有機系赤色顔料に関する研究 (第6報)*

UDC
667.633.43:667.622.3-121
667.612.3:667.629.004

—塗料の貯蔵性—

Studies on red organic pigments VI

Storage stability of paints

中嶋直一**・兵藤誠治**

NAKAZIMA Naoiti

HYÔDÔ Seizi

要 旨

有機系赤色顔料の塗料貯蔵性研究の一環として、諸添加剤で表面処理したパーマネントレッド 2B Mn レーキで着色したメラミン塗料の貯蔵性を検討し、諸添加剤の塗料貯蔵性に及ぼす影響を調べた。

1. 実験方法

レーキ化前または後に諸添加剤を添加してつくったパーマネントレッド 2B Mn レーキをメラミン塗料中に三本ロールにより分散して、得た着色メラミン塗料を室温下 (15~25°C) に放置貯蔵し、貯蔵前後の塗料の粘度・色相・色分カレ・着色力、顔料粒子の分散状態などを比較検討した。

a. 供試試料

i) 顔料 (パーマネントレッド 2B Mn レーキ)

顔料の製法は 2-クロル-4-アミノトルエン-5-スルホン酸と β -オキシナフトエ酸とを常法によりカップリングし、得た染料を水中に分散し、50°C で MnCl_2 を加え、100°C に加熱し口過水洗して 70~80°C で水分 2% 以下になるまで乾燥する。諸添加剤のうちセッケン類はレーキ化前に添加し、その他は乾燥前の口過ケーキに添加した。ヒマシ油・アルキド樹脂は乳化して添加した。

ii) 添加剤

顔料の表面処理に用いた諸添加剤はいずれも市販品を用いた。

ロート油	45% 濃度
アルキルナフタレンスルホン酸塩	ペレックス NB (花王)
ジアルキルコハク酸エステルスルホン酸塩	ラビゾール B-80 (日本油脂)
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	デモール N (花王)
脂肪酸第四アンモニウム塩	コータミン 18 (花王)

昭 35. 12. 5 受理

* 第 5 報 色材 30 [2] (1957) 54~56

** 富士色素株式会社

脂肪アミン	ファーマミン 24 D (花王)
ビリジニウム塩	カチオーゲン H (第一工業)
ポリオキシエチレンラウリルエーテル (A)	エマルゲン 120 (花王)
" (B)	エマルゲン 106 (花王)
" オレイルエーテル	ノイゲン ET 80 (第一工業)
ソルビタンセスキオレート	エマゾール 41 S (花王)
ベタイン型両性表面活性剤	アモゲン K (第一工業)
ヒマシ油変性アルキド樹脂	ソリットベッコゾール No. 24 (日本ライヒホールド)

iii) メラミン塗料用樹脂

大豆油変性アルキド樹脂

ベッコゾール 1307 (日本ライヒホールド)

キシレン溶剤 50%

ブチル化メラミン樹脂

スーパーベッカミン J-820 (日本ライヒホールド)

ブタノール・キシレン溶剤 50%

b. 塗料調製法

原色塗料

パーマネントレッド 2B Mn レーキ	10 部
大豆油変性アルキド樹脂	67.5 部
ブチル化メラミン樹脂	22.5 部
計	100 部

白塗料

ルチル形チタン白	20 部
大豆油変性アルキド樹脂	60 部
ブチル化メラミン樹脂	20 部
計	100 部

上記の配合でそれぞれ三本ロールに 6 回通し希釈溶剤 (ブタノール:キシレン=1:9) を幾分追加し規定量とする。淡色塗料は原色塗料 1 部に対し、白塗料 10 部を混和してつくった。

c. 貯蔵性試験

i) 粘度

見掛けの粘度および糸引き状態によって判定した。ほ

とんど変化しないものを0, 増加したものを+とした。
また, わずかに増加したものを1, やや増加を2, 著しいもの(ゲル化状態)を3とした。

ii) 色

カキマゼ混和した塗料そのものの色と, 120°C 30分

焼付けした塗面の色について判定した。両者の判定結果にはほとんど差異はなかった。貯蔵前後の色の差がほとんどないもの(0~1 NBS)を0, わずか(1.1~3 NBS)なものを1, ややあるもの(3.1~6 NBS)を2, 著しいもの(>6.1 NBS)を3とした。また, 色相が黄味に変化

