インキおよび顔料工業の飛躍的發展に伴う技術的・品質の推進に答え、新しい研究課題としてのアルミナホワイトのコーティングおよびフラッシングについて、一般顔料中の難問^①一つである本問題を解決すべく、ここ数年間アルミナホワイトに対する界面活性剤の応用研究に終始してきた。まず、予備的にアルミナホワイトのコーティング試験方法を確立し、処理方法効果的界面活性剤の種類および溶解性・効果の測定および判定方法を明らかにし、ついで湿式ならびに乾式コーティング試験結果を比較検討した。また、アルミナホワイトのフラッシング試験方法として適切なフラッシング方法の選定・効果的な界面活性剤の種類および溶解性・効果の測定および判定方法等を究明し、フラッシング要因と油水置換状態との相関関係・ビクトリヤ中の最適水分含有限界・フラッシュ剤の使用量およびフラッシング機構についての一考察を取りまとめて次に述べるような

結果を得たので報告する。

2. アルミナホワイトのコーティング試験方法

2-1 処理方法

本試験においては処理方法を界面活性剤の添加方法により、一応、湿式と乾式の二つに大別し、つぎのように分類した。

湿式表面処理方法

A法：原料溶液中に可溶または分散性界面活性剤を添加する方法

B法：生成反応直後の懸濁液中に可溶または分散性界面活性剤溶液を添加する方法

C法：顔料のフィルターケーキ中に可溶または分散性界面活性剤を添加する方法

乾式表面処理方法

A法：乾燥アルミナホワイトの粉碎時に界面活性剤を添加する方法

B法：顔料とビヒクルとの練合時に界面活性剤を添加する方法

2-2 供試界面活性剤の種類および溶解性

本試験に使用した主なる供試界面活性剤の種類および溶解性は表1に示すとおりである。特に湿性表面処理方法においては界面活性剤の溶解性が基礎要因であるため、あらかじめ各溶媒に対する溶解性を測定し適宜選択して使用した。

2-3 効果の測定および判定方法

一般に、顔料の表面処理による影響はその程度の差は

* 大明化学工業株式会社

昭 34.10.29 受理

** 本誌 33[7] 316~325 (1960)

表 1 供試界面活性剤の種類および溶解性

界 面 活 性 剤 の 種 類			溶 解 性				
分 類	化 学 組 成	商 品 名	水	ア マ ニ 油	硫 酸 ル ミ ニ ウ ム 溶 液	ア ル ミ ン 酸 ソ ー ダ 溶 液	ア ル ミ ナ ホ ウ イ ト 懸 濁 液
非 イ オ ン	ポリエチレングリコールオレイルアルコールエーテル	ノイゲン HC	○	△	○	○	○
	ポリエチレングリコールアルキルフェニールエーテル	〃 EA 80	△	△	△	×	△
	〃	〃 EA 141	○	○	△	○	○
	ポリエチレングリコールアルキルエーテル配合	〃 EM301	○	○	○	○	○
	ポリエチレングリコールオレイン酸エステル	〃 ES 90	△	○	△	△	△
	ポリエチレングリコールオレイルエーテル	〃 ET 120	△	○	△	△	△
	ポリエチレングリコールラウリルエーテル	〃 ET 190	○	○	△	△	△
	ソルビタンセスキオレエート	ソルゲン 30	×	○	×	×	×
	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	エマルゲン 106	△	○	△	△	△
	ポリオキシエチレンセチルエーテル	〃 210	△	○	×	○	△
	ポリオキシエチレンオレイルエーテル	〃 408	△	○	×	△	△
	ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル	〃 905	△	○	△	△	△
	ソルビタンモノステアレート	エマゾール 310	×	○	×	×	×
	ソルビタンモノオレエート	〃 410	×	○	×	×	×
カ チ オ ン	第四級脂肪アンモニウムクロライド	コータミン C	○	△	○	○	○
	〃	〃 18D	○	○	△	△	△
	〃	〃 24P	○	○	○	○	○
	〃	〃 86P	○	○	○	○	○
	脂肪アミン	ファーマミン 18D	×	○	×	×	×
	〃	〃 24	×	○	×	×	×
	アルキルオキシメチルピリジニウムクロライド	ソフテックス KVB	△	○	△	△	△
	第四級脂肪アンモニウムクロライド	〃 KW	△	○	△	△	△
	脂肪アミン酢酸塩	アセタミン 24	○	○	×	×	×
	第四級脂肪アンモニウムクロライド	カチオン M ₂	○	○	○	○	○
	第一級脂肪アミン酢酸塩	〃 SA	△	○	×	△	×
	第四級脂肪アンモニウムクロライド	〃 FB	○	○	○	○	○
	〃	〃 PB	○	○	○	○	○
	〃	カチオーゲン L	○	○	○	○	○
	アルキルピリジニウムクロライド	〃 H	○	○	○	○	○
ア ニ オ ン	オレイン酸トリエタノールアミン	ネオコール OT	△	○	△	△	△
	アルキルナフタレンスルホン酸塩	ベレックス NB	△	○	△	△	△
	高級アルコール硫酸エステル塩	エマール 40	△	○	△	△	△
	アルキルアリルスルホン酸ソーダ塩	ネオベレックス	○	○	△	△	△
	ナフタレン特殊縮合物	デモール N	○	○	○	○	○
	オレフィン酸サルフェート	ティポール 515	○	○	△	△	△
そ の 他		ステアリン酸	×	○	×	×	×
		オレイン酸 P	×	○	×	×	×
		〃 T	×	○	×	×	×