表1 実験結果

番 号	添 加 剤		粘 度			原 色									淡 色			色分カレ	
						色			着 色 力			色							
			7 日	30 日	60 日	7 日	30 日	60 日	7 日	30 日	60 日	7 日	30 日	60 日	7 日	30 日			
1	添 加 剤 な し		0	+1	+2	0	Y	YY	○	△	×	0	Y	WY	△	×			
2	ロ ジ ン セ ッ ケ ン	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
3	ロ ジ ン セ ッ ケ ン	20%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
4	オ レ イ ン 酸 セ ッ ケ ン	5%	0	0	0	0	Y	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
5	ス テ ア リ ン 酸 セ ッ ケ ン	5%	0	+1	+1	0	Y	Y	○	○	△	0	Y	Y	○	△			
6	ナ フ テ ン 酸 セ ッ ケ ン	5%	0	0	0	0	Y	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
7	ロ ー ト 油	5%	0	0	0	0	Y	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
8	アルキルナフタレンスルホン酸塩	5%	+1	+1	+3	0	Y	—	○	×	—	0	Y	WY	×	×			
9	ジアルキルスルホコハク酸エステル塩	5%	+1	+1	+3	0	Y	—	○	×	—	0	Y	WY	×	×			
10	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	5%	+1	+1	+3	0	Y	—	○	×	—	0	Y	WY	×	×			
11	脂肪酸第 四 アンモニウム塩	5%	0	0	0	0	Y	YY	○	○	○	0	Y	YY	×	×			
12	脂 肪 ア ミ ン	5%	0	0	0	0	Y	YY	○	○	○	0	Y	YY	×	×			
13	ピ リ ジ ニ ウ ム 塩	5%	0	0	+1	0	Y	Y	○	○	○	0	Y	Y	×	×			
14	ポリオキシエチレンラウリルエーテル (A)	5%	0	0	+1	0	0	Y	○	△	×	0	Y	WY	×	×			
15	〃 (B)	5%	0	0	+1	0	0	Y	○	○	△	0	Y	Y	×	×			
16	〃 オレイルエーテル	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	Y	Y	×	×			
17	ソルビタンセスキオレート	5%	0	0	0	0	Y	Y	○	○	○	0	Y	Y	×	×			
18	ベタイン型アルキルアミンカルボン酸塩	5%	0	0	+1	0	0	Y	○	○	○	0	Y	Y	×	×			
19	ヒ マ シ 油	5%	0	+1	+2	0	Y	YY	○	△	×	0	Y	WY	△	×			
20	アルキド樹脂	5%	0	+1	+2	0	Y	YY	○	○	△	0	Y	Y	△	×			
21	ロジンセッケン20%+オレイン酸セッケン	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
22	〃 +ステアリン酸セッケン	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
23	〃 +ナフテン酸セッケン	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
24	〃 +ロート油	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
25	〃 +アルキルナフタレンスルホン酸塩	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	△	0	0	WY	△	×			
26	〃 +ジアルキルコハク酸エステル塩	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	△	0	0	WY	△	×			
27	〃 +ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	△	0	0	WY	△	×			
28	〃 +第四アンモニウム塩	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
29	〃 +脂肪アミン	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
30	〃 +ピリジニウム塩	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
31	〃 +ポリオキシエチレンラウリルエーテル (A)	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
32	〃 +〃 (B)	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
33	〃 +〃 オレイルエーテル	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
34	〃 +ソルビタンセスキオレート	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
35	〃 +ベタイン型アルキルアミンカルボン酸塩	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
36	〃 +ヒマシ油	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			
37	〃 +アルキド樹脂	5%	0	0	0	0	0	Y	○	○	○	0	0	Y	○	△			

したものゝを Y, 白味を増したものを W とした。

iii) 着色力

貯蔵前後の原色塗料を一定量とり, 10 倍量の白塗料でうすめた淡色塗料をつくり, その着色力の大小を比較・判定した。ほとんど変化しないものを○, 少し低下したものを△, 低下の大きいものを×とした。

iv) 色分カレ

淡色塗料を試験管にとり密封して静置し, 色の分離状態を観察した。わずかに変化したものを○, やや分離したものを△, かなり色分カレしたものを×, 著しいものを××とした。

v) 顔料の凝集

貯蔵塗料を供試の樹脂ワニスまたは希釈溶剤で約 20 倍にうすめ, 乾燥することなく光学顕微鏡 (320 倍) で検鏡した。

2. 実験結果

実験結果は表 1 のとおりである。

3. 考察

1. 貯蔵 1 週間ではいずれもほとんど変化なく, 約 1 カ月で変化が明らかに現われた。

2. 添加剤を加えない顔料の場合, 塗料貯蔵中に原色・淡色ともに黄味を増し, 着色力を減少し, 色分カレを起し, 粘度を増大する。この変化は貯蔵 1 カ月でかなり明らかに認められ, 2 カ月で顕著である。

3. レーキ化するときに金属セッケンを共沈せしめた場合, ロジンセッケンは上記の粘度増加を防ぎ, 色分カレを少なくし, 原色・淡色の色および着色力の変化を少なくする効果がある。またオレイン酸セッケン, ナフテン酸セッケンおよびロート油はロジンセッケンと同様の傾向があるが, その効果はやや少ない。ステアリン酸セッケンは効果がさらに少ない。