(註) 表中 ○:可溶性, △:分散性, ×:不溶性を示めす。

表2 顔料と分散系の諸性質

性 質	分散状態	凝結状態
顔 料 の ぬ れ	良 好	不 良
" 吸 液 量	小	大
分 散 系 の 沈 降 溶 積	小	大
" 沈 降 速 度	小	大
" 付 着 張 力	大	小
" 界 面 張 力	小	大
" 粘 度	小	大
" 降 伏 価	小	大
" 揺 変 性	小	大

あるが、製造工程・顔料の品質および印刷インキの適性などに対してきわめて広範囲に及ぶものである。なお理論的には大体表2に示すような顔料の品質特性とインキの適性との相関関係が究明されている。

したがって顔料のビヒクルに対する湿潤性または分散性を測定することによって、その他の適性についてもある程度推測が可能である。しかしその湿潤性または分散性を直接測定することはきわめて至難であり、一般にはいろいろな間接的方法によって測定されている。

本試験においても、アルミナホワイト・水・アマニ油の三者間の界面張力と付着力との相関関係からして、各試料の二液中への分布を測定することによって間接的にアマニ油に対する湿潤性を比較判定した。

すなわちアルミナホワイトと水およびアマニ油の界面張力をそれぞれ γ_{AW} ・ γ_{AO} とし水とアマニ油の界面張力を γ_{WO} とすると、アルミナホワイトの二液に対する付着仕事の大小の比較からして

$\gamma_{AW} > \gamma_{AO} + \gamma_{WO}$: の場合はアルミナホワイトはアマニ油中に移行し

$\gamma_{AO} > \gamma_{AW} + \gamma_{WO}$: の場合はアルミナホワイトは水中に移行し

$\gamma_{WO} > |\gamma_{AO} - \gamma_{AW}|$: の場合はアルミナホワイトは二液の界面に集まる。

故に測定に際しては同一試料について、水→油への転相率 (Flushability) および油→水への転相率 (Bleed) の二通りの測定を行なった。その測定方法は次のとおりである。

(a) フラッシュアビリティの測定方法

試料をあらかじめ 250 メッシュ以下に粉碎し、その 1g を口径 20mm、容量 50cc の比色管に取り、水 45cc を加えせんをして激しく上下に振とうし、なるべくカイ膠分散したのち、更にアマニ油 5cc を滴加し、湯浴中に 60°C 程度にあたためながら再び約 100 回激しく上下

に振とうし、暫時放置後底部の水相中の試料の沈降容積を測定する。別の比色管にて試料 1g の水相中の沈降容積を測定し、試料の水→油転相率を算出し、その値の大きいものほどフラッシュアビリティが良く効果的であると判定した。

(b) ブリード測定方法

フラッシュの場合と全く反対の操作により測定し、試料の油→水転相率の小さいもの程ブリードし難く効果的であると判定した。

また湿潤性の検定のため、その他の測定として製造工程中の生成一次粒子の状態の変化および二次粒子への過程の状態などを考察するため、反応直後の懸濁液の沈降速度、口過速度および乾燥速度を測定した。更にアルミナホワイトの品質およびビクトリヤの適性の変化を考察するため、練和度・吸油量・光学的性質・印刷適性などについて重点的に測定し、それぞれ無処理の標準試料の測定値と比べて効果を評価判定した。

3. アルミナホワイトのコーチング試験結果

3-1 湿式コーチング試験結果

各種界面活性剤による湿式表面処理試験においては界面活性剤が被添加溶液に対し、可溶性または分散性であることが絶対的な基礎要因であるため、あらかじめ表1に基づき適当な界面活性剤を選択し各々の効果について測定した。次に各試験結果を適宜実験例を示しながら総合的に述べる。

(a) 効果的界面活性剤の種類

同一界面活性剤を使用しても、その処理方法によってその効果の度合が幾分異なるが、効果的界面活性剤の種類については大体同じ傾向を示している。したがって最も一般的な湿式B法による試験結果例について述べることにする。

生成反応直後の懸濁液中の化合水分 20% をもつアルミナホワイト分に対し (以下、報文中のアルミナホワイトの比率基準は 20% 含水物を示す) 1% の界面活性剤溶液を添加し、約 30 分間カキマゼて処理した場合の各種界面活性剤の効果を比較し、表3に示すような結果を得た。但しアルミナホワイトの懸濁液中の濃度は約 6.2 % である。

本試験においては溶解性以外の点ではいろいろな特徴のある各種の界面活性剤を使用したのであるが、表3に示すように、アルミナホワイトのコーチング試験においても、界面活性剤の種類と処理効果とは系統的、通則的な相関関係がなくきわめて特異的であることが明確である。

表 3 各種界面活性剤による湿式コーティング試験結果一覧表

実験 番号	界 面 活 性 剤		アルミナホワイトの品質							ビクトリヤ の 適 性		
	種 類	商 品 名	沈 降 速 度	口 過 速 度	乾 燥 速 度	練 和 度	吸 油 量	フ ラ ツ テ シ ユ	ブ リ ー ド	質 光 学 的 性	流 動 特 性	耐 乳 化 性
1	非 イ オン	ノイゲン EA 80	△	△	△	○	△	○	△	○	△	×
2		〃 EA 141	×	△	△	△	×	△	△	△	×	×
3		〃 EM 301	○	△	△	○	△	◎	◎	○	○	○
4		〃 ET 190	△	△	○	△	△	△	△	○	△	×
5		エマルゲン 106	×	×	○	△	×	△	△	○	△	×
6		〃 210	○	△	○	△	△	△	△	○	△	×
7		〃 408	×	△	△	△	△	△	△	○	△	×
8		〃 905	△	△	○	△	△	△	△	○	△	×
9	カ チ オン	コータミン C	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△
10		〃 18D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
11		〃 24P	×	△	△	○	○	○	○	○	○	△
12		〃 86P	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○
13		ソフテックス KVB	△	○	△	○	○	△	△	○	△	△
14		〃 KW	△	×	△	○	△	△	△	○	△	△
15		カチオン M ₂	△	△	△	○	○	◎	◎	○	○	○
16		〃 FB	△	△	△	○	△	△	△	○	△	△
17		〃 PB	△	△	△	○	△	◎	◎	○	△	○
18		カチオーゲン L	△	△	○	△	△	○	○	○	○	△
19		〃 H	×	△	○	○	×	○	○	×	×	△
20	ア ニ オン	ネオコール OT	○	○	○	○	△	◎	◎	×	△	○
21		ペレックス NB	○	△	△	△	△	△	○	○	△	×
22		エマル 40	△	△	△	○	○	○	○	○	△	×
23		ネオペレックス	○	△	○	○	△	◎	◎	○	△	○
24		デモール N	△	△	△	○	△	△	△	○	△	△
25		ティボール 515	○	○	○	○	△	◎	◎	○	△	○

注) ◎: 極めて効果的 ○: 効果的 △: 効果不明 ×: 幾分劣る

したがって確実な効果を期待するには、あらかじめ個々について実験的に総合的效果を比較測定してから使用するより方法がない。

すなわち使用量 1% の場合のアルミナホワイトの湿潤性に対して効果的な界面活性剤の種類は非イオン系では全般的にはほとんど効果がなく、わずかにポリエチレングリコールアルキルエーテル配合の 1 種 (ノイゲン EM 301) のみが全く特異的に効果的であった。

カチオン系では各々効果の度合は異なるが、大体第四級アンモニウム塩類 (コータミン類・カチオン類) およびピリジニウム塩の 1 種 (カチオーゲン H)、アニオン系ではオレイン酸トリエタノールアミン類 (ネオコール OT)、アルキルアシルスルホネート類 (ネオプレックス・ベレックス NB) および硫酸エステル類 (エマル

40・ティボール 515) などが比較的に効果があった。即ち界面活性剤を用途別に分類して考察すると、一般に乳化剤は界面張力を極端に小さくするため、水・アルミナホワイト粒子・アマニ油の三者の乳化現象を起こすのみで、アルミナホワイト粒子はアマニ油中に移行しないため不適当であり、むしろ親油性の分散剤または湿潤剤の方が効果的であった。その点、特に (ノイゲン EM 301)・(カチオン M₂)・(カチオン PB)・(ネオコール OT)・(ネオベレックス) および (ティボール 515) の 6 種類は適当な界面張力のもとに完全にアマニ油中に移行し効果的であると判定する。

次に他の効果との相関関係について述べると、生成一次粒子の懸濁液中の分散性の変化に対して前述の 6 種類の界面活性剤が幾分凝集性を呈した程度であり、外観的にはほとんど変化は認められなかった。沈降速度はアルミナホワイトの濃度約 6.2% の反応直後の懸濁液においてはほとんど効果は現われず、したがって 1% 懸濁液に希釈し測定したところ効果は比較的小さく、湿潤性との間にも系統的な関係はなかった。これは生成一次粒子が膠質できわめて親水性が強いと推定した。