4. レーキ化後表面活性剤を添加した場合, アニオン系表面活性剤は粘度増加, 着色力の低下, 色分カレを助長する。またカチオン系表面活性剤はいずれも粘度および着色力の変化を少なくするが, 色分カレを助長する傾向がある。このうちピリジニウム系は粘度増加を防がず, 色変化を少なくする。ノニオン系表面活性剤は色変化を少なくし, 色分カレを助長する。そして親油性のものは粘度増加を防ぐ効果がある。ベタイン型アニオン・カチオン両性表面活性剤は粘度・色・着色力の変化を少なくするが, 色分カレを助長し, カチオン系表面活性剤にその傾向が強い。

図 1 塗料中の顔料分散状態 (320 倍)

溶媒：ブタノール：キシレン=1：9
図3 溶媒中の顔料粒子

図2 塗料中の顔料粒子

5. ヒマシ油変性アルキド樹脂は色および着色力の変化を幾分防ぐ程度で効果が少なく、ヒマシ油はほとんど影響を与えない。

6. ロジンセッケンに他のセッケンおよび表面活性剤、樹脂などを併用した場合、その効果はほとんどロジンセッケンに支配されロジンセッケンのみの場合とおおむね同じである。ただし、アニオン系表面活性剤併用の場合にのみ、その影響が出て、着色力の低下と色分カレを防ぐロジンセッケンの効果を減殺する。

7. 貯蔵前後の塗料中の顔料分散状態を光学顕微鏡(320倍)で検鏡した結果、いずれの原色塗料および淡色塗料においてもパーマネントレッド 2B Mn レーキの分散粒子は凝集していないことがわかった。図1にその分散状態を例示する。これによると塗料貯蔵中の変化、すなわち粘度・色・着色力の変化、色分カレなどは分散顔料粒子の再凝集によるものではない。

8. 貯蔵前後の顔料の結晶形を電子顕微鏡により観察した結果、図2に示すように、塗料貯蔵(2カ月)中顔料の結晶形にわずかな変化を認めたものもあるが、この結晶形の変化と色・着色力などとの関連性についてはさらに研究を要することであり、ここでは論及しない。しかし顔料をブタノール：キシレン=1:9の混合液に浸すと、図3に例示するように数日以内にすでに結晶形が変化したものがある。たとえば無添加剤顔料、ノニオン系・カチオン系表面活性剤添加顔料などは結晶の生長を起し、ロジンセッケン添加のものはほとんど結晶変化をみない。ビヒクル共存のため塗料中においては、この結

晶生長は阻止されるようである。

9. 貯蔵中における色の変化および原色塗料の着色力の変化、粘度上昇、色分カレなどのそれぞれの間には明らかな関連性は見出せない。

4. 結 論

パーマネントレッド 2B Mn レーキで着色したメラミン塗料の貯蔵性を検討した結果、実験に用いた 2B Mn レーキにおいて、添加剤がないものは貯蔵塗料の原色・淡色の色、原色塗料の着色力および粘度が明らかに変化しまた、色分カレを起す。この場合レーキ化するときロジン金属セッケンを共沈させると、変化はかなり防がれ、塗料の貯蔵性安定化に有効に働く。またオレイン酸セッケン・ナフテン酸セッケン・ロート油も幾分この効果がある。このロジン金属セッケンにアニオン系以外の表面活性剤を併用しても、ロジン金属セッケンの効果が大きく響き、ロジン金属セッケンのみの場合と同様な結果を与え、相乗効果はない。表面活性剤の添加はアニオン、カチオン、ノニオン系に分けそれぞれやや共通な結果を示す点もあるが、その効果・影響は各表面活性剤について異なり、特に貯蔵性全般に有効なものはない。アルキド樹脂、ヒマシ油のエマルジョン添加も有効でない。

貯蔵中の粘度・色・着色力・色分カレなどの変化は塗料中に分散した顔料粒子の再凝集によるものでない。また色、原色塗料の着色力の変化、粘度上昇、色分カレなどそれぞれの間には関連性は見出せなかった。

(昭 35.11.9 関西支部秋季研究発表会において講演)

学会ニュース

535
537.2

第8回応用物理学関係連合講演会 1961-3-31~4-2
早稲田大学で。色材関係題目は次のとおり。

2a II 4.	けい光色彩計の試作と応用	谷水 護郎
2a II 5.	塗料の近赤外反射率	江森 康文
2a II 6.	自動分光測色装置	森 礼 於ら

2a II 7. 印刷用平滑度計に関する考察

2a II 8.	交照掃零式球面光沢計	筒井 俊正ら
2a II 9.	織物の光沢に関する研究	久保 盛唯ら
1p VII 5.	静電気発生機構	沢路 雅夫
1p VII 6.	静電気発生機構	葛西 昭成ら
1p VII 6.	石油系液体の帯電(Ⅳ)	大滝善太郎ら
1p VII 7.	流体輸送に伴う静電気	檜 田 元ら
1p VII 8.	静電気による液体の微粒化	萩原 正夫
- (H-S)