また口過速度は大きな変化がなく、乾燥速度は一般に幾分効果的であった。

次に乾燥二次粒子においては湿潤性に対し効果的な界面活性剤で処理した場合には凝集性が弱く、軟質でかさばりのある超微粉末となり、練和性は良くなるが、吸油量はむしろ逆に増加する傾向が認められた。したがってビクトリヤの光学的性質は一般に良くなる、流動性に対しては明確な相関関係がなく、耐乳化性は前述の 6 種類以外の界面活性剤ではむしろ乳化しやすくなり、逆効果となるものが多いようであった。

したがって以上のような総合的效果からして、アルミナホワイトに対する湿式コーティングにおいては前述の 6 種類の界面活性剤が効果的であるものとして推奨する。しかし一般的にイオン系界面活性剤の方が効果的であ

る。

(b) 処理要因と効果との相関関係

界面活性剤が最適効果を示すには、理論的に、アルミナホワイト粒子表面に単分子的に吸着し疎水基を外側に配向することが必要であり、したがってその時の吸着能が重要視されるのである。通常アルミナホワイトの水懸濁液中における吸着作用は膠質粒子によるきわめて大きい表面積による吸蔵および陽電荷による静電的引力に起因すると言われているが、正確な吸着機構については今だに確立されていない。

一般に湿式反応法により析出沈殿した顔料の一次粒子の性状および電荷は反応要因により相対的に定まるものであり、アルミナホワイトにおいても前述のような相関関係があるが、特にアルミナホワイトは両性物質であるため、反応系の pH 推移により粒子の帯電状態が変化し、粒子の吸着能もそれに準じて変化するものと推定した。したがって原料溶液の添加順序によっても吸着能は異なる。

実験的には、反応生成一次粒子の界面活性剤に対する吸着能はその種類に無関係に、原料溶液濃度・カキマゼ速度・反応 pH に比例し、反応温度に反比例していた。

また原料溶液の添加順序については、あらかじめアルカリ溶液中に界面活性剤を添加し硫酸アルミニウム溶液などで中和する場合には、生成初期の粒子は反応系の pH が高いため吸着能は大きい、品質的には吸油量が大き過ぎ、ビクトリヤとしての光学的性質が劣り、降伏価が大きくリパリングの傾向があるため不適当な方法であった。したがってむしろ硫酸アルミニウム溶液中に界面活性剤を添加し、アルカリ溶液にて中和する一般的な反応方法において、品質的限界範囲内でなるべく pH を高くする方法の方が効果的であった。すなわち吸着能はアルミナホワイトの品種によって幾分異なる。

(c) 界面活性剤の使用量

次に界面活性剤が最適効果を示す最小有効使用量は顔料の種類・粒子の性状・濃度ならびに界面活性剤の種類・処理方法などにより幾分異なるが、大体顔料とビヒクルの界面と単分子的にコートする必要量より幾分多い量が理想的であり、一般顔料では顔料に対し約3%以下であり、特殊のものは10~20%程度であると言われている。したがって大体の実用範囲は判るが、実際には顔料粒子の大きさから算出する方法、または処理後のロ液中の過剰の界面活性剤を定量し限界を定める方法、あるいは実際の諸効果を測定し実用範囲を定める方法などが行なわれている。しかるに、アルミナホワイトはきわめて特異性があり、湿式B法における使用量と効果との相

関関係を実験した結果よりして、最適効果を示した最小有効使用量は界面活性剤の純度を100%に換算すると1.2~3%程度となり、有色顔料のそれと一致するが、処理後のロ液について滴定法により過剰の界面活性剤を検定すると最小有効使用量の約4倍以上添加しないと検出されなかった。これは前述のようなアルミナホワイト一次粒子の特異的な吸着作用に起因するものと推定する。したがって使用量は品質価値と製造原価との相関関係を考慮し、実験的に実際の諸効果を測定し総合的に実用範囲を決定すべきである。

3-2 乾式コーティング試験結果

湿式コーティングと乾式コーティングとはもちろん所期の目的においては全く同じであるが、その処理方法において、前者はアルミナホワイト一次粒子に対して物理化学的方法によりコートするのであるが、後者はその二次粒子に対して物理的方法によりコートする点で根本的に異なっている。

また乾式コーティング法も具体的には、アルミナホワイトの二次凝集体の粉碎時に、あらかじめ一部に界面活性剤を添加し濃厚にコートし、これに無処理のものを適量ずつ追加し繰返し粉碎混合しながら全体的にコートする方法・または界面活性剤溶液を粉碎時にスプレーする方法・あるいは単にアルミナホワイトと界面活性剤とを混合しビヒクルとの練肉時に効果をもたらす方法などがある。

本試験においては、定性的に実験しただけで詳細については今後の研究にまたなくてはならないが、いままでの試験結果について総括的に述べることにする。

すなわち、処理方法により使用する界面活性剤の種類も制限され、ロウ状または粉末状のものは不適当な場合があるが、一応水または油などの適当な溶媒に溶かせば適宜使用できる。次に効果的界面活性剤の種類は、可溶性または分散性界面活性剤としては前の湿式コーティング試験結果と同じであり、油性界面活性剤としては脂肪アミン類(ファーマミン類)および脂肪アミン酢酸塩類(アセタミン類)が効果的であった。また特に、オレイン酸でコートすると強い嫌水性を示し、水中に散布してもほとんど沈降しないで液面に浮遊しているが、ビクトリヤの適性としては強い凝結を起こし降伏価が異常に大きくなり、リパリング現象を呈する傾向がある。これはオレイン酸がアルミナホワイト粒子の周囲に厚く強い溶媒層を形成するためと推定する。

なお一般に乾式コーティングはいずれの方法においても強力な機械力が必要であり、しかも全体を均一にコートすることは至難である。したがって前の湿式コーティング

る。

あらかじめ生成反応直後の各種アルミナホワイト一次粒子に対し、可溶性フラッシング剤第四級アンモニウム塩類(カチオン M_2)を 1, 1.5, 2, 2.5, 3% づつを溶かして加えてコートしたのちろ過し、その水分約 78% を示す各ペースト 100g (20% 含水・標準アルミナホワイト粉末 27.5g 相当量) に 4 号ワニス(アルミナホワイト分に対し 100% (27.5g) を加え、フラッシング E 法によりフラッシングを行ない表 4 に示す結果を得た。

表 4 ペーストの品種と油水置換状態との相関関係

ペーストの品種		フラッシング剤使用量 %				
pH	粒 子	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
5.0	大 ↓ 小	×	×	△	△	△
5.5		×	×	△	△	○
6.0		△	△	○	○	◎
7.0		△	△	○	◎	◎
8.0		△	○	◎	◎	◎

注) 表中

◎: 油水置換容易   ○: 油水置換可能
△: 油水置換微候程度   ×: O/W 形乳化に転相する。

すなわちペーストの品種は製造方法により定まり、その pH の高いものは生成一次粒子が小さく、pH6.0 以上になると急にフラッシング剤に対する吸着能が大きく油水置換が容易になり効果的であった。しかし、一方粒子の表面積が大きくなるため吸油量が大きくなり、フラッシング剤の最小有効使用量も幾分多くなる傾向があり pH7.0 以上になるとビクトリヤの適性上不適当であることはすでに述べたとおりである。またこの傾向はこれらのフラッシング剤を使用しても同じであった。

次にペーストの水分はフラッシングにおいてはきわめて重要な要因の一つであって、もちろんペースト中のアルミナホワイトの濃度を表わすため、吸油量と共に混合するワニスの使用量を算定する基準である。しかも、さらに油水置換時における、水滴・アルミナホワイト・ワニスの三者からなる W/O 形乳化の最大含有限界量および油水置換後の W/O 形乳化の凝縮時の含有限界量などに密接な関係がある。すなわち水滴およびアルミナホワイトを含み得るワニスの W/O 形乳化にはワニスの量により一定の限界があり、したがってペーストの水分が極端に多く、油水置換時に W/O 形乳化の最大含有限界量より多くなると O/W 形乳化に転相し油水置換が不可能となる。一方ペーストの水分が極端に少なく、油水置換後の W/O 形乳化の含有限界量より少なくなると完全に

油水置換が行なわれても水分を汗出分離しないことになる。そして、その W/O 形乳化の含有限界量の正確な数値はなお今後の研究によらなくてはならないが、実験的にペーストの水分としては 85~65% 程度が適当であった。ただしペーストの水分が 65% 以下でも品質的变化がなければ油水置換後直ちに真空乾燥法などで乾燥することにより十分フラッシングの目的は達成されるが、手数をかけて脱水することは無意味である。

次にビヒクルとしてのワニスの使用量との相関関係はビクトリヤの適性にも密接な関係があり、通常のアルミナホワイト粉末の場合は前報において述べたとおりであるが、フラッシングの場合にも、前述のようにペースト水分、フラッシング剤の種類および使用量などに関連し、油水置換状態にきわめて大きな影響を与える要因の一つである。実験的には、吸油量は 100 および 120% の二種類の水分約 78% を示すアルミナホワイトペースト 100g に対し、アルミナホワイト分の 40~180% 相当量のワニスおよび 6% のフラッシング剤第四級アンモニウム塩類(カチオン M_2)を加え、フラッシング E 法によりフラッシングし油水置換のできないものには、さらにフラッシング剤を追加し表 5 に示す結果を得た。

表 5 ワニスの使用量と油水置換状態との相関関係

ペースト品種 4 号ワニス 使用量%	吸油量 100%もの	吸油量 120%もの
40	O/W 形乳化に転相し 油水置換不可能	O/W 形乳化に転相し 油水置換不可能
60	"	"
80	油水置換に時間がかかる が約 60% の水分を汗出する	"
100	油水置換は容易で約 40% の水分を汗出する	油水置換に時間がかかる が約 60% の水分を汗出する
120	" 20% "	油水置換は容易で約 42% の水分を汗出する
140	" 2% "	" 20% "
160	W/O 形乳化の凝縮が なく水分を汗出しない	" 3% "
180	"	W/O 形乳化の凝縮が なく水分を汗出しない
200	"	"

すなわちワニスの量がある限界以下になると、フラッシング剤の種類および使用量をいかに変化しても O/W 形乳化に転相し油水置換ができなかった。一方ワニスの量がある限界量以上になると油水置換後に水分を汗出分離しない。この現象は前述のペーストの水分の場合と全く同じで、ワニスの乳化性に起因すると考えられた。

表 6 各フラッシング方法と油水置換状態との相関関係

フラッシング方法		フラッシング剤使用量 %										
添加順序	添加方法	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
A 法	一般法	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	12%で可能
	最適法	×	×	×	△	○	○	◎	◎	◎	◎	
B 法	一般法	×	×	×	△	△	○	○	◎	◎	◎	
	最適法	×	△	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
C 法	一般法	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	14%で可能
	最適法	×	×	×	×	△	○	○	○	◎	◎	
D 法	一般法	×	×	×	×	△	○	○	◎	◎	◎	
	最適法	×	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
E 法	一般法	△	△	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	最適法	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

次にフラッシングにおいて、最も重要な物理的要因であるフラッシング方法との相関関係について実験例をあげて説明する。

次にフラッシング方法については前の4-1において述べたように一応分類したが、実際の操作に当っては、さらに添加方法・練肉方法・練肉温度などの要因によりその効果が異なり、特に添加方法による影響は添加順序よりも大きく無視できない。したがって便宜上前の分類に準じ5種類に大別し、さらに一般的添加方法と最適添加方法の二種類に細別し、その各方法について実験して表6に示す結果を得た。

すなわち同一フラッシング剤および添加順序でフラッシングした場合における、添加方法による有効使用量に対する影響がきわめて大きいことは明確である。次に各フラッシング方法の特徴について述べることにする。

A法は、最も単純な方法であり、ペースト・フラッシング剤およびワニスの三者を同時に添加するため少量ずつ分割して練肉しても、常にワニスに対するペーストの混合比率が他の方法より大きくなる。したがって練肉し難く、乳化エネルギーが大きくなるためO/W形乳化になりやすく、必然的にフラッシング剤の有効使用量が多くなる傾向がある。ことに全量を一度に混合した場合には最小有効使用量の6倍も必要となる。

B法は、E法と同様に可溶性または分散性フラッシング剤にのみ適用される方法であり、あらかじめアルミナホワイト粒子をフラッシング剤によりコートしてあるためA法より幾分有利である。またワニスに対してペーストを少量ずつ分割して練肉すると、練りやすく乳化エネルギーも小さいため均一な油水置換が行なわれフラッ

シグ剤の有効使用量も少なくなる。しかし一般に全量を一度に練肉する方法は乳化エネルギーが大きくなり不適当である。

C法は、初めにペーストとワニスを練肉するため最も不適当な方法である。

D法は、油性のみのフラッシング剤に適した方法であり、ペーストを少量ずつ分割して練肉すると、フラッシング剤の有効使用量も最小有効使用量の1.5倍程度となる。

E法は、前述の湿式コーティング法の応用であるため可溶性または分散性フラッシング剤のみに適用する方法であらかじめアルミナホワイト一次粒子表面がフラッシング剤により均一にコートされているため親油性化されており、練りやすく乳化エネルギーも小さく理想的な油水置換が行なわれ、特にペーストを少量ずつ分割して練肉するとフラッシング剤の有効使用量も最小であった。

すなわち各方法により特徴はあるが、いずれにしても

表 7 各種フラッシング剤の最適フラッシング方法及び最小有効使用量

フラッシング剤の種類 (商品名)	最適フラッシング法	最小有効使用量	
		実験値%	純度100%換算値%
フアーミン 24	D 法	8	8
アセタミン 24	"	5	8
カチオン M ₂	E 法	2	2
カチオン PB	"	3	1.2
ネオコール OT	"	2	—
ネオペレックス	"	6	3
ティポール 515	"	6	—

機構的には、初めから均一な W/O 形乳化の形成と一定条件での連続的増量が絶対的要素であり、機械的には強力な練肉が必要である。したがって以上の総合結果よりフラッシング剤の効果を中心に考察すると、可溶性または分散性フラッシング剤においてはE法が、また油性フラッシング剤においてはD法が最適である。

5—3. フラッシング剤の使用量

次に、各フラッシング剤の最適フラッシング方法における最小有効使用量を測定し表7に示す結果を得た。

すなわち最小有効使用量はフラッシング剤の種類により、幾分異なり、可溶性または分散性フラッシング剤では1.2~3%、油性フラッシング剤では5~8%であった。しかし操作を誤って、一度 O/W 形乳化に転相するとふたたび元の W/O 形乳化に還元するためには非常に大きな界面活性が必要となり、したがって相当量のフラッシング剤またはワニスを追加しなければならない。

これは、一般に W/O→O/W 形乳化の転相現象が起きる場合は水分が多くなっているためである。

ゆえに本格的製造工程においては、経済的および時間的損失が大きいためフラッシングに当っては細心の注意が必要である。

6. アルミナホワイトのフラッシング機構の一考察

アルミナホワイトのフラッシングに関する本試験の研究結果を総括的に考察すると、アルミナホワイトのフラッシング機構と乳化性との間にきわめてデリケートな関係があることが推定された。したがってその究明に当たって、基礎的に各種界面活性剤によるワニスと水またはアルミナホワイト反応液の乳化性について実験し次のような結果を得た。

一般に界面活性剤はいずれも多少の乳化性があり、その乳化状態は混合液の種類・混合比率・温度・界面活性剤の種類・使用量および乳化方法などにより異なる。

実験的には、一定量のワニスに各種界面活性剤の一定量を加えて溶かし、カキマゼながら水を徐々に連続的に滴下した場合に表8に示すような三つの形の乳化現象を認めた。

ただしいずれの場合にも W/O 形乳化の水滴および油滴および油滴の含有限界量以上の水を滴下してからの操作において、水の滴下を中断したりまたはカキマゼを中止すると最大含有限界量に達しなくても直ちに、O/W 形乳化に転相したりまたは含有限界量まで凝縮し水分を汗出する傾向がある。また W/O 形乳化の最大含有限界量および含有限界量は大体ワニスの量により定まるが、乳化状態の変化は界面活性剤の種類により特異的であり、

表 8 各種界面活性剤による水・ワニス(四号)系の乳化性試験

乳化形	乳 化 状 態	界面活性剤の種類
I	初めは W/O 形乳化を形成しながら逐次増量し粘度も高くなるが、最大含有限界量に達すると急に粘度が低くなり O/W 形乳化に転相する	エチレンオキサイド系の HLB8~14 の範囲にある非イオン系界面活性剤
II	初めは I 形と同じ経過を示めすが、最大含有限界量に達すると急に体積が含有限界量まで凝縮し、水分を汗出分離する。しかしその W/O 形乳化の粘度及び凝縮力は比較的弱い	HLB8~14 以外の非イオン系界面活性剤及びⅢ形以外の一般的イオン系界面活性剤
III	初めから比較的粘度の高い W/O 形乳化を形成しながら逐次増量し、最大含有限界量附近になると極端に粘度が高くなり、Ⅱ形と同じように急に凝縮するが、その W/O 形乳化の粘度及び凝縮力は比較的強い	脂肪アミン、脂肪アミン酢酸塩、第四級アンモニウム塩、オレイン酸トリエタノールアミン、アルキルアリルスルホン酸塩、オレフィン酸サルフェートなど

フラッシングにおけるフラッシング剤の種類とも一連の関係があることが推定される。すなわち表8よりⅡおよびⅢ形の乳化をする界面活性剤を使用した場合には、ペーストの水分が極端に多く油水置換時に最大含有限界量より多くなると当然ギョウ縮する。しかし実際のフラッシングにおいては、この W/O 形乳化中にアルミナホワイト粒子が混合しているため乳化の粒度が小さく、凝集力が弱くなる。したがって O/W 形乳化に転相しやすくなるのでⅡ形の乳化をする界面活性剤では油水置換ができないものと考えられる。

上述に示した乳化性を主体として、アルミナホワイトのフラッシング機構を考察すると次のようになる。

第一段階は、ワニスの所定量にフラッシング剤の適当量およびペーストを適当量ずつ分割して、添加し機械的な練肉により均一な W/O 形乳化を形成する。

第二段階は、第一段階のペーストの添加方法を繰り返して、操作中で W/O 形乳化の転相を起さないように注意しながらペーストの所定量を添加し W/O 形乳化を増量する。

第三段階は、さらに機械的な練肉を行ないアルミナホワイトを完全に油水置換し、W/O 形乳化の凝縮により汗出分離した水分を傾斜法により除去する。

第四段階は、さらに残留水分を真空乾燥法などにより除去し、ビクトリヤ中の水分として 9~11%程度になるように調製する。

なお第二段階の操作中急に油水置換が進行し、水分を

汗出分離してきた場合には、そのまま第三段階の操作をしてからふたたび第二段階の操作を継続すると良い。しかも、フラッシング剤の使用量に重点をおいた場合には、むしろこの操作を繰り返した方が合理的である。また第四段階におけるビクトリヤの最適水分は、前報の基礎的研究において述べたようにアルミナホワイトの品種およびワニスとの混合比率などによって幾分異なる。

このように推定した事実の理論的説明は未確定であるが、将来なお一層研究し本実験を基盤として、フラッシング機構の解明が行なわれることを期待する。

7. 結 言

本実験よりアルミナホワイトのコーティングおよびフラッシング問題を技術的に解決し、経済的有利性を認めるとともに、品質的にも従来の欠点を改善した進歩的な製品が得られることを確認した。さらに各種の用途面における新分野の発展を期待するものである。また一般に、この種の親水性無機顔料に対する界面活性剤の応用はあまり効果的でなく、特にフラッシングは至難とされているだけに興味ある事実であり、この種の研究に従事される諸賢に対しなにかの参考になれば幸甚である。

われわれは今後ともアルミナホワイト専門メーカーの立場から需要者の要望事項に答えるため、新しい研究課題を対象目標としてなるべく広範囲に探究し、より進歩的なものへの改善研究と樹脂形インキ用の新展色剤の試作に努力する所存である。総じて上記の各論のとおりアルミナホワイトは多くの物理的・化学的因子が微妙にに関連して未だ理論的に未解決の点が多々存在している。終りに印刷インキメーカーとアルミナホワイトメーカーとの技術交流と協力によりこの種の研究部門の進展に寄与することを、切に念願するものである。

参 考 文 献

- 1) 桑原：顔料，163～165(1948)
- 2) 松本，小倉：顔料絵具及びインキ，16(1950)
- 3) 桑原，安藤：顔料及び絵具，82～83(1953)
- 4) 森：有機顔料，27～29(1954)
- 5) 山本：界面活性剤と其の応用，59～65(1954)
- 6) W. H. Hobak：Am. Paint. J.，38[52]68～94：39[1]64～76：[4]72～88(1954)
- 7) D. M. Nace and W. C. Walker：Ind. Eng. Chem. No. 4，769～773(1954)
- 8) 田代：色材，27，10～14(1954)
- 9) 小野木：色材，27，10～14(1954)
- 10) 村瀬：色材，28，110～111(1955)
- 11) 石田：色材，28，113～114(1955)
- 12) 刈米：色材，28，194～201(1955)
- 13) 日本化学会：実験化学講座 7，63～118(1956)
- 14) 錦織：色材，29，205～207(1956)
同上：色材，29，239～241(1956)
同上：色材，31，413～415(1958)
- 15) 小田，寺村：界面活性剤の合成と其の応用，341～343(1957)
- 16) 白土：印刷インキ，105～167(1957)
- 17) 小野木：レオロジー要論，(1957)
- 18) 野口：新しい界面活性剤と其の用途，1，43～47(1957)
- 19) 安藤，坪田：色材，30，117～119(1957)
- 20) 市川：色材，30，301～315(1957)
- 21) 柴崎：色材，30，405～410(1957)
- 22) 高橋：色材，30，416～426(1957)
- 23) 井本：レオロジー入門，(1958)
- 24) R. Hilton：Paint. J.，9(69)469～473(1958)
- 25) B. Blaser, H. Linke：U. S. 2, 822, 283(1958. 22. 4)
- 26) A. Voet, 中村訳：印刷におけるインキと紙，7～56(1959)
- 27) 日本顔技協：顔料便覧，9，158，218(1959)

業界ニュース

第 21 回人造樹脂塗料 JIS 改正原案作成委員会

日塗工 (大阪) 35. 5. 12

第 31 回 JIS 原案連絡委員会の諮問事項について検討し、作業性試験の場合、ハケ塗・吹付塗の両試験に必要ならぬ方、塗付量について検討した。皮張り性試験方法の判定方法を改め、耐白亜化性試験についてはその採否を検討した。

第 32 回 JIS 原案連絡委員会 日塗工 35. 5. 18

フタル酸樹脂塗料の作業性についてその試験方法を修正のうえ結完了した。

耐白亜化性試験については、付属書は自然バクロ試験の内容を修正して採用することとし、促進耐候性試験を削除することとした。

焼付ワニス・エナメル JIS の改廃について検討した。油性塗料と合成樹脂塗料との簡単な鑑別方法について検討した